

Polymery a plasty v praxi

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.
29716@mail.muni.cz

LEKCE	téma
1	Úvod do předmětu - Základy syntézy polymerů. Struktura a názvosloví polymerů
2	Polyetylén a kopolymery etylénu
3	Polypropylén a kopolymery propylénu
4	Polyvinylchlorid, měkčené a neměkčené PVC
5	Styrénové termoplasty
6	Polyamidy
7	Polyestery
8	REZERVA
9	Fenolformaldehydové pryskyřice
10	Epoxydové pryskyřice, Polyuretany
11	Polyesterové pryskyřice, Degradace polymerů – základní informace
12	Silikony, Síťované elastomerní materiály
13	KOLOKVIUM

E - LEARNING

Přednášky	Budou vystaveny na e-learning
Chřipková epidemie a podobné problémy	Přednáška bude vystavena na e-learning
Dotazy a připomínky	Zasílat na moji FAKULTNÍ Intranetovou adresu

Co byste měli předem vědět („Prerequisites“)

Organická chemie	Názvosloví monomerů
Fyzika	Základní pojmy o vztahu mechanického napětí tělesa a jeho deformaci

Mohlo by se vám hodit, ale není podmínkou

MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE

Historie výuky „MAKRO“ na přírodovědě

Katedra makromolekulární chemie:

Vedoucí katedry:	Prof. RNDr. Karel Veselý, DrSc.
Docenti:	Ing. Miroslav Kučera, DrSc. RNDr. Ing. Zdeněk Macháček, CSc.
Inženýři:	RNDr. Miroslav Hloušek, CSc. Ing. Zdeněk Menčík, CSc. RNDr. Ing. Zdeněk Zlámal, CSc.

Chemie dělila na katedry, nyní ústavy

„MAKRO“ byla samostatná katedra a sídlila na VÚMCH, nyní PIB. Vznikla někdy okolo roku 1955. VÚMCH vzniknul v roce 1956.

Po roce cca. 1970 byla katedra zrušena přičleněna jako ODDĚLENÍ k Teoretické a fyzikální chemii, DP se dělali na VÚMCH

Někdy okolo roku 1990 oddělení přičleněno k ORGANICKÉ CHEMII

Pak byly katedry zrušeny a vzniknul ÚSTAV CHEMIE

Cca. v roce 2010 byla ztracena AKREDITACE pro

Plasty to nemají lehké

Emilly Barrettová

DO P*DELE S PLASTY



101 způsobů
jak se osvobodit od plastů
a zachránit svět

JOTA®



24. 2.202

NA PET LAHVÍCH VSTRČÍ ODPADKOVÉ APOKALYPSE



Když udeří KORONAVIRUS, tak jsme jim dobří

ÚSTENKA, NEBO RESPIRÁTOR?

Ochranné respirační pomůcky se dělí na zdravotnické (ústěnky) a pracovní (respirátory). Obě kategorie se řídí vlastními normami a mají jiný účel. Ústěnky neboli roušky používá zejména nemocniční personál – třeba dentisté nebo chirurgové. Nevznikly ovšem pro ochranu zdravotníka, ale pacienta, na něhož by lékař mohl při zákroku nechtěně přenést infekci. Jsou tedy konstruovány tak, aby zachycovaly kapénky vydechané uživatelem, přičemž jeho samotného chrání jen minimálně. Většinou pracují na mechanickém principu – jako síto, jež by mělo propouštět vzduch a zastavit škodliviny. Obvykle se však vyrábějí z netkané textilie, která je sice prodyšná, jenže má příliš velké póry a viry skrz ni dokážou proniknout.

Naopak respirátory slouží k ochraně dýchacích cest svého nositele, jenže opět ne před viry – zachycují primárně pevné částice, které vznikají na pracovišti při broušení, sekání, leštění a po-

dobně. Podléhají různým normám: Nejčastěji se lze setkat s americkým standardem NIOSH (typy N95, N99 a N100) anebo evropskou EN 149 (třídy FFP1 až FFP3). Tyto skupiny nelze přímo porovnat, protože podmínky testů se dost liší. Zjednodušeně můžeme říct, že nejhůře filtruje respirátor FFP1, o něco lépe na tom je dvojice N95 a FFP2 a další stupeň ochrany přidávají produkty s označením N99 či FFP3. Technologickou špičku pak představují pomůcky úrovně N100. Potíž spočívá v tom, že pevné částice bývají výrazně větší než mikroskopické viry. Pracovní ochranné pomůcky se testují na filtraci škodlivin o průměru 0,3 mikrometru – jenže koronavirus je ještě 3× menší.

Alespoň částečnou ochranu před nebezpečným virem poskytují typy s nejvyšším číslem: FFP3, N99 nebo N100. Ještě účinnější řešení nabízí nanovláknenné ústěnky. Jejich filtr sestává z vláken 500–1 000× tenčích než



Lidé (nejen) v uzavřeném Wu-chanu se chrání ústenkami. Většina z nich ale viry stejně nezastaví

vlas, která vytvářejí hustou strukturu. Póry v membráně jsou natolik malé, že zachytí i viry, zatímco molekula kyslíku jimi ještě pronikne. Jako příklad lze uvést roušku ReSpimask od české firmy RESPILON, jejíž filtr dle testů v americkém institutu Nelson Labs zachytí 99,9 % mikroorganismů. Výrobce navíc oznámil, že záhy uvede na trh vylepšenou verzi obohacenou oxidem mědi, která bude viry kromě mechanického zachytu i aktivně zabíjet.

Proč se o toto zajímat - 1

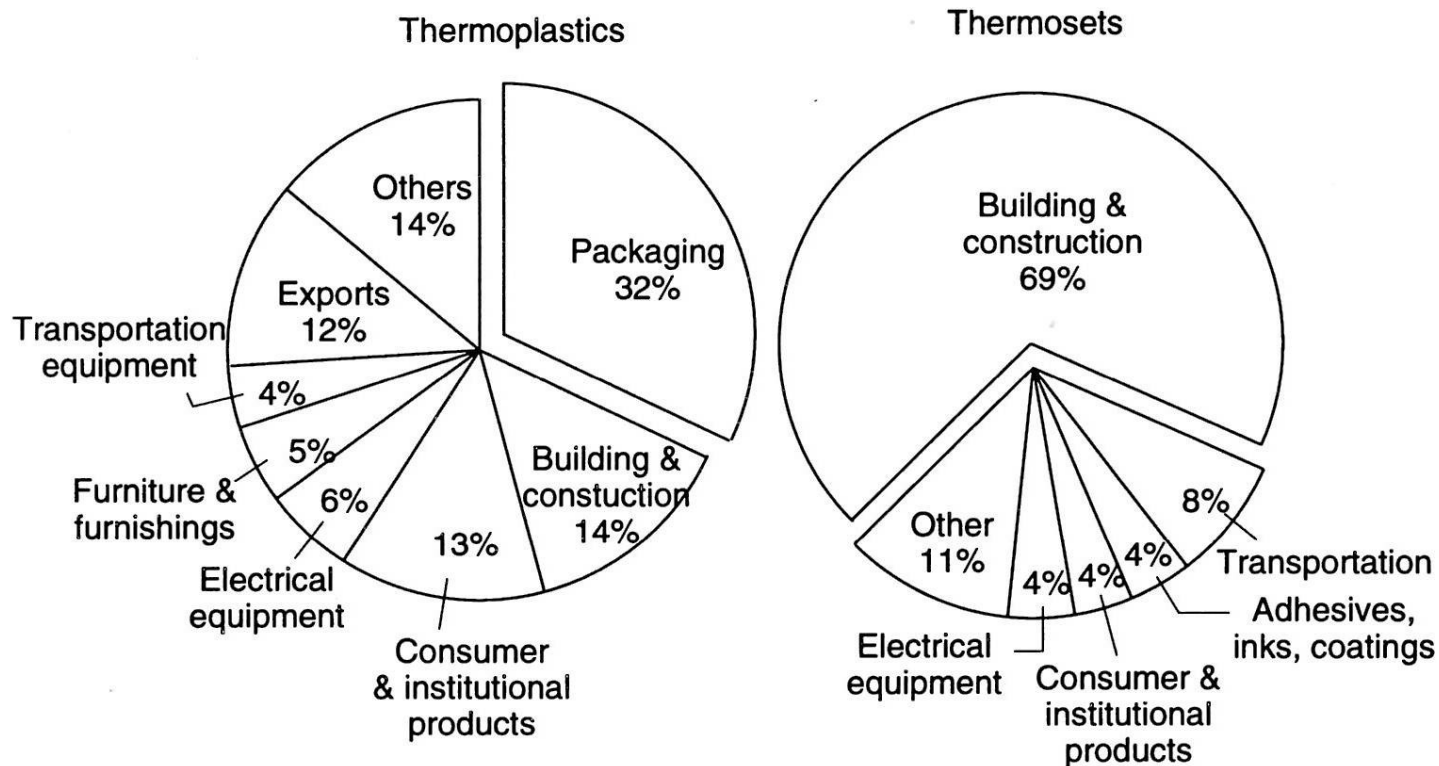
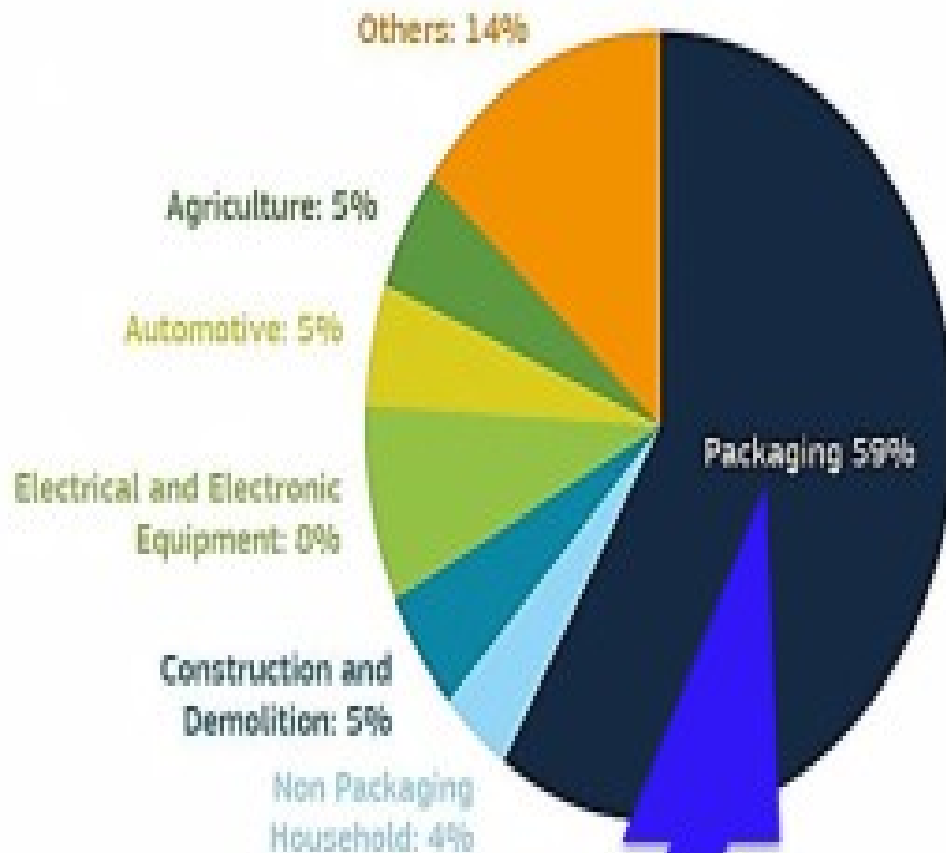
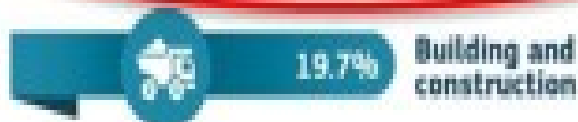
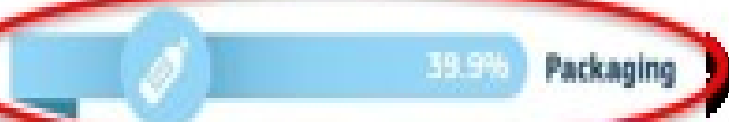


Figure 1.3 Break down of U.S. polymer production into major areas of application.

**Data z
USA –
rok
1995**

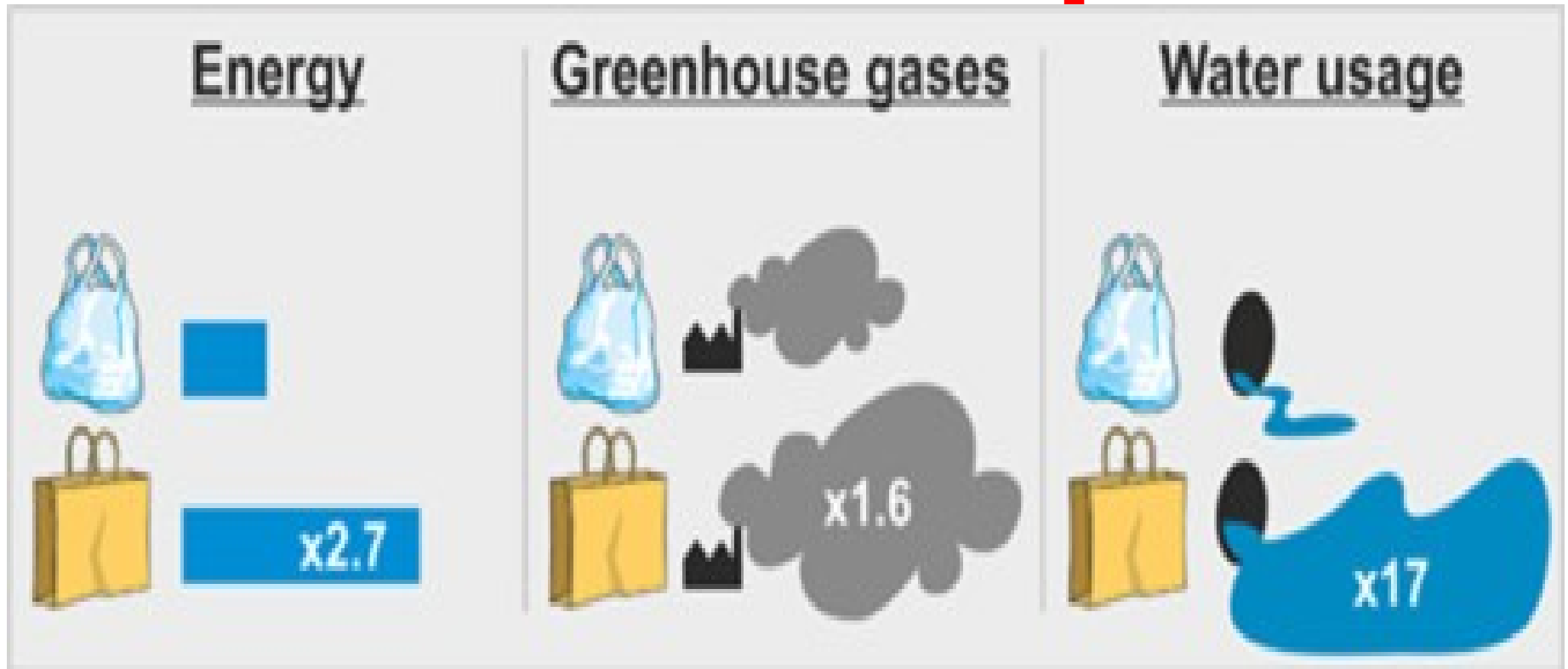
**Roční
výroba
plastů je
nyní cca.
300
milionů
tun**

Proč se o toto zajímat - 2



Source: Eunomia (2017)

Plasty versus PAPÍR – uhlíková stopa



Cíle předmětu

Seznámit studenty se základními syntetickými polymerními materiály, jejich vlastnostmi a použitím. Důraz bude kladen na **použití** v práci konzervátora a restaurátora. Otázkám mechanismu polymerací bude věnována minimální pozornost, protože toto pokrývá přednáška **MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE**.

Vztah tohoto předmětu k jiným předmětům

Polymery a plasty v praxi – základní informace o názvosloví, vlastnostech a hlavně **POUŽITÍ**

MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE - pokročilá informace o mechanismu a kinetice vzniku syntetických polymerů (**POLYREAKCE**) a **FYZIKA POLYMERŮ**

Technologie zpracování plastů > VUT FCH, Ústav chemie materiálů

Navrhování výrobků z plastů > VUT FCH, Ústav chemie materiálů

Degradace a stabilizace polymerů > VUT FCH, Ústav chemie materiálů

Co si můžeme představit pod pojmem „ **Polymery a plasty v praxi** “?

- **Výtvarné hledisko** > průmyslové výtvarnictví (*design*) > příklad PET láhev
- **Konstrukční hledisko** > „klasický přístup“
X MKP (*FEM*)
- **Technologické hledisko** > nástroj, výroba
- **Materiálové hledisko** > volba hmoty
na daný výrobek a aplikaci > **POUŽITÍ**

- **Mleziva J., Šňupárek J.:** Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití, ISBN 80-85920-72-7, Sobotáles, Praha , 2000, 2, vydání
- **Štěpek J., Zelinger J., Kuta A.:** Technologie zpracování a vlastnosti plastů, SNTL Praha, 1989
- **Mleziva J., Kálal J.:** Základy makromolekulární chemie, SNTL Praha, 1986
- **Zelinger J., Heidingsfeld V., Kotlík P., Šimůnková E.:** Chemie v práci konzervátora a restaurátora, ACADEMIA Praha, 1987
- **Schätz M.:** Polymery ve výtvarné praxi, SPN Praha, 1984
- **Schätz M.:** Moderní materiály ve výtvarné praxi, SNTL Praha, 1982
- **Nicholson J. W.:** The Chemistry of Polymers, ISBN 0-85186-413-9, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991
- **Allen N. S., Edge M., Hoire. C. V.:** Polymers in Conservation. Royal Society of Chemistry 1992

SCIENCE FOR CONSERVATORS

Volume 1

**An Introduction to
MATERIALS**

Conservation Science Teaching Series



THE CONSERVATION UNIT

24. 2.2020

POLYMERY A PLASTY V PRAXI
1-2020

15

SCIENCE FOR CONSERVATORS

Volume 2

CLEANING

Conservation Science Teaching Series



THE CONSERVATION UNIT

SCIENCE *FOR* CONSERVATORS

VOLUME

3

Adhesives

and

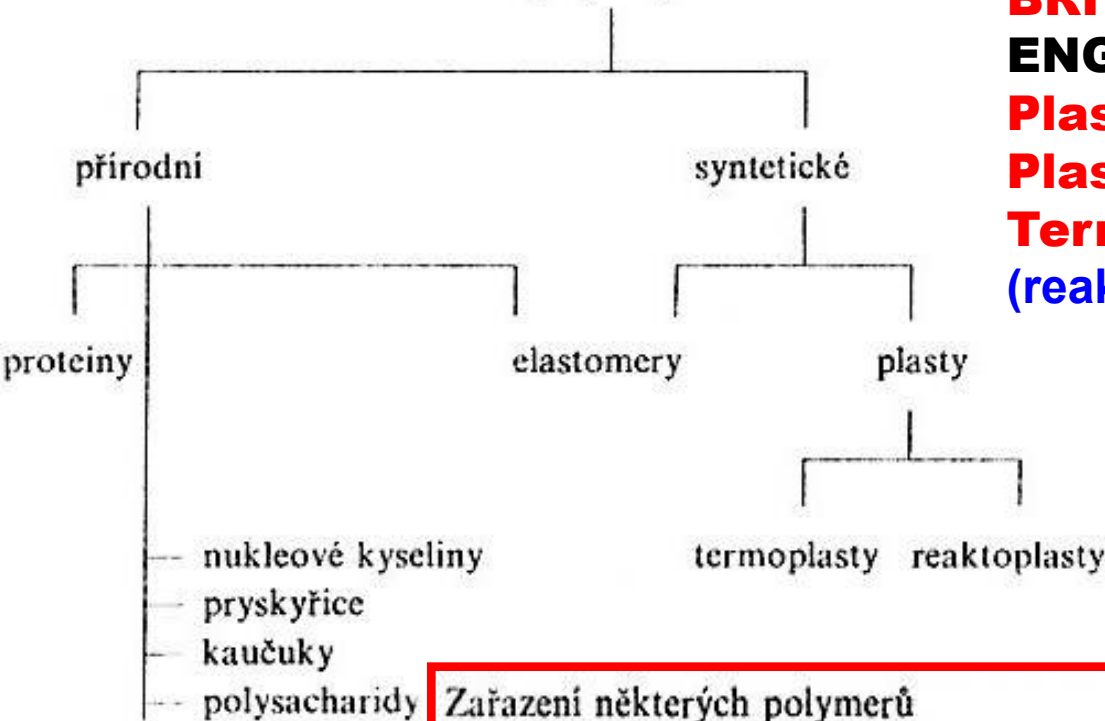
Coatings

MUSEUMS &
GALLERIES
COMMISSION



CONSERVATION SCIENCE TEACHING SERIES

polymery



BRITISH versus **AMERICAN ENGLISH**

Plastics versus **Resins**

Plasty versus **Pryskyřice**

Termoplast versus **Termoset (reaktoplast)**

Zařazení některých polymerů

Elastomery	Termoplasty	Reaktoplasty
polyisopren polybutadien polyisobutylem polychloropren polyurethany (elastické)	polyethylen polypropylen polystyren polymethylmethakrylát polyamidy polyvinylchlorid polyethylentereftalát triacetát celulosy	fenolformaldehydové močovinoformaldehydové melaminoformaldehydové epoxidové nenasycené polyesterové

Bez názvosloví to nepůjde

- **IUPAC – STRUKTURNÍ NÁZEV** > ZMÍNÍME POUZE KRÁTCE > podrobněji v předmětu „Makromolekulární chemie“ (prof. Ing. Šindelář, Ph.D.)
- **TRIVIÁLNÍ NÁZEV** > toto budeme používat
- **ZKRATKA POLYMERU** > toto budeme používat
- **OBCHODNÍ NÁZEV** > toto budeme ČASTO používat

Příklad názvosloví 1

- **STRUKTURNÍ NÁZEV** - poly(methylen)
- **TRIVIÁLNÍ NÁZEV** – polyethylen
(*polyetylén*)
- **ZKRATKA POLYMERU** – LDPE
(*nízkohustotní – LD, polyethylen – PE*)
- **OBCHODNÍ NÁZEV** - Bralen NA 7-25 (*NA – zkratka použití, 7-25 – číselný kód vlastností*)

Příklad názvosloví 2

- **STRUKTURNÍ NÁZEV** - poly(1-fenylethylen)
- **TRIVIÁLNÍ NÁZEV** - polystyrén
- **ZKRATKA POLYMERU** – PS
- **OBCHODNÍ NÁZEV** – Krasten 552
(552 – použití & číselný kód vlastností)

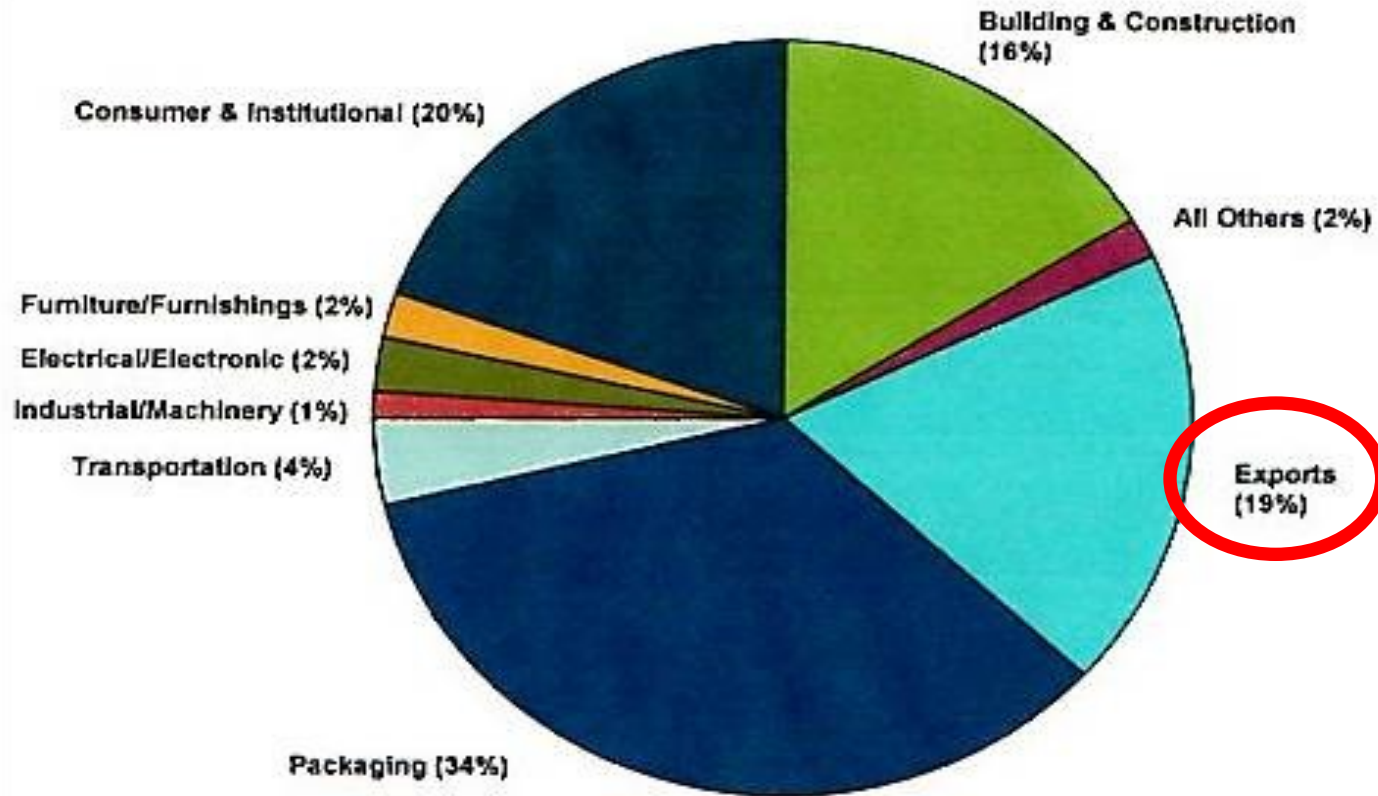
Jak se v tom vyznat?

- **STRUKTURNÍ NÁZEV** - musí mít každý polymer!
- **TRIVIÁLNÍ NÁZEV** – mají jen v praxi běžně používané polymery
- **ZKRATKA POLYMERU** – mají spíše jen průmyslově běžně používané polymery, ale jsou VÝJÍMKY
- **OBCHODNÍ NÁZEV** – mají jen průmyslově VYRÁBĚNÉ MATERIÁLY

Na co se spotřebovává ropa?

- **Kolik tun ropy spotřebuje cca. ročně ČR?**
 - t/rok
- **Jaký podíl ropy se spotřebuje na plasty v ČR?**
 - %
- **Jaké plasty vyrábíme v ČR?**
 -
- **Jaký podíl ropy se spotřebuje na plasty CELOSVĚTOVĚ?**
 -

Proč se o toto zajímat - 2



**Data z
USA –
rok
2015**

**Roční
výroba
plastů je
nyní cca.
300
milionů
tun**

Thermoplastic resins included in graph:

- Low Density Polyethylene (LDPE)
- Linear Low Density Polyethylene (LLDPE)
- High Density Polyethylene (HDPE)
- Polypropylene (PP)
- Polystyrene (PS)
- Expandable Polystyrene (EPS)
- Polyvinyl Chloride (PVC)

Proč se o toto zajímat - 3

U.S. RESIN PRODUCTION, SALES & CAPTIVE USE

(millions of pounds, dry weight basis)(1) **Vlastní použití, asi v USA**

**Data z
USA – rok
2014**

**Roční
výroba
plastů je
nyní cca.
300
milionů
tun**

Resin	Production			Total Sales & Captive Use		
	2014	2013	% Chg 14/13	2014	2013	% Chg 14/13
Epoxy (2)	561	499	12.4	532	484	9.9
Other Thermosets (5)	15,253	14,476	5.4	15,201	14,433	5.3
Total Thermosets	15,814	14,975	5.6	15,733	14,917	5.5
LDPE (2)(3)	7,112	6,919	2.8	6,967	6,940	0.4
LLDPE (2)(3)	13,856	13,853	0.0	13,731	13,833	-0.7
HDPE (2)(3)	17,514	17,899	-2.2	17,599	17,810	-1.2
PP (2)(4)	16,446	16,427	0.1	16,356	16,396	-0.2
PS (2)(4)	4,455	4,515	-1.3	4,437	4,581	-3.1
EPS (2)(3)	953	890	7.1	945	899	5.1
Nylon (2)(4)	1,299	1,238	4.9	1,301	1,242	4.8
PVC (3)	15,038	15,373	-2.2	14,994	15,255	-1.7
Other Thermoplastics (6)	15,625	15,433	1.2	16,913	16,787	0.8
Total Thermoplastics	92,298	92,547	-0.3	93,243	93,743	-0.5
GRAND TOTAL PLASTICS	108,112	107,522	0.5	108,976	108,660	0.3

POZOR! ÚDAJE JSOU v pounds (0,453 kg)!

Data z USA (růst 2013>2014)

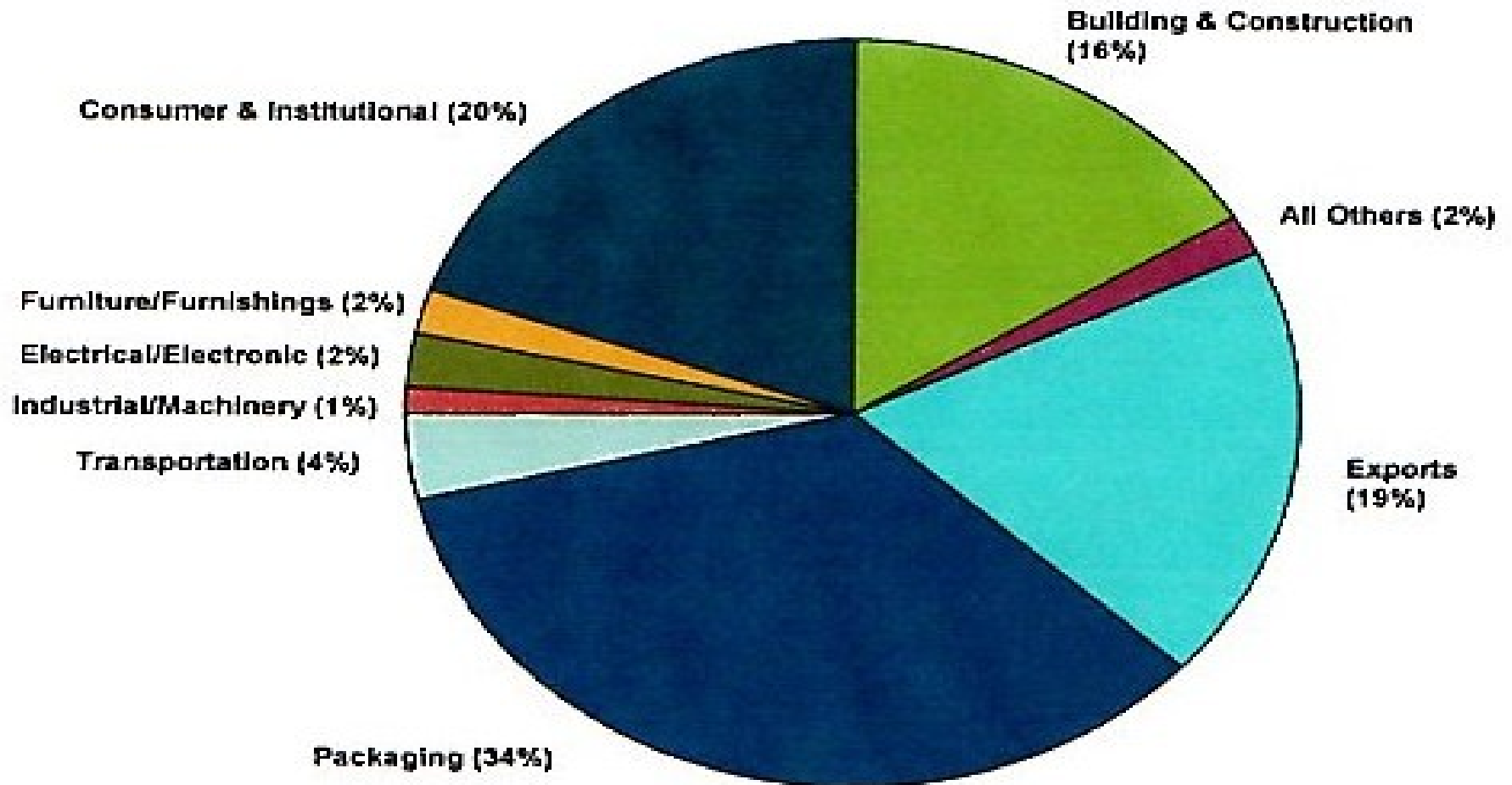
U.S. RESIN PRODUCTION, SALES & CAPTIVE USE

(millions of pounds, dry weight basis)(1)

Resin	Production			Total Sales & Captive Use		
	2014	2013	% Chg 14/13	2014	2013	% Chg 14/13
Epoxy (2)	561	499	12.4	532	484	9.9
Other Thermosets (5)	15,253	14,476	5.4	15,201	14,433	5.3
Total Thermosets	15,814	14,975	5.6	15,733	14,917	5.5
LDPE (2)(3)	7,112	6,919	2.8	6,967	6,940	0.4
LLDPE (2)(3)	13,856	13,853	0.0	13,731	13,833	-0.7
HDPE (2)(3)	17,514	17,899	-2.2	17,599	17,810	-1.2
PP (2)(4)	16,446	16,427	0.1	16,356	16,396	-0.2
PS (2)(4)	4,455	4,515	-1.3	4,437	4,581	-3.1
EPS (2)(3)	953	890	7.1	945	899	5.1
Nylon (2)(4)	1,299	1,238	4.9	1,301	1,242	4.8
PVC (3)	15,038	15,373	-2.2	14,994	15,255	-1.7
Other Thermoplastics (6)	15,625	15,433	1.2	16,913	16,787	0.8
Total Thermoplastics	92,298	92,547	-0.3	93,243	93,743	-0.5
GRAND TOTAL PLASTICS	108,112	107,522	0.5	108,976	108,660	0.3

CAPTIVE = A subsidiary that serves only its parent company

Data z USA

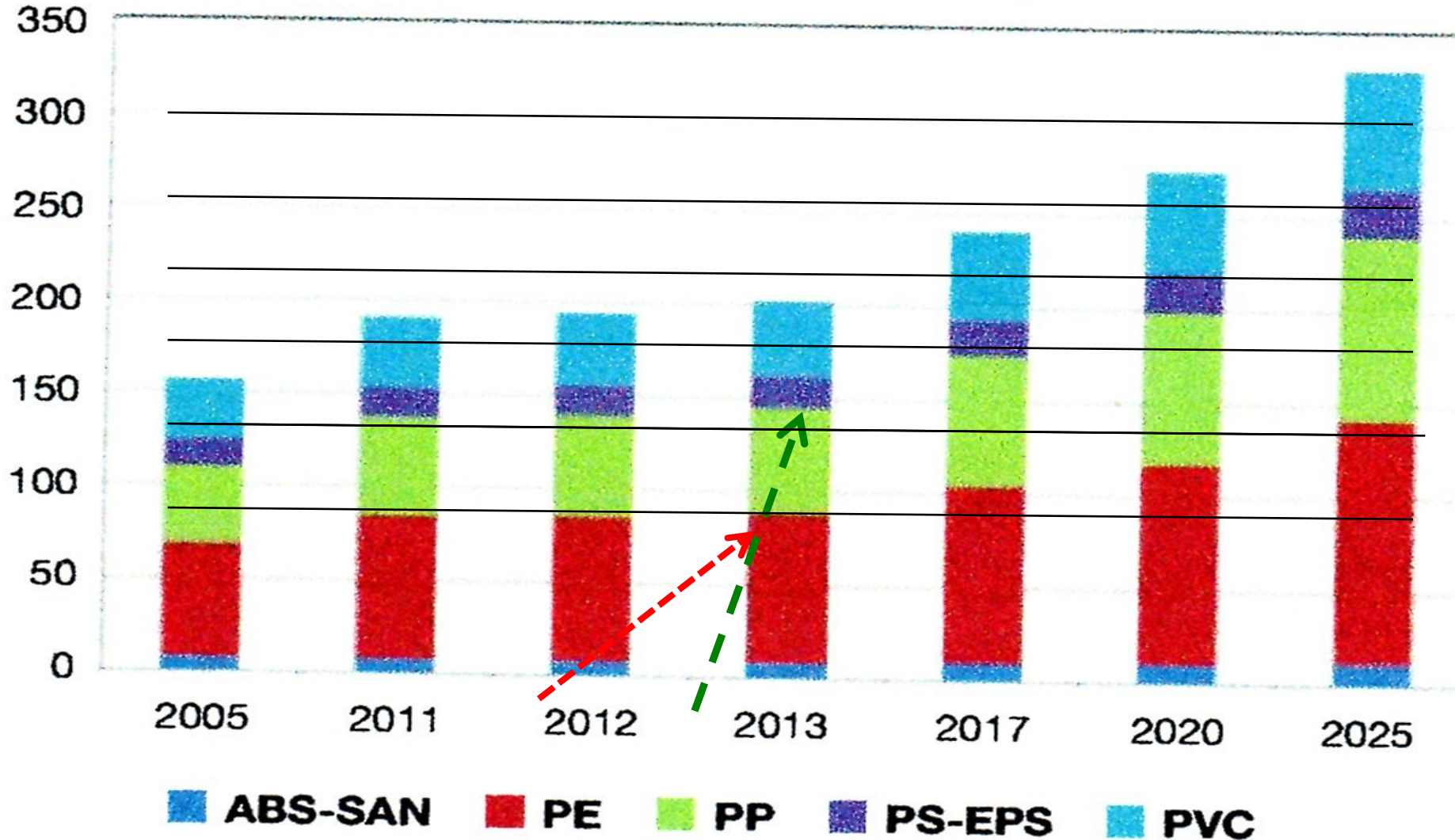


Thermoplastic resins included in graph:

- Low Density Polyethylene (LDPE)
- Linear Low Density Polyethylene (LLDPE)
- High Density Polyethylene (HDPE)
- Polypropylene (PP)
- Polystyrene (PS)
- Expandable Polystyrene (EPS)
- Polyvinyl Chloride (PVC)

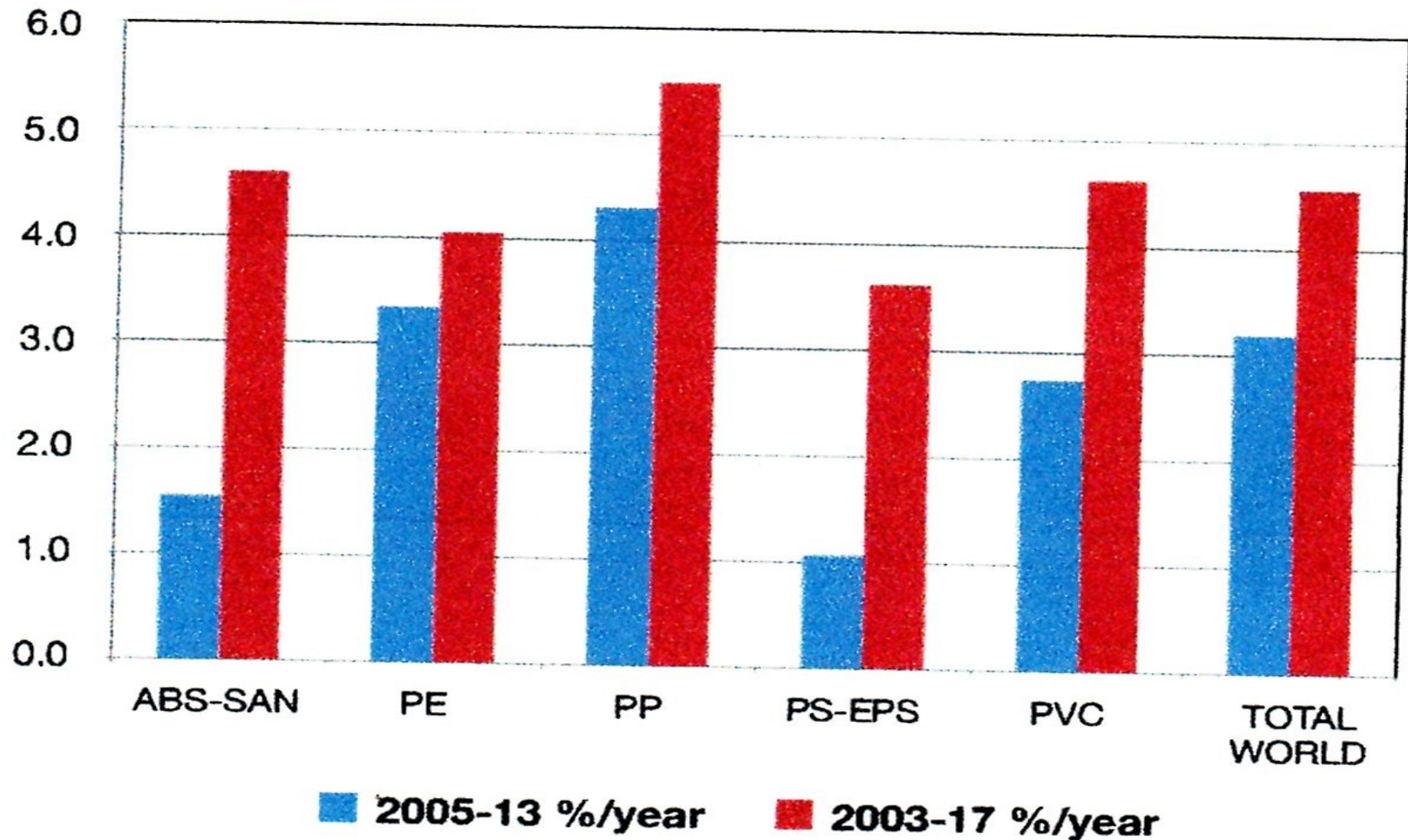
Major Thermoplastics – World Demand Distribution, by Polymer (2005-2025)

Million
Tons



Major Thermoplastics – World Consumption Growth Rate, by Polymer (2005-2013 vs 2013-2017)

%/year



Rozdělení

Monomer, oligomer, makromolekula, polymer, plast

- Monomer – molekula (*molekuly*) mající schopnost opakováním reakce vytvářet lineární či větvenou makromolekulu či oligomer
- Oligomer – spojení 2 – 10 molekul (monomeru)
- Makromolekula – molekula vzniklá spojováním menších molekul (monomerů) ve velkou molekulu, > 10 jednotek monomeru
- Polymer – látka složená z makromolekul, látka bez aditiv

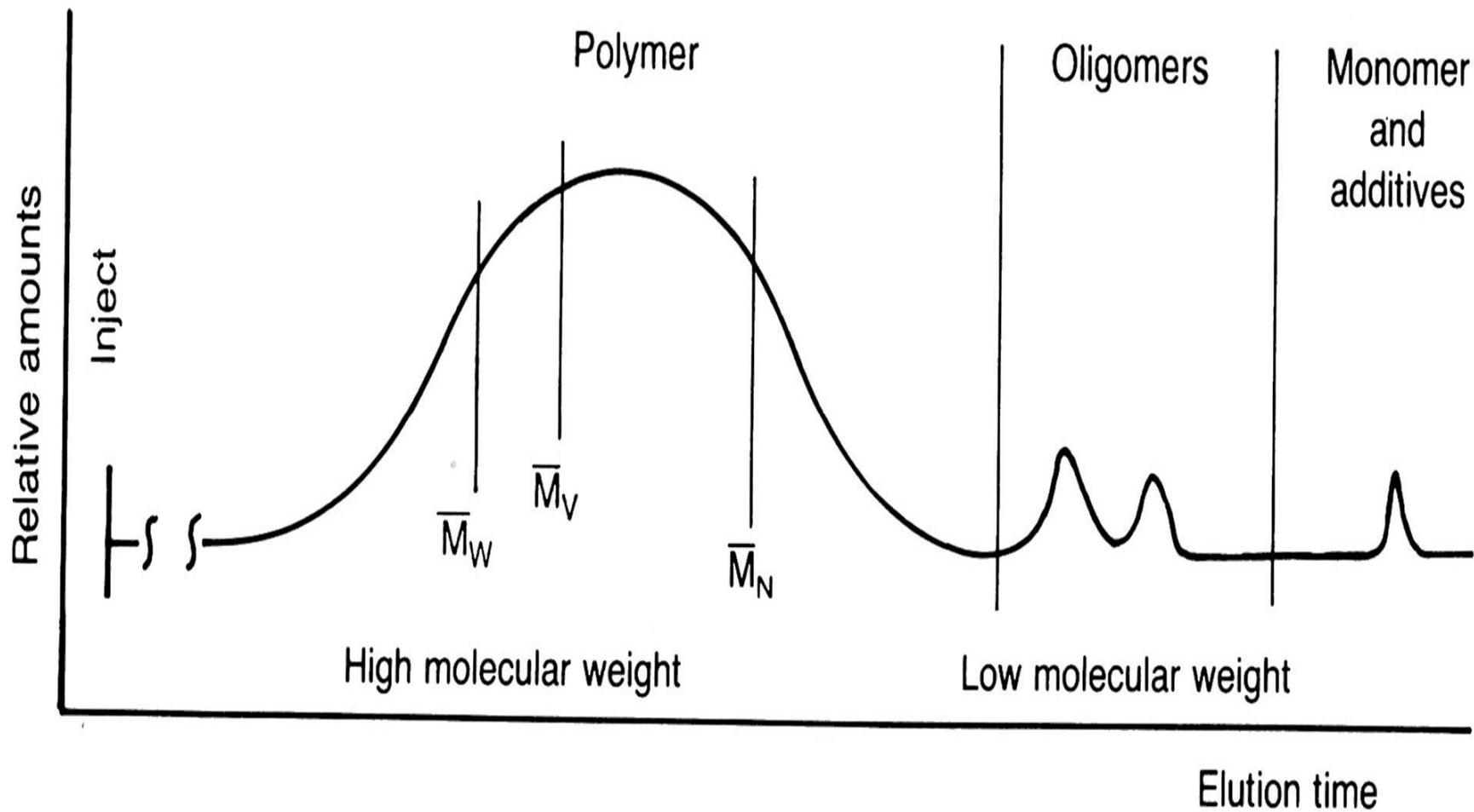


FIGURE 4.10. Molecular weight information available with gel permeation chromatography. M_n , Number average; M_v , viscosity average; M_w , weight average. Adapted from Waters Division of Millipore Corp. Milford, MA.

MWD = DISTRIBUCE MOLEKULOVÝCH HMOTNOSTÍ

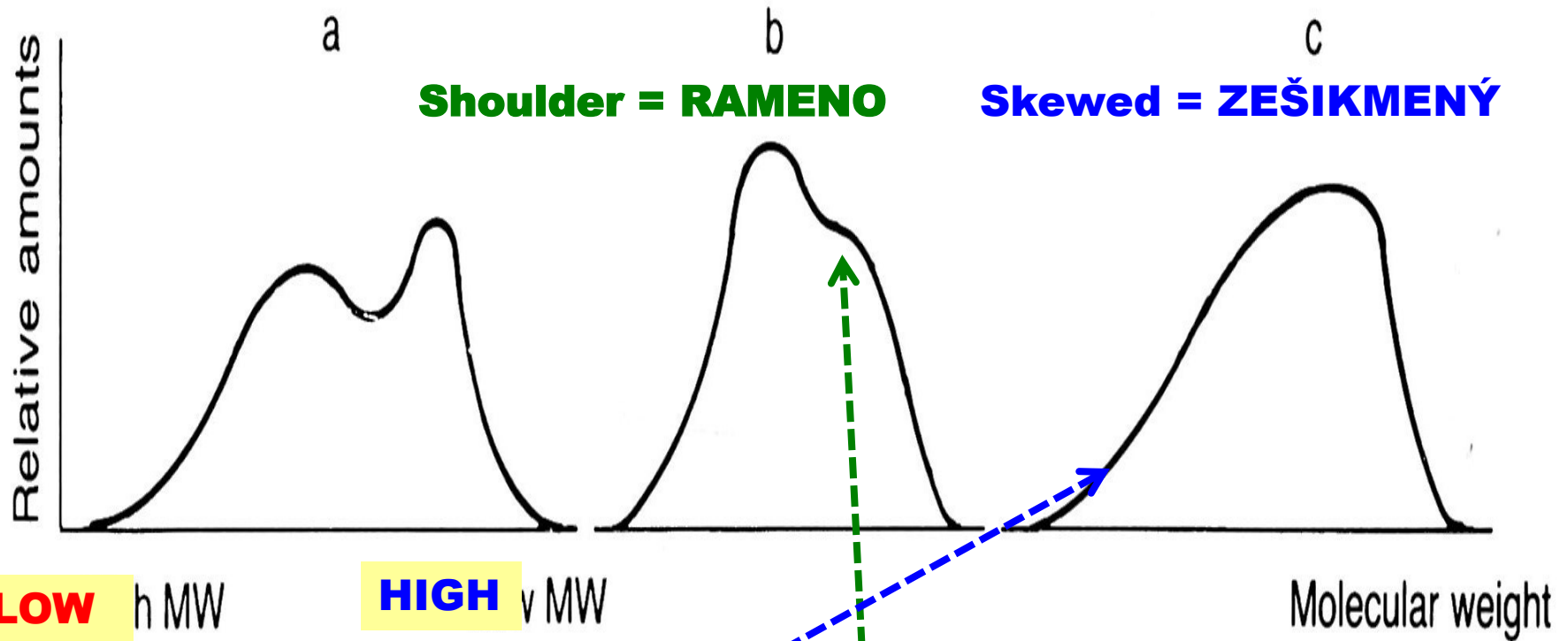


FIGURE 4.11. Molecular weight distribution curves for (a) multiple peak polymer (polymer blend, bimodal polymer), (b) shoulder at high-molecular-weight side, and (c) skewed distribution toward the low-molecular-weight side.

Rozdělení

- **PLAST** – polymer + aditiva (*EXISTUJÍ VÝJÍMKY*)
- **Plasty**
 - TERMOPLASTY
 - TERMOSETY
- ***Vulkanizáty (elastomery)***
 - ***Kaučuk*** (je také elastomer, ale s menší VRATNOU DEFORMACÍ než mají VULKANIZÁTY)
 - ***Kaučuk + VULKANIZEČNÍ PŘÍSADY > PRYŽ = VULKANIZOVANÝ KAUČUK***

TROCHU CIZOJAZYČNÉ TERMINOLOGIE 1

Polymer	Polymer
Polymerace	Polymerization
Název podle Americké chemické společnosti (líší se od IUPAC názvu)	ACS name (<i>American Chemical Society Name</i>)
Plast, obvykle TERMOPLAST	<u>Plastic</u> , <u>Thermoplastic</u> (<u>Resin am.</u>)
Pryskyřice, TERMOSET (<u>rozdíl od např. přírodních pryskyřic</u>)	<u>Thermoset</u> , <u>Thermosetting plastic</u> , (<u>Resin am.</u>)
Tavenina	Melt
Zpracování	Processing
Vlastnost	Property
Tuhost	Stiffness
Tvrдость	Hardness
Průhlednost	Transparency, Optical clarity
Houževnatost	Impact strength

SLOVNÍKY

Elektronické

Lingea Lexikon,
2. vydání,
včetně
technického a
ekonomického
slovníku

Tištěné

- Slovník vstřikování plastů
ISBN 80-7225-153-8
- Anglicko – český
automobilový slovník ISBN
80-7226-52-9
- Anglicko – český letecký
slovník ISBN 80-85927-92-6
- Anglicko – český velký
chemický slovník ISBN 978-
80-7080-793-4

Je to tvrdé nebo je to měkké

Je to tvrdé

„Je to tvrdé, tak je to
BAKELIT“

Toto je typický laický
výraz, kterého by se
měl kvalifikovaný
chemik (alespoň Bc.)
VYVAROVAT

Vynálezce Leo Hendrik
Baekeland >
fenolformaldehydová
pryskyřice (TERMOSET)

Je to měkké

„Je to měkké, tak je to
IGELIT“

Toto je typický laický
výraz, kterého by se
měl kvalifikovaný
chemik (alespoň Bc.)
VYVAROVAT

Výrobce IG Farben >
měkčené PVC
>obchodní název s ®
(firma už NEXISTUJE!)

Vzhůru k názvosloví 1!

Polymer

Acrylonitrile butadiene styrene (ABS)

Acrylic (PMMA)

Celluloid

Cellulose acetate

Polyurethane (PU)

Ethylene-Vinyl Acetate (EVA)

Ethylene vinyl alcohol (EVOH)

Fluoroplastics (PTFE, alongside with FEP, PFA, CTFE, ECTFE, ETFE)

Polyvinyl acetate (PVA)

Polyoxymethylene (POM or Acetal)

Polyphenylene oxide (PPO)

Vzhůru k názvosloví 2!

Polymer

Polyamide (PA or Nylon)

Polybutadiene (PBD)

Polybutylene (PB)

Polycaprolactone (PCL)

Polyethylene terephthalate (PET) (**PETP**)

Polycarbonate (PC)

Polyethylene (PE)

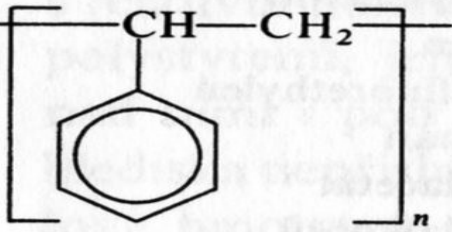
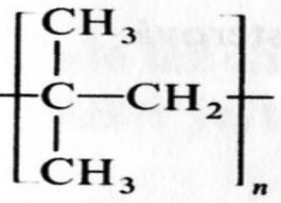
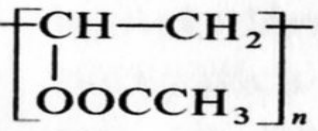
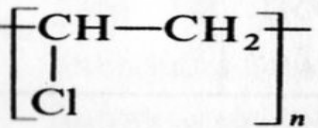
Polylactic acid (PLA)

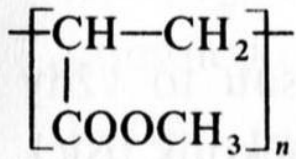
Polypropylene (PP)

Polystyrene (PS)

Polyvinyl chloride (PVC)

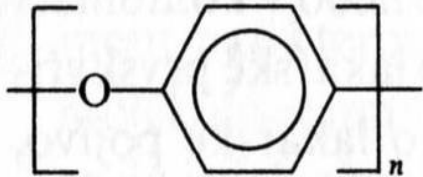
Tab. 1.3 Nomenklatura polymerů

Struktura polymeru	Triviální název	Strukturní název
$\text{--[CH}_2\text{]}_n\text{--}$	polymethylen	poly(methylen)
$\text{--[CH}_2\text{CH}_2\text{]}_n\text{--}$	polyethylen	poly(ethylen)
	polystyren	poly(1-fenylethylen)
$\text{--[CH(OH)-CH}_2\text{]}_n\text{--}$	polyvinylalkohol	poly(1-hydroxy-ethylen)
$\text{--[CH(CN)-CH}_2\text{]}_n\text{--}$	polyakrylonitril	poly(1-kyanoethylen)
$\text{--[OCH}_2\text{]}_n\text{--}$	polyformaldehyd	poly(oxymethylen)
$\text{--[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_n\text{--}$	polyethylenoxid	poly(oxyethylen)
	polyisobutylen	poly(1,1-dimethyl-ethylen)
$\text{--[CH=CH-CH}_2\text{CH}_2\text{]}_n\text{--}$	polybutadien	poly(1-butenylen)
	polyvinylacetát	poly(1-acetoxy-ethylen)
	polyvinylchlorid	poly(1-chlorethylen)



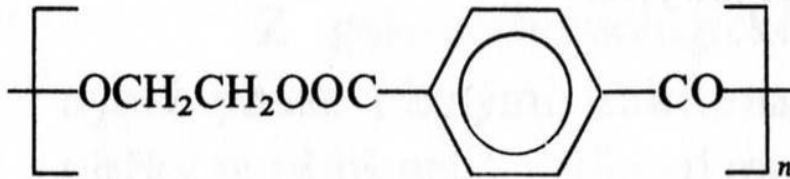
polymethylakrylát

poly[1-(methoxykarbonyl)ethylen]



polyfenylenoxid

poly(oxy-1,4-fenylen)



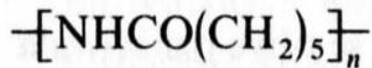
polyethylen-
tereftalát

poly(oxyethylenoxy-
tereftaloyl)



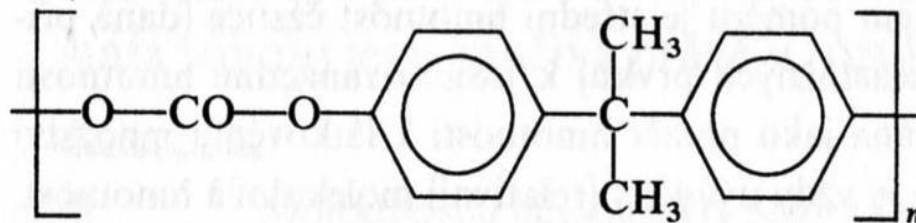
polyhexamethylen-
adipamid

poly(iminohexamethylen-
iminoadipoyl)



poly-6-kaprolaktam

poly[imino(1-oxohexa-
metylen)]



polykarbonát
z dianu

poly(oxykarbonyloxy-
-1,4-fenylen-isopropyliden-
-1,4-fenylen)

Tab. 1.4 Zkratky nejvýznamnějších polymerů

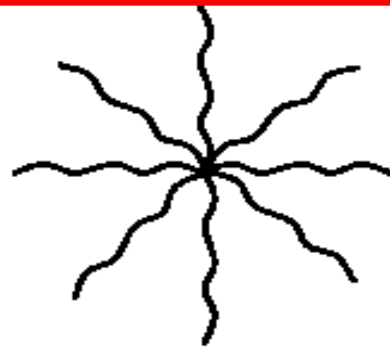
CA	– acetát celulosy	POM	– polyformaldehyd
CAB	– acetobutyrát celulosy	PP	– polypropylen
CMC	– karboxymethylcelulosa	PPO	– polyfenylenoxid
CN	– nitrát celulosy	PPOX	– polypropylenoxid
EC	– ethylcelulosa	PS	– polystyren
EP	– epoxidová pryskyřice	PTFE	– polytetrafluorethylen
MF	– melaminformaldehydová pryskyřice	PUR	– polyurethan
PA	– polyamid	PVAC	– polyvinylacetát
PAN	– polyakrylonitril	PVAL	– polyvinylalkohol
PC	– polykarbonát	PVB	– polyvinylbutyral
PCTFE	– polychlortrifluorethylen	PVC	– polyvinylchlorid
PDAP	– polydiallylftalát	PVDC	– polyvinylidenchlorid
PE	– polyethylen	PVF	– polyvinylfluorid
PEOX	– polyethylenoxid	PVFM	– polyvinylformal
PETP	– polyethylentereftalát	SI	– silikony
PF	– fenolformaldehydová pryskyřice	UF	– močovinoformaldehydová pryskyřice
PIB	– polyisobutylen	UP	– nenasycená polyesterová pryskyřice
PMMA	– polymethylmethakrylát		

ABS	– terpolymer akrylonitril-butadien-styren
E/P	– kopolymer ethylen-propylen
S/B	– kopolymer styren-butadien
E/VAC	– kopolymer ethylen-vinylacetát
SAN	– kopolymer styren-akrylonitril
VC/VAC	– kopolymer vinylchlorid-vinylacetát

STRUKTURA Polymerů 1



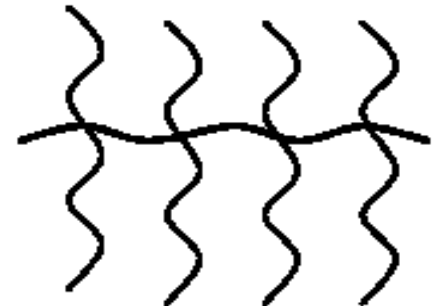
Block copolymer



Star polymer



Comb polymer



Brush polymer



AB₂ star



Palm-tree AB_n



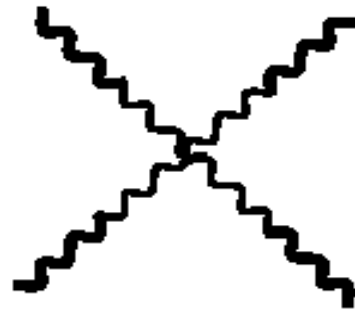
H-shaped B₂AB₂



Dumbbell (pom-pom)



Ring block



Star block AB_n



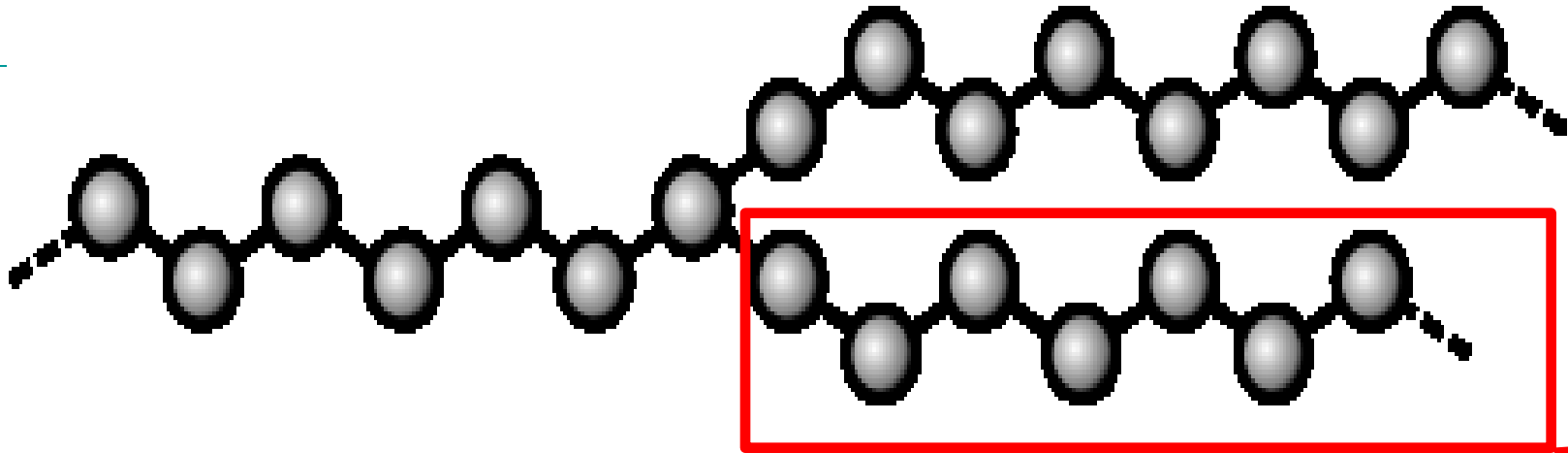
Coil-cycle-coil



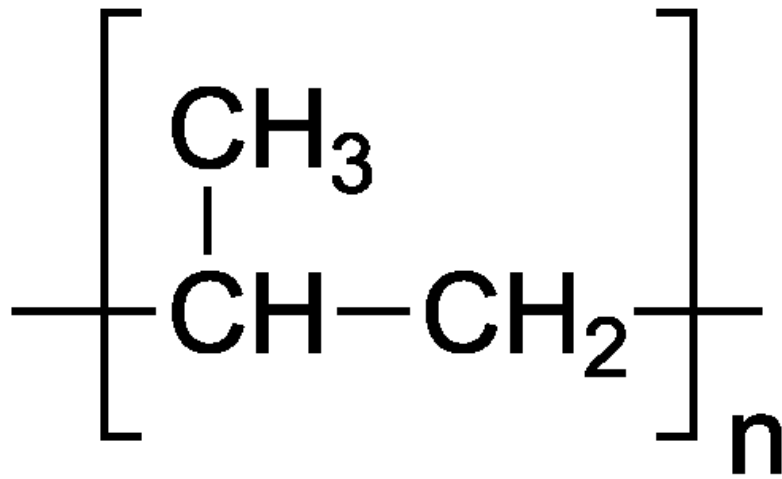
Star A_nB_n

To přenecháme do **MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE**

STRUKTURA Polymerů 2

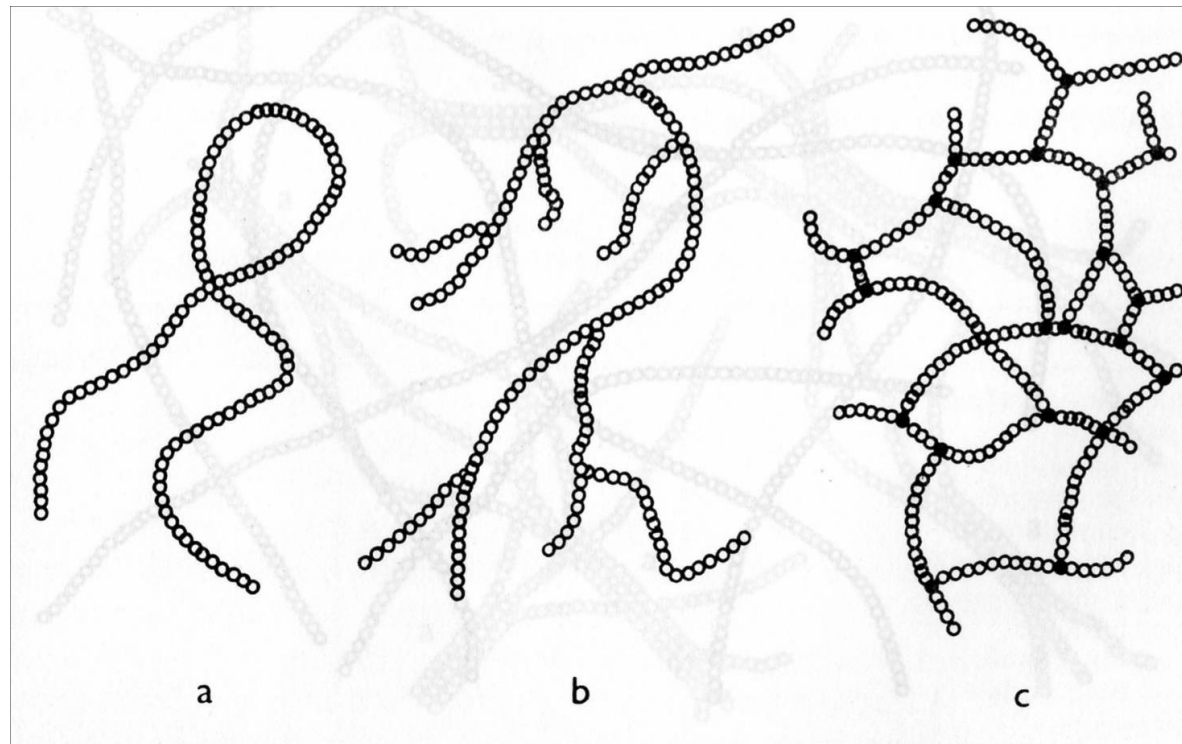


Větvení makromolekuly



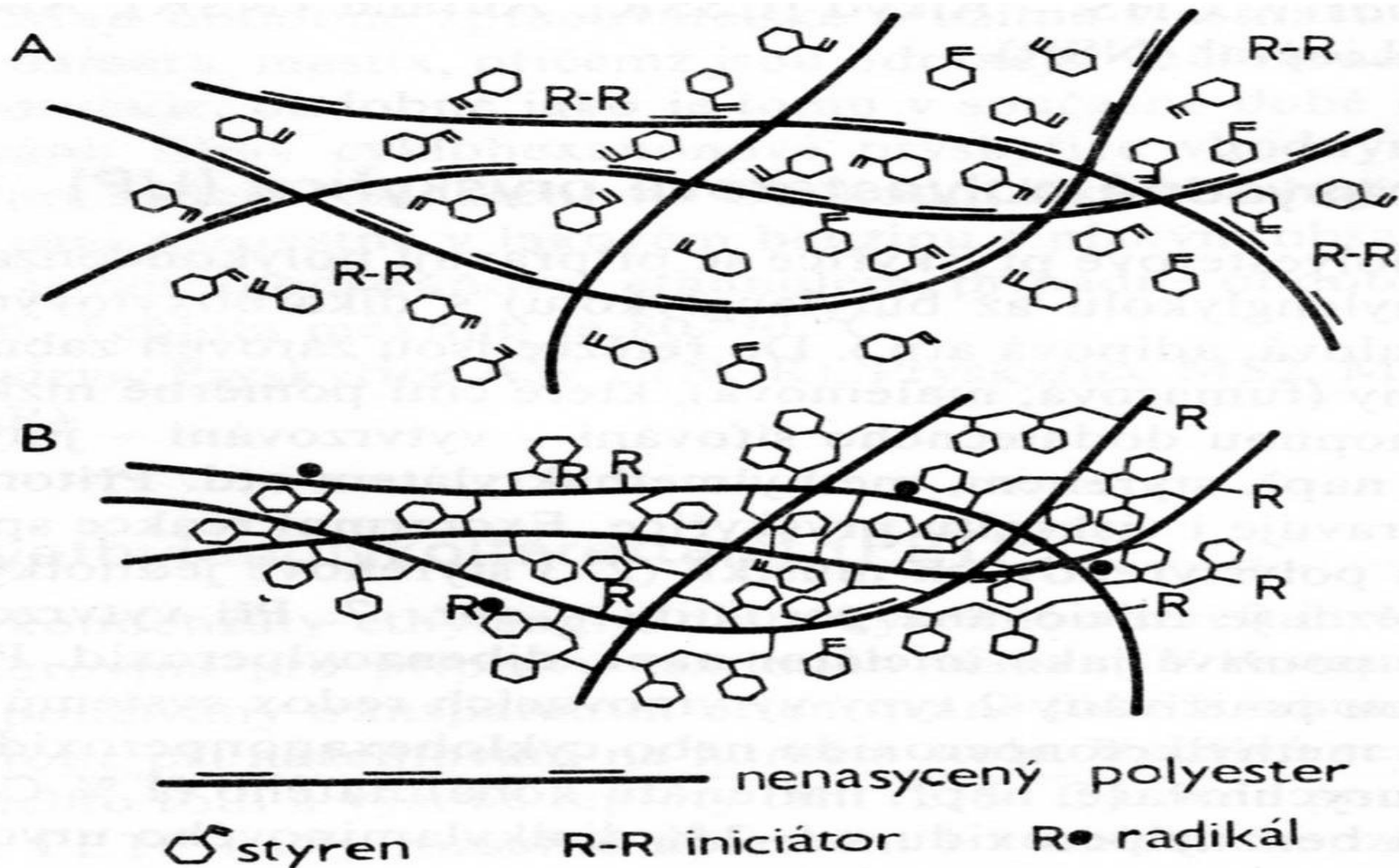
**POLYPROPYLEN –
obvykle není větvený
Skupina $-\text{CH}_3$ se
nepovažuje za
větvení**

STRUKTURA Polymerů 3



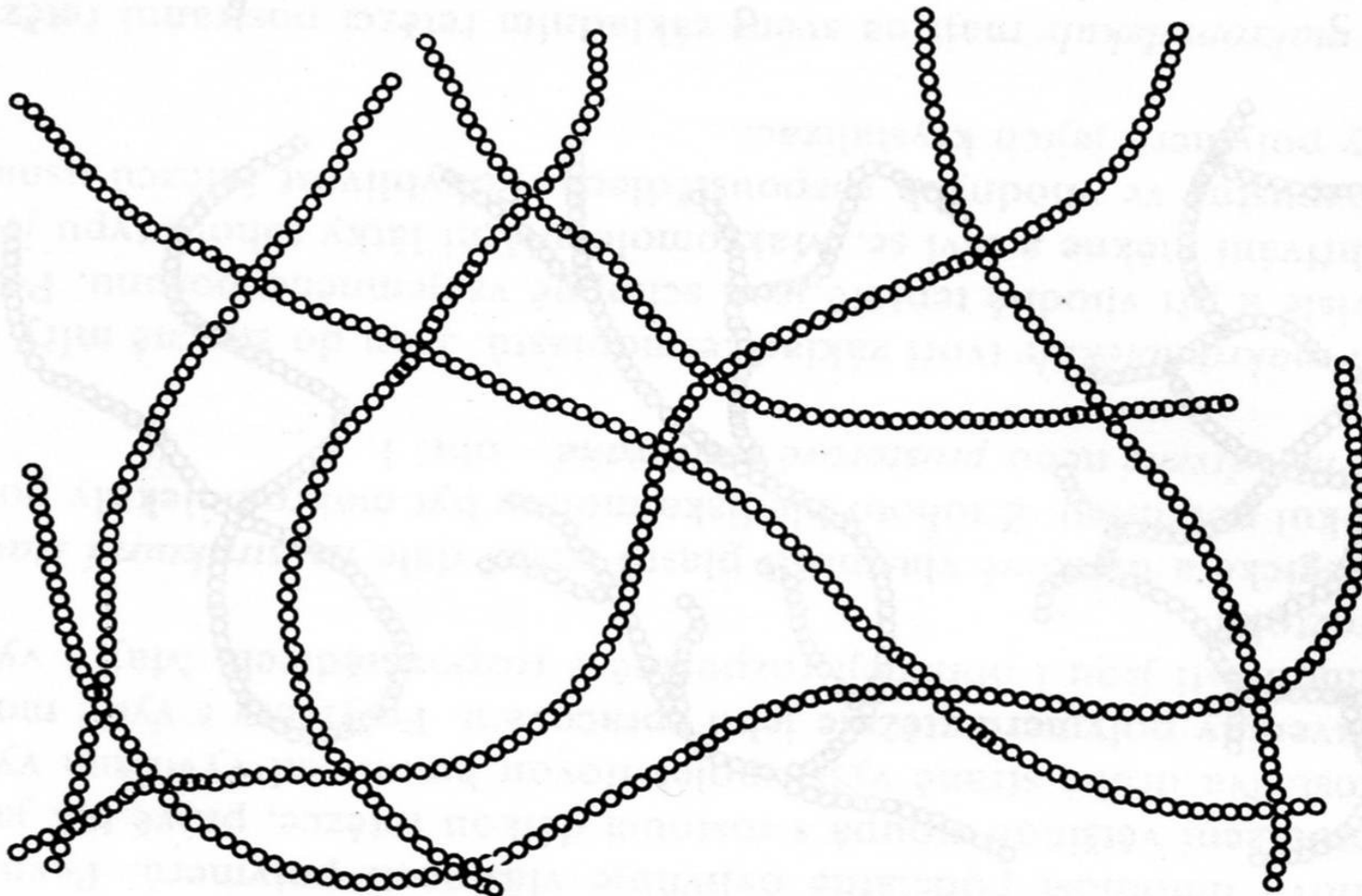
a – lineární, b – větvená, c - síťovaná

STRUKTURA Polymerů 4

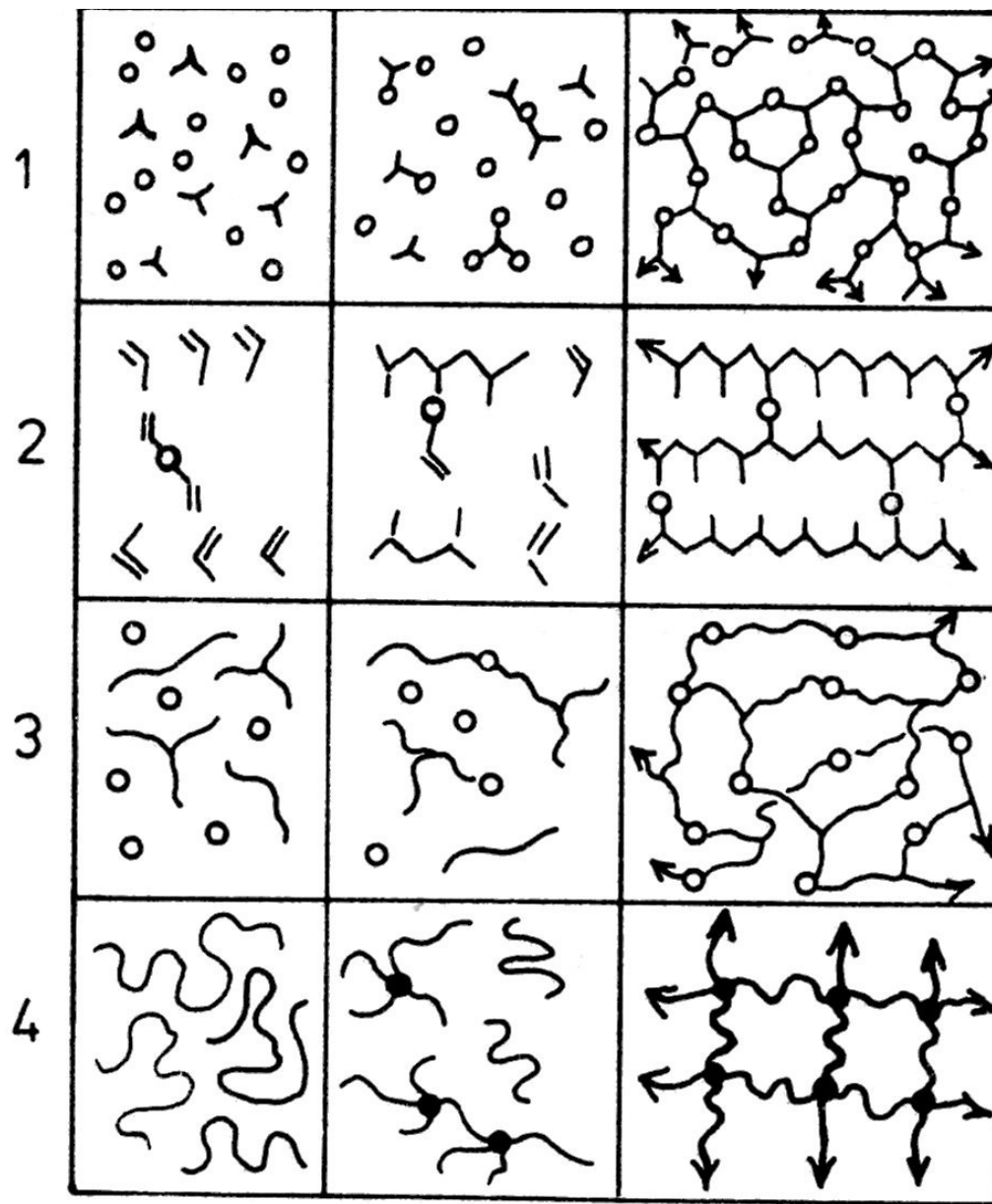


Sít'ovaná struktura polyesteru

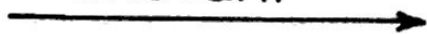
STRUKTURA Polymerů 5



Lineární amorfní polymer - struktura



síťování



1 – polykondenzace nebo polyadice
 nízkomolekulárních látek (M řádu 10^2 g mol^{-1}),
 2 – síťující kopolymerace typu
 styren–divinylbenzen, 3 – spojování reaktivně
 končených předpolymerů, zpravidla polyadiční
 reakcí (M řádu 10^3 g mol^{-1}), 4 – nahodilé
 síťování vysokomolekulárních polymerů
 (M řádu 10^5 g mol^{-1})

1. Postupnými reakcemi nízkomolekulárních látek. Polyadičními či polykondenzačními reakcemi vznikají např. epoxidové a fenolové pryskyřice. Jejich síť se dokončuje ve vytvrzovacím kroku.

2. Polymerační řetězovou reakcí, síťovací polymerací. Například kopolymerací styrenu s divinylbenzenem vznikají hmoty použitelné pro měniče iontů, kopolymerací hydroxyethylmethakrylátu s glykoldimethakrylátem hydrofilní gely používané v lékařství.

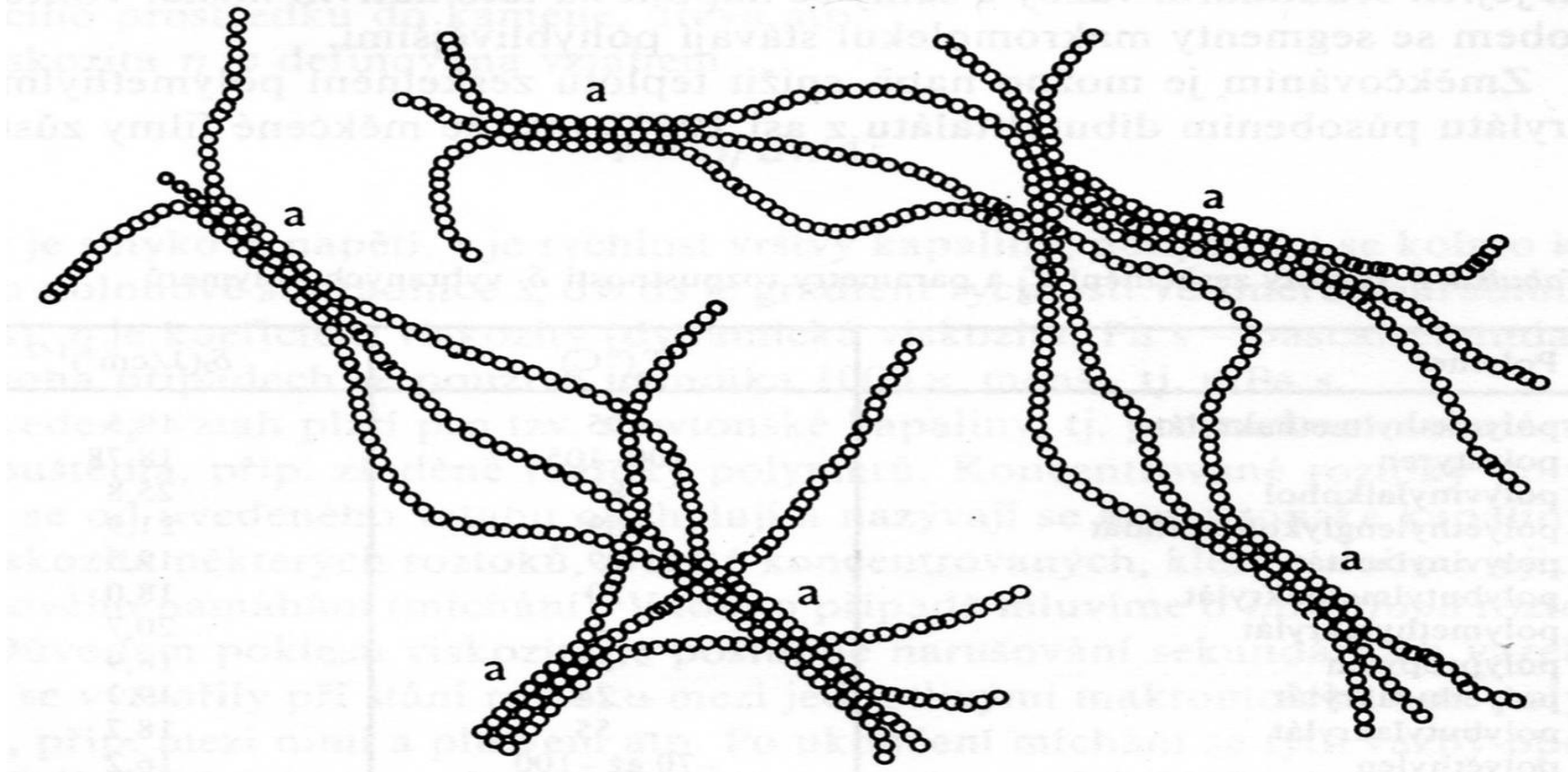
3. Spojováním reaktivních konců nízkomolekulárních polymerů o molární hmotnosti řádu 10^3 g mol^{-1} . Proces vzniku sítě je formálně podobný jako v případě 1. Například ze směsi polyetherdiolu, polyethertriolu a diisokyanátu mohou vzniknout polyurethanové materiály buď kaučukovité, nebo tvrdé.

4. Zavedením *příčných vazeb* do vysokomolekulárních polymerů. Vulkanizací kaučuků vzniká pryž, ozářením zesíťovaný polyethylen apod.

Ve všech čtyřech případech probíhají při síťování tyto děje:

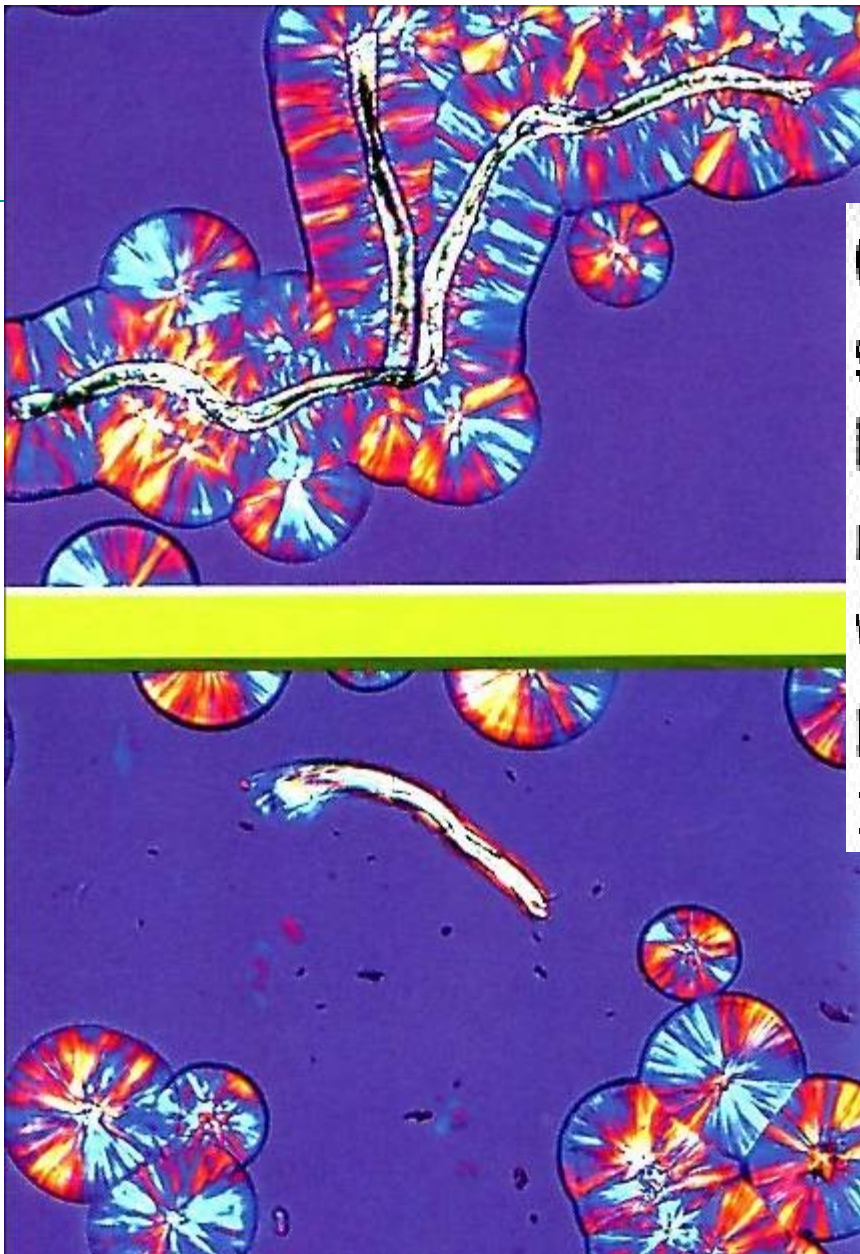
- v první fázi vzrůstají rozměry molekul i polydisperzita systému,
- při určitém stupni reakce dospěje systém do *body gelace*, ve kterém \bar{M}_w vzroste nad všechny meze a v systému se objeví první stopy nekonečné struktury, gelu,
- po překročení body gelace se systém skládá ze dvou částí: z nekonečné struktury, *gelu*, a z molekul konečné velikosti, *solu*, který lze od gelu oddělit extrakcí; gel je nerozpustný, v rozpouštědle pouze botná,
- v dalším průběhu reakce obsah solu klesá a jeho molární hmotnost i polydisperzita se zmenšují,

STRUKTURA Polymerů 6/2



Lineární semikrystalický polymer –
struktura (**a** – krystalické domény)

STRUKTURA Polymerů 6/1



Obrázky na titulní straně: Janíček, M. Mikroskopické snímky izotermní krystalizace polypropylenu s využitím hot-stage při teplotě - stav po 5 min při 130 °C. Nahoře nukleační aktivita celulózového vlákna, která vyúsťuje v růst transkrystalické vrstvy, dole potlačení tohoto jevu po esterifikaci povrchu kyselinou dekanovou. Zvětšeno 100krát.

**Barvy jsou udělány digitálním zpracováním obrazu!
Může to vypadat výtvarně zajímavě.**

Krystalizace v podobě tzv. **SFÉROLITŮ**. Ty jsou v **objemu kulovité**, ale v **ploše kruhové**.

STRUKTURA Polymerů 7 - PE

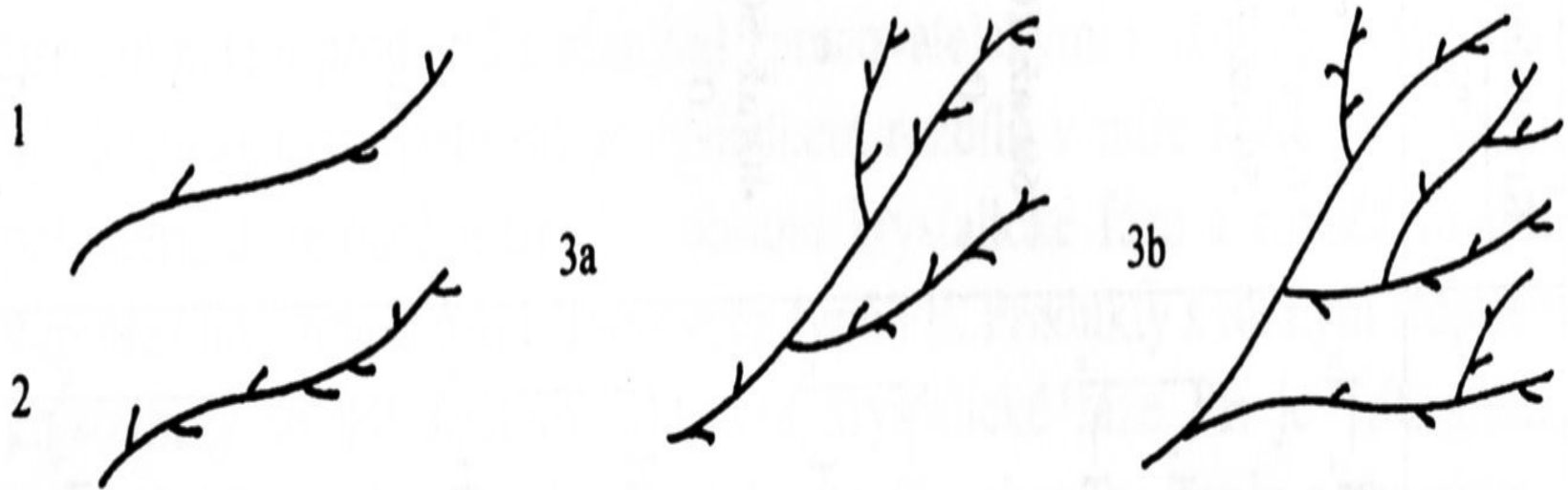
Tab. 2.2. Třídění PE podle hustoty

Může se to lišit v různých knihách!

Typ	Zkratka	Hustota (g/cm ³)
PE s velmi nízkou hustotou	ULDPE (Ultra-Low Density)	0,888–0,915
PE s nízkou hustotou	LDPE (Low Density)	0,910–0,955
Lineární PE s nízkou hustotou	LLDPE (Linear Low Density)	0,918–0,955
PE se střední hustotou	MDPE (Medium Density)	0,925–0,940
PE s vysokou hustotou	HDPE (High Density)	0,941–0,954
PE s vysokou molekulovou hmotností	HMW-HDPE (High Molecular Weight HDPE)	0,944–0,954 MH = 200 000–500 000
PE s ultravysokou molekulovou hmotností	UHMW-HDPE (Ultra-High Molecular Weight HDPE)	0,955–0,957 MH = 3 000 000–6 000 000

Typický semikrystalický plast

STRUKTURA Polymerů 8 - PE



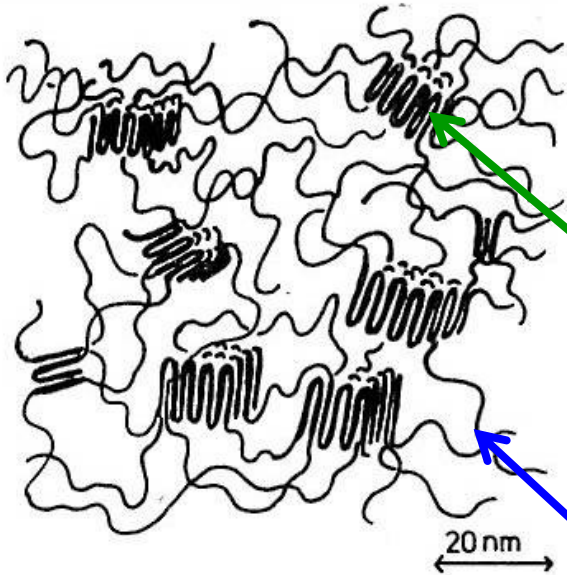
Obr. 2.1. Struktura makromolekul různých typů PE: 1 – HDPE, 2 – LLDPE (krátké větvení), 3 – LDPE (dlouhé a krátké větvení, *a* – trubkový reaktor, *b* – autokláv)

Typický semikrystalický plast

STRUKTURA Polymerů 9

- **Nízkomolekulární krystalická látka** – krystaly velikosti mm až cm, krystalinita $\gg 100$ % hmot.
- **Semikrystalický polymer** – krystaly velikosti 10^2 nm až 10^3 nm, krystalinita < 100 % hmot., typicky okolo 50 ± 30 % hmot.
- **Amorfní polymer** – krystalinita 0 % hmot.

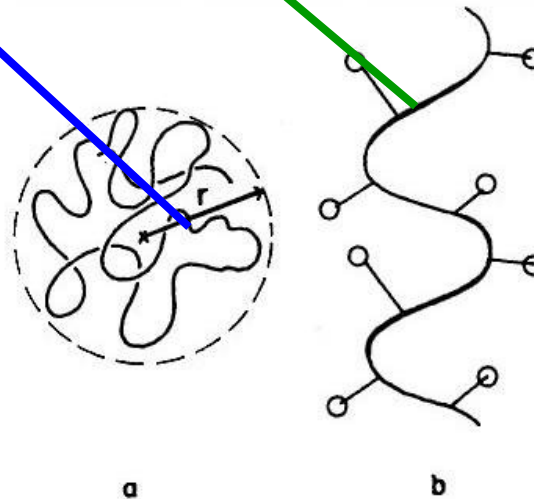
STRUKTURA Polymerů 9/1



Obr. 56. Struktura částečně krystalického neorientovaného polymeru

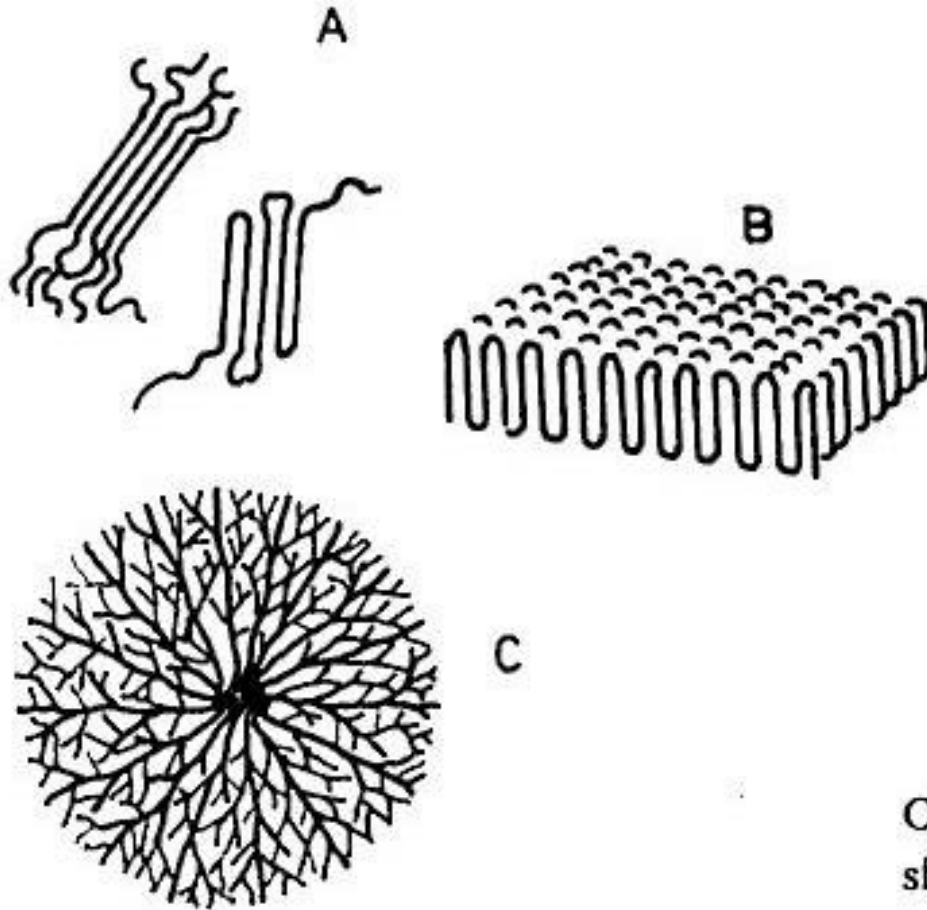
To jsou ty kolmé části, co se nahore stáčejí opět dolů

Může být ale orientováno, klubko je typické pro roztok



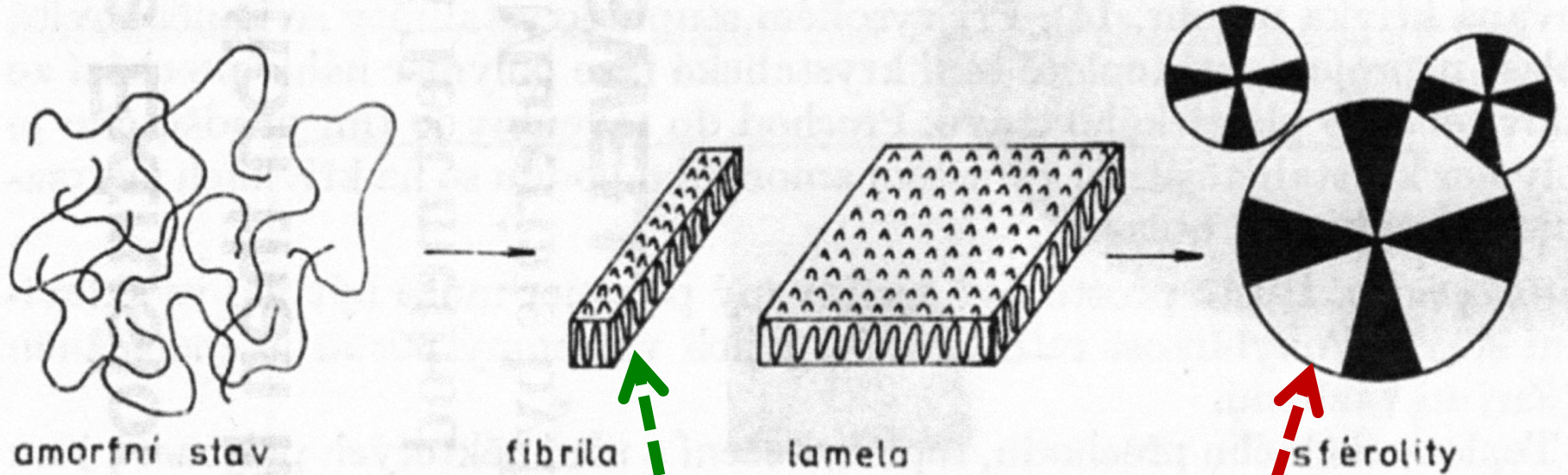
Obr. 52. Tvar makromolekul
a – statistické klubko, b – spirála

STRUKTURA Polymerů 9/2/1



Obr. 58. Zárůdky (A), lamela (B), sferolit (C) krystalu polymeru

STRUKTURA Polymerů 9/2/2



Obr. 15. Uspořádávání makromolekul při krystalizaci

ŠÍŘKA!

Výška je v 10^2 nm

Toto platí ZHRUBA pro POLYPPROPYLEN

Toto si, prosím, pamatujte!

STRUKTURA Polymerů 9/2/3

Hierarchy structures of the
semicrystalline polymers (e.g.
polyethylene or polypropylene)

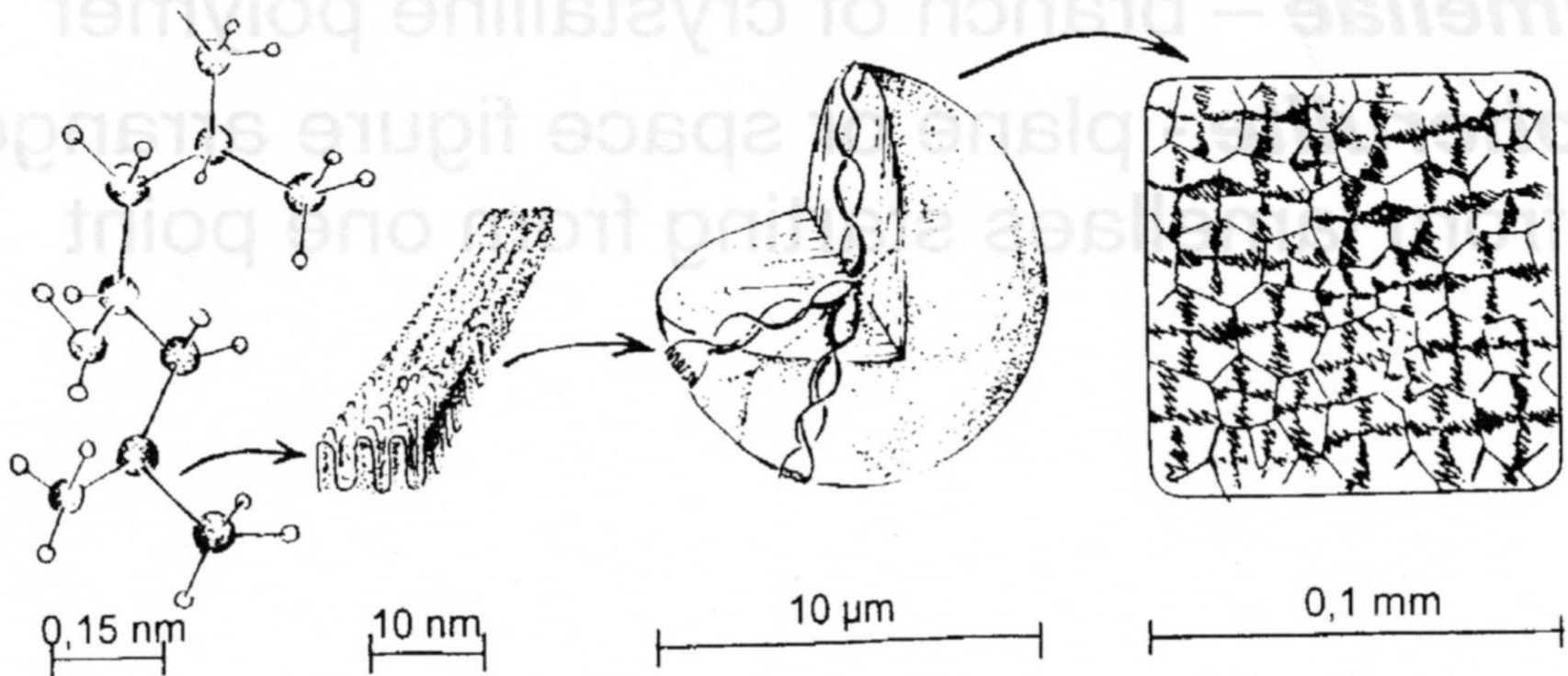
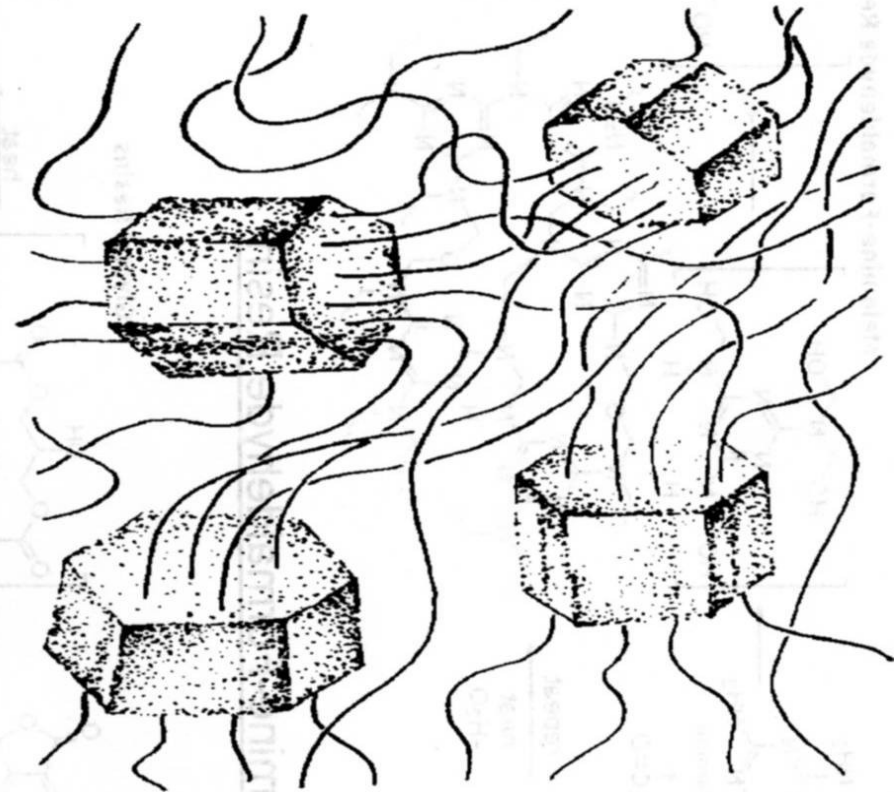
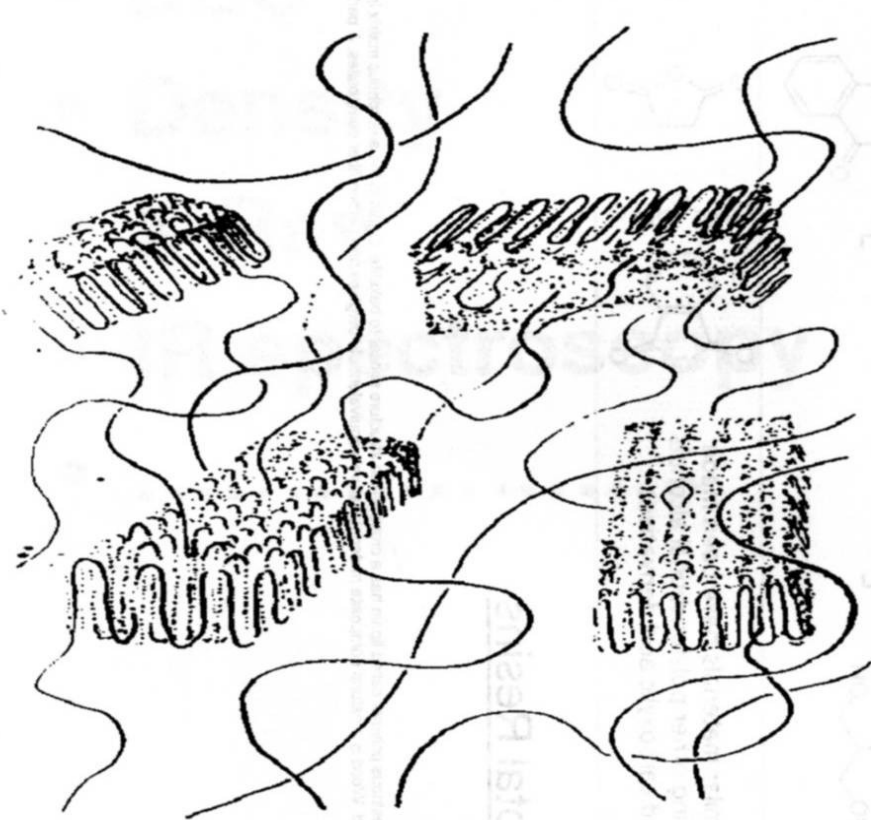


Abb. 1. Strukturhierarchie in isotaktischem Polypropylen

STRUKTURA Polymerů 9/2/4

Example II– crystalline, noncrystalline
and amorphous regions =
Semicrystalline material



STRUKTURA Polymerů 9/2/5

Tzv. obrázky námrazy na vánočních oknech = SFÉROLITY V PLOŠE organické sloučeniny (ne polymeru)

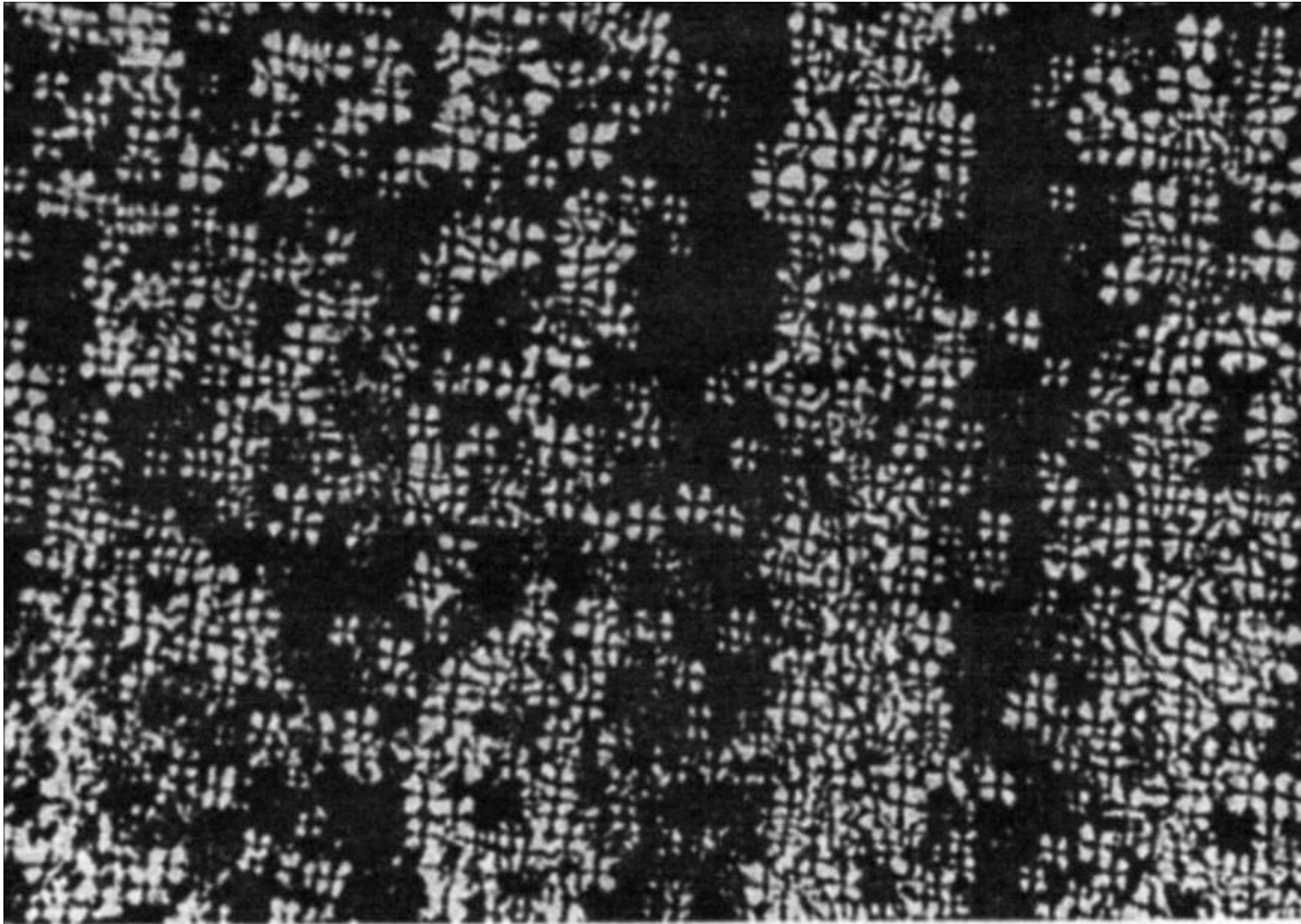


**Zárodek krystalu >
jádro krystalu > z
něho vybíhají
LAMELY >
SFÉROLIT**

SFÉROLIT :

- **krystalizace v objemu > ZHRUBA kulovitý útvar**
- **krystalizace v ploše > ZHRUBA kruhovitý útvar**

STRUKTURA Polymerů 9/2/6



24. 2

Obr. 17. Sférolity v granuli PE (100krát zvětšeno)

Vstříkované těleso ze SEMIKRYSTALICKÉHO POLYMERU

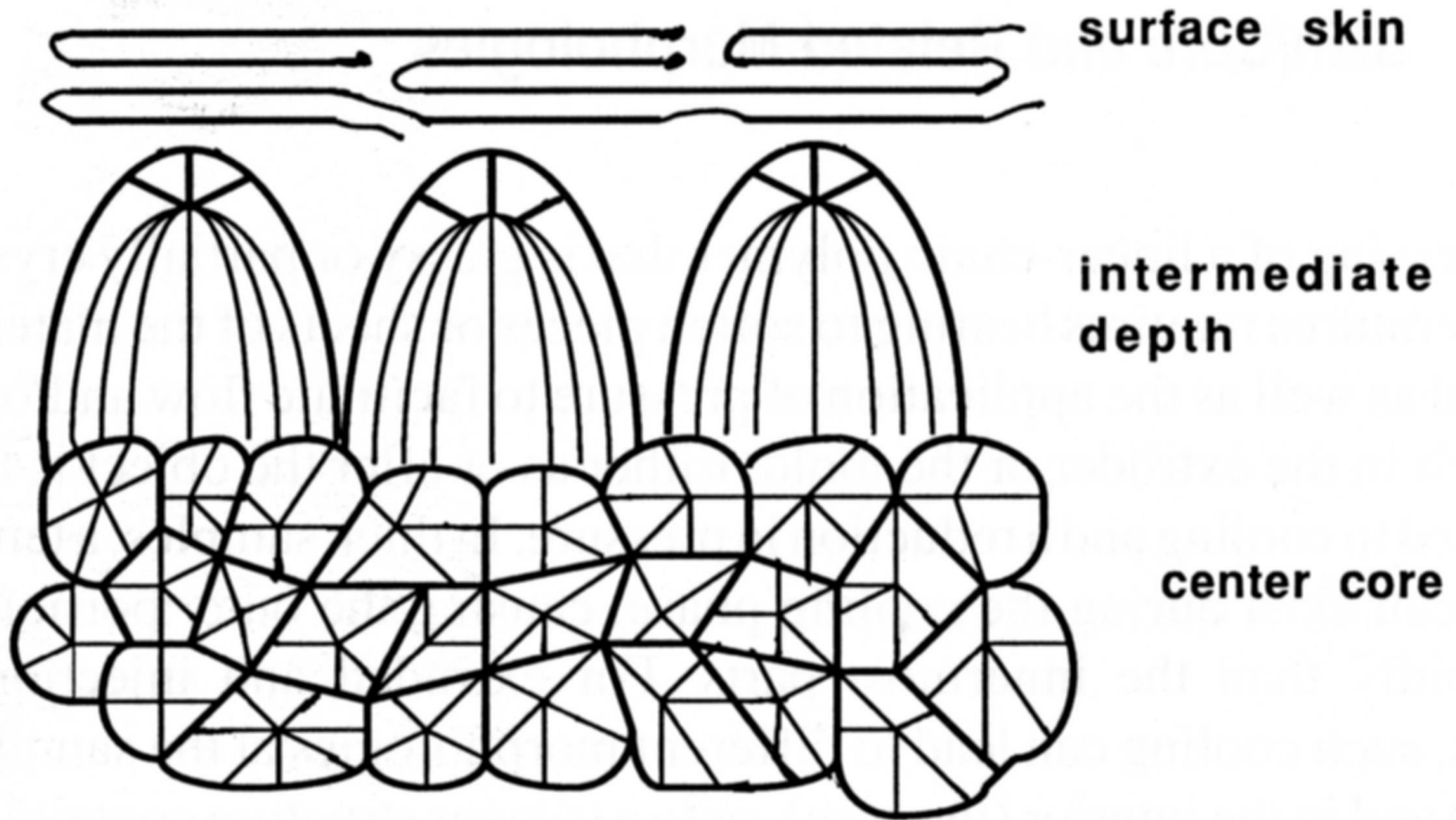


Figure 6.1 Skin/core/intermediate morphology from injection molding.

STRUKTURA Polymerů 9/3A

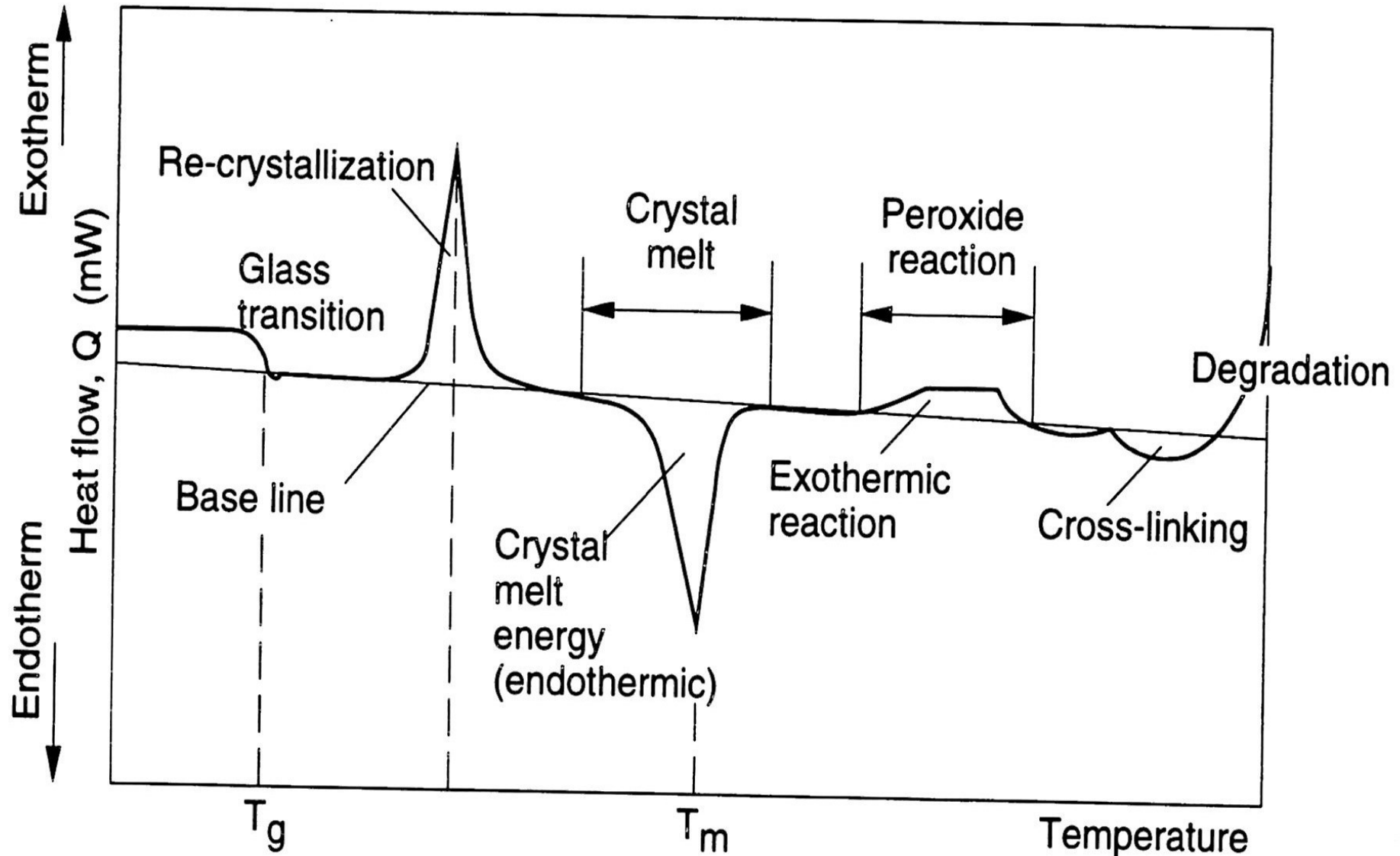
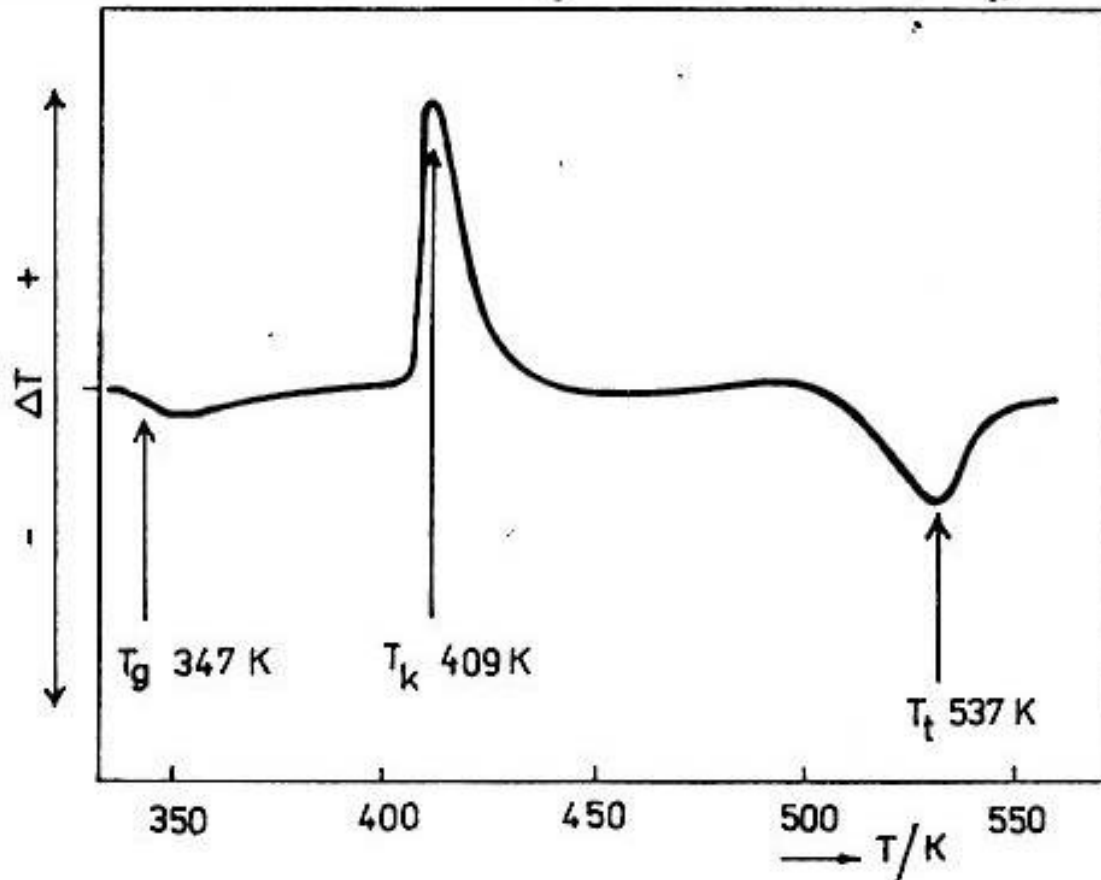


Figure 3.24 Typical DSC heat flow for a semi-crystalline polymer.

STRUKTURA Polymerů 9/3B



$$T_g = 347 - 273,15 = 73,85\text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_k = 409 - 273,15 = 135,85\text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_t = 537 - 273,15 = 263,85\text{ }^\circ\text{C}$$

Obr. 55. Křivka DTA dlouženého polyethylentereftalátového vlákna (T_g – teplota zesklnění, T_k – teplota krystalizace, T_t – teplota tání)

Co to jsou T_g a T_m (někdy v češtině označováno T_{sk} a T_t)

- T_g – teplota, kdy se mění fyzikální vlastnosti plastu
- T_m – teplota tání KRYSTALICKÉHO PODÍLU polymeru

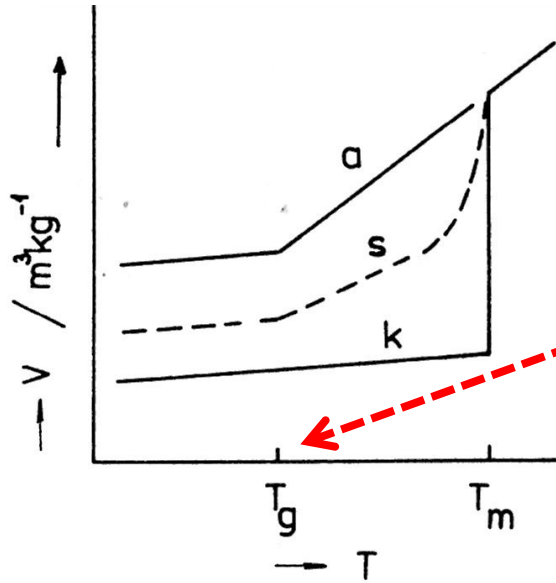
UKÁZAT T_g na příkladech:

- **PET, PVC, PP homo** v laboratoři

UKÁZAT T_m na příkladech:

- **PET, PP homo** v laboratoři

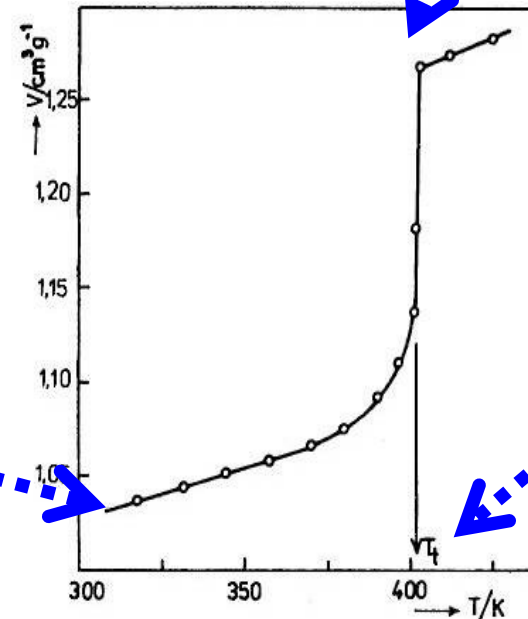
STRUKTURA Polymerů



T_g a T_m

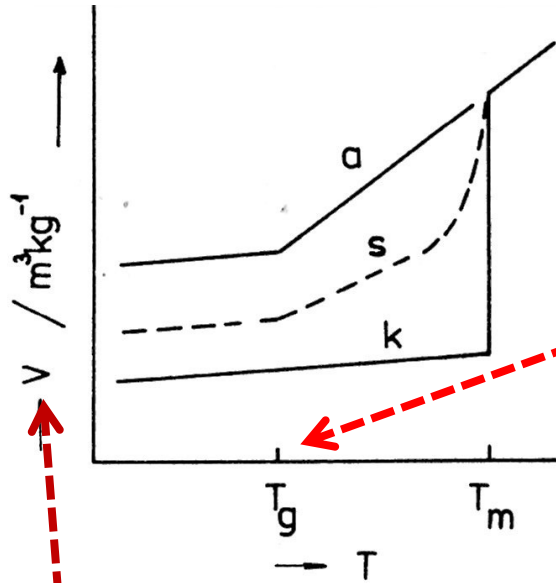
**T = ABSOLUTNÍ
TEPLOTA,
jednotka K**

KRYSTALICKÁ FÁZE je uspořádanější a proto má NIŽŠÍ SPECIFICKÝ OBJEM = VYŠŠÍ HUSTOTU = nižší V (cm^3/g)



T_t

STRUKTURA Polymerů



**V = měrný
objem v m^3/kg**

T_g a T_m

**T = ABSOLUTNÍ
TEPLOTA, jednotka K**

Schéma teplotní závislosti měrného objemu amorfního (a), semikrystalického (s) a zcela krystalického (hypotetického) (k) polymeru v oblasti T_g a T_m

Tab. 2. Teploty skelného přechodu (T_g), teploty tání (T_m) a teploty tečení (T_f) některých polymerů (r — rozklad) **Normálně vyráběné PVC je AMORFNÍ a proto nemá T_f**

Polymer	$\frac{T_g}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_m}{^\circ\text{C}}$	Polymer	$\frac{T_g}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_f}{^\circ\text{C}}$
IPE	-100	135	PVC	+83	160 (r)
rPE	-40	115	PS	+100	239
PP	-18	176	PMMA	+80	180
PA 6	+5	225	PCTFE	+40	210
PA 66	+50	264	PVAC	+25	r
PETP	+67	267	PVAL	+80	230
PVDC	-18	170			
PAN	+100	317 (r)			
NR	-73	+28			

SYNDIOTAKTICKÝ PS
Normálně vyráběný
PS je AMORFNÍ a
proto nemá T_f

STRUKTURA Polymerů

Tabulka 15

Teploty tání vláknотvorných polymerů

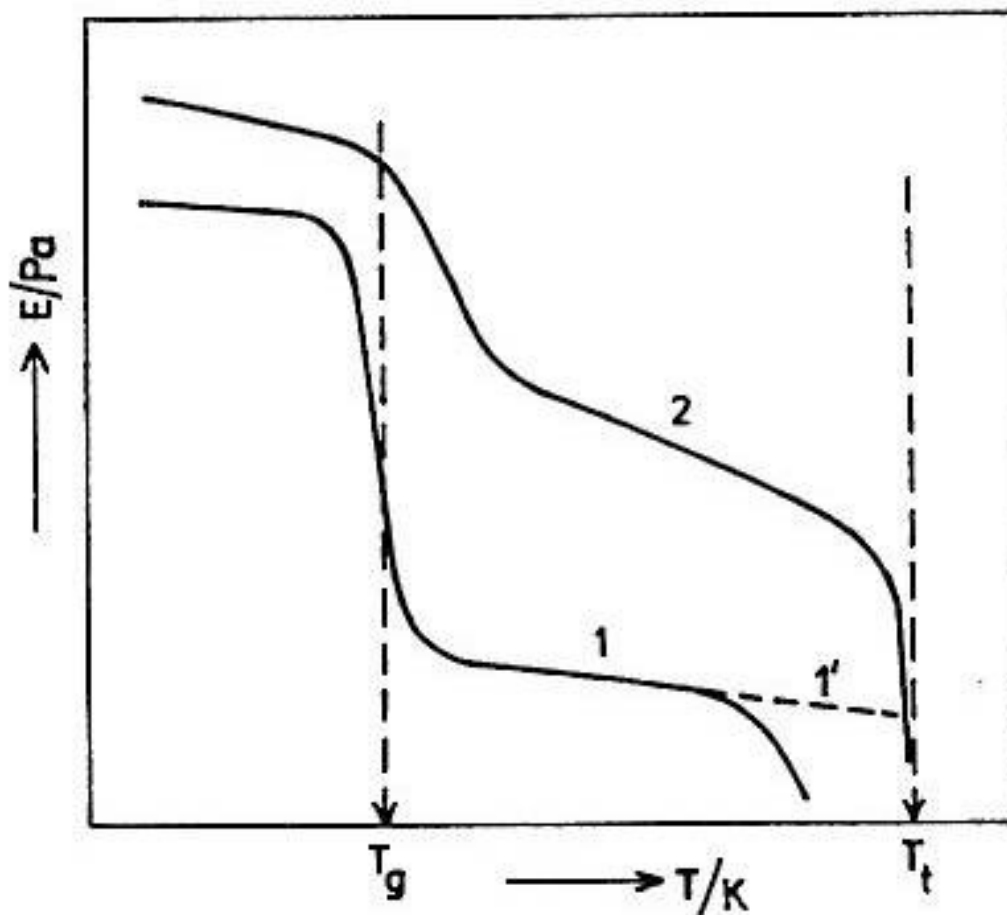
Zase ty textilácké zkratky!

Polymer	Teplota tání °C
polykapronamid (PAD-6)	215 až 225
polyhexamethylenadipamid (PAD-6.6)	255 až 270
polyethyltereftalát (PET)	265 až 270
polypropylen izotaktický (POP)	165 až 174

Stanovení teploty tání

- bodotávek (mikroskop) > PA6 v laborkách
- DSC (diferenciální dynamická kalorimetrie)

STRUKTURA Polymerů 9/6

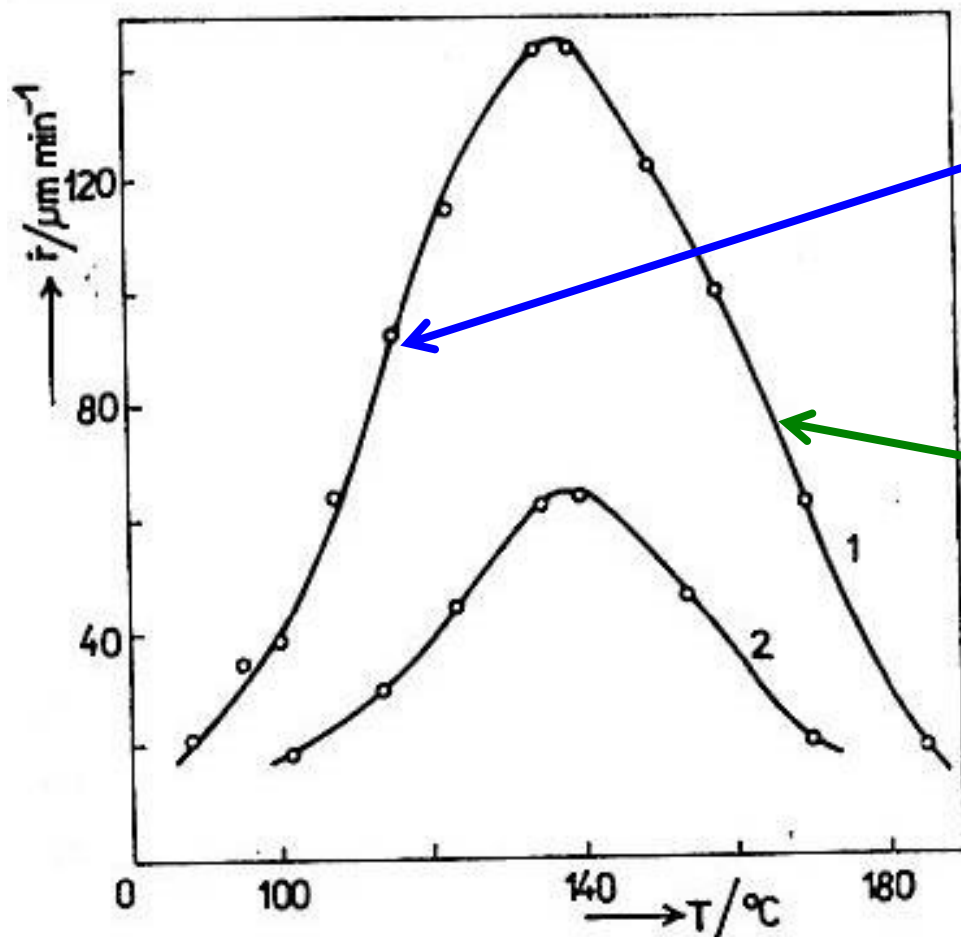


Průběh křivky 2
závisí na
KRYSTALINITĚ

Obr. 59. Závislost modulu pružnosti
v tahu na teplotě

Křivka 1 – amorfni polymer,
křivka 1' – amorfni zesíťovaný
polymer, křivka 2 – částečně
krystalický polymer

STRUKTURA Polymerů 9/7

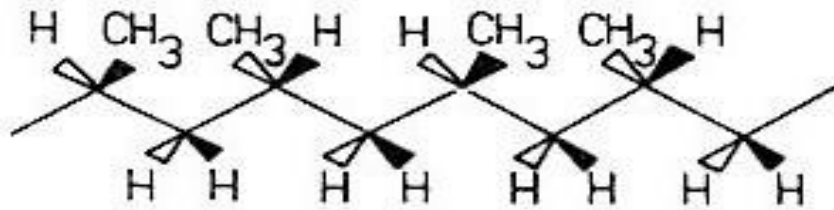


MALÁ POHYBLIVOST
SEGMENTŮ ŘETĚZCE

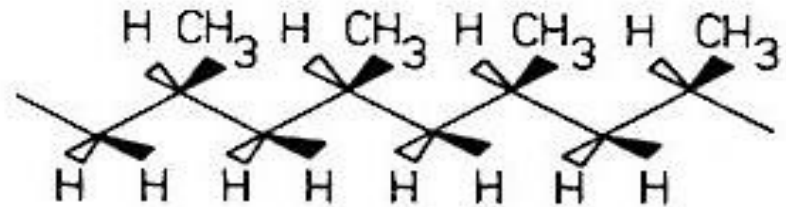
MALÁ RYCHLOST TVORBY
ZÁRODKŮ ZE SEGMENTŮ
ŘETĚZCE

Obr. 57. Změna rychlosti růstu
krystalů polyamidu 6 (\dot{r}) s teplotou
Křivka 1 – $\bar{M}_r \approx 24\,000$,
křivka 2 – $\bar{M}_r \approx 40\,000$

STRUKTURA Polymerů 10

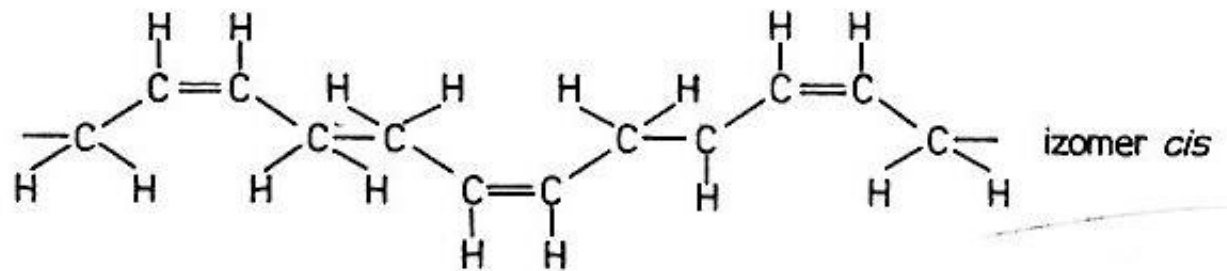
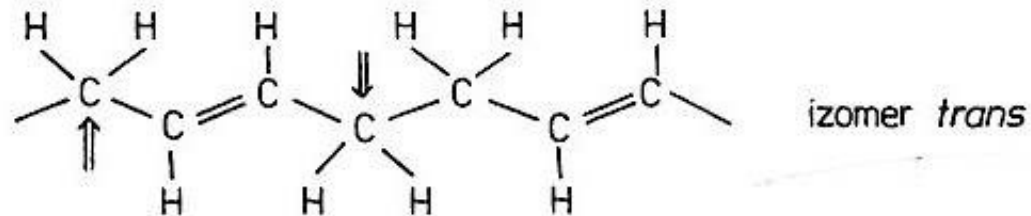


syndiotaktický polypropylen



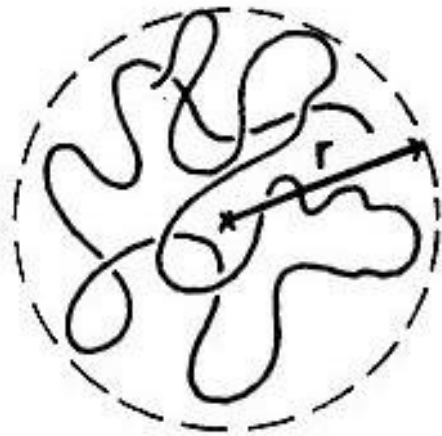
izotaktický polypropylen

Např.
POLYBUTADIEN
POLYIZOPREN
(přírodní
kaučuk)

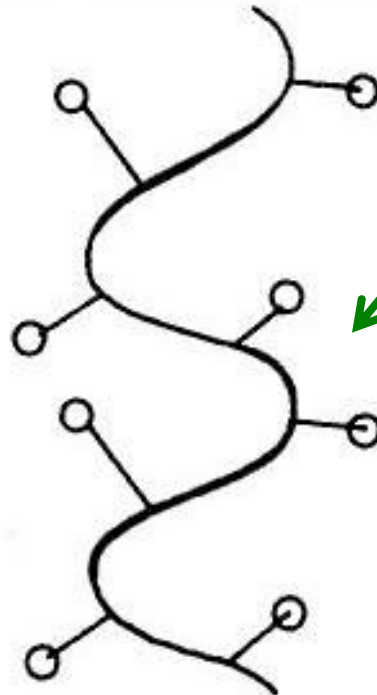


STRUKTURA Polymerů 11

Roztok



a



b

Pevná fáze

Obr. 52. Tvar makromolekul
a – statistické klubko, b – spirála

**r = gyrační
poloměr**

Typický semikrystalický plast - PE

Typ PE	Hustota (g/cm ³)	Obchodní název
LDPE	0,921	Bralen NA 7-25
HDPE	0,962	Liten MB 72
UHMWPE	0,940	GUR 4113 UHMW-PE
LLDPE	0,925	Flexirene MT 40 A





POLYMERY A PLASTY V PRAXI - **BIRD NESTING**

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

The construction kit for the bird nesting boxes supplied by the Dutch company Wilnest is a clever application of Luran S (ASA), a styrene-acrylonitrile copolymer impact modified with acrylic rubber. The double-walled and hence well insulated plastic structure consists almost completely of the lightweight and weather-resistant material.

The copolymer from the PlasticsPlus family of Basf is especially suitable for outdoor applications thanks to the high chemical resistance, impact strength and UV resistance. No woodpecker or squirrel can harm this robust material.

The smooth surface of Luran S also prevents the chicks from leaving the nest too soon and increases their survival prospects. The nesting boxes are injection moulded at AKG Mouldings (Netherlands) and, if required, the box can be converted to a feeding place.



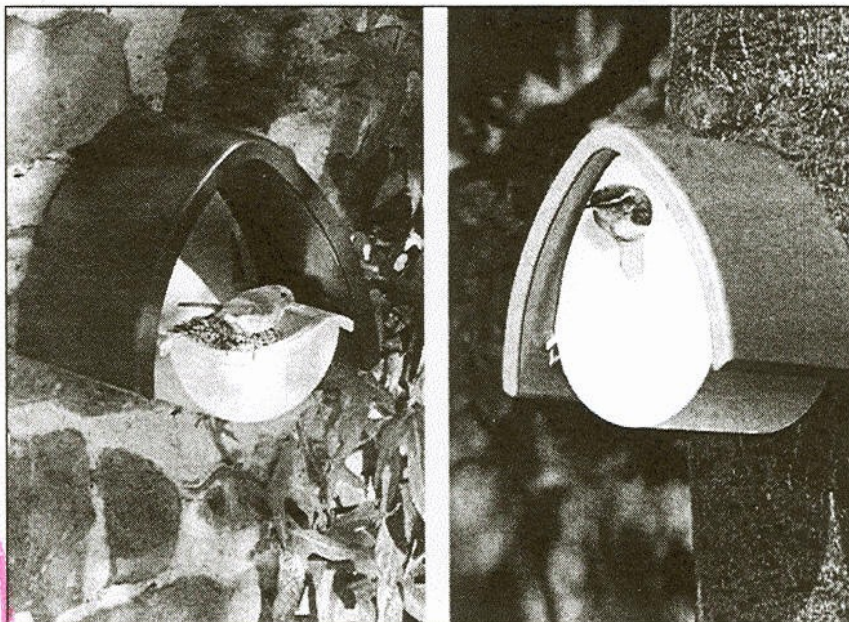
www.basf.com

Slovníček

Squirrel	veverka
Woodpecker	datel
Chicks	ptáčátka
Feeding place	krmítko
nesting	hnízdiště, ptačí budka

Plastové ptačí budky

Nizozemská firma Wilnest použila ASA (kopolymer akrylesteru, styrenu a akrylonitrilu) k výrobě dvoustěnných ptačích budek. Použila k tomu LURAN S od firmy BASF. Zmíněný plast se vyznačuje velmi dobrou odolností vůči povětrnostním vlivům, UV záření a většině chemikálií. Je houževnatý a podle výrobce má oboustranně hladký povrch.



Ptačí budka z kopolymeru ASA

Hladkost vnější strany brání mláďata před většími nepřáteli (veverkami a většími ptáky) a vnitřní hladký povrch znemožňuje mláďatům, aby sama opustila hnízdo, pokud jsou příliš malá.