Materiály a technologie I

Přednáška č. 2 – Vliv struktury na vlastnosti plastů

Upozornění

Místo úvodu..

..malé zamyšlení (plasty vs. klasické materiály a jak na ně nahlížíme?)

Materiály mobilních telefonů

- V současné době spolu soupeří zástupci plastů:
  - V lepším případě polykarbonát – velmi kvalitní plast
- A zástupci konvenčních materiálů:
  - Kov, zejména hliník a sklo
  - dále např. kůže (pouze estetické vlastnosti)
- .. pojďme se na to podívat „z blízka“

Hliník

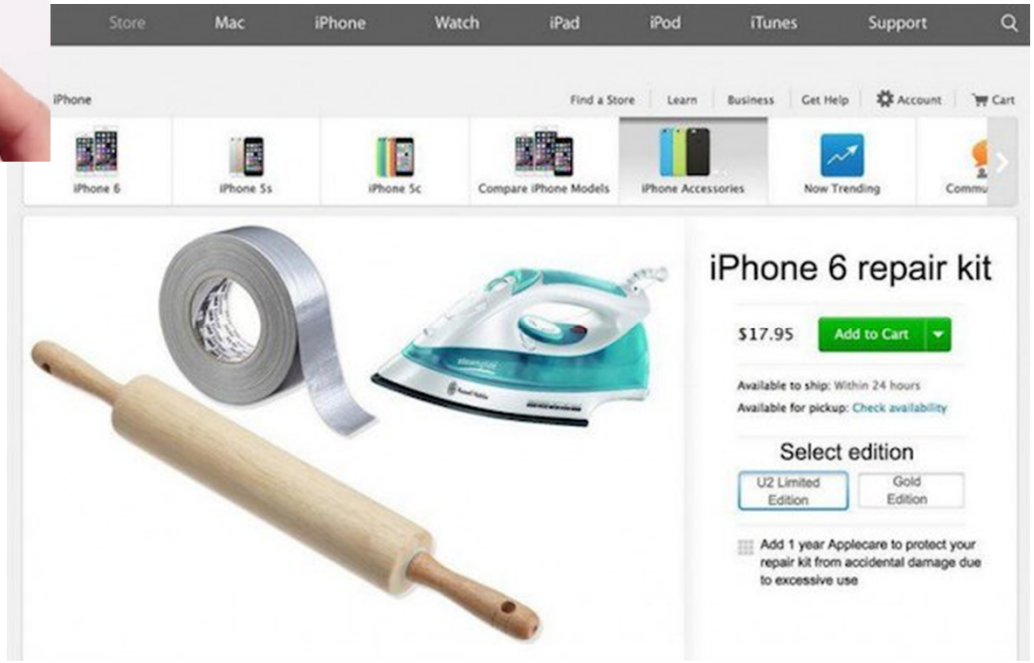


- např. iPhone 5, 5s, 6, 6s, 7
- výhodné vlastnosti:
  - není křehký (při pádu nepraskne)
  - pěkný vzhled
- nevýhodné vlastnosti:
  - měkký a tvárný (může se ohnout)
  - hustota 2700 kg/m^3 (relativně těžký)
  - velmi dobrý tepelný vodič (v zimě studí)
  - kluzký (může vyklouznout z ruky)
  - stíní elektromagnetická pole (stíní anténu, WiFi atd.)
  - relativně vysoká cena

Hliník – jak to dopadá..







- tzv. aféra „bend gate“ – ohýbání iPhonů
- nevzhledné plastové předěly mezi kovovým tělem a plastovými kryty antén

Sklo, sklo a jak to dopadá..



- např. iPhone 5s
- výhodné vlastnosti:
  - průhledné (na těle telefonu ale není potřeba)
  - odolné proti poškrábání
  - pěkný vzhled
- nevýhodné vlastnosti:
  - tvrdý a **velmi křehký (ihned praská)**
  - hustota 2400 – 2800 kg/m^3 (relativně těžké)
  - kluzké (může vyklouznout z ruky)
  - relativně vysoká cena

Polykarbonát





- např. Nokia N9, Lumie, iPhone 5c
- výhodné vlastnosti:
  - není měkký (telefon nelze ohnout)
  - nejen mezi plasty mimořádně dobré mechanické vlastnosti
  - pěkný vzhled
    (ale méně atraktivní, než u hliníku)
  - v zimě nestudí
  - nebrání průchodu signálu
  - hustota 950 – 1510 kg/m^3 (velmi lehký)
  - relativně levný (v porovnání s hliníkem)
- nevýhodné vlastnosti:
  - méně houževnatý než hliník
    (při pádu může teoreticky prasknout, přesto velmi odolný)

Suma summarum

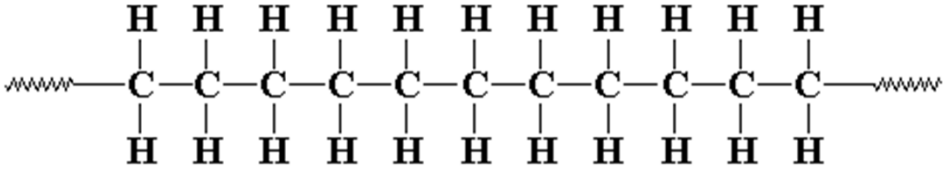
- sklo je pro konstrukční díly (nejen u mobilních telefonů) zcela nevhodný materiál (inženýrská inteligenční deficience)
- užitné vlastnosti hliníku jsou pro aplikace v konstrukčních prvcích mobilních telefonů vesměs nevýhodné
  - hliník je také těžší a dražší
  - jedinou výhodou je de facto estetický vzhled
- polykarbonát je většině ohledů vhodnější materiál
  - je navíc lehčí a levnější
  - de facto jedinou nevýhodou je méně atraktivní vzhled (otázka názoru)
- **přesto většina zákazníků považuje hliníkové modely za více luxusní, kvalitní, ušlechtilé**
- **přetrvávají předsudky vůči plastům a dlouhodobý obdiv k tradičním materiálům**

Upozornění

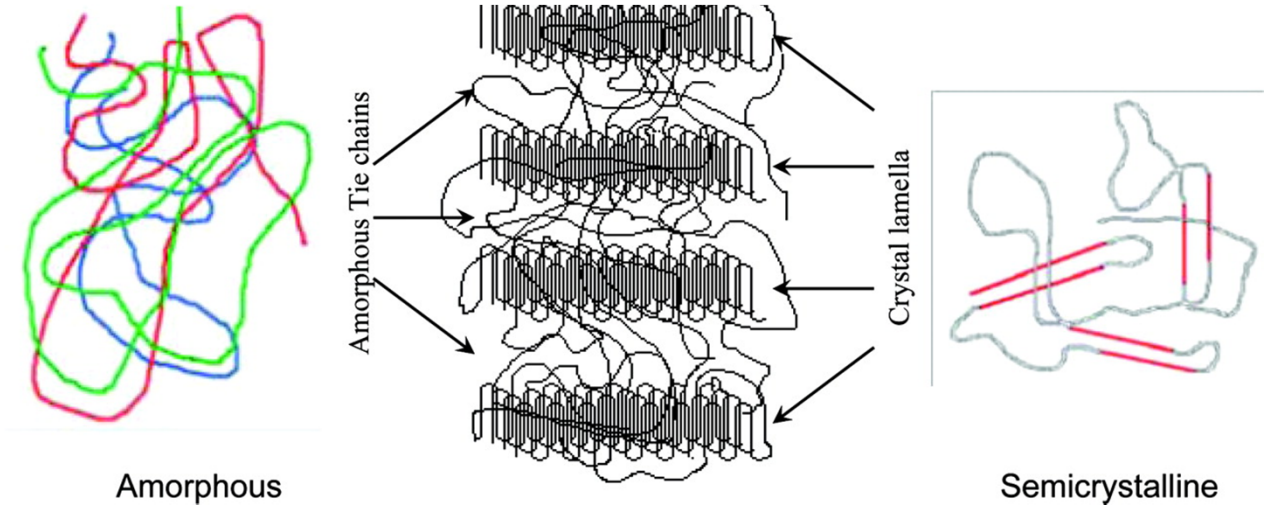
Přednáška č. 2

Struktura plastů

- Posuzujeme jednak:
  - složení (makro)molekuly (**molekulární struktura**)



  - vzájemné působení makromolekul (**nadmolekulární struktura**)

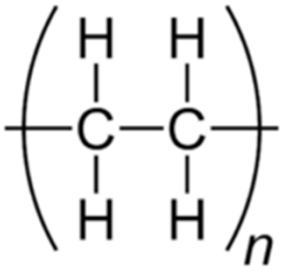


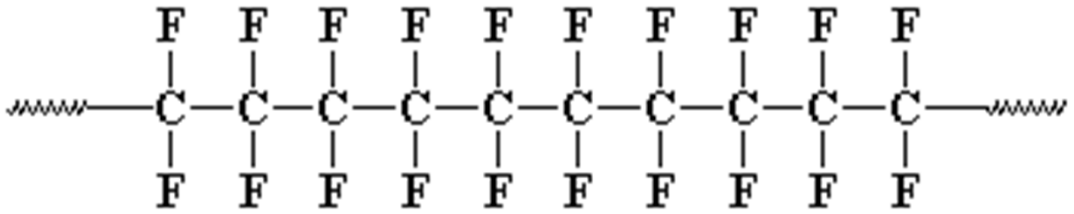
Chemické prvky v polymerních řetězcích

- chemická struktura plastů je založena na **schopnosti uhlíku vázat se** navzájem a vytvářet řetězce (uhlík je čtyřvazný)
- **uhlík je nejčastějším prvkem v páteři řetězce!**
  - zcela ojediněle se v něm objevují další prvky (kyslík, dusík, síra)
- na páteř se váží další prvky, nebo chemické skupiny (fluor, chlor, dusík, metyl $-CH_3$, -OH, -COOH a další)

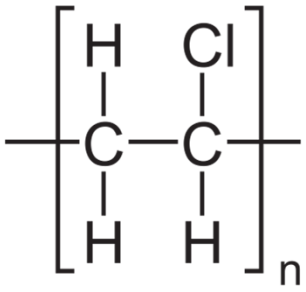
Chemické prvky v polymerních řetězcích - příklady

polyetylen

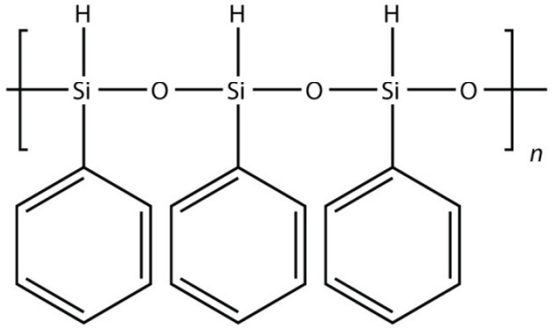




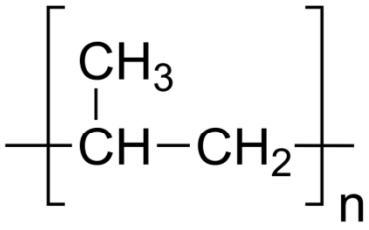
polytetrafluoretylen



polyvinylchlorid



silikon



polypropylen

Dipóly v polymerních řetězcích

- zastoupení chemických prvků je zásadní a určuje většinu vlastností plastů
- chemické složení je důležité také proto, že seskupením některých atomů vzniká **elektrický dipól**
- dipól je v makromolekule trvale přítomen – **polární plasty**
- plasty bez přítomnosti dipólů nazýváme **nepolární**
- to zda, bude seskupení atomů vytvářet elektrický dipól či nikoliv, závisí na **elektronegativitě** přítomných prvků

Dipóly v polymerních řetězcích

Electronegativities of the elements

V·T·E **Periodic table of electronegativity by Pauling scale**

→ **Atomic radius** decreases → **Ionization energy** increases → **Electronegativity increases** →

Group → / ↓ Period	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 2.20																	He
2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
3	Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
4	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.60
6	Cs 0.79	Ba 0.89	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 1.87	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn 2.2
7	Fr 0.7	Ra 0.9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

Dipóly v polymerních řetězcích

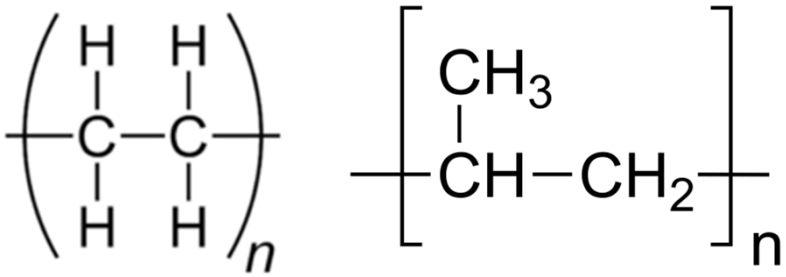
- Rozdíl elektronegativity jednotlivých skupin:
  - **C** (2,55) - **H** (2,2) = 0,35
  - **C** (2,55) – **N** (3,04) = 0,49
  - **C** (2,55) – **Cl** (3,16) = 0,61
  - **N** (3,04) – **H** (2,2) = 0,84
  - **C** (2,55) – **O** (3,44) = 0,89
  - **O** (3,44) – **H** (2,2) = 1,24
  - **C** (2,55) – **F**(3,98) = 1,43



- nejvíce polární jsou především skupiny s kyslíkem a také v kombinaci s F a Cl

Dipóly v polymerních řetězcích

- nejrozšířenější plasty – polyetylen, polypropylen obsahují jen atomy C a H – jsou nepolární
  - malá povrchová energie, nízká smáčivost, obtížné lepení a barvení
  - netečné k působení chemikálií, vnějších vlivů a podobně

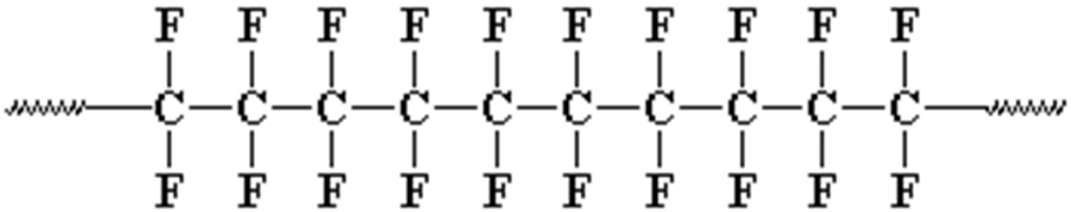




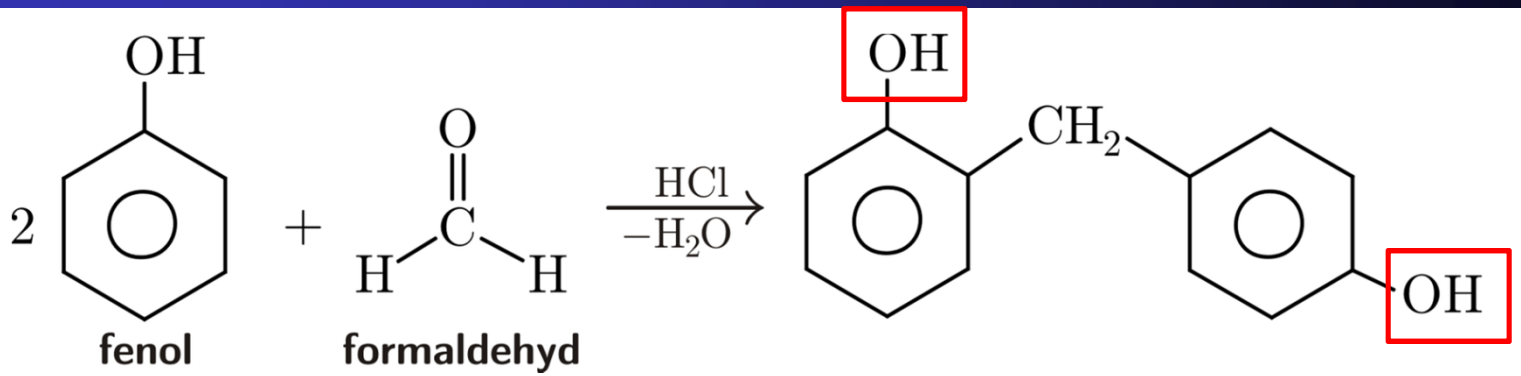
Dipóly v polymerních řetězcích

- výjimku tvoří polytetrafluoretylen, neboli teflon
- jeho řetězec tvoří jen uhlík a fluor
- C a F tvoří silný dipól
- vlivem dokonalého uspořádání v krystalické struktuře se dipóly vzájemně kompenzují
- na venek je teflon silně nepolární, nesmáčivý



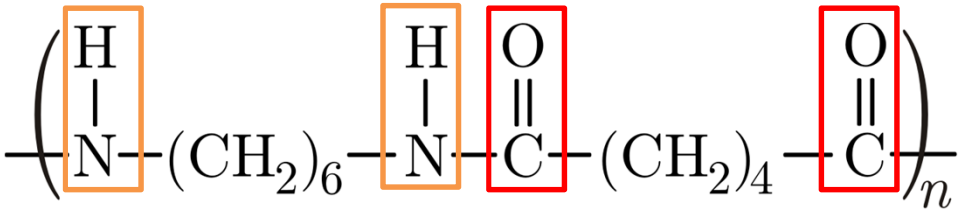


Dipóly v polymerních řetězcích



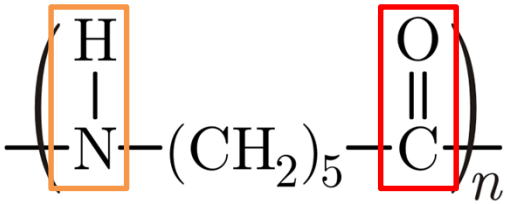
fenol formaldehyd

- polární jsou zejména **polyamidy** a **fenol formaldehydové pryskyřice** (bakelit)



Nylon 66

- smáčivý povrch, náchylnější k působení vnějších vlivů, nižší měrný el. odpor, navlhavost, degradace



Nylon 6

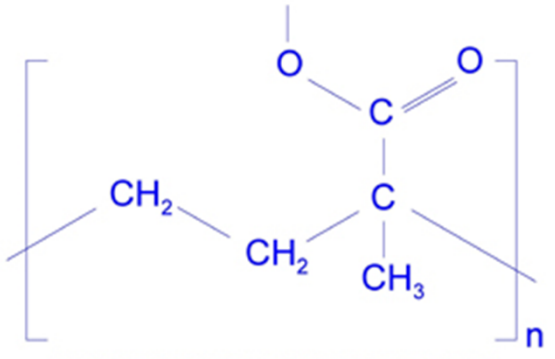
Velikost makromolekul

- značný vliv na vlastnosti a zpracovatelnost plastů má velikost makromolekul
- ta se vyjadřuje:
  - (relativní) molekulovou hmotností

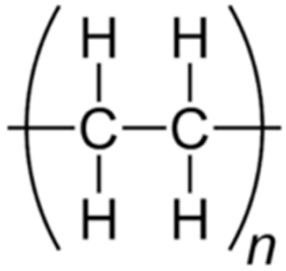
$$M_r = \frac{m_0}{m_u}$$

    - kde m_0 je klidová hmotnost molekuly, m_u atomová hmotnostní konstanta
    - atomová hmotnostní konstanta je $1/12$ klidové hmotnosti atomu uhlíku
  - polymeračním stupněm y
    - udává počet strukturních jednotek v makromolekule

Velikost makromolekul



- PMMA - chemický vzorec $(C_5O_2H_8)_n$
  - rel. at. hm. C = 12; O = 16; H = 1
  - rel. mol. hm. strukturní jednotky = 5*12+2*16+8*1 = 100
- PE – chemický vzorec $(C_2H_4)_n$
  - rel. mol. hm. strukturní jednotky = 2*12+4*1 = 28



Plast	Relativní mol. hm. strukturní jednotky	Polymerační stupeň	Relativní mol. hm. celé makromolekuly
PMMA	100	100	**10000**
PE	28	100	**2800**
PE	28	357	**10000**

Velikost makromolekul

- mají-li plasty pro technickou praxi splňovat vhodné vlastnosti udává se, že musí být:
  - molekulová hmotnost vyšší než 10000
  - polymerační stupeň vyšší než zhruba 50 až 400
    - v závislosti na velikosti strukturní jednotky
    - plasty vzniklé polymerací musí mít vyšší polymerační stupeň <1000
    - plasty vzniklé polykondenzací a polyadicí polymerační stupeň <100
- **platí jen pro termoplasty!**

Velikost makromolekul

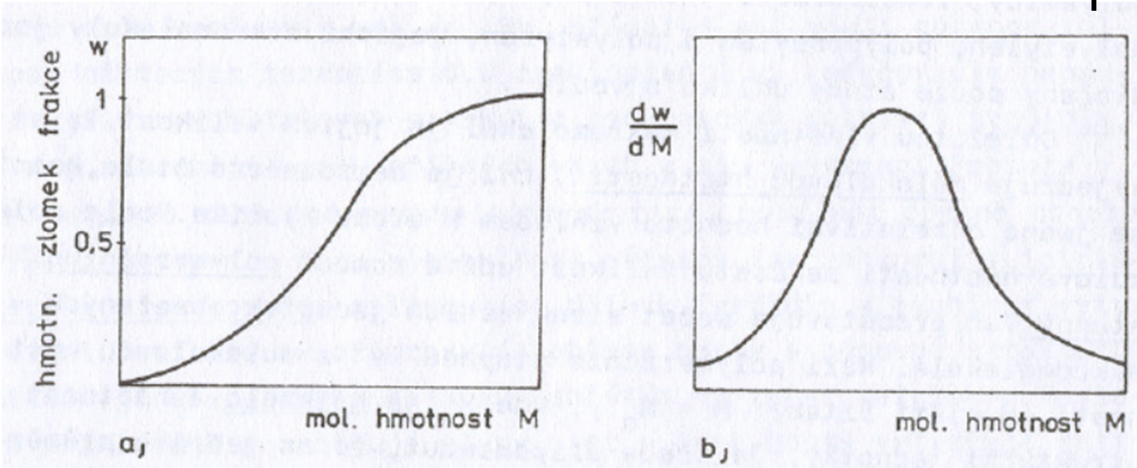
- mezi velikostí makromolekul a mechanickými vlastnostmi je úzká spojitost
- čím je molekulová hmotnost větší, tím jsou mechanické vlastnosti lepší
- bylo by proto účelné vyrábět polymery s co nejdelšími makromolekulami
  - v praxi je ovšem překážkou obtížná zpracovatelnost takových plastů
  - v praxi se volí kompromis mezi mechanickými vlastnostmi a dobrou zpracovatelností

Velikost makromolekul – distribuce molekulových hmotností

- průmyslově vyráběné termoplasty vždy obsahují makromolekuly různých molekulových hmotností, od krátkých po velmi dlouhé
  - při polymeraci se uplatňují zákony pravděpodobnosti a každá makromolekula má pak odlišnou délku
- tomuto jevu se říká odborně **polydisperzita**
- polydisperzita se vyjadřuje pomocí hmotnostních distribučních křivek

Velikost makromolekul – distribuce molekulových hmotností

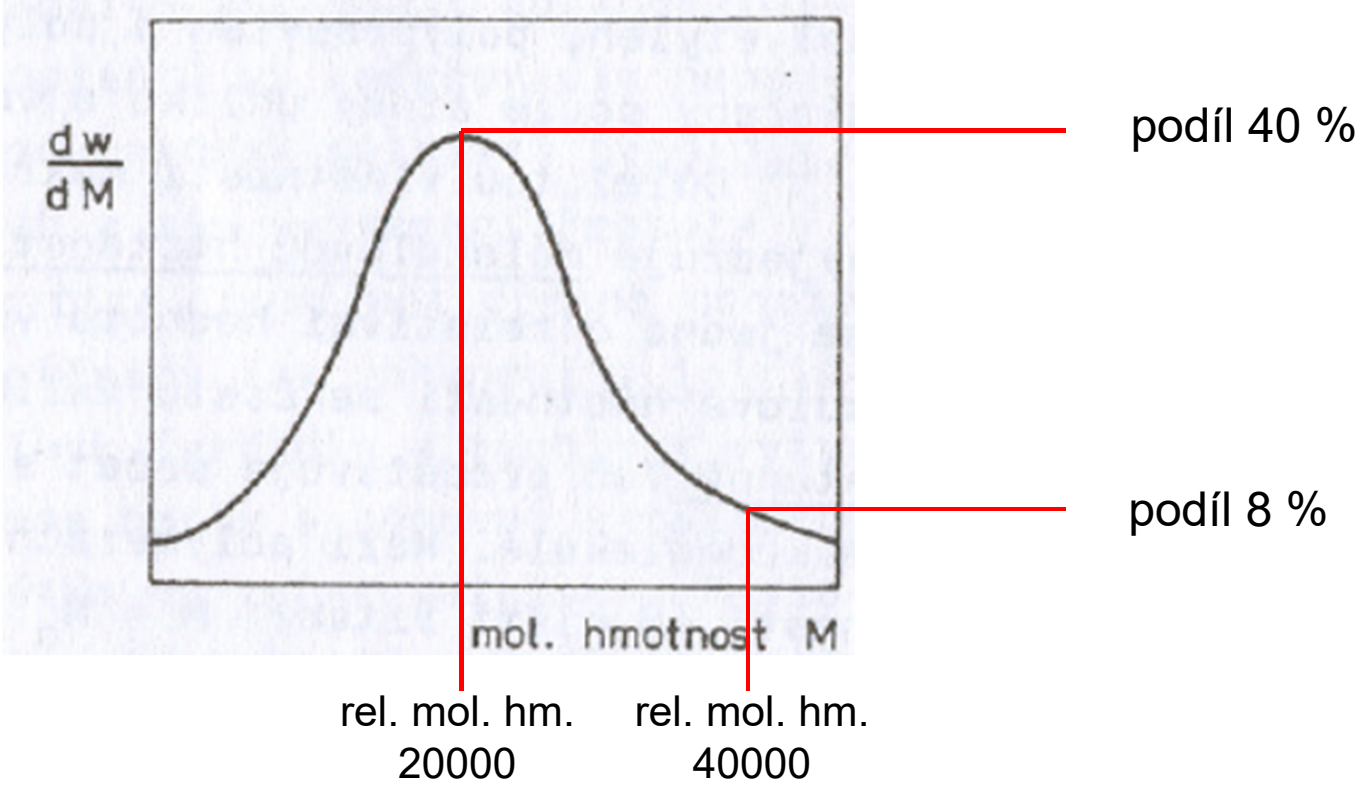
- distribuční křivky se získávají vynesením závislosti hodnot **hmotnostních zlomků** w_i polymerních frakcí a hodnot **molekulové hmotnosti** příslušné frakce
  - frakci představují všechny makromolekuly dané délky (polymeračního stupně a také molekulové hmotnosti)
  - hmotnostní zlomek zjednodušeně vyjadřuje podíl mol. hmotnosti dané frakce na mol. hmotnosti celého polymeru



Obr. 1 Integrální (a) a diferenciální (b) hmotnostní distribuční křivka

Diferenciální distribuční křivka

- diferenciální distribuční křivka může mít různý tvar
- čím je užší, tím menší rozptyl vykazují hodnoty mol. hmotností jednotlivých makromolekul a polymer je z hlediska velikosti makromolekul homogennější



Tvar makromolekul

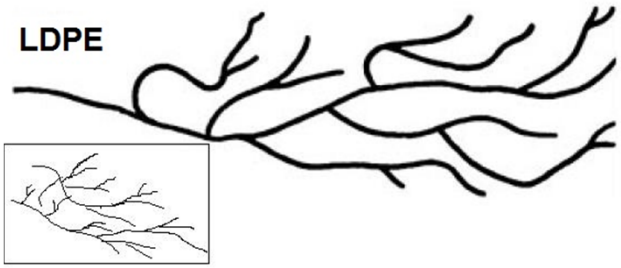
- důležitý je také tvar makromolekul
- rozlišujeme makromolekuly:
  - **lineární**
    - **pouze termoplasty!**
    - z termodynamických důvodů mají ovšem tvar **zkroucených klubíček** (random coil) s maximální entropií
    - páteř řetězce není také přímková – atomy uhlíku vytvářejí cik cak strukturu a úhel, který svírají 3 po sobě jdoucí atomy uhlíku je 109,5°
    - lineární plasty jsou obvykle dobře **rozpustné, tavitelné, v tuhém stavu houževnaté**, ve formě taveniny dobře zpracovatelné
    - pakliže nejsou na páteř řetězce napojeny dlouhé boční řetězce, také **dobře krystalizují**

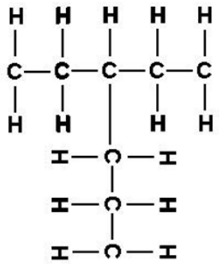




Tvar makromolekul

- rozlišujeme makromolekuly:
  - **rozvětvené** – vznikají, jsou-li na základní řetězec napojeny boční řetězce vytvořené malým počtem atomů
    - **pouze termoplasty!**
    - vliv bočních řetězců závisí nejen na velikosti bočních řetězců, ale i na jejich množství
    - boční řetězce totiž oddalují sousední makromolekuly
      - to má za následek snižující se mezimolekulární síly
    - s jejich zvyšujícím se počtem:
      - se snižuje hustota polymeru
      - se snižuje rozpustnost
      - se snižuje propustnost pro plyny
      - je materiál ohebnější a měkčí
      - se snižuje ochota ke krystalizaci

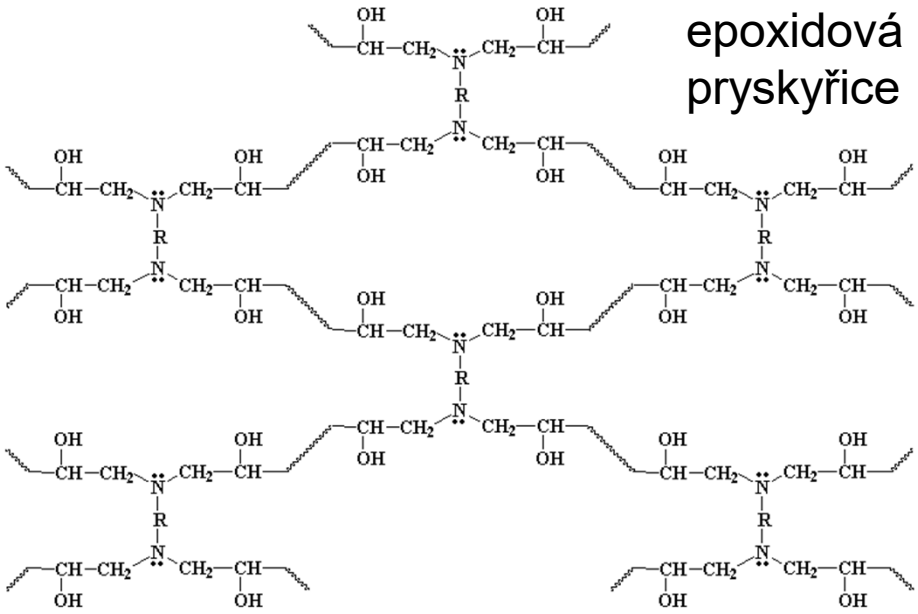




Tvar makromolekul

- rozlišujeme makromolekuly:
  - **zesíťované** – příčné vazby propojují vzájemně jednotlivé makromolekuly v jednu ohromnou makromolekuly
    - vlastnosti závisí na hustotě trojrozměrné sítě
    - při vysoké hustotě sítě je hmota tvrdá, má vysoký modul pružnosti, dobře snáší vysoké teploty, odolnost vůči rázovému namáhání nízká
    - **pouze u reaktoplastů!**





epoxidová pryskyřice

Síly mezi makromolekulami

- rozlišujeme síly, které působí:
  - v rámci jedné makromolekuly – síly **intramolekulární**
    - spojují jednotlivé atomy
    - převažující je kovalentní vazba
  - mezi jednotlivými makromolekulami – síly **intermolekulární**
    - sekundární vazby
    - ovlivňují vzájemnou soudržnost materiálu
    - ovlivňují mechanické vlastnosti
    - mezimolekulová koheze ovšem rychle klesá se vzdáleností

Mezimolekulová koheze – intermolekulární síly

- podle stoupající tzv. hustoty kohezní energie mezi makromolekulami rozlišujeme:
  - nepolární (PE, PP)
  - polarizovatelné (PS)
  - polární (obsahující fluor, chlor, skupiny esterové..)
  - vysoce polární (obsahující skupiny amidové, aminové, OH)

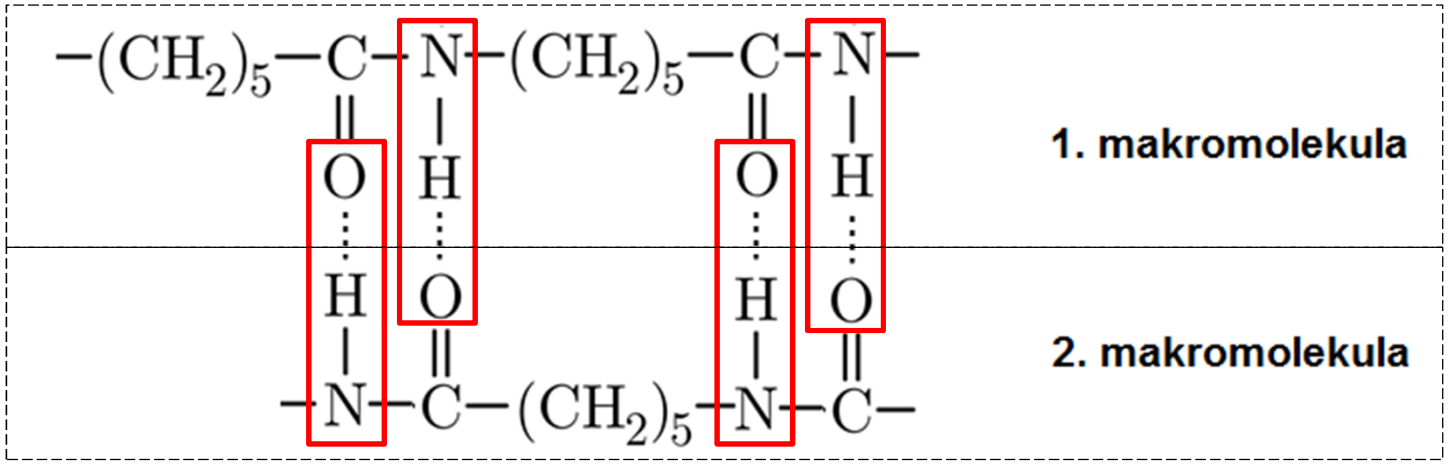


Intermolekulární síly - druhy

- **dipólové síly** – přítomnost trvalých elektrických dipólů v makromolekulách – vznik přitažlivých sil
- **indukované síly** – vznikají u molekul s trvalými dipóly účinkem na molekuly bez dipólu, u nichž se indukuje dipól; tato síla je slabší než u trvalých dipólů
- **disperzní síly** – charakteristické pro nepolární látky, principem je opět dipólový moment způsobený pohybem elektronů v obalu, nejslabší

Intermolekulární síly – vodíkový můstek

- **vodíkový můstek**
  - zvláštní případ mezimolekulové síly na pomezí chemické vazby
  - velmi silná vazba, silnější než předchozí uvedené druhy
  - principem je **vazba atomu vodíku na současně dva silně elektronegativní atomy**, přičemž každý přísluší jiné makromolekule
  - velký význam například u polyamidů, kde zapříčiňuje vysokou pevnost, vysoké teploty tání



Nadmolekulární struktura

- lineární a lineární rozvětvené makromolekuly mohou vytvářet **více či méně uspořádanou strukturu**
- stavy, které mohou nastat:
  - **amorfní** polymery – postrádají jakoukoliv uspořádanost
    - **semikrystalické** – častý případ, 40 – 90 % vykazuje uspořádanost
  - plně **krystalické** polymery – všechny makromolekuly uspořádány do určité struktury, v praxi nenastává

Útvary uspořádané struktury

1. základním morfologickým útvarem je **glubula** – klubíčko o velikosti 10 až 30 nm
   - představují nejnižší stupeň uspořádnosti
   - jsou vytvořeny z chaoticky stočených makromolekul



Útvary uspořádané struktury

2. **globuly** se sice mohou uspořádat do složitějších útvarů, stále si však zachovávají individuální charakter



Útvary uspořádané struktury

3. **svazky** jsou vyšší formou uspořádanosti
   - jedná se poněkud rozvinuté
   - paralelně sdružené
   - vykazují náznaky krystalinity



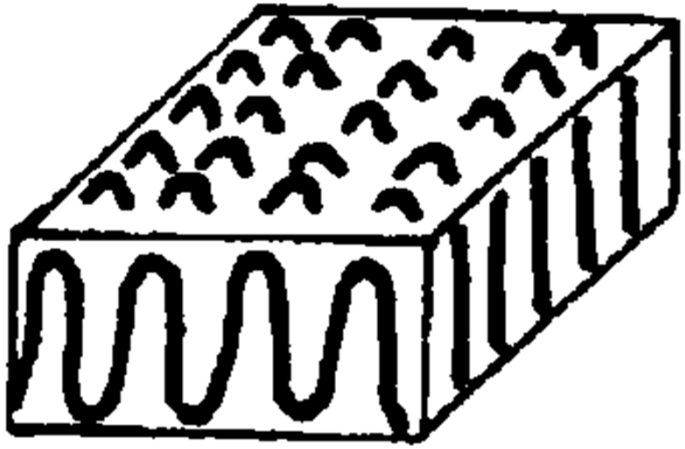
Útvary uspořádané struktury

4. **proužky** jsou stavebním kamenem základního morfologického útvaru u krystalických polymerů
   - jeden proužek odpovídá jedné makromolekule
   - makromolekula je zohýbána střídavě o 180°



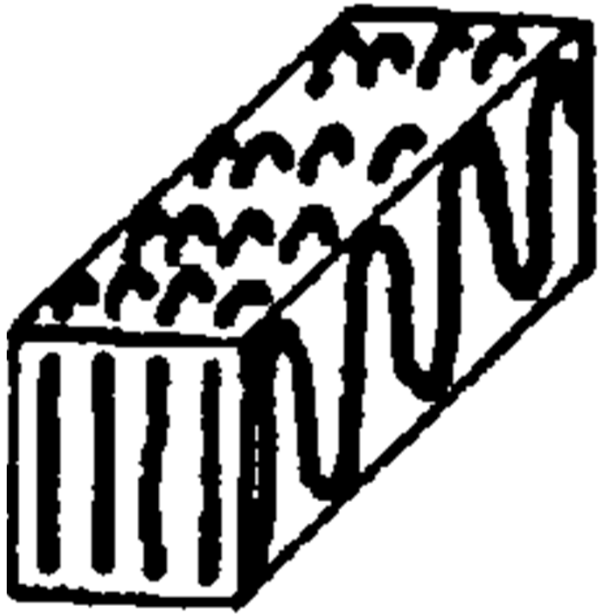
Útvary uspořádané struktury

5. **lamela** je základního morfologickým útvarem u krystalických polymerů
   - skládá se z jednotlivých proužků
   - (jeden proužek = jedna makromolekula)



Útvary uspořádané struktury

6. **fibrila** vzniká obdobným způsobem jako lamela, ovšem za spolupůsobení mechanického napětí
   - sknapříklad při vytlačování
   - (jeden proužek = jedna makromolekula)



Útvary uspořádané struktury

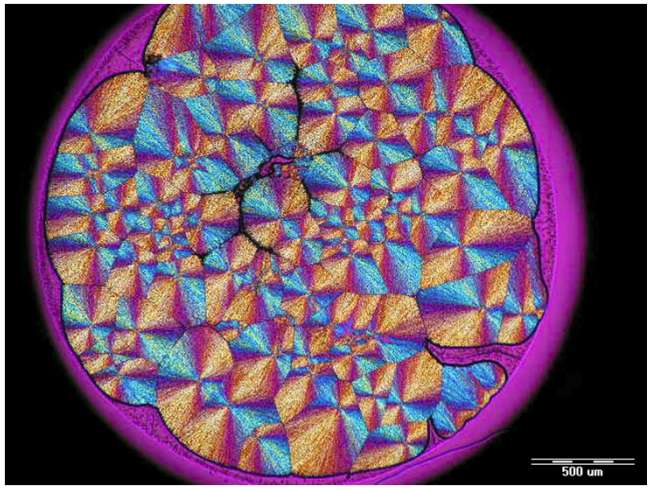


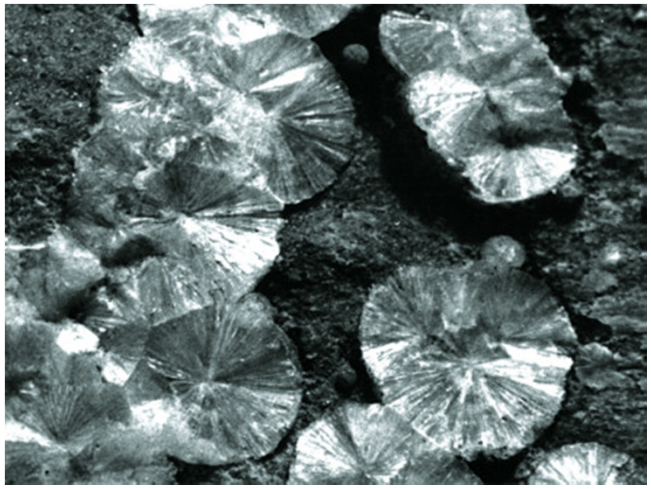
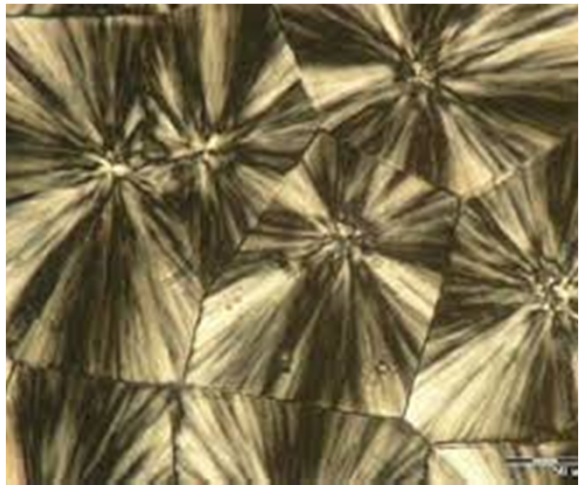
a/ b/ c/ d/ e/ f/

Obr. 3 Základní tvary nadmolekulární struktury plastů
a - globula, b- pravidel.uspořádané globuly, c- svazky,
d - proužek, e - lamela, f - fibrila

Útvary uspořádané struktury

- krystalizace může probíhat také tak, že se vzniklé lamely deformují do spirály
- radiálním skládáním lamel vzniká složitější krystalová struktura zvaná **sférolit**
  - v ideálním případě mají kulový tvar
  - dosahují velikosti viditelné okem, u polypropylenu až 2 mm
  - lze je pozorovat v polarizovaném světle u tenkých fólií



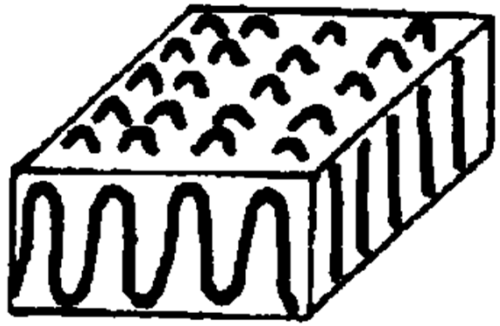



Lamelární teorie

- vysvětluje krystalizaci polymerů
- polymer je podle ní složen pouze z krystalické fáze
  - krystalická fáze však není dokonalá a má jisté poruchy
  - poruchy ve struktuře vznikají z různých příčin
    - nezaplněním celého prostoru mezi konci makromolekul sousedních proužků
    - nepravidelností v místě ohybu makromolekuly
    - přesazením konců navazujících makromolekul
- krystalizace není dokonalá – semikrystalické plasty

Vlastnosti krystalických oblastí

- Krystalické oblasti se svými vlastnostmi výrazně liší od amorfních
- Krystalické oblasti mají těsnější uspořádání makromolekul, které jsou vázány většími mezimolekulárními silami, což způsobuje:
  - Vyšší hustotu
  - Vyšší pevnost
  - Tuhost a tvrdost
  - Snížení houževnatosti



Vlastnosti amorfních oblastí

- Amorfní oblasti si lze představit jako jakési klouby
- Kolem těchto kloubů se krystality mohou otáčet
  - Amorfní oblasti přispívají ke zvýšení houževnatosti polymeru

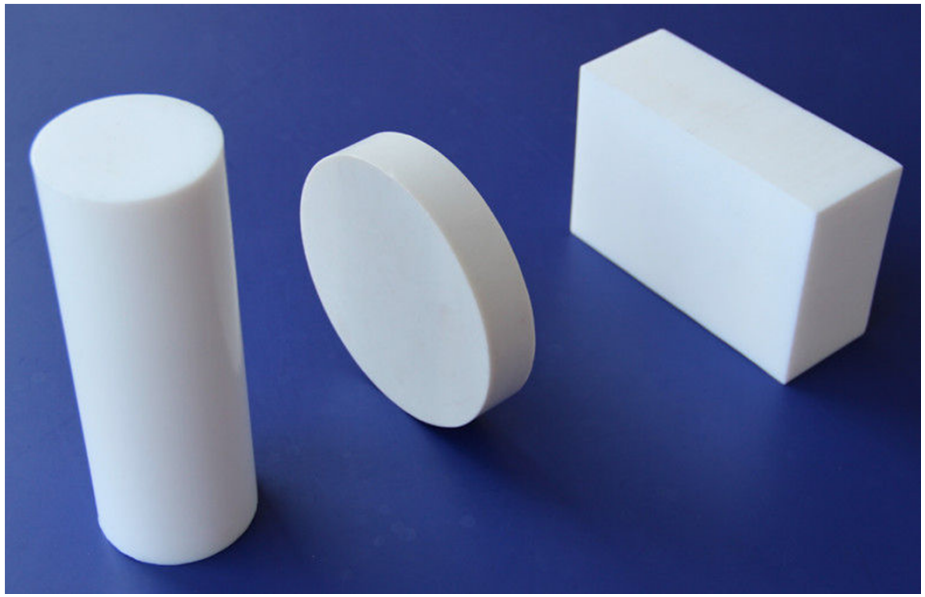


Optické vlastnosti amorfních vs. Krystalických polymerů

- Amorfní polymery jsou obvykle čiré a průhledné
- Semikrystalické polymery se jeví jako mléčně zakalené až bílé
  - Při průchodu světla na rozhraní amorfní a krystalické složky dochází k rozptylu

PMMA





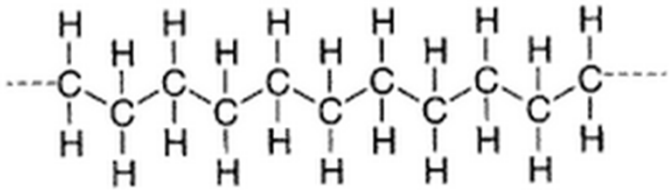
Teflon

Schopnost polymerů krystalizovat

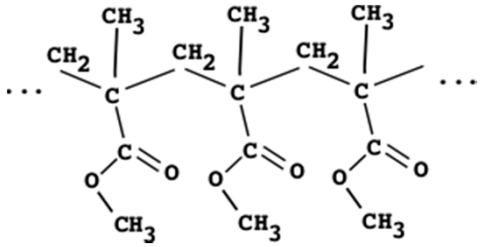
- Schopnost polymerů dosahovat uspořádané struktury se mění ve velmi širokých mezích
- Závisí na:
  - Geometrickém tvaru řetězců
  - Objemu postranních substituentů
  - Počtu rozvětvení
  - Ohebnosti řetězců
  - Polaritě makromolekul
- Schopnost krystalizace závisí na druhu polymeru!
  - Některé krystalizují tak ochotně (prakticky za všech běžných podmínek), že je není možné připravit v amorfním stavu

Schopnost polymerů krystalizovat

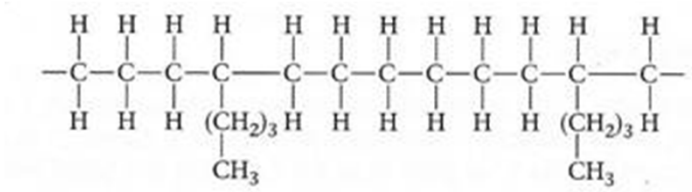
- Obecně vzniká krystalická struktura tím snadněji, čím:
  - Je molekula symetričtější
  - Je řetězec hladší a pravidelnější
  - Čím je krystalografická jednotka jednoho proužku kratší



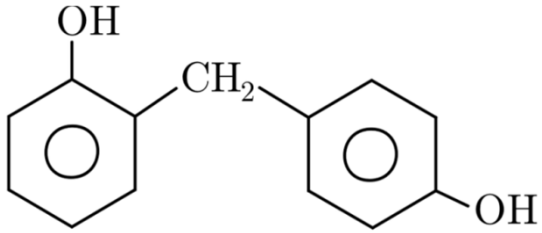
PE, ochotně krystalizuje (90 %), hladký řetězec



PMMA, objemné substituenty, nekrystalizuje vůbec



Rozvětvený PE, rozvětvenost snižuje míru krystalinity (80 %)



Fenol-formaldehydová pryskyřice, velká krystalografická jednotka, nekrystalizuje vůbec

Vlastnosti amorfních plastů

- Amorfní plasty:
  - Jsou křehké
  - Mají vysokou pevnost a vysoký modul pružnosti
  - Jsou dobře rozpustné v organických rozpouštědlech
  - Jsou průhledné
  - Teplota přechodu do skelného stavu je vysoko nad normální teplotou

Vlastnosti semikrystalických plastů

- Semikrystalické plasty:
  - Houževnaté
  - Pevnost a modul pružnosti se zvyšují se stupněm krystalinity
  - V rozpouštědlech se rozpouštějí špatně, nebo jsou nerozpustné
  - Jsou mléčně zakalené, s vysokým obsahem krystalické fáze až bílé

Děkuji za pozornost