

Struktura a vlastnosti polymerů

Literatura

B. Meissner, V. Zilvar, Fyzika polymerů, SNTL/Alfa 1987

<http://www.vscht.cz/pol/> - Publikace – Fyzika polymerů

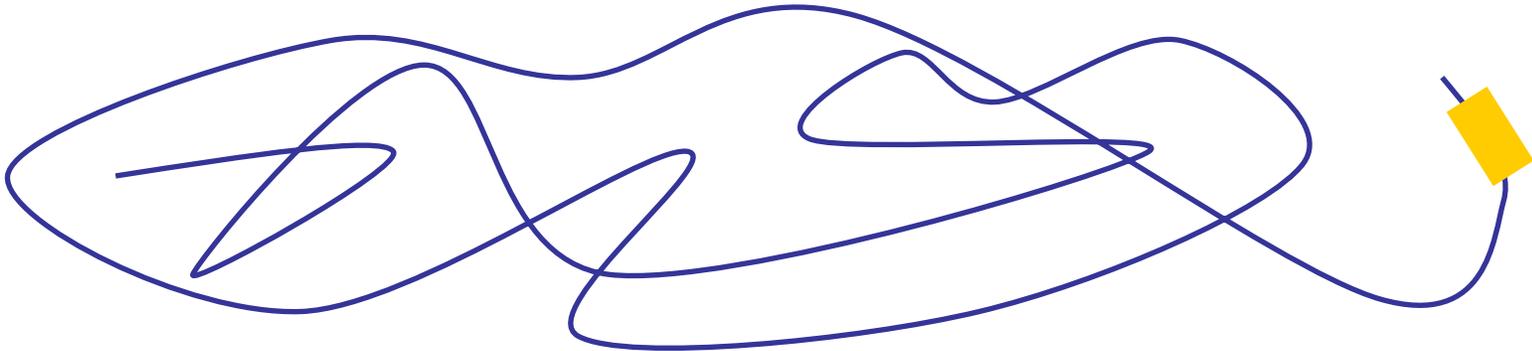
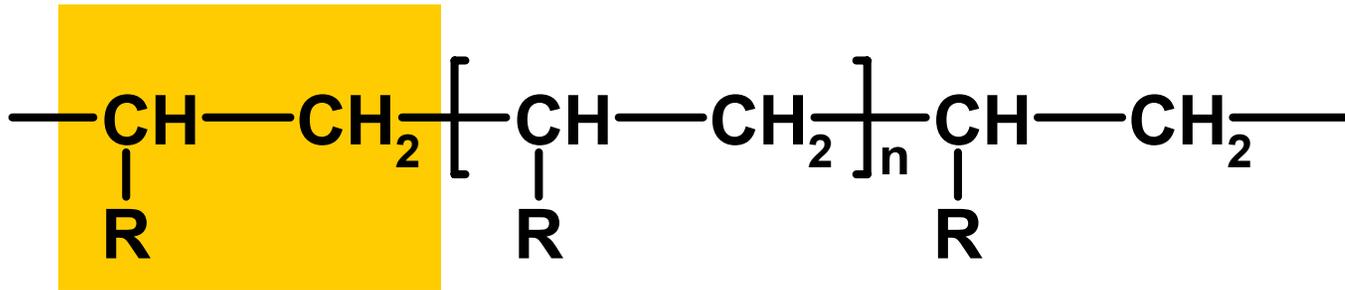
J. Pouchlý, Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav, VSCHT Praha, 1998

S. F. Sun, Physical Chemistry of Macromolecules, John Wiley&Sons, Inc. 1994

L. Mleziva, J Kálal, Základy makromolekulární chemie. SNTL/Alfa, 1986

Polymer

Látka tvořená molekulami (makromolekulami), pro které je charakteristické mnohonásobné opakování jednoho nebo více druhů atomů nebo skupin atomů (konstitučních jednotek) navzájem spojených v tak velkém počtu, že existuje řada vlastností, které se zdatelně nezmění přidáním nebo odebráním jedné nebo několika konstitučních jednotek.



Typy vazeb

kovalentní

nekovalentní

Kovalentní vazby

délka vazeb (nm)

C—C	0,154	C≡N	0,117
C—N C—O	0,14	C—Cl	0,17 až 0,18
C—F	0,136	C—S	0,18
C—H N—H O—H	0,11 až 0,096	S—S	0,2
C=C	0,13	C—Si	0,19
C=N	0,12	Si—O	0,18

disociační energie vazeb (kJ mol⁻¹)

jednoduché vazby	250 až 400
dolní hranice: S—S	250
horní hranice: C—F	400
násobné vazby	400 až 600

valenční úhly

H—C—H C—C—C C—O—C C—N—C	105° až 113°
C—C=C	125°
Si—O—Si	134°

polarita vazeb měřená velikostí dipólu μ

vazba	$\frac{\mu}{\text{C m}} \cdot 10^{30}$	vazba	$\frac{\mu}{\text{C m}} \cdot 10^{30}$	vazba	$\frac{\mu}{\text{C m}} \cdot 10^{30}$
H—C	1,3	H ₂ —N	4,3	C—F	6,3
H—N	3,3	H—S	4,7	C—Cl	7,0
C—S—C	4,0	H—O	5,7	C=O	9,0
C—O—C	4,0	C—OH	5,7	NO ₂	12,0
				C≡N	13,3

Sekundární vazby

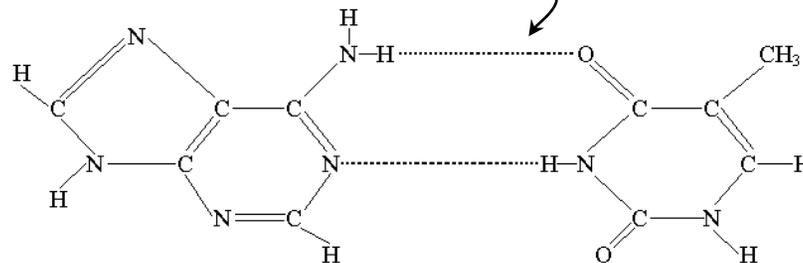
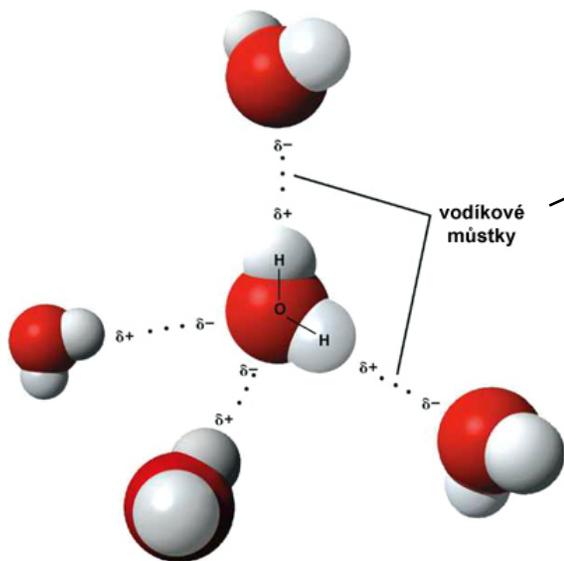
mezimolekulové soudržné (kohezní) síly

nekovalentní (supramolekulární) vazby

- elektrostatické interakce
- induktivní síly
- disperzní síly
- donor-akceptorové interakce
- vodíková vazba

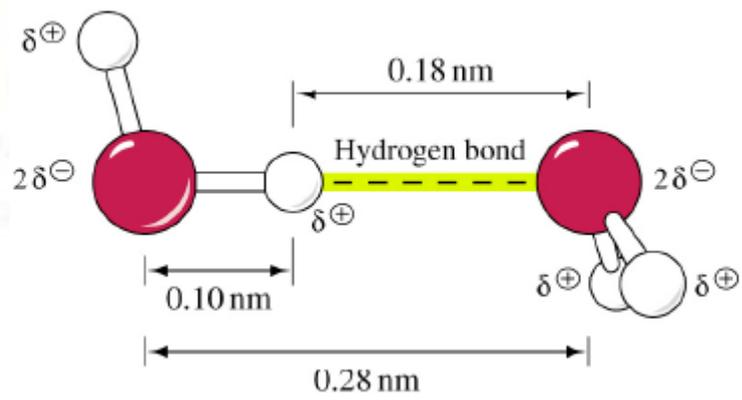
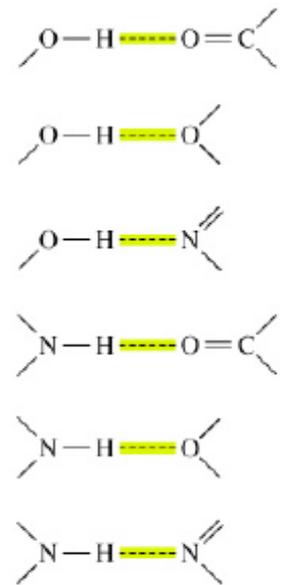
Sekundární vazby – vodíkové můstky

16-40 kJ/mol



ADENIN

THYMIN

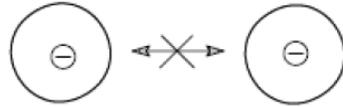


Sekundární vazby - *elektrostatické interakce*

ion-ion interakce

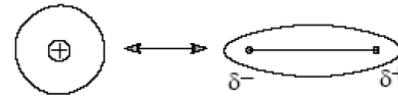


atraktivní síly

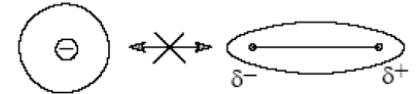


repulzní síly

ion-dipól interakce

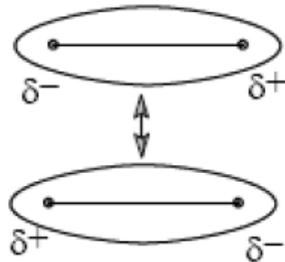
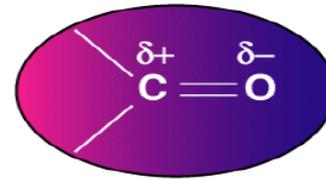
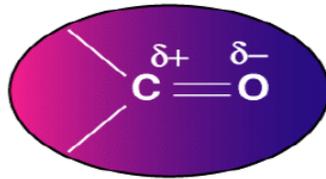
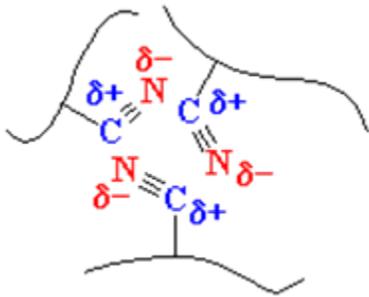


atraktivní síly

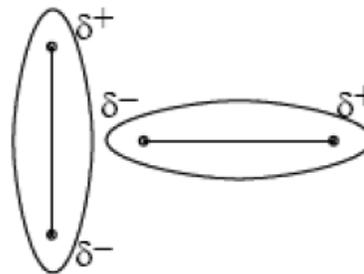


repulzní síly

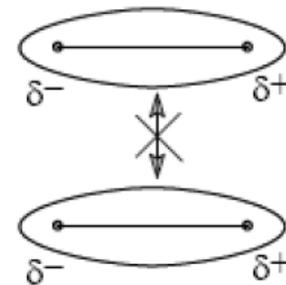
interakce permanentní dipól- permanentní dipól 1,2 -12 kJ/mol



atraktivní síly



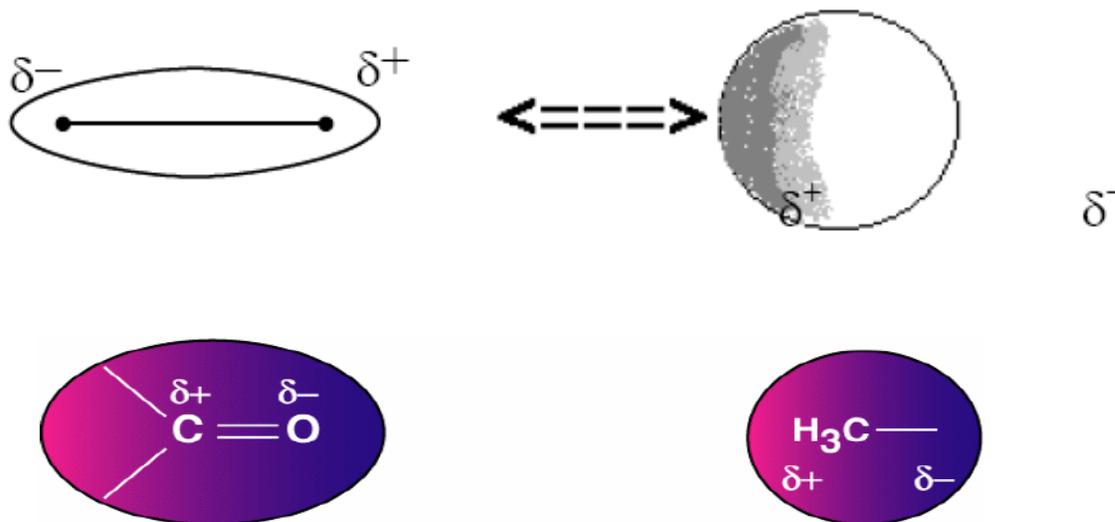
bez interakce



repulzní síly

Sekundární vazby - *induktivní síly*

Debyeovy síly

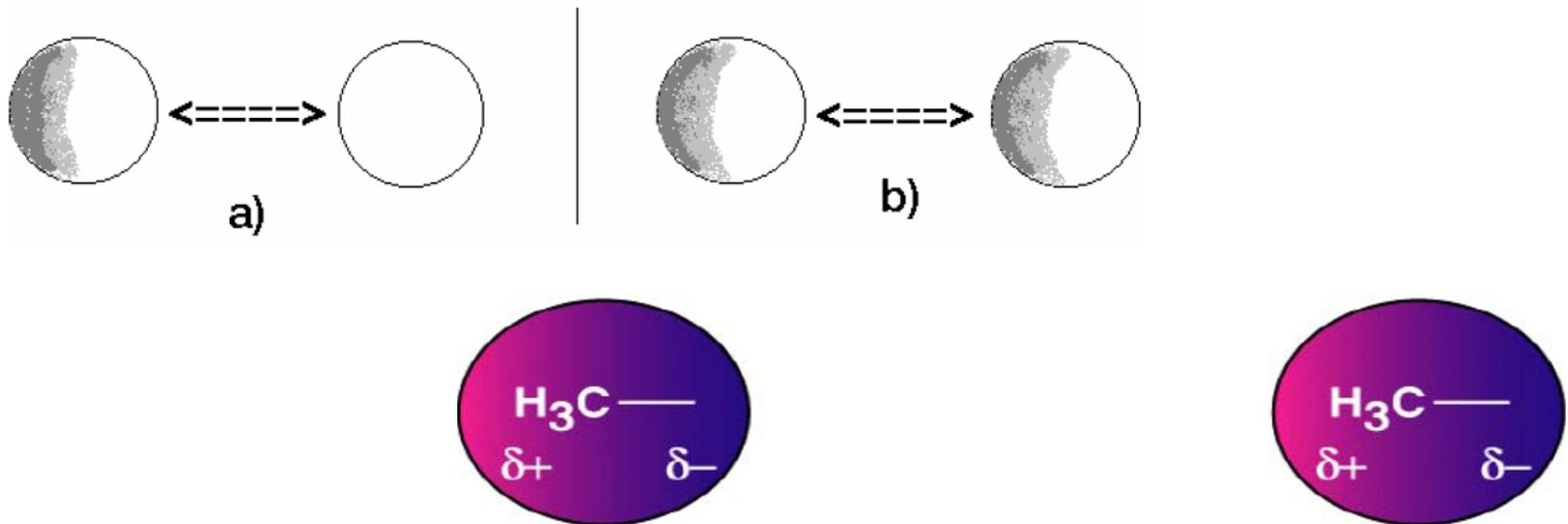


Vznik induktivní interakce mezi permanentním dipólem a neutrální částicí

0,8 kJ/mol

Sekundární vazby - *disperzní síly*

Londonovy nebo van der Waalsovy síly



Vznik disperzních přitažlivých sil v neutrálních částicích

0,1 kJ/mol

Sekundární vazby

- Velikost mezimolekulové koheze soudržnosti klesá s rostoucí vzdáleností molekul
- Rovnovážné vzdálenosti molekul jsou určeny rovnováhou mezi odpuzivými a přitažlivými silami

Vzdálenost molekul :
v kapalinách ~ 0,3 až 0,5 nm
v plynech nesrovnatelně větší

Vnitřní výparná energie U_v – energie potřebná k převedení molekuly z kapalné fáze do fáze plynné

Sekundární vazby

Vnitřní výparná energie U_v – energie potřebná k převedení molekuly z kapalné fáze do fáze plynné

Vnitřní výparná energie U_v – je závislá na míře vzájemné soudržnosti (koheze) molekul, tedy na síle sekundárních vazeb.
-závisí na velikosti molekuly

Hustota kohezní energie $[HKE]$ – je definována jako vnitřní výparná energie objemové jednotky kapaliny. Má rozměr J m^{-3} .
-nezávisí na velikosti molekuly (vhodná veličina pro polymery)

$$[HKE] = \frac{U_v}{V_m} = \frac{U_v}{M\rho^{-1}}$$

Sekundární vazby

Parametr rozpustnosti δ – alternativní veličina pro charakterizaci molekulové koheze

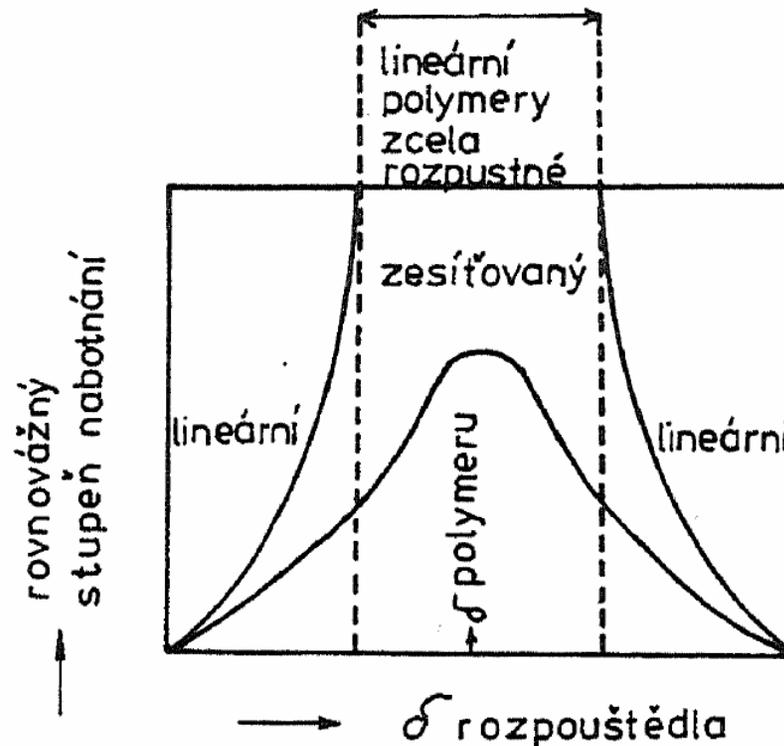
Parametr rozpustnosti δ – využití v termodynamice roztoků polymerů

$$\delta = \sqrt{[HKE]}$$

Podobné se rozpouští v podobném.

Experimentální stanovení parametru rozpustnosti polymerů

- polymer se zesíťuje
- botná v rozpouštědlech o známém δ
- stanoví se rovnovážný stupeň nabotnění



Typy vazeb

vodíkové můstky 16 -40 kJ/mol

interakce permanentní dipól- permanentní dipól 1,2 -12 kJ/mol

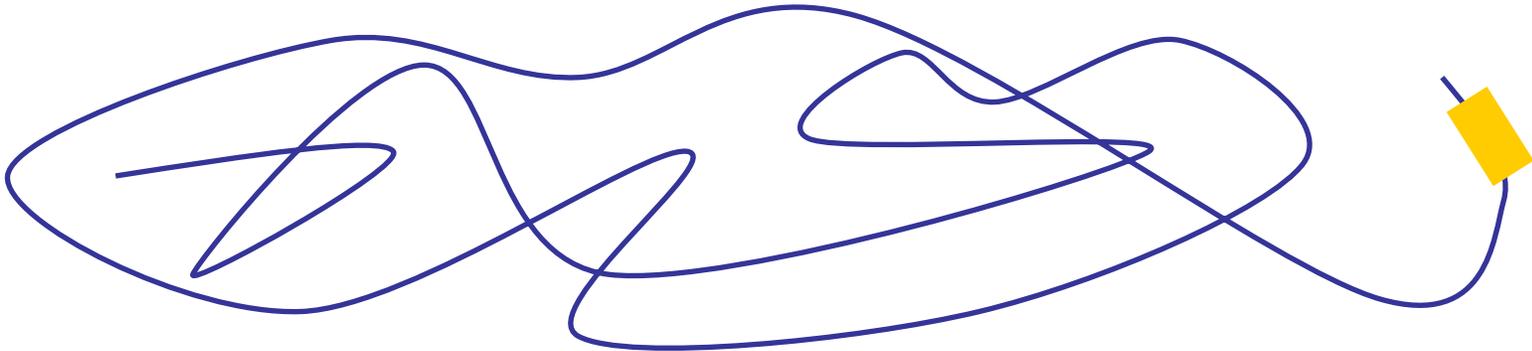
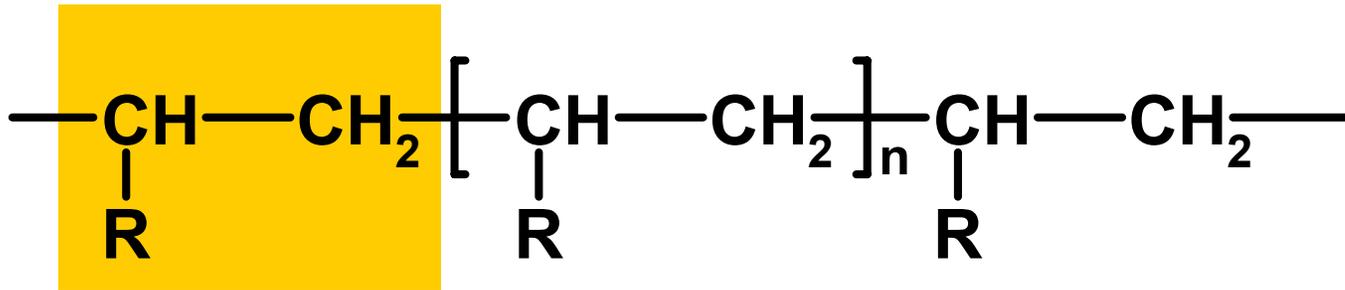
induktivní síly 0,8 kJ/mol

disperzní síly 0,1 kJ/mol

polymer	$\frac{\delta}{\text{MJ}^{1/2} \text{ m}^{-3/2}}$	polymer	$\frac{\delta}{\text{MJ}^{1/2} \text{ m}^{-3/2}}$
PTFE	12,7	NBR, 20 % ACN	18,0
PCTFE	14,7 až 16,1	30 % ACN	20,1
MQ	14,7 až 15,5	PVC	19,2 až 22,1
PE	15,8 až 17,0	PVDC	20,3 až 25,0
PP	16,8 až 18,8	PVAC	19,0 až 22,7
IIR	16,0 až 16,6	PETP	19,8 až 21,9
BR	16,6 až 17,6	PMMA	18,6 až 26,2
IR, NR	16,2 až 17,0	POM	20,9 až 22,5
SBR	17,4	PA 6,6	27,8
PS	17,4 až 19,0	PAN	25,6 až 31,5
CR	16,8 až 19,0	PVAL	25,8 až 49,1

Polymer

Látka tvořená molekulami (makromolekulami), pro které je charakteristické mnohonásobné opakování jednoho nebo více druhů atomů nebo skupin atomů (konstitučních jednotek) navzájem spojených v tak velkém počtu, že existuje řada vlastností, které se zdatelně nezmění přidáním nebo odebráním jedné nebo několika konstitučních jednotek.



Konstituce polymerů

Homopolymery – makromolekuly jsou složeny z chemicky stejných opakujících se konstitučních jednotek (OKJ)

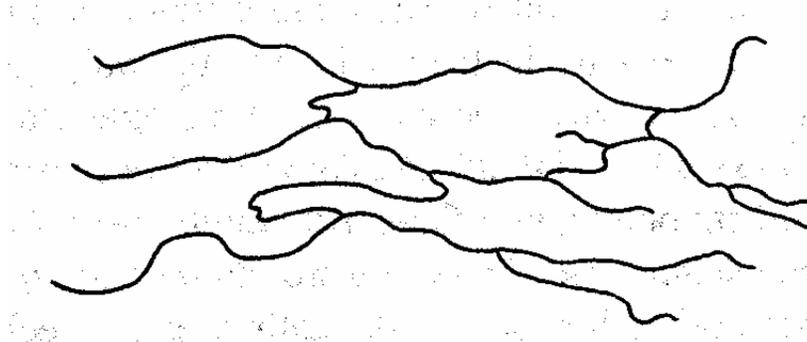
Lineární



Větvené

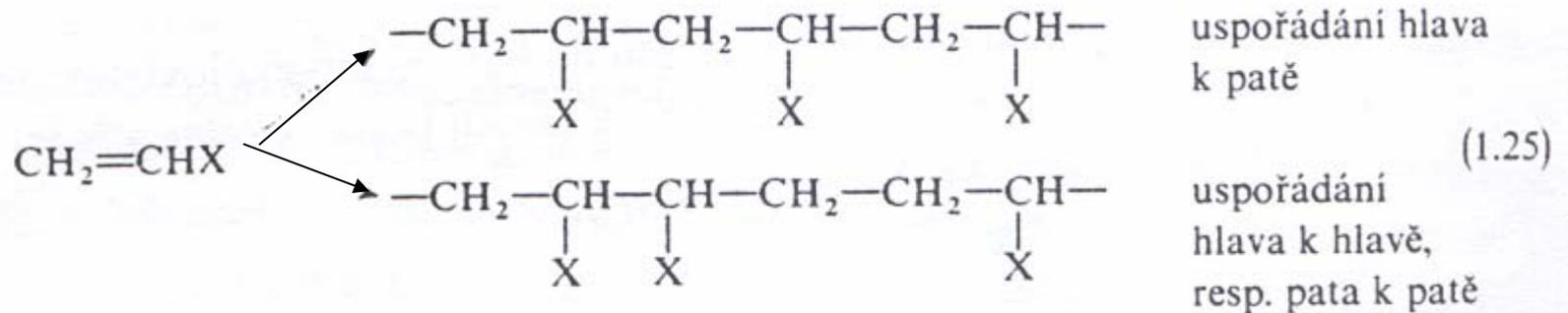


Síťované



Konstituce polymerů

Homopolymery



Řazení jednotek je ovlivněno sterickým efektem substituentu a rezonanční stabilizací rostoucího aktivního konce.

Konstituce polymerů

Netradiční polymerní uspořádání

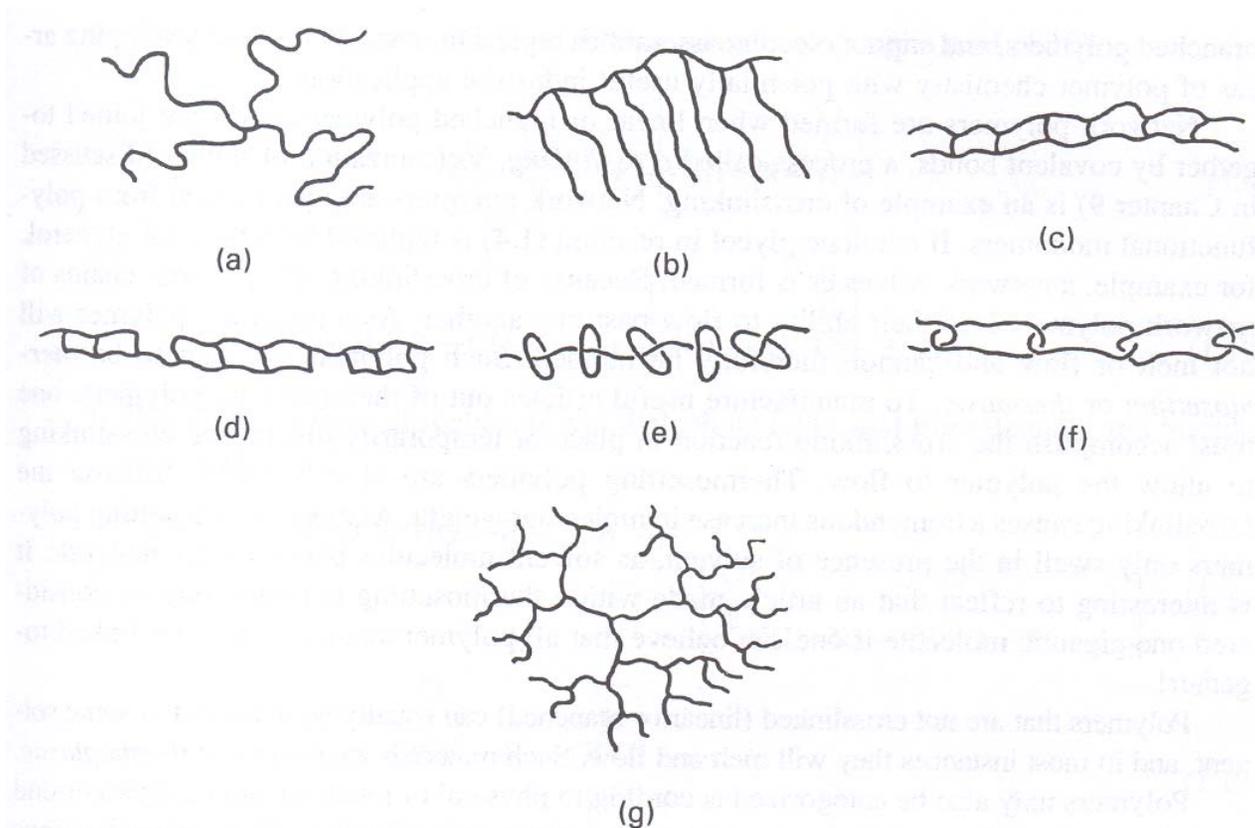


FIGURE 1.3. Representations of (a) star polymer; (b) comb polymer; (c) ladder polymer; (d) semi-ladder (or stepladder) polymer; (e) polyrotaxane; (f) polycatenane; (g) dendrimer.

Konstituce polymerů

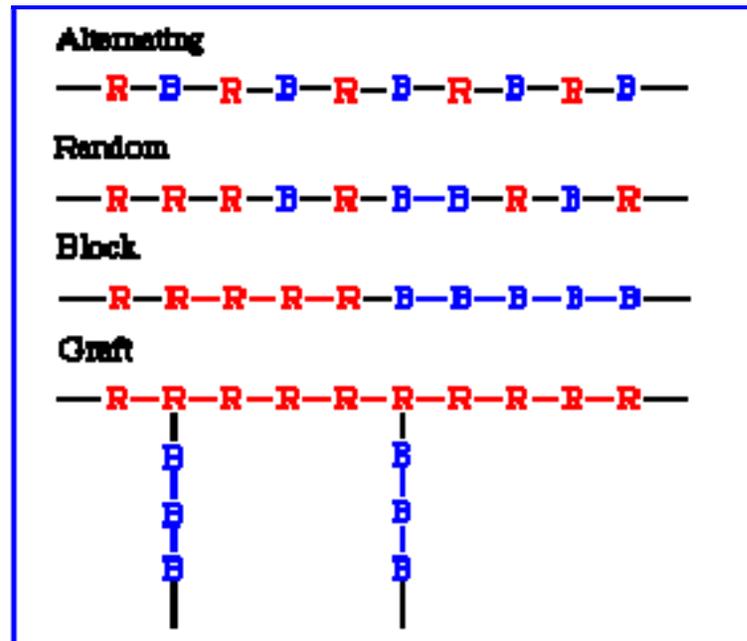
Kopolymery

alternující (střídavé)

statistické

blokové

roubované

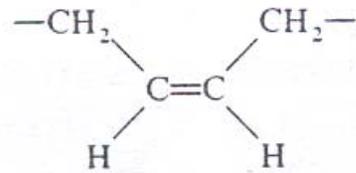


Prostorová uspořádání polymerů

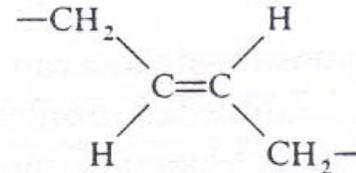
Konfigurace – rigidní, fixované prostorové uspořádání atomů a jejich skupin v makromolekule, které je z chemického hlediska trvalé.

Izomerie cis-trans

-u konjugovaných dienů



cis-1,4-polybutadien

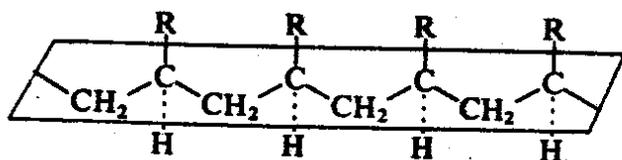


trans-1,4-polybutadien

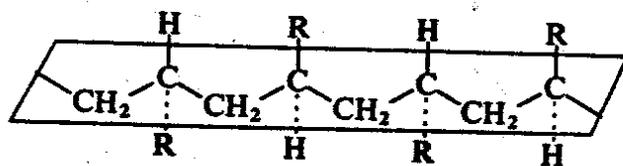
Konfigurace

Konfigurace Rigidní, fixované prostorové uspořádání atomů a jejich skupin v makromolekule, které je z chemického hlediska trvalé.

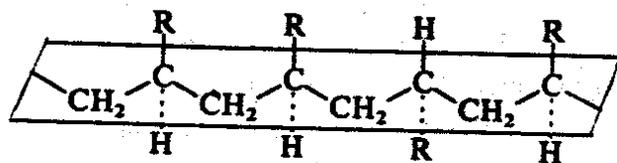
Stereospecifita (takticita)



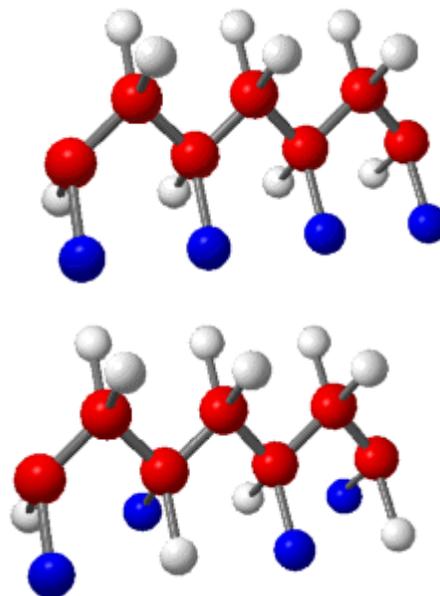
izotaktický polymer



syndiotaktický polymer

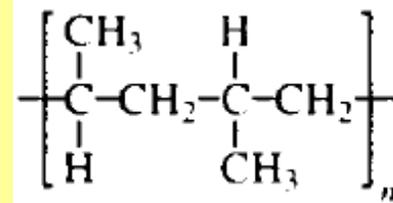
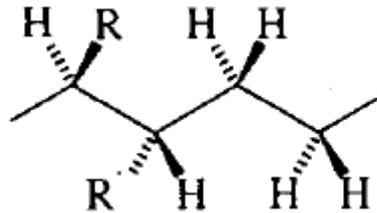
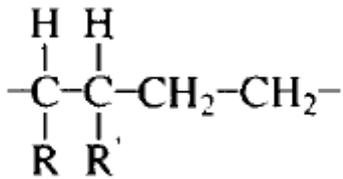


ataktický polymer

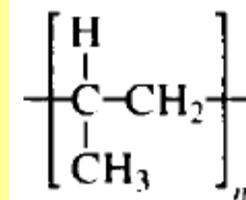
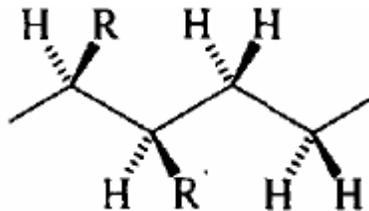
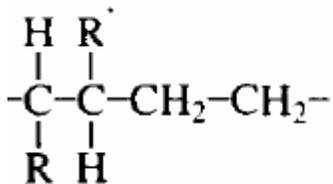


Konfigurace

Základní konfigurační jednotka- Opakující se konstituční jednotka, v níž je definována konfigurace jednoho nebo více míst stereoizomerie v hlavním řetězci molekuly polymeru.



syndiotaktický

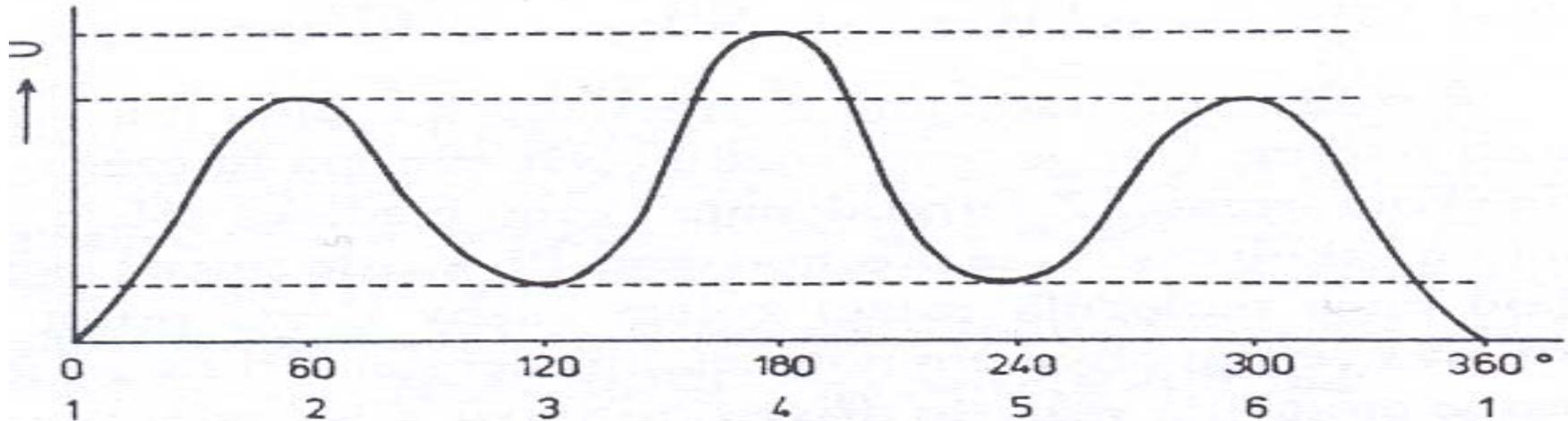


izotaktický

Konformace

Prostorová uspořádání v makromolekule vznikající rotací kolem jednoduchých vazeb.

Konformační monomery jsou vždy jedním chemickým individuem



1

2

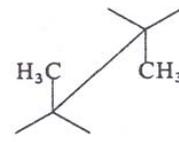
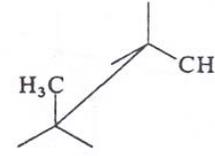
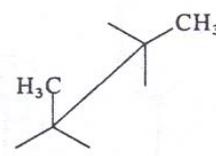
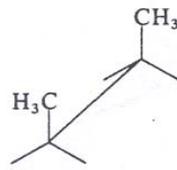
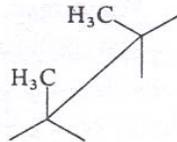
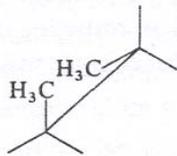
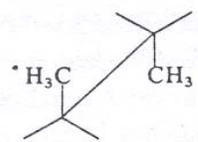
3

4

5

6

7



T

S

G

C

G'

S'

T

anti-periplanární

syn-klinální

anti-klinální

syn-periplanární

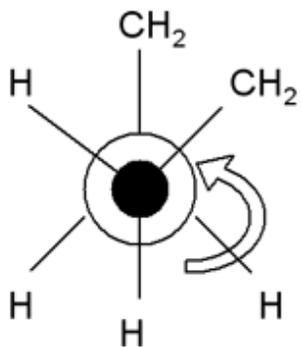
anti-klinální

syn-klinální

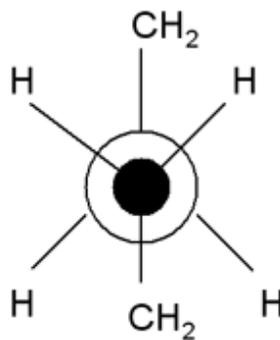
anti-periplanární

Konformace

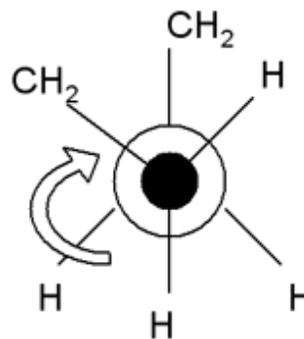
Prakticky lze uvažovat pouze tři energeticky nejmůhodnější polohy.



Gauche(-)



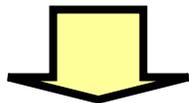
Trans



Gauche(+)

Konformace

V případě polymerů nás zajímají rotace, které ovlivňují tvar polymerního řetězce



Rotace kolem vazby uhlík – uhlík, která je součástí hlavního řetězce

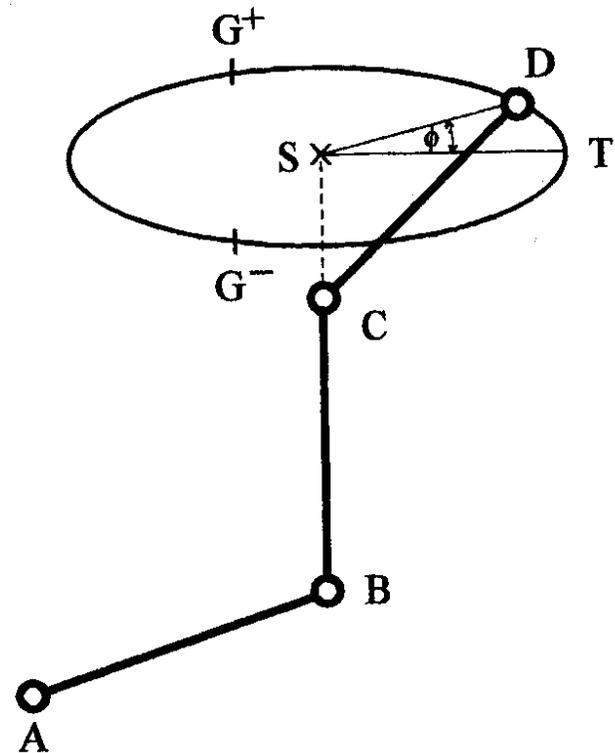
Počet stupňů volnosti vnitřní rotace

butan – 1

Pentan – 2

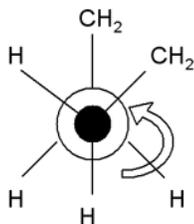
Hexan – 3

atd.obecně $n-3$, kde n je počet atomů (členů) v lineárním řetězci.

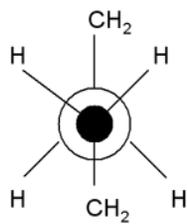


Konformace

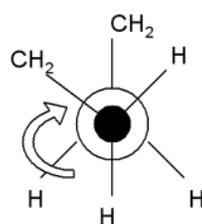
Prakticky lze uvažovat pouze tři energeticky nejuvhodnější polohy.



Gauche(-)



Trans



Gauche(+)

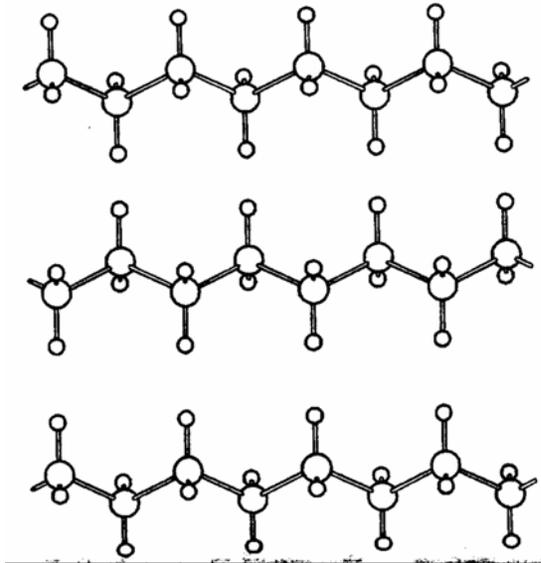
Při tomto omezení může stočlenný uhlíkový řetězec nabýt $3^{97} = 2 \times 10^{46}$ podob.

Konformace řetězců v krystalické mřížce

Řetězce jsou uloženy v konformaci s nejnižší možnou vnitřní energií, tzn. nejtěsnější naskládání.

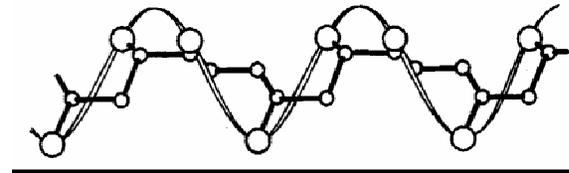
Natažené řetězce

Nejvýhodnější konformace trans
PE, PVC, 1,2-polybutadien



Řetězce ve tvaru šroubovice

Nejvýhodnější pravidelné střídání
konformace trans a gauche+
izotaktické vinylové polymery (PP)



Konformace neuspořádaných řetězců

Vnitřní rotací v řetězci polymeru vznikají stočené útvary nazývající se **makromolekulární klubko**

Jako klubka se polymery vyskytují buď v roztoku nebo v amorfní fázi.

Okamžitá podoba klubka = konformace

Konformace neuspořádaných řetězců

Nutnost popsat charakter makromolekulárních klubek.

Proč ?

Jak?

Konformace neuspořádaných řetězců

Nutnost popsat charakter makromolekulárních klubek.

Proč ?

Teoretické výpočty

Zpracování naměřených dat

Konformace neuspořádaných řetězců

Nutnost popsat charakter makromolekulárních klubek.

Jak ?

Stanovení parametrů popisující rozměry klubka

Statistické zpracování těchto parametrů

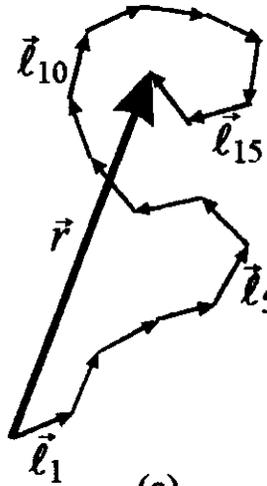
Parametry popisující rozměry makromolekulárního klubka

r – vzdálenost konců řetězce

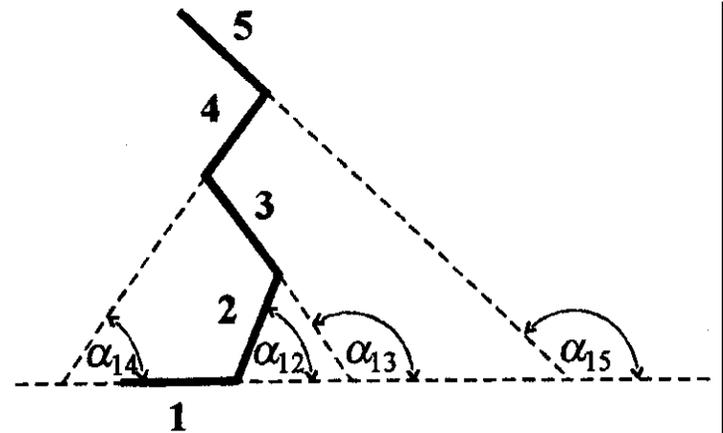
$$\vec{r} = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i$$

n – počet článků v řetězci

\vec{l}_i – vektor i -tého článku



(a)



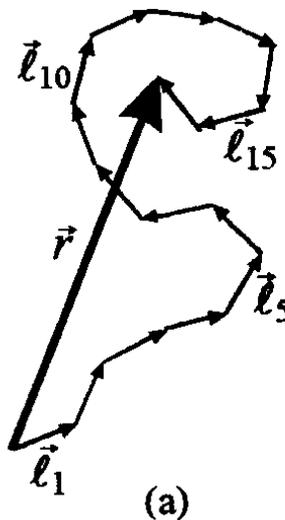
(b)

Parametry popisující rozměry makromolekulárního klubka

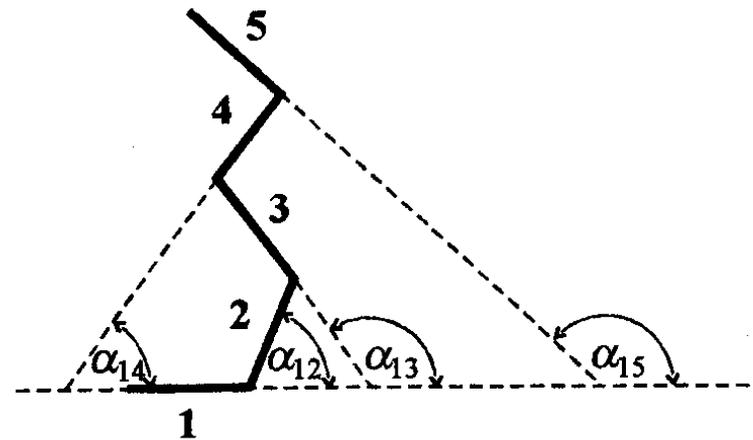
r^2 – kvadratická vzdálenost konců řetězce

$$r^2 = \vec{r} \cdot \vec{r} = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i \cdot \sum_{j=1}^n \vec{l}_j \quad r^2 = \vec{r} \cdot \vec{r} = n \cdot l^2 + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j$$

$$\langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle = l^2 \langle \cos \alpha_{ij} \rangle$$



(a)

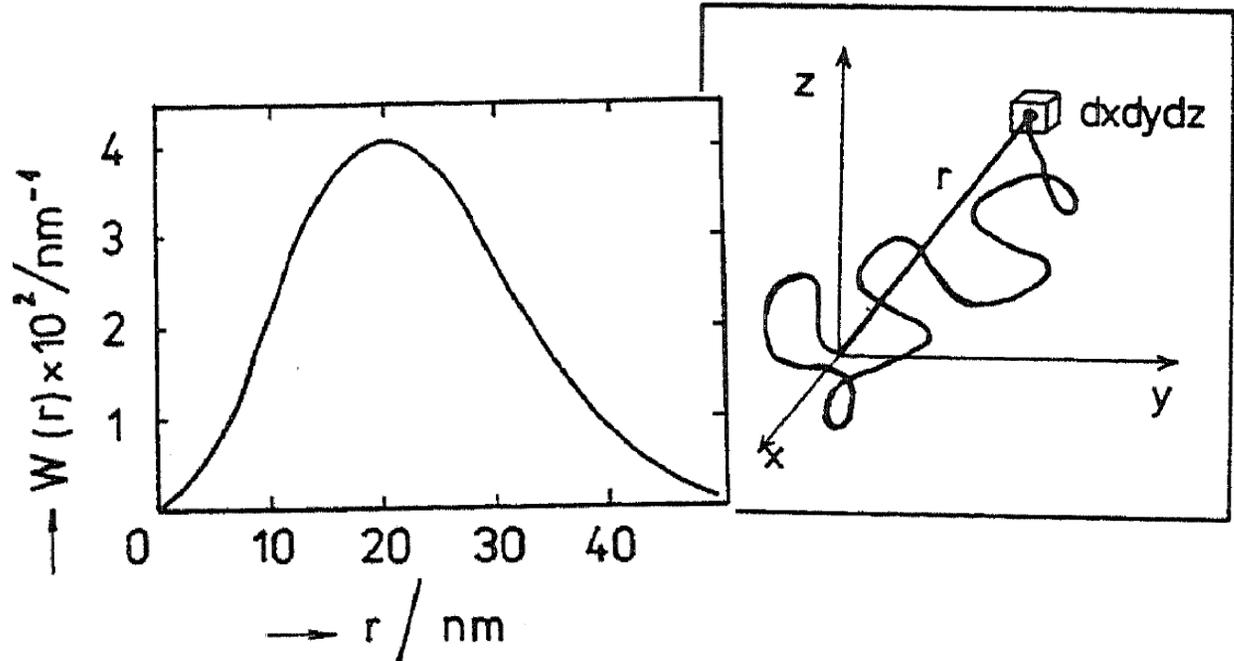


(b)

Parametry popisující rozměry makromolekulárního klubka

$\langle r^2 \rangle^{1/2}$ – střední kvadratická vzdálenost konců řetězce

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^{\infty} r^2 W(r) dr$$

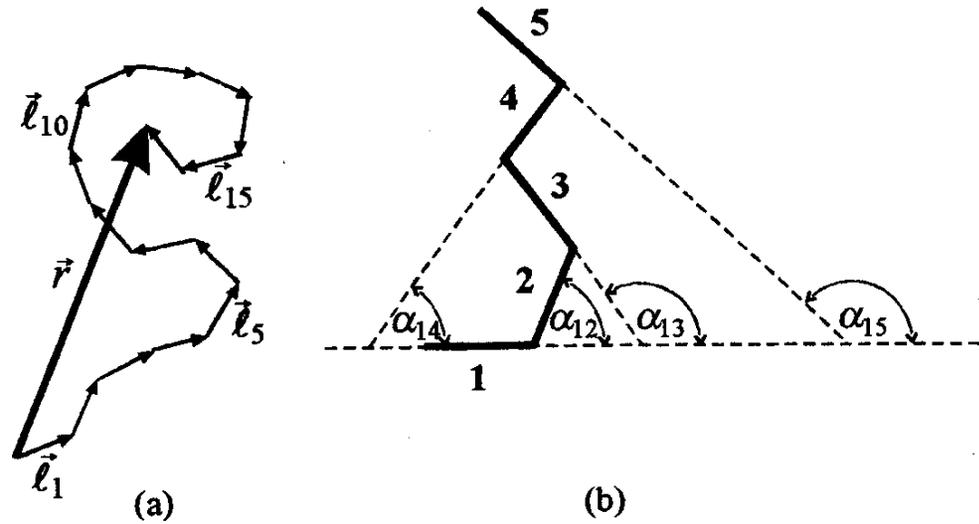


$W(r)dr$ – radiální distribuční funkce

Udává pravděpodobnost, že se volný konec řetězce ocitne uvnitř koule vymezené plochami o poloměru $(r+dr)$, r je pak nezávislé na směru.

Parametry popisující rozměry makromolekulárního klubka

$\langle r^2 \rangle^{1/2}$ – střední kvadratická vzdálenost konců řetězce



$$\langle r^2 \rangle = n \cdot l^2 + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle$$

$$\langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle = l^2 \langle \cos \alpha_{ij} \rangle$$

Parametry popisující rozměry makromolekulárního klubka

$$\langle r^2 \rangle = n \cdot \ell^2 + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \langle \vec{\ell}_i \cdot \vec{\ell}_j \rangle$$

$$\langle \vec{\ell}_i \cdot \vec{\ell}_j \rangle = \ell^2 \langle \cos \alpha_{ij} \rangle$$

Volně skloubený řetězec

Každý článek navazuje na sousední v libovolném směru

Úhel α může být -180° až 180° - průměrná hodnota kosinu je nulová

$$\langle \cos \alpha_{ij} \rangle = 0$$

$$\langle r^2 \rangle = n \cdot \ell^2$$

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = n^{1/2} \cdot \ell$$

Nerealistický model

Parametry popisující rozměry makromolekulárního klubka

$$\langle r^2 \rangle = n \cdot \ell^2 + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \langle \vec{\ell}_i \cdot \vec{\ell}_j \rangle$$

$$\langle \vec{\ell}_i \cdot \vec{\ell}_j \rangle = \ell^2 \langle \cos \alpha_{ij} \rangle$$

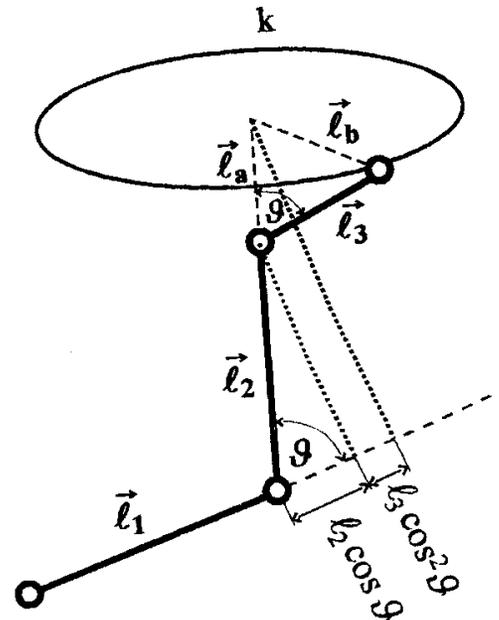
Volně otáčivý řetězec s pevným valenčním úhlem

Článek řetězce je jediná vazba.

Vnitřní rotace probíhá při zachování pevného valenčního úhlu mezi vazbami.

Vnitřní rotace je volná.

$$\langle r^2 \rangle = n \cdot \ell^2 \left(\frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \right)$$



Parametry popisující rozměry makromolekulárního klubka

$$\langle r^2 \rangle = n \cdot \ell^2 + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \langle \vec{\ell}_i \cdot \vec{\ell}_j \rangle$$

$$\langle \vec{\ell}_i \cdot \vec{\ell}_j \rangle = \ell^2 \langle \cos \alpha_{ij} \rangle$$

Omezeně otáčivý řetězec

Článek řetězce je jediná vazba.

Vnitřní rotace probíhá při zachování pevného valenčního úhlu mezi vazbami.

Vnitřní rotace probíhá pouze do energeticky výhodných poloh trans a gauche.

Konformace na jednotlivých vazbách jsou na sobě závislé.

Zohledňuje vztah mezi chemickou strukturou, geometrií, energií makromolekuly a rozměry klubka.

Parametry popisující rozměry makromolekulárního klubka

$$\langle r^2 \rangle = n \cdot \ell^2 + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \langle \vec{\ell}_i \cdot \vec{\ell}_j \rangle$$

$$\langle \vec{\ell}_i \cdot \vec{\ell}_j \rangle = \ell^2 \langle \cos \alpha_{ij} \rangle$$

Ekvivalentní volně skloubený řetězec

Statistický segment – část řetězce zahrnující několik za sebou následujících vazeb

Směry jednotlivých segmentů v molekule jsou na sobě nezávislé

Řetězec se chová jako **volně skloubený**

Ekvivalentní řetězec je volně skloubený řetězec jehož délka v plně nataženém stavu je totožná z délkou plně nataženého reálného řetězce

$$\langle r^2 \rangle = n_s \cdot \ell_s^2$$

$$r_{\max} = n_s \cdot \ell_s$$

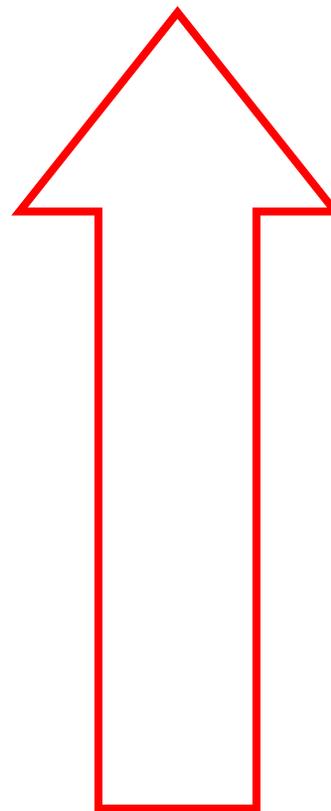
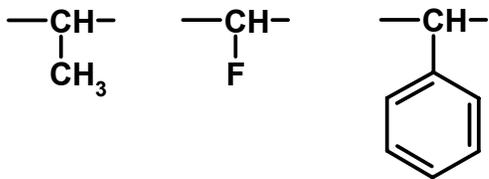
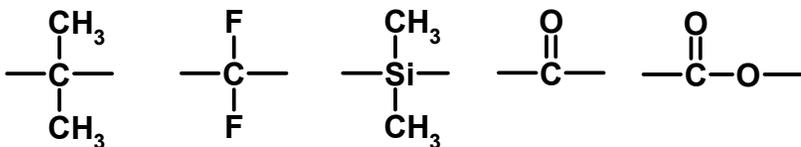
Je-li statistický segment velký, makromolekula je „tuhá“.

Je-li statistický segment malý, makromolekula je „ohebná“.

Ohebnost řetězců

Závisí na počtu ohebných kloubů v řetězci a míře jejich ohebnosti

-CH₂- , -O- , -S- , -NH-



ohebnost

Parametry popisující rozměry makromolekulárního klubka

Gyrační poloměr

$$s^2 = \frac{1}{m} \cdot \sum_{i=1}^n m_i \cdot s_i^2$$

Pokud mají všechny body stejnou hmotnost

$$s^2 = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n s_i^2$$

m_i – hmotnost i-tého bodu částice

s_i – vzdálenost i-tého bodu od těžiště částice

m – hmotnost částice

n – počet hmotných bodů

Gyrační poloměr je kvadratickým průměrem vzdáleností všech hmotných bodů o těžiště makromolekulárního klubka

Parametry popisující rozměry makromolekulárního klubka

Střední gyrační poloměr

$$\langle s^2 \rangle^{1/2} = 0.408 \langle r^2 \rangle^{1/2}$$

Uspořádanost v polymerních soustavách

Nadmolekulární struktury

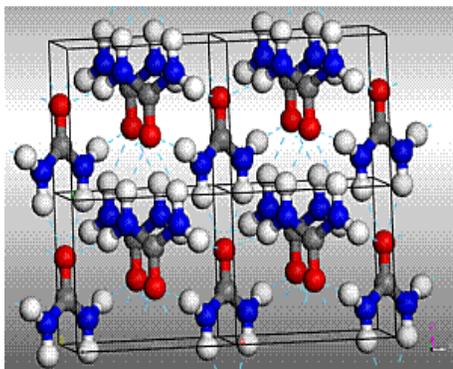
Vzájemné uspořádání makromolekul v polymeru.

Morfologie polymerů – obor zabývající uspořádáním makromolekul v polymeru a studiem tvaru, velikosti a struktury jejich asociátů.

Nízkomolekulární látky

Krystalické

Molekuly jsou uspořádané do krystalové mřížky



močovina

Amorfní

Molekuly nejsou uspořádané



vosk

Makromolekulární látky

~~Krystalické~~

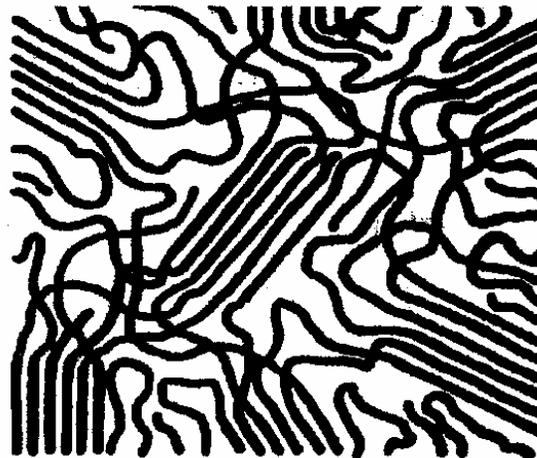


Amorfní

Semikrystalické polymery

Obsahují jak amorfnní tak i krystalickou fázi

V literatuře jsou semikrystalické polymery běžně nazývány jako krystalické polymery.



Překpoklady vzniku semikrystalických polymerů

- Stéricky pravidelná struktura
- Lineární nerozvětvené makromolekuly
- Vhodná konformace
- Dostatečně silné sekundární vazby
- Dostatečně pohyblivé řetězce
- Vhodné podmínky přípravy (rychlost chlazení)

Polymer	Krystalinita %
polyethylen lineární	80 až 95
polyethylen rozvětvený	50 až 60
polyvinylidenchlorid	75
polyvinylchlorid	10
polyakrylonitril	40
polyethyltereftalát	55 až 75
polykaprolaktam	50 až 60
bavlněná celulóza	70
viskóзовé hedvábí	40
polystyren ataktický	0

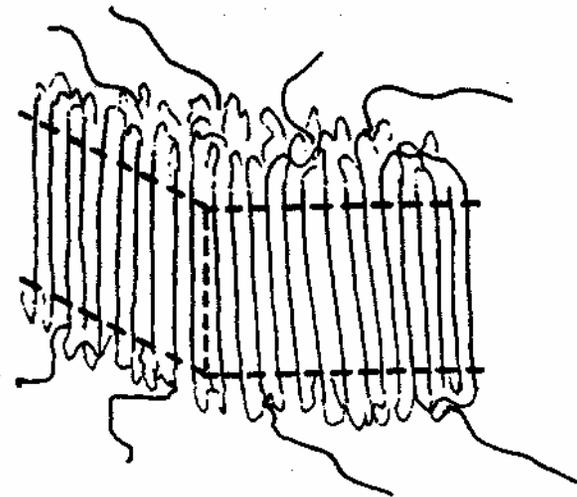
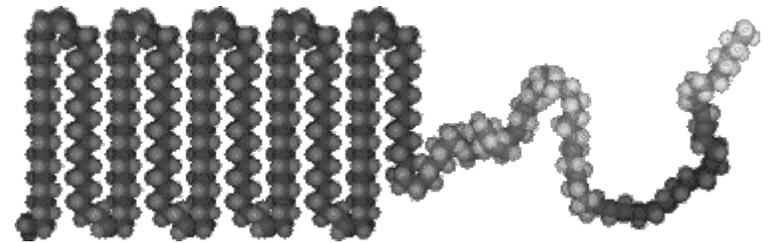
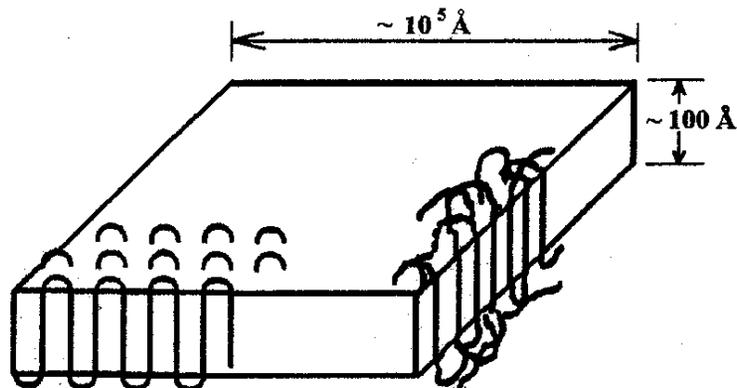
Monokrystal polymeru

Také nazýván lamela

Šířka ~ desítky mikrometrů

Tloušťka ~ 10 nanometrů

Makromolekuly jsou uloženy kolmo na osu krystalu.

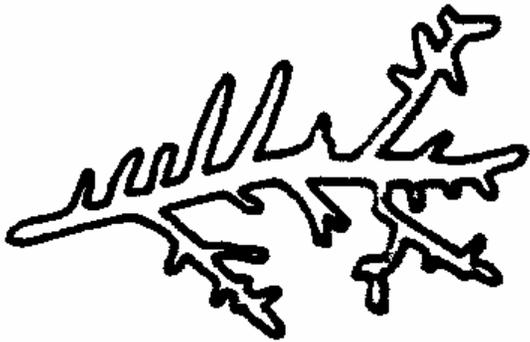


Nadmolekulární struktury vzniklé přirozenou krystalizací

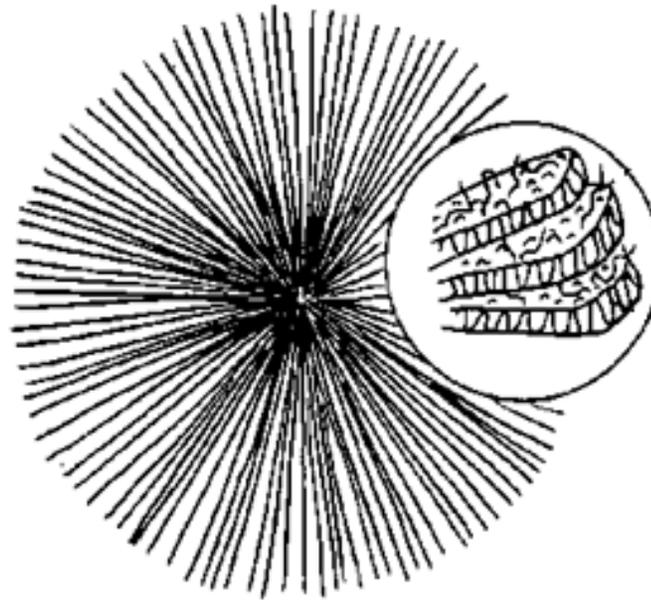
Jsou tvořeny z lamelárních struktur – krystalitů (každá makromolekula je součástí více krystalitů)

Tvar nadmolekulárních struktur je závislý na typu polymeru a podmínkách krystalizace.

dendrity



sférolity

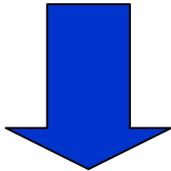
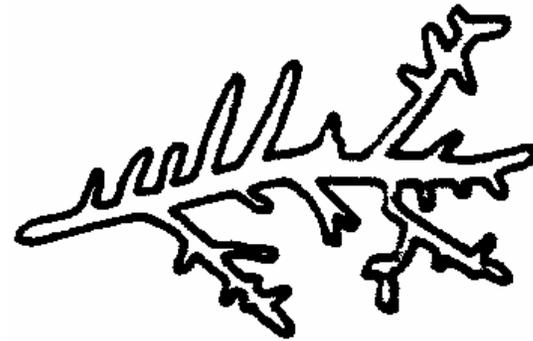


Nadmolekulární struktury vzniklé přirozenou krystalizací

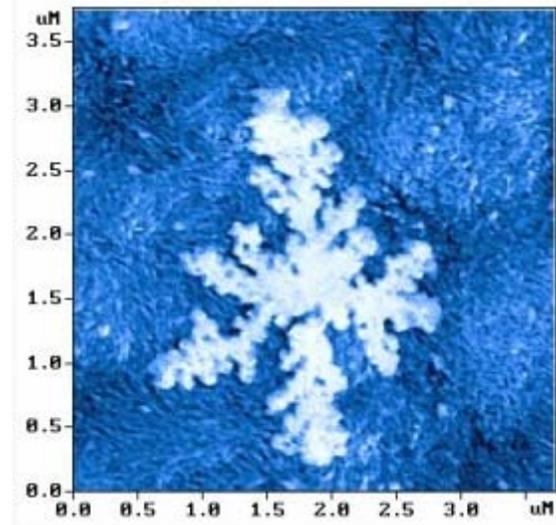
Dendrity

Vznikají z koncentrovaných
roztoků polymerů

Rychlá krystalizace



Nepravidelná struktura



Nadmolekulární struktury vzniklé přirozenou krystalizací

Sférolity

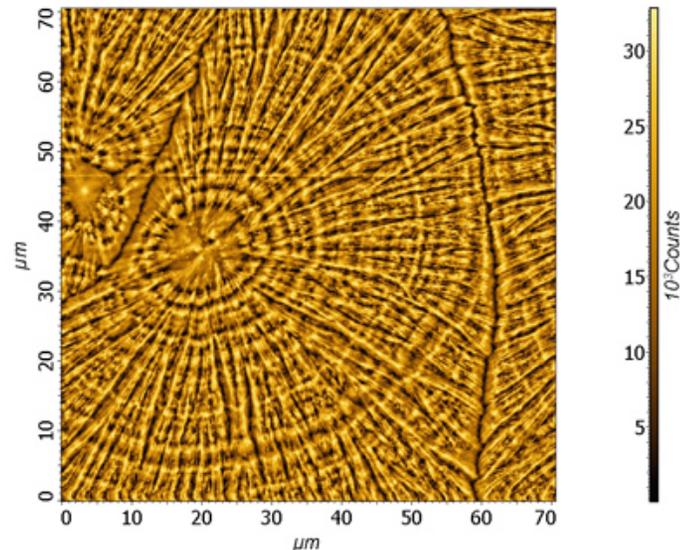
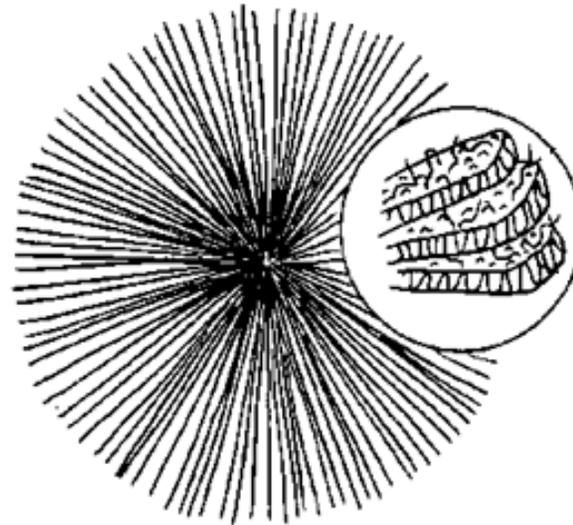
Vznikají z tavenin polymerů

Mají kulovitý tvar

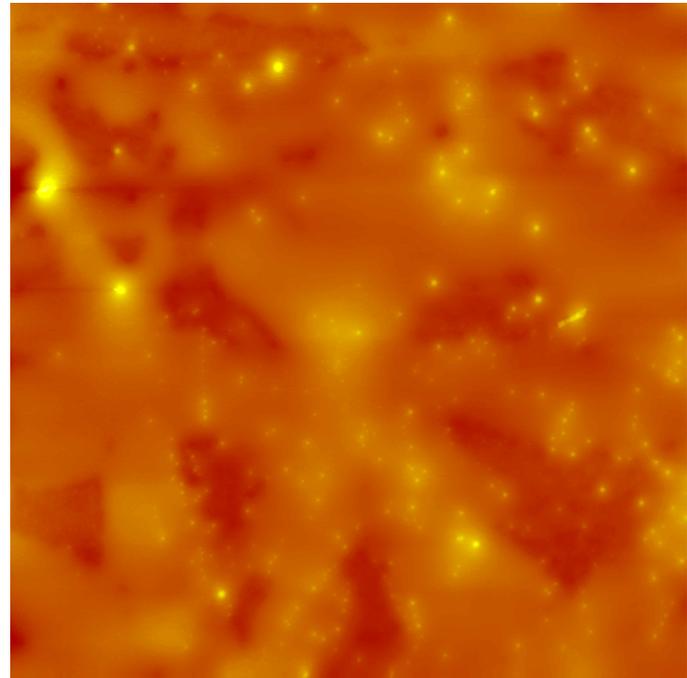
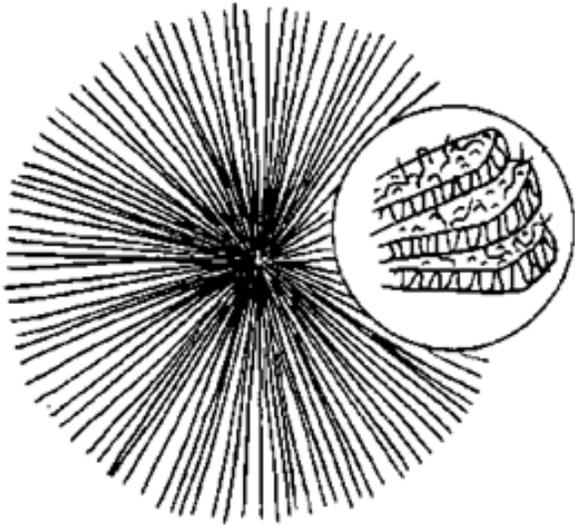
Vznikají radiálním růstem z nukleačního centra

Jejich velikost může být ovlivněna rychlostí krystalizace nebo přidáním nukleačního činidla.

Lamely jsou větvené, výplň mezi nimi tvoří amorfní fáze



Nadmolekulární struktury vzniklé přirozenou krystalizací

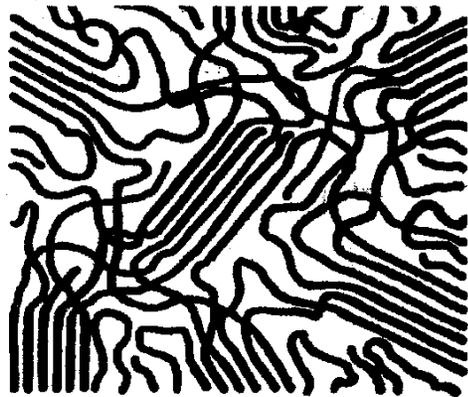


Nadmolekulární struktury vzniklé mechanickým namáháním

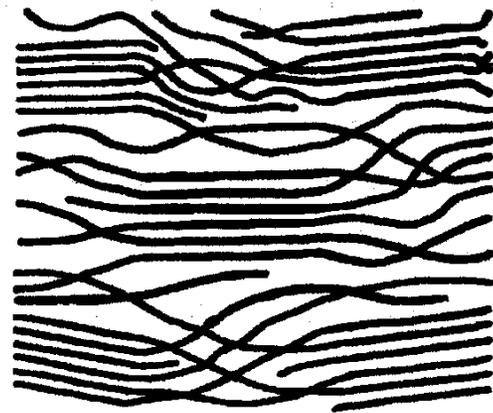
Krystalizace může probíhat za
současného mechanického
namáhání

Pak dochází k částečné nebo
úplné orientaci makromolekul ve
směru namáhání.

Vede k většímu podílu krystalické
fáze



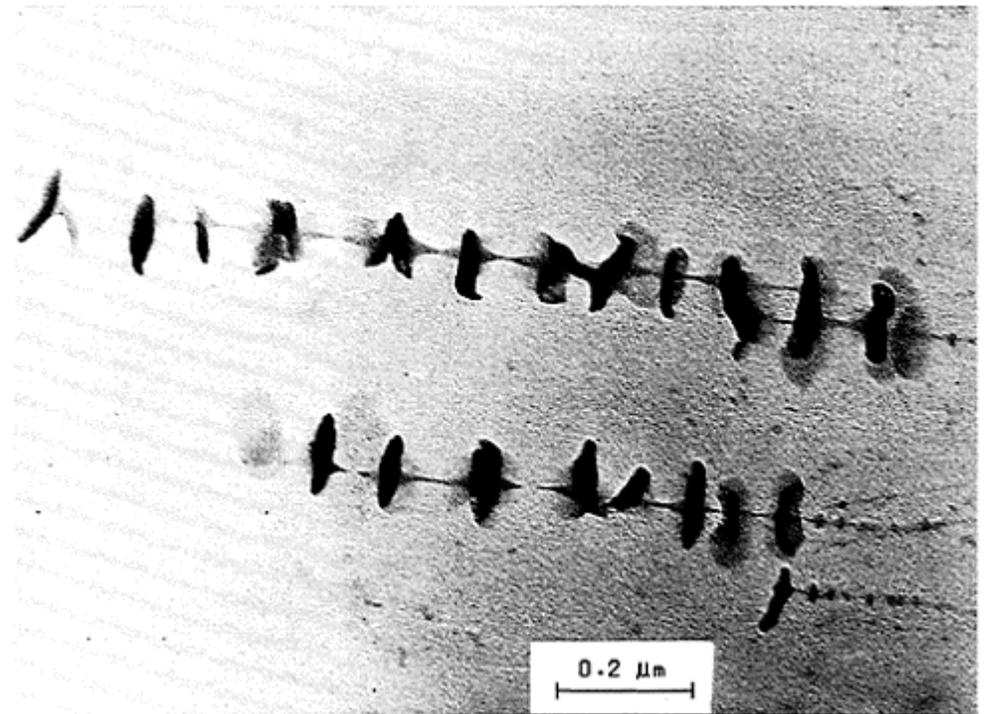
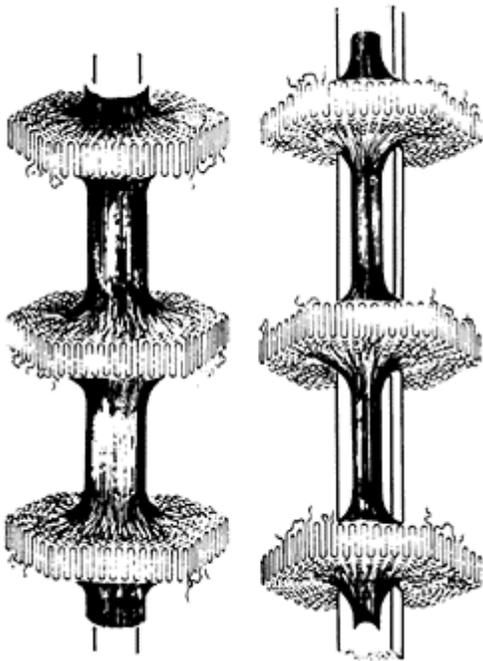
napětí →



Nadmolekulární struktury vzniklé mechanickým namáháním

Šiškebab

(shish kebab) – ražniči

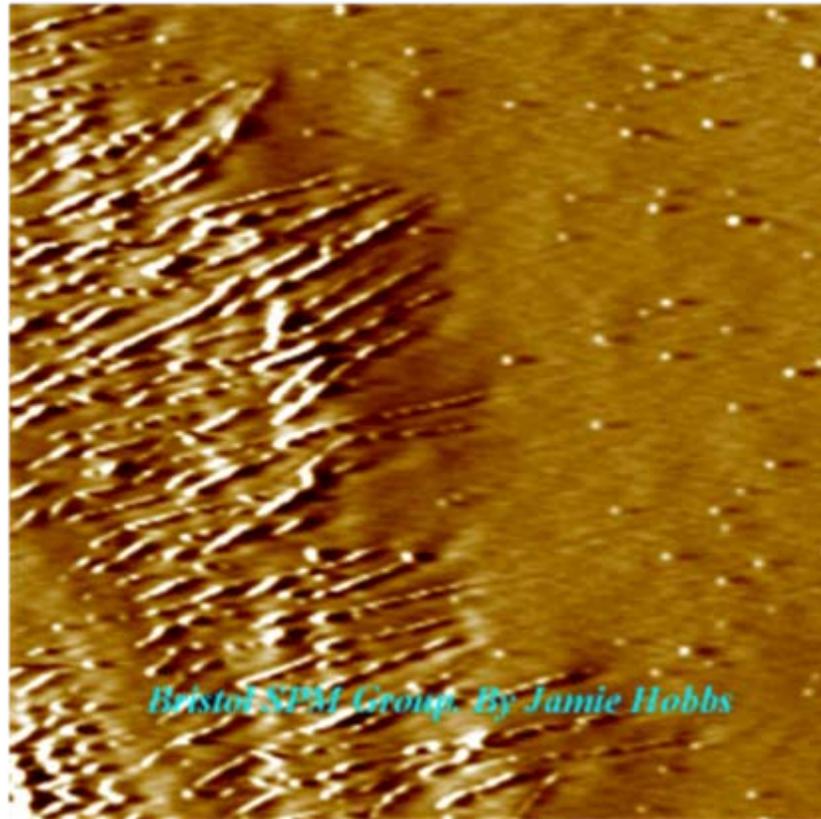


U některých polymerů s málo ohebnými řetězci mohou vznikat tyto vysoce uspořádané struktury pouze samovolnou krystalizací z roztoku či taveniny

Nadmolekulární struktury vzniklé mechanickým namáháním

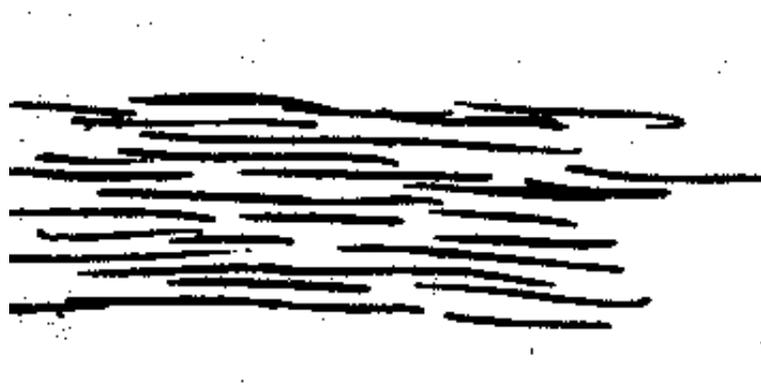
Šiškebab

(shish kebab) – ražniči



Nadmolekulární struktury vzniklé mechanickým namáháním

Vláknitá struktura



U některých polymerů s málo ohebnými řetězci mohou vznikat tyto vysoce uspořádané struktury pouze samovolnou krystalizací z roztoku či taveniny

Nadmolekulární struktury vzniklé mechanickým namáháním

**Zlepšuje obsah krystalické fáze
mechanické vlastnosti polymeru ?**

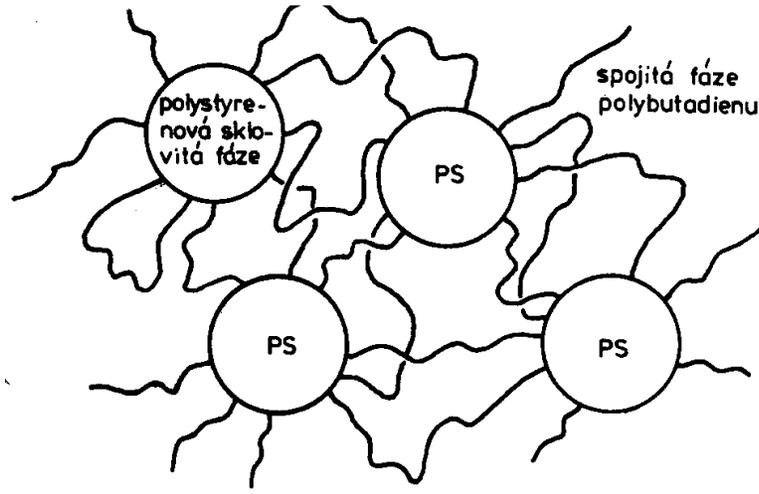
Morfologie dvoufázových blokových kopolymerů

Butadien-styrenové *termoplastické* kaučuky

Připravují se dvoustupňovou aniontovou polymerizací butadienu a styrenu

Dilithiový iniciátor

Separace fází

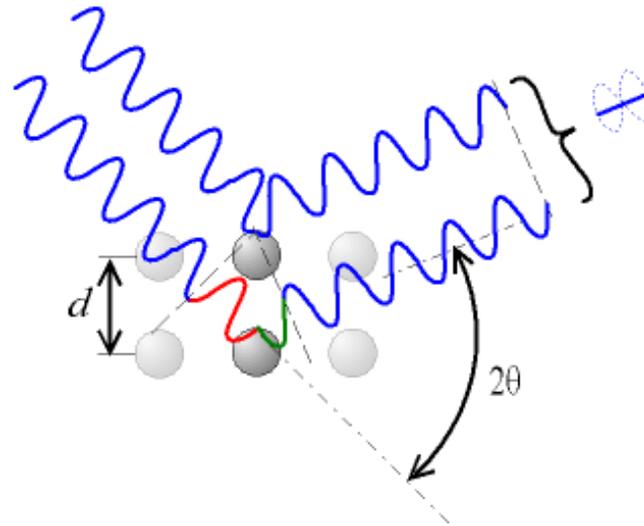
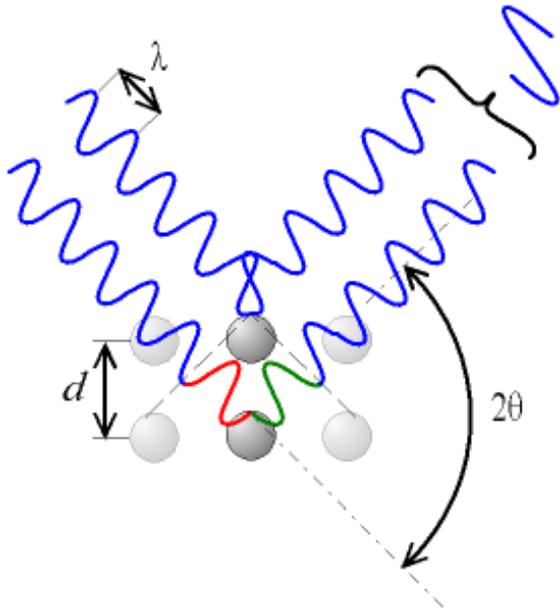


Širokoúhlá rentgenová difrakce –WAXS

Wide angle X-ray scattering

Bragova podmínka

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$



d - mezivzrostová vzdálenost

λ – vlnová délka

θ – úhly mezi dopadajícím paprskem a rovinou dopadu

n – řád reflexe

Širokoúhlá rentgenová difrakce –WAXS

Wide angle X-ray scattering

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Určení stupně krystalinity

Zastoupení amorfní a
krystalické fáze

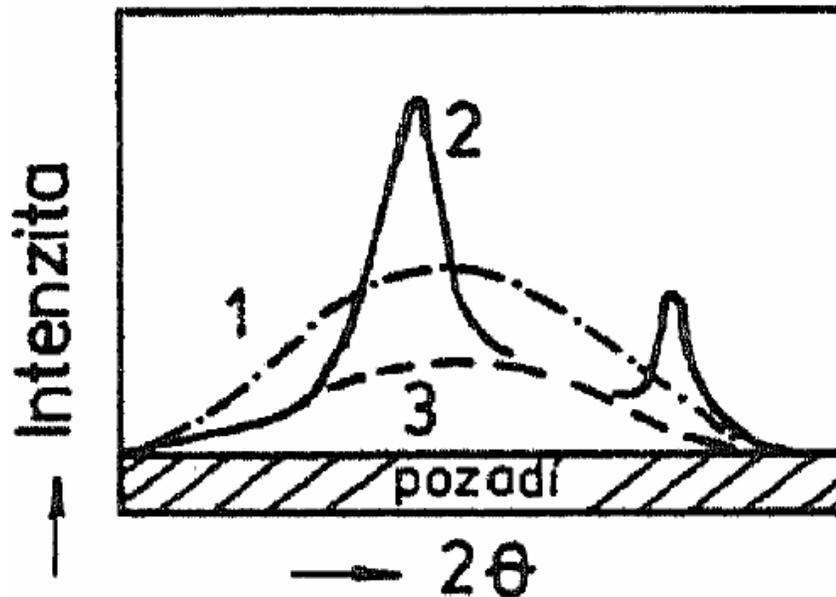
Problém

Při překrývání obou fází

Řešení

Difrakce stejného polymeru
v plně amorfním stavu

Difrakce stejného polymeru při
několika teplotách na teplotou
bodu tání



Radiální rozložení intenzity
rozptýleného X záření jako
funkce úhlu θ

Informace získané z širokoúhlé rentgenové difrakce –WAXS

Wide angle X-ray scattering

Obsah krystalického podílu – *z intenzit krystalických a amorfních reflexí*

Hustota krystalické fáze – *z rozměrů základní krystalické jednotky*

Odhad velikosti krystalů – *z rozšíření reflexních čar*

Stupeň orientace polymeru – *ze způsobu rozložení intenzit rozptýleného záření po obvodu reflexních kruhů*

Fyzikální metody využívané pro studium struktury polymerů

Termická analýza

diferenciální skenovací kalorimetrie DSC

diferenciální termická analýza DTA

Polarizační mikroskopie

Elektronová mikroskopie

transmisní elektronová mikroskopie TEM

snímací elektronová mikroskopie SEM

Molární hmotnost polymerů

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} m_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} = \sum_i x_i M_i$$

Číselně střední
molární hmotnost

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} m_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} m_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} = \sum_i w_i M_i$$

Hmotnostně střední
molární hmotnost

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^3}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}$$

z - průměr

Distribuční křivky

Termická analýza

$$I_{w,M_i} = \frac{1}{2}w_i + \sum_{j=1}^{i-1} w_j$$

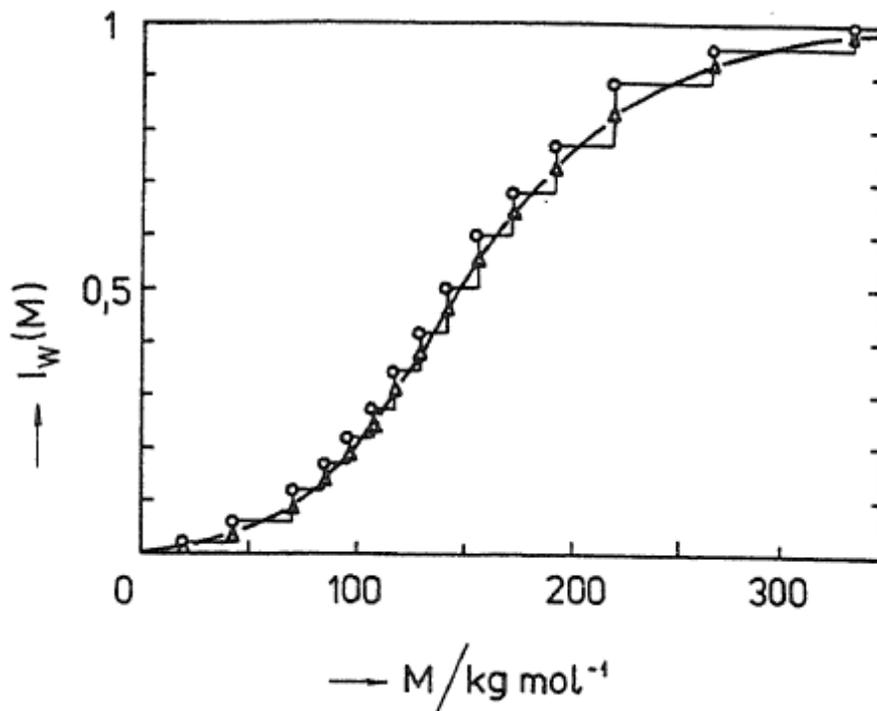
$$I'_{w,M_i} = \sum_{j=1}^i w_j$$

Tabulka 2.1 Příklad hmotnostní distribuce molárních hmotností

frakce	$\frac{M_i}{\text{kg mol}^{-1}}$	$w_i \cdot 10^2$	$I'_{w,M_i} \cdot 10^2$	$I_{w,M_i} \cdot 10^2$
1	20	2,10	2,10	1,05
2	46	4,22	6,32	4,21
3	70	5,70	12,02	9,17
4	85	5,01	17,03	14,53
5	96	4,82	21,85	19,43
6	108	6,29	28,14	24,99
7	118	6,50	34,64	31,39
8	130	7,02	41,66	38,15
9	142	8,37	50,03	45,85
10	156	10,01	60,04	55,04
11	172	7,80	67,84	63,94
12	192	9,17	77,01	72,42
13	220	12,02	89,03	83,02
14	268	6,50	95,53	92,28
15	336	4,47	100	97,77

Příklad uvádí idealizované údaje získané frakcionací polydisperzního polymeru. w_i je hmotnostní zlomek frakce, M_i – průměrná molární hmotnost frakce stanovena osmometricky; rozptylová měření by poskytla jen mírně větší hodnoty M_i .

Distribuční křivky

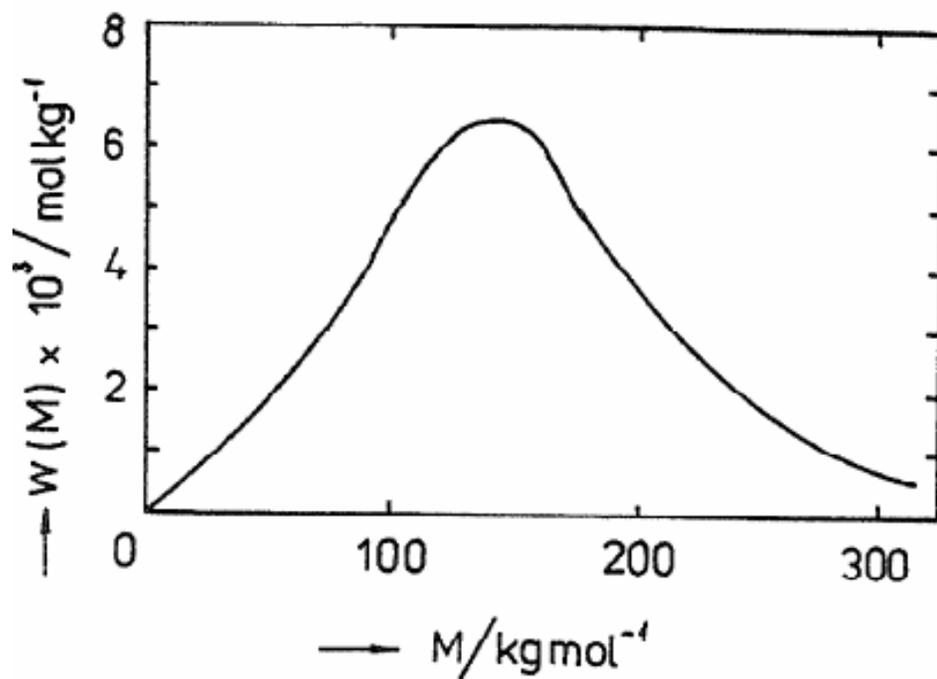


Obr. 2.1 Integrální hmotnostní distribuce molárních hmotností sestavená z dat uvedených v tab. 2.1

Body: $\circ I'_{w,M_i}$, $\triangle I_{w,M_i}$ podle rovnice (2.8)

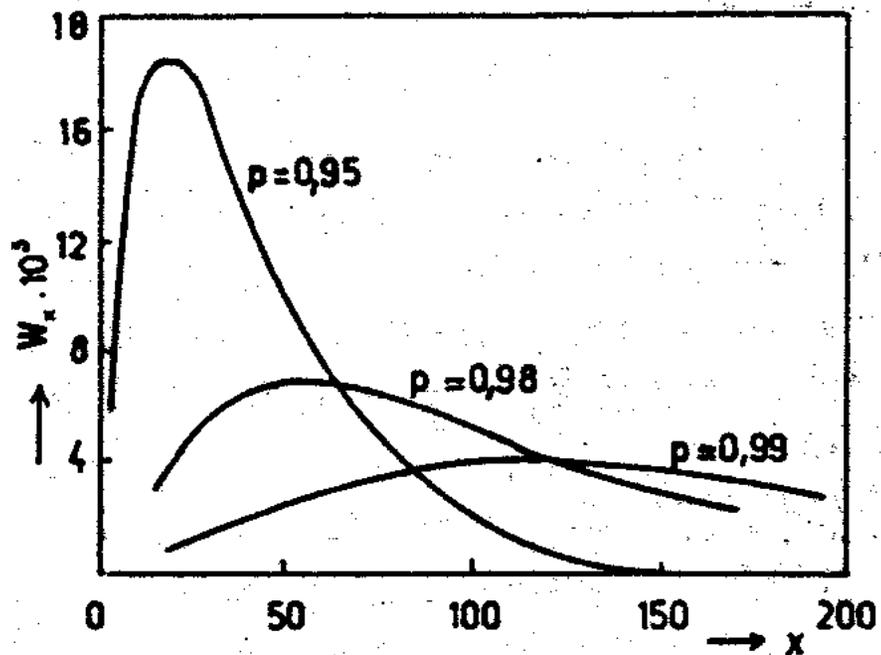
Křivka: $I_w(M)$

Distribuční křivky



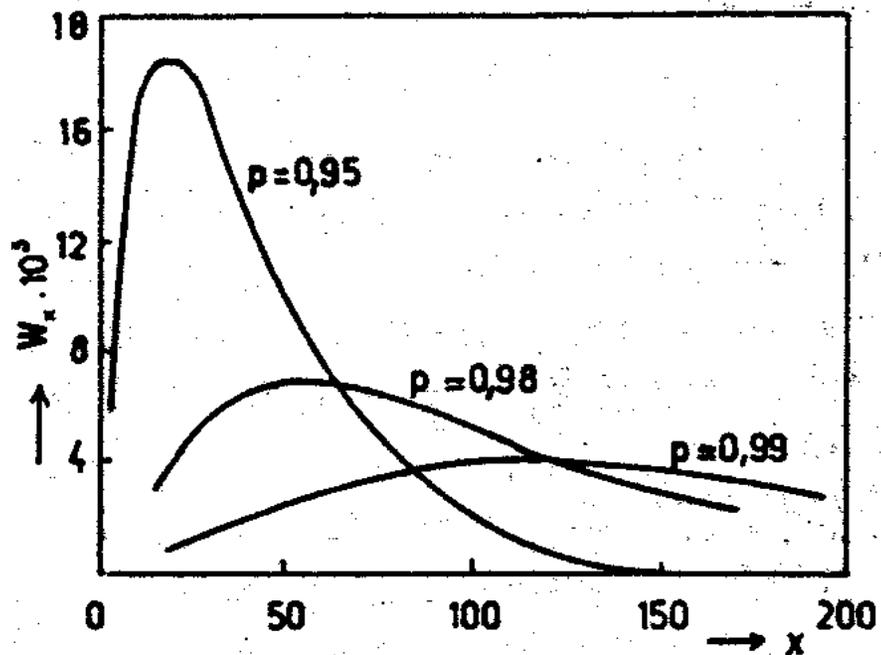
Obr. 2.2 Diferenciální hmotnostní distribuční křivka $w(M)$ získaná derivací integrální křivky z obr. 2.1

Distribuční křivky

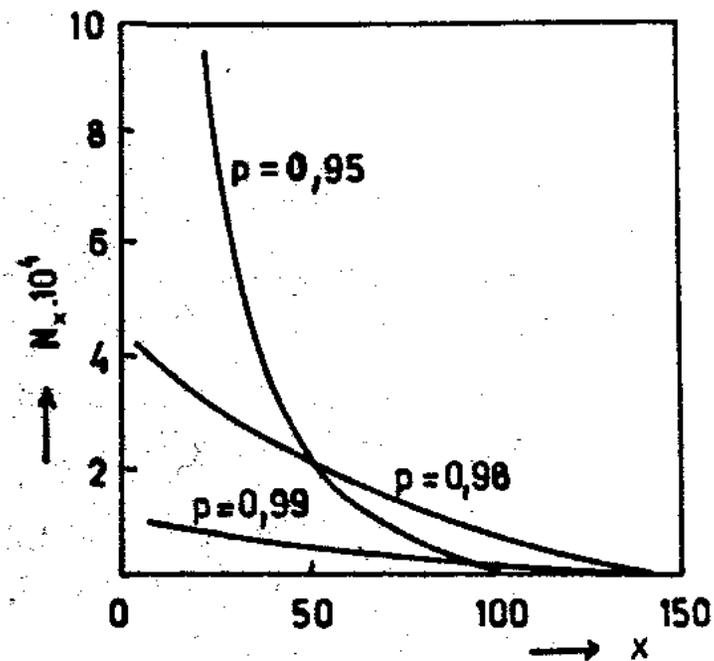


Hmotnostní distribuce polymeračních stupňů při lineární stechiometrické polykondenzaci závislosti na konverzi

Distribuční křivky



Hmotnostní distribuce polymeračních stupňů při lineární stechiometrické polykondenzaci závislosti na konverzi



Početní distribuce polymeračních stupňů při lineární stechiometrické polykondenzaci závislosti na konverzi

Vznik, struktura a vlastnosti polymerních sítí

Lineární polymery vznikají spojováním bifunkčních monomerů.

Má-li některá z reakčních složek více než dvě funkční skupiny, vznikají rozvětvené makromolekuly a může vzniknout i „nekonečná“ trojrozměrná struktura – polymerní síť.

Z monomerní jednotky, vzniklé z molekuly tří a více-funkčního monomeru mohou vycházet tři a více lineárních řetězců.

Taková monomerní jednotka je pak

bodem větvení makromolekuly.

Pro vznik sítě je funkčnost f větší než dvě podmínkou nutnou, ale ne postačující.

Větvení a síťování se obvykle provádí záměrně, protože sesíťované polymery mají některé výhodné vlastnosti, jako je:

- rozměrová stabilita,
- zvýšená mechanická,
- tepelná odolnost
- chemická odolnost
- vratná kaučuková elasticita, apod.

Větvení a síťování makromolekul jsou procesy na kterých je založeno **vytvrzování** barev, lepidel, nátěrů, emailů a stabilizace tvaru výrobků z plastů.

Klasifikace výstavby polymerních sítí

podle mechanismu vzniku

- chemický
 - stupňové reakce
 - iniciované řetězové reakce
- fyzikální

podle funkčnosti výchozích složek

- složky s vysokou funkčností (síťování (vulkanizace) existujících polymerních řetězců, kde každá monomerní jednotka primárních řetězců může být spojena příčnou vazbou s jinou jednotkou
- jednotky s nízkou funkčností (např. $f = 3, 4$)

Mechanismus síťovací reakce a charakter výchozích složek určují rozsah intramolekulárních reakcí při vzniku sítě.

Proces výstavby sítě

- chemické reakce
 - **stupňové reakce** (polykondenzace, tvorby polyurethanů...); molekulové hmotnosti rostou plynule a jejich distribuce se plynule rozšiřuje
 - iniciované **reakce** s rychlou propagací (**řetězové**), při nichž vzniká polymer s relativně vysokou molekulovou hmotností už na počátku reakce.
- statické a dynamické fyzikální interakce v prostoru

Prostorové interakce dalekého dosahu ovlivňují strukturu sítě a závisejí na rozměrnosti prostoru.

Je možno je rozdělit na chemické a fyzikální.

Možnost setkání dvou funkčních skupin již spojených aspoň jednou sekvencí vazeb závisí na konformačních vlastnostech těchto sekvencí. Vznikne-li vazba mezi těmito skupinami, utvoří se kruh (cyklus).

Cyklizace může významně ovlivňovat strukturu a vlastnosti síťovaných systémů –

posouvá bod gelace k vyšším konverzím,
snižuje síťovou hustotu

Fyzikální interakce dalekého dosahu

- vyloučený objem – z termodynamických a sterických důvodů **není vzájemné pronikání** různých struktur i při velmi dlouhých reakčních časech **zcela náhodné** \Rightarrow funkční skupiny na velkých a rozvětvených molekulách spolu reagují s menší pravděpodobností než skupiny na molekulách malých (významné např. u řetězových reakcí),
- řízení reakce difuzí – je-li pohyblivost struktur souměřitelná s rychlostí jejich vytváření, je struktura sítě ovlivňována difuzí. Rychlost difuze molekul nebo strukturních elementů může záviset na jejich velikosti a tvaru.

Fyzikální interakce dalekého dosahu

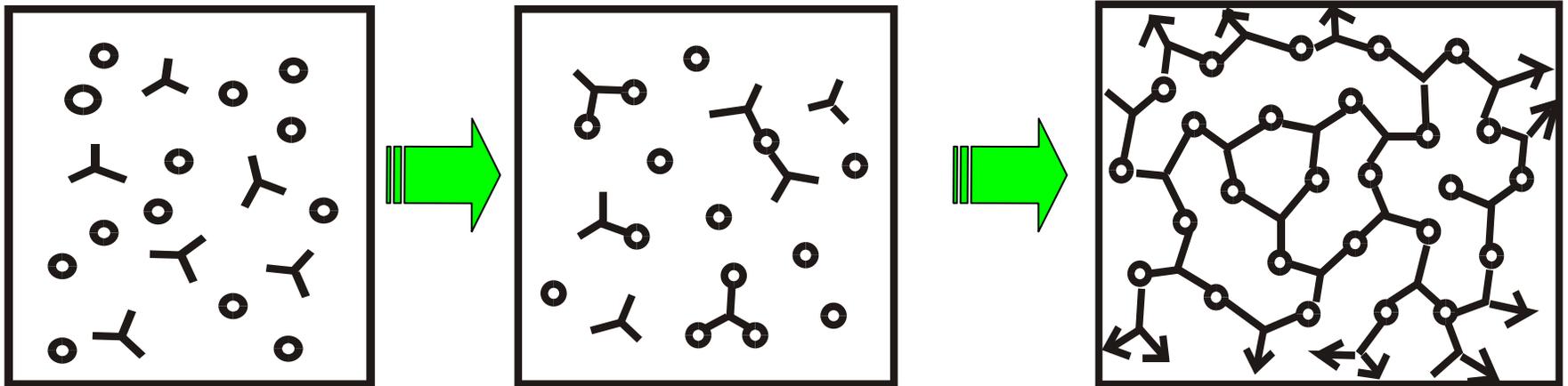
V důsledku pomalé difuze mohou vznikat fluktuace v koncentraci funkčních skupin, což má vliv nejen na strukturu sítě, ale i na reakční kinetiku.

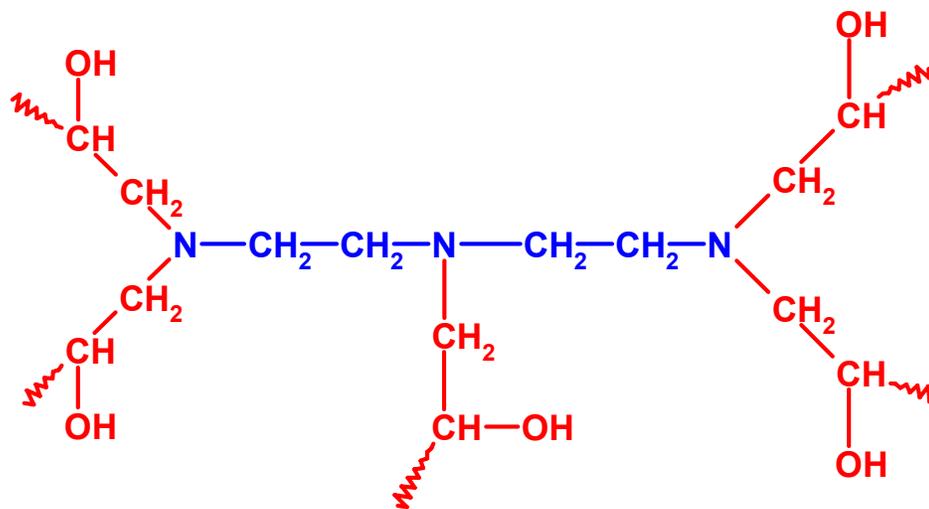
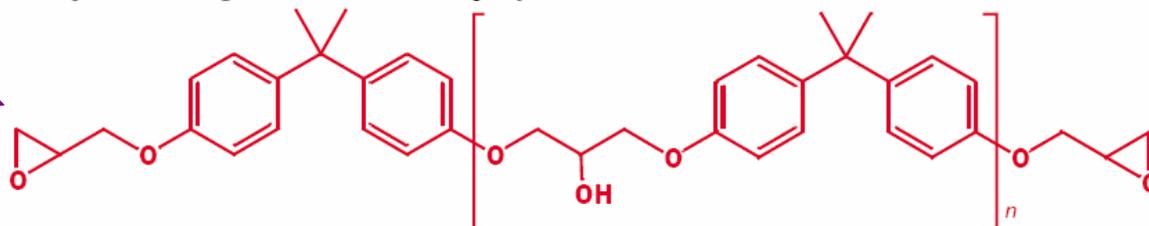
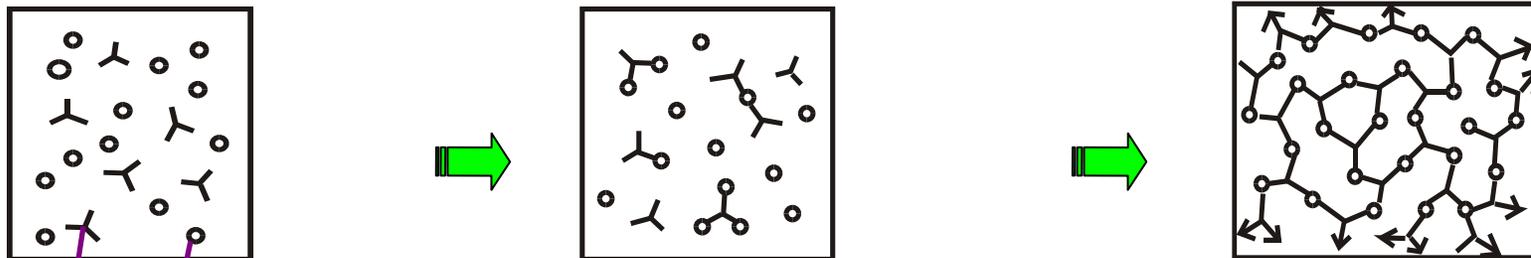
Fyzikální interakce, zejména koncentrační a strukturní fluktuace mají největší vliv v okolí kritického bodu – bodu gelace.

Sesíťované polymery vznikají těmito chemickými reakcemi:

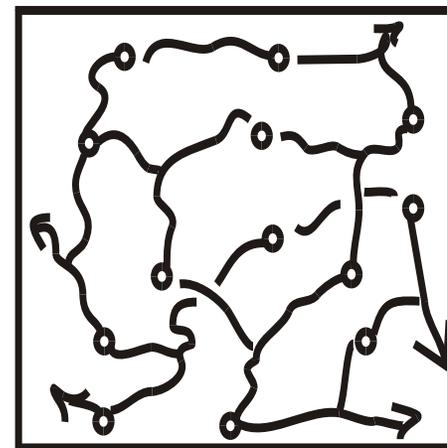
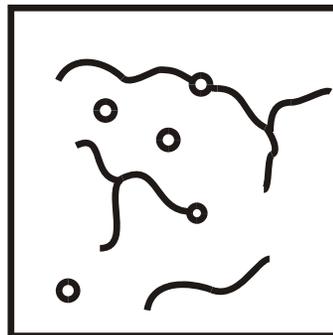
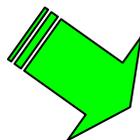
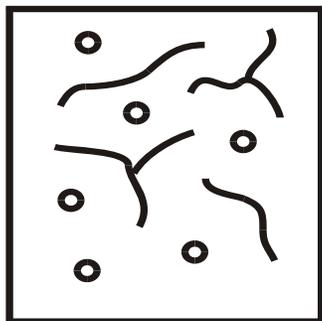
1. postupnými reakcemi nízkomolekulárních

látek polyadičními či polykondenzačními reakcemi vznikají např. epoxidové a fenolové pryskyřice, jejichž síť se dokončuje ve vytvrzovacím kroku

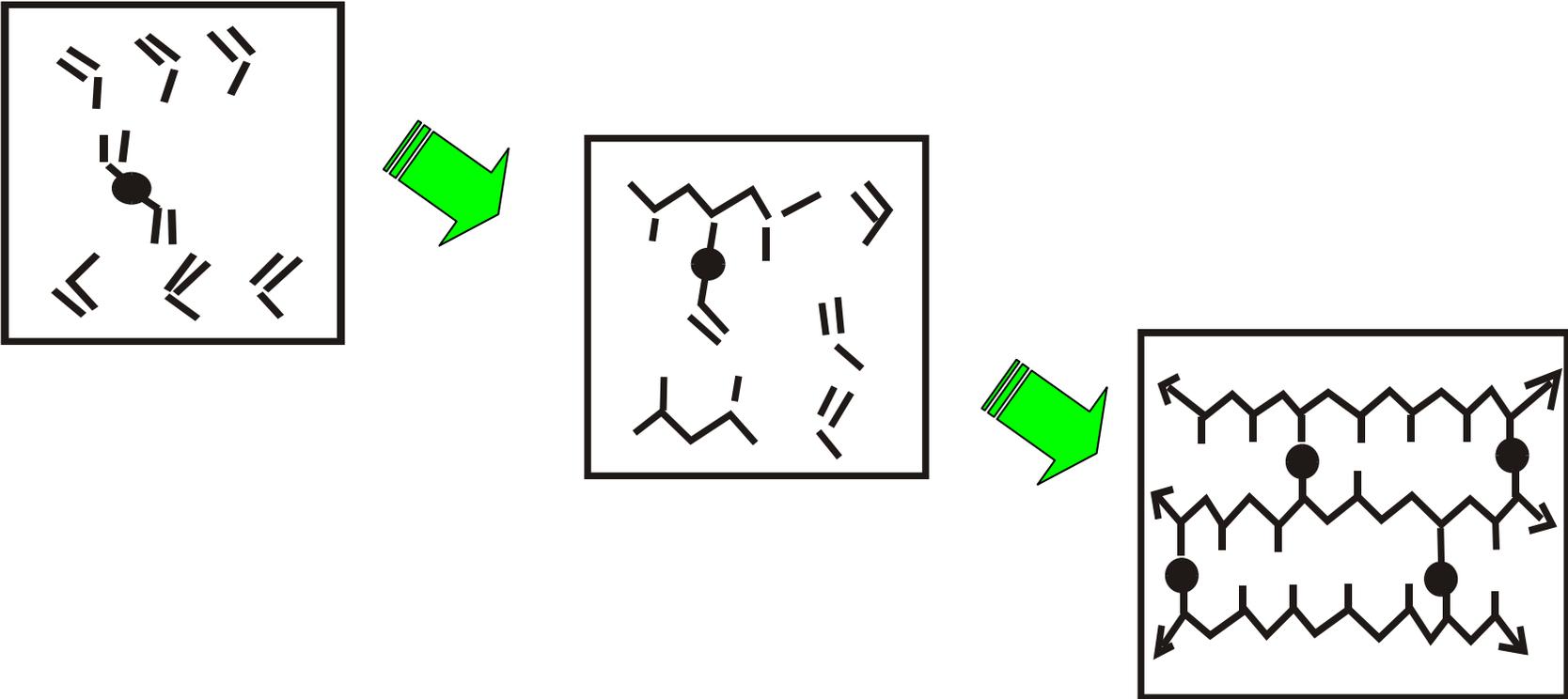




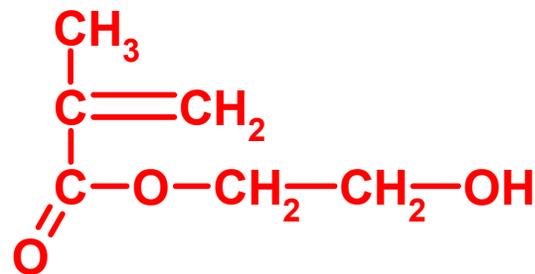
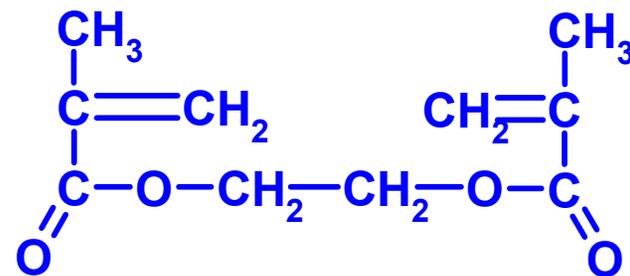
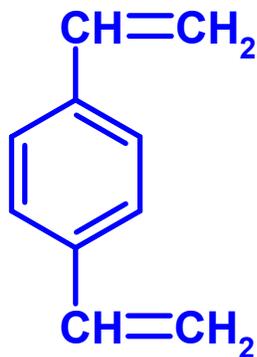
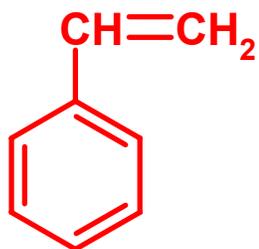
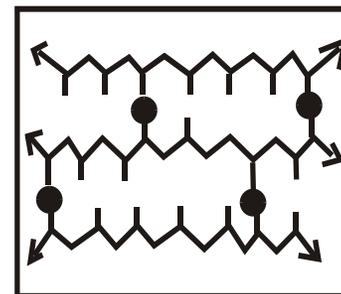
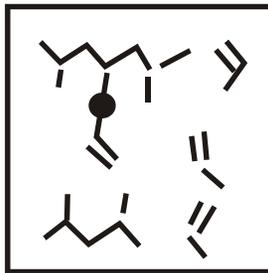
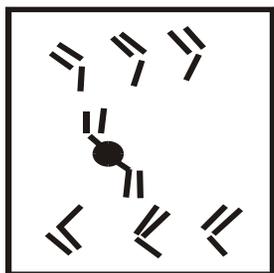
2. spojováním reaktivních konců nízkomolekulárních polymerů, zvaných předpolymery ($M \sim 10^3$)



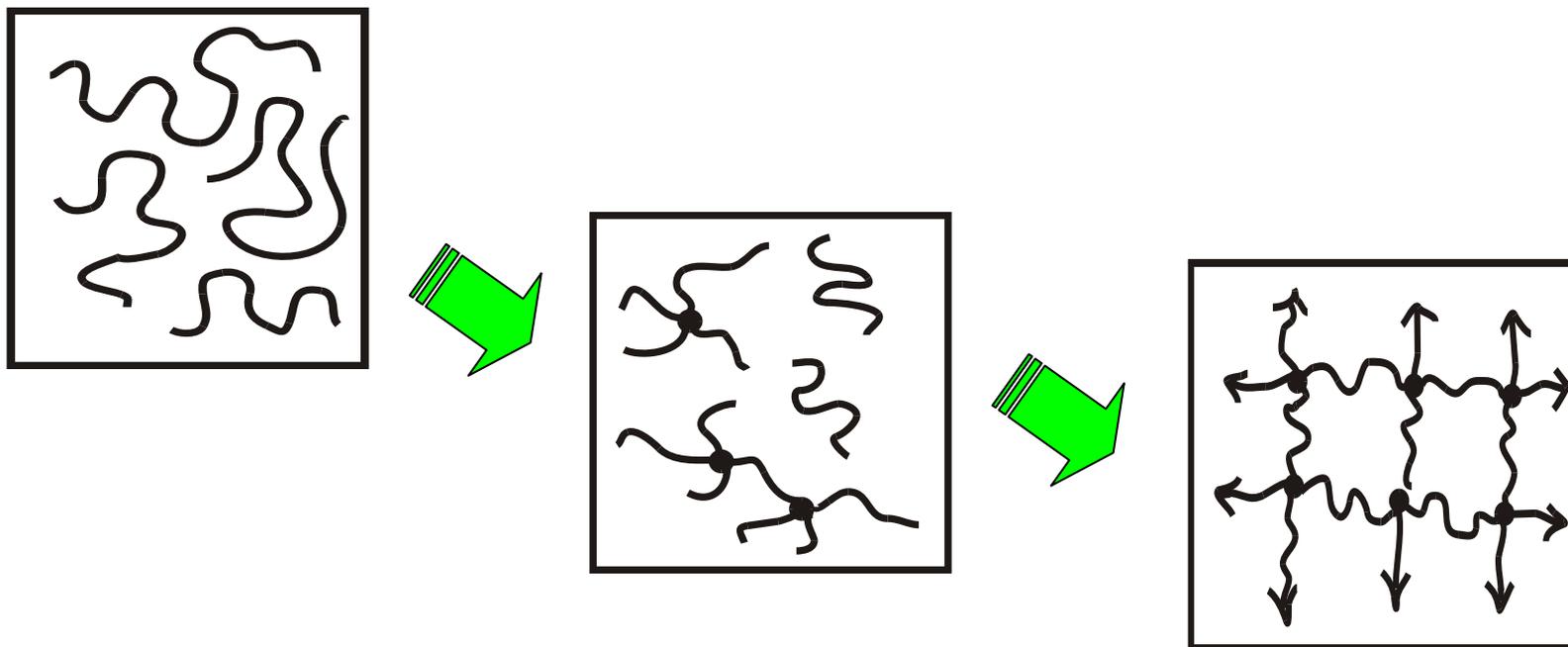
3. polymerační řetězovou reakcí - síťovací polymerac



3. polymerační řetězovou reakcí - síťovací polymerací



4. nahodilé síťování vysokomolekulárních polymerů např. vulkanizace kaučuků - zavedení příčných vazeb do vysokomolekulárních kaučukovitých polymerů ⇒ pryž



Při síťovací polymeraci probíhají tato tři stádia:

1. tvorba oligomerů až polymerů s rozvětvenými řetězci, kdy je reakční směs ještě tekutá (vznikají předpolymery). Vyrůstá relativní molekulová hmotnost (střední M_w rychleji než M_n , roste stupeň polydisperzity)
2. dosažení tzv. bodu gelace, tj. ztuhnutí polymerizační směsi; střední $M_w \Rightarrow \infty$, rozvětvené makromolekuly se propojí v jedinou trojrozměrnou makromolekulu, jejíž síť prostupuje celým objemem \Rightarrow vznikne **gel**, jehož póry vyplňuje viskózním **sol** (extrahovatelný rozpustný podíl). Body větvení volných makromolekul se mění na uzlové body polymerní sítě.
3. zapojení zbývajících makromolekul a monomerů do sítě gelu, podíl solu klesá, v gelu vznikají elasticky aktivní řetězce sítě, které při deformaci nesou napětí a určují velikost elastického modulu

Ideální síť

(hypotetická struktura)

uzly sítě – z každého uzlu vychází
stejný počet řetězů f
řetězů sítě – všechny stejně dlouhé
a zakotvené v uzlech
počet řetězů = počet uzlů c
násobeno $f/2$

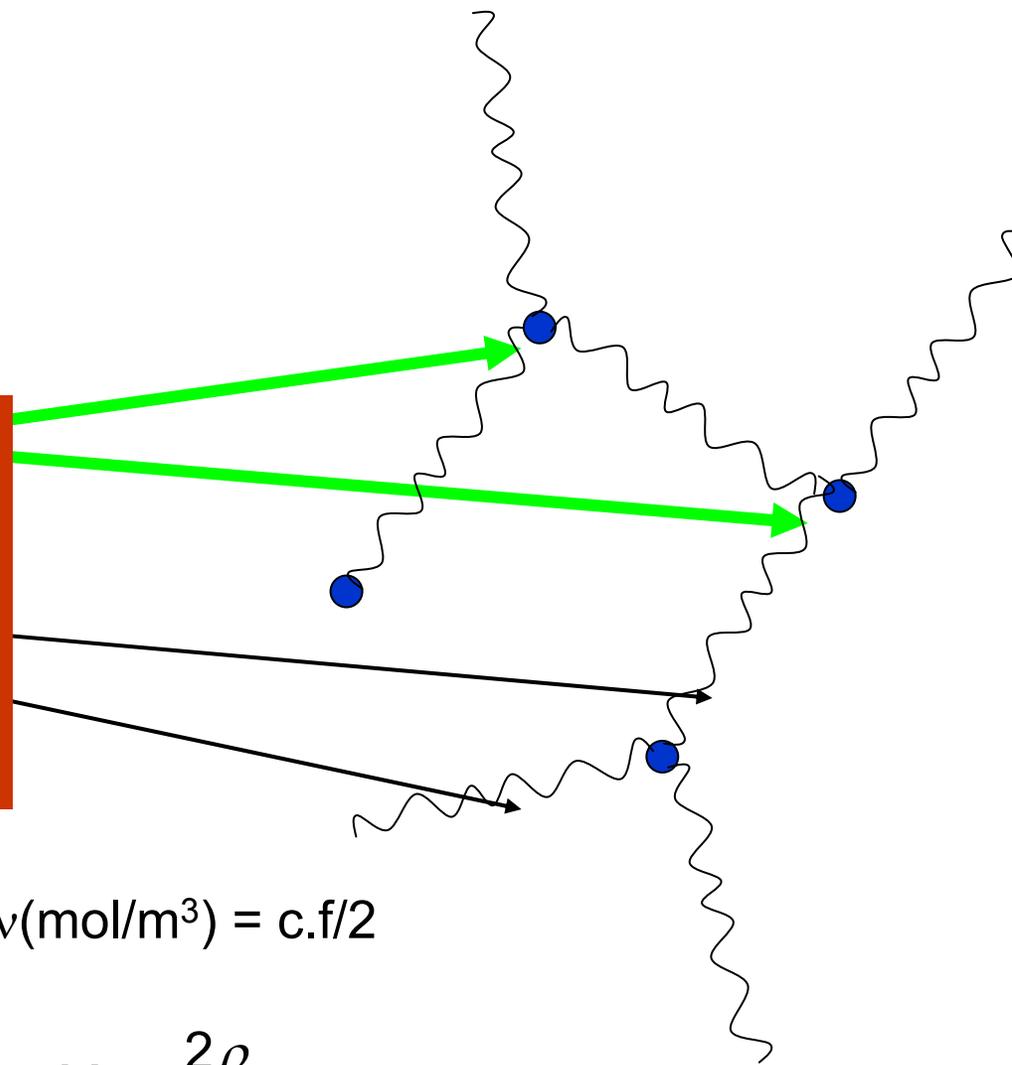
molární hmotnost řetězu sítě M_c

molární koncentrace řetězů sítě $\nu(\text{mol/m}^3) = c \cdot f/2$

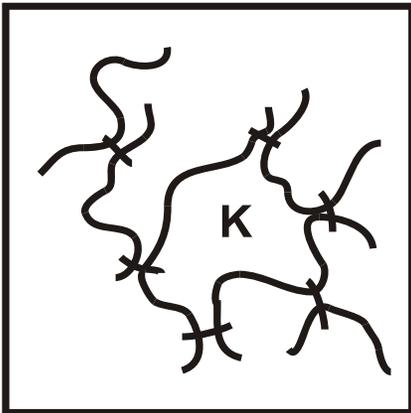
hustota sítě $\rho = \nu M_c \Rightarrow$

$$M_c = \frac{2\rho}{fc}$$

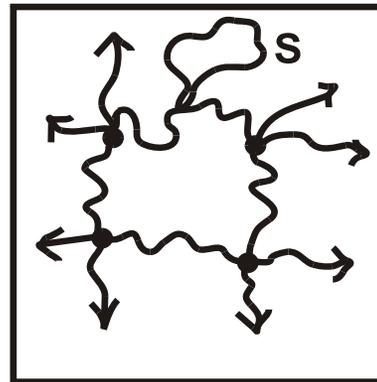
Síť je tím hustší, čím větší je koncentrace řetězů a uzlů sítě a čím jsou kratší řetězy



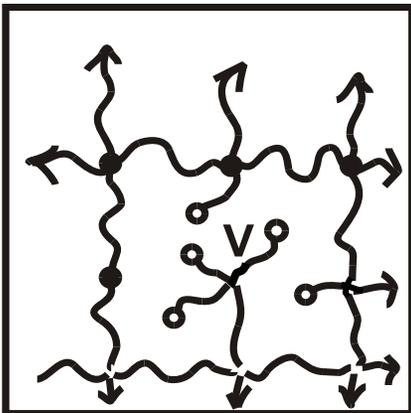
Reálné sítě



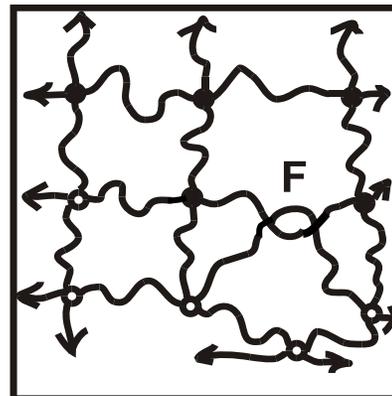
rozvětvený útvar
vzniklý těsně nad
bodem gelace
obsahuje už
kruhové cesty **K**



intramolekulární
smyčka **S**



defekty typu
volných konců **V**

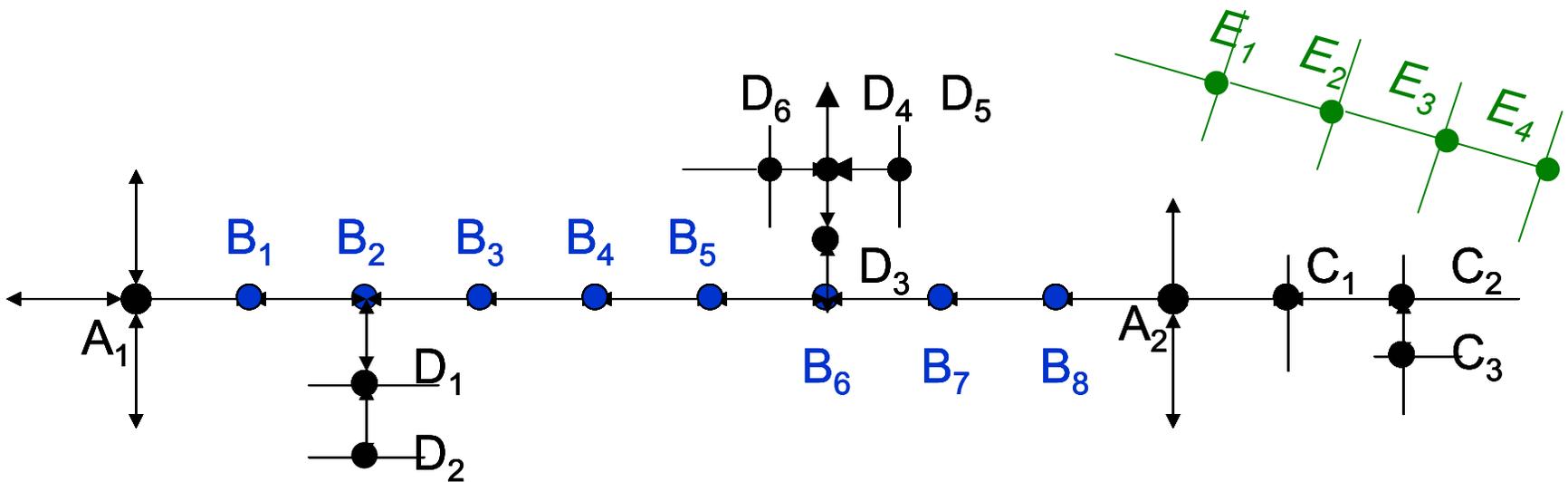


fyzikální uzel,
zapletenina **F**

defekty: volné (visící) koncové řetězce; fyzikální uzly (zapleteniny)

Gel

Gel po bodu gelace obsahuje tzv. elasticky aktivní řetězce, které se nacházejí mezi dvěma elasticky aktivními rozvětvenými – uzly – z nichž nejméně tři cesty vedou do nekonečna. Některé jednotky jsou připojeny k gelu pouze jednou vazbou a těmi jsou tvořeny tzv. visící řetězce.



A_i - elasticky aktivní uzly, B_i - jednotky elasticky aktivního řetězce,
 C_i , D_i - stavební jednotky visících řetězců, E_i - jednotky v solu

Sol a bod gelace

- Bod gelace lze stanovit buď z rozpustnosti systému nebo z jeho reologických vlastností. Bod gelace se ztotožňuje se zánikem plné rozpustnosti systému.
- **Stanovení bodu gelace** (kritické konverze) se provádí extrapolací rozpustného podílu k hodnotě 1. Nepřímé stanovení spočívá na skutečnosti, že viskozita systému roste v bodě gelace nade všechny meze, protože je úměrná M_w .

Pro tvorbu polymerní sítě jsou důležité pouze řetězce, které propojují dva body větvení – uzly. Nazývají se **elasticky efektní (účinné) řetězce**. Řetězce zakotvené jen v jednom bodě jsou jen „**substituenty**“ vázanými na síť.

Koeficient větvení α - frakce elasticky efektivních řetězců N_{el} z celkového počtu lineárních řetězců N makromolekuly

$$\alpha = N_{el} / N$$

Koeficient α má význam pravděpodobnosti, že náhodně vybraný lineární řetězec spojuje dva uzlové body.

Je-li vaznost uzlu f , jednou funkční skupinou se musí zapojit do makromolekuly (sítě) a od zbylých $f-1$ funkčních skupin vede $f-1$ dalších lineárních řetězců, z nichž každý může být s pravděpodobností α elasticky aktivní.

Součin $(f-1) \alpha$ udává pravděpodobný počet řetězců, které z daného uzlu vedou do uzlu dalšího.

Bude-li:

$(f-1) \alpha < 1$, jedná se o rozvětvenou makromolekulu

$(f-1) \alpha = 1$, jedná se o kritickou hranici mezi rozvětvenými
a sesíťovanými makromolekulami = idealizovaný bod gelace

$(f-1) \alpha > 1$, jedná se o polymerní síť (gel)

Koeficient α odpovídající kritické hranici větvení, t.j. bodu gelace se nazývá kritický koeficient větvení α_c

$$\alpha_c = \frac{1}{f-1}, \quad f \geq 3$$

Teorie větvicích procesů

popisují vývoj síťové struktury - důsledku vzniku (případně i zániku) vazeb – jako funkci času nebo konverze funkčních skupin.

Vývoj síťové struktury je charakterizován

- **před bodem** gelace vzrůstem polymeračních stupňů a rozšiřováním jejich distribuce,
- polohou **bodu gelace** na časové nebo konverzní stupnici a
- **po bodu gelace** úbytkem solů nebo vzrůstem koncentrace elasticky aktivních řetězců, které je přímo úměrný elastický modul sítě.

Teorie větvicích procesů

grafové modely

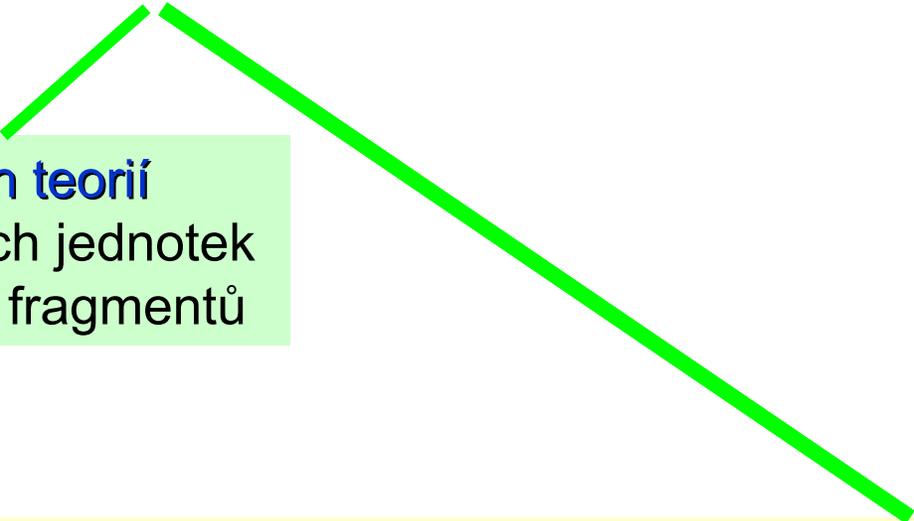
generace síťových struktur
metodami, které nejsou
přímo spojeny s
rozměrností prostoru –
teorie středního pole

simulace růstu

síťových struktur v
prostoru na mřížkách
perkolací pomocí
počítačů

perkolační metody

Grafové modely



popis pomocí **statistických teorií** vytvářením z monomerních jednotek nebo větších strukturních fragmentů

popis pomocí **kinetické** (koagulační) **teorie**, která popisuje změny distribuce velikostí pomocí nekonečné **soustavy kinetických diferenciálních rovnic** (např. Smoluchovského koagulační rovnice). Při tomto způsobu je možné vzít v úvahu i případné působení fyzikálních faktorů. Nepracuje se stavebními jednotkami, ale s celými molekulami.

Statistické metody

rozvětvené a síťové struktury se vždy generují z menších jednotek jejich spojováním.

Floryho-Stockmayerova kombinatorická metoda

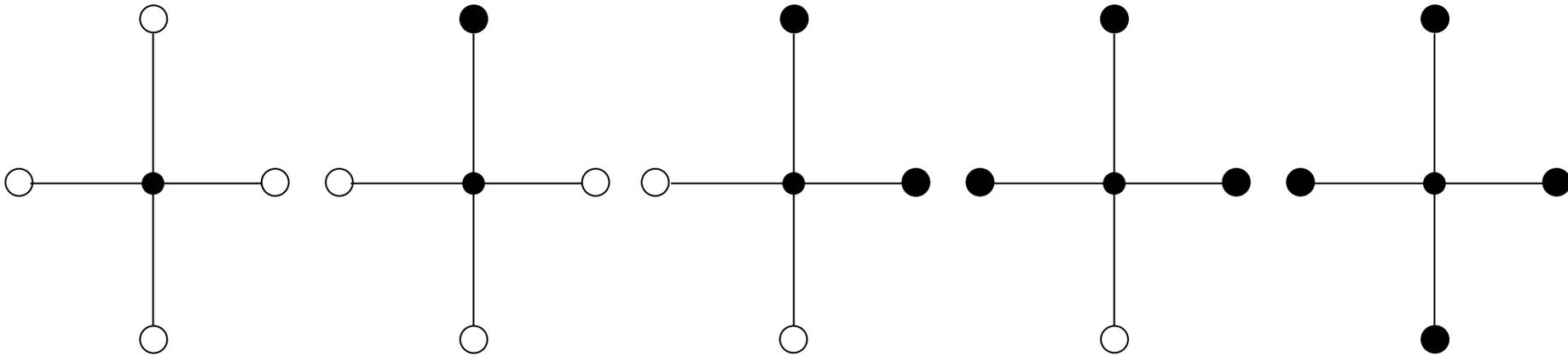
Stavebními jednotkami jsou monomerní jednotky nebo jiné fragmenty v různých reakčních stavech. Reakční stav jednotky je definován počtem a typem vazeb, jimiž je tato jednotka připojena k sousedním.

Rozdělení jednotek podle jejich stavu závisí na čase (konverzi). Zreagované funkční skupiny („polovazby“) se kombinují do vazeb (respektují chem. pravidla reakcí).



Čtyřfunkční monomer

5 reakčních stavů



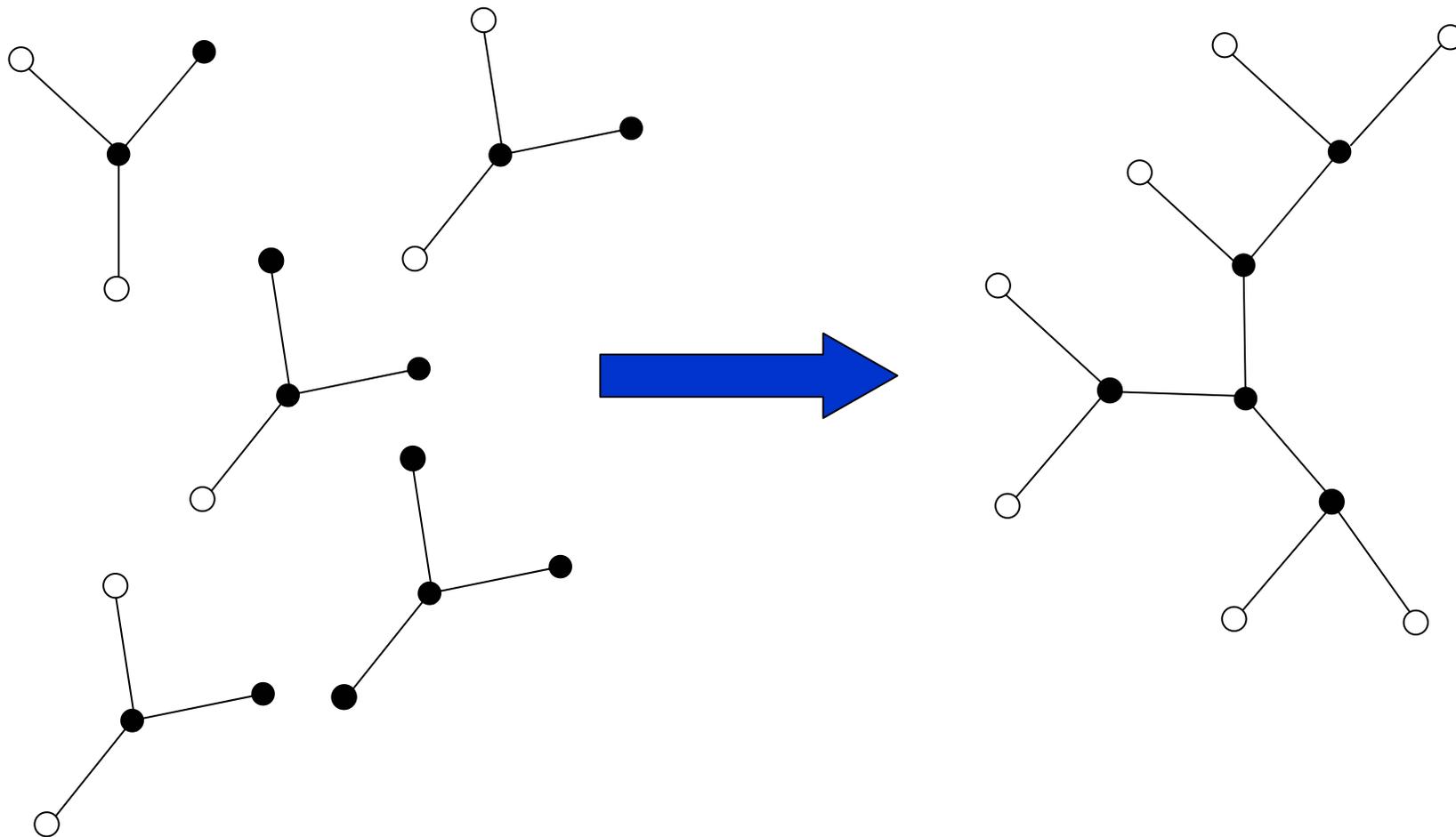
P_0

P_1

P_2

P_3

P_4



Skládání struktur z jednotek trojfunkčního monomeru
podle teorie větvicích procesů

Teorie větvicích procesů

- Výchozím bodem výpočtu různých strukturních parametrů síťovaného systému je tedy distribuce jednotek v různém reakčním stavu.
- Stav gelu - objevení se nekonečné struktury. Pravděpodobnost růstu struktury na nekonečnou vzdálenost nabývá hodnot větších než nula, což znamená, že pravděpodobnost přechodu z jedné jednotky na druhou prostřednictvím vazby dosáhne hodnoty jedna.

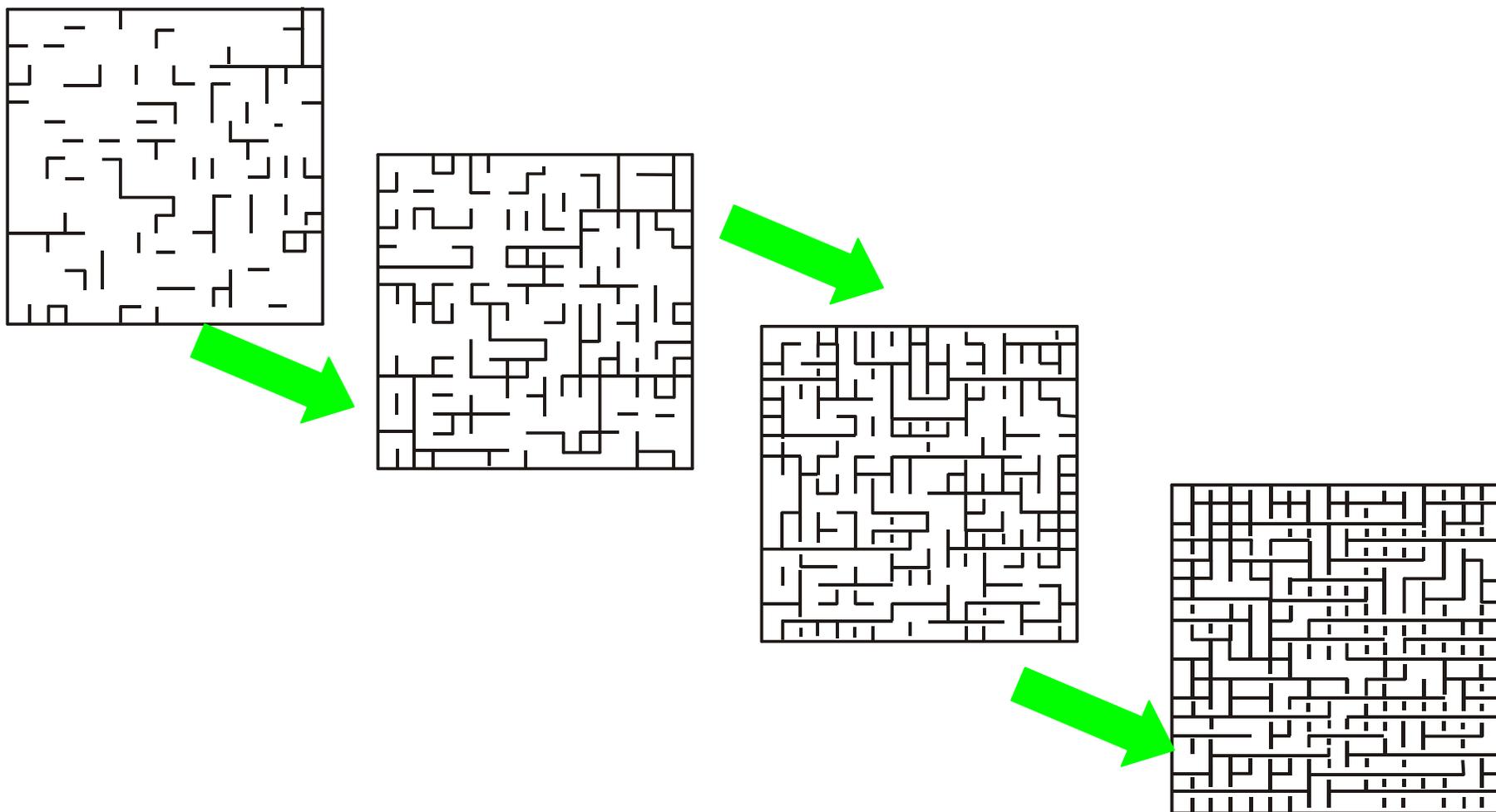
Perkolační metody

Monomerní jednotky jsou uloženy na mřížce a mezi nimi se náhodně generují vazby. Některými z nich se uzavírají cykly. Speciální algoritmy sledují změny distribuce polymeračních stupňů a zlomek vazeb nutný k tomu, aby vznikl souvislý sled vazeb od jednoho okraje systému k druhému.

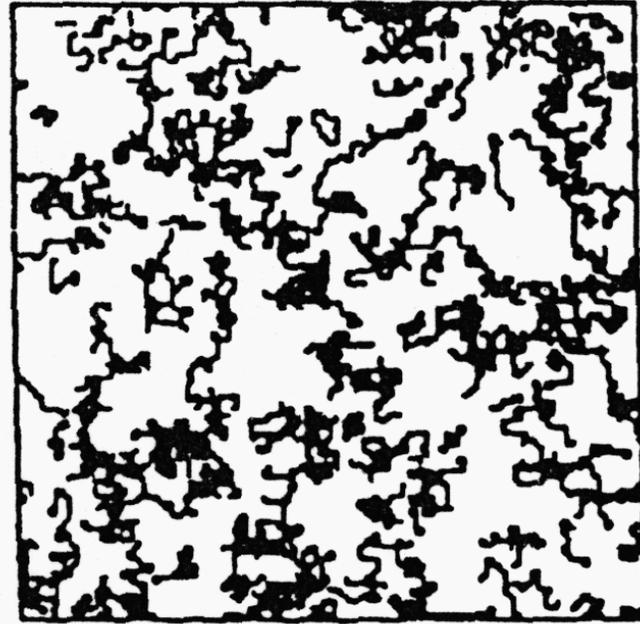
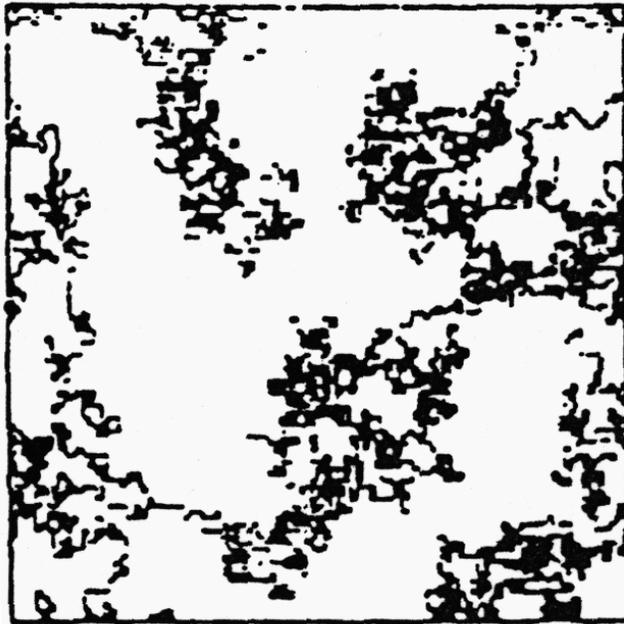
Při modelování iniciovaných reakcí je dovoleno připojení monomeru pouze k aktivní jednotce.

Nevýhody: neuvažují žádnou **pohyblivost** strukturních částí ani celých molekul. Také rozsah cyklizace je dán typem mřížky a nikoliv možností konformačních přeuspořádání, jak je tomu ve skutečnosti.

Náhodná perkolace na mřížce ve dvou rozměrech



Iniciovaná perkolace, kdy se monomerní jednotky připojují pouze k aktivovaným skupinám



Síťování stupňovou polyadici

f-funkční monomer se stejnými funkčními skupinami o nezávislé a stejné reaktivitě:

číselně střední molekulová hmotnost

$$\overline{M}_n = \frac{M_0}{1 - f\alpha/2}$$

α - molární konverze funkčních skupin, M_0 molekulová hmotnost monomerní jednotky

Hmotnostně střední molekulová hmotnost

$$\overline{M}_w = M_0 \left[1 + \frac{f\alpha}{1 - (f-1)\alpha} \right]$$

Sítování stupňovou polyadící

Kritická konverze při gelaci

$$\alpha_c = 1/(f-1)$$

Hmotnostní zlomek solu

$$w_s = (1-\alpha + \alpha v)^f$$

kde $v \in (0, 1)$ je kořen rovnice

$$v = (1-\alpha + \alpha v)^{f-1}$$

Sesíťovaný polymer:

rozměrová stabilita

vyšší elasticnost

vysoká mechanická, tepelná a chemická odolnost

Pro řízení trojrozměrných polymerací je nutné znát tzv. kritickou konverzi, při níž dochází ke gelaci reakční směsi.

Bod gelace lze stanovit experimentálně.

Sol a bod gelace

- **Sol** je tvořen molekulami konečné velikosti – je rozpustný ve vhodném rozpouštědle. Je to tedy rozpustný podíl, který můžeme získat extrakcí. Stanovení rozpustného podílu (solu) extrakcí je jednoduché. Podíl solu se obvykle počítá z úbytku hmotnosti po extrakci.
- **Problémy** mohou vznikat s výběrem rozpouštědla, dostatečné doby extrakce, vlivem nabotnění, vlivem nízkého difuzního koeficientu a velmi dlouhé extrakční doby v oblasti blízko bodu gelace.

Experimentální charakterizace struktury

Vývoj struktury v předgelační fázi

- měření molekulových hmotností, měření distribuce nebo středů molekulových hmotností rozvětvených polymerů

velký rozptyl molekul hmotností od monomeru do $\sim 10^8 M_0$ blízko bodu gelace

- měření viskozity

Experimentální charakterizace struktury

Dynamická mechanická měření

Při velmi nízkých frekvencích, kdy se již neuplatňuje časová závislost, by měla reálná část smykového modulu G' začít narůstat až po bodu gelace, protože je úměrná síťové hustotě. Měření při nízkých frekvencích je však obtížné.

U řady systémů však bylo zjištěno, že v bodu gelace je $G' = G''$,

tj. závislosti G' a G'' na čase či konverzi se v bodu gelace protínají.

Při praktickém měření však smykové síly začínají trhat vazby velikých molekul a nekonečné hodnoty se nikdy nedosáhne.

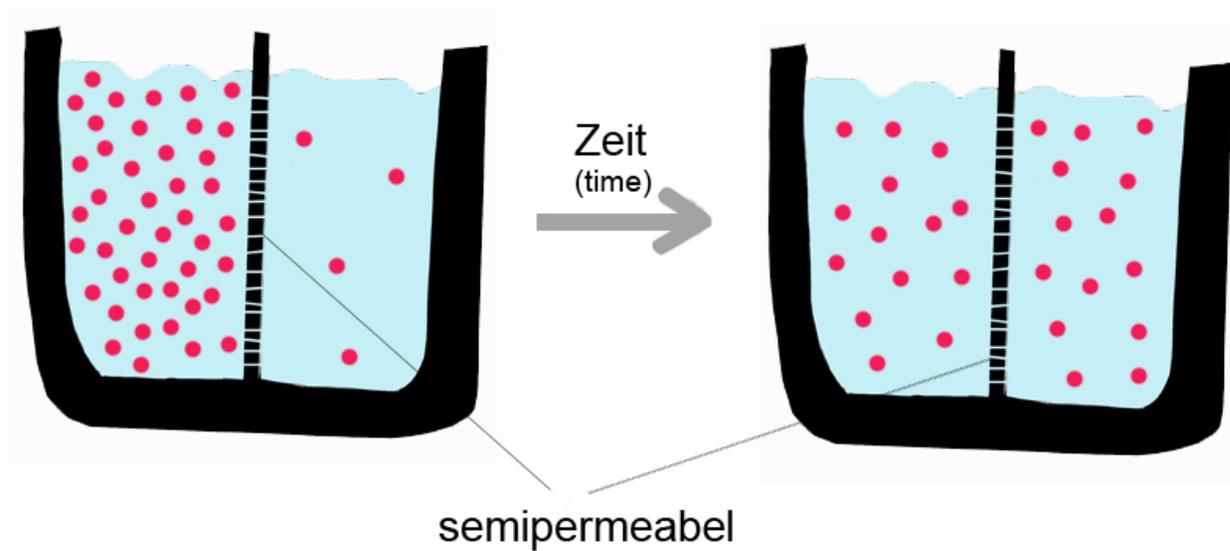
Při měření v dynamickém uspořádání procházejí však složky komplexního modulu (viskozity) plynule bodem gelace.

Děkuji za vaši pozornost

Skelný přechod a teorie volného objemu

Difúze

Difúze je proces popisující rozptylování částic v prostoru.



Difúze

První Fickův zákon

Rychlost difúze je dána látkovým množstvím látky, která projde za časovou jednotku určitou plochou. (Změna koncentrace se s časem nemění)

$$J_A = -D \frac{dc_A}{dx}$$

J_A – difúzní tok ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)

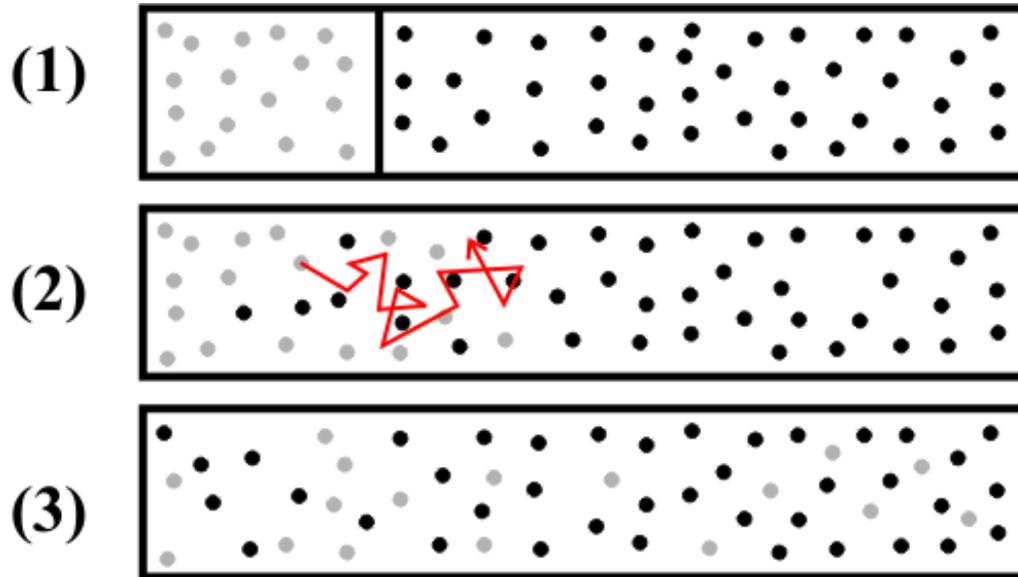
D – difúzní koeficient ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

Ve dvousložkové soustavě látka – rozpouštědlo se uplatňuje pouze vzájemná difúze těchto dvou látek.

Difúze

Druhý Fickův zákon

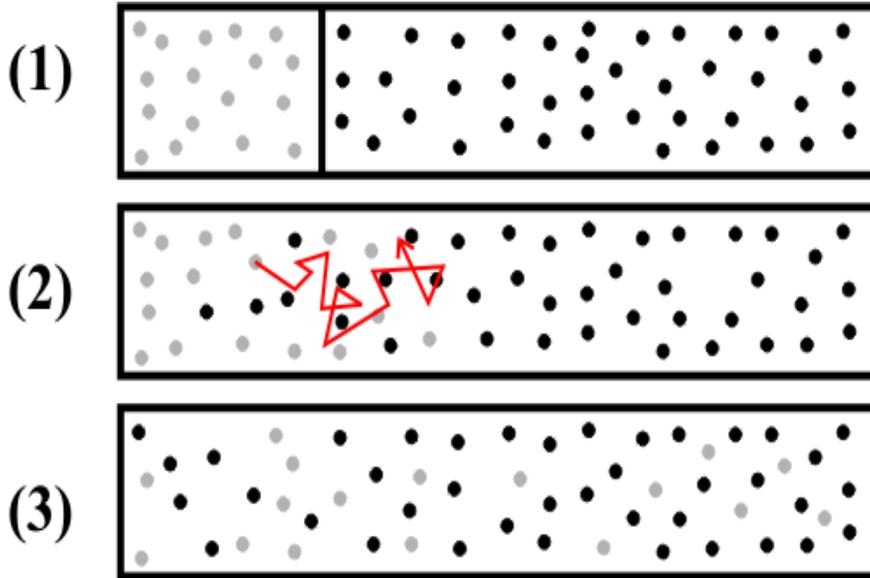
Změna koncentrace se s časem mění



$$\frac{dc_A}{dt} = -D \frac{d^2 c_A}{dx^2}$$

Prostá difúze: Látky přecházejí samovolně (brownovým pohybem) z prostředí kde je jejich koncentrace vyšší směrem tam, kde byla dosud jejich koncentrace nižší. Nedifunduje jen jedna látka do druhé. Proces je pro látku a rozpouštědlo vzájemný.

Difúze



Za dobu t bude koncentrace složky A rozložena v okolí rovinného zdroje ve směru osy x podle Gaussovy funkce

Lze určit střední kvadratickou vzdálenost $\langle x^2 \rangle$ do níž molekuly složky A proniknou za dobu t

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt$$

Difúze

Princip difúze nízkomolekulární látky v kapalině

Směs molekul – volná a obsazená místa (vakance)

Velikost vakancí stejná jako velikost molekul

Molekula je obklopena sousedními molekulami – vibruje

okolo střední polohy ($\Phi_{\infty} = 10^{13}$ Hz)

Vakance v sousedství molekuly umožní její přeskok atd.

Za jednotku času t uskuteční molekula Φ přeskoků

(překoková frekvence) o vzdálenosti δ (0,2 až 1 nm).

Nahodilý let prostorem.

$$\langle r^2 \rangle = \Phi t \delta^2$$

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = 3 \langle x^2 \rangle$$

Difúze

Princip difúze nízkomolekulární látky v kapalině

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = 3 \langle x^2 \rangle$$

$$\langle r^2 \rangle = \Phi t \delta^2$$

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt$$

$$D = \frac{1}{6} \Phi \delta^2$$

Difúze

Princip difúze nízkomolekulární látky v kapalině

Frikční koeficient k_f (N s m⁻¹)

Síla potřebná k tomu, aby se daná molekula pohybovala v daném prostředí přímočaře rovnoměrně jednotkovou rychlostí.

Pro kulovitá tělesa platí:

$$k_f = \frac{kT}{D}$$

Difúze

Princip difúze makromolekul v kapalině

Makromolekula je příliš velká pro přeskok do vakance

Pohyb makromolekul se děje o částech

Přeskakují segmenty

Makromolekula se nahradí volně skloubeným řetězcem, který je složen z n_s segmentů o délce l_s

Při přeskoku jednoho segmentu do vzdálenosti δ se posune těžiště řetězce ve stejném směru o vzdálenost (δ/n_s)

Segment uskuteční za dobu t celkem $n_s \Phi t$ přeskoků.

Za stejnou dobu urazí těžiště makromolekuly vzdálenost

$$3 \langle x^2 \rangle = n_s \Phi t (\delta / n_s)$$

$$D = \frac{\Phi \delta^2}{6 n_s}$$

Platí pouze pro menší makromolekuly, kde se ještě neprojevuje přítomnost fyzikálních uzlů

Difúze

Princip difúze makromolekul v kapalině

Segmentový frikční koeficient $k_{f,s}$ (N s m⁻¹)

Síla potřebná k tomu, aby se segment pohyboval v daném prostředí přímočaře rovnoměrně jednotkovou rychlostí.

$$n_s k_{f,s} = \frac{kT}{D}$$

$$D = \frac{\Phi \delta^2}{6n_s}$$

frikční koeficient celého řetězce

$$k_{f,s} = \frac{6kT}{\Phi \delta^2}$$

Teorie volného objemu

Cohenova – Turnbullova teorie – pravděpodobnostní teorie

Vakance mají různou velikost, během času dochází k redistribuci
Přeskoková frekvence se řídí pravděpodobnostními faktory

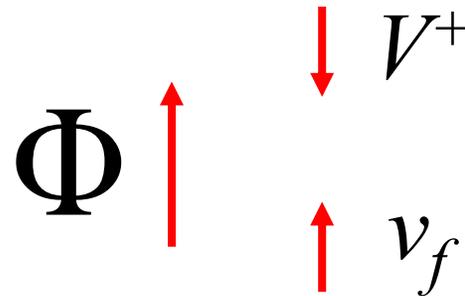
Φ – přeskoková frekvence molekul nebo segmentů

V^+ – kritický volný objem

v_f – průměrný volný objem připadající na jednu částici

γ^+ – numerický faktor ~ 1

$$\Phi = \Phi_{\infty} e^{-\frac{\gamma^+ V^+}{v_f}}$$



Teorie volného objemu

Závislost na teplotě

Předpoklady:

- objem molekul se mění s teplotou nepatrně
- vzrůst objemu vlivem zvýšené teploty je dán především vzrůstem volného objemu.
- objem kapaliny roste s teplotou lineárně

$$f = \frac{v_f}{\gamma^+ V^+}$$

f – poměrný volný objem

v_f – průměrný volný objem připadající na jednu částici

V^+ – kritický volný objem

γ^+ – numerický faktor ~ 1

Teorie volného objemu

$$f = \alpha_f (T - T_\infty)$$

$$f = \frac{v_f}{\gamma^+ V^+}$$

f – poměrný volný objem

α_f – koeficient teplotní roztažnosti

V^+ – kritický volný objem

T_∞ – teoretická teplota při které f dosahuje nuly

$$\Phi = \Phi_\infty \exp \left[-\frac{1}{\alpha_f (T - T_\infty)} \right]$$

$$D = D_\infty \exp \left[-\frac{1}{\alpha_f (T - T_\infty)} \right]$$

Teorie volného objemu

Energetická teorie

Předpoklady:

- k přeskoku částice do vakance je potřeba dostatečná aktivační energie E_d [J mol⁻¹]
- vzrůst objemu vlivem zvýšené teploty je dán především vzrůstem volného objemu.
- objem kapaliny roste s teplotou lineárně

$$D = D'_{\infty} e^{-\frac{E_d}{RT}}$$

Pravděpodobnost, že částice získá dostatečnou aktivační energii k překonání k přeskoku do vakance.

Teorie skelného přechodu

Teplota skelného přechodu T_g

= teplota, při níž přechází polymer ze stavu sklovitého do stavu viskoelastického.

= teplota, při níž je dosaženo takového volného objemu, že může dojít k pohybu segmentu a zároveň teplota, při které tepelný pohyb překoná mezimolekulární interakce

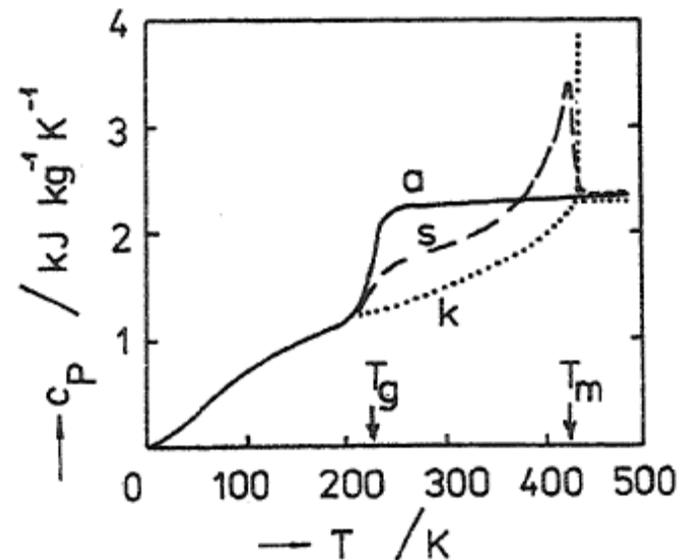
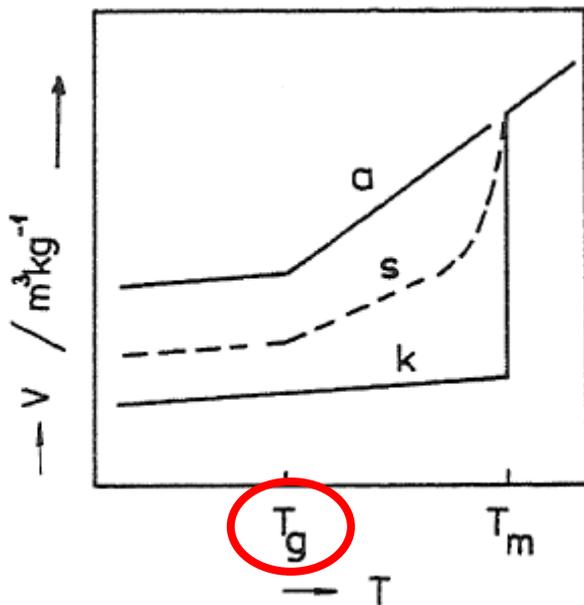
Teorie skelného přechodu

Teplota skelného přechodu T_g

= teplota, při které se na teplotní závislosti objemu **objevuje zlom**.

Podobně se projevuje zlom v teplotních závislostech termodynamických funkcí entropie S a entalpie H.

První derivace dV/dT , tepelná kapacita $c_p = dH/dT$ **se mění skokem**.

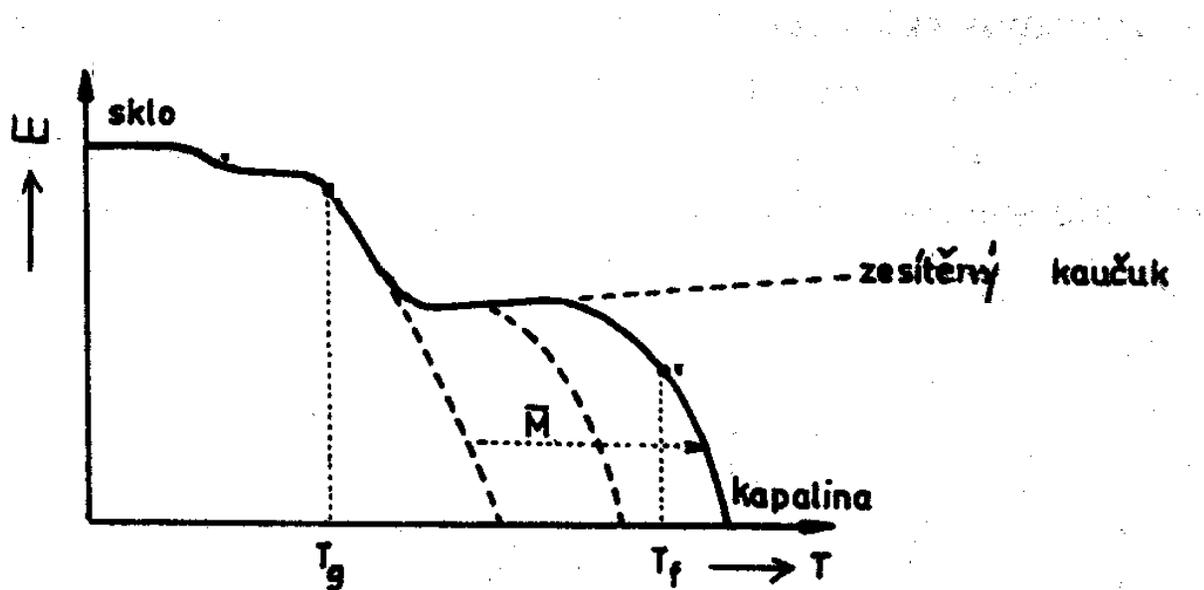


Teorie skelného přechodu

Teplota skelného přechodu T_g

Další vlastnosti polymerů, které se při T_g **mění skokem**:
Viskozita, difúze plynů skrze polymerní membránu, relaxace
mechanického napětí.

Při ochlazení pod T_g vzrůstá modul pružnosti, klesá permitivita.



Teorie skelného přechodu

Termodynamické přechody prvního řádu:

Základní termodynamické funkce (V , H , S) se mění skokem
var, tání, přeměna krystalické modifikace

Termodynamické přechody druhého řádu:

První derivace základní termodynamických funkcí se mění skokem
tepelná kapacita, koeficient roztažnosti, stlačitelnosti

*Je T_g termodynamickým
přechodem druhého řádu?*

Teorie skelného přechodu

Je T_g termodynamickým přechodem druhého řádu?

Při skelném přechodu se tepelná kapacita a koeficient roztažnosti mění skokem.

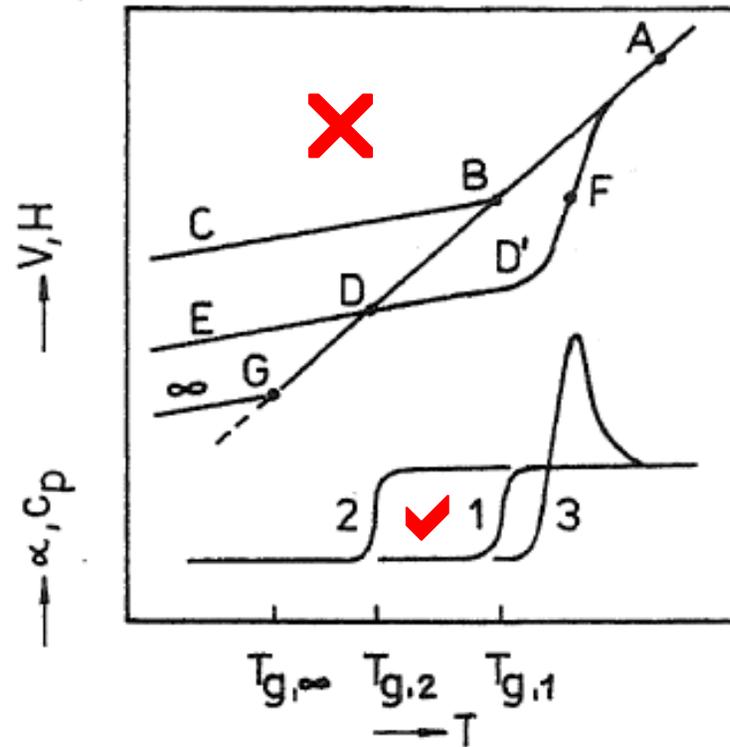


Měření termodynamických veličin v okolí T_g nejsou rovnovážná (závisí na teplotně časové historii vzorku).



Teorie skelného přechodu

Je T_g termodynamickým přechodem druhého řádu?



Teorie skelného přechodu

Je T_g termodynamickým přechodem druhého řádu?

Termodynamická teorie podle Gibbs and diMarzio

Dostatečně pomalé ochlazování

Energeticky výhodné konformace trans, ubývání vakancí

V limitní $T_{g,\infty}$
všechny konformace trans, počet makrokonformačních stavů je 1, konformační entropie je nulová
Další konformační změny nejsou možné

Při $T_{g,\infty}$ jsou termodynamické veličiny v rovnovážném stavu

T_g může být považována za *termodynamickým přechodem druhého řádu*

Teorie skelného přechodu

Termodynamická teorie podle Gibbs and diMarzio

V reálném systému je $T_g > T_{g,\infty}$

Počet konformačních stavů malý a přechody mezi nimi málo časté

Lze vypočítat např. tepelnou kapacitu při $T_{g,\infty}$ a potom předpovědět závislost T_g na molární hmotnosti polymeru a dalších charakteristikách.

Experimentální stanovení T_g

Metody:

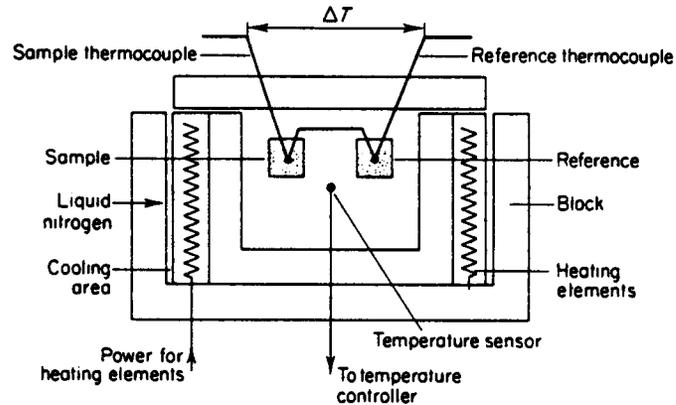
DTA – diferenciální termická analýza

DSC – diferenciální skenovací kalorimetrie

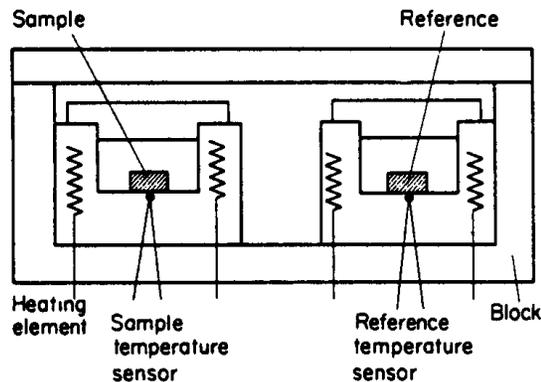
Vzorek polymeru a standart jsou zahřívány, teplotní přechody jsou zaznamenávány a vyhodnoceny.

Experimentální stanovení T_g

Metody:



DTA



DSC

DTA

Vzorek a reference jsou zahřívány stejným zdrojem, měří se rozdíl teploty

DSC

Vzorek a standard jsou zahřívány individuálním zdrojem tepla. Měří se rozdíl v příkonu energie, která je nutná k udržení stejné teploty vzorku i standardu.

Teorie skelného přechodu

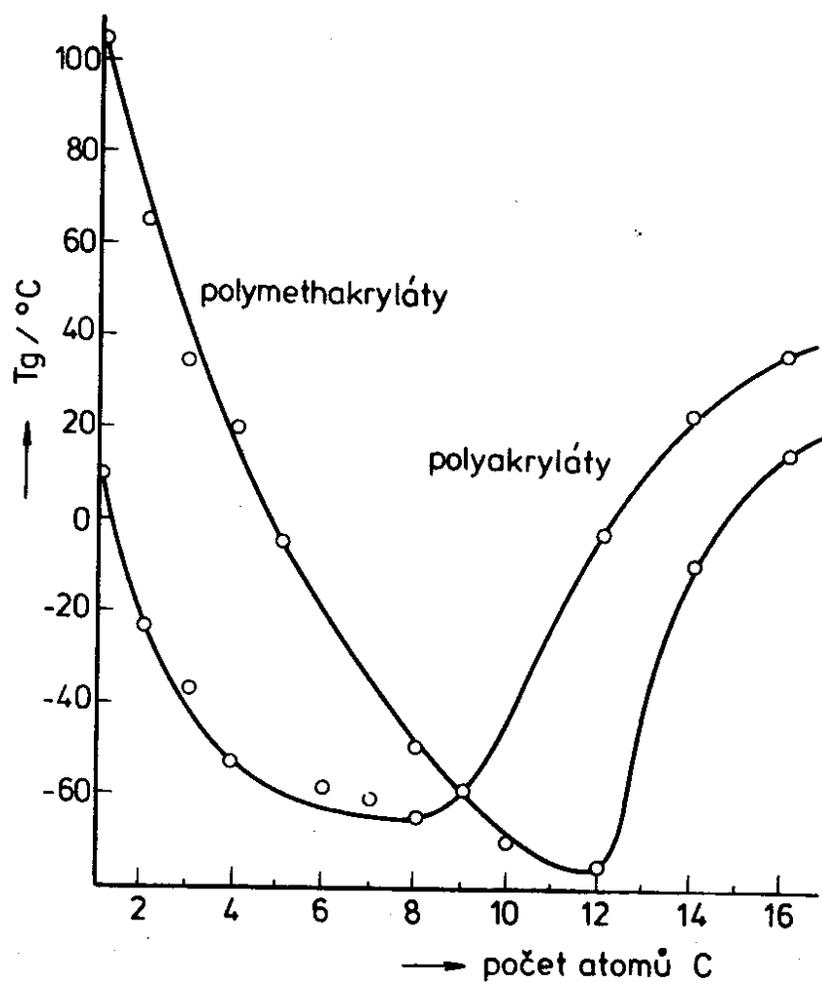
Hodnota T_g je především ovlivněna chemickou konstitucí polymeru:

- Struktura polymerních řetězců
 - Struktura hlavního řetězce
 - Velikost postranních skupin
 - Polarita postranních skupin
- Velikostí volného objemu v polymeru
- Velikostí mezimolekulárních interakcí (kohezní energie)

Tabulka 4.3 Vliv chemické struktury polymeru na teplotu zesklenní T_g (°C)

<u>nesubstituované alifatické řetězce</u>		<u>vliv nesymetrické substituce</u>	
polyethylen	-120, -80	<i>cis</i> -1,4-polyisopren	-73
polyoxymethylen	-85	<i>trans</i> -1,4-polychloropren	-45
polyethylenoxid	-67	polypropylen	-18
<i>cis</i> -1,4-polybutadien	-114	→ pol-1-buten	-25
<i>trans</i> -1,4-polybutadien	-102	polyvinylmethylether	-20
→ polyethylenadipát	-70	→ poly-1-penten	-40
polypropylensulfid	-52	poly-1-hexen	-50
→ polyhexamethylendipamid	+50	poly-4-methyl-1-penten	+22
		polyvinyl-terc.butylether	88
<u>nesubstituované aromatické řetězce</u>			
poly- <i>p</i> -xylen	60, 80	→ polymethylakrylát	3
→ polyethylentereftalát	67	polyethylakrylát	-22
polydiankarbonát	140	polybutylakrylát	-56
polyfenylensulfid	150	→ polymethylmethakrylát	105
		polyvinylfluorid	-20
		→ polyvinylchlorid	83
<u>jiné kruhy</u>		polychlorotrifluorethylen	45
polyvinylformal	105	polyperfluorpropylen	11
		→ polyvinylalkohol	85
<u>vliv symetrické substituce</u>		polyakrylonitril	104
polyisobutylen	-70	→ polystyren	100
polydimethylsiloxan	-123	polyvinylkarbazol	208
polyvinylidenfluorid	-40	polyvinylbutyral	49
polytetrafluorethylen	-113	→ polyvinylacetát	29
→ polyvinylidenchlorid	-18		
poly-3,3-(bischlormethyl)oxetan	8		
poly-2,6-dimethyl-1,4-fenylenoxid	180		

Teorie skelného přechodu



Teorie skelného přechodu

Změkčování:

1) Vnitřní – flexibilizace

Změkčující atomové skupiny jsou kovalentně vázány v nebo na polymerní řetězec

Polymerace, kopolymerace

2) Vnější - plastifikace

Změkčující molekula je vázána na polymer pouze sekundárními vazbami

Teorie skelného přechodu

Vnější změkčování - plastifikace :

Vnější změkčovadla – nízkomolekulární látky s nízkou tenzí par, které mohou (zejména za zvýšené teploty) následkem rozpouštěcí a botnací rovnováhy vstupovat ve fyzikální interakce s polymerem.

Primární vnější změkčovadla – narušují krystalickou i amorfní fázi polymeru

Sekundární vnější změkčovadla – narušují pouze amorfní fázi polymeru

PVC

Primární – ftaláty a fosfáty

Sekundární – adipáty, sebakáty

Teorie skelného přechodu

Soustava polymer - změkčovadlo

Směs dvou sklotvorných kapalin

Každá z těchto kapalin je charakterizována svou teplotou skelného přechodu

Většina změkčovadel přechází do skelného stavu při teplotě okolo 100°C. (di-(2-ethylhexyl)ftalát má T_g -89°C).

Změkčovadlo má větší volný objem než polymer

Se zvyšujícím se obsahem změkčovadla se snižuje T_g polymeru.

$$f = \varphi_1 f_1 + \varphi_2 f_2$$

Teorie skelného přechodu

Důsledky změkčování

Snižuje se tuhost při normální a snížené teplotě

Snižuje se teplota, při které lze uskutečnit podstatné deformace malými silami

Zvětšuje se míra protažení do přetržení

Zvyšuje se houževnatost a snižuje křehkost

Teorie skelného přechodu

Další faktory ovlivňující T_g

Zvyšuje se vzrůstajícím zastoupením krystalické

Snižuje se s klesající molární hmotností polymeru

Zvyšuje se s rostoucím stupněm síťování

Krystalizace polymerů

Termodynamické a strukturní předpoklady krystalizace

$$\Delta G_V = G_k - G_L < 0$$

ΔG_V - volná krystalizační energie (neohrazeného krystalu)

ΔG_k - volná energie krystalické fáze

ΔG_L - volná energie amorfní (kapalná) fáze

$$\Delta G_V = \Delta H_V - T\Delta S_V$$

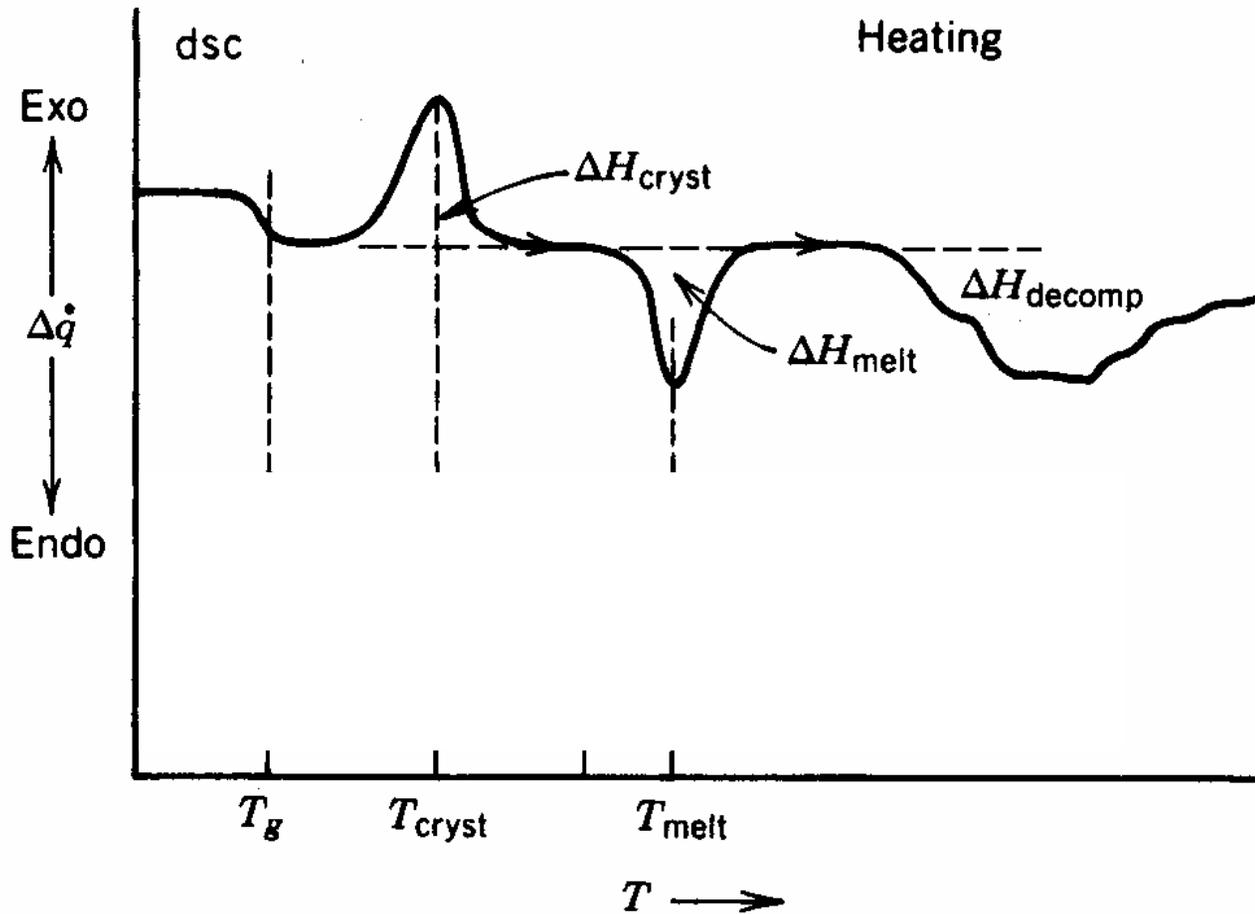
$$\Delta G_V = (H_k - H_L) - T(S_k - S_L)$$

Při krystalizaci dochází k **uvolnění krystalizačního tepla** (k poklesu entalpie) a k **poklesu entropie**.

Termodynamické a strukturní předpoklady krystalizace

$$\Delta G_V = (H_k - H_L) - T(S_k - S_L)$$

Krystalizace by měla
začít probíhat při
podchlazení na T_m



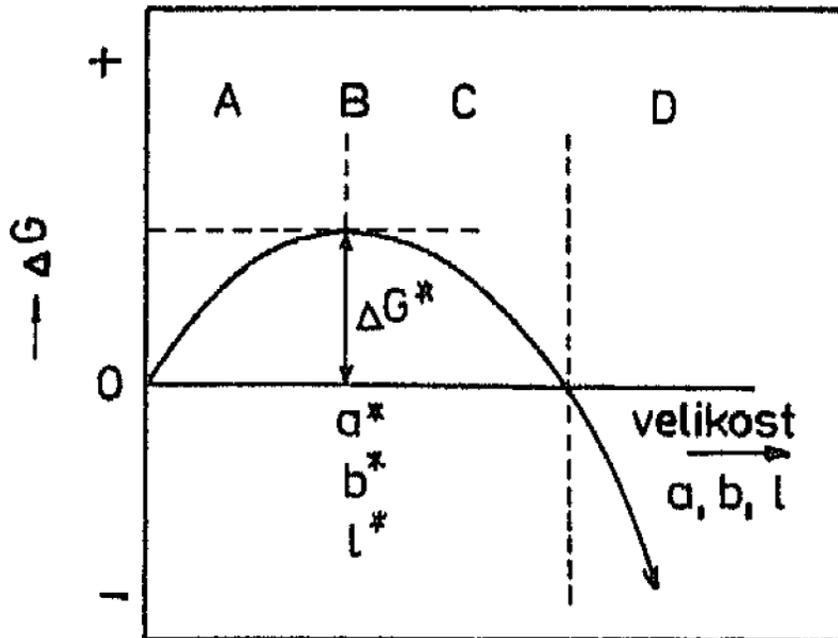
Termodynamické a strukturní předpoklady krystalizace

$$\Delta G = abl\Delta G_V + 2ab\sigma_{ab} + 2al\sigma_{al} + 2bl\sigma_{bl}$$

ΔG - volná krystalizační energie reálného krystalu (J)

ΔG_V - volná krystalizační energie neohrazeného krystalu (J m^{-3})

σ - povrchová volná energie krystalu na jednotlivých plochách krystalu vztažená na jednotku plochy (J m^{-2})



Obr. 5.1 Schematické znázornění změny Gibbsovy volné energie jako funkce velikosti zárodku

A – podkritický zárodek, embryo,

B – kritický zárodek o rozměrech a^* , b^* , l^* ,

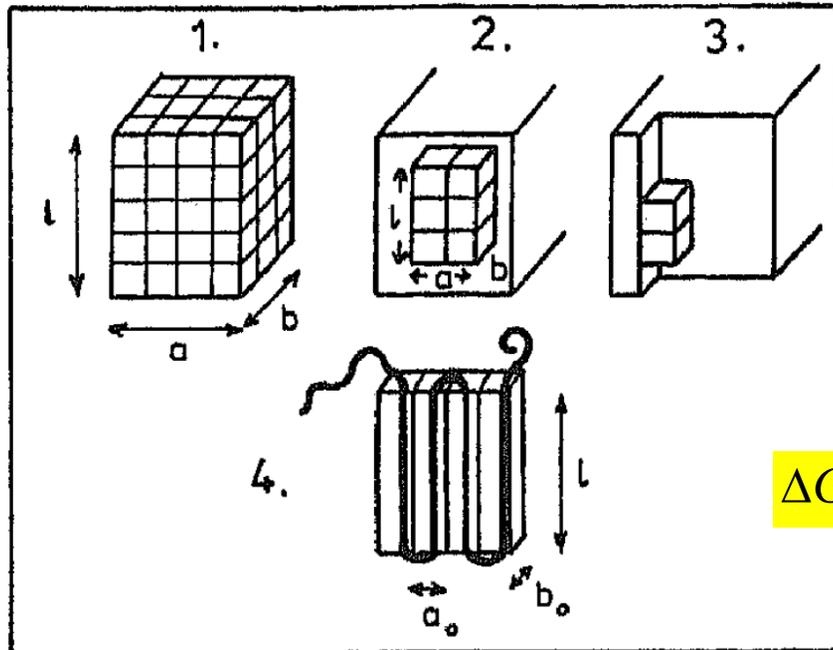
C – nadkritický zárodek, *D* – stabilní zárodek

(krystal), ΔG^* – nukleační bariéra [46]

Termodynamické a strukturní předpoklady krystalizace

Nukleační bariéra klesá z typem zárodku:

1. Primární
2. Sekundární
3. Terciální
4. Sekundární – skládaný (makromolekuly)



$$\Delta G = abl\Delta G_V + 2ab\sigma_{ab} + 2al\sigma_{al} + 2bl\sigma_{bl}$$

Termodynamické a strukturní předpoklady krystalizace

Závislost teploty tání destičkového krystalu T_m na tloušťce krystalů:

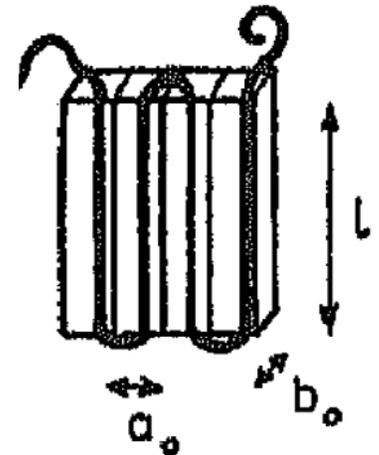
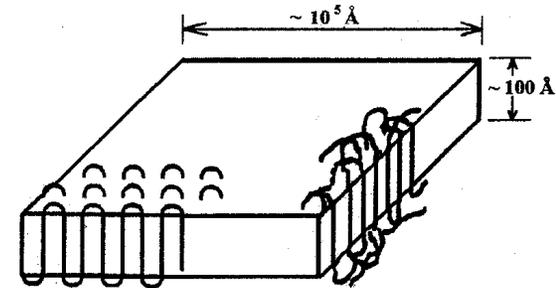
$$\Delta G = abl\Delta G_V + 2ab\sigma_{ab} + \cancel{2al\sigma_{al}} + \cancel{2bl\sigma_{bl}}$$

$$\Delta G_V = (H_k - H_L) - T(S_k - S_L)$$

$$\Delta G_V = \Delta H_m - T_m^o \Delta S_m$$

Předpoklady:

1. Enthalpie tání a entropie jsou nezávislé na teplotě
2. l je mnohem menší než a , b ($a = b$).



Termodynamické a strukturní předpoklady krystalizace

Závislost teploty tání destičkového krystalu T_m na tloušťce krystalů:

$$\Delta G = abl\Delta G_V + 2ab\sigma_{ab} + \cancel{2al\sigma_{al}} + \cancel{2bl\sigma_{bl}}$$

T_m^o - teplota tání neohraničeného krystalu

ΔG_V je při T_m^o rovno nule

$$\Delta G_V = \Delta H_m - T_m^o \Delta S_m = 0$$

$$\Delta G_V = -\Delta H_m (T_m^o - T) / T_m^o$$

Termodynamické a strukturní předpoklady krystalizace

Závislost teploty tání destičkového krystalu T_m na tloušťce krystalů:

$$\Delta G = -a^2 l \frac{\Delta H_m}{T_m^o} (T_m^o - T) + 2a^2 \sigma_e$$

$$T_m = T_m^o - \frac{2\sigma_e T_m^o}{\Delta H_m} \frac{1}{l}$$

Kinetika krystalizace polymerů

Nukleace

Překonání nukleační bariéry ΔG_V^* pro vznik trojrozměrného zárodku -fluktuacemi v podchlazené fázi

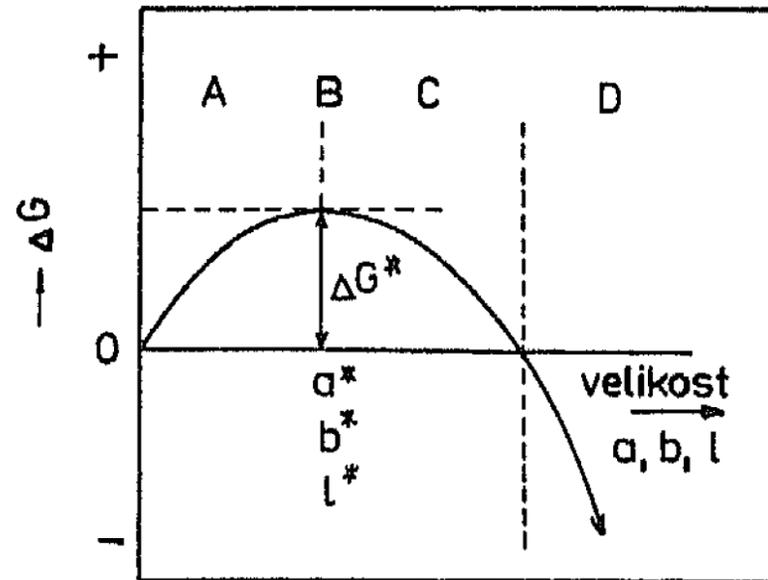
$$\Delta G = abl\Delta G_V + 2ab\sigma_{ab} + 2al\sigma_{al} + 2bl\sigma_{bl}$$

Maximum funkce v první derivaci.

$$a^* = -4\sigma_{bl} / \Delta G_V$$

$$l^* = -4\sigma_{ab} / \Delta G_V$$

$$b^* = -4\sigma_{al} / \Delta G_V$$



Kinetika krystalizace polymerů

Nukleace

Překonání nukleační bariéry pro vznik trojrozměrného zárodku

$$\Delta G^* = 32\sigma_{ab}\sigma_{al}\sigma_{bl} \frac{(T_m^o)^2}{(\Delta H_m)^2} \frac{1}{(T_m^o - T)^2}$$

$$T \rightarrow T_m^o \dots \dots \dots \Delta G^* \rightarrow \infty$$

Nukleační bariéra klesá s klesající teplotou.

Kinetika krystalizace polymerů

Nukleace

Difúze krystalizujících jednotek k zárodku

$$\frac{\Delta G_{\eta}^*}{kT} = \frac{B}{T - T_0}$$

$$T \rightarrow T_0 \dots \dots \dots \Delta G_{\eta} \rightarrow \infty$$

ΔG_{η} - volná energie transportu polymerních segmentů

T_0 - teplota blízká T_g

B - konstanta

Kinetika krystalizace polymerů

Nukleace

Rychlost nukleace:

$$I = \frac{N^* kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G_\eta}{kT}\right)$$

N^* - počet krystalizace schopných jednotek

h – Planckova konstanta (při 23°C $kT/h = 6,25 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$)

I – počet zárodků vzniklých v objemové jednotce za jednotku času ($\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$)

Kinetika krystalizace polymerů

Nukleace

Rychlost nukleace:

$$I = \frac{N^* kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G_\eta}{kT}\right)$$

$$T \rightarrow T_m^o \dots \Delta G^* \rightarrow \infty \dots I \rightarrow 0$$

$$T \rightarrow T_0 \dots \Delta G_\eta \rightarrow \infty \dots I \rightarrow 0$$

Rychlost nukleace dosahuje maxima v intervalu mezi T_g a T_m .

Kinetika krystalizace polymerů

Nukleace

$$I = \frac{N^* kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G_\eta}{kT}\right)$$

Homogenní nukleace:

Rychlost nukleace vzrůstá lineárně s časem až do vytvoření rovnovážného počtu zárodků

Probíhá při podchlazení kolem 70°C

Heterogenní nukleace:

Menší nukleační bariéra

Podchlazení 10 až 30°C

Kinetika krystalizace polymerů

Nukleace

Tabulka 5.1 Rychlost krystalizace izotaktického polypropylenu (taveného při 180 °C 15 min) [51]

T_k °C	$\frac{N}{m^{-3}} \cdot 10^{-12}$	$\frac{r}{\mu m \text{ min}^{-1}}$	$t_{0,5}$ min	$\frac{K}{\text{min}^{-3}}$
145	0,47	0,27	264	$3,9 \cdot 10^{-8}$
135	0,65	1,60	40	$1,1 \cdot 10^{-5}$
125	1,56	12	4	$1,1 \cdot 10^{-2}$

T_k – teplota krystalizace; N – koncentrace zárodků (vzniklých sférolitů); r – radiální rychlost růstu sférolitů; $t_{0,5}$ – poločas krystalizace stanovený dilatometricky; K – konstanta Avramiho rovnice; v případě okamžité nukleace a sférolitického růstu je $K = 4\pi N r^3 / 3$.

Kinetika krystalizace polymerů

Růst krystalů

Rychlost růstu krystalů je ovlivněna:

- difúze segmentů k povrchu rostoucího krystalu
- difúze segmentů od povrchu rostoucího krystalu
- adsorbce segmentů na povrch krystalu za vzniku dvourozměrného zárodku

sekundární nukleace

- skládání molekuly na povrch v okolí přichyceného zárodku

Rozhoduje o rychlosti růstu krystalu

Kinetika krystalizace polymerů

Růst krystalů

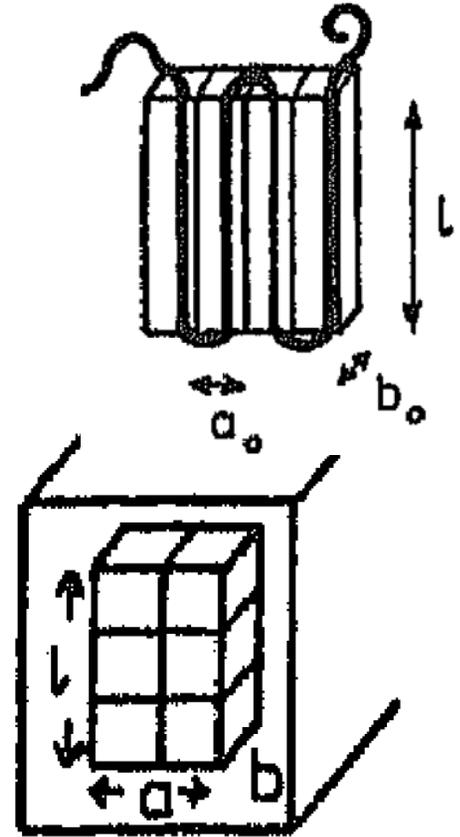
$$\Delta G = abl\Delta G_V + 2ab\sigma_{ab} + \cancel{2al\sigma_{al}} + 2bl\sigma_{bl}$$

$$\Delta G = na_0b_0l\Delta G_V + 2na_0b_0\sigma_e + 2b_0l\sigma$$

Podmínka růstu krystalů

$$\Delta G_n > \Delta G_{n+1}$$

$$\Delta G_{n+1} - \Delta G_n = a_0b_0l\Delta G_V + 2a_0b_0\sigma_e$$



Kinetika krystalizace polymerů

Růst krystalů

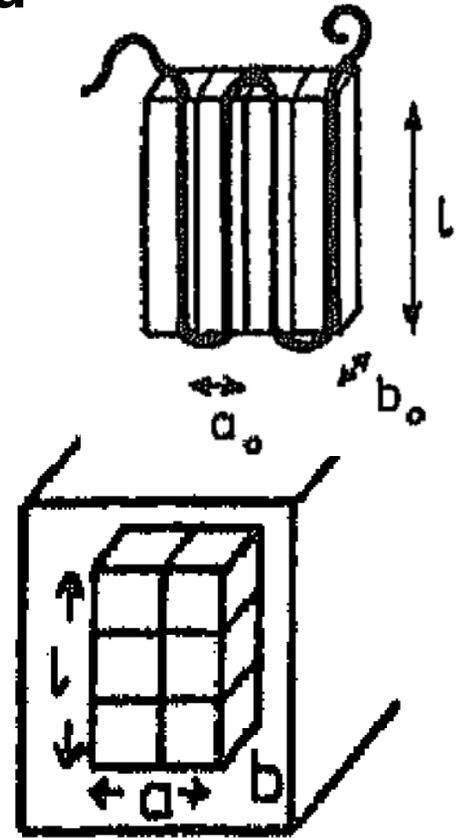
Kritická délka segmentu

$$\Delta G_{n+1} - \Delta G_n = a_o b_o l \Delta G_V + 2 a_o b_o \sigma_e$$

$$l^* = -\frac{2\sigma_e}{\Delta G_V}$$

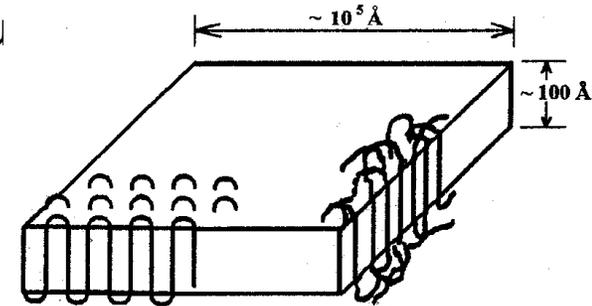
$$\Delta G_V = -\Delta H_m (T_m^o - T) / T_m^o = 0$$

$$l^* = \frac{2\sigma_e T_m^o}{\Delta H_m (T_m^o - T)}$$



Kinetika krystalizace polymerů

Růst krystalů polymeru



Vytvoření zárodku

- vytvoření zárodku
- naskládání zbytku makromolekuly – rozměry podobné zárodku
- mnohonásobná sekundární nukleace
- perioda skládání je dána kritickou délkou segmentu l^* .

Kinetika krystalizace polymerů

Růst krystalů

$$\Delta G_{n+1} - \Delta G_n = a_o b_o l \Delta G_V + 2a_o b_o \sigma_e$$

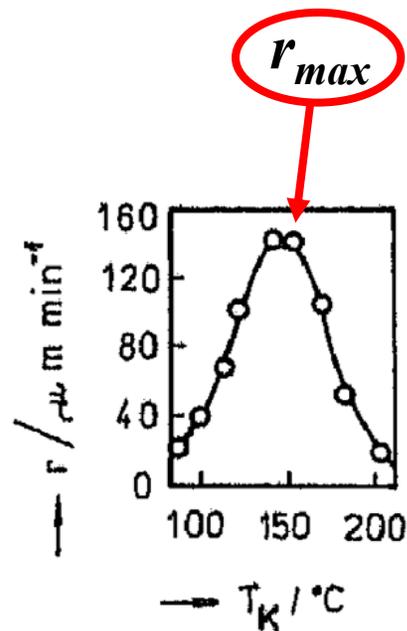
$$l^* = \frac{2\sigma_e T_m^o}{\Delta H_m (T_m^o - T)}$$

Bariéra sekundární nukleace

$$\Delta G_s^* = \frac{4\sigma\sigma_e b_o T_m^o}{\Delta H_m (T_m^o - T)} = 2\sigma b_o l^*$$

Radiální rychlost růstu krystalů

$$r = r_o \exp\left(-\frac{\Delta G_s^* + \Delta G_\eta}{kT}\right)$$



Obr. 5.3 Radiální rychlost růstu sférolitů polykaprolaktamu jako funkce teploty krystalizace T_k

Kinetika krystalizace polymerů

Tabulka 5.2 Maximální rychlost růstu sférolitů některých polymerů

polymer	$\frac{r_{\max}}{\mu\text{m min}^{-1}}$	$\frac{T_{r,\max}}{^{\circ}\text{C}}$	$w_{k,\max}$
polyethylen	2 000		0,8
polyamid 6,6	1 200	150	0,7
polyformaldehyd	400		(0,9)
polykaprolaktam	200	140	0,35
polypropylenoxid	50	20	
polypropylen (izotaktický)	20		0,63
polychlortrifluorethylen	27		0,7
poly-1-buten	9		0,5
polyethylentereftalát	7	185	(0,5)
polystyren (izotaktický)	0,25	175	
polykarbonát bisfenolu A	0,01		(0,3)

$T_{r,\max}$ – teplotní oblast nejrychlejšího růstu; $w_{k,\max}$ – největší dosažený stupeň krystalizace. Údaje podle van Krevelena [43].

Kinetika krystalizace polymerů

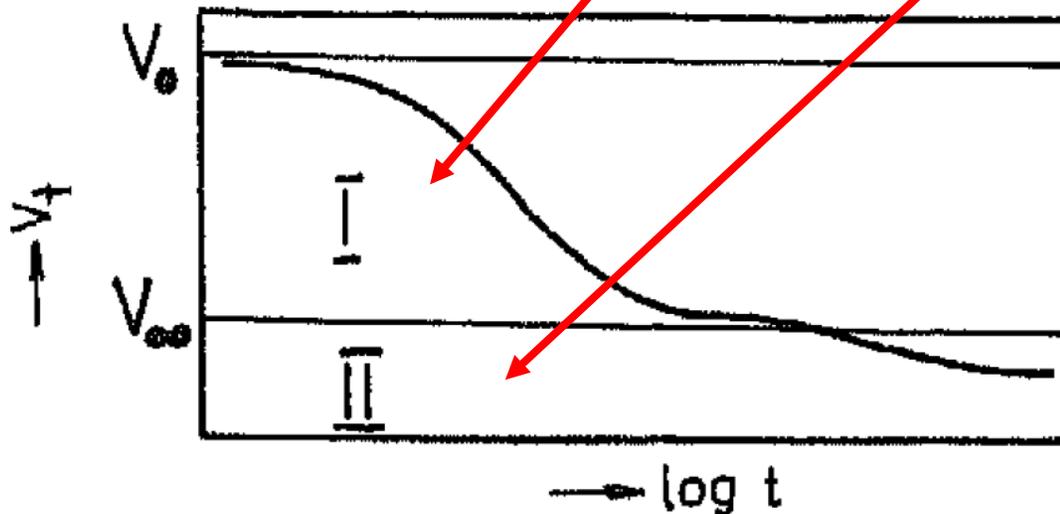
Růst krystalů polymeru

$$X = X_p + X_s$$

Stupeň krystalizace

primární

sekundární



$$X = \frac{V_0 - V_t}{V_0 - V_{\infty}}$$

$$X_p = \frac{\varphi_k}{\varphi_{k\infty}}$$

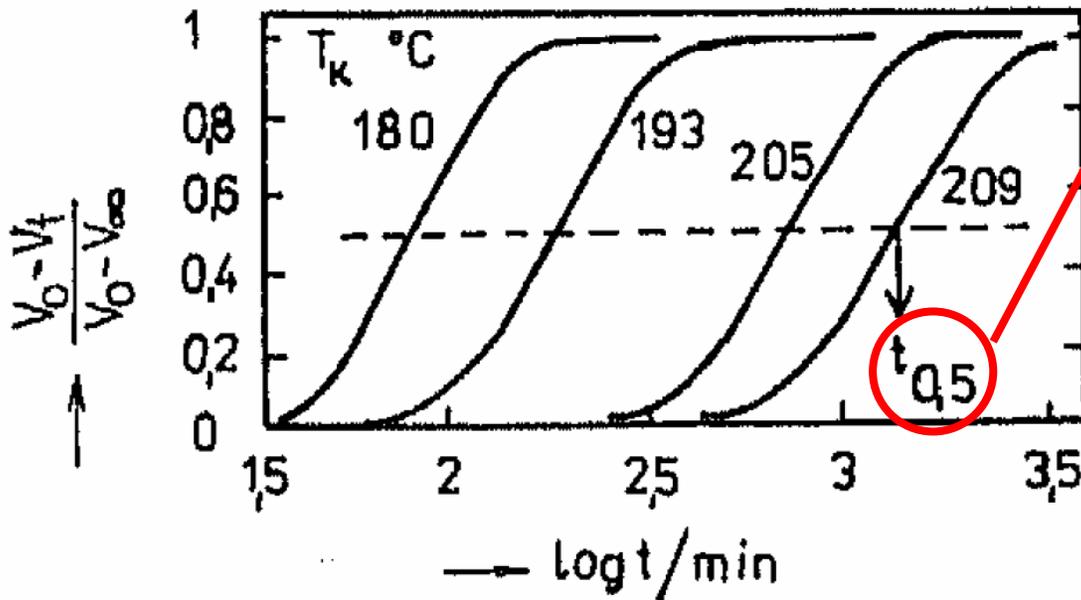
objem. zlomek krystal. fáze

Kinetika krystalizace polymerů

Růst krystalů polymeru

Závislost X_p na čase lze vypočítat, je-li známa rychlost primární nukleace, rychlost růstu a typ krystalu (kulovitý, tyčovitý, diskový)

$$X_p = 1 - \exp(-Kt^n)$$



Poločas krystalizace – doba potřebná k dosažení konverze $X_p = 0.5$. $1/t_{0.5}$ dosahuje maxima asi uprostřed intervalu mezi T_g a T_m

Kinetika krystalizace polymerů

Růst krystalů polymeru

Tabulka 5.3 Teplotní oblast krystalizace a rychlost krystalizace některých polymerů

	$\frac{T_g}{^\circ\text{C}}$	<u>interval krystalizace</u> $^\circ\text{C}$	$\frac{T_{\max}}{^\circ\text{C}}$	$t_{0,5}$	$\frac{T_m}{^\circ\text{C}}$
NR	-73	-50 až +15	-25	2,5 h	30
PEA	-70		-2	3 min	60
PE	(-100)	-50 až 110	asi 20	asi 2 s	135
PA 6,6		-20 až 250	150	5 s	264
PETP	+67	100 až 240	180	40 s	267

PEA: polyethylenadipát; T_{\max} : teplota, při které je celková rychlost krystalizace největší; $t_{0,5}$: poločas krystalizace při teplotě T_{\max} .

Kinetika krystalizace polymerů

Sekundární krystalizace

Sekundární krystalizace

Začíná se projevovat až v posledním stádiu primární krystalizace

Dochází k ní v období týdnů a měsíců

Dodatečné uspořádávání částí makromolekul, které nejsou součástí krystalů vzniklých při primární krystalizaci.

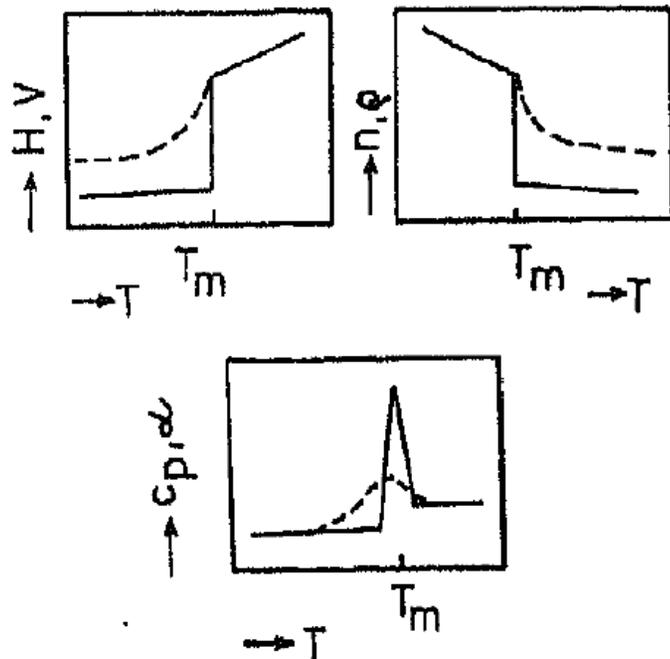
Experimentální stanovení T_m

Metody:

DTA – diferenciální termická analýza

DSC – diferenciální skenovací kalorimetrie

Polarizační mikroskop



Obr. 5.5 Schéma teplotní závislosti termodynamických veličin v okolí teploty tání T_m

V – objem, H – entalpie, ρ – hustota, n – index lomu, α – teplotní koeficient objemové roztažnosti, c_p – tepelná kapacita
Plné čáry: hypotetický zcela krystalický polymer, čárkované křivky: polymer mající méně dokonalou krystalickou strukturu

polymer	T_g	T_m
cis-1,4-polybutadien	-114	0
polyethylenadipád	-70	50
cis-1,4-polyisopren	-73	28
trans-1,4-polyisopren	-45	74
polyethylen	-120	137
polypropylen	-18	176
polyethylentereftalát	67	267
polyhexamethylendiamin (PA 6.6)	50	265
polykarbonát bisfenolu A	150	220
polyfenylsulfid	150	254
polyvinylchlorid	83	212
Polystyren izotaktický	100	240

polymer	T_g	T_m
cis-1,4-polybutadien	-114	0
polyethylenadipád	-70	50
cis-1,4-polyisopren	-73	28
trans-1,4-polyisopren	-45	74

-Kaučuky

-Krystalizace v nedeformovaném stavu nežádoucí – tvrdnutí

-Krystalizační rychlost r_{max} musí ležet hluboko po 20°C.

-Vratná orientační krystalizace - žádoucí

rychlost $r_{max} = -25^\circ\text{C}$ (vulkanizovaný $r_{max} = -45^\circ\text{C}$)

Nulový podíl krystalické fáze

Vratná orientační krystalizace pryže při protažení 300% do 100°C.

polymer	T_g	T_m
polyethylen	-120	137
polypropylen	-18	176

- Plasty (polotvrdé, tvrdé)
- Vysoký podíl krystalické fáze – nelze ho omezit zesíťováním
- Nepoužitelné pro výrobu pryží
- Krystalizace přispívá k zvýšení modulu
- Mechanické vlastnosti závisí na morfologii (velikosti sférolitů)

$$r_{max} \sim 100 - 150^{\circ}\text{C}$$

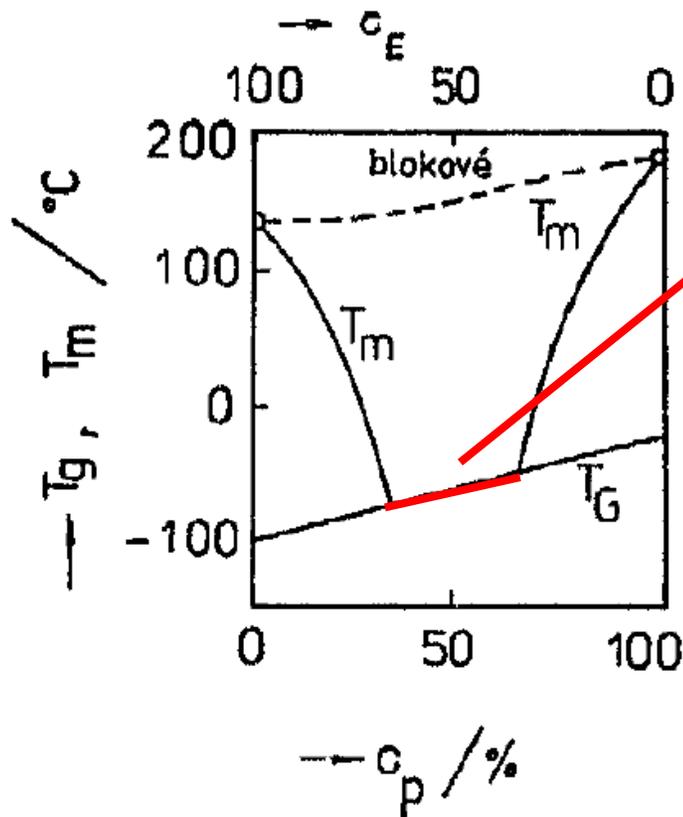
Obtížné získat plně amorfní materiál.

Snížení krystalického podílu v polymeru

Statistická kopolymerace

Nekrystalující příměsi

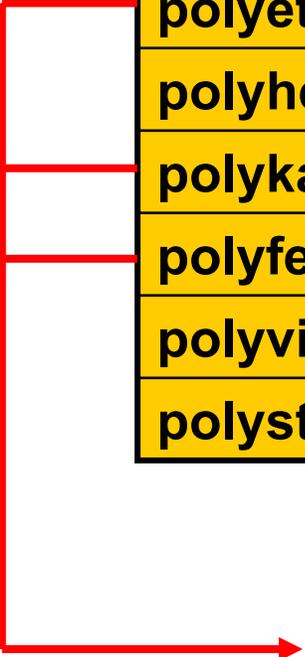
Etylen-propylenové kaučuky



Plně amorfní kopolymer

Obr. 5.6 Závislost teploty tání T_m a teploty skelného přechodu T_g kopolymerů ethylenu s propylenem na jejich složení
Plně čáry: statistické kopolymery,
čárkovaná křivka: T_m blokových kopolymerů
 C_p, C_E – hmotnostní obsah propylenu a ethylenu v kopolymeru.

polymer	T_g	T_m
polyethylentereftalát	67	267
polyhexamethylendiamin (PA 6.6)	50	265
polykarbonát bisfenolu A	150	220
polyfenylsulfid	150	254
polyvinylchlorid	83	212
polystyren izotaktický	100	240



$r_{max} \sim 200^\circ\text{C}$

Obtížné získat materiál s vysokým podílem krystalické fáze.

Zpracovatelské vlastnosti polymerů

Polymery

Visko-elastické chování

Viskózní složka

Elastická složka

Tokové vlastnosti polymerů

Tokové vlastnosti polymerů

Zpracování polymerů

- z taveniny**
- z disperze**
- z roztoku**

Tokové chování = základní zpracovatelská vlastnost

Nutnost charakterizace tokových vlastností

Tokové vlastnosti polymerů

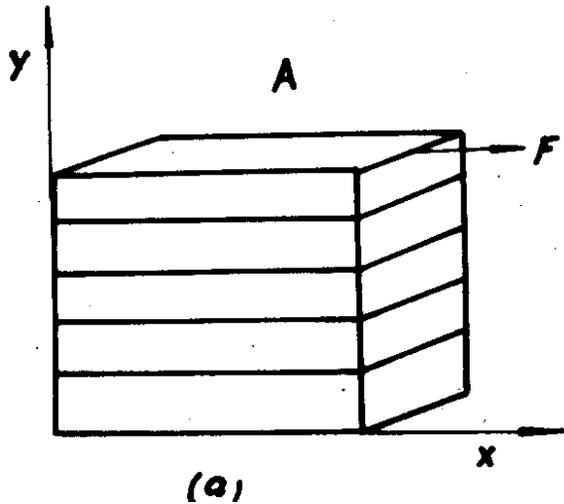
Tok = nevratná deformace způsobená smykovým napětím.

Deformace se zvětšuje s rostoucím napětím.

Mechanická energie způsobující tok se přeměňuje na teplo.

Napětí = síla působící na jednotku plochy ($\text{Pa} = \text{N/m}^2$)

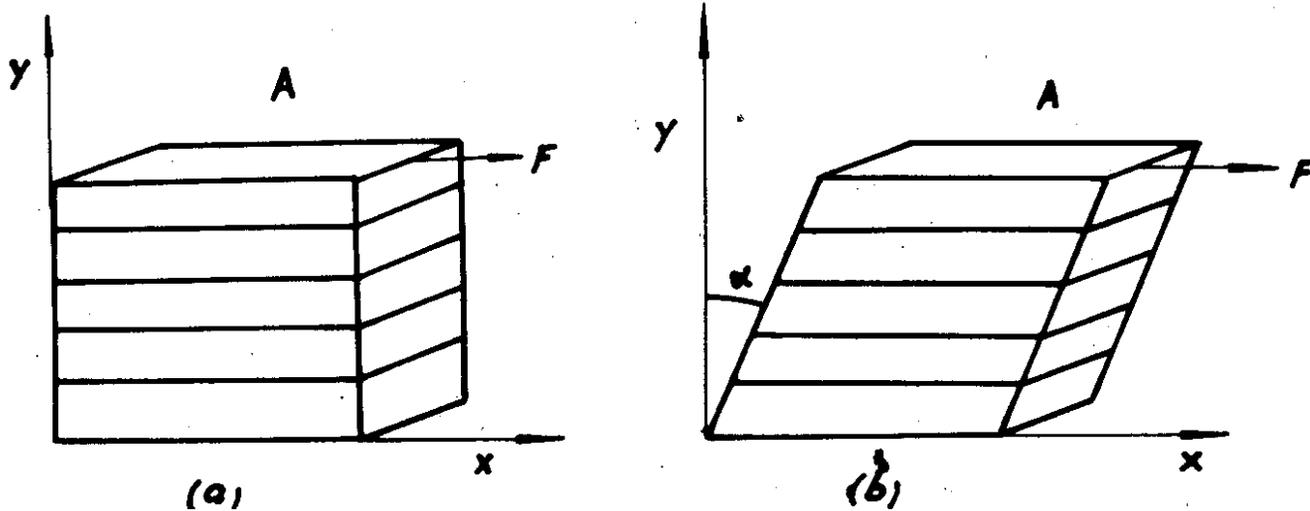
Model toku



Smykové napětí τ = napětí působící ve směru tečny k namáhanému tělesu.

$$\tau = \frac{F}{A}$$

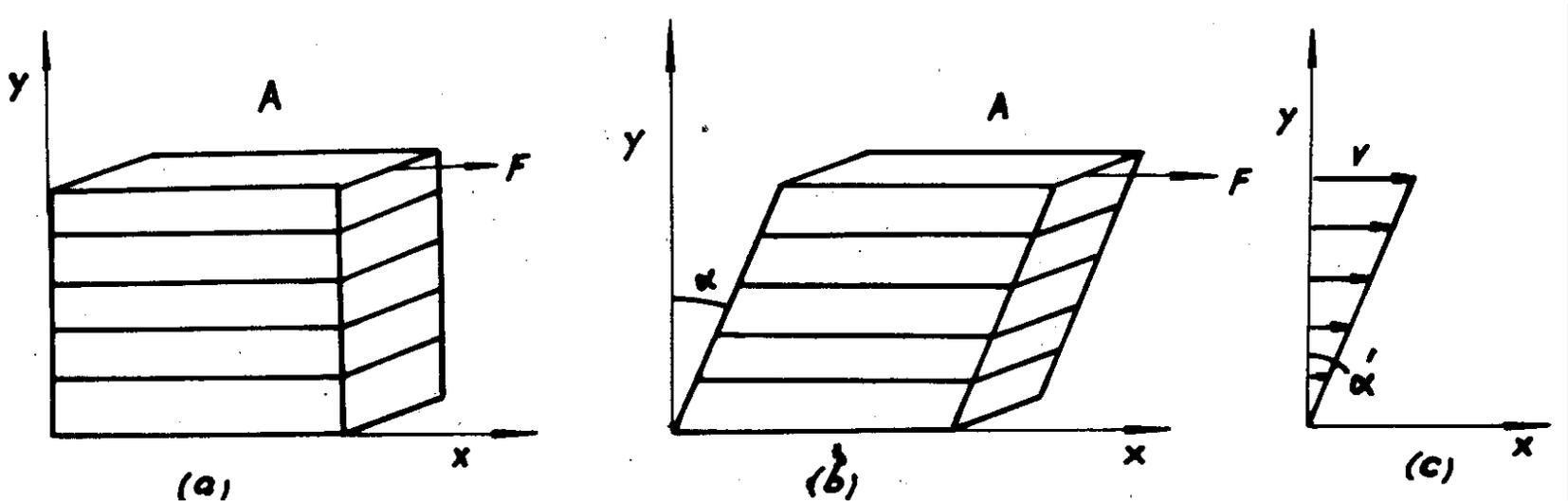
Model toku



Smyková deformace γ = charakterizuje změnu tvaru materiálu při působení smykového napětí. Deformace při které po sobě klouzají nekonečně tenké vrstvy.

$$\gamma = \operatorname{tg} \alpha = \frac{dx}{dy}$$

Model toku



Rychlost deformace v – mění se v závislosti na vzdálenosti od spodní vrstvy ve směru osy

$$v = \frac{dx}{dt}$$

Rychlostní gradient D – časová změna smykové deformace (s^{-1})

$$D = \frac{dv}{dy} = \frac{d}{dy} \left(\frac{dx}{dt} \right)_y = \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dy} \right)_t = \frac{d\gamma}{dt}$$

Newtonův zákon toku

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy} = \eta \cdot D$$

Proti síle působící smykové napětí působí viskózní síly.

Dynamická viskozita η – charakterizuje odpor materiálu proti tečení (Pa.s). Je mírou energie, která kapalina uvolní při toku.

$$D = \frac{1}{\eta} \tau$$

$$\frac{1}{\eta} = konst.$$

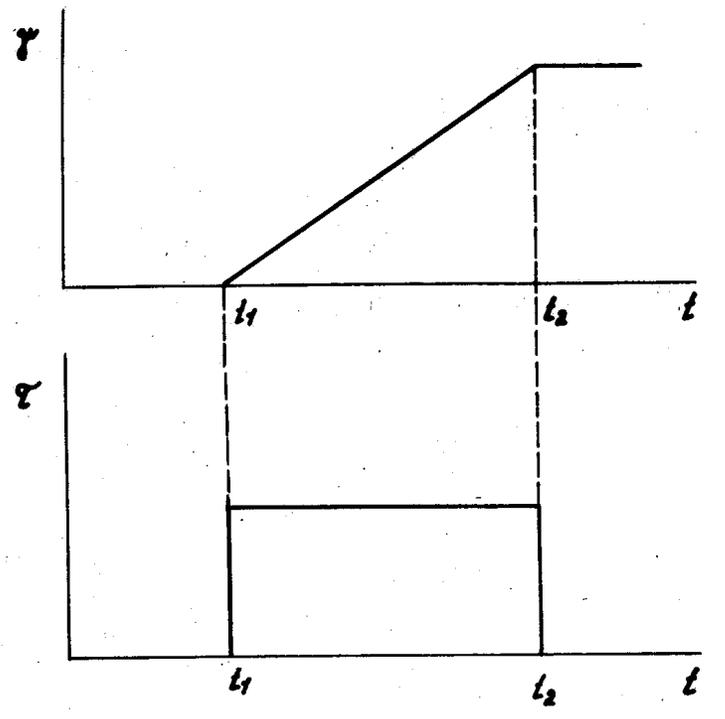
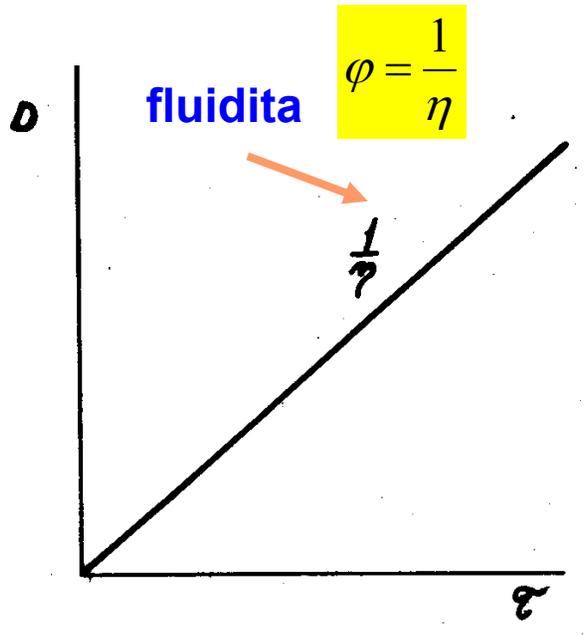
Kinematická viskozita ν – m²s⁻¹

$$\nu = \eta / \rho$$

Newtonská kapalina

Newtonská kapalina = kapalina, jejíž smyková rychlost (rychlost toku) je přímo úměrná smykovému napětí a jejíž viskozita **nezávisí** na velikosti smykové rychlosti ani na době působení smykového napětí.

Toková křivka (reogram) = závislost smykové rychlosti (gradientu) na smykovém napětí.



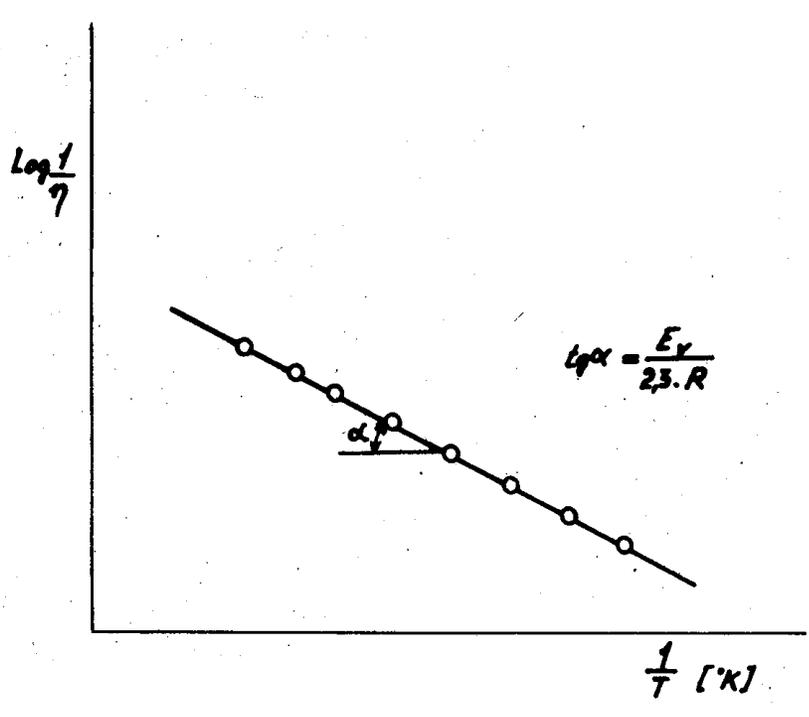
Newtonská kapalina

Závislost viskozity na teplotě

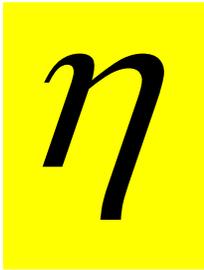
Arrheniova rovnice

$$\eta = A \cdot e^{E_v / RT}$$

Aktivační energie toku E_v ,



Newtonův zákon toku



	viscosity [Pa·s]
<u>acetone</u>	0.306×10^{-3}
<u>methanol</u>	0.544×10^{-3}
<u>benzene</u>	0.604×10^{-3}
<u>ethanol</u>	1.074×10^{-3}
<u>mercury</u>	1.526×10^{-3}
<u>nitrobenzene</u>	1.863×10^{-3}
<u>propanol</u>	1.945×10^{-3}
<u>sulfuric acid</u>	24.2×10^{-3}
<u>olive oil</u>	81×10^{-3}
<u>glycerol</u>	934×10^{-3}
<u>castor oil</u>	985×10^{-3}

Nenewtonská kapalina

Newtonská kapalina = kapalina, jejíž smyková rychlost není lineárně závislá na smykovému napětí.

$$D = \frac{1}{\eta} \tau$$

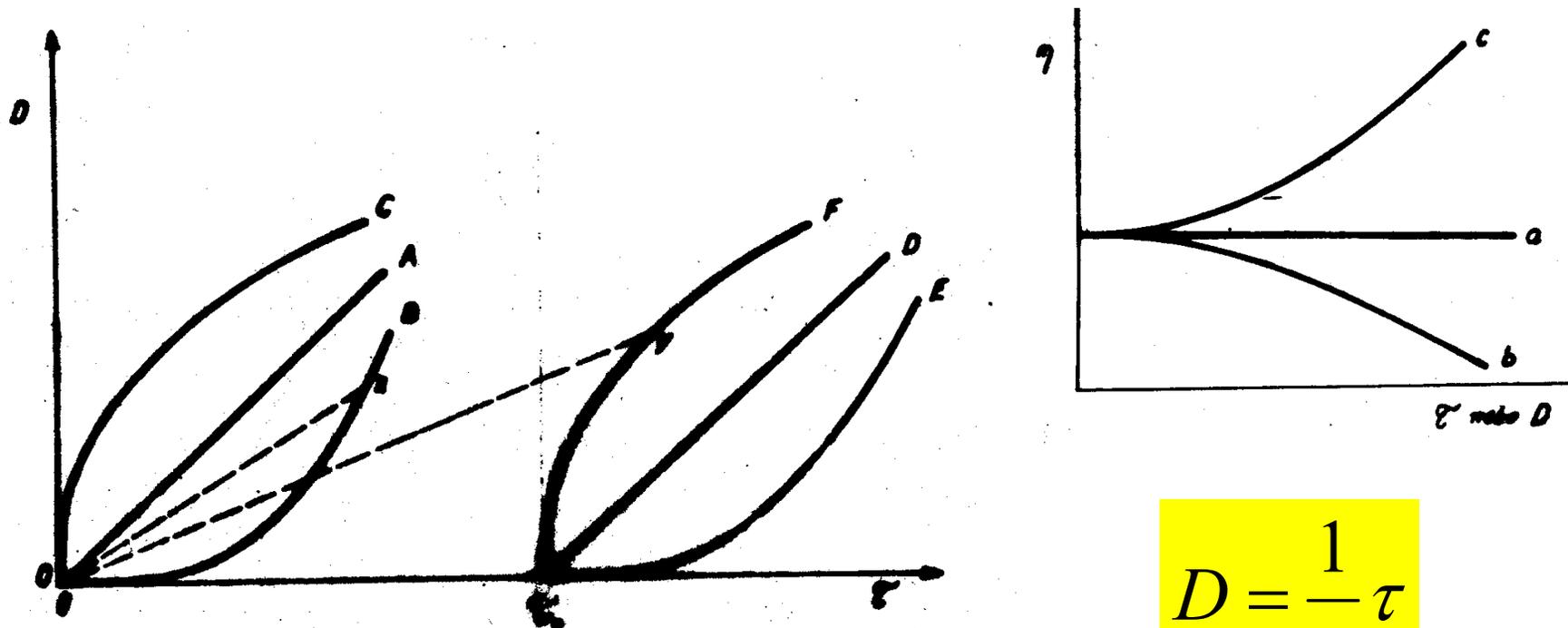
$$\frac{1}{\eta} \neq konst$$

$$\eta_z$$

Zdánlivá viskozita

Nenewtonská kapalina

Tokové křivky



Obr. 6 - Tokové křivky pro různé typy modelových kapalin:

A - newtonská kapalina,

B - pseudoplastická kapalina,

C - dilatantní kapalina,

D - binghamská kapalina,

E - pseudoplastická kapalina s mezí toku,

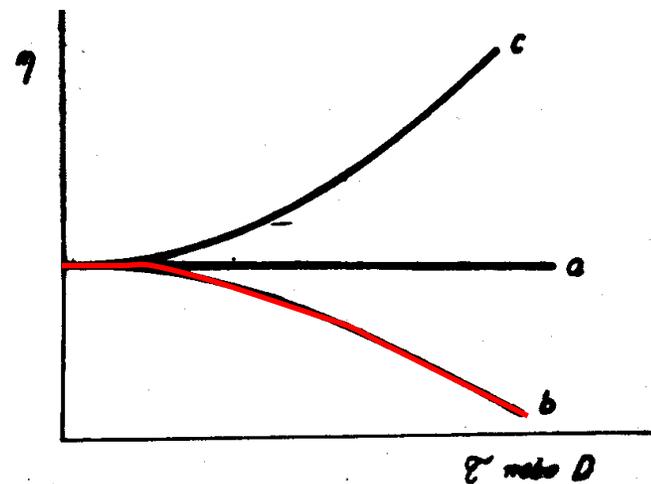
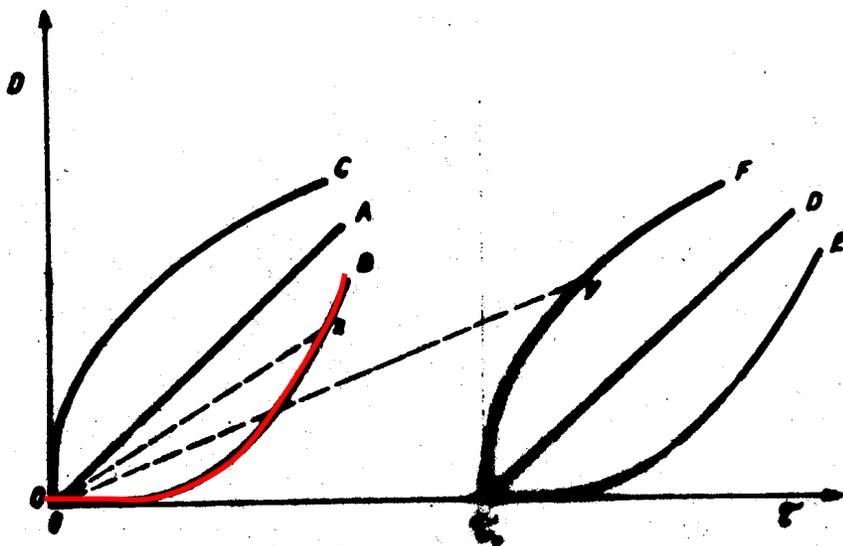
F - dilatantní kapalina s mezí toku.

$$D = \frac{1}{\eta} \tau$$

$$\eta_z = \frac{\tau}{D}$$

Nenewtonská kapalina

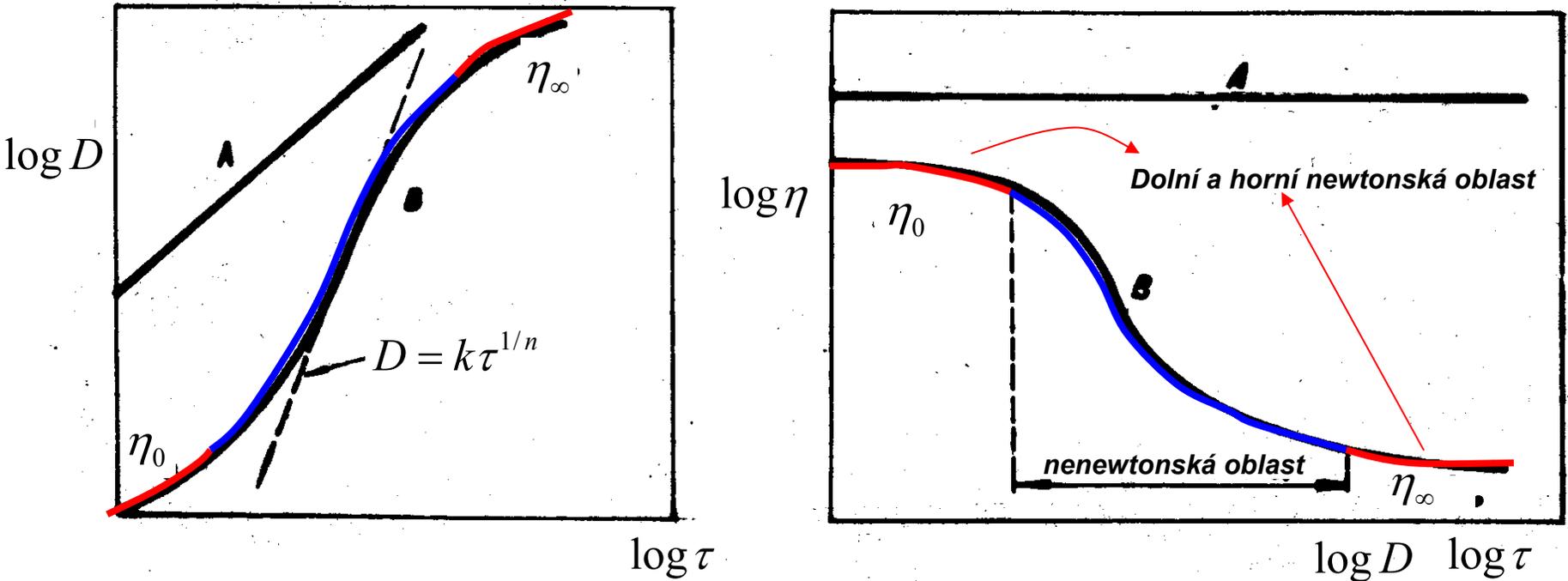
Tokové křivky



Pseudoplastické kapaliny – kapaliny, jejíž zdánlivá viskozita se s rostoucí smykovou rychlostí snižuje.
Polymerní taveniny a roztoky.

Nenewtonská kapalina

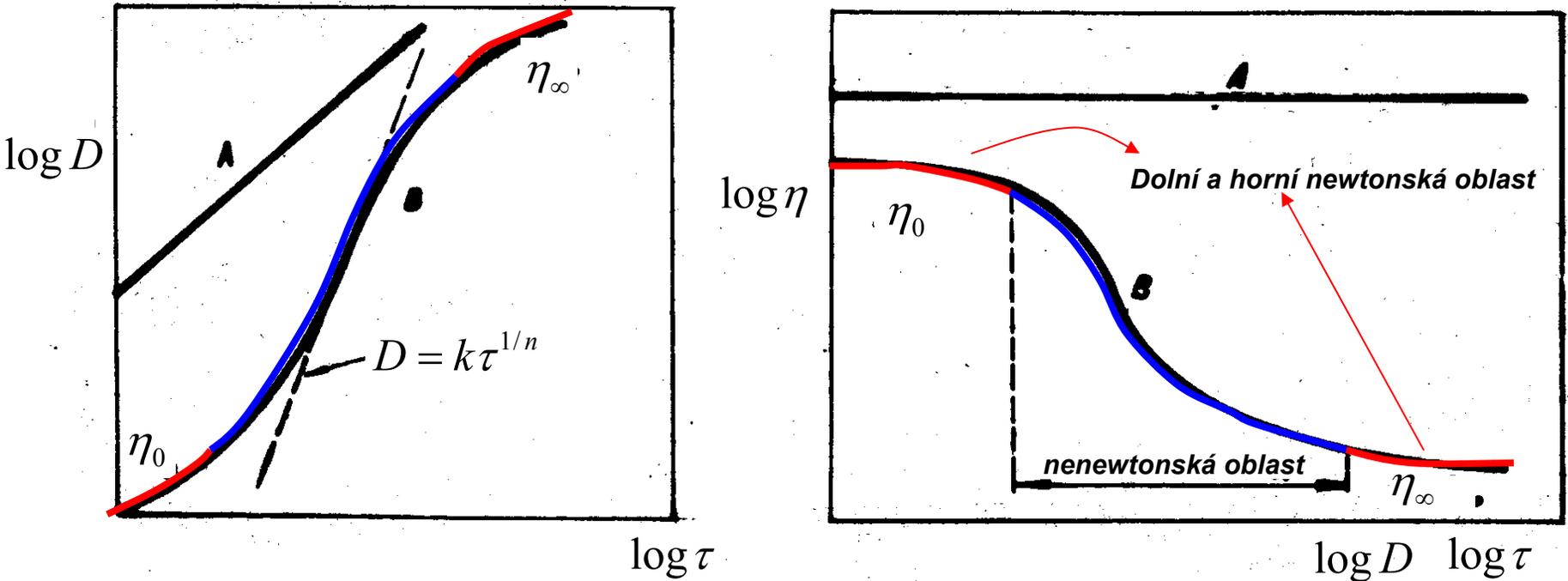
Pseudoplastické kapaliny



Newtonská dolní oblast odpovídá toku polymeru v neuspořádaném stavu.
Pseudoplastická oblast charakterizuje přechod od neuspořádaného stavu do stavu, kde jsou makromolekuly orientovány smykovým napětím ve směru toku a stav maximální možné orientace odpovídá **horní newtonské oblasti**.

Nenewtonská kapalina

Pseudoplastické kapaliny



$$\eta_z = \frac{\tau}{D} = K \cdot D^{n-1}$$

$$D = k \cdot \tau^{1/n}$$

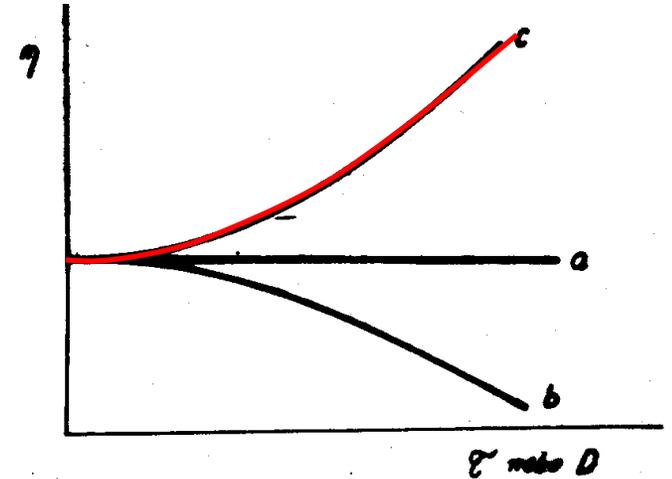
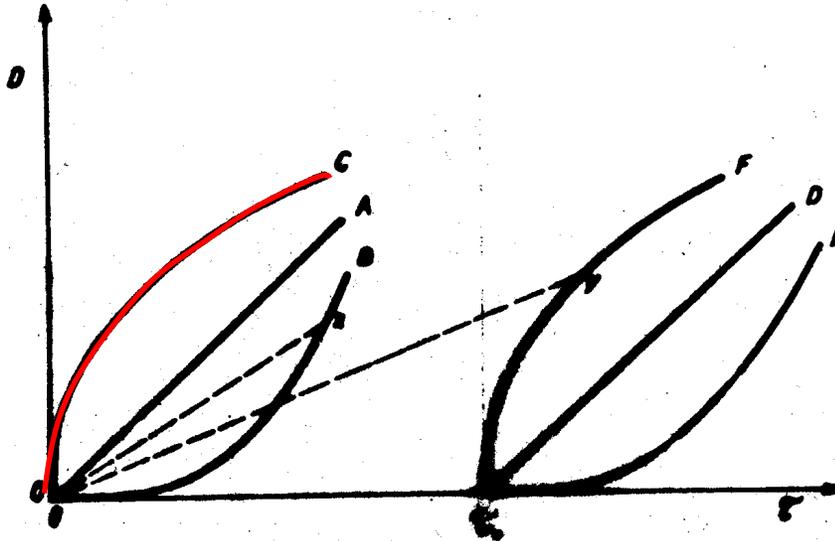
$$k = K^{-1/n}$$

$n > 1$

Konstanty závislé na teplotě: K – index konzistence, n – tokový index

Nenewtonská kapalina

Tokové křivky



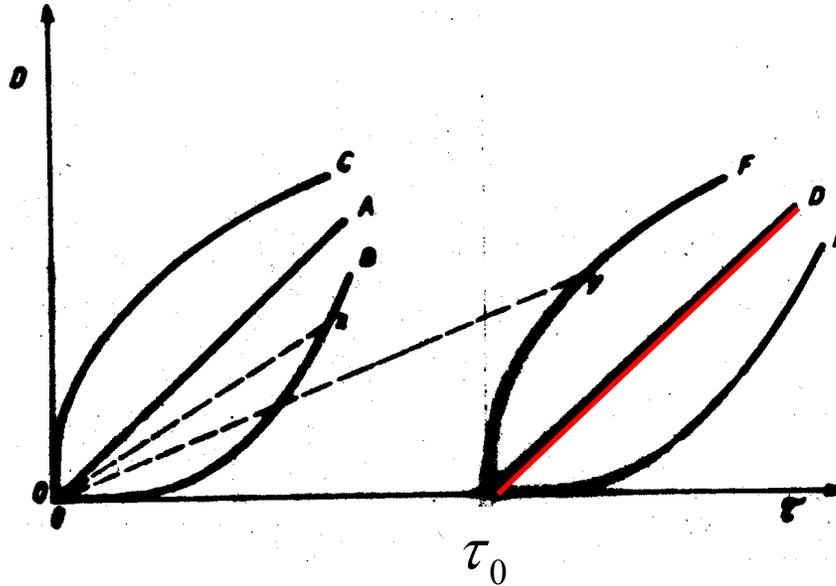
$$\eta_z = \frac{\tau}{D} = K \cdot D^{n-1} \quad n > 1$$

Dilatantní kapaliny – kapaliny, jejichž zdánlivá viskozita se s rostoucí smykovou rychlostí zvyšuje.

Heterogenní systémy např. disperze polymerů, některé roztoky elastomerů, polymerní taveniny v oblasti vysokých rychlostí (nad horní newtonovskou oblastí, mokřý písek, suspenze pigmentů apd.

Nenewtonská kapalina

Tokové křivky

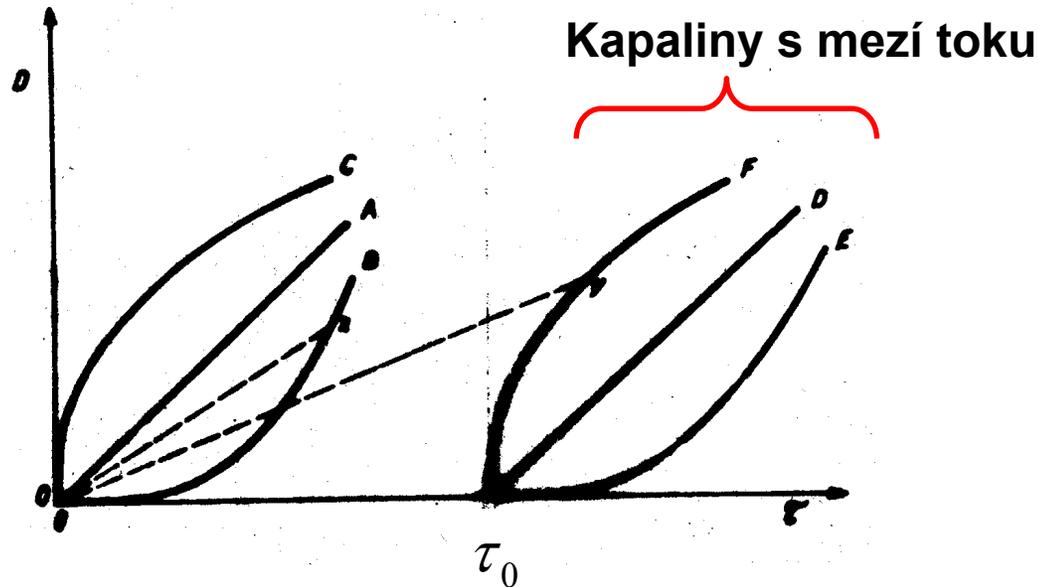


Binghamské kapaliny – ideálně plastické kapaliny, u nichž je k dosažení minimální smykové rychlosti vynaložit smykové napětí, které je vyšší než **mez toku** τ_0 .

Po překročení meze toku se binghamské kapalina chová newtonsky.

Nenewtonská kapalina

Tokové křivky



D - Binghamské kapaliny

F - Dilatantní kapaliny s mezí toku

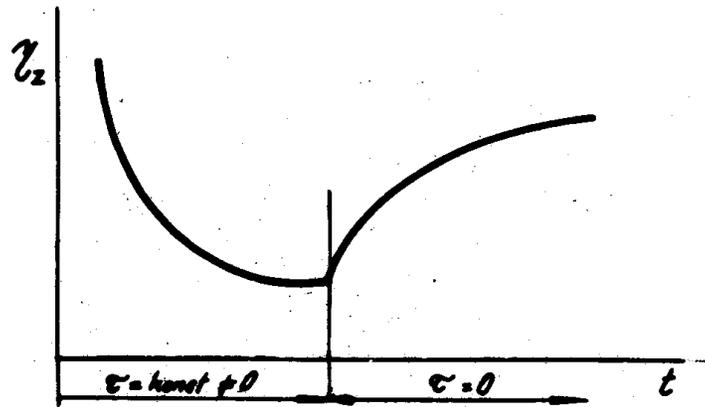
D - Pseudoplastické kapaliny s mezí toku

Koncentrované suspenze, zubní pasta (překonání přitažlivých sil mezi dispergovanými částicemi).

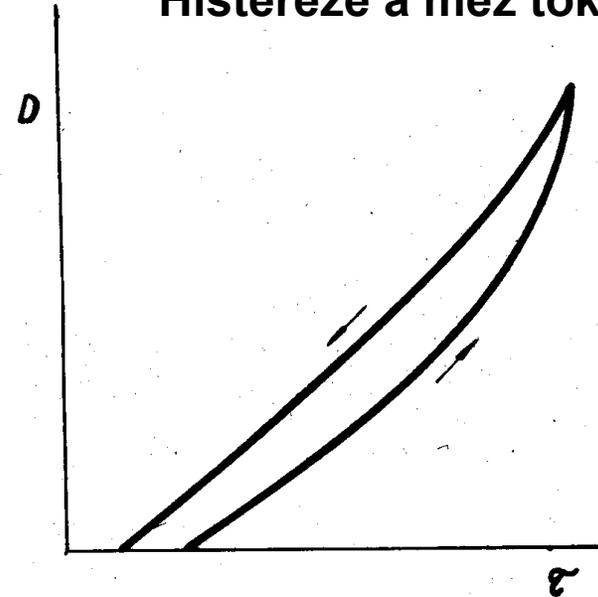
Elastomery (dlouhé zapletené makromolekuly jsou příčinou uplatnění určitého stupně elastických vlastností i za zpracovatelských teplot $\sim 200^\circ\text{C}$).

Nenewtonská kapalina

Tokové křivky



Histereze a mez toku

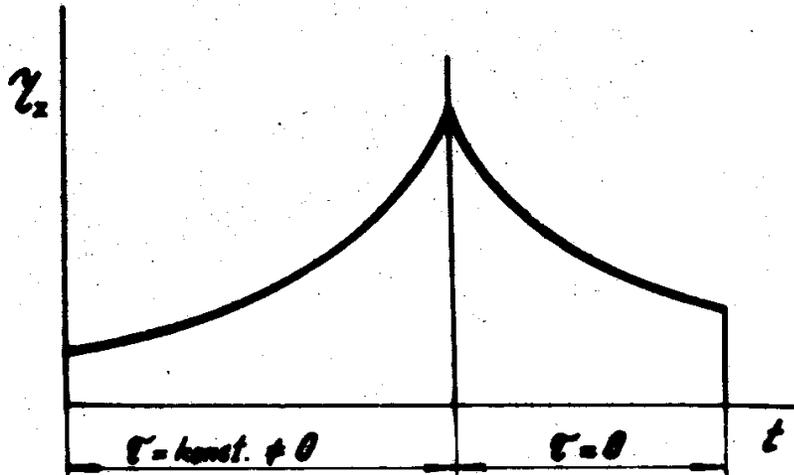


Tixotropní kapaliny – systém, jehož zdánlivá viskozita klesá s dobou smykového napětí a opět vzrůstá, přestane-li napětí působit. Disperze plniv v kaučukových roztocích, nátěrové hmoty, plněné PVC pasty, latexy.

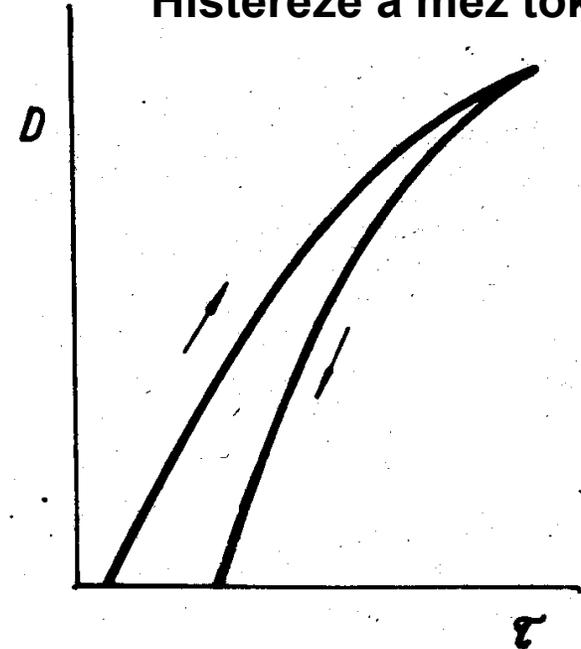
Systém – v klidu-geluje----při napětí-rozrušování vazeb v závislosti na době namáhání

Nenewtonská kapalina

Tokové křivky



Histereze a mez toku



Reopexní kapaliny – systém, jehož zdánlivá viskozita stoupá s dobou smykového napětí a v klidu klesá.

Toto chování je poměrně vzácné, mýdelné soli, silikonové směsi plněné anizotropními plnivými.

Systém – v klidu-geluje----při napětí-rozrušování vazeb v závislosti na době namáhání

The pitch drop experiment at the University Of Queensland



Date	Event
<u>1927</u>	Experiment set up
<u>1930</u>	The stem was cut
December <u>1938</u>	1st drop fell
February <u>1947</u>	2nd drop fell
April <u>1954</u>	3rd drop fell
May <u>1962</u>	4th drop fell
August <u>1970</u>	5th drop fell
April <u>1979</u>	6th drop fell
July <u>1988</u>	7th drop fell
<u>November 28, 2000</u>	8th drop fell

Isaac Newton

1643-1727

Byl anglický fyzik, matematik, astronom, filosof, teolog a alchymista.

Matematické principy přírodovědy

Newtonův gravitační zákon

Newtonovy pohybové zákony

- zákon setrvačnosti.

- zákon síly

- zákon akce a reakce

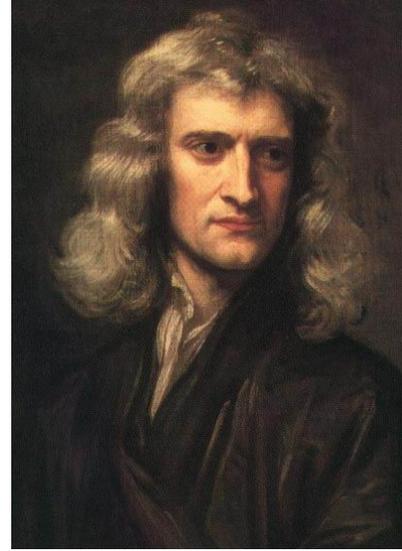
Základy diferenciálního a integrálního počtu

-newtonův integrál

Základy mechaniky

Optika

Od roku 1697 až do smrti ředitel královské
mincovny



Polymery

Visko-elastické chování

```
graph TD; A([Visko-elastické chování]) --> B[Viskózní složka]; A --> C[Elastická složka];
```

The diagram illustrates the decomposition of visco-elastic behavior into its two constituent parts. The central term 'Visko-elastické chování' is enclosed in a red oval. A blue arrow points from the 'Visko' portion to a blue-bordered box labeled 'Viskózní složka'. A red arrow points from the 'elastické' portion to a red-bordered box labeled 'Elastická složka'.

**Viskózní
složka**

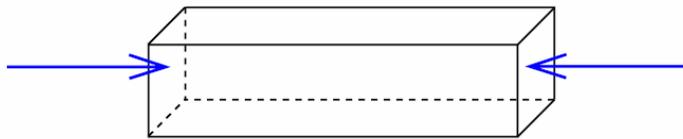
**Elastická
složka**

Elastické vlastnosti polymerů

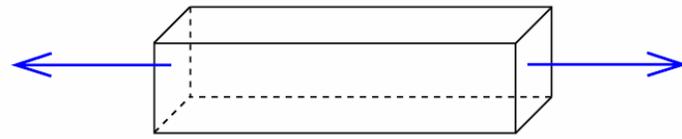
Elasticita

Působí-li na těleso více sil, které jsou v rovnováze, nezmění se kinetický stav tělesa, ale dojde k jeho deformaci.

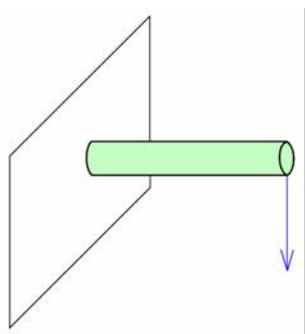
Elasticita = schopnost vratně se deformovat účinkem vnější síly, tj. nabýt původního tvaru jakmile přestane síla působit; synonyma: elastičnost, pružnost



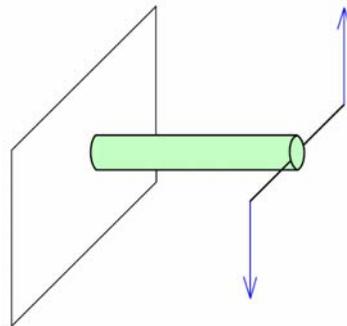
tlak



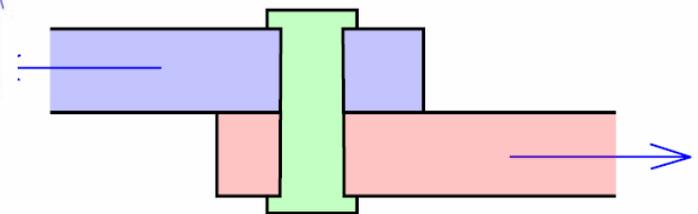
tah



ohyb



kroucení

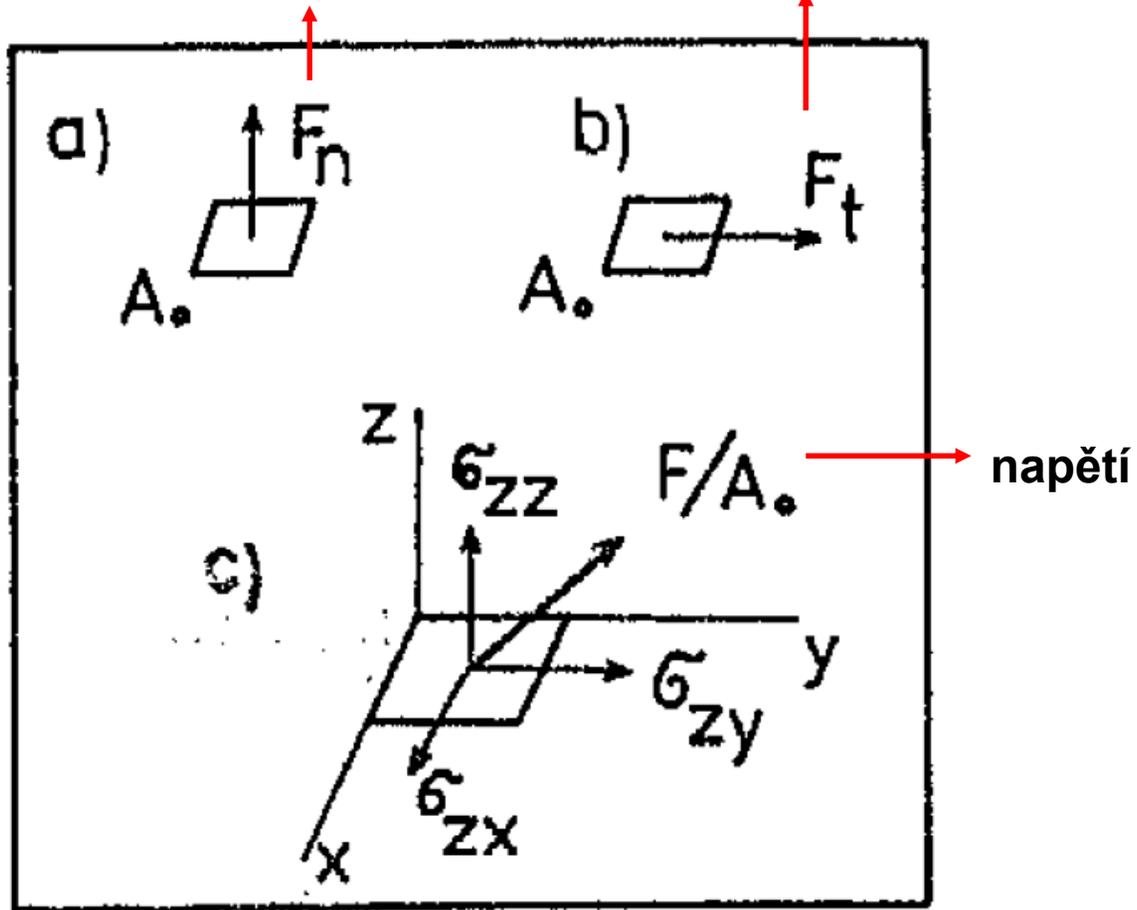


smyk

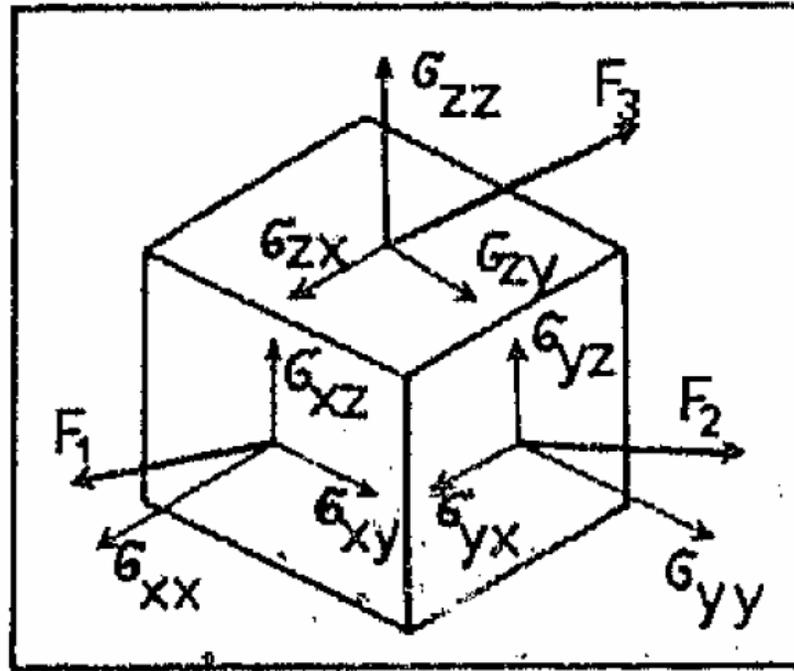
Napětí a jeho složky

Normálová síla

Tečná síla



Působení soustavy sil na objemový element

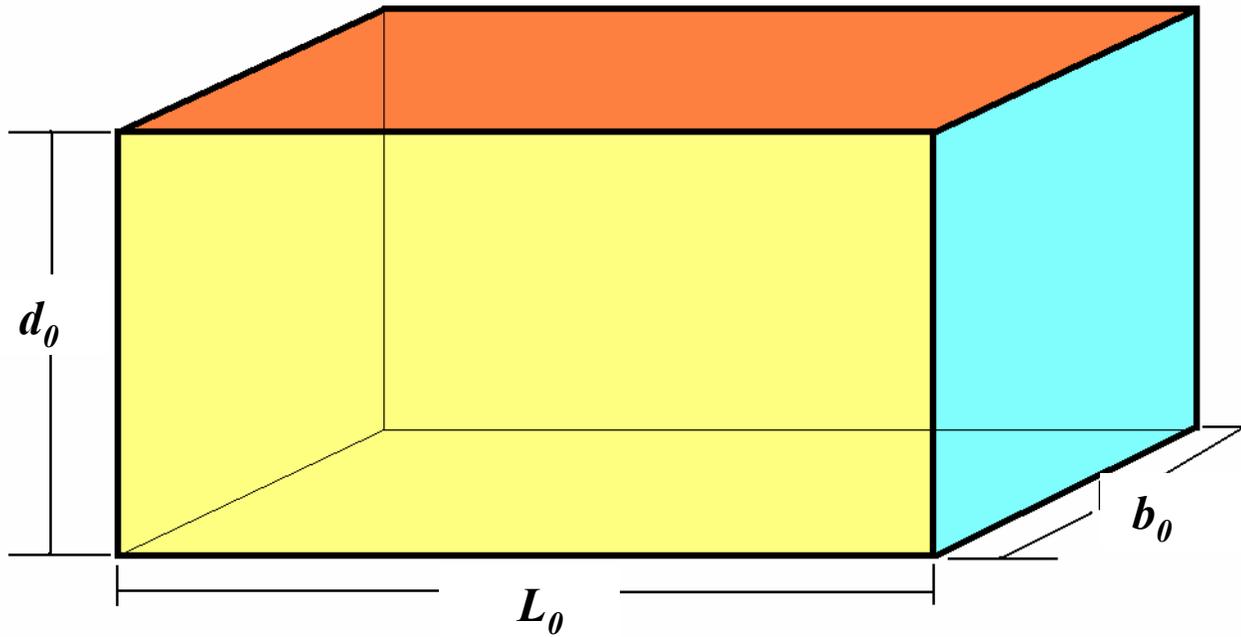


síla na jednotku plochy

složky napětí ve směru osy

	x	y	z
F_1/A_0	σ_{xx}	σ_{xy}	σ_{xz}
F_2/A_0	σ_{yx}	σ_{yy}	σ_{yz}
F_3/A_0	σ_{zx}	σ_{zy}	σ_{zz}

Deformace



$$\varepsilon_x = \frac{L - L_0}{L_0}$$

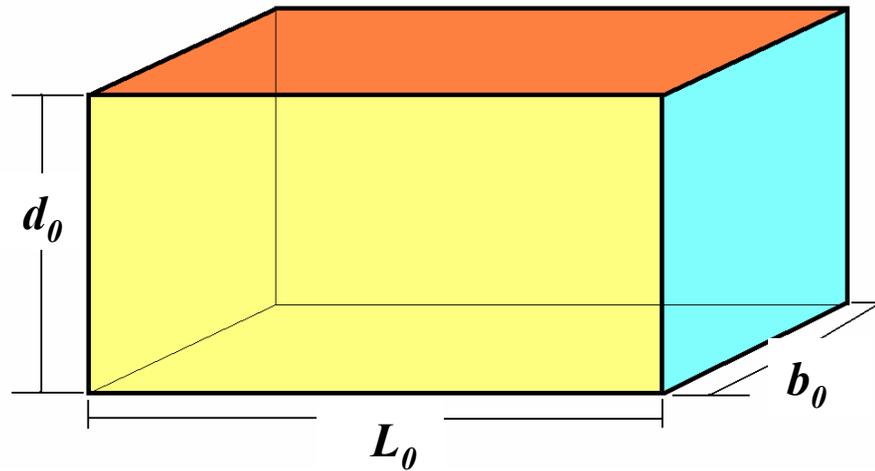
$$\varepsilon_y = \frac{d - d_0}{d_0}$$

$$\varepsilon_z = \frac{b - b_0}{b_0}$$

\swarrow

$$L = L_0(1 + \varepsilon_x)$$

Deformace



$$V = L_0 d_0 b_0$$

Nedeformovaný objem

$$V = Ldb$$

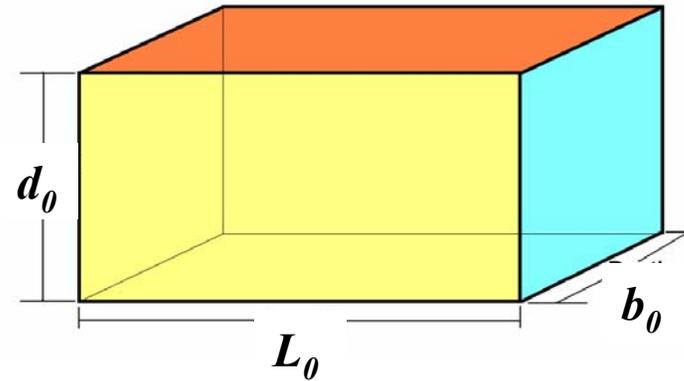
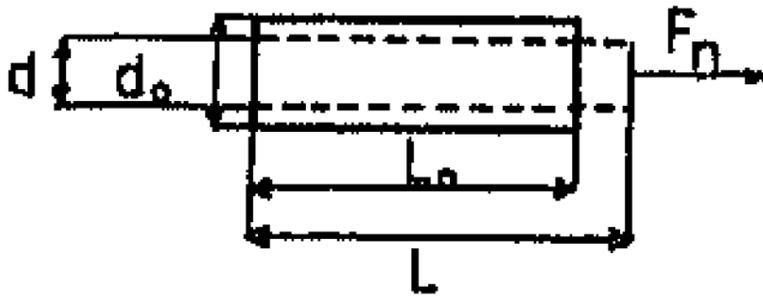
Deformovaný objem

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V - V_0}{V_0} = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$$

Poměrná změna objemu

Deformace

Jednosměrné protahování normálovou silou



Prodloužení ve směru osy x

$$\Delta L = L - L_0 \quad \text{prodloužení}$$

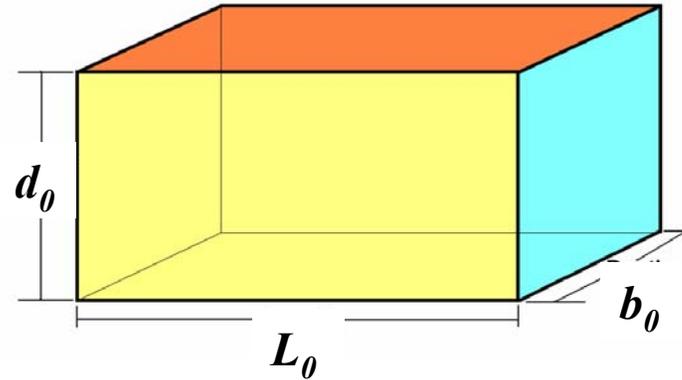
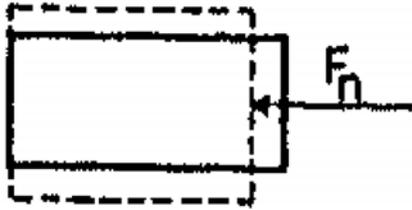
$$\varepsilon_x > 0 \quad \text{poměrné prodloužení}$$

$$\Delta d = d - d_0 \quad \text{zkrácení}$$

$$\varepsilon_y = \varepsilon_y < 0 \quad \text{poměrná zkrácení}$$

Deformace

Jednosměrné stlačení normálovou silou



Prodloužení ve směru osy x

$$\Delta L = L - L_0 \quad \text{stlačení}$$

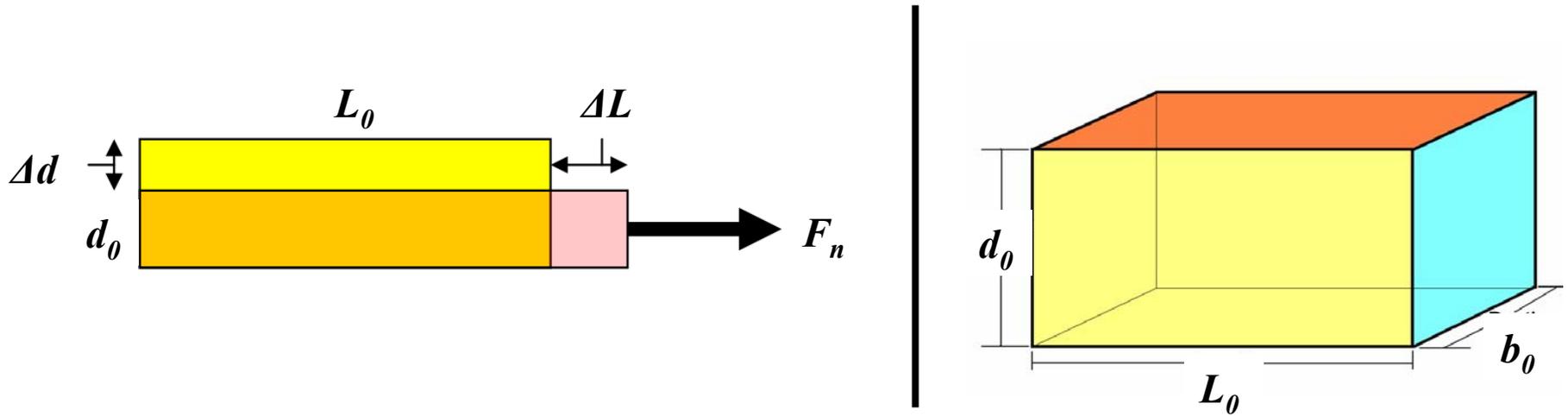
$$\varepsilon_x < 0 \quad \text{poměrné stlačení}$$

$$\varepsilon_x = \frac{L_0}{L_0 - L}$$

$$\Delta d = d - d_0 \quad \text{rozšíření}$$

$$\varepsilon_y = \varepsilon_y > 0 \quad \text{poměrná rozšíření}$$

Poissonův poměr

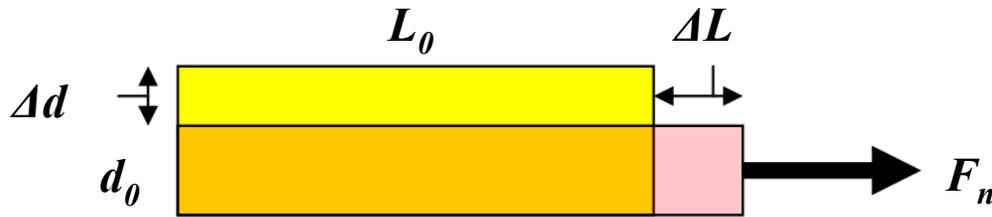


Poissonův poměr = poměr bočního zkrácení k poměrnému prodloužení při jednosměrném protahování

$$\nu = -\frac{\Delta d / d}{\Delta L / L} = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x}$$

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{V} \frac{dV}{d\varepsilon_x} \right)$$

Poissonův poměr



$$\nu = -\frac{\Delta d / d}{\Delta L / L} = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x}$$

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{V} \frac{dV}{d\varepsilon_x} \right)$$

Poissonův poměr = poměr bočního zkrácení k poměrnému prodloužení při jednosměrném protahování

$$\frac{dV}{d\varepsilon_x} = 0$$

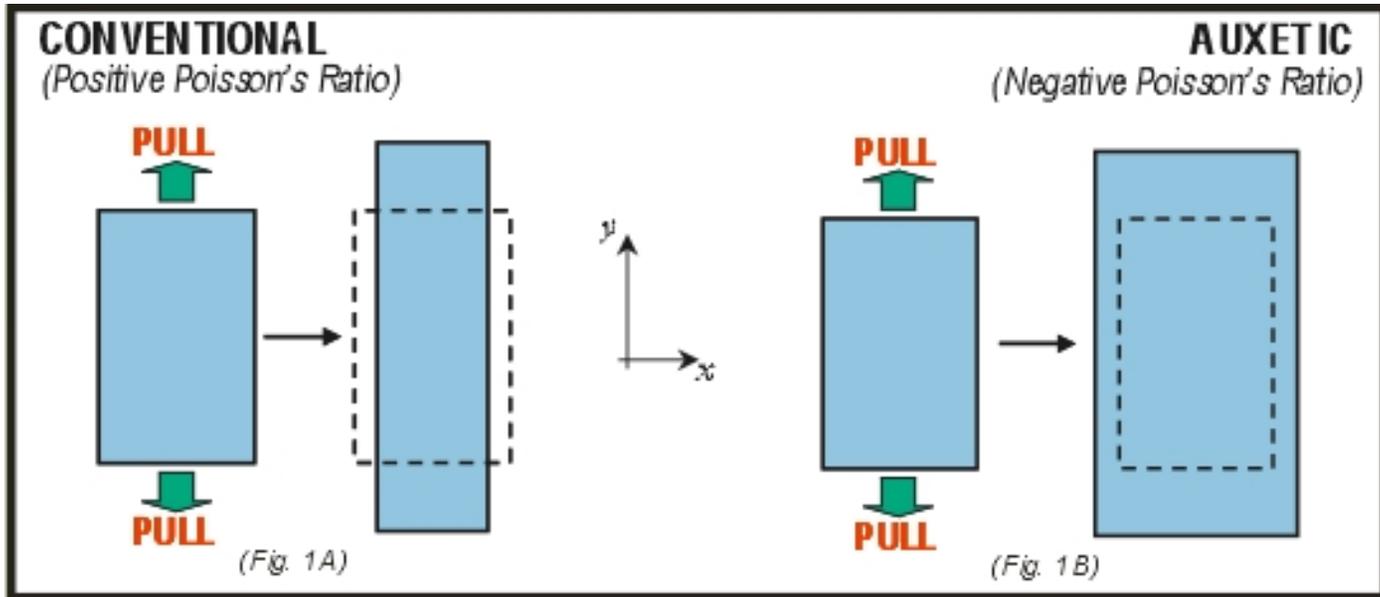
Poissonův poměr = 1/2

$$\frac{dV}{d\varepsilon_x} > 0$$

Poissonův poměr < 1/2

Materiál	Poissonův poměr
beton	0,2
sklo	0,24
ocel	0,3
pryž	0,5
korek	0
auxetické látky	záporná hodnota

Poissonův poměr



Auxetické látky

Poissonův poměr < 0

Poissonův poměr

Poissonův poměr > 0

Poissonův poměr < 0

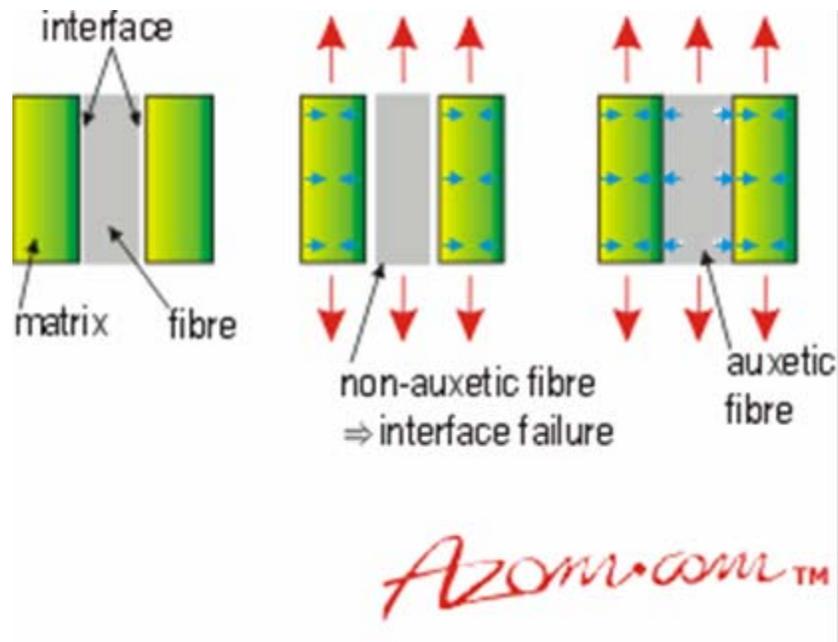
Auxetické látky

Poissonův poměr

Auxetické látky

Aplikace

- biomedicíncké aplikace (umělé vazy a svaly, chirurgické nitě, tkaniny pro kontrolované uvolňování léčiv)
- piezoelektrické senzory
- filtry
- auxetická vlákna (kompozitní materiály, ochranné pomůcky – helmy)



Lineární elasticita

Hookův zákon- v oblasti malých deformací existuje mezi působící silou a vznikající deformací přímá úměrnost

V takovém případě je konstanta úměrnosti nezávislá na rozměrech tělesa a nazývá se **modul pružnosti**.

Hookův zákon:

Pro smyk:

$$\sigma_{yx} = G\gamma_{yx}$$

smykové napětí

modul pružnosti ve smyku

smyková deformace

Pro jednosměrné protažení:

$$\sigma_{xx} = E\varepsilon_x$$

Napětí v tahu

modul pružnosti ve tahu – Youngův modul

Deformace v tahu

Termodynamika elastických operací

První věta termodynamická

Změna vnitřní energie je závislá na změně tepla a práce

$$dU = dQ + dW$$

Druhá věta termodynamická

Tepelná změna je dána změnou entropie

$$dQ = TdS$$

$$dW = dU - TdS$$

Při prodloužení elastického tělesa o dL působením síly F se do soustavy dodá práce FdL , avšak těleso při tom zvětší svůj objem o dV proti vnějšímu tlaku p .

$$dW = FdL - pdV$$

Předpokládáme malé objemové změny

$$dW = FdL$$

Termodynamika elastických operací

$$dU = dQ + dW \quad dQ = TdS \quad dW = dU - TdS \quad dW = FdL - pdV \quad dW = FdL$$

Dva mezní případy:

1) Izotermická vratná deformace je atermická, probíhá bez tepelného efektu $dQ = 0$.

$$dU = dQ + dW$$

Vložená deformační energie se spotřebuje pouze na zvýšení energie soustavy (působení proti silám uvnitř hmoty jako jsou sekundární a primární vazby).

Termodynamika elastických operací

$$dU = dQ + dW \quad dQ = TdS \quad dW = dU - TdS \quad dW = FdL - pdV \quad dW = FdL$$

Dva mezní případy:

2) Deformační energie vložená při vratné izotermické deformace se kvantitativně přeměňuje na teplo, $dU=0$.

$$dW = -dQ$$

Má-li být proces izotermický, musí se všechno teplo odvést do okolí. Vložená deformační energie se spotřebuje pouze na zvýšení energie soustavy (působení proti silám uvnitř hmoty jako jsou sekundární a primární vazby.

Takto vzniklé teplo se následně spotřebovává na vratnou deformaci.

Termodynamika elastických operací

2) Deformační energie vložená při vratné izotermické deformace se kvantitativně přeměňuje na teplo. atermická, probíhá bez tepelného efektu $dU=0$.

$$dW = -dQ \quad dW = -TdS$$

Deformační práce se spotřebuje na zvýšení entropie.

Síly působící uvnitř částic hmoty nejsou deformací ovlivněny, mění se pouze jejich prostorové uspořádání.

Když přestane síla působit, částice se vrací do méně uspořádaného systému s větší entropií a hnací silou je jejich tepelný pohyb.

Ideální elasticita

Elastická, dokonale vratná, časově nezávislá, lineární, energetická

Diamant, polykrystalické látky (kovy), anorganická skla.

Pouze při malých hodnotách deformace (desetiny procenta)

Při vyšších deformacích se již projevuje deformace nevratná)

Atomy či molekuly těchto látek pevně
uloženy v rovnovážných polohách
Poutány primárními nebo sekundárními
vazbami.

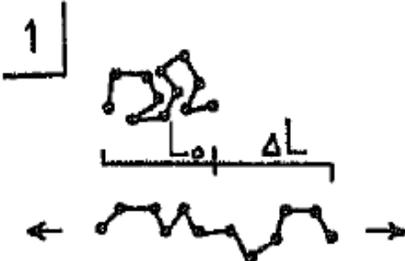
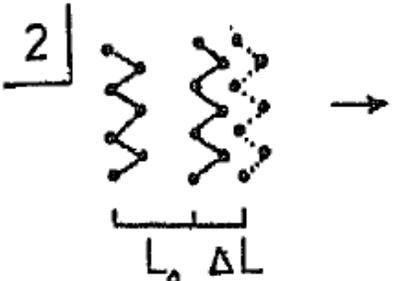
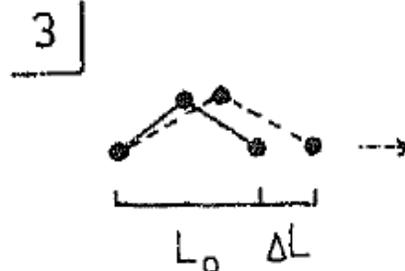


Velká tvarová tuhost
Velký modul E

Působením napětí se částice vysunují z rovnovážných poloh, ale zůstávají
ve své potenciálové jámě

Posuny částic se uskutečňují velmi rychle (frekvence kmitů kolem
rovnovážných poloh) a deformace jsou malé.

Tabulka 6.3 Tři hlavní molekulární mechanismy elastických deformací polymerů

mechanismus elastických deformací	za jakých okolností se uplatňuje	modul E spojený s tímto mechanismem
<p>1</p> 	<p>1 – vnitřní rotace uvolněny polosbalené konformace se mění na konformace protaženější už malou vnější silou síla tu působí proti tepelnému pohybu úseků řetězců</p>	<p>10^0 MPa</p>
<p>2</p> 	<p>2 – vnitřní rotace zastaveny konformace stabilní vnější síla působí proti mezimolekulárním silám, zvětšuje vzdálenosti molekul, musí být větší než v případě 1</p>	<p>10^3 MPa</p>
<p>3</p> 	<p>3 – vnitřní rotace zastaveny vnější síla působí ve směru polymerních řetězců, proti primárním vazebným silám, způsobuje deformace vazeb a valenčních úhlů, musí být větší než v případě 2</p>	<p>10^5 MPa</p>

Elastické deformace polymerů

Polymerní krystal

Vnitřní rotace zastaveny, konformace se nemění s časem, vnitřní pohyblivost omezena na rotace.

Krystal anizotropní

- modul pružnosti ve směru polym. řetězců E_{\parallel} (mech.3)

- modul pružnosti kolmo na směr polym. řetězců E_{\perp} (mech.2)

polyethylen $E_{\parallel} = 300 \text{ GPa}$, $E_{\perp} = 3 \text{ GPa}$

polypropylen $E_{\parallel} = 40 \text{ GPa}$, $E_{\perp} = 3 \text{ GPa}$

polyvinylalkohol $E_{\perp} = 9 \text{ GPa}$

Elastické deformace polymerů

Polykrystalický agregát

Nereálný materiál tvořený z malých navzájem propojených krystalických oblastí, které mají rozdílnou orientaci – izotropní.

Jeho modul pružnosti se dá vypočítat z pro konkrétní polymer měřením modulu polymeru s různým obsahem krystalické fáze a následnou extrapolací.

polyethylen $E_{pk}=10 \text{ GPa}$ --- blíží se hodnotám E_{\perp} polymerního krystalu
polyvinylalkohol $E_{\perp}=9 \text{ GPa}$

Modul pružnosti polykrystalického agregátu je určován především sekundárními vazbami (mech.2).

Elastické deformace polymerů

Polymerní skla

Reálné sklovité polymery - PS, PVC, PMMA, PC

Jejich modul pružnosti se pohybuje okolo 3 GPa.

- blíží se hodnotám E_{pk}

Zamrzlé neuspořádané konformace –ideální elasticita

Zahřáním nad T_g – uvolnění rotací – viskoelastický stav (mech.1)

Elastické deformace polymerů

Neplněné pryže

T_g je pod teplotou použití

Nevratnému toku je zabráněno síťováním

Poissonův poměr je roven 0,5 (E= 0,001 GPa)

Práce vynaložená na deformaci se mění na teplo (entropický charakter)

Rovnovážný modul pružnosti je úměrný absolutní teplotě

Elastické deformace polymerů

Dvoufázové polymerní soustavy

Semikrystalické polymery

Blokové polymery s dvoufázovou strukturou

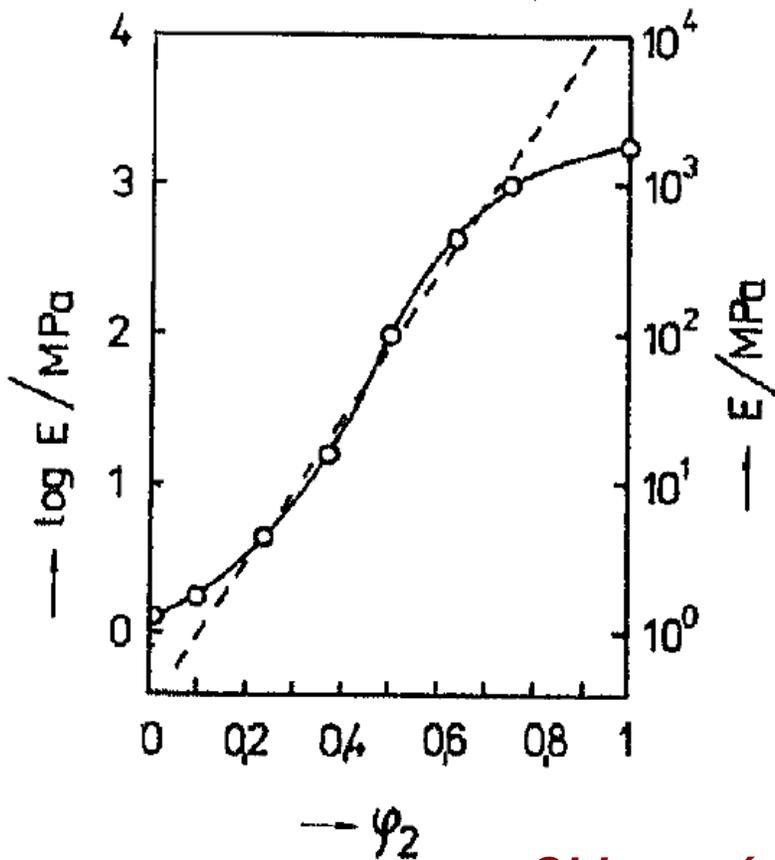
Soustava polymer plnivo

Skládají se ze dvou typů domén, které se od sebe liší deformačním chováním, zejména modulem pružnosti.

Elastické deformace polymerů

Dvoufázové polymerní soustavy

Blokový kopolymer styren – butadien - styren



$$E_{\text{polystyren}} = 2 \text{ GPa}$$

$$E_{\text{polybutadien}} = 0,0012 \text{ GPa}$$

Objemový zlomek styrenu

Elastické deformace polymerů

Dvoufázové polymerní soustavy

Semikrystalické polymery v oblasti mezi T_g a T_m

$$E_{\text{krystalická složka}} \sim 10 \text{ GPa}$$

$$E_{\text{amorfní složka}} \sim 0,1 \text{ GPa}$$

$$\text{Polypropylen (65\% krystalické fáze)} \quad E = 1,3 \text{ GPa}$$

$$\text{Polyethylentereftalát (50\% krystalické fáze)} \quad E = 2,5 \text{ až } 3,5 \text{ GPa}$$

$$E_{\text{krystalická složka}} \sim 10 \text{ GPa}$$

$$T_g = 70^\circ\text{C}$$

$$E_{\text{amorfní složka}} \sim 2 \text{ GPa}$$

Visko-elastické vlastnosti polymerů

Visko-elastické chování



Viskózní složka

$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

Newtonská kapalina

Elastická složka

$$\sigma_{xx} = E \varepsilon_x$$

Hookovská elasticita

$$\sigma = G \gamma$$



Reologické modely

Reologie – věda, která studuje tvarové změny látek při působení vnějších sil.

Reologické modely

Kelvinův model

$$\sigma_{xx} = E \varepsilon_x$$

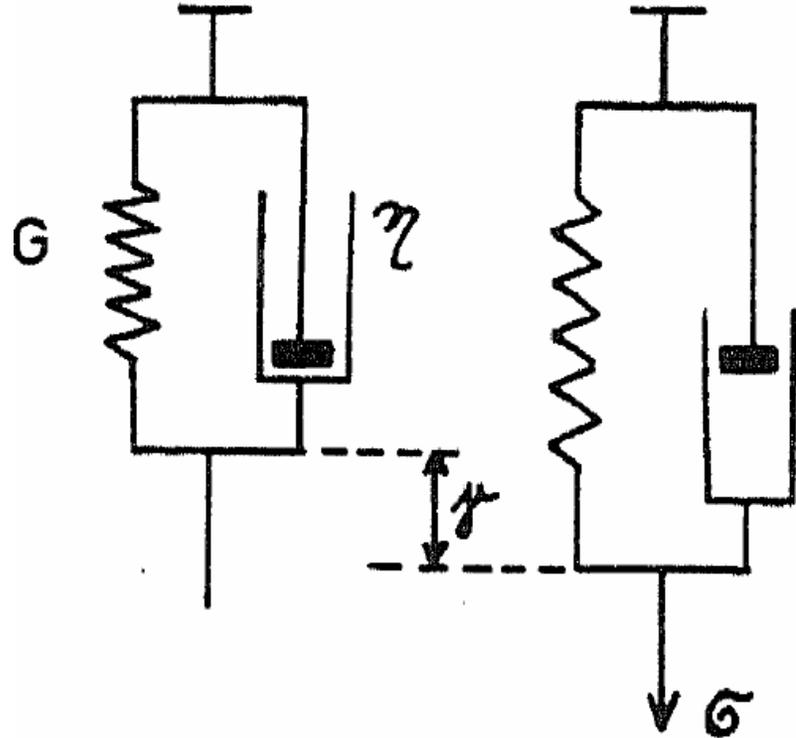
$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

$$\sigma = G\gamma$$

$$\gamma_{\text{pruž}} = \gamma_{\text{píst}} = \gamma$$

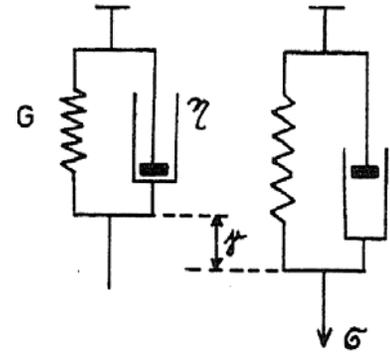
$$\sigma_{\text{pruž}} + \sigma_{\text{píst}} = \sigma$$

$$\sigma = G\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt}$$



Reologické modely

Kríp Kelvinova modelu



Kríp – závislost deformace na čase při konstantním napětí.
Kríp se u reálných materiálů měří, u modelu ho lze vypočítat.

Napětí se zavede skokem.

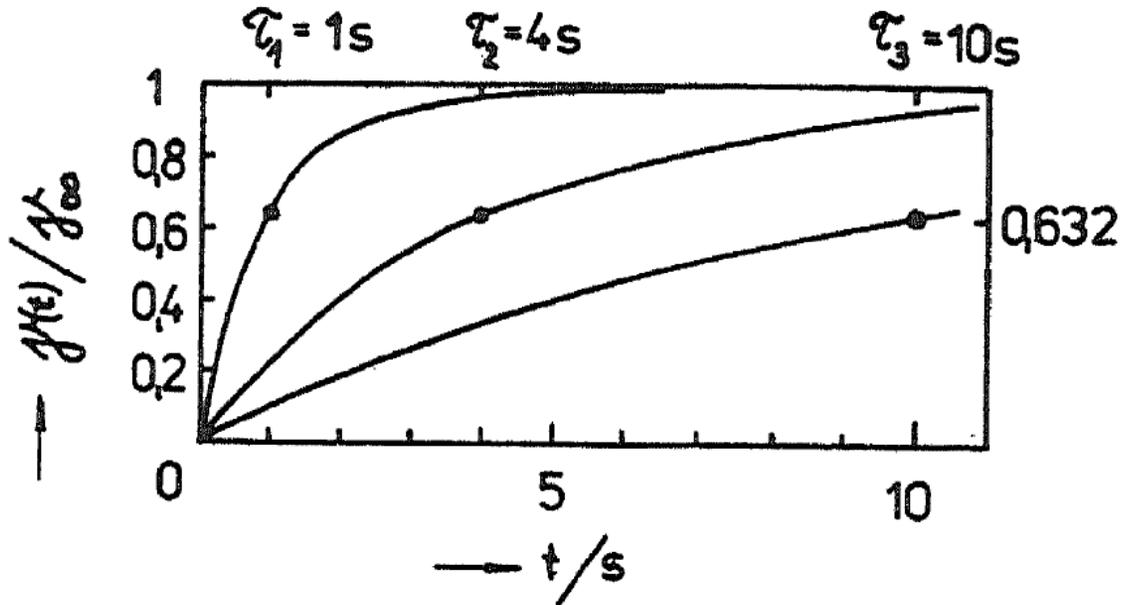
Měří se rychlost odezvy materiálu, to je závislost deformace γ materiálu na čase t .

Retardační doba – určuje rychlost přechodu z nedeformovaného stavu do deformovaného.

$$\tau = \frac{\eta}{G}$$

Reologické modely

Křip Kelvinova modelu



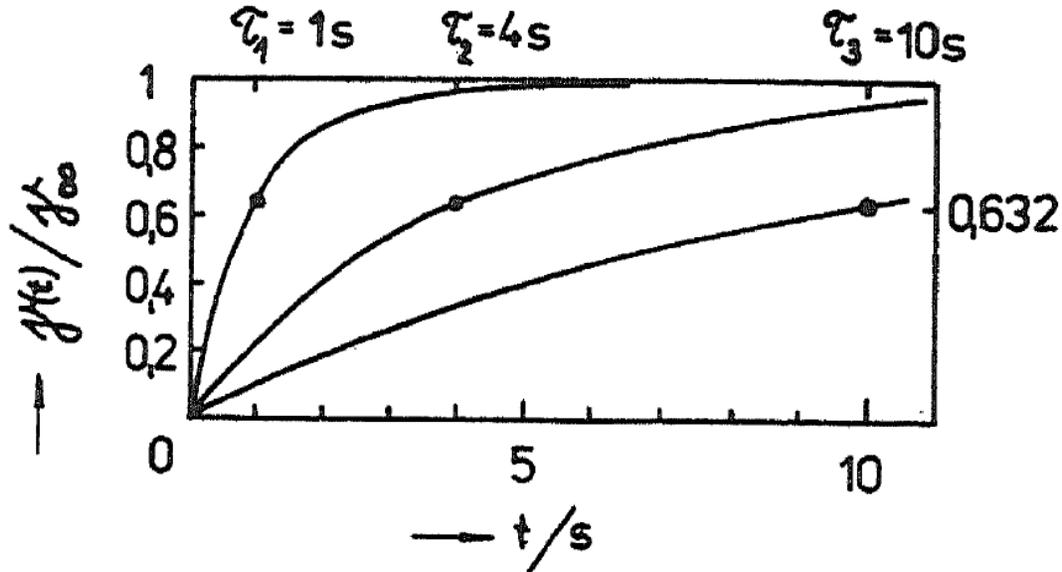
$$\tau = \frac{\eta}{G}$$

$$\gamma(t) = \gamma_\infty (1 - e^{-t/\tau})$$

Pro časy $t \gg \tau$ – nabývá deformace limitní rovnovážné hodnoty γ_∞ .
Deformace γ_∞ je dána pouze vlastnostmi pružiny (σ a G).

Reologické modely

Křip Kelvinova modelu



$$\tau = \frac{\eta}{G}$$

Pro časy $t = \tau$ dosáhne deformace v Kelvinově modelu γ_τ 62,3 % rovnovážné deformace.

$$\gamma_\tau = 0,632\gamma_\infty$$

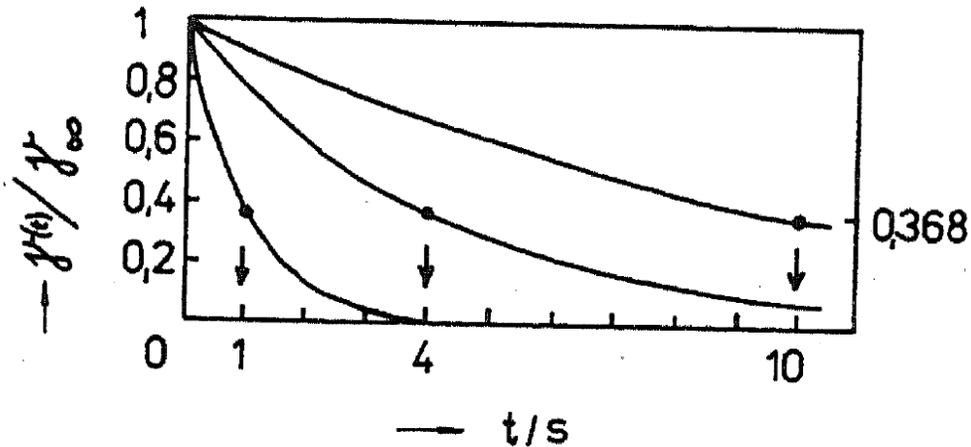
Pro časy $t = 4\tau$ je tělese prakticky v rovnováze. deformace v Kelvinově

$$\gamma_{4\tau} = 0,982\gamma_\infty$$

Reologické modely

Zpětný kríp Kelvinova modelu

Elastické zotavení



$$\tau = \frac{\eta}{G}$$

$$\gamma(t) = \gamma_\infty e^{-t/\tau}$$

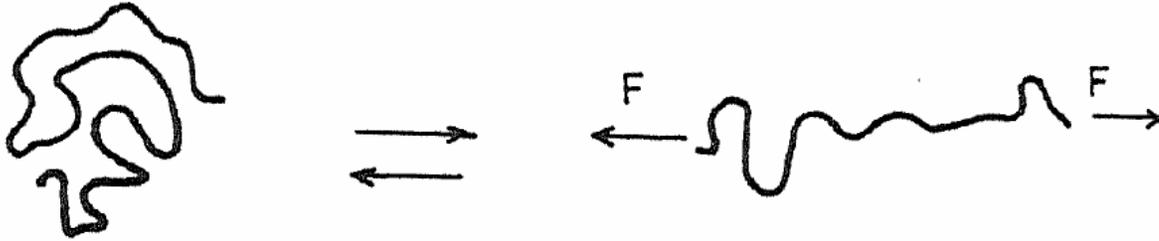
Exponenciální pokles na nulu

V $t = \tau$ má model deformaci γ_∞ . V tomto čase přestane působit síla, systém se vrací do původního (nedeformovaného) stavu.

Reologické modely

Bržděná konformační elasticita

$$\sigma = G\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt}$$



Hookeovská pružina

Odpor viskózního prostředí

$$F = F_1 + F_2$$

$$F = k_1 r + k_2 \frac{dr}{dt}$$

r – vzdálenost konců řetězce

k_1 – tuhost pružiny ~ modulu pružnosti G

k_2 – viskózní odpor ~ viskozitě η

Přeměna konformace hmotných řetězců je děj elastický (vratný), ale časově závislý, bržděný, s retardační dobou k_1/k_2 .

Reologické modely

Maxwellův model

$$\gamma_{\text{pruž}} + \gamma_{\text{píst}} = \gamma$$

$$\sigma_{\text{pruž}} = \sigma_{\text{píst}} = \sigma$$

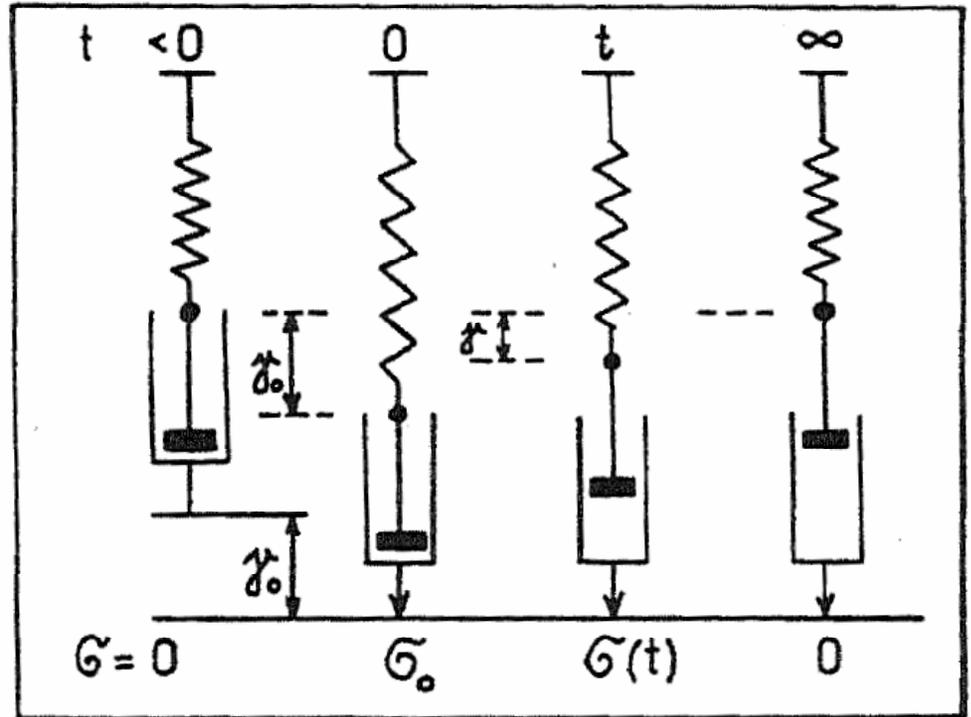
$$\sigma_{xx} = E \varepsilon_x$$

$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

$$\sigma = G\gamma$$

$$\frac{d\gamma_{\text{pruž}}}{dt} + \frac{d\gamma_{\text{píst}}}{dt} = \frac{d\gamma}{dt}$$

$$\frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = \frac{d\gamma}{dt}$$



Reologické modely

$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

$$\sigma_{xx} = E \varepsilon_x$$

Maxwellův model

$$\sigma = G\gamma$$

$$\gamma_{\text{pruž}} + \gamma_{\text{píst}} = \gamma$$

$$\sigma_{\text{pruž}} = \sigma_{\text{píst}} = \sigma$$

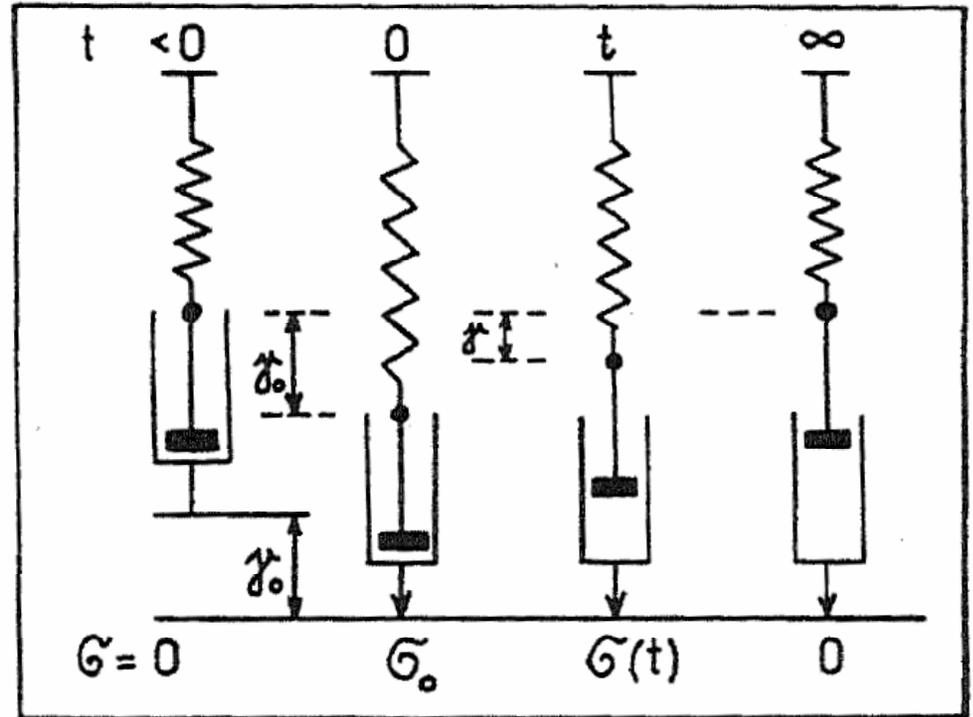
$$\frac{d\gamma_{\text{pruž}}}{dt} + \frac{d\gamma_{\text{píst}}}{dt} = \frac{d\gamma}{dt}$$

$$\frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = \frac{d\gamma}{dt} \cdot G$$

$$\frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\tau} = \frac{d\gamma}{dt} G$$

$$\tau = \frac{\eta}{G}$$

Relaxační doba



Reologické modely

$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

$$\sigma_{xx} = E \varepsilon_x$$

Relaxace napětí Maxwellův modelu

Relaxační pokus:

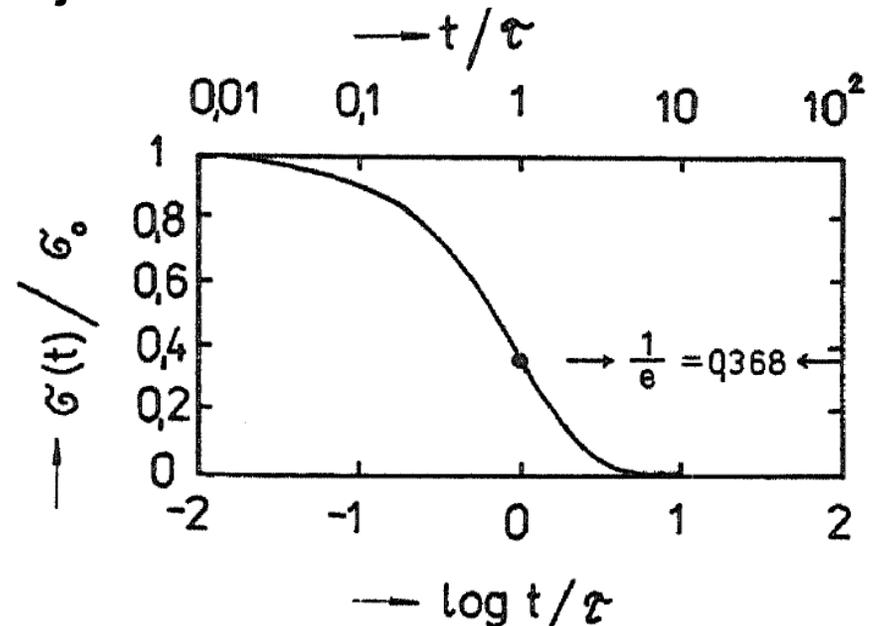
- skokem se vloží konstantní deformace γ_0 .
- pružina reaguje okamžitě
- počáteční napětí je dáno pouze odezvou pružiny
- během času se píst pohybuje – napětí klesá
- zmenšuje se deformace pružiny - relaxuje

$$\sigma_0 = G \gamma_0$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-t/\tau}$$

Relaxační doba

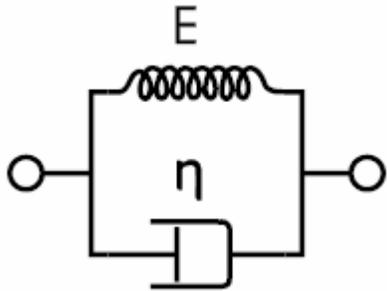
$$\tau = \frac{\eta}{G}$$



Relaxace se zvyšuje s klesající viskozitou kapaliny pístu a s rostoucí tuhostí pružiny.

Reologické modely

Kelvinův model



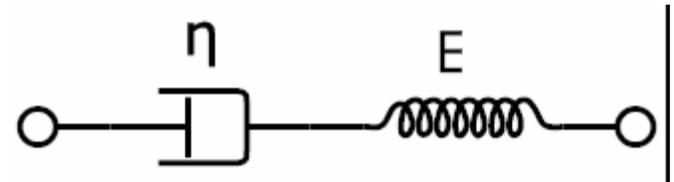
$$\gamma_{\text{pruž}} = \gamma_{\text{píst}} = \gamma$$

$$\sigma_{\text{pruž}} + \sigma_{\text{píst}} = \sigma$$

Kríp odpovídá reálným polymerům

Relaxace neodpovídá reálným polymerům

Maxwellův model



$$\gamma_{\text{pruž}} + \gamma_{\text{píst}} = \gamma$$

$$\sigma_{\text{pruž}} = \sigma_{\text{píst}} = \sigma$$

Kríp neodpovídá reálným polymerům

Relaxace odpovídá reálným polymerům

Reologické modely

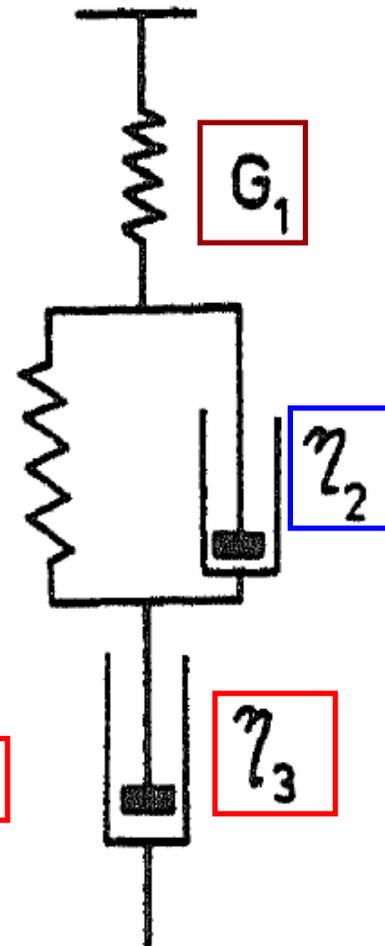
Tuckettův model

Předpověď viskoelastického chování lineárního amorfního polymeru.

Ideálně elastická okamžitá deformace valenčních úhlů, vazeb a mezimolekulových vzdáleností

Zpožděně elastická deformace polymerních klubek

Nevratné přesuny klubek - tok



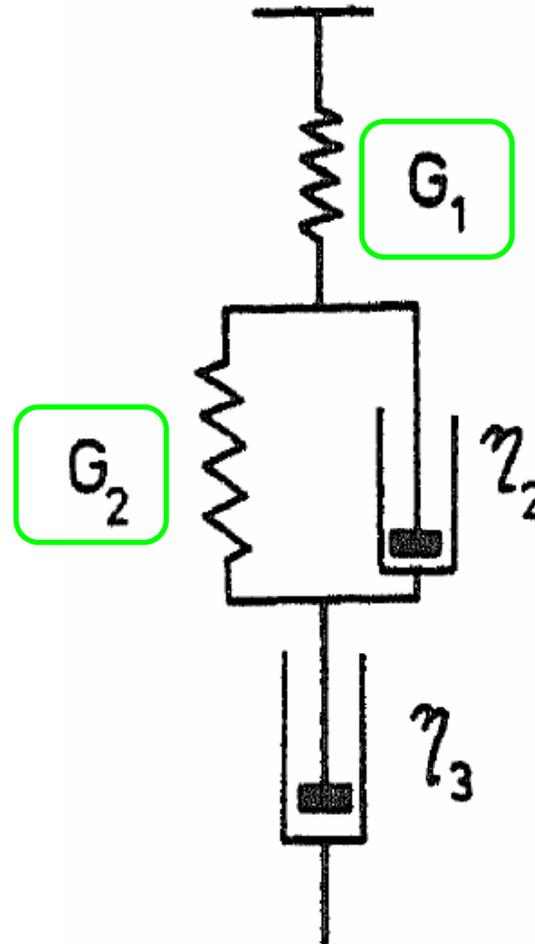
Reologické modely

Tuckettův model

Moduly pružin musí řádově odpovídat hodnotám modulů sklovitých a kaučukovitých látek

$$G_1 \sim 1000 \text{ MPa}$$

$$G_2 \sim 1 \text{ MPa}$$

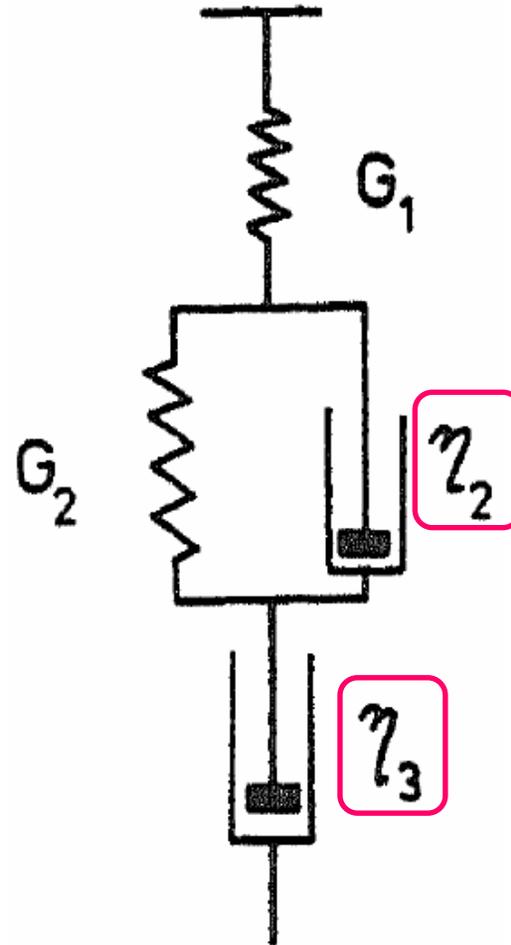


Reologické modely

Tuckettův model

η_2 ~ brzdí pohyb segmentů,
nepřímo úměrná jejich
přeskokové frekvenci

η_3 ~ makroskopická
viskozita, nepřímo úměrná
jejich přeskokové frekvenci,
vzrůstá s počtem segmentů
v řetězci – roste s molární
hmotností makromolekul.
Pro zesíťovaný polymer se
blíží k nekonečnu.

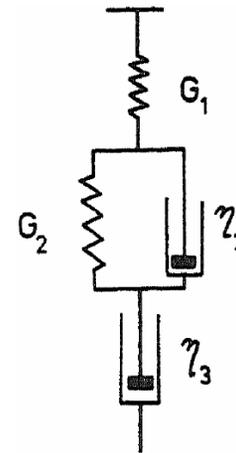
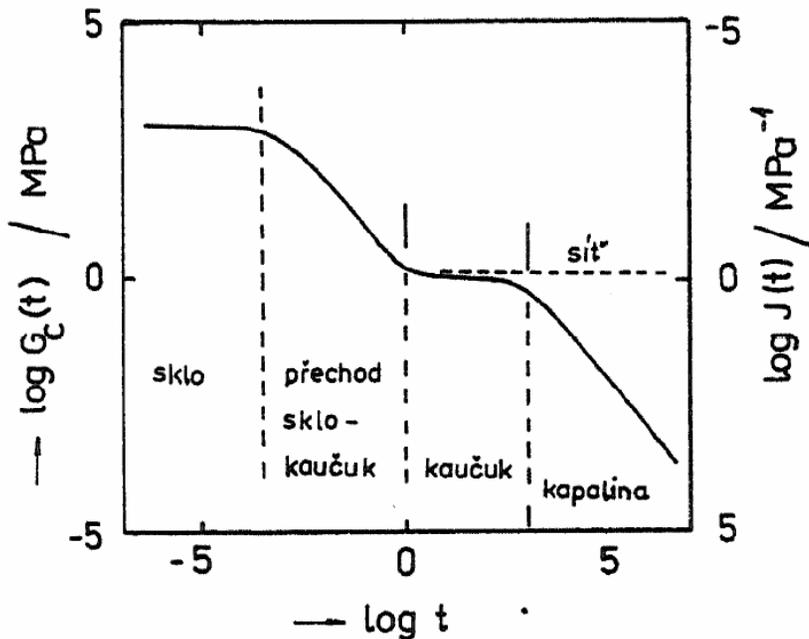


Reologické modely

Tuckettův model

Časově závislý křípový modul pružnosti

$$G_c(t) = \frac{\sigma_0}{\gamma(t)}$$



Pro časy velmi krátké časy se polymer jeví jako sklovitý

$t = \langle 0.001\tau; 4\tau \rangle$ -modul klesá o tři řády, probíhá přechod sklo-kaučuk

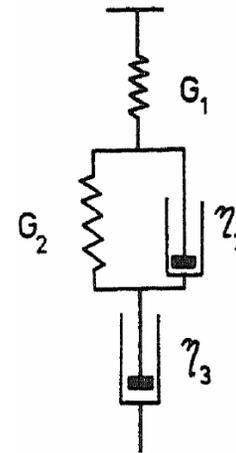
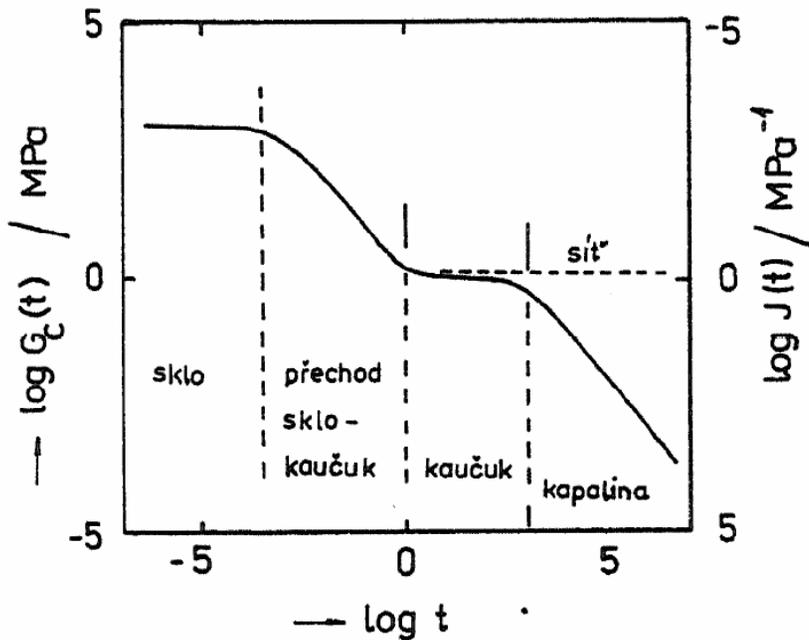
$t = \langle 4\tau; 400\tau \rangle$ -modul typický pro kaučukovité látky

Reologické modely

Tuckettův model

Časově závislý křípový modul pružnosti ve smyku

$$G_c(t) = \frac{\sigma_0}{\gamma(t)}$$



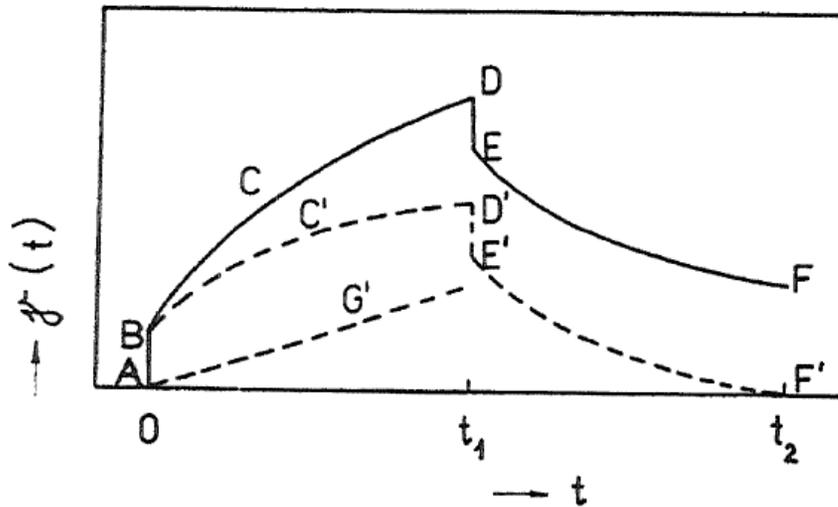
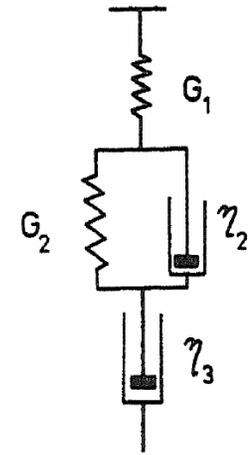
Zvýšení teploty – η_2, η_3 úměrně klesají – křivka se posune ke kratším časům

Větší M_n – η_2 se nemění, η_3 se zvýší –kaučukovitá oblast se rozšíří směrem doprava

Zesíťování – toková oblast zmizí

Reologické modely

Tuckettův model



Obr. 7.15 Schéma vlastností Tuckettova modelu

$ABCD$ – křip, AB – okamžitá deformace;
 DEF – zpětný křip, DE – okamžitá retrakce
při zpětném křipu, $ABC'D'$ – vratná část
deformace při křipu, AG' – část nevratná,
 $D'E'F'$ – vratná část zpětného křipu,
 $F'F$ – nevratná deformace dosažená při křipu
za dobu t_1

Reologické modely

Dynamické opakované namáhání

Polymerní materiály jsou často namáhány opakovanými deformacemi

Únavové lomy – napětí při kterém dojde k porušení materiálu při opakovaném namáhání je výrazně nižší než hodnota získaná při statických zkouškách

Nebezpečná jsou zvláště napětí se kterými je materiál v rezonanci

Zkoušení dynamických vlastností nucenými kmity

Reologické modely

Dynamické opakované namáhání

Většina dynamických metod využívá cyklické napětí nebo deformaci sinusového průběhu

Nejkratší doba cyklu je kmit T

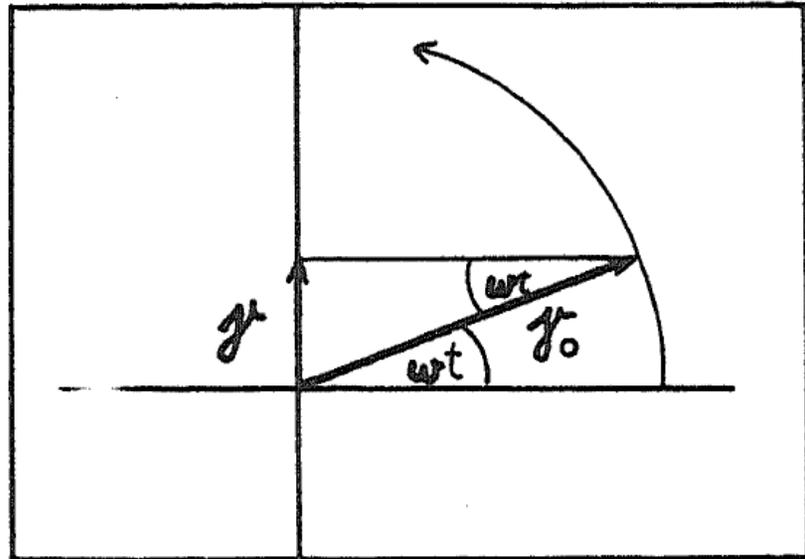
Frekvence $1/T$ – počet cyklů za sekundu – 1 Hz

Úhlová rychlost ω :

$$\omega = 2\pi f = \frac{2\pi}{T}$$

Okamžité deformace γ v čase t :

$$\gamma_t = \gamma_0 \cdot \sin \omega t$$



Reologické modely

Dynamické opakované namáhání

U viskoelastických látek se část energie dodané při každém cyklu ztrácí ve formě tepla – deformace je fázově posunuta za napětím o ztrátový úhel δ .

Absolutní dynamický modul G :

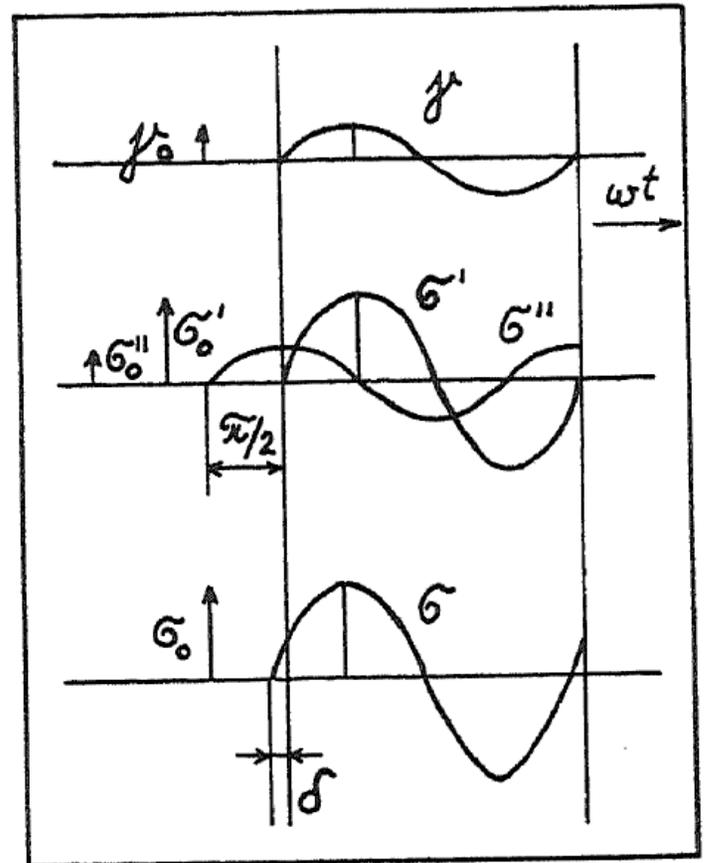
$$\gamma_t = \gamma_0 \cdot \sin \omega t$$

$$\sigma_{\text{pruž}} + \sigma_{\text{píst}} = \sigma$$

$$\sigma = G\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

$$\sigma_t = \sigma'_0 \cdot \sin \omega t + \sigma''_0 \cdot \cos \omega t$$

$$\sigma_t = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta)$$



Reologické modely

Dynamické opakované namáhání

Výkmit napětí σ_0 lze vektorově rozložit na dvě složky

Ztrátový faktor $\operatorname{tg}\delta$.

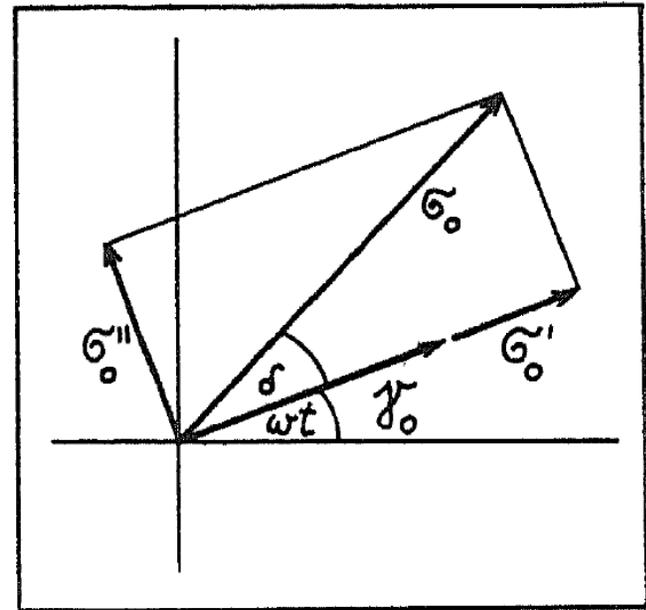
$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\sigma_0''}{\sigma_0'}$$

Absolutní dynamický modul G_0 :

$$G_0 = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}$$

$$G_0 = \frac{\sigma_0'}{\gamma_0} + \frac{\sigma_0''}{\gamma_0}$$

$$G_0 = G' + G''$$



Reologické modely

Dynamické opakované namáhání

$$G_0 = G' + G''$$

G' - složka modulu ve fázi, reálná složka dynamického modulu
-představuje ideálně elastickou složku materiálu proti použitému dynamickému napětí

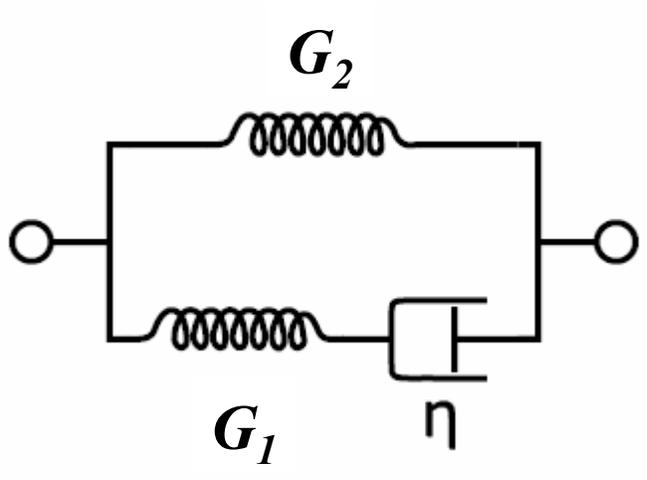
G'' - složka modulu mimo fázi, imaginární složka dynamického modulu
-je mírou mechanických ztrát v materiálu a je úměrná množství energie přeměněné na teplo v průběhu jednoho deformačního cyklu.

Velikost mechanických ztrát je dán ztrátovým faktorem **$tg\delta$** .

$$tg\delta = \frac{G''}{G'}$$

Reologické modely

Souvislost mezi relaxačním a dynamickým chováním

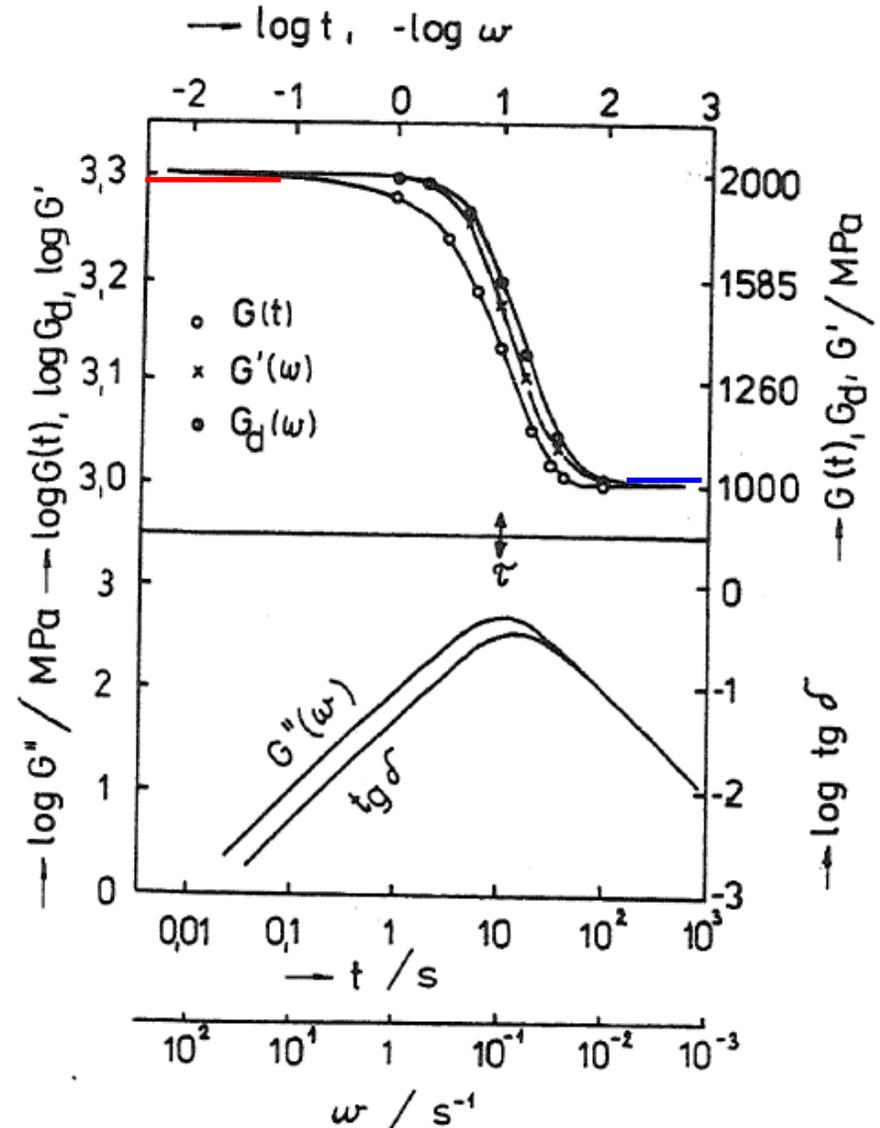


$\omega \rightarrow \infty$ potom $G(0) = G_1 + G_2$

Látka se chová jako elastická a dynamicky měkká.

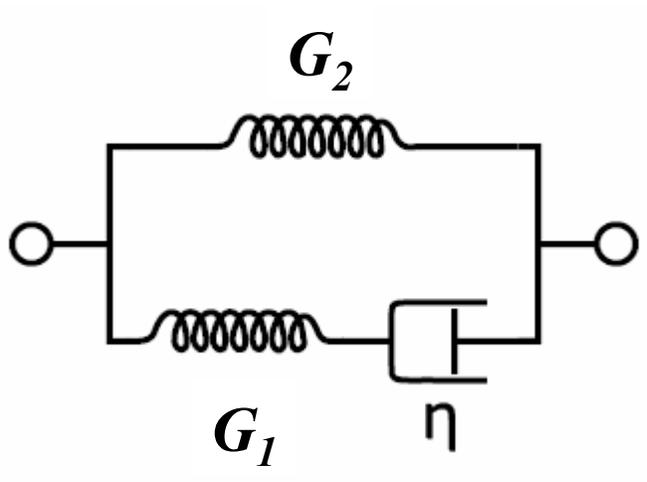
$\omega \rightarrow 0$ potom $G(\infty) = G_2$

Látka se chová jako elastická a dynamicky tuhá.

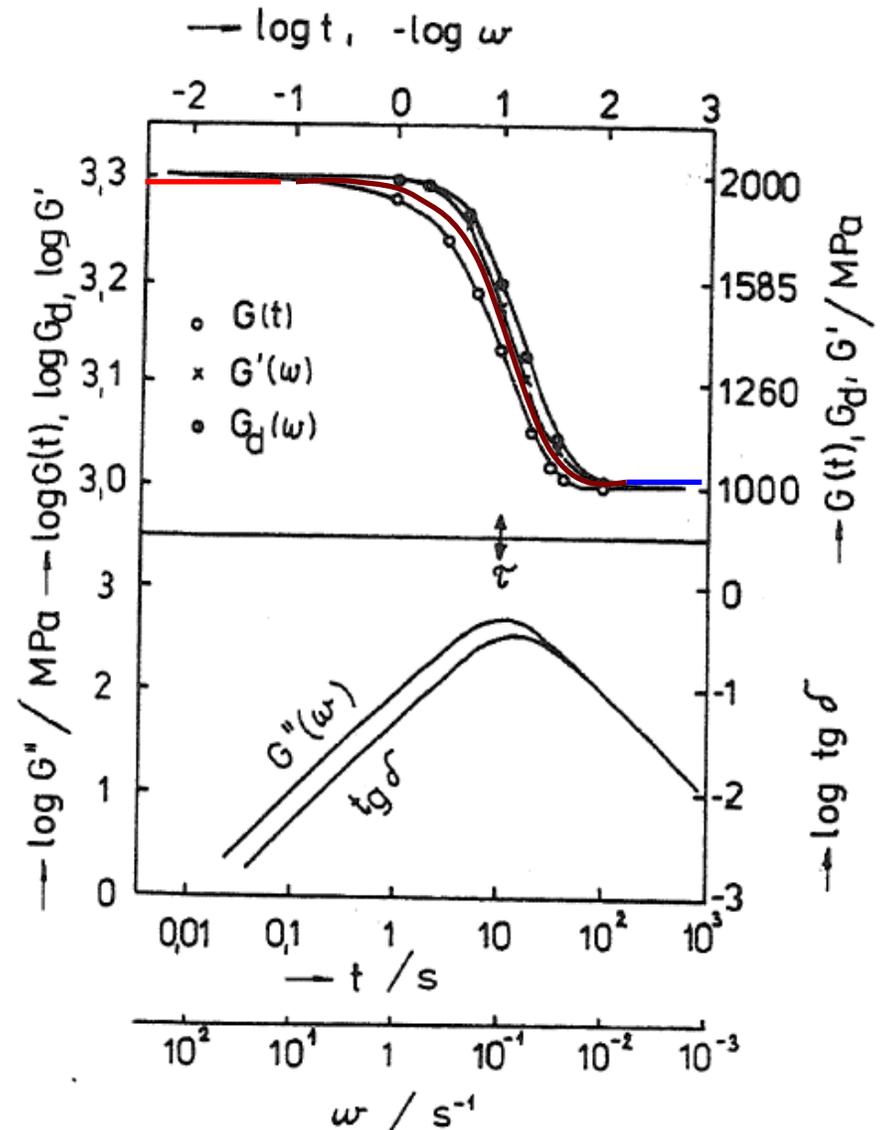


Reologické modely

Souvislost mezi relaxačním a dynamickým chováním

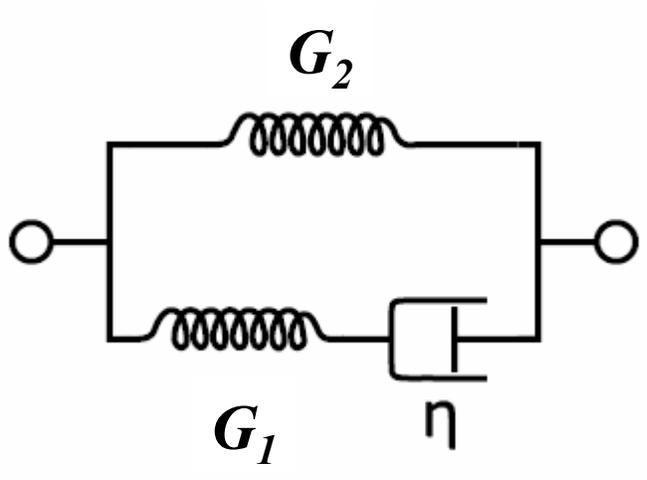


Přechod mezi oběma elastickými stavy látky se uskutečňuje v jisté oblasti – **přechodová frekvenční oblast**.



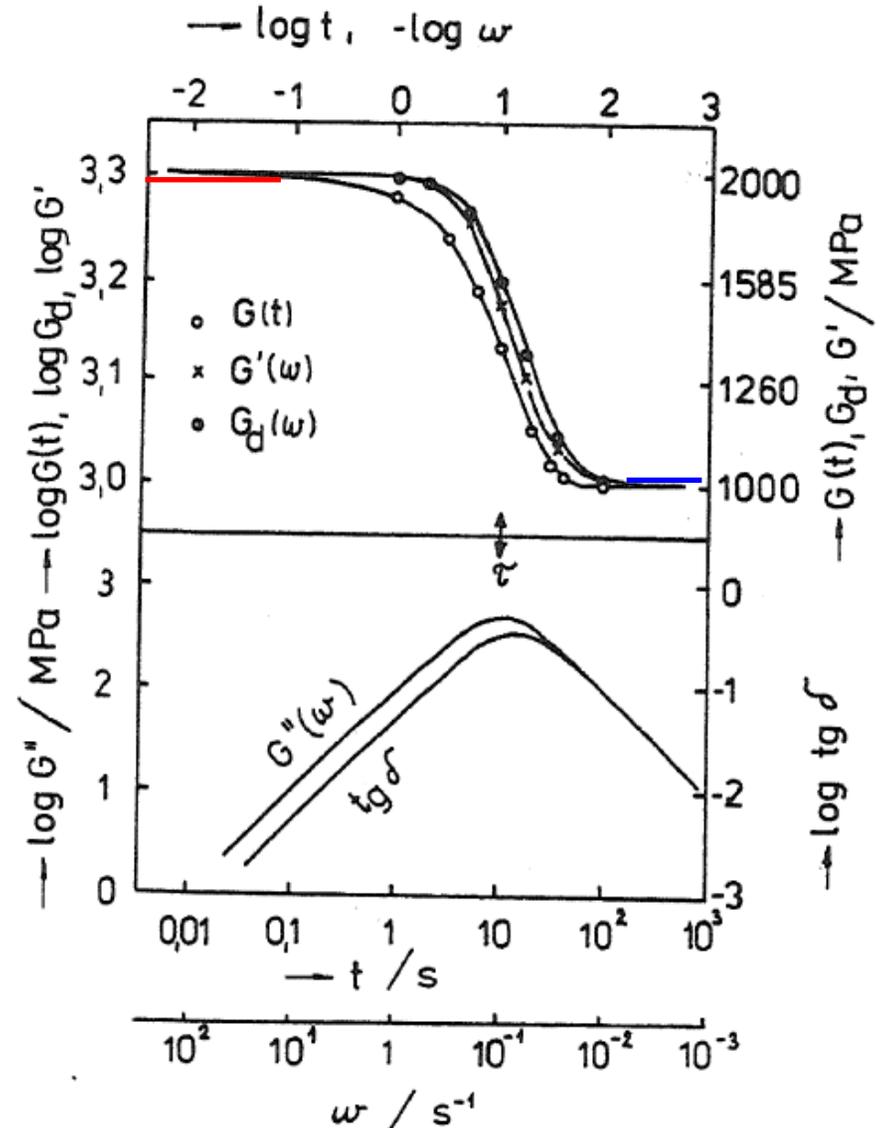
Reologické modely

Souvislost mezi relaxačním a dynamickým chováním



$G(0) - G(\infty)$

Rozdíl mezi vysoko- a nízkofrekvenční hodnotou dynamického modulu charakterizuje mohutnost přechodu.



Reologické modely

Sekundární relaxační přechody

$$\omega < 10^{-1}; 10^4 > s^{-1}$$

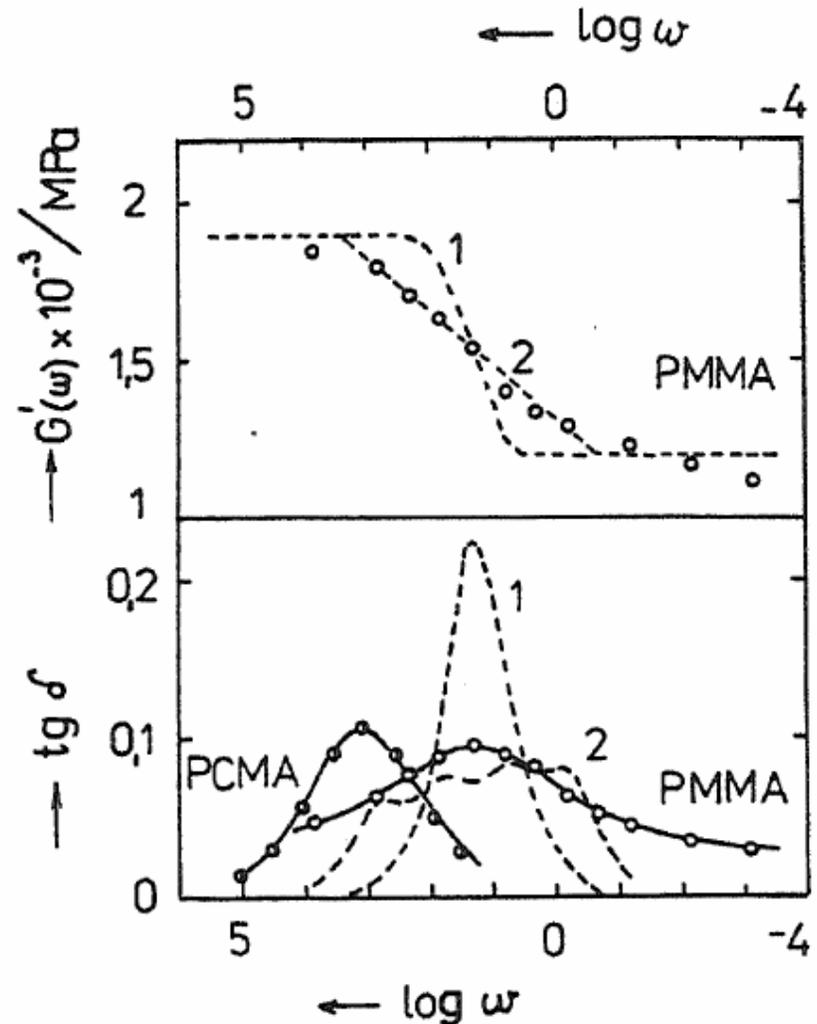
$$G(0) / G(\infty) = 1,5$$

**PMMA – polymethylmethakrylát
při 25°C**

Sekundární přechod je způsoben
uvolnění rotací esterové skupiny uvnitř
postranního řetězce

**PMCA – polycyklohexylmethakrylát
při -42°C**

Sekundární přechod je způsoben
konformačními přechody
cyklohexanového kruhu.



Reologické modely

Hlavní relaxační přechody

$$\omega <10^{-1}; 10^4> s^{-1}$$

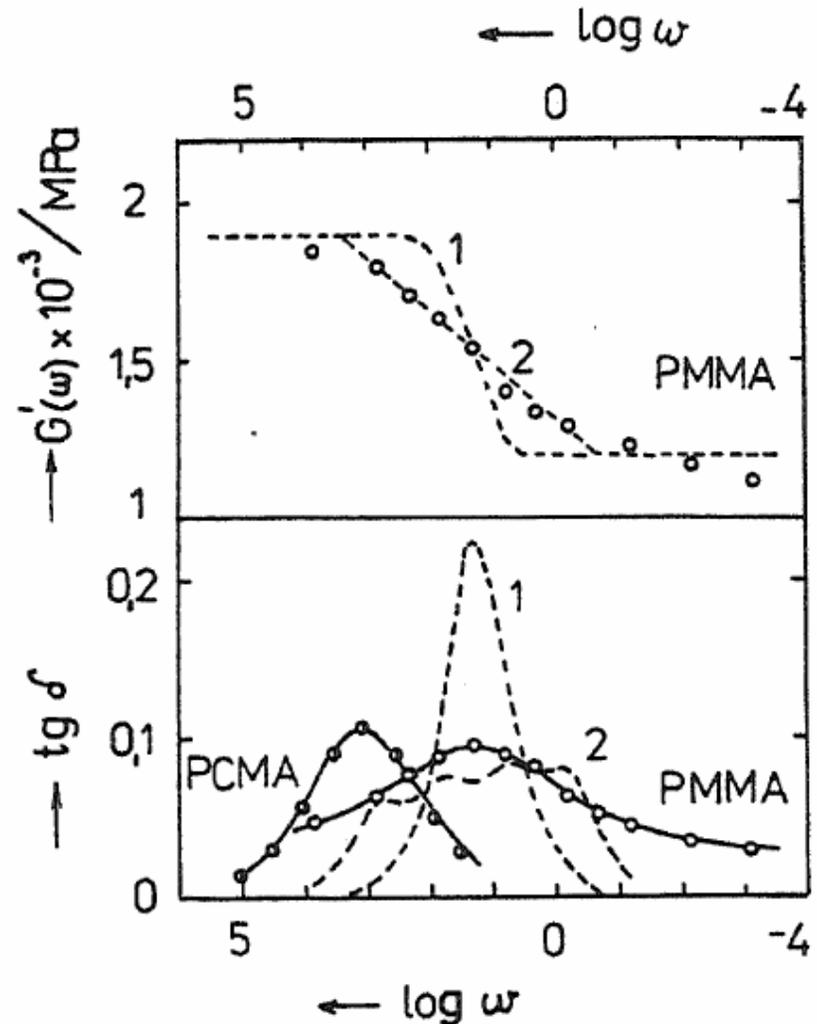
$$G(0) / G(\infty) = 1,5$$

**PMMA – polymethylmethakrylát
při 25°C**

Sekundární přechod je způsoben
uvolnění rotací esterové skupiny uvnitř
postranního řetězce

**PMCA – polycyklohexylmethakrylát
při -42°C**

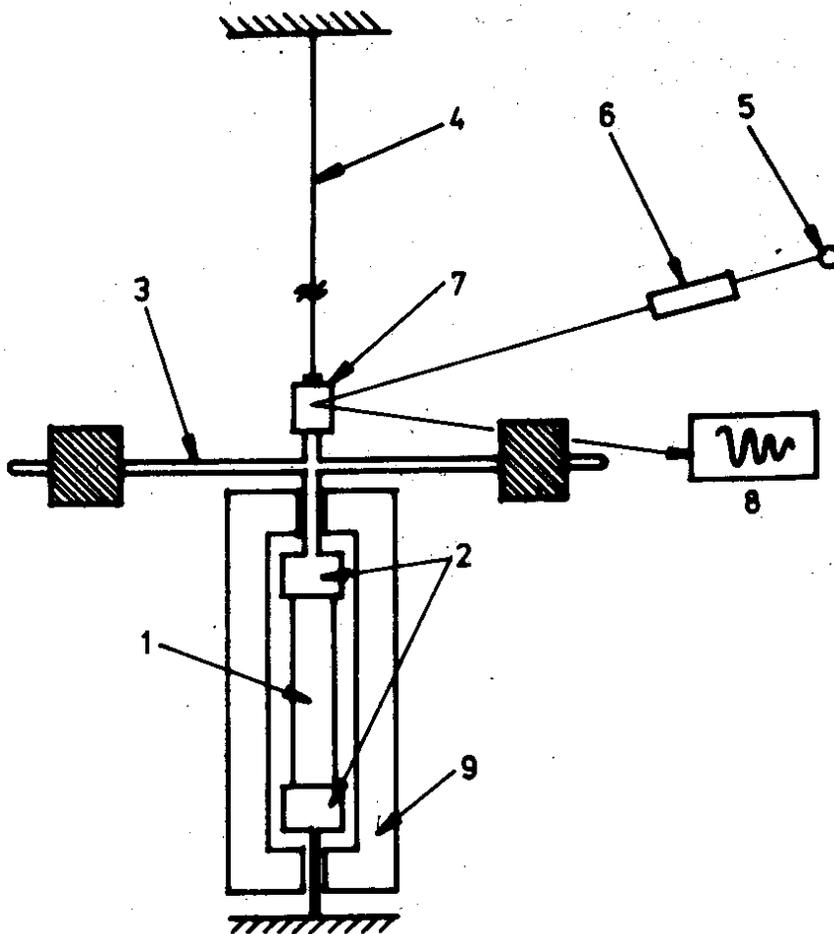
Sekundární přechod je způsoben
konformačními přechody
cyklohexanového kruhu.



Reologické modely

Stanovení G'' , G''' a $tg\delta$

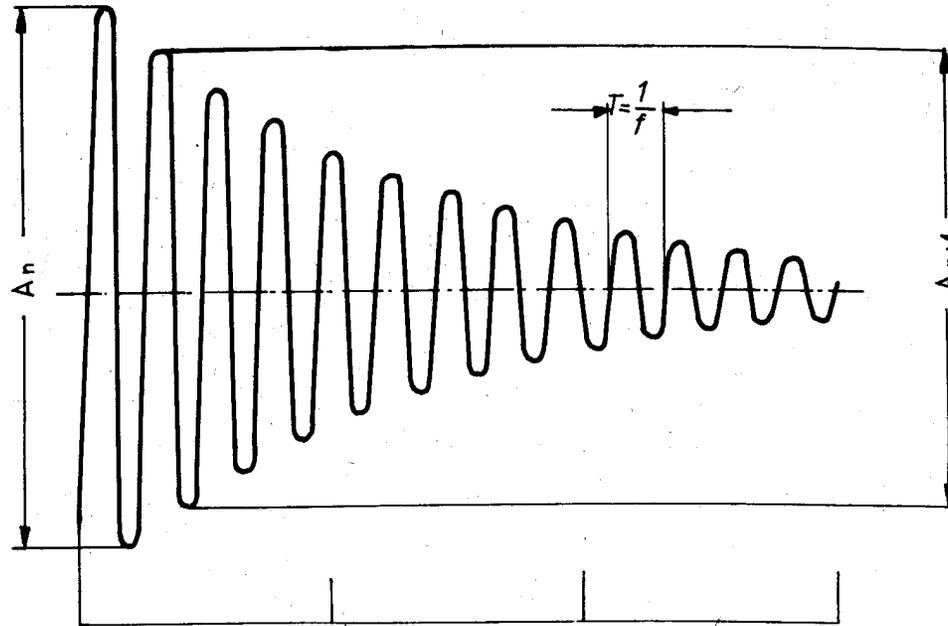
Metoda volných torzních kmitů – torzní kyvadlo



Reologické modely

Stanovení G' , G'' a $tg\delta$

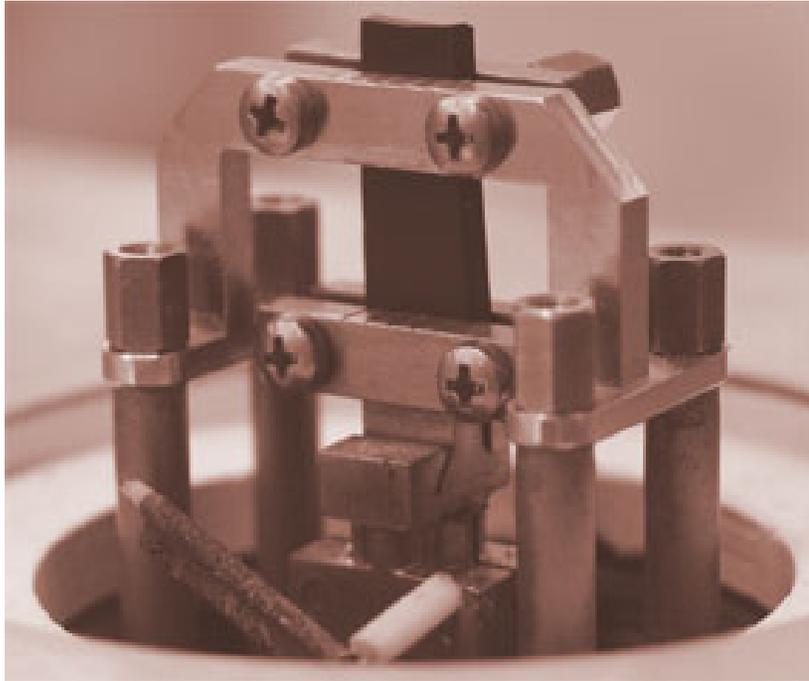
Metoda volných torzních kmitů – torzní kyvadlo



Logaritmický dekrement $\lambda = \ln(A_n/A_{n+1})$

$$tg\delta = \frac{\lambda}{\pi} \frac{1}{1 + \frac{\lambda^2}{2\pi^2}}$$

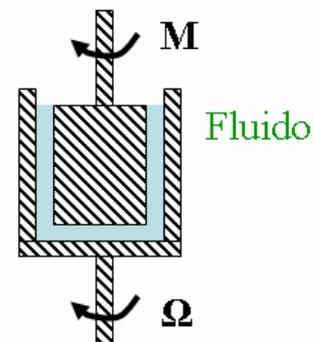
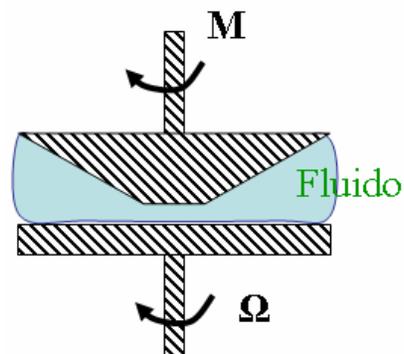
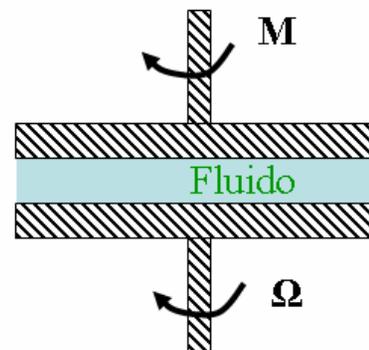
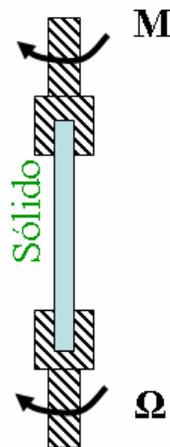
DMA



Reologické modely

Stanovení G' , G'' a $tg\delta$

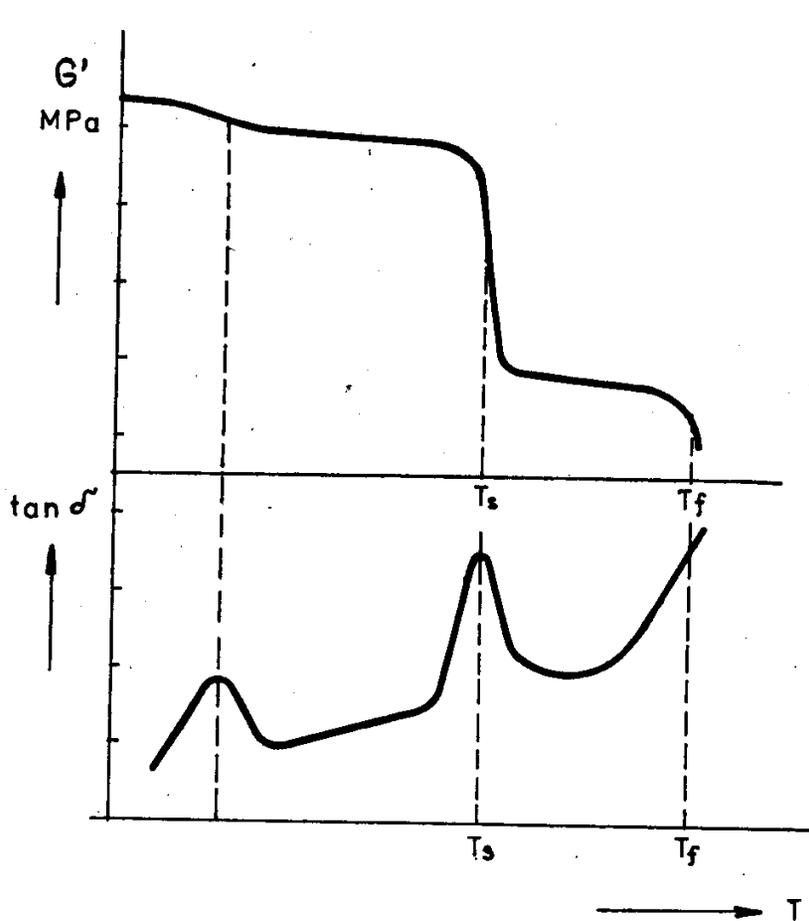
Dynamicko-mechanická analýza DMA



Reologické modely

Stanovení G'' , G''' a $tg\delta$

Dynamicko-mechanická analýza DMA



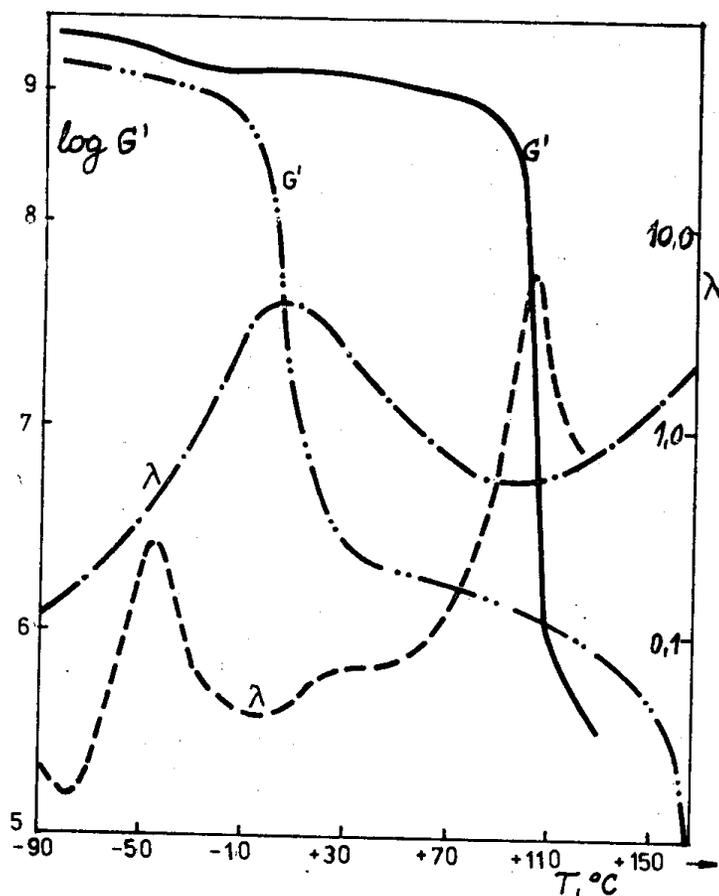
Ve sklovitém či kaučukovitém stavu reaguje polymer poměrně pružně bez energetických ztrát. Při deformaci se mění mechanická práce v potenciální energii a naopak s minimální ztrátou mechanické práce.

V přechodové oblasti je část segmentů uvolněná a část ještě tuhá. Nízkomodulové segmenty jsou bržděny segmenty tuhými, to se projeví u ostrým maximem v době, kdy je přeměna sklovitého stavu na kaučukovitý největší.

Reologické modely

Stanovení G'' , G''' a $tg\delta$

Dynamicko-mechanická analýza DMA



Robert Hook

1635-1703



byl anglický tzv. „renesanční muž“, jehož záběr byl ohromný

Hookův zákon

První publikoval knihu o mikroskopech

Zavedl biologický pojem buňka (monks' cells which were called "cellula.")

Pozoroval Jupiter a jako první popsal „Red Spots“ na jeho povrchu

Popsal rotaci Marsu

První zkoumal prehistorické zkameněliny

Spolupráce s Robert Boylem

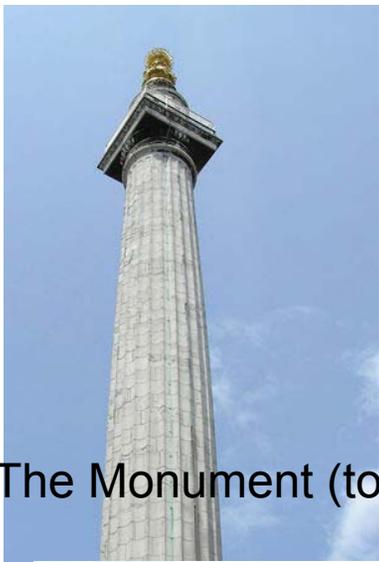
První publikoval vlnovou teorii světla

(zamítnuta Newtonem)

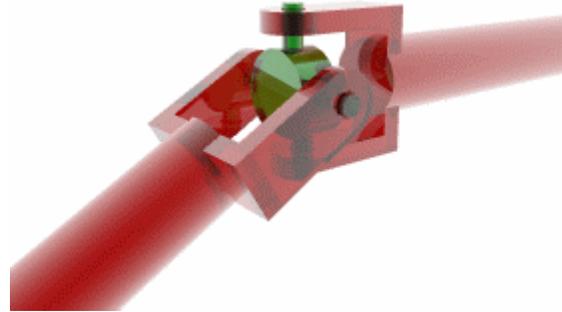
Objevil gravitační zákon dříve než Newton

Velká nevraživost mezi Hookem a Newtonem





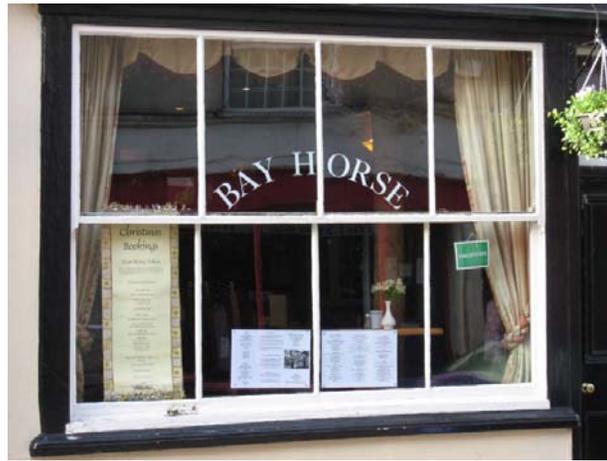
The Monument (to the Great Fire)



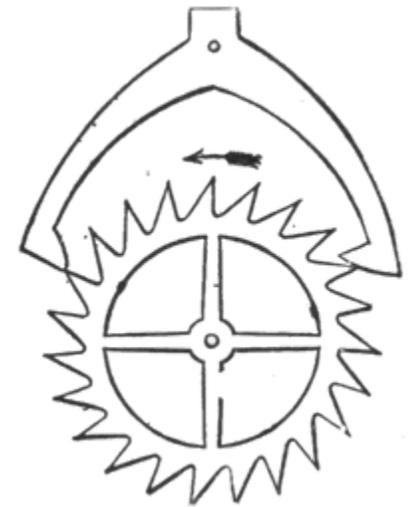
Robert Hooke



The Royal Observatory at Greenwich



sash window – okenní posuvný rám



Mechanické vlastnosti polymerů

Příprava zkušebních těles

- 1) přímo ze zkoušených materiálů – příprava vulkanizací, lisováním, vstřikováním, odléváním v příslušných formách s tvarem zkušebního tělesa
- 2) z hotových výrobků nebo polotovarů vysekáváním nebo frézováním
- ČSN 64 0210 z 12/1987
- ČSN ISO 293 z 9/1992
- ČSN EN ISO 2818 z 7/1998
- ČSN EN ISO 294-1 z 9/1998

Kondicionování

- Zkušební tělesa, která budou podrobena fyzikálním či mechanickým zkouškám nesmí být předem vystavena mechanickému, fyzikálnímu či chemickému namáhání, které by mohlo výsledky zkoušek ovlivnit.
- Před provedením vlastní zkoušky je nutné materiál nechat odležet až dosáhne rovnovážného stavu z hlediska teploty a vzdušné vlhkosti.
- Tzv. historie vzorku se má kondicionováním vyrovnat.

Kondicionování

- Kondicionování spočívá v tom, že se vzorky nechají určitou dobu odležet v klimatizovaných prostorách za podmínek smluvní teploty a relativní vlhkosti.
- ČSN EN ISO 291 z 9/1998
- Doba kondicionování je závislá na teplotě přípravy vzorku, jeho tloušťce, tepelné vodivosti, atd.
- Kondicionování se provádí v klimatizačních skříních s regulací teploty, vlhkosti a cirkulací vzduchu.
- Mechanické kondicionování se provádí u pryže (opakované deformace vedou ke změně tuhosti).

Mechanické vlastnosti polymerů

- Mechanické vlastnosti polymerů jsou odrazem jejich:
- Chemického složení
- Velikosti a tvaru makromolekul
- Nadmolekulární struktury (amorfní, krystalické)
- Ale také závislosti na teplotě a na čase

Mechanické vlastnosti polymerů – rozdělení zkoušek

- Podle způsobu stanovení vlastnosti a podle účelu se mechanické vlastnosti dělí na :
- Krátkodobé – vliv relaxačních dějů se považuje za zanedbatelný, stanovení požadovaných parametrů proběhne do několika minut (zkouška tahem, zkoušky tvrdosti)
- Dlouhodobé – podle charakteru působící síly se dělí na statické (relaxace napětí, kríповé deformační zkoušky) a dynamické (rázová a vrubová houževnatost, cyklické zkoušky)

Zkouška tahem – ČSN EN ISO 527-1 z 8/1997

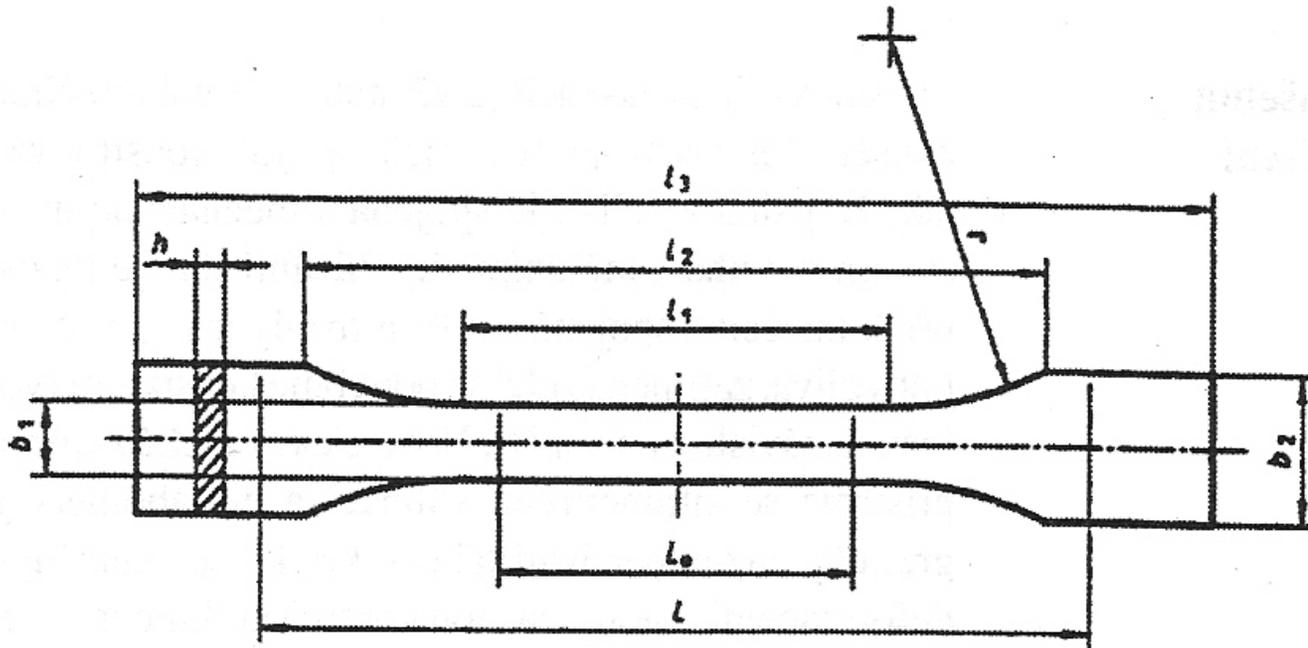
- Praktické provedení zkoušky tahem je obdobné jako u materiálů kovových, obdobné jsou i vzorce pro výpočet R_m , A , Z .
- Na zkušební těleso se působí ve směru jeho podélné osy stále se zvětšující silou až do okamžiku, při kterém dojde po určité deformaci k jeho přetržení nebo kdy měřené parametry dosáhnou zvolených hodnot.
- V průběhu zkoušky se trvale zaznamenává síla a prodloužení tělesa.

Zkouška tahem

- Vzorky jsou většinou ve tvaru oboustranné lopatky – tzv. osmičky.
- Volba rychlosti deformace by měla být taková, aby k přetržení došlo kolem 60 sekund.
- V protokolu je nutné vždy uvádět rychlost deformace, teplotu a relativní vlhkost.

Zkouška tahem

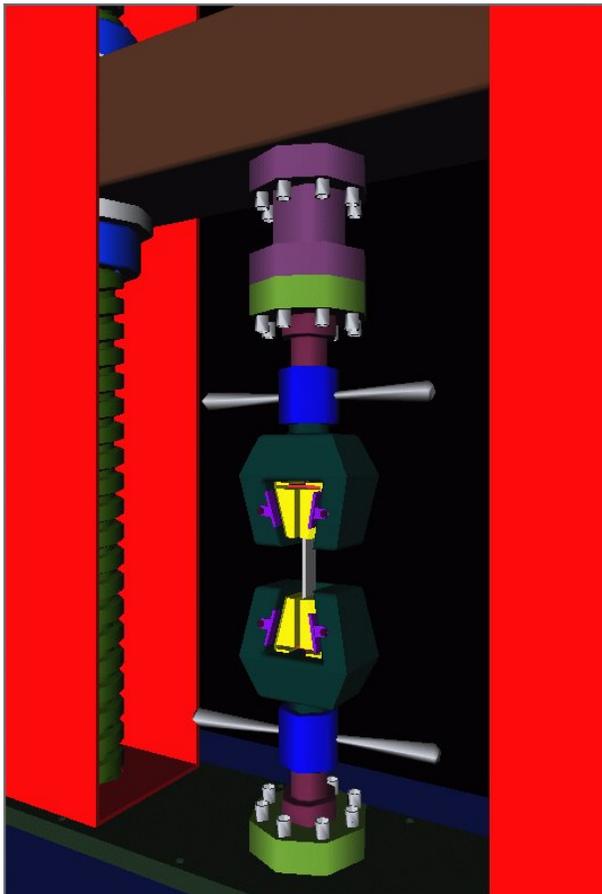
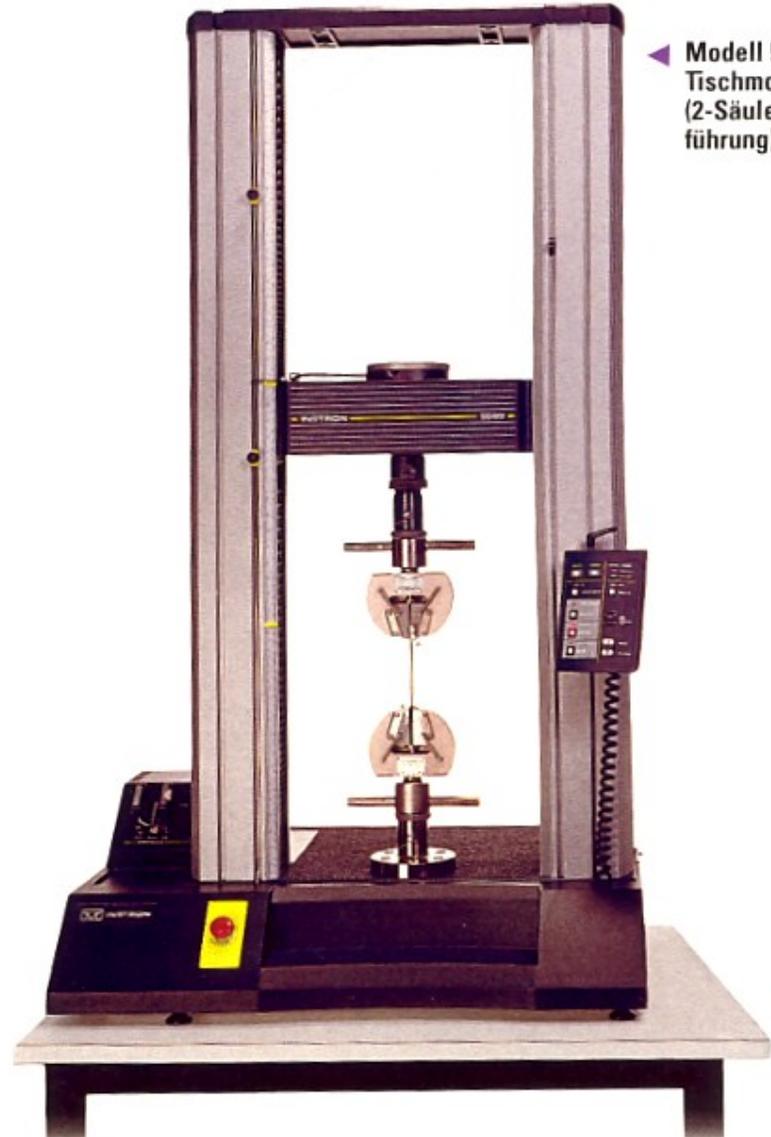
Obrázek tvaru zkušebního tělesa pro tahové zkoušky:





Instron

◀ Modell 5569
Tischmodell
(2-Säulenausführung)



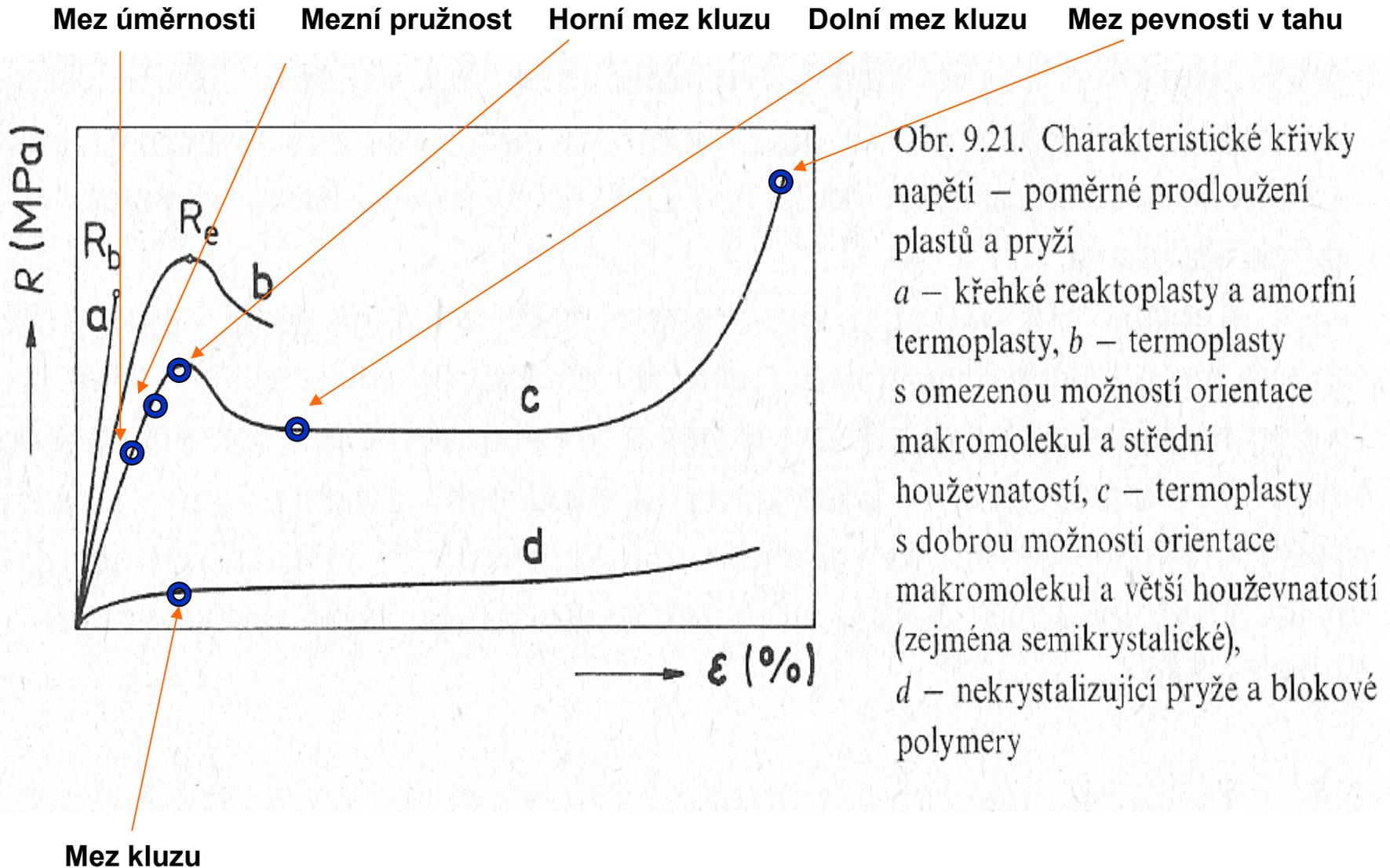
Zkouška tahem

T

Tabulka rozměrů nejpoužívanějších typů zkušebních těles:

Typ tělesa	Symbol	1A	1B
Celková délka	l_3	≥ 150	
Délka zúžené rovnoběžné části	l_1	80 ± 2	$60 \pm 0,5$
Poloměr	r	20 až 25	≥ 60
Rozpětí mezi širokými rovnoběžnými částmi	l_2	104 až 113	106 až 120
Šířka konců	b_2	$20 \pm 0,2$	
Šířka zúžené rovnoběžné části	b_1	$10 \pm 0,2$	
Doporučená tloušťka	h	$4 \pm 0,2$	
Počáteční měřená délka	L_0	$50 \pm 0,5$	
Počáteční vzdálenost čelistí	L	115 ± 1	$l_2 + 5$

Zkouška tahem



Obr. 9.21. Charakteristické křivky napětí – poměrné prodloužení plastů a pryží
a – křehké reaktoplasty a amorfni termoplasty, *b* – termoplasty s omezenou možností orientace makromolekul a střední houževnatostí, *c* – termoplasty s dobrou možností orientace makromolekul a větší houževnatostí (zejména semikrystalické), *d* – nekystalizující pryže a blokové polymery

Zkouška tlakem – ČSN EN ISO 604 z 6/1998

- Při deformaci v tlaku nastává zkracování zkušebního tělesa.
- U tuhých, tvrdých a křehkých plastů napětí v tlaku stoupá do meze pevnosti, která je destrukční mezí. Překročí-li napětí mez pevnosti, dojde k roztříštění nebo pomalejšímu rozdrčení materiálu. Často dochází k výskytu trhlin na povrchu zkušebního tělesa, aniž by došlo k velké deformaci a byla porušena celková soudržnost.

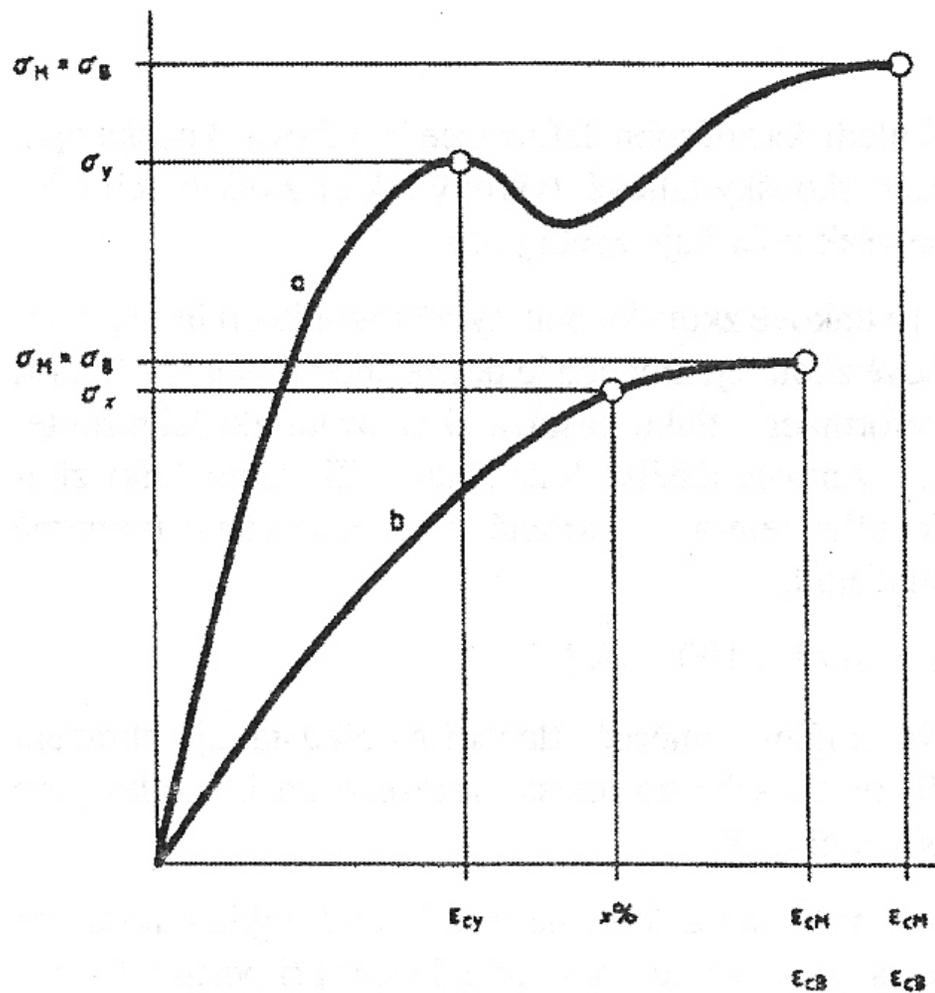
Zkouška tlakem

- Při stlačování houževnatých a měkčích plastů se těleso deformuje, aniž by docházelo k jeho viditelné destrukci.
- Tlakové vlastnosti jsou konstrukčně zajímavé do meze kluzu.
- Zkušební tělesa mají tvar hranolu, válce nebo trubky – délka 10 až 50 mm, šířka 10 mm, tloušťka 4 mm.
- V průběhu zkoušky se stanovuje síla (napětí) a odpovídající stlačení (poměrné stlačení) zkušebního tělesa.
- Použití např. pro charakterizaci polyurethanových pěn.

Zkouška tlakem



Obrázek obecných tlakových křivek:

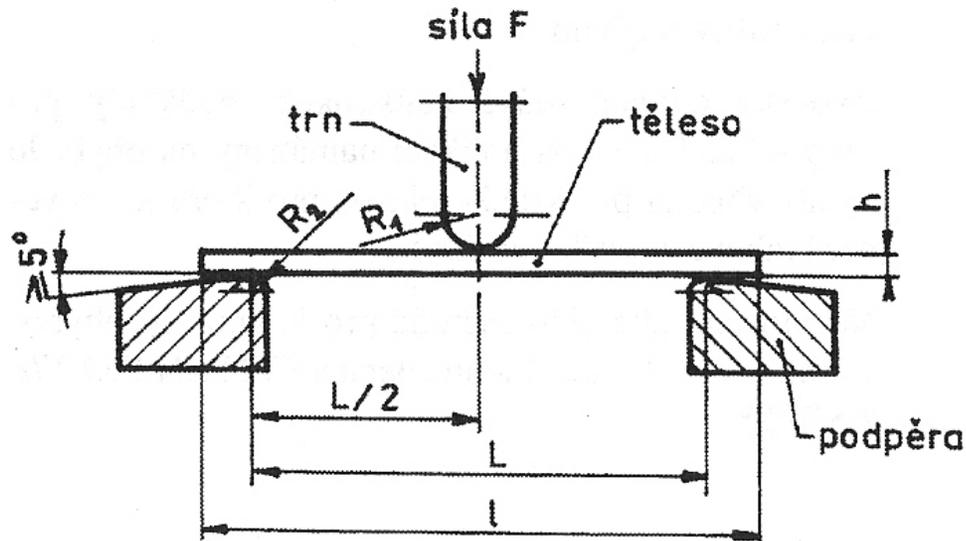


Zkouška ohybem – ČSN EN ISO 178 z 8/1998

- Výsledkem zkoušky jsou ohybové křivky síla (napětí) – průhyb, z kterých se vyhodnocují potřebné charakteristické hodnoty.
- Zkouška dává konstrukční podklady pro plasty, které jsou při aplikaci namáhány na ohyb, je zvláště vhodná pro křehké plasty, pro které je provedení zkoušky tahem obtížné.
- V průběhu zkoušky se zaznamenává síla (napětí) působící na těleso a velikost odpovídajícího průhybu zkušebního tělesa.

Zkouška ohybem

Obrázek tříbodového systému ohybové zkoušky:



Zkouška ohybem

- Při ohybové zkoušce se jedná o namáhání tlakem a tahem současně – v horních vrstvách je tahové, směrem k neutrální ose se zmenšuje a přes nulové napětí se mění v dolní polovině průřezu na tlakové.
- Napětí v ohybu je podílem ohybového momentu M při zatížení F ku modulu průřezu zkušebního tělesa W .

Tvrđost

- Odpor materiálu, kterých se brání proti vniknutí jiného, tvrdšího tělesa.

Mohsova stupnice tvrdosti

vyjadřuje schopnost jednoho materiálu rýpat do druhého

Tvrđost	Minerál	Absolutní tvrdost
1	Mastek ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)	1
2	Sůl kamenná (NaCl) nebo Sádra ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	3
3	Kalcit - Vápenec (CaCO_3)	9
4	Fluorit (kazivec) (CaF_2)	21
5	Apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$)	48
6	Orthoklas - Živec (KAlSi_3O_8)	72
7	Křemen (SiO_2)	100
8	Topaz ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH}, \text{F})_2$)	200
9	Korund (Al_2O_3)	400
10	Diamant (C)	1500

Zkoušky tvrdosti

- Podstatou zkoušek je vtlačování tvrdých hrotů definovaných tvarů za stanovených podmínek do povrchu zkušebního tělesa.
- Principem měření je určení vztahu mezi silou, která vtlačuje tvrdý hrot, a plochou otisku, která vtlačováním hrotu vznikne.
- Vzhledem k tomu, že plasty jsou materiály převážně houževnaté a jejich povrchy se vtlačováním více či méně deformují, vyvinuly se tyto zkoušky v měření odporu celého objemu proti vtlačování hrotu.
- Tvrdost je vlastně vyjádřením tuhosti plastů.

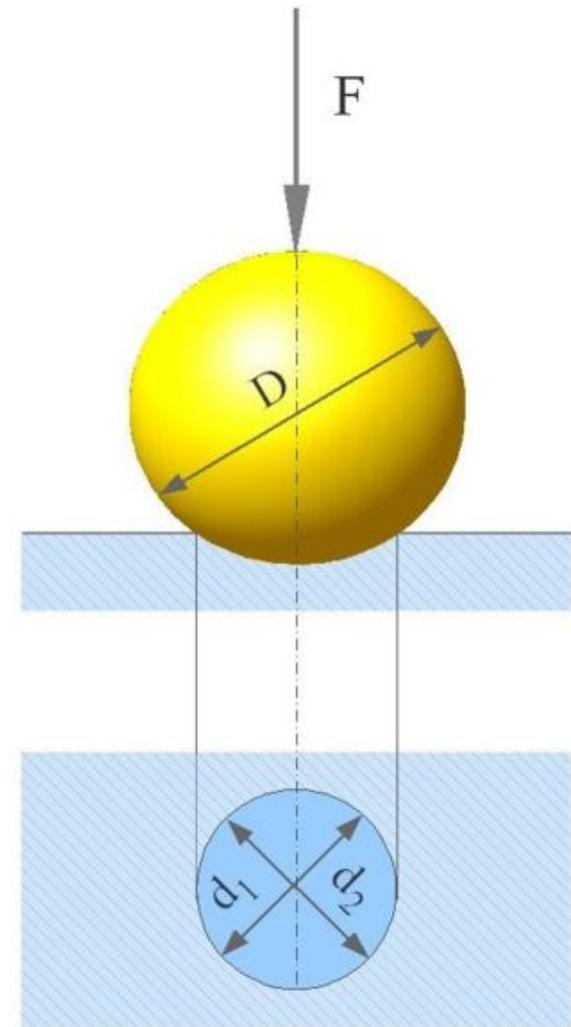
Zkoušky tvrdosti

- Metody měření se dělí podle tvaru hrotu: kulička, jehlan, kužel, komolý kužel.
- Vzhledem k viskoelastickému chování polymerů nelze měřit stopu po vpichu tvrdoměru, ale měří se rovnovážná hloubka vniknutí hrotu při určité konstantní síle vtlačování.
- Tvrdost (tuhost) může být silně ovlivněna teplotou, stupněm navlhnutí u polárních plastů, stupněm krystalinity. Kondicionování.

Zkoušky tvrdosti – měření podle Brinella – ČSN 640128 z 3/1953

- Konstantní průměr kuličky ($5 \pm 0,1$) mm
- Konstantní zatížení
- Proměnnou je hloubka vtisku, která se po určité době odečítá pomocí hloubkového indikátoru. []
- Tvrdost je vyhodnocována podle vzorce $HB = F/A = F/\pi \cdot D \cdot h$ [MPa]
- HB(5/50/60) = 20MPa
- průměr kuličky (mm) – použitá síla [N] – doba působení síly [s]

Zkoušky tvrdosti podle Brinella

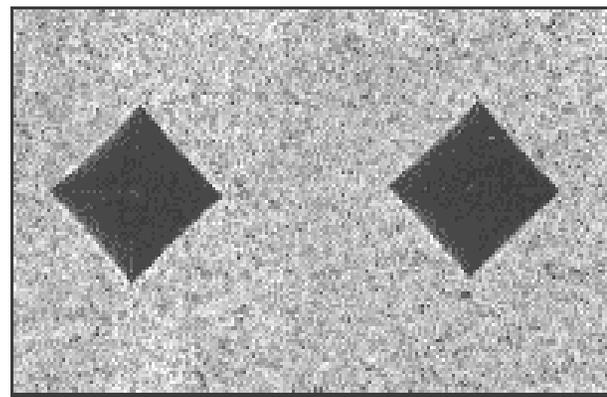
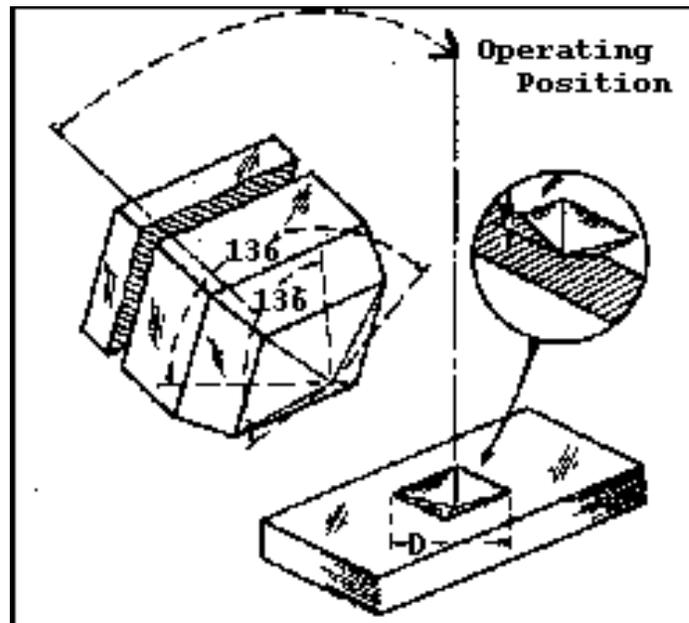


Zkoušky tvrdosti podle Vickerse

- Vtlačuje se čtyřboký diamantový jehlan
- Princip měření spočívá v tom, že po provedení vtisku určitou konstantní silou se měří úhlopříčky vzniklé stopy
- Jehlan má vrchol 136°
- Tvrdost se vypočítá podle vzorce

$$HV = F/A = 1,8544 \cdot F / u^2 \quad [\text{MPa}]$$

Zkoušky tvrdosti podle Vickerse



Zkoušky tvrdosti podle Shoreho – ČSN EN ISO 868 z 2/1999

- Pro měkčené plasty Shore A, pro houževnaté Shore D
- Typické je zatěžování pomocí kalibrovaných pružin, které je nutno před měřením kontrolovat a vynulovat.
- Hroty mají tvar kužele (typ D) nebo komolého kužele (typ A)
- Hodnota tvrdosti se odečítá ze stupnice tvrdoměru za 15 ± 1 sekund po jeho přiložení
- Výsledkem zkoušky je průměr z 5 měření.

Why Modular Design?

Modular design allows for quick scale just snap in one of ten precalibrated pr



▲ S1 durometer with optional base and cable adapter

Zkoušky tvrdosti podle Shoreho

Scale of Durometer	Material To Be Used	Catalog Number	Conforms To	Model	Maximum Force	Indenter
A	Rubber: soft vulcanized (ie tire), natural nitrile. Elastomeric Materials (rubber and rubber-like): GR-S, GR-1, neopene, thiokol, flexible polyacrylic esters. Other: wax, felt, leather, etc. (materials that normally yield under fingemail pressure such as the heel on your shoe).	9130-021	ASTM D 2240	S1-A	821 g	Frustum cone 
		9130-030	JISK 6301	S1-A	821 g	
		407030000	ASTM D 2240	XA	821 g	
		407040000	ASTM D 2240	XAMX	821 g	
		407041000	ASTM D 2240	XACL	821 g	
		407141100	ASTM D 2240	XACLMX	821 g	
		407041200	ASTM D 2240	XATH	821 g	
		407041300	ASTM D 2240	XAHAF	821 g	
		407041400	ASTM D 2240	XAMXHAF	821 g	
		407010000	–	QA	821 g	
407020000	–	QAMX	821 g			
407000000	–	PA	821 g			
B	Rubber: moderately hard (ie typewriter rollers, platens, etc.).	9130-022	ASTM D 2240	S1-B	821 g	Sharp 30° angle 
		407030100	ASTM D 2240	XB	821 g	
		407041500	ASTM D 2240	XBHAF	821 g	
		407010100	–	QB	821 g	
		407020100	–	QBMX	821 g	
C	Rubber: medium hard Plastics: medium hard	9130-023	ASTM D 2240	S1-C	4533 g	Frustum cone 
		9130-031	JISK 6301	S1-C	4533 g	
		407030200	ASTM D 2240	XC	4533 g	
		407040200	ASTM D 2240	XCMX	4533 g	
		407042000	ASTM D 2240	XCHAF	4533 g	

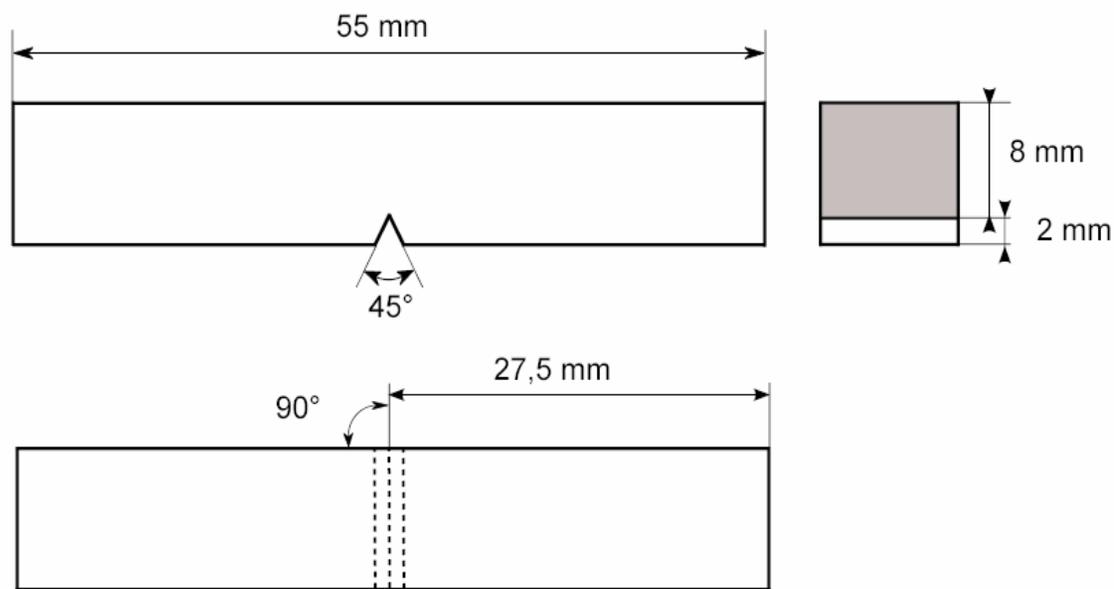
Rázová a vrubová houževnatost

- Houževnatost patří spolu s pevností k nejdůležitějším materiálovým charakteristikám.
- Je to schopnost materiálu odolávat iniciaci a šíření trhliny.
- Houževnatost představuje energii, kterou je materiál schopen lokálně absorbovat, než se poruší.
- Zkoušky poskytují určité informace o chování plastů při nárazu. Výsledky stanovení závisí na druhu plastu, jeho složení, teplotě, zkušební metodě, podmínkách provedení zkoušky, tvaru zkušebního tělesa.
- Houževnatost lze ovlivnit volbou aditiv.

Rázová a vrubová houževnatost

- Rázová houževnatost je energie spotřebovaná na porušení zkušebního tělesa vztažená na plochu kritického průřezu zkušebního tělesa za předepsaných podmínek, označuje se a_n (kJ/m²)
- Vrubová houževnatost – hodnota získaná u zkušebního tělesa s vrubem, vztažená na průřez po odečtení hloubky vrubu a_k (kJ/m²)
- Vrubové číslo, vrubová citlivost (poměrná rázová houževnatost) je poměr vrubové a rázové houževnatosti, K^z (číslo menší než 1)

Rázová a vrubová houževnatost



Rázová a vrubová houževnatost

Metody - Charpy

- Izod

- Dynstat

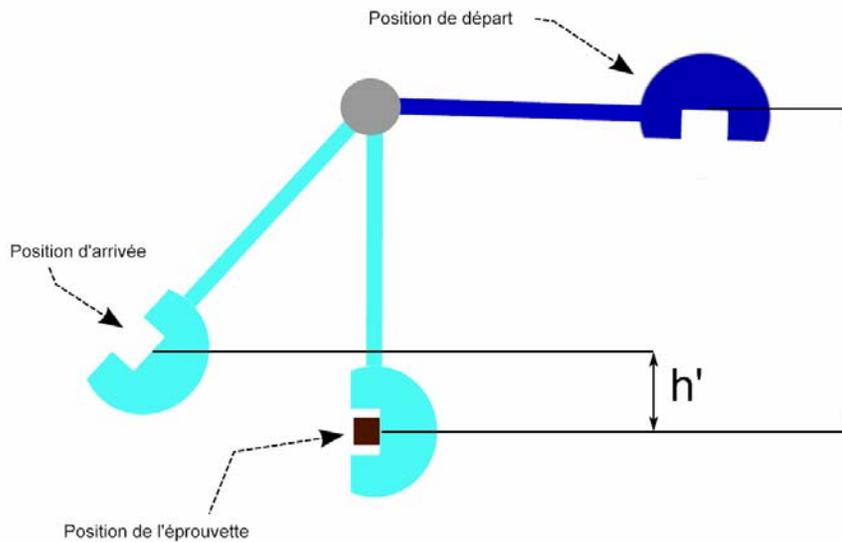
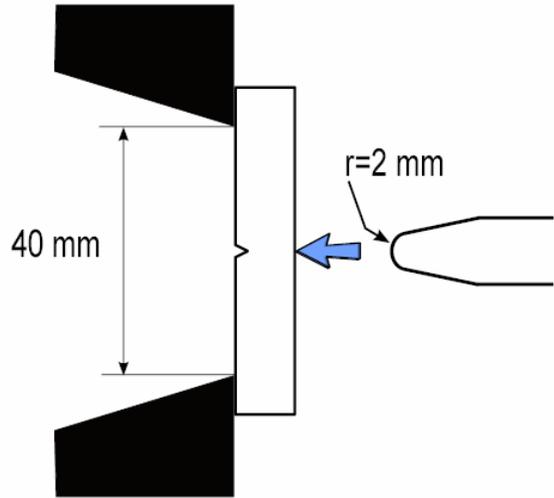
- rázové zkoušky tahem

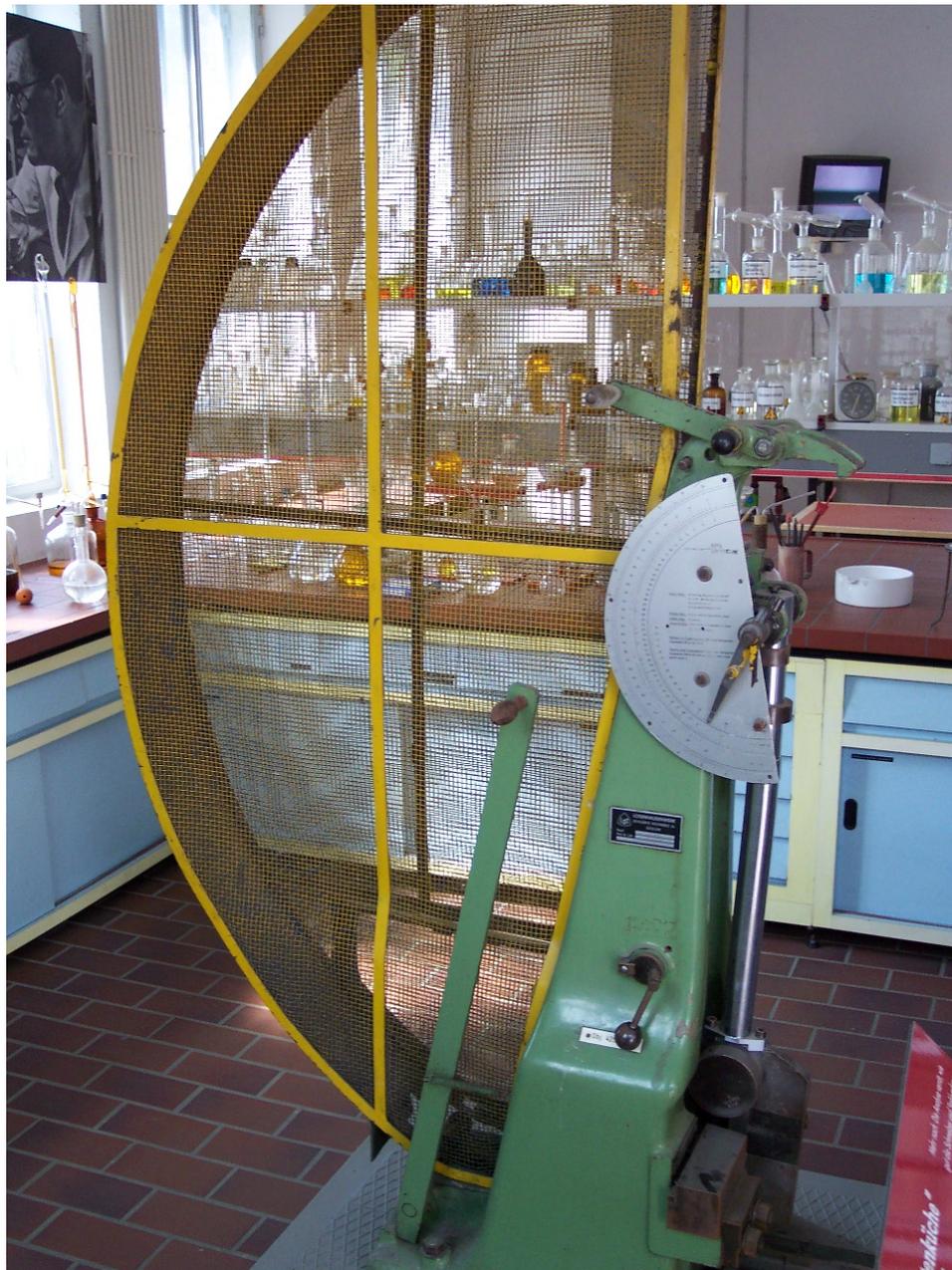
- rázové zkoušky padajícím závažím

Metoda Charpy – ČSN EN ISO 179 z 6/1998

- Kyvadlové kladio s rozsahem podle typu materiálu a rozměru zkušebních těles, bývá opatřeno stupnicí, na které se absorbovaná energie W (spotřebovaná práce) odečítá přímo.
- Odečtené hodnoty mají ležet mezi 10 a 80 % celkového rozsahu stupnice.
- Vruby ve zkušebních tělesech mohou mít různé tvary (normováno).
- Při zkoušce se tělesa ukládají tak, aby vrub byl v tahové oblasti (opačná strana tělesa než je provedena deformace).
- Vliv vrubu je značný, vrubová houževnatost až 10 krát nižší než rázová.

Metoda Charpy



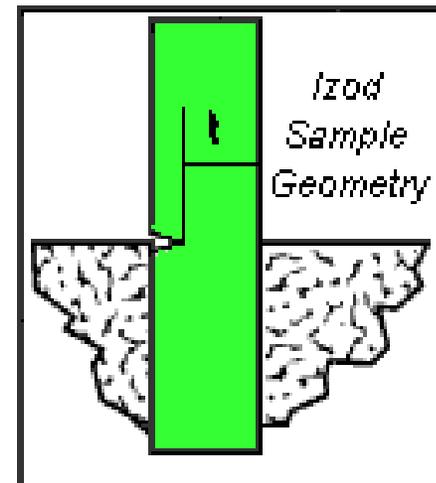
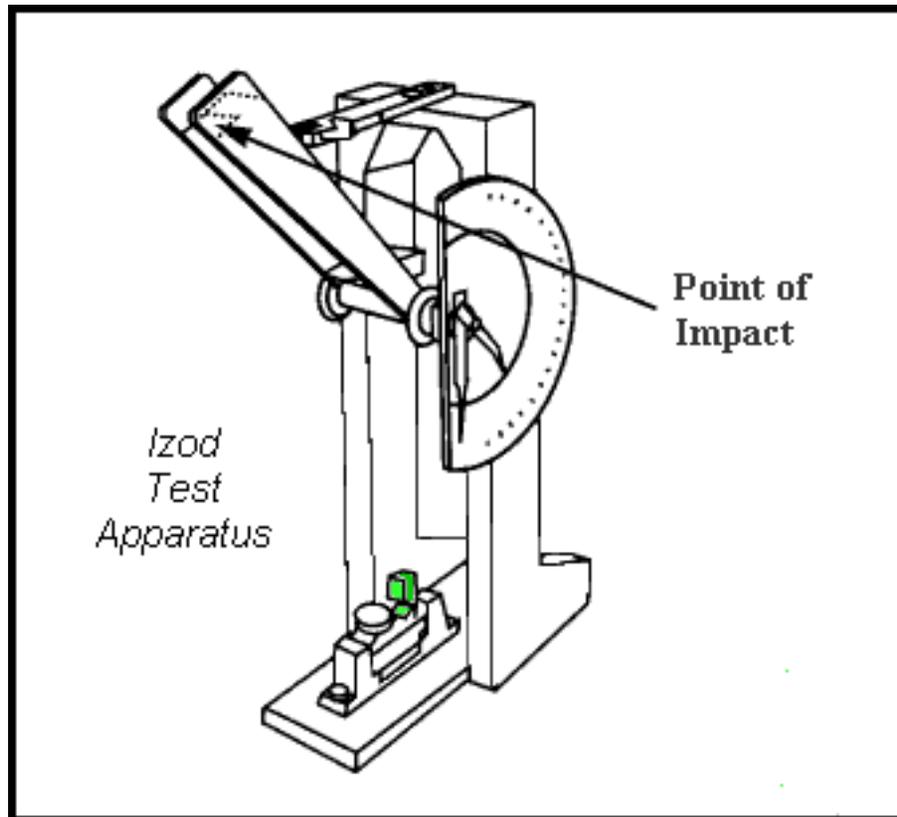


Metoda Charpy

Metoda Izod – ČSN EN ISO 180 z 6/1998

- Odlišný způsob přerážení zkušebního tělesa – trámeček se na jednom konci pevně upne a na druhém se přeráží. Tělesa s vrubem ČSN EN ISO 180 z 6/1998 se přeráží ze stejné strany.

Metoda Izod



Metoda Dynstat – ČSN 64 0611 z 2/1968

- Vyměnitelná kladiva
- Odlišné rozměry zkušebního tělesa – lze je připravovat z hotových plošných výrobků vyřezáváním
- Přerážení tělísek podobně jako u metody Izod

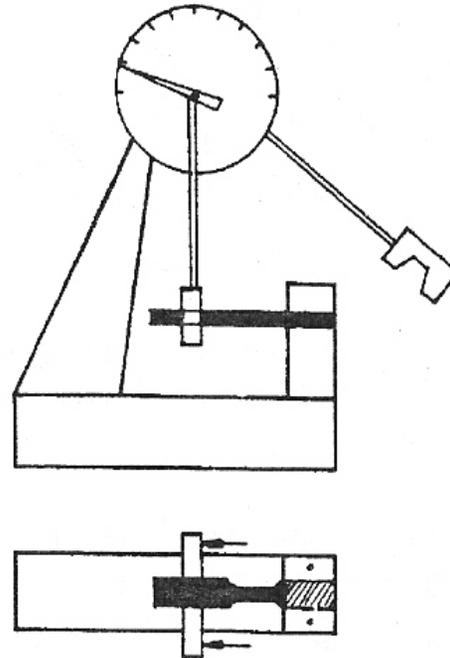
Rázové zkoušky tahem – ČSN EN ISO 8256 z 8/1998

- Využívají se ke stanovení odporu materiálu vůči přetržení při vysokých rychlostech a lze je popsat jako tahové zkoušky při vysoké rychlosti deformace.
- Tímto způsobem se zkouší vysoce houževnaté plasty.
- Práce vynaložená na přetržení měřené části tělesa se rovná součinu působící síly a prodloužení (spotřebované energii a deformace tělesa).

Rázové zkoušky tahem



Obrázek kyvadla pro rázové zkoušky tahem a upínání zkušebních těles:



Mísitelnost, rozpustnost, botnání

Termodynamická kritéria

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$$

ΔG_M – směšovací Gibbsova energie

ΔH_M – směšovací enthalpie

ΔS_M – směšovací entropie

Dvě látky jsou vzájemně mísitelné je-li změna Gibbsovy energie při jejich míšení menší než nula.

ΔS_M – je zpravidla kladná

$\Delta H_M > 0$ – **endotermické míšení**, interakce nestejných molekul mají vnitřní energii **větší** než interakce původních stejných molekul

$\Delta H_M < 0$ – **exotermické míšení**, interakce nestejných molekul mají vnitřní energii **menší** než interakce původních stejných molekul

Směšovací entropie

W – počet možných mikrostavů

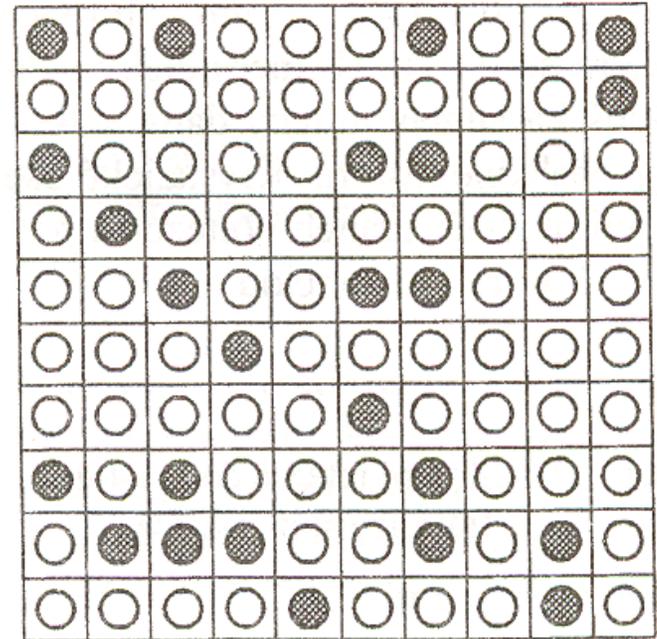
N_1, N_2 – počet molekul látky 1 a 2

$$S = k \cdot \ln W$$

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2!}$$

$$S = -k \cdot [N_1 \ln(N_1 / N) + N_2 \ln(N_2 / N)]$$

$$S = -k \cdot (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$



Mřížkový model směsi dvou nízkomolekulárních látek

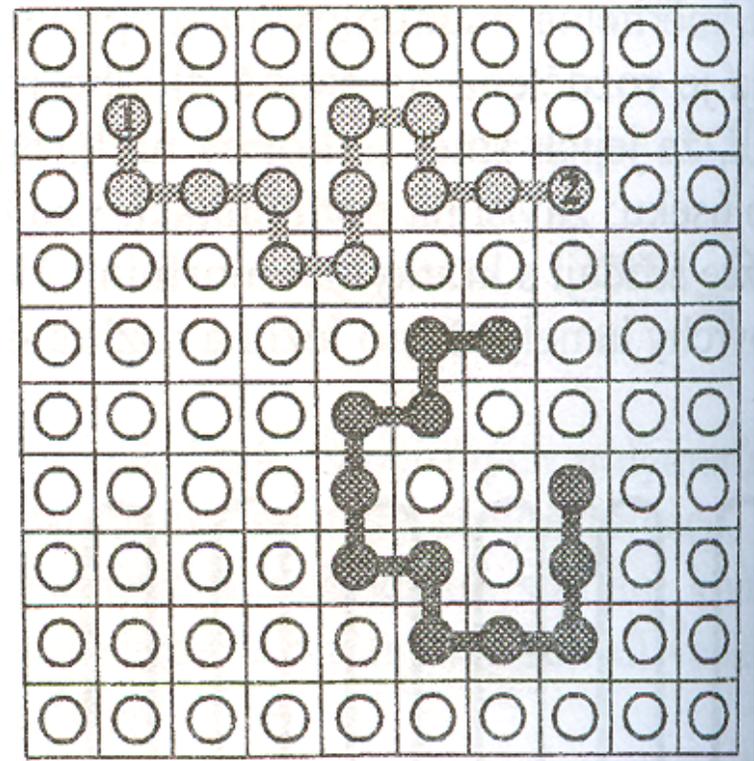
Směšovací entropie

φ – molární zlomek

n_1, n_2 – počet molů molekul
rozpouštědla 1 a polymeru 2

$$S = -R \cdot (n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2)$$

- makromolekula je rozdělena na segmenty, jejichž velikost je shodná s molekulami rozpouštědla
- entropie klesá se zvyšující se molární hmotností polymeru



Mřížkový model
roztoku polymeru

Směšovací entalpie

-modelová mřížka má koordinační číslo z (jedna molekula vstupuje do kontaktu se z sousedy

-tři typy kontaktů: 1-1, 2-2, 1-2 o energii ε_{11} , ε_{22} , ε_{12}

-Změna energie při míšení

$$\Delta\varepsilon = 2\Delta\varepsilon_{12} - \Delta\varepsilon_{11} - \Delta\varepsilon_{22}$$

-Celková změna enthalpie při míšení

$$\Delta H_M = \frac{1}{2} \cdot z \cdot N \cdot n_1 \cdot \varphi_2 \cdot \Delta\varepsilon$$

Celkový počet kontaktů

Směšovací entalpie

$$\Delta H_M = \frac{1}{2} \cdot z \cdot N \cdot n_1 \cdot \varphi_2 \cdot \Delta \varepsilon$$

$$\chi_H = \frac{z \cdot \Delta \varepsilon}{2kT}$$

k – Boltzmannova konstanta $1,38 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$

Interakční parametr (enthalpický příspěvek)

$$\Delta H_M = R \cdot T \cdot \chi_H \cdot n_1 \cdot \varphi_2$$

Intreakční entalpie jednoho molu složky 1 v případě, že každé molekula této složky je úplně obklopena segmenty polymeru.

Interakční parametr

$$\chi = \chi_H + \chi_S$$

enthalpický příspěvek

entropický příspěvek

$$\chi = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 + \beta$$

Sekundární vazby

Parametr rozpustnosti δ – alternativní veličina pro charakterizaci molekulové koheze

Parametr rozpustnosti δ – využití v termodynamice roztoků polymerů

$$\delta = \sqrt{[HKE]}$$

Podobné se rozpouští v podobném.

Sekundární vazby

Vnitřní výparná energie U_v – energie potřebná k převedení molekuly z kapalné fáze do fáze plynné

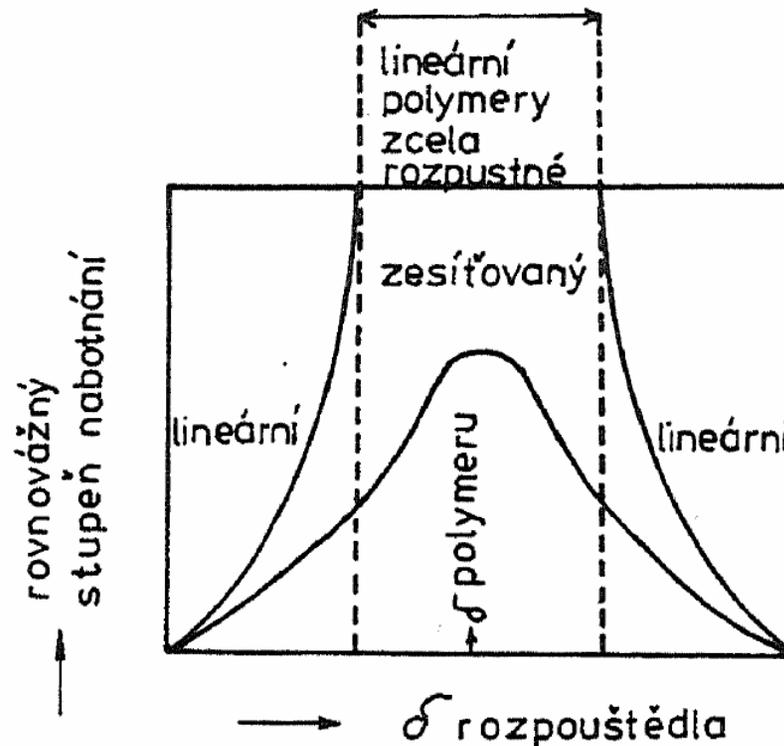
Vnitřní výparná energie U_v – je závislá na míře vzájemné soudržnosti (koheze) molekul, tedy na síle sekundárních vazeb.
-závisí na velikosti molekuly

Hustota kohezní energie $[HKE]$ – je definována jako vnitřní výparná energie objemové jednotky kapaliny. Má rozměr J m^{-3} .
-nezávisí na velikosti molekuly (vhodná veličina pro polymery)

$$[HKE] = \frac{U_v}{V_m} = \frac{U_v}{M\rho^{-1}}$$

Experimentální stanovení parametru rozpustnosti polymerů

- polymer se zesítuje
- botná v rozpouštědlech o známém δ
- stanoví se rovnovážný stupeň naboťnání



Interakční parametr

$$\chi = \chi_H + \chi_S$$

enthalpický příspěvek

entropický příspěvek

$$\chi = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 + \beta$$

Za normálních teplot platí:

$$\beta \sim 0.35$$

χ_H – je kladný, čím více se liší kohezní energie (parametry rozpustnosti) obou složek, tím se χ_H zvětšuje

χ - i pro dvě chemicky podobné látky nabývá hodnoty větší než 0,35

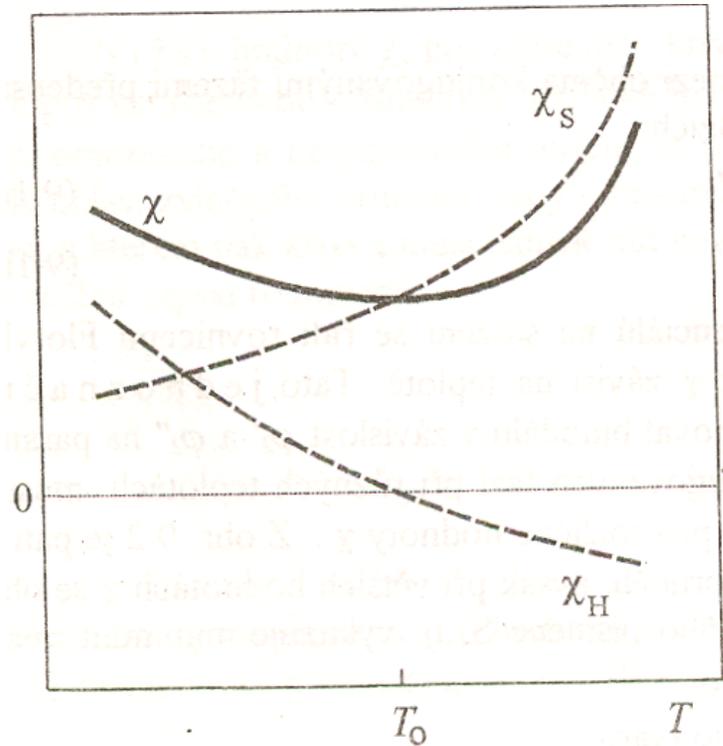
Interakční parametr

$$\chi = \chi_H + \chi_S$$

Chemický efekt - χ_H

Strukturní efekt - χ_S

- při rozpouštění polymeru dochází k celkové objemové kontrakci objemu
- zkrácení střední vzdálenosti molekul – snížení enthalpie i nekombinatorické složky entropie
- se zvyšující se teplotou narůstá příspěvek strukturního efektu, který v oblasti nad bodem varu rozpouštědla dominuje nad chemickým efektem



Floryho-Hugginsova rovnice

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad \Delta H_M = R \cdot T \cdot \chi_H \cdot n_1 \cdot \varphi_2 \quad S = -R \cdot (n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2)$$

ΔS_M – je kladná, klesá se zvyšující se molární hmotností polymeru

$\Delta H_M > 0$ – **endotermické míšení**, interakce nestejných molekul mají vnitřní energii **větší** než interakce původních stejných molekul

Mísitelnost polymerů

ΔS_M – je poměrně malá,

ΔH_M – musí být také malá, aby docházelo k míšení

Většinou vzniká (mikro)heterogenní systém.

Krystalické polymery

Rozpouští se teprve při teplotách blízkých bodu tání

$$\Delta G_M = (\Delta H_M + \Delta H_m) - T(\Delta S_M + \Delta S_m)$$

Botnací rovnováha

$$\Delta G_M + \Delta G_E = 0 \quad \Delta H_M - T\Delta S_M - T\Delta S_M = 0 \quad S = -R \cdot (n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2)$$

ΔG_E – deformační Gibbsova energie (je spojena s elastickou deformací trojrozměrné sítě (botnáním))

ΔS_E – je záporná, způsobená deformací řetězců sítě, je závislá na hustotě sítě,

-stupeň nabotnění je závislí hustotě sítě

$$v_e = - \frac{1}{V_1} \frac{\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi\varphi_2^2}{\varphi_0^{2/3} \varphi_2^{1/3} - \frac{\varphi_2}{2}}$$

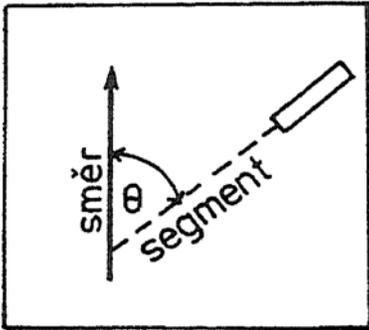
v_e – koncentrace elasticky aktivních řetězců sítě

φ_2 – objemový zlomek polymerního gelu ve směsi gel-rozpouštědlo

φ_0 – objemový zlomek polymerního gelu ve směsi gel-zřed'ovadlo

Orientované polymery

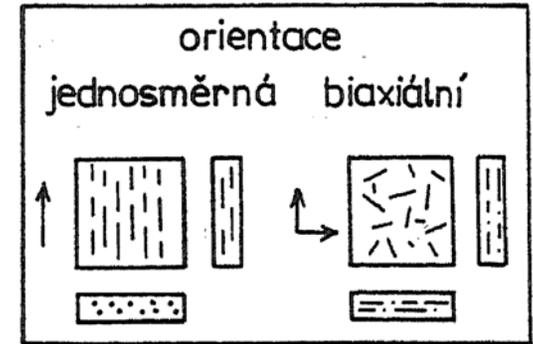
Orientační funkce



Obr. 11.1 Poloha anizotropní strukturní jednotky (segmentu) vzhledem ke zvolenému směru; θ je orientační úhel

	↑			
$\cos \theta$		1	$\langle \cos \theta \rangle = 0$	0
$\overline{\cos^2 \theta}$		1	$1/3$	0
f		1	0	$-1/2$

Obr. 11.2 Hodnoty orientační funkce při jednosměrné a nahodilé orientaci anizotropních jednotek



Obr. 11.3 Schéma orientace v jednosměrně a dvousměrně orientované fólii

$$f = 1 - 1,5 \overline{\cos^2 \theta}$$

$$\bar{f} = w_k f_k + (1 - w_k) f_a$$

f – stupeň orientace

f_k – u polykrystalických látek, stupeň orientace krystalického podílu podle krystalografické osy c .

f_k – stupeň orientace amorfního podílu

\bar{f} – průměrný stupeň orientace semikrystalického polymeru

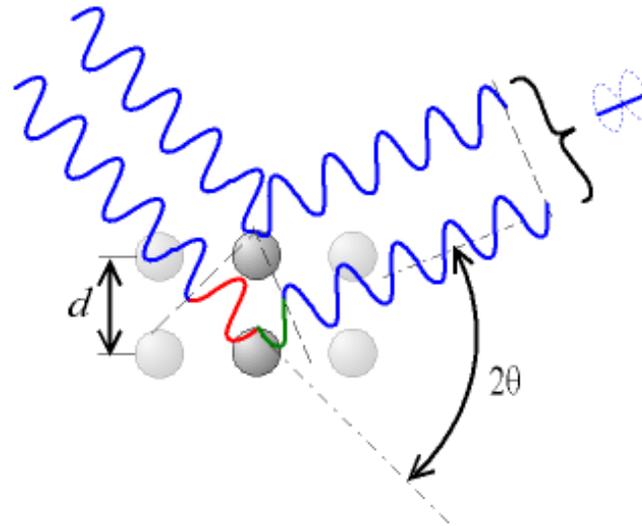
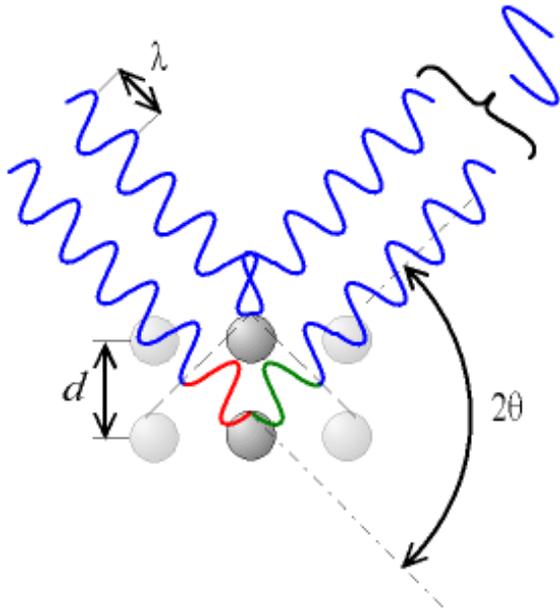
Měření stupně orientace

Širokoúhlá rentgenová difrakce –WAXS

Wide angle X-ray scattering

Bragova podmínka

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$



d - mezivzrostová vzdálenost

λ – vlnová délka

θ – úhly mezi dopadajícím paprskem a rovinou dopadu

n – řád reflexe

Širokoúhlá rentgenová difrakce –WAXS

Wide angle X-ray scattering

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Určení stupně krystalinity

Zastoupení amorfní a
krystalické fáze

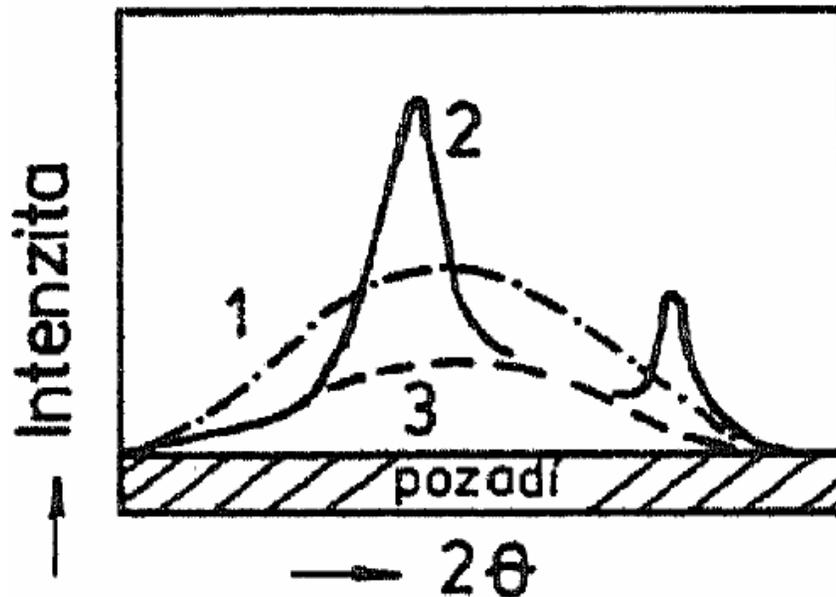
Problém

Při překrývání obou fází

Řešení

Difrakce stejného polymeru
v plně amorfním stavu

Difrakce stejného polymeru při
několika teplotách na teplotou
bodu tání



Radiální rozložení intenzity
rozptýleného X záření jako
funkce úhlu θ

Informace získané z širokoúhlé rentgenové difrakce –WAXS

Wide angle X-ray scattering

Obsah krystalického podílu – *z intenzit krystalických a amorfních reflexí*

Hustota krystalické fáze – *z rozměrů základní krystalické jednotky*

Odhad velikosti krystalů – *z rozšíření reflexních čar*

Stupeň orientace polymeru – *ze způsobu rozložení intenzit rozptýleného záření po obvodu reflexních kruhů*

Měření stupně orientace

Dvojlom světla

- kvalitativní stanovení průměrného stupně orientace
- rozdíl indexu lomu ve směru orientace a ve směru k němu kolmém

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$$

- jednosměrně orientované polymery – jediná hodnota dvojlomu
- dvouosá symetrie - dvě hodnoty dvojlomu ve směrech na sebe kolmých

Smrštění polymeru ve směru orientace

Pouze pro amorfní polymery

Orientace amorfních polymerů

- V kaučukovitém stavu**
- Segmenty makromolekul se orientují ve směru působící síly**
- Po uvolnění napětí návrat do původního stavu**
- Je-li polymer ochlazen pod T_g – orientace je fixována**

PVC fólie

- dloužení při teplotách 100-130°C**
- nedochází k toku**

polymer	T_g	T_m
cis-1,4-polybutadien	-114	0
polyethylenadipád	-70	50
cis-1,4-polyisopren	-73	28
trans-1,4-polyisopren	-45	74
polyethylen	-120	137
polypropylen	-18	176
polyethylentereftalát	67	267
polyhexamethylendiamin (PA 6.6)	50	265
polykarbonát bisfenolu A	150	220
polyfenylsulfid	150	254
polyvinylchlorid	83	212
Polystyren izotaktický	100	240

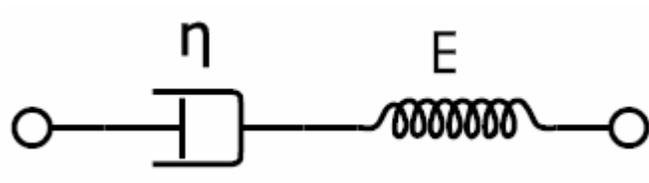
Orientace amorfních polymerů

Orientovaný amorfní polymer je termopalstický

-při zahřátí nad T_g se obnoví volnost vnitřních rotací

-těleso se smrští

Maxwellův model



$$\gamma_{\text{pruž}} + \gamma_{\text{píst}} = \gamma$$

$$\sigma_{\text{pruž}} = \sigma_{\text{píst}} = \sigma$$

Orientace amorfních polymerů

Studené tažení

- protahování za teploty pod T_g
- dochází k plastické deformaci (až stovky %)
- protahování neprobíhá homogenně – krček
- deformace za dané teploty trvalé
- po zvýšení teploty nad T_g vrácení do původního stavu

PVC, PS, PC

Orientace semikrystalických polymerů

-dloužení, při teplotách mezi T_g a T_m

PET

-vychází se z amorfního polymeru

-dloužení při 100°C (30°C nad T_g)

-při protažení dochází ke krystalizaci

-polymer nevykazuje retrakční sílu

PP

-vlákno obsahuje určitý podíl krystalický podíl (sférolity)

-dloužení při $100-130^\circ\text{C}$

-izotropní sférolitická struktura se reorganizuje na fibriální strukturu

-stabilizace struktury (vodní pára)

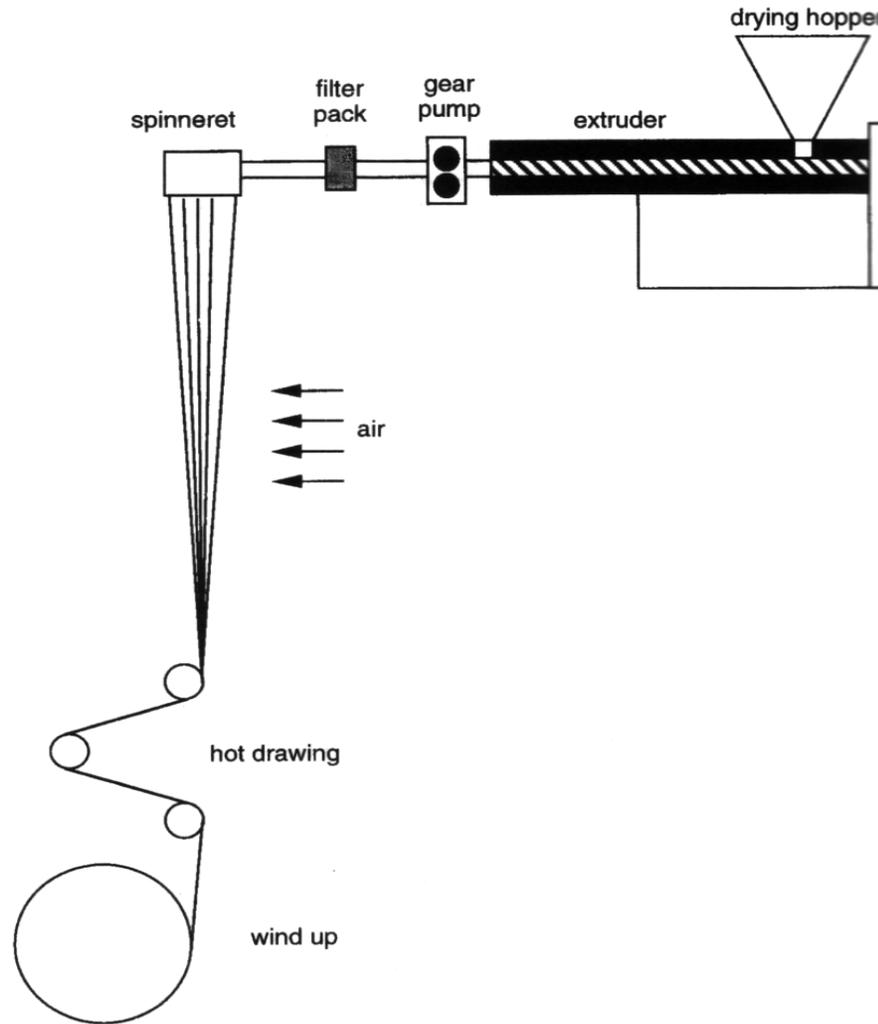
Dloužení za pokojové teploty

-protážení okolo 10%

-protahování neprobíhá homogenně – krček

-přirozený dloužící poměr – potom přetržení

Orientace semikrystalických polymerů



Orientace semikrystalických polymerů

PE fólie

-vytlačování taveniny

-za hubicí tavenina chladne

-obousměrná orientace se provádí ve fázi, kdy se teplota blíží oblasti krystalizace

Vlastnosti orientovaných polymerů

Cílem zlepšit především mechanické vlastnosti

-modul	2x
-pevnost	3x
-tažnost	3x
-rázová houževnatost	8x

Jednosměrně orientovaná polystyrénová folie

-zlepšení vlastností ve směru namáhání

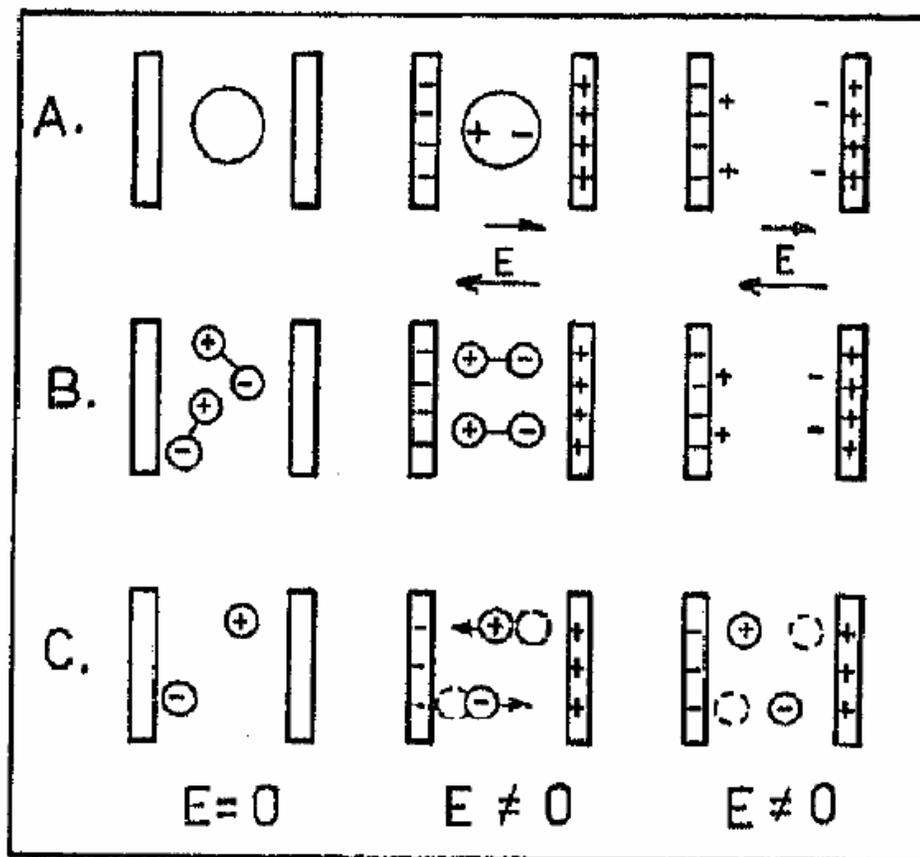
-zhoršení vlastností v kolmém směru

Biaxiálně orientované folie

Elektrické vlastnosti polymerů

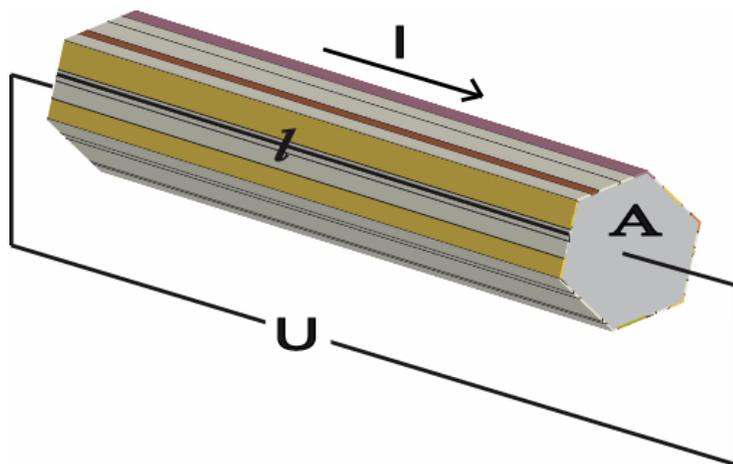
Elektrické vlastnosti

Látky umístěné v elektrickém poli:



- A) vznik dipólů a indukovaných dipólů doprovázený akumulací energie; tento proces je okamžitý a zcela vratný.
- B) vznik dipólů a indukovaných dipólů doprovázený akumulací energie; tento proces je časově zpožděný a vratný, typický pro **izolátory** (dielektrika).
- C) transport elektricky nabitých částic, tj. vzniká elektrický proud doprovázený rozptylem energie; tento proces je to časově závislý, nevratný, je typické pro **vodiče**;

Elektrické vlastnosti



$$I = dQ / dt$$

$$G = I / U$$

$$R = U / I$$

$$\sigma_E = \frac{I * l}{U * A} = \frac{G * l}{A}$$

- Napětí U [V] –potenciálový rozdíl
- Proud I [A] –tok náboje
- Náboj Q [C = A.s]
- Vodivost G [S = A/V] (S Siemens)
- Odpor R [$\Omega = S^{-1}$]

Konduktivita vlákna σ_E [$S m^{-1}$] o délce l a ploše příčného řezu A je poměr plošné hustoty proudu I/A a intenzity elektrického pole U/l

Elektrické vlastnosti

Reciprokou hodnotou měrné vodivosti je rezistivita (měrný elektrický odpor)

$$R_E = 1 / \sigma_E$$

$$[\text{S}^{-1}\text{m} = \Omega\text{m}]$$

Vodiče ($R_E = 10^{-8} - 10^{-2} \Omega \text{ m}$), polovodiče ($R_E = 10^{-2} - 10^0 \Omega\text{m}$) a nevodiče ($R_E = 10^0 - 10^{16} \Omega \text{ m}$).

Elektrické vlastnosti

$\frac{\sigma}{\text{S m}^{-1}}$ při 20 °C

10^2 až 10^8	kovy, vodivost s teplotou klesá
10^{-8} až 10^2	polovodiče, vodivost s teplotou roste
10^{-20} až 10^{-8}	izolátory, vodivost s teplotou roste

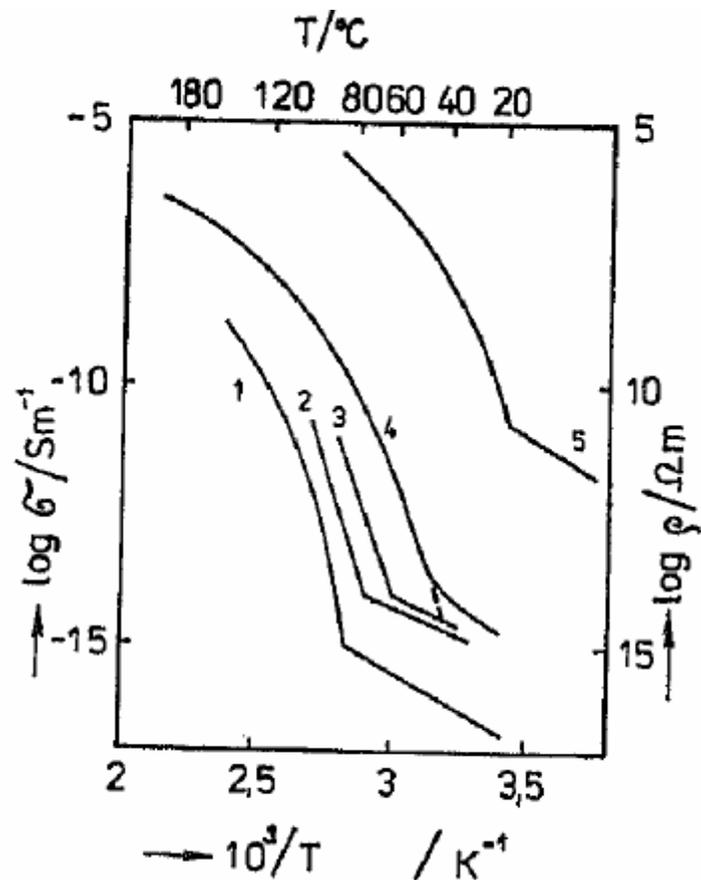
Charakteristikou izolátorů a polovodičů je, že jejich konduktivita s teplotou roste (elektrický odpor s teplotou klesá). U kovů je to naopak!

Konduktivita polymerů se zvyšuje s teplotou tak jak se zvyšuje poměrný volný objem f .

Konduktivita kovů se snižuje s teplotou tak jak se zvyšuje počet poruch mřížky kovu, které narušují tok elektronů.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_\sigma / RT}$$

$$\sigma = \sigma_\infty e^{-1/f}$$



Elektrické vlastnosti

Konduktivita (měrná vodivost) je součin koncentrace nositelů náboje [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$] velikosti náboje q [$\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$] a pohyblivosti nositele náboje u_p [$\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$].

Pro systémy, kde je více nositelů náboje platí vztah

$$\sigma_E = \sum n_i * q_i * u_{pi}$$

materiál	n [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]	u_p [$\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]
kov	$10^3 - 10^4$	$10^{-3} - 10^3$
keramika	$10^{-4} - 10^{-2}$	$10^{-3} - 10^3$
organický polovodič	$10^{-9} - 10^3$	$10^{-10} - 10^{-2}$

Elektrické vlastnosti

Tabulka 12.3 Konduktivita některých polymerů

	$\frac{\sigma}{\text{S m}^{-1}}$
polytetrafluorethylen	10^{-19}
polyethylen, polystyren	10^{-13} až 10^{-16}
polyisopren	10^{-14}
polykaprolaktam	10^{-12} až 10^{-10}
polyvinylalkohol	10^{-8}
polychinony	10^{-2}
pyrolyzované polymery	10^2 až 10^4
přírodní pryž s obsahem 50 dsk acetylenových sazí	$10^{1,6}$

Vodivost polymerů

- Možnými nositeli náboje jsou ionty, elektrony a díry. Vodivost polymerů souvisí s přeskoky elektronů z valenčního pásu do vodivostního pásu přes zakázaný pás. Při přeskoku padají elektrony do pastí a přecházejí mezi pastmi tunelovacím mechanismem.
- Pro přeskoky je potřebná energie (např. tepelná). Tento přeskokový mechanismus se uplatňuje u polymerních polovodičů s konjugovanými dvojnými vazbami, protože konjugované úseky jsou přerušeny v místech lokálních poruch a na koncích řetězců.
- U kovů jsou dovolené (tzv. vodivostní) pásy velmi blízko u sebe, popřípadě nejsou zcela zaplněny, takže je možný snadný přechod elektronů, což vysvětluje vysokou elektrickou vodivost kovů.
- U polovodičů jsou zaplněný a prázdný pás blízko u sebe, takže je možný přechod elektronů do prázdného pásu (elektronová a děrová vodivost polovodičů).

Dielektrické vlastnosti

- Vakuový deskový kondenzátor
- Plocha desek A , vzdálenost mezi deskami d
- Po připojení napětí U se vytvoří náboj $+Q_0, -Q_0$
- C_0 – konstanta úměrnosti [$F=CV^{-1}$]
- ε_0 – permitivita vakua = $8,85 \cdot 10^{-12}$ [Fm^{-1}]
- E – intenzita pole mezi deskami [Vm^{-1}]
- D – elektrická indukce (hustota náboje) [Cm^{-2}]

$$Q_0 = C_0 U$$

$$\frac{Q_0}{A} = \frac{C_0 d U}{A d}$$

$$C_0 = \frac{Q_0 / A}{U / d} \cdot \frac{A}{d}$$

$$C_0 = \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d}$$

D

$$D = \varepsilon_0 E$$

E

Dielektrické vlastnosti

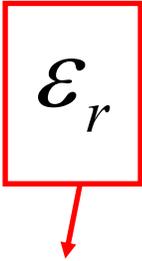
- Kondenzátor vyplníme dielektrikem
- Dochází k polarizaci-na povrchu dielektrika se tvoří posuvný náboj opačného smyslu, než mají desky
- Posuvný náboj se kompenzuje tím, že na desky přiteče ze zdroje další náboj
- Celkový náboj na desce se zvýší, tím se zvýší i D
- Pro kondenzátor s dielektrikem platí:

$$D = \varepsilon E \quad \varepsilon > \varepsilon_0$$

$$C = \frac{Q / A}{U / d} \cdot \frac{A}{d}$$

$$\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_0 \quad \varepsilon_r > 1$$

$$C = \varepsilon \cdot \frac{A}{d}$$

 Relativní permitivita

Dielektrické vlastnosti

Elektrická polarizace P [Cm^{-2}]

- Vyjadřuje schopnost dielektrika polarizovat se

$$P = \frac{Q - Q_0}{A}$$

$$P = D - \varepsilon_0 E$$

$$\varepsilon_r, \varepsilon, P$$

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{d}$$

Veličiny, které vyjadřují schopnost dielektrika polarizovat se, zvyšovat kapacitu kondenzátoru a zeslabovat silové účinky elektrického pole.

látka	ε_r
vzduch	1,00054
polystyren	2,6
papír	3,5
porcelán	6,5
slída	7,0
sklo	7,6
křemík	12
voda	80
voda (viditelné světo)	1,77

Dielektrické vlastnosti

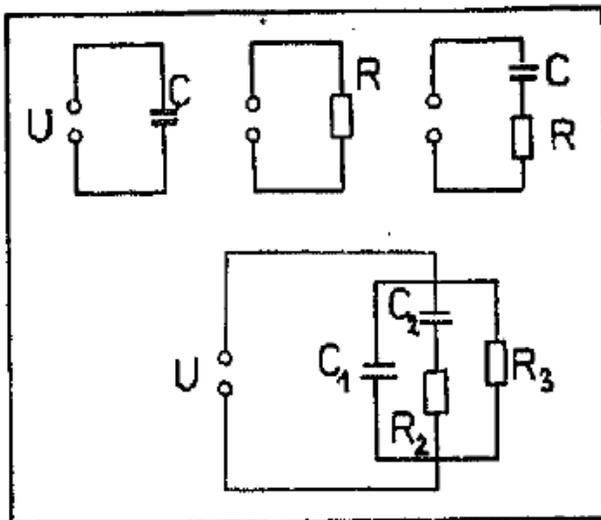
Elektrická polarizace P neprobíhá okamžitě, je funkcí času:

- **deformační polarizace** P_d (deformační časy $<10^{-12}$ s) – okamžitá deformace, která je ve fázi s poměným el. polem
 - elektronová polarizace P_e (10^{-15} s) – způsobena posunem vnějších (optických) elektronů
 - atomová polarizace P_a (10^{-13} s) – způsobena posunem atomových jader
- **orientační polarizace** P_o – je způsobena orientací dipólů ve směru el. pole, tento děj je bržděn interakcí sousedních skupin – je časově závislý

$$P(t) = P_d + P_o (1 - e^{-t/\tau})$$

τ – relaxační doba

Dielektrické vlastnosti



Obr. 12.3 Modelové znázornění odezvy látek na působení elektrického pole: kapacitor o kapacitě C – okamžitá vratná polarizace; rezistor R – nevratný tok náboje; sériové spojení kapacitoru a rezistoru – časově závislá vratná polarizace. Dole: čtyřparametrový model pro látku vykazující okamžitou polarizaci (kapacitor C_1), časově závislou polarizaci (kapacitor C_2 a rezistor R_2 v sérii) a nevratný tok náboje (rezistor R_3)

Elektrická pevnost

Schopnost izolantů odolávat působení v elektrickém poli. Je měřeno intenzitou el. Pole, při které dojde v izolantu k průrazu nebo přeskoku.

$$E = \frac{U}{d}$$

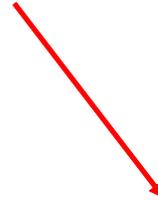
Průraz – výboj, při kterém se v polymeru vytvoří vodivá dráha. Místem výboje prochází náhlý proud a vyvynutým teplem dojde k poškození polymeru.

Přeskok – výboj vznikající na povrchu polymeru, může přejít až v oblouk.

Elektrické vlastnosti polymerů



Polymerní izolanty



Polymerní vodiče

Syntetické kovy

Polymerní izolanty

Nepolární polymery

- pro oblast slaboproudé elektrotechniky, kde se pracuje s malými energiemi
 - izolanty s nepatrnými dielektrickými ztrátami – nepatrná absorpce energie
- Zhoršení dielektrických vlastností je
 - zbytky katalizátoru, zbytky rozpouštědla
- Výhoda
 - jsou velmi málo navlhavé, odpuzují vodu

PE, PP, PTFE

Polymerní izolanty

Polární polymery

- El. Pole vyvolává orientační polarizaci polárních skupin ve směru vnějšího pole
- O polymerů, kde je polární skupina těsně vázána na řetězec (PVC) nebo tam, kde je součástí řetězce (POM) je orientace možná pouze konformačními změnami segmentů. -zbytky katalizátoru, zbytky rozpouštědla
- K dielektrickým ztrátám dochází tedy pouze nad T_g kdy je rotace možná.

Vodivé polymery – syntetické kovy

The Nobel Prize in Chemistry in 2000 was awarded to Alan J. Heeger, Alan G MacDiarmid, and Hideki Shirakawa for „the discovery and development of conductive polymers“.



PHOTO: ROLAND S. LUNDS BEOM

Alan G. MacDiarmid

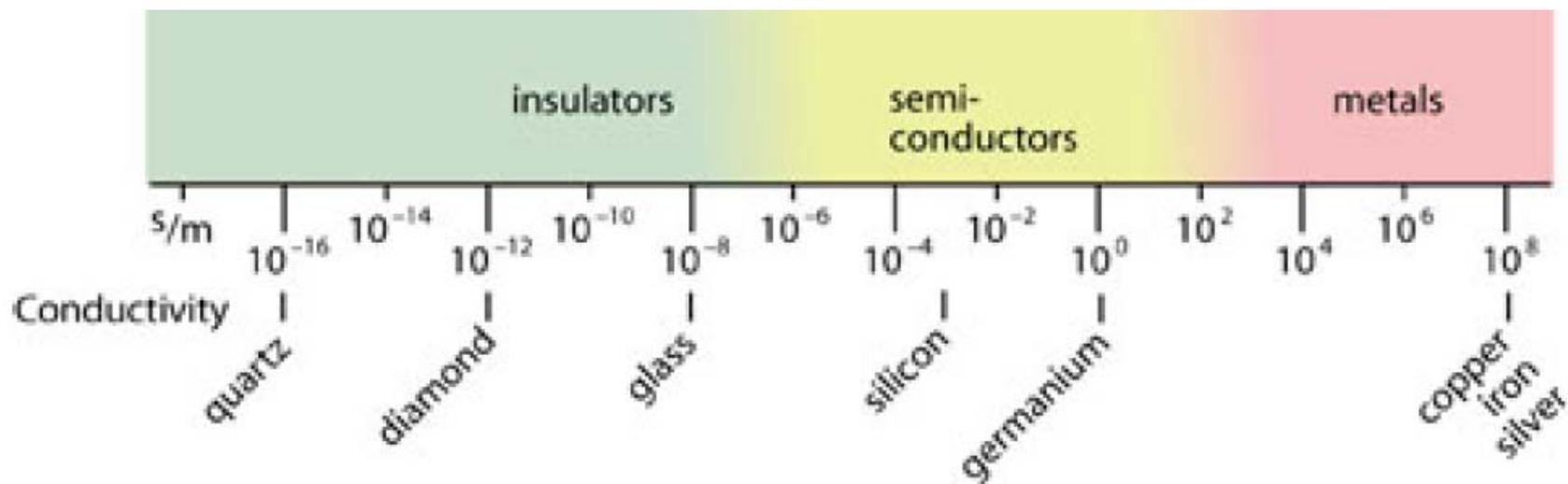
Professor at the University of Pennsylvania,
Philadelphia. USA.

Hideki Shirakawa

Professor Emeritus,
University of Tsukuba. Japan.

Alan J. Heeger

Professor at the University of California
at Santa Barbara. USA.



- Natta připravil v roce 1958 polyacetylen polymerizací acetylenu, který zaváděl do hexanu v přítomnosti katalyzátoru



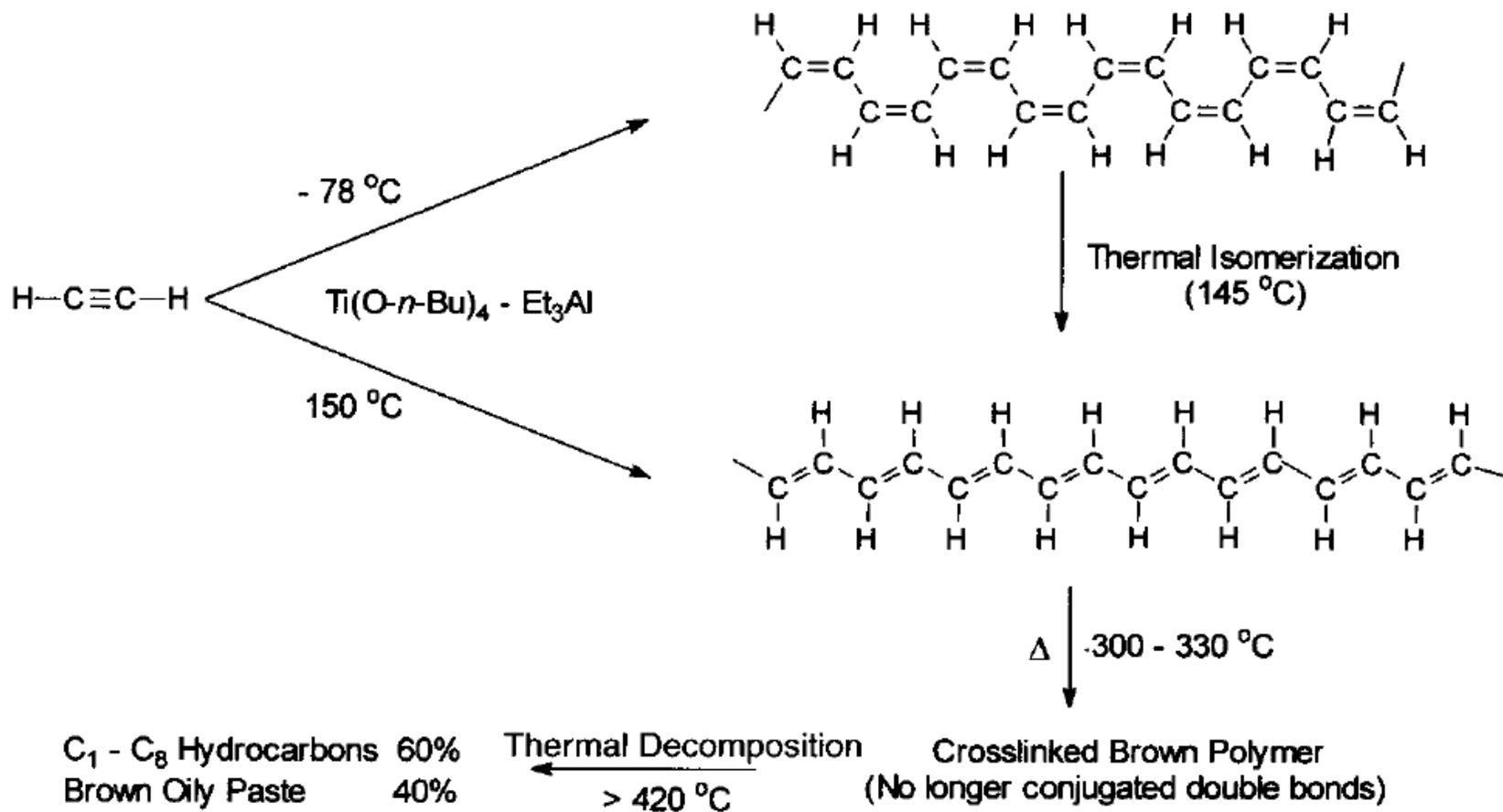
-černý prášek, nerozpustný, na vzduchu degradoval

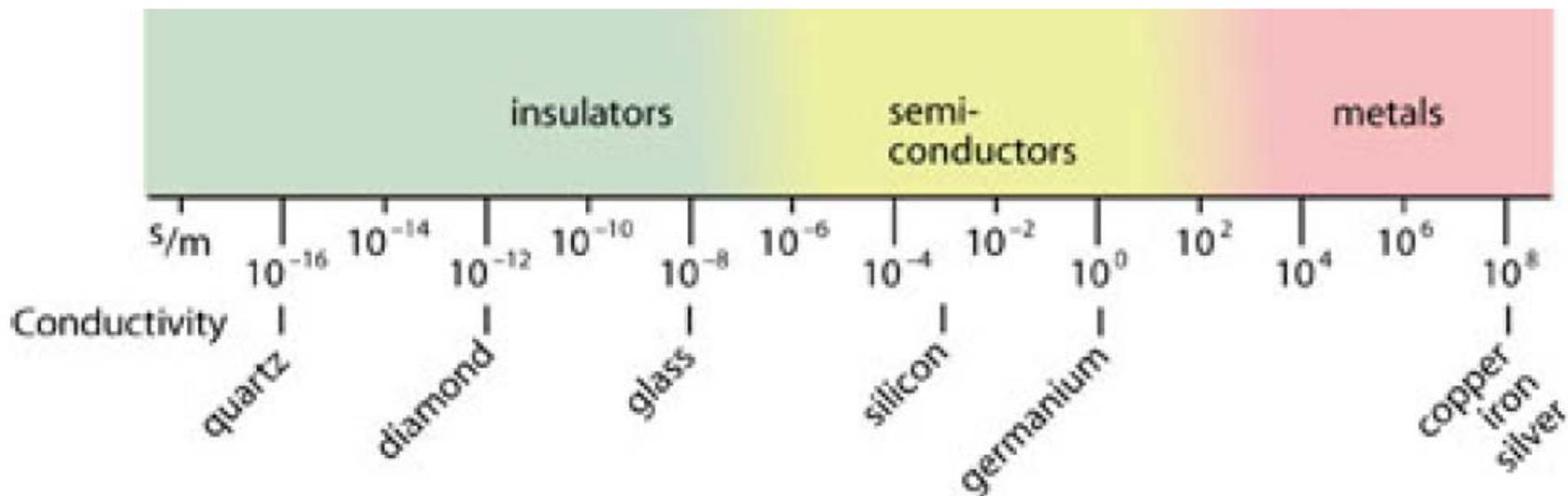
Hideki Shirakawa - 1967

Udělal jsem chybu!

Mám Nobelovu cenu v kapse!

Hideki Shirakawa





cis-polyacetylene 10^{-8} - 10^{-7} S m⁻¹

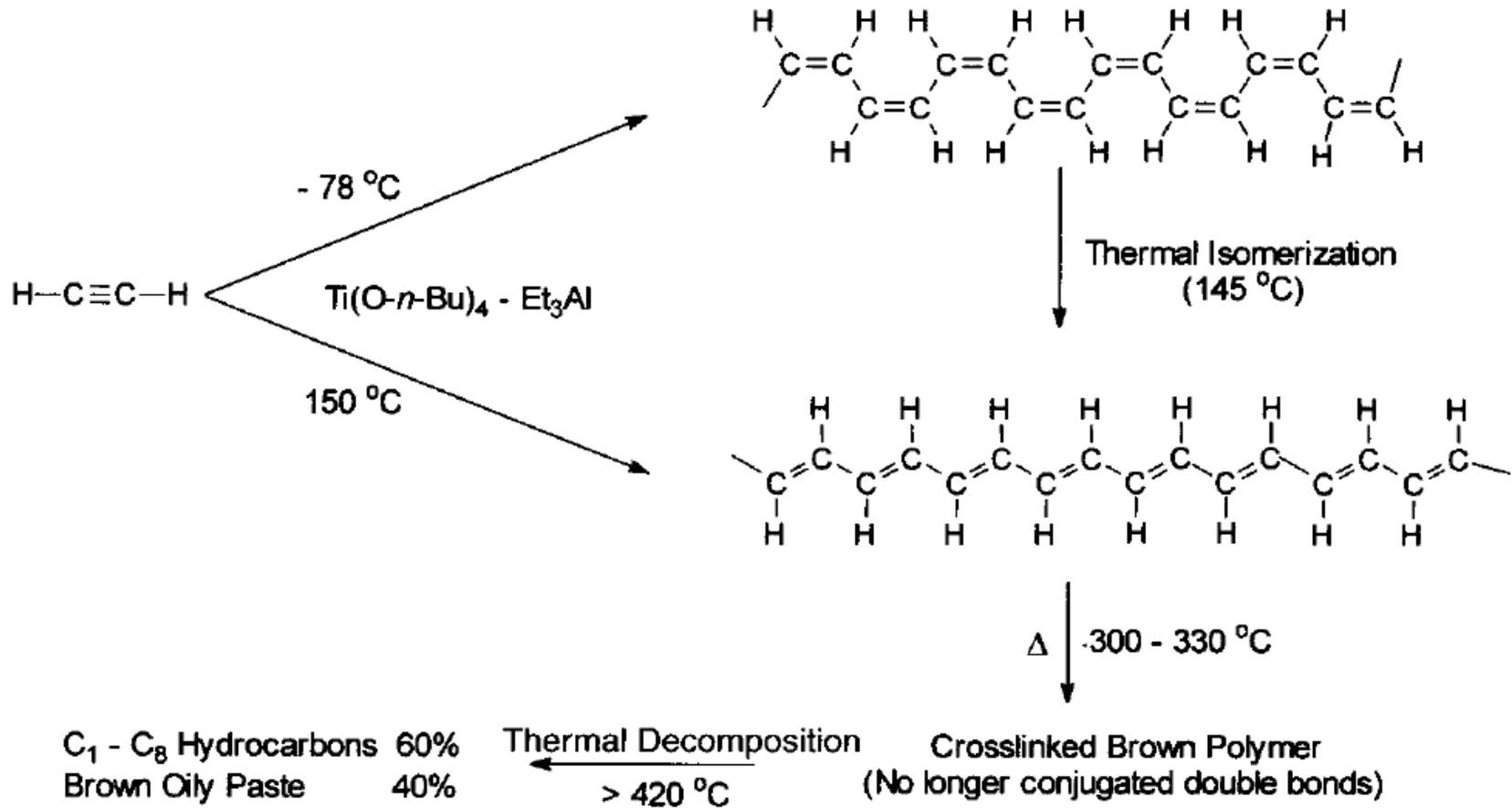
trans-polyacetylene 10^{-3} - 10^{-2} S m⁻¹

Nevodí to!

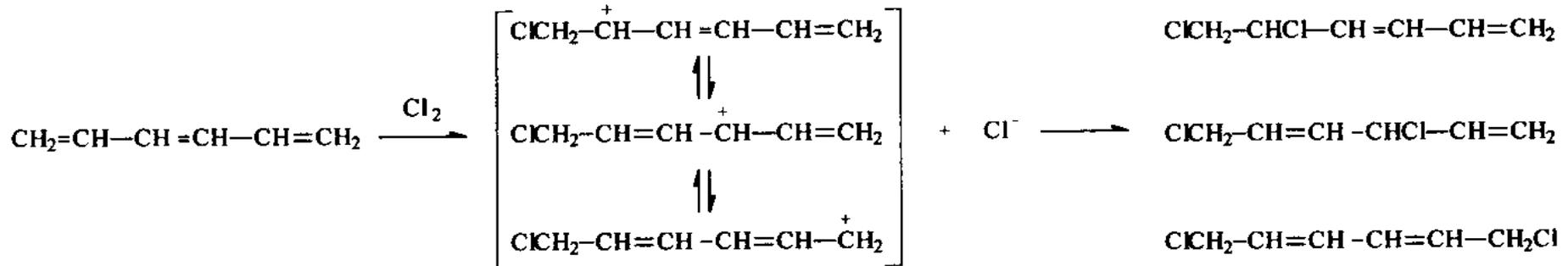
Z Nobelovky nic nebude!

Uhlíkový film?

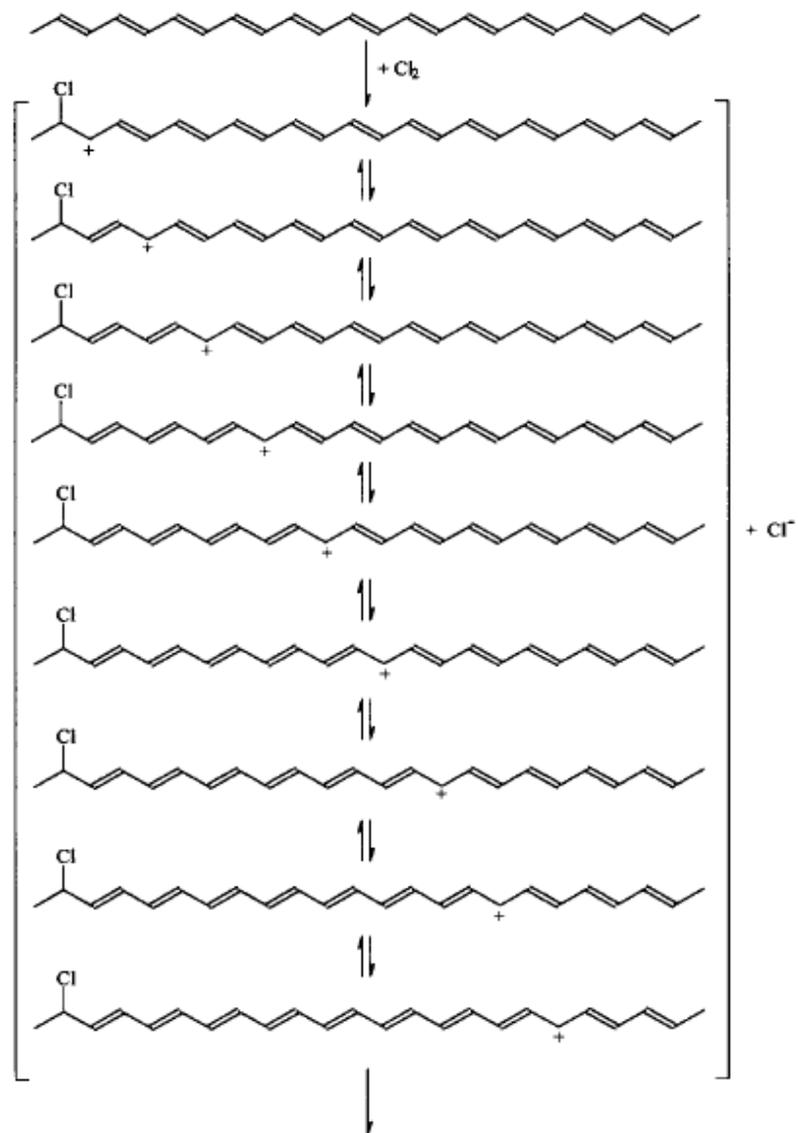
Hideki Shirakawa

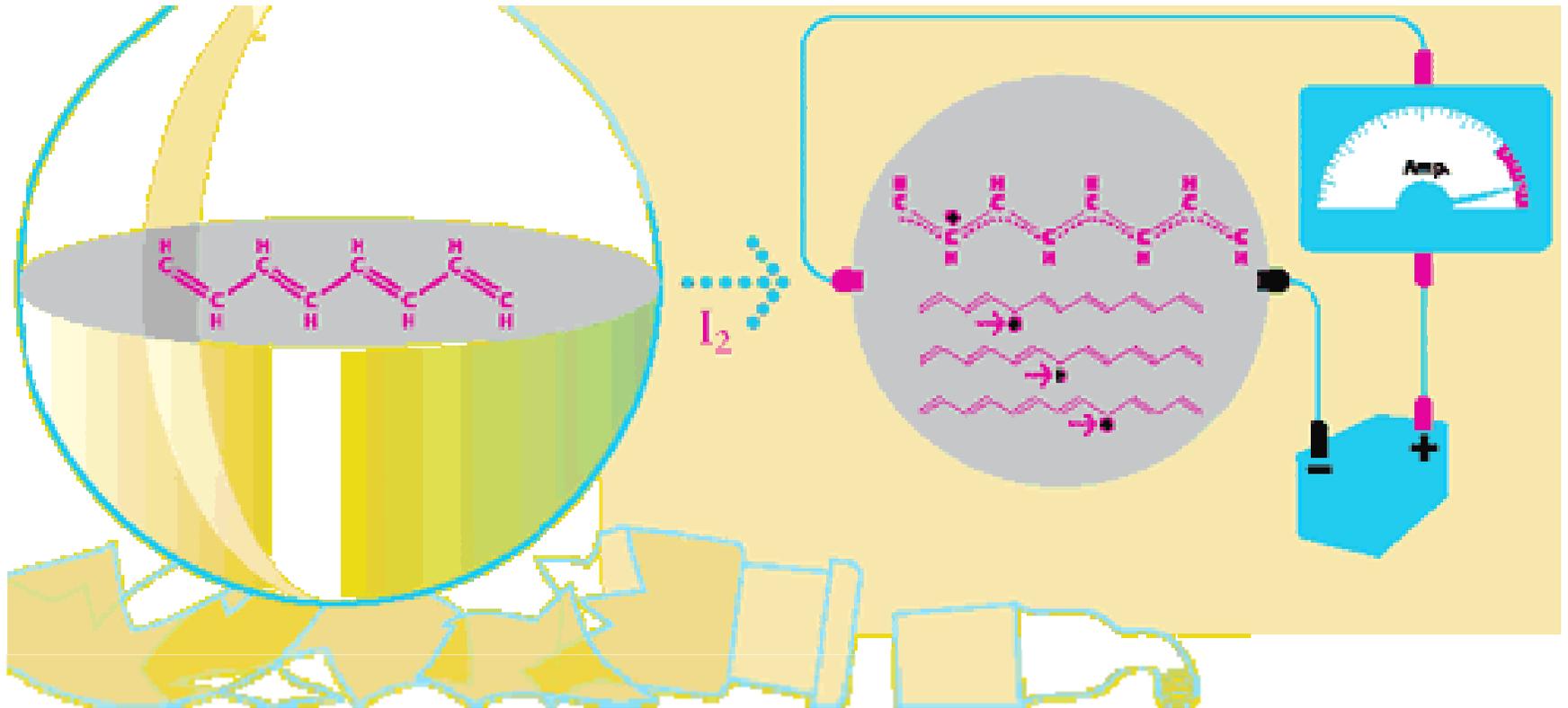
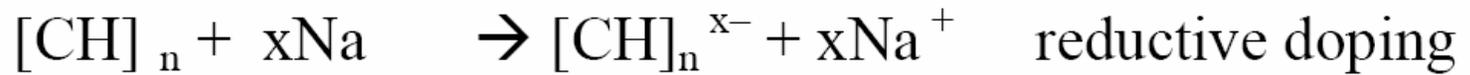
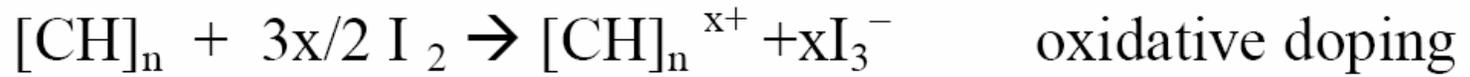


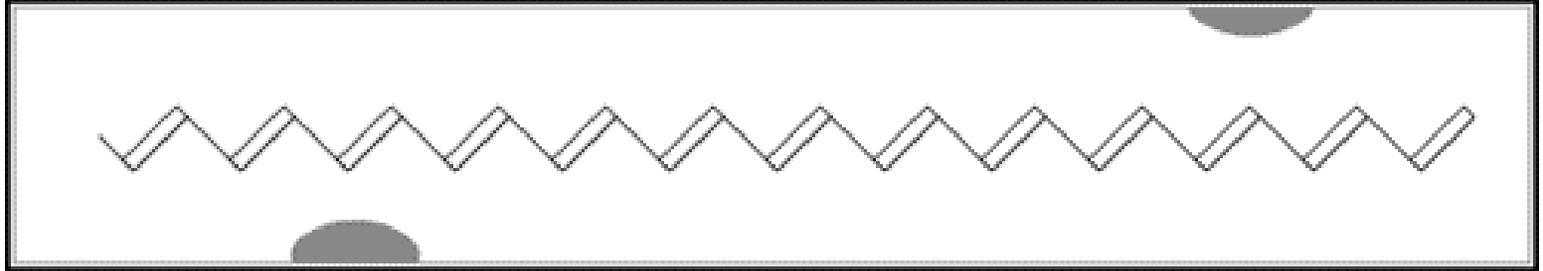
Uhlíkový film pomocí nachlorování a následné eliminace HCl?

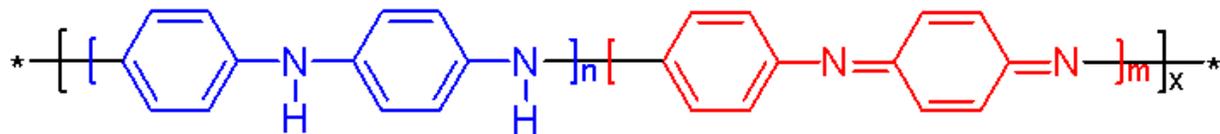


100%ní absorpce – proč?

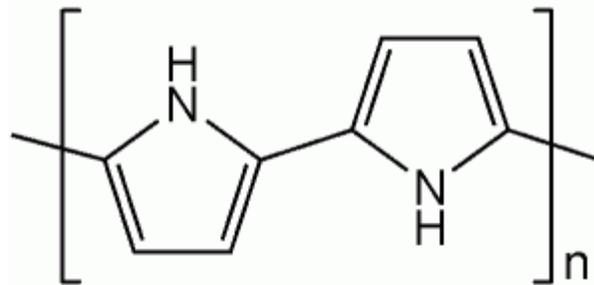








Polyaniline



Polypyrrole