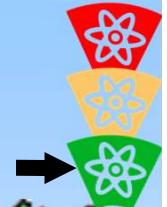




Historie lidstva

(podle toho co člověk umí vyrobit a využít)



Doba kamenná



Doba železná

Časová osa



Doba bronzová

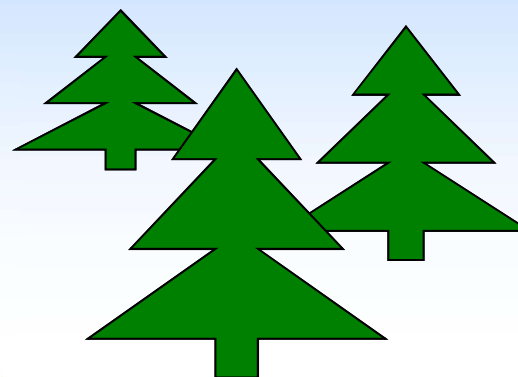
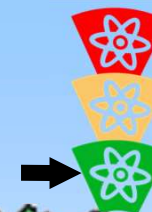


Doba polymerní



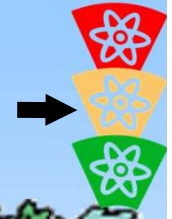


Polymery jsou všude kolem nás





Polymery



- anorganické - např. polymerní oxid křemičitý $(\text{SiO}_2)_x$
- organické - přírodní (= biopolymery)
 - syntetické

Biopolymery – polysacharidy - škrob
- celuloza

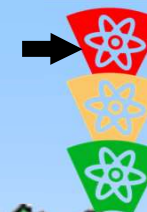
- proteiny – vlna

- polypreny – kaučuk

Syntetické polymery - chemická vlákna
- plasty
- nátěrové hmoty
- kaučuky



Polymery



Základní pojmy

Makromolekulární látka = polymer

Chemie polymerů se zabývá sloučeninami, které se skládají z velkého počtu stejných nebo si vzájemně podobných atomových skupin.

Skupiny jsou spojeny kovalentními vazbami.

Obecný vzorec - X_n X – stavební jednotka

n– opakování, polymerační stupeň

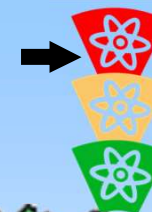
Monomer – látka, z níž lze polyreakcí připravit polymer, např.

**$CH_2 = CH_2$
monomer**

**- $CH_2 - CH_2 -$
stavební jednotka**



Polymery

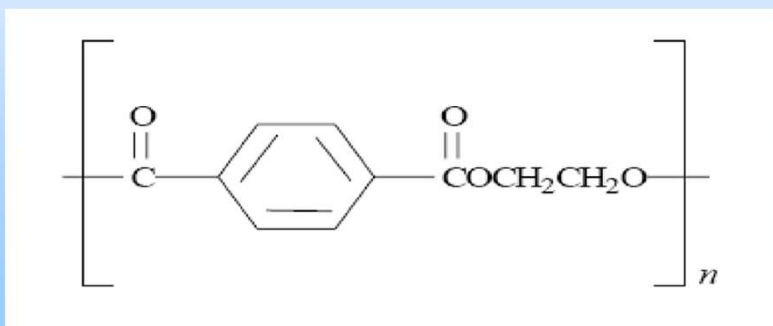


Základní pojmy

Stavební jednotka – část polymeru, která odpovídá látce, z níž vznikla

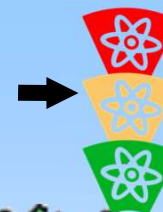
Strukturní jednotka – nejmenší seskupení atomů v molekule, které se periodicky opakují (např. – CH₂ -)

Polymerační stupeň – počet strukturních jednotek zabudovaných do makromolekuly





Polymery

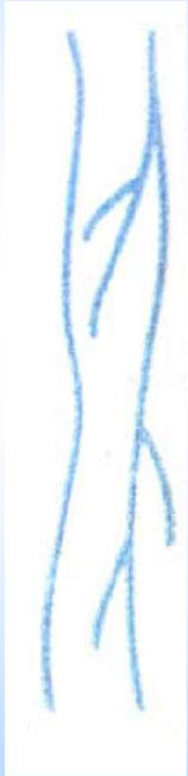
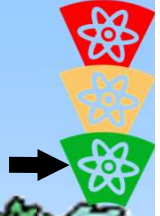


Plasty jsou polymery za běžných podmínek většinou tvrdé, často i křehké. Při zvýšené teplotě se stávají plastickými a tvarovatelnými. Pokud je změna z plastického do tuhého stavu opakovatelně vratná, nazýváme tyto polymery **termoplasty**. Pokud jde o změnu nevratnou (neopakovatelnou, trvalou), protože výsledkem je chemická reakce mezi molekulami většinou za zvýšené teploty, mluvíme o **reaktoplastech (termosety, pryskyřice)**.

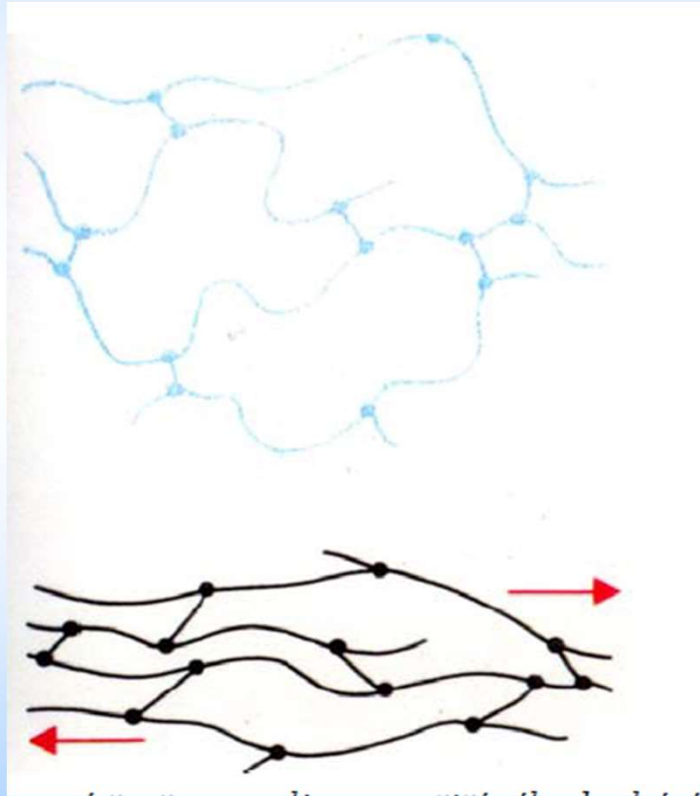
Elastomer je vysoce elastický polymer, který lze za běžných podmínek malou silou značně deformovat bez porušení. Tato deformace je převážně vratná. Dominantní skupinou elastomerů jsou kaučuky, z nichž se vyrábí pryže („guma“).



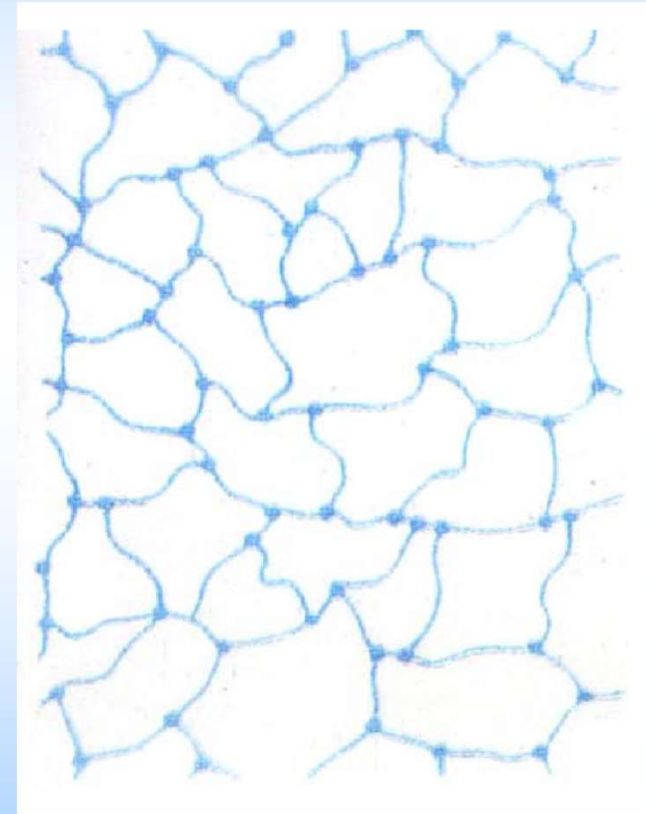
Polymery



termoplasty



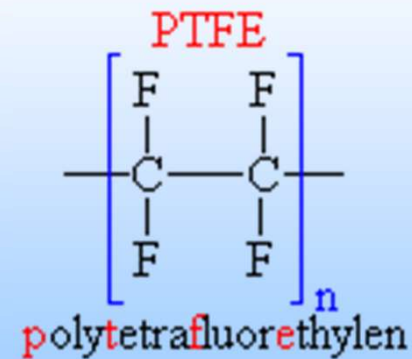
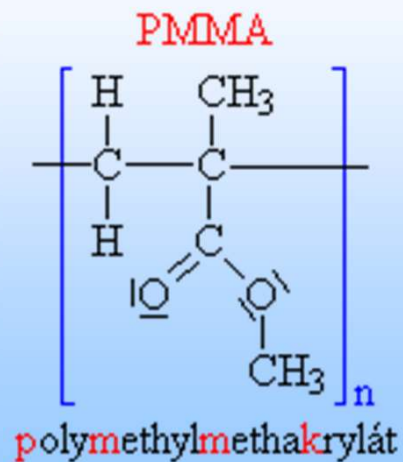
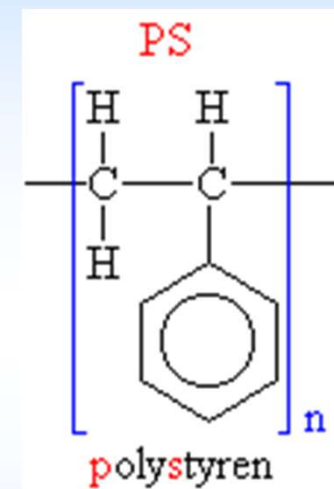
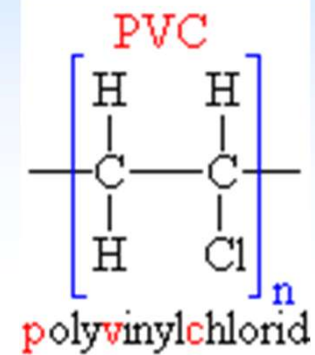
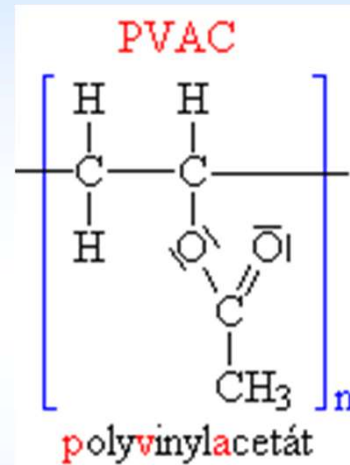
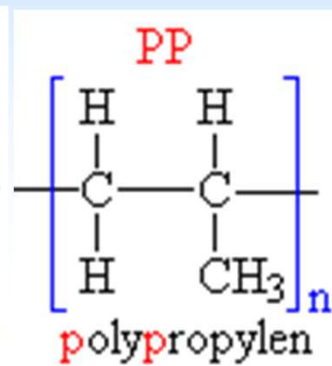
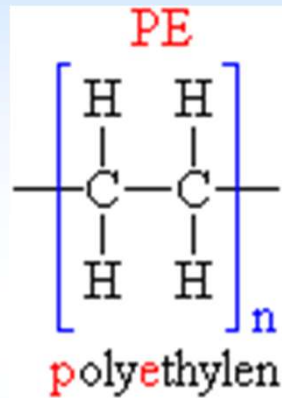
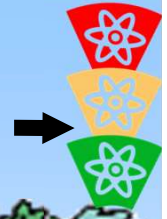
elastomery



**Termosety/reakt
oplasty**

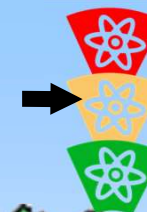


Plasty





Mechanismy vzniku polymeru



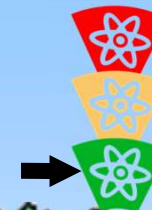
Polymerace: nutná dvojná vazba ve výchozím monomeru

Polykondenzace: při syntéze se uvolní malá molekula (např. voda, metanol...)

Polyadice: monomery mají reaktivní skupiny, neuvolňuje se žádná nízkomolekulární látka

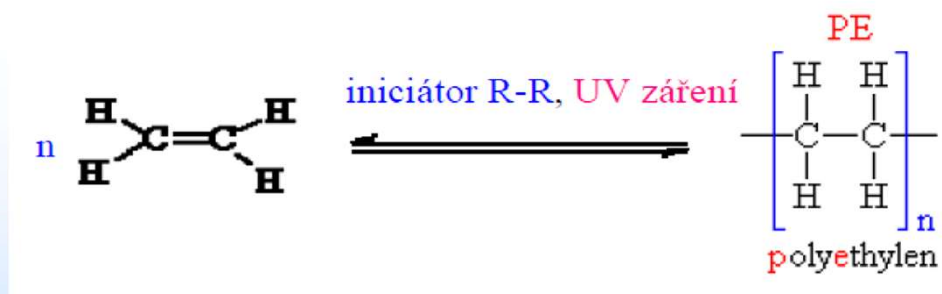


Polymerace



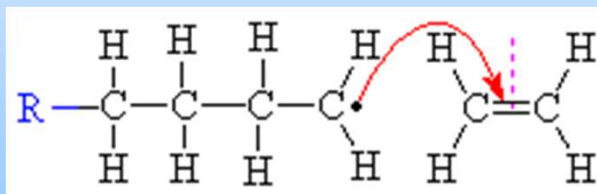
Radikálová polymerace

Radikál vzniklý nejčastěji z peroxosloučeniny reaguje se dvojnou vazbou u monomeru a homolyticky ji rozštěpí. Vznikne tak nový objemnější radikál a ten opět reaguje s další molekulou monomeru. Takto opakovaně pokračuje propagace reakce, růstovým místem je radikál. Terminace (ukončení reakce) se může dít třemi způsoby. Nejjednodušší je kombinací dvou radikálů. Dále je možný transfer a disproportionační reakce. Příkladem radikálové reakce je polymerace PE (obr. 7.).



Iniciace: vznik radikálů v soustavě (UV zářením, peroxosloučeniny)

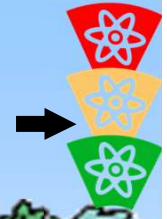
Propagace: vznik polymeru



Terminace: zánik radikálu



Kopolymery



statistický kopolymer



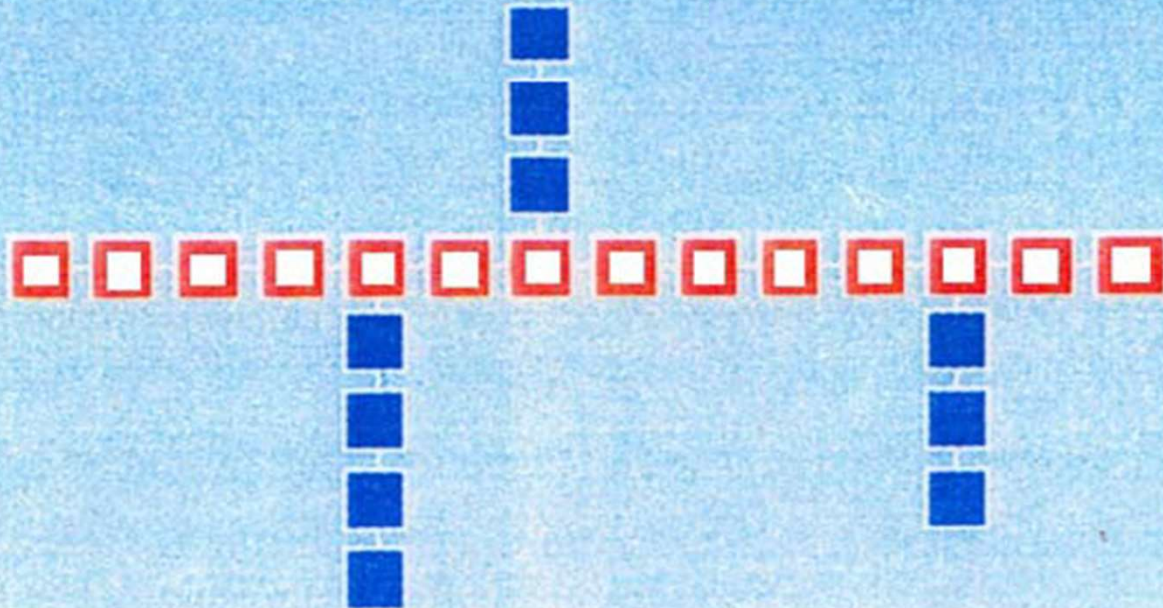
alternující kopolymer



blokový kopolymer

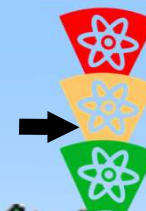


roubovaný polymer





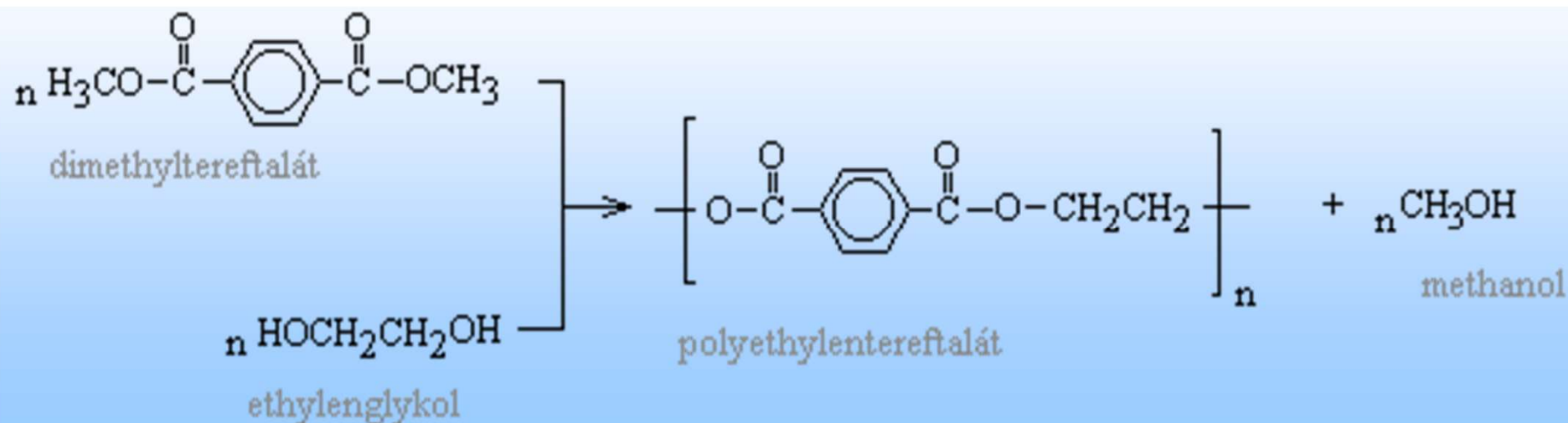
Polykondenzace



Polykondenzace

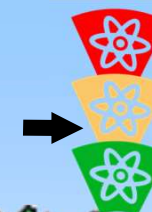
Polykondenzace je reakce, při níž reagují dva stejné nebo různé monomery, které obsahují dvě nebo více reakčních funkčních skupin a dochází k postupnému nárůstu molekulové hmotnosti. V průběhu reakce nevzniká pouze polymer, ale i nízkomolekulární produkt (např. voda, methanol, amoniak).

Významnými produkty polykondenzačních reakcí jsou polyamidy nebo polyestery. Jedním z nejvýznamnějších polyesterů je polyethyltereftalát. Tento polymer se obvykle vyrábí kondenzací dimethyltereftalátu s ethylenglykolem. Získává se podle následujícího schématu (obr. 12.).



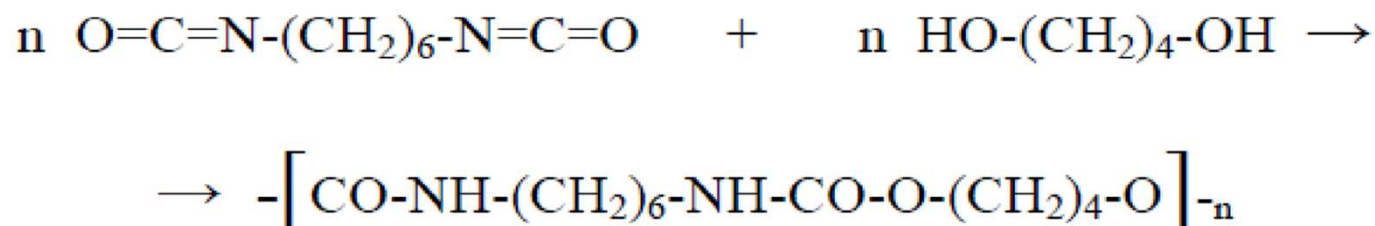


Polyadice



Polyadice

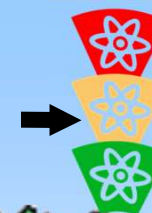
Sloučeniny, jejichž molekuly obsahují násobné vazby nebo jsou tvořeny kruhy s malým počtem členů, mohou být mimo vzájemné spojování (řetězení) schopny adičních reakcí se sloučeninami, jejichž molekuly obsahují vhodné funkční skupiny. Mají-li tyto sloučeniny ve svých molekulách alespoň dvě funkční skupiny, může mnohonásobnou adicí vzniknout polymer. Tato reakce se nazývá **polyadice**. Jejím příkladem je např. vznik polyuretanů z diizokyanátů a glykolů (obr. 15.). Na rozdíl od polymerace poskytuje polyadice strukturu základního článku polymeru odlišnou od struktury výchozích látek.



Obr. 15. Schéma polyadice polyuretanů z diizokyanátů a glykolů



Molekulová hmotnost

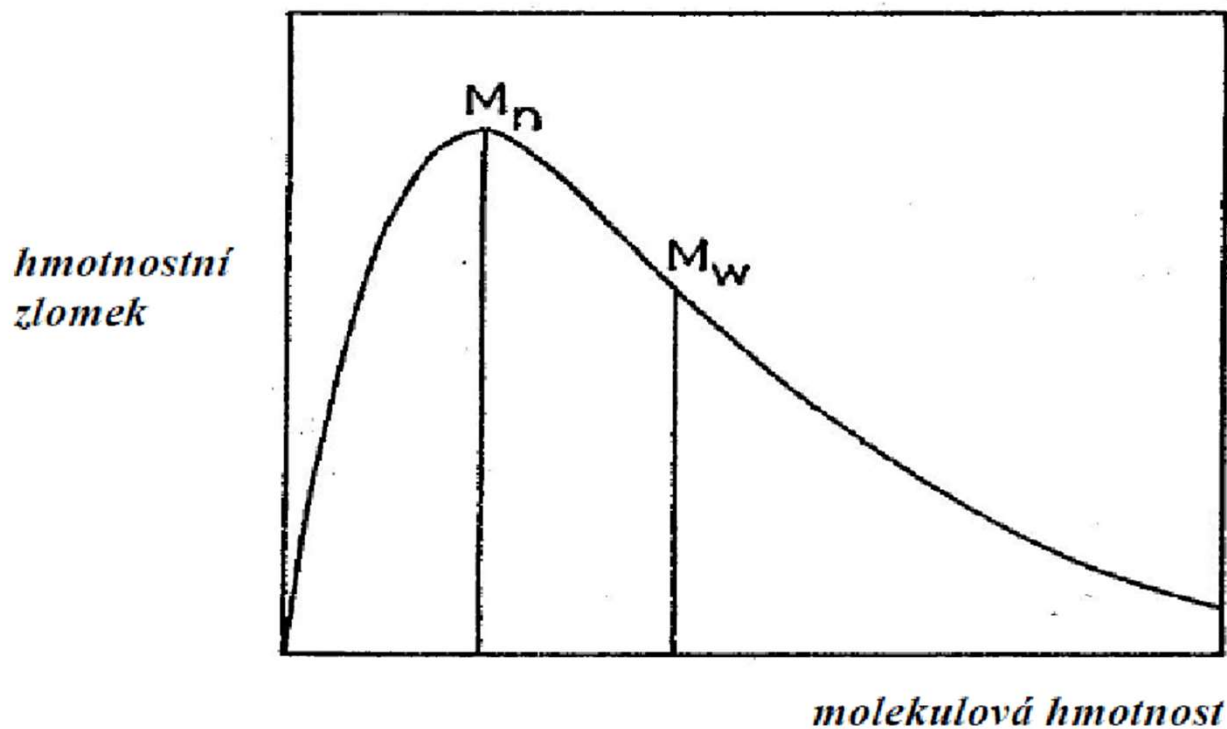
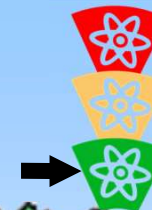


6. Molekulová hmotnost a její stanovení

Molární hmotnost M patří k nejvýznamnějším strukturním charakteristikám polymerů. Hodnota molekulové hmotnosti rozhoduje o chování polymeru za různých podmínek. Má-li mít makromolekulární látka nějakou mechanickou pevnost, musí se její **polymerační stupeň**, tj. počet „monomerů“ v makromolekule, pohybovat minimálně v rozmezí od 40 do 80. Další odlišností struktury polymerů a nízkomolekulárních látek je to, že řetězce téže makromolekulární látky mají různou délku. Polymery jsou tvořeny makromolekulami o různé velikosti M , jsou tedy **polydisperzní**. Proto nelze u polymerů mluvit o M ve stejném smyslu jako u nízkomolekulárních látek. Distribuci M stanovujeme statisticky a z této distribuce lze vypočítat *střední* (průměrnou) **hodnotu molekulové hmotnosti**. Distribuci M lze názorně vyjádřit tzv. **distribuční křivkou**, což je závislost podílu (hmotnostního zlomku) polymeru o dané velikosti makromolekuly na jeho molekulové hmotnosti, příklad distribuční křivky uvádí obr. 16.



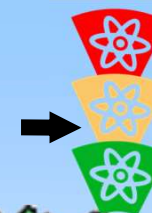
Molekulová hmotnost



Obr. 16. Distribuční křivka molekulových hmotností polymeru; M_n – číselný střed molekulové hmotnosti, M_w – hmotnostní střed molekulové hmotnosti polymeru



Molekulová hmotnost

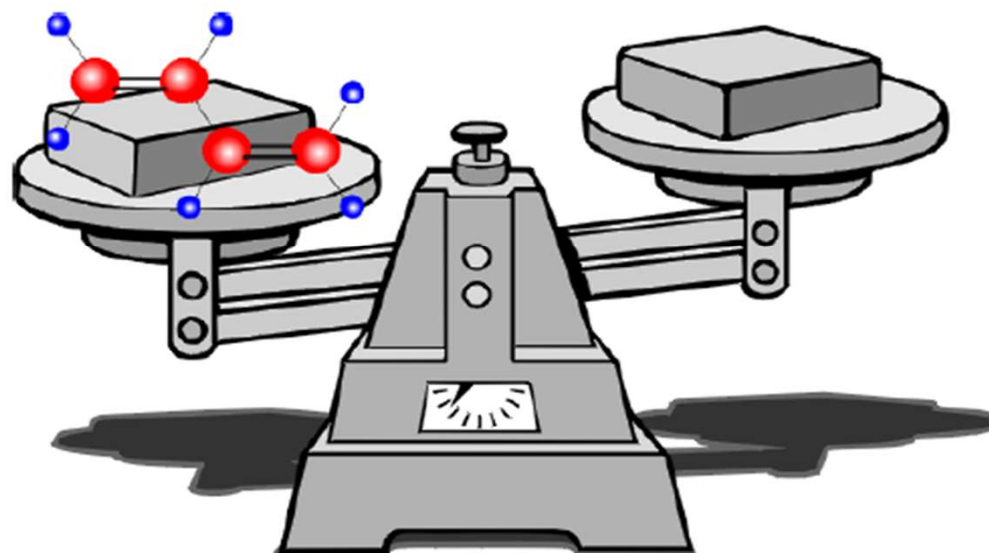


Stanovení molekulové hmotnosti

Základní laboratorní metody stanovení středních molekulových hmotností polydisperzních polymerů jsou **osmometrie, chromatografie, viskozimetrie a metody rozptylu světla.**

Podle toho, zda metoda stanovuje koligativní nebo nekoligativní vlastnosti, výsledkem měření je číselný nebo hmotnostní střed M_n nebo M_w . U viskozitních měření se stanovuje viskozitní střed M_v . Membránová osmometrie je metoda využívající toho, že

rozpuštěná látka se v roztoku rozpíná. To se projeví tlakem, kterému říkáme osmotický. Gelová permeační chromatografie (GPC) rozděljuje makromolekuly podle jejich velikosti při průtoku roztoku polymeru sloupcem zbobtnalého porézního gelu. Viskozimetrická měření vycházejí z různé rychlosti průtoku rozpouštědla a velmi zředěného roztoku polymeru kapilárou. Základní metodou pro stanovení M_w je měření intenzity rozptýleného monochromatického světla po průchodu vrstvou velmi zředěného roztoku polymeru (metoda rozptylu světla).





Průměrný polymerační stupeň →



Stanovení molekulové hmotnosti:

- 1) Osmotické procesy
- 2) „počítání“ koncových skupin
- 3) Viskozita roztoku či taveniny –
váhově zprůměrovaná M_r

Nízká viskozita = nízkomolekulární
látka (cukr)

Vysoká viskozita =
vysokomolekulární látka (CMC
= lepidlo na tapety)

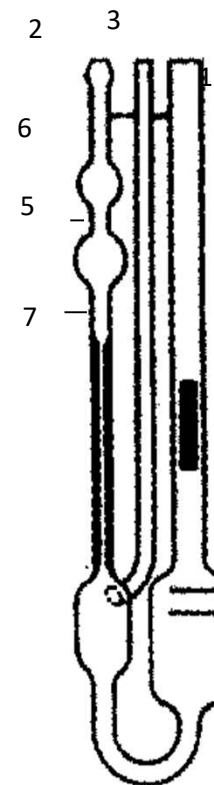
- Detekce zvláknitelnosti polymerů, stanovení poškození ...

-Např. : bavlna pps = X000
Viskóza pps = X00

Ostwald

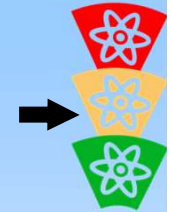


Ubbelohde





Viskozita



- **Viskozita** (také **vazkost**) je fyzikální veličina udávající poměr mezi tečným napětím a *změnou* rychlosti v závislosti na vzdálenosti mezi sousedními vrstvami při proudění skutečné kapaliny
- Viskozita = odpor proti tečení

Tečné napětí (τ) = dynamická viskozita (η) . Gradient rychlosti toku ve směru kolmém na směr proudění

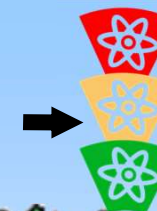
$$\tau = -\eta \frac{du}{dx}$$

dle Newtona

Látka	Viskozita η [Pa.s]
voda	0,00102
benzín	0,00053
ethanol	0,0012
glycerol	1,48



Reologie



Reologie je vědní obor mechaniky spojitého prostředí (mechaniky kontinua), který se věnuje zkoumání a modelování deformačních vlastností látek, zejména závislosti deformace, napětí a času.

Reologie má široké uplatnění v geologii a příbuzných vědách i v mnoha technických oborech věnovaných materiálům a jejich deformacím.

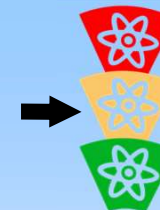
Lineární modely se vyznačují přímkovou úměrností mezi deformací a napětím

- Euklidova hmota – Absolutně tuhé těleso – Napětí je nezávislé na deformaci
- Pascalova hmota – Ideální kapalina – Deformace je nezávislá na napětí
- Hookova hmota – Pružné těleso – Je přímá úměrnost mezi napětím a deformací
- Newtonova hmota – Vazká tekutina – Je přímá úměrnost mezi napětím a deformací – ale deformace je nevratná

Reologie: obor studující zákony proudění viskózních tekutin; nauka o deformaci hmot a pohybu kapalin z hlediska časového faktoru jevů; zabývá se chováním tuhých látek, kapalin (zejm. látek s velkou viskozitou či s plastickou charakteristikou), koloidních soustav apod.



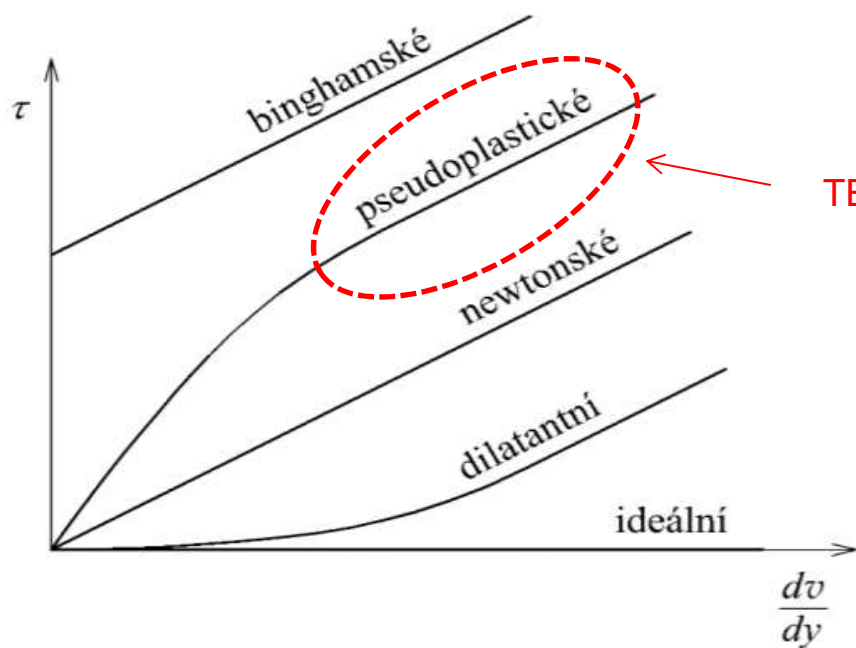
Viskozita / Reologie



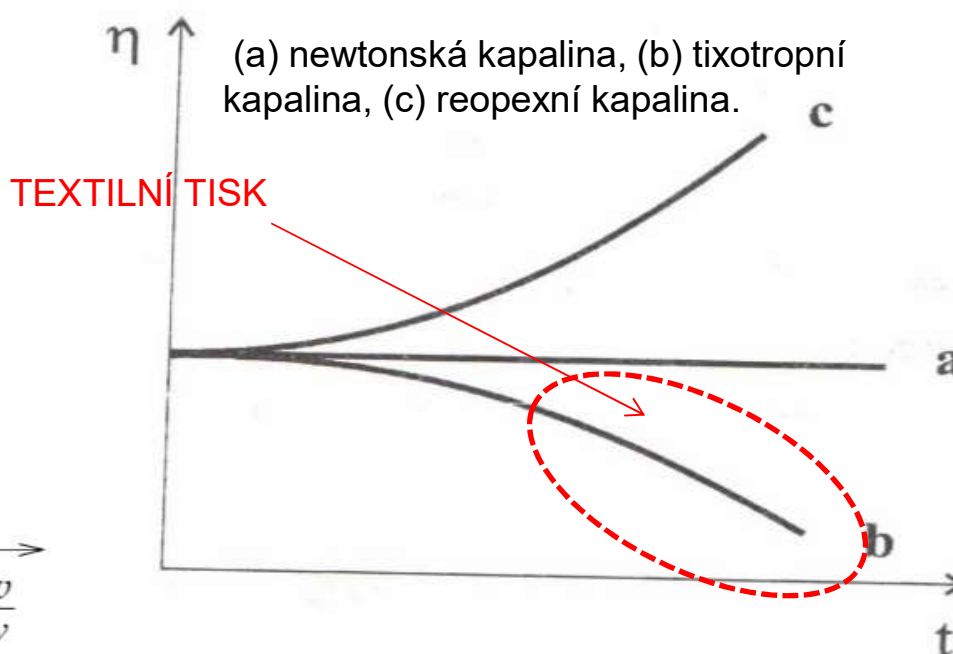
Pro tiskací pasty a roztoky polymerů obecně
Newtonův zákon viskozity neplatí ... tzv.
nenewtonské kapaliny

$$\tau = -\eta \frac{du}{dx}$$

Komplikace: vliv gradientu rychlosti toku

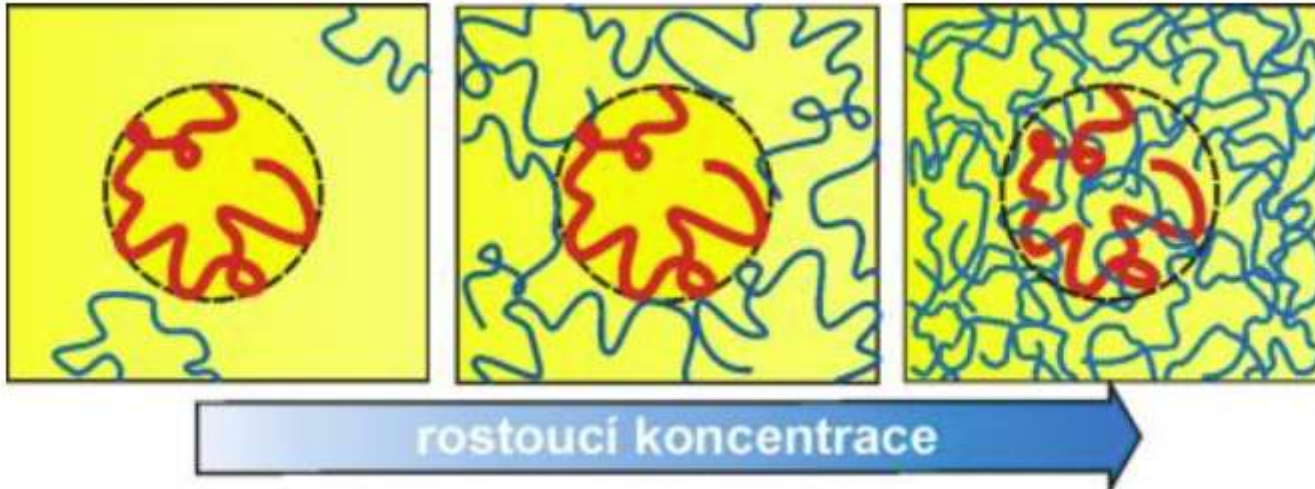
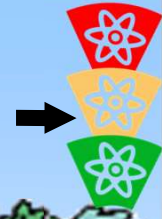


Komplikace: vliv času

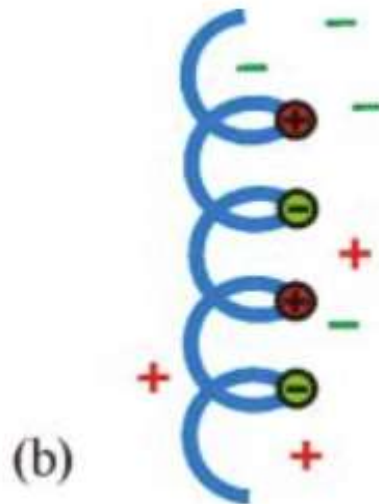
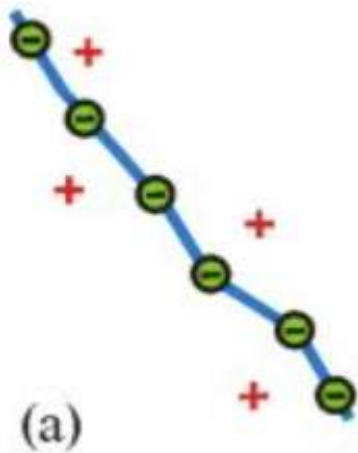




Roztoky polymerů



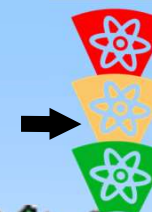
Celkově složitě, ale technicky i vědecky významné



Na viskozitu roztoku má vliv: koncentrace makromolekul, vlastnosti makromolekuly, vlastnosti rozpouštědla, teplota, velikost makromolekul, chemické složení makromolekul ...



Fázové stavy



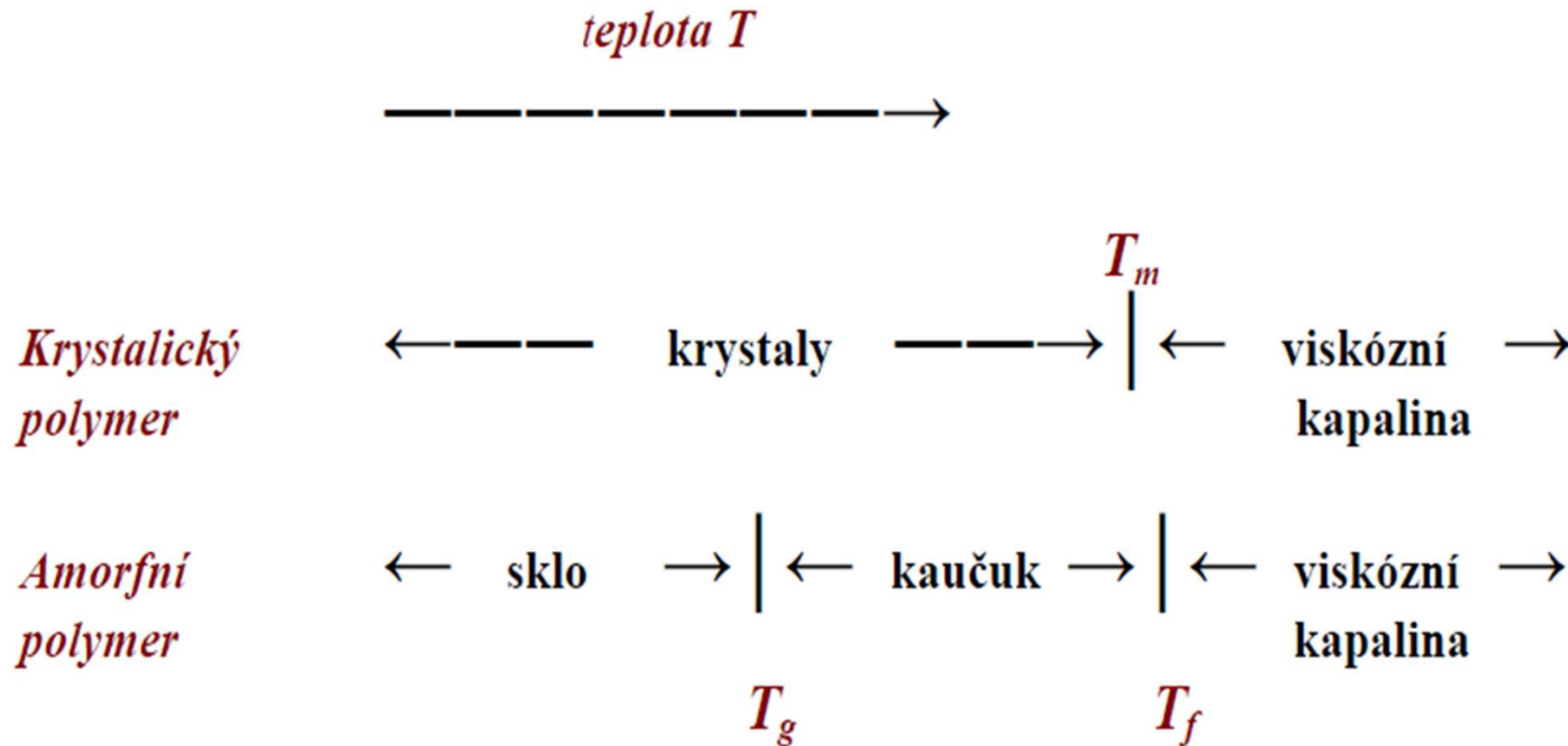
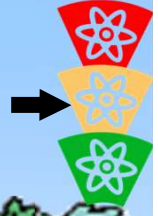
8. Fázové stavy polymerních materiálů

Vysoká molekulová hmotnost polymerů způsobuje, že jejich bod varu je ve všech případech vyšší, než je teplota jejich rozkladu (degradace). Z tohoto důvodu u polymerů neexistuje plynný stav. Polymery se mohou nacházet pouze v kapalném nebo tuhém stavu. Podle uspořádání makromolekulárních řetězců v tuhém stavu rozlišujeme vysoce uspořádaný stav – **krystalický** a téměř neuspořádaný stav – **amorfní (sklovitý)**.

Na rozdíl od nízkomolekulárních látek je pro polymery charakteristický ještě přechodový stav mezi stavem sklovitým a kapalným, tzv. stav **kaučukovitý**. Polymer lze v tomto stavu malou silou deformovat až o stovky % „téměř“ vratně. Při deformaci dochází k orientaci polymerních segmentů ve směru působení síly díky rotaci segmentů kolem jednoduchých σ - vazeb. Proto po oddálení deformační síly se vrací polymerní řetězec do výchozího stavu, který je termodynamicky výhodnější. Polymer nelze definovat jako tuhou látku ani jako kapalinu, protože při deformaci dochází k nevratnému toku, který je charakteristický pro stav *plastický* (kapalný). Je patrné, že polymery mohou existovat ve čtyřech fázových stavech, a to krystalickém a 3 amorfních (sklovitém, kaučukovitém, plastickém). O tom, ve kterém z těchto stavů se polymer nachází, rozhoduje především jeho chemické složení, molekulová hmotnost, struktura a teplota.



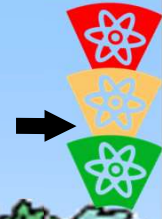
Fázové stavy



Obr. 20. Schematické rozdělení jednotlivých fází v krystalickém a amorfním polymeru v závislosti na rostoucí teplotě. T_g – teplota skelného přechodu, T_m – teplota tání krystalického podílu, T_f – teplota plastického toku



Přírodní polymery



Přírodní polymer



Syntetický polymer

**Syntéza za účelem
mechanické
ochrany a
stabilizace života**

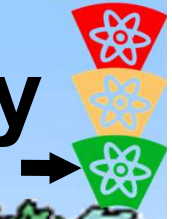
**Syntéza člověkem
za účelem
technických
aplikací**

**Z vodného prostředí,
řízenou syntézou s
enzymy, pestrá
cílená struktura**

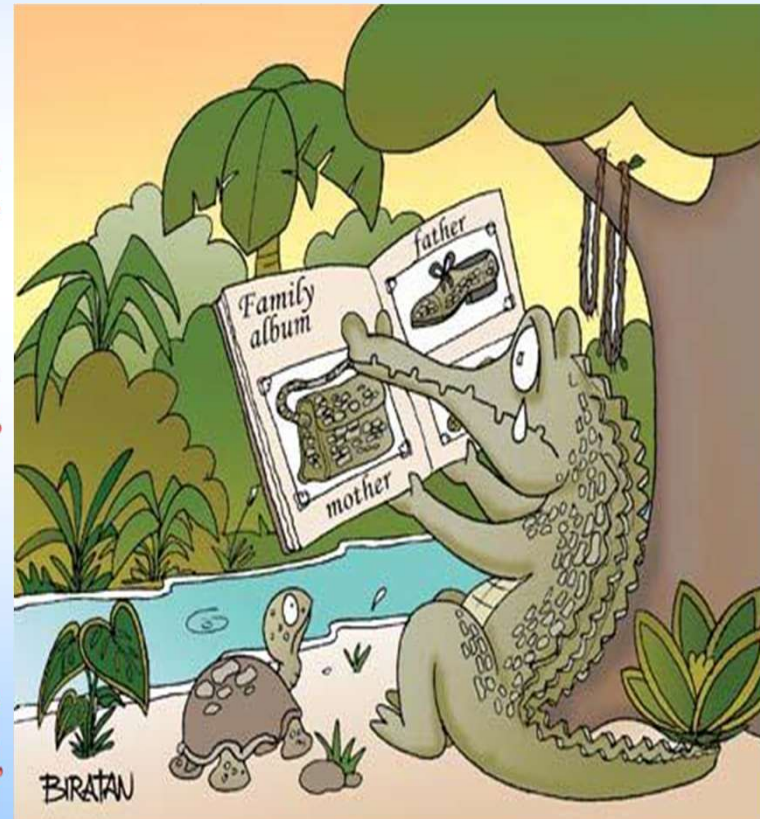
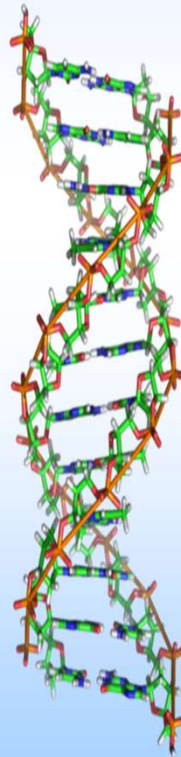
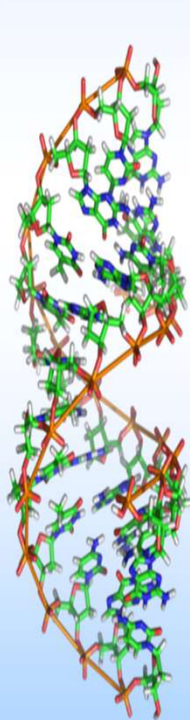
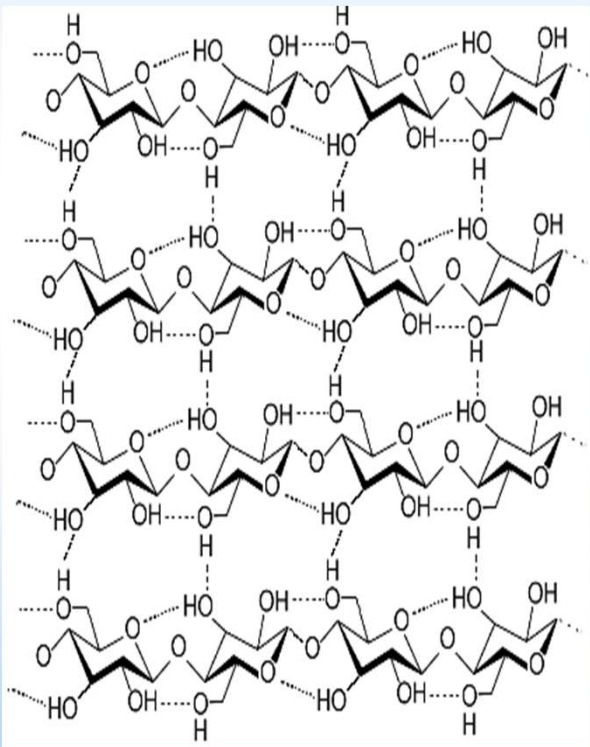
**Velkoprodukce
z taveniny, čistých
chemikálií, chemicky
definováno**



Biopolymer = přírodní polymery

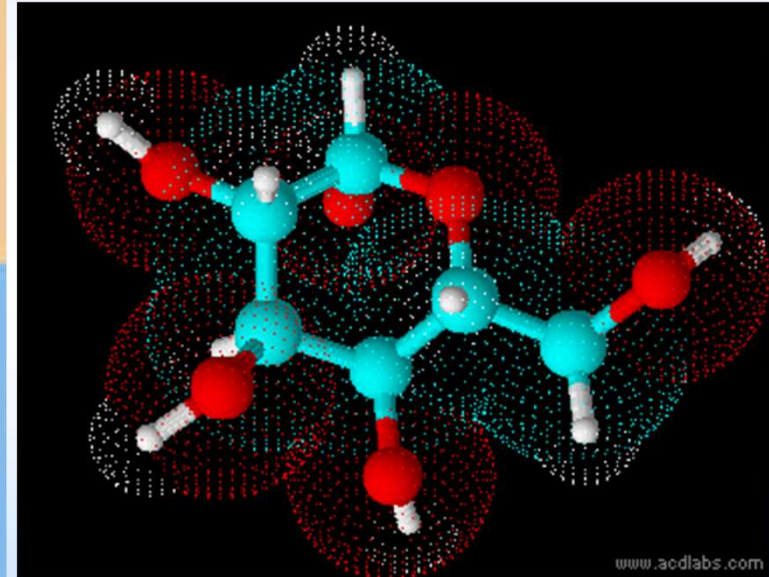
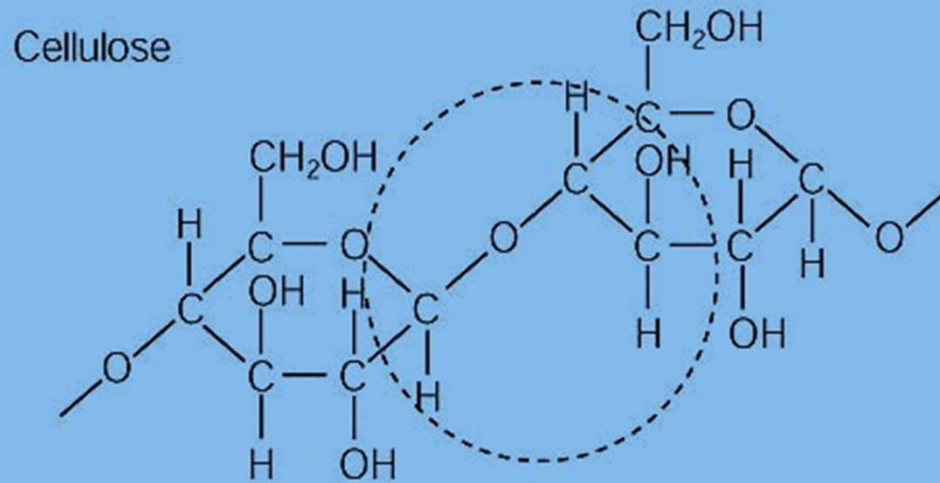
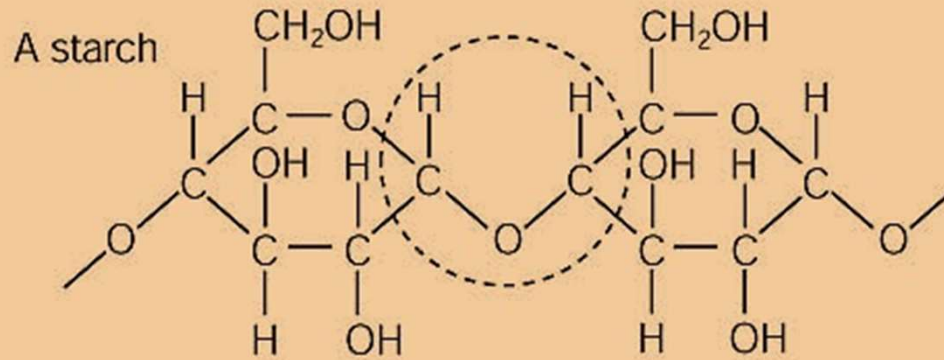
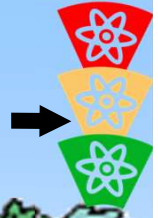


Biopolymer = přírodní látka polymerního typu, biomakromolekula, souhrnný název pro bílkoviny a polysacharidy



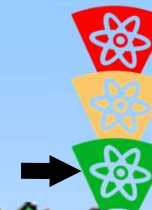


Biopolymery

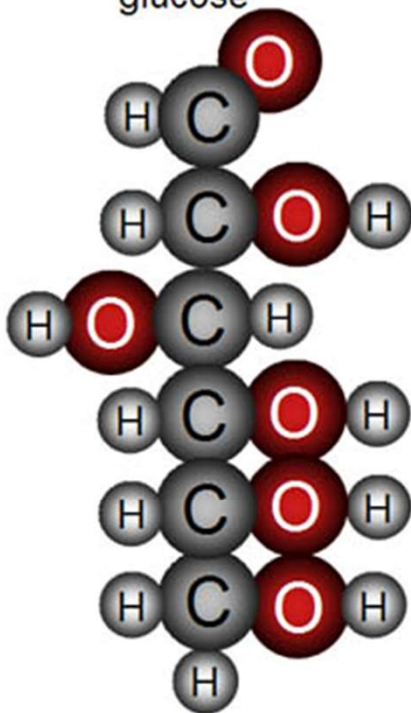




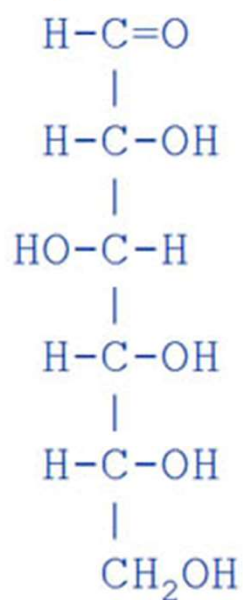
Chemie škrobu



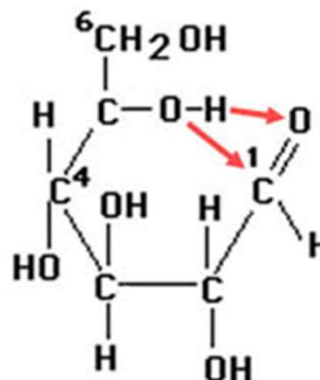
Glucose
space-filling model.
Straight chain
glucose



Glucose
Structural formula.
Straight chain
glucose

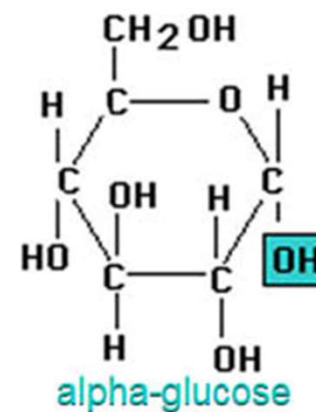


Glucose
glucose bending

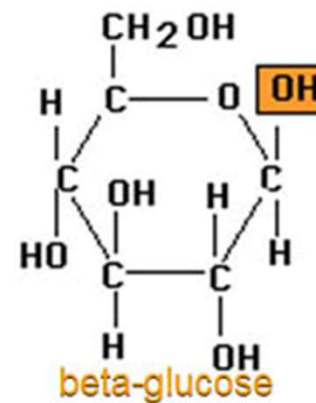


Glucose

Two ring shape
versions



alpha-glucose

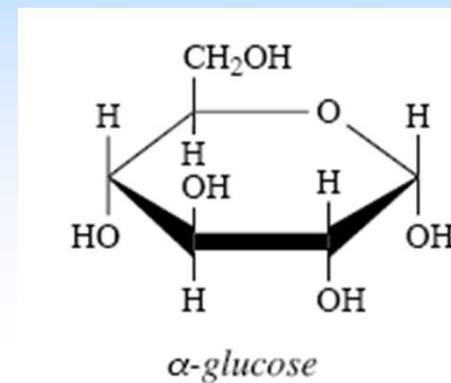
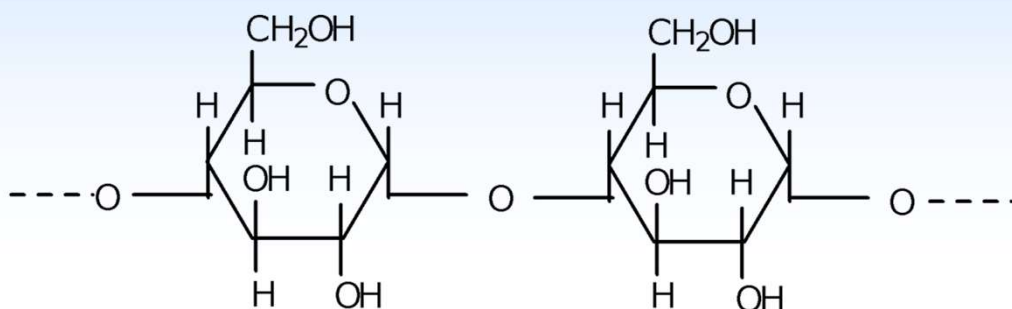
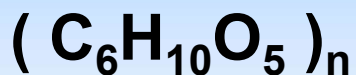
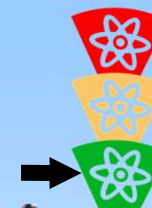


beta-glucose

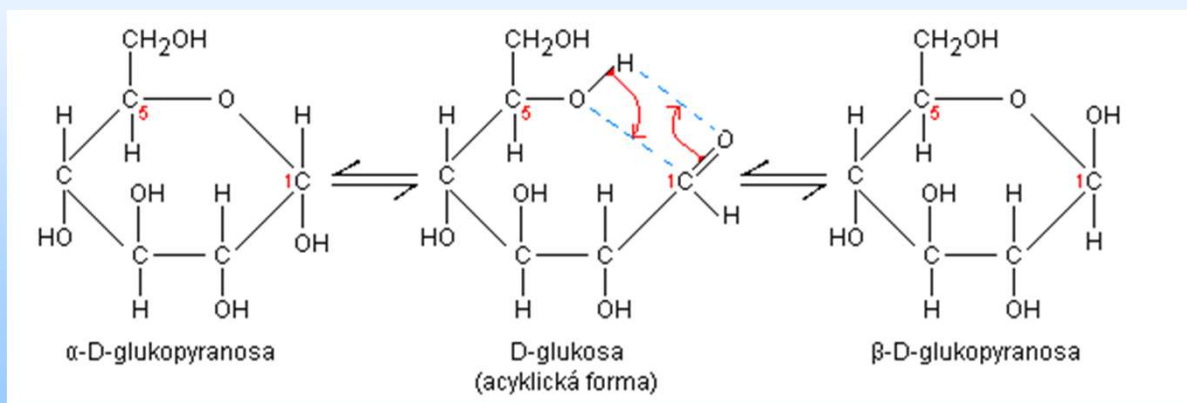


Škrob

přírodní polymer, polysacharid

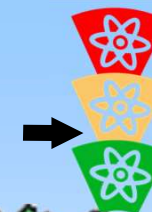


V molekule škrobu jsou α -D-glukopyranosové jednotky spojeny glykosidovými vazbami (1 \rightarrow 4).





Chemie škrobu



Použití škrobu v textilním průmyslu:

- šlichtování osnov
- zahušťovadlo pro textilní tisk
- úpravnické prostředky (omak, tuhost)

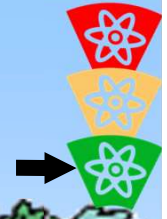
Škrob = zásobní látka rostlin (brambory, kukuřice...)

Škrob se skládá ze dvou strukturně odlišných látek:

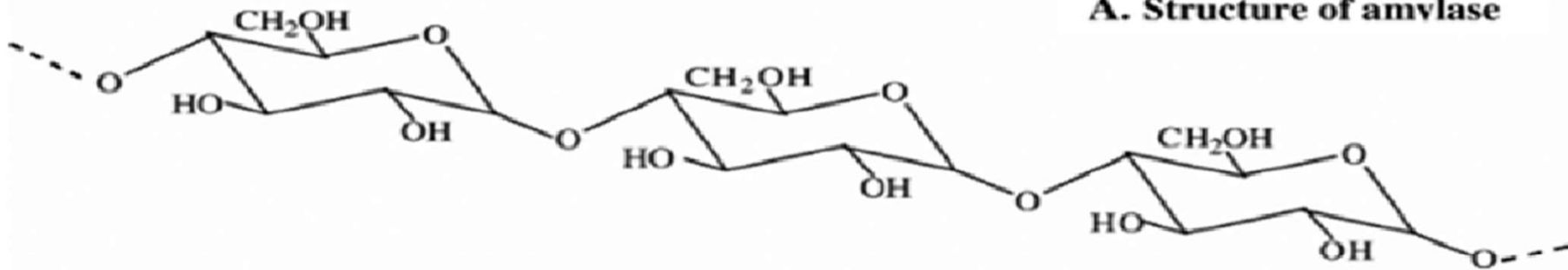
- amylosu (lineární řetězec)
- amylopektinu (rozvětvený řetězec)



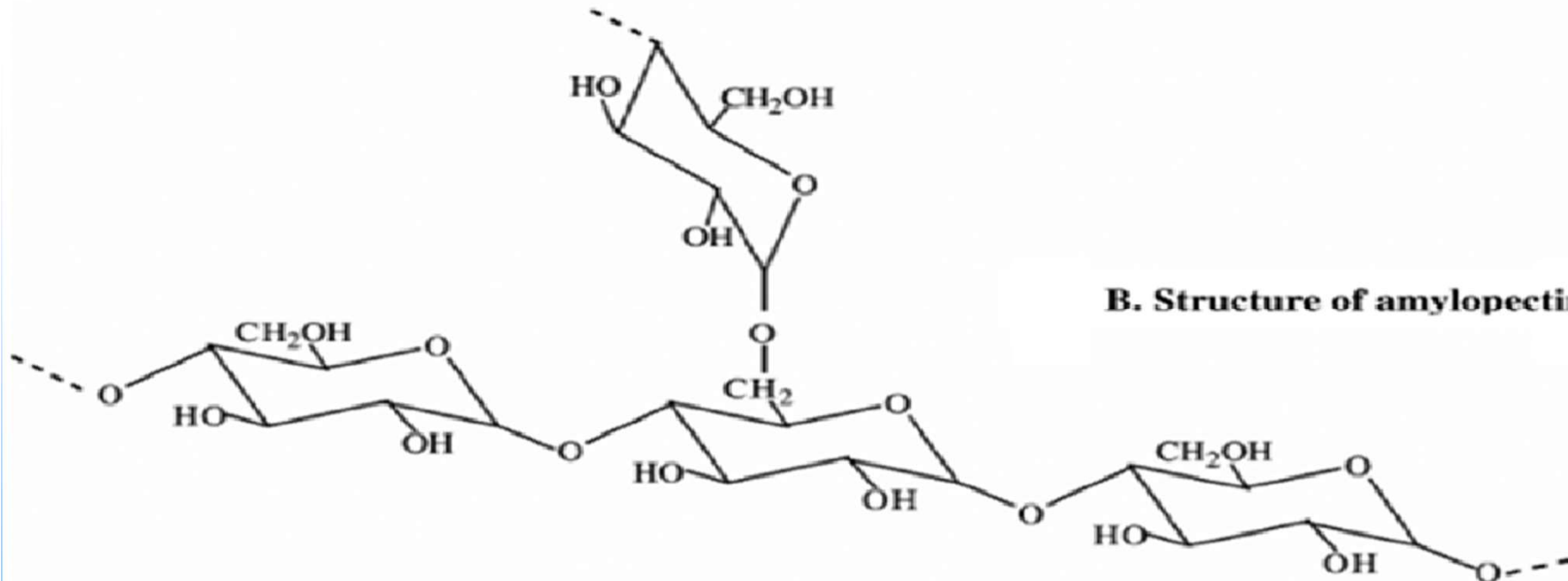
Šlichtování



A. Structure of amylose

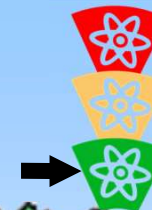


B. Structure of amylopectin





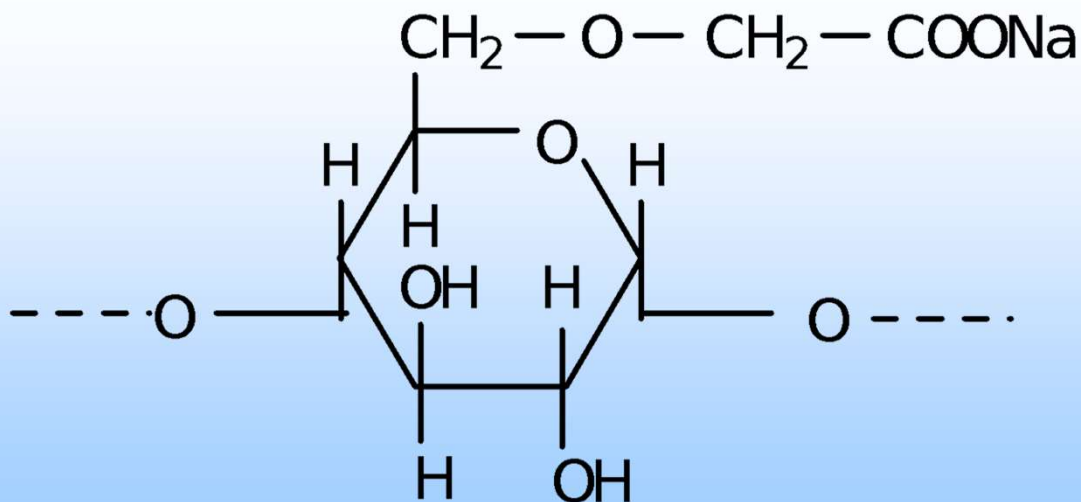
Chemie škrobu



Substituce

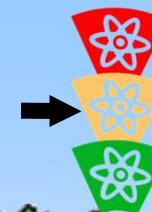


karboxymethylether škrobu





Chemie škrobu



Hydrolýza škrobu

(např. HCl za zvýšené teploty)



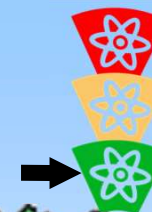
Enzymová hydrolýza škrobu

Škrob je ve vodě nerozpustný.

Bakteriální amylasy štěpí škrob na nízkomolekulární složky, které jsou vypratelné.



Šlichtování



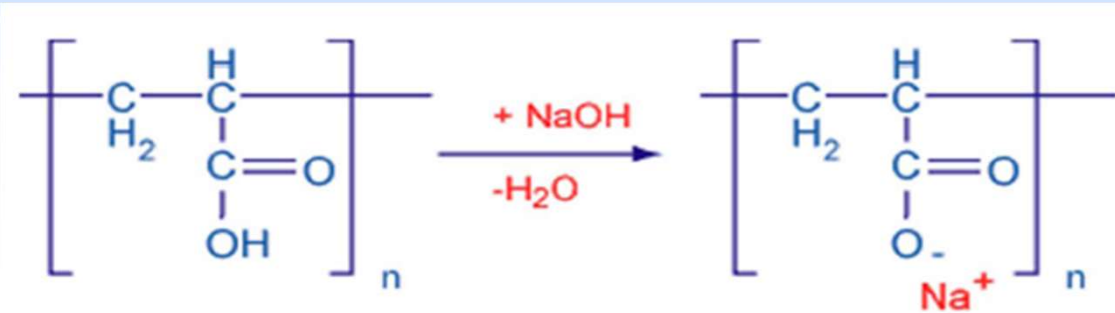
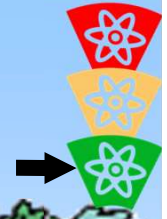
Vypratelné šlichty (syntetické) se odstraňují v podstatě pouze intenzívním praním za horka (ideálně za varu)

na účinných pracích strojích. Šlichty na bázi KMC a PVA se vypírají po tzv. předbobtnání (tj. napouštění a odležení).

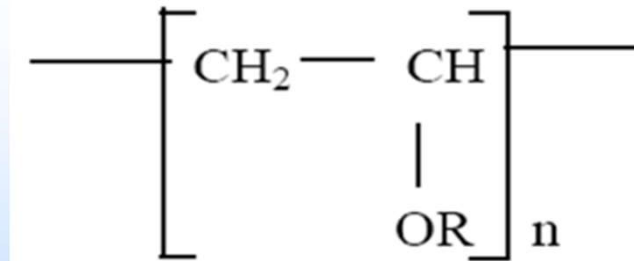
Nevypratelné šlichty obsahující škrob. Je nutné je chemicky (tj. oxidačně pomocí katalyzátorů) nebo enzymaticky odbourat na látky rozpustné ve vodě a tedy vypratelné.



Šlichtování



Polyakryláty

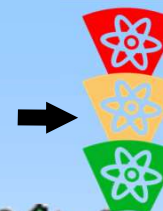


Polyvinylalkohol (R=H) či polyvinylacetát (R=COCH₃)

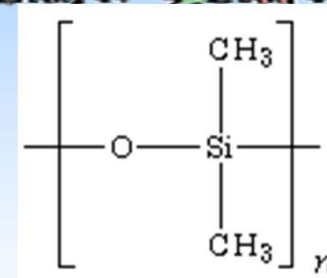
Vypratelné = recyklovatelné (membránová ultrafiltrace)



Silikony (R₂SiO)_n



obsahují siloxanové vazby - O - Si -



anorganicko-organické polymery

Dlouhodobá tepelná odolnost silikonových pryží se pohybuje v intervalu od -60 do + 180 °C (speciální typy -100 až +260 °C, krátkodobě až +320 °C).

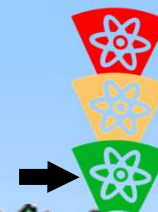
inertní vůči živým organismům. Z dalších vlastností je dobré zmínit relativní nehořlavost, dobré elektroizolační vlastnosti, dlouhodobou odolnost vůči UV záření a povětrnostním podmínkám, vodoodpudivost (hydrofobnost) a paropropustnost

Výroba: Připravují se hydrolýzou alkyl- nebo aryl-chlorsilanů

Ty se připravují přímou syntézou alkyl-nebo aryl chloridů a elementárního °C (katalýza Cu, 400°C)



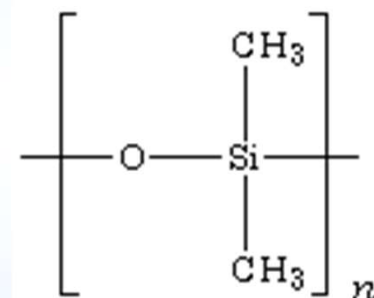
Silikony (R₂SiO)_n



Příprava monomeru



Hydrolytická polykondenzace

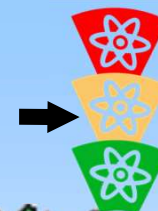


Silikony vynikají mimořádnými vlastnostmi. Dobře snášejí vysoké teploty, jsou chemicky málo reaktivní, jsou hydrofobní.

- Použití silikonů:
- jako maziva pro strojní součásti namáhané teplem
 - změkčovadla
 - jako prostředky k hydrofobaci (odpuzování vody)



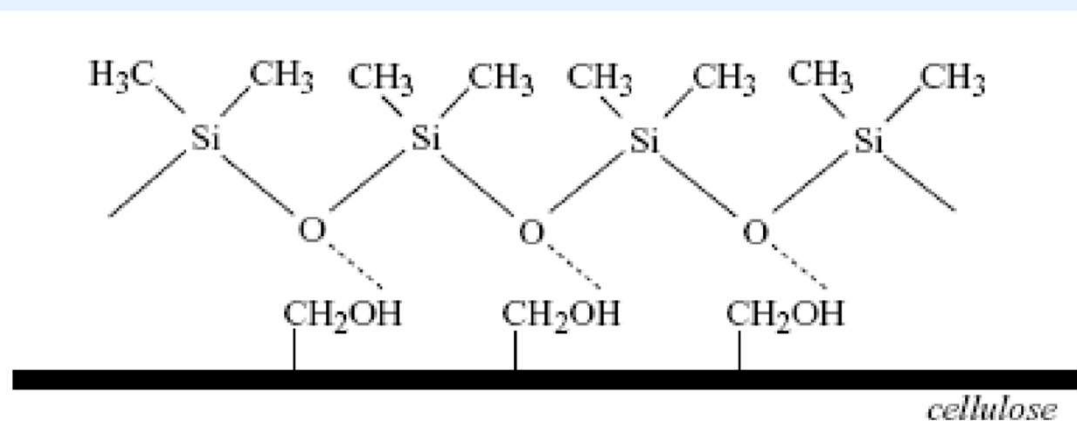
Silikony (R₂SiO)_n



Silikony - Dobře snášejí vysoké teploty, jsou chemicky málo reaktivní, jsou hydrofobní.

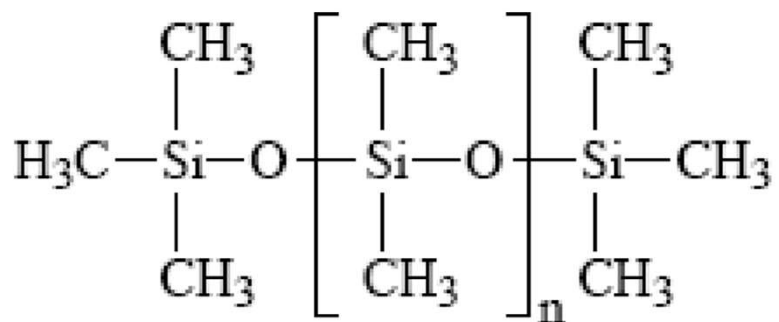
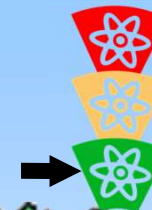
Použití silikonů: - jako maziva pro strojní součásti namáhané teplem

- změkčovadla**
- jako prostředky k hydrofobaci (odpuzování vody)**

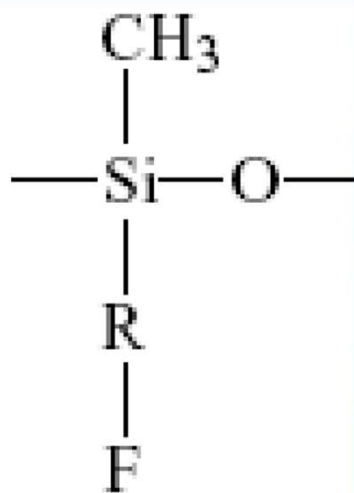




Silikony (R₂SiO)_n



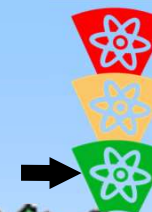
dimethylpolysiloxan -
hydrofobní úpravy,
úpravy omaku



Sloučeniny s fluorem –
pro oleofobní úpravy



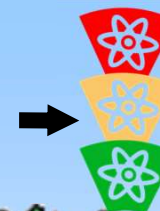
Užití polymerů v textilu



- Vlákna (cca 95%)
- Pojiva (netkané textilie, zátěry, pigmentový tisk...)
- Zahušťovadla (tisk...)
- Vrstvy (finální úpravy...)
- ...



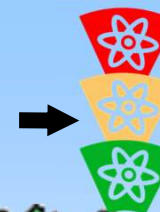
Degradace polymerů



- Polymery = ekologický problém
(obtížně rozložitelné, draze recyklovatelné ...)
- Rozklad jde přes mikroplasty (velikost plastů se postupně zmenšuje – až do nanorozměrů)
– dochází k průniku do živých organismů,
bioakumulace

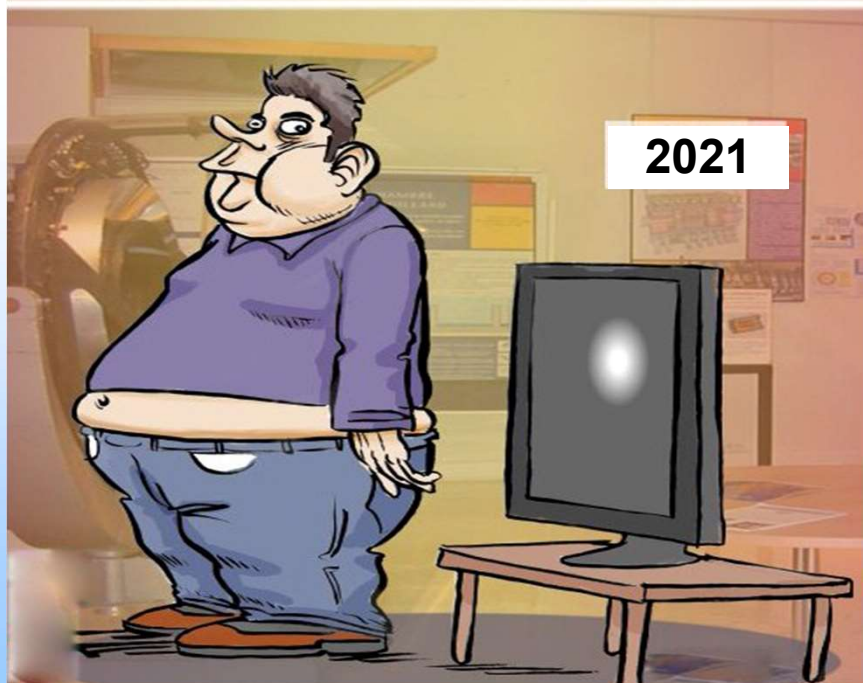
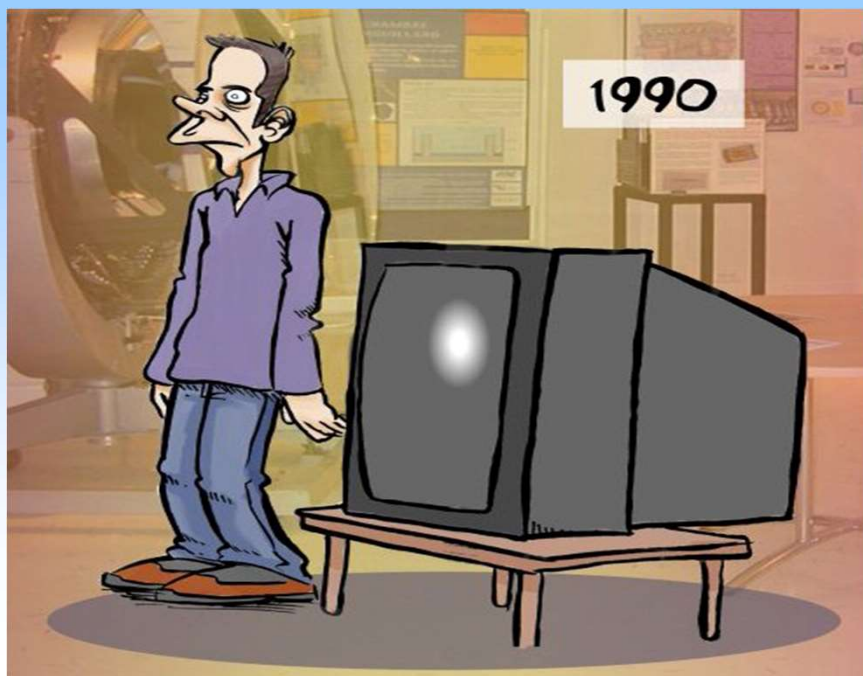


Kontaminace / aditiva



Průmyslové polymery nejsou chemicky čisté látky – obsahují:

- nečistoty (zbytky výchozích látek, katalyzátory...)
- cíleně dodané chemikálie (pigmenty, barviva, UV stabilizátory, látky snižující hořlavost, plastifikátory...)
- Problémy s recyklací, toxikologie, obtížná predikce vlastností



**Pokrok
nelze
zastavit
!**

Děkuji za pozornost