

Polymery:

minimum, které bychom
si měli pamatovat

ČVUT v Praze, fakulta strojní,
ústav mechaniky, biomechaniky a mechatroniky
Obor: Biomechanika a lékařské přístroje

Lukáš Horný
Lukas.horny@fs.cvut.cz

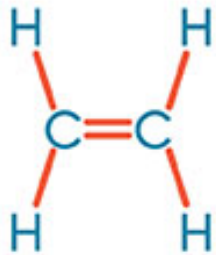
Řetězce a řetězení

makromolekuly

Co je to polymer

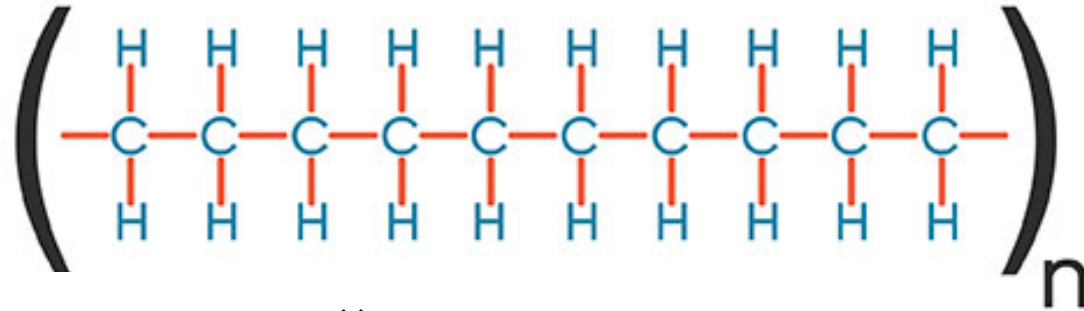
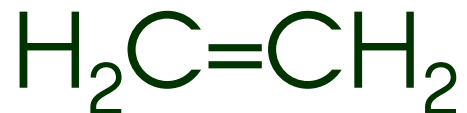
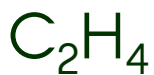
(makromolekulární)

látko, která vznikne polymerací (sřetěžením)
stavebních molekul



Eten

(etylen)

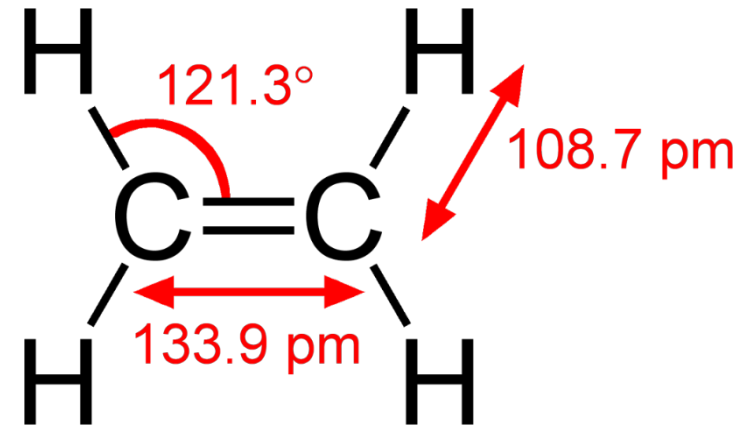
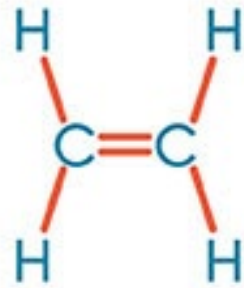
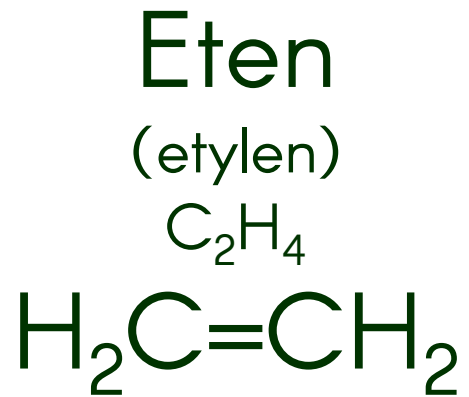


Řetězec
polyetylenu



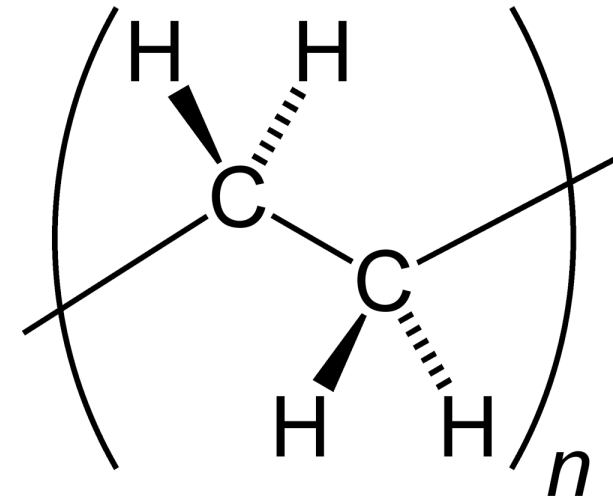
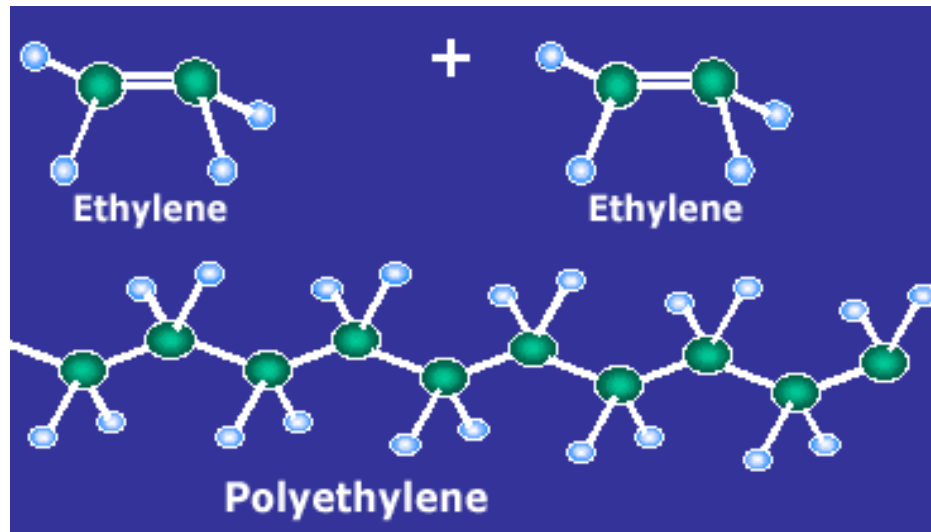
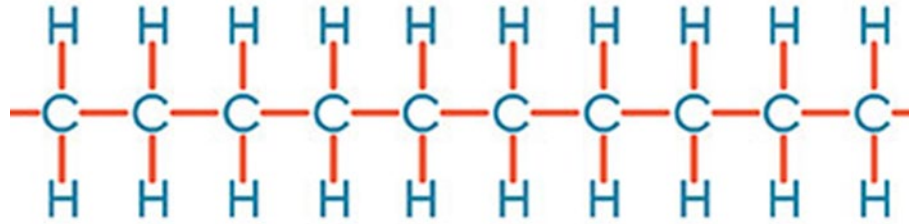
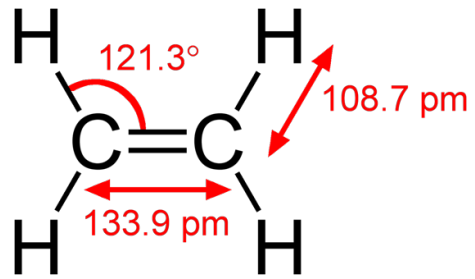
Co je to (mono)mer

Polymer vznikne sřetěžením stavebních molekul
= merů



Co je to polymer

Natočením vznikne řetězec s energeticky výhodnějším uspořádáním



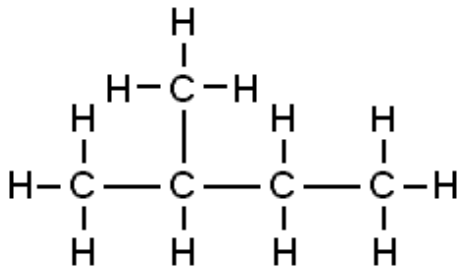
Co je to polymer

Uspořádání molekul: **Izomerie**

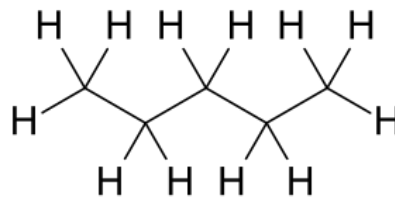


Konstituční
(stavební)

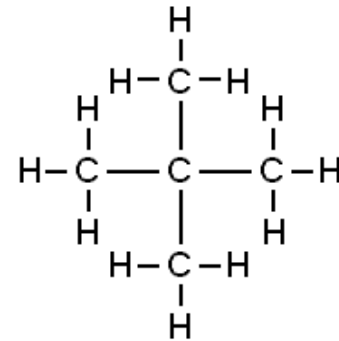
Izomery: sloučeniny se stejným sumárním vzorcem nemusí mít stejné uspořádání atomů v molekule



Izopentan = C_5H_{12}



Pentan = C_5H_{12}



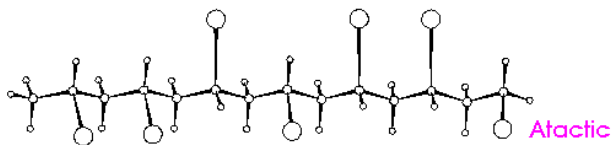
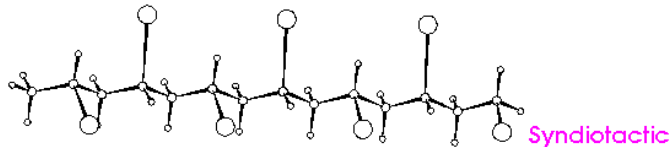
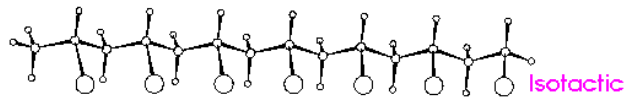
Neopentan = C_5H_{12}

Co je to polymer

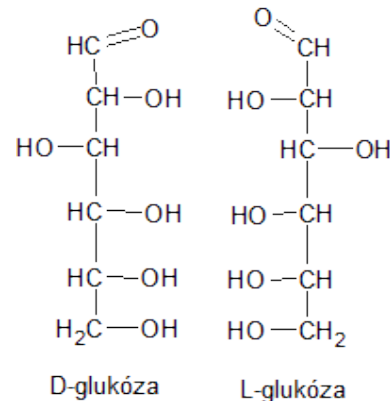
Uspořádání molekul: Izomerie

↓
Prostorová
(stereoizomery)

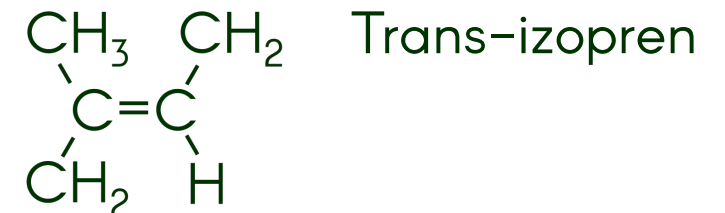
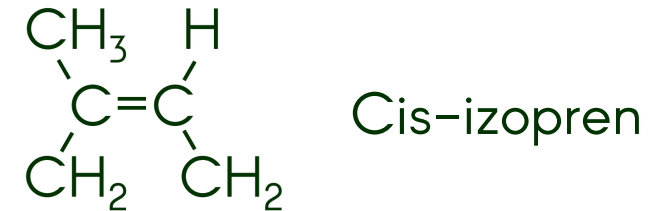
Regularita
řetězce



↓
Zrcadlová
(enantiomery)

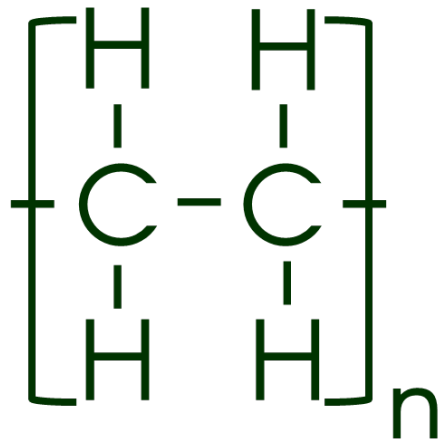


→ Geometrická
(diastereoizomery)

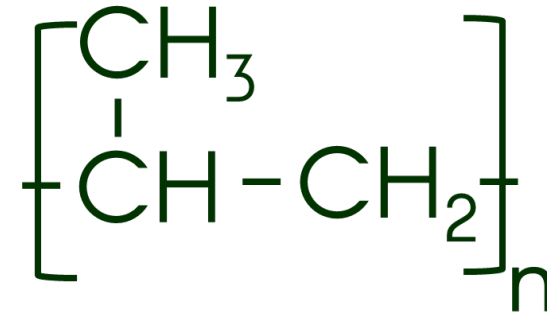
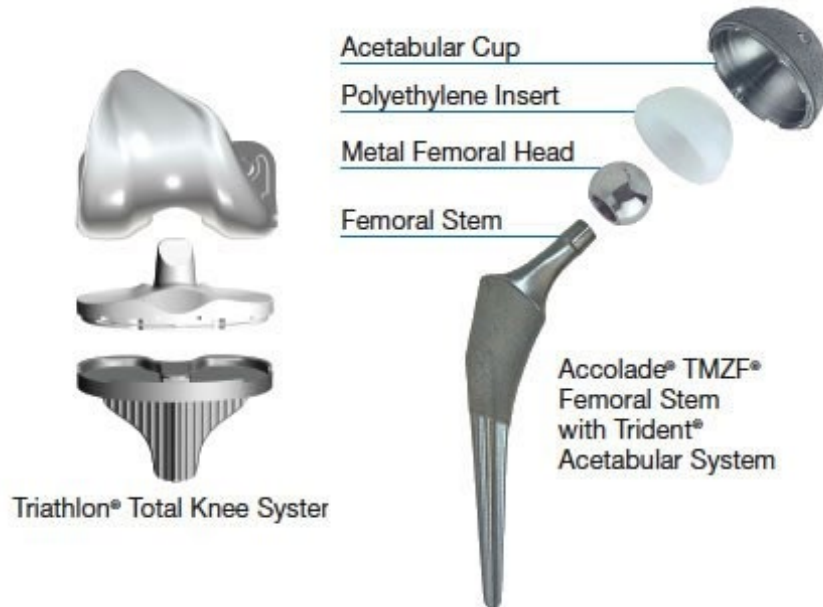


Co je to polymer

Když je mer jen jeden = homopolymer



PE



PP



Co je to polymer

Když je merů víc = kopolymer

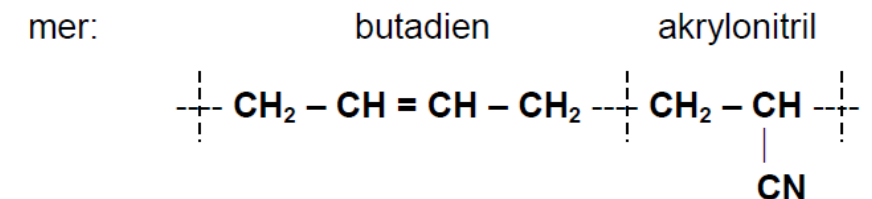
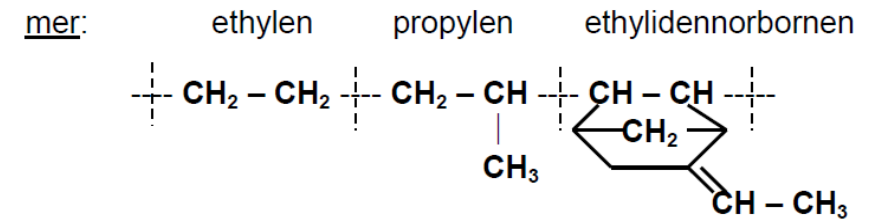
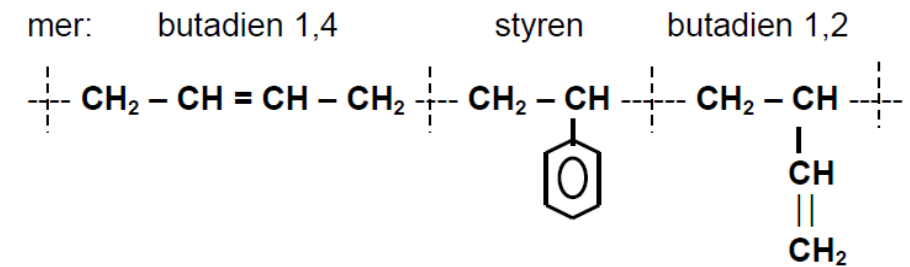
- SBR
(styren-butadienový kaučuk)



- EPM α EPDM
(etylen-propylen
+ etylidennorbornen)



- **NBR**
(akrylonitril-butadienový kaučuk)

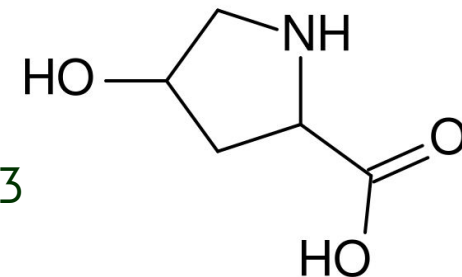
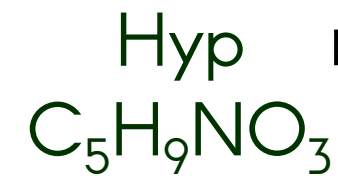
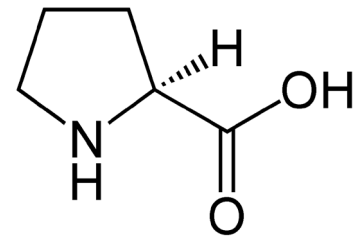
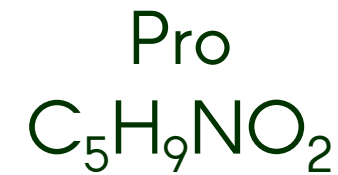
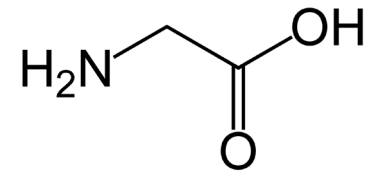
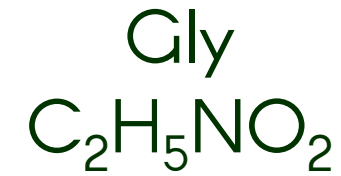
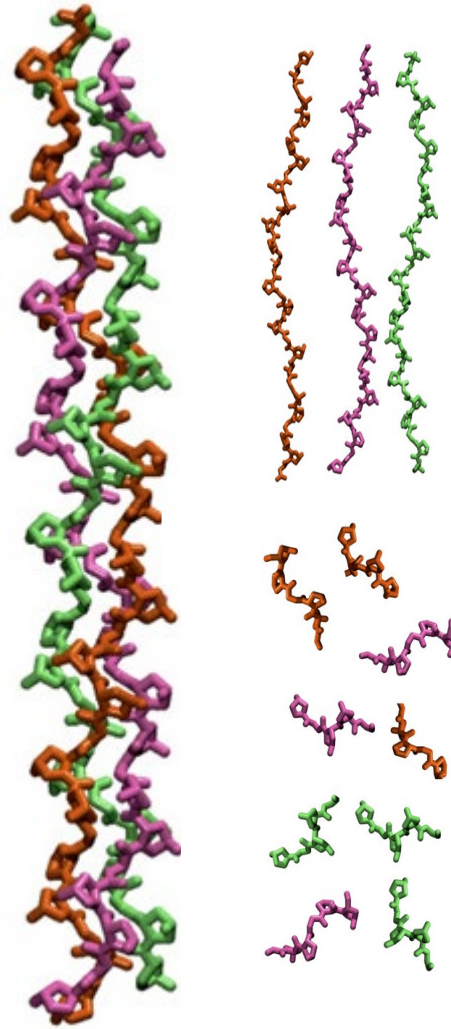


Co je to polymer

Mer

(1) nemusí
být jen jeden

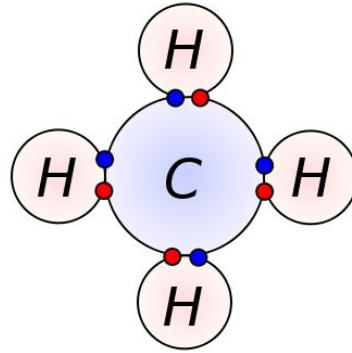
(2) nemusí se
opakovat
pravidelně



Co je to polymer

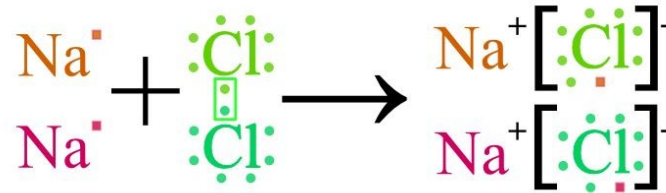
Atomy v látce interagují vazbami

(1) Kovalentní



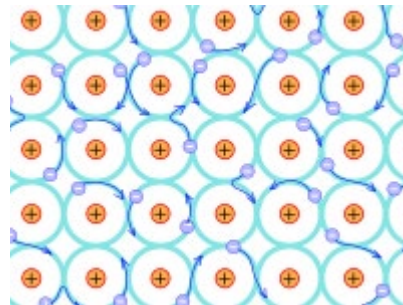
„ko-valentní“ = sdílení
valenčních párů více atomy

(2) Iontová



„elektrovalence“ = darování
valenčních elektronů za
vzniku iontů

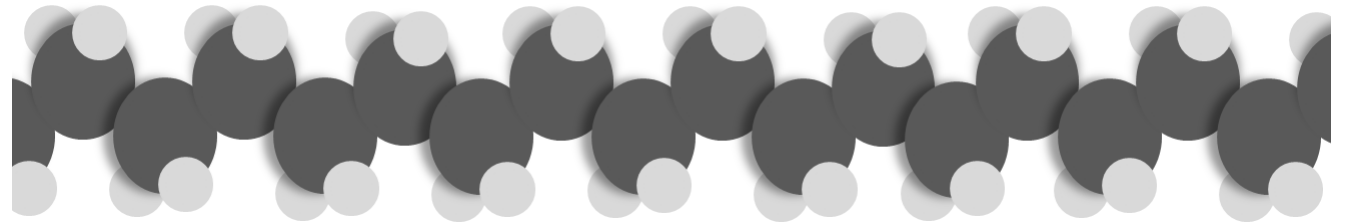
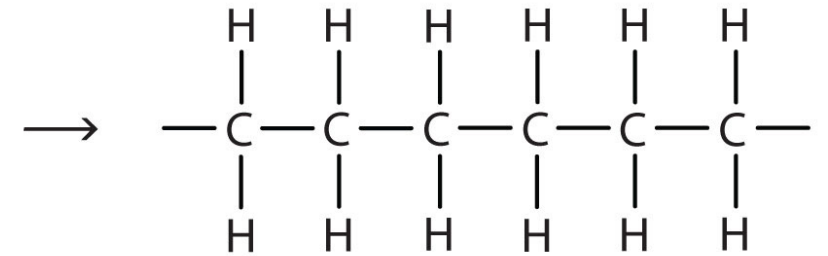
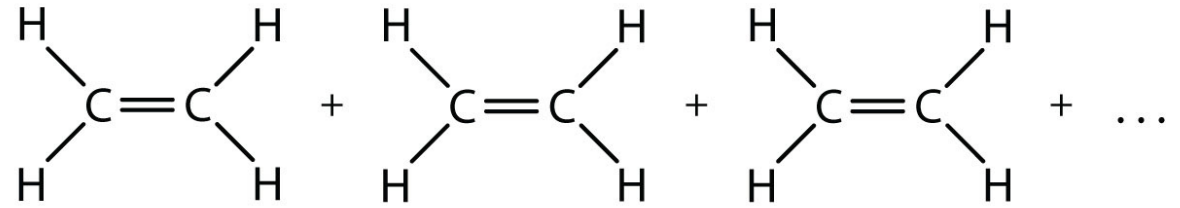
(*) Kovová



hromadné sdílení valenčních
elektronů formou „plynu“

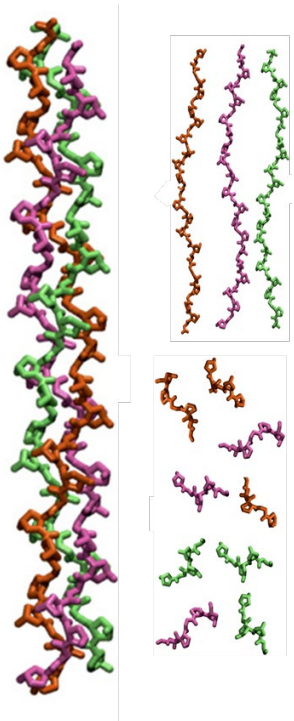
Co je to polymer

Primární vazby tvořící
řetězec polymeru
představují kovalentní
interakci



Co je to polymer

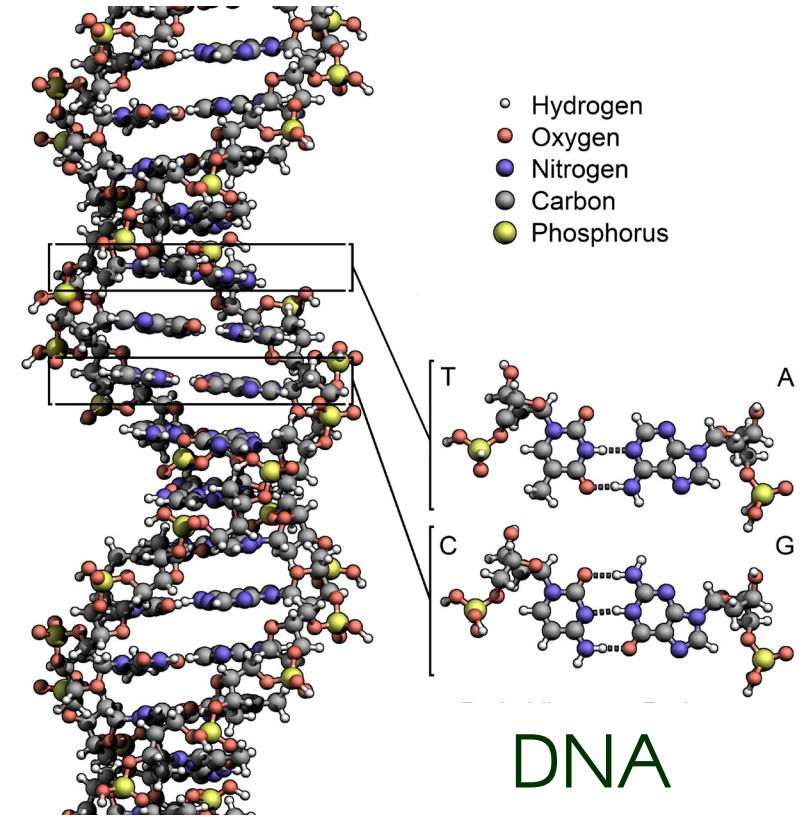
Sekundární vazby intermolekulární



příčné
postranní
koncové

Slabé interakce

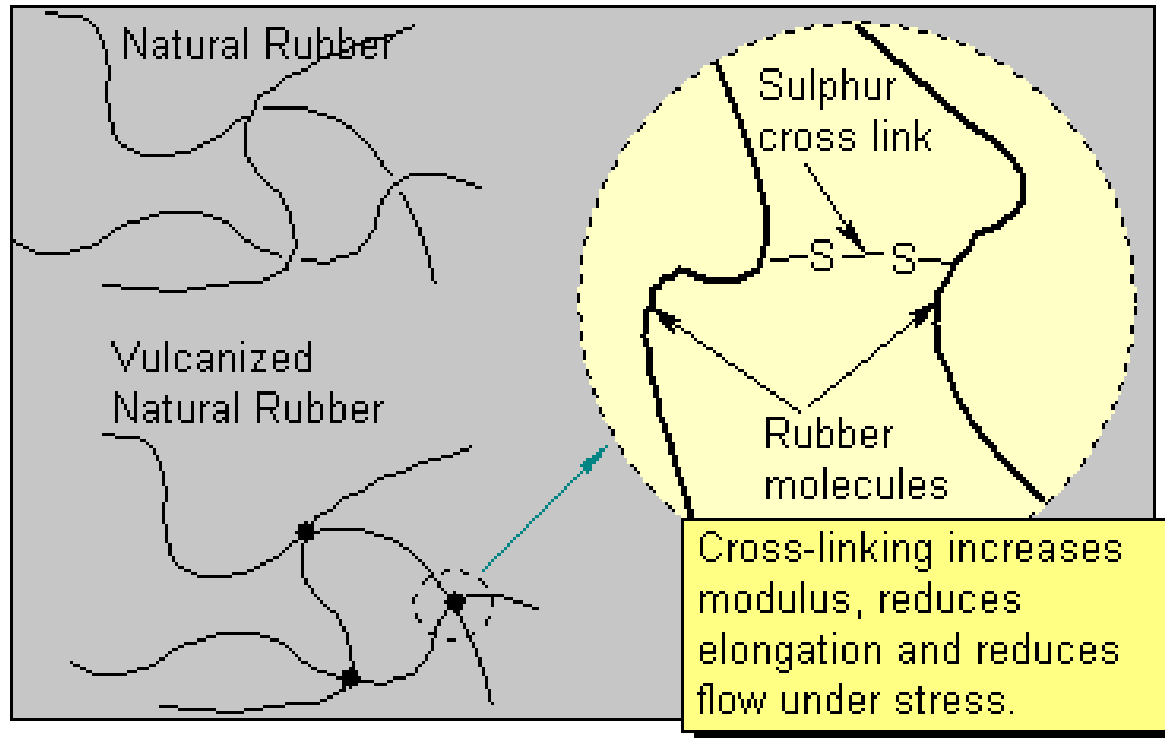
Van der Waals
vodíkový můstek



vodíkové můstky
adenin–thymin
cytosin–guanin

Co je to cross-linking

Sekundární vazby = cross-linking
meziřetězcové vazby

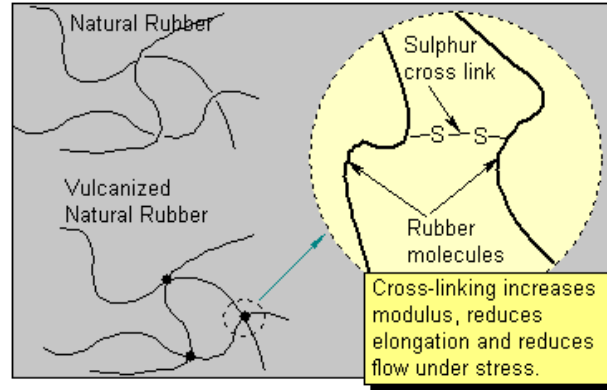


Hustota cross-linků
má významný vliv
na fyzikální
vlastnosti polymeru

Vulkanizace kaučuku = pryž

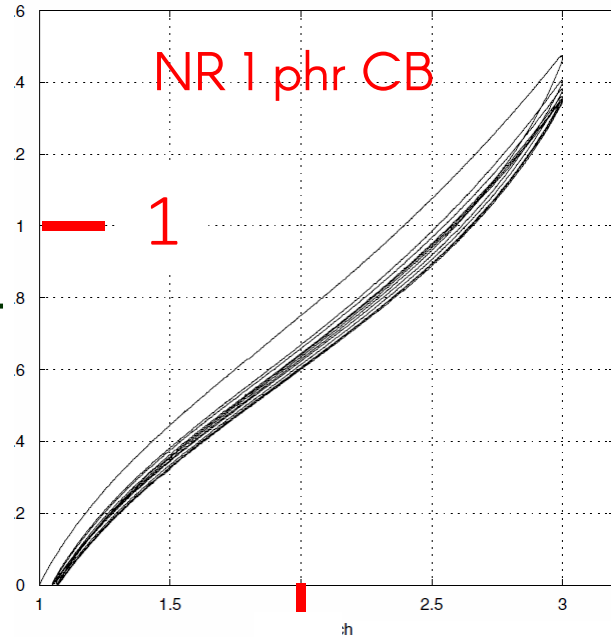
Co je to cross-linking

Sekundární vazby

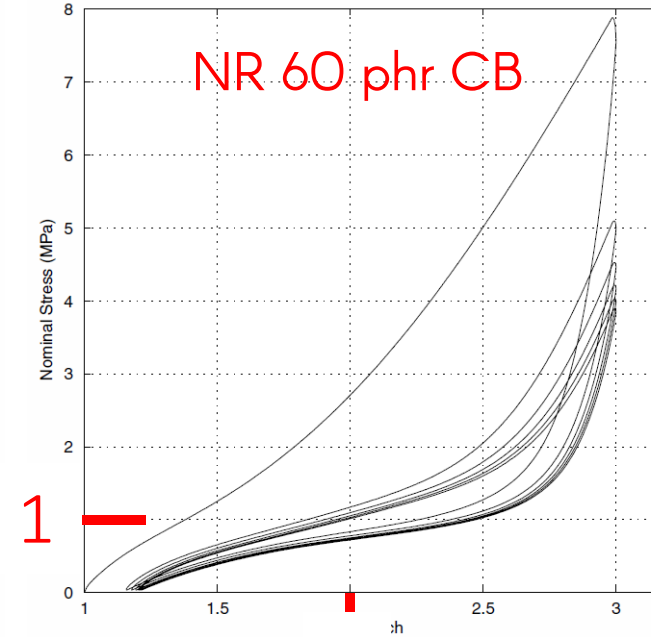
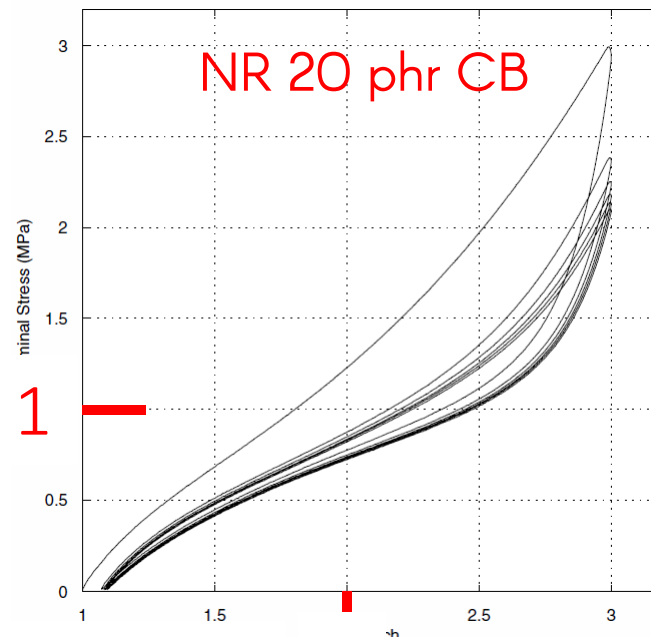


- Nárůst tuhosti
- Nárůst hystereze
- Nárůst zbytkové deformace
- Prohloubení poklesu napětí na hranici historie deformace
- Celkově = zvýraznění viskoelasticity

Smluvní napětí [MPa]



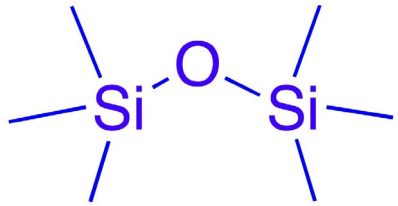
Streč λ [-]



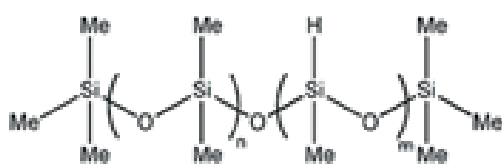
Co je to cross-linking

Sekundární vazby

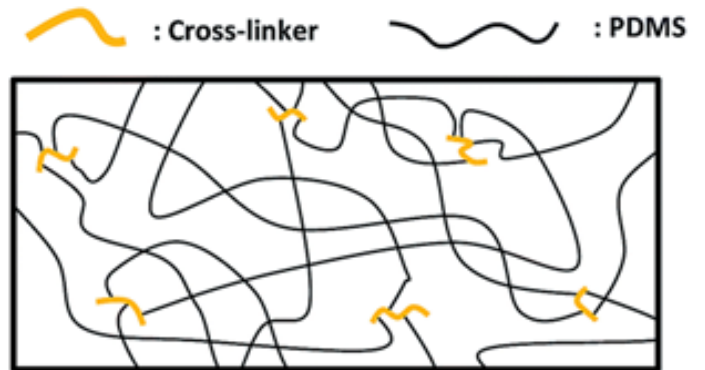
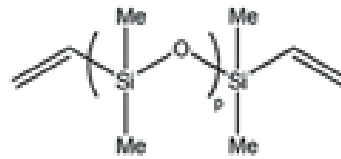
Polydimetylsiloxan (PDMS)



Siloxan
(silikon)

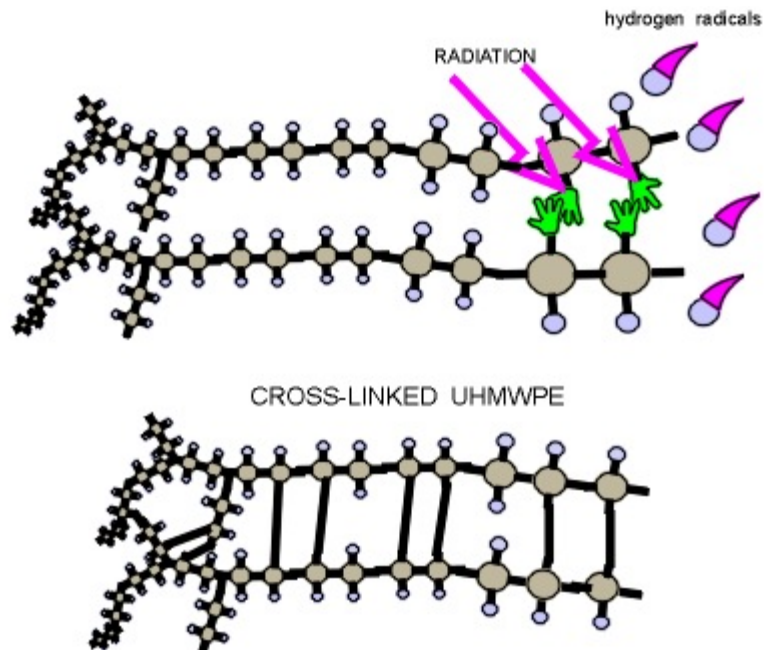


+

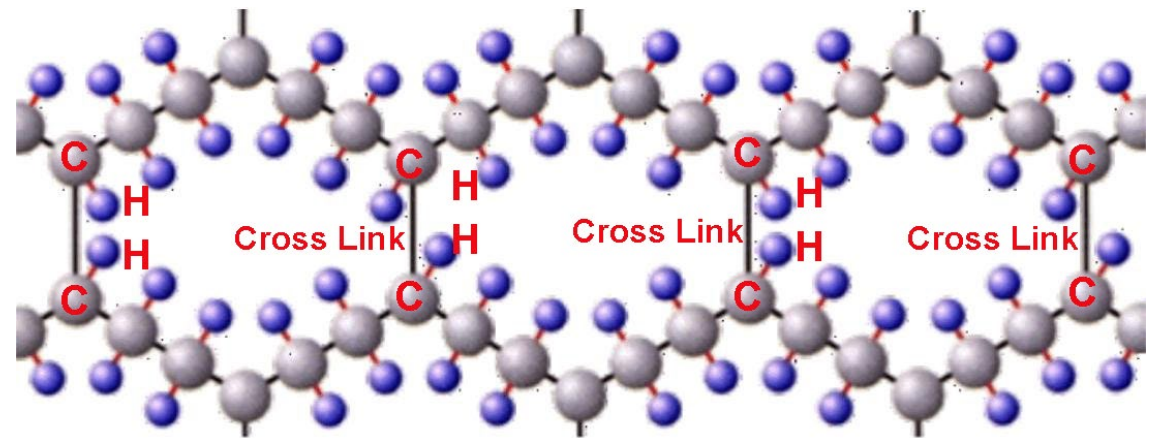


Co je to cross-linking

Cross-linking může
nastat i kovalentně

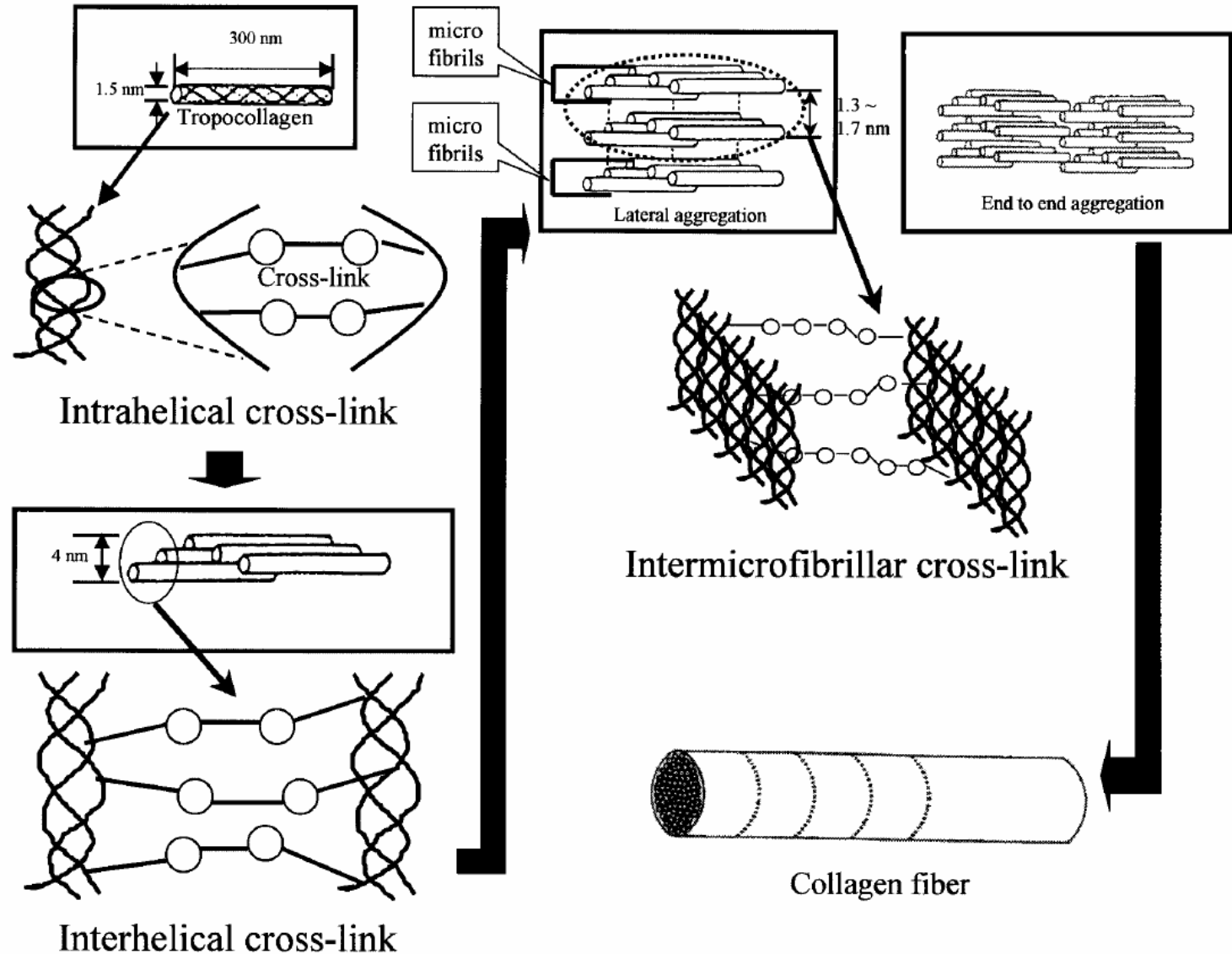


Radiačně síťovaný
polyetylen PEX



Co je to cross-linking

Úpravy kolagenu ve tkáňovém inženýrství



Co je to cross-linking

Úpravy kolagenu ve tkáňovém inženýrství

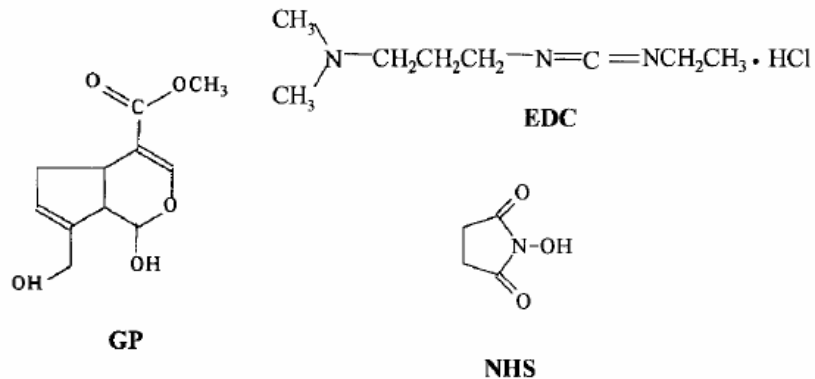
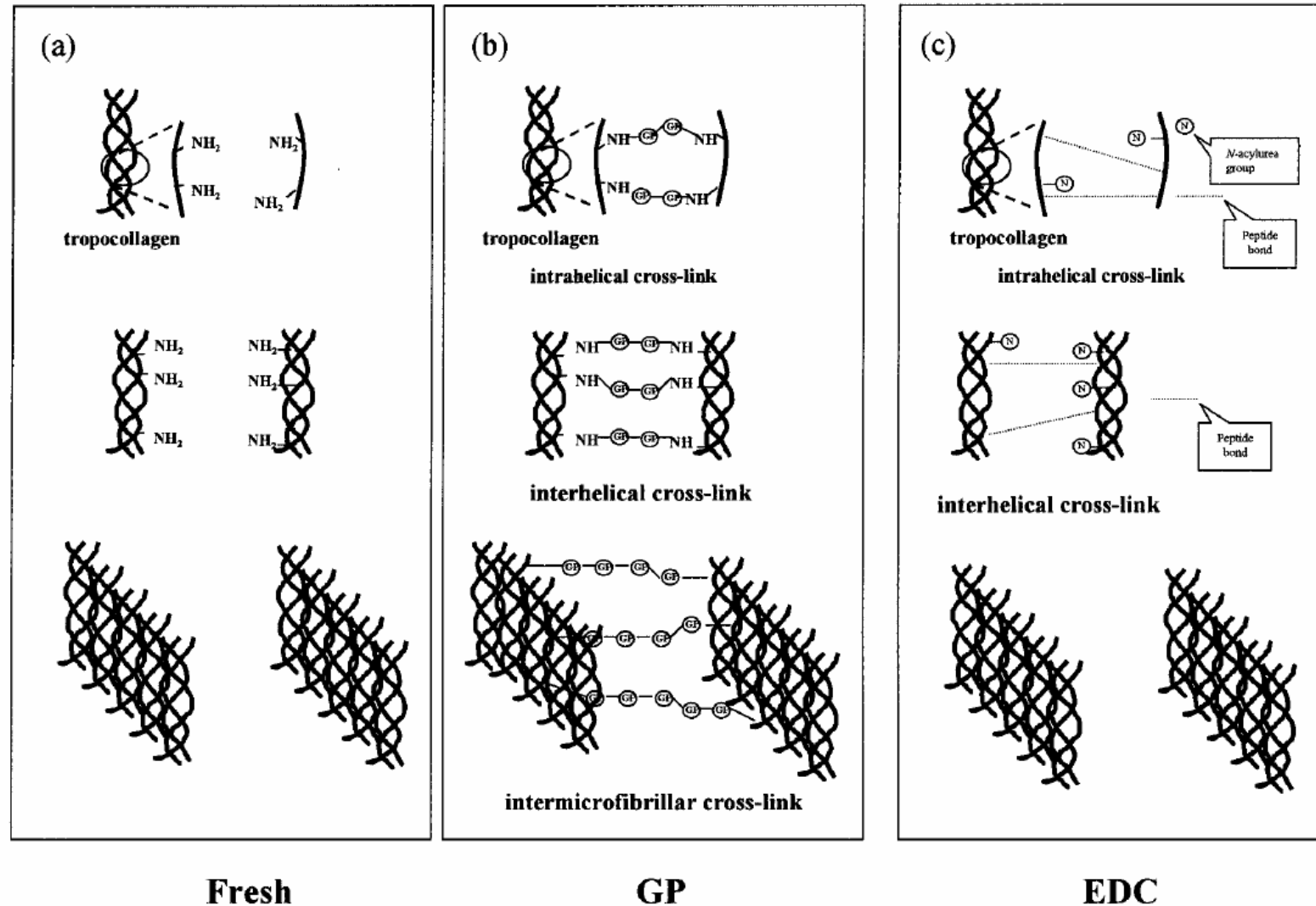


Figure 1. Chemical structures of genipin (GP), carbodiimide (1-ethyl-3-(3-dimethyl aminopropyl)-carbodiimide, EDC), and *N*-hydroxysuccinimide (NHS) used in the study.



Co je to polymer

Atomy interagují vazbami, které nesou energii...

Bond	Bond Length (Å)	Dissociation Energy (kJ/mole)
C — C	1.54	347
C = C	1.34	611
C — H	1.10	414
C — N	1.47	305

Bond Type	Interatomic Distance (nm)	Dissociation Energy (kcal/mole)
Primary covalent	0.1-0.2	50-200
Ionic	0.2-0.3	10-20
Hydrogen	0.2-0.3	3-7
Dipole	0.2-0.3	1.5-3
van der Waals	0.3-0.5	0.5-2

Molekulová hmotnost polymeru

- *Molární hmotnost* M_m → hmotnost 1 látkového množství (1 mol $\doteq 6 \cdot 10^{23}$ částic)
- $6 \cdot 10^{23}$ molekul C_2H_4 má hmotnost $\doteq 28$ g
- a tudíž M_m C_2H_4 je 28 g/mol
- M_m řetězce $[\text{C}_2\text{H}_4]_{1000}$ je 28 000 g/mol a hmotnost jedné molekuly $28000/(6 \cdot 10^{23}) = 4.7 \cdot 10^{-20}$ g/molekula
- Místo o hmotnosti 1 molekuly mluvíme o *relativní molekulové hmotnosti*
1 g/mol = Da (Dalton) látky

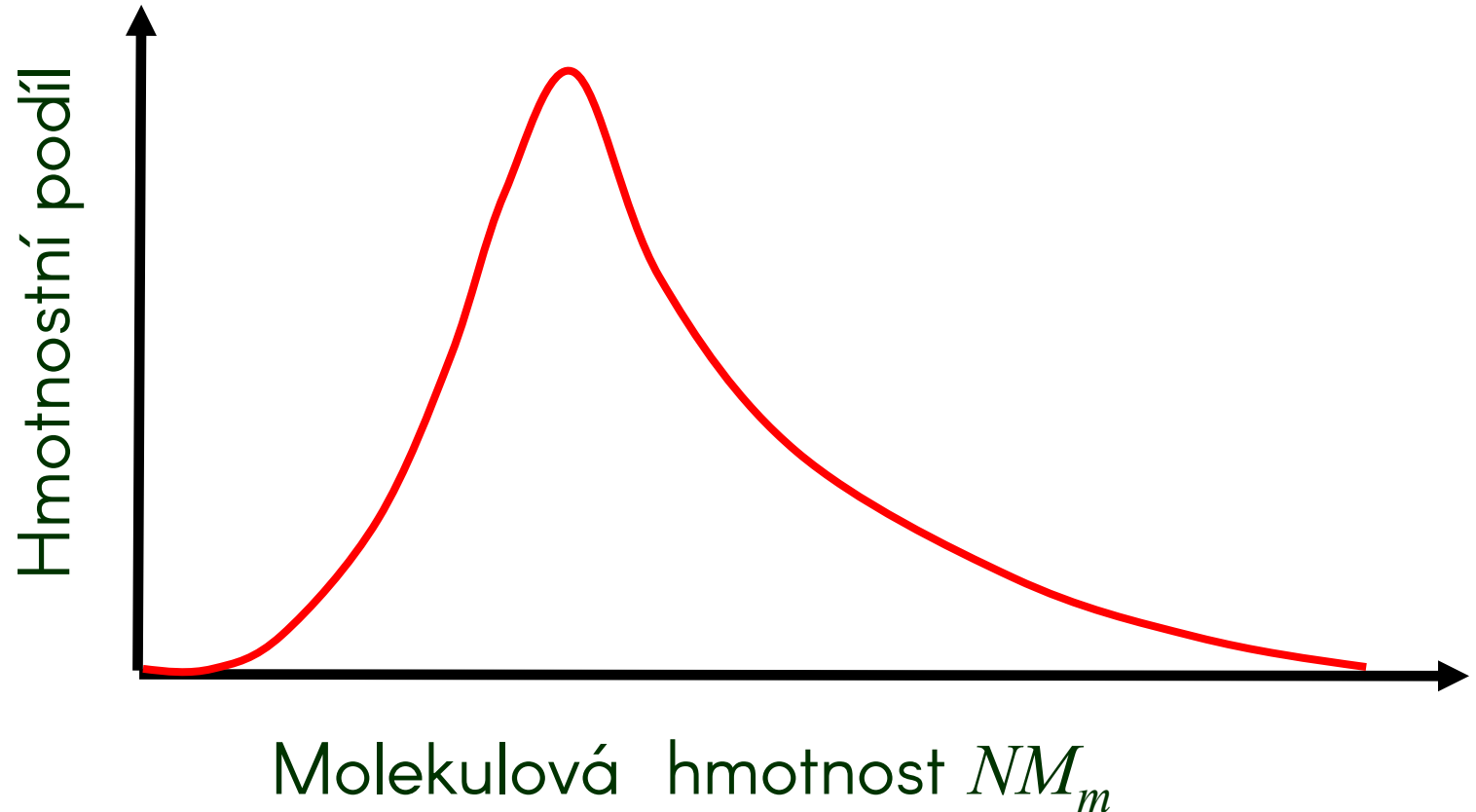
Rozdělení molární hmotnosti polymeru

K různých řetězců o N různých délkách

(stupních polymerace)

Nejčastěji

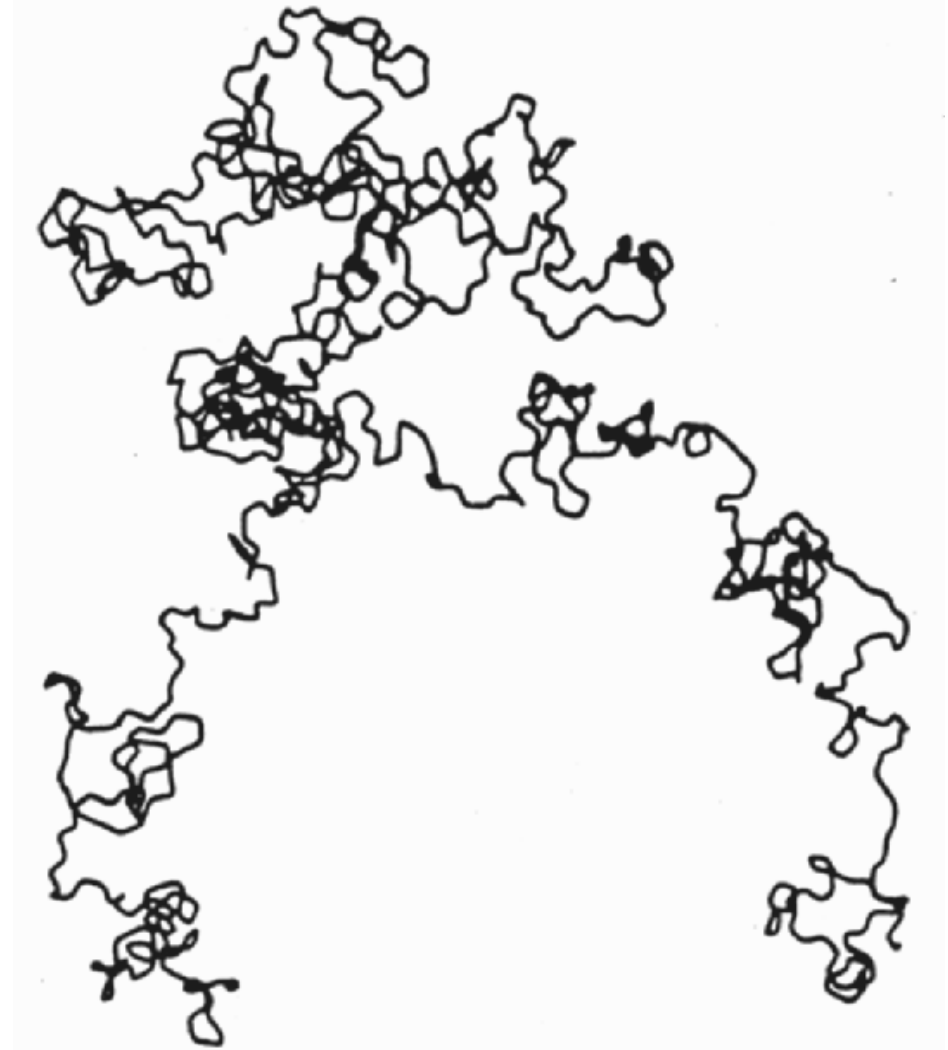
$$N = X \cdot 10^3 \dots X \cdot 10^5$$



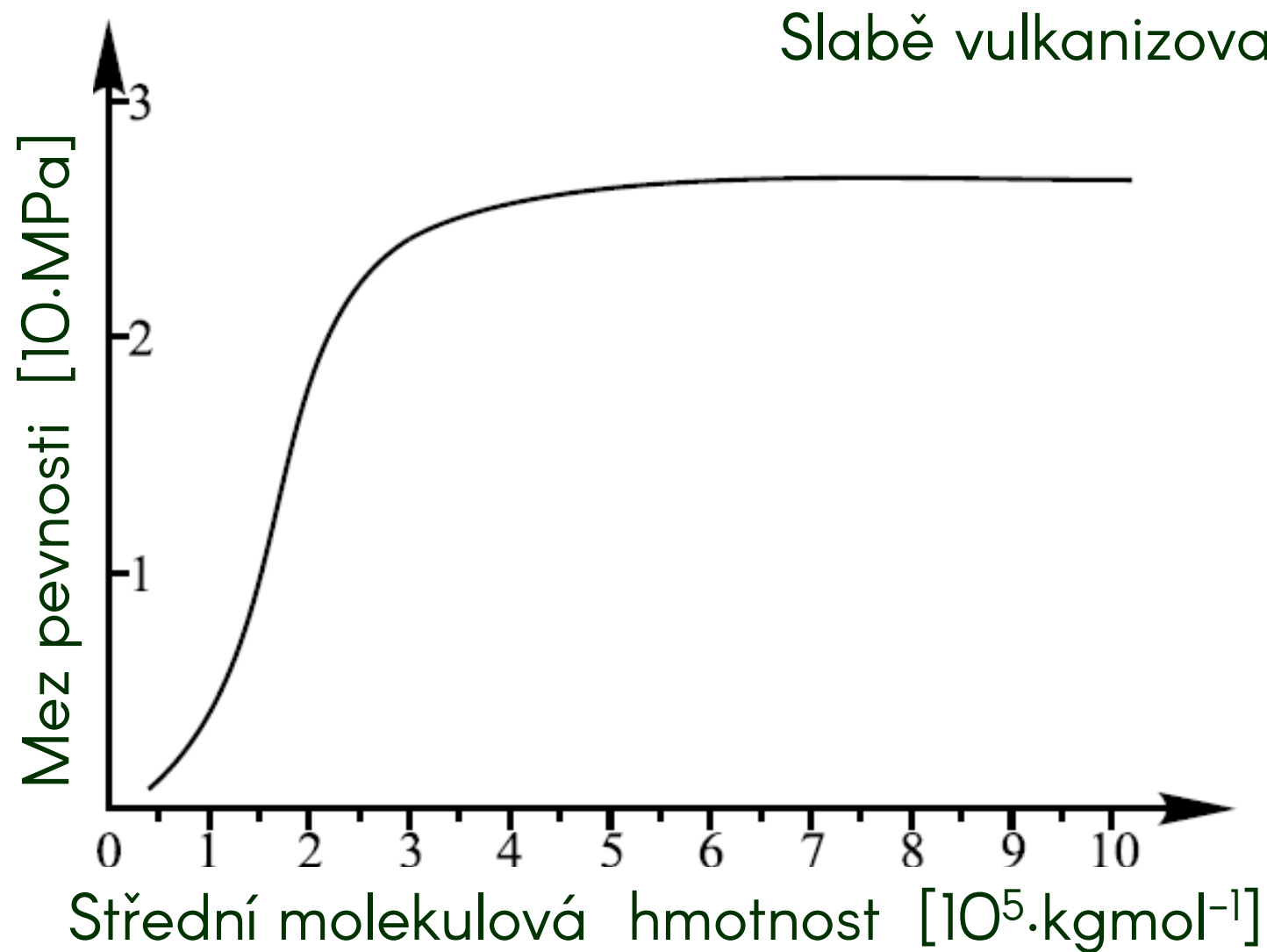
Řetězec = makromolekula

Řetězec PE o stupni
polymerace cca 1000

Konformace



Řetězec = makromolekula



Fázové stavy a přechody

polymery

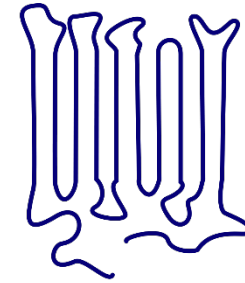
Co je to polymer

Pevná fáze

- Amorfní
- Krystalická



Amorphous



Semicrystalline

Kapalná fáze (tavenina)

Plynná fáze nemá kvůli rozpadnu řetězců smysl

Co je to polymer

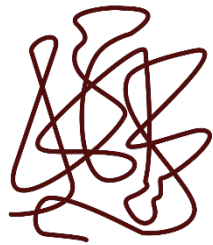
Krystalická fáze v polymerech

- semikrystalické polymery
- pravidelnost molekul

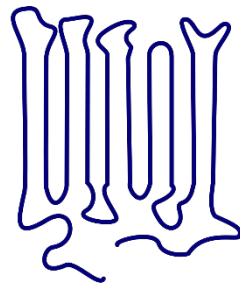
solidifikace

deformace

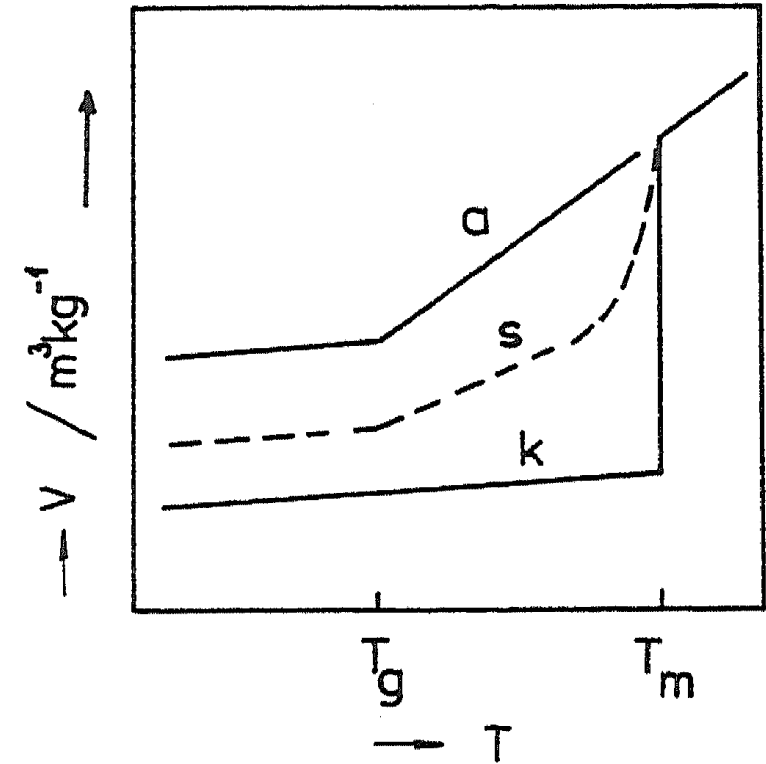
odpar rozpouštědla



Amorphous

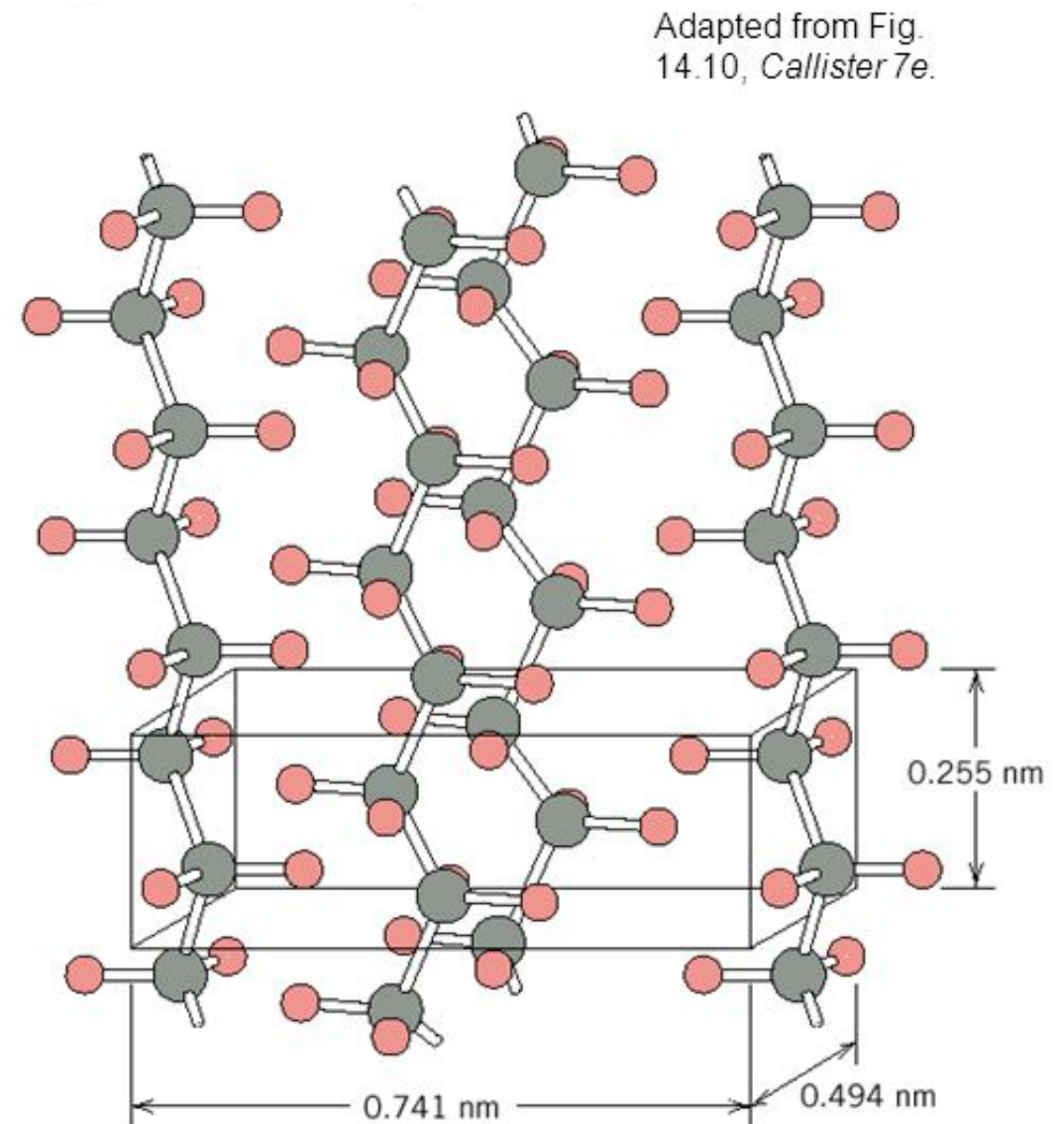
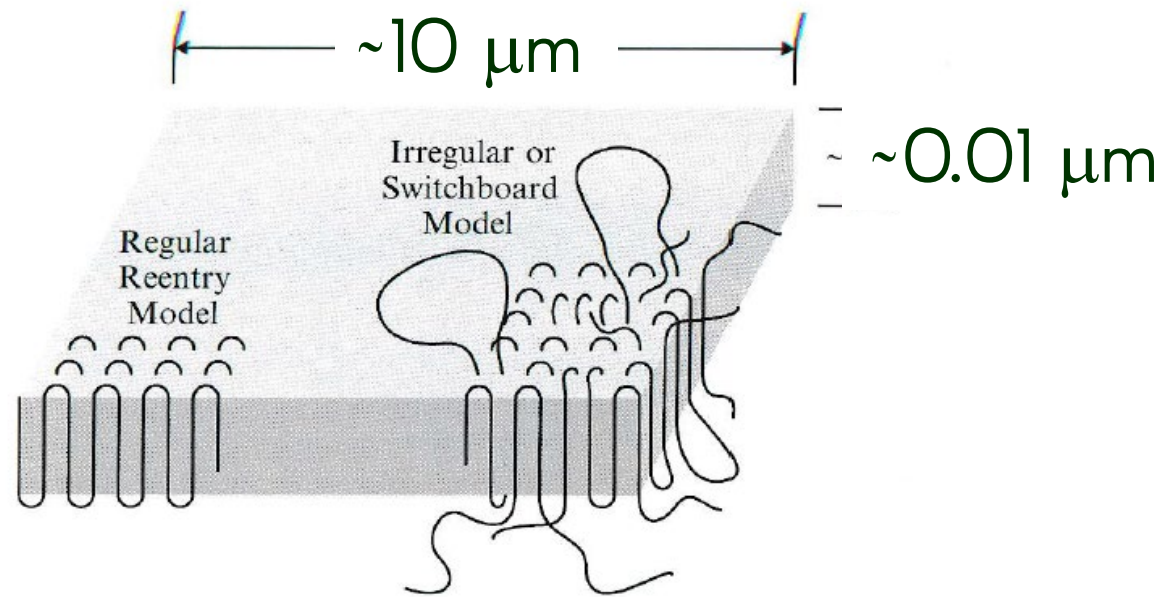


Semicrystalline



Krystalizace i skelnatění
se jeví jako fázový přechod

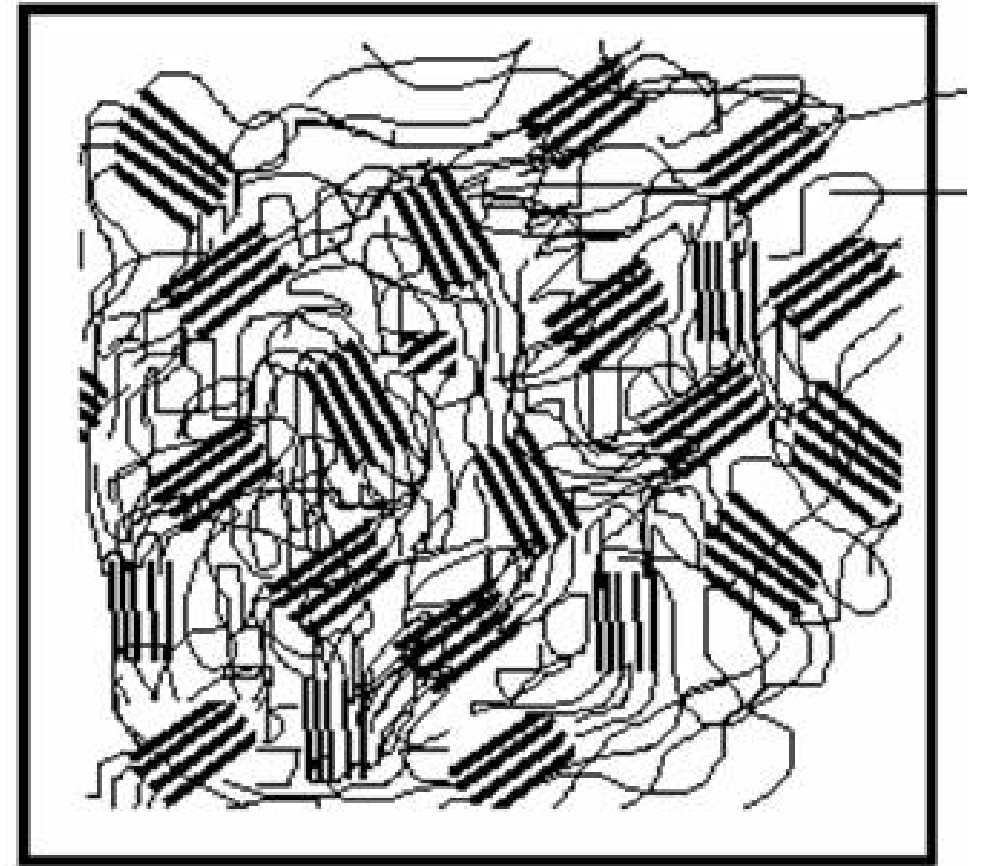
Co je to polymer



Co je to polymer

Krystalická fáze v polymerech

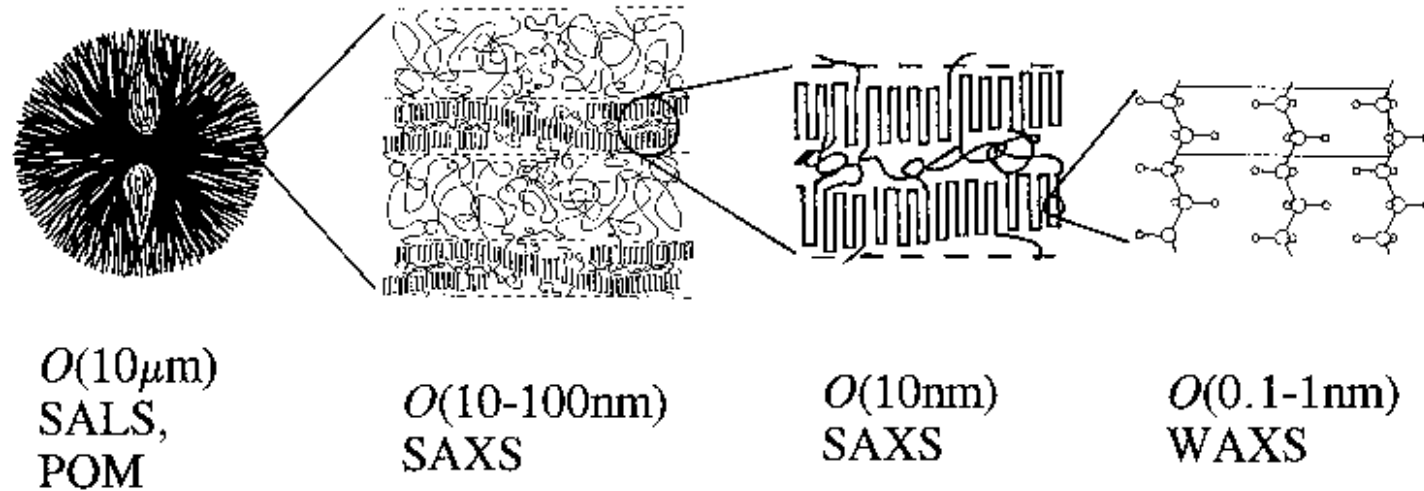
- semikrystalické polymery
- pravidelnost molekul



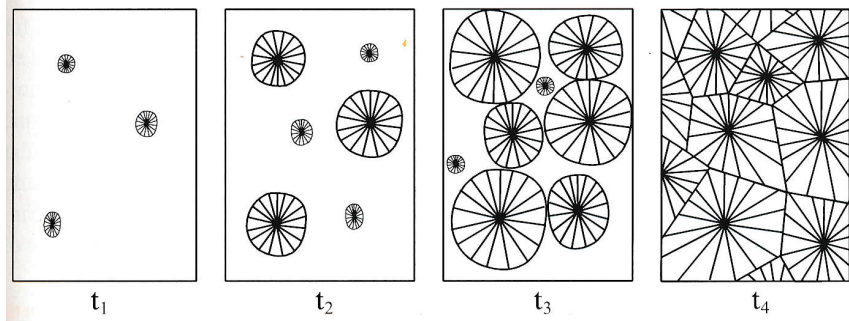
Co je to polymer

Metody zobrazení krystalické fáze

- Maloúhlový rozptyl světla (SALS)
- Polarizovaná světelná mikroskopie (POM)
- Maloúhlový rozptyl RTG (SAXS)
- Širokoúhlový rozptyl RTG (WAXS)

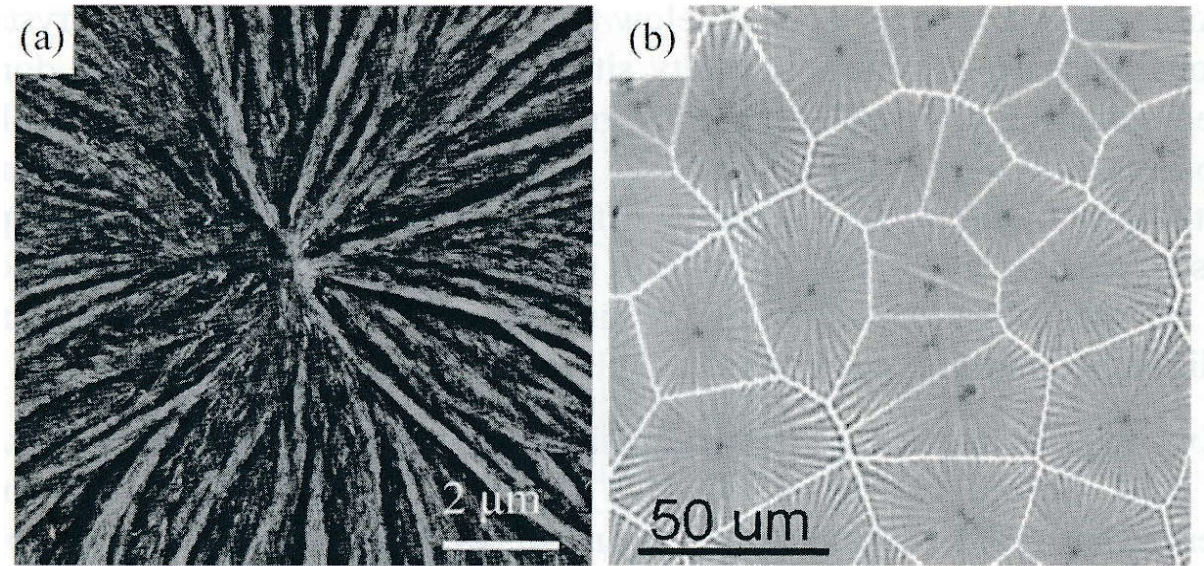
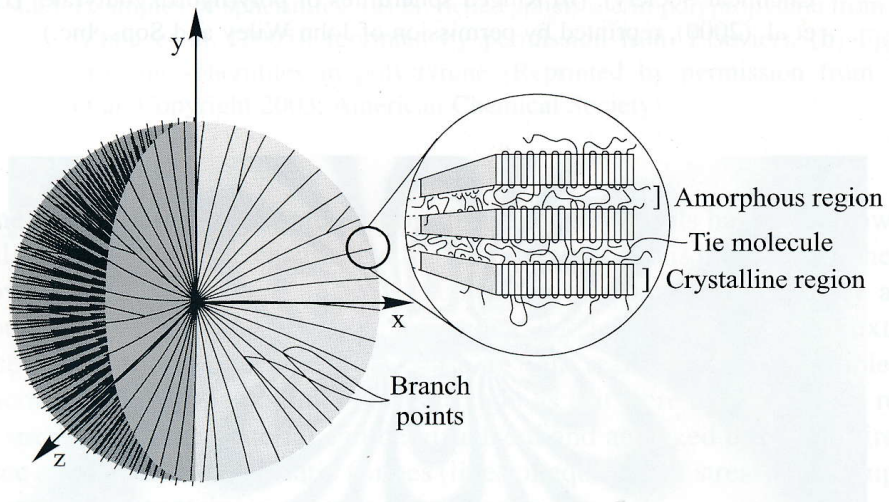


Co je to polymer



Růst krystalické fáze (sférolitů)

Sférolit



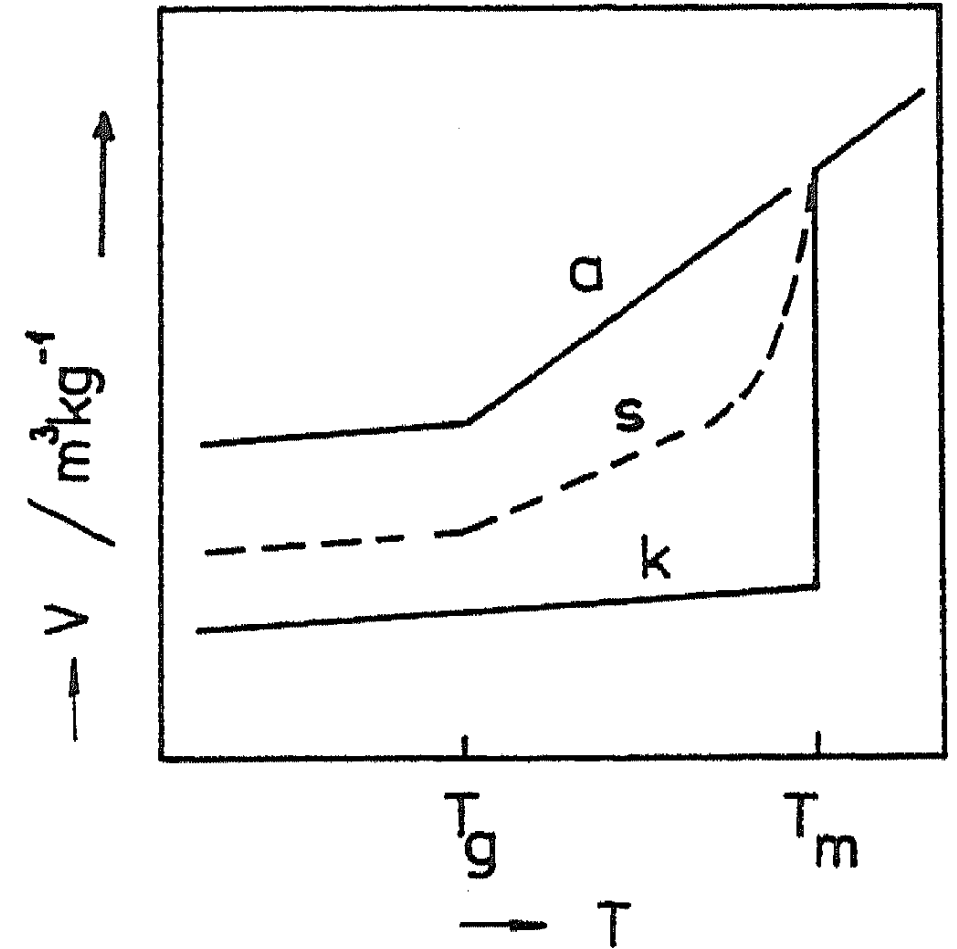
Sférolity v PP

PS

Co je to polymer

Fáze (stavy) se
termodynamicky liší

Krystalizace se jeví jako
fázový přechod
(1. druhu)

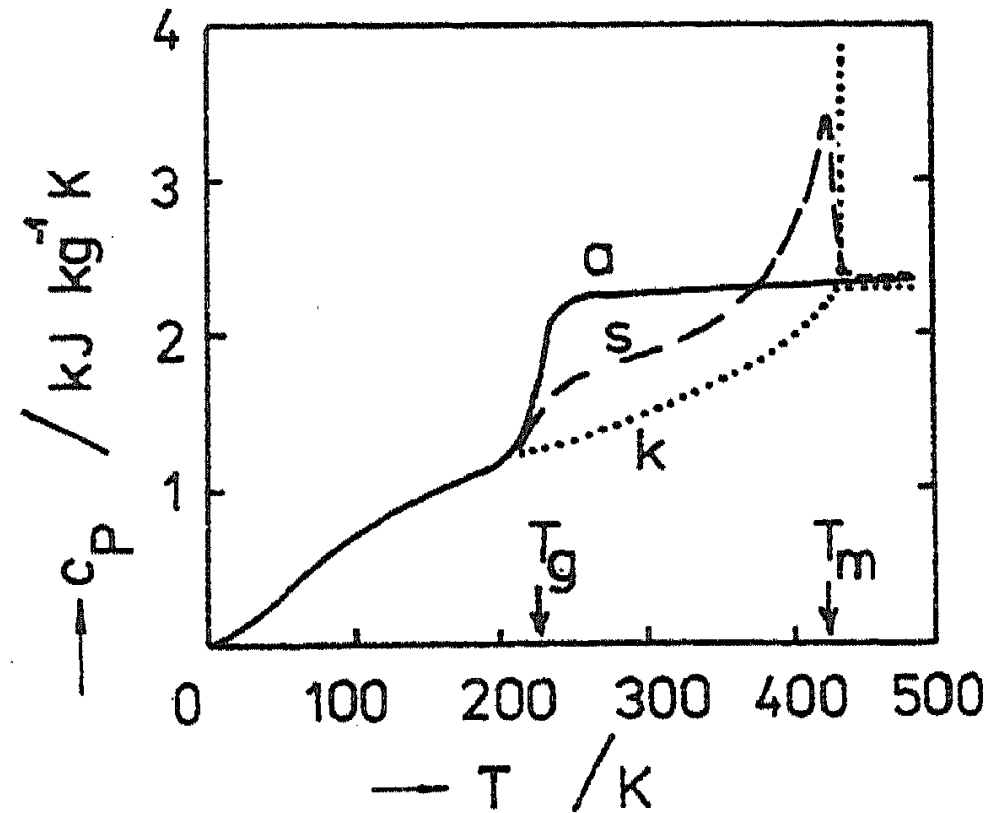


a-amorfní/s-semikrystalický/k-krystalický

Co je to polymer

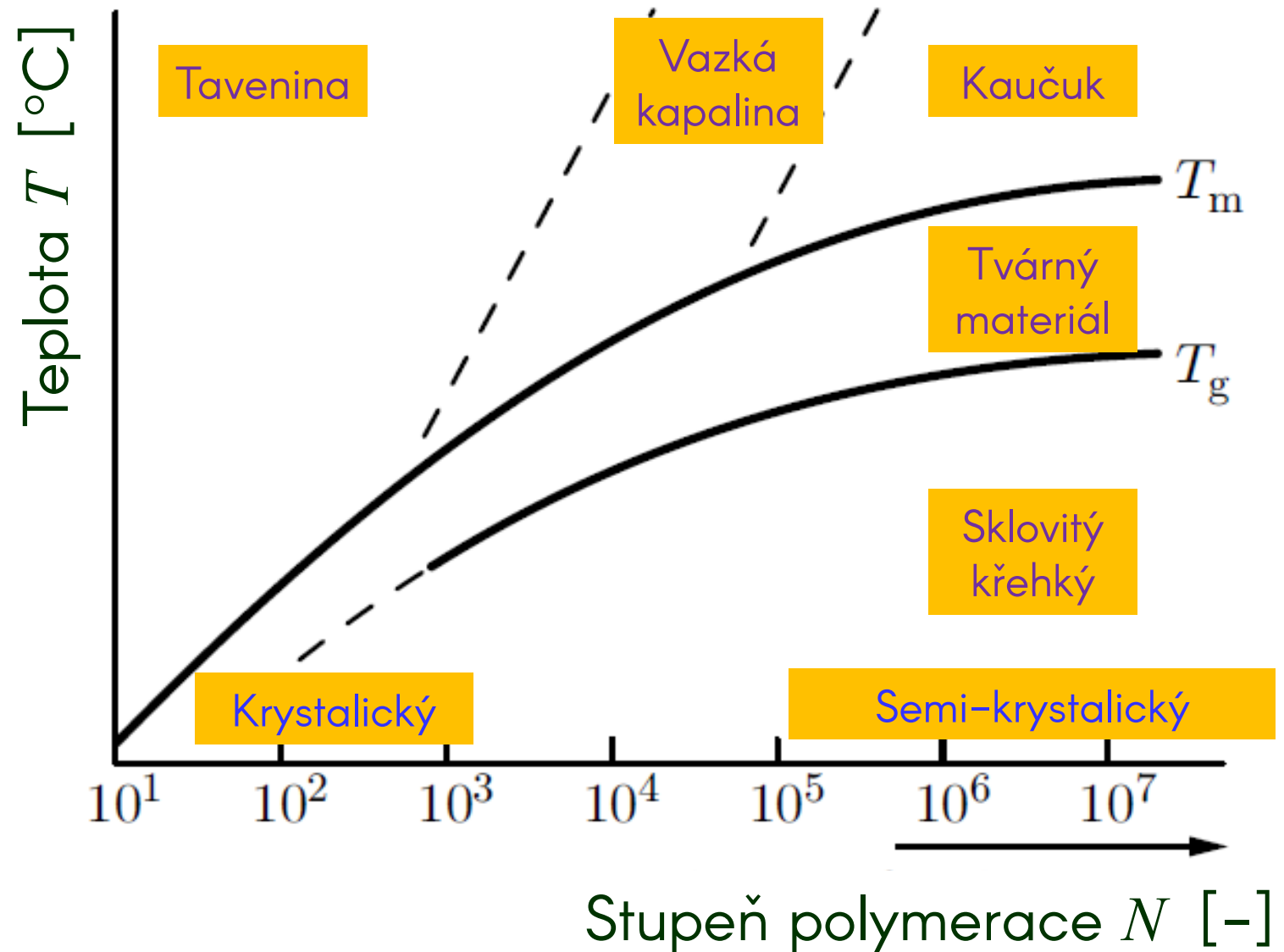
Fáze (stavy) se liší nejen
měrným objemem

Tepelná
kapacita
PE

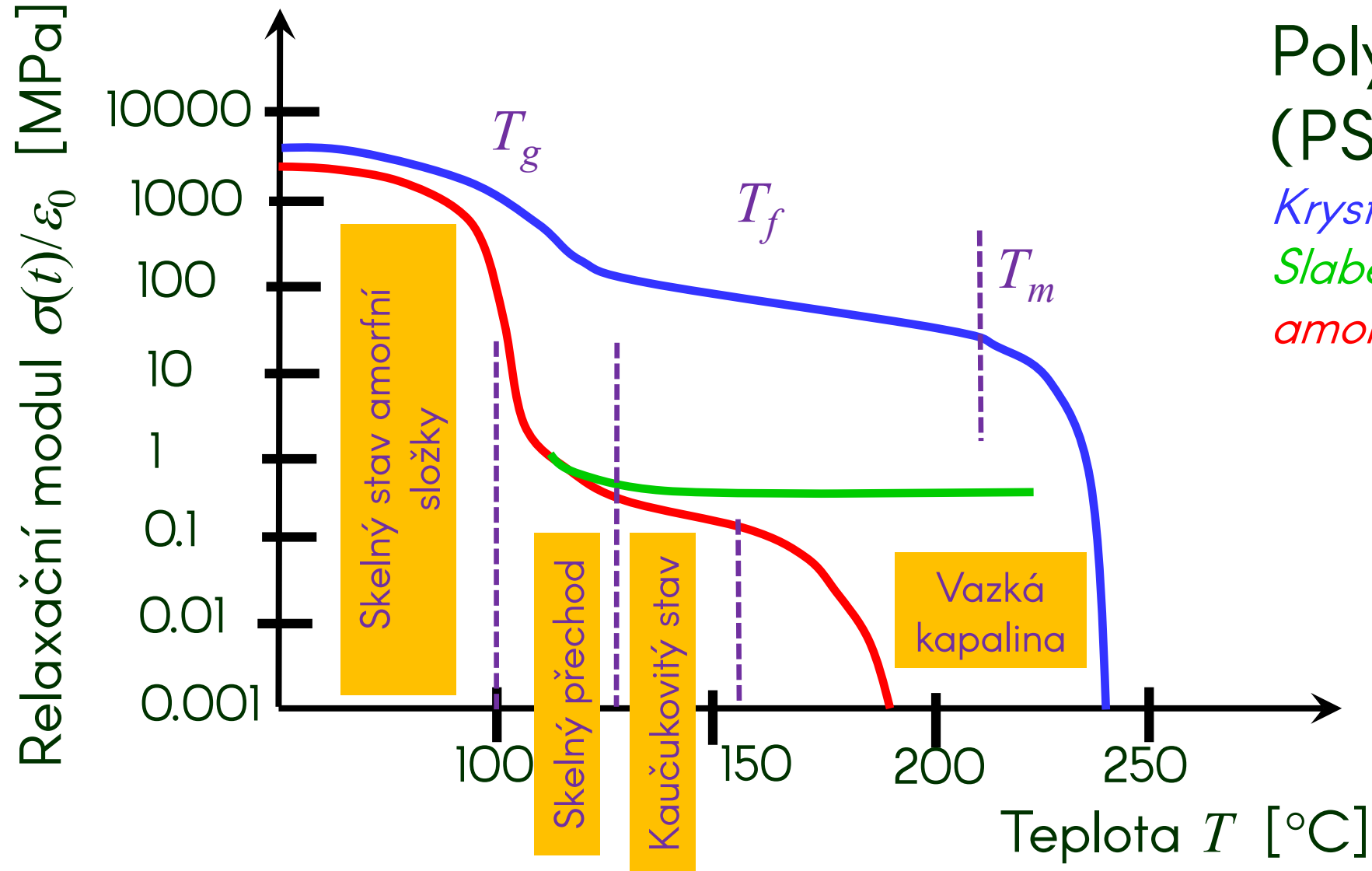


a-amorfní/s-semikrystalický/k-krystalický

Pevná a kapalná fáze polymeru



Pevná a kapalná fáze polymeru

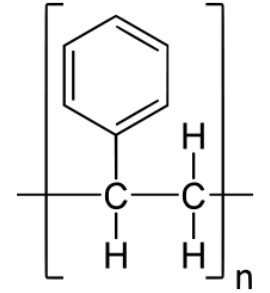


Polystyren
(PS)

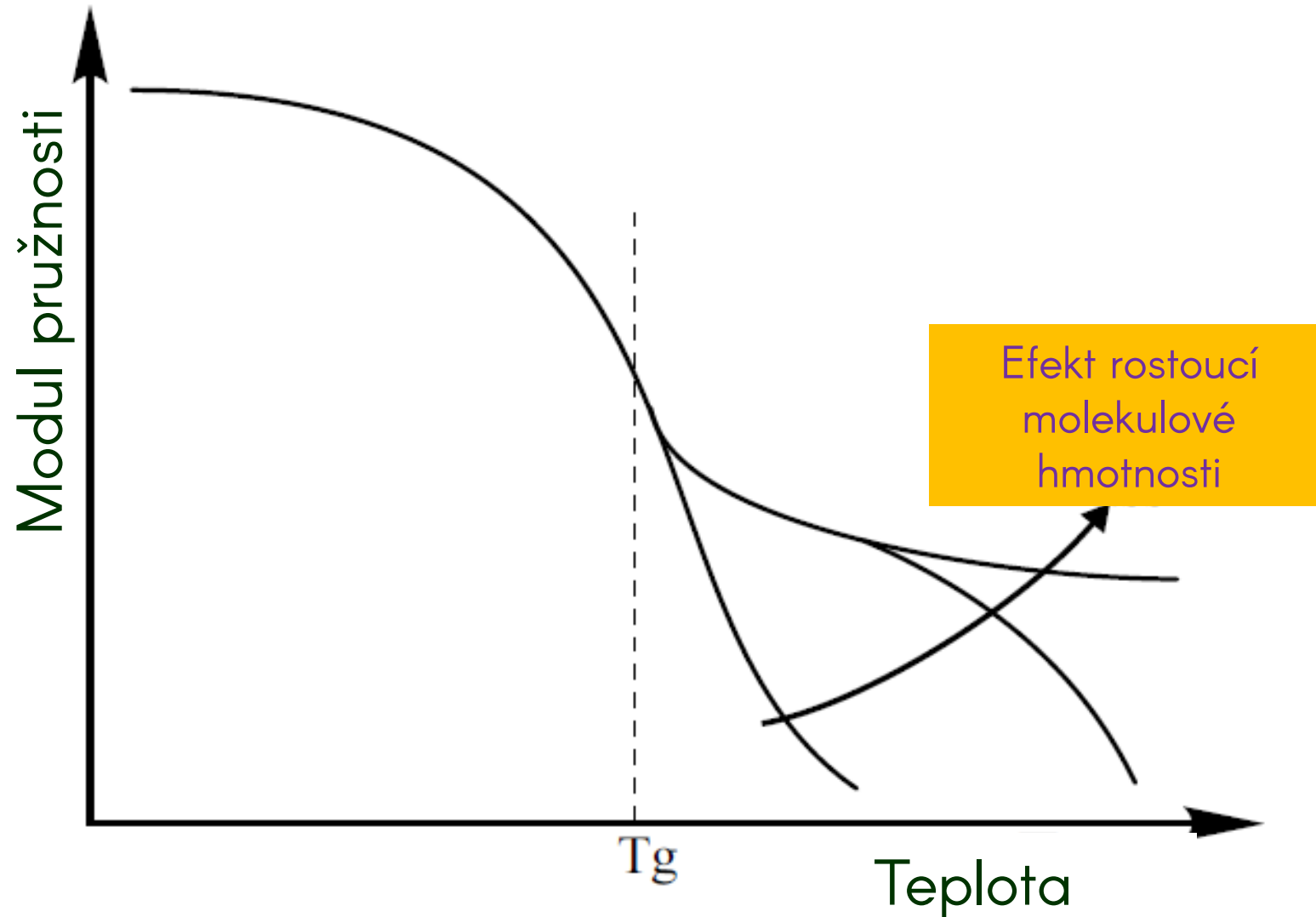
Krystalický

Slabě sesíťovaný

amorfní



Pevná a kapalná fáze polymeru

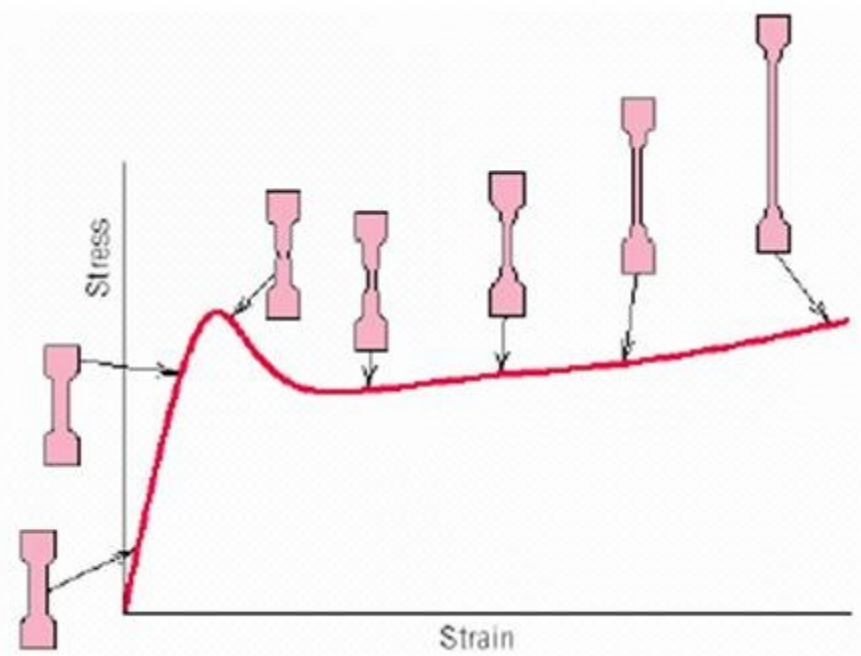


Deformace řetězce

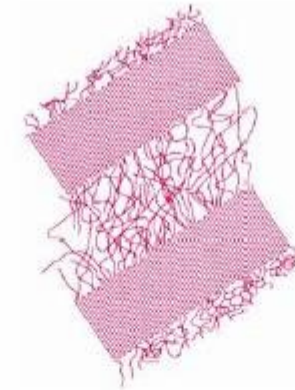
makromolekula

Co je to polymer

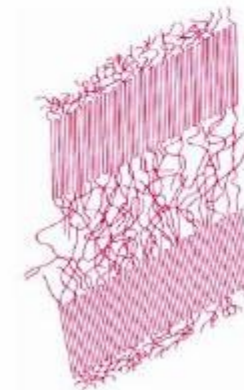
Krystalická fáze v polymerech



1. Two adjacent chain-folded lamellae and interlamellar amorphous material before deformation



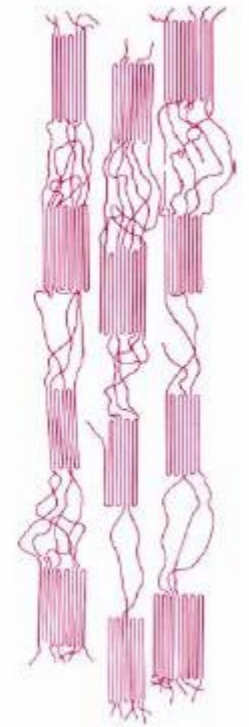
2. Elongation of amorphous tie chains during the first stage of deformation



3. Tilting of lamellar chain folds during the second stage



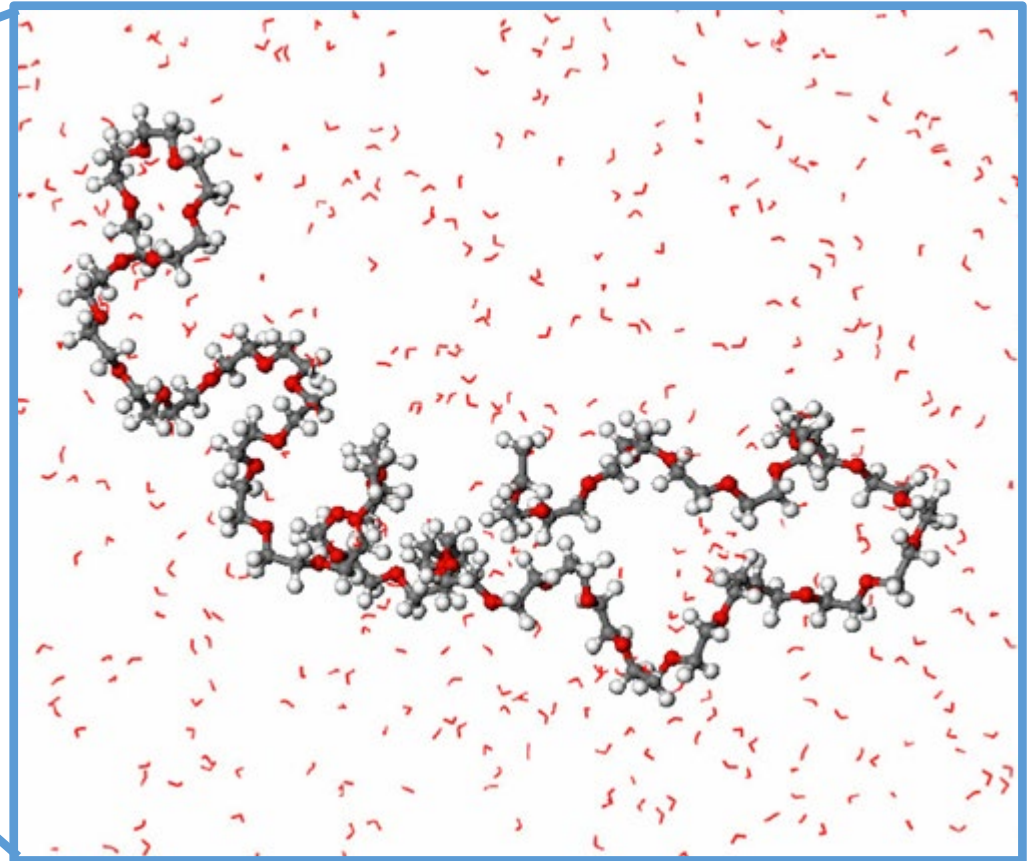
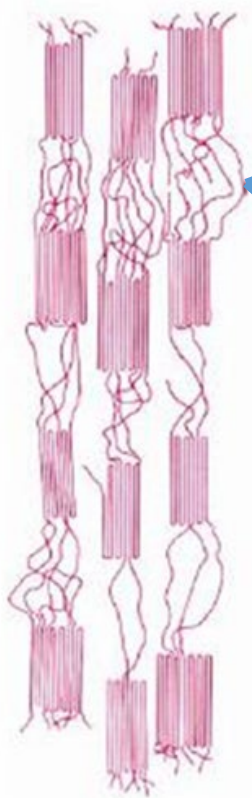
4. Separation of crystalline block segments during the third stage



5. Orientation of block segments and tie chains with tensile axis in final deformation stage

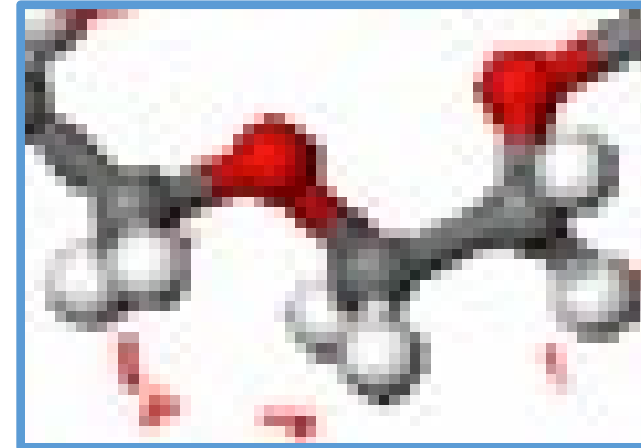
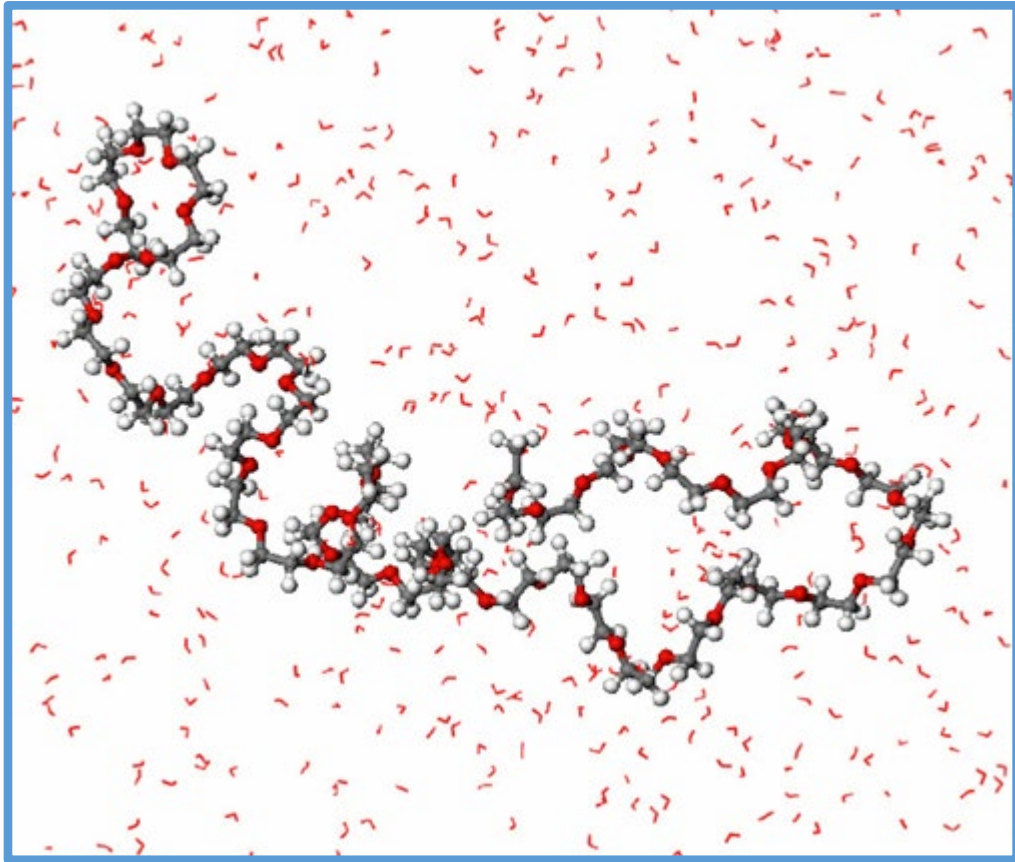
Co je to polymer

Mechanismus deformace řetězce



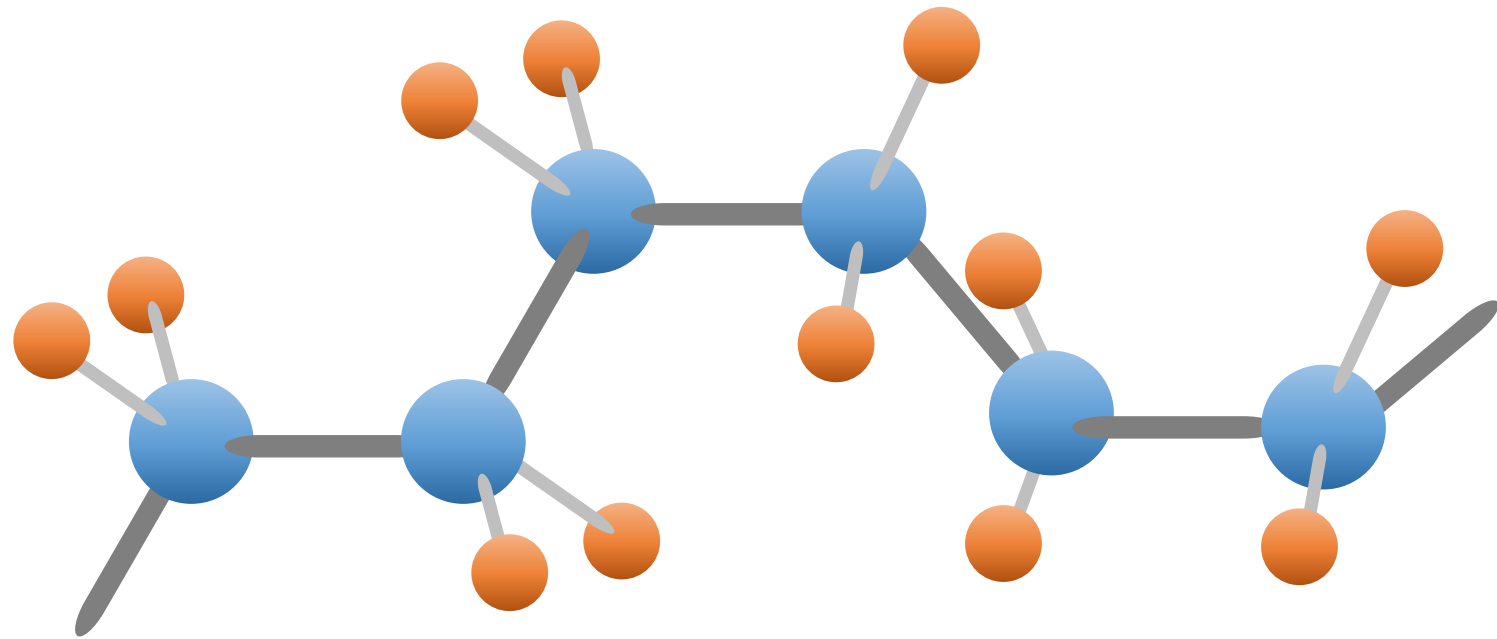
Co je to polymer

Mechanismus deformace řetězce



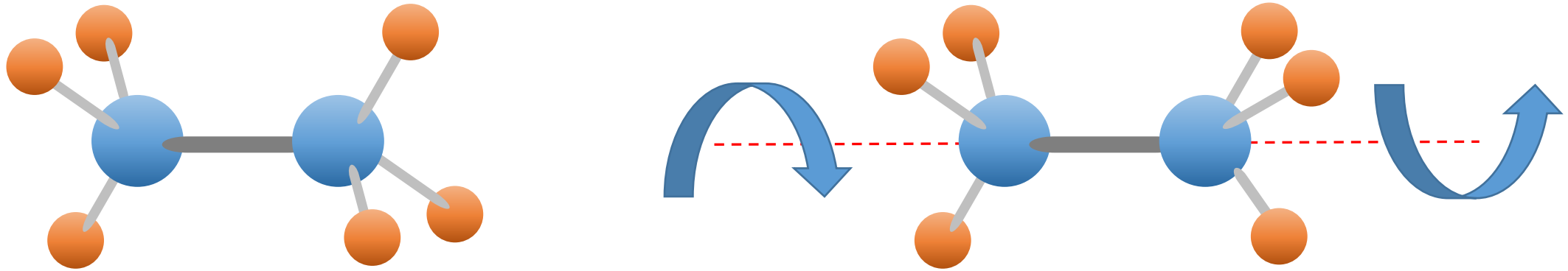
Co je to polymer

Mechanismus deformace řetězce



Co je to polymer

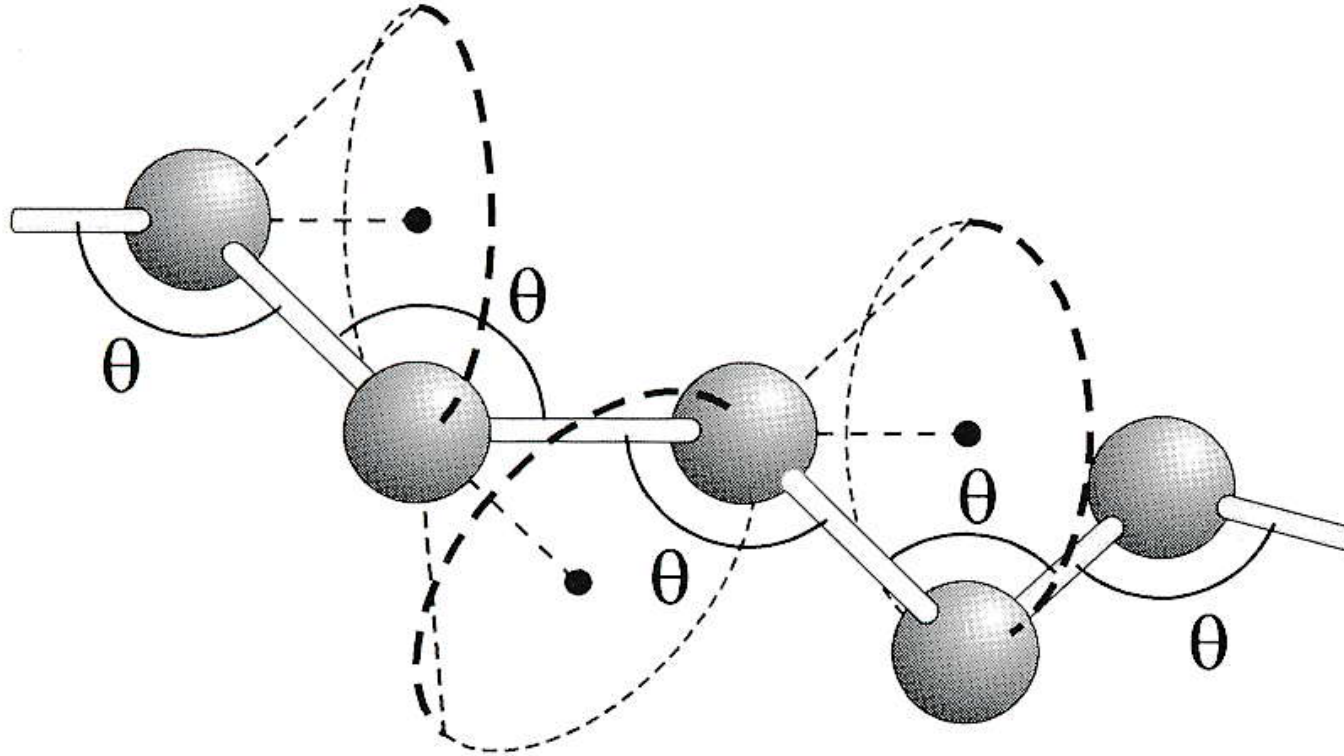
Mechanismus deformace řetězce



Základním mechanismem deformace řetězce není protažení (oddálením atomů spojených vazbou), ale natočení atomů vůči sobě

Co je to polymer

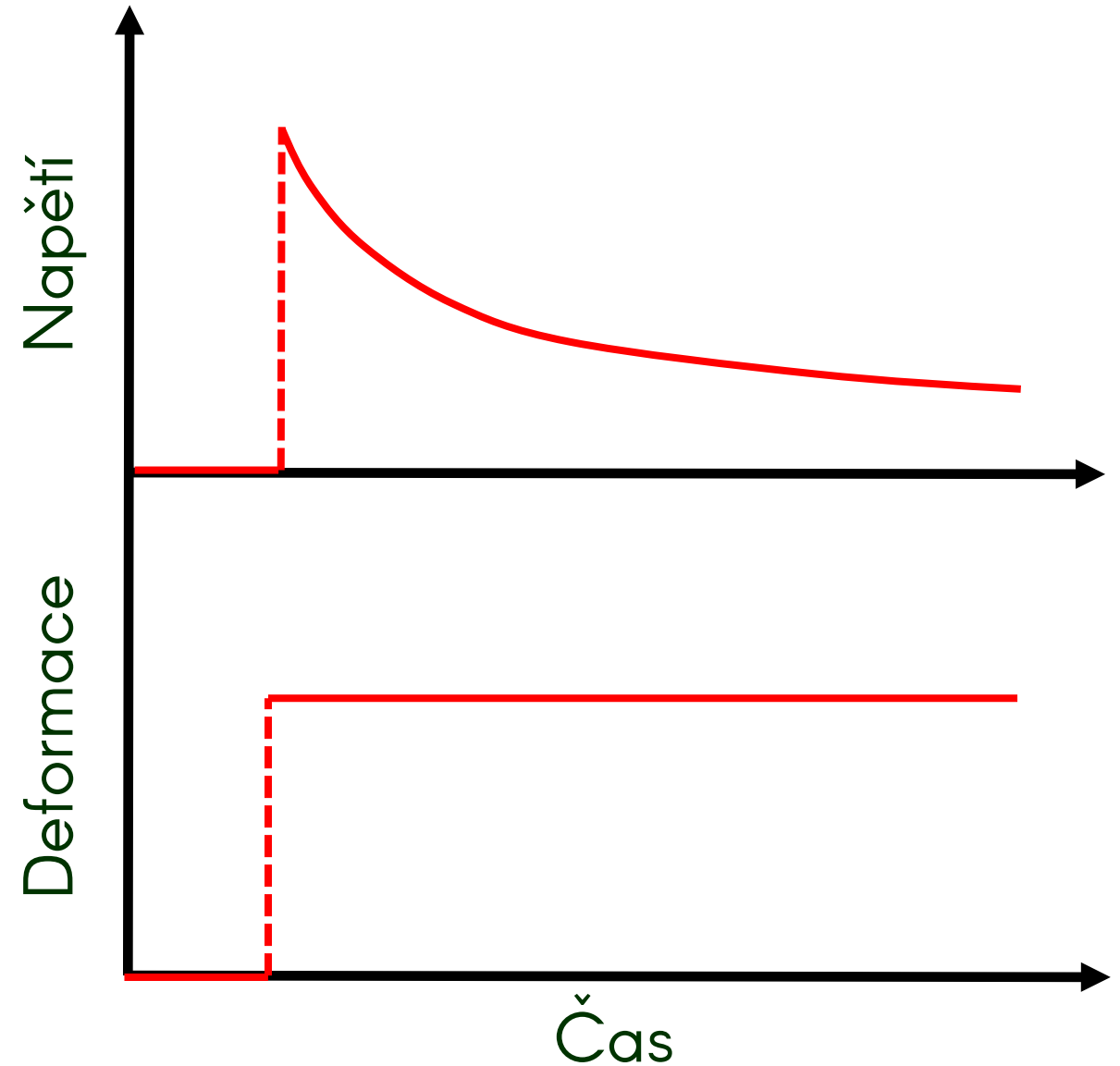
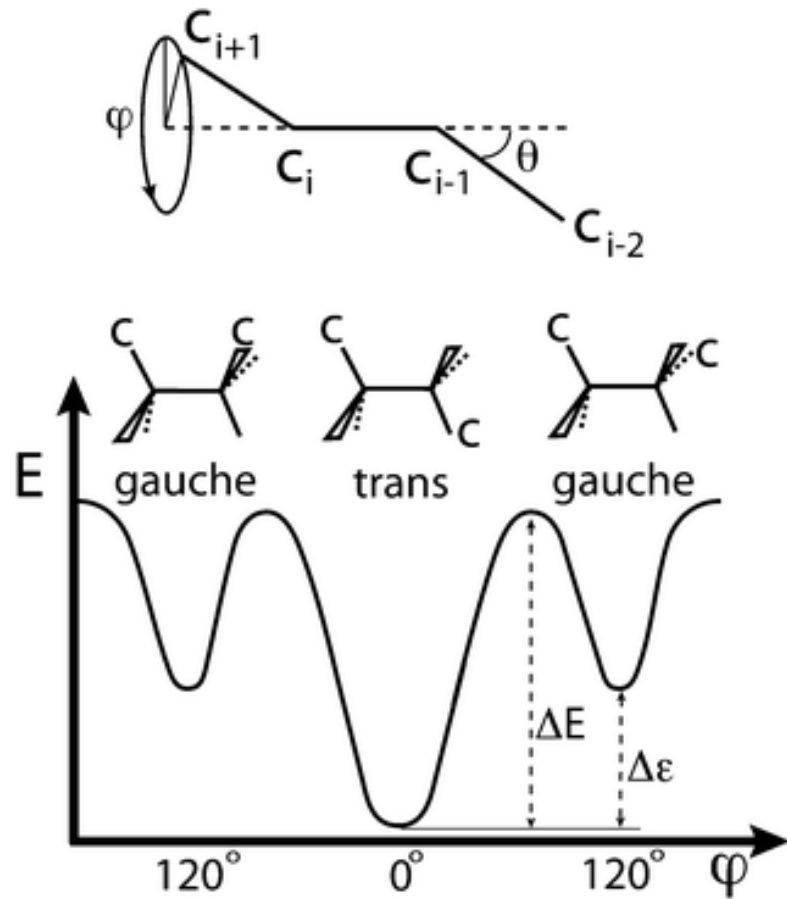
Mechanismus deformace řetězce



Základním mechanismem deformace řetězce není protažení (oddálením atomů spojených vazbou), ale natočení atomů vůči sobě

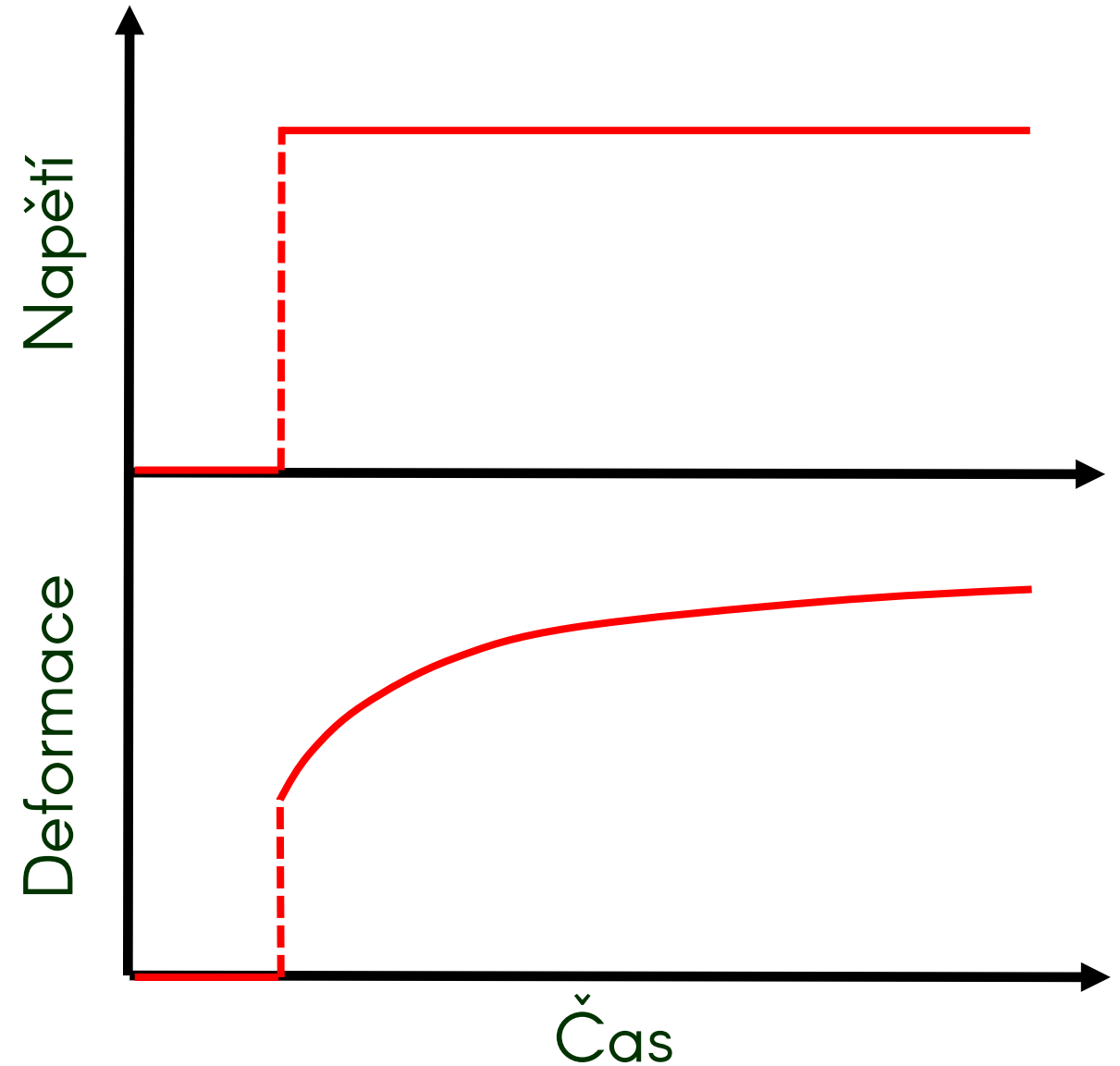
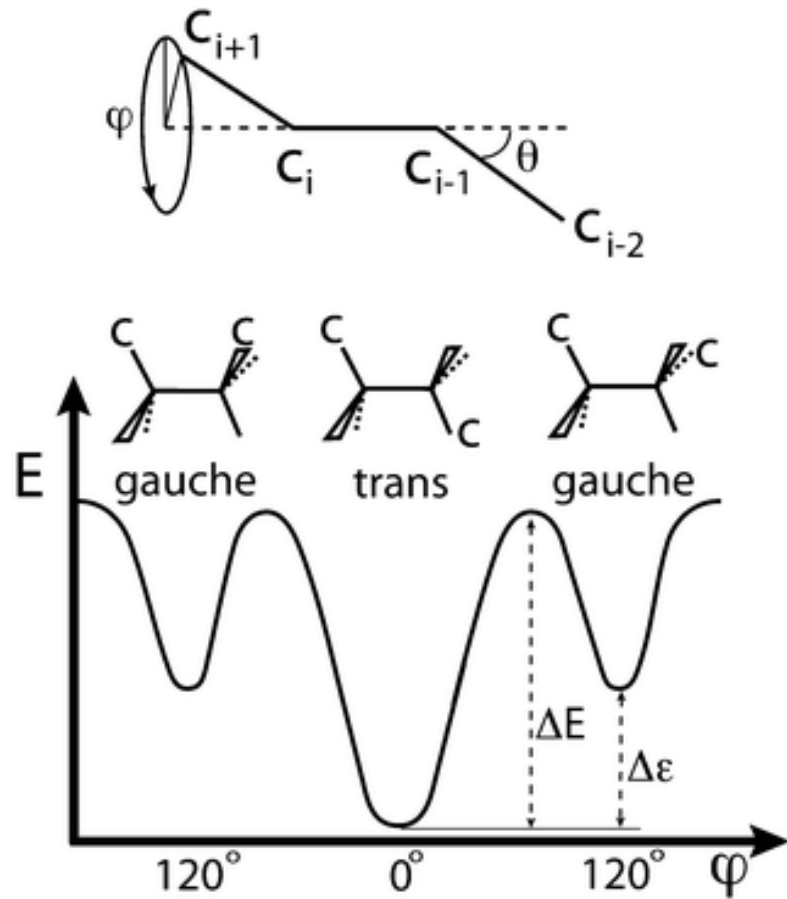
Co je to relaxace napětí

Mechanismus deformace



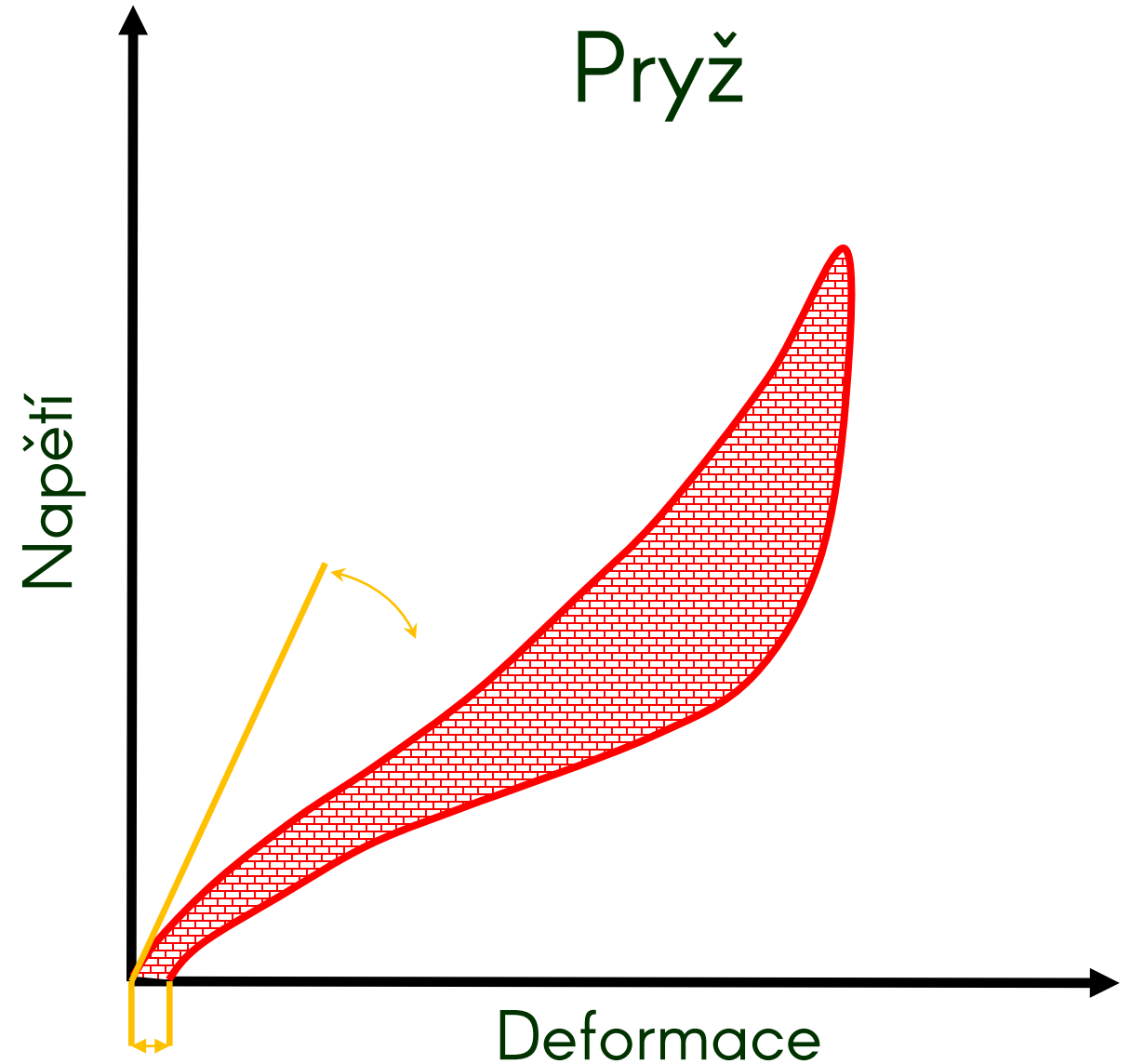
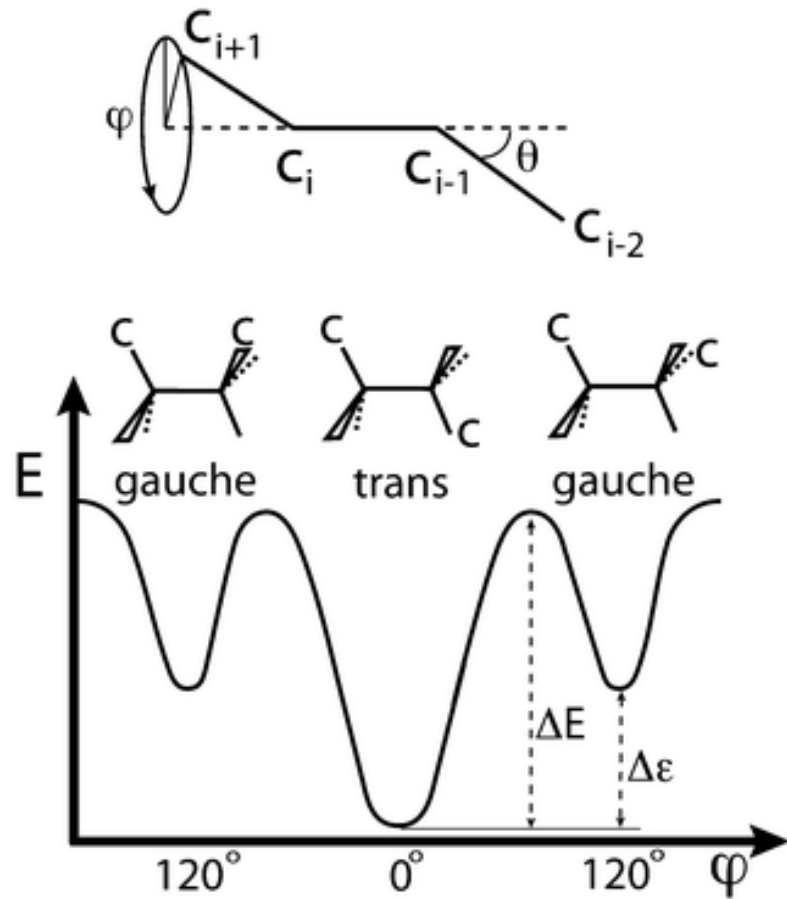
Co je to creep

Mechanismus deformace



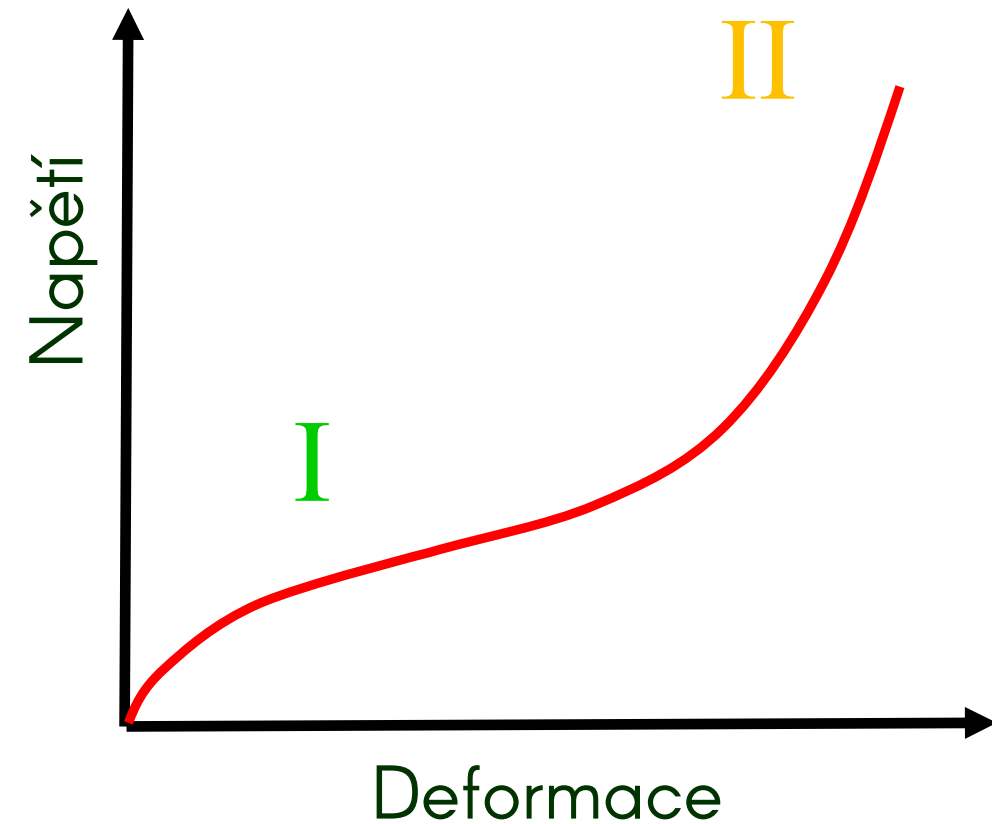
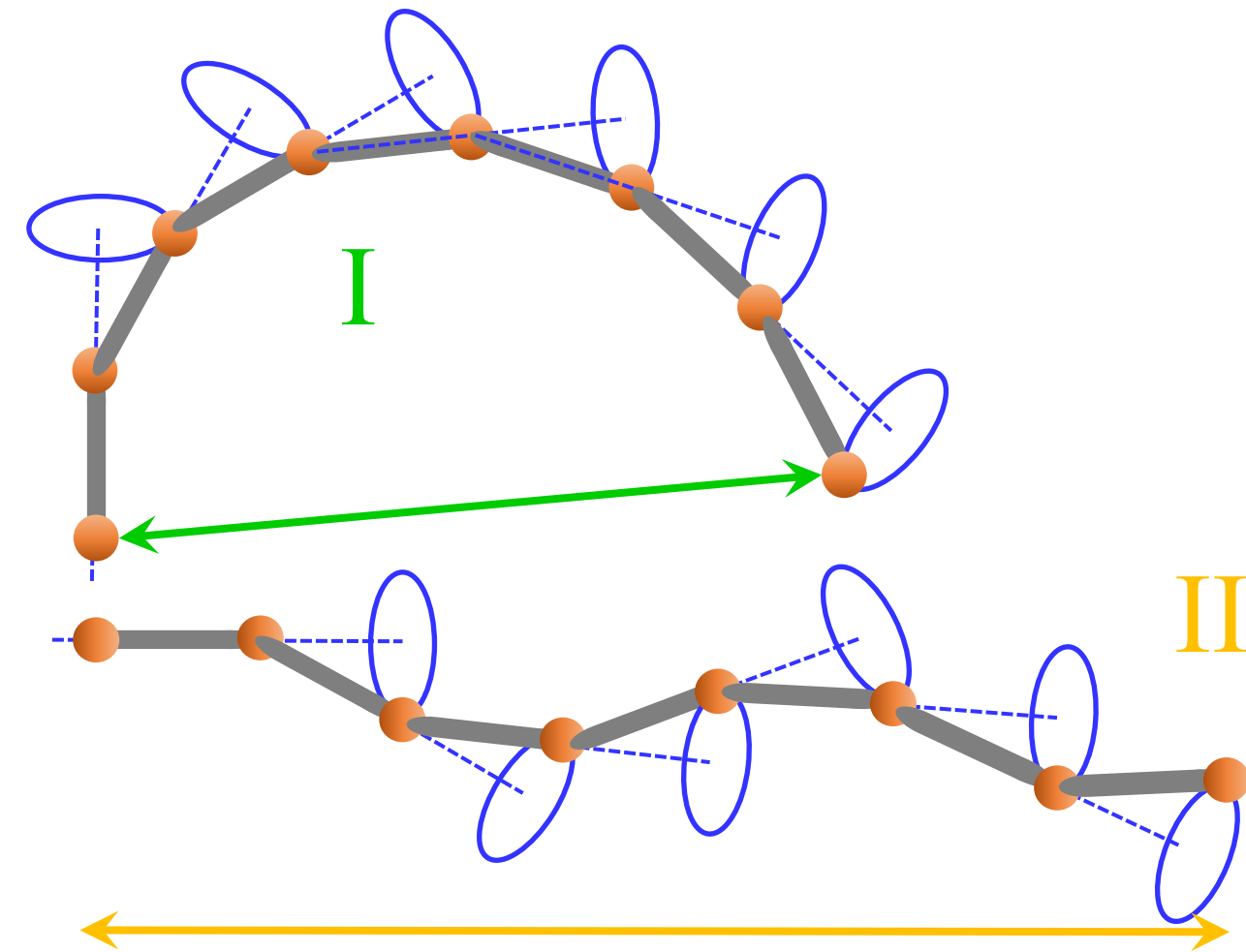
Reálná tahová zkouška

Mechanismus deformace

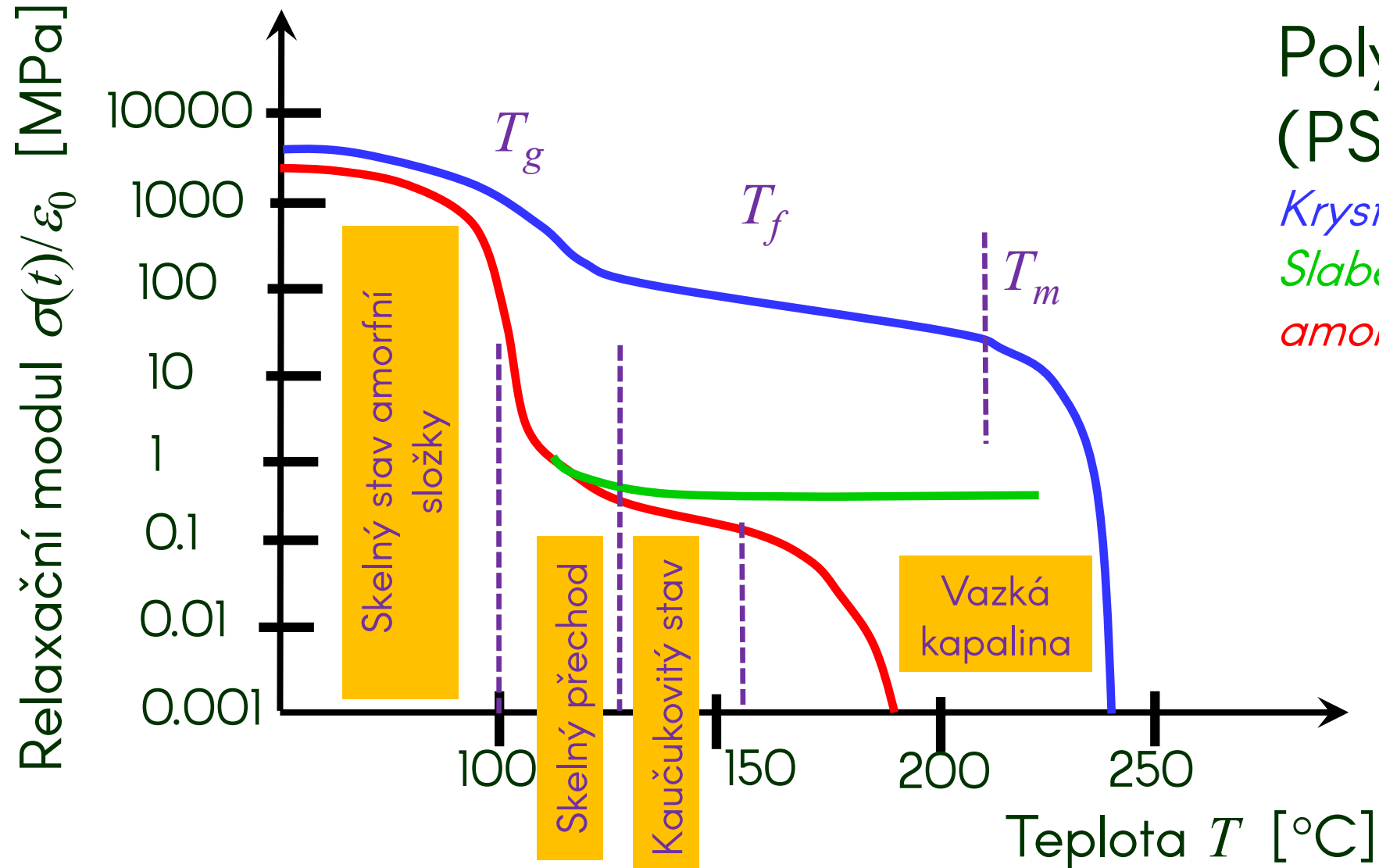


Tahová zkouška

Deformace řetězce jakožto rotace monomerů



Pevná a kapalná fáze polymeru

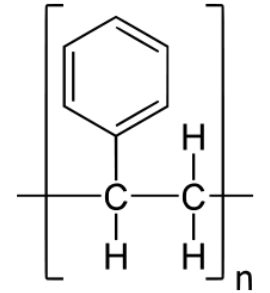


Polystyren (PS)

Krystalický

Slabě sesíťovaný

amorfní



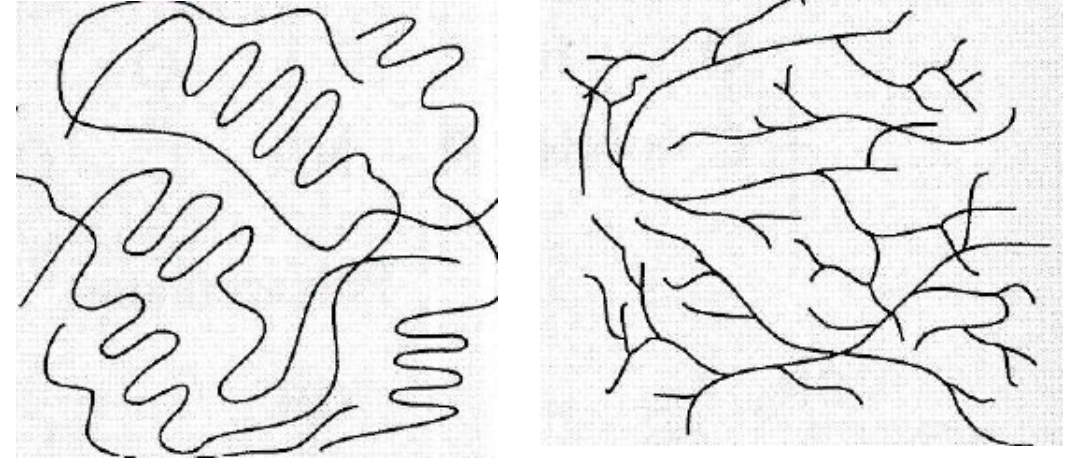
Tradiční klasifikace

vlastnosti polymerů

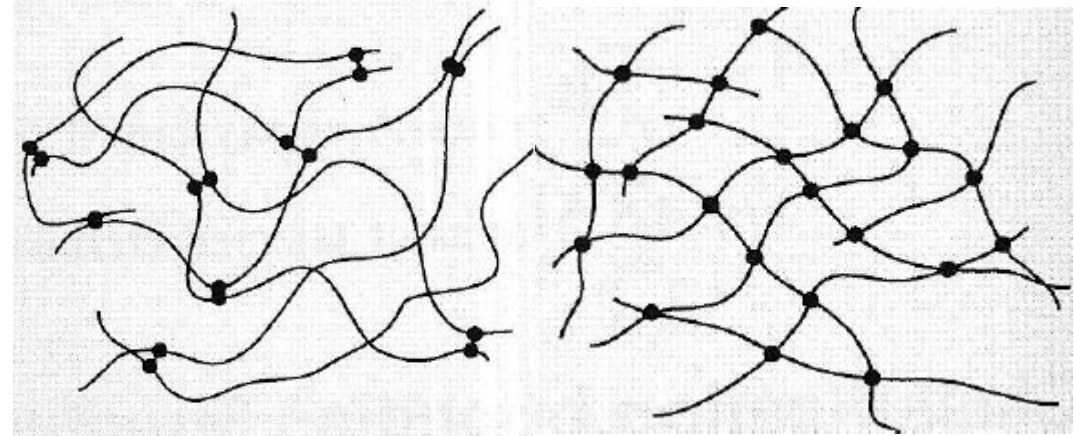
Klasifikace polymerů

- **Termosety**
(reaktoplasty)
zesíťované, tuhé
- **Elastomery** (kaučuky)
slabě zesíťované, poddajné
- **Termoplasty**
nezesíťované, tuhé,
protože neobsahují cross-linky, je možno je
opakovaně zahřívat–ochlazovat a přitom
ve výsledku neměnit fyzikální vlastnosti

Lineární nebo větvený termoplast

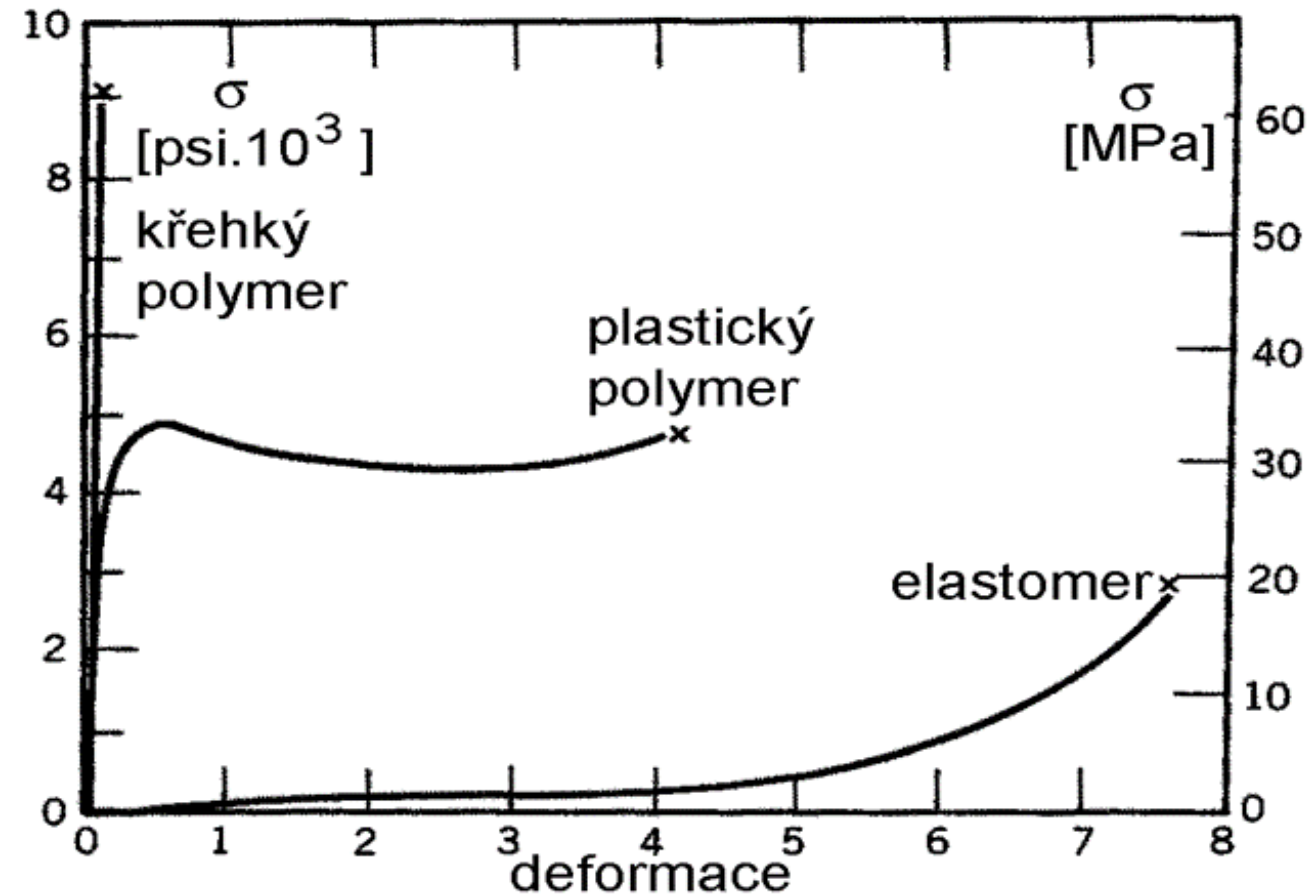


Řídce a hustě síťovaný termoset



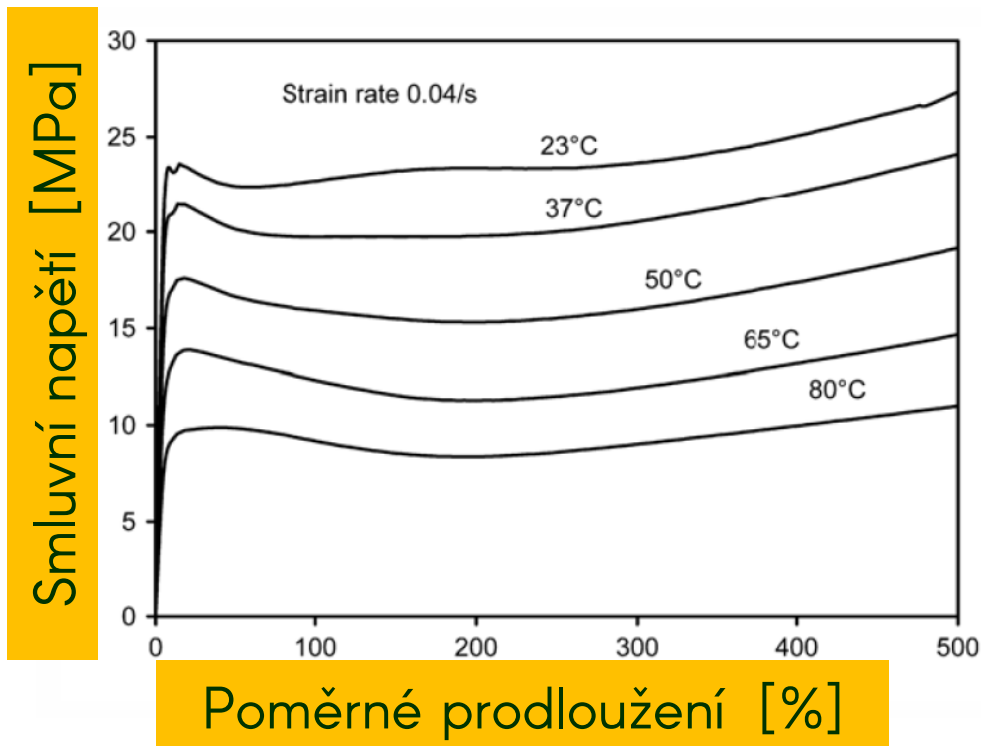
Klasifikace polymerů

- **Termosety**
(reaktoplasty)
dlouhé lineární nebo větvené řetěz,
tuhé, pevné, často až křehké,
netaví se, obtížná recyklace
- **Elastomery** (kaučuky)
slabě zesíťované, poddajné = am
termoplasty nebo lehce zesíťené
reaktoplasty
- **Termoplasty**
semikrystalické nebo amorfní,
dlouhé řetězce

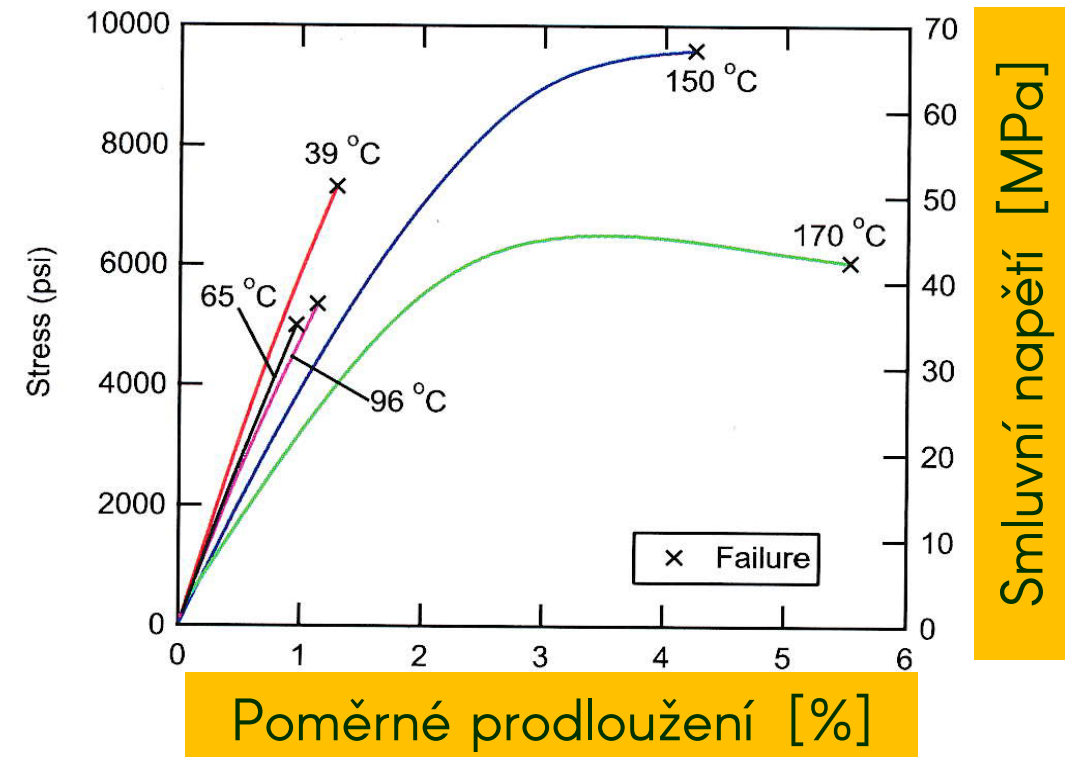


Klasifikace polymerů

- UHMWPE
(termoplast)

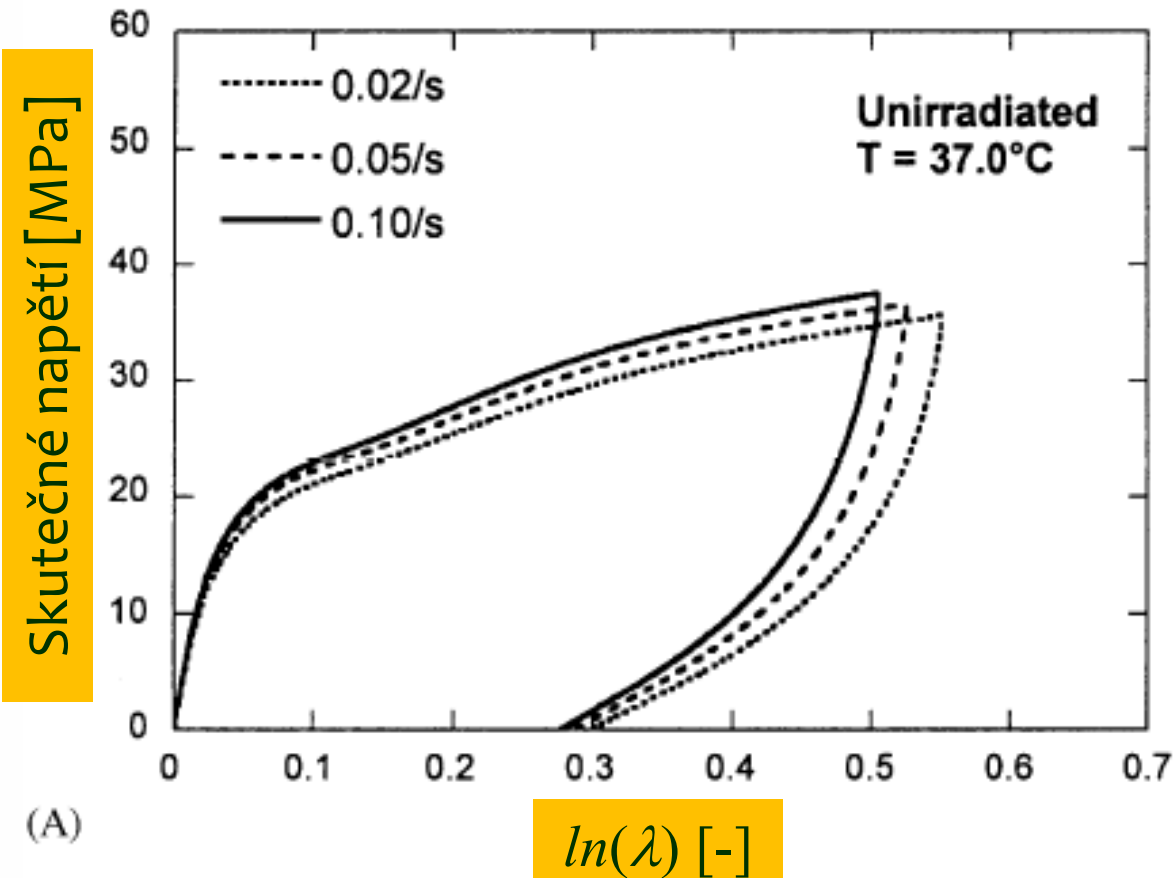


- Epoxidová pryskyřice
(reaktoplast)

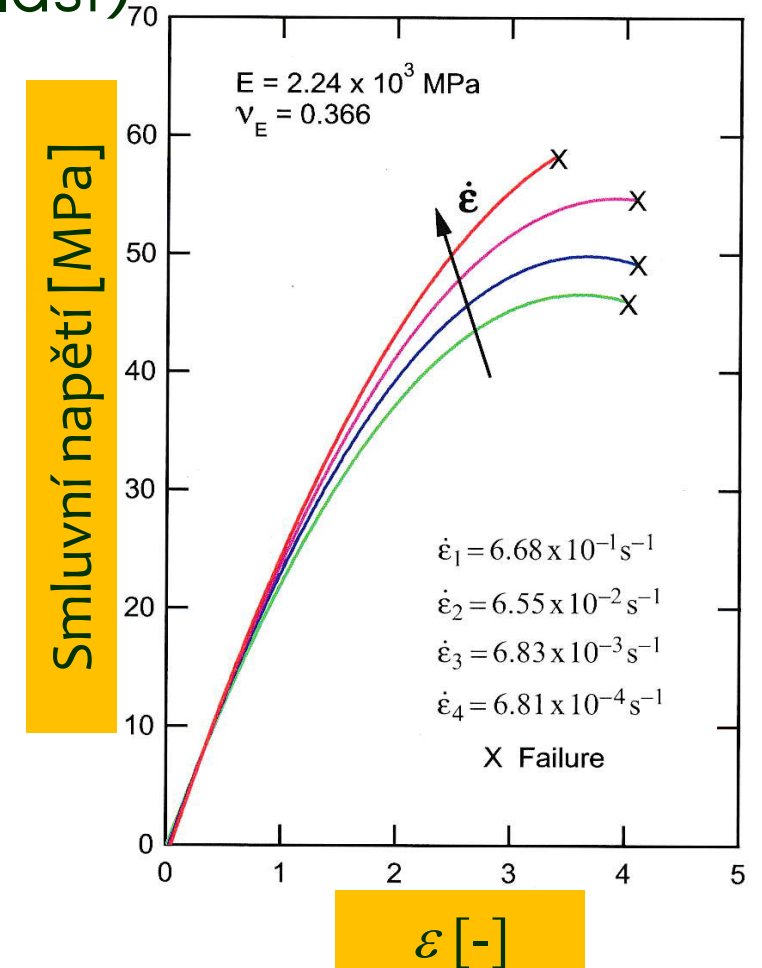


Klasifikace polymerů

- UHMWPE
(termoplast)

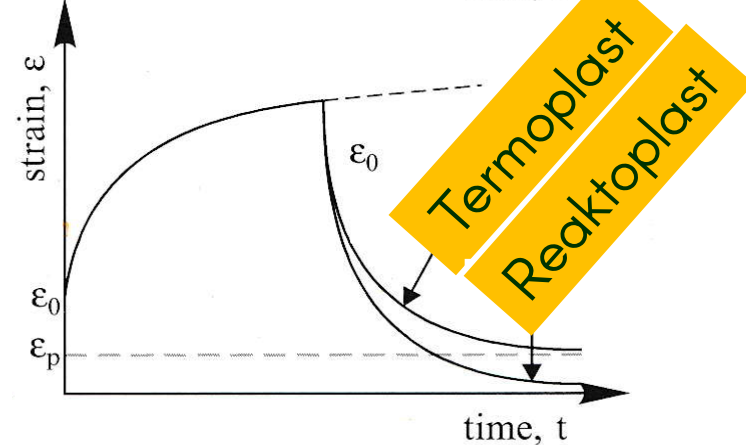
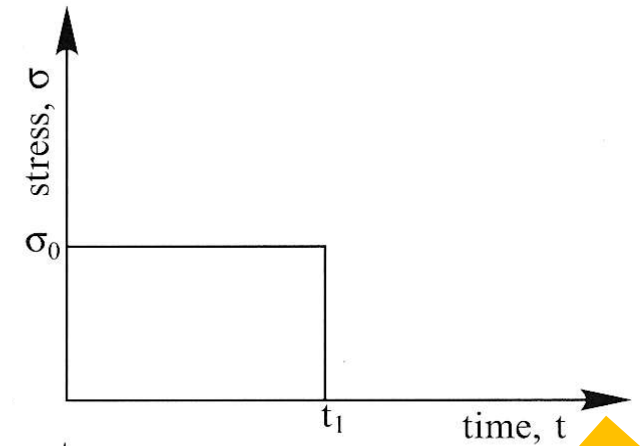
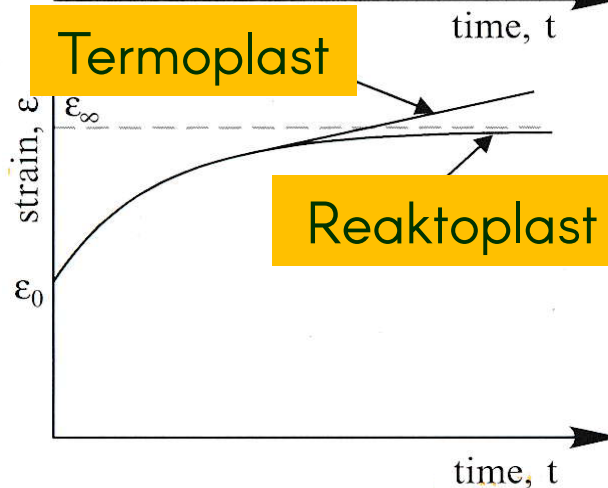
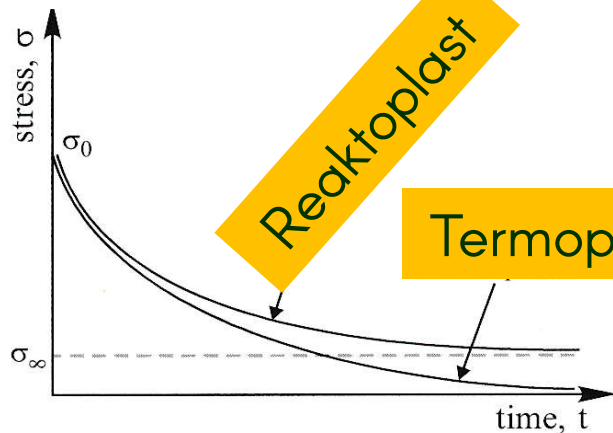
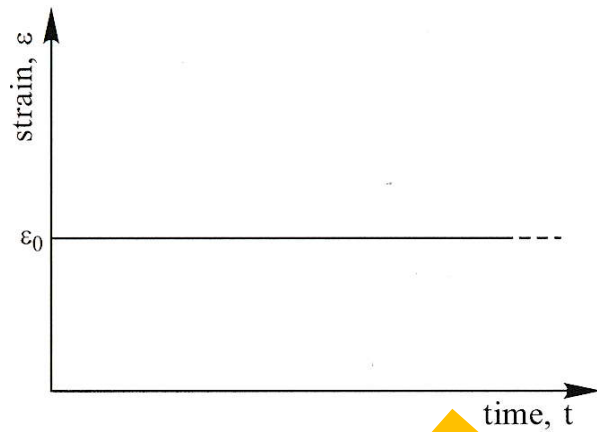


- Epoxidová pryskyřice
(reaktoplast)



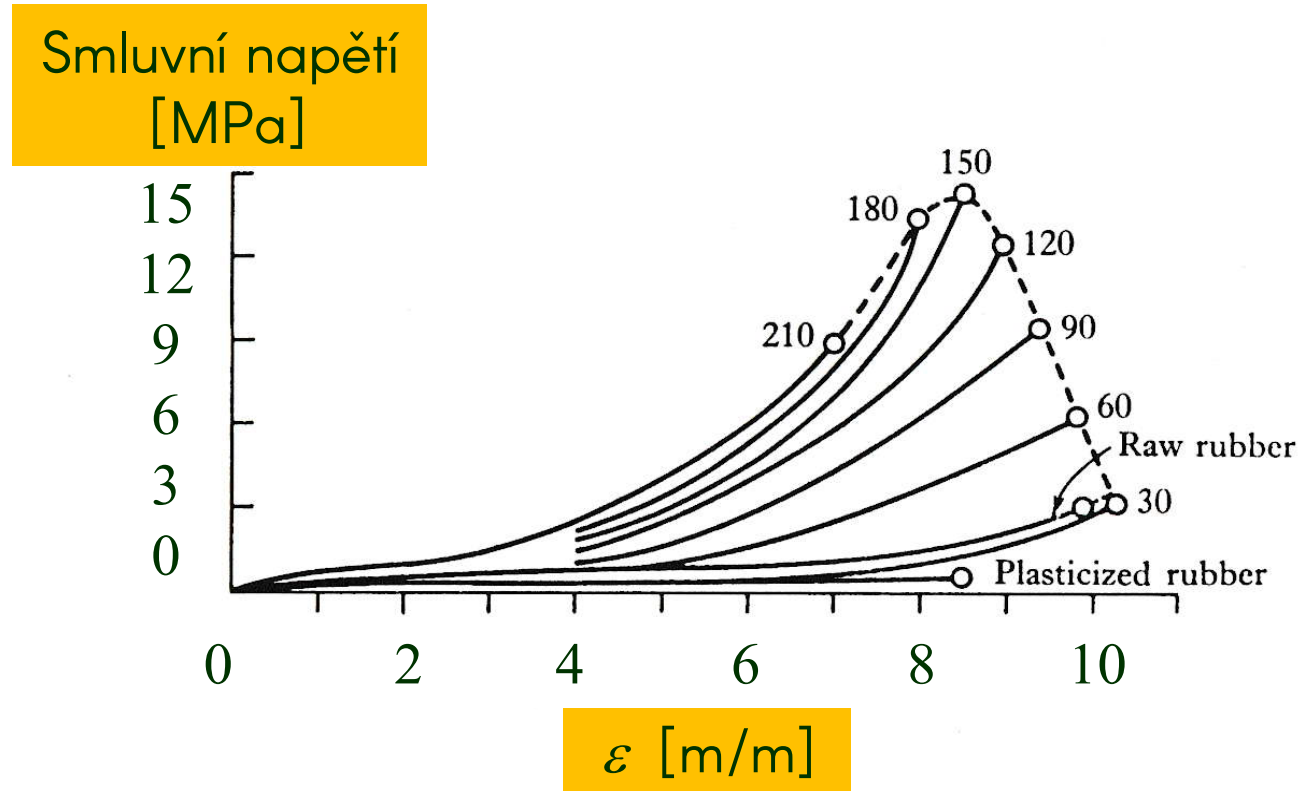
Klasifikace polymerů

- Chování polymerů (relaxace, creep, recovery)



Klasifikace polymerů

- Elastomery

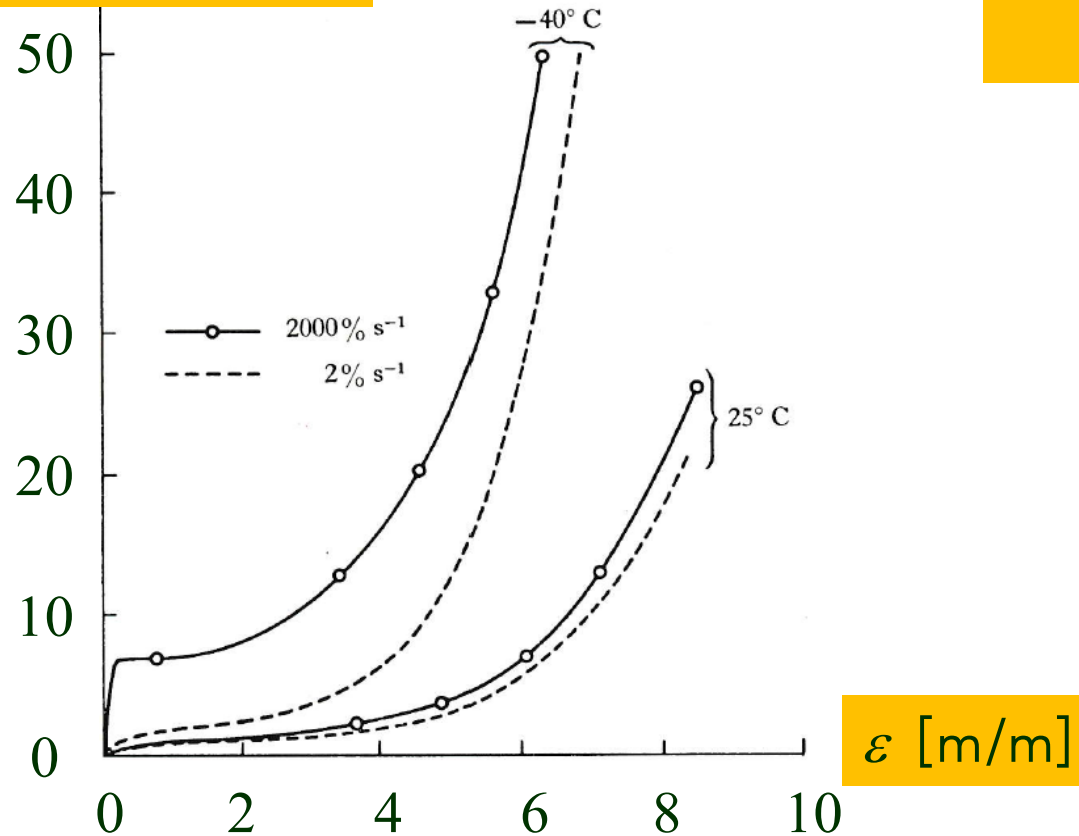


Vliv doby vulkanizace na chování
přírodního kaučuku (díly: 100 NR 8 S)

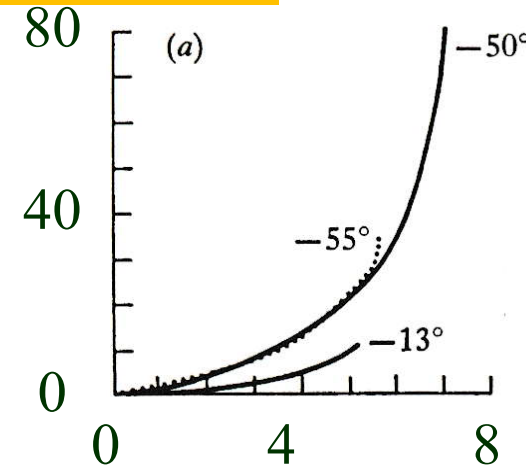
Klasifikace polymerů

- Elastomery

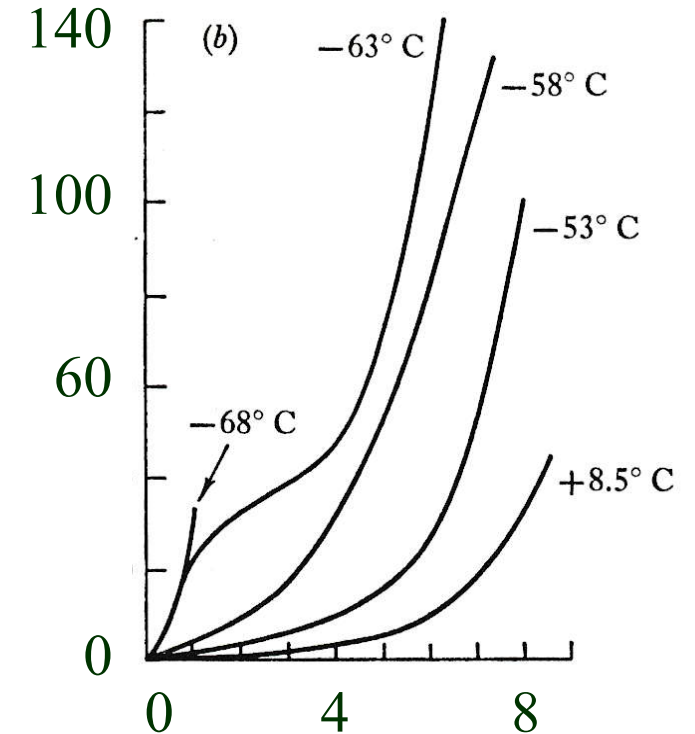
Skutečné napětí
[MPa]



Skutečné napětí
[MPa]



Skutečné napětí
[MPa]

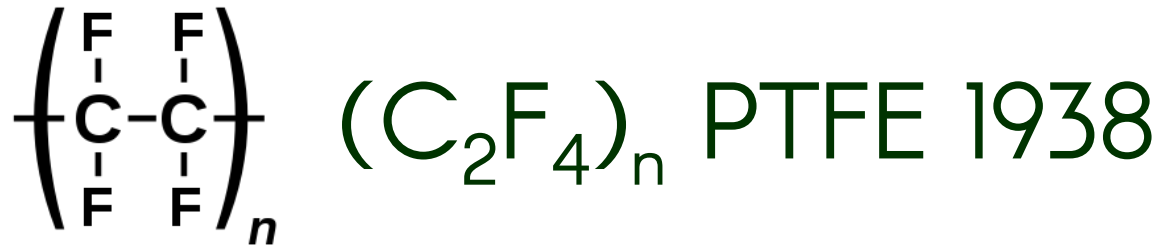


ε [m/m]

Vliv teploty a rychlosti deformace
na chování pryže

Klasifikace polymerů

- Elastomery – ePTFE (např. od GORE)



AMAZING NEW
CONCEPT IN
Cooking



FREE
SPATULA
WITH EACH
"HAPPY PAN"

NOTHING STICKS TO
"HAPPY PAN"

A cast iron skillet sealed with DuPont TEFLON®

DU PONT
BETTER THINGS FOR BETTER LIVING
... THROUGH CHEMISTRY



Even
if it rains
pea soup

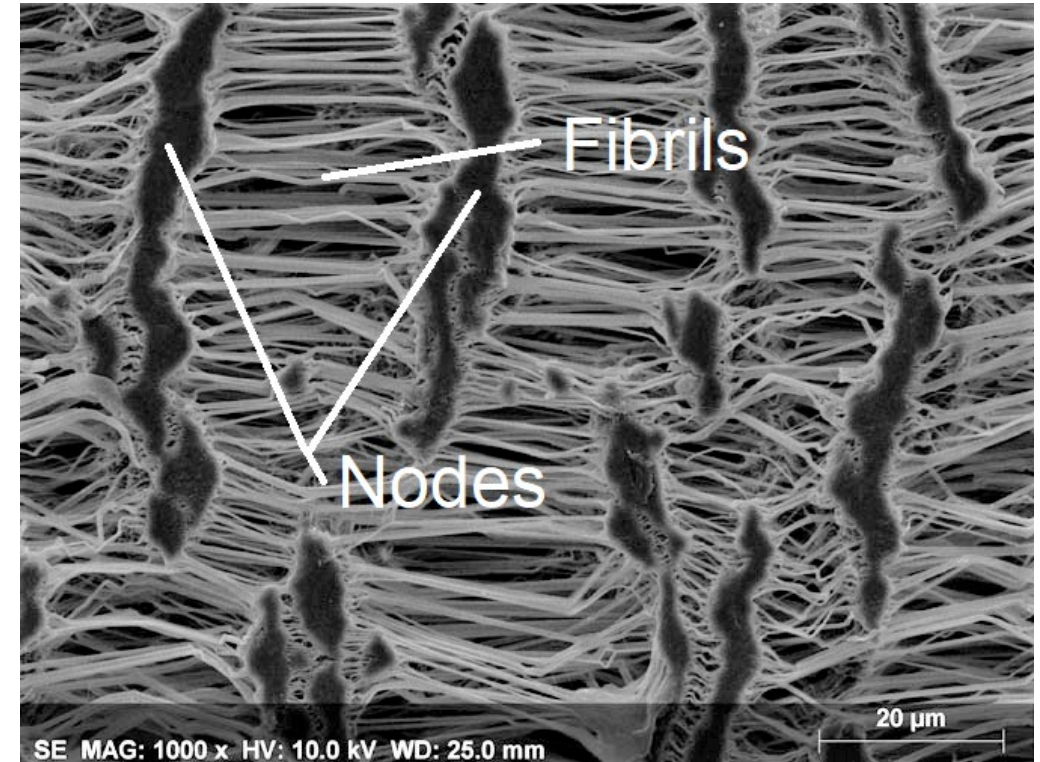
... or if you just get caught in a cloudburst. Don't let it upset you. ZE PEL®.
Du Pont's new fabric fluoridizer, frees you from rain and stain worries.
ZE PEL coats every fiber of the fabric so rain or stains won't penetrate.
Rain rolls off. Most common stains blot or brush away. Even miserable
dried- or rubbed-in stains usually spot-clean—without leaving a ring.
But only the stains go. ZE PEL stays, through washings, cleanings,
and long, hard wear. Look for the ZE PEL name on better rainwear, outer-
wear, and home furnishings.

LONDON FIB—"Klone" Maxcoat, 24-in "Drier" acrylic fiber pile sling. About \$27.50.
Available at better stores throughout the country.

DU PONT
ZE PEL
FABRIC FLUORIDIZER

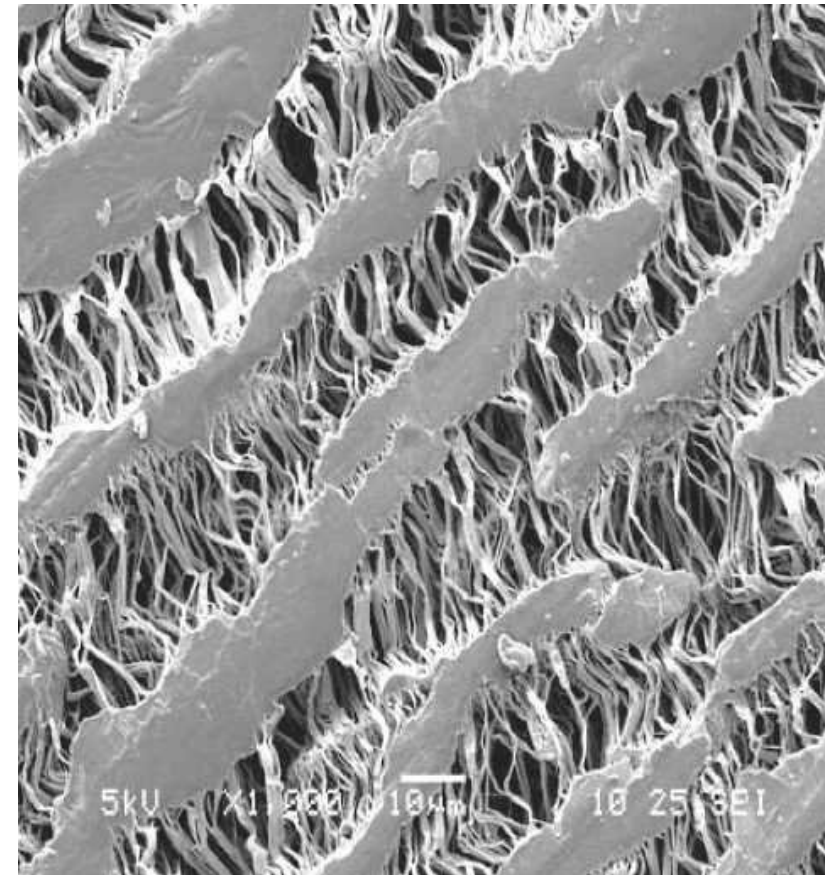
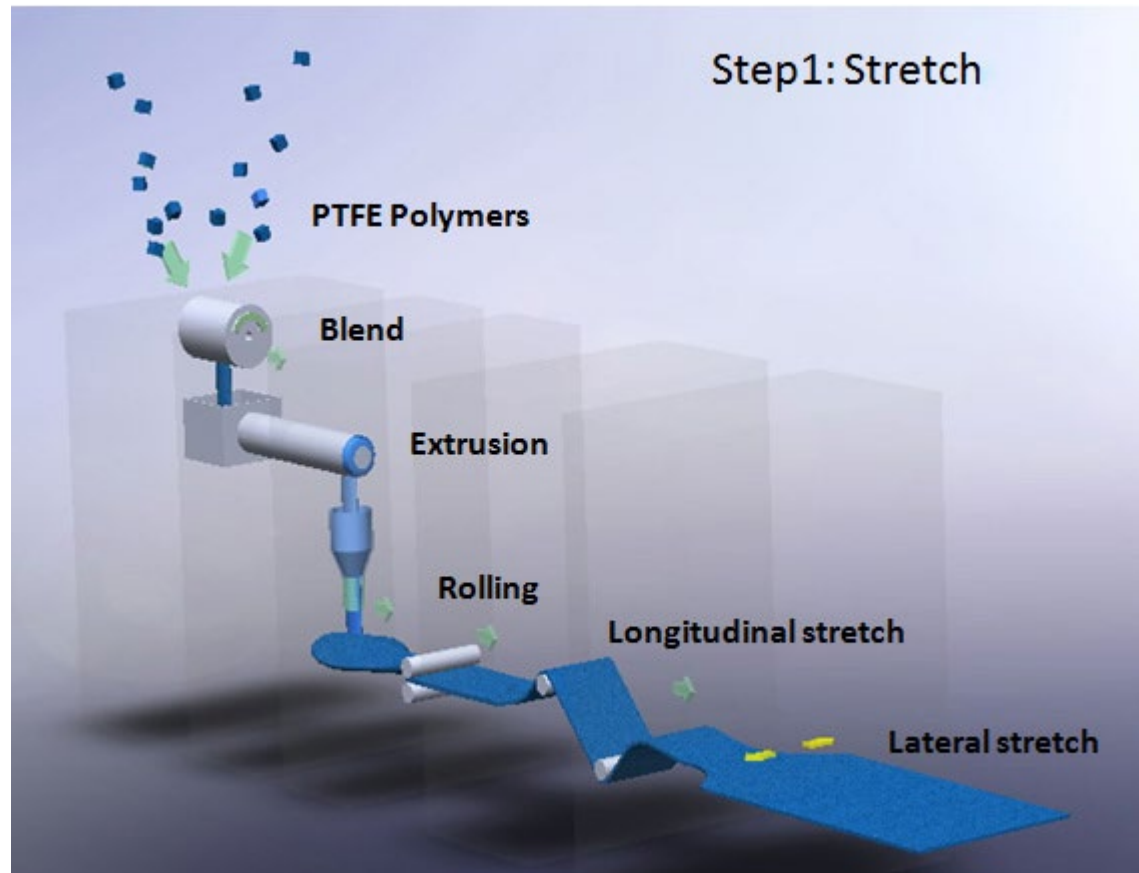
Klasifikace polymerů

- ePTFE (1969, např. od GORE)



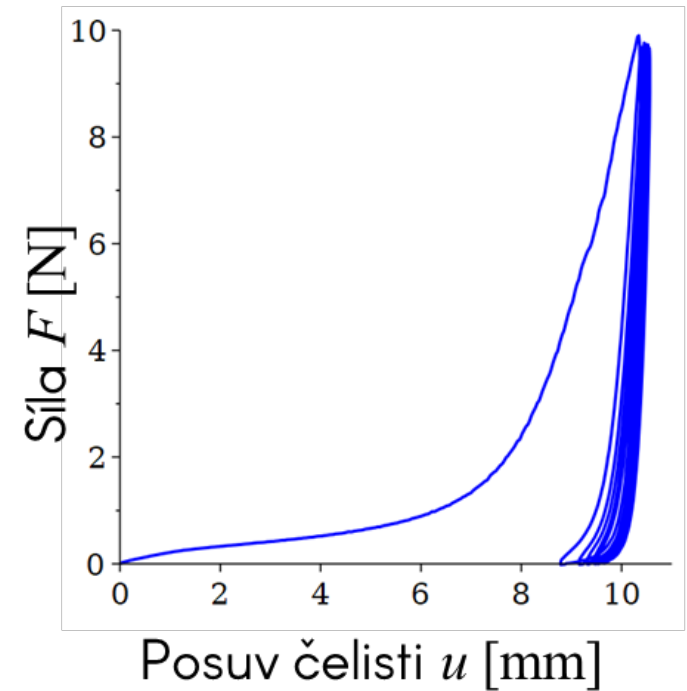
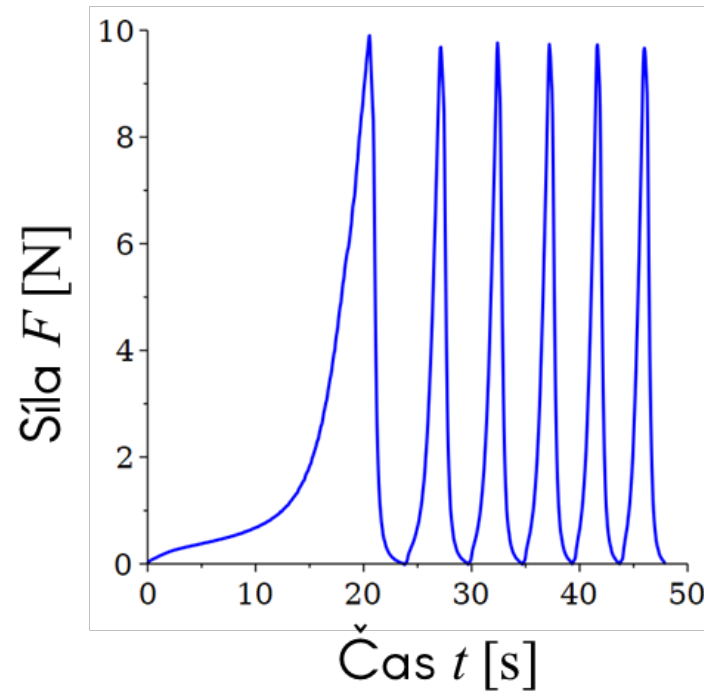
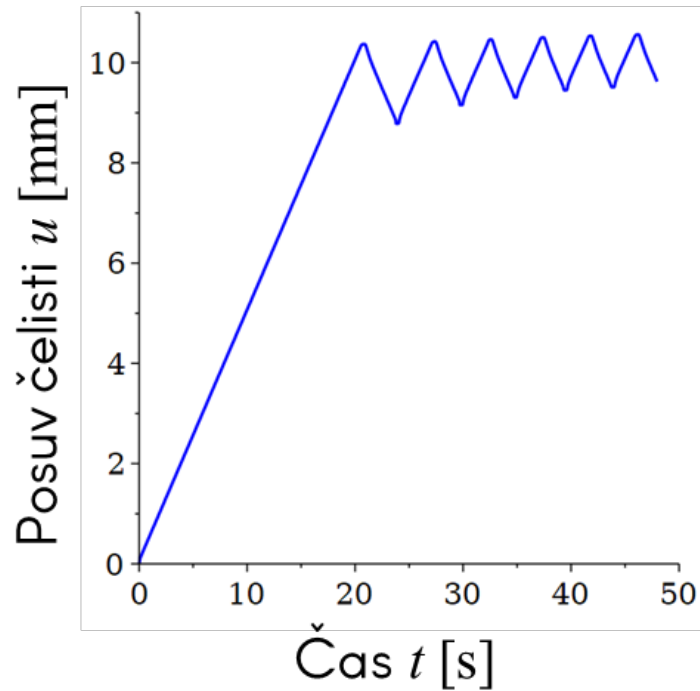
Klasifikace polymerů

- ePTFE (1969, např. od GORE)



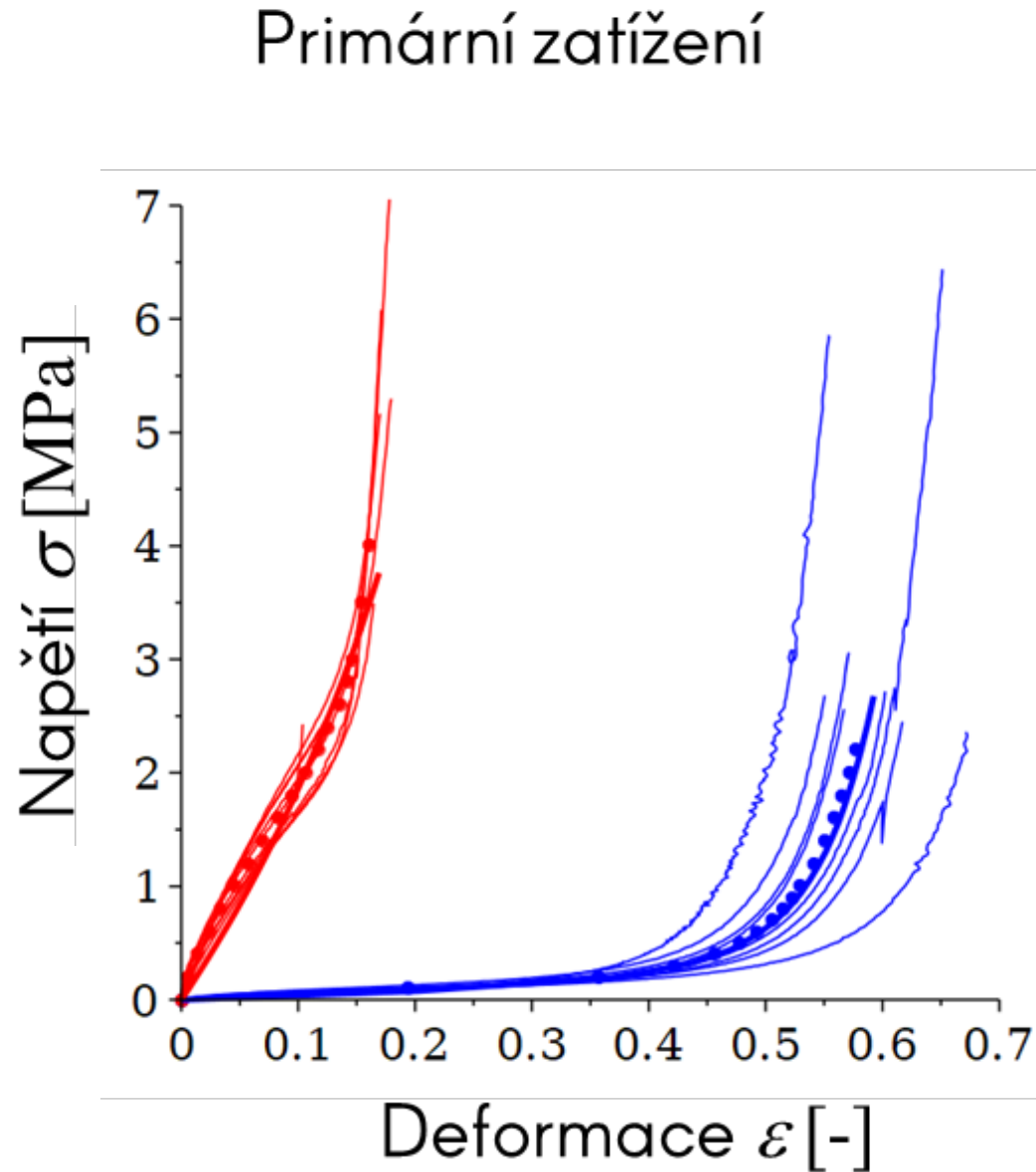
Klasifikace polymerů

- ePTFE (1969, např. od GORE)



Klasifikace polymerů

- ePTFE
(1969,
např.
od
GORE)



Obvodový směr

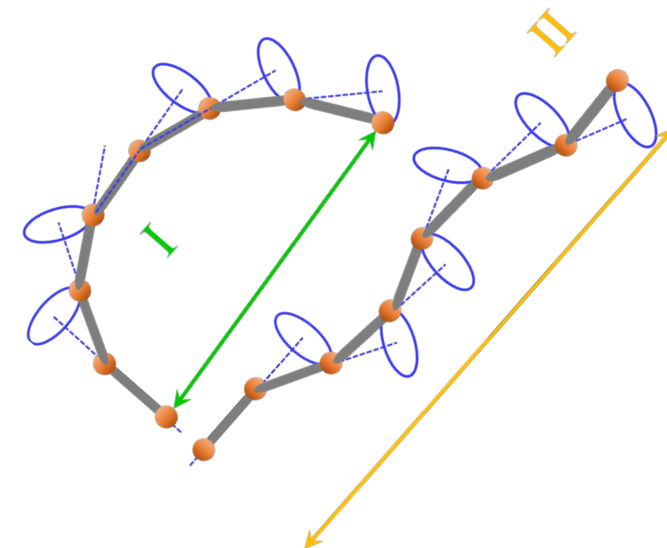
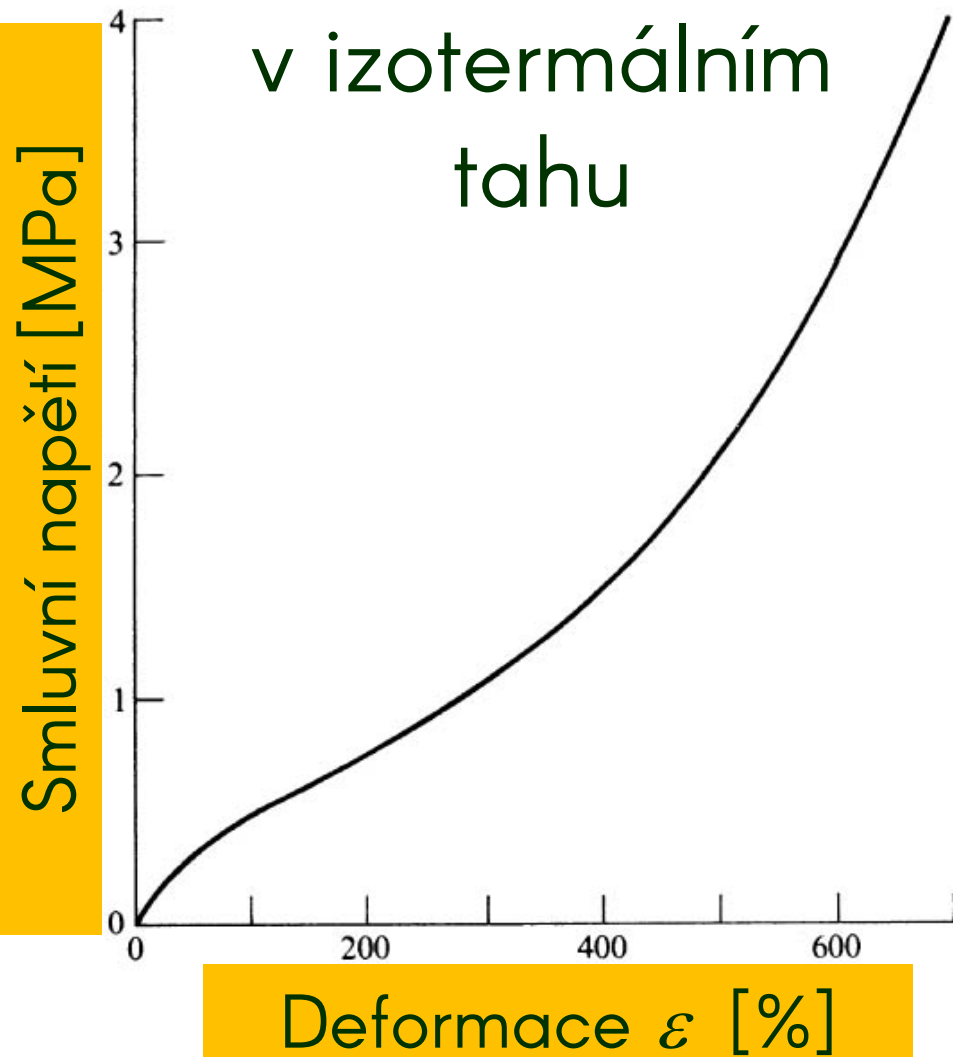
Podélný směr

Termodynamika řetězce

vlastnosti polymerů

Termomechanika řetězce

Typický elastomer
v izotermálním
tahu



Počet možných konformací klesá
s protažením řetězce, a tak klesá
pravděpodobnost realizace, čímž
klesá entropie

Termomechanika řetězce

- Při uvažování mechaniky zřetězených materiálů (makromolekulárních látek) **musíme brát v úvahu změny entropie plynoucí ze změn uspořádání**

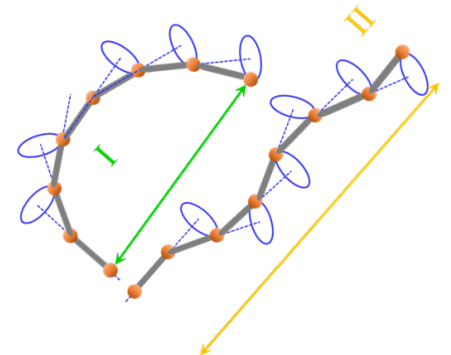
Protože základním mechanismem deformace řetězce není protažení (oddálením atomů spojených vazbou), ale natočení atomů vůči sobě

Termomechanika řetězce

- A tak si připomeňme, že **entropie** S vyjadřuje míru nahodilosti, neurčitosti (též neuspořádanosti) systému.

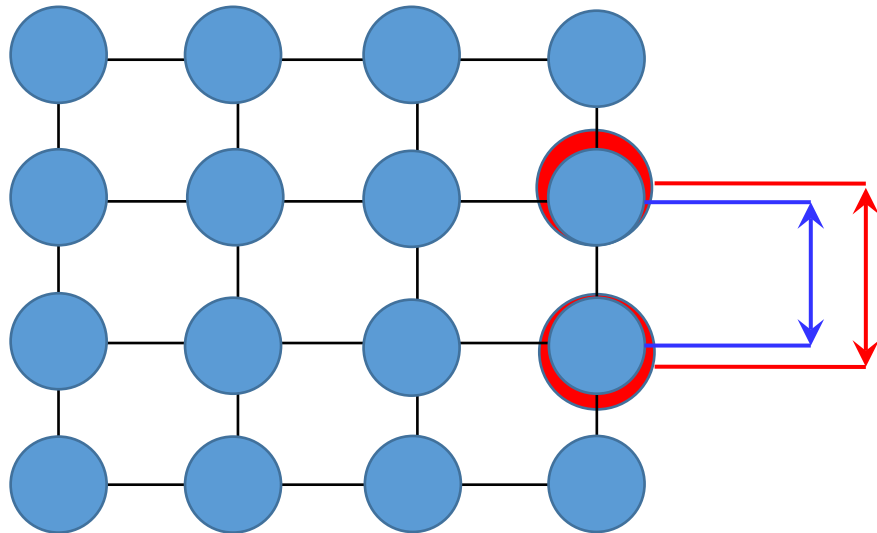
$$S = k \ln \Omega$$

- Takže je-li systém řetězec, je Ω počet konformací, při nichž je možné zaujmout konkrétní end-to-end vzdálenost

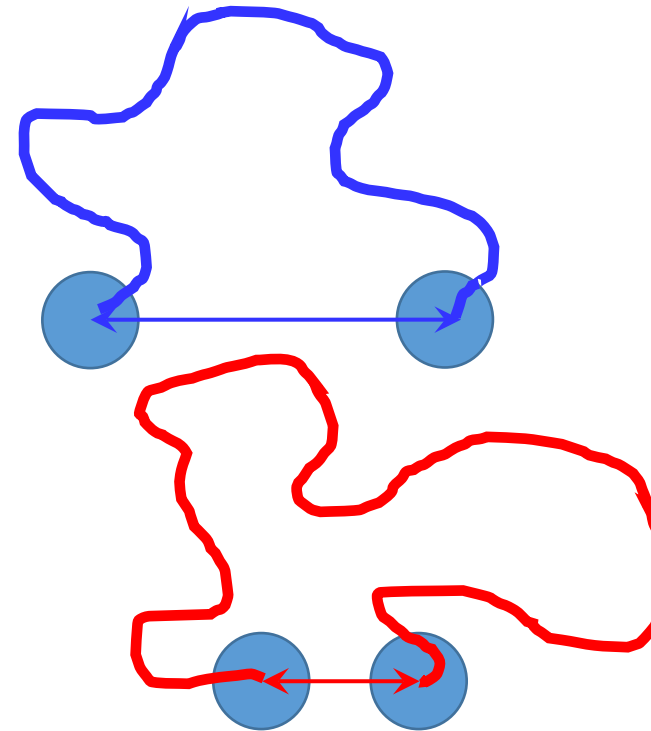


Termomechanika řetězce

- Jak se projeví ΔT ?



□ □ □ vnitřní energie
skrze $+\Delta f$ a $+\Delta \lambda$
(oscilace)

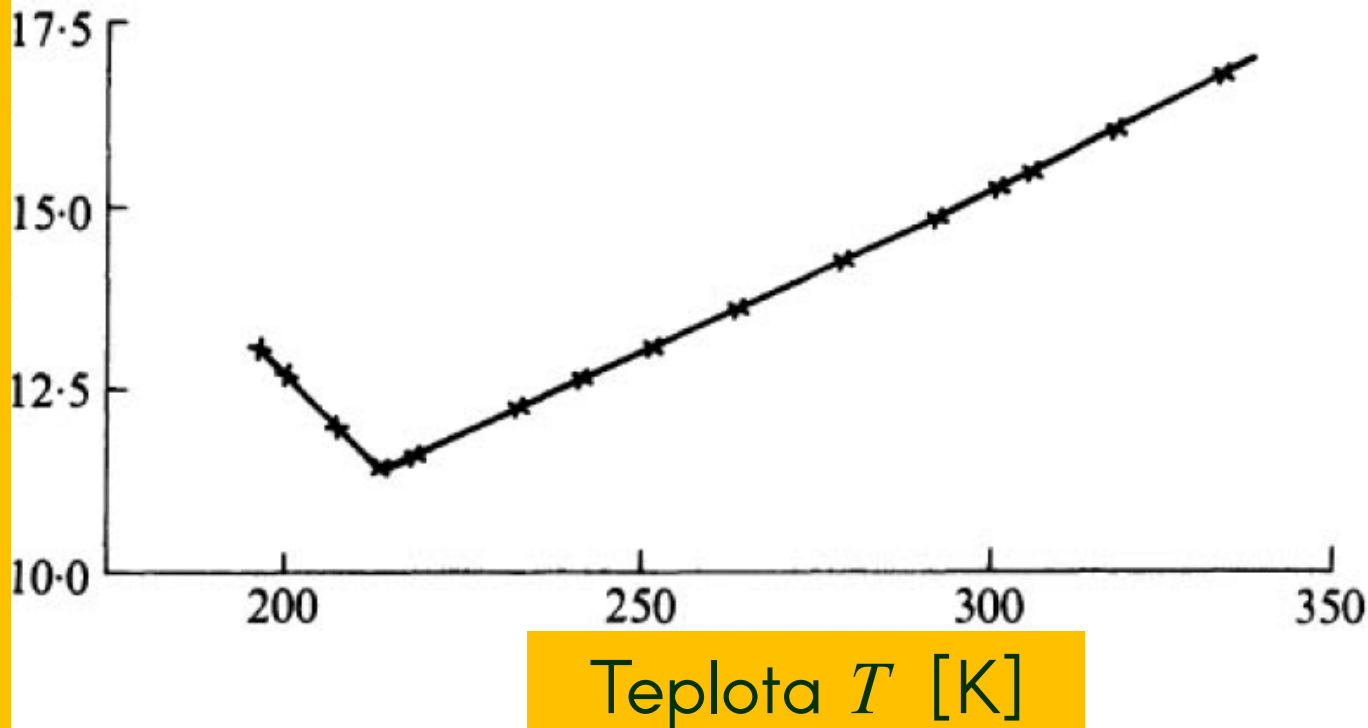


$0 > \Delta$ entropie skrze
 $-\Delta r$
(konformace)

V nejjednodušším modelu mechaniky makromolekul má řetězec konstantní délku a to, co se mění, je vzdálenost koncových bodů

Termomechanika řetězce

Smluvní napětí [100.kPa]



Teplota T [K]

Izometrický ohřev
pro jednoosý tah
při $\varepsilon = 3.5$

Od určité teploty
se materiál
ohřevem
kontrahuje

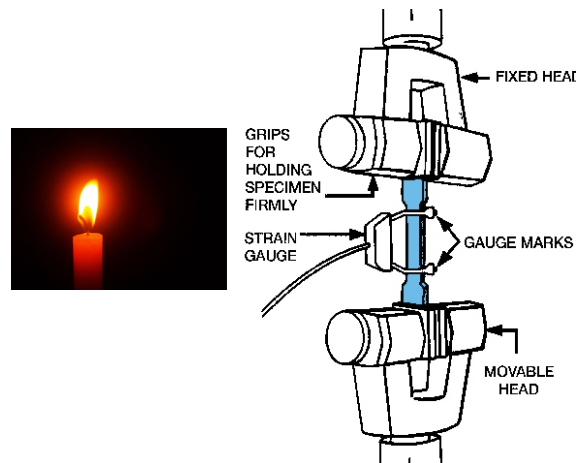
energie

vs.

entropie

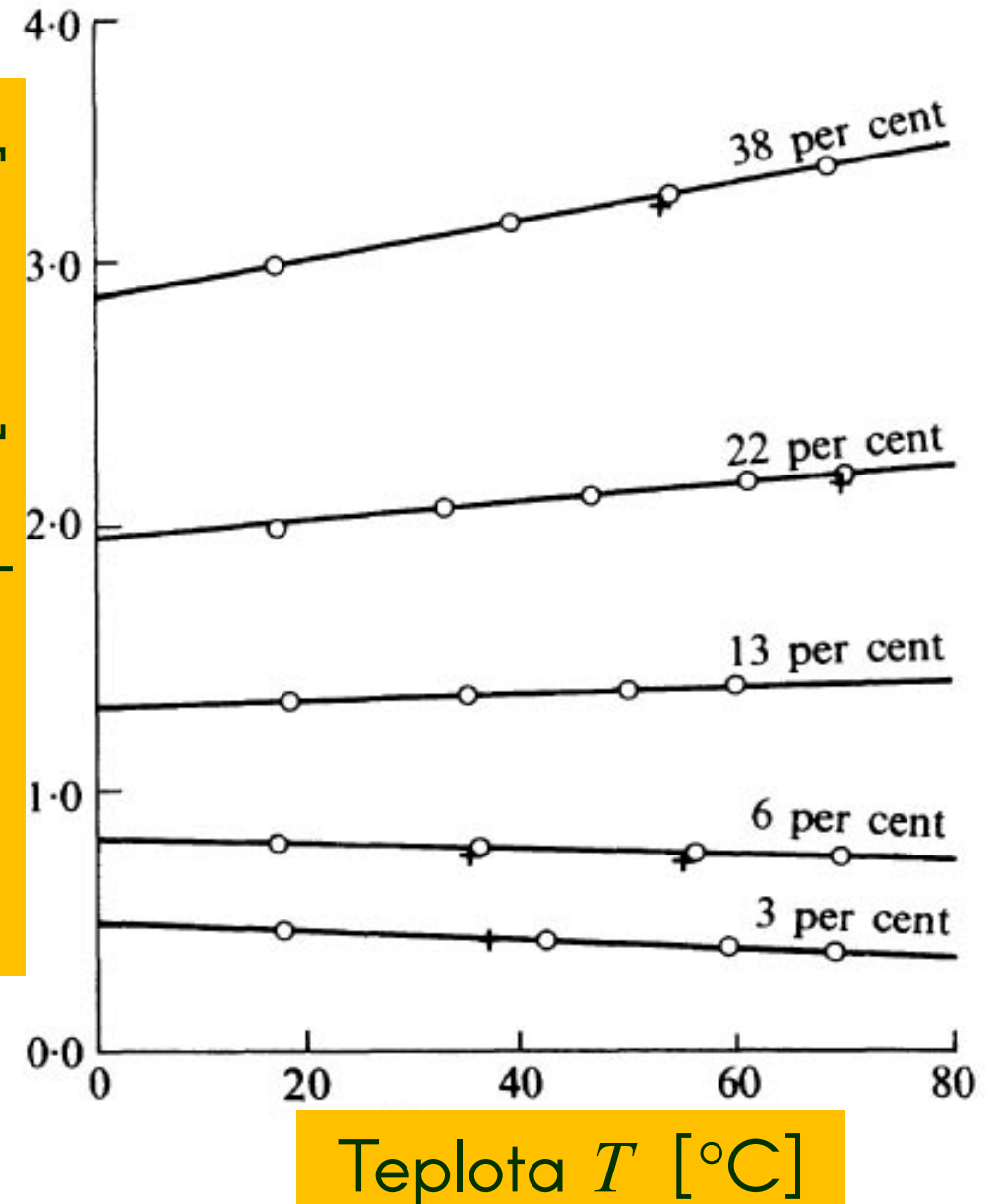
Termomechanika řetězce

- Termoelastická inverze



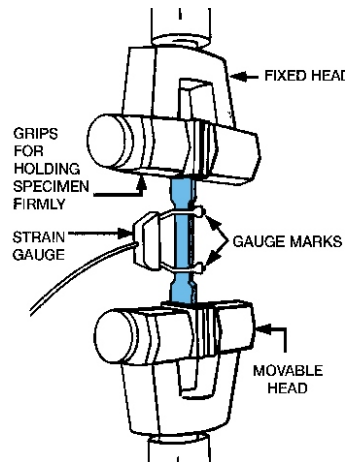
Izometrický ohřev
pro jednoosý tah

Smluvní napětí [100.kPa]

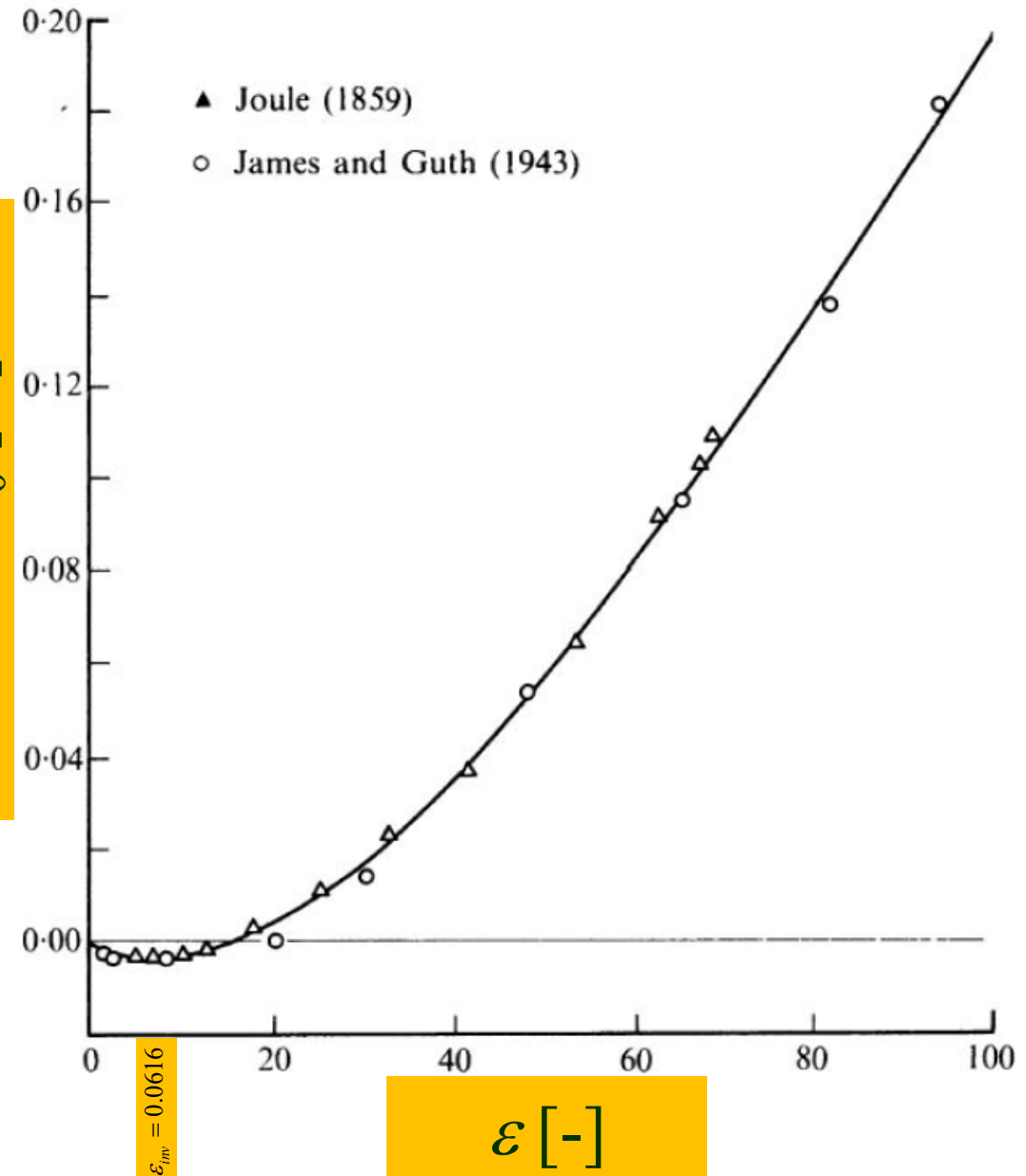


Termomechanika

- Ohřev adiabatickou deformací



$$T - T_0 \text{ [K]}$$



Termomechanika řetězce

- Termomechanická bilance (1. zákon)

vnitřní energie přiroste dU , když přestoupí teplo δQ nebo zapracuje okolí δW

$$dU = \delta Q + \delta W$$

- Pro vratný děj (2. zákon)

$$\delta Q = TdS$$

- Kombinací

$$dU = TdS + \delta W$$

Termomechanika řetězce

- Zaved'me (Helmholtzovu) volnou energii F

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - TdS$$

$$\boxed{T = \text{konst.}}$$

$$dU = TdS + \delta W$$

$$dF = \delta W$$

- F je energie dostupná pro práci v izotermálním procesu ($\delta W = dF$)

Termomechanika řetězce

- Práce na deformujícím se vzorku se odehraje stlačením atmosférou při tlaku P a silou f natahující vzorek o přírůstek délky l

$$\delta W = -PdV + fdl$$

- Pro elastomery obvykle $|PdV| \ll |fdl|$ takže

$$\delta W \doteq fdl$$

Termomechanika řetězce

- Z práce určíme k čemu působení síly f v tělese vede

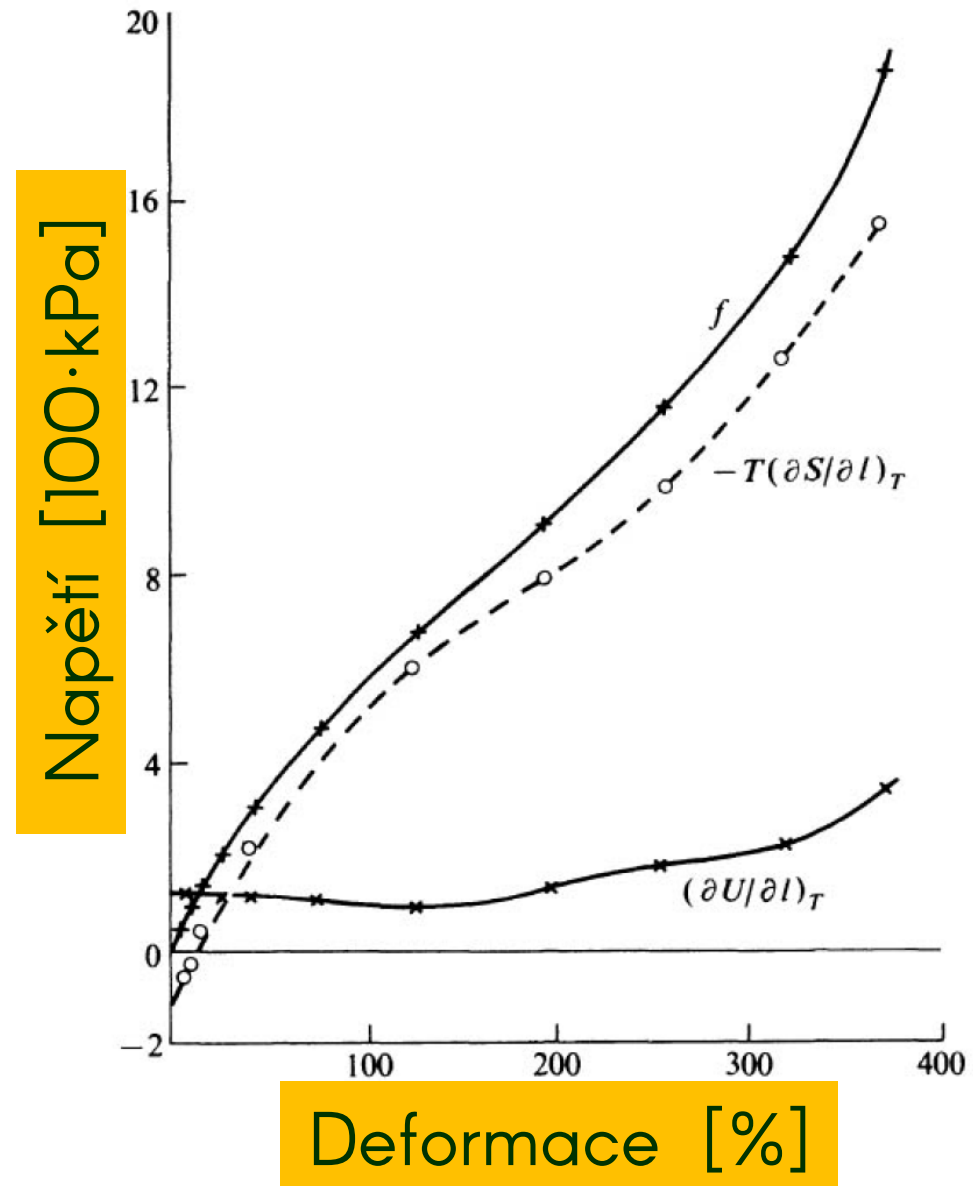
$$dF = \delta W = fdl$$

$$f = \frac{\partial W}{\partial l} = \frac{\partial F}{\partial l} = \frac{\partial U}{\partial l} - T \frac{\partial S}{\partial l} = \left. \vphantom{\frac{\partial W}{\partial l}} \right|_{T = \textit{konst.}}$$

Termomechanika řetězce

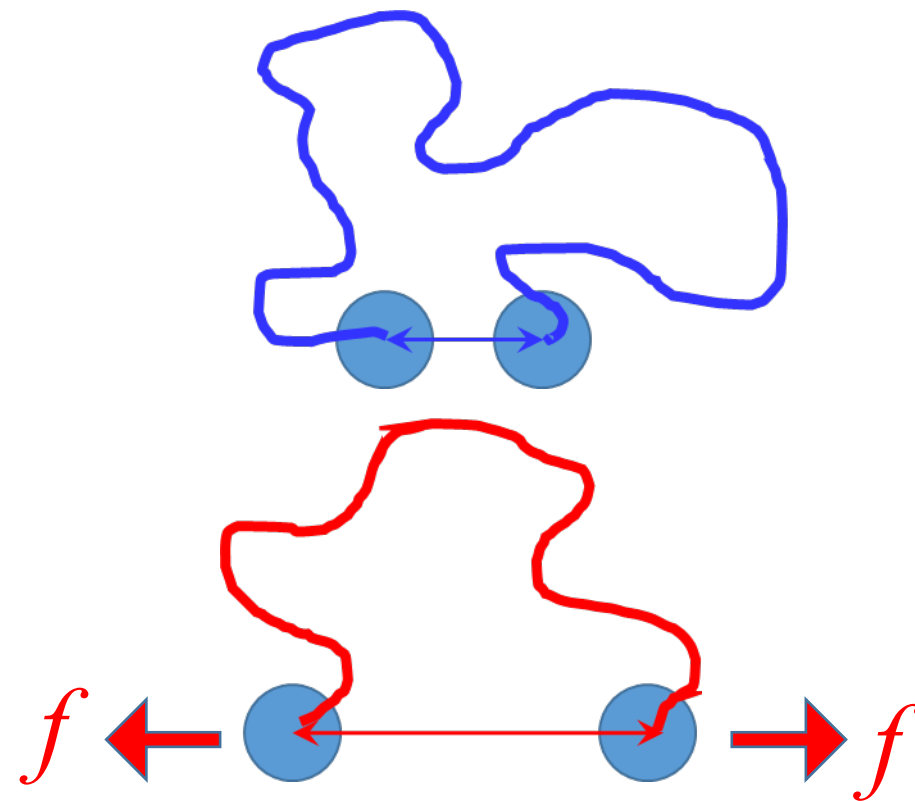
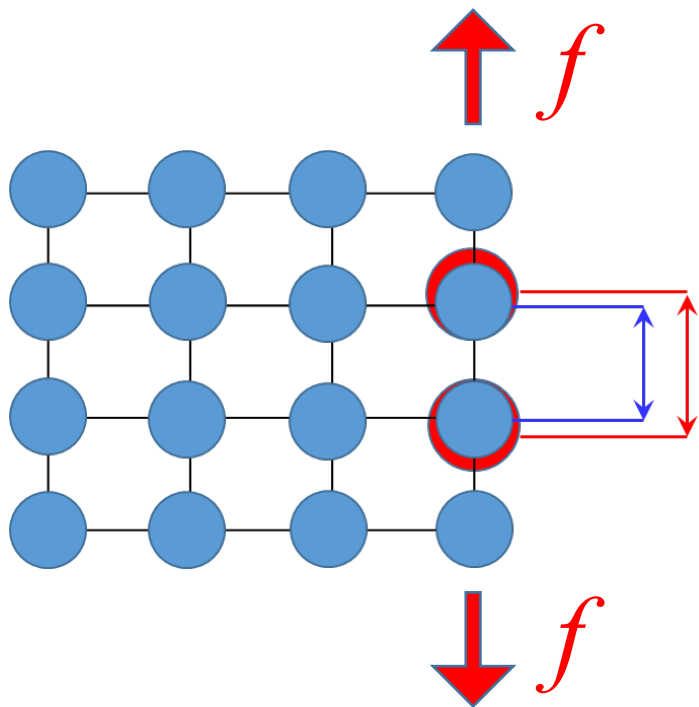
- Protahováním vzorku měníme **málo** jeho **vnitřní energii U** a **mnoho entropii S**

$$f = \frac{\partial U}{\partial l} - T \frac{\partial S}{\partial l} = \left. \right|_{T = \text{konst.}}$$



Termomechanika řetězce

$$f = \frac{\partial U}{\partial l} - T \frac{\partial S}{\partial l} = \left| T = \textit{konst.} \right.$$



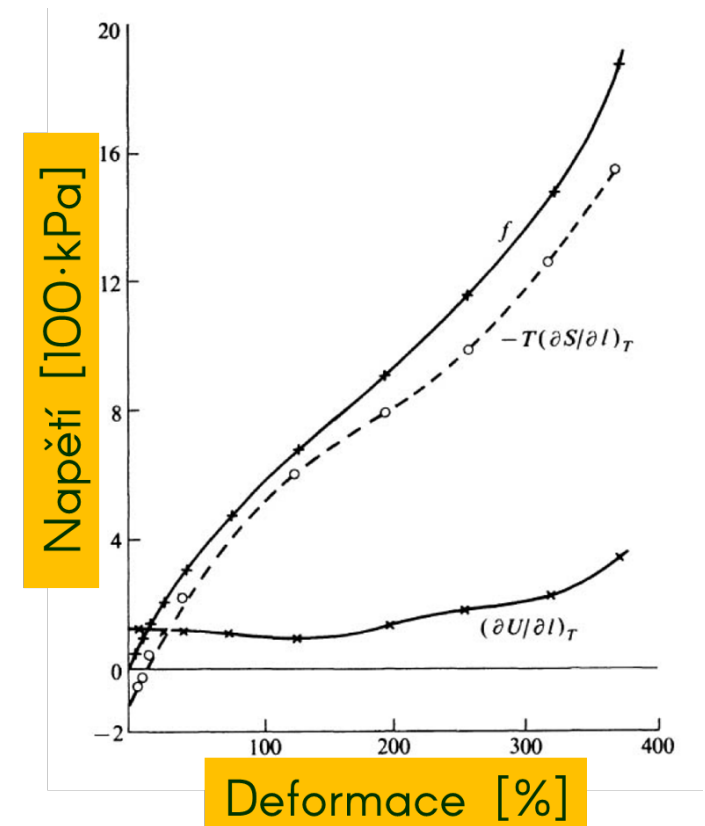
Termomechanika řetězce

$$f = \frac{\partial U}{\partial l} - T \frac{\partial S}{\partial l} = \left| T = \textit{konst.} \right.$$

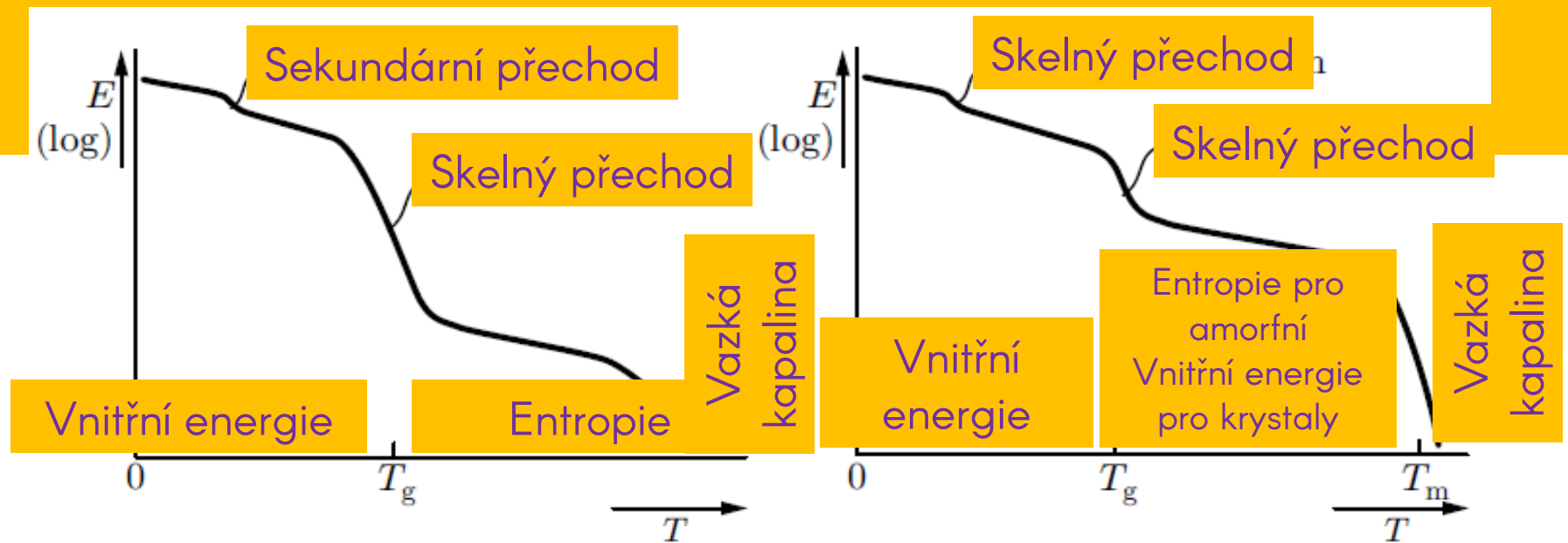
- To nás přivádí k modelu, kde uvažujeme

$$\Delta F = \cancel{\Delta U} - T \Delta S = \Delta W$$

přírůstek hustoty deformační energie spočívá pouze v poklesu entropie

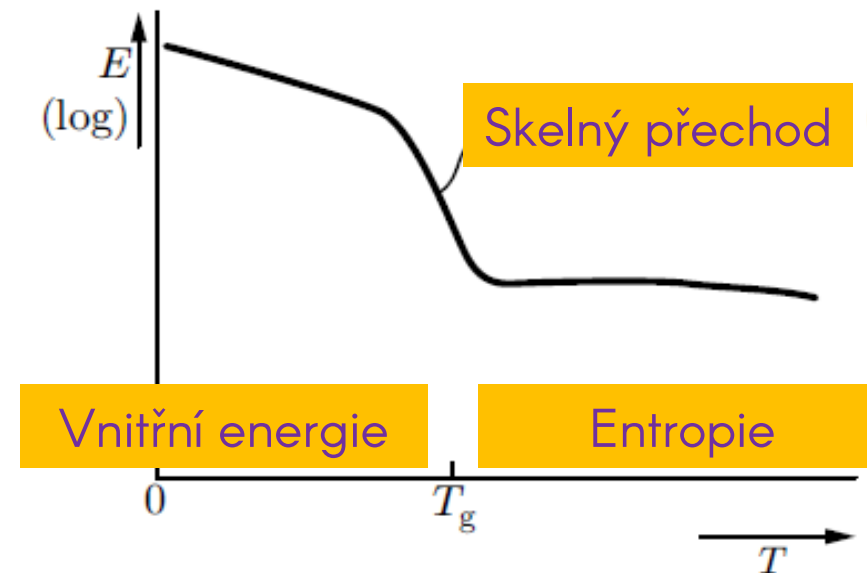


Klasifikace

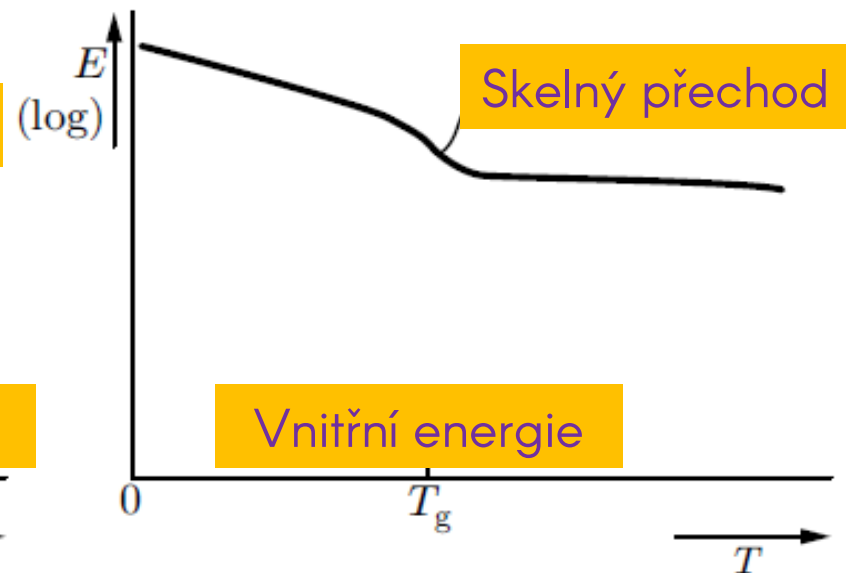


AMORFNÍ TERMOPLASTY

SEMI-KRYSTALICKÉ TERMOPLASTY



ELASTOMERY



REAKTOPLASTY

Klasifikace polymerů

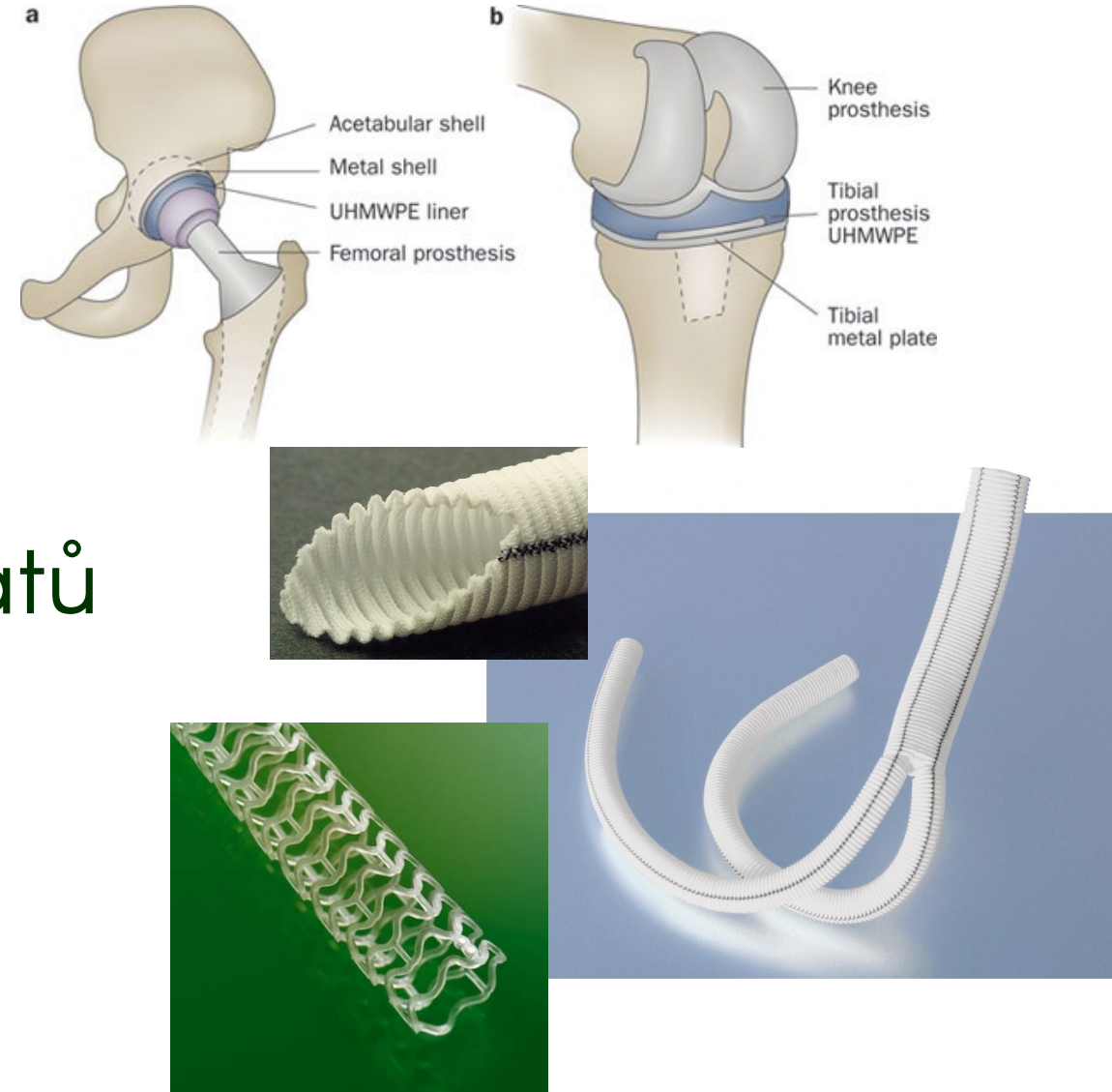
- **Termosety**
(reaktoplasty)
sesíťované, tuhé
- **Elastomery** (kaučuky)
slabě sesíťované, poddajné
- **Termoplasty**
nesesíťované, tuhé,
protože neobsahují cross-linky,
je možno je opakovaně
zahřívat–ochlazovat a přitom
ve výsledku neměnit
fyzikální vlastnosti
- různé druhy pryskyřic:
epoxidové, polyesterové,
silikonové, fenolové
- NR, SBR, SBS, NBR, EPM
- PE (LDPE, MDPE, HDPE,
UHMWPE, PEX),
PP, PS, PVC, PTFE, PET
(a další polyestery)
PEEK

Klasifikace polymerů

- **Industriální polymery:** reaktoplasty, elastomery, termoplasty
- **Biopolymery**
 - **Rostlinné** (často jako polysacharidy)
celulóza, pryskyřice (smůla), (přírodní) kaučuk, xanthan a mnoho dalších
 - **Živočišné**
bílkoviny: stavební (kolagen, elastin, fibrilin)
motorické (aktin, myozin)
signální, regulační, digestivní,... „enzymy“
polysacharidy: chitin (exoskelet),
glykosaminoglykany (kyselina hyaluronová)
glykoproteiny a proteoglykany,...

Polymery v konstrukčním bioinženýrství

- Nosné konstrukční prvky implantátů (UHMWPE, PEEK)
- Méně zatěžované konstrukční prvky implantátů (PTFE, PET, PLA, kolageny)
- Vnější konstrukční prvky



Závěr: O čem jsme nemluvili?

1. V ohnisku pohledu „strojního inženýra – konstruktéra“ je pevná fáze...

Kapalná fáze je ale u polymerů neméně důležitá...

Výroba polymerů, potravinářský a farmaceutický průmysl

Když jde o kapalnou fázi, můžeme pracovat přímo s taveninou daného polymeru...

Plynná fáze polymerů nemá valný smysl, neboť dostupná energie povede k rozpadu makromolekulárních řetězců...

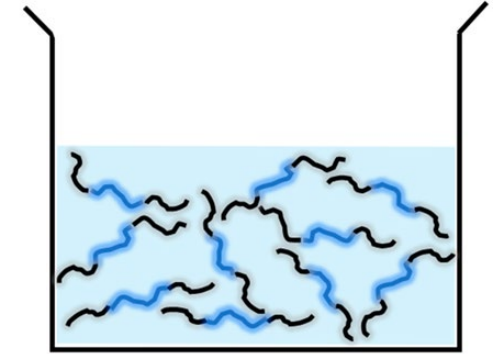
Závěr: O čem jsme nemluvili?

2. Často pracujeme s nějakou směsí – **koloidním roztokem** (suspenzi)

Chladne-li tavenina, spojují se řetězce, vytváří větve. Stále ale můžeme chápat směs jako kapalnou fázi. Existují totiž řetězce, mezi nimiž neexistuje **spojitá cesta** (**graf je nesouvislý**).

Postupem chladnutí nastane okamžik, kdy nebudou existovat oddělené makromolekuly, ale pomocí cross-linků budou spojeny všechny řetězce – ze **sol** (solution) vznikne **gel** (sít').

To omezí mobilitu molekul/řetězců natolik, že nemůže látku považovat za kapalinu (**sol-gel přechod**, **gelatinace**). Mobilita řetězců bude sice omezena, ale látka bude stále vykazovat významné **tečení** (**creep**), dokud nedojde ke krystalizaci nebo k zhuštění cross-linků.



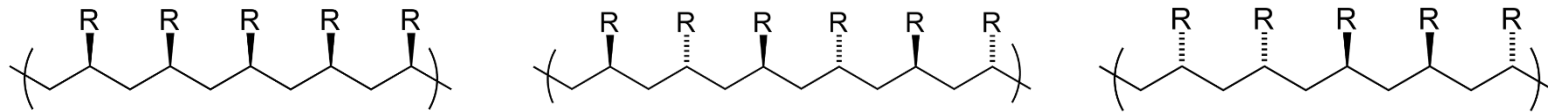
Sol = roztok



Gel

Závěr: O čem jsme nemluvili?

3. a vlastně jsme vůbec nemluvili ani o té výrobě..., kde vyvstanou další možné klasifikace polymerů podle jejich struktury...



Tacticita – izotaktické, syndiotaktické, ataktické

Kopolymery – pravidelné/periodické, náhodné, blokové

Závěr: O čem jsme nemluvili?

4. Detailnější popis mechanických vlastností:

elasticita pryží → Projekt I

viskoelasticita → Biomechanika I

(visko) elasticita latexu → Projekt II

zdravotnické prostředky vyrobené z polymerů → Biomechanika III