



Technická univerzita v Košiciach  
Fakulta elektrotechniky a informatiky

# **Polymérne materiály**

## **Štruktúra a vnútorné interakcie v polyméroch**

**Ol'ga Fričová**

Košice

2019

RNDr. Oľga Fričová, PhD.

## **Polymérne materiály**

### **Štruktúra a vnútorné interakcie v polyméroch**

Prvé vydanie 2019

*Copyright* © Oľga Fričová

Recenzenti: doc. RNDr. Jana Tóthová, PhD  
doc. Mgr. Mária Kaňuchová, PhD.

Text neprešiel jazykovou ani redakčnou úpravou.

**ISBN: 978-80-553-3365-6**

## **Predhovor**

Predkladaný učebný text bol pripravený ako učebná pomôcka pre predmet Materiály na báze polymérov, ktorý sa vyučuje v prvom ročníku inžinierskeho štúdia študijného programu Fyzikálne inžinierstvo progresívnych materiálov na Katedre fyziky Fakulty elektrotechniky a informatiky Technickej univerzity v Košiciach. Predstavuje prvú časť zo zamýšľanej série učebných textov venujúcich sa problematike štruktúry a vlastností polymérnych materiálov ako základný predpoklad pre ich skúmanie metódami NMR, DMA, DSC, SEM a pod.

Polymérne materiály sa stali neodmysliteľnou súčasťou nášho každodenného života, nachádzajú uplatnenie v mnohých priemyselných odvetviach. Zároveň však predstavujú vážnu hrozbu pre životné prostredie. Pre správne využitie ako aj likvidáciu materiálov na báze polymérov je potrebné poznať súvislosti medzi prípravou, štruktúrou a výslednými vlastnosťami.

Cieľom tohto učebného textu je oboznámiť študentov s podstatou štruktúry polymérov a procesov prebiehajúcich na molekulárnej úrovni, aby vedeli využiť vzťahy medzi spôsobom prípravy, štruktúrou a výsledným vlastnosťami pre aplikácie týchto materiálov v konkrétnych podmienkach. Fyzikálnymi stavmi polymérov, súvislosťami medzi štruktúrou, vnútornými interakciami, vnútornou pohyblivosťou a výslednými vlastnosťami polymérnych materiálov sa budú zaoberať nasledujúce učebné texty.

Ďakujem recenzentom za cenné pripomienky.

*Autorka*



## Obsah

|   |    |
|---|----|
| Zoznam symbolov.....  | 7  |
| Zoznam skratiek pre označenie často používaných polymérov ..... | 9  |
| 1 Polyméry.....   | 11 |
| Trošku z histórie .....   | 11 |
| Použitá literatúra.....   | 15 |
| 1.1 Základné pojmy .....  | 17 |
| Hmotnosť polymérov .....  | 18 |
| Použitá literatúra.....   | 22 |
| 1.2 Kategorizácia polymérov .....                               | 23 |
| Pôvod.....  | 23 |
| Spôsob prípravy.....  | 23 |
| Druh monomérov .....  | 26 |
| Tvar makromolekuly.....   | 27 |
| Nadmolekulová štruktúra.....                                    | 29 |
| Mechanické vlastnosti.....                                      | 31 |
| Správanie pri zahrievaní .....                                  | 31 |
| Technické vlastnosti .....                                      | 33 |
| Chemické zloženie .....   | 33 |
| Charakteristická chemická skupina .....                         | 34 |
| Použitie.....   | 34 |
| Spracovanie po použití .....                                    | 34 |
| Zloženie polymérnych materiálov .....                           | 35 |
| Čo určuje výsledné vlastnosti polymérneho materiálu.....        | 36 |
| Použitá literatúra.....   | 36 |
| 1.3 Väzbové sily súdržnosti .....                               | 37 |
| Primárne sily súdržnosti .....                                  | 38 |
| Sekundárne sily súdržnosti.....                                 | 40 |
| Hustota kohéznej energie .....                                  | 44 |
| Použitá literatúra.....   | 46 |
| 1.4 Štruktúra polymérov .....                                   | 47 |
| Primárna štruktúra polymérov.....                               | 47 |
| Sekundárna štruktúra.....                                       | 52 |
| Terciárna štruktúra.....  | 53 |
| Kvartérna štruktúra .....                                       | 54 |

## Obsah

|   |    |
|---|----|
| Štruktúra a vlastnosti.....                             | 55 |
| Použitá literatúra .....                                | 56 |
| 1.5 Ohybnosť polymérneho reťazca .....                  | 57 |
| Konformačné izoméry .....                               | 57 |
| Konformácie reťazcov.....                               | 59 |
| Model voľne skĺbeného reťazca .....                     | 62 |
| Faktory ovplyvňujúce ohybnosť polymérneho reťazca ..... | 66 |
| Ohybnosť reťazca a vlastnosti polyméru.....             | 67 |
| Použitá literatúra .....                                | 67 |

Zoznam symbolov

|               |   |  |
|---------------|---|--|
| $\alpha$      | - | polarizovateľnosť  |
| $\delta$      | - | parameter rozpustnosti   |
| $\delta_s$    | - | parameter rozpustnosti rozpúšťadla                                   |
| $\epsilon_0$  | - | permitivita vákua  |
| $\theta$      | - | väzbový uhol   |
| $\vec{\mu}$   | - | dipólový moment  |
| $\vec{\mu}^*$ | - | indukovaný dipólový moment   |
| $\sigma$      | - | typ chemickej väzby  |
| $\pi$         | - | typ chemickej väzby  |
| $A_r$         | - | relatívna atómová hmotnosť   |
| $b$           | - | parameter substitúcie  |
| $C$           | - | konštanta  |
| $\vec{E}$     | - | intenzita elektrického poľa  |
| $HKE$         | - | hustota kohéznej energie   |
| $I$           | - | ionizačná energia  |
| $k$           | - | Boltzmannova konštanta   |
| $l$           | - | dĺžka  |
| $l_e$         | - | dĺžka nezávislého segmentu reťazca                                   |
| $m$           | - | hmotnosť   |
| $\bar{M}_n$   | - | číselný priemer molárnej hmotnosti                                   |
| $M_r$         | - | relatívna molekulová hmotnosť, prípadne relatívna molárna hmotnosť   |
| $\bar{M}_v$   | - | viskozitný priemer molárnej hmotnosti                                |
| $\bar{M}_w$   | - | hmotnostný priemer molárnej hmotnosti                                |
| $\bar{M}_z$   | - | Z-priemer molárnej hmotnosti   |
| $n$           | - | stupeň polymerizácie (počet opakovaní stavebnej jednotky v reťazci)  |
| $N$           | - | počet častíc (molekúl)   |
| $N_A$         | - | Avogadrova konštanta   |
| $N_e$         | - | počet nezávislých segmentov reťazca                                  |
| $p_i$         | - | zlomok (podiel) počtu častíc daného druhu v celkovom množstve častíc |
| $q$           | - | parciálny náboj  |
| $r$           | - | vzdialenosť  |

## Zoznam symbolov

- $\vec{r}$  – polohový vektor
- $R^\bullet$  – radikál (chemická látka s vysokou reaktivitou)
- $R_e^2$  – stredná kvadratická vzdialenosť koncov reťazca
- $R_g$  – gyračný polomer
- $R_{\max}$  – vzdialenosť koncov reťazca v napriamenej konformácii
- $R_p$  – najpravdepodobnejšia vzdialenosť koncov reťazca
- $T$  – termodynamická teplota
- $U$  – energia
- $U_{\text{coh}}$  – celková kohézna energia
- $V$  – objem
- $V_m$  – molárny objem
- $w_i$  – hmotnostný zlomok (podiel) hmotnosti častíc daného druhu k celkovej hmotnosti
- $W$  – hustota pravdepodobnosti, že voľný koniec reťazca bude v danom mieste
- $y$  – stupeň polymerizácie (počet opakovaní stavebnej jednotky v reťazci)



Zoznam skratiek pre označenie často používaných polymérov

|                |   |             |                                    |
|----------------|---|-------------|------------------------------------|
| <b>ABS</b>     | akrylonitrilbutadiénstyrén                  | <b>PET</b>  | polyetyléntereftalát               |
| <b>ASA</b>     | akrylonitrilstyrénakrylát                   | <b>PF</b>   | fenolformaldehydová živica         |
| <b>BR</b>      | butadiénový kaučuk, polybutadién            | <b>PHB</b>  | polyhydroxybutyrát                 |
| <b>CA</b>      | acetát celulózy                             | <b>PI</b>   | polyimid                           |
| <b>CN</b>      | nitrát celulózy                             | <b>PIB</b>  | polyizobutylén                     |
| <b>CR</b>      | polychloroprén                              | <b>PLA</b>  | polymliečna kyselina, polylaktid   |
| <b>EC</b>      | etylcelulóza                                | <b>PMMA</b> | polymetylmetakrylát                |
| <b>EP</b>      | epoxidová živica                            | <b>PMP</b>  | poly-4-metyl-1-pentén              |
| <b>EPDM</b>    | etylén-propyléndiénový kaučuk               | <b>POM</b>  | polyoxymetylén,<br>polyformaldehyd |
| <b>EPM</b>     | etylén-propylénový kaučuk                   | <b>PP</b>   | polypropylén                       |
| <b>EPS</b>     | expandovaný polystyrén                      | <b>PPBA</b> | poly- <i>p</i> -benzamid           |
| <b>EVA</b>     | kopolymér etylén-vinylacetát                | <b>PPS</b>  | polyfenylénsulfid                  |
| <b>HIPS</b>    | húževnatý polystyrén                        | <b>PPSU</b> | polyfenylsulfón                    |
| <b>IR</b>      | polyizoprén                                 | <b>PS</b>   | polystyrén                         |
| <b>NBR</b>     | butadién-akrylonitrilový kaučuk             | <b>PSU</b>  | polysulfón                         |
| <b>PA</b>      | polyamid                                    | <b>PTFE</b> | polytetrafluóretylén               |
| <b>PAI</b>     | polyamidimid                                | <b>PUR</b>  | polyuretán                         |
| <b>PAN</b>     | polyakrylonitril                            | <b>PVAC</b> | polyvinylacetát                    |
| <b>PB</b>      | poly-1-butén                                | <b>PVAL</b> | polyvinylalkohol                   |
| <b>PBI</b>     | polybenzimidazol                            | <b>PVB</b>  | polyvinylbutyral                   |
| <b>PBT</b>     | polybutyléntereftalát                       | <b>PVC</b>  | polyvinylchlorid                   |
| <b>PC</b>      | polykarbonát                                | <b>PVDC</b> | polyvinylidénchlorid               |
| <b>PE-HD</b>   | polyetylén vysokej hustoty                  | <b>PVDF</b> | polyvinylidénfluorid               |
| <b>PE-LD</b>   | nízkohustotný polyetylén                    | <b>PVF</b>  | polyvinylfluorid                   |
| <b>PE-LLD</b>  | lineárny nízkohustotný polyetylén           | <b>PVFM</b> | polyvinylformal                    |
| <b>PE-UHMW</b> | polyetylén s vysokou molekulovou hmotnosťou | <b>SAN</b>  | kopolymér styrén-akrylonitril      |
| <b>PE-MD</b>   | polyetylén so strednou hustotou             | <b>SBR</b>  | styrén-butadiénový kaučuk          |
| <b>PEX</b>     | sieťovaný polyetylén                        | <b>SI</b>   | silikón                            |
| <b>PEOX</b>    | polyetylénoxid                              |             |                                    |



## 1 Polyméry

Polymérne materiály nás sprevádzajú celý život, všetky živé organizmy sú tvorené polymérmi. Samotnej podstate polymérov sme však začali rozumieť až v polovici 20. storočia v súvislosti s ich výrobou a rozvojom. **Polyméry** sú látky s vysokou molekulovou hmotnosťou (makromolekuly), v molekulách ktorých sa opakuje určité usporiadanie atómov. Množstvo atómov tvoriacich molekulu polyméru ako aj väzieb medzi nimi umožňuje usporiadanie vo veľkom množstve rôznych tvarov a štruktúr, čo sa prejaví na výsledných vlastnostiach polymérneho materiálu.

Polymérne materiály spočiatku nahrádzali klasické materiály ako slonovina, drevo, hodváb. Nasledovali ďalšie aplikácie – filmy, obaly, textil, letecký priemysel. Stali sa bežným materiálom používaným v automobiloch. Napríklad v automobile Audi A6 plasty tvoria približne polovicu objemu všetkých použitých materiálov. Zastúpené sú rôzne druhy polymérov, prevláda polypropylén.

Polymérne materiály nestretávame len v predmetoch spotreby, ale ich význam narastá aj v medicíne, a to nielen v podobe spotrebného materiálu, ale aj ako materiálu schopného nahrádzať určité tkanivá v ľudskom tele. S vývojom rôznych biokompatibilných polymérov sa tieto materiály používajú aj pri operáciách ako vstrebateľné fixačné pomôcky. Vo viacerých náhradách tkanív sa využíva polyetylén s makromolekulami s ultra-vysokou molekulovou hmotnosťou a kyselina polymliečna.

Polymérne materiály sú výhodné z mnohých hľadísk. Sú to materiály s nízkou hustotou, čo ich predurčuje k aplikáciám v automobilovom a leteckom priemysle. Sú dobrými tepelnými aj elektrickými izolantmi, preto sa používajú pri výrobe rôznych elektrických súčiastok. Sú odolné voči korózii a poveternostným vplyvom, ako aj voči chemikáliám. Keďže sú ľahko spracovateľné, výroba produktov z týchto materiálov vyžaduje nižšie náklady v porovnaní s klasickými materiálmi.

Nevýhodou polymérnych materiálov je ich horľavosť, ale dá sa prekonať použitím retardérov horenia. Na rozdiel od klasických materiálov sa úžitkové vlastnosti polymérov výrazne menia s časom a nesmieme zabúdať ani na závislosť niektorých vlastností polymérov od teploty a ich nízku odolnosť voči ultrafialovému žiareniu, niektoré výrobky z polymérov s časom menia farbu a mnohé polymérne materiály sa pri nízkych teplotách stávajú krehkými. Tieto skutočnosti musíme brať do úvahy hlavne pri použití polymérov ako konštrukčných materiálov.

Veľmi závažnou nevýhodou syntetických polymérnych materiálov je ich dopad na životné prostredie. Je preto potrebné naučiť sa ich rozumne využívať a primerane recyklovať.

### Trošku z histórie

Polymérne materiály z prírodných zdrojov obsiahnuté v rastlinách a živočíšnych produktoch sa využívali od nepamäti, napr. v starovekom Egypte sa kazeín z mlieka používal ako spojivo do farieb, v 12. storočí v Anglicku bol založený cech na spracovanie rohoviny, ktorá sa dá pri teplote nad 125°C tvarovať. Od roku 1496 je v Európe známy **prírodný kaučuk**, v roku 1791

## 1 Polyméry

bol prijatý patent na impregnáciu textilu roztokom prírodného kaučuku v terpentínovej silici. Prvá európska továreň na spracovanie prírodného kaučuku bola založená vo Viedni v roku 1811. Američan Goodyear objavil v roku 1839 vulkanizáciu prírodného kaučuku. Prvý plast – **celuloid** – pripravil z dusičnanového esteru celulózy Angličan Parkes v roku 1856, ale patent na jeho výrobu dostali bratia Hyattovci z Ameriky, ktorých pôvodným zámerom bolo nájsť materiál nahradzujúci slonovinu na výrobu biliardových gulí. Tento plast bol pripravený odparením roztoku nitrátu celulózy s použitím gáfru. Prvý úplne syntetický plast **bakelit** vyvinul Belgičan Baekeland v roku 1907, využil pri tom fenolformaldehydovú živicu. Prvý syntetický kaučuk bol vyrobený v Nemecku z dimetylbutadiénu v roku 1917.

Zatiaľ čo polymérne materiály popísané vyššie vznikali metódou pokusov a omylov, ďalší rozvoj bol ovplyvnený objasnením štruktúry polymérov ako dlhých reťazcov alebo siete kovalentne viazaných molekúl Nemcom Staudingerom v 20-tych rokoch minulého storočia. Za jeho objavy v oblasti makromolekulárnej chémie mu bola v roku 1953 udelená Nobelova cena. Na základe týchto poznatkov Američan Carothers pripravil v roku 1927 acetát celulózy a neskôr aj polyvinylchlorid, chloroprénový kaučuk, a v roku 1935 tiež nylon (polyamid 66). Výrazný rozmach produkcie nových polymérov prebiehal počas 2. svetovej vojny (polyetylén, polyesterové živice, akrylonitril-butadién-styrén, ...).

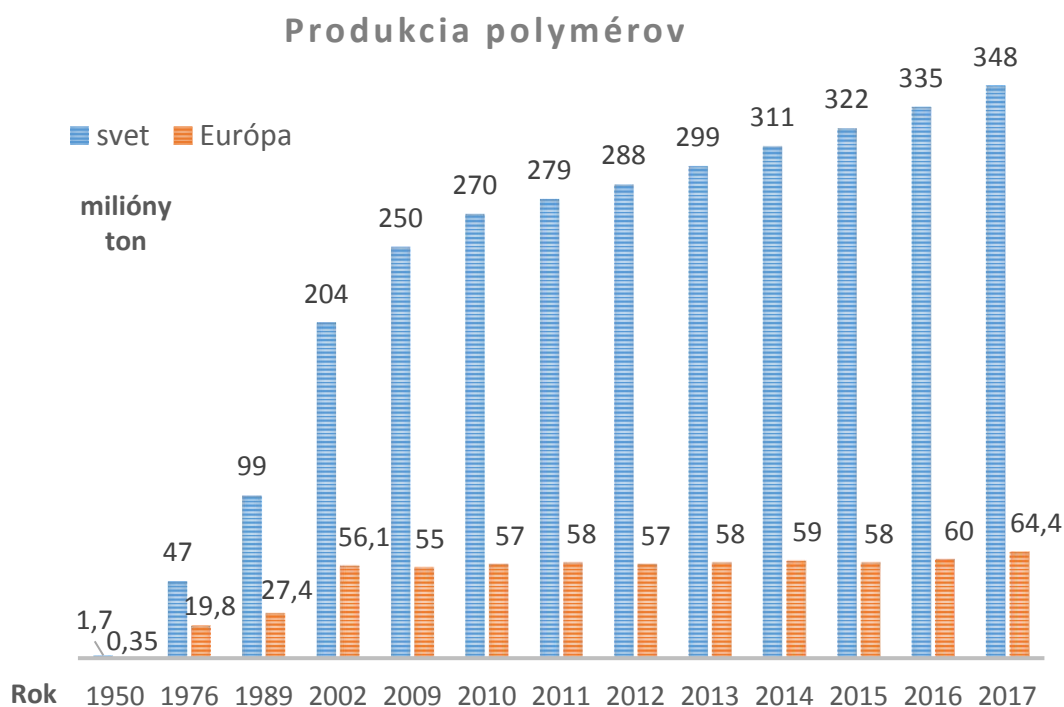
V 50-tych rokoch minulého storočia Nemecký Ziegler a Talian Natta objavili spôsob prípravy polymérov, ktorým mohli ovplyvňovať usporiadanie v makromolekulách polymérov, za tento významný objav im bola v roku 1963 udelená Nobelova cena. Český vynálezca Wichterle vyrobil v roku 1961 prvé mäkké kontaktné šošovky, prvé plastové nárazníky sa objavili v roku 1970. V 80-tych rokoch sa venovalo veľa úsilia príprave polymérnych zmesí. Do tohto obdobia sa datuje aj začiatok používania vlákien aromatických polyamidov s označením Kevlar. Nasledovalo obdobie vývoja polymérov s presnejšou štruktúrou reťazca a vývoj polymérnych kompozitov pre letecký, automobilový a športový priemysel.

V dnešnej dobe sa vývoj polymérnych materiálov zameriava na prípravu kompozitov a nanokompozitov, biodegradovateľných polymérov a aj tzv. inteligentných polymérov, ktoré menia vlastnosti pôsobením určitých podnetov.

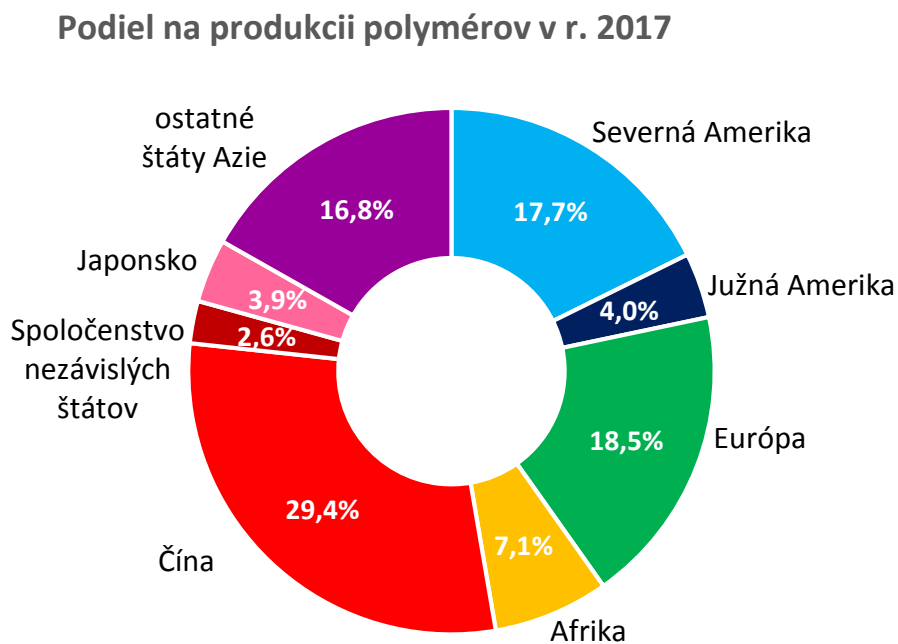
Produkcia polymérnych materiálov v druhej polovici minulého a začiatkom tohto storočia výrazne narastá (**Obr. 1**). Viac ako polovica všetkých plastov vyrobených od 50. rokov minulého storočia vznikla po roku 2010. Do roku 2015 bolo dohromady vyrobené 8,3 miliardy ton plastov, z toho viac ako dve tretiny sú už odpadom. Približne polovičný podiel na svetovej produkcii polymérov mal v roku 2017 Ázijský kontinent (**Obr. 2**), takmer 30 % polymérov bolo vyrobených v Číne.

V 28 krajinách EÚ spolu s Nórskom a Švajčiarskom sa v roku 2017 spotrebovalo 51,2 miliónov ton plastov okrem polyetyléntereftalátu (PET), polypropylénu (PP), polyamidov (PA) a polyakrylonitrilových (PAN) vlákien. Najviac z nich sa použilo v obalovom priemysle, nasleduje stavebný a automobilový priemysel (**Obr. 3** Oblasti spotreby polymérov). Najpoužívanejším polymérom je polyetylén (PE), ktorý je možné pripraviť vo viacerých modifikáciách odlišujúcich sa svojimi vlastnosťami, nasleduje PP a polyvinylchlorid (PVC)

(Obr. 4). Najväčší podiel na tejto spotrebe malo Nemecko (24,6 %), Slovensko sa na tejto spotrebe podieľalo približne 1,1 %.

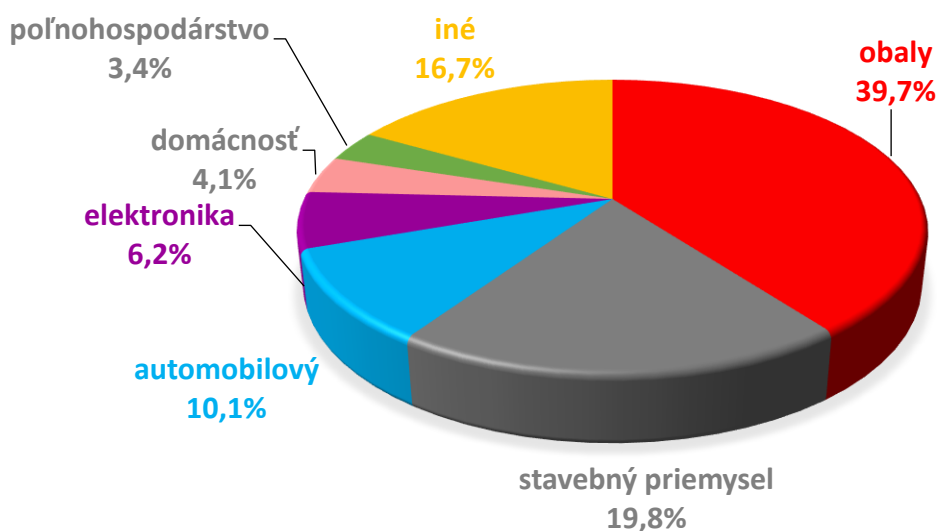


Obr. 1 Svetová a európska produkcia polymérov podľa rokov



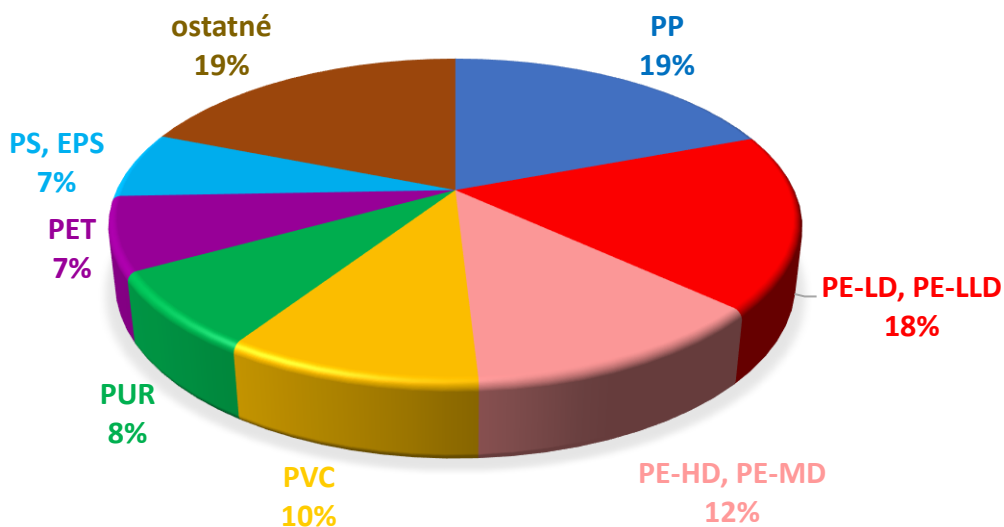
Obr. 2 Produkcia polymérov podľa oblastí sveta

### Oblasti spotreby polymérov v r. 2017



Obr. 3 Oblasti spotreby polymérov

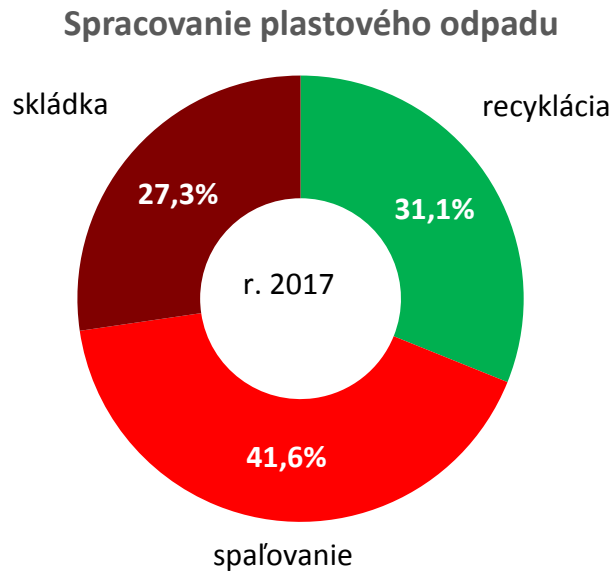
### Spotreba polymérov podľa typu v r. 2017



Obr. 4 Spotreba polymérov podľa typu

Pri nakladaní s plastovým odpadom v roku 2016 sa v rámci 28 krajín EÚ, Nórska a Švajčiarska zozbieralo 27,1 miliónov ton plastového odpadu a po prvýkrát v histórii sa z neho podarilo recyklovať väčšie množstvo, ako ho skončilo na skládke (Obr. 5). Najmenej plastového odpadu končí na skládkach vo Švajčiarsku, najväčší podiel recyklovaného plastového odpadu má Nórsko. Na Slovensku končí na skládke viac ako 60 % zozbieraného odpadu a recykluje sa

približne 30 %. V krajinách so zavedením reštrikcií voči skládkovaniu plastového odpadu je jeho podiel na skládkach nižší ako 10 %.



Obr. 5 Spracovanie zozbieraného plastového odpadu v 28 krajinách EÚ, Nórsku a Švajčiarsku

Použitá literatúra

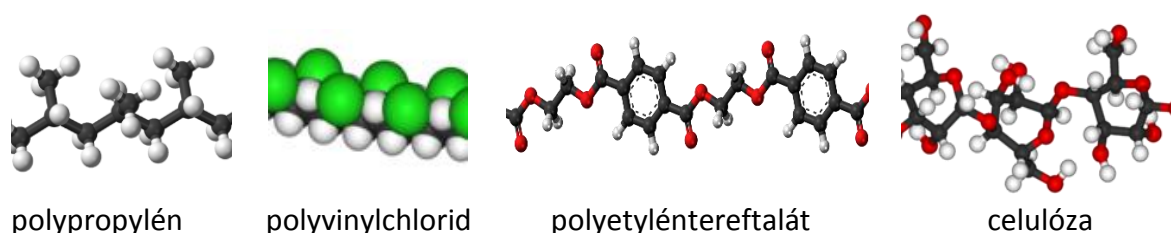
- [1] L. Běhálek: Polymery, 2014. <https://publi.cz/books/180/Cover.html>.
- [2] <https://www.plasticseurope.org/en/resources/market-data>



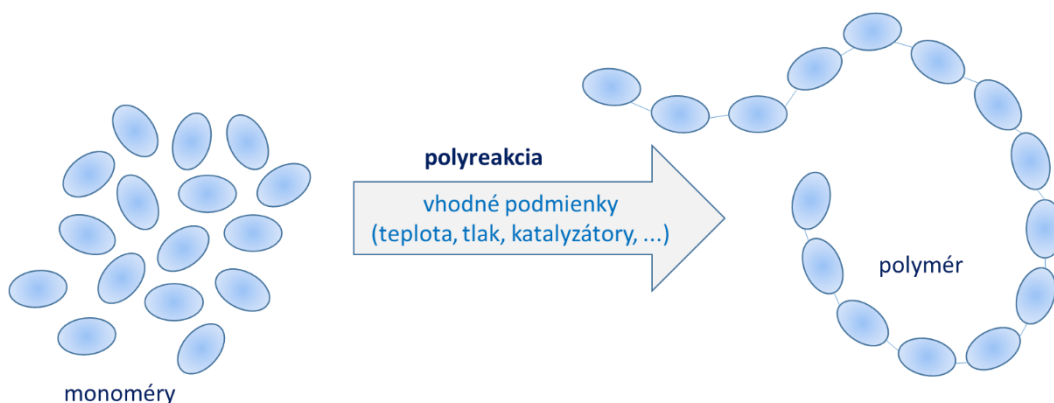


## 1.1 Základné pojmy

Ako už hovorí samotný názov, poly-méry sa skladajú z veľkého počtu rovnakých častí – **(mono)mérov**. Sú to teda makromolekulové látky, ich molekuly sú tvorené veľkým počtom atómov, a tak majú vysokú molekulovú hmotnosť. Zoskupenie atómov, ktoré sa pravidelne opakuje sa nazýva **štruktúrna (konštitučná) jednotka (mér)**. Tieto jednotky sú pospájané jednoduchými kovalentnými väzbami (**Obr. 6**). Skupina atómov, z ktorých makromolekula vzniká, sa nazýva **stavebná jednotka (Tab. 1)**. V reťazcoch rôznych polymérov (**Obr. 6**) môžeme rozoznať štruktúrne jednotky, čiže najmenšie opakujúce sa jednotky. Samotný reťazec makromolekuly vzniká z nízkomolekulových (spravidla organických látok), tzv. monomérov, pomocou polyreakcií za prítomnosti rôznych činidiel, katalyzátorov a pri špeciálnych podmienok (**Obr. 7**).



**Obr. 6** Schematické zobrazenie štruktúry polymérov <https://en.wikipedia.org/wiki/>



**Obr. 7** Schéma vzniku polyméru

**Tab. 1** Stavebné a štruktúrne jednotky polymérov

| Polymér      | Stavebná jednotka  | Štruktúrna jednotka  |
|--------------|--|--|
| polyetylén   | $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}-$   | $-\text{[CH}_2\text{]}-$   |
| polypropylén | $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)]}-$   | $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)]}-$                               |
| polyamid 4.6 | $-\text{[NH-(CH}_2\text{)}_4\text{-NH]}-$<br>$-\text{[CO-(CH}_2\text{)}_4\text{-CO]}-$ | $-\text{[NH-(CH}_2\text{)}_4\text{-NH-CO-(CH}_2\text{)}_4\text{-CO]}-$ |
|              |  | najmenšia opakujúca sa jednotka  |

## 1.1 Základné pojmy

### Hmotnosť polymérov

Jedným z parametrov charakterizujúcich veľkosť makromolekuly je jej hmotnosť. Zvykne sa používať **relatívna molekulová / atómová hmotnosť**, t. j. hmotnosť molekuly / atómu vztiahnutá k **atómovej hmotnostnej jednotke u** (hmotnosť, ktorá sa rovná dvanástine hmotnosti jedného atómu nuklidu uhlíka  $^{12}\text{C}$ ),

$$u = m(^{12}\text{C})/12 = 1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg.}$$

|   |  |
|---|--|
| Hmotnosť atómu vodíka $^1\text{H}$            | $m(^1\text{H}) = 1,67265 \times 10^{-27} \text{ kg} = 1,00732 \text{ u,}$    |
| hmotnosť atómu izotopu uhlíka $^{12}\text{C}$ | $m(^{12}\text{C}) = 1,99267 \times 10^{-26} \text{ kg} = 12,0000 \text{ u,}$ |
| hmotnosť atómu uhlíka uvádzaná v tabuľkách    | $m(\text{C}) = 12,011 \text{ u,}$  |

pretože v prírode sa v istom zastúpení vyskytuje aj izotop uhlíka  $^{13}\text{C}$ .

### Relatívna atómová hmotnosť:

$$A_r = \frac{m_{\text{atómu}}}{u}.$$

**Relatívna molekulová hmotnosť**  $M_r$  je rovná súčtu relatívnych atómových hmotností všetkých atómov tvoriacich molekulu (číselne sa rovná molárnej hmotnosti vyjadrenej v jednotkách g/mol). Pod pojmom **molárna hmotnosť** rozumieme hmotnosť jedného mólu látky. Jeden mól látky predstavuje  $6,022 \cdot 10^{23}$  častíc, čo vyjadruje Avogadrova konštanta  $N_A$ .

**Molárnu hmotnosť** vypočítame ako súčin počtu molekúl v jednom móle ( $= N_A$ ) a hmotnosti jednej molekuly.

Ďalší parameter charakterizujúci veľkosť makromolekuly je **stupeň polymerizácie**, označuje sa  $n^1$ , prípadne  $y$ . Stupeň polymerizácie určuje dĺžku makromolekulového reťazca, teda aj hmotnosť makromolekuly.

**Hmotnosť makromolekuly** je určená súčinom počtu opakujúcich sa jednotiek a ich molekulovej hmotnosti. Analogicky môžeme určiť **molárnu hmotnosť polyméru** (hmotnosť jedného mólu makromolekúl) ako súčin počtu opakujúcich sa jednotiek a ich molárnej hmotnosti. Pri takomto ponímaní hmotnosti makromolekuly neberieme do úvahy vplyv koncových skupín. Vzhľadom na množstvo atómov v makromolekule polyméru je táto nepresnosť vo väčšine prípadov zanedbateľná. Výnimkou sú makromolekuly s menším polymerizačným stupňom skladajúce sa z monomérov obsahujúcich viac atómov.

Hmotnosť makromolekúl sa udáva aj v jednotkách Dalton (Da). Údaj v Daltonoch udáva **hmotnosť molekuly**, nie molárnu hmotnosť ani relatívnu molekulovú hmotnosť, aj keď číselná hodnota hmotnosti makromolekuly v Daltonoch je rovnaká ako pre relatívnu molekulovú hmotnosť.

Vlastnosti polymérov závisia (okrem iného) od dĺžky polymérneho reťazca. Samotný počet atómov v molekule ovplyvňuje charakter látky, ako to môžeme vidieť v **Tab. 2** sumarizujúcej vybrané vlastnosti nasýtených uhľovodíkov s rastúcou dĺžkou reťazca. S rastúcim počtom atómov v molekule narastá veľkosť medzimolekulových súdržných síl a mení sa tak skupenstvo látky z plynného na kvapalné až pevné. Menia sa aj ďalšie vlastnosti, ktoré s tým

---

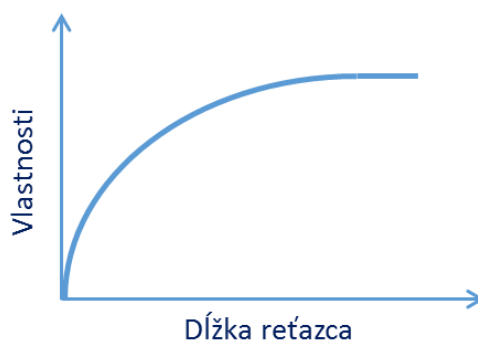
<sup>1</sup> Pozor na rovnaké označenie pre veličinu látkové množstvo.

súvisia, napr. teplota topenia, viskozita i pevnosť polyméru v ťahu narastajú s dĺžkou reťazca. Niektoré vlastnosti sa ustália pri určitej hodnote stupňa polymerizácie (**Obr. 8**) a nad ňou sa už nemenia. S dĺžkou reťazca však narastá pravdepodobnosť vzniku zauzlení reťazcov, čo zhoršuje spracovanie polymérov. Zauzlenia reťazcov bránia toku taveniny.

Tab. 2 Vlastnosti látky v závislosti od počtu stavebných jednotiek  $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}-$  [4]

| Počet jednotiek | Relatívna molekulová hmotnosť | Teplota topenia [°C] | Charakter látky |
|-----------------|-------------------------------|----------------------|-----------------|
| 1               | 30                            | -169                 | plyn            |
| 6               | 170                           | -12                  | kvapalina       |
| 35              | 980                           | 37                   | tuk             |
| 140             | 3920                          | 93                   | mäkký vosk      |
| 250             | 7000                          | 98                   | tvrdý vosk      |
| 430             | 12040                         | 104                  | polymér         |
| 750             | 21000                         | 110                  | polymér         |

Na rozdiel od nízkomolekulových látok, počet atómov v makromolekulách synteticky pripravených polymérov nie je rovnaký, čiže ani dĺžka reťazcov ani hmotnosť makromolekúl v syntetických polyméroch nie je rovnaká – hovoríme o **polydisperzite**, nerovnorodosti makromolekúl z hľadiska ich veľkosti. Ak máme vzorku syntetického polyméru, jeho makromolekuly budú mať rovnaké chemické zloženie, ale reťazce budú rôzne dlhé – je to zmes tzv. **polymérhomológov**, zmes makromolekúl s rôznou dĺžkou a rôznou molekulovou hmotnosťou. Biopolyméry majú zvyčajne rovnakú molekulovú hmotnosť, sú to uniformné (monodisperzné) makromolekulové látky. Nerovnorodosť molekúl z hľadiska ich veľkosti výrazne ovplyvňuje niektoré vlastnosti polymérov.



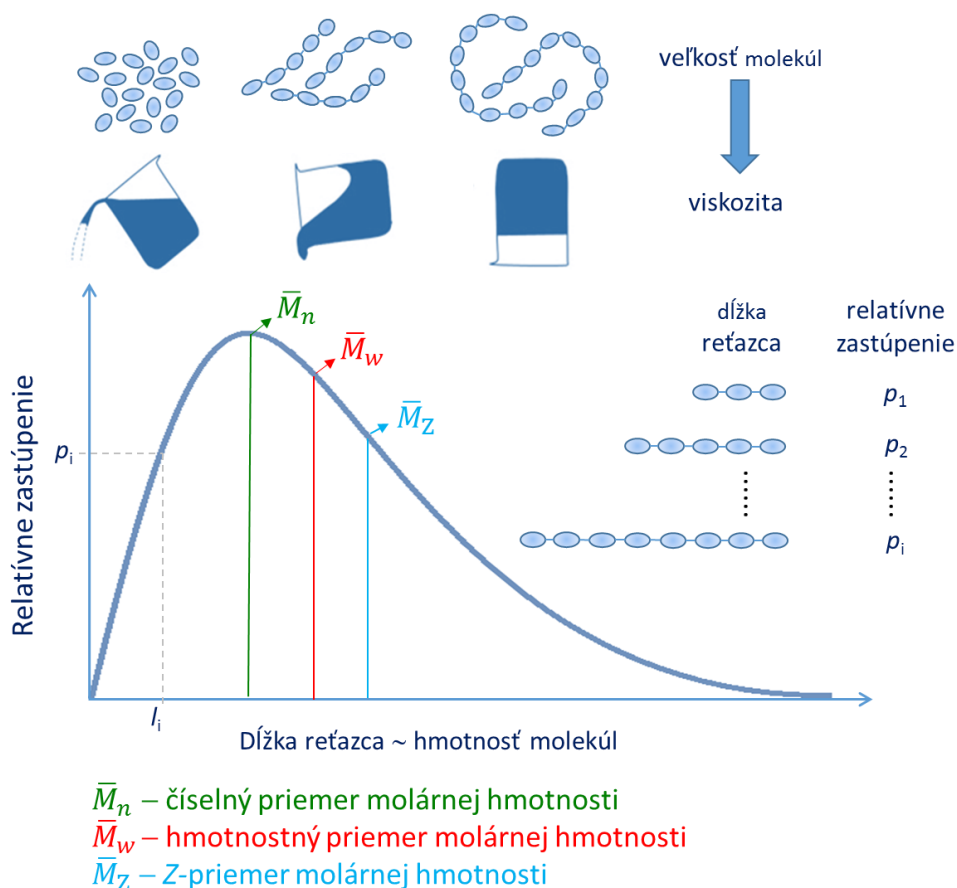
Obr. 8 Schematické znázornenie závislosti vlastností polyméru od dĺžky polymérneho reťazca

Keďže vlastnosti polymérov závisia od veľkosti molekúl, napr. viskozita, a v určitom množstve polyméru sú prítomné reťazce rôznej dĺžky, budú aj niektoré procesy, napr. topenie, prebiehať v určitom intervale teplôt, nie pri jedinej teplote ako pre nízkomolekulové látky.

## 1.1 Základné pojmy

Podobne ako veľkosť molekúl aj vlastnosti polymérov budú dané určitým rozsahom hodnôt, nie jedinou hodnotou.

O rozložení veľkostí makromolekúl informujú distribučné krivky (**Obr. 9**). V danej vzorke polyméru sa vyskytuje určité množstvo molekúl s danou dĺžkou reťazca, resp. s danou molekulovou hmotnosťou. Ich relatívne zastúpenie znázorníme graficky a modelujeme spojitou krivkou. Tvar distribúcie (šírka) ovplyvňuje úžitkové a spracovateľské vlastnosti polymérov.



Obr. 9 Schematické znázornenie distribúcie reťazcov polyméru vzhľadom na ich dĺžku (molekulovú hmotnosť)

Polyméry charakterizuje priemerná molárna hmotnosť. Rôzne metódy určovania molárnej hmotnosti polydisperzného systému nám poskytnú rôzne typy priemerných hodnôt. Priemerná hodnota z osmometrických meraní je **číselným priemerom molárnej hmotnosti**  $\bar{M}_n$ . Každý molárnej hmotnosti priradíme štatistické zastúpenie – zlomok  $p_i$  – podľa počtu príslušných molekúl  $N_i$  vo vzorke s celkovým počtom molekúl  $N$ . Číselný priemer molárnej hmotnosti je potom rovný aritmetickému priemeru  $\langle M \rangle$  (strednej hodnote molárnej hmotnosti):

$$\bar{M}_n = \sum_i p_i M_i = \langle M \rangle,$$

$$p_i = \frac{N_i}{N}, \quad \sum_i N_i = N.$$

**Hmotnostný priemer molárnej hmotnosti**  $\bar{M}_w$  dostaneme napr. meraním rozptylu svetla. Je určený hmotnosťami  $m_i$  jednotlivých polymérhomológov s molárnou hmotnosťou  $M_i$  – je to vážený priemer molárnych hmotností.

$$\bar{M}_w = \sum_i w_i M_i,$$

$$w_i = \frac{m_i}{m}, \quad \sum_i m_i = m,$$

kde  $w_i$  je hmotnostný zlomok daného polymérhomólu a  $m$  celková hmotnosť vzorky.

Keď uvažíme súvislosti, dostaneme rovnicu, ktorá ukazuje, že hmotnostný priemer molárnych hmotností je úmerný strednej kvadratickej hodnote molárnej hmotnosti:

$$\bar{M}_w = \sum_i w_i M_i = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\langle M^2 \rangle}{\langle M \rangle}.$$

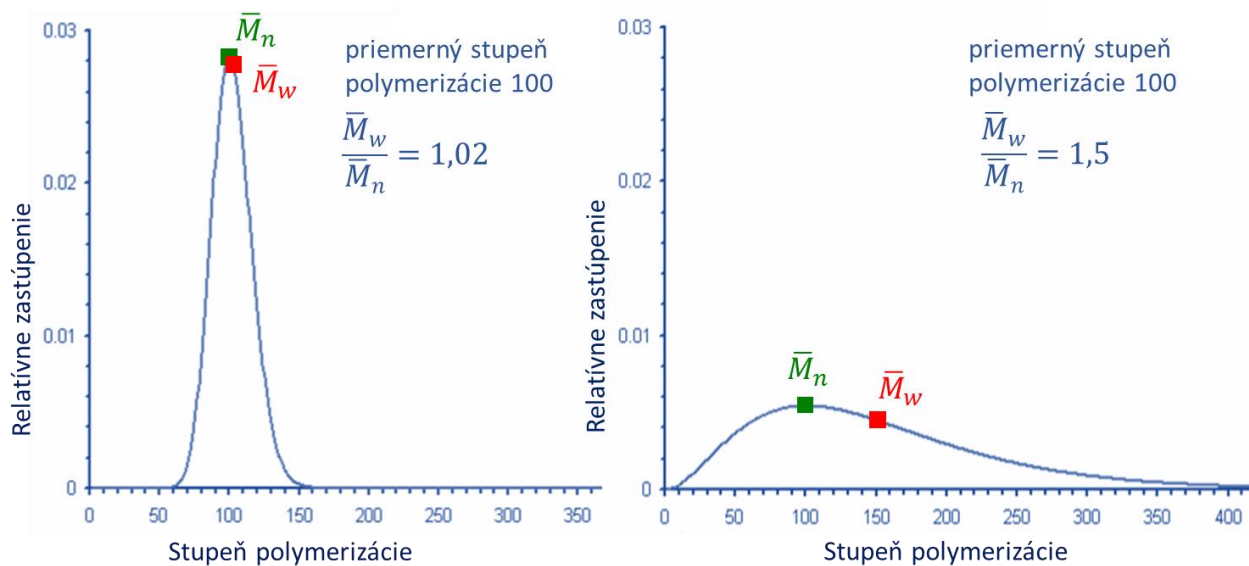
Pomocou meraní viskozity získame **viskozitný priemer molárnej hmotnosti**  $\bar{M}_v$ , pomocou sedimentačných meraní **Z-priemer molárnej hmotnosti**  $\bar{M}_z$ .

Pomer hmotnostného a číselného priemeru molárnej (molekulovej) hmotnosti charakterizuje mieru neuniformity (polydisperzity). Podľa vyššie uvedených rovníc je **koeficient polydisperzity**  $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$  daný pomerom strednej kvadratickej hodnoty molárnej hmotnosti ku druhej mocnine strednej molárnej hmotnosti:

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\langle M^2 \rangle}{\langle M \rangle^2}.$$

Distribučná krivka modeluje rozdelenie hodnôt molárnych (molekulových) hmotností polyméru pomocou spojitej funkcie. Molekulová hmotnosť samotná a aj jej distribúcia ovplyvňujú vlastnosti polymérov ako sú teplota mäknutia polyméru, rozpustnosť, viskozita roztokov a tavenín polymérov, pružnosť, pevnosť, tepelná stabilita, ... Hmotnostný priemer molárnej hmotnosti je vždy väčší ako číselný priemer molárnej hmotnosti. Čím užšia je distribúcia molárnej hmotnosti, tým viac sa tieto hodnoty k sebe približujú (**Obr. 10**). Stupeň polydisperzity závisí od spôsobu prípravy polyméru.

## 1.1 Základné pojmy



Obr. 10 Schematické znázornenie distribúcie dĺžky reťazcov polyméru, vľavo úzka, vpravo široká distribúcia

### Použitá literatúra

- [1] P. Atkins, J. de Paula: Fyzikální chemie, ČVUT Praha, 2013.
- [2] L. Běhálek: Polymery, 2014. <https://publi.cz/books/180/Cover.html>.
- [3] R. O. Ebewele: Polymer Science and technology, CRC Press LLC, 2000.
- [4] D. Kniewald, J. Hidvéghy, J. Brezinová, A. Guzanová: Náuka o plastoch, EDÍCIA ŠTUDIJNEJ LITERATÚRY Košice, 2007.
- [5] B. Meissner, V. Zilvar: Fyzika polymérov, SNTL / ALFA Praha, 1987.

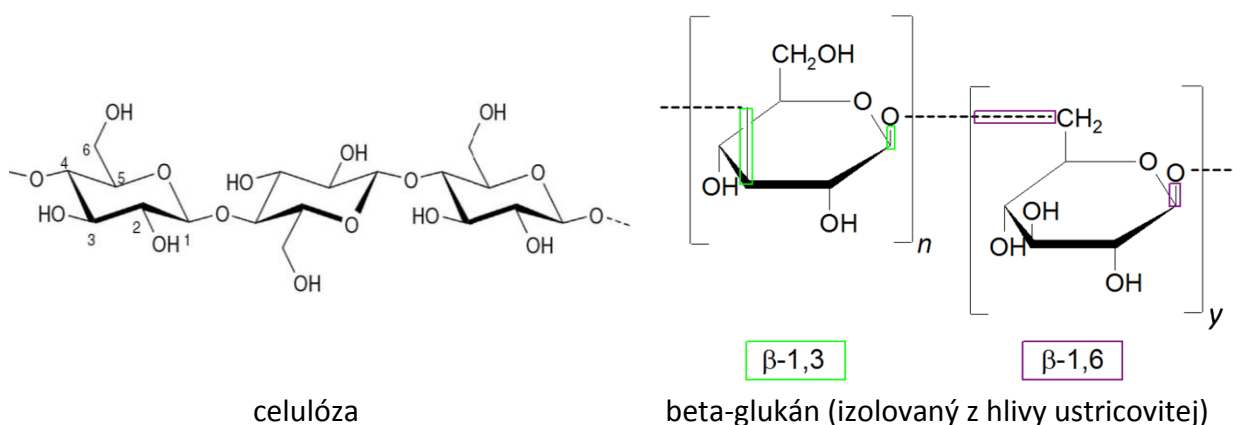
## 1.2 Kategorizácia polymérov

Polyméry sú makromolekulové látky s vysokou variabilitou chemickej štruktúry, priestorového usporiadania atómov v reťazcoch ako aj reťazcov samotných, čo sa prejaví aj na variabilite ich vlastností. Preto je systematická kategorizácia polymérov na základe univerzálnych kritérií prakticky nemožná, ale kategorizujeme ich na základe rôznych vlastností, z ktorých niektoré uvedieme.

### Pôvod

Podľa pôvodu polyméry delíme na prírodné a syntetické, využitie v praxi však nachádzajú aj prírodné modifikované polyméry (napr. celulóza). Medzi **prírodné polyméry** patria bielkoviny, DNA, RNA, celulóza, škrob, prírodný kaučuk, ... **Syntetické polyméry** sú vyrobené syntézou nízkomolekulových organických, resp. anorganických zlúčenín pomocou polyreakcií, základné z nich popíšeme nižšie.

Variabilnosť štruktúry a následne aj vlastností si možno všimnúť na príklade celulózy a beta-glukánu (**Obr. 11**). Tieto polyméry sú tvorené rovnakými stavebnými jednotkami, ktorými sú glukózové kruhy, líšia sa však v spôsobe ich spájania. Kým v celulóze sa spája 1. uhlík glukózového kruhu so 4. v nasledujúcej jednotke glukózy, v beta-glukáne sa spája 1. s 3. a prípadne 1. so 6. uhlíkom alebo 1. so 4. uhlíkom v susedných jednotkách glukózy, spôsob spájania závisí od zdroja beta-glukánu. Z rozdielnej štruktúry reťazca potom vyplývajú odlišné vlastnosti týchto polymérov.



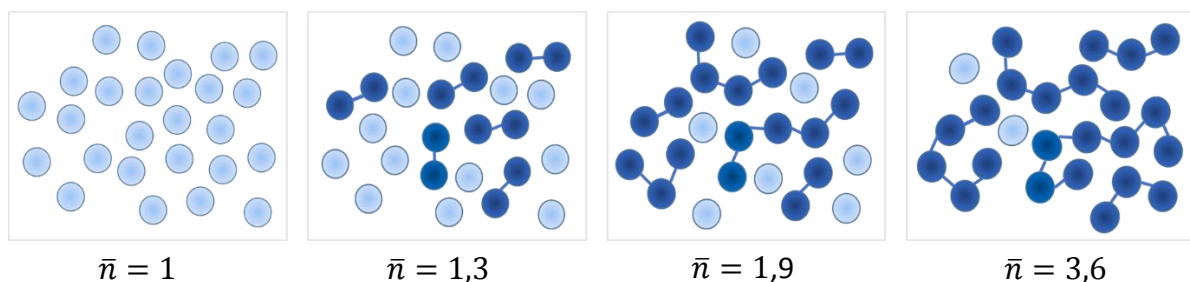
**Obr. 11** Schematické zobrazenie štruktúry celulózy a beta-glukánu

### Spôsob prípravy

Podľa spôsobu prípravy, teda druhu chemickej reakcie vedúcej k vzniku makromolekúl, rozlišujeme polyméry pripravené **polymerizáciou**, **polykondenzáciou** alebo **polyadíciou**.

Môžeme sa stretnúť aj s delením polymérov podľa **mechanizmu polyreakcie**, ktorý môže byť stupňovitý alebo reťazový. Pri **stupňovitom mechanizme** (**Obr. 12**) môžu navzájom reagovať ľubovoľné dve molekuly, napr. monomér-monomér, monomér-dimér, dva diméry, atď. To znamená, že monoméry sa minú rýchlo, ale dĺžka reťazca narastá veľmi pomaly. Týmto spôsobom vzniká polymérny reťazec pri polykondenzácii a polyadícii.

## 1.2 Kategorizácia polymérov

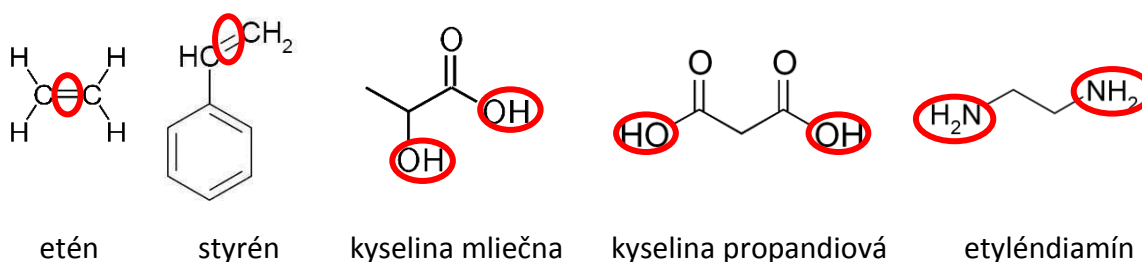


Obr. 12 Schematické znázornenie stupňovitého mechanizmu polyreakcie ( $\bar{n}$  – priemerný stupeň polymerizácie)

Pri **reťazovom mechanizme polyreakcie** sa molekula polyméru vytvára reakciou monoméru s rastúcim reťazcom. Takmer okamžite vzniká makromolekula s vysokým stupňom polymerizácie. Tento mechanizmus je oveľa rýchlejší ako stupňovitý mechanizmus. Realizuje sa pri príprave polymérov polymerizáciou.

Východiskovou zlúčeninou pre vznik polyméru je tzv. monomér – organický alebo anorganický. Určuje chemickú štruktúru polyméru, zásadne ovplyvňuje jeho chemické, fyzikálne a mechanické vlastnosti.

Na to, aby z vybranej nízkomolekulovej látky mohol vzniknúť polymér, je potrebné, aby molekuly monomérov boli reaktívne, t. j. musia obsahovať násobné väzby alebo aspoň dve funkčné skupiny (Obr. 13), aby sa každý monomér mohol viazať s ďalšími dvoma monomérmi a mohol sa tak vytvoriť reťazec. Pod funkčnou skupinou rozumieme skupinu, ktorá po odštiepení vodíka môže chemicky reagovať – karboxylová skupina –COOH, hydroxylová skupina –OH, aminoskupina –NH<sub>2</sub>.



Obr. 13 Schematické zobrazenie štruktúry monomérov s označením funkčných skupín a násobných väzieb umožňujúcich vznik polymérneho reťazca

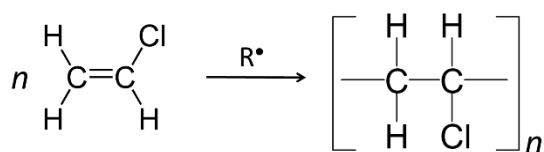
Monoméry s dvoma funkčnými skupinami alebo s jednou násobnou väzbou môžu vytvárať lineárne reťazce. Monoméry s viacerými funkčnými skupinami alebo viacerými násobnými väzbami môžu vytvárať rozvetvené reťazce. Stručne popíšeme jednotlivé typy výstavbových polyreakcií.

Pri **polymerizácii** sa molekuly nenasýteného monoméru (s násobnou väzbou) zlučujú do väčšieho celku – polyméru – reťazovým mechanizmom bez vzniku vedľajšieho produktu (Obr. 14). Na spustenie tejto reakcie je potrebná prítomnosť reaktívnej látky – iniciátora,



ktorý môže reagovať s molekulou monoméru, pričom sa rozštiepi násobná väzba. Vzniknutá zlúčenina reaguje s ďalšou molekulou monoméru a reťazec postupne narastá až do ukončenia jeho rastu. Polymerizácia prebieha v troch krokoch, ktoré sa nazývajú *iniciácia*, *propagácia* a *terminácia*.

V procese *iniciácie* získame radikály ( $R^{\bullet}$ ) alebo ióny ako produkt rozpadu iniciátora napr. vplyvom žiarenia, zvýšenej teploty a pod. Hovoríme o *radikálovej* a *iónovej* (katiónovej, aniiónovej) *polymerizácii*. Radikál je vysoko reaktívna častica, ktorá má jeden alebo viac nespárovaných elektrónov. Radikál okamžite reaguje s monomérom – vytvára rastový radikál. Proces vytvorenia rastového radikálu a jeho reakcia s ďalším monomérom za súčasného rozštiepenia jeho násobnej väzby, pri ktorom narastá reťazec, sa nazýva *propagácia*. Ukončenie rastu reťazca nastane napr. pri spojení dvoch radikálov – tento proces sa nazýva *terminácia*.



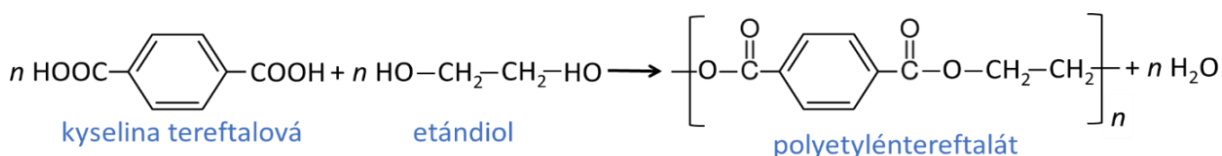
Obr. 14 Chemická reakcia vzniku polyvinylchloridu (PVC) polymerizáciou vinylchloridu ( $n$  – stupeň polymerizácie,  $R^{\bullet}$  – radikál)

Okrem radikálovej a iónovej polymerizácie sa používa aj *polymerizácia koordinačná*, pri ktorej sa využívajú katalyzátory. V tomto prípade pri propagácii dochádza ku koordinácii úsekov reťazca s prechodovými kovmi. Koordinácia môže byť smerovaná a tak možno získať polymér so stereoregulárnym (priestorovo pravidelným) usporiadaním bočných substituentov.

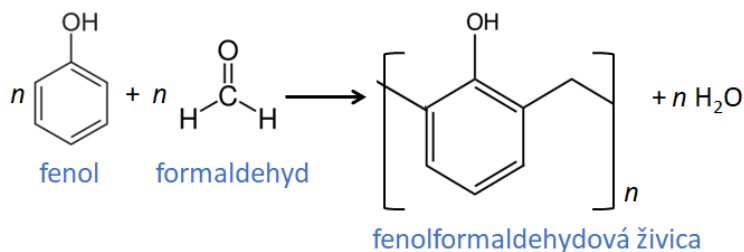
Medzi polyméry pripravené polymerizáciou patria napr. polyetylén (PE), polypropylén (PP), polyvinylchlorid (PVC), polystyrén (PS), polymetylmakrylát (PMMA), polyvinylacetát (PVAC), syntetické chloroprénové, izoprénové a silikónové kaučuky.

Pri **polykondenzácii** vznikajú makromolekuly z východzích nízkomolekulových látok obsahujúcich aspoň dve funkčné skupiny za súčasného odštiepenia jednoduchých reakčných produktov, napr. vody, HCl, a pod. Polykondenzácia prebieha stupňovitým mechanizmom za vhodných podmienok (teplota, tlak, katalyzátor, ...). Pri tejto polyreakcii reagujú dva rovnaké alebo rôzne monoméry. Pri každej reakcii monomérov, ale aj dimérov atď., sa uvoľňuje jedna molekula (v prípade uvedenom na **Obr. 15** je to molekula vody), a tak sa výsledný polymér svojim chemickým zložením odlišuje od východzej zlúčeniny. Týmto spôsobom vznikajú skupiny polymérov nazývané polyestery, polyamidy (PA ako napr. PA 46 (**Tab. 1**)), polykarbonát (PC), fenolformaldehydové živice (PF) (**Obr. 16**). Polykondenzácia prebieha oveľa pomalšie ako polymerizácia, reakciu je možné kedykoľvek prerušiť.

## 1.2 Kategorizácia polymérov

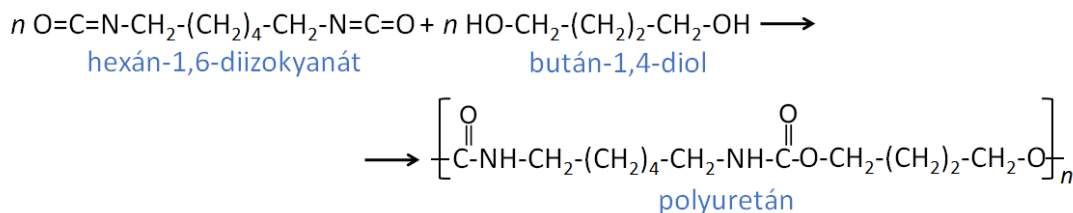


Obr. 15 Chemická reakcia vzniku polyesteru polyetyléntereftalát (PET) polykondenzáciou



Obr. 16 Chemická reakcia vzniku fenolformaldehydovej živice (PF) polykondenzáciou

Pri **polyadícii** reagujú spolu zlúčeniny obsahujúce dvojité väzby alebo cyklus so zlúčeninami, ktoré obsahujú v molekule reaktívne skupiny. Nevzniká pritom vedľajší nízkomolekulový produkt, ale vodíkový atóm sa presúva z jednej reaktívnej skupiny na druhú. Pomerné zastúpenie atómov v polyméri a monoméroch je rovnaké. Takto vznikajú polyuretány (Obr. 17) a epoxidové živice.



Obr. 17 Chemická reakcia vzniku polyuretánu (PUR) polyadíciami

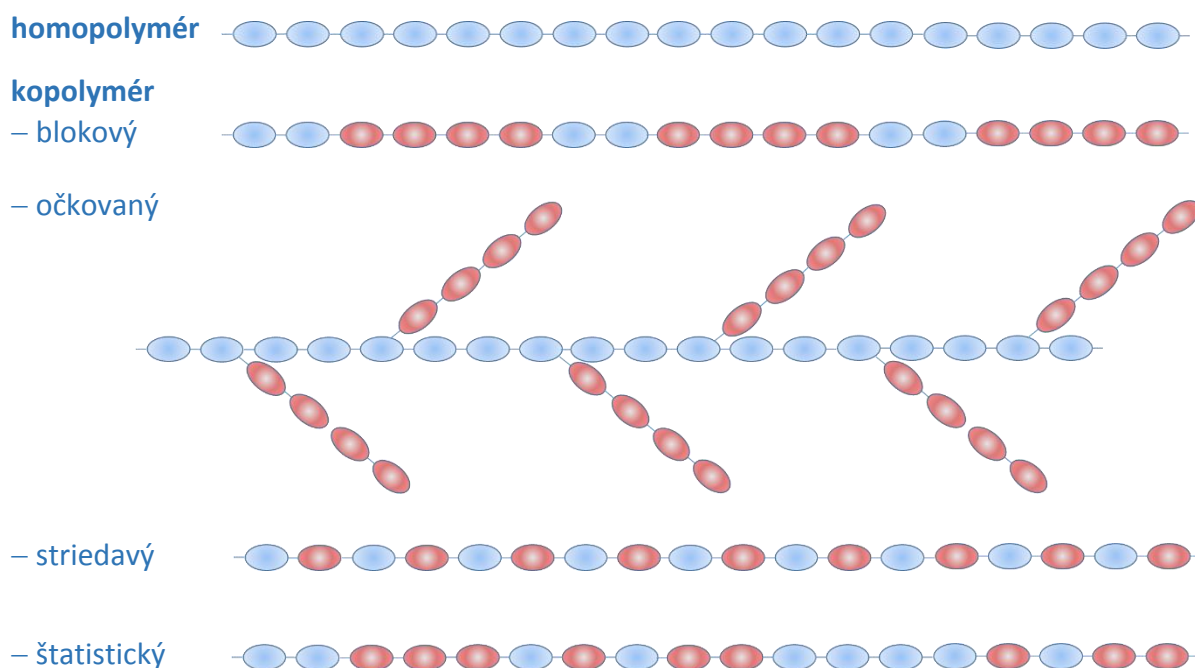
Pri príprave polymérov sa využívajú rôzne **technologické postupy**. **Polyreakciou v bloku** sa pripravujú polyméry všetkými druhmi výstavbových polyreakcií. Na jej priebeh je potrebný monomér a iniciátor (príp. katalyzátor). Výhodou je vysoká čistota produktu. Pri **polyreakcii v roztoku** k tomu navyše potrebujeme rozpúšťadlo. Tento postup sa využíva pri polymerizácii aj pri polykondenzácii. **Suspenná polymerizácia** prebieha vo vodnom prostredí, iniciátor musí byť rozpustný v monoméri, potrebné sú stabilizátory suspenzie. Pri **emulznej polymerizácii** sú častice monoméru obalené emulgátorom. Pomocou nej sa pripravujú polyméry s vysokou molárnou hmotnosťou a s úzkou distribúciou molárných hmotností.

### Druh monomérov

Podľa monomérov rozlišujeme **homopolyméry**, ktoré vznikajú len z jednej východiskovej látky, ich reťazce sú tvorené len jedným druhom stavebnej jednotky, a **kopolyméry**, ktoré sú

výsledkom polyreakcie zmesi dvoch alebo viacerých druhov východiskových látok. Kopolyméry obsahujúce tri a viac druhov stavebných jednotiek sa nazývajú **terpolyméry**, resp. **multipolyméry**. Reťazce kopolymérov môžu mať rôzne usporiadanie monomérov (**Obr. 18**). Vhodnou kombináciou monomérov a spôsobu ich usporiadania sa získavajú polyméry s požadovanými vlastnosťami (fyzikálnymi, chemickými, mechanickými a pod.). Medzi kopolyméry patria napr. syntetické kaučuky obsahujúce styrén, butadién, akrylát. Napriek tomu, že polyamid (PA) (**Tab. 1**) a PET (**Obr. 15**) sú tvorené dvoma druhmi stavebných jednotiek (východiskových látok), sú pokladané za homopolyméry. Pravidelne sa v nich opakuje zlúčenina dvoch východiskových látok.

Podľa usporiadania stavebných jednotiek rozoznávame kopolymér blokový, štepený (očkovaný), alternujúci (striedavý), štatistický kopolymér (**Obr. 18**). V reťazci *blokového kopolyméru* sa striedajú sekvencie jednotlivých východiskových látok s určitým počtom monomérov. *Očkovaný kopolymér* sa vytvára polyreakciou už zhotovených homopolymérov s rozdielnymi monomérmi. V reťazcoch *striedavých kopolymérov* sa pravidelne striedajú stavebné jednotky jednotlivých druhov monomérov. *Štatistický polymér* má reťazce tvorené striedaním rôzne dlhých sekvencií jednotlivých monomérov.



Obr. 18 Schematické znázornenie homopolyméru a kopolymérov

#### Tvar makromolekuly

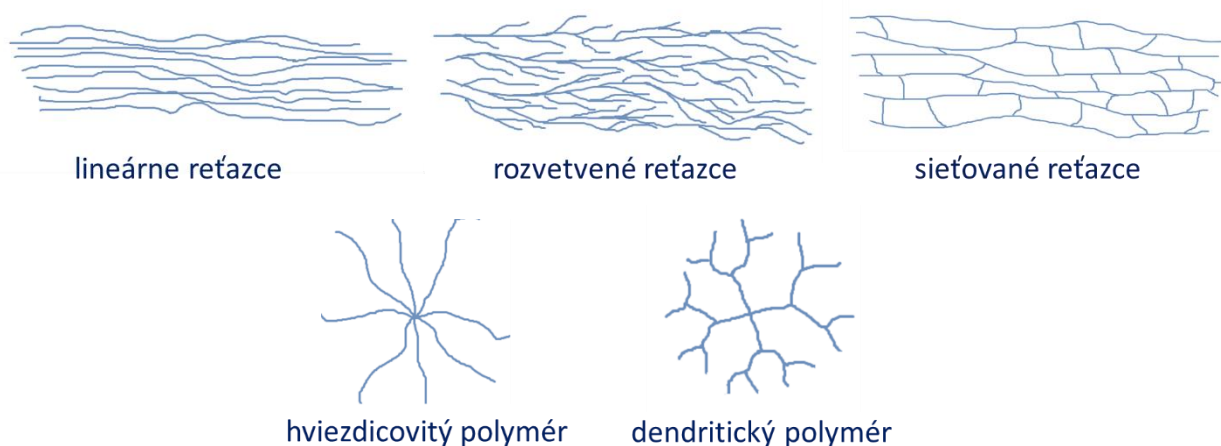
Podľa tvaru makromolekuly rozdeľujeme polyméry na lineárne, ktorých makromolekuly si môžeme predstaviť ako nitku alebo reťazku, rozvetvené, s makromolekulami podobnými koreňom stromu, a zosieťované makromolekuly, ktoré sú vzájomne prepojené do súvislej 3D štruktúry (**Obr. 19**).

## 1.2 Kategorizácia polymérov

**Lineárne makromolekuly** vznikajú spájaním monomérov s dvojitou väzbou alebo s dvoma funkčnými skupinami. Ich reťazce sa môžu tesne usporiadať a sú schopné kryštalizovať, čo sa prejaví na vyššej hustote polymérneho materiálu. Polyméry s lineárnymi reťazcami sa v porovnaní s ostatnými vyznačujú vyššími hodnotami modulu pružnosti, pevnosti a tepelnej odolnosti, nižšou ťažnosťou a ich taveniny majú relatívne nízku viskozitu, čo uľahčuje ich spracovanie. Typickými príkladmi lineárnych polymérov sú PE, PP, PAN, PMMA, PVC, PS.

Rozvetvené a sieťované polyméry vznikajú z viacfunkčných monomérov. **Rozvetvené makromolekuly** majú na hlavnom reťazci naviazané kratšie bočné substituenty, tie zhoršujú pohyblivosť reťazca, zabraňujú tesnému priblíženiu makromolekúl a tak sa znižujú aj medzimolekulové sily. To má za následok pokles hustoty, mechanickej pevnosti, tvrdosti, modulu pružnosti, tepelnej odolnosti a obmedzenú schopnosť kryštalizácie. Takéto polyméry majú vyššiu ťažnosť a viskozitu ako polyméry s lineárnymi reťazcami. K rozvetveniu reťazcov dochádza niekedy spontánne v procese polymerizácie (napr. PE, PA). V prírodných polysacharidoch vetvenie vzniká počas enzymatických polyreakcií (škrob glykogén, amylopektín).

**Sieťované makromolekuly** vznikajú z lineárnych makromolekúl spojením susedných reťazcov na rôznych miestach chemickými väzbami. Tým sa obmedzí pohyblivosť reťazcov, čo má za následok stratu rozpustnosti, tavitelnosti, húževnatosti, ťažnosti ale rastie pevnosť, modul pružnosti a teplotná odolnosť. Výsledné vlastnosti závisia od hustoty bodov sieťovania. Sieťovaná štruktúra vzniká buď pri polyreakcii (ako v prípade nižšie spomínaných reaktoplastov), alebo zámerne dodatočným vytvorením priečných väzieb ako pri vulkanizácii kaučuku alebo vytvrdzovaní polyesterových živíc, alebo pri radiačnom sieťovaní termoplastov. Pritom sa menia vlastnosti polyméru. Najčastejšie sa sieťujú kaučuky, epoxidy a polyester. Schematické znázornenie vzniku polymérnej siete nájdete na stránke <https://publi.cz/books/180/03.html> na obr. 15.



Obr. 19 Schematické znázornenie tvaru makromolekúl polymérov

Okrem lineárnych a rozvetvených reťazcov je dnes už možné vytvoriť aj iné typy, napr. s hviezdicovito vetvenými reťazcami alebo dendriméry so stromovitým vetvením reťazcov.

Hviezdicovité polyméry sa používajú ako modifikátory viskozity motorových olejov, dendriméry sa uplatňujú v medicíne ako prenášače liečiv.

Vplyv tvaru makromolekúl na vlastnosti polyméru možno veľmi dobre ukázať na príklade PE (Tab. 3), ktorého reťazce sú tvorené  $-CH_2-$  skupinami. Tvar, resp. dĺžka reťazcov rôznych typov PE, ktoré možno ovplyvniť v procese prípravy vhodnou zmenou podmienok, určujú jeho výsledné vlastnosti a tým aj uplatnenie v rôznych oblastiach. PE s vysokou hustotou (PE-HD) je pevnejší a tuhší, používa sa na výrobu prepraviek, vedier, bandasiiek a pod., zatiaľ čo PE s nízkou hustotou (PE-LD) nachádza uplatnenie v podobe fólií, igelitových tašiek, atď. Sieťovaním reťazcov sa termoplastický (opakovane tvarovateľný) PE mení na elastomér s vlastnosťami typickými pre kaučuky. Príklad PE poukazuje aj na vysokú variabilitu štruktúry a vlastností polymérnych materiálov.

Tab. 3 Typy polyetylénu

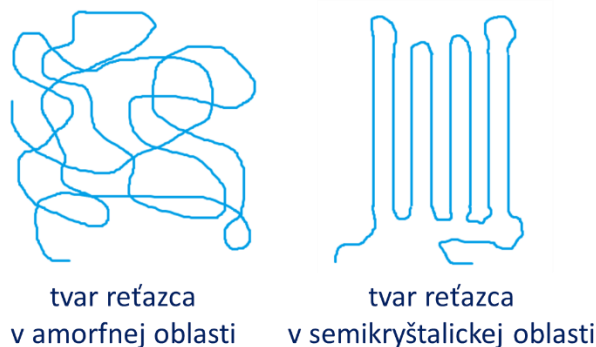
| Polyetylén                               | Tvar reťazcov                 | Hustota ( $g \cdot cm^{-3}$ ) |
|--|-------------------------------|-------------------------------|
| PE-HD s vysokou hustotou                 | málo rozvetvené               | 0,94 ~ 0,97                   |
| PE-LD s nízkou hustotou                  | veľmi rozvetvené              | 0,915 ~ 0,935                 |
| PE-LLD s veľmi nízkou hustotou           | krátke, veľmi málo rozvetvené | 0,91 ~ 0,925                  |
| PE-UHMW s vysokou molekulovou hmotnosťou | veľmi dlhé                    | 0,93 ~ 0,94                   |
| PE-MD so strednou hustotou               |                               | 0,926 ~ 0,94                  |
| PEX                                      | sieťované                     |                               |

#### Nadmolekulová štruktúra

Ďalšou možnosťou je delenie polymérov z hľadiska ich nadmolekulovej štruktúry, čiže podľa toho, ako sú navzájom usporiadané reťazce makromolekúl. Polyméry sú charakteristické jednak usporiadaním krátkeho dosahu, teda opakovaním štruktúrnych jednotiek, ako aj usporiadaním dlhého dosahu, t. j. usporiadaním reťazcov makromolekúl. Rozoznávame **polyméry amorfné**, s neusporiadanými reťazcami, a **semikryštalické**, ktorých reťazce vytvárajú oblasti s istým druhom usporiadania (**Obr. 20**). Pretože sú reťazce veľmi dlhé, nie je možné ich úplne pravidelné usporiadanie ako v prípade kryštálov z malých molekúl. Reťazce sa skladaním usporadávajú do kryštalitov, tie sú obklopené neusporiadanými reťazcami, tvoriacimi amorfné oblasti (pozri obr. 21 na stránke <https://publi.cz/books/180/03.html>). Stupeň usporiadania v prípade polymérov charakterizujeme tzv. kryštalickým podielom (stupňom kryštalinity), ktorý môže byť v rozsahu 0 ~ 90%.

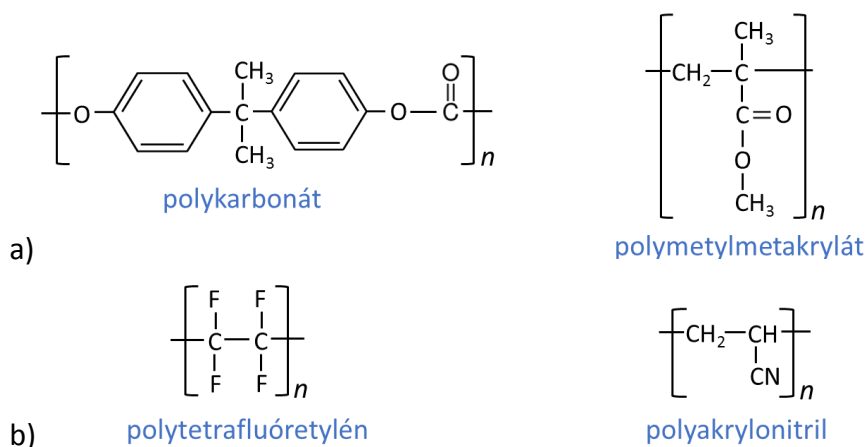
Reťazce **amorfných polymérov** nie sú schopné vytvárať usporiadané štruktúry. Kryštalizácii bránia objemné bočné reťazce, alebo samotný reťazec je málo ohybný alebo chemicky nepravidelný. Typické amorfné polyméry sú napr. polykarbonát (PC) a PMMA (**Obr. 21**) a semikryštalický PE (**Tab. 1**), polytetrafluóretylén (PTFE) a PAN (**Obr. 21**).

## 1.2 Kategorizácia polymérov



Obr. 20 Schematické znázornenie tvaru reťazcov v amorfných a semikryštalických oblastiach polyméru

Amorfnú štruktúru možno získať aj v prípade polyméru schopného kryštalizácie a to pri prudkom schladení taveniny. Reťazce tvoria náhodné klobká (globuly), ktoré môžu byť vzájomne prepletené. Takúto štruktúru si možno predstaviť ako špagety na tanieri. V niektorých prípadoch môže dôjsť k vzájomnému usporiadaniu klobiek do mikroskopických kryštalografických útvarov, pričom si zachovávajú svoj individuálny charakter. Pri pôsobení vonkajších síl sa dosiahne vyššia forma usporiadania v polymérnom amorfnom materiáli. Reťazce v tvare klobiek sa rozvinú a vytvárajú paralelne združené zväzky, sú to tzv. nepravé kryštality.



Obr. 21 Chemické vzorce

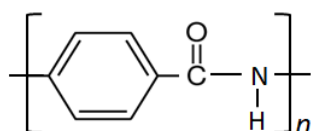
- a) amorfných polymérov polykarbonát (PC) a polymetylmetakrylát (PMMA),  
 b) semikryštalických polymérov polytetrafluóretylén (PTFE) a polyakrylonitril (PAN)

Amorfné polyméry v tuhom stave sú sklovité. Charakterizuje ich usporiadanie opakujúcich sa jednotiek na krátku vzdialenosť, nie je rozdiel v usporiadaní reťazcov v tavenine a v tuhom amorfnom polyméri. Bežné nefarbené amorfné polyméry sú priehľadné.

**Semikryštalické polyméry** kryštalizujú z taveniny alebo z koncentrovaného roztoku. Pri kryštalizácii sa vplyvom medzimolekulových príťažlivých síl vytvárajú agregáty s najmenšou

možnou potenciálnou energiou, reťazce sa skladajú. Vzniká 3D-štruktúra s usporiadaním na dlhšiu vzdialenosť. Nárast kryštalinity je sprevádzaný zvýšením hustoty polyméru a nárastom medzimolekulových síl kvôli tesnejšiemu usporiadaniu reťazcov. Rastie pevnosť, tvrdosť a modul pružnosti. Klesá ťažnosť a polymér stráca priehľadnosť (pozri obr. 23 vpravo na stránke <https://publi.cz/books/180/03.html>). Možno sa však stretnúť aj s nepriehľadnými amorfnými polymérmi – nepriehľadnosť tu spôsobujú prísady – ako aj s priehľadnými semikryštalickými polymérmi, pričom ich priehľadnosť sa dosahuje pomocou prísad, ktoré spôsobujú, že kryštalické oblasti sú veľmi malé, a tak nedochádza k rozptylu svetla.

Existujú aj polyméry, v ktorých štruktúra usporiadaných oblastí je viac či menej narušená. Vytvárajú fázy so štruktúrou, ktorá je niečím medzi usporiadanou kryštalickou štruktúrou a neusporiadanou amorfnou štruktúrou. Takéto polyméry nazývame **kvapalnokryštalické**, typickým príkladom je poly-*p*-benzamid (PPBA) (**Obr. 22**). V prípade kvapalných kryštálov sa v určitom intervale teplôt zachováva usporiadanie, ale medzimolekulové sily sú malé na to, aby zabránili toku. Usporiadanie v týchto látkach sa mení pri zmene fyzikálnych podmienok, napr. teploty. Molekuly látok vytvárajúcich kvapalnokryštalickú fázu majú nesymetrický tvar. Kvapalnokryštalické polyméry sa využívajú pri príprave veľmi ľahkých, vysoko pevných a teplote odolných vlákien ako napr. Kevlar.



poly-*p*-benzamid

**Obr. 22** Chemický vzorec kvapalnokryštalického polyméru poly-*p*-benzamid (PPBA)

#### Mechanické vlastnosti

Podľa mechanických vlastností rozdeľujeme polyméry na plasty a elastoméry. **Elastoméry** sú veľmi pružné. Za bežných podmienok ich možno malou silou výrazne deformovať bez porušenia, táto deformácia je prevažne vratná. Typické elastoméry sú kaučuky, z ktorých sa vulkanizáciou pri malej hustote siete vyrábajú gumeny, ktoré sú veľmi pružné a odolné voči trvalej deformácii.

**Plasty** sú za normálnych podmienok tvrdé, väčšinou aj krehké, namáhanie spôsobuje zväčša nevratnú deformáciu. Pri vyššej teplote sú tvarovateľné.

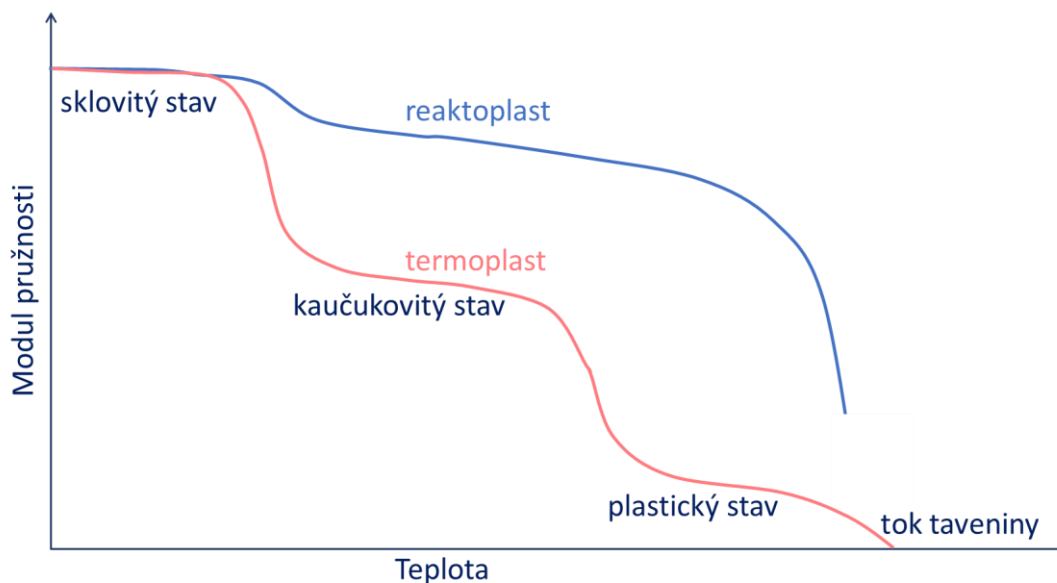
#### Správanie pri zahrievaní

Podľa správania pri zahrievaní plasty rozdeľujeme na termoplasty a reaktoplasty. **Termoplasty** pri zahrievaní mäknú a možno ich opakovane tvarovať pri vyšších teplotách. Pri zahrievaní neprebíha chemická reakcia a nemení sa ich chemická štruktúra, mení sa len ich fyzikálny stav. Môžu byť amorfné (PS, PC, PMMA) aj semikryštalické (PE, PP), s lineárnymi aj mierne rozvetvenými makromolekulami.



**Reaktoplasty** (tiež nazývané **termosety**) sú tavitelné a tvarovateľné len počas určitej doby po zahriatí. Pri ďalšom zahrievaní dochádza k vytvoreniu polymérnej siete (pomocou činidiel), polymér je potom netavitelný a nerozpustný. Tento proces sa nazýva vytvrdzovanie, je to nevratný proces. Nevytvrdený reaktoplast sa nazýva živica, známe sú napr. epoxidové, fenolformaldehydové, polyesterové živice.

Amorfný termoplast pri zahrievaní od najnižších teplôt prechádza zo *sklovitého stavu*<sup>2</sup>, v ktorom je tuhý a krehký ako sklo, do tzv. *kaučkovitého stavu*, v ktorom je pružný, potom pri vyšších teplotách do *plastického stavu*, tzn. je tvarovateľný, a následne sa roztaví, ako to možno vidieť na schematickom grafe závislosti modulu pružnosti od teploty (**Obr. 23**). Termoset pri zahriatí zo sklovitého stavu sa stáva trochu pružnejším, ale pri ďalšom zahrievaní sa už jeho mechanické vlastnosti nemenia, nanajvýš dôjde k zuhoľnateniu.



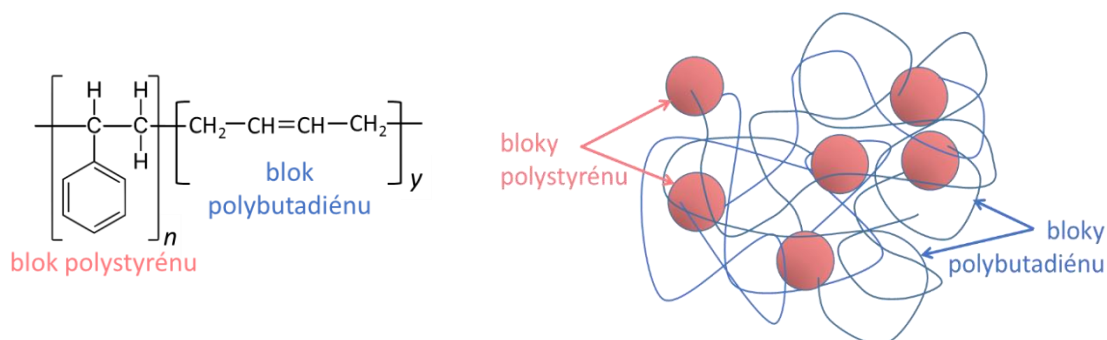
**Obr. 23** Schematické znázornenie idealizovanej teplotnej závislosti modulu pružnosti pre termoplast a reaktoplast

Mechanické vlastnosti aj správanie polymérov pri zahrievaní vyplývajú z vlastností ich reťazcov – hlavne ich tvaru, ktorý je určený chemickým zložením polyméru a ovplyvňuje aj nadmolekulovú štruktúru.

Vhodnou kombináciou monomérov možno vytvoriť kopolymér, v ktorom sa kombinujú elasticita a tvarovateľnosť, tzv. **termoplastický elastomér**. Termoplastické elastoméry majú podobné vlastnosti ako gúmy (sieťované kaučuky s malou hustotou siete); ich štruktúra je tvorená dvojakými úsekmi (segmentami) reťazcov. Jednak mäkkými segmentami elastomérov, jednak tvrdými segmentami termoplastov (**Obr. 24**), ktoré predstavujú uzly siete, ale vo fyzikálnom zmysle, tzn. na základe pôsobiacich medzimolekulových síl. Na rozdiel od gúm termoplastické elastoméry pri zvyšovaní teploty prechádzajú do tekutého stavu, dajú sa teda spracovávať ako termoplasty.

<sup>2</sup> Sklovitý stav, ako aj iné fyzikálne stavy polymérov spolu s popisom rôznych vlastností polymérnych materiálov a ich súvislosť so zložením a štruktúrou sú témou nasledujúceho pokračovania tohto učebného textu.





Obr. 24 Schematické znázornenie chemickej a nadmolekulej štruktúry termoplastického elastoméru styrén-butadiénového kaučuku (SBR)

#### Technické vlastnosti

Ďalšou možnosťou klasifikácie polymérov je ich zatriedenie podľa technických vlastností. V tomto prípade rozlišujeme plastoméry, vláknotvorné polyméry a už spomínané elastoméry a termoplastické elastoméry. **Elastoméry** sú polyméry, ktoré sa vyznačujú kaučukovitou pružnosťou v širokom teplotnom intervale (prírodné i syntetické kaučuky a gumy). Ich reťazce majú nepravidelnú štruktúru, nemôžu sa k sebe tesne priblížiť. Ich vzájomná súdržnosť je veľmi malá. Časti reťazcov sú flexibilné, ale pohyblivosť reťazcov ako celku je obmedzená ich zosieťovaním. Pri aplikácii napätia v ťahu sa elastoméry môžu predĺžiť aj 100-násobne. **Termoplastické elastoméry** možno spracovávať ako termoplast bez potreby vulkanizácie (blokové kopolyméry, napr. styrén-butadiénový kaučuk (SBR) (Obr. 24). V reťazcoch termoplastického elastoméru sa nachádzajú úseky s vlastnosťami reťazcov elastomérov a termoplastov.

Do kategórie **vláknotvorných polymérov** patria termoplasty, ktoré je možné trvalo deformovať. Zachovávajú si orientovanú štruktúru, ktorá je potrebná pri výrobe vlákien (napr. PE, PP, PA, PAN, lineárne polyestery, deriváty celulózy). Tieto vlastnosti vyplývajú zo štruktúry molekúl. Lineárne reťazce s vysokou symetriou sa môžu k sebe tesne priblížiť, čím sa zintenzívni aj medzimolekulové pôsobenie medzi nimi. Vytvorené vlákna sú charakteristické vysokým modulom pružnosti v ťahu a stredným predĺžením max. do 20%.

Termoplasty aj reaktoplasty, ktoré pri zahrievaní opakovane alebo jednorazovo prechádzajú do plastického stavu potrebného pri spracovaní, patria do skupiny **plastomérov**, napr. PE, PP, PA, PVC, fenolplasty. Plastoméry majú štruktúru reťazcov medzi uvedenými extrémami reprezentovanými elastomérmi a vláknotvornými polymérmi.

#### Chemické zloženie

Polyméry sú tvorené len niekoľkými prvkami, a to uhlík, vodík, kyslík, dusík, chlór, fluór a kremík. Ak ich makromolekuly obsahujú len uhlík a vodík, patria buď k **polyolefínom** (PE, PP, poly-1-butén (PB)) alebo k **polystyrénom** (PS, húževnatý polystyrén (HIPS)), v ktorých sú na hlavnom reťazci naviazané benzénové jadrá. **Chlórované** a **fluorované polyméry** navyše obsahujú atómy chlóru, resp. fluóru (PVC, polyvinylidénchlorid (PVDC) a PTFE,

## 1.2 Kategorizácia polymérov

polyvinylidénfluorid (PVDF)). Ak polyméry obsahujú okrem uhlíka a vodíka aj kyslík, sú to buď **polyestery** (PET, PC) alebo **polyakryláty** (PMMA) alebo **vinylové polyméry** (PVAC, polyvinylalkohol (PVAL)). V makromolekulách **polyamidov** (PA 6, PA 46, PA66) a **polyuretánov** (PUR) sa navyše vyskytuje aj dusík. Špeciálnou skupinou polymérov sú **silikóny** (SI), ktorých hlavné reťazce sú tvorené atómami kremíka a kyslíka, môžu obsahovať aj organické substituenty (napr. OH alebo CH<sub>3</sub>) naviazané na voľné väzby atómu kremíka v hlavných reťazcoch. Zvláštnou skupinou pri tomto delení polymérov sú **deriváty celulózy** (napr. acetát celulózy (CA), nitrát celulózy (CN)).

### Charakteristická chemická skupina

V makromolekulách polymérov sa vyskytujú charakteristické chemické skupiny podľa typu východiskovej látky. Členenie polymérov podľa týchto skupín je podobné členeniu podľa chemického zloženia. **Polyolefíny** vznikajú z tzv. olefínov, t. j. alkénov neobsahujúcich cyklické štruktúry (etylén, propylén (Tab. 1), butén). Základom **styrénových polymérov** je aromatický uhľovodík styrén (**Obr. 13**). **Chlóroplasty** a **fluóroplasty** tvoria alkény s obsahom chlóru (**Obr. 14**), resp. fluóru (**Obr. 21**). Nenasýtené organické kyseliny a ich estery sú východiskovou látkou pre **akryláty** (**Obr. 21**), obsahujú skupiny -O-(C=O)- naviazané na hlavný reťazec. Monoméry s vinylovou skupinou -CH<sub>2</sub>=CH- vytvárajú **vinylové polyméry**. V **polyamidoch** sa v hlavnom reťazci pravidelne opakuje amidová skupina -(C=O)-NH- (**Tab. 1**, **Obr. 22**) a v **polyesteroch** esterová skupina -O-(C=O)- (**Obr. 15**). Ak sa v hlavnom reťazci opakuje skupina -O-(C=O)-O-, hovoríme o istom type polyesterov, o **polykarbonátoch** (**Obr. 21**). V stavebných jednotkách **polyéterov** sa vyskytuje éterová skupina -O-, nazývajú sa tiež polyoxidy (napr. polyetylénoxid nazývaný tiež polyetylénglykol (PEG) so stavebnou jednotkou -[CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>]-). Méry **polyuretánov** obsahujú esteramidové (uretánové) skupiny -O-(C=O)-NH- (**Obr. 17**). V hlavných reťazcoch **silikónov** sa pravidelne striedajú atómy kremíka a kyslíka, ich štruktúrna jednotka je -[O-Si]-. **Deriváty celulózy** sú chemicky modifikované reťazce prírodného polysacharidu celulózy.

### Použitie

Podľa použitia rozoznávame štandardné – **komoditné polyméry** – určené na bežné aplikácie (napr. PE, PP, PS, PVC, akrylonitrilbutadiénstyrén (ABS), kopolymér styrén-akrylonitril (SAN)), ďalej konštrukčné – **inžinierske polyméry**, od ktorých očakávame istú úroveň úžitkových vlastností, najmä mechanických (napr. PC, PA, PMMA, polybutyléntereftalát (PBT), PE-UHMW), a polyméry na špeciálne použitie, tzv. **high-tech polyméry** (PTFE, polysulfón (PSU), polyfenylénsulfid (PPS), polyfenylsulfón (PPSU), polyimid (PI)).

### Spracovanie po použití

Niektoré polymérne materiály je možné po použití opätovne spracovať (recyklovať) podobne ako papier či sklo. Medzi **recyklovateľné polyméry** patria väčšinou termoplasty, ktoré je možné opakovane pri zahrievaní tvarovať (napr. PE, PP, PET). **Nerecyklovateľné**, resp. ťažko recyklovateľné sú hlavne reaktoplasty (napr. bakelit). V dnešnej dobe sa výskum sústreďuje na

vývoj **biodegradovateľných polymérov** (s požadovanými aplikačnými vlastnosťami), ktoré sa účinkom mikroorganizmov rozložia na oxid uhličitý a vodu (pozri obr. 91 na stránke <https://publi.cz/books/180/16.html>). Ich životnosť je niekoľko týždňov až niekoľko rokov. Aj tu o opätovnom spracovaní rozhoduje štruktúra a usporiadanie reťazcov, ale aj molekulová hmotnosť polyméru – kratšie reťazce sa ľahšie rozkladajú.

#### Zloženie polymérnych materiálov

Polymérne materiály, ktoré používame, väčšinou obsahujú okrem polymérov samotných aj rôzne prísady. Pojmom **plasty** sme v predchádzajúcej časti charakterizovali polyméry, ktoré sú za určitých okolností tvarovateľné. Vo všeobecnosti za plasty považujeme obvykle viaczožkové konštrukčné a technické polymérne materiály. Podľa výsledného požadovaného efektu sa prísady do plastov delia na stabilizátory, farbivá (pigmenty), plnivá, zmäkčovadlá a plastifikátory, mazadlá a prísady zvyšujúce tekutosť, retardéry horenia, nadúvadlá a pod. Zložky plastov pritom musia byť dokonale homogenizované. Prísady (aditíva) sa do polymérov pridávajú hlavne s cieľom odstrániť ich nevýhodné vlastnosti ako sú malá odolnosť voči degradácii, horľavosť, vznik povrchového elektrostatického náboja, malá tvrdosť za tepla a pod. Rozdeľujeme ich na prísady modifikujúce fyzikálne vlastnosti a prísady s ochranným účinkom voči degradácii. Na aditíva sú kladené tieto požiadavky: musia zaistiť stabilitu plastu v prevádzkových podmienkach, musia byť dostatočne účinné, nesmú mať nežiaduce účinky na vlastnosti polymérov, môžu prinášať ekonomickú úsporu.

*Tepelné stabilizátory* spomaľujú degradačné procesy, zvyšujú odolnosť voči vysokým teplotám pri spracovaní. Pri degradácii dochádza k oxidácii polymérneho materiálu vzdušným kyslíkom, niektoré reťazce sa zosieťujú (PE) iné sa štiepia (PP). V prípade PVC pri degradácii dochádza k uvoľňovaniu chlóru. Tepelná degradácia polymérov vedie k zhoršeniu ich úžitkových vlastností. *Svetelné stabilizátory* spomaľujú degradačné procesy v dôsledku slnečného (hlavne UV) žiarenia, ktoré vyvoláva vznik voľných radikálov a tie spôsobujú degradáciu materiálu. Tieto stabilizátory (napr. sadze) neprepustia UV žiarenie. *Stabilizátory so špecifickým vplyvom* zabraňujú starnutiu v dôsledku iných vplyvov v atmosfére (voda, ozónu a pod.) aj vplyvom mikroorganizmov.

*Farbivá* dodávajú plastom požadovaný odtieň, sú to anorganické a organické pigmenty. *Opticky zjasňujúce látky* pohlcujú časť UV žiarenia, ktorému je polymérny materiál vystavený, a vyžarujú ho vo forme luminiscencie a fluorescencie, čiže vo forme žiarenia s dlhšími vlnami. Opticky sú tak farby jasnejšie.

*Mazivá* uľahčujú spracovanie polymérov a ovplyvňujú aj iné vlastnosti. Znižujú viskozitu taveniny a uľahčujú napr. vyberanie plastových výrobkov z foriem. *Zmäkčovadlá a plastifikátory* zlepšujú ohybnosť reťazcov a tekutosť taveniny, tým že vstupujú medzi reťazce, oddávajú ich a znižujú tak ich medzimolekulové príťažlivé silové pôsobenie. *Antistatika* zvyšujú elektrickú vodivosť, obvykle obsahujú atómy S, P, O. *Nadúvadlá* sa používajú pri výrobe poréznych materiálov, vytvárajú v polyméri dutiny. *Retardéry horenia* spomaľujú horenie. *Tvrdidlá* v živiciach spôsobujú vznik priečných väzieb.

## 1.2 Kategorizácia polymérov

*Plnivá* sú látky anorganického alebo organického pôvodu. Používajú sa v kompozitných materiáloch<sup>3</sup> ako časticové plnivo alebo vo forme vlákien. Ako vláknité plnivo slúžia bežné alebo sklené textílie, kov, uhlíkové, bórové a syntetické vlákna a pod. Takéto materiály patria medzi polymérne kompozity.

### Čo určuje výsledné vlastnosti polymérneho materiálu

V tomto prehľade vlastností polymérov ako jednotlivých kritérií na kategorizáciu polymérov sme mali možnosť uvedomiť si veľkú rôznorodosť polymérnych materiálov. Vlastnosti polymérov sú určené predovšetkým ich chemickým zložením a štruktúrou vyplývajúcou zo spôsobu prípravy. Sú dané veľkosťou a tvarom makromolekúl, usporiadaním makromolekúl, ktoré vyplývajú aj z podmienok spracovania. Vlastnosti polymérov možno ďalej ovplyvniť prídávaním prísad, alebo modifikátorov, ktoré ovplyvňujú medzimolekulové pôsobenie. Častým spôsobom dosiahnutia požadovaných vlastností je vytváranie kopolymérov a zmesí.

Veľmi dôležitým faktorom ovplyvňujúcim vlastnosti polymérov je **teplota** – pri určitej teplote sa daný polymér javí ako tvrdý a krehký, ale pri vyššej teplote je tvárny. Mechanické vlastnosti polymérov zasa závisia od rýchlosti zmeny aplikovanej sily. Povrch výrobkov z polymérov reaguje s okolitou atmosférou. Vlastnosti niektorých polymérov môže významne ovplyvniť aj vlhkosť.

### Použitá literatúra

- [1] L. Běhálek: Polymery, 2014. <https://publi.cz/books/180/Cover.html>.
- [2] R. O. Ebewele: Polymer Science and technology, CRC Press LLC, 2000.
- [3] D. Kniewald, J. Hidvéghy, J. Brezinová, A. Guzanová: Náuka o plastoch, EDÍCIA ŠTUDIJNEJ LITERATÚRY Košice, 2007.
- [4] T. Liptáková, P. Alexy, E. Gondár, V. Kuhnová: Polymérne konštrukčné materiály, Žilinská univerzita v Žiline, 2012.
- [5] B. Meissner, V. Zilvar: Fyzika polymérov, SNTL / ALFA Praha, 1987.

---

<sup>3</sup> **Kompozitné materiály** sú vytvorené z dvoch alebo viacerých chemicky rozdielnych zložiek. V polymérnych kompozitných materiáloch je polymér základnou spojitou zložkou – maticou kompozitu.

### 1.3 Väzbové sily súdržnosti

Nízkomolekulové látky môžu existovať v troch skupenstvách. Plynné skupenstvo je charakteristické tým, že vzdialenosti molekúl sú podstatne väčšie ako ich rozmery a príťažlivé medzimolekulové sily sú zanedbateľné. Častice plynu sú v intenzívnom chaotickom tepelnom pohybe. Plyny sa vyznačujú nízkou hustotou a nestálym tvarom. V kvapalnom skupenstve sú vzdialenosti častíc porovnateľné s ich rozmermi. Medzi časticami je silná medzimolekulová interakcia. Chaotický tepelný pohyb častíc v kvapalinách je čiastočne obmedzený. Kvapaliny majú vyššiu hustotu ako plyny, ich hustota je porovnateľná s hustotou látok v pevnom skupenstve. Kvapaliny nemajú stály tvar. V pevnom skupenstve sú vzdialenosti častíc porovnateľné s kvapalným skupenstvom. Častice na seba intenzívne pôsobia, ich pohyb je tak obmedzený. Materiál v pevnom skupenstve sa vyznačuje stálym tvarom. Vieme, že skupenstvo sa môže za určitých okolností meniť, charakter skupenstva závisí od stavových podmienok (tlak, teplota) a od súdržných síl medzi časticami. V pevnom skupenskom stave je možné náhodné rozloženie molekúl podobne ako v kvapalinách – takéto pevné látky označujeme ako amorfné. Avšak je možné aj priestorovo úspornejšie usporiadanie, ktoré je pravidelné – vtedy hovoríme o kryštalických látkach.

V **Tab. 2** je uvedené, ako sa mení charakter a teplota topenia látky obsahujúcej zoskupenia atómov  $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2]-$  v závislosti od ich počtu, ktorý v podstate predstavuje polymerizačný stupeň. S rastúcim počtom monomérnych jednotiek sa mení látka z plynnej na kvapalnú, rastie jej viskozita, rastie teplota topenia aj pevnosť materiálu. Od určitej dĺžky reťazca sa látka správa ako polymér. Špecifické vlastnosti polymérov teda súvisia s veľkosťou ich molekúl. S rastúcou veľkosťou molekúl rastú totiž aj súdržné sily medzi nimi.

Keďže polyméry sú makromolekulové látky, úhrnná medzimolekulová súdržnosť reťazcov mnohonásobne prevyšuje dokonca pevnosť kovalentných väzieb, preto je nemožná izolácia molekúl do plynného skupenstva. Polyméry existujú len v kvapalnom a tuhom stave.

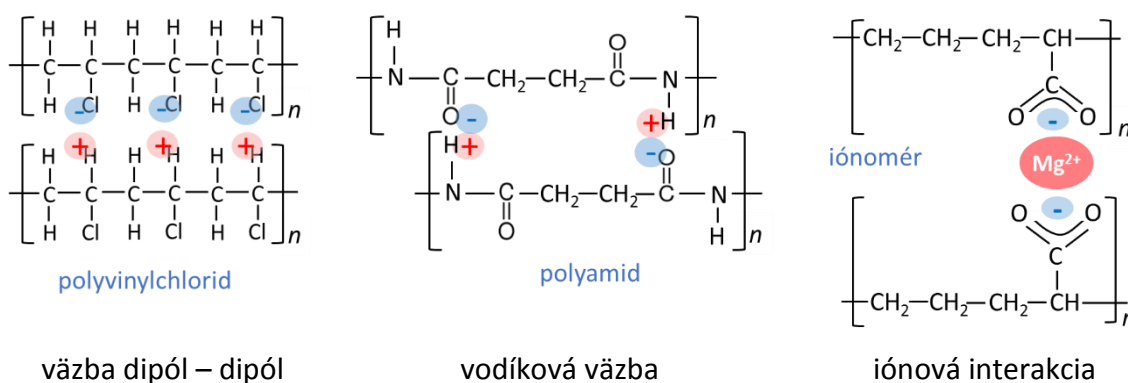
Od nízkomolekulových látok sa polyméry najvýraznejšie odlišujú v mechanických vlastnostiach a v závislosti týchto vlastností od teploty. Tieto odlišnosti súvisia s makromolekulovým charakterom polymérov ako aj s pohyblivosťou polymérnych reťazcov v rámci makromolekúl. Istá podobnosť vlastností polymérov s nízkomolekulovými látkami súvisí s charakterom síl súdržnosti. Väzbové sily súdržnosti sú sily pôsobiace medzi časticami látky, súvisia so vzájomným silovým pôsobením elektrónov. Sily medzi časticami látky určujú jedinečné vlastnosti daného materiálu. Tieto sily súvisia s rozložením elektrického náboja v atómoch i molekulách. Rovnovážne rozloženie atómov v látke a vzdialenosti medzi nimi sú výsledkom vzájomného príťažlivého aj odpudivého pôsobenia atómov.

Za **primárne sily súdržnosti** považujeme tzv. **valenčné sily** sprostredkované valenčnými elektrónmi, ktoré sa podieľajú na tvorbe chemických väzieb. Atómy sa zlučujú, dosiahnu tak energeticky výhodnejší stav s nižšou potenciálnou energiou, preto sú tieto väzby pevné. **Chemické väzby** môžu byť **kovalentné, iónové** alebo **kovové**. V polyméroch významne prevažujú kovalentné väzby. Primárne sily vyplývajú z chemického zloženia materiálu.

**Sekundárne súdržné interakcie**, označované tiež ako **kohézne sily** alebo aj **van der Waalove sily**, sú príťažlivé sily medzi molekulami (atómami) s uzatvorenými elektrónovými

### 1.3 Väzbové sily súdržnosti

**obalmi.** Sú to interakcie spôsobujúce tvorbu kondenzovanej fázy látok. V prípade polymérov sú to aj interakcie medzi časťami tej istej makromolekuly, na základe ktorých sa usporadúvajú reťazce. Tieto sily určujú výsledné vlastnosti materiálu. Sú to interakcie prostredníctvom vodíkových väzieb medzi vodíkom a vysoko elektronegatívnymi prvkami A, B typu A-H...B, kde A a B sú dusík, kyslík alebo fluór. Ďalej sú to interakcie dipól – dipól, dipól – indukovaný dipól a indukovaný dipól – indukovaný dipól, t. j. disperzné interakcie. **Obr. 25** znázorňuje zľava doprava reťazce polymérov s narastajúcimi silami súdržnosti – dipólovej interakcie, vodíkovej väzby a iónovej interakcie. Veľkosť a charakter sekundárnych súdržných síl ovplyvňuje vlastnosti polymérov, preto jednotlivé typy interakcií charakterizujeme podrobnejšie.



**Obr. 25** Schematické znázornenie sekundárnych súdržných síl medzi reťazcami polymérov

#### Primárne sily súdržnosti

Primárne sily predstavujú sily medzi atómami tvoriacimi molekulu. Atómy sa snažia dosiahnuť stav, v ktorom by mali plne obsadenú valenčnú elektrónovú vrstvu podobne ako atómy inertných plynov. Navzájom sa teda zlučujú – vytvárajú väzby. **Kovalentná väzba** (nazývaná aj valenčná väzba) vytvárajú pôvodne neutrálne atómy s malým rozdielom elektronegativít<sup>4</sup> prostredníctvom elektrónového páru. Tieto elektróny sú potom zdieľané oboma atómami vstupujúcimi do väzby. Vznik väzby je sprevádzaný prekrytím vlnových funkcií elektrónov. Dochádza ku zväčšeniu elektrónovej hustoty v oblasti medzi jadrami a zmenšeniu celkovej energie atómov. Kovalentná väzba má smerový charakter, je orientovaná v smere maximálneho prekrytia atómových orbitálov. Prekrytím dvoch s-orbitálov alebo s- a p-orbitálu vzniká väzba  $\sigma$ , ako aj pri prekrytí dvoch p-orbitálov v smere osi x. Prekrytím dvoch p-orbitálov v smereosi X alebo dvoch d-orbitálov a p-a d-orbitálu vzniká väzba  $\pi$ , ktorá je menej stabilná ako väzba  $\sigma$ , preto zlúčeniny, ktoré sú ňou vytvorené sú reaktívnejšie ako zlúčeniny so  $\sigma$  väzbou.

Polymérny reťazec je tvorený kovalentnými väzbami, a to hlavný aj vedľajšie reťazce ako aj pripojenie bočných skupín. Disociačná energia<sup>5</sup> týchto väzieb je rádovo v stovkách kJmol<sup>-1</sup>.

<sup>4</sup> **Elektronegativita** je miera schopnosti atómu prvku priťahovať elektróny (väzbovú dvojicu elektrónov).

Najvyššou elektronegativitou sa vyznačuje fluór (4,1), najmenšou elektronegativitou alkalické kovy a kovy alkalických zemín (prvky I.A a II.A skupiny).

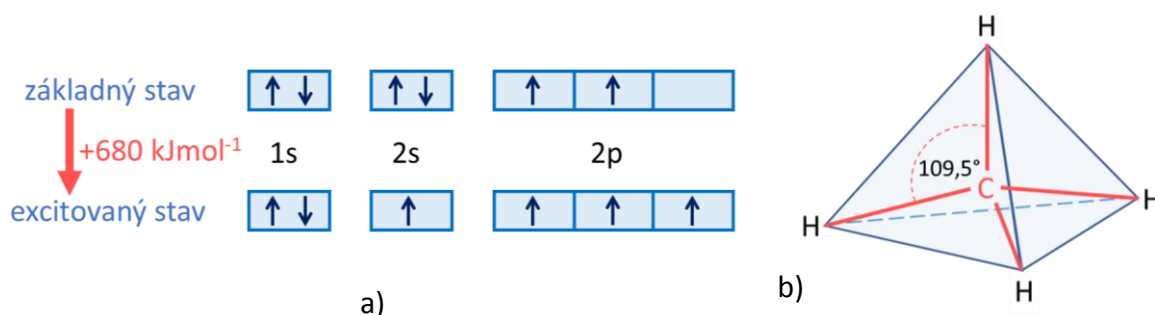
<sup>5</sup> **Disociačná energia** je energia potrebná na rozrušenie jedného mólu väzieb.



Chemické väzby medzi atómami reťazca ovplyvňujú mechanickú pevnosť a stabilitu polyméru voči vonkajším vplyvom.

V polyméroch výrazne prevažuje zastúpenie atómov uhlíka, ktorý má vo svojom elektrónovom obale šesť elektrónov. V základnom stave sú po dva spárované elektróny v orbitáloch 1s, 2s a v orbitáli 2p sú 2 elektróny s rovnakými spinmi, ktoré môžu vytvárať väzbu. V prevažnej väčšine uhlíkových zlúčenín však atóm uhlíka vytvára štyri väzby. Zmena valenčného stavu je spôsobená prechodom jedného elektrónu z orbitálu 2s na orbitál 2p (**Obr. 26 a**). Na to je potrebná energia  $680 \text{ kJmol}^{-1}$ , výsledný excitovaný stav však prináša v konečnom dôsledku zisk energie. Napr. disociačná energia metánu  $\text{CH}_4$  na voľné atómy je  $1560 \text{ kJmol}^{-1}$ , na jednu väzbu tak pripadá disociačná energia  $390 \text{ kJmol}^{-1}$  a zmena väzbovosti tak znamená zisk  $780 \text{ kJmol}^{-1}$ .

V excitovanom stave atóm uhlíka vytvára štyri kovalentné jednoduché  $\sigma$  väzby, ktoré sú v dôsledku hybridizácie<sup>6</sup> energeticky rovnocenné. Atómy naviazané na uhlík sú rozmiestnené v priestore pravidelne vo vrcholoch pravidelného štvorstenu (**Obr. 26 b**). Uhol medzi dvoma väzbami je pomerne stály, len málo sa mení pri zmene substituentu (viazaného atómu). V jednoduchej väzbe je umožnená voľná rotácia atómov okolo väzby. V závislosti od druhu naviazaných atómov na atóm uhlíka je dĺžka jednoduchej kovalentnej väzby približne 0,11 až 0,18 nm a uhol medzi dvoma jednoduchými väzbami približne  $105^\circ$  až  $113^\circ$ .



**Obr. 26** Schematické znázornenie a) zaplnenia elektrónových orbitálov atómu uhlíka, b) priestorového rozloženia väzieb uhlíka v molekule metánu  $\text{CH}_4$

Atóm uhlíka môže vytvárať aj násobné kovalentné väzby – dvojitú, v ktorej atómy zdieľajú dva elektrónové páry, a trojitú, v ktorej zdieľajú tri elektrónové páry. V takom prípade dochádza ku trigonálnej, resp. diagonálnej hybridizácii atómových orbitálov. Dvojitá väzba medzi atómami uhlíka môže byť zabudovaná do hlavného reťazca. Táto väzba je tvorená jednou väzbou  $\sigma$  s disociačnou energiou  $280 \text{ kJmol}^{-1}$  a jednou väzbou  $\pi$  s disociačnou energiou  $196 \text{ kJmol}^{-1}$ . Väzba  $\pi$  je chemicky reaktívnejšia, čo sa využíva pri reakciách polymérov ako sú napr. očkovanie polymérov (naväzovanie reťazcov polyméru iného druhu, (**Obr. 18**) a pri reakciách sieťovania polymérnych reťazcov. Väzbový uhol so susednou jednoduchou väzbou je okolo  $125^\circ$ , čiže väčší ako medzi dvoma jednoduchými väzbami, čím sa vytvára priestor pre rotáciu susedných článkov reťazca. Zatiaľ čo v jednoduchej väzbe je možná voľná rotácia atómov okolo väzby, pri dvojitej a trojitej väzbe sú atómy nepohyblivé.

<sup>6</sup> **Hybridizácia** znamená vznik hybridných (zmiešaných) molekulových orbitálov lineárnou kombináciou pôvodných atómových orbitálov, je spojená so zmenou tvaru atómových orbitálov.

### 1.3 Väzbové sily súdržnosti

**Iónová väzba** je chemická väzba rozdielnych druhov atómov, ktorých rozdiel elektronegativít je väčší ako 1,7. Vzniknutá polarita je tak veľká, že dôjde k odovzdaniu jedného alebo viacerých elektrónov atómu elektronegatívnejšieho prvku. Vzniká tak dvojica anión – kation, ktoré sa navzájom priťahujú coulombovskými silami. Oba ióny majú uzavretú valenčnú elektrónovú vrstvu. Iónové väzby medzi polymérnymi reťazcami nie sú bežné, ale dvojmocné ióny môžu pôsobiť ako prostriedok na sieťovanie karboxylových skupín v prírodných živiciach. Polyméry obsahujúce iónové väzby sú relatívne novou skupinou polymérov nazývanou **iónoméry (Obr. 25)**.

Nespomínali sme kovovú chemickú väzbu medzi atómami kovov, v ktorej sú elektróny delokalizované medzi všetkými atómami, tá sa však v polyméroch nevyskytuje.

#### Sekundárne sily súdržnosti

Sú to **súdržné (kohézne sily)** medzi molekulami alebo časťami molekúl, ktoré pôsobia medzi molekulami (atómami) s uzavretými elektrónovými obalmi. Sú to sily, ktoré podmieňujú existenciu kvapalných a tuhých látok. Tieto sily určujú kryštalizačnú schopnosť polymérov, ich úžitkové vlastnosti, charakter interakcie s kvapalinami a plynmi, technologické procesy ich spracovania. Sú to sily krátkeho dosahu účinné na vzdialenosť 0,3 až 0,5 nm, čo je približne 3- až 5-násobne väčšia vzdialenosť ako dĺžka kovalentnej väzby. Disociačná energia sekundárnych väzieb spravidla neprevyšuje hodnotu  $50 \text{ kJmol}^{-1}$  na jeden atóm, sú približne 10-krát slabšie ako kovalentné väzby. Súdržnosť molekúl rastie s veľkosťou molekúl, teda aj s dĺžkou polymérneho reťazca.

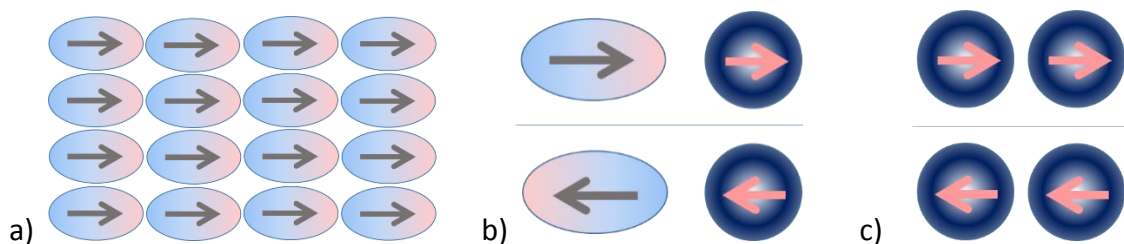
Kohézne sily súvisia s rozložením elektrického náboja v molekule. Kladne nabité jadrá „súťažia“ o vplyv na elektróny. Ak je ťažisko kladného náboja posunuté voči ťažisku záporného náboja, molekula sa javí ako permanentný dipól, je polárna. Dipóly navzájom na seba pôsobia svojimi elektrickými poľami a do určitej miery sa orientujú. **Interakcia dipól – dipól** je prvým typom sekundárnej interakcie (**Obr. 27 a**).

Ak sa polárna časť molekuly vyskytuje v blízkosti nepolárnej časti, svojím elektrickým poľom indukuje zmenu rozloženia náboja v tejto časti, polarizuje ju. Dipól a indukovaný dipól na seba vzájomne pôsobia. Hovoríme o **indukčných** súdržných silách, resp. interakcii **dipól – indukovaný dipól (Obr. 27 b)**.

Aj nepolárne časti navzájom na seba pôsobia, pretože rozloženie nábojov v molekulách fluktuuje. V istom okamihu vytvorené elektrické pole v jednej molekule, resp. jej časti, ovplyvní rozloženie náboja v molekule v jej blízkosti (**Obr. 27 c**). Tieto sily nazývame **disperzné sily**. Takýto typ sekundárnych síl sa uplatňuje napr. medzi molekulami kvapalného hélia alebo argónu.

**Vodíková väzba** svojím charakterom patrí k sekundárnym interakciám typu dipól- dipól. Pri viazaní rozdielnych atómov dochádza v dôsledku rôznej elektronegativity k lokalizácii elektrónov v okolí atómu s vyššou elektronegativitou. Je to najsilnejšia interakcia zo sekundárnych interakcií.





Obr. 27 Schematické znázornenie a) vzájomného orientovania dipólov  
b) vzniku indukovaného dipólu v blízkosti dipólu (hore)  
a jeho orientovania v poli susedného dipólu (dole),  
c) vzniku indukovaného dipólu v blízkosti fluktuujúceho dipólu (hore)  
a jeho orientovania v poli susedného fluktuujúceho dipólu (dole)

Porovnanie jednotlivých druhov síl súdržnosti na základe veľkostí ich väzbovej energie<sup>7</sup> sú uvedené v Tab. 4.

Tab. 4 Približné hodnoty väzbových energií pre rôzne typy interakcií v polyméroch [1]

| Typ väzby (interakcie)              | Väzbová energia (kJmol <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------------|--|
| kovalentná                          | 60 ~ 600                               |
| iónová                              | 560 ~ 1000                             |
| dipól – dipól                       | ≤ 20                                   |
| vodíková                            | ≤ 50                                   |
| dipól – indukovaný dipól            | ≤ 2                                    |
| indukovaný dipól – indukovaný dipól | 0,08 ~ 4                               |

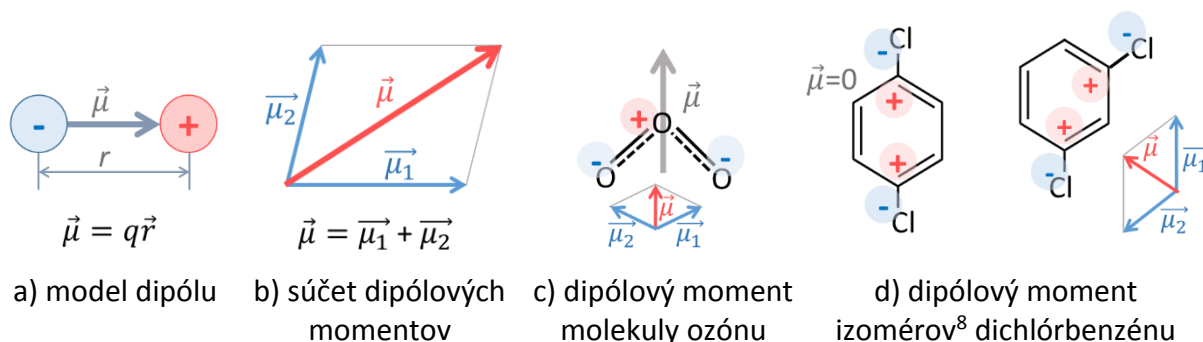
Jednotlivé sekundárne interakcie popíšeme podrobnejšie.

#### Interakcie dipól–dipól

Molekuly sú elektricky neutrálne, ale ak sa ťažisko kladného a záporného náboja nezhoduje, vzniká permanentný **dipólový moment**  $\vec{\mu}$ . Dochádza k tomu vtedy, keď väzbový elektrónový pár je silnejšie priťahovaný k elektronegatívnejšiemu atómu v danej kovalentnej, prípadne iónovej väzbe. Veľkosť dipólového momentu je daná súčinom veľkosti parciálneho náboja a vzdialenosti medzi týmito nábojmi (Obr. 28 a). Jednotkou dipólového momentu je coulomb krát meter (Cm), staršia jednotka je debye (D). Vektor dipólového momentu smeruje od záporného náboja ku kladnému. Všetky dvojatómové molekuly tvorené rôznymi atómami sú polárne, napr. molekula HCl ( $\mu = 3,6 \cdot 10^{-30}$  Cm = 1,08 D). Pri viacerých atómoch v molekule sa výsledný vektorový moment určí vektorovým súčtom jednotlivých dipólových momentov (Obr. 28 b), napr. pre molekulu ozónu (Obr. 28 c). O veľkosti a smere výsledného dipólového momentu rozhoduje symetria molekuly, ako to možno vidieť na molekule dichlórbenzénu s rôznou polohou viazania atómov chlóru (Obr. 28 d).

<sup>7</sup> **Väzbová energia** je energia, ktorá sa uvoľní pri vytvorení jedného mólu väzieb, má opačnú hodnotu ako disociačná energia.

### 1.3 Väzbové sily súdržnosti



Obr. 28 Schematické znázornenie dipólových momentov

Kvôli vzájomnej elektrostatickej interakcii sa molekuly s dipólovými momentami v látke usporiadajú. V prípade PVC je atómom s vysokou elektronegativitou chlór. Záporný náboj lokalizovaný v okolí jadra chlóru priťahuje atómy vodíka v susednom reťazci (v susedných častiach reťazca) (**Obr. 25**). Usporiadanie dipólových momentov (**Obr. 27 a**) je rušené tepelným pohybom molekúl. Vzájomná interakcia dipólov je možná len ak sú dostatočne blízko. Energia vzájomnej interakcie klesá so šiestou mocninou vzdialenosti atómov. Strednú energiu  $U$  interakcie dvoch rotujúcich polárnych molekúl (tzv. *Keesomovej interakcie*) možno vyjadriť vzťahom

$$U = -\frac{C}{r^6}, \quad C = \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2kT},$$

kde  $\mu_1$  a  $\mu_2$  sú veľkosti dipólových momentov interagujúcich molekúl,  $r$  ich vzájomná vzdialenosť,  $k$  Boltzmannova konštanta,  $\epsilon_0$  permeabilita vákua,  $T$  termodynamická teplota.

V makromolekule výsledný efektívny dipólový moment polárnej skupiny závisí od spôsobu viazania v reťazci (objemná skupina, pohyblivý bočný reťazec, hlavný reťazec) a obvykle je oveľa menší ako dipólový moment pôvodného monoméru. Dipólové interakcie hrajú významnú úlohu pri usporadúvaní reťazcov do vyšších štruktúr, a tak sú významným faktorom určujúcim vlastnosti niektorých polymérov.

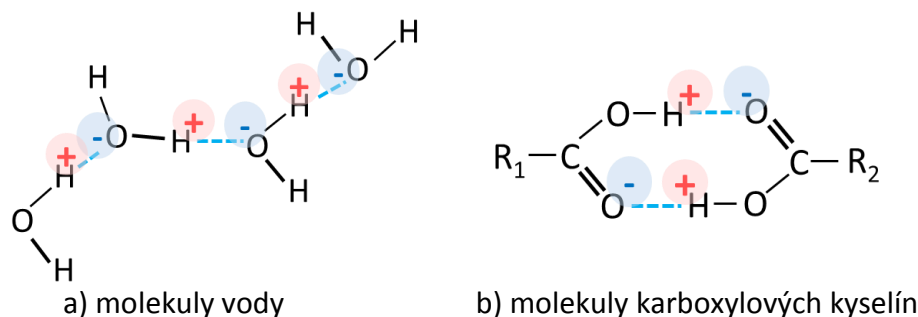
Špeciálnym prípadom dipól – dipólového pôsobenia je **vodíková väzba**. Vytvára sa medzi kladne nabitým atómom vodíka a relatívne malým elektronegatívnym atómom ako je atóm dusíka<sup>9</sup>, kyslíka alebo fluóru. Práve táto interakcia spôsobuje asociáciu molekúl vody (**Obr. 29 a**), a tým určuje jej špeciálne vlastnosti. Spôsobuje tvorbu dimérov v karboxylových kyselinách (**Obr. 29 b**) a uplatňuje sa pri tvorbe štruktúry proteínov aj v reťazcoch DNA pri stabilizácii dvojzávitnicovej štruktúry. Je to podstatne silnejšia interakcia ako samotná dipól – dipólová interakcia, jej disociačná energia má hodnotu niekoľko desiatok  $\text{kJmol}^{-1}$ , je teda najsilnejšia zo síl molekulovej súdržnosti. Významne ovplyvňuje vlastnosti polymérov. Vyskytuje sa medzi reťazcami polyamidov (**Obr. 25**), polyesterov, proteínov, celulózy (**Obr.**

<sup>8</sup> **Izoméry** sú molekuly s rovnakým chemickým zložením ale s rozdielnym rozmiestnením atómov, líšia sa aj niektorými vlastnosťami.

<sup>9</sup> Napriek blízkym hodnotám elektronegativity (3,0) atómov dusíka a chlóru vodíkové väzby vytvára len atóm dusíka. Atóm chlóru je totiž oveľa objemnejší, a preto nedovoľuje atómom vodíka z inej molekuly alebo z inej časti tej istej molekuly priblížiť sa dostatočne blízko, aby mohla medzi nimi vzniknúť vodíková väzba.

**11).** Táto interakcia umožňuje tvorbu stabilných kryštalických a orientovaných štruktúr, preto je dôležitá hlavne pre polárne vláknotvorné polyméry. Pri vyšších teplotách dochádza k jej narušeniu tepelným pohybom.

Prítomnosť vodíkových väzieb sa dá dokázať pomocou infračervenej spektroskopie.



Obr. 29 Schematické znázornenie interakcie molekúl prostredníctvom vodíkovej väzby

#### Interakcia dipól – indukovaný dipól

Molekula s permanentným dipólom vytvára vo svojom okolí elektrické pole, ktoré môže polarizovať pôvodne nepolárnu molekulu v jej blízkosti, vzniká v nej **indukovaný dipólový moment**  $\vec{\mu}^*$  (Obr. 27 b), ktorý je v prvej aproximácii úmerný intenzite poľa  $\vec{E}$  vytvoreného blízkym dipólom v danom mieste. Konštantou úmernosti je polarizovateľnosť<sup>10</sup> molekuly  $\alpha$ :

$$\vec{\mu}^* = \alpha \vec{E}.$$

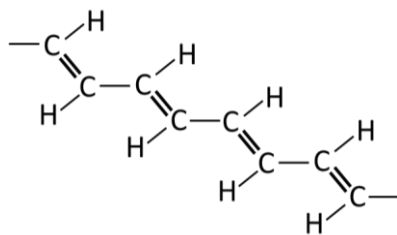
Čím väčšia je polarizovateľnosť molekuly, tým väčší je indukovaný dipólový moment pri danej intenzite poľa. Vo všeobecnosti vektor indukovaného dipólového momentu nemusí mať rovnaký smer ako vektor intenzity elektrického poľa, ale sleduje orientáciu dipólu v jeho blízkosti (Obr. 27 b). Energia tejto interakcie je priamo úmerná polarizovateľnosti a druhej mocnине dipólového momentu a nepriamo úmerná šiestej mocnине vzdialenosti. Interakcia dipól – indukovaný dipól nezávisí od teploty. Strednú energiu  $U$  interakcie medzi polárnou a polarizovateľnou molekulou vyjadruje vzťah

$$U = -\frac{C}{r^6}, \quad C = \frac{\mu_1^2 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2}.$$

Táto interakcia sa významne uplatňuje v polyméroch s dvojitými väzbami, pretože tieto väzby sú ľahko polarizovateľné. Polymér s pravidelným striedaním jednoduchých a dvojitých väzieb (s konjugovanými väzbami) (Obr. 30) sa polarizuje obzvlášť ľahko.

<sup>10</sup> **Polarizovateľnosť** je mierou schopnosti molekuly zmeniť pod vplyvom elektrického poľa rozloženie nábojov, čím vzniká indukovaný dipólový moment.

### 1.3 Väzbové sily súdržnosti



Obr. 30 Schematické znázornenie časti reťazca polyméru s konjugovanými dvojíťmi väzbami (trans-polyacetylén)

#### Interakcia indukovaný dipól – indukovaný dipól

Disperzné medzimolekulové sily pôsobia medzi molekulami bez permanentného dipólového momentu. Príčinou ich existencie je neustála zmena vzájomnej polohy jadier a elektrónov v atónoch molekuly. Aj v nepolárnych molekulách tak existuje fluktuujúci dipólový moment. Ten môže indukovať dipólový moment v susednej molekule a tieto dipólové momenty sa navzájom ovplyvňujú (Obr. 27 c). V užšom zmysle sa za van der Waalsove sily pokladajú len tieto súdržné sily.

Disperzné sily závisia od polarizovateľnosti oboch molekúl vstupujúcich do interakcie a nezávisia od teploty. Stredná hodnota interakčnej energie pri disperznej interakcii je úmerná polarizovateľnosti molekúl a nepriamo úmerná šiestej mocnine ich vzdialenosti. Určuje ju *Londonov vzorec*:

$$U = -\frac{C}{r^6}, \quad C = \frac{3\alpha_1 \alpha_2}{2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2},$$

kde  $I_1$  a  $I_2$  sú ionizačné energie<sup>11</sup> interagujúcich molekúl

Disperzné sily existujú vo všetkých typoch látok. Významne prispievajú k súdržnosti polymérnych reťazcov. Uplatňujú sa v nepolárnych polyméroch typu PE, PP, polybutadién (BR).

#### Hustota kohéznej energie

Kvantitatívnu mierou sekundárnych síl súdržnosti je **celková kohézna energia**  $U_{\text{coh}}$ . Veľkosťou je rovná úhrnnej energii potrebnej na rozrušenie všetkých medzimolekulových väzieb v kondenzovanej fáze a izoláciu jednotlivých molekúl, čiže energia potrebná na prevedenie danej látky do plynnej fázy. Pre nízkomolekulové látky sa charakterizuje pomocou výparného tepla. Polyméry však neexistujú v plynnej fáze. Skôr, ako by polymér pri zahrievaní prešiel do plynného skupenstva, dochádza k jeho tepelnému rozkladu. Je to spôsobené tým, že celková kohézna energia polyméru podstatne prevyšuje disociačnú energiu kovalentných väzieb.

<sup>11</sup> **Ionizačná energia** je energia potrebná na vytvorenie kladného iónu z izolovaného atómu alebo molekuly, t. j. energia potrebná na uvoľnenie elektrónu z valenčnej vrstvy.

Ako vieme, syntetické polyméry sú z hľadiska molekulovej hmotnosti polydisperzné látky. Preto sa charakterizujú pomocou **hustoty kohéznej energie (HKE)**, ktorá sa vzťahuje na molárny objem  $V_m$  opakujúcej sa jednotky. Hustota kohéznej energie nezávisí od molekulovej hmotnosti reťazca, teda ani od dĺžky reťazca. Tento parameter charakterizuje medzimolekulovú súdržnosť úsekov reťazcov, nie celých molekúl. Pre polyméry sa určuje nepriamo pomocou rozpúšťania polyméru v rozpúšťadle so známou hodnotou *HKE*.

Mierou medzimolekulovej súdržnosti je aj **parameter rozpustnosti  $\delta$** , ktorý vypočítame ako odmocninu z hustoty kohéznej energie. Pre hustotu kohéznej energie platí

$$HKE = \frac{U_{coh}}{V_m},$$

$$HKE = \delta^2.$$

Parameter rozpustnosti sa pre polyméry určuje nepriamo dvojakým spôsobom. V prvom prípade sa polymér mierne zosieťuje a nechá sa napučiavať v rôznych rozpúšťadlách (so známymi parametrami rozpustnosti  $\delta_s$ ). Parameter rozpustnosti polyméru bude rovnaký ako má rozpúšťadlo, v ktorom polymér dosiahol najväčší stupeň napučovania. Druhý spôsob využíva súvislosť medzi súdržnými silami a viskozitou v polymérnych roztokoch lineárnych polymérov. Posledný uvedený vzťah neplatí v systémoch so silnými súdržnými väzbami (ako sú napr. vodíkové väzby).

K celkovej súdržnej energii polymérneho reťazca prispievajú všetky tri typy sekundárnych väzieb, t. j. interakcia dipól – dipól, interakcia dipól – indukovaný dipól aj disperzná interakcia.

Najviac zvyšuje súdržnosť molekúl vodíková väzba a väzba medzi dipólmi, tieto interakcie však závisia od teploty. Ich účinok je rozrušovaný tepelným pohybom v dôsledku rotácie častí reťazca okolo jednoduchých väzieb. Najmenšie súdržné sily pôsobia medzi reťazcami nepolárnych polymérov ako sú nasýtené polyolefíny (PE, PP). Väčšie súdržné sily sa prejavujú medzi reťazcami s polarizovateľnými monomérmi ako sú nenasýtené a aromatické uhľovodíkové polyméry (BR, polyizoprén (IR), SBR, PS). Súdržné sily sú ešte väčšie v prípade polárnych polymérov obsahujúcich éterové (-O-), esterové (-O-(C=O)-) a nitrilové skupiny (-C≡N) ako aj medzi reťazcami obsahujúcimi chlór alebo fluór. Najväčšie súdržné sily pôsobia medzi reťazcami polymérov s vyššou koncentráciou amidových (-C(=O)-NH-), uretánových (-O-(C=O)-NH-), amínových (-NH<sub>2</sub>) a hydroxylových skupín (-OH).

Na základe medzimolekulovej súdržnosti možno polyméry schematicky rozdeliť na tri skupiny. Polyméry s nízkou medzimolekulovou súdržnosťou majú ohybné<sup>12</sup> reťazce, ktoré nemajú sklon tvoriť usporiadané oblasti. Na rozvinutie vnútorného pohybu (pohybu rôznych častí reťazca) stačí tepelná energia. Takéto polyméry sú za bežných podmienok mäkké a poddajné. Do tejto skupiny patria elastoméry. Reťazce polymérov s vysokou medzimolekulovou súdržnosťou majú sklon vytvárať usporiadané oblasti. Tieto polyméry sa vyznačujú vysokou mechanickou pevnosťou a odolnosťou voči namáhaniu. Typickými

---

<sup>12</sup> Ohybné reťazce ľahko menia svoj tvar, t. j. rozloženie jednotlivých častí reťazca v priestore. O ohybnosti polymérneho reťazca pojednávame neskôr v kapitole 1.5 Ohybnosť polymérneho reťazca.

### 1.3 Vázbové sily súdržnosti

predstaviteľmi tejto skupiny polymérov sú vláknotvorné polyméry. Polyméry so strednou medzimolekulovou súdržnosťou sa pri bežných teplotách správajú ako polyméry s vysokou medzimolekulovou súdržnosťou, pri vyšších teplotách ako kaučuky a pri vysokých teplotách sa dajú plasticky tvarovať. Do tejto skupiny patria plastoméry.

#### Použitá literatúra

- [1] P. Atkins, J. de Paula: Fyzikální chemie, ČVUT Praha, 2013.
- [2] L. Běhálek: Polymery, 2014. <https://publi.cz/books/180/Cover.html>.
- [3] R. O. Ebewele: Polymer Science and technology, CRC Press LLC, 2000.
- [4] I. Šimek: Fyzika polymérov, SVŠT Bratislava, 1987.

## 1.4 Štruktúra polymérov

Štruktúra materiálov, myslíme tým spôsob usporiadania a priestorového rozloženia stavebných častíc, ovplyvňuje ich vlastnosti. Napr. uhlík vo forme grafitu a vo forme diamantu sa výrazne odlišujú vo svojich vlastnostiach. Už pri popise rozdelenia polymérov z rôznych hľadísk a pri charakterizovaní súdržných síl sme si mohli uvedomiť, ako štruktúra makromolekulových látok ovplyvňuje ich výsledné vlastnosti. V prípade makromolekulových látok charakterizujeme štruktúru na rôznych úrovniach. **Primárna štruktúra** je daná stabilným usporiadaním atómov v makromolekule. **Sekundárna štruktúra** charakterizuje tvar polymérneho reťazca v priestore, ktorý sa môže meniť bez porušenia chemickej väzby. **Terciárna štruktúra** predstavuje priestorové rozloženie polymérnych reťazcov. **Kvartérna štruktúra** je tvorená nadmolekulovými útvarmi, ktoré vznikli rôznym usporiadaním rovnakých alebo rôznych terciárnych štruktúr. Terciárna a kvartérna štruktúra predstavujú tzv. nadmolekulovú štruktúru.

V súvislosti so štruktúrou makromolekúl sa často stretávame s pojmami konformácia a konfigurácia. Termín **konfigurácia** sa vzťahuje na usporiadanie, ktoré možno zmeniť len zrušením chemickej väzby a vytvorením novej. Zmena poradia atómov tak predstavuje zmenu konfigurácie. Termín **konformácia** sa týka priestorového usporiadania rôznych častí reťazca. Konformáciu možno zmeniť napr. otočením časti reťazca okolo väzby. Z hľadiska uvedených pojmov konfigurácia predstavuje primárnu a konformácia sekundárnu štruktúru polymérov.

### Primárna štruktúra polymérov

Primárna štruktúra je určená chemickým zložením makromolekuly, priestorovým usporiadaním atómov, ktoré nie je možné meniť bez porušenia chemickej väzby. Vzhľadom na veľkosť makromolekúl je usporiadanie atómov v makromolekule veľmi variabilné. S variabilitou usporiadania atómov sa stretávame aj v prípade nízkomolekulových látok. Nazývame ju **izoméria**. **Izoméry** sú zlúčeniny s rovnakým sumárnym vzorcom, rovnakou molárnou (molekulovou) hmotnosťou, majú však rozdielne usporiadanie atómov v reťazci alebo v priestore alebo rôzne usporiadanie väzieb. Dôsledkom izomérie sú rozdielne vlastnosti jednotlivých izomérov.

Rozlišujeme dva druhy izomérie. V prípade **štruktúrnej (konštitučnej) izomérie** sa izoméry líšia poradím atómov alebo rozložením väzieb alebo skupín atómov, alebo násobných väzieb. Pri **priestorovej izomérii** sa izoméry odlišujú usporiadaním atómov v priestore. Jednotlivé druhy izomérie charakterizujeme bližšie pomocou nízkomolekulových látok.

### Štruktúrna (konštitučná) izoméria

Rozdiel v poradí atómov alebo v rozložení väzieb alebo skupín atómov, alebo násobných väzieb v rámci jednej molekuly sa môže realizovať rôznymi spôsobmi. Pri *reťazovej izomérii* sa molekuly líšia štruktúrou uhlíkovej kostry reťazca, ten môže byť lineárny alebo rozvetvený, napr. zlúčenina so sumárnym vzorcom  $C_5H_{12}$  má tri reťazové izoméry: pentán, izopentán a tetrametylmetán (dimetylpropán) (**Tab. 5**). *Polohové izoméry* sa odlišujú polohou funkčných skupín, napr. izoméry dichlórbenzénu (**Obr. 28 d**). Pri *skupinovej izomérii* sa

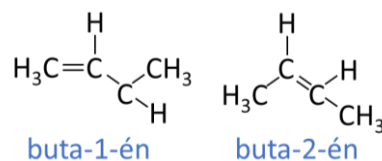
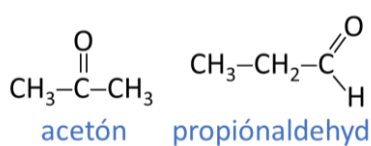
## 1.4 Štruktúra polymérov

izoméry líšia skupinami, ktoré obsahujú kyslík, napr. acetón a propiónaldehyd (**Obr. 31 a**). Pri *izomérii funkčných skupín* sa izoméry odlišujú vo funkčných skupinách, napr. dimetyléter a etanol (**Tab. 5**). O *izomérii násobnej väzby* hovoríme v prípade, keď sa v izoméroch nachádza dvojité väzba na inom mieste reťazca, napr. buta-1-én a buta-2-én (**Obr. 31 b**).

Rozdielne vlastnosti štruktúrnych izomérov vidíme v **Tab. 5** pre reťazové izoméry zlúčeniny so sumárnym vzorcom  $C_5H_{12}$ . Tieto izoméry sa odlišujú v teplote topenia aj varu. Podobne je to aj v prípade zlúčeniny so sumárnym vzorcom  $C_2H_6O$  s dvoma izomermi funkčných skupín: etanolom a dimetyléterom.

Tab. 5 Vlastnosti rôznych štruktúrnych izomérov

|                           | Zlúčenina   | Chemický vzorec   | Teplota topenia (°C) | Teplota varu (°C) |
|---------------------------|---|---|----------------------|-------------------|
| reťazová izoméria         | pentán  | $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$  | -130                 | 36                |
|                           | izopentán<br>(2-metylbután)                       | $CH_3-\underset{\begin{array}{c}   \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_2-CH_2-CH_3$ | -158                 | 28                |
|                           | neopentán<br>(tetrametylmétán)<br>(dimetylpropán) | $\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3-C-CH_3 \\   \\ CH_3 \end{array}$        | -16,5                | 9,5               |
| izoméria funkčných skupín | etanol  | $CH_3-CH_2-OH$  | -114                 | 78                |
|                           | dimetyléter                                       | $H_3C-O-CH_3$   | -138,5               | 23,6              |



a) skupinové izoméry molekuly  $C_3H_6O$       b) izoméry násobnej väzby molekuly  $C_4H_8$

Obr. 31 Príklady rôznych typov štruktúrnej izomérie

### Priestorová izoméria

Pri priestorovej izomérii majú izoméry rovnakú konštitúciu, čiže rovnaké poradie atómov aj rovnaké väzby, ale usporiadanie jednotlivých atómov v priestore je rozdielne. Tieto izoméry nazývame **stereoizoméry**. Stereoizoméry majú rovnaký sumárny vzorec, rozdielne usporiadanie atómov v priestore, sú nezameniteľné, ich 3D-štruktúry sa nazývajú **konfigurácie**.

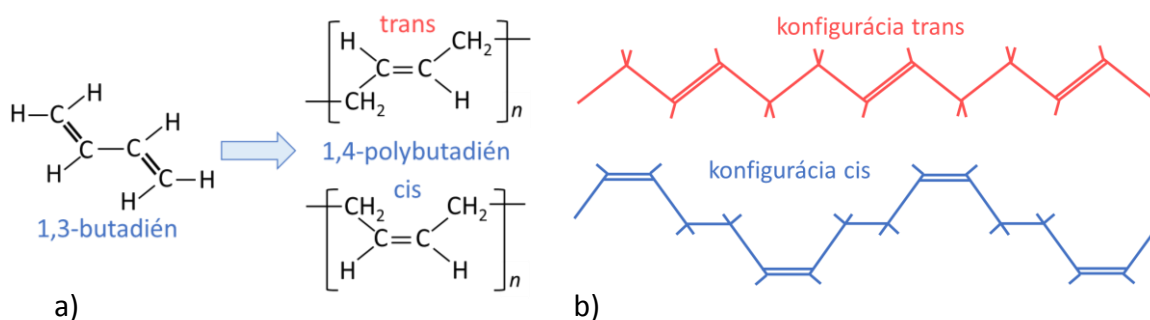


*Konfiguračná – geometrická izoméria* sa vyskytuje v zlúčeninách obsahujúcich dvojitú väzbu (alebo cyklus<sup>13</sup>). Násobná väzba zabraňuje rotácii atómov, a tak v závislosti od rozloženia atómov vznikajú **cis-** a **trans-izoméry**<sup>14</sup>, napr. cis- a trans-izoméry kyseliny buténdiovej. Aj konfiguračné stereoizoméry sa odlišujú vlastnosťami, v prípade cis- a trans-izomérov kyseliny buténdiovej o tom svedčia rozdielne teploty topenia aj rozdielne triviálne názvy týchto izomérov (**Tab. 6**).

**Tab. 6** Vlastnosti geometrických izomérov kyseliny buténdiovej

| Zlúčenina           | Chemický vzorec   | Konfigurácia | Názov              | Teplota topenia (°C) |
|---------------------|---|--------------|--------------------|----------------------|
| kyselina buténdiová | $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \\    \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$ | cis          | kyselina maleínová | 137                  |
| HOOC-CH=CH-COOH     | $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \\    \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{H} \end{array}$ | trans        | kyselina fumarová  | 286                  |

Cis- a trans-izoméry polymérov vznikajú pri polymerizácii monomérov s aspoň dvomi násobnými väzbami, napr. z 1,3-butadiénu vzniká 1,4-polybutadién (**Obr. 32 a**). Jeho cis-izomér má obe časti reťazca v blízkosti zvolenej dvojitej väzby na tej istej strane, zatiaľ čo v trans-izoméri sú tieto časti reťazca na opačných stranách zvolenej väzby (**Obr. 32 b**). Tieto polymérne izoméry majú tiež rozdielne vlastnosti. Trans-konfigurácia umožňuje tesnejšie priblíženie reťazcov a ľahšie vytvára kryštalické oblasti, cis-konfigurácia je menej pravidelná, čo obmedzuje usporadúvanie reťazcov a vytvárajú sa rozsiahle amorfné oblasti. Trans-izomér má vyššiu teplotu topenia. Cis-izomér je elastickejší. Konfigurácia cis umožňuje voľnejšiu rotáciu skupín atómov v susedstve dvojitých väzieb ako trans-konfigurácia, preto je napr. prírodný kaučuk (poly-1,4-cis-izoprén) poddajnejší ako gutaperča (poly-1,4-trans-izoprén).



**Obr. 32** Schematické znázornenie a) vzniku trans- a cis-izomérov 1,4-polybutadiénu (BR) a b) tvaru ich reťazcov

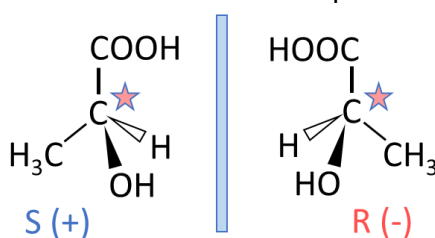
<sup>13</sup> Príkladom geometrickej izomérie v zlúčeninách obsahujúcich cyklické štruktúry je  $\alpha$ -D- a  $\beta$ -D-glukopyranóza, z ktorých vznikajú reťazce amyulózy a  $\beta$ -glukánu (**Obr. 11**).

<sup>14</sup> Iné označenie cis- a trans- izomérov je odvodené z nemčiny: Z- (zusammen = spolu) a E- (entgegen = oproti).

## 1.4 Štruktúra polymérov

Druhým typom priestorovej izomérie je **optická izoméria**. Vyskytuje sa v zlúčeninách obsahujúcich asymetrický (chirálny) uhlík<sup>15</sup>, t. j. uhlík na ktorý sa viažu 4 rôzne substituenty. Zlúčeniny s asymetrickým uhlíkom sa vyznačujú *optickou aktivitou*, tzn. otáčajú rovinu polarizovaného svetla doľava alebo doprava. Označujú sa ako S a R alebo D a L alebo (+) a (-), medzi týmito označeniami však nie je úplná zhoda. Medzi takýmito zlúčeninami môžu existovať izoméry, ktoré sú navzájom svojimi zrkadlovými obrazmi, ale nie sú totožné, tzv. **enantioméry**. Nedajú sa na seba previesť bez porušenia väzby, napr. keď otočíme jeden zo stereoizomérov kyseliny mliečnej (

Obr. 33) tak, aby sa prekrývali skupiny -OH a -CH<sub>3</sub> oboch izomérov, už sa nebude prekrývať atóm vodíka. Enantioméry majú rovnaké fyzikálne vlastnosti (bod varu, bod topenia), ale rôzne biologické účinky a s inými chirálnymi molekulami aj rôzne chemicky reagujú. Môžu sa líšiť aj vôňou napr. jeden enantiomér limonénu C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> páchne ako pomaranč, jeho zrkadlový



obraz ako citróny.

Obr. 33 Schematické znázornenie zrkadlovo symetrických stereoizomérov kyseliny mliečnej, ★ označuje chirálny uhlík

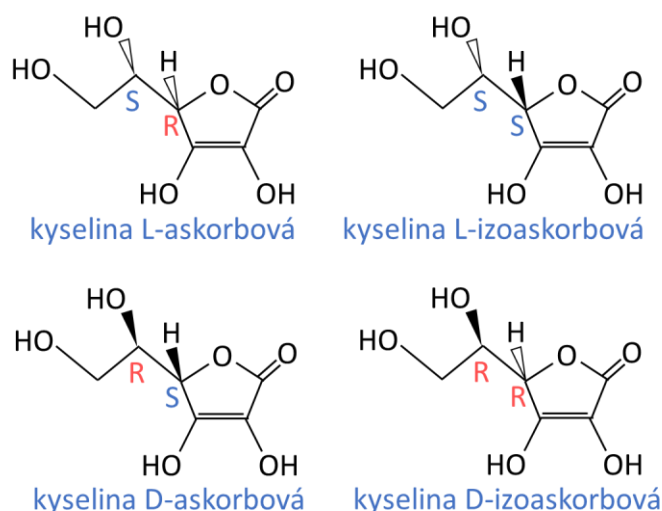
Priestorové izoméry (s rovnakou konštitúciou), ktoré nie sú svojimi zrkadlovými obrazmi sa nazývajú **diastereoméry**. Môžu obsahovať dve alebo viac chirálnych centier. Zatiaľ čo enantioméry majú opačnú konfiguráciu na každom chirálnom centre, diastereoméry majú na niektorých chirálnych centrách zhodnú konfiguráciu a na ostatných opačnú. Do skupiny látok označených ako diastereoméry patria aj geometrické cis- a trans-izoméry

Za zmienku stojí skutočnosť, že 19 z 20 známych aminokyselín je chirálnych a sú ľavotočivé. Rozdielne vlastnosti izomérov s chirálnym centrom možno dokumentovať príkladom kyseliny askorbovej. Existujú štyri izoméry kyseliny askorbovej (Obr. 34), sú to diastereoméry. Avšak len jeden z nich vie ľudské telo využiť ako vitamín C – kyselinu L-askorbovú.

V tejto súvislosti sa používajú aj pojmy chirálna a achirálna molekula. *Chirálna molekula* nie sú totožné so svojím zrkadlovým obrazom, ako v prípade (+) a (-)-izomérov kyseliny mliečnej (

Obr. 33). *Achirálna molekula* sa dajú previesť na svoj zrkadlový obraz (majú rovinu symetrie). Ďalší pojem *mezoméry* predstavuje achirálna molekula, ktoré sú svojimi zrkadlovými obrazmi a sú totožné. Zvyčajne obsahujú dve a viac chirálnych centier.

<sup>15</sup> Chirálnym centrom v nízkomolekulových látkach môžu byť aj iné atómy (N, Si, ...).



Obr. 34 Schematické znázornenie izomérov kyseliny askorbovej

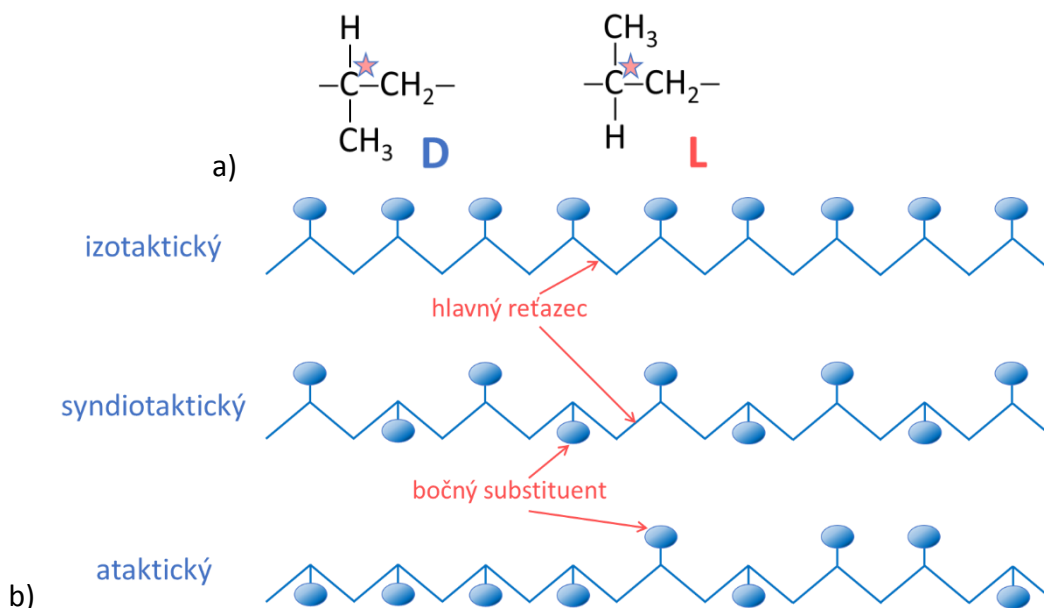
Podrobné vysvetlenie pojmov týkajúcich sa optickej izomérie nájdete spolu s názornými príkladmi na videách:

<https://www.khanacademy.org/science/organic-chemistry/stereochemistry-topic/diastereomers-meso-compounds/v/stereoisomers-enantiomers-diastereomers-constitutional-isomers-and-meso-compounds>.

#### Takticita polymérov

Ak sa v reťazci polyméru vyskytuje uhlík, na ktorom sú viazané dve rôzne bočné skupiny, jedná sa o chirálny uhlík. Ak je molekula chirálna, jej zrkadlový obraz nie je možné previesť na pôvodnú štruktúru bez prerušenia väzby, sú to dve rôzne konfigurácie danej molekuly. Podobne je to aj v prípade stavebnej jednotky PP (Obr. 35 a), v ktorej chirálnym centrom je uhlík s naviazanou bočnou metylovou ( $-CH_3$ ) skupinou. V tomto prípade sú možné dve konfigurácie, označíme ich D a L. Konštitučnú jednotku s miestom stereoizomérie v hlavnom reťazci nazývame *konfiguračná jednotka*. Postupnosť ich radenia v reťazci určuje tzv. **takticitu polyméru** (Obr. 35 b). Ak sú konfiguračné jednotky rovnakého typu pravidelne usporiadané v priestore, jedná sa o **izotaktický polymér** – substituenty sú pravidelne usporiadané na jednej strane roviny, v ktorej leží uhlíkový reťazec, napr.  $(-L-L-L-L-)$ ,  $(-D-D-D-D-)$ . Izotaktické polyméry zväčša kryštalizujú. V prípade **syndiotaktických polymérov** sú substituenty pravidelne usporiadané nad i pod rovinou polymérneho uhlíkového reťazca, jednotlivé konfiguračné sa pravidelne striedajú, napr.  $(-L-D-L-D-)$ . Kryštalizácia týchto polymérov je obmedzená. V **ataktických polyméroch** sú konfiguračné jednotky usporiadané nepravidelne – substituenty sú náhodne rozmiestnené na oboch stranách roviny uhlíkového reťazca, napr.  $(-D-D-D-L-D-L-L-D-D-)$ . Ataktické polyméry nekryštalizujú. Izotaktický, syndiotaktický a ataktický polymér sú konfiguračné izoméry.

## 1.4 Štruktúra polymérov



Obr. 35 Schematické znázornenie

- a) dvoch konfiguračných jednotiek PP formálne označených D a L,  
b) konfigurácie reťazcov s rôznou takticitou

Treba podotknúť, že streoregulárne polyméry, t. j. polyméry s pravidelným usporiadaním konfiguračných jednotiek, sa začali pripravovať až po objave Zieglerovej – Nattovej katalytickej polymerizácie v r. 1950. PP nemal do objavu tohto postupu žiadne komerčné využitie. Ataktický PP je totiž pri izbovej teplote len viskóznou kvapalinou s obmedzenými možnosťami použitia. V súčasnosti patrí izotaktický PP (označenie iPP) k najdôležitejším komerčným polymérom. Príklad PP poukazuje na fakt, že spôsob prípravy podmieňuje vlastnosti polymérov.

Na základe predošlej charakteristiky izomérie je zrejmé, že aj tvar polymérneho reťazca (**Obr. 19**) predstavuje konfiguráciu, čiže primárnu štruktúru polyméru. Ako už vieme, tvar reťazca môže byť lineárny, rozvetvený alebo sieťovaný. Vyplyva to z chemického zloženia polyméru. Ďalej ho určuje poradie atómov a väzieb a ich priestorové rozloženie ktoré zas podmieňuje spôsob prípravy. Nemožno ho bez porušenia chemických väzieb zmeniť.

### Sekundárna štruktúra

Sekundárna štruktúra predstavuje rozloženie reťazca a substituentov v priestore, ktoré možno zmeniť bez porušenia chemickej väzby – teda pootočením časti reťazca. V podstate sa jedná o **konformáciu**. **Konformačné izoméry** sa odlišujú rôznym priestorovým rozložením častí reťazcov a môžu mať aj rozdielne fyzikálne vlastnosti. V amorfných oblastiach polymérov zaujímajú reťazce konformáciu náhodného kľbka, zatiaľ čo v kryštalických oblastiach majú reťazce skladanú konformáciu (**Obr. 20** vpravo). Rôzne konformačné izoméry sú v látke v dynamickej rovnováhe, nemožno ich od seba izolovať. Konformácie polymérnych reťazcov sú vysoko variabilné vďaka vysokému počtu atómov a možnosti

otáčania častí reťazcov okolo jednoduchých väzieb. V dôsledku tepelného pohybu sa konformácia reťazca neustále mení. O konformačných izoméroch polymérnych reťazcov budeme podrobnejšie hovoriť v poslednej kapitole tohto učebného textu.

### Terciárna štruktúra

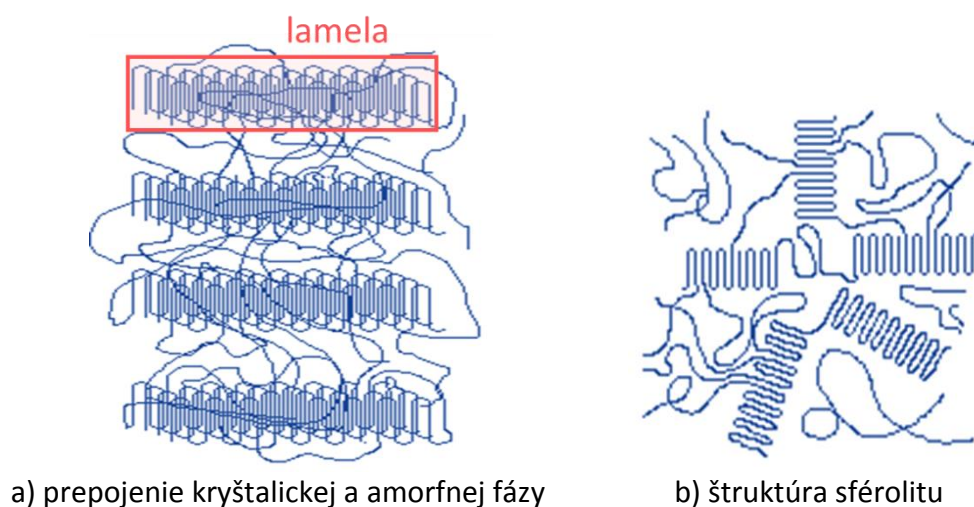
Keď hovoríme o terciárnej štruktúre polymérov, máme na mysli vzájomné uloženie reťazcov. Treba si uvedomiť, že reťazce majú rôznu dĺžku, rôzny tvar a že vzájomne interagujú. Ak aj vzniká usporiadanie, nie je úplne pravidelné, ale vytvára mikroštruktúry s rozdielnymi fyzikálnymi vlastnosťami. Tieto vlastnosti vyplývajú práve z **nadmolekulovej štruktúry**, ktorá môže byť neusporiadaná, t. j. amorfná, alebo usporiadaná, ktorú v prípade polymérov označujeme semikryštalická štruktúra.

V prípade kryštalizujúcich polymérov možno nadmolekulovú štruktúru ovplyvniť podmienkami prípravy polyméru. Z taveniny tak môže vzniknúť semikryštalická alebo amorfná tuhá látka. V **amorfnej štruktúre** sú reťazce náhodne poskladané v nepravidelných útvaroch, kľbkách (**Obr. 20** vľavo). V nich sú reťazce vzájomne prepletené do nepravidelnej siete. Prepletenia predstavujú fyzikálne uzly siete. Ich množstvo a vzdialenosti medzi nimi určujú mechanickú pevnosť polyméru. Zhluky reťazcov sú v objeme polyméru nepravidelne rozmiestnené. Vzájomne ich viažu van der Waalove sily. V niektorých prípadoch môže dôjsť k vzájomnému usporiadaniu kľbiek reťazcov do mikroskopických kryštalografických útvarov, pričom si kľbká zachovávajú svoj individuálny charakter. Pri pôsobení vonkajších síl sa dosiahne vyššia forma usporiadania v polymérnom amorfnom materiáli. Reťazce sa rozvinú a vytvárajú paralelne združené zväzky, sú to tzv. nepravé kryštality. Vlastnosti amorfných polymérov významne závisia od teploty. Amorfná štruktúra je typická pre makromolekuly s nepravidelnou primárnou štruktúrou, pre makromolekuly s objemnými bočnými skupinami v reťazci, ktoré bránia usporiadaniu reťazcov do pravidelných útvarov.

Kvôli veľkosti makromolekúl je **štruktúra** kryštalizujúcich polymérov len čiastočne kryštalická, nazývame ju **semikryštalická**. **Kryštalická fáza** v polyméroch je obklopená a prepojená s amorfnou fázou (**Obr. 36 a**). Monokryštalit polyméru možno pripraviť len za špeciálnych podmienok z veľmi zriedeného roztoku PE. Obvykle je vo forme doštičky, ktorú nazývame lamela. Lamelu tvoria reťazce *v skladanej konformácii*. Šírka lamely je rádovo  $10^{-5}$  m, hrúbka cca  $10^{-8}$  m, niekedy býva pyramídálne prehnutá. Ohyb reťazcov tvorí približne päť až šesť atómov uhlíka, medzi ohybmi je reťazec tvorený asi sedemdesiatimi až stopäťdesiatimi atómami uhlíka (sedem atómov uhlíka v reťazci predstavuje cca 1 nm). Tie atómy, ktoré sa nachádzajú v ohybe, nie sú súčasťou kryštalickej mriežky. Pri kryštalizácii z taveniny nie sú vhodné podmienky na rast kryštalitov. Vytvárajú sa lamelárne útvary s podobnými parametrami ako monokryštality prepojené s neusporiadanými oblasťami. Jeden reťazec môže byť súčasťou viacerých susedných lamiel, pričom úseky reťazcov zapojených do lamiel majú skladanú – usporiadanú konformáciu – a časti reťazcov v priestore medzi lamelami neusporiadanú konformáciu. Kryštalické lamely vytvárajú polykryštalické útvary, ktoré už môžeme hodnotiť ako kvartérnu štruktúru, napr. guľovité agregáty oblastí s kryštalickou a amorfnou štruktúrou nazývané **sférolity** (**Obr. 36 b**). Podmienky kryštalizácie ovplyvňujú veľkosť a hrúbku lamiel, a tak aj vlastnosti výsledného

## 1.4 Štruktúra polymérov

materiálu. Ak kryštalizácia prebieha pri šmykovom namáhaní alebo s gradientom teploty, vznikajú vláknité alebo ihlicovité útvary. Podiel kryštalickej fázy v polyméroch označujeme pojmom *kryštalinita* alebo *kryštalický podiel*.



Obr. 36 Schematické znázornenie usporiadaných a neusporiadaných subštruktúr v semikryštalickom polyméri

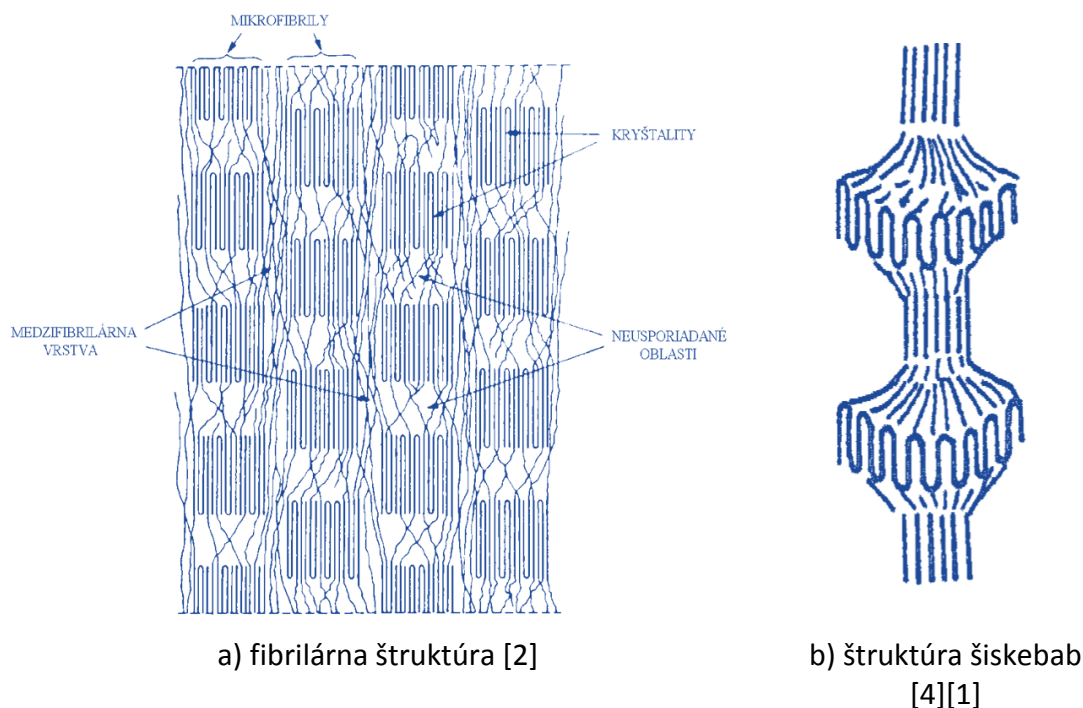
(zdroj: <http://faculty.uscupstate.edu/llever/Polymer%20Resources/Crystalline.htm>)

### Kvartérna štruktúra

Terciárne štruktúry v polyméroch sú vzájomne prepojené. Spôsob ich rozloženia v priestore predstavuje **kvartérnu štruktúru** označovanú aj ako morfológia. Možno ich identifikovať napr. pomocou elektrónového alebo polarizačného mikroskopu. Sféroilitická štruktúra dáva pri pozorovaní polarizačným mikroskopom typické obrazce maltézskeho kríža.

V čisto amorfných polyméroch sa vyskytujú nepravidelné zhluky reťazcov. Tvoria tak oblasti s rôznou hustotou, a tým aj s rôznymi vlastnosťami. V semikryštalických polyméroch sa stretávame s rozmanitejšími útvarmi, okrem spomínaných sférolitov to môžu byť fibrily alebo štruktúra šiškebab, ktoré vznikajú pri použití šmykového napätia v procese kryštalizácie. Sférolity (Obr. 36 b) sú guľovité agregáty kryštalických a amorfných subštruktúr. Lamelárne útvary v nich vychádzajú lúčovito z nukleačného centra (zárodok kryštalizácie) v smere polomeru, úseky skladaných reťazcov sú uložené kolmo na smer polomeru. Vo vzdialenejších oblastiach od nukleačného centra sa lamely vetvia. Vo fibrilárnej štruktúre (Obr. 37 a) sú kryštalinity oddelené neusporiadanými oblasťami. Úseky skladaných reťazcov sú uložené v smere fibrily. V štruktúre šiškebab (Obr. 37 b) sa striedajú úseky skladaných a vypriamenejších reťazcov.





Obr. 37 Schematické znázornenie usporiadaných štruktúr polymérov

### Štruktúra a vlastnosti

Špecifické vlastnosti semikryštalických polymérov v porovnaní s inými tuhými látkami nám môže pomôcť porozumieť *dvojfázový model*. V ňom lamely tvorené skladanými reťazcami predstavujú usporiadanú fázu, ktorá má vyššiu hustotu ako amorfné oblasti. Usporiadané oblasti určujú pevnosť, tvrdosť a odolnosť polyméru voči chemickým látkam. Amorfná fáza určuje húževnatosť a odolnosť polymérneho materiálu voči nárazom. Tieto fázy sa od seba odlišujú nielen usporiadaním, ale aj pohyblivosťou častí reťazcov.

Niektorí autori používajú na popis semikryštalických polymérov *trojfázový model*, v ktorom je okrem kryštalickej a amorfnej fázy aj fáza prechodná. Tak ako v dvojfázovom modeli aj tu reťazce v jednotlivých fázach majú rozdielny stupeň usporiadania a rôznu pohyblivosť. Kryštalické oblasti sú tvorené lamelami. Prechodná fáza je tvorená ohybmi reťazcov a reťazcami, ktorých časť je začlenená do usporiadaných oblastí. Amorfné oblasti tvoria voľné makromolekuly, prípadne reťazce, ktorých jeden koniec je voľný a druhý je súčasťou kryštalitu. Neexistuje ostré rozhranie a mechanické oddelenie oblastí s rôznym stupňom usporiadania makromolekulových reťazcov.

Na základe uvedených faktov je zrejmé, že štruktúra polymérov ovplyvňuje ich vlastnosti. Chemické zloženie makromolekuly určuje hustotu materiálu, veľkosť interakcie medzi reťazcami, pohyblivosť reťazcov a následne pevnosť polyméru. Konfigurácia makromolekúl, t. j. primárna štruktúra ovplyvňuje kryštalizáciu, teplotu topenia, pohyblivosť reťazcov, a tým pevnosť polyméru. Konformácie makromolekúl (sekundárna štruktúra) podmieňujú kryštalizáciu polyméru, teplotu sklovitého prechodu, teplotu topenia a aj hustotu prepletenín. Prítomnosť defektov v štruktúre vplyva na hustotu, pohyblivosť reťazcov, určuje pevnosť v ťahu a ovplyvňuje aj starnutie polyméru. Mechanické vlastnosti polymérov sú

## 1.4 Štruktúra polymérov

určené najmä ich štruktúrou a morfológiou, ktoré zas vyplývajú z chemického zloženia, veľkosti a tvaru makromolekúl.

Výsledné vlastnosti polymérov sú dané celým komplexom parametrov od chemickej povahy stavebnej jednotky až po nadmolekulovú štruktúru. Nesmieme zabudnúť ani na vplyv fyzikálnych podmienok (teplota, tlak, vlhkosť, ...), v akých sa polymérne materiály nachádzajú.

### Použitá literatúra

- [1] J. Bína a kol.: Malá encyklopédia chémie, OBZOR Bratislava, 1981.
- [2] M. Jambrich, A. Pikler, I. Diačik: Fyzika vlákien, ALFA Bratislava, 1987.
- [3] T. Liptáková, P. Alexy, E. Gondár, V. Kuhnová: Polymérne konštrukčné materiály, Žilinská univerzita v Žiline, 2012.
- [4] B. Meissner, V. Zilvar: Fyzika polymérov, SNTL / ALFA Praha, 1987.



### 1.5 Ohybnosť polymérneho reťazca

Fyzikálne vlastnosti polymérov sú určené chemickým zložením, štruktúrou a vzájomnými interakciami makromolekúl. Vzťah medzi štruktúrou a vlastnosťami polyméru však závisí aj od **ohybnosti polymérneho reťazca**, tzn. schopnosti reťazca meniť konformáciu. Polymérny reťazec je tvorený mnohonásobným opakovaním kovalentnej väzby. Spomínali sme už, že okolo jednoduchej kovalentnej väzby je možná rotácia atómov. V polymérnom reťazci je to rotácia častí reťazca okolo veľkého množstva jednoduchých väzieb. Táto mnohonásobná možnosť rotácie častí reťazca je podstatou špecifického správania polymérov vo vysokoelastickom – kaučukovitom stave, ktoré nemá obdobu medzi nízkomolekulovými látkami.

Pri pootočení časti molekuly okolo jednoduchej väzby nedochádza k zmene konštitúcie, konfigurácie ani väzbového uhla, ale len k zmene konformácie. V polymérnom materiáli sú tak reťazce v rôznych konformáciách. Jednotlivé molekuly predstavujú konformačné (rotačné) izoméry, ktoré sú vzájomne v termodynamickej rovnováhe. Prechod z jednej konformácie na druhú je pomerne ľahký – postačuje na to energia tepelného pohybu. Energeticky najvýhodnejší konformačný izomér je najviac zastúpený, a tak určuje vlastnosti príslušného materiálu.

#### Konformačné izoméry

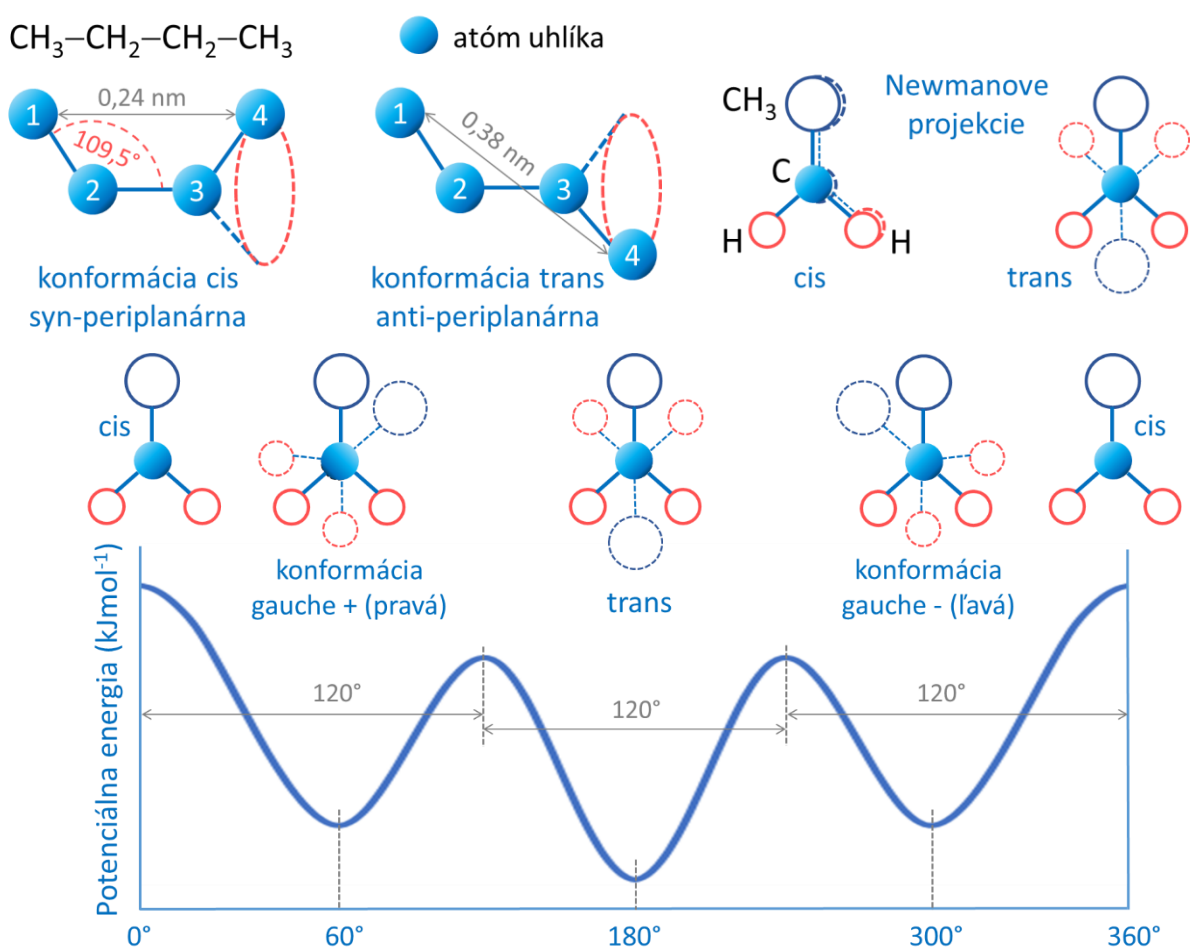
Konformačnú izomériu priblížime opäť pomocou nízkomolekulovej látky. Uvažujme izolovanú molekulu butánu  $C_4H_{10}$ . Uhly medzi väzbami na atóme uhlíka sú  $109,5^\circ$ . Ak umiestnime do jednej roviny atómy uhlíka označené 1 až 3, potom atóm uhlíka C4 môže byť v ľubovoľnej pozícii na kružnici, ktorú určuje rotácia väzby C3-C4 (**Obr. 38**) s fixným uhlom medzi väzbami ( $109,5^\circ$ ). K takémuto pozvoľnému otáčaniu jednotlivých skupín v molekule dochádza samovoľne v dôsledku tepelného pohybu okolo všetkých jednoduchých väzieb. Dve špeciálne konformácie pre molekulu butánu sú tzv. *syn-periplanárna* alebo *(zákrytová) cis-konformácia*, v ktorej sú atómy C1 a C4 najbližšie pri sebe alebo z pohľadu pozdĺž väzby C2-C3 v zákryte (v tzv. Newmanovej projekcii<sup>16</sup>), a *anti-periplanárna konformácia* alebo *trans-koformácia*, v ktorej sú tieto atómy v najväčšej možnej vzdialenosti. Ak budeme otáčať časť molekuly butánu obsahujúcej len jednu metylovú ( $-CH_3$ ) skupinu s atómom uhlíka C4 oproti zvyšnej časti, bude sa meniť vzájomná vzdialenosť medzi atómami a teda aj konformácia a potenciálna energia molekuly. V zákrytovom usporiadaní sú atómy uhlíka C1 a C4 v najbližšej možnej vzdialenosti, čomu odpovedá maximálna potenciálna energia molekuly. Po pootočení  $-CH_3$  skupiny o  $60^\circ$  zo zákrytovej konformácie, do tzv. *vyklonenej*, označovanej aj ako *konformácia gauche (syn-klinálna)*, dosahuje potenciálna energia molekuly lokálne minimum. V ďalšom procese otáčania sa metylová skupina dostane do polohy, v ktorej sú všetky väzby medzi atómami uhlíka v jednej rovine a uhlíky C1 a C4 sú v najväčšej možnej vzdialenosti, t. j. do *anti-periplanárnej* alebo *trans-konformácie*. Je to

<sup>16</sup> V **Newmanovej projekcii** sa molekula znázorňuje v smere danej väzby, okolo ktorej sa otáčajú skupiny atómov, plnou čiarou sú znázornené väzby a skupiny vpredu, čiarkovanou väzby a skupiny vzadu, pozrite **Obr. 38** a **Obr. 39**.

## 1.5 Ohybnosť polymérneho reťazca

konformácia s najmenšou možnou potenciálnou energiou. Ak pokračujeme v otáčaní, metylová skupina sa dostane do polohy, v ktorej sú priemety väzieb C1-C2 a C3-C4 do roviny kolmej na väzbu C2-C3 opäť navzájom pootočené o uhol  $60^\circ$ , ale tentokrát na opačnú stranu roviny vytvorenej atómami uhlíka C1 až C3. Táto konformácia sa označuje rovnako ako *konformácia gauche (syn-klinálna)* a odpovedá jej lokálne minimum potenciálnej energie. Na odlišenie týchto dvoch konformácií sa dodáva označenie (+) alebo pravá, resp. (-) alebo ľavá (pozri **Obr. 38**).

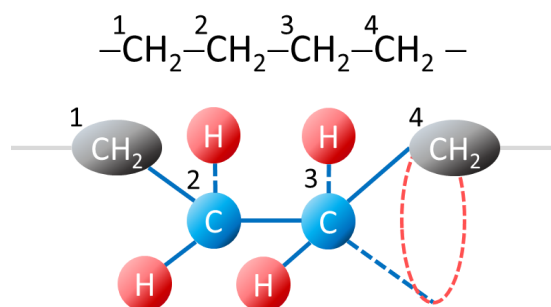
Rozdiel medzi maximálnou a minimálnou potenciálnou energiou molekuly nazývame brzdiaci potenciál voľnej vnútornej rotácie alebo rotačná bariéra. Na to, aby molekula butánu zmenila konformáciu z trans-konformácie na vyklonenú alebo zákrytovú, je potrebná energia, napr. energia tepelného pohybu. Ak je energia tepelného pohybu nízka, dochádza len k oscilácii atómov okolo energeticky najvýhodnejšej polohy.



**Obr. 38** Schematické znázornenie konformácií butánu, ich Newmanových projekcií a závislosti potenciálnej energie molekuly od uhla pootočenia väzby C3-C4

Takéto úvahy by sme mohli rozšíriť aj na reťazec polyetylénu, len namiesto metylových skupín butánu si predstavme úseky polymérneho reťazca. Budeme predpokladať, že v blízkosti reťazca nie sú iné reťazce, taká situácia môže nastať v zriedenom roztoku polyméru. V reťazci môžeme v určitom mieste identifikovať takmer rovnakú postupnosť C1-

C4 (**Obr. 39**) ako v molekule butánu (**Obr. 38**). V Newmanovej projekcii znázorníme konformácie tohto úseku reťazca pri pohľade zľava pozdĺž väzby C2-C3. Zadnú časť reťazca (označovanú čiarkovane) budeme otáčať z polohy cis v smere pohybu hodinových ručičiek, tak ako pri molekule butánu (**Obr. 37**). Príslušné konformácie ako aj príslušné uhly pootočenia a potenciálne energie úseku reťazca polyetylénu  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  v jednotlivých konformáciách sú uvedené v **Tab. 6**, pričom energeticky najvýhodnejšej konformácii sme priradili nulovú potenciálnu energiu. Úsek reťazca môže nadobudnúť jednu z troch konformácií s minimálnou energiou: dve gauche a jednu trans, pričom trans konformácia je energeticky najvýhodnejšia. Energeticky najnevýhodnejšia je cis (zákrytová) konformácia. Rotačná bariéra predstavuje rozdiel maximálnej a minimálnej hodnoty energie, čo činí  $\Delta U_0 = U_{\max} - U_{\min} = 15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



**Obr. 39** Schematické znázornenie úseku reťazca polyetylénu a jeho možných konformácií

Ak vezmeme do úvahy množstvo takýchto úsekov v celom polymérnom reťazci, variabilita konformácií izolovaného reťazca je skutočne obrovská.

#### Konformácie reťazcov

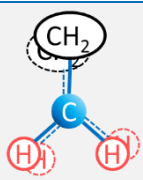
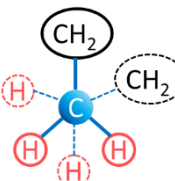
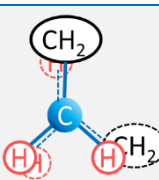
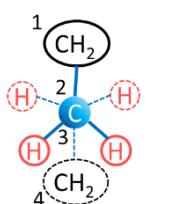
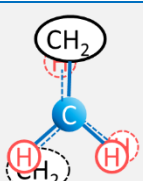
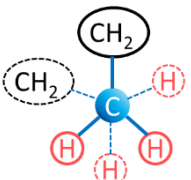
Najmenej usporiadaná štruktúrna konformácia polymérneho reťazca je náhodné klbko (**Obr. 20** vľavo) typické pre **neusporiadané reťazce**, napr. v zriedených roztokoch.

**Konformácie reťazcov v kryštalickej mriežke** sú také, aby im prislúchala čo najmenšia vnútorná energia, aby reťazce boli uložené pri sebe čo najtesnejšie a aby sa zachovalo čo najviac prvkov symetrie pre izolovaný reťazec. Pre izotaktické polyméry tieto podmienky spĺňa planárna konformácia cik-cak (**Obr. 40 a**), v ktorej sú všetky atómy hlavného reťazca v jednej rovine, t. j. všetky konformácie okolo jednoduchých väzieb sú typu trans. Uvedené podmienky sú splnené aj v prípade špirálovitej konformácie, v ktorej sa striedajú trans a gauche pravá konformácia, resp. trans a gauche ľavá konformácia (**Obr. 40 b**).

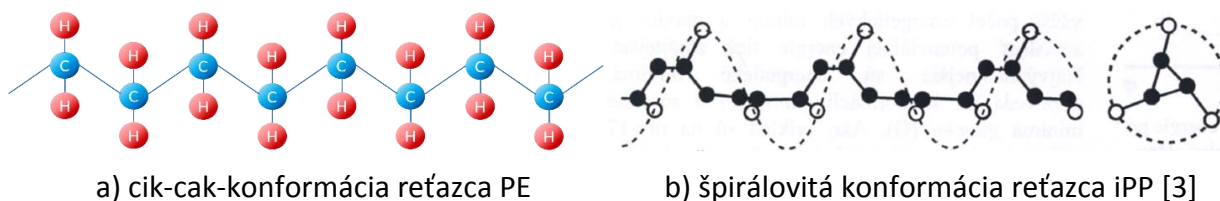
V cik-cak-konformácii kryštalizujú polyméry s malými substituentami (bez substituentov), ktoré nezabraňujú tesnému usporiadaniu, napr. PE, PVC, PA, ... V špirálovitej konformácii kryštalizujú reťazce, v ktorých objemné bočné skupiny neumožňujú usporiadanie reťazca do cik-cak konformácie, napr. PP, polybutylén (dvojice pravotočivých a ľavotočivých špirál), PS, a pod.

## 1.5 Ohybnosť polymérneho reťazca

Tab. 7 Konformácie v okolí väzby C–C v reťazci PE a ich potenciálne energie (\* – číslovanie atómov uhlíka podľa Obr. 39)

| Uhol pootočenia | Konformácia     | Newmanova projekcia   | Potenciálna energia (kJmol <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|-----------------|---|--|
| 0°              | cis             |    | 15   |
| 60°             | gauche<br>pravá |    | 3,4  |
| 120°            | a               |    | 12   |
| 180°            | trans           |   | 0  |
| 240°            | b               |  | 12   |
| 300°            | gauche<br>ľavá  |  | 3,4  |

Medzi spomenutými extrémami úplne náhodné klbko a planárna konformácia reťazca existuje veľmi veľké množstvo konformačných tvarov polymérneho reťazca, za predpokladu voľnej rotácie. V skutočnosti rotácia článkov reťazca okolo väzieb nie je voľná, ale na zmenu konformácie treba prekonať určitú energetickú bariéru, ktorej veľkosť závisí od priestorových obmedzení, dipólových síl a pod. Napriek tomu je však množstvo realizovateľných konformácií reťazca veľmi veľké.



Obr. 40 Schematické znázornenie možných konformácií reťazcov v kryštaličoch

**Konformačné premeny** polymérneho reťazca sú možné len vtedy, ak je kinetická energia atómov dostatočne vysoká na prekonanie energetickej bariéry medzi konformáciami. Ak je kinetická energia tepelného pohybu, alebo energia dodaná vonkajším silovým pôsobením nedostatočná na prekonanie energetickej bariéry, segmenty reťazcov, resp. substituenty na uhlíku vo vybranej pozorovanej väzbe vykonávajú len rotačno-vibračné pohyby okolo rovnovážnej polohy s minimálnou hodnotou potenciálnej energie, hovoríme o *brzdenej vnútornej rotácii* (segmentov) reťazca. Ak sa v reťazci vyskytujú násobné väzby vedľa jednoduchej väzby, dochádza k zníženiu rotačnej bariéry, pretože v okolí násobnej väzby je väčší valenčný uhol. Ešte výraznejšie zníženie bariéry nastane, ak je jednoduchá väzba v blízkosti trojitej väzby. Nízke rotačné bariéry majú polydimetylsiloxány ( $-\text{Si}-\text{O}-$  v hlavnom reťazci), vysoké bariéry majú perfluorované reťazce s atómami fluóru v hlavnom reťazci. Ak premenu konformácie reťazca z konformácie 1 s potenciálnou energiou  $U_{\min 1}$  na konformáciu 2 s energiou  $U_{\min 2}$  určujeme na základe rozdielu energií odpovedajúcich týmto konformáciám

$$\Delta U = U_{\min 2} - U_{\min 1},$$

hovoríme o **termodynamickej ohybnosti reťazca**. **Kinetická ohybnosť reťazca** je určená rotačnou bariérou, t. j. rozdielom maximálnej a minimálnej potenciálnej energie daného úseku reťazca

$$\Delta U = U_{\max} - U_{\min}.$$

Kinetická a termodynamická ohybnosť reťazca predstavujú rozdielne pojmy: termodynamicky ohybný reťazec sa môže javiť ako kineticky tuhý, napr. ak je príliš veľká rotačná bariéra, alebo príliš nízka teplota, či slabé vonkajšie pôsobenie.

Na konformačné premeny reťazca majú vplyv aj okolité reťazce, ktoré sa vzájomne obmedzujú vo voľnej rotácii. V dôsledku medzimolekulových síl súdržnosti je počet možných konformácií ešte menší.

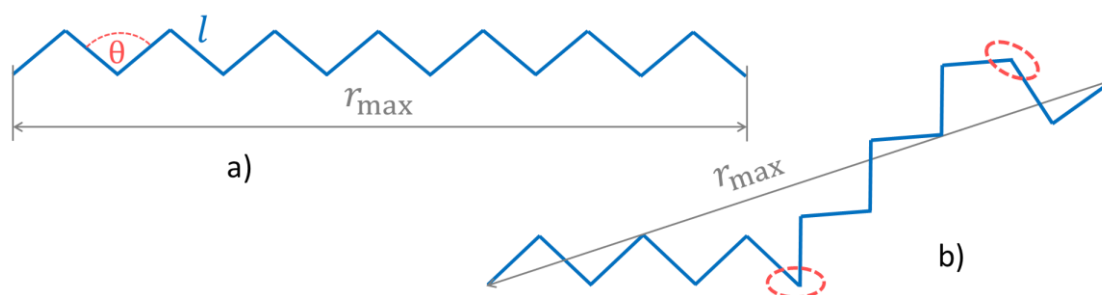
Ak by sme mali izolovaný reťazec (napr. v zriedenom roztoku), pozohýba sa do tvaru klobka, ktorého polomer bude závisieť od ohybnosti reťazca. Čím ohybnejšie sú reťazce, tým menší bude polomer náhodného klobka, ktoré tieto reťazce vytvárajú. Aj konformácie reťazca v tvare klobka sa neustále menia v čase v dôsledku tepelného pohybu. Vhodným parametrom charakterizujúcim okamžitú konformáciu reťazca je **vzdialenosť koncov reťazca**. Uvažujme reťazec PE s  $N$  väzbami v planárnej cik-cak-konformácii (**Obr. 40 a**, **Obr. 41 a**). Napriamený reťazec má dĺžku

## 1.5 Ohybnosť polymérneho reťazca

$$r_{\max} = Nl \sin(\theta/2).$$

Pri danej dĺžke väzby medzi atómami uhlíka v reťazci PE  $l = 0,154 \text{ nm}$  a väzbovom uhle  $\theta = 109,5^\circ$  pri polymerizačnom stupni napr.  $10^4$ , pre PE dostaneme  $r_{\max} = 2,52 \text{ }\mu\text{m}$ .<sup>17</sup>

Napriek tomu, že tejto konformácii odpovedá najmenšia energia, je táto konformácia málo pravdepodobná v roztoku alebo v tavenine. Reťazce zaujímajú iné konformácie, aby dosiahli stav s vyššou entropiou. Ak do napriameného reťazca zaradíme voľne otočné väzby, vzdialenosť koncov reťazca bude menšia (**Obr. 41 b**). So zaradením otočných väzieb rastie počet možných konformácií. Vzdialenosť koncov reťazca môže nadobúdať hodnoty od 0 po  $R_{\max}$ . Rozličné vzdialenosti koncov reťazca sa behom času realizujú rôzne často a s rôznou pravdepodobnosťou. Výpočtom distribúcie vzdialeností koncov reťazca a štatistických veličín charakterizujúcich tvar reťazca sa zaoberá konformačná štatistika.



**Obr. 41** Schematické znázornenie konformácie a) napriameného reťazca, b) reťazca s dvoma otočnými väzbami

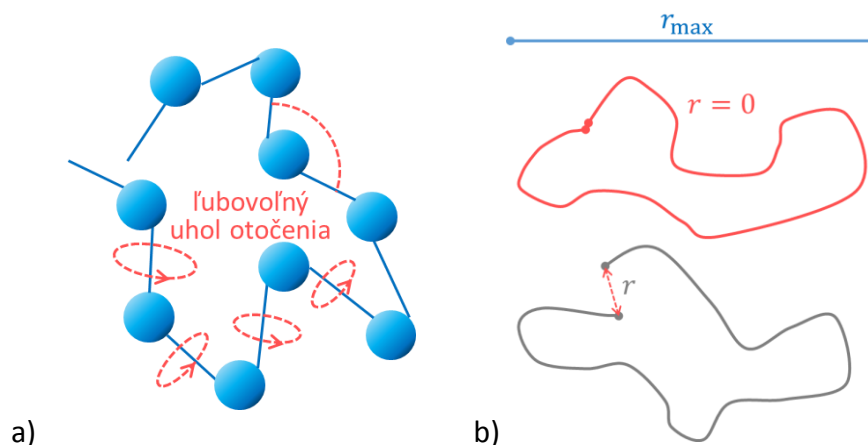
### Model voľne skĺbeného reťazca

V polymérnych taveninách pri dostatočne vysokej teplote a v polymérnych roztokoch prebiehajú rýchle zmeny konformácií. Konformačné správanie takých reťazcov je vhodné popísať pomocou modelov. Najjednoduchším je **model voľne skĺbeného reťazca** (**Obr. 42 a**). V tomto modeli je reťazec tvorený nehmotnými jednoduchými kovalentnými väzbami dĺžky  $l$  počtu  $N$ , okolo nich sa uskutočňuje voľná rotácia článkov bez ohľadu na valenčný uhol alebo objemové obmedzenia, podobne ako sa voľne pohybuje guľový čap. Dĺžka úplne napriameného reťazca (obrysová dĺžka) je v tomto modeli

$$r_{\max} = Nl.$$

Ak sú konce reťazca tesne pri sebe, potom  $r = 0$ . Úplne napriamená konformácia, ako aj konformácia reťazca s koncami tesne pri sebe sú veľmi nepravdepodobné. Pravdepodobnejšie sú konformácie so vzdialenosťou koncov reťazca  $r$  medzi nulou a  $r_{\max}$  (**Obr. 42 b**).

<sup>17</sup> Stavbná jednotka PE obsahuje dve  $-\text{CH}_2-$  skupiny (**Tab. 1**), čiže  $N = 2 \cdot 10^4$ .



Obr. 42 Schematické znázornenie reťazca a) v modeli voľne sklbeného reťazca, b) s rôznymi vzdialenosťami koncov reťazca

Vzdialenosť koncov reťazca charakterizuje v istom priblížení aj veľkosť polymérneho kľbka. Pomocou štatistiky je možné určiť **hustotu pravdepodobnosti**, že voľný koniec reťazca bude v okolí bodu so súradnicami  $x, y, z$  v objemovom elemente  $dV = dx dy dz$  vo vzdialenosti  $r$  od druhého konca reťazca (Obr. 43 a). Jednoduché približné riešenie poskytuje Gaussova distribučná funkcia. Hustotu pravdepodobnosti možno vyjadriť v tvare:

$$W(x, y, z) = \left(\frac{b^2}{\pi}\right)^{3/2} e^{-b^2 r^2},$$

pričom sme použili substitúciu

$$b^2 = \frac{3}{2Nl^2}, \quad r^2 = x^2 + y^2 + z^2.$$

Pomocou hustoty pravdepodobnosti možno vyjadriť pravdepodobnosť, že sa voľný koniec reťazca bude nachádzať v objemovom elemente vymedzenom guľovými plochami s polomerami  $r$  a  $(r + dr)$ . Dostaneme tak radiálnu distribučnú funkciu, ktorá je súčinom hustoty pravdepodobnosti  $W(r)$  (Obr. 43 b) a veľkosti objemového elementu, v ktorom sa má vyskytovať voľný koniec reťazca. Veľkosť tohto elementu je  $4\pi r^2 dr$ . Závislosť hustoty pravdepodobnosti  $W(r)$  od  $r$  je potom

$$W(r)dr = \left(\frac{b^2}{\pi}\right)^{3/2} e^{-b^2 r^2} 4\pi r^2 dr.$$

Táto funkcia nadobúda jediné maximum pri vzdialenosti koncov reťazca  $r_p$ , ktorá je najpravdepodobnejšia:

$$r_p = b^{-1} = N^{1/2}l \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2}.$$

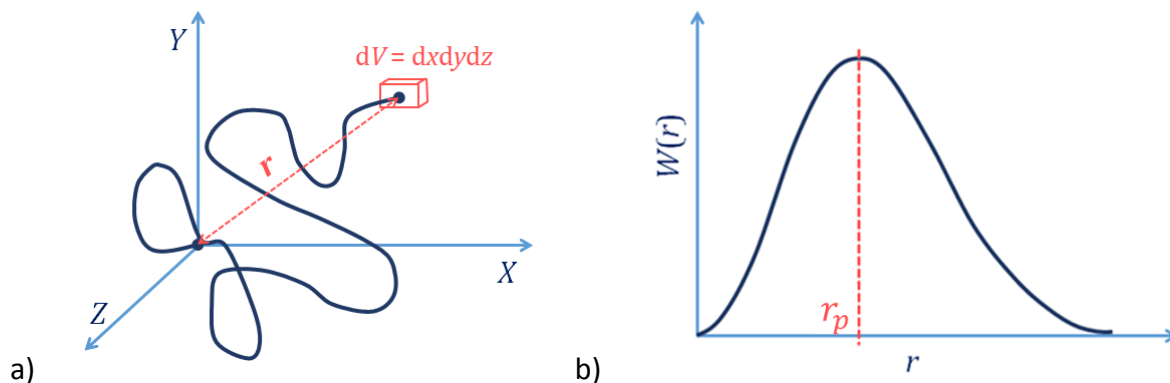
Pomocou hustoty pravdepodobnosti  $W(r)$  možno určiť **strednú kvadratickú vzdialenosť koncov reťazca**  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  pomocou integrálu:

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^\infty r^2 W(r) dr = Nl^2, \quad \langle r^2 \rangle^{1/2} = N^{1/2}l.$$

## 1.5 Ohybnosť polymérneho reťazca

Je to veličina charakterizujúca lineárnu veľkosť kľbka.

V Gaussovskej aproximácii konformačného problému však vychádza nenulová pravdepodobnosť, že reťazec bude úplne narovnaný. Presnejšie výsledky možno dosiahnuť nahradením Gaussovej distribúcie Langevinovou distribučnou funkciou.



Obr. 43 Schematické znázornenie a) reťazca v priestore, b) závislosti hustoty pravdepodobnosti  $W(r)$  od vzdialeností koncov reťazca  $r$

Ďalšou charakteristikou polymérneho kľbka je jeho **gyračný polomer**  $R_g$ . Je to odmocnina zo strednej kvadratickej vzdialenosti jednotlivých častí makromolekuly od jej ťažiska. Táto veličina súvisí s vlastnosťami makromolekúl v roztokoch. Pre jednorozmerné náhodné kľbko

$$R_g = N^{1/2}l,$$

pre trojrozmerné náhodné kľbko

$$R_g = \left(\frac{N}{6}\right)^{1/2} l.$$

Rozvetvené reťazce majú menší gyračný polomer ako lineárne reťazce s rovnakou molekulovou hmotnosťou. Tento parameter ako aj obrysovú dĺžku je možné určiť pomocou difrakcie neutrónov a RTG žiarenia.

Parametrom charakterizujúcim ohybnosť reťazca je aj **molekulárna ťažnosť kľbka**, ktorá predstavuje pomer dĺžky narovnaného reťazca a odmocniny zo strednej kvadratickej vzdialenosti. Určuje koľkokrát možno lineárny reťazec natiahnuť zo stavu polozbaleného kľbka do stavu celkom narovnaného:

$$\frac{r_{\max}}{\langle R_e^2 \rangle^{1/2}} = N^{1/2}.$$

Model voľne skĺbeného reťazca nie je realistický, lebo neberie do úvahy pevné väzbové uhly. Vzťah pre strednú vzdialenosť koncov reťazca je pri započítaní pevných väzbových uhlov potrebné vynásobiť faktorom

$$(1 - \cos\theta)/(1 + \cos\theta)^{1/2} = 2^{1/2}$$



pri väzbovom uhle  $\theta = 109,5^\circ$ . Odmocnina strednej kvadratickej vzdialenosti koncov reťazca so započítaním pevných väzbových uhlov je daná vzťahom

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = N^{1/2} l (1 - \cos\theta) / (1 + \cos\theta)^{1/2} = (2N)^{1/2} l$$

a gyračný polomer pre trojrozmerné kĺbko vzťahom

$$R_g = \left(\frac{N}{3}\right)^{1/2} l.$$

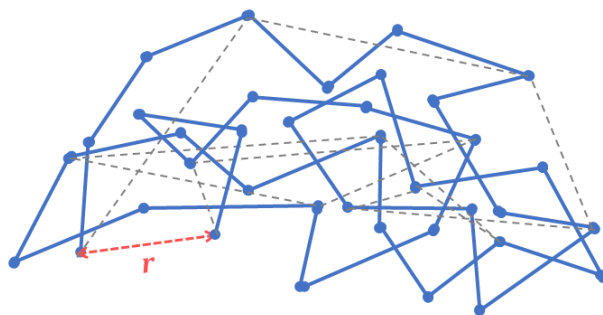
Stredná kvadratická vzdialenosť koncov reálneho reťazca je väčšia ako v modeli voľne viazaného reťazca nielen kvôli pevnému väzbovému uhlu. Rotácie článkov reálnych reťazcov sú obmedzené aj kvôli interakciám so susednými reťazcami. Polohy susedných článkov sú viazané, navzájom sa ovplyvňujú. V reálnom reťazci je vyššia pravdepodobnosť konformácie s menšou energiou (trans). Niektoré konformácie nehmotného reťazca nie sú možné, model totiž neuvažuje objem, ktorý zaujímajú jednotlivé atómy. Je teda zrejmé, že reálny reťazec môže zaujať oveľa menej konformácií ako v modeli<sup>18</sup>.

Napriek týmto obmedzeniam nám však model môže poslúžiť. V reálnom reťazci môžeme predpokladať, že jeho vzdialenejšie časti sa neovplyvňujú, môžeme ich pokladať za nezávislé segmenty (*ekvivalentné štatistické segmenty*) s dĺžkou  $l_e$  a počtom  $N_e$  v reťazci, ktorým pripisujeme schopnosť voľnej rotácie (**Obr. 44**). Spolu vytvárajú tzv. *ekvivalentný voľne skĺbený reťazec*. Vo vzťahoch z modelu voľne viazaného reťazca nahradíme dĺžku väzby  $l$  dĺžkou nezávislého segmentu  $l_e$ , počet väzieb počtom nezávislých segmentov  $N_e$ . Maximálnu dĺžku reťazca určíme potom podľa vzťahu

$$r_{\max} = N_e l_e$$

a strednú kvadratickú vzdialenosť koncov reťazca podľa rovnice

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{N_e} l_e$$



**Obr. 44** Schematické znázornenie ekvivalentných štatistických segmentov reťazca

Dĺžka ekvivalentného štatistického segmentu je mierou konformačnej tuhosti reťazca. Čím viac konštitučných jednotiek obsahuje ekvivalentný segment, tým menej je takýto reťazec ohybný z termodynamického hľadiska (pravdepodobnosť zmeny konformácie daná rozdielom potenciálnych energií príslušných konformácií).

<sup>18</sup> Voľne skĺbený reťazec s  $n$  kovalentne viazanými atómami môže nadobudnúť  $2^{n-3}$  konformácií.

## 1.5 Ohybnosť polymérneho reťazca

### Faktory ovplyvňujúce ohybnosť polymérneho reťazca

Ako sme mali možnosť vidieť z doterajších úvah o ohybnosti, je tento pojem pomerne zložitý. Závisí jednak od stanoviska, či hovoríme o kinetickej alebo termodynamickej ohybnosti, jednak od štruktúry reťazca, ale aj od podmienok pozorovania. Budeme sa venovať aspoň niektorým z týchto faktorov.

Chemická štruktúra predurčuje intenzitu väzbových síl súdržnosti, podmieňuje výšku energetickej bariéry. Ohybnosť reťazca z kinetického hľadiska (pravdepodobnosť zmeny konformácie daná rotačnou bariérou) zvyšujú dvojité väzby, v dôsledku väčšieho uhla so susednou väzbou. Vysoká ohybnosť je v okolí skupín ako sú  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NH}-$  predstavujúce „ohybné kĺby“ reťazca. Relatívne ohybný je reťazec aj v okolí symetricky substituovaných atómov hlavného reťazca a v blízkosti karbonylovej  $\text{C}=\text{O}$  a esterovej skupiny  $-\text{CO}-\text{O}-$  začlenených do hlavného reťazca. Menej ohybné sú reťazce obsahujúce nesymetricky substituovaný uhlík (napr. PP, PS, PVC). Neohybné sú reťazce obsahujúce cykly, či trojitú väzbu v hlavnom reťazci.

Prítomnosť polárnych skupín môže pohyblivosť zvýšiť aj znížiť v závislosti od ich rozmiestnenia. Ak sú blízko seba, ohybnosť je nižšia (napr. v reťazcoch PVC atóm chlóru, v PVAL skupina  $-\text{OH}$ , v PAN skupina  $-\text{CN}$ ). Ak sú polárne skupiny vzdialenejšie, znižujú rotačnú bariéru (napr. polychloroprén (CR), butadién-akrylonitrilový kaučuk (NBR)). Ak sú polárne skupiny naviazané na uhlíku symetricky, výsledný dipólový moment je nízky a reťazce sú ohybnejšie (PVDC, PTFE) aj napriek vysokej koncentrácii polárnych skupín.

Prítomnosť vodíkových väzieb vedie k nárastu súdržných síl a tým k obmedzeniu pohyblivosti. Napr. v prípade celulózy sa kombinujú priestorové zábrany a prítomnosť vodíkových väzieb. Reťazce celulózy sú tuhé, neohybné, s nízkou pravdepodobnosťou vytvorenia globulárnej štruktúry. V tejto problematike má význam aj ohybnosť postranných substituentov. Napr. reťazec polystyrénu je menej ohybný ako reťazec polyetylakrylátu.

Potenciálová bariéra rotácie je daná predovšetkým interakciou len najbližších skupín v reťazci, tzn. na vzdialenosť niekoľkých jednoduchých väzieb. Pri dostatočne veľkých vzdialenostiach sú už sily medzimolekulovej povahy zanedbateľné. Pre veľké dĺžky reťazcov tak potenciálová bariéra rotácie nezávisí od molekulovej hmotnosti. S dĺžkou reťazca však prudko narastá počet možných konformácií. Molekulová hmotnosť tak ovplyvňuje charakteristiky polymérneho kĺbka.

Priečne sieťovanie reťazcov spôsobí obmedzenie vnútornej rotácie. Avšak pri nízkej koncentrácii miest zosietenia pozdĺž reťazca, časť reťazca medzi uzlami siete nie je obmedzená v pohyblivosti. Ohybnosť nezosieteného a mierne zosieteného polyméru je v podstate rovnaká, napr. nevulkanizovaný a slabo vulkanizovaný kaučuk s 2 až 3% síry. Pri náraste hustoty priečných väzieb sa postupne obmedzuje rotácia článkov reťazca až po úplné obmedzenie vnútramolekulovej rotácie ako je to v prípade ebonitu s 30% viazanej síry.

Rotácia článkov reťazca okolo jednoduchých väzieb je v podstate špecifický druh tepelného pohybu. Kinetická energia molekúl je úmerná absolútnej teplote ( $kT$ ). Pri nízkej teplote články reťazca nemajú možnosť voľnej rotácie, v reťazci dochádza len k rotačno-vibračnému pohybu (osciláciám) okolo jednoduchých väzieb, teda k brzdenej rotácii. Pri vyšších

teplotách, keď je kinetická energia tepelného pohybu porovnateľná s rotačnou bariérou, články reťazca sa môžu voľne otáčať (voľná rotácia). Rýchlosť konformačných premien je od určitej teploty úmerná absolútnej teplote ( $kT$ ). Výška rotačnej bariéry len málo závisí od teploty. Preto kinetická ohybnosť, ktorá je určená rotačnou bariérou, narastá priamo úmerne s rastúcou teplotou.

Na základe uvedených skutočností možno tvrdiť, že existuje určitá medzná teplota, pri ktorej sa mení charakter tepelného vnútramolekulového pohybu v reťazci. Prechod brzdená a voľná rotácia nastane pri teplote, ktorú nazývame **teplotou skelnenia  $T_g$** . Pri tejto teplote sa výrazne menia fyzikálne vlastnosti amorfných polymérov.

Na ohybnosť vplýva aj takticita reťazcov, prítomnosť kryštalickej fázy, ale aj vonkajšie namáhanie a pod.

#### Ohybnosť reťazca a vlastnosti polyméru

Je zrejmé, že ohybnosť reťazcov podmieňuje fyzikálne vlastnosti polyméru. Ak je pri bežných podmienkach kinetická energia makromolekúl malá na to, aby mohlo dôjsť k voľnej rotácii článkov reťazca, články len oscilujú okolo rovnovážnych polôh. Ich rotácia je obmedzená. Polymér sa nachádza v tzv. **sklovitom stave** – je tvrdý a krehký ako sklo. Polymér s takýmito neohybnými reťazcami patrí do skupiny plastomérov, ktorých vlastnosti sú podobné vlastnostiam tuhých látok.

Ak je pri bežných podmienkach kinetická energia makromolekúl dostatočná na to, aby došlo k voľnej rotácii článkov reťazcov, polymér je vo **vysokoelastickom stave**. Takto sa prejavujú elastoméry.

Ohybnosť reťazca závisí od teploty: ten istý reťazec môže byť pri určitej teplote neohybný, ale pri dostatočne vysokej teplote sa v ňom bude realizovať voľná rotácia článkov reťazca. Od teploty však závisí aj rýchlosť konformačných premien. Pri zvolenej teplote sa aj reťazce elastoméru môžu javiť ako tuhé, ak zvolíme dostatočne krátky čas pozorovania, ako keď sa realizujú merania fyzikálnych vlastností pri vysokých frekvenciách.

**Prejavy ohybnosti makromolekulových reťazcov závisia zložitým spôsobom od teplotno-časových a iných podmienok pozorovania.**

#### Použitá literatúra

- [1] P. Atkins, J. de Paula: Fyzikální chemie, ČVUT Praha, 2013.
- [2] R. O. Ebewele: Polymer Science and technology, CRC Press LLC, 2000.
- [3] D. Kniewald, J. Hidvéghy, J. Brezinová, A. Guzanová: Náuka o plastoch, EDÍCIA ŠTUDIJNEJ LITERATÚRY Košice, 2007.
- [4] B. Meissner, V. Zilvar: Fyzika polymérov, SNTL / ALFA Praha, 1987.
- [5] I. Šimek: Fyzika polymérov, SVŠT Bratislava, 1987.

RNDr. Oľga Fričová, PhD.

**Polymérne materiály**

**Štruktúra a vnútorné interakcie v polyméroch**

Vydavateľ: **Technická univerzita v Košiciach**

Náklad: 50 kusov

Počet strán: 68

Vydanie: prvé

2019

**ISBN: 978-80-553-3365-6**