Mechanické vlastnosti tenkých polymerních filmů solidifikovaných z roztoků polysacharidů

Erik Wrzecionko

Bakalářská práce
2012

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav fyziky a mater. inženýrství
akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	**Erik WRZECIONKO**
Osobní číslo:	**T09818**
Studijní program:	**B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor:	**Chemie a technologie materiálů**
Téma práce:	**Mechanické vlastnosti tenkých polymerních filmů solidifikovaných z roztoků polysacharidů**

Zásady pro vypracování:

1. **Vypracujte rešerši na zadané téma s využitím doporučené literatury a databázových informačních zdrojů.**
2. **Připravte polymerní roztoky, ze kterých následně solidifikujte tenké polymerní filmy o rozdílném složení z hlediska distribuce molekulových hmotností.**
3. **Připravené filmy charakterizujte pomocí optických metod. Z charakterizovaných filmů připravte zkušební tělíska pro testování na univerzálním testovacím zařízení Instron.**
4. **Získané výsledky přehledně diskutujte v závěrečných kapitolách bakalářské práce a proveďte jejich kritické srovnání.**

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. **Morawetz, H.: Chování makromolekul v roztoku, nakladatelství Československé akademie věd, Praha 1971.**
2. **Coveney, P. a Highfield, R. Mezi chaosem a řádem. Mladá fronta, 2003. ISBN 80-204-0989-0.**
3. **Schwartz M..: Smart materials. John Wiley and Sons, New York 2002.**
4. **Raab M.: Materiály a člověk. Encyklopedický dům, Praha 1999.**
5. **Tilley R.: Understanding solids ? The science of materials. John Wiley and Sons, Chichester 2008.**
6. **Mleziva J., Šňupárek J.: Polymery, výroba, struktura, vlastnosti a použití. Sobotáles, Praha 2000.**
7. **Rybnikář F., Ditrych Z., Klácel Z., Ordelt O.: Analýza a zkoušení plastických hmot. SNTL, Praha 1965.**

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Antonín Minařík, Ph.D.**
Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání bakalářské práce: **13. února 2012**

Termín odevzdání bakalářské práce: **7. května 2012**

Ve Zlíně dne 13. února 2012

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: .....Erik Wrzecionko..... Obor: ...CHTM/MI.....

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby [1)];
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 [2)];
- beru na vědomí, že podle § 60 [3)] odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 [3)] odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně ...2.5.2012.....

.....

[1)] *zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:*

(1) Vysoká škola nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

[2] zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

[3] zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Byl studován vliv teplot přípravy vodných roztoku, typu nádob pro solidifikaci vzorků, středních molekulových hmotností a jejich distribucí na změnu mechanických vlastností tenkých polymerních filmů z 2-hydroxyethylcelulózy. Filmy byly solidifikovány v teplotních polích za vzniku konvektivních proudění a samoorganizovaných struktur typu Bénard-Marangoniho buněk. Z experimentů vyplynulo, že je nutno použít vhodný typ nádoby pro přípravu vzorku, aby bylo možné dosáhnout reprodukovatelných výsledků. Dále bylo zjištěnou, že teplota přípravy roztoku má zásadní vliv v systémech s širokou distribucí a převládajícím podílem vysokomolekulárních frakcí.

Klíčová slova:

pevnost v tahu, polymerní filmy, 2-hydroxyethylcelulóza, distribuce molekulové hmotnosti, teplota přípravy

ABSTRACT

The effect of temperature, vessels for film solidification, molecular weight and its distribution on mechanical properties of thin films prepared from the 2-hydroxyethylcellulose solution was studied. Films were solidified in thermal fields where convective flow arises and self-organised structures (Bénard-Manargoni cells) are formed. Experiments revealed that suitable vessel for sample preparation must be used to achieve reproducible results. Also the temperature of solution preparation played key effect in systems with broad distribution of molecular weights and with prevailing content of high-molecular fraction.

Keywords:

tensile strength, polymeric films, 2-hydroxycellulose, molecular weight distribution, temperature of preparation

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Antonínu Minaříkovi Ph.D za odborné rady, vedení, čas a trpělivost, kterou mi v průběhu vypracování této mé bakalářské práce poskytoval.

Dále bych rád poděkoval rodině a spolužákům za jejich podporu.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD **9**

I TEORETICKÁ ČÁST **10**

1 MECHANICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ **11**

1.1 RŮZNÉ TYPY MECHANICKÉHO CHOVÁNÍ 11

1.2 FÁZOVÉ STAVY POLYMERŮ 14

1.2.1 Amorfní struktura polymeru 15

1.2.2 Krystalická struktura polymeru 16

2 PODMÍNKY DETERMINUJÍCÍ KRYSTALIZACI POLYMERŮ **18**

2.1 ORIENTACE KRYSTALICKÝCH POLYMERŮ 19

3 VLIV DISTRIBUCE MOLEKULOVÝCH HMOTNOSTÍ NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ **21**

4 MOŽNOSTI MECHANICKÉHO TESTOVÁNÍ POLYMERŮ **23**

4.1 ZKUŠEBNÍ TĚLESA PRO TAHOVOU ZKOUŠKU 24

4.2 TAHOVÁ ZKOUŠKA 25

II PRAKTICKÁ ČÁST **28**

5 PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE VZORKŮ PRO MECHANICKÉ TESTOVÁNÍ **29**

5.1 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ A JEJICH FILTRACE 29

5.2 ODLÉVÁNÍ FILMŮ A JEJICH SOLIDIFIKACE 29

5.3 CHARAKTERIZACE VZNIKLÝCH FILMŮ 2-HEC 31

5.4 PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO MECHANICKÉ TESTOVÁNÍ 31

5.5 MECHANICKÉ TESTOVÁNÍ 31

6 VÝSLEDKY A DISKUZE **33**

6.1 VZORKY PŘIPRAVOVANÉ NA PETRIHO MISKÁCH 34

6.2 VZORKY PŘIPRAVOVANÉ V OBDÉLNÍKOVÝCH CELÁCH 37

ZÁVĚR **41**

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY **42**

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK **44**

SEZNAM OBRÁZKŮ **45**

SEZNAM GRAFŮ **47**

ÚVOD

Znalost vlivů determinujících mechanické vlastnosti polymerních výrobků je jedním ze zásadních předpokladů pro výrobu kvalitních a odolných produktů aplikovaných v široké škále lidských činností. Je obecně známo, že střední molekulová hmotnost a její distribuce spolu se zpracovatelskou teplotou zásadně ovlivňuje mechanické vlastnosti polymerního výrobku.

Cílem této práce je prostudovat vliv molekulových hmotností a jejich distribucí spolu s teplotou přípravy vodných roztoků 2-hydroxyethylcelulózy (2-HEC) na vznik tenkých polymerních filmů s určitým stupněm samoorganizace (Bénard-Marangoniho buňkami). Z takto připravených filmů vyřezat vzorky pro mechanické testování, na nichž bude studován vliv výše uvedených procesních podmínek na změnu pevnosti v tahu tenkých folií 2-HEC.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 MECHANICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ

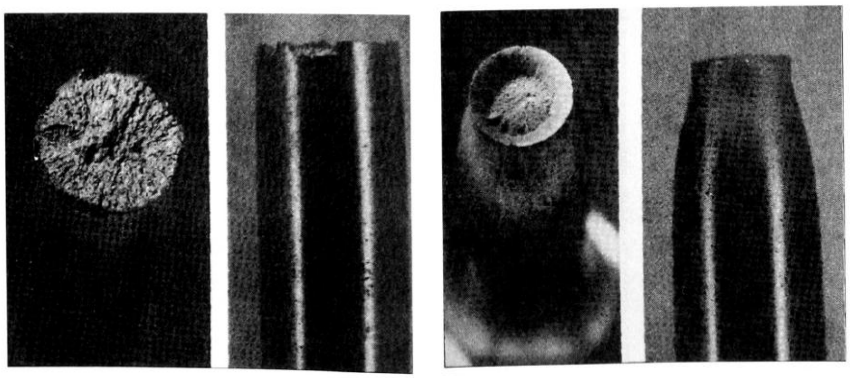
Na mechanické vlastnosti polymerů lze pohlížet dvěma odlišnými způsoby. Prvním z nich je sledování toho, jak se polymer chová navenek. Druhý objasňuje chování polymerů na molekulární úrovni, kdy charakter chemické sloučeniny ovlivňuje výsledné fyzikální vlastnosti. Tento typ rozdělení se velmi často používá z důvodu, že celá řada základních vztahů je čistě popisná a nezohledňuje strukturní parametry polymeru. Nicméně pro praktické použití jsou tyto zákonitosti dostatečné. [1]

1.1 Různé typy mechanického chování

Polymery se při měření v závislosti na teplotě chovají jako skla, křehké pevné látky, nebo jako elastické kaučukovité látky, nebo jako viskózní kapaliny. Říká se, že polymery vykazují „viskoelastické“ chování, čímž jsou charakterizovány jejich vlastnosti, které jsou mezi kapalinami a pružnými tvrdými látkami. Při vysokých frekvencích nebo při nízkých teplotách měření je polymer sklovitý s Youngovým modulem 10^3 – 10^4 MPa a bude se trhat nebo téct při deformacích větších než 5 %. Při nízkých frekvencích nebo vysokých teplotách měření bude tentýž polymer kaučukovitý s modulem 1 – 10 MPa s rovnovážným protažením (např. okolo 100 %) přičemž nedojde k trvalé deformaci. Při vysokých teplotách vyvolá zatížení v materiálu trvalou deformaci, při níž se bude polymer chovat jako vysokoviskózní kapalina. [1]

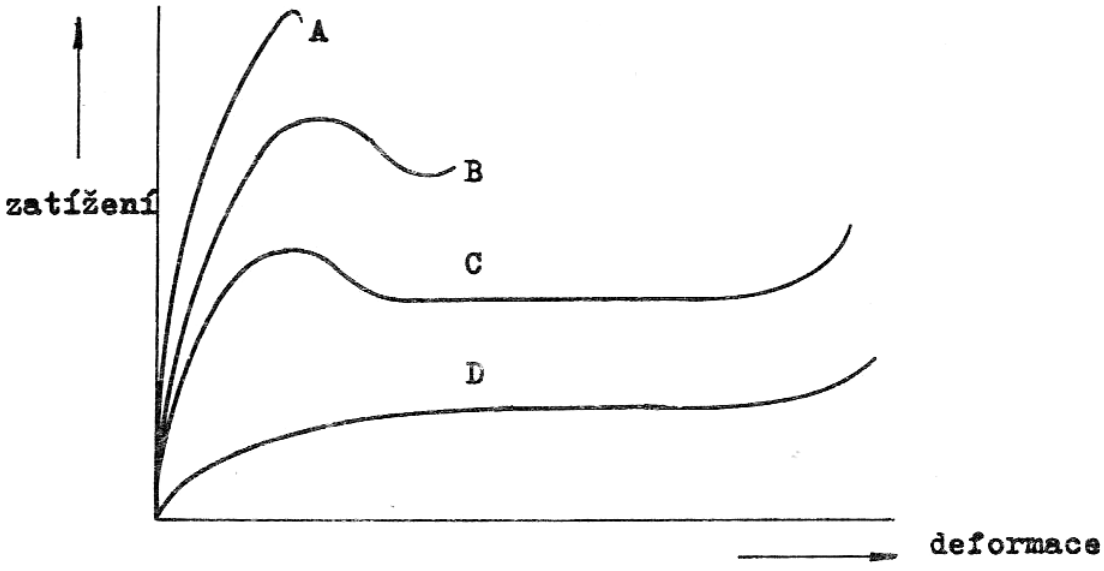
V oblasti středních teplot nebo frekvencí skelného přechodu není polymer ani zeskelněný ani kaučukovitý. Skelný přechod se dále projevuje změnou koeficientu objemové roztažnosti, který slouží k určení vlastní teploty skelného přechodu T_g. [1]

Vlastnosti, jako je relaxace, tečení, křehký lom, tvorba krčku a dloužení za studena bývají studovány u různých druhů polymerů. Velmi často se srovnává křehký lom (Obr. 1) polymethylmetakrylátu, polystyrenu a jiných polymerů, které mají podobné vlastnosti. Rovněž se provádí studie pro tok a relaxaci u polyetylénu, polypropylénu a dalších polyolefinů. [1]



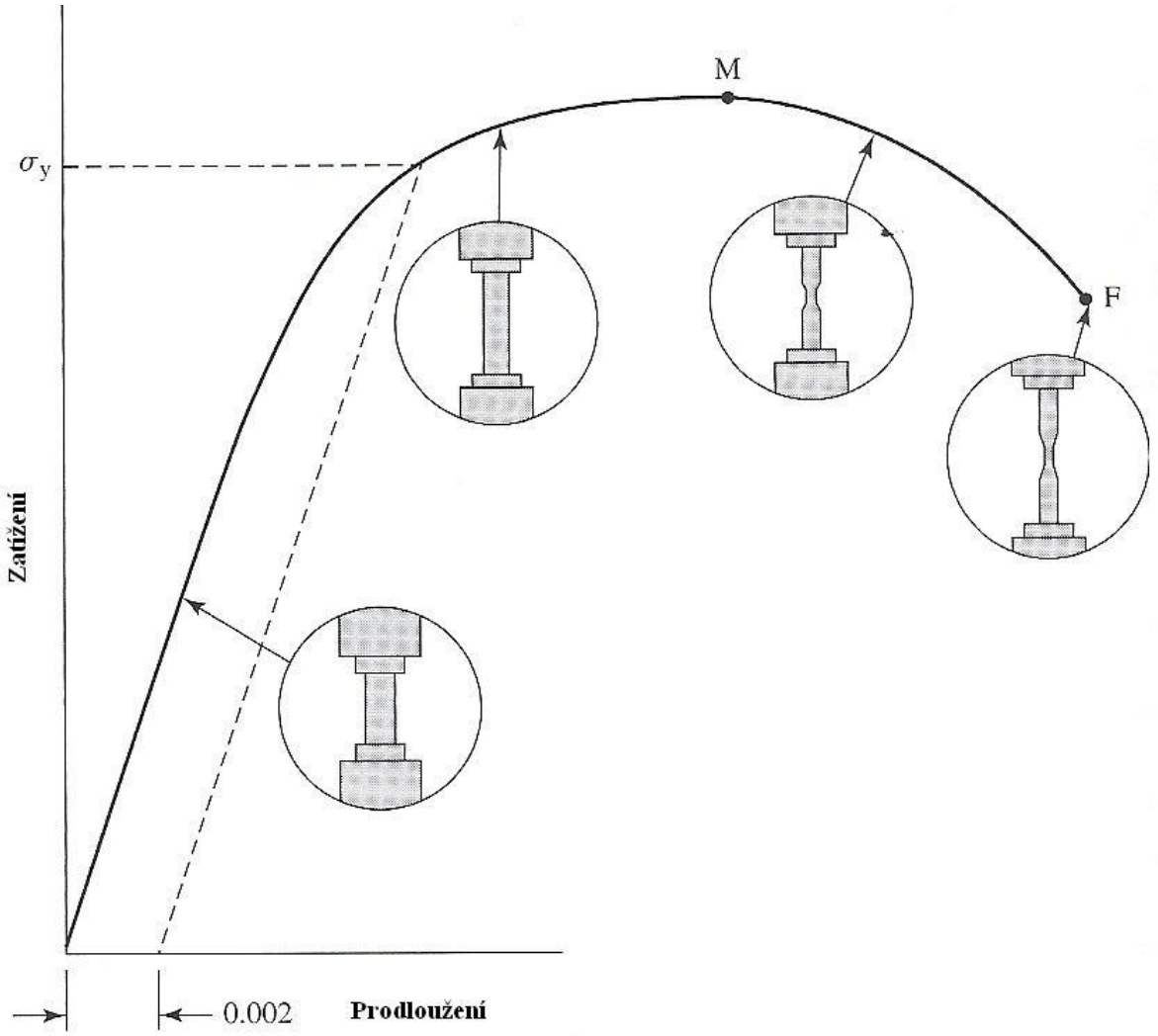
Obr. 1 – Křehký (vlevo) a houževnatý lom (vpravo). [10]

Toto srovnání poukazuje na skutečnost, že všechny změny ve vlastnostech lze určit u jednoho polymeru v závislosti na teplotě. Na obr. 2 jsou uvedeny tahové křivky pro polymer při čtyřech různých teplotách. Při teplotě, která je mnohem nižší než teplota skelného přechodu (křivka A), nastane křehký lom. Zatížení lineárně vzrůstá s prodloužením a vzorek se roztrhne již při malých hodnotách prodloužení (okolo 10 %). Oproti tomu při vysokých teplotách (křivka D) je polymer kaučukovitý a zatížení vzrůstá až do přetržení po esovité křivce a polymer se přetrhne při vysokém prodloužení (od 30 – 1000 %).[1]



Obr. 2 – Tahové křivky pro polymer testovaný při různých teplotách. [1]

Při středních hodnotách teploty pod teplotou skelného přechodu (křivka B), závislost zatížení – deformace připomíná křivku tažného kovu, má maximum – mez pevnosti, kdy ještě před přetržením dojde ke vzniku krčku (obr. 3). Pokud se teplota zvýší, ale stále bude pod teplotou skelného přechodu, bude se při deformaci tvořit krček a dojde ke studenému toku (křivka C na obr. 2), v okamžiku tvorby krčku prochází tahová křivka maximem. Při následném prodlužování dochází ke snižování zatížení, až dosáhne konstantní hodnoty, při které deformace dosáhne 300 – 1000 %. Ke konci zatížení opět vzrůstá a roste do přetržení. [1]



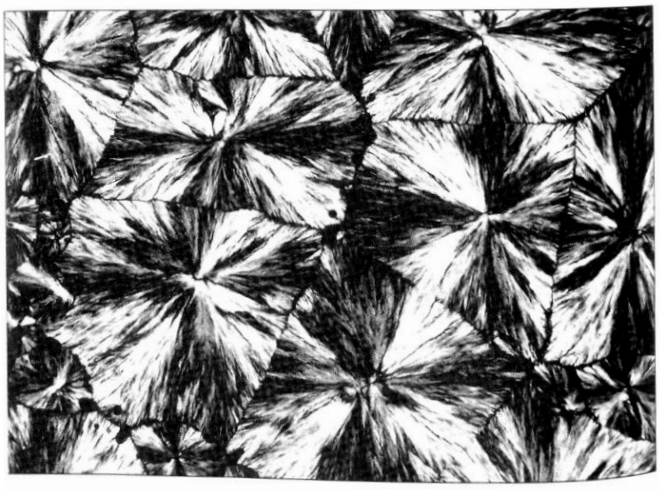
Obr. 3 – Tahová křivka s popisem tvorby krčku. [11]

1.2 Fázové stavy polymerů

Původní názory na existenci tzv. úsekové krystalizace vysvětlované modelem krystalicko – amorfní struktury, tzv. micelárním modelem, jsou již překonány. [3] Podle této teorie jsou úseky uspořádaných krystalitů obklopeny amorfním neuspořádaným polymerem, přičemž může lineární makromolekula zasahovat do několika amorfních i krystalických oblastí o velikosti okolo 10 nm. [4]

Tato teorie byla stále častěji v rozporu s novými poznatky (statické rozdělení krystalických a amorfních úseků, což podle uvedené teorie předpokládalo velký počet nukleačních zárodků). Z některých prací však vyplývá, že počet zárodků může být malý. Dokonce může na jeden zárodek připadat velký počet makromolekul (např.: u izotaktického polypropylenu 10^{10} až 10^{12} makromolekul). [5]

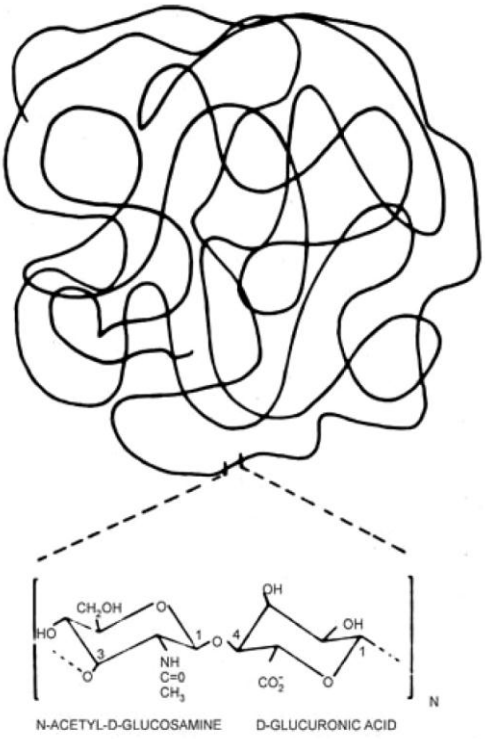
Krystalizace polymeru probíhá na krystalizačních jádrech, ze kterých rostou sekundární nukleací odpovídající morfologické útvary. Například gutaperča krystalizuje ve dvou modifikacích. První modifikace α taje okolo 65 °C a druhá β okolo 56 °C. Obě modifikace vytvářejí tzv. sférolity (obr. 4), což jsou větší krystalické útvary. Tyto morfologické útvary gutaperčy nešlo podle starších představ dostatečně vysvětlit. Podle modelu úsekové krystalizace nebylo možné objasnit ani možnost izolace amorfního a krystalického podílu extrakcí prováděné např.: při výrobě izotaktického polypropylenu. [6]



Obr. 4 – Sférolity pozorované v polarizovaném světle. [12]

1.2.1 Amorfní struktura polymeru

Vytvořil se nový názor na strukturu amorfního polymeru, neboť z fyzikálních měření vyplývá, že např.: hustoty amorfních polymerů jsou větší než by odpovídalo dosud využívaným představám o volně pohyblivých a chaoticky zkroucených molekulách. Například ve škole V. A. Kargina se ukázalo, že i v amorfních strukturách existuje jistá uspořádanost. [7]



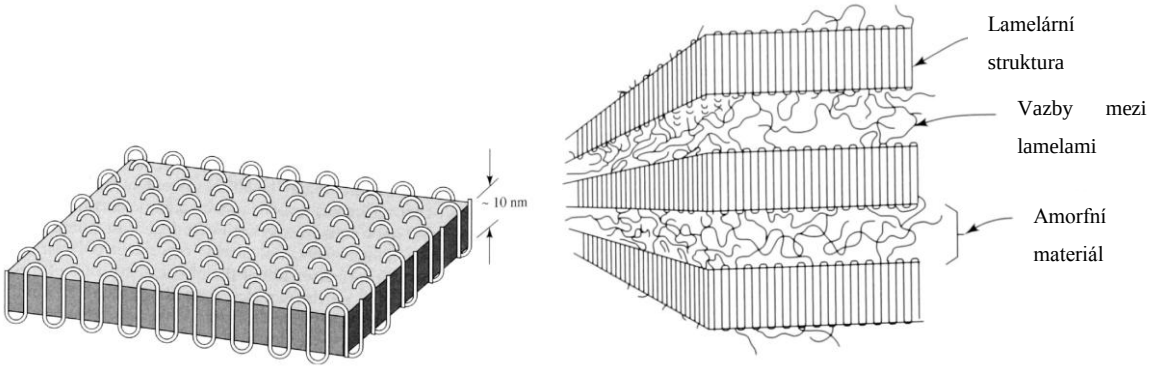
Obr. 5 – Příklad polymerního klubka kyseliny hyauloronové. [13]

Nejnižším stupněm uspořádanosti jsou klubíčka (obr. 5) jednotlivých molekul tzv. klubka o velikosti 10 až 20 nm. Elektronovým mikroskopem byly nalezeny globulární útvary s poloměrem až 0,1μm. Klubka však mohou být dále uspořádávány do mikroskopických krystalických útvarů s dobře vyvinutými hranami. Ovšem perioda identity je v takových útvarech velká ve srovnání se vzdálenostmi v nízkomolekulárních krystalech a samotná klubka jsou málo uspořádanými systémy přetvořenými z chaoticky stočených článků makromolekuly. Strukturní metody analýzy nám obvykle poukazují na neuspořádaný stav. Uspořádanější formou jsou rozvinutější paralelně sdružené řetězce – svazky, které i podle

elektronogramů jeví náznaky krystalizace. Tyto svazky jsou mnohem delší než jednotlivé makromolekuly, proto mohou být ve svazku molekuly uspořádány za sebou nebo mohou mít konce v různých jiných částech svazku, čímž se jejich individuální charakter výrazněji neprojeví. [7]

1.2.2 Krystalická struktura polymeru

Za základní morfologickou formu krystalického polymeru jsou považovány lamely nebo fibrily. Objevením monokrystalů různých polymerů byla podpořena teorie lamelární struktury (obr. 6). Monokrystaly jsou útvary se stejnou tloušťkou mající destičkovitý charakter, který je za konstantních podmínek krystalizace velmi pravidelně uspořádaný. Tloušťka je nezávislá na relativní molekulové hmotnosti polymeru, ovšem souvisí se způsobem přípravy a teplotou krystalizace a pohybuje se v rozmezí (7 až 14) ± 2 nm. [2]



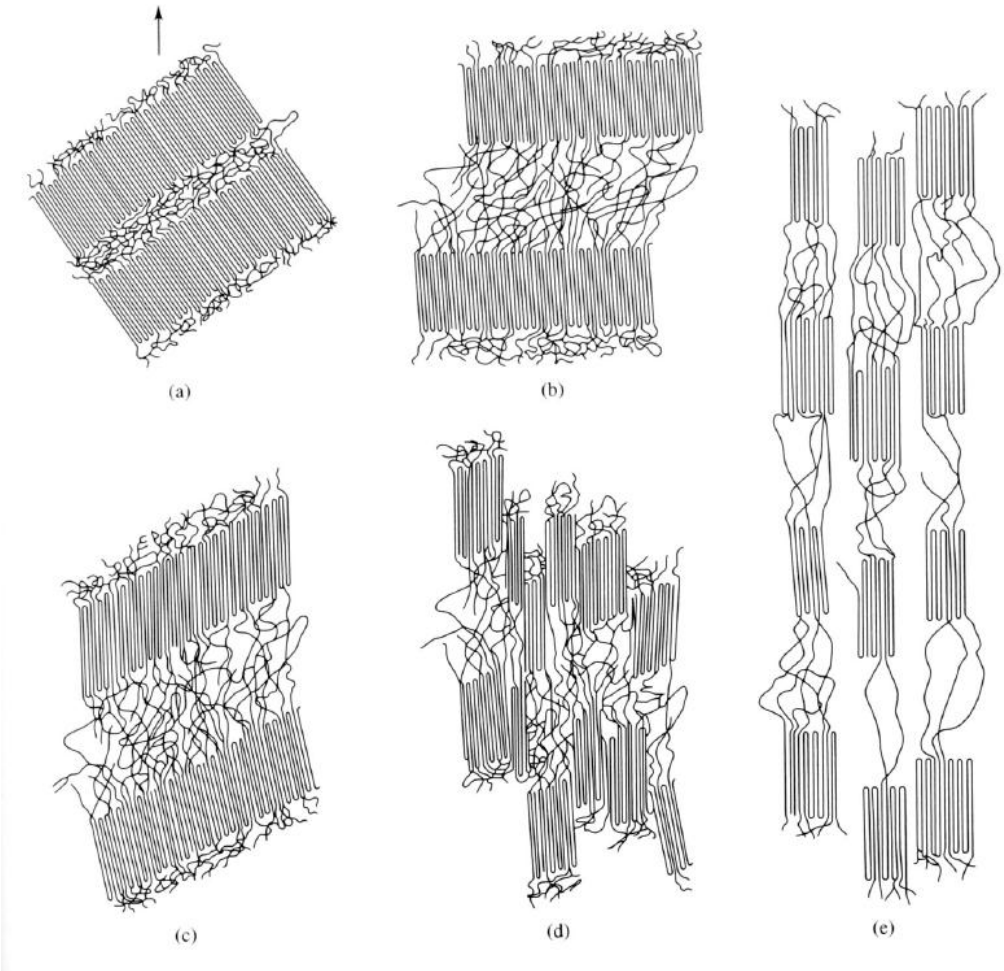
Obr. 6 – Lamelární struktura polymeru. Idealizované znázornění (vlevo), reálnější znázornění (vpravo). [14]

Pomocí elektronové difrakce bylo prokázáno, že osy molekulárních řetězců jsou kolmé na rovinu lamel. Jelikož je molekula dlouhá až několik set nm a patří pouze jednomu monokrystalu (lamele) je vždy po odpovídající vzdálenosti (výšce lamely) ohrnuta o 180° tak, že se střídavě skládá a vytváří tzv. proužek. Ke skládání molekul dochází samovolně. V místech ohybu molekuly dojde k porušení prostorové mřížky a lze tudíž předpokládat, že se vytvoří amorfní část polymeru. V důsledku nutného zmenšení povrchového napětí pak dojde k urovnání proužků v lamele. Toto skládání bylo prokázáno i u lineárních řetězců triacetátu celulózy, které jsou velmi tuhé. Jelikož při nižších teplotách dochází ke

směrově rozdílně probíhající krystalizaci, a tím k jednostrannému vývoji lamel, vzniká tzv. fibrilární morfologická struktura. [2]

Fibrilární struktura vzniká pod určitým napětím (např.: účinkem mechanického míchání při vytlačování atd.) viz. obr. 7. Lamely jsou v monokrystalu orientovány kolmo na osu protažených řetězců a jsou vytvořeny z řetězců poskládaných cik-cak, což je důsledkem epitaxiální krystalizace na krystalických zárodcích vytvořených z protažených řetězců. Označení pro tuto morfologickou strukturu je šiš kebab. [2]

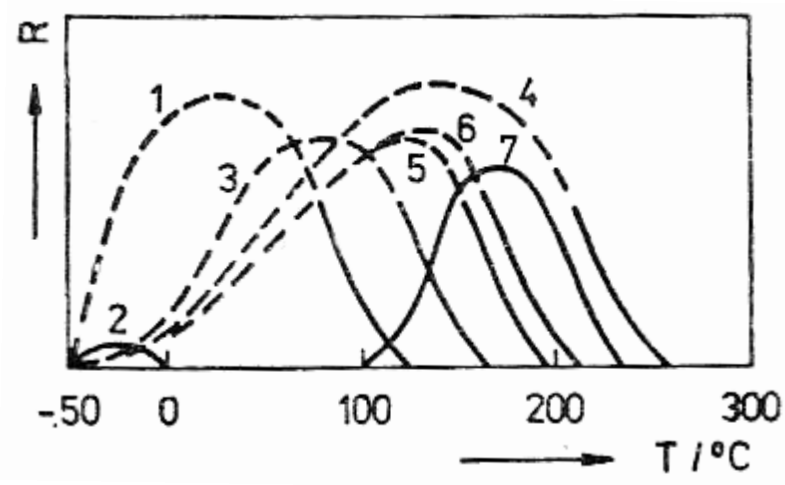
V kondenzovaném stavu se jednotlivé lamely deformují i takovým způsobem, kdy vytvářejí spirálovou strukturu. Radiálním skládáním lamel nebo fibril se tvoří složitější krystalické útvary sférického tvaru – sférolity, dosahující mnohdy velikostí, při kterých je možno spatřit je pouhým okem (např.: u polypropylenu až 2 mm). [2]



Obr. 7 – Průběh plastické deformace polymerů za tvorby fibrilárních struktur. [15]

2 PODMÍNKY DETERMINUJÍCÍ KRYSTALIZACI POLYMERŮ

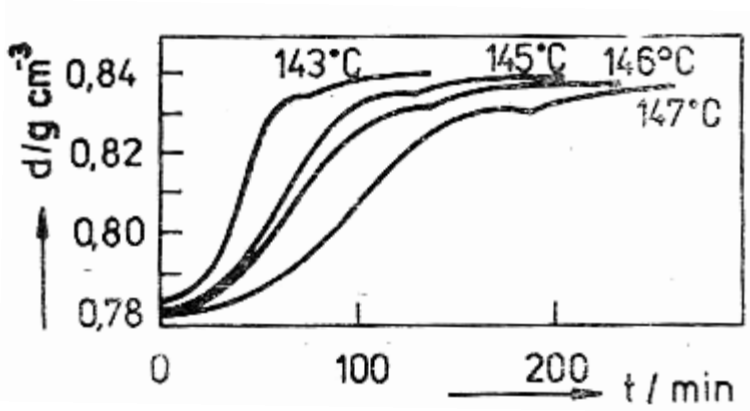
Krystalizaci polymeru determinují strukturní předpoklady daného systému a kinetické podmínky solidifikace. Hlavním faktorem je teplota, od níž se odvíjí rychlost tvorby krystalizačních zárodků a vlastního růstu krystalů. Na obr. 8, jsou znázorněny křivky závislosti rychlosti krystalizace vybraných polymerů. [17]



Obr. 8 – Závislost rychlosti krystalizace R na teplotě T vybraných polymerů:
1- polyethylen, 2-přírodní kaučuk, 3-polypropylen, 4-polyhexamethylenadipamid, 5-polychlortrifluorethylen, 6-polykaprolaktan, 7-polyethylenglykoltereftalát. [9]

V oblastech pod T_g a nad T_m nedochází k nukleaci a krystalizace tudíž probíhá jen v teplotním intervalu vymezeném těmito teplotami. Polymery, které jsou schopny krystalizovat, umožňují také mnohačetný vratný přechod z amorfního do krystalického stavu a naopak. Na obr. 9 je uveden příklad krystalizační izotermy.

Vznikající počáteční prodleva izoterm (viz. obr. 9) je zapříčiněna malou citlivostí použité metody, vzápětí však rychlost krystalizace vykazuje autokatalytický růst, jehož stupeň krystalizace se ustálí na jakémsi zdánlivém rovnovážném stavu. Po určité době však lze pozorovat nový nástup krystalizace

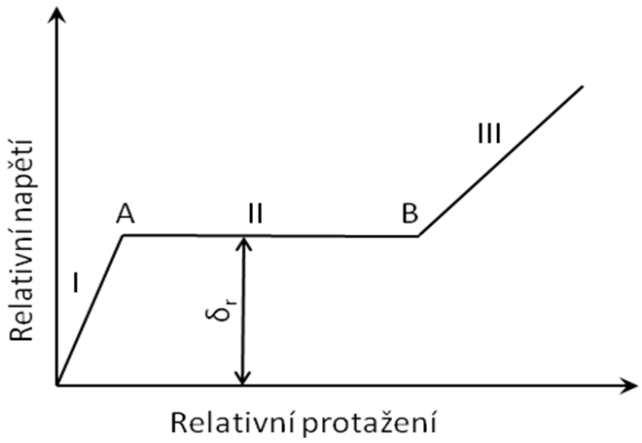


Obr. 9 – Krystalizační izotermy polypropylenu. [9]

Všechny izotermy se asymptoticky blíží určité stejné hodnotě. Nejdůležitější krystalizační změny se odehrávají v první části křivky v tzv. období primární krystalizace. Druhá část křivky je charakteristická pro sekundární krystalizaci, jejíž průběh je velmi důležitý pro praxi, jelikož ovlivňuje nežádoucí objemové i jiné fyzikální změny probíhající po ukončení zpracovatelského procesu, tedy ve výrobku samotném. [9]

2.1 Orientace krystalických polymerů

Z praktického hlediska je důležité zaměřit se na chování krystalických polymerů při velkých deformacích, kdy dochází k nevratným změnám tvaru a současně k orientaci – tedy uspořádávání řetězových molekul, viz. obr. 7. Při působení silou na vzorek krystalického polymeru, která jej jednosměrně roztahuje, dochází k jeho deformaci s charakteristickým průběhem (obr. 10). [2]



Obr. 10 – Závislost relativního napětí na relativním protažení pro krystalický polymer [7]

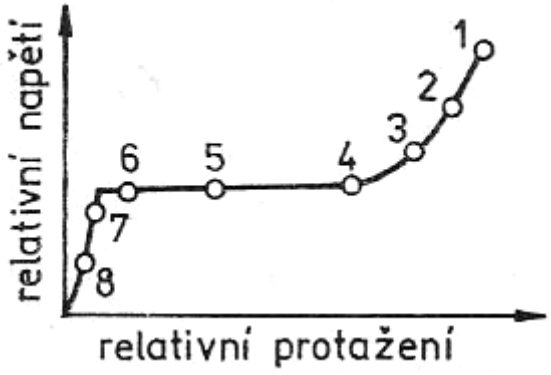
V první fázi (I) je napětí (síla), působící na jednotku plochy původního příčného průřezu vzorku, přímo úměrná deformaci (relativnímu prodloužení). Ovšem tato závislost neodpovídá platnosti Hookova zákona, jelikož hodnota modulu pružnosti je závislá na rychlosti deformace a není materiálovou konstantou. Směrnice této křivky v tomto úseku je za konstantních podmínek deformace pro srovnávané polymery charakteristická. Homogenní průřez má vzorek až do bodu A kdy napětí monotónně vzrůstá. V tomto bodě se však vzorek náhle zúží a dojde ke vzniku tzv. krčku. Je třeba podotknout, že krček vzniká náhle, což může zapříčinit, že závislost potřebného napětí na deformaci má v bodě A zlom. Při pozorování vzorku v polarizovaném světle můžeme vidět, že v oblasti krčku vzniká náhle anizotropie. Důležitou mechanickou charakteristikou krystalických polymerů je rekrystalizační napětí, což je napětí potřebné k vytvoření krčku. [2]

Po objevení krčku nastává druhé stadium (II), při kterém je až do bodu B napětí potřebné k deformaci konstantní. V tomto stadiu se rozšiřují tenké sekce (krčky) po celé délce vzorku, až do doby kdy krček zabere celý vzorek. Délková změna tohoto úseku je závislá na druhu polymeru a může dosahovat i několika set procent. Při druhém zlomu v bodě B dojde k náhlému ukončení tvorby krčku, který zabral celou délku testovaného vzorku. Od tohoto bodu dochází k deformaci krčku jako celku (stadium III). Důležitou oblastí je tedy vznik krčku, jehož změna má charakter skoku a vede k představě fázové změny polymeru při jeho deformaci. [16]

U krystalických polymerů je průběh deformace silně závislý na teplotě a relativní molekulové hmotnosti. S klesající teplotou prudce stoupá rekrystalizační napětí (δ_r), takže při nízkých teplotách dojde dříve k destrukci vzorku, než se může vytvořit krček. Naopak tomu je se zvyšující se teplotou deformační zkoušky, kdy může dojít k přetržení vzorku během vzniku krčku a to tehdy, jsou-li rekrystalizační napětí a pevnost vzorku přibližně stejná. Při ještě vyšších teplotách dojde postupně ke zmenšování rekrystalizačního napětí a pevnosti, až v blízkosti bodu tání začne převládat vliv amorfní oblasti a křivka ztratí lomový charakter a začne se podobat křivce charakterizující elastické polymery. [2]

3 VLIV DISTRIBUCE MOLEKULOVÝCH HMOTNOSTÍ NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ

Pokud jde o vliv relativní molekulové hmotnosti, pak má homologická řada krystalického polymeru rozdílné deformační křivky, které se odlišují velikostí deformace při přetržení (obr. 11). U nízkomolekulárních homologů krček nevznikne vůbec, jelikož již při malé deformaci dojde k destrukci vzorku. Charakteristická tahová křivka zohledňující vliv distribuce molekulových hmotnostní daného typu polymeru je uvedena na obr. 11. [2]



Obr. 11 – Závislost relativního napětí na relativním protažení pro homologickou řadu polymerů s různou relativní molekulovou hmotností (1 = nejvyšší Mw, 8 = nejnižší Mw) [7]

Distribuce relativních molekulových hmotností může být u polymerů obsahující různé délky řetězců při obvyklých typech polymerací počítána statisticky. Výslednou distribuci lze vyjádřit závislostí hmotnosti polymeru o dané velikosti makromolekuly na délce řetězce nebo relativní molekulové hmotnosti.

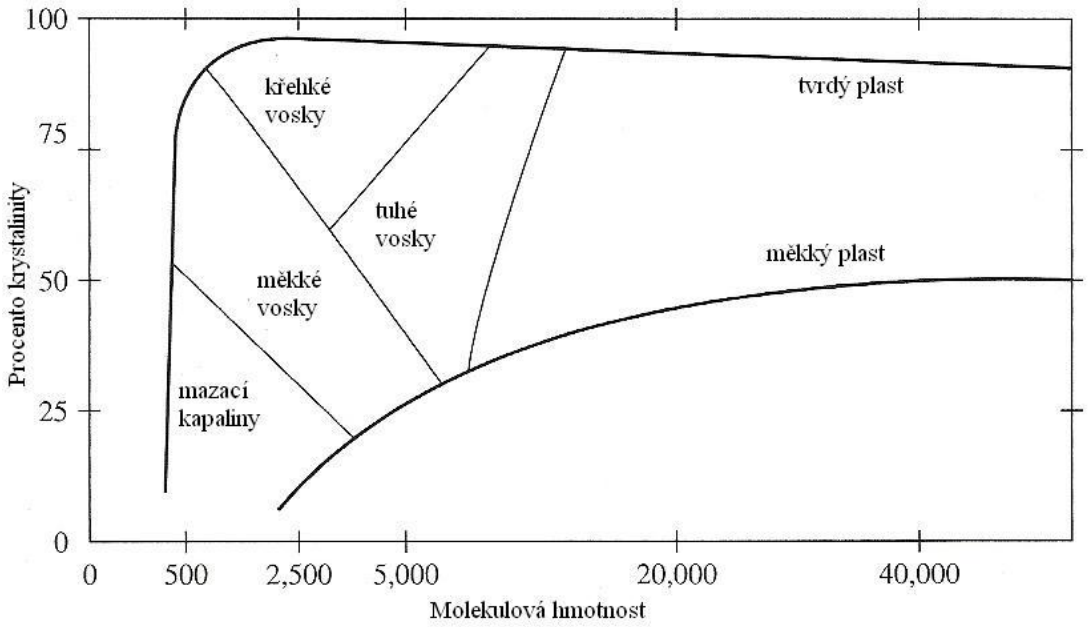
Podle toho, jakým způsobem je molekulová hmotnost určována, se získá buď hmotnostní střed molekulových hmotností M_w, nebo číselný střed molekulových hmotností M_n. Existují metody, podle kterých se určují relativní molekulové hmotnosti měřením koligativních vlastností (např. osmometrie), kdy se z naměřených fyzikálních vlastností výpočtem získá počet molekul ve známém množství materiálu. Tyto informace poté vedou k číselně středním relativním molekulovým hmotnostem M_n daných vzorků. U typických polymerů leží číselný průměr v okolí vrcholu hmotnostní distribuční křivky. Při měření rozptylovými metodami (např. metoda rozptylu světla) je příspěvek molekuly k nalezené

hodnotě turbidity funkcí její hmotnosti. Těžší molekuly jsou v průměrném procesu účinnější, což má za výsledek hmotnostně střední relativní molekulovou hmotnost M_w, jež je rovna nebo větší než M_n. Poměr M_w/M_n je tedy používán jako míra šířky distribuce molekulových hmotností – tzv. polydisperzita Q. [2]

Podíly polymerů s nízkou molekulární hmotností působí do jisté míry jako mazivo. Rozšířená distribuce relativních molekulových hmotností sice zmenšuje nebezpečí lomu taveniny, ovšem zvětšuje křehkost materiálu.

Ze zpracovatelského pohledu úzká distribuce M_w zužuje teplotní oblast přechodu do viskózního toku a tedy ulehčuje provádění technologií, které tohoto náhlého přechodu využívají (vstřikování, odlévání atd.) a to zvláště pokud střední molekulová hmotnost není příliš velká. Naproti tomu širší distribuce relativních molekulových hmotností umožňuje využívat technologie využívající kaučukovité oblasti. Příliš široká distribuce M_w může zapříčinit lepení na kovové části zpracovatelského zařízení nebo vznik povrchových nepravidelností v důsledku nerovnoměrného měknutí nízko a vysoko-molekulárních podílů. [2]

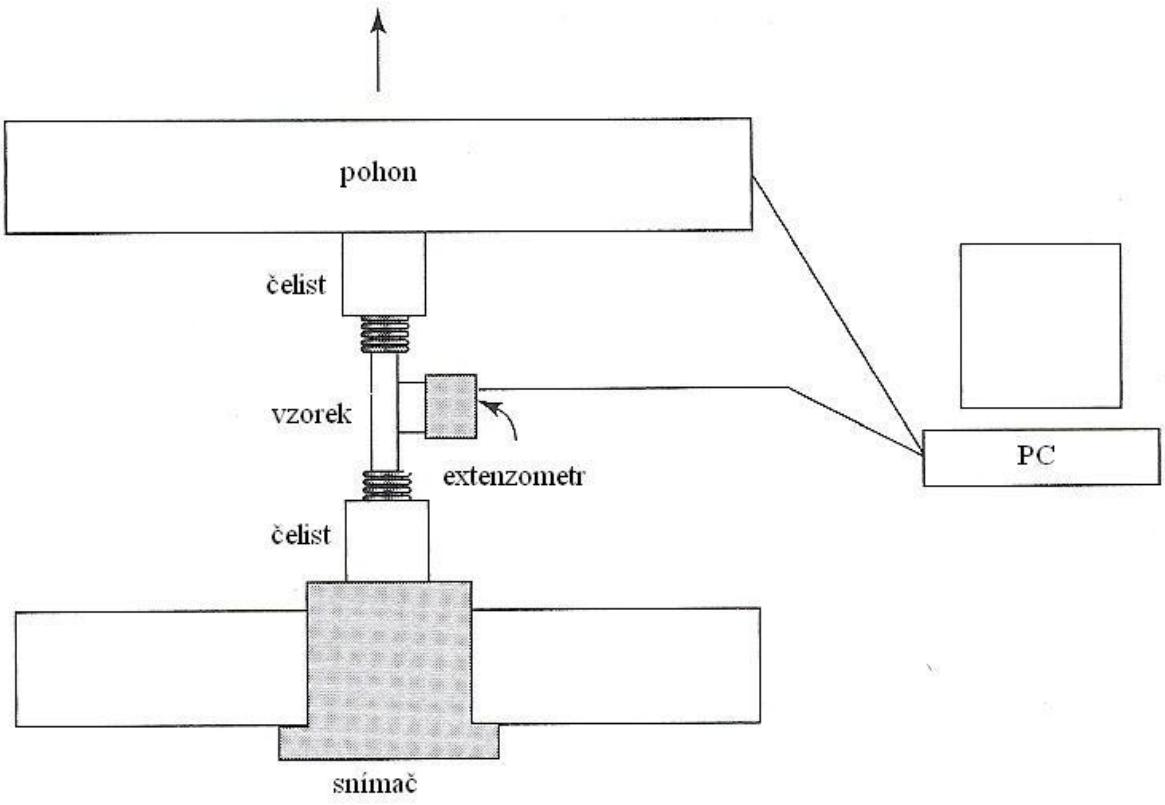
Výše diskutované vlivy M_w na vznik krystalické fáze a na mechanické vlastnosti polymeru souhrnně vystihuje obr. 12. [17]



Obr. 12 – Vliv krystalické fáze a molekulové hmotnosti na mechanické vlastnosti polymeru. [17]

4 MOŽNOSTI MECHANICKÉHO TESTOVÁNÍ POLYMERŮ

Mechanické vlastnosti materiálů a jejich testování má důležitou roli při kontrole technologie výroby, kontrole jakosti a při přejímkách polotovarů či výrobku a také při vývoji nových materiálů. Je známa celá řada materiálových zkoušek (zkouška tvrdosti, tahová zkouška, tlaková zkouška, ohybová zkouška, zkouška tečení atd.). Tyto mechanické zkoušky se provádí za účelem posouzení vhodnosti materiálu k určitému způsobu zpracování (slévatelnost, tvářitelnost). Celá řada metod prošla historickým vývojem. Již Leonardo da Vinci zkoušel pevnost konopných lan tahovou zkouškou. Systematické zkoušení pevnosti materiálu začalo od poloviny 19. století, ovšem první zkušební stroj byl sestaven již roku 1729. Počátkem 20. století přibyly zkoušky tvrdosti a krátce na to zkoušky houževnatosti. Vzhledem k zaměření této práce se budeme dále zabývat tahovými zkouškami, viz. schéma experimentu na obr. 13. [9]



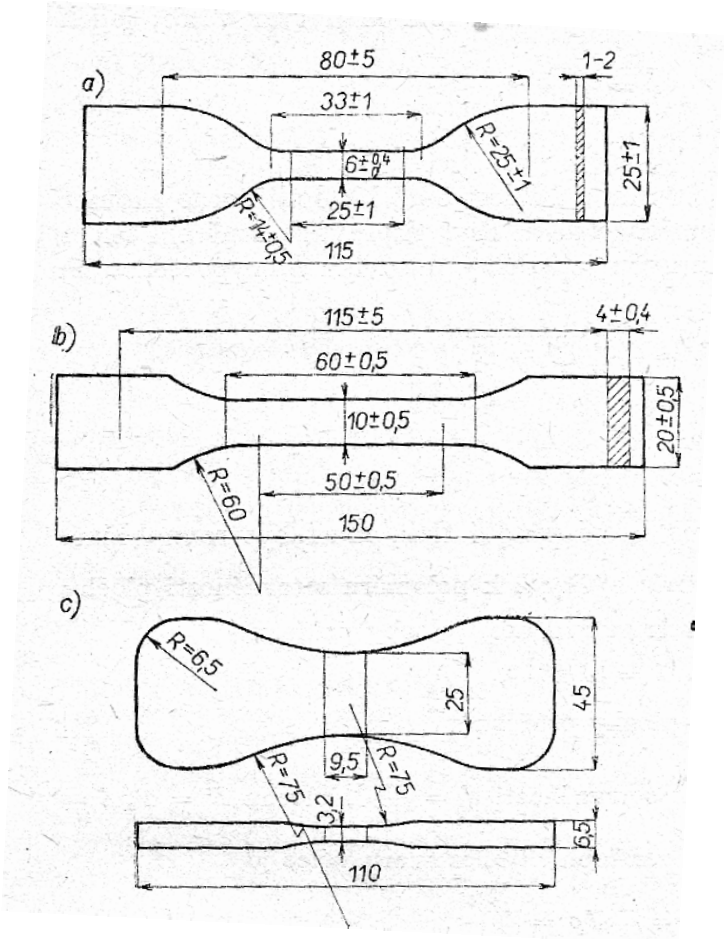
Obr. 13 – Experimentální uspořádání tahové zkoušky. [18]

4.1 Zkušební tělesa pro tahovou zkoušku

V ISO/TC 61 jsou navrženy tři typy zkušebních těles, které se od sebe liší jak rozměry, tak tvarem. První z nich je znázorněn na obr. 14a a připravuje se vysekáváním nožem, který má ostří zabroušeno do úhlu 15°. Používá se pro vysekávání měkčených plastických hmot nebo pro plastické hmoty s velkou tažností. Tloušťka zkušebního tělesa se pohybuje v rozmezí od 1 do 2 mm. [8]

Z materiálu tlustšího než 2 mm se připravují zkušební tělesa strojním obráběním na tvar na obr. 14b Tloušťka zkušebního tělesa je dána tloušťkou desky, ovšem neměla by být větší než 10 mm. Je-li deska tlustší, musí být upravena na rozměr 10 mm. [9]

Zkušební tělesa z lisovacích hmot se připravují lisováním za technologických podmínek určených pro zkoušenou hmotu obr.14c. [9]

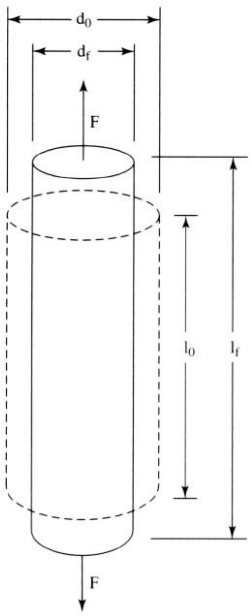


Obr. 14 – Zkušební tělesa pro tahovou zkoušku. [9]

4.2 Tahová zkouška

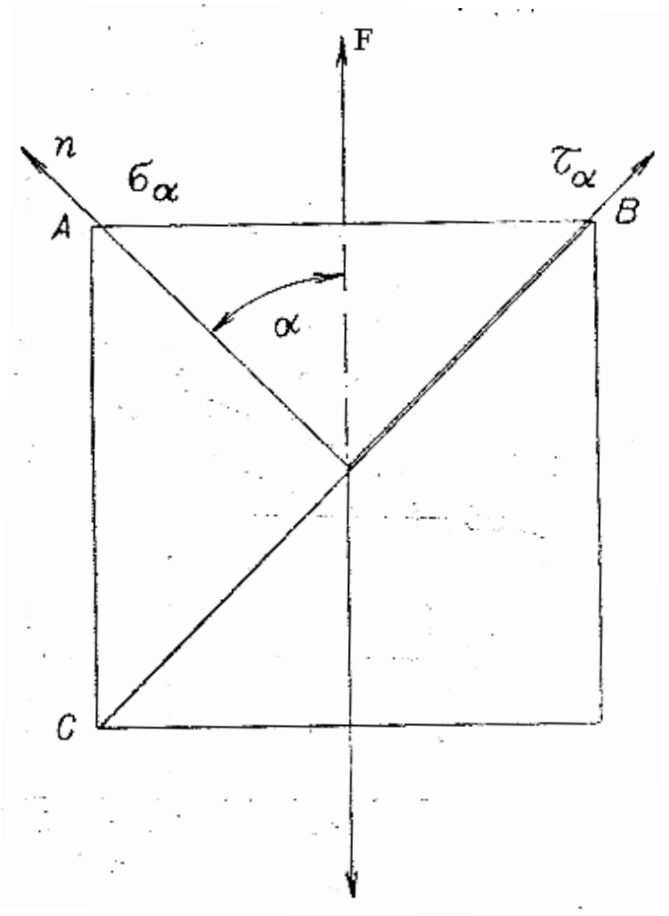
Při předpokladu, že je zkoušený materiál izotropní, je napětí v tahu rozloženo po celém průřezu zkušebního tělesa rovnoměrně, viz. obr. 15. Tento ideální stav ale v praxi neexistuje.

Vlastnosti plastické hmoty se totiž v důsledku anizotropie v různých místech liší a při tahovém namáhání je napětí v tahu rozloženo po průřezu nerovnoměrně, čímž vznikají smyková napětí. Stav napjatosti se vyšetřuje experimentálně i početně. Zavedeme-li si na povrchu zkušebního tělesa částečku namáhanou silou F, můžeme stanovit velikost a směr napětí působícího v celém průřezu zkušebního tělesa (obr. 16). [9]



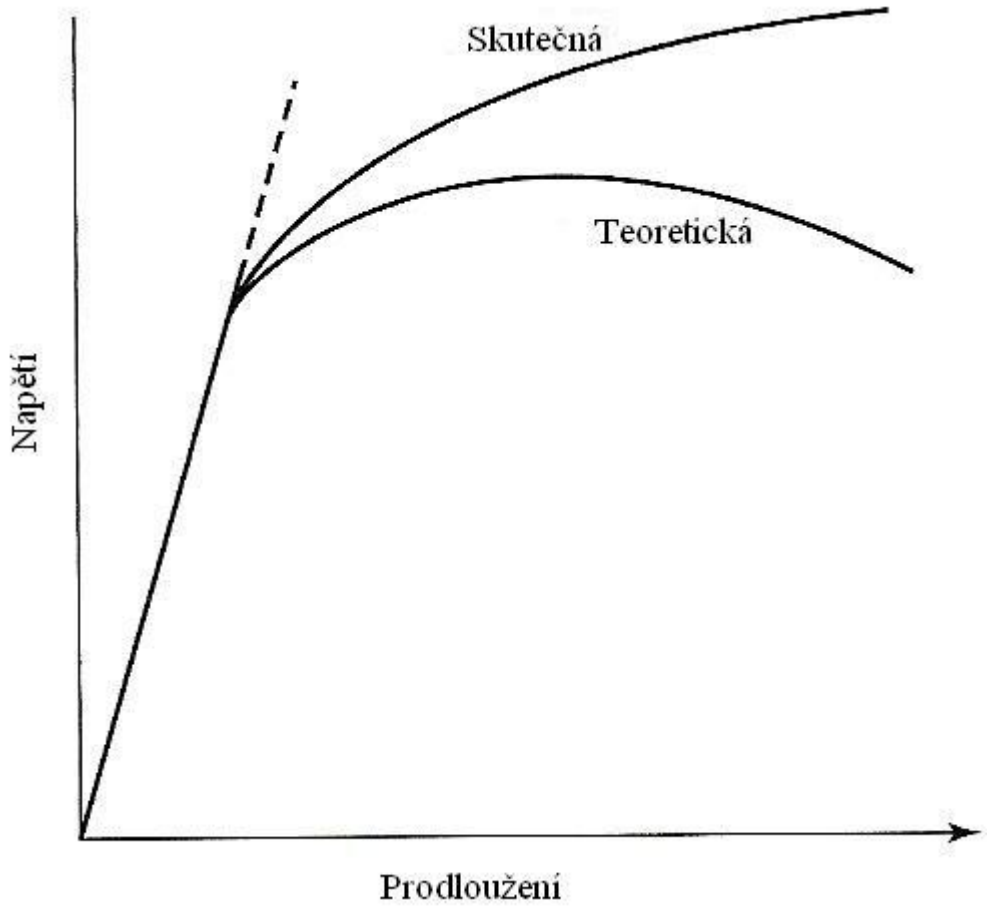
Obr. 15 – Izotropní deformace tělesa při tahové zkoušce. [11]

Síla F, která působí kolmo na plochu S, jež leží v rovině AB, namáhá částečku hmoty napětím $\sigma = \frac{F}{S}$. Tomuto napětí se říká hlavní. V každém jiném směru (např. CB), jehož normála svírá se směrem hlavního napětí úhel α působí normální napětí $\sigma_\alpha = \frac{F_\alpha}{S_\alpha}$ a tečné neboli smykové napětí τ_α. [9]



Obr. 16 – Rozložení sil a napětí při tahové zkoušce. [9]

Skutečné osové napětí, které působí v průřezu zkušebního tělesa při tahové zkoušce v každém okamžiku je $\sigma = \frac{F}{S}$, jelikož se ale průřez tyče během zkoušky stále mění, je zjišťování skutečného napětí technicky obtížné. V praxi se stanoví tzv. smluvní napětí, což je síla vztažená na počáteční průřez zkušebního tělesa $\sigma = \frac{F}{S_0}$. Tento způsob vyjadřování je vžitý u kovů odkud byl převzat také pro zkoušení jiných materiálů. Například u zkoušení plastických hmot s malou schopností deformace (polystyren atd.) nejsou proti tomuto vyjadřování námitky [9]. Vztah mezi skutečným napětím a deformací vzhledem k teoretickým předpokladům, zanedbávajícím časové změny rozměru vzorku, vyjadřuje obr. 17.



Obr. 17 – Graf demonstrující rozdíl mezi skutečnou a teoretickou tahovou křivkou [11].

U plastických hmot, které se během zkoušky prodlužují o několik desítek procent, se značně zmenšuje průřez zkušební tyče, takže napětí v konečné fázi zkoušky je podstatně jiné, než počáteční napětí. Prodlužování zkušebního tělesa $\varepsilon_a = \frac{l_f - l_0}{l_0}$ se děje na újmu průřezu, který se následkem toho zužuje $\varepsilon_t = \frac{\Delta d}{d_0}$, viz. obr. 15. Relativní změnu průřezu v závislosti na relativní změně délky vyjadřuje Poissonovo číslo:

$$\nu = -\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_a}$$

Podle výše uvedeného vztahu lze dosáhnout největší hodnoty ν = 0,5 a pro izotropní materiály ν = 0,25 (typicky se tento poměr pohybuje v rozsahu 0,25 až 0,35) [9].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE VZORKŮ PRO MECHANICKÉ TESTOVÁNÍ

Testované vzorky v podobě tenkých filmů byly odlévány do dvou typů nádob. Prvním typem byly Petriho misky a druhým speciálně vyrobené formy složené z dvou plastových desek, mezi které byla vložena polymerní podkladní destička utěsněna těsněním. Před použitím byly Petriho misky (průměr 9,5 cm) a celé formy (8 x 10 cm) rozebrány a důkladně očištěny. Nejprve byly odstraněny mechanické nečistoty, dále byla forma omyta ethanolem a destilovanou vodou. Poté byla forma opět složena a uložena do exikátoru, aby nedošlo k jejímu znečistění.

5.1 Příprava roztoků a jejich filtrace

Pro přípravu filmů z roztoku byly nejprve důkladně vyčištěny 1000 ml skleněné láhve pomocí kyseliny sírové, kyseliny chlorovodíkové a peroxidu vodíku. Poté byly láhve vymyty deionizovanou vodou, acetonem, ethanolem a následně byly sterilizovány v sušárně při teplotě 120°C. Do takto připravených lahví byly připraveny 1 hm.% vodné roztoky 2-hydroxyethylcelulózy o rozdílných molekulových hmotnostech (M_w = 90 000, M_w = 720 000 a Mw = 1 300 000). Postup přípravy roztoku byl následující. Bylo naváženo 5 g 2-HEC o dané molekulové hmotnosti na jednorázové plastové lodičce. Tato navážka byla rozpuštěna v 500 g deionizované vody za definované teploty (T1, T2, T3, v rozsahu 30 až 70 °C) za stálého míchaní pomocí magnetického míchadla. Rozpouštění probíhalo 3 hodiny a to až do vyčeření původně zakaleného roztoku. Takto vzniklý roztok byl ihned filtrován na skleněné fritě SIMAX S2 (velikost pórů cca 40 μm) pomocí vakuové vývěvy za mírného podtlaku. Připravené zásobní roztoky byly skladovány v lednici při teplotě 5 °C.

5.2 Odlévání filmů a jejich solidifikace

Pro zajištění maximální reprodukovatelnosti celého procesu přípravy tenkých filmů 2-HEC byly roztoky navažovány do čisté formy přímo ze zásobních roztoků. Z každého typu roztoků bylo připraveno několik filmů, tak aby byla ověřena reprodukovatelnost celého procesu. Solidifikace vzorků probíhala ve dvou typech sušáren bez nucené cirkulace vzduchu při teplotě 50 ± 1,5 °C po dobu 10 až 24 hodin. Prvním typem sušárny byla

komerčně dostupná sušárna značky Memmert (obr. 18) umožňující pouze přesnou kontrolu teploty.

Obr. 18 - Sušárna Memmert bez nucené cirkulace vzduchu.

Druhým typem sušárny bylo speciálně vyvinuté (A. Minaříkem na UFMI, FT, UTB ve Zlíně) sušící zařízení MCDS (obr. 19), které umožňuje přesnou kontrolu procesu solidifikace (teplota, teplotní spád, rychlost sušení, bezprašnost, bezotřesnost), viz. obr. 19. Podrobněji je celé zařízení popsáno v dále citovaném článku [22].

Obr. 19 – MCDS sušící zařízení [22].

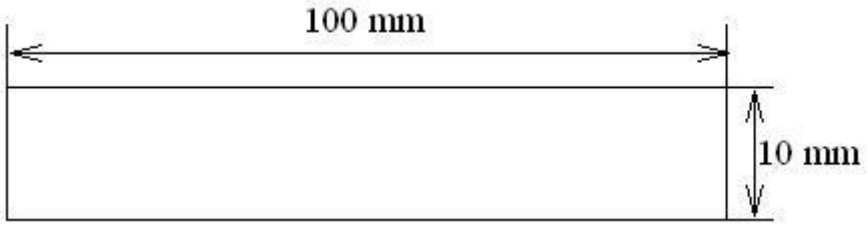
5.3 Charakterizace vzniklých filmů 2-HEC

Vysušené filmy ve formách byly vyjmuty ze sušáren a vloženy do exikátoru k dosušení a vytemperování na pokojovou teplotu. Poté byly jednotlivé vzorky vyndány z exikátoru s následným rozebráním forem a vyjmutím vzorků pomocí skalpelu. Sejmuté tenké folie 2-HEC byly následně umístěny do exikátoru k jejich dosušení po dobu 3 dnů za pokojové teploty.

Dosušené fólie 2-HEC byly po 3 a více dnech skladování v exikátoru charakterizovány pomocí zpětného projektoru 3M. Focení folií probíhalo následujícím postupem: fólie snímána zpětným projektorem se promítala na strop místnosti a následně byla focena pomocí digitálního fotoaparátu značky Canon.

5.4 Příprava vzorků pro mechanické testování

Po optické charakterizaci byly fólie 2-HEC rozřezány na zkušení tělíska (obr. 20) pomocí šablony a skalpelu. Takto připravené vzorky byly znovu umístěny v PE sáčcích do exikátoru, aby nedošlo k sorpci vzdušné vlhkosti do materiálu. Tento postup byl zvolen záměrně vzhledem k tomu, že nebylo možné vzorky vyrážet pomocí formy vzhledem k jejich mechanickým vlastnostem a tloušťce.

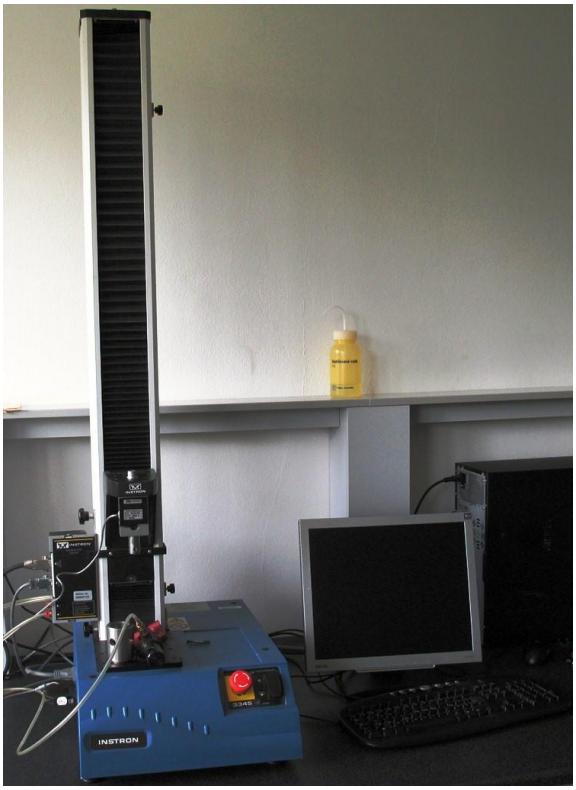


Obr. 20 - Tvar a rozměry zkušebního tělíska pro mechanické testování.

5.5 Mechanické testování

Mechanické testování – tahové zkoušky probíhaly na zkušebním trhacím stroji INSTRON typ 3345J8169 (obr. 21). Před započetím měření bylo nezbytné instalovat vhodnou měřící hlavu, v našem případě hlava s maximálním silovým rozsahem 100 N. K takto instalované hlavě byly přichyceny pneumatické čelisti, které velmi přesně umožňovaly uchycení jemných tenkých filmů 2-HEC. Po spuštění PC a testovacího softwaru bylo nezbytné

definovat parametry testu, jako je např. rychlost prodlužování, v našem případě 10 mm/min. a vzdálenost mezi čelistmi, v našem případě 20 mm, atd. Před měřením bylo rovněž nutné vynulovat měřené veličiny (zatížení, prodloužení), tj. kalibrovat přístroj. Při vyhodnocování výsledků bylo rovněž nezbytné brát v úvahu místo přetržení vzorku, jenž nesmělo ležet blízko čelistem testovacího zařízení.



Obr. 21 – Trhací stroj INSTRON 3345

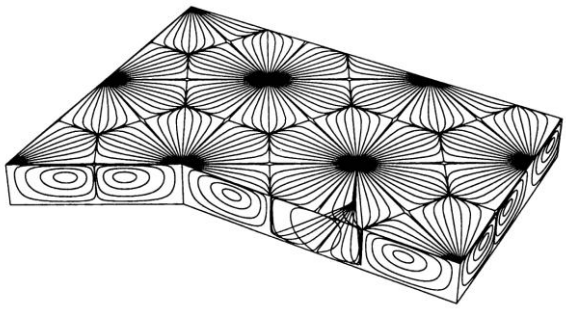
6 VÝSLEDKY A DISKUZE

Vzhledem ke snaze o testování vlivu distribuce Mw a teploty přípravy roztoku na mechanické vlastnosti solidifikovaných polymerních filmů, byly připraveny následující roztoky:

- 1% vodný roztok 2-HEC o M_w = 90 000 (M90)
- 1% vodný roztok 2-HEC o M_w = 720 000 (M720)
- 1% vodný roztok 2-HEC o M_w = 1300 000 (M1300)
- 1% vodný roztok 2-HEC směsi 30g M_w= M90+40g M_w = M720+60g M_w = M1300
- 1% vodný roztok 2-HEC směsi 80g M_w= M90+20g M_w = M720+20g M_w = M1300
- 1% vodný roztok 2-HEC směsi 100g M_w= M90+10g M_w = M720+10gM_w = M1300
- 1% vodný roztok 2-HEC směsi 60g M_w=M90 + 60g M_w=M1300
- 1% vodný roztok 2-HEC směsi 40g M_w=M90+ 80g M_w=M1300
- 1% vodný roztok 2-HEC směsi 20g M_w=M90+ 100g M_w=M1300

Připravené roztoky byly solidifikovány za rozdílných teplot v rozsahu 30°C až 70°C kde dále v textu platí, že T1 < T2 < T3. Ve srovnávaných řadách 2-HEC o rozdílných distribucích a středech M_w byla nastavena konstantní teplota (T1 nebo T2 nebo T3).

V důsledku nehomogenit teplotních polí a teplotních spádů docházelo v průběhu solidifikace polymerního roztoku ke vzniku konvektivních Bénar-Marangoniho buněk, viz. obr. 22, což v konečném důsledku vyústilo v charakteristický samoorganizovaný reliéf připravovaných polymerních folií, viz. obr. 24 až 26 respektive 27 až 29.

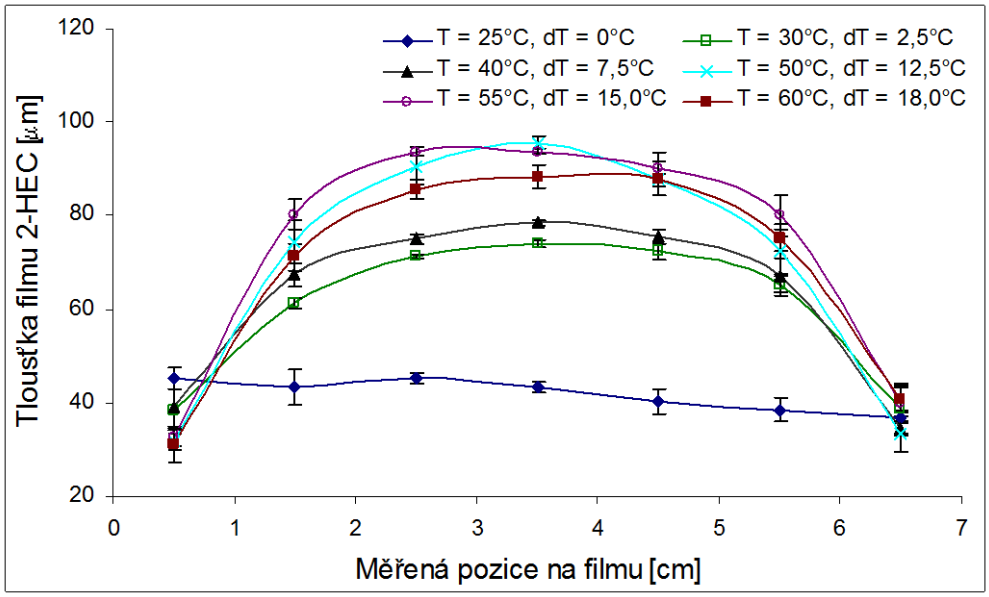


Obr. 22 – Transport hmoty vedoucí ke vzniku charakteristické samoorganizované struktury (Bénard-Marangoniho buněk) [19].

Vliv distribuce M_w, teploty solidifikace, teplotních spádů, rychlosti sušení, velikosti a tvaru substrátu pro solidifikaci polymerních filmů je podrobně diskutován v prácí A. Minaříka, podrobněji viz. citace [20].

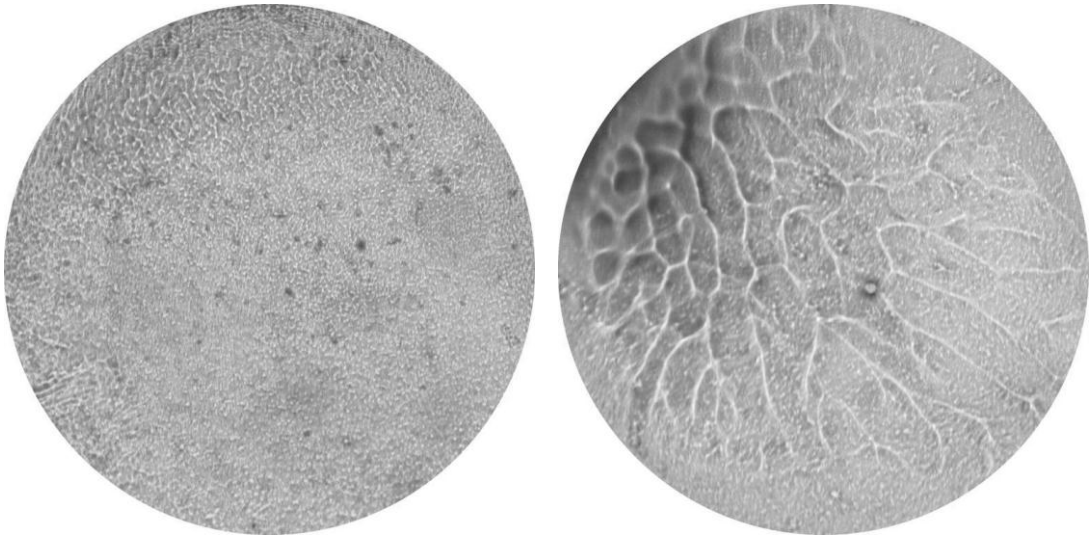
6.1 Vzorky připravované na Petriho miskách

První sada experimentů (příprava filmů) byla prováděna na kulatých Petriho miskách, viz. příklady výsledků na obr. 24 až 26. Tyto filmy (výsledky) byly značně nehomogenní, jak vzhledem ke vznikajícím povrchovým reliéfům, tak rovněž k průřezu vznikajících filmů, viz. obr. 23.

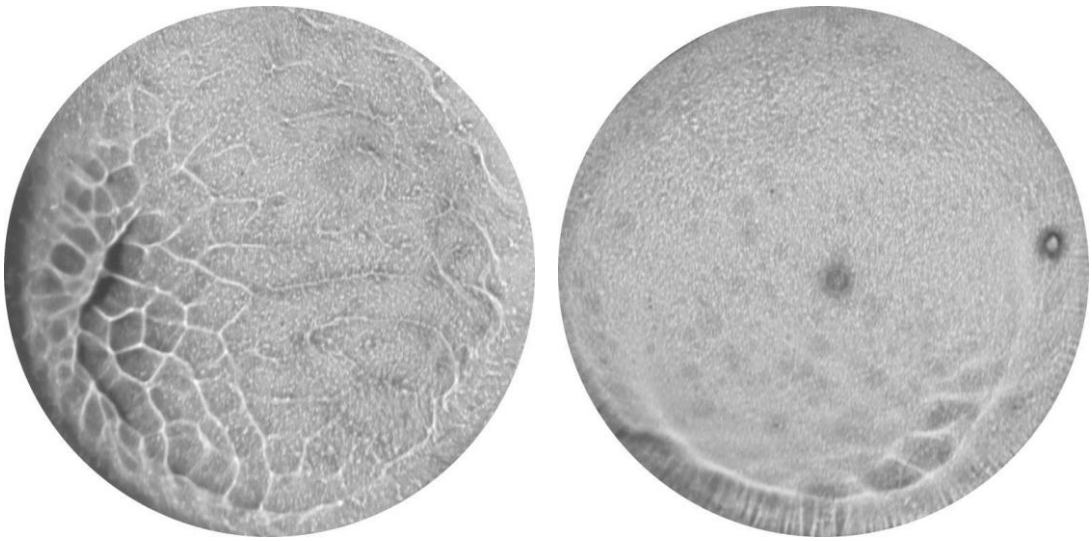


Obr. 23 – Změna tloušťky filmu 2-HEC v závislosti na teplotě a přítomnosti BM-konvekce. [21]

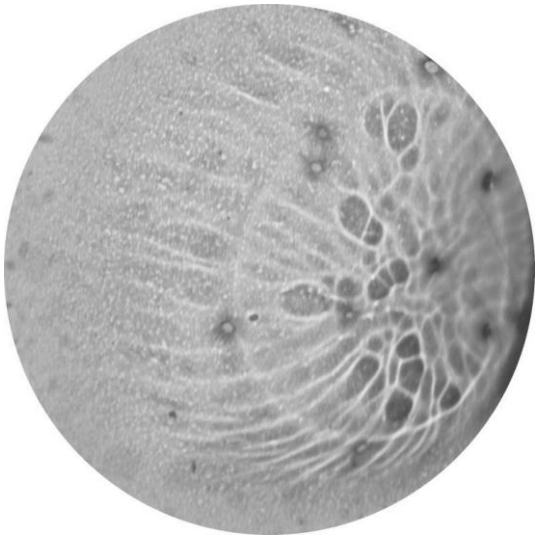
V důsledku povrchových nehomogenit a nerovnoměrné tloušťky připraveného filmu bylo nemožné vyříznout ze vzorku homogenní vzorky pro mechanickou analýzu. Tento fakt se projevil na výsledcích z tahových zkoušek, viz. graf 1. V tomto grafu můžeme pozorovat široký rozptyl měřených hodnot (napětí při mezi kluzu) s velkými chybovými úsečkami. Z tohoto důvodu bylo nezbytné připravit vzorky v jiném typu nádoby (obdélníkové cele) v jejichž středu bude možné vyříznout homogenní vzorky pro mechanickou analýzu.



Obr. 24 – Ukázka struktury filmu 2-HEC z M_w=90 (vlevo) a M_w=1300 (vpravo).

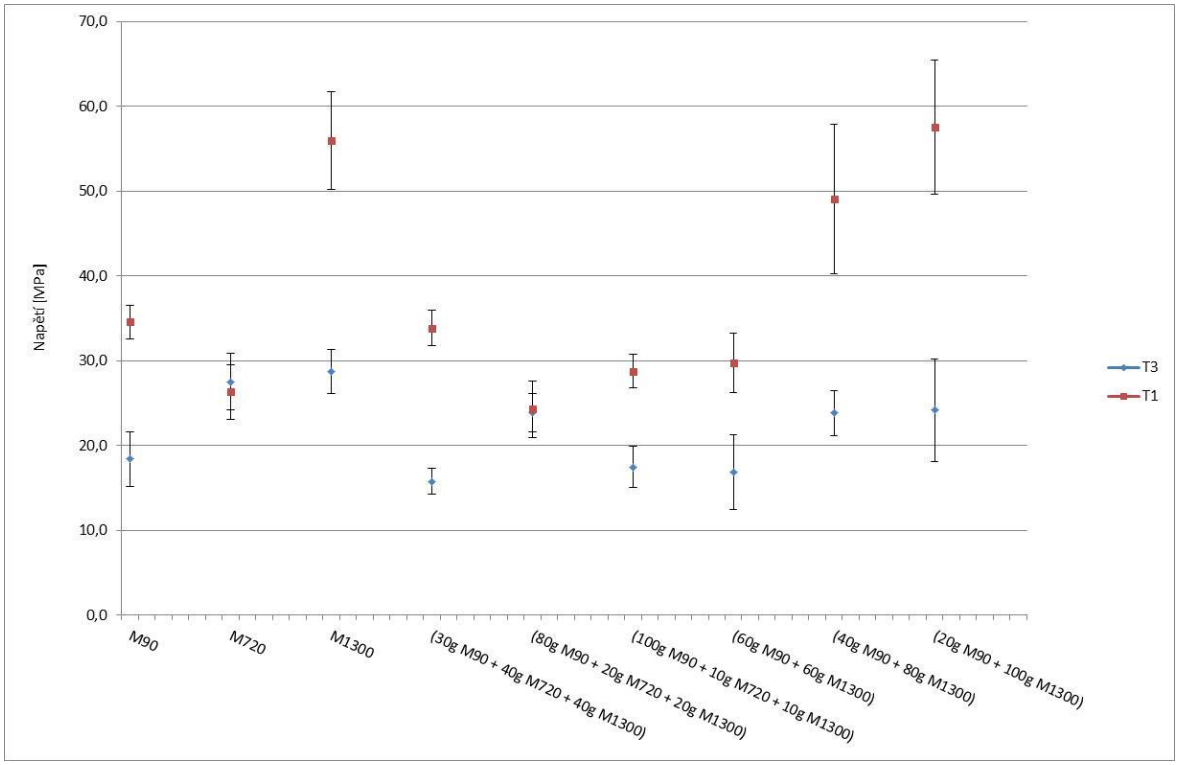


Obr. 25 – Ukázka struktury filmu 2-HEC z 60g M_w=M90+ 60g M_w=M1300 (vlevo) a 40g M_w=M90+ 80g M_w=M1300 (vpravo).



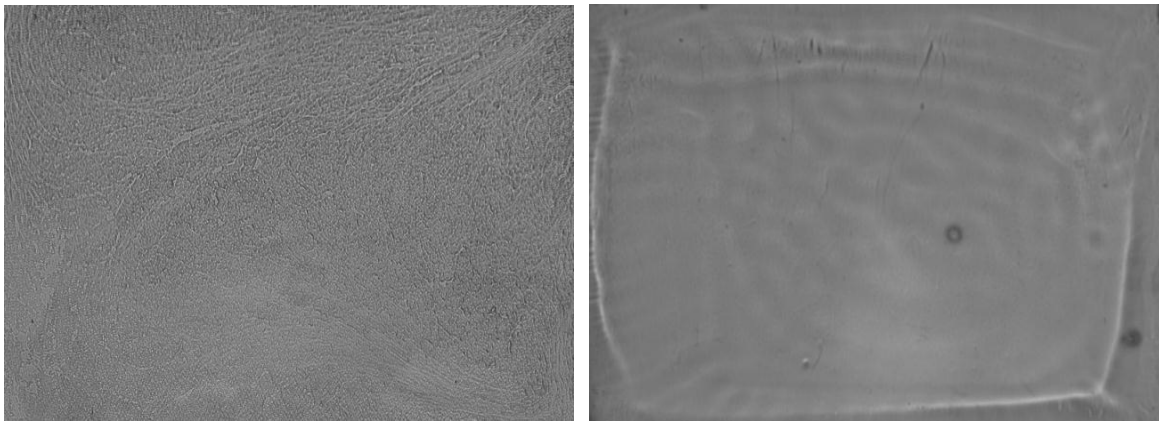
Obr. 26 – Ukázka struktury filmu 2-HEC z 20g M_w=M90+ 100g M_w=M1300.

Graf č. 1 – Závislost napětí meze pevnosti polymerních filmů na molekulových hmotnostech použité 2-HEC. Filmy připravovány odléváním roztoku do kruhových (9,5 cm) Petriho misek a solidifikované při konstantní teplotě (50°C) z roztoků rozpouštěných v intervalu 30°-70°C kde platí T1 < T3.

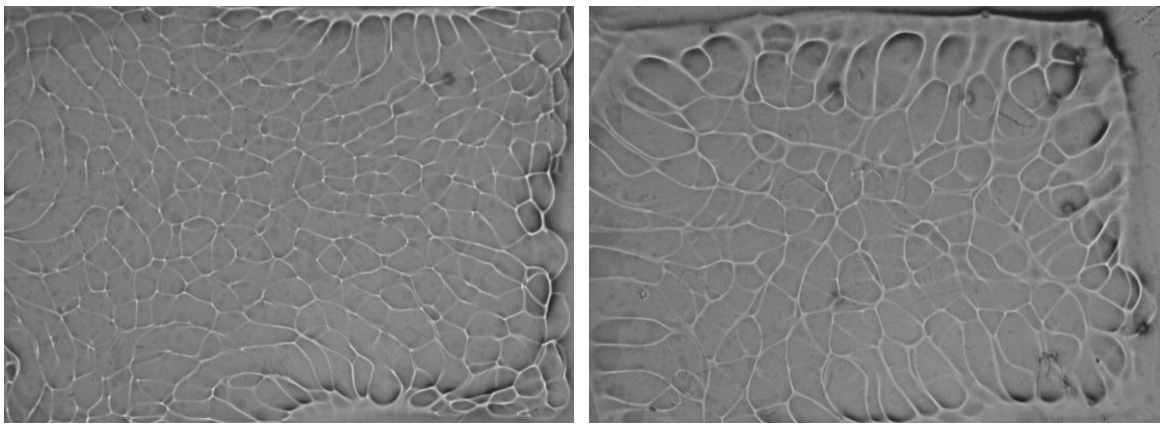


6.2 Vzorky připravované v obdélníkových celách

Vzhledem k chybám vznikajícím při přípravě vzorků v Petriho miskách, byla vytvořena speciální cela pro odlévání homogenních vzorků z roztoků 2-HEC pro mechanickou analýzu. Použitím této nové cely byly získány homogenní filmy 2-HEC s charakteristickým povrchovým reliéfem – Bénard – Marangoniho buňkami determinovanými distribucí použitých molekulových hmotností, viz. obr. 27 až 29.

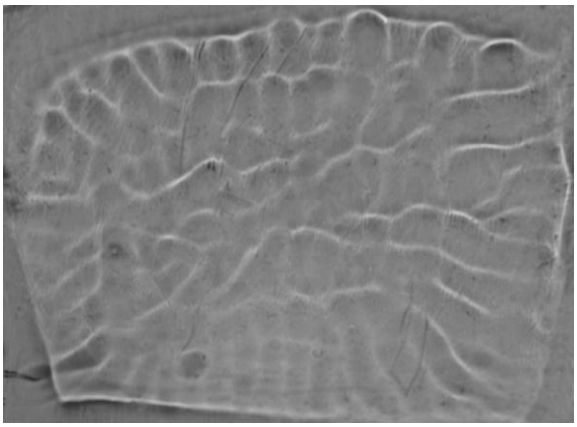


Obr. 27 – Ukázka struktury filmu 2-HEC z M_w=90 (vlevo) a M_w=1300 (vpravo).



Obr. 28 – Ukázka struktury filmu 2-HEC z 60g M_w=M90+ 60g M_w=M1300 (vlevo) a 40g M_w=M90+ 80g M_w=M1300 (vpravo).

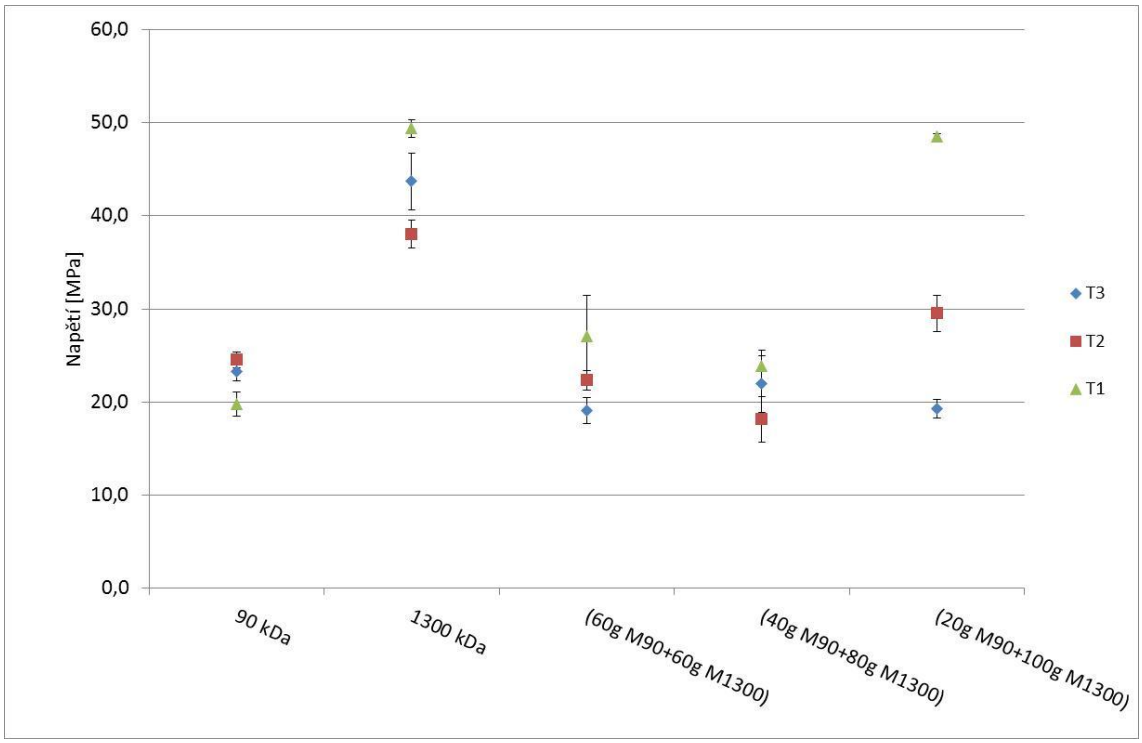
Ze střední části nově připravených (obdélníkových) filmů byly vyříznuty sady vzorků, které byly podrobeny tahovým zkouškám. Výsledky z těchto zkoušek jsou vyobrazeny na grafech 2 až 4.



Obr. 29 – Ukázka struktury filmu 2-HEC z 20g M_w=M90+ 100g M_w=M1300.

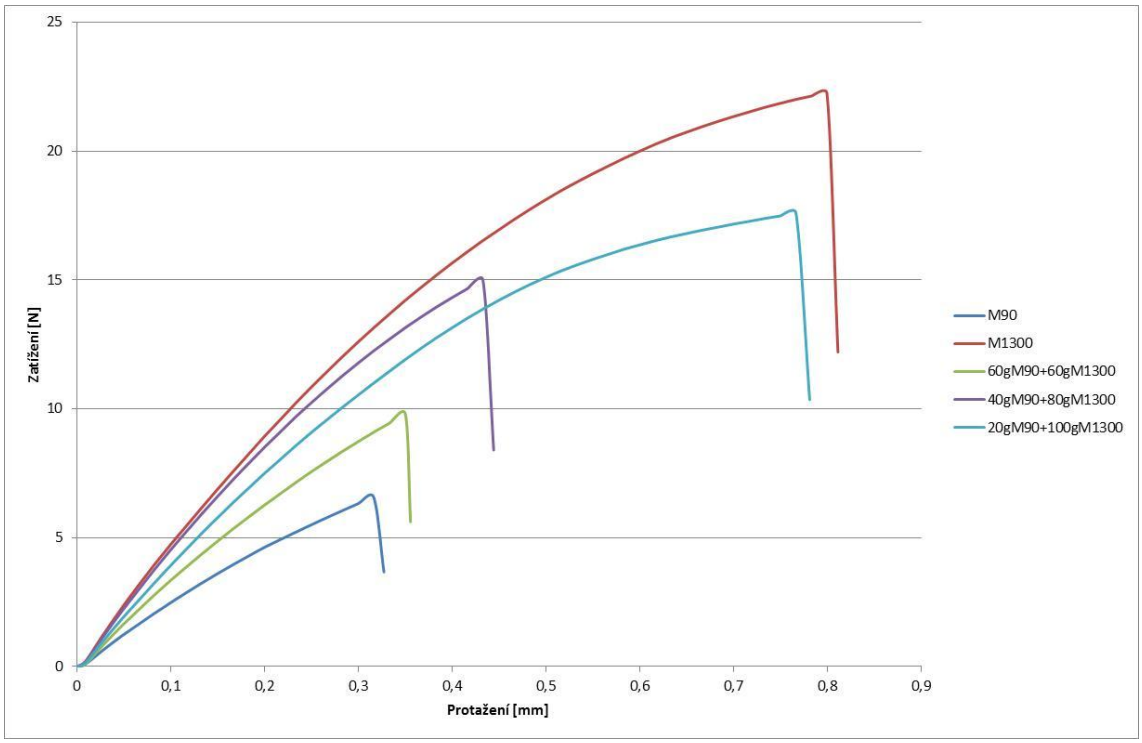
Z grafu 2 jasně plyne, že bylo dosaženo homogenních výsledků s minimálními chybovými úsečkami pro opakovaná měření daných typů vzorků.

Graf č. 2 - Závislost napětí meze pevnosti polymerních filmů na molekulových hmotnostech použité 2-HEC. Filmy připravovány odléváním roztoku do obdélníkových cel a solidifikované při konstantní teplotě (50°C) z roztoků rozpouštěných v intervalu 30°-70°C kde platí T1 < T2 < T3.



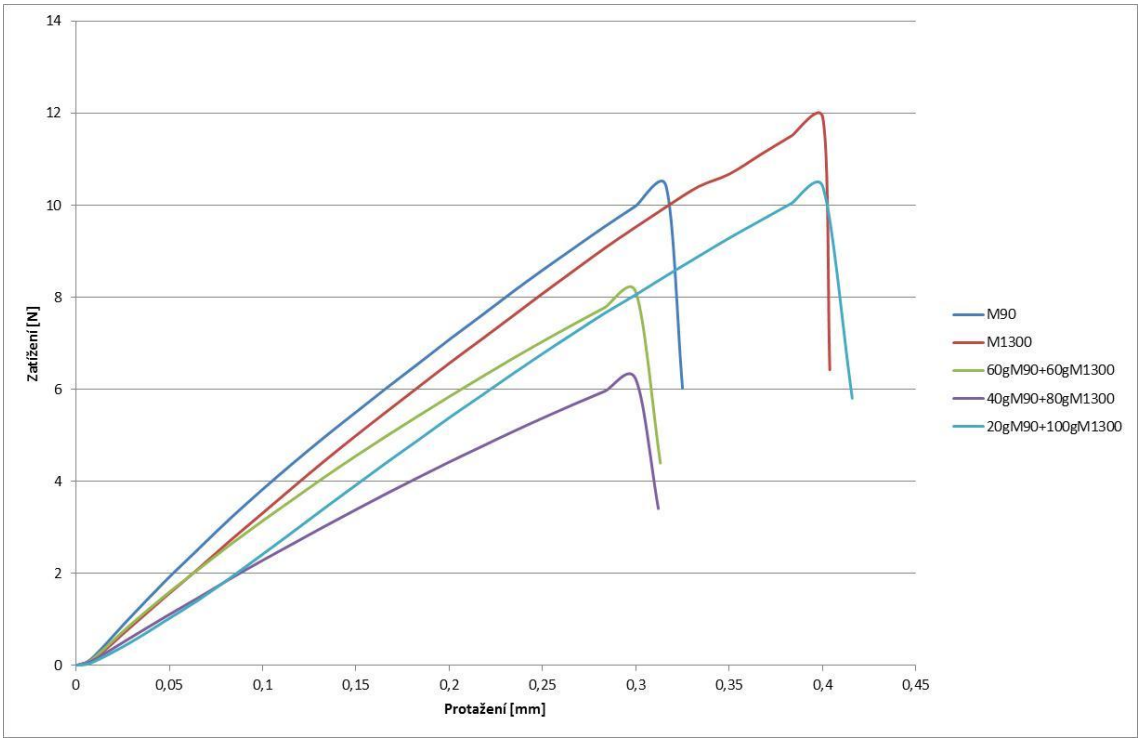
Výsledky v grafu 2 pro filmy 2-HEC odlévané z roztoků rozpouštěných při různých teplotách nejsou ničím překvapující v případě vzorků připravovaných z 2-HEC o M_w = 90 kDa resp. M_w = 1300 kDa. Je logické a v literatuře jasně definováno, že systémy s vyšší M_w mají lepší mechanické vlastnosti. V případě těchto systémů rovněž nelze pozorovat výraznější vliv teploty přípravy roztoku pro odlévání filmů. Podobných výsledků bylo dosaženo pro filmy připravené ze směsných roztoků s vyšším podílem 2-HEC o Mw = 90 kDA (směs 60g M90 + 60g M1300; směs 40g M90 + 80g M1300). Jediným výrazným a překvapujícím výsledkem je výrazný vliv teploty přípravy roztoků 2-HEC (T1 vs. T2 vs. T3) v případě systému s převažujícím podílem 2-HEC o Mw = 1300 kDA (směs 20g M90 + 100g M1300). V případě této směsi se může kombinovat změkčující vliv nízkomolekulárních frakcí 2-HEC s rozdílným mechanizmem vzniku specifických samoorganizovaných struktur a teploty přípravy roztoků, což v konečném důsledku zásadně ovlivňuje mechanickou pevnost připravných filmů. Nutno dodat, že tvorba těchto specifických samoorganizovaných struktur je úzce spojena se změnou organizace polymerní matrice na rozhraní Bénard-Marangoniho buněk z oblastí zcela amorfních na semikrystalické, jak je podrobněji diskutováno v disertační práci A. Minaříka [21].

Graf č. 3 - Příklad tahových křivek pro filmy 2-HEC odpovídající výsledkům uvedeným v grafu č. 2 pro T1.



Pro úplnost jsou na grafech č. 3 a 4 vyobrazeny příklady záznamu z tahových zkoušek pro vzorky systematicky odpovídající výsledků v grafu č. 2.

Graf č. 4 – Příklad tahových křivek pro filmy 2-HEC odpovídající výsledkům uvedeným v grafu č. 2 pro T3.



ZÁVĚR

Byl testován vliv distribuce molekulových hmotností 2-HEC a teploty přípravy jejich vodného roztoku pro odlévání tenkých filmů se samoorganizovanými strukturami (Bénard-Marangoniho buňkami) na změnu mechanických vlastností (pevnosti v tahu).

Z experimentálních výsledků vyplynulo, že je nutno brát v úvahu rovněž typ a velikost nádoby pro přípravu filmů, z nichž se následně připravovaly vzorky (obdélníkové destičky) pro mechanické testování. Tento fakt je úzce spojen s nehomogenitami povrchového napětí na okrajích nádob, v nichž byly připravovány jednotlivé vzorky, spolu s vlivem konvektivního proudění (vznikajícími Bénard-Marangoniho buňkami). Obdélníkové nádoby jsou mnohem lepší a poskytují vyšší reprodukovatelnost, jak z hlediska tloušťky filmů, tak z hlediska vznikajících samoorganizovaných struktur a pevnosti v tahu.

Získané výsledky potvrdily skutečnost, že systémy s vyšší střední molekulovou hmotností mají vyšší pevnost v tahu. V případě systémů s úzkou distribucí molekulových hmotností, respektive vysokým podílem nízkomolekulových frakcí vzhledem k vysokomolekulovým, je vliv teploty přípravy roztoku pro odlévání filmů 2-HEC minimální. Opačná situace nastává v případě kdy podíl vysokomolekulových frakcí výrazně převyšuje nízkomolekulové. V tomto případě hraje významnou úlohu teplota přípravy výchozího roztoku pro přípravu filmu v nehomogenních teplotních polích.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] MACHÁČEK, L., *Struktura a vlastnosti materiálů*. 2. Vydání, Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1986

[2] ŠTĚPEK, J., *Technologie zpracování a vlastnosti plastů.* 1. Vydání, SNTL - Nakladatelství technické literatury, n.p.

[3] Gerngross O., Herrmann L., Abitz W.:Z Physik Chem. B 10 (1930), 371

[4] Keller A.: *Growth and Perfection of Crystals*, Wiley, New York 1958

[5] Falkai B.V.von, Stuart H. A.: *Kolloid Z. Z. Polym.* 162 (1959), 138

[6] Rybnikář F.: *Kaučuk a plast. hmoty* VÚGPT Gottwaldov, 1960, 136

[7] Kargin V. A.: *Úvod do fyzikální chemie polymerů*. SNTL, Praha 1963

[8] ISO/TC 61, DR 468

[9] Rybnikář F.:*Analýza a zkoušení plastických hmot*, SNTL, Praha 1965

[10] *Metals Handbook*, 9th ed., Vol.11, „Failure Analysis and Prevention," Materials Park, OH: ASM International, 1986

[11] Schaffer, J.P., A.Saxena, S.D. Antolovich, T.H.Sanders, Jr.,and S.B. Warner. *The Science and Design of Engineering Materials*, 2nd ed. Boston: McGraw-Hill, 1999

[12] Instron Corporation, www.instron.com

[13] Temenoff J.S., Mikos A.G. *Biomaterials The Intersection of Biology and Materials Science*: Upper Saddle River, New Jersey, 2008

[14] Callister, Jr., W.D. *Materials Science and Engineering*: An Introduction, 3rd ed. New York: John Wiley and Sons, 1994

[15] Schultz, J.M., *Polymer Materials Sciense*, 1st, ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1974

[16] Billmeyer F. W. Jr.: *Textbook of Polymer Science*. Wiley-Interscience, New York 1971

[17] Richards, R.B. "Polyethylene – Structure, Cristallinity and Properties,"J Appl Chem, vol.1, p.370, 1951

[18] Shackelford, J.F. Introduction to Materials Science for Engineers, 4th ed. Upper Saddle River NJ: Prentice Hall, 1996

[19] COLINE, P., LEGROS, J. C. VALARDE, M. G. *Nonlinear Dynamics of Surface-Tension-Driven Instabilites.* Wiley-VCH Berlin, 2001. ISBN 3-527-40291-8

[20] MINAŘÍK, Antonín, Petr SMOLKA a Lubomír LAPČÍK. Preliminary investigation of factors determining self-organised structures preparation in polymer layers. INTERNATIONAL JOURNAL OF HEAT AND MASS TRANSFER. 2011, 54 (17-18), 4135-4142. ISSN 0017-9310

[21] Minařík A. *Studium transportu hmoty v gelových fázích biopolymerů*, Dizertační práce, UTB ve Zlíně, 2008

[22] MINAŘÍK, A., PERŮTKA, M., URBAN, P., LAPČÍK, L., JUŘIČKA, M. A special instrument for exact control of self-organized structures preparation in polymer layers. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2010, vol. 53, no. 23-24, p.5472-5477

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

2-HEC	2-Hydroxyethylcelulóza
PE	Polyethylen
M90	Molekulová hmotnost 90.000 Da
M720	Molekulová hmotnost 720.000 Da
M1300	Molekulová hmotnost 1.300.000 Da
M_w	Hmotnostní molekulová hmotnost
M_n	Číselná molekulová hmotnost
Q	Polydisperzita
F	Zatěžující síla
d_0	Průměr zkušebního tělesa na počátku tahové zkoušky
d_f	Průměr zkušebního tělesa při působení síly
l_0	Délka zkušebního tělesa na počátku tahové zkoušky
l_f	Délka zkušebního tělesa při působení síly
δ_r	Rekrystalizační napětí
σ	Hlavní napětí
σ_α	Normální napětí
τ_α	Smykové napětí
S	Průřez zkušebního tělesa při tahové zkoušce
S_0	Počáteční průřez zkušebního tělesa
ε_a	Koeficient prodloužení zkušebního tělesa
ε_f	Koeficient zúžení zkušebního tělesa
ν	Poissonovo číslo

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 – Křehký (vlevo) a houževnatý lom (vpravo). [10] 12
Obr. 2 – Tahové křivky pro polymer testovaný při různých teplotách. [1] 12
Obr. 3 – Tahová křivka s popisem tvorby krčku. [11] 13
Obr. 4 – Sférolity pozorované v polarizovaném světle. [12] 14
Obr. 5 – Příklad polymerního klubka kyseliny hyauloronové. [13] 15
Obr. 6 – Lamelární struktura polymeru. Idealizované znázornění (vlevo), reálnější znázornění (vpravo). [14] 16
Obr. 7 – Průběh plastické deformace polymerů za tvorby fibrilárních struktur. [15] 17
Obr. 8 – Závislost rychlosti krystalizace R na teplotě T vybraných polymerů: 1-polyethylen, 2-přírodní kaučuk, 3-polypropylen, 4-polyhexamethylenadipamid, 5-polychlortrifluorethylen, 6-polykaprolaktan, 7-polyethylenglykoltereftalát. [9] 18
Obr. 9 – Krystalizační izotermy polypropylenu. [9] 19
Obr. 10 – Závislost relativního napětí na relativním protažení pro krystalický 19
Obr. 11 – Závislost relativního napětí na relativním protažení pro homologickou řadu polymerů s různou relativní molekulovou hmotností (1 = nejvyšší Mw, 8 = nejnižší Mw) [7] 21
Obr. 12 – Vliv krystalické fáze a molekulové hmotnosti na mechanické vlastnosti polymeru. [17] 22
Obr. 13 – Experimentální uspořádání tahové zkoušky. [18] 23
Obr. 14 – Zkušební tělesa pro tahovou zkoušku. [9] 24
Obr. 15 – Izotropní deformace tělesa při tahové zkoušce. [11] 25
Obr. 16 – Rozložení sil a napětí při tahové zkoušce. [9] 26
Obr. 17 – Graf demonstrující rozdíl mezi skutečnou a teoretickou tahovou křivkou [11]. 27
Obr. 18 - Sušárna Memmert bez nucené cirkulace vzduchu 30
Obr. 19 – MCDS sušící zařízení [22]. 30
Obr. 20 - Tvar a rozměry zkušebního tělíska pro mechanické testování. 31
Obr. 21 – Trhací stroj INSTRON 3345 32
Obr. 22 – Transport hmoty vedoucí ke vzniku charakteristické samoorganizované struktury (Bénard-Marangoniho buněk) [19]. 33

Obr. 23 – Změna tloušťky filmu 2-HEC v závislosti na teplotě a přítomnosti BM-konvekce. [21] 34
Obr. 24 – Ukázka struktury filmu 2-HEC z M_w=90 (vlevo) a M_w=1300 (vpravo)..... 35
Obr. 25 – Ukázka struktury filmu 2-HEC z 60g M_w=M90+ 60g M_w=M1300 (vlevo) a 40g M_w=M90+ 80g M_w=M1300 (vpravo). 35
Obr. 26 – Ukázka struktury filmu 2-HEC z 20g M_w=M90+ 100g M_w=M1300. 36
Obr. 27 – Ukázka struktury filmu 2-HEC z M_w=90 (vlevo) a M_w=1300 (vpravo)..... 37
Obr. 28 – Ukázka struktury filmu 2-HEC z 60g M_w=M90+ 60g M_w=M1300 (vlevo) a 40g M_w=M90+ 80g M_w=M1300 (vpravo). 37
Obr. 29 – Ukázka struktury filmu 2-HEC z 20g M_w=M90+ 100g M_w=M1300. 38

SEZNAM GRAFŮ

Graf č. 1 – Závislost napětí meze pevnosti polymerních filmů na molekulových hmotnostech použité 2-HEC. Filmy připravovány odléváním roztoku do kruhových (9,5 cm) Petriho misek a solidifikované při konstantní teplotě (50°C) z roztoků rozpouštěných v intervalu 30°-70°C kde platí T1 < T3. 36

Graf č. 2 - Závislost napětí meze pevnosti polymerních filmů na molekulových hmotnostech použité 2-HEC. Filmy připravovány odléváním roztoku do obdélníkových cel a solidifikované při konstantní teplotě (50°C) z roztoků rozpouštěných v intervalu 30°-70°C kde platí T1 < T2 < T3. 38

Graf č. 3 - Příklad tahových křivek pro filmy 2-HEC odpovídající výsledkům uvedeným v grafu č. 2 pro T1. 39

Graf č. 4 – Příklad tahových křivek pro filmy 2-HEC odpovídající výsledkům uvedeným v grafu č. 2 pro T3. 40