

ZÁKLADY MAKROMOLEKULÁRNÍ FYZIKÁLNÍ CHEMIE A FYZIKY  
(III) FYZIKÁLNÍ METODY STUDIA MAKROMOLEKULÁRNÍCH  
LÁTEK A SOUSTAV

O b s a h

	strana
1 Infračervená a Ramanova spektroskopie (J. Štokr)	1
1.1 Úvod	1
1.2 Teoretické základy infračervené a Ramanovy spektroskopie	2
1.2.1 Dvouatomové molekuly	2
Harmonické vibrace dvouatomových molekul	2
Anharmonické vibrace	3
Infračervená a Ramanova spektra	3
1.2.2 Polyatomové molekuly	5
Vibrace polyatomových molekul	5
Druhy vibrací polyatomových molekul	7
Výběrová pravidla pro vznik infračervených a Ramanových linií	7
Depolarizační faktor Ramanových linií	8
1.2.3 Polymery	9
Vibrační spektra polymerů	9
Dichroismus infračervených linií	10
1.3 Experimentální technika měření Ramanových a infračervených spekter	12
1.3.1 Ramanova spektra	12
Hlavní části Ramanova spektrometru	12
Měření depolarizačních faktorů	13
1.3.2 Infračervená spektra	13
Hlavní části infračerveného spektrometru	13
Dvoupaprskové spektrometry	13
Zařízení pro měření dichroismu	14

	strana
1.4 Aplikace Ramanovy a infračervené spektroskopie	14
1.4.1 Aplikace spektroskopie na spektrální analýzu	14
Charakteristické frekvence	14
Rotační izomerie	15
Polymery	15
Seznam symbolů	16
Doporučená literatura	17
2 Jaderná magnetická rezonance (D. Doskočilová)	19
2.1 Základní pojmy	19
2.1.1 Fyzikální základy jaderné magnetické rezonance	19
2.1.2 NMR spektra pevných látek - širokopásmová NMR	26
2.1.3 Vliv molekulárního pohybu na tvar signálu: relaxační doby	28
2.1.4 NMR spektra kapalin a plynů - vysoké rozlišení	29
2.1.5 Experimentální metody	35
2.2 Způsoby použití NMR spektrometrie ve výzkumu polymerů	37
2.2.1 Širokopásmová NMR	37
2.2.2 Relaxační doby	38
2.2.3 NMR spektra vysokého rozlišení u polymerů	39
2.2.3.1 Určení chemické struktury polymerního řetězce: Polyisopren	40
2.2.3.2 Distribuce monomerních jednotek v řetězcích kopolymerů a stereopolymerů	41
Seznam symbolů	46
Literatura	47
Doporučená literatura	48
3 Mikroskopie a morfologie makromolekulárních látek (Z. Pelzbauer)	49
3.1 Světelná mikroskopie	49
3.1.1 Princip zobrazování mikroskopem a rozlišovací schopnost	49

	strana
3.1.2 Speciální druhy mikroskopů	52
3.1.3 Požadavky na preparát	56
3.1.4 Použití světelné mikroskopie při zkoumání polymerů	57
3.2 Elektronová mikroskopie	57
3.2.1 Princip metody a nejužívanější zobrazovací techniky	57
3.2.2 Příprava vzorků pro transmisní mikroskopii	61
3.3 Morfologie polymerů	63
3.3.1 Krystalické polymery	63
3.3.1.1 Monokrystaly	63
3.3.1.2 Hedrity a sferolity	66
3.3.1.3 Krystalizace za orientace a struktura vláken	69
3.3.1.4 Některé teoretické aspekty morfologie	70
3.3.2 Amorfnní polymery	73
3.3.3 Morfologie ve vztahu k vnějšímu působení a vlastnostem polymerů	74
Doporučená literatura	75
<b>4 Mechanometrie (J. Janáček)</b>	<b>77</b>
4.1 Statické metody měření viskoelastických charakteristik	77
4.1.1 Metody měření relaxace napětí	77
4.1.2 Metody měření creepu	79
4.1.3 Metody měření tvrdosti	80
4.1.4 Metoda měření termomechanických křivek	81
4.2 Dynamické metody měření viskoelastických charakteristik	82
4.2.1 Metoda volných torzních kmitů	82
4.2.2 Metoda nucených kmitů	84
4.2.3 Metody rezonančních frekvencí	86
4.2.4 Metoda stanovení odrazové pružnosti	87
4.3 Metody měření viskoelastických charakteristik při konstantní rychlosti deformace	87
4.4 Metody měření pevnostních charakteristik	88
4.4.1 Pevnost při statickém namáhání	89

	strana	
4.4.2	Pevnost při dynamickém namáhání (dynamická únava)	90
4.4.3	Strukturní pevnost	91
4.4.4	Odolnost proti oděru	92
4.5	Mechanické vlastnosti polymerů a jejich vzájemné souvislosti	92
	Seznam symbolů	93
	Doporučená literatura	95
5	Difraktometrie záření X (J. Baldrian)	97
5.1	Fyzikální základy metody	97
5.1.1	Záření X	97
5.1.2	Difrakce záření X v normálním úhlovém oboru	98
5.1.3	Difuzní malouhlový rozptyl záření X	104
5.1.4	Nespojitý malouhlový rozptyl záření X	106
5.2	Rentgenové difrakční metody	107
5.2.1	Laueho metoda	108
5.2.2	Metoda otáčeného krystalu	108
5.2.3	Prášková metoda - (Debye-Scherrerova)	109
5.2.4	Malouhlová difrakční metoda	109
5.3	Užití difrakce paprsků X ke studiu polymerů	110
5.3.1	Identifikace, určení struktury	110
5.3.2	Stupeň orientace řetězců v orientovaných preparátech	111
5.3.3	Stupeň krystalinity	113
5.3.4	Velikost krystalitů a poruchy mříže	114
5.3.5	Dlouhé periody	115
5.3.6	Roztoky polymerů	116
5.3.7	Koloidní systémy neznámé struktury	117
	Seznam symbolů	118
	Literatura	119
6	Termodynamická měření (J. Biroš a J. Pouchlý)	121
6.1	Stanovení aktivit v nezředěných roztocích a gelech	122
6.1.1	Obecné principy stanovení aktivit	122
6.1.2	Teorie sorpčně-výparných rovnováh	123

	strana	
6.1.3	Měření sorpčně-výparných rovnováh	127
6.1.4	Botnání gelů	129
6.1.5	Měření botnání a botnacího tlaku	130
6.2	Stanovení aktivit ve zředěných roztocích	131
6.2.1	Koligativní vlastnosti v roztocích polymerů	131
6.2.2	Zpracování naměřených hodnot	133
6.2.3	Membránová osmometrie	136
6.2.4	Kryoskopie	138
6.2.5	Ebuliometrie	139
6.2.6	Termoosmometrie	140
6.2.7	Elastometrie	141
6.3	Tepelné kapacity a tepla fázových přeměn	142
6.3.1	Tepelná kapacita krystalického a amorfního polymeru	143
6.3.2	Singularity způsobené fázovými a jinými přechody	144
6.3.3	Závislost bodu tání na strukturních parametrech	145
6.3.4	Velikost a tvar endotermu tání	147
6.3.5	Oblast skelného přechodu	149
6.3.6	Kalorimetry pro stanovení tepelných kapacit a tepel fázových změn; termická analýza	150
6.4	Směšovací tepla	151
6.4.1	Definice a základní vztahy	151
6.4.2	Koncentrační závislost směšovacího tepla	153
6.4.3	Rozpouštění amorfního viskoelastického polymeru	153
6.4.4	Rozpouštění krystalického polymeru	154
6.4.5	Rozpouštění skelného polymeru	155
6.4.6	Kalorimetry pro měření směšovacích tepel	157
6.4.7	Výpočet změny entalpie z teplotní závislosti aktivity	158
6.5	Objem a objemové značky	159
6.5.1	Význam P-V-T vztahů čistých polymerů	159
6.5.2	Experimentální stanovení objemu a koeficientů $\alpha, \beta, \gamma$	161

	strana
6.5.3 Směšovací objem a parciální molární objemy	162
Seznam symbolů	164
Literatura	166
Doporučená literatura	166
<b>7 Rozptyl světla (P. Kratochvíl)</b>	<b>169</b>
7.1 Fyzikální základy metody	169
7.1.1 Interakce elektromagnetického záření s malou izolovanou molekulou	169
7.1.2 Rozptyl světla v souboru malých molekul	172
7.1.3 Rozptyl světla v roztocích makromolekul	175
7.1.4 Rayleighův poměr a turbidita	178
7.1.5 Rozptyl světla na velkých částicích	181
7.1.6 Vztah funkce $P(\theta)$ k rozměrům částice	183
7.1.7 $P(\theta)$ funkce pro základní typy částic	185
7.1.8 Základní vztah pro rozptyl na velkých makromolekulách	187
7.1.9 Rozptyl světla polydisperzních systémů	188
7.1.10 Typické tvary $P(\theta)$ funkcí	190
7.2 Principy řešení	192
7.2.1 Schema přístroje pro měření rozptylu světla	192
7.2.2 Optické čištění roztoků	193
7.2.3 Inkrement indexu lomu	193
7.2.4 Standardy	194
7.2.5 Transmisní měření	195
7.3 Základní metody rozptylu světla	196
7.3.1 Měření při jednom úhlu	196
7.3.2 Metoda disymetrie	196
7.3.3 Zimmova metoda	197
7.4 Některé aplikace metody	199
7.4.1 Asymptotické chování funkce $P^{-1}(\theta)$	199
7.4.2 Vícesložková rozpouštědla	200
7.4.3 Roztoky kopolymerů	201
7.4.4 Kinetická měření	202
7.4.5 Mieův rozptyl	202

	strana
7.4.6 Rozptyl světla v pevných polymerech	203
Seznam symbolů	203
Doporučená literatura	205
<b>8 Viskozimetrie (M. Bohdanecký)</b>	<b>207</b>
8.1 Vnitřní viskozita	207
8.1.1 Závislost vnitřní viskozity na molekulové váze polymeru a na rozpouštědle	207
8.1.2 Závislost vnitřní viskozity na teplotě	212
8.1.3 Vliv polydisperzity na vztah $[\eta]-M$	214
8.1.4 Vliv rozvětvení polymeru na vnitřní viskozitu	217
8.1.5 Závislost vnitřní viskozity na gradientu rychlosti	219
8.1.6 Stanovení poměru $\overline{S_0^2}/M$ , jeho teplotního koeficientu a interakčních parametrů z viskozitních dat	220
8.1.6.1 Stanovení poměru $\overline{S_0^2}/M$	221
8.1.6.2 Stanovení koeficientu $d \ln \overline{S_0^2} / dT$	223
8.1.6.3 Stanovení interakčních parametrů	224
8.2 Závislost viskozity na koncentraci	225
8.2.1 Roztoky zředěné	225
8.2.2 Roztoky koncentrované a taveniny	229
8.3 Měření viskozity	233
8.3.1 Rotační viskozimetry	233
8.3.2 Kapilární viskozimetry	234
Seznam symbolů	237
Literatura	239
<b>9 Dvojlom za toku (P. Munk)</b>	<b>241</b>
9.1 Pohyb částice v proudící kapalině	241
9.1.1 Model činky v jednoduchém rovinném stříhu	242
9.2 Optická anizotropie	246
9.3 Měření dvojlomu za toku	249
9.4 Možnosti metody dvojlomu za toku	253
Seznam symbolů	255
Literatura	255

	strana
10 Sedimentace (V. Petrus)	257
10.1 Fyzikální základy sedimentace v odstředivém poli	257
10.2 Experimentální uspořádání	260
10.2.1 Analytické ultracentrifugy	260
10.2.2 Kyvety	261
10.2.3 Optické metody sledování sedimentace	262
10.3 Metoda sedimentačních rychlostí	265
10.3.1 Pohyb rozhraní	265
10.3.2 Měření sedimentačních koeficientů	266
10.3.3 Vícesložkové soustavy. Distribuce sedimentačních koeficientů	267
10.3.4 Vztahy mezi sedimentačním koeficien- tem, frikčním koeficientem a moleku- lovou vahou	270
10.3.5 Převod na standardní podmínky	273
10.4 Metoda sedimentačních rovnováh	274
10.4.1 Měření molekulových vah	274
10.4.2 Archibaldova metoda přiblížení k rovnováze	276
10.4.3 Sedimentační rovnováha v hustotním gradientu	277
Seznam symbolů	277
Doporučená literatura	279
11 Difuze ve zředěných roztocích (M. Kubín)	281
11.1 Fickovy zákony	281
11.2 Volná difuze	283
11.2.1 Výpočet D pro volnou difuzi	283
11.2.2 Pokusné uspořádání	285
11.2.3 Optické systémy	286
11.3 Jiné metody měření difuzního koeficientu	289
11.4 Interpretace experimentálních dat	289
11.4.1 Koncentrační závislost difuzního koeficientu	289
11.4.2 Závislost difuzního koeficientu na molekulové váze	291
11.4.3 Frikční koeficient a rozměry částic	292
11.4.4 Stanovení molekulové váhy	294

	strana
11.4.5 Odhad polydispersity polymerů	294
Literatura	295
Doporučená literatura	296
Seznam symbolů	296
12 Difuze v gelech a v tuhých polymerech (P. Špaček)	299
12.1 Úvod	299
12.2 Základní pojmy	300
12.3 Principy stanovení $\bar{D}$ , $\bar{\rho}$ a $\bar{k}$	302
12.3.1 Kinetika sorpce	302
12.3.2 Kinetika permeace	304
12.3.3 Výpočet $D(\omega)$ ze změřeného $\bar{D}$	305
12.4 "Fickovská" a "nefickovská" difuze	305
12.5 Interpretace difuzních dat	307
12.6 Difuze plynů a par v polymerech	314
12.6.1 Difuze plynů	314
12.6.2 Difuze par	316
12.7 Některá experimentální uspořádání	318
Seznam symbolů	320
Literatura	321
Doporučená literatura	322
13 Frakcionace a distribuční analýza (M. Kubín)	323
13.1 Frakcionace na základě fázových rovnováh	323
13.1.1 Teorie frakcionace	324
13.1.2 Frakční srážení	328
13.1.3 Frakční rozpouštění	330
13.2 Gelová permeační chromatografie	333
13.2.1 Princip metody	333
13.2.2 Experimentální uspořádání	335
13.2.3 Výpočet distribuční křivky	336
13.3 Turbidimetrická titrace	338
13.4 Vyhodnocení dat frakcionace	338
13.4.2 Přímý výpočet diferenciální distribuce	340
Seznam symbolů	341
Literatura	342
Doporučená literatura	342

	strana
Tabulky	343
Obrázky	355