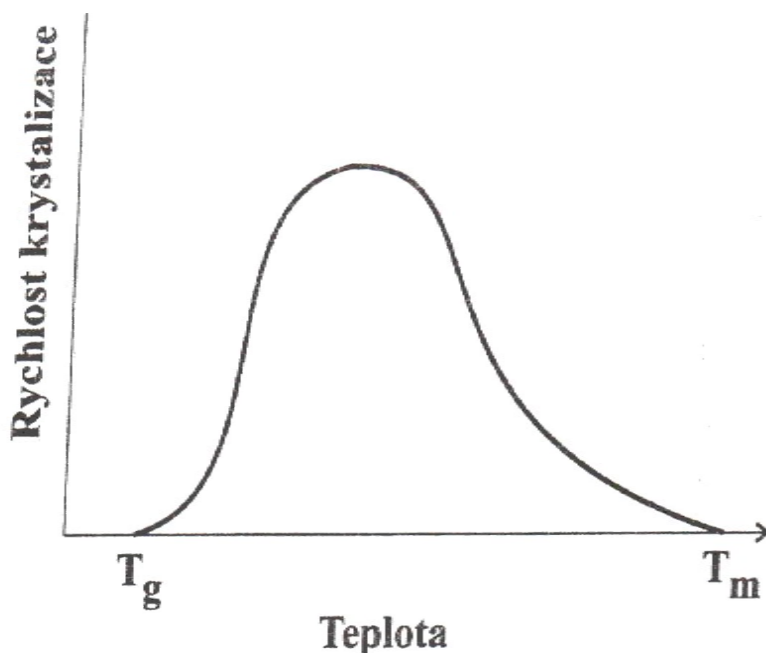


3 Studium kinetiky krystalizace polymerů

Teorie

Polymery, jejichž řetězce se vyznačují pravidelným uspořádáním základních stavebních prvků, jsou schopny krystalizovat. Kromě strukturních předpokladů je třeba nalézt **termodynamicky a kineticky výhodné podmínky** pro tento děj.

Proces krystalizace, tak jako každý jiný samovolný proces je možný pouze v nerovnovážné soustavě. Proto ke krystalizaci může dojít pouze tehdy, jedná-li se o podchlazenou kapalinu nebo taveninu. Krystalizace může tedy nastávat při teplotách pod teplotou tání a končí v blízkosti teploty skelného přechodu. Krystalizační teplota **rychlost krystalizace** výrazně ovlivňuje, a pro všechny krystalizace schopné polymery je průběh její závislosti na teplotě podobný (Obr. 3.1) s maximem mezi teplotou tání a teplotou skelného přechodu zkoumaného polymeru.



Obr. 3.1 Charakter závislosti rychlosti krystalizace polymerů na teplotě [1]

Leží-li **teplota krystalizace** v oblasti blízké teplotě tání, je rychlost krystalizace velmi malá. Při snižování teploty se rychlost krystalizace rychle zvyšuje. Současně s tím se také zvyšuje viskozita taveniny polymeru, což spolu s poklesem kinetické energie makromolekul způsobuje zpomalení krystalizačního procesu, a proto po dosažení svého maxima se rychlost krystalizace s klesající teplotou snižuje. V blízkosti teploty skelného přechodu T_g krystalizace ustává, jelikož pohyb segmentů řetězců je značně omezen.

Při krystalizaci se molekuly uspořádávají pomocí tepelného pohybu tak, aby látka dosáhla termodynamické rovnováhy odpovídající okamžité teplotě. Dosažení rovnovážného stavu není okamžité, výrazně závisí na čase. Je-li však rychlost změny teploty větší než rychlostní konstanta ustavování rovnováhy, není zkrystalizovaný polymer ve stabilním stavu. Pokud tedy proces ochlazení taveniny krystalizujícího polymeru proběhne rychle pod teplotu T_g , nemusí polymer vůbec zkrystalizovat. Makromolekuly jsou v těchto případech „zamrzlé“ v nepravděpodobných

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

polohách. Entropie (a tedy neuspořádanost) takového systému je větší, než by při dané teplotě měla být - jedná se o metastabilní stav.

Základním termodynamickým předpokladem ke krystalizaci je, aby volná entalpie kapalné (amorfní) fáze byla vyšší než fáze krystalické (pevné). Je-li tato základní termodynamická podmínka splněna, musí být ještě rychlost změn, které krystalizaci vyvolávají, optimální (viz úloha *Studium procesu tání a krystalizace semikrystalického polymeru termooptickou metodou*).

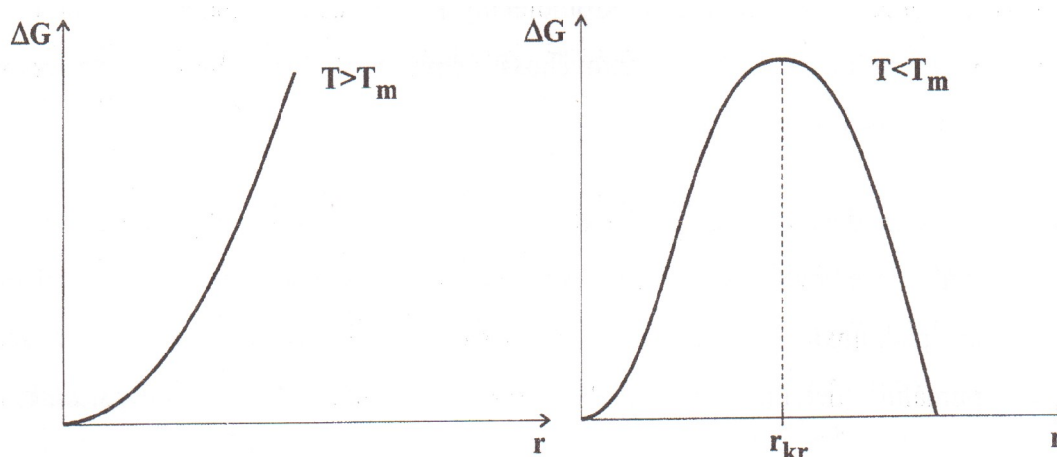
Kinetiku krystalizace lze rozdělit do několika fází:

- vznik krystalizačních zárodků (nukleace)
- jejich další růst a tvorba krystalů
- spojování malých krystalů a vytváření agregátů.

Jednotlivé fáze tohoto procesu neprobíhají obvykle postupně, ale rozvíjí se současně, což velmi ztěžuje studium kinetiky krystalizace.

Nukleace krystalizujících polymerů je popsána Gibbsovou teorií, podle níž existuje v tavenině vždy určitý počet krystalizačních zárodků, který se exponenciálně zmenšuje s jejich velikostí. Jestliže se tavenina ochladí na teplotu nižší než je teplota tání T_m , zvětší se rovnovážné množství těchto zárodků. Protože k uskutečnění krystalizace je nutné, aby volná entalpie systému klesala, je důležité znát, jakým způsobem **volná Gibbsova energie ΔG** závisí na velikosti krystalizačních zárodků. Předpokládáme-li, že zárodky jsou kulovité (o poloměru r), lze tuto závislost vyjádřit funkcí, jež je graficky znázorněna na Obr. 8.2.

Při teplotách nad teplotou tání T_m je hodnota ΔG vždy kladná a neomezeně roste s poloměrem zárodku - proto jejich růst neprobíhá. Pod teplotou tání volná entalpie nejprve vzrůstá a po dosažení jistého maxima - nukleační bariéry - nadále klesá. Poloze maxima veličiny ΔG odpovídá tzv. **kritická velikost zárodků**, která je pro každou teplotu jiná. Při malých poloměrech zárodku ($r < r_{kr}$) se volná entalpie systému s jejich zvětšováním bude zvyšovat, a proto samovolný růst zárodků s poloměrem menším než je kritický, není možný. Pokud se takový zárodek v tavenině vytvoří, okamžitě zase zanikne, i když je tavenina podchlazená. Vznikne-li naopak zárodek s poloměrem větším, než je kritický ($r > r_{kr}$), může v podchlazené kapalině růst, neboť volná entalpie systému se bude dále snižovat.



Obr. 3.2 Závislost volné entalpie systému na velikosti krystalizačního zárodku.

Při **homogenní** (termické) nukleaci se nadmolekulární morfologické útvary vyskytují v prostoru a čase zcela náhodně. Po roztavení a nové krystalizaci nejsou stejné útvary na stejných místech pozorovány. Krystalizační zárodky vznikají v polymeru především v důsledku lokálního kolísání teploty a jsou tvořeny sduženými úseky řetězce. V běžných podmínkách krystalizace polymerů je

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

však tento případ velmi řídkým jevem.

Obvykle se tedy setkáváme s případy **heterogenní** nukleace, kde zárodky vznikají na přítomných nehomogenitách - katalyzátorech, antioxidantech, stabilizátorech, různých barvivech a pigmentech, plnivech a náhodných nečistotách. V dutinách těchto přísad mohou být krystalizační centra zachována i při teplotách značně vyšších než je teplota tání krystalické fáze polymeru. Proto se po opakované krystalizaci objevuje růst krystalických útvarů vždy na stejných místech.

Při velkém množství cizích látek se krystalické útvary objevují v polymeru opět prakticky náhodně v prostoru a čase. Tento typ nukleace potom nazýváme **pseudohomogenní**.

Dílčí děje **růstu** krystalické fáze jsou: difúze polymerních segmentů k povrchu rostoucího krystalu, difúze segmentů odmítnutých krystalem od povrchu krystalu, adsorpce segmentů na povrchu krystalu, skládání molekuly na povrchu krystalu, adsorpce segmentů na povrchu krystalu, skládání molekuly na povrchu v okolí přichyceného zárodku.

První fáze, která zahrnuje největší podíl krystalizačních změn, se označuje jako **primární krystalizace**. Druhá fáze je mnohem pomalejší, polymer zvětšuje svoji stabilitu přemísťováním poruch v krystalové mřížce takovým způsobem, že se zmenšuje poměr povrchu k objemu jednotlivých krystalů. Tento proces se nazývá **sekundární krystalizace**.

Je-li počet krystalizačních jader stálý a rychlost vzniku poruch malá ve srovnání s rychlostí růstu krystalu, vznikají jednoduché krystalizační útvary. Jedná se o krystaly buď ve formě válců konstantního průměru - **fibril** (růst jednorozměrný) nebo o vrstvy konstantní tloušťky - růst dvojrozměrný (plošný). Při velkých rychlostech vzniku poruch nebo rozvětvení krystalu dochází ke vzniku prostorového růstu za vzniku dendritů, až zcela zaniká původní krystalografický směr krystalizačního jádra a vznikají různě vyvinuté kulovité útvary - **sférolity**.

Tab. 3.1 Hodnoty rychlostní konstanty K a exponentu n Avramiho rovnice (8-1) pro různé mechanismy krystalizace.

n	nukleace	růst	K
1	heterogenní	fibrilární	$v \cdot f \cdot N \cdot \rho$
2	heterogenní	plošný	$\pi \cdot v^2 \cdot d \cdot N \cdot \rho$
2	homogenní	fibrilární	$(1/2) \cdot v \cdot f \cdot I \cdot \rho$
3	homogenní	plošný	$(\pi/3) \cdot v^2 \cdot d \cdot I \cdot \rho$
3	heterogenní	sférolitický	$(4/3) \cdot \pi \cdot v^3 \cdot N \cdot \rho$
4	homogenní	sférolitický	$(\pi/3) \cdot v^3 \cdot I \cdot \rho$

v - rychlost růstu, N - počet heterogenních zárodků v objemové jednotce, d - tloušťka vrstvy, f - průměr fibril, ρ - hustota polymeru, I - počet zárodků, které se vytvoří za jednotku času v objemové jednotce.

Experiment

Pro měření krystalizačního procesu máme k dispozici dvě temperační lázně. V tavicí lázni se měřený vzorek krystalického polymeru dokonale roztaví. Druhá lázeň je krystalizační a v ní probíhá krystalizační proces. Teplota tavicí lázně musí být taková, aby bylo zajištěno dokonalé roztavení jak polymeru, tak také krystalizačních zárodků heterogenního charakteru. Optimální teplota tavení se obvykle experimentálně určuje tak, aby neovlivňovala mechanismus vlastního krystalizačního

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



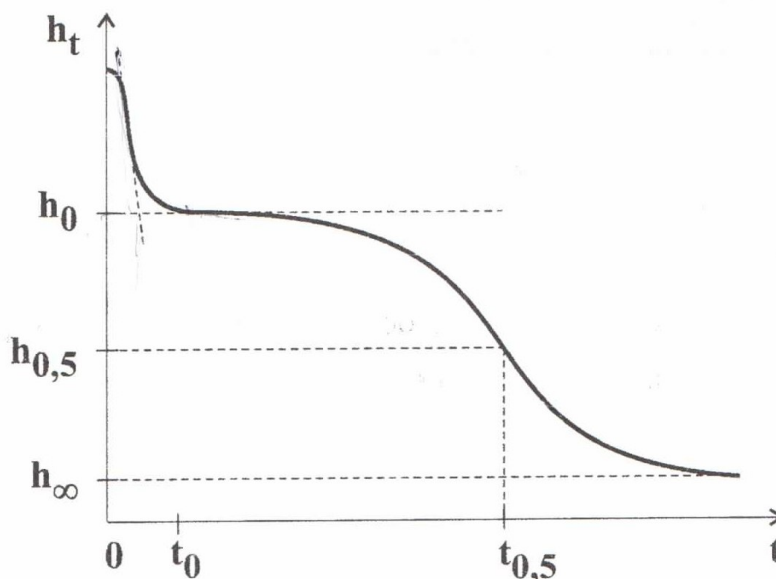
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

procesu. Tato teplota se obvykle volí přibližně 20 - 50°C nad teplotou tání daného polymeru. Doba tavení může být různá a většinou se pohybuje kolem 15 minut.

Volba krystalizační teploty musí být provedena pečlivě, abychom dosáhli experimentálně vhodné rychlosti krystalizace. Při velkém podchlazení taveniny je krystalizační rychlost velká a není možno ji s časem plynule sledovat, naopak při malé rychlosti se doba měření neúměrně prodlužuje.

Měření kinetiky krystalizace provedeme **dilatometricky**. Nádobku dilatometru naplníme přibližně do dvou třetin měřeným polymerem a zalejeme **indikační kapalinou**. Obvykle se používá rtuť nebo silikonový olej. Indikační kapalina je vůči polymeru indiferentní (nerozpouští ho, ani nebotná). Z objemu nádobky je nutné odstranit za sníženého tlaku vzduchové bublinky, které se nesmí dostat do kapiláry dilatometru. Přítomnost vzduchu by mohla nepříznivě ovlivnit průběh krystalizace. Potom se k nádobce dilatometru připevní kapilára. Je nutné zajistit dokonalá těsnost dilatometru, aby se do něj v průběhu tavení nebo krystalizace nedostalo topné médium lázně - voda. Na začátku měření musí být kapilára dilatometru alespoň částečně zaplněna indikační kapalinou.

Naplňný dilatometr se nejprve vloží do tavicí lázně, kde se polymer roztaví. Potom se rychle přenesse do lázně krystalizační a okamžitě se zaznamenává časová změna polohy menisku v kapiláře dilatometru. Rychlost objemových změn měřeného systému je největší v intervalu 0-5 minut. Proto je nutno v této časové oblasti zaznamenávat po 20 s, v intervalu 5-15 minut zaznamenávat po 30 s, dále až do 30 minut po 1 minutě a následně po 5 minutách až do konce měření. Měření končí, až se krystalizační proces dostane do stacionárního stavu, což trvá cca 100 min. Výsledkem měření je křivka, jejíž průběh je znázorněn na Obr. 3.3.



Obr. 3.3 Průběh izotermní krystalizace v kapilárním dilatometru.

Při přenesení dilatometru do krystalizační lázně nastává nejprve vyrovnání teploty dilatometru se vzorkem na teplotu T_c . Teprve potom začíná polymer krystalizovat. Začátek krystalizačního procesu není tedy v čase $t = 0$ (okamžik, ve kterém přeneseme dilatometr do krystalizační lázně), ale čas $t = t_0$, který odpovídá poloze extrapolovaného průsečíku lineárních větví křivky v oblasti vyrovnávání teploty (hodnota h_0). Na konci primární krystalizace dosáhne výška menisku v kapiláře hodnoty h_{∞} . Stanovení rychlostní konstanty K a exponentu n provedeme z tzv. **Avramiho rovnice**:

$$\Theta = e^{-K \cdot t^n} \quad (1)$$

kde Θ je podíl zkrystalizovaného polymeru, K rychlostní konstanta a n exponent krystalizace

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem
a státním rozpočtem České republiky.



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

$$\ln(\Theta) = -K \cdot t^n \quad (2)$$

$$\ln \frac{1}{\Theta} = K \cdot t^n \quad (3)$$

$$\ln \left(\ln \frac{1}{\Theta} \right) = \ln K + n \cdot \ln t \quad (4)$$

kde

$$\Theta = \frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} \quad (5)$$

Z rychlostní konstanty si však obvykle těžko můžeme představit rychlost průběhu primární krystalizace. Z tohoto důvodu se v praxi velmi často tato rychlost hodnotí veličinou označovanou jako **poločas krystalizace** $t_{0,5}$. Jeho hodnotu můžeme určit podle následujícího vztahu:

$$(t_{0,5})^n = \frac{\ln 2}{K} \quad (6)$$

Poločas primární krystalizace představuje dobu, za kterou proběhne polovina celkové krystalizační změny, tj. čas pro který platí $\theta = 0,5$.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem
a státním rozpočtem České republiky.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Zadání: Vyšetřete rychlost a mechanismus krystalizace polyethylenglykolu (PEO)

Pomůcky a přístroje

- krystalický PEO
- silikonový olej.
- 2 termostaty s temperačními válci
- dilatometr s kapilárou
- vývěva
- stopky
- teploměr

Postup měření

1. Temperujte krystalizační lázeň na teplotě 43,1 – 43,3°C a tavicí lázeň na teplotě 75 -80°C
2. Připravte jemně nadcenený polyethylenglykol do nádoby dilatometru, zalejte silikonovým olejem
3. Pomocí vývěvy odstraňte vzduchové bublinky z objemu vzorku (až 20 minut)
4. Upevněte nádobku vodotěsně ke kapiáře a roztavte polymer v tavicí lázni.
5. Přeneste dilatometr do krystalizační lázně a měřte pokles hladiny indikační kapaliny v dilatometru v doporučených časech – pět minut po 20 sekundách a 30 sekundách do 15 minut po minutě a dále po pěti minutách až do konce procesu (100 minut)
6. Rozeberte dilatometr a nechte kapiláru volně vykat ve stojanu

Úkoly:

1. V literatuře vyhledejte informace o struktuře a fyzikálních vlastnostech PEO a silikonového oleje
2. Experimentální výsledky zpracujte graficky jako závislost $h(t)$
3. Hodnoty z prvních pěti minut zakreslete do grafu ve větším měřítku a určete skutečný počátek krystalizace
4. Vyřešte a zobrazte linearizovanou Avramiho rovnici.
5. Určete mechanismus nukleace a růstu krystalitů podle koeficientu n porovnejte s literaturou
6. Stanovte poločas krystalizace.
7. Diskutujte přesnost měřící metody

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem
a státním rozpočtem České republiky.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ