

4 Stanovení krystalického podílu semikrystalických polymerů z hustotních měření

Teorie

Polymery, které mohou vytvářet krystalickou strukturu, obsahují vždy určitý podíl polymeru v amorfním stavu. Semikrystalický polymer lze popsat jako složitý heterogenní systém s krystalickou a amorfní složkou - fází.

Krystalickou fází tvoří oblasti protažených nebo ohýbaných řetězců. Řetězce jsou k sobě pevně vázány, takže atomy mohou vykonávat pouze vibrační pohyby z rovnovážné polohy. Uspořádané oblasti velikosti stovek nanometrů - krystality- jsou velmi tuhé a vyznačují se vysokým stupněm plošného nebo prostorového uspořádání. Stejně jako nízkomolekulární látky mohou polymerní řetězce krystalizovat v krystalických soustavách do krystalické mřížky, vznikající krystality však nemají ostré ohraničení a pevnou formu jako skutečné nízkomolekulární krystalidy. Jedna makromolekula může být zároveň součástí několika krystalitů. Bylo zjištěno, že polymery krystalují spíše v méně symetrických soustavách – triklinická, monoklinická, rhombická na rozdíl od kovů, u kterých převládá kubická, tetragonální a hexagonální soustava. Krystalická fáze má vyšší hustotu a tuhost než fáze amorfní. V průběhu krystalizace polymer vytváří složité krystalické útvary (fibrily, sférolity), ve kterých jsou krystalické a amorfní oblasti vzájemně propojeny (viz úloha 1). Krystalická fáze má vyšší hustotu a tuhost než fáze amorfní.

V amorfních oblastech polymeru s nižší hustotou existuje určitá volnost segmentů řetězců uspořádat se v termodynamicky nejvýhodnější konformaci, takže amorfní úseky vykazují určité fluktuace hustoty a nejsou zcela homogenní. Amorfní fáze tvoří elastický podíl v polymeru a určuje relaxační chování semikrystalických polymerů.

Pro celkovou hustotu polymeru platí vztah

$$\rho = X \rho_c + (1 - X) \rho_a \quad (1)$$

Obsah krystalického podílu, **krystalinita** X , je ovlivněna řadou parametrů – podmínkami krystalizace (teplota, čas, tlak), kopolymerací, orientací (dloužením).

U kopolymerů, pokud složky nekystalují v jedné soustavě, je tvorba krystalické mřížky rušena druhou složkou a krystalický podíl se tak může snížit. Ke zvýšení krystalinity naopak přispívá dloužení polymeru. V tomto případě je polymerní látka tvořena fibrilami, ve kterých se pravidelně střídají krystalické a amorfní úseky.

Stanovení krystalického podílu se provádí řadou metod, které jsou různě citlivé a mohou mít různá omezení. K nejpoužívanějším patří

- objemové metody (hustotní měření)
- kalorimetrie (DSC)
- rentgenografie
- IR – infračervená spektroskopie
- NMR – nukleární magnetická rezonance

Objemové metody jsou běžně používány, neboť jsou poměrně citlivé a experimentálně méně náročné.

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

V případě hustotních měření je základem stanovení hustoty polymeru při dané teplotě a výpočet krystalinity X ze vztahu (1). V laboratorní úloze použijeme dvě metody určení hustot – hydrostatické vážení a metodu flotace.

U metody **hydrostatického vážení** vážíme vzorek polymeru na vzduchu a potom v kapalině o známé hustotě (voda, ethanol). Pro hustotu polymeru potom platí

$$\rho = \frac{m_{VZDUCH} \cdot \rho_{KAP}}{m_{VZDUCH} - m_{KAP}} \quad (2)$$

Flotační metoda je založena na principu, že se látka vznáší- flotuje - v kapalině, pokud je hustota pevné látky a kapaliny shodná. Tato metoda se často využívá u polymerů, které mají hustotu nižší než je hustota vody (polypropylen, polyethylen). Pro stanovení hustoty tedy použijeme dvě kapaliny, jednu o nižší a druhou o vyšší hustotě tak, že v první kapalině vzorek polymeru leží na dně nádoby, ve druhé naopak plave na hladině. Obě kapaliny smícháme tak, aby se polymer ve směsi vznášel.

Pro výpočet krystalinity je třeba znát hustotu stoprocentně krystalického a stoprocentně amorfního polymeru. Tyto údaje obvykle najdeme v odborné literatuře. Hodnoty hustot amorfni a krystalické fáze vybraných semikrystalických polymerů vidíme v následující tabulce:

POLYMER	ρ_A (kg.m ⁻³)	ρ_C (kg.m ⁻³)
Polyethylen PE	852	1000
Polypropylen PP	853	932
Polystyren PS	1040	1120
Polyvinylchlorid PVC	1390	1440
Polyvinylalkohol PVAL	1290	1350
Polyethylentereftalát PET	1335	1455
Polyamid 6	910	1230
Polyamid 66	1090	1240

Experiment

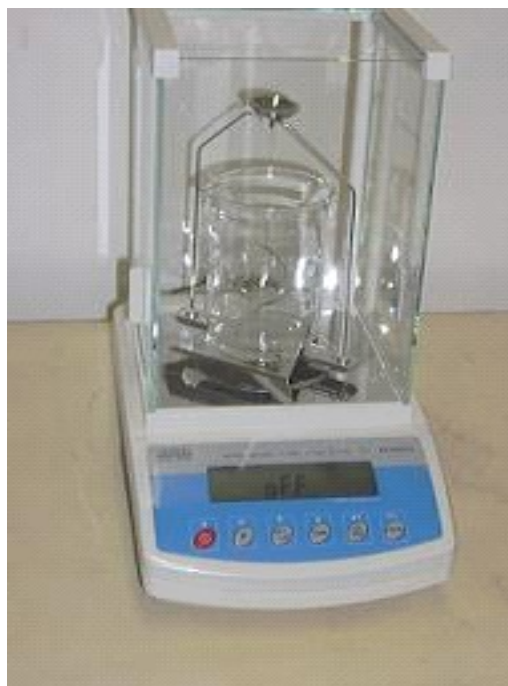
Zkoumané polymery jsou připraveny ve formě granulí. Velikost granule je vhodná pro obě hustotní měření. Vybereme si pět vzorků jednoho polymeru pro hydrostatické vážení a 10 vzorků (granulí) pro flotační metodu.

Hydrostatické vážení provedeme v ethanolu na přesných digitálních vahách Radvag se sadou pro měření hustoty, jak je vidět na fotografii – obr. 1. Váhy mají program pro přímo výpočet hustoty. 5 granulí polymeru zvažíme na misce ve vzduchu, uložíme hodnotu a provedeme vážení ve zvolené kapalině. Vypočtenou hodnotu zapíšeme a měření pětkrát opakujeme.

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

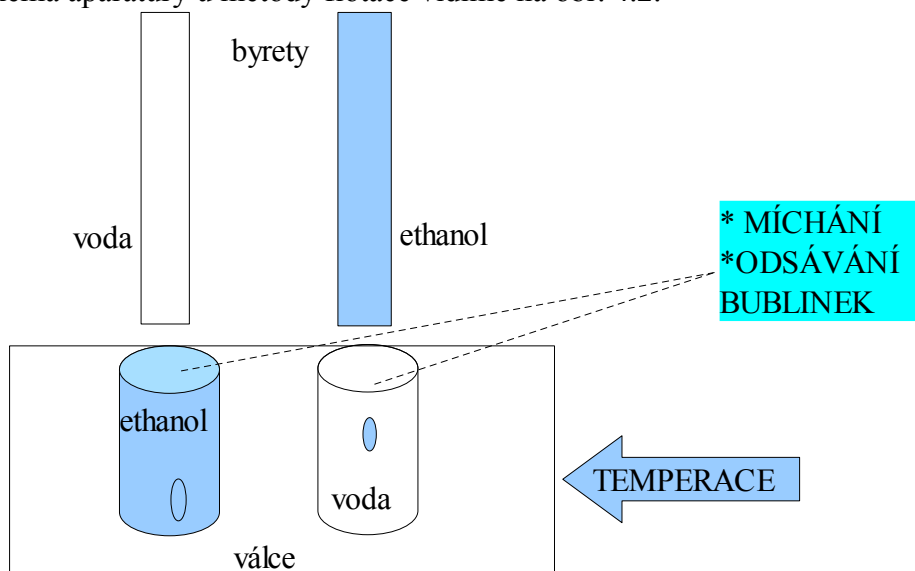


INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Obr. 4.1 Fotografie digitálních vah v uspořádání pro měření hustoty

Schéma aparatury u metody flotace vidíme na obr. 4.2.



Obr.4.2 Schéma aparatury pro metodu flotace

Skleněné válce jeden naplníme 25 ml ethanolu a a druhý 25 ml destilované vody , do každého umístíme 5 vzorků zvoleného polymeru. Postupně přidáváme z byřet do ethanolu vodu a do vody ethanol. V průběhu přidávání kapalin směs mícháme, abychom zabránili vzniku vrstev o různých hustotách. Důležité je odsávat z objemu válce vzduch vodní vývěvou. Další možností je uvolňovat vzduchové bubliny v ultrazvukové lázni. Vzduchové bubliny, které ulpívají na povrchu , polymer nadnáší a mohou výsledky měření výrazně zkreslit.

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

Flotační kapalina má hustotu shodnou s polymerem, pokud se 3 z pěti vzorků vznášení v kapalině a tento stav zůstane zachována po dobu 15 minut.

Metoda vyžaduje trpělivost studentů. Nedaří-li se kapalinu připravit, z válce se určité množství odleje, případně se použije více vzorků a pokračuje se dál.

Hustotu flotační kapalin z obou válců zjistíme pyknometricky a pro výpočet krystalického podílu použijeme průměr z obou měření.

Objem pyknometru není kalibrován. Dva suché a čisté pyknometry pětkrát zvážíme i s víčkem nejprve prázdné a potom s destilovanou vodou. Pyknometr plníme až po okraj a uzavřeme, přebytečná kapalina otvorem vyteče. Pyknometr na povrchu jemně oťžeme. Přesný objem pyknometru V určíme podle vztahu

$$V = \frac{m_{p+voda} - m_p}{\rho_{voda}} \quad (2)$$

kde ρ_{voda} je tabulková hustota vody při laboratorní teplotě, m_p a m_{p+voda} jsou průměry hmotností prázdného pyknometru a pyknometru s destilovanou vodou získané z pěti vážení.

Kalibrované pyknometry vysušíme v sušárně a volně necháme zchladnout.

V kalibrovaných pyknometrech vážíme připravenou flotační kapalinu

Hustotu polymeru určíme podle vztahu

$$\rho = \frac{m_{p+flot} - m_p}{V} \quad (3)$$

Pro zvýšení přesnosti měření je vhodné určit pyknometricky také hustotu měřicí kapaliny (ethanolu) pro hydrostatické vážení.

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: Stanovte krystalický podíl polypropylenu a polyethylenu z hustotních měření

Postup práce:

1. Seznamte se s digitálními váhami Radvag
2. Proveďte kalibraci objemu pyknometrů vážením s destilovanou vodou
3. Určete hustotu ethanolu pyknometricky
4. Sestavte aparaturu vah pro hydrostatické vážení
5. Proveďte 5x vážení vzorků na vzduchu a v ethanolu.
6. Připravte flotační kapalinu ve dvou válcích podle návodu
7. Proveďte vážení flotační kapaliny

Úkoly:

1. Statisticky zpracujte získané hodnoty a určete průměrné hustoty zkoumaného polymeru pro obě metody.
2. Stanovte krystalický podíl polymeru ze vztahu (1) a výsledky získané flotací i hydrostatickým vážením porovnejte.
3. Diskutujte, s jakou přesností jste získali naměřené výsledky a porovnejte je s hustotami z odborné literatury.
4. Diskutujte, proč jsme volili hustotní měření pro určení krystalického podílu?
5. Co má vliv na velikost krystalického podílu v polymerech, jak se dá řídit?
6. Zjistěte v literatuře, jaké vlastnosti polymeru závisí na krystalinitě polymeru

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