

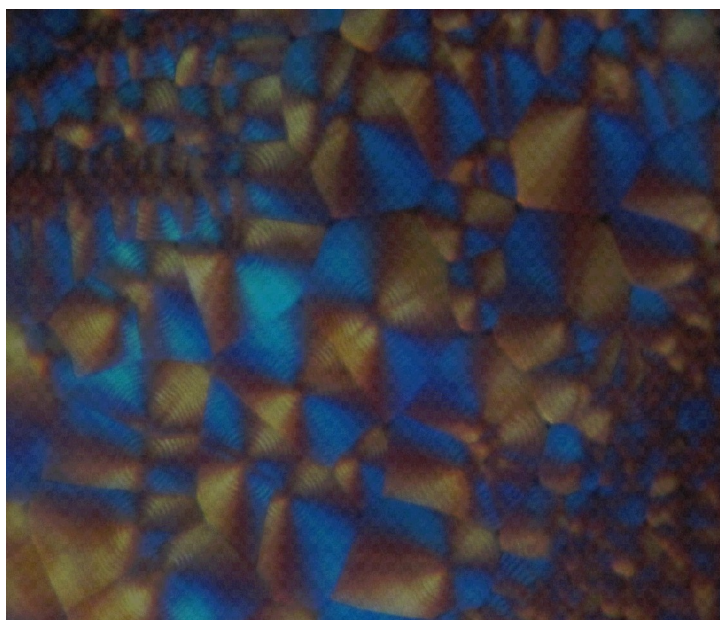
5 Stanovení teploty tání semikrystalického polymeru

Teorie

Čistá tuhá krystalická (nízkomolekulární) látka má přesně definovanou **teplotu tání**, při které se její fyzikální vlastnosti mění skokem, změnu popisujeme jako fázový přechod prvního řádu. Naopak amorfni látky při zahřívání mění svoje vlastnosti spojitě a nemají definovanou teplotu tání. U polymerů se však setkáváme s komplikovanějším charakterem fázového přechodu. Uplatňuje se zde totiž vliv složité chemické a molekulární struktury polymerů. Mezi jednotlivými fázemi v polymeru nejsou ostré hranice a polymer je schopen krystalizovat jen částečně.

Semikrystalické polymery jsou látky s těsným uspořádáním pravidelně rozložených segmentů makromolekul. Schopnost polymeru uspořádat se do krystalické mřížky je určena dvěma předpoklady:

- strukturní
- termodynamický.



Obr.1 Sféroility lineárního polyethylenu

Sklon k tvorbě krystalických úseků je u makromolekulárních látek tím větší, čím jsou silnější soudržné síly jejich řetězců, čím pravidelnější je jejich struktura (krátká perioda identity) a čím méně se ve své celkové stavbě odchyľují od lineárního, hladkého tvaru řetězce. Schopnost krystalizace polymerů lze dobře vysvětlit možností seřazení řetězců do takového tvaru, kdy se přitažlivé síly mezi molekulami mohou co nejvíce uplatnit. To nastává v případě podélného uložení řetězců vedle sebe. Tento stav je také termodynamicky nejstabilnější. Dobré **strukturní předpoklady** má tedy látka s ohebnými řetězci bez substituentů – polyethylen (obrr.1), nebo substituovaná pravidelně nepolárními, ohebnými nepříliš objemnými skupinami (např. CH₃, polypropylen).

Krystalizace látky při dané teplotě a tlaku probíhá za **termodynamické podmínky**:

$$(H_K - H_L) - T(S_K - S_L) = \Delta H - T \cdot \Delta S = \Delta G < 0 \quad (1)$$

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



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

H - je entalpie, S - entropie, T- termodynamická teplota, K, L - koeficienty přísluší tuhému polymeru, resp. tavenině.

tedy při poklesu Gibbsovy volné energie ΔG . Entalpický člen ΔH , který popisuje změnu vnitřní energie polymeru při krystalizaci, je vždy záporný, jelikož zformování molekul do krystalické mřížky je provázeno poklesem vnitřní energie, tj. uvolněním krystalizačního tepla, které je nutno ze soustavy odvést (ochlazujeme). Změna entropie ΔS , která popisuje uspořádanost soustavy, je rovněž záporná, neboť míra neuspořádanosti systému v tavenině S_L značně převyšuje entropii krystalu. Celý výraz $-T(S_K - S_L)$ je potom kladný, což je naopak pro krystalizaci nepříznivé. **Základní hnací silou krystalizace je pokles entalpie, doprovázený co nejmenším poklesem entropie.**

Opačným směrem probíhá **proces tání** semikrystalických polymerů. Po dosažení teploty tání se mění fáze polymeru z krystalické na taveninu, fázový přechod je ovšem složitější než u nízkomolekulárních látek. Celý proces je výrazně závislý na čase a hodnoty teploty tání a teploty krystalizace nejsou totožné. Vlivem povrchové volné energie se pozorovaný teplotní interval tání polymerů ještě rozšíří oproti teoreticky očekávanému průběhu, neboť menší a málo dokonalé krystalky roztají při nižší teplotě než krystaly velké. Tento difúzní průběh tání se dá přesto považovat za **přechod 1. řádu**. Polykrystalický charakter polymerů a skutečnost, že při krystalizaci se do krystalické mřížky nemohou zabudovat celé makromolekuly, nýbrž jen jejich úseky, ztěžují přesné určení fázového přechodu polymerů. Pro tyto případy by bylo třeba připravit velké a dokonalé krystaly při teplotách blízkých teplotě tání. Každý proces vedoucí ke zvětšení krystalitů a odstranění mřížkových poruch vede k zúžení oblasti tání. Na druhé straně můžeme zase očekávat, že se v reálných případech setkáme s celou řadou faktorů, které oblast tání rozšíří a teplotu tání polymerů sníží.

Při tání krystalických polymerů můžeme podobně jako u nízkomolekulárních látek pozorovat charakteristické změny vlastností termodynamických, optických, elektrických, mechanických apod. Sledováním těchto změn můžeme teplotu tání zkoušeného vzorku určit za daných experimentálních podmínek.

Teplotu tání T_m definujeme jako maximální teplotu, při které vymizí poslední, nejlépe vyvinuté krystaly. Tato teplota je i u polymerů poměrně ostře definovaná a reprodukovatelná. V případě teoretické teploty tání je k dosažení rovnovážného stavu zapotřebí enormně dlouhých časů a míra, jakou se přiblížíme teoretické hodnotě, záleží především na citlivosti, s jakou jsme schopni sledovat tání posledních, nejlépe vyvinutých krystalů při extrémně malém nárůstu teploty.

Proto se nejčastěji setkáváme s problémem stanovení teploty tání krystalitů, která odpovídá určitým podmínkám krystalizace. V takových případech musíme experimentální techniku volit tak, aby nepřipouštěla další nekontrolovatelné změny krystalické struktury během měření. Použitá metoda proto musí velmi citlivě sledovat změny vlastností při tání.

V praxi se proto nejčastěji používají metody:

- **dilatometrické** - sledování objemových změn při zahřívání
- **refraktometrické** - měření indexu lomu
- **rentgenografické** - stanovení teploty, při které vymizí poslední stopy krystalové mřížky polymeru
- **kalorimetrické** - měření entalpie vzorku při jeho ohřevu (DSC)
- **termomechanické** - sledování změny mechanických vlastností (TMA, DMA))
- **termooptické** - mikroskopické sledování změn dvojlomu morfologické struktury.

Experiment

V našem případě stanovíme teplotu tání T_m mikroskopicky. Použijeme jednoduchý monokulární mikroskop vybavený polarizačními filtry (polarizátorem a analyzátozem) a výhřevným

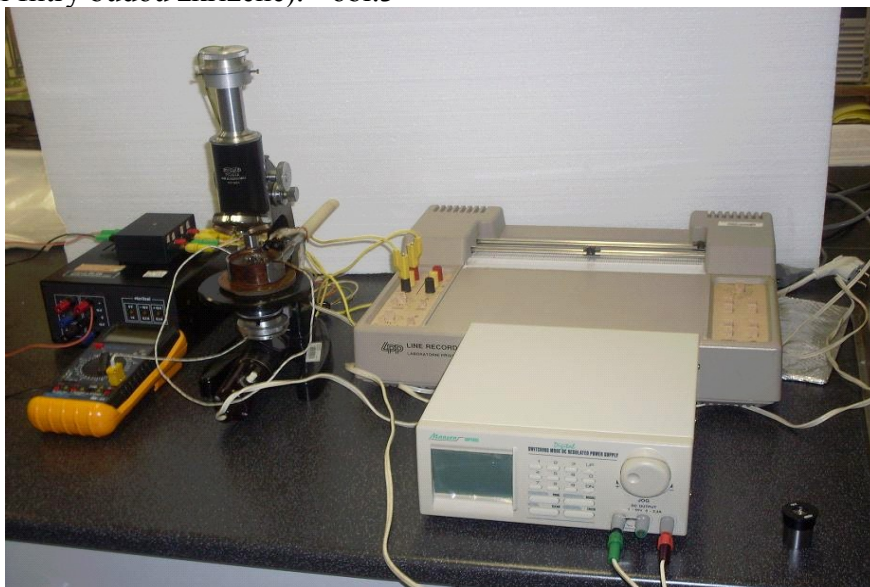
Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem
a státním rozpočtem České republiky.



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

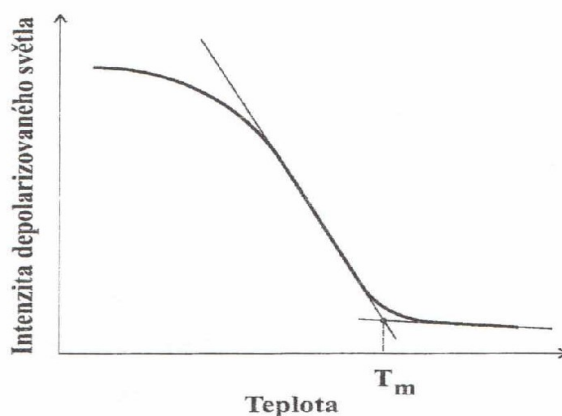
mikroskopickým stolkem. Před pozorováním natočíme polarizátor tak, aby optické pole bylo tmavé (tzn. Polarizační filtry budou zkřížené). - obr.3



Obr.3 Aparatura pro studium tání a krystaizace

K přípravě vzorků použijeme lisované fólie polypropylenu PP a polyethylenu PE. Vzorek vložíme do skleněné měřicí kyvetky a zalejeme silikonovým olejem, který slouží jako topné médium. Do bezprostřední blízkosti polymeru umístíme měřící konec termočlánu, který je propojen s digitálním teploměrem. Kyvetu zakryjeme sklíčkem a celý výhřevný stolek umístíme pod mikroskop.

Semikrystalické polymery vykazují dvojlom (viz úloha FP1_02), takže se optické pole výrazně prosvětlí. Vzhledem k tomu, že pracujeme při malém zvětšení nemusí být dobře patrné jednotlivé sférolity. V průběhu ohřevu topného stolku ve vhodných časových intervalech zapisujeme teplotu a zároveň kontrolujeme v mikroskopu přítomnost sférolitické struktury. V oblasti očekávané teploty tání je třeba intervaly odečtu teploty a pozorování v mikroskopu zkrátit tak, aby bylo možné okamžik roztavení krystalů detekovat co nejpřesněji. Rozpad krystalické mřížky sférolitů (roztavení krystalů) bude indikovat dobře pozorovatelný okamžik vymizení dvojlomu – optické pole bude opět tmavé. Po roztavení krystalů se ohřev topného stolku zastaví a vzorek se začne ochlazovat. Během ochlazování se opět zaznamenává teplota a kontroluje se stav vzorku mikroskopem. Začátek krystalizace je indikován znovuobjevením sférolitické struktury krystalů. Nicméně je třeba si uvědomit, že ke krystalizaci dochází až ochlazením pod teplotu tání.



Obr.2 Termo-optická křivka semikrystalického polymeru

Přímé pozorování okem může být dosti subjektivní, proto je výhodnější teplotu tání stanovit z

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



naměřené termo-optické křivky, schématicky znázorněné na Obr.2. Tato křivka vyjadřuje závislost intenzity depolarizovaného světla na teplotě. Intenzitu depolarizovaného světla snímáme pomocí vhodného fotoelektrického čidla (fotoodpor), který po zaostření preparátu nasadíme na tubus mikroskopu místo okuláru. Fotoodpor zapojíme do obvodu, přičemž proud protékající obvodem bude úměrný intenzitě světla, které projde sledovaným polymerním vzorkem. Elektrický signál zaznamenáváme na papírovém zapisovači s danou rychlostí posuvu papíru. V průběhu zahřívání sledujeme teplotu vzorku v závislosti na čase. Po roztavení vzorku, kdy se hodnota elektrického napětí na zapisovači s teplotou dále nemění, vypneme topení a při následném ochlazení vzorku zaznamenáváme průběh krystalizace. (V obou částech měření je nutný záznam teploty v závislosti na čase). Elektrický obvod vždy kontroluje vyučující před zahájením ohřevu.

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: Termooptickou metodou stanovte teplotu tání a krystalizace semikrystalických polymerů

Pomůcky a přístroje

- folie PP, rPE, HDPE
- silikonový olej
- optické kyvetky s vývodem pro termočlánek
- polarizační mikroskop
- topný stůl
- prvky elektrického obvodu (konektory, zdroj, fotoodpor)
- termočlánky s digitálním multimetrem
- výkonový zdroj napětí pro ohřev
- zapisovač
- nůžky
- pinzeta
- stopky

Postup měření

1. Připravte polarizační mikroskop pro pozorování se zkříženými filtry
2. Vložte kruhové vzorky vybraného polymeru do kyvetky s termočlánkem a umístěte topný stůl pod mikroskop
3. Okem pozorujete změny struktury polymeru při ohřevu
4. Sledujte pravidelně změnu teploty.
5. Zaznamenejte vymizení dvojlomu - pravděpodobnou teplotu tání
6. Postup opakujte při chladnutí vzorku – zachyťte teplotu krystalizace
7. Fotoodpor nasadte místo okuláru, připojte k zapisovači a proveďte termooptická měření
8. Postup opakujte pro další vzorek polymeru

Úkoly

1. Zpracujte graficky záznam ze zapisovačem
2. Určete hledané teploty pro dva polymery
3. Diskutujte citlivost metody
4. Porovnejte získané výsledky s údaji z literatury
5. Uveďte seznam pramenů, které jste použili pro získání informací

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