

2 Stanovení teploty tání semikrystalických polymerů v práškové formě

Teorie

Schopnost molekul uspořádat se těsně do pravidelné krystalické mřížky je dána strukturními a termodynamickými předpoklady. Zahříváme-li krystalickou látku, dojde při určité teplotě k rozpadu pravidelné struktury a současně ke změně fyzikálních vlastností. Krystalické „nízkomolekulární“ látky mají přesně definovanou teplotu tání T_m , při níž probíhá **fázový přechod 1. řádu** – tuhá látka se mění na kapalinu. Tento přechod je spojen s latentním skupenským teplem tání. Při fázovém přechodu je změna volné Gibbsovy energie ΔG nulová. Z termodynamického hlediska tedy pro teplotu tání platí

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \quad (1)$$

a odtud

$$T_m = \Delta H_m / \Delta S_m \quad (2)$$

Semikrystalické polymery tvoří méně dokonalé krystaly o různé velikosti, tzv. krystality. Dlouhé makromolekuly se mohou zabudovat do krystalitu několikanásobným ohýbáním, současně mohou procházet několika krystalickými oblastmi. Pravidelným ohýbáním řetězců vznikají krystalické lamely o tloušťce kolem 10 nm. Dokonalejší lamely vznikají při krystalizaci ze zředěných roztoků. Podobné lamely jsou součástí složitějších krystalických útvarů, fibril. Typickým příkladem krystalizace polymeru z taveniny jsou kulovité sférolity (viz úloha 1) dosahující velikosti až stovekmikrometrů. Při krystalizaci se mohou do krystalitů zabudovat pouze úseky makromolekul, takže tyto polymerní látky obsahují vždycky podíl nekrystalizované amorfní fáze. Tání má difuzní charakter, neboť menší a méně dokonalé krystaly tají při nižší teplotě. Toto difuzní tání lze v určitém přiblížení rovněž charakterizovat přechodem 1. řádu. Téměř skokem se mění nejen stavové funkce (enthalpie H , objem V), ale také fyzikální vlastnosti jako hustota, viskozita, index lomu. První derivace termodynamických funkcí tepelná kapacita (dH/dT) koeficient roztažnosti vykazují maximum.

Z termodynamického hlediska mají dobrou schopnost krystalizovat polymery s lineárním hladkým tvarem řetězců (např. PE), které se mohou co nejtěsněji uspořádat vedle sebe a uplatnit přitažlivé síly mezi molekulami. Tento stav je termodynamicky nejstabilnější. Dobré strukturní předpoklady k uspořádání má polymer s ohebnými řetězci bez substituentů, případně substituovaná pravidelně nepolárními substituenty (PE, PP).

Na ohebnosti řetězce závisí hodnota teploty tání a teploty skelného přechodu. Rovnovážná ohebnost je schopnost řetězce zaujmout náhodnou konformaci o vysoké entropii. V takovém případě je teplota tání nízká podle rovnice (2). Dynamická ohebnost odráží schopnost řetězce změnit konformaci nebo tvar a vede k poklesu teploty skelného přechodu. Podle vazeb v makromolekulách a mezi řetězci roste teplota tání v pořadí: nepolární řetězce (PE) < polární řetězce (PVC) < řetězce s vodíkovými můstky (polyuretan). Tento předpoklad platí pouze v případě, nemění-li se další vlastnosti řetězce. Chemické skupiny zavedené do základního lineárního polymerního řetězce mají vliv na ohebnost i polaritu řetězců, ovlivňují aktuální hodnoty enthalpie a entropie tání a mohou podstatně změnit teplotu i průběh tání polymerů.

Vezmeme-li v úvahu, že teplota tání základního methylenového řetězce je kolem 140 °C

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

interakce mezi řetězci. Např. Zavedením kyslíku O do hlavního řetězce polyethylenu (PEO-polyethylenoxid, neboli polyethylenglykol) vzroste ohebnost řetězce, zároveň se zvýší jeho polarita. Oba efekty způsobí, že teplota tání PEO klesne na 67 °C a teplota skelného přechodu naopak vzroste na -60°C (viz tabulka).

Teplotu tání snižují pod 140°C

- dvojně vazby
- etherové a esterové skupiny v poloze cis
- symetrické substituenty
- nepravidelně rozmístěné substituenty

Teplotu tání zvyšují nad 140°C

- polární skupiny (uretanové, amidové, močovinnové) - polyamidy
- aromatické skupiny v hlavním řetězci – polyethylentereftalát
- pravidelně rozmístěné substituenty methylové(CH₃) - polypropylen, polární (OH) – polyvinylalkohol, objemné neohebné (fenyl)

. Vysokou hodnotu T_m dává kombinace polárních skupin a neohebných článků - celulosa.

Rovnovážná teplota tání polymerů T_m , je definována jako teplota, při níž vymizí nejlépe vyvinuté krystaly, získané dlouhodobou temperací polymeru na teplotě blízké teplotě tání. Tato rovnovážná teplota leží v horní mezi teplotního intervalu tání a dochází při ní k náhlé změně fyzikálních veličin. Průběh tání a krystalizace výrazně závisí na vnějších podmínkách – tlaku, rychlosti ohřevu a chlazení. Teplota krystalizace bývá nižší než teplota tání a naopak vyšší než teplota skelného přechodu amorfni fáze polymeru.

Přehled teplot tání, intervalu krystalizace a teplot skelného přechodu vybraných polymerů obsahuje následující tabulka:

Polymer	Teplota skelného přechodu T_g (°C)	Interval krystalizace (°C) /Tmax	Teplota tání T_m (°C)
PP izotaktický	-10	20 až 150/110 až 120	160 -176
HDPE vysokohustotní	-120	-50 až 110/ 20	137
LDPE nízkohustotní	-80		110 - 128
POM polyoxymethylen	0		168
PEO polyethylenglykol	-60		67
PVAL polyvinylalkohol	85		228
Polyamid 6,6	50-60	-20 až 250/150	267
PET Polyethylentereftalát	70	100 až 240/185	267
PS Polystyren	80- 100	/175	240

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Teplotu tání polymeru lze indikovat různými metodami podle vybrané studované vlastnosti :

- dilatometrie – sledování objemových změn
- termomechanická analýza – penetrometrie
- refraktometrie – změny indexu lomu
- termoopticky – vymizení dvojlomu při rozpadu sférolitické struktury
- termická analýza – DTA , DSC (endotermy)
- přímé sledování rozpadu krystalické struktury okem

Experiment

Pro indikaci teploty tání polymerů použijeme jednoduchý komerční přístroj MelTem. Kompaktní zařízení má zabudované topení s nastavitelným příkonem, vyhřívanou měřicí komůrku pro tři kapiláry se vzorkem a výstup pro rtuťový teploměr nebo vhodný termočlánek. Tání krystalků v kapiláře se sleduje přímo opticky přes zvětšovací čočku (obrázek 1). Přístroj není kalibrován, takže stanovení teploty tání bude pouze orientační. Je důležité si uvědomit, že hodnota T_m závisí do jisté míry na rychlosti ohřevu a zkušenosti pozorovatele.

Práškové polymery jsou uloženy v dózách. Před měřením teplot tání zhotovíme preparáty a budeme sledovat strukturu prášků pod mikroskopem. Pokud v polarizovaném světle nepozorujeme krystalickou strukturu, je pravděpodobné, že pozorovaný polymer je amorfni a při jeho zahřívání můžeme přibližně zaznamenat pouze teplotu toku T_f .

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Obrázek 1: Komerční aparatura MelTemp pro měření bodu tání prášků

Po roztavení polymeru v kapilárách necháme taveninu v kapilárách při laboratorní teplotě krystalizovat a krystalickou strukturu budeme pozorovat pod mikroskopem.

Zadání: Stanovte teploty tání prášků vybraných polymerů pro různé rychlosti ohřevu. Určete, o jaké polymery se jedná.

Přístroje a pomůcky:

- aparatura MelTemp
 - polarizační mikroskop s příslušenstvím
 - vzorky prášků polymerů
 - skleněné měřicí kapiláry
 - podložní a krycí sklíčka
- Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

- digitální teploměr s termočlánkem
- stopky
- pinzeta

Postup práce:

1. Připravíme preparáty tří neznámých prášků pro mikroskopické pozorování, výsledek optického pozorování zaznameneáme.
2. Měřicí kapiláry naplníme do výšky 5 až 10 mm polymerním práškem (obvykle se vejde několik zrněk) a umístíme do měřicí komůrky přístroje.
3. Nastavíme aparaturu na vyšší příkon (6) a při ohřevu pozorujeme chování polymerů přes zvětšovací čočku. Současně sledujeme závislost teploty na čase.
4. Odhadneme teploty tání polymerů a určíme neznámé polymery podle tabulky v návodu.
5. Roztavené polymery necháme v kapilárách volně krystalizovat za laboratorní teploty a vznik krystalické struktury pozorujeme pod mikroskopem.
6. Pro dva vybrané polymery zopakujeme průběh tání s nižší rychlostí ohřevu.

Úkoly:

1. Popište výsledky mikroskopického pozorování původních a zkrystalizovaných prášků polymerů
2. Sestrojte graf závislosti teploty na čase pro dva (případně tři) stupně zahřívání a určete rychlosti ohřevu.
3. Určete teploty tání zkoumaných polymerů a výsledky sestavte do tabulky.
4. Diskutujte vliv rychlosti ohřevu na teplotu tání.
5. Odpovězte, proč má daný polymer vysokou nebo nízkou hodnotu teploty tání .
6. Diskutujte spolehlivost a přesnost měřicí metody, odhadněte limity jejího použití.

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ