

Polymorfie syndiotaktického polystyrenu

Michaela Pavlovská

Diplomová práce
2006



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2005/2006

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Michaela PAVLOVSKÁ**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Polymorfie syndiotaktického polystyrenu**

Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše na dané téma
2. Provedte zhodnocení dosavadního výzkumu na základě dostupné literatury
3. Diskutujte a vypracujte výsledky na dané téma



Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Romanu Čablovi za odborné vedení diplomové práce, pomoc při experimentech, cenné rady a podnětné diskuze.

Souhlasím s tím, že s výsledky mé práce může být naloženo podle uvážení vedoucího diplomové práce a ředitele ústavu. V případě publikace budu uvedena jako spoluautor.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala.

Ve Zlíně, 18. 05. 2006

.....

Michaela Pavlovská

ABSTRACT

Komerčně dostupný polystyren je obvykle užíván v ataktické formě. Nicméně, je zvýšený zájem o jeho syndiotaktickou formu sPS. Vysoká stereoregularita dovoluje získat vysokou krystalinitu jež rozhoduje o vysokém bodu tání, nízké hustotě, vynikajících elektrických vlastnostech, nasákavosti a vysoké odolnosti vůči rozpouštědlům.

Diplomová práce se zabývá studiem morfologie syndiotaktického polystyrenu (sPS). Vzorek polystyrenu, s nímž se pracovalo, byl vyroben ve společnosti Dow Chemical Company. Měření izotermní kinetiky krystalizace bylo provedeno na zařízení DSC PerkinElmer Pyris 1. Vyhodnocení proběhlo pomocí spektrometru FTIR Avatar systém 320 s nástavcem ATR a softwarem Omnic 5.1.

Kinetika krystalizace byla studována pomocí Avramiho kinetické teorie. Práce je zaměřena na vliv maximální teploty temperace na složení materiálu, tedy polymorfii sPS a dále na strukturu amorfních vzorků při jejich ohřevu.

Polystyrene is usually commercially used in the atactic form. However, there is an increasing interest in the syndiotactic form. The high stereoregularity allows sPS to obtain a high level crystallinity, resulting in a high melting temperature, a low specific gravity, excellent electrical properties, hydrolytic resistance and high solvent resistance.

The diploma thesis deals with the research of syndiotactic polystyrene (sPS) morphology. The polystyrene sample, which was under research, was made by the Dow Chemical Company. The measuring of the isothermal crystallization kinetics was accomplished by DSC PerkinElmer Pyris 1 device. The evaluation was accomplished by the FTIR Avatar System 320 spectrometer with ATR and with Omnic 5.1 software.

The crystallization kinetics has been researched with the help of Avrami kinetics theory. The thesis is focused on the influence of maximal temperature of temperation on the material composition (polymorphism of sPS), and further on the structure during heating of amorphous samples.

OBSAH

1	TEORETICKÁ ČÁST	7
1.1	Krystalizace polymerů.....	7
1.2	Nadmolekulární struktura.....	10
1.3	Polystyren.....	11
1.3.1	Monomer.....	11
1.3.2	Výroba polystyrenu.....	12
1.3.3	Struktura.....	13
1.3.4	Strukturální modifikace syndiotaktického polystyrenu.....	14
1.3.5	Vlastnosti.....	18
1.4	Použité metody pro studium struktury.....	18
1.4.1	Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC).....	18
1.4.2	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací.....	20
1.5	Shrnutí literárních poznatků a cíle práce.....	22
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
2.1	Použitý materiál.....	23
2.2	Příprava vzorků.....	24
2.3	Použité metody a experimentální zařízení.....	25
2.3.1	DSC analýza.....	25
2.3.2	FTIR analýza.....	26
3	VÝSLEDKY A DISKUZE	27
3.1	Vyhodnocení.....	27
3.1.1	Kinetika krystalizace.....	27
3.2	Maximální teplota teploty 280 °C.....	28
3.2.1	FTIR.....	30
3.3	Maximální teplota teploty 300 °C.....	33
3.3.1	FTIR.....	36
3.4	Maximální teplota teploty 330 °C.....	38
3.4.1	FTIR.....	40
3.5	Maximální teplota teploty 370 °C.....	42
3.5.1	FTIR.....	45
3.6	Shrnutí krystalizačních dat.....	47
	ZÁVĚR	50
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	51
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	54
	SEZNAM OBRÁZKŮ	55
	SEZNAM TABULEK	57

ÚVOD

Posledních padesát let byl polystyren komerčně vyráběn ve třech formách: ataktický, izotaktický a nedlouho se také vyrábí syndiotaktický polystyren (sPS). Syndiotaktický polystyren byl poprvé uměle vyroben na konci osmdesátých let, ale komerčně je tento polymer vyráběn jen posledních pár let. sPS se liší od ostatních forem tak, že se fenylové kruhy pravidelně střídají po stranách hlavního řetězce polymeru. Tato pravidelná struktura dovoluje syndiotaktickému polystyrenu krystalizovat. Bod tání je okolo 270 °C.

Většina semikrystalických polymerů obsahuje pouze jeden typ krystalické formy. U některých je dokázána existence polymorfie. sPS může obsahovat různé kombinace čtyř rozličných krystalických forem (α , β , γ , δ) v závislosti na tepelné historii anebo zpracováním z roztoku. Výskyt α a β formy je čtenější a polymerní řetězce mají transplanární (zig-zag) strukturu, zatímco řetězce γ a δ formy mají spirálovitou strukturu.

Tato práce se zabývá vybranými krystalizačními měřeními a kinetikou krystalizace syndiotaktického polystyrenu. Krystalizační měření sPS byla provedena izotermicky. Pro vyhodnocení krystalizačního procesu byl použit diferenciální snímací kalorimetr a infračervený spektrometr s Fourierovou transformací. Izotermická krystalizační měření syndiotaktického polystyrenu byla vyhodnocena využitím Avramiho modelu.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Krystalizace polymerů

Makromolekuly polymerů se nevyskytují pouze v neuspořádaných statistických klubkách, mohou existovat i v uspořádaných a stabilních konformacích [1].

Ke spontánnímu pravidelnému trojrozměrnému uspořádání úseků polymerních řetězců – krystalizaci může dojít za vhodných termodynamických podmínek. Krystalizace je fázovým přechodem 1. řádu. Je vyvolána a ovlivňována změnou termodynamického stavu systému, tj. přechod ze skupenství kapalného do tuhého [2]. Určujícím vlivem pro utváření krystalů je snížení Gibbsovy volné energie G_V [3]. Volná energie krystalické fáze G_K tedy musí být nižší než volná energie fáze amorfni, kapalné G_L :

$$\Delta G_V = G_K - G_L < 0 \quad (1)$$

Krystalizační volná energie ΔG_V se skládá z části entropické a entalpické, přičemž pokles poslední jmenované je základní hnací silou krystalizačního procesu. Dále je pro proces výhodné, aby doprovodný pokles entropie nebyl příliš veliký [4].

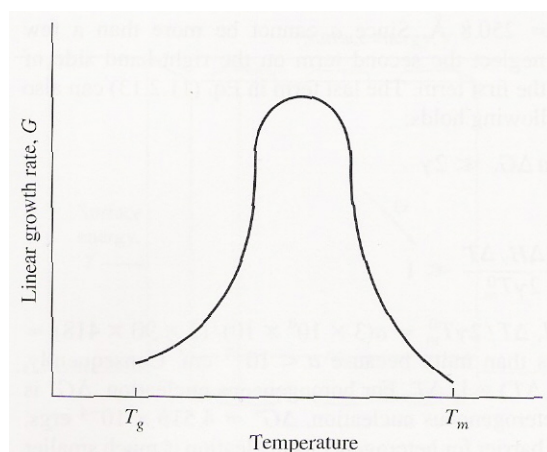
Hlavním strukturním předpokladem pro krystalizaci je geometrická pravidelnost dostatečně dlouhých segmentů jeho řetězců. Atomy a skupiny v hlavním řetězci musí mít pravidelně se opakující konfiguraci, musí být prostorově rozestaveny tak, aby byly schopné naskládat se do pravidelné mřížky [4].

Krystalizační proces sestává ze dvou dějů. Nejprve musí být vytvořeny krystalizační zárodky – nukleace a pak následuje jejich samovolný růst. Nukleace může být homogenní nebo heterogenní [2].

Homogenní nukleace – také nazývaná sporadická. Nastává v tavenině, jejíž teplota je udržována pod bodem tání [3].

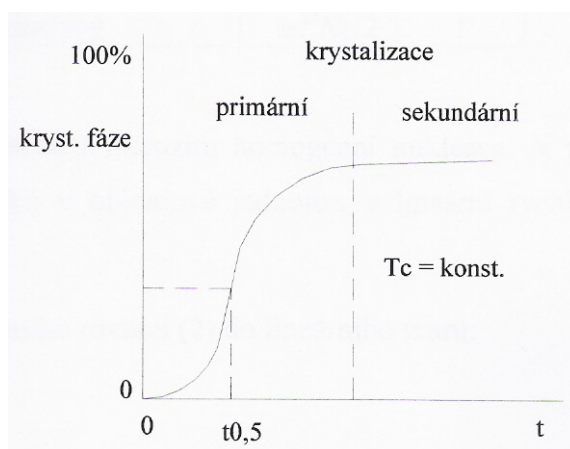
Heterogenní nukleace – krystaly rostou na cizím povrchu, čímž mohou být částičky prachu či jiné nečistoty, stěny nádoby nebo zbytky krystalů po nedokonalém roztavení polymeru [3].

Polymery krystalizují v teplotním intervalu mezi teplotou skelného přechodu T_g a teplotou tání T_m [2]. Na *obr. 1.1* je znázorněna rychlost krystalizace jako funkce teploty (Gaussova křivka). Rychlost je nulová v okolí teploty skelného přechodu a teploty tání. Maxima dosahuje mezi těmito hodnotami [3].



Obr. 1.1 Závislost rychlosti krystalizace na teplotě [3]

Závislost stupně krystalinity na době krystalizace vykazuje rysy typické pro dvoustupňový proces. Při prvním stupni tzv. primární krystalizaci proběhne největší část přeměny. Na něj pak navazuje mnohem pomalejší druhý stupeň tzv. sekundární krystalizace (*obr. 1.2*) [4].



Obr. 1.2 Krystalizační izoterma polymeru [2]

Avrami odvodil, že krystalizační proces je možno vyjádřit zjednodušenou rovnicí:

$$\theta = \exp(-Kt^n) \quad (2)$$

kde θ je zlomek nezkrytalizované fáze v době krytalizace t , K zahrnuje konstanty závislé na charakteru nukleace a růstu a n nabývá hodnot 1, 2, 3, 4 podle druhu nukleačního a růstového procesu [2, 21].

Úpravou rovnice (2) do lineárního tvaru lze snadno popsat krytalizační izotermy určením konstant K a n :

$$\log\left(\ln\frac{1}{\theta}\right) = \log K + n \log t \quad (3)$$

Rychlost krytalizace se často charakterizuje poločasem primární krytalizace $t_{0,5}$. Hodnota $t_{0,5}$ je s konstantami K a n ve vztahu [21]:

$$K = \frac{\ln 2}{t_{0,5}^n} \quad (4)$$

Krytalizace nikdy neproběhne úplně, vždy zůstává ve vzorcích určité množství nezkrytalizované fáze (10 – 80%), které má tendenci zvolna dokrytalizovat při prodloužení krytalizační doby nebo zvýšení krytalizační teploty. Konečné uspořádání, kterého se na konci krytalizačního procesu dosáhne, je výsledkem kompromisu mezi požadavkem termodynamické rovnováhy a kinetikou krytalizačního procesu [2].

1.2 Nadmolekulární struktura

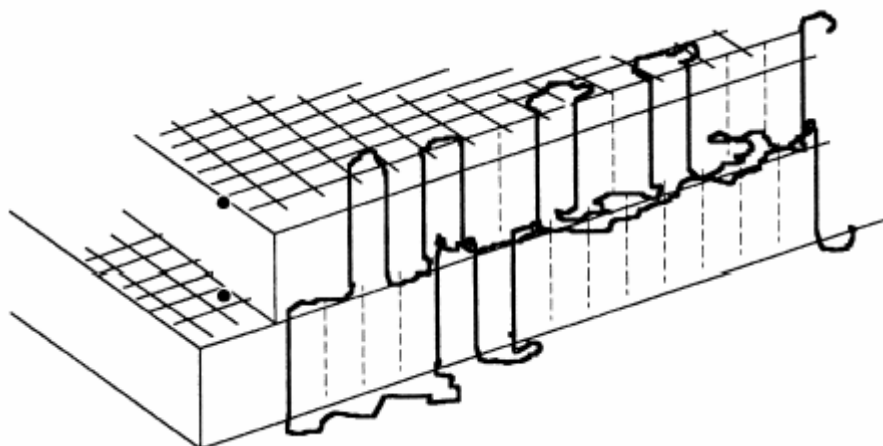
Pevná fáze makromolekul může mít krystalický nebo amorfni charakter. Často i charakter semikrystalický, v němž se nacházejí krystalické i amorfni domény. Diskrétní makromolekula může být součástí několika domén; domény jsou rozměrově malé [5].

1.2.1 Krystalické struktury

V roce 1957 bylo zjištěno, že při krystalizaci polymerů ze zředěných roztoků vznikají tenké lamelární monokrystaly pravidelného krystalického tvaru a konstantní tloušťky okolo 10 nm. Boční rozměry jsou značně větší (10 - 100 μm) [2]. Protože mají destičkové monokrystaly tloušťku jen asi 10 nm, musí se makromolekuly poskládat a to uložení vedle sebe [1].

Podobně i morfologické pozorování polymerů při krystalizaci z taveniny poukazuje na skládání makromolekul do krystalických útvarů nazývaných lamely. Výška lamel přibližně odpovídá výšce monokrystalů. Se zvýšením teploty krystalizace se zvětšuje tloušťka lamel a to v takovém poměru, v jakém se mění tloušťka monokrystalu v podobných teplotních podmínkách [1].

Místa skládání makromolekul a vytvořené shluky nejsou již tak jednotné při krystalizaci z taveniny jako z roztoku. Kromě toho mnohé makromolekuly přestupují z jedné lamely do druhé a v místech návratu makromolekuly jsou vytvořené shluky zauzlené a propletené s makromolekulami druhé lamely (*obr. 1.3*). Makromolekuly mezi lamelami nemají uspořádanou strukturu a nejsou ani napřimené; mají podobné uspořádání jako makromolekuly v tavenině, což se projevuje v jejich schopnosti přecházet do sklovitého stavu při teplotě odpovídající T_g [1].



Obr. 1.3 Schématické znázornění polymerních řetězců v lamelách [8]

Taveniny a koncentrované roztoky polymerů vylučují pevnou krystalickou fázi složenou z kulovitých částic, sestávající se z navzájem propojených lamelárních krystalitů a amorfních domén. Tyto částice se označují názvem sférolity a podle podmínek vzniku se jejich průměr pohybuje v mezích cca μm až mm [5]. V polarizovaném světle můžeme často pozorovat maltézský kříž [2].

1.3 Polystyren

Po objevu styrenu v roce 1831 byl brzy popsán polystyren [23]. Polystyren patří mezi nejstarší syntetizované polymery. Polymerace styrenu byla publikována v roce 1839, k její průmyslové realizaci došlo o 100 let později [6].

1.3.1 Monomer

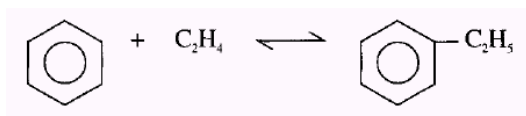
Monomerem je styren (vinylbenzen) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$. Je to intenzivně a charakteristicky páchnoucí kapalina bodu varu $145,2\text{ }^\circ\text{C}$, o hustotě $0,90\text{ g/cm}^3$, silně lámající světlo [7].

Laboratorních metod na přípravu styrenu je celá řada. Většinou jde o klasické syntézy. Průmyslově se vzhledem k ekonomickým hlediskům používá prakticky jediná metoda, a to dehydrogenace ethylbenzenu [7].

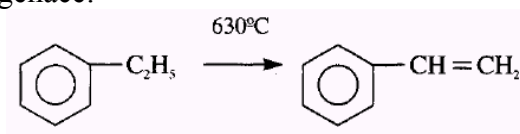
Styren se získává z benzenu ve dvou stupních. Nejdříve se Friedelovou - Craftsovou syntézou připraví z benzenu a ethylenu v přítomnosti bezvodého chloridu

hlinitého ethylbenzen při teplotě 95 °C. Ten se v reaktoru dehydrogenuje na vinylbenzen (styren) při teplotě 630 °C, přičemž katalyzátory jsou oxidy zinečnatý, hořečnatý a hlinitý [7].

Schématické znázornění probíhající reakce:



Následná dehydrogenace:



Vzhledem ke snadné polymeraci styrenu teplem je třeba pracovat za sníženého tlaku (nižší teplota varu) a přidavku inhibitorů. Celkový výtěžek styrenu bývá cca 90 % [7].

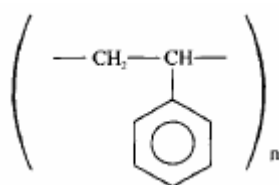
1.3.2 Výroba polystyrenu

Polystyren se v průmyslu připravuje radikálovou polymerací, hlavně v suspenzi a bloku. Zanedbatelná ovšem není ani jeho emulzní polymerace [5].

Bloková polymerace styrenu probíhá kontinuálně. Monomer se míchá s iniciátorem a roztok je protlačován věžovým reaktorem, v němž se postupně zvyšuje teplota od cca 370 K do 450 K. Konverze postupně narůstá, z reaktoru vystupuje prakticky čistý polystyren (s obsahem zbytkového monomeru do max. 2%). Vede se do vytlačovacího stroje s vakuovou zónou (odstraňují se v ní zbytky monomeru), kde se podle potřeby smíchá s přísadami (stabilizátory, antioxidanty,...) a nakonec v příslušném zařízení granulují [5].

1.3.3 Struktura

Polystyren má jednoduše se střídající strukturu uvedenou na *obr. 1.4. a*, jak lze od takto značně lineárního polymeru očekávat, je termoplastický. Podobně jako u polypropylenu, PVC a jiných vinylových směsí, je zde možnost různých stereoregulárních forem. Kvůli své amorfní podstatě byl tento komerční polymer dlouho považován za ataktický. Další zkoumání však dalo najevo, že syndiotaktické segmenty jsou častější než ataktické segmenty a zdá se, že to může být společná vlastnost většiny volně-radikálově iniciovaných vinylových polymerů. Specifická pozice benzenového jádra je nicméně dostatečná k tomu, aby docházelo k brždění krystalizace [22].



Obr. 1.4. Strukturní vzorec [22]

Koordinační stereoregulární polymerace umožnily syntetizovat polymerní řetězce s řízenou strukturou. Zvláště významné se ukázaly být spojitosti s takticitou řetězců, s uspořádáním substituentů kolem páteře lineární makromolekuly [5].

Poloha substituentů a jejich prostorová orientace je charakterizována jednou ze tří možností:

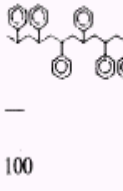
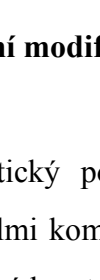
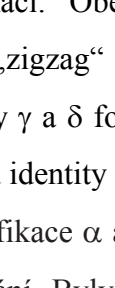
- Poloha a orientace substituentů je náhodná \Rightarrow ataktický polymer
- Všechny substituenty směřují nad nebo pod rovinu nákresny \Rightarrow izotaktický polymer
- Substituenty svou orientaci pravidelně střídají \Rightarrow syndiotaktický polymer

Vlastnosti polymeru mohou být snadno rozvinuty řízením stereoregularity v průběhu polymerace vinylového monomeru.

Ataktický polystyren je jeden z nejběžnějších plastů na světě. Nicméně hodnota teploty měknutí tohoto polymeru není příliš vysoká a z toho důvodu byl vyvíjen strukturně nový polystyren, jež by byl odolný vyšším teplotám. Toto bylo

realizováno na základě objevu Zieglerových – Nattových katalyzátorů, které umožnily vývoj izotaktického polystyrenu s vysokou teplotou tání. I přes tuto skutečnost bylo použití izotaktického polystyrenu pro praktické účely nevyhovující vzhledem k velmi pomalé rychlosti krystalizace. Proto v roce 1986 byl Ishiharou poprvé uměle připraven syndiotaktický polystyren [9]. Všechny typy polystyrenů se strukturálním rozlišením a základními charakteristikami jsou uvedeny v následující tabulce *tab. I.1*.

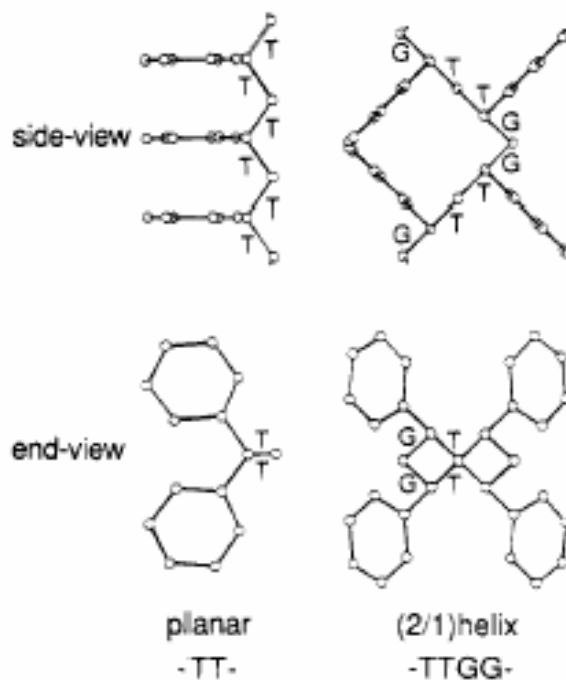
Tab. I.1 Vlastnosti a struktura tří rozdílných typů polystyrenu [9]

	Atactic PS	Isotactic PS	Syndiotactic PS
Structure	amorphous 	crystalline 	crystalline 
Crystallization rate	—	slow	fast
T_g (°C)	100	99	100
T_m (°C)	—	220–230	260–270

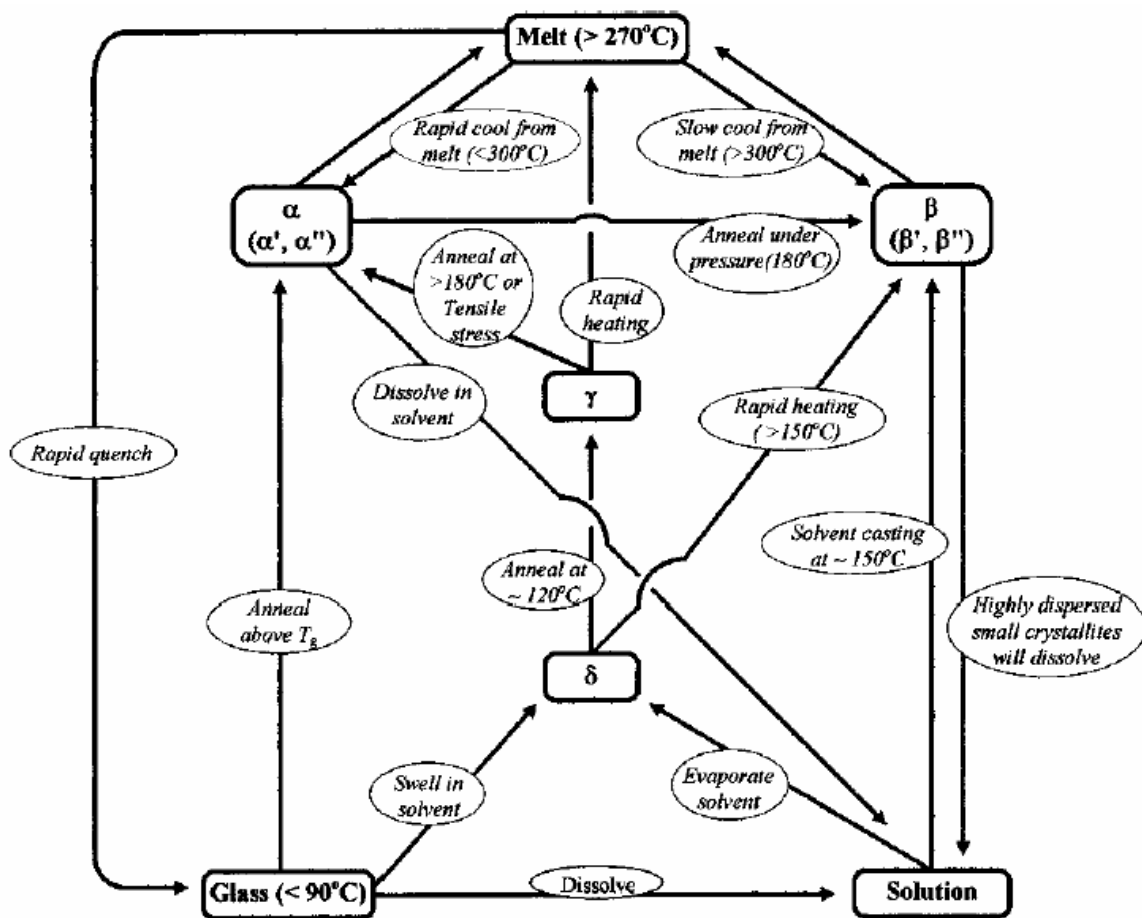
1.3.4 Strukturální modifikace syndiotaktického polystyrenu

Syndiotaktický polystyren má polymorfní charakter a jeho chování při krystalizaci je velmi komplikované. Existují čtyři rozdílné strukturální modifikace α , β , γ a δ . Tyto různé krystalické formy se liší uspořádaností a způsobem krystalického sbalení řetězců, které mají stejnou konformaci. Zpracováním z taveniny lze získat α nebo β modifikaci. Obě α a β formy jsou tvořeny molekulárními řetězci v transplanární „zigzag“ konformaci (TTTT) s periodou identity $c = 5,1 \text{ \AA}$. Krystalické formy γ a δ formy obsahují helixové řetězce s uspořádanou konformací TTGG a periodou identity $c = 7,8 \text{ \AA}$ [10].

Obě modifikace α a β mohou existovat v řadě strukturálních variant lišících se stupněm uspořádání. Byly popsány limitní neuspořádané formy α' , β' a maximálně uspořádané formy α'' , β'' těchto struktur, které jsou v reálných polymerech obvykle zastoupeny v různých poměrech v závislosti na tepelné historii zpracovávaného sPS [18].



Obr. 1.5 Konformace sPS α , β (TTTT) a γ , δ (TTGG) [12]



Obr. 1.6 Schéma fázových přechodů mezi různými krystalickými formami [11]

α a β modifikace

Struktura β modifikace (*obr. 1.7 (a)*) je význačná ortorhombickým sbalením řetězců s parametry $a = 8,81 \text{ \AA}$, $b = 28,82 \text{ \AA}$ a $c = 5,1 \text{ \AA}$. Hustota této modifikace ($1,068 \text{ g/cm}^3$), spočtená z parametrů mřížky, je poměrně malá a lze říci, že je pouze mírně větší než hustota amorfního sPS, která je $1,045 \text{ g/cm}^3$ [10]. β modifikace je tepelně stabilnější než α modifikace [19].

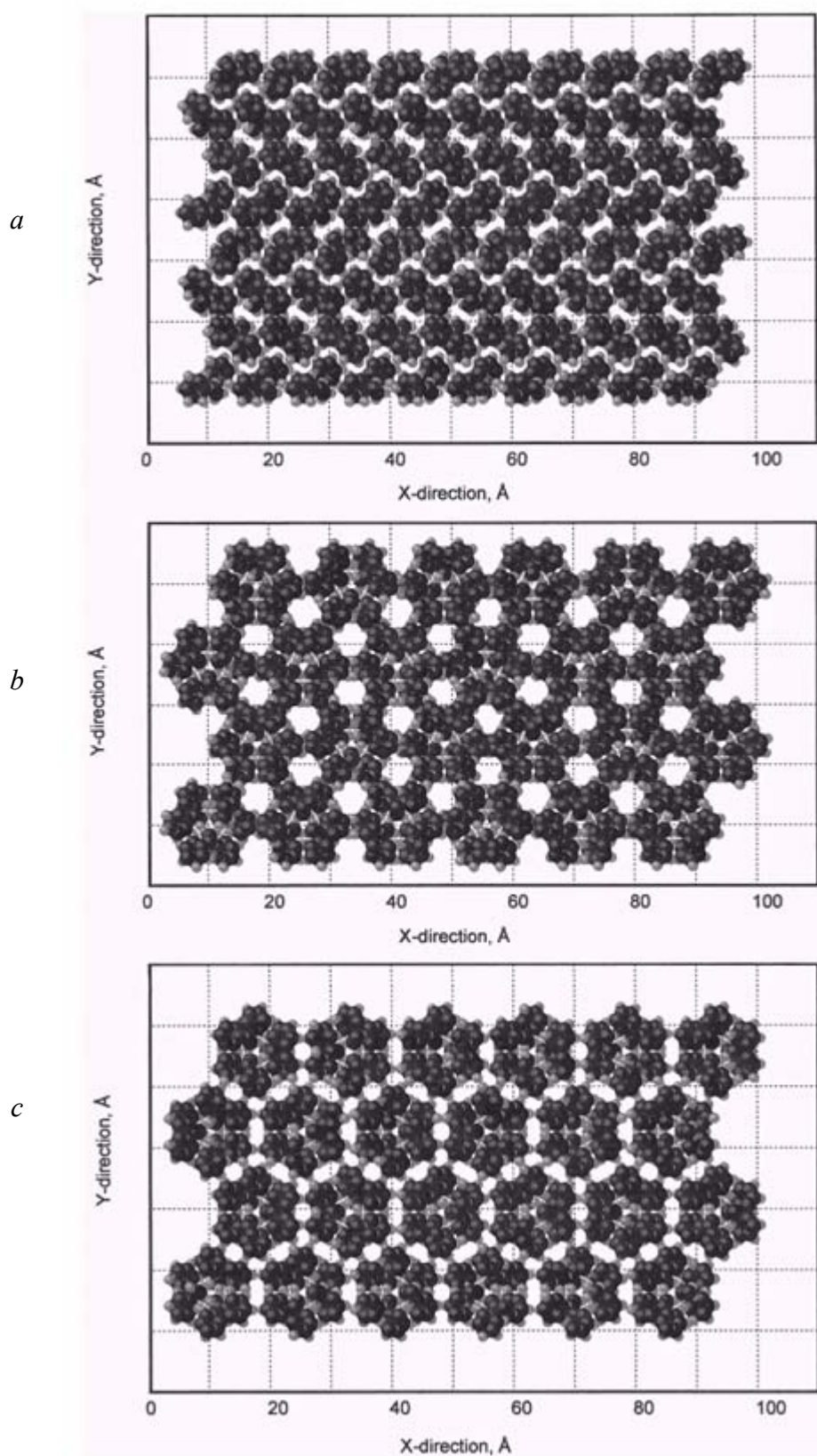
V α modifikaci jsou řetězce nejprve sbaleny do skupin - triplet, z nichž každá obsahuje tři řetězce. Hlavní řetězce tvoří „jádro“ trojice, zatímco fenylové substituenty směřují k okraji [10].

Existují dva možné modely α modifikace (*obr. 1.7 (b, c)*). Greis a kolektiv navrhoval sbalený model, ve kterém jsou tři triplety považovány za identické, ovšem jedna trojice je pootočená o 180° viz *obr. 1.7 (b)*. V tomto modelu vykazuje struktura velké mezery. Šest mezer přilehlých ke stranám každé trojice je téměř kruhového tvaru o průměru asi 5 \AA . V modelu, který popsal De Rosa, α modifikaci obklopuje volný prostor téměř jednotně každou trojici ve formě dutého válce s šíří okolo $3 - 4 \text{ \AA}$. De Rosa a kolektiv navrhli model, kdy trojice mají relativní posun $c/3$ podél osy c a možnost otáčení o 30° k pozici trojic v Greisovu modelu *obr. 1.7 (c)*. I přes tyto rozdíly předpovídají oba modely stejnou hustotu α formy, a to $1,033 \text{ g/cm}^3$, která je menší než hustota amorfní fáze. Oba strukturní modely předpovídají různou distribuci volného prostoru v krystalickém sPS, který je zodpovědný za nízkou hustotu α krystalů [10].

Krystalizace α a β modifikace je silně závislá na experimentálních podmínkách a hlavně na přítomné „paměti“ krystalických forem v tavenině. Lze říci, že krystalizace do α modifikace je favorizována, když jsou splněny tyto podmínky:

- a) rychlé chlazení z taveniny na pokojovou teplotu [24].
- b) krystalizace z taveniny při teplotách $\leq 230 \text{ }^\circ\text{C}$ [24, 25, 26].
- c) studená krystalizace [26].

Při krystalizaci z taveniny, kdy je teplota krystalizace $\geq 260 \text{ }^\circ\text{C}$, je favorizována β modifikace. V rozmezí teplot krystalizace $\langle 230; 260 \rangle$ vzniká α i β modifikace [18, 24, 25, 26].



1.7 Modely α a β krystalických forem sPS:
(a) β forma podle Chataniho,
(b) α forma podle Greise,
(c) α forma podle De Rosyho [10]

Obr.

1.3.5 Vlastnosti

Kvůli ztužujícímu efektu benzenového jádra jsou T_g komerčních materiálů (ataktický polystyren) v rozsahu 90 – 100 °C. Tento materiál je v důsledku hodnoty T_g a amorfní podstaty polymeru za pokojové teploty tvrdý a průhledný. Naproti tomu oba stereoregulární polymery (izotaktický a syndiotaktický polystyren) jsou krystalické, s hodnotami 230 °C pro isotaktické a 270 °C pro syndiotaktické materiály. Jsou také jako ataktický polystyren křehké.

sPS se ve srovnání s konkurenčními materiály vyznačuje velmi nízkou dielektrickou konstantou, která je v širokém rozsahu teplot a frekvencí prakticky konstantní a vysokou odolností proti plazivým proudům. Navíc tyto vlastnosti jsou dobře udržitelné ve vlhkém prostředí [22]. Což jej kromě konstrukčních dílů, speciálních automobilových součástí také předurčuje jako izolační materiál pro využití v elektrotechnickém průmyslu.

1.4 Použité metody pro studium struktury

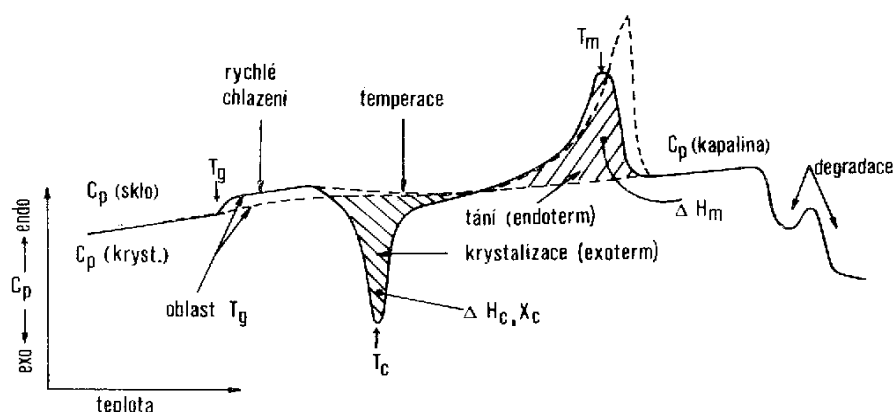
1.4.1 Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)

Řada termoanalytických metod je založena na indikaci změn entalpie studovaného materiálu. Metody indikující tuto změnu se rozlišují podle experimentálního uspořádání a podle sledovaných tepelných toků. V případě DSC je měřenou veličinou diference tepelných toků, která udržuje vzorek ve zvoleném teplotním programu [13].

Základní sledovanou veličinou u kalorimetrických měření (bez chemických či fázových změn) je měrná tepelná kapacita C , což je teplo Q absorbované systémem při vzrůstu teploty o 1 K (viz rovnice 5) [13].

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (5)$$

Pro polymery jsou hlavní možnosti metod shrnuty přehledně na modelové křivce na *obr. 1.8* [13].



Obr. 1.8 Modelová DSC křivka polymeru

Aplikace DSC zahrnují především [13]:

určení měrného tepla c_p

určení termodynamických parametrů, entalpie H a entropie S

stanovení teploty skelného přechodu T_g

určení krystalinity X , tepla krystalizace ΔH_c a rychlosti krystalizace v_c

určení teploty tání T_m , tepla tání ΔH_m , stability krystalů

sledování kinetiky termické či oxidační degradace

studium kinetiky polymerace.

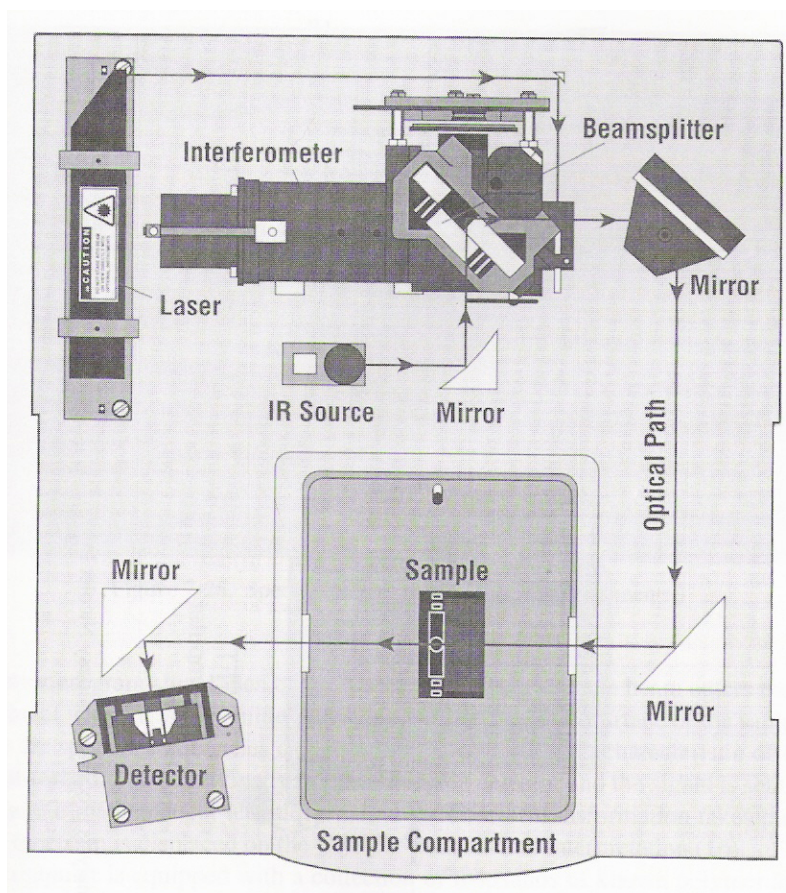
Rozsah teplot u kalorimetru PerkinElmer Pyris 1 je od $-170\text{ }^\circ\text{C}$ až do $700\text{ }^\circ\text{C}$. Stupnice teploty je cejchována za použití dvoubodové kalibrace využívající měření počáteční teploty standardu india a zinku [14].

Vzorky jsou uzavřené v hliníkových miskách. Hmotnost vzorku je v rozmezí 3 - 10 miligramů. K dispozici jsou dva typy misek. Jedna se používá pro pevné materiály, kdežto hermeticky uzavřená verze misek se používá pro kapaliny. Misky jsou vkládány do píček, které jsou dvě – pro vzorek a referenční. Získání a zpracování dat je prováděno pomocí softwaru PerkinElmer Pyris [14].

1.4.2 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Pro klasické disperzní spektrometry existují některá omezení (měření jsou pomalá, omezená citlivost daná šíří štěrbinou a citlivostí detektoru, atd. Řešení většiny problémů přineslo zavedení infračervených spektrometrů s Fourierovou transformací (FTIR) [13].

FTIR spektrometry jsou přístroje pracující na principu interference spektra, které na rozdíl od disperzních přístrojů měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem [17]. Na výstupu interferometru měříme celkovou intenzitu prošlého záření. Fourierovou transformací výsledné intenzity získáme závislost intenzity záření na jeho frekvenci (vlnové délce) [20]. Funkční princip takového spektrometru je uveden na *obr. 1.9*.



Obr. 1.9 Princip spektrometru [16]

FTIR technika je poměrně dobře využívána k zjišťování např. krystalinity [27], konformace řetězců v makromolekule a v neposlední řadě také k určování kvality a kvantity např. zastoupení fází v polymeru. Jedná se o rychlou a nedestruktivní metodu.

1.5 Shrnutí literárních poznatků a cíle práce

Běžně dostupný ataktický polystyren nevykazuje zdaleka tak dobré vlastnosti jako jeho stereoregulární alternativa – syndiotaktický polystyren. Jeho nadmolekulární struktura silně závisí na předchozí termomechanické historii, protože je sPS polymorfni. Z dostupné literatury je známo, že může krystalizovat v několika krystalických modifikacích (α , β , γ a δ).

V této práci je primárně sledováno, jak maximální teplota temperace ovlivní složení materiálu, tedy polymorfii sPS. Dále je studováno, zda vzniká struktura, a jaké má složení, při ohřevu vzorků amorfni. K základní charakterizaci polymorfni struktury a zastoupení jednotlivých hlavních fází α a β byla využita metoda infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací.

Cíle práce:

- Popis kinetiky krystalizace sPS v rámci jednotlivých temperačních teplot.
- Popis vývoje struktury a tedy polymorfie v rámci temperačních teplot a navzájem mezi nimi pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použitý materiál

Syndiotaktický polystyren vyrábí firma Dow Chemical Company pod obchodním označením Questra. Pro experiment byl použit materiál Questra QA 101 s charakteristickými parametry uvedenými v *tab. II.1*.

Tab. II.1 Vlastnosti materiálu Questra QA 101

Vlastnosti / vzorek	Jednotka	Questra QA 101	Zkušební metoda
Index toku taveniny (1,2 kg, 300 °C)	g/10min	8,0	ISO 1133
Hustota	kg/m ³	1050	ISO 1183 B
Nasákavost (24 hod, 50 % RH)	%	0,01	ASTM D 570
Napětí na mezi pevnosti v tahu	MPa	41	ISO R527
Modul pružnosti v tahu	MPa	3450	ISO R527
Poměrné prodloužení při přetržení	%	1,3	ISO R527
Napětí v ohybu	MPa	71	ISO 178
Modul pružnosti v ohybu	MPa	3950	ISO 178
Vrubová houževnatost při 23 °C	J/m ²	10	ISO 180
Teplota tání	°C	270	Dow Test
Dielektrická konstanta (1 – 1000 kHz)		2,6	ASTM D 160
Dielektrický ztrátový faktor při 1 KHz		0,0002	ASTM D 150
Měrný vnitřní odpor	Ω.m	1,0 . 10 ¹⁴	ASTM D 257

2.2 Příprava vzorků

Z daného materiálu byly pomocí ručního lisu a rámečku 125 x 60 x 0,20 mm vylisovány destičky při následujících podmínkách:

teplota $T = 310 \text{ }^\circ\text{C}$

doba přehřevu 2 min

doba lisování 3 min

chlazení ve vodní lázni s ledem

Tyto podmínky byly dodrženy u všech vylisovaných destiček.

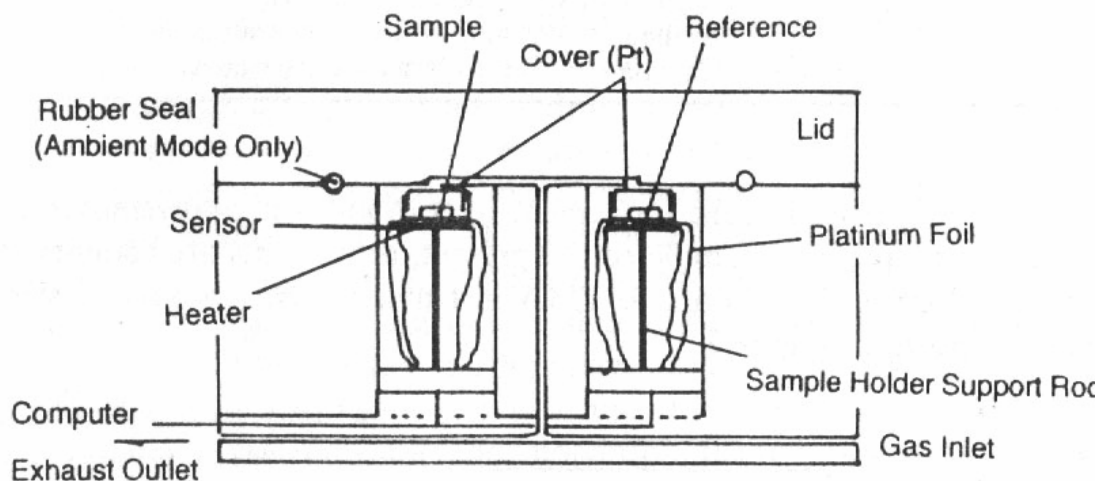
Z destiček byla vyseknuta válcová tělíska o průměru 5 mm, zvážena, vložena do hliníkových DSC misek PerkinElmer a zatabletována. Průměrná hmotnost těchto vzorků byla 5 – 6 mg. Kalibrace byla prováděna na indium ($T_m = 156,6 \text{ }^\circ\text{C}$). Vzorky byly připraveny na přístroji DSC následujícími teplotními režimy:

- a) 5 minut temperace při teplotě $280 \text{ }^\circ\text{C}$ a následné rychlé zchlazení rychlostí $300 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ na danou teplotu krystalizace (200, 230, 240, 245, 250, 255, 265 $^\circ\text{C}$), udržování dané teploty po dobu 1h
- b) 5 minut temperace při teplotě $300 \text{ }^\circ\text{C}$ a následné rychlé zchlazení rychlostí $300 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ na danou teplotu krystalizace (200, 230, 240, 245, 250, 255, 265 $^\circ\text{C}$), udržování dané teploty po dobu 1h
- c) 5 minut temperace při teplotě $330 \text{ }^\circ\text{C}$ a následné rychlé zchlazení rychlostí $300 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ na danou teplotu krystalizace (200, 230, 240, 245, 250, 255, 265 $^\circ\text{C}$), udržování dané teploty po dobu 1h
- d) 1,5 minuty temperace při teplotě $370 \text{ }^\circ\text{C}$ a následné rychlé zchlazení rychlostí $300 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ na danou teplotu krystalizace (200, 230, 240, 245, 250, 255, 265 $^\circ\text{C}$), udržování dané teploty po dobu 1h

2.3 Použité metody a experimentální zařízení

2.3.1 DSC analýza

Diferenciální snímací kalorimetrie byla prováděna na přístroji DSC PerkinElmer model Pyris 1, který je vybaven dvěma oddělenými píčkami, jak je zřejmé z *obr. 2.1*. Každá píčka je vybavena termočlánkem a odporovým topením sloužícím k udržení konstantní teploty vzorku i reference. Analýza prováděna pod atmosférou N_2 s rychlostí průtoku plynu 20 ml/min.



Obr. 2.1 Umístění měřicích píček přístroje DSC PerkinElmer

Pro popis kinetiky byly použity vzorky s teplotními režimy *a*, *b*, *c* a *d* (popis viz část práce 2.2).

2.3.2 FTIR analýza

Měření vzorků vyjmutých z DSC misek bylo provedeno na přístroji Atavar systém 320 s nástavcem ATR a softwarem Omnic 5.1. Spektra byla měřena při rozlišení 2.0 cm^{-1} v rozsahu vlnočtu $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ se 64 skeny na jeden vzorek. FTIR analýzou prošly tyto vzorky:

- Z bodu a) všechny vzorky
- Z bodu b) všechny vzorky
- Z bodu c) všechny vzorky
- Z bodu d) všechny vzorky

Získaná data z infračervené spektroskopie jsou uváděna jako funkcí teploty temperace a tyto jsou diskutovány ve výsledcích a diskuzi v kapitole 3.

Pro ověření správnosti přípravy amorfního vzorku, z něhož tato práce vychází bylo provedeno měření FTIR spektra ataktického a námi připraveného amorfního vzorku. Následně byla tato spektra porovnána. Obě spektra byla shledána jako totožná viz příloha 1.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Vyhodnocení

Vzorky sPS (popis viz část práce 2.2) o shodné tloušťce 0,20 mm a hmotnosti 5 – 6 mg byly připraveny pomocí DSC podle různých teplotních režimů (viz část práce 2.3.1). Jednotlivé kapitoly kinetiky krystalizace jsou děleny podle teploty temperace. V každé je tabulka s hodnotami Avramiho koeficientů n a K , grafy krystalizačních izoterm a píků a vše je doplněno grafy z FTIR, kde je vystihnout vývoj pásů v rozsahu teplot 200 – 265 °C.

3.1.1 Kinetika krystalizace

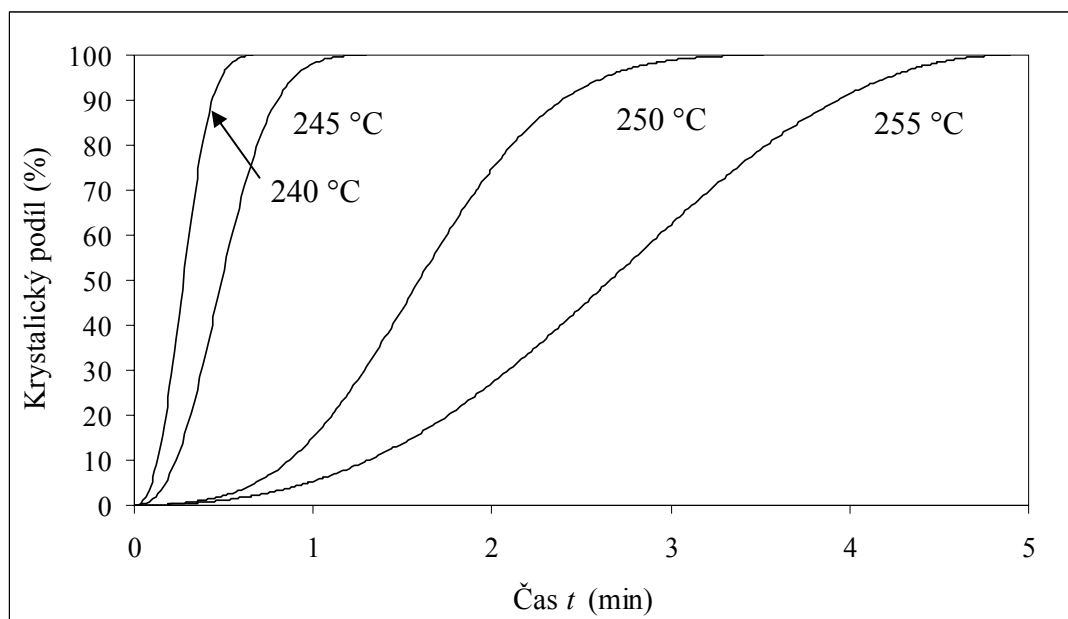
Kinetika krystalizace byla vyhodnocena podle Avramiho rovnice (2), kde byl zlomek nezkrystalizované fáze θ v čase t stanoven podle vztahu (6):

$$\theta = 1 - \frac{\int_0^t \left(\frac{dH}{dt} \right) dt}{\int_0^{\infty} \left(\frac{dH}{dt} \right) dt} \quad (6)$$

kde integrál nad zlomkovou čarou je krystalizační teplo vyvinuté do času t a integrál pod zlomkovou čarou je celkové krystalizační teplo pro $t \rightarrow \infty$.

3.2 Maximální teplota temperace 280 °C

Obr. 3.1 zobrazuje krystalizační izotermy a růst krystalinity v čase při daných teplotách krystalizace od 240 – 255 °C. Z těchto závislostí byly vypočteny parametry Avramiho rovnice n a K a dále byl stanoven poločas krystalizace $t_{1/2}$ (viz tab. III.1).



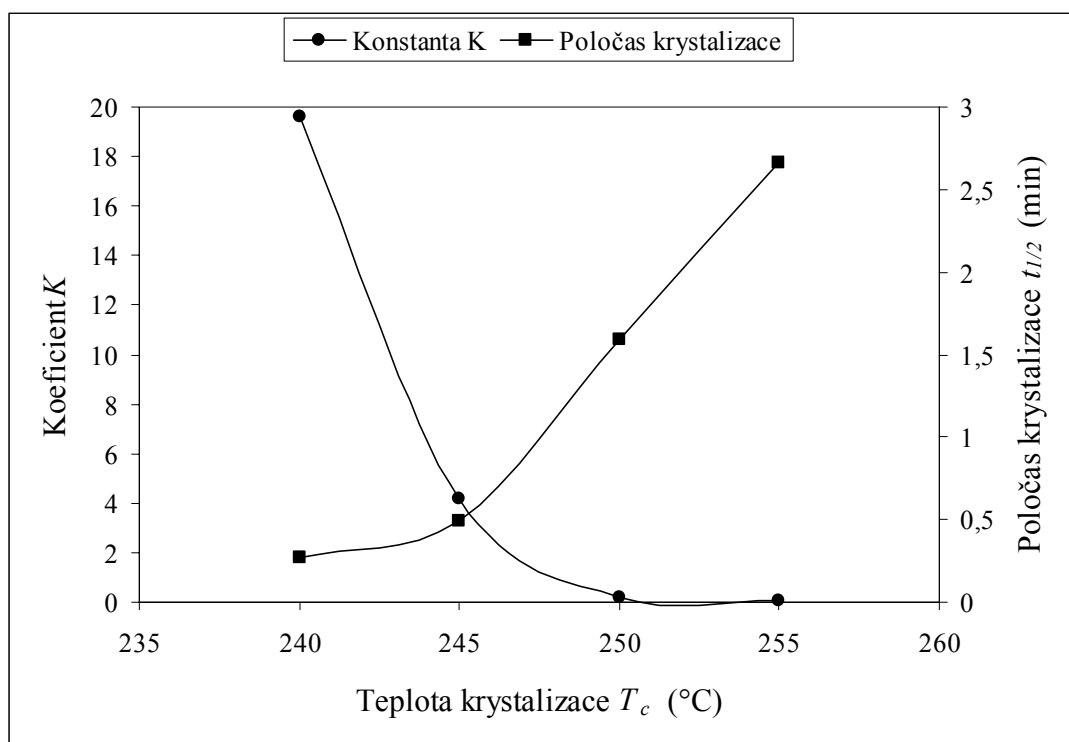
Obr. 3.1 Obsah zkrystalizované fáze v čase t vzorků sPS připravených při různých teplotách krystalizace a shodné temperační teplotě 280 °C

Tab. III.1 Poločasy krystalizací a parametry Avramiho rovnice

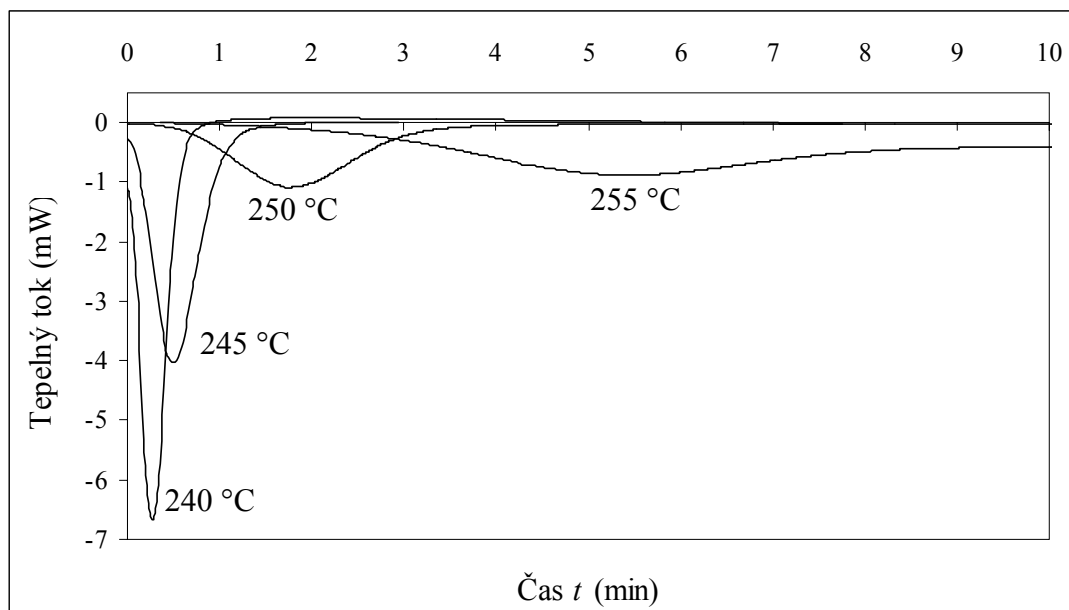
T_c (°C)	$t_{1/2}$ (min)	n	K
240	0,27	2,55	19,63
245	0,49	2,52	4,17
250	1,59	2,65	0,17
255	2,66	2,79	0,05

Z grafů (obr. 3.1, obr. 3.2) a tabulky (tab. III.1) lze vypočítat, že se doba krystalizace s rostoucí teplotou krystalizace roste. Parametr n je na teplotě krystalizace nezávislý a jeho hodnoty nevykazují celá čísla [2, 21] tak, jak je udáváno teoreticky. Pohybuje se v rozmezí 2,5 – 2,80. To je v souladu s nalezenými výsledky, jež jsou prezentovány v literatuře. Tyto parametry pak dále jsou přisuzovány heterogenní nukleaci směsi obou vzniklých modifikací α a β [28]. Což koreluje s nalezenými výsledky z FTIR.

Následující obrázek 3.2 popisuje hodnoty konstanty K a poločasu krystalizace $t_{1/2}$ v závislosti na teplotě. Z obrázku pak dále vyplývá, že s růstem teploty krystalizace sPS dochází k exponenciálnímu vzrůstu doby krystalizace. Tento efekt pak dokládá následující obrázek 3.3, v němž jsou znázorněny krystalizační píky v závislosti na teplotě krystalizace. V rámci dále hodnoceného parametru K dochází k jeho poklesu, což je vzhledem ke krystalizačním podmínkám očekáváno.



Obr. 3.2 Závislost konstanty K a poločasu krystalizace na teplotě krystalizace při shodné temperační teplotě 280 °C



Obr. 3.3 Znárodnění tepelného toku v závislosti na čase t vzorků sPS s různými teplotami krystalizace a shodné teplotě 280 °C

3.2.1 FTIR

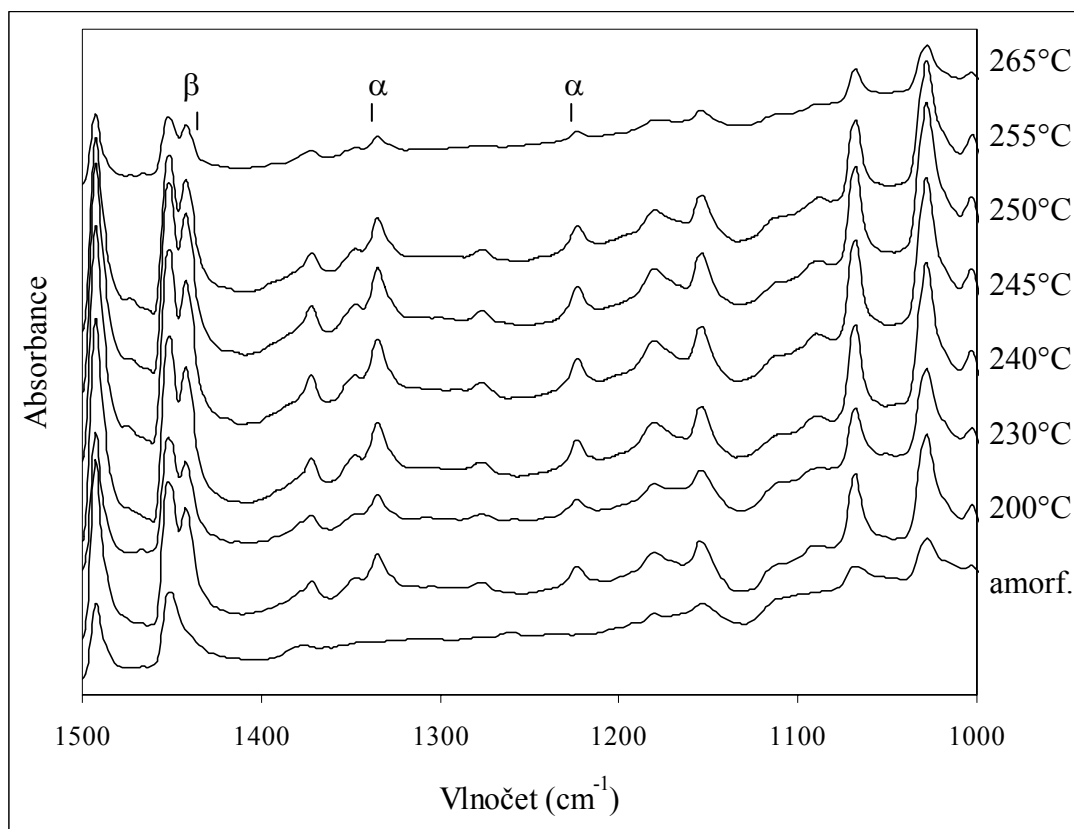
sPS vykazuje charakteristické spektrální pásy získané z FTIR. Ty jsou diskutovány níže. Pro usnadnění odečtu těchto pásů byl celkový rozsah spekter rozdělen do dvou částí. První část se zaměřuje na rozsah od 1000 – 1500 cm^{-1} a druhá část je zaměřena na rozsah od 800 – 1000 cm^{-1} . Charakteristické pásy pro sPS z hlediska polymorfie jsou shrnuty v následující tabulce III.2.

Tab. III.2 Charakteristické pásy spekter sPS [29-33]

Morfologie	Vlnčet (cm^{-1})
Amorfní fáze	1494, 1240, 1195, 970, 905, 841
α modifikace	1443, 1333, 1222, 1090, 980, 901, 851
β modifikace	1442, 911, 858

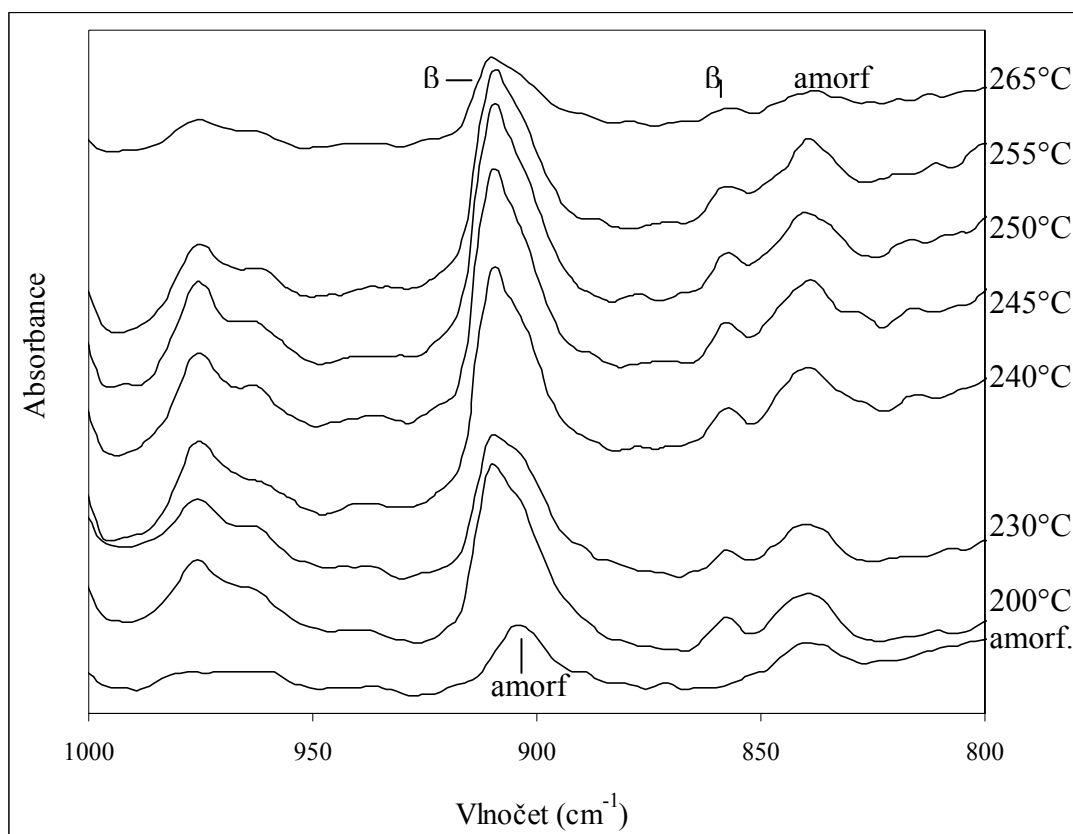
Na obr. 3.4 je znázorněn soubor spekter, v první části rozsahu, vzorků krystalizovaných od 200 do 265 °C při teplotě 280 °C po dobu 1h v rozsahu první části. Nejspodnější spektrum přísluší amorfnímu a tedy výchozímu vzorku. Okamžitě ihned při první teplotě krystalizace 200 °C lze zpozorovat vývoj struktury sPS. Jsou zde rozpoznány tři ostré charakteristické pásy α a β modifikace,

jež dokazují vývoj polymorfní kompozice během krystalizace. α modifikace vykazuje pásy při 1333 a 1222 cm^{-1} . Vznik β modifikace je vidět při 1442 cm^{-1} . Překvapivě vývoj pásů α či β modifikace není nijak zásadně ovlivněn rostoucí teplotou krystalizace. Co do kvantity a možného poměru zastoupení obou fází se lze z dostupných informací domnívat, že je téměř konstantní. Pouze u teploty krystalizace 265 $^{\circ}\text{C}$ je pozorován dramatický pokles plochy pod pásem α modifikace. Kdežto plocha pod β modifikací se zdá pouze nepatrně menší. Tímto si lze vysvětlit změnu poměru zastoupení obou modifikací ve prospěch β modifikace, což je v dobrém souladu s literaturou, která diskutuje právě větší obsah β modifikace při vyšších teplotách krystalizace.



Obr. 3.4 FTIR spektra vzorků v rámci teploty temperace 280 $^{\circ}\text{C}$

Na Obr. 3.5 je znázorněna druhá část spekter. I zde je patrný vývoj struktury. Jsou zde zachyceny 2 modifikace příslušející amorfní fázi a β modifikaci. Pro amorfní fázi jsou charakteristické dva pásy při 905 a 841 cm^{-1} . Charakteristické pásy pro β modifikaci jsou při 911 a 858 cm^{-1} . I zde je patrný vývoj struktury ve prospěch β modifikace. Původně amorfní pás při 905 cm^{-1} přechází v pás 911 cm^{-1} tedy β modifikaci. S zvyšující teplotou krystalizace dochází k viditelnému ubývání amorfní fáze, tedy zmenšující obsah plochy pod tímto charakteristickým pásem. Toto by bylo možno dokázat dekonvolucí pásů. Ovšem stávající verze programu Omnic tuto funkci neumožňuje. Zajímavé je, že obsah plochy pod amorfního pásem a tedy signál o kvantitě modifikace zřejmě naznačuje její pokles při nejvyšší teplotě krystalizace (265 °C). Nově vzniká pás při 858 cm^{-1} , který signalizuje vznik β modifikace. Tento pás je pozorovatelný již od první teploty krystalizace 200 °C. Se vzrůstající teplotou není pozorována žádná změna v poloze pásu ani plochy pod tímto pásem. Až opět při teplotě krystalizace 265 °C dochází k viditelné změně v obsahu plochy pod pásem.

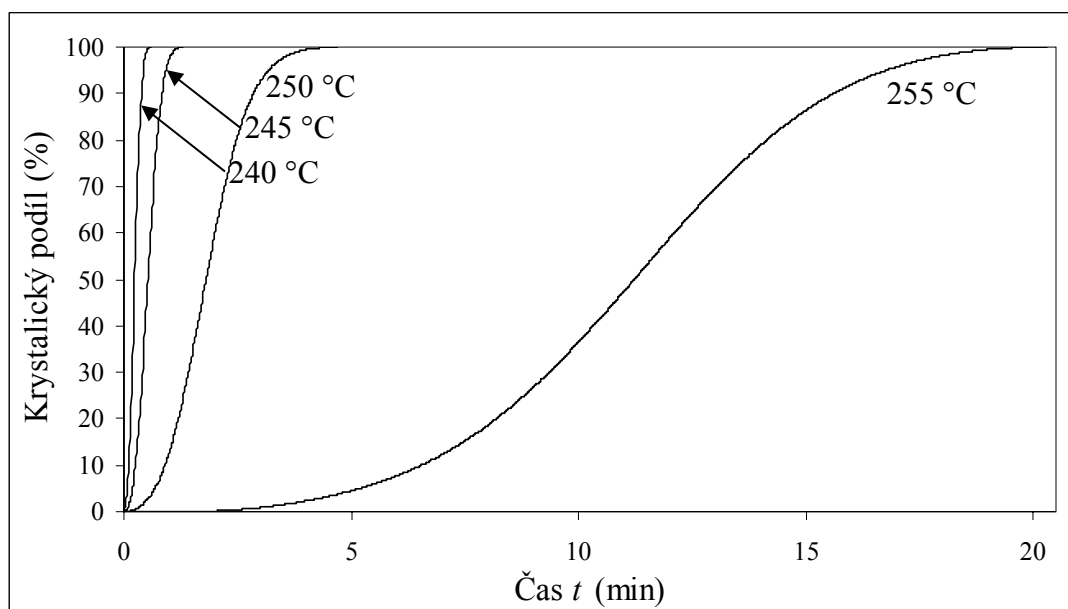


Obr. 3.5 FTIR spektra vzorků v rámci teploty temperace 280 °C

3.3 Maximální teplota temperace 300 °C

Obr. 3.6 ukazuje krystalizační izotermny vzorků, které byly podrobeny teplotě temperace o 20 °C vyšší než v předcházející kapitole. Opět je očekávaný průběh doby krystalizace s rostoucí teplotou krystalizace – tedy její růst.

Při porovnání s předchozím grafem krystalizačních izoterm (obr. 3.1) lze říci, že krystalizace při maximální teplotě temperace 300 °C je časově náročnější a to řádově u nejvyšší teploty krystalizace 255 °C. Což lze zjistit z tab. III.3, kde jsou uvedeny poločasy krystalizací.



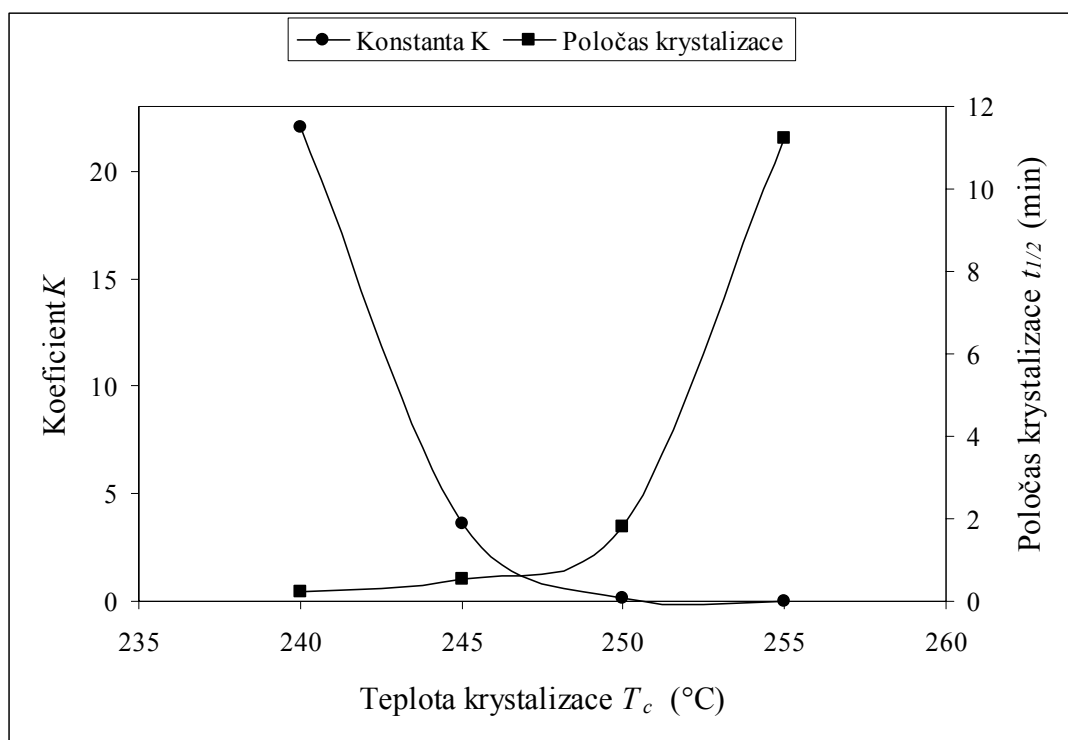
Obr. 3.6 Obsah zkrystalizované fáze v čase t vzorků sPS připravených při různých teplotách krystalizace a shodné temperační teplotě 300 °C

Tab. III.3 seřazuje poločasy krystalizací a spočtené parametry Avramiho rovnice n a K .

Tab. III.3 Poločasy krystalizací a parametry Avramiho rovnice

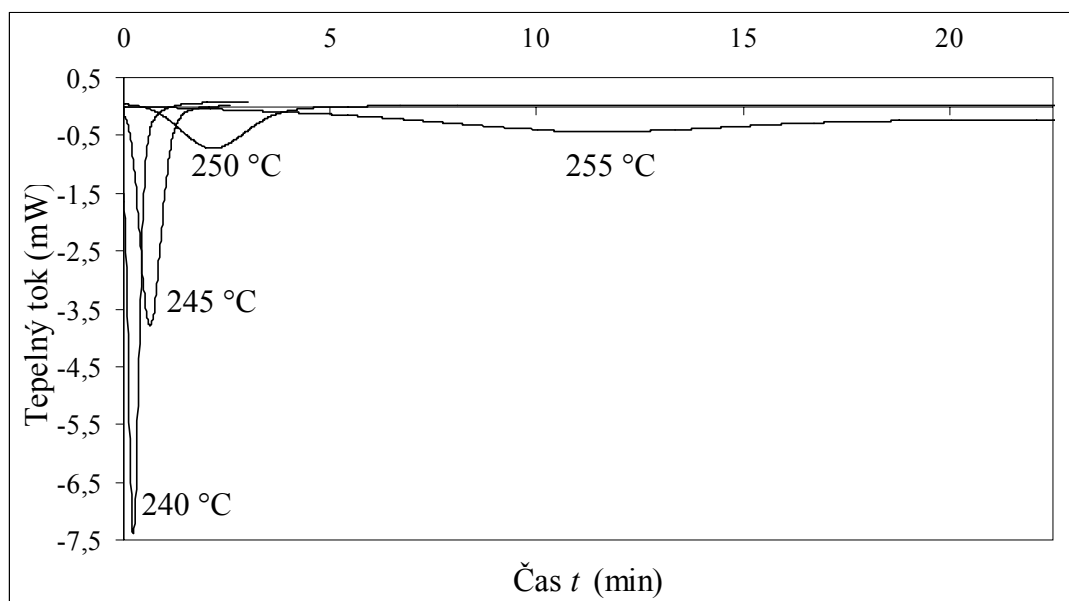
T_c (°C)	$t_{1/2}$ (min)	n	K
240	0,24	2,42	22,06
245	0,53	2,61	3,63
250	1,81	2,72	0,14
255	11,23	3,59	$1,17 \cdot 10^{-4}$

Oproti předchozímu grafu (obr. 3.2) lze sledovat u grafu (obr. 3.7) a v tabulce (tab. III.3) mírný vzrůst hodnoty každého parametru K , exponenciální pokles je zachován. Dále se s rostoucí teplotou krystalizace prodlužují poločasy krystalizace a parametr n vykazuje širší rozmezí a to od 2,40 – 3,60. Opět parametr n nevykazuje celá čísla (tab. III.3).



Obr. 3.7 Závislost konstanty K a poločasu krystalizace na teplotě krystalizace při shodné temperační teplotě 300 °C

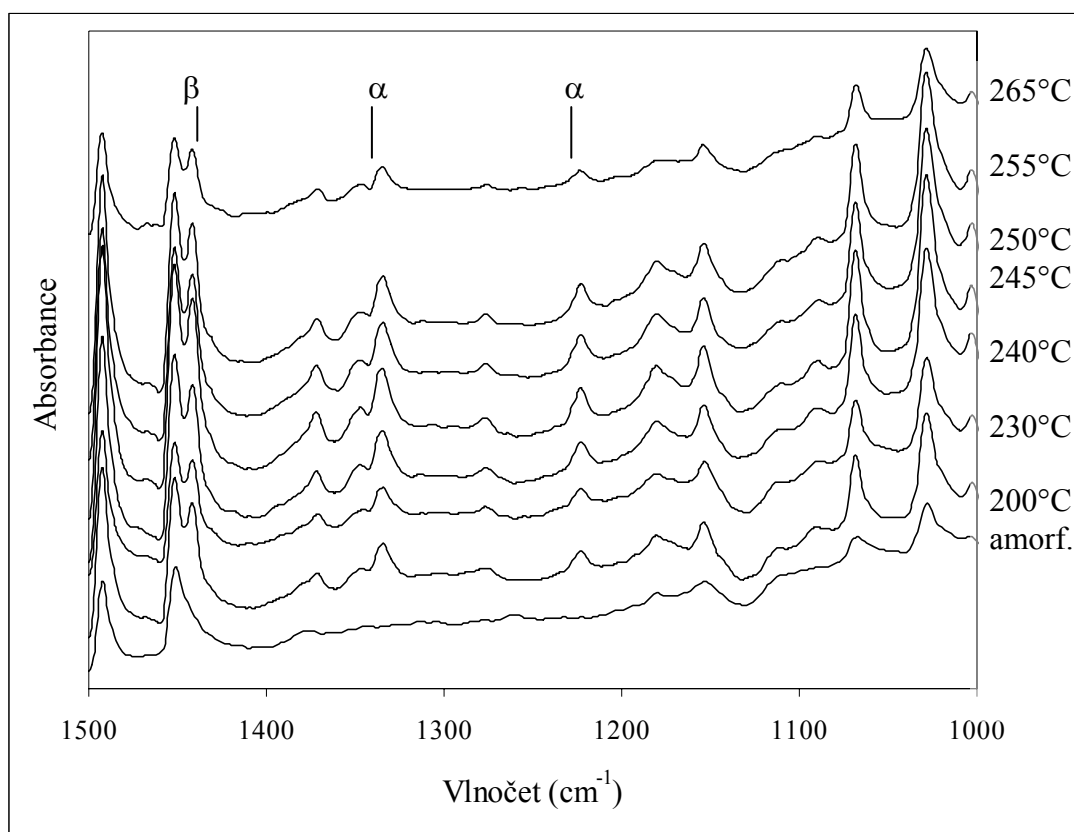
Obrázek 3.8 znázorňuje krystalizační píky s prodlužující se dobou krystalizace v závislosti na teplotě krystalizace.



Obr. 3.8 Znáznornění tepelného toku v závislosti na čase t vzorků sPS s různými teplotami krystalizace a shodné temperační teplotě 300 °C

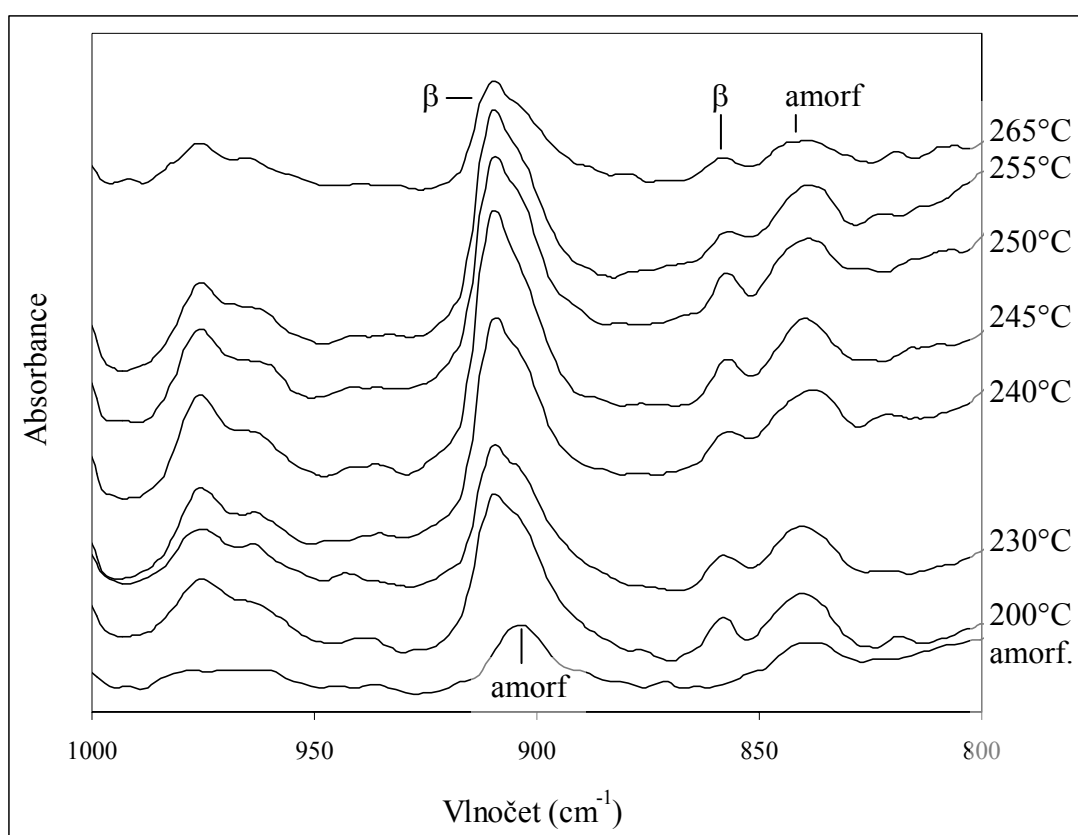
3.3.1 FTIR

Na obr. 3.9 je znázorněno FTIR spektrum, pro něž byla iniciační teplota temperace o 20 °C vyšší než v předcházejícím případě. Není zde však rozpoznatelný zásadní rozdíl v porovnání těchto dvou prvních částí spekter. Opět je jasně zřetelný vznik pásu již od první teploty krystalizace při 1442 cm⁻¹. Tento pás je charakteristický pro β modifikaci. S rostoucí teplotou krystalizace dochází nepatrně k vzrůstu plochy pod pásem této modifikace. Při teplotě krystalizace 265 °C dochází opět tak jako u teploty temperace 280 °C k poklesu plochy pod tímto pásem, což by indikovalo menší obsah této modifikace. Oproti tomu je zřetelnější vývoj u α modifikace, kdy pásy při 1333 a 1222 cm⁻¹ vykazují s rostoucí teplotou krystalizace mírný vzrůst plochy pod těmito pásy.



Obr. 3.9 FTIR spektra vzorků v rámci teploty temperace 300 °C

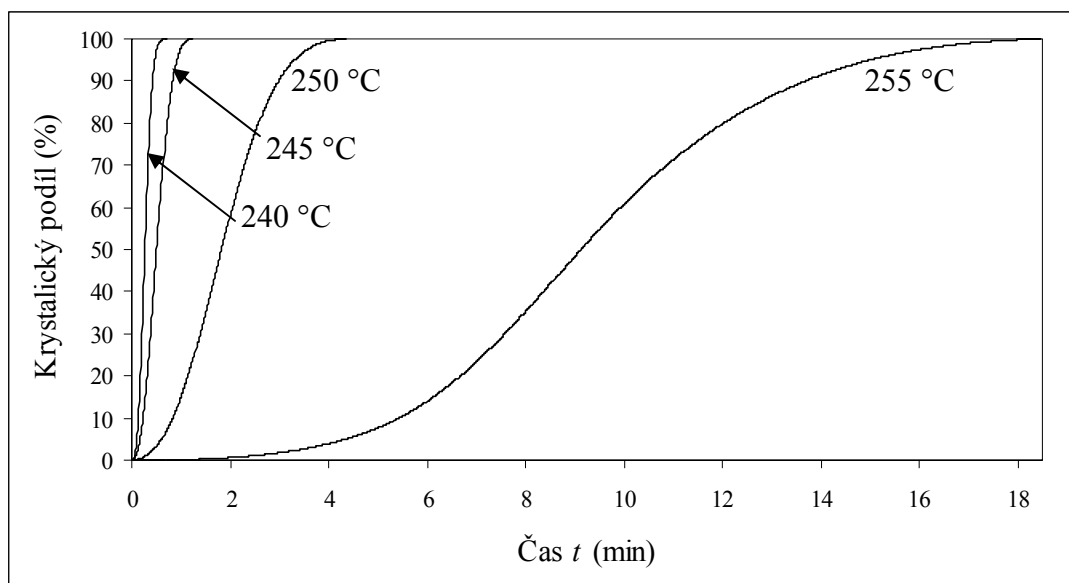
Obr. 3.10 popisuje FTIR spektra druhé části rozsahu od 1000 – 800 cm^{-1} . i v této části není zřetelný výrazný jakýkoli zásadní rozdíl oproti předchozí teplotě 280 °C. Jsou zřetelní výrazné pásy amorfni části při 905 a 841 cm^{-1} . Se vzrůstem teploty krystalizace není detekován žádný výrazný pokles plochy pod pásem a tedy obsahu amorfni části. Pás amorfni při 905 cm^{-1} přechází v pás 911 cm^{-1} , kterým je charakterizována β modifikace. S rostoucí teplotou vliv amorfniho pásu klesá. Při 858 cm^{-1} je nově detekován vznik pásu jež je charakteristický pro β modifikaci.



Obr. 3.10 FTIR spektra vzorků v rámci teploty temperace 300 °C

3.4 Maximální teplota temperace 330 °C

Na obr. 3.11 jsou znázorněny krystalizační izotermy sPS při maximální teplotě temperace 330 °C a lze zde pozorovat přibližně stejné průběhy jako v předcházející kapitole na obr. 3.6.

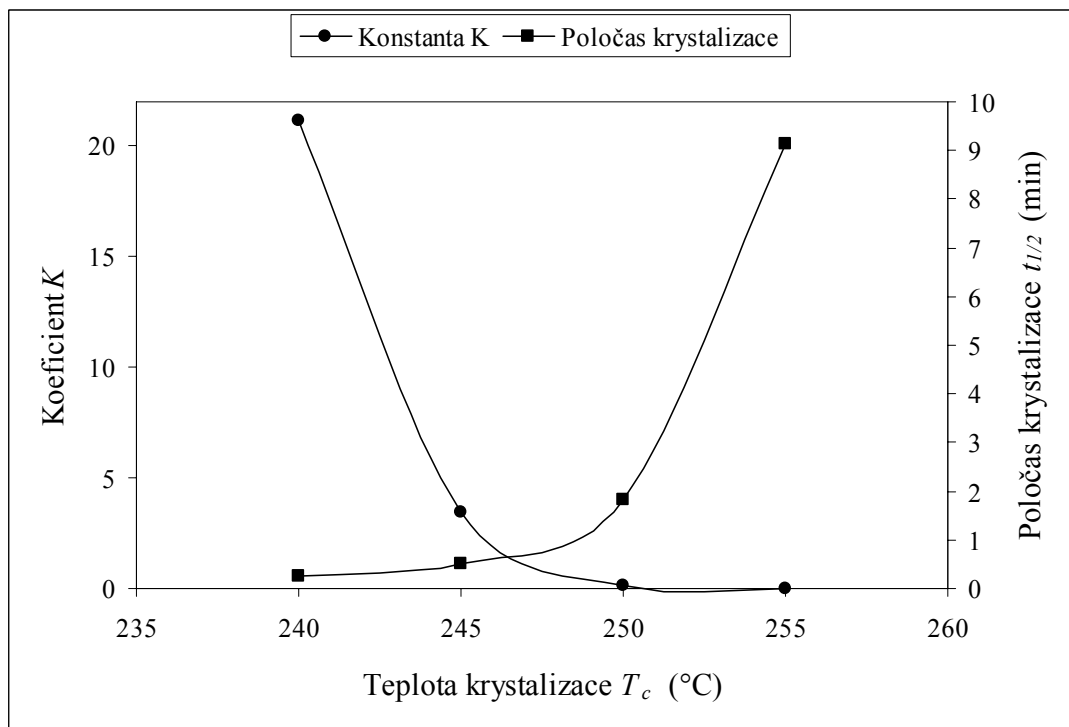


Obr. 3.11 Obsah zkrystalizované fáze v čase t vzorků sPS připravených při různých teplotách krystalizace a shodné temperační teplotě 330 °C

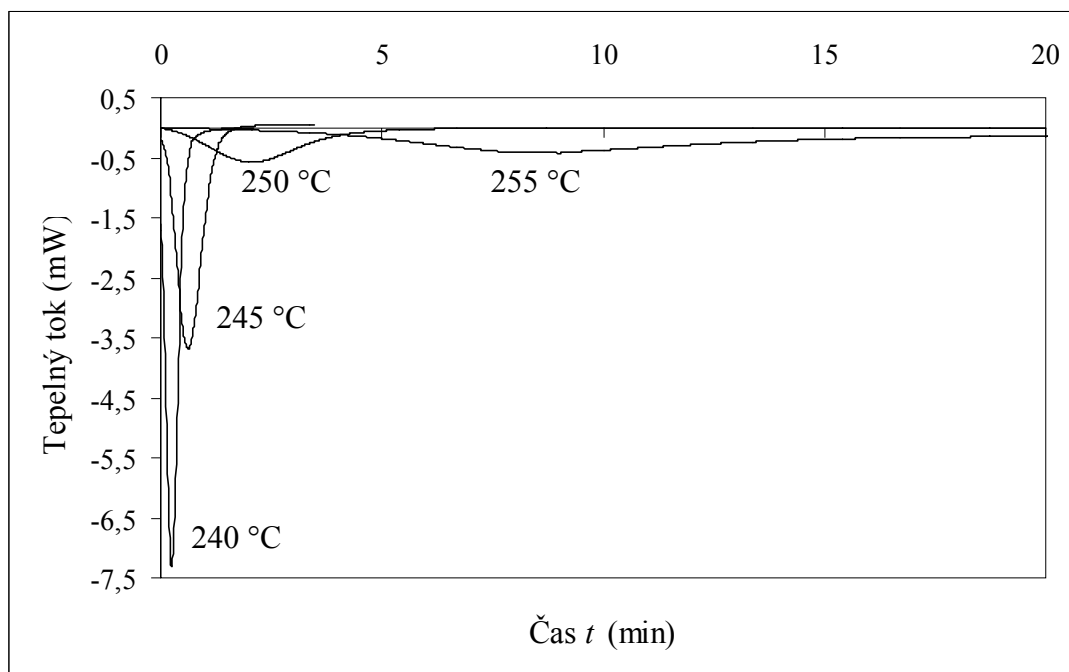
Doby poločasů a parametry Avramiho rovnice n a K (viz tab. III.4, obr. 3.12) se nijak výrazně neliší od hodnot, které byly stanoveny při předchozí teplotě temperace 300 °C. Jen krystalizace při teplotě 255 °C proběhla rychleji a parametr n se opět pohybuje v necelých číslech.

Tab. III.4 Poločasy krystalizací a parametry Avramiho rovnice

T_c (°C)	$t_{1/2}$ (min)	n	K
240	0,27	2,61	21,16
245	0,51	2,40	3,49
250	1,82	2,43	0,16
255	9,14	3,35	$4,16 \cdot 10^{-4}$



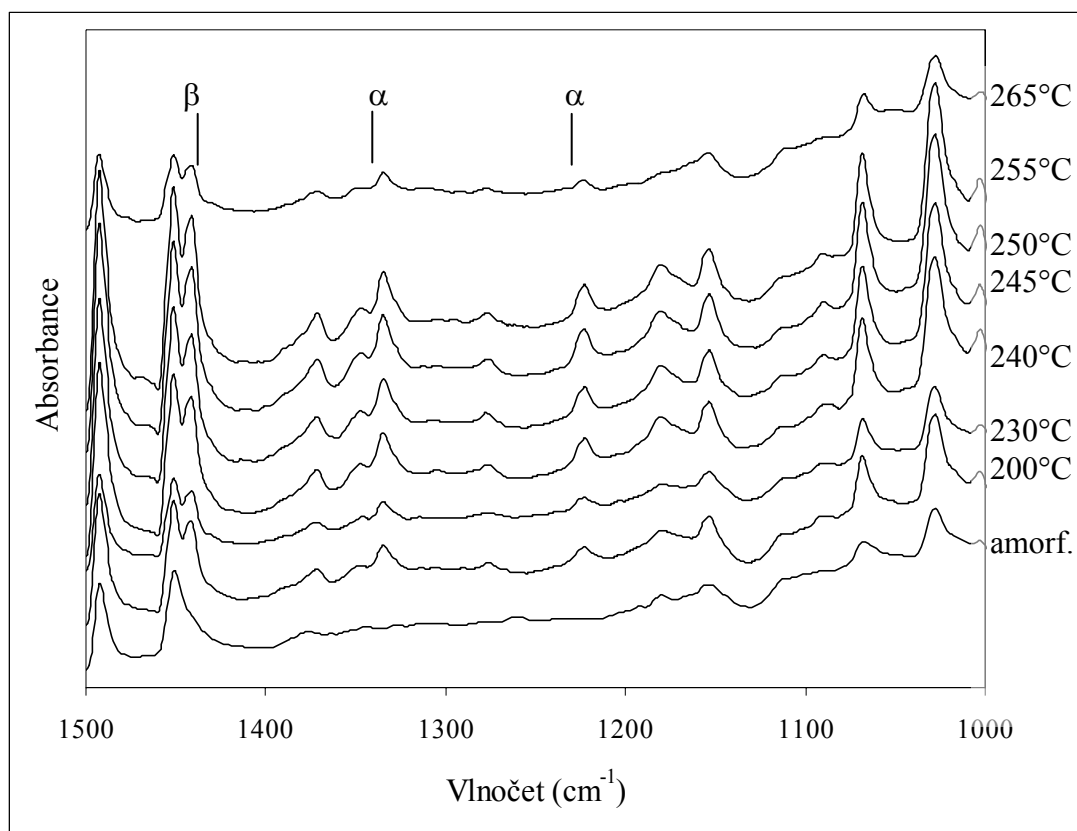
Obr. 3.12 Závislost konstanty K a poločasu krystalizace na teplotě krystalizace při shodné teplotě 330 °C



Obr. 3.13 Znárodnění tepelného toku v závislosti na čase t vzorků sPS s různými teplotami krystalizace a shodné teplotě 330 °C

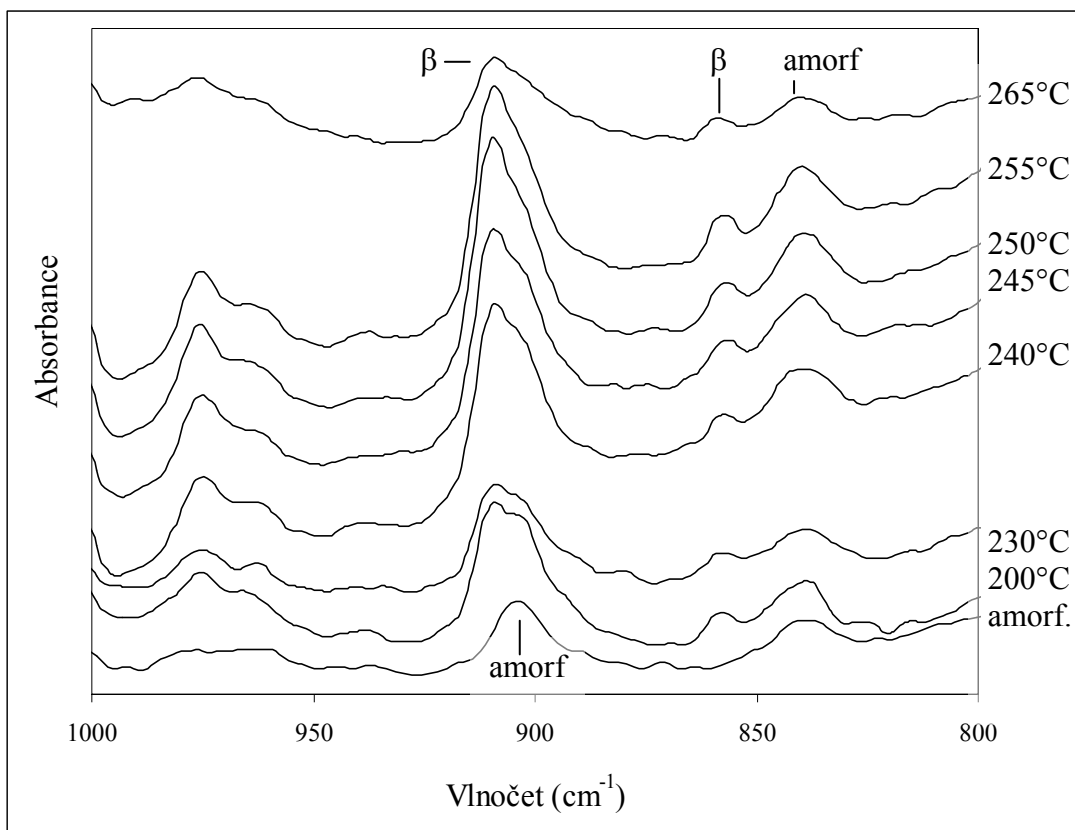
3.4.1 FTIR

Na obr. 3.14 je znázorněna první část FTIR spekter maximální teploty temperace 330 °C. Jsou detekovány tři pásy při 1442 cm⁻¹ příslušející β modifikaci a 1333 a 1222 cm⁻¹ náležící α modifikaci. Již na první pohled je patrný vývoj struktury, který v obou předchozích případech nebyl pozorován. Je to zřejmě dáno tím, že při vyšších teplotách temperace je dokonaleji smazána „paměť“ polymeru. S rostoucí teplotou krystalizace jsou pásy výraznější a ostřeji ohraničené. Tento trend je pozorován u obou modifikací, tedy jak β tak i α modifikace. Opět u nejvyšší teploty krystalizace je tento vývoj zastaven a naopak pásy a jejich plocha pod nimi je násobně menší než při teplotě 255 °C, kdy je obsah obou modifikací z tohoto pohledu největší.



Obr. 3.14 FTIR spektra vzorků v rámci teploty temperace 330 °C

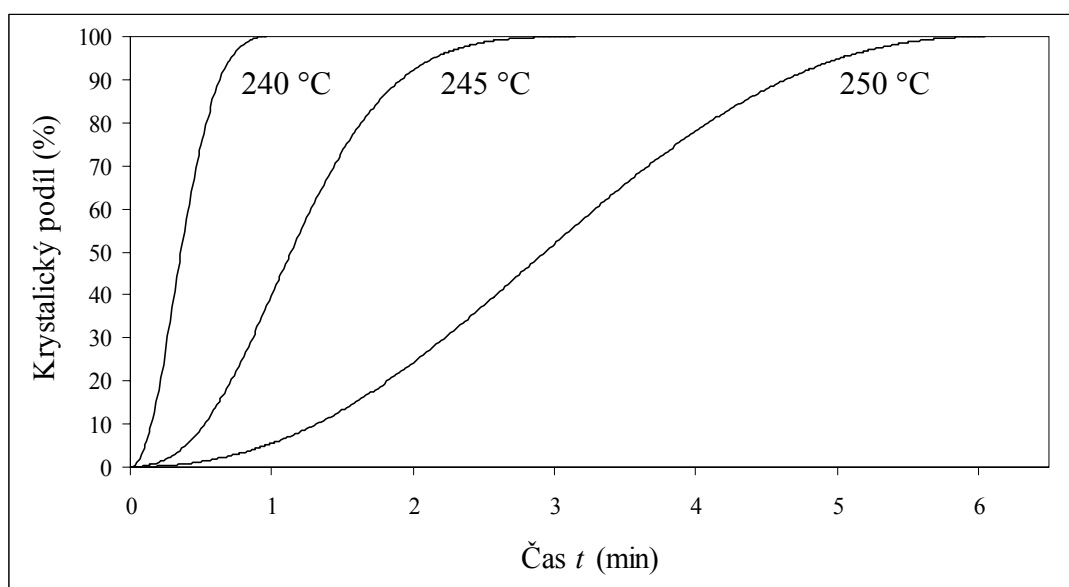
Druhou část FTIR spekter znázorňuje grafický záznam na *obr. 3.15*. Z obrázku je patrný vznik β modifikace při 911 a 858 cm^{-1} . S rostoucí teplotou krystalizace je nejkomplicovanější vývoj této modifikace pozorován v oblasti kolem 900 cm^{-1} . Kdy pás amorfni fáze přechází z 905 na 911 cm^{-1} . Vliv amorfu i zde klesá tak jako ve všech předcházejících maximálních teperančních teplotách 280 a 330 $^{\circ}\text{C}$. Opět poměrově plocha pod tímto pásem při nejvyšší teplotě 265 $^{\circ}\text{C}$ klesá.



Obr. 3.15 FTIR spektra vzorků v rámci teploty temperace 330 $^{\circ}\text{C}$

3.5 Maximální teplota temperace 370 °C

V grafu (obr. 3.16) jsou zaznamenány pouze tři závislosti krystalického podílu na času. U teploty 255 °C totiž nebyl krystalizační pík jasně, zcela a prokazatelně identifikovatelný vzhledem k extrémně dlouhé době krystalizace. U uvedených izoterm a následně u poločasů krystalizace (tab. III.5) lze pozorovat, že krystalizace u každé teploty (240, 245 a 250 °C) probíhala zhruba 1,5krát déle než u předchozí teploty temperace 330 °C.

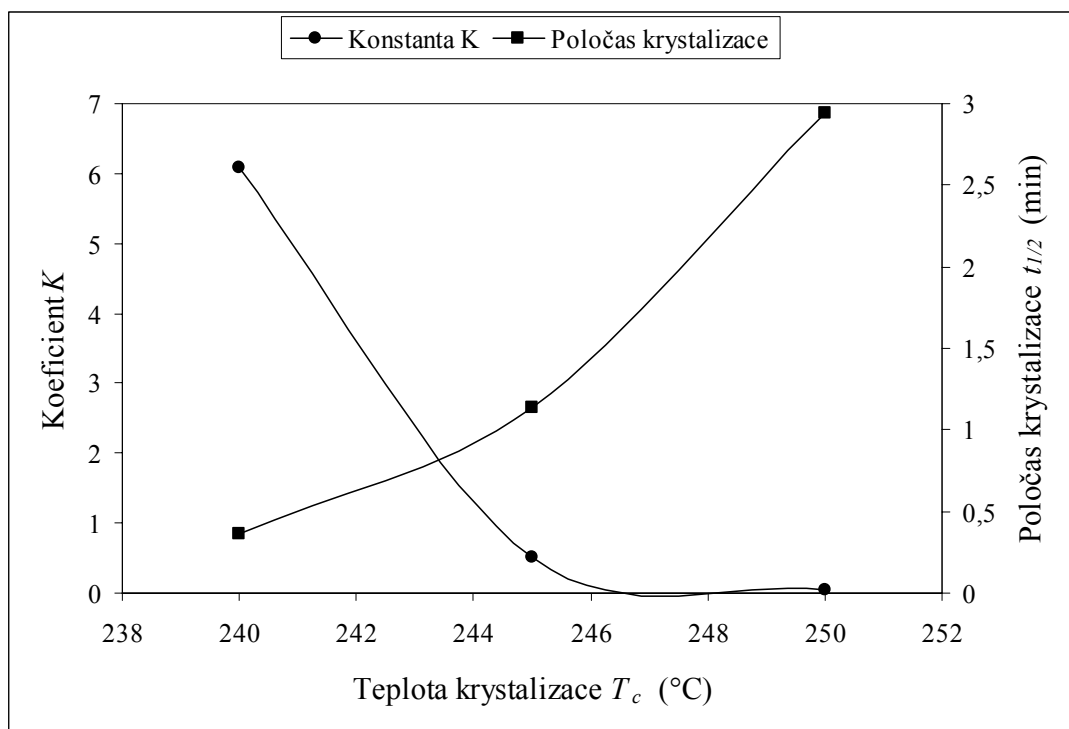


Obr. 3.16 Obsah zkrytalizované fáze v čase t vzorků sPS připravených při různých teplotách krystalizace a shodné temperační teplotě 370 °C

Tab. III.5 Poločasy krystalizací a parametry Avramiho rovnice

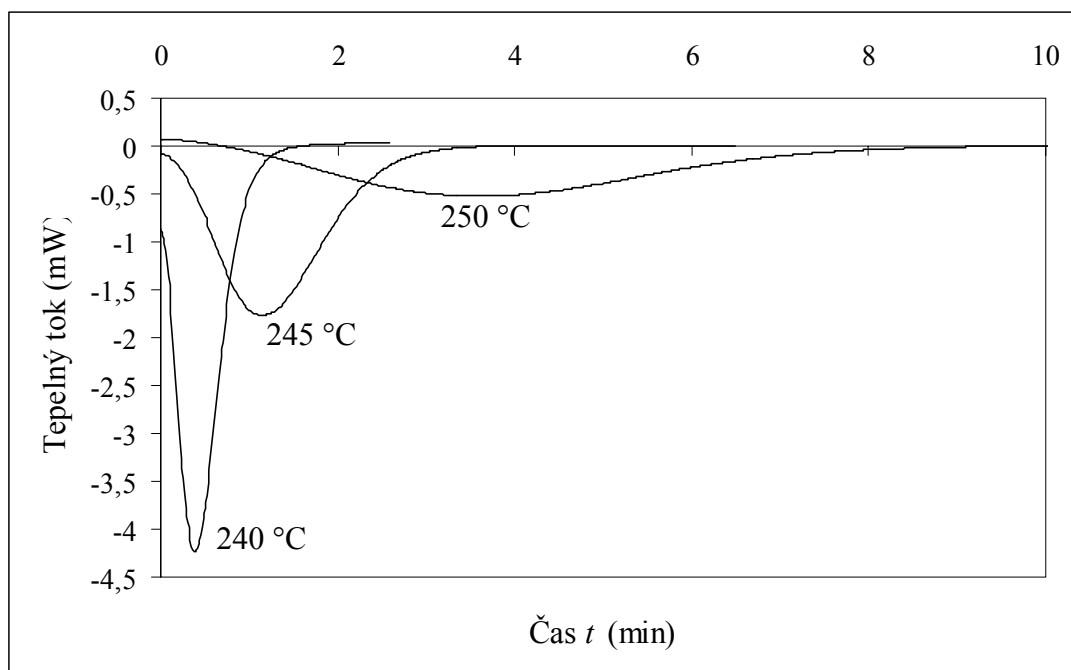
T_c (°C)	$t_{1/2}$ (min)	n	K
240	0,36	2,13	6,08
245	1,14	2,38	0,51
250	2,94	2,44	0,05

V tabulce (tab. III.5) jsou vypsány poločasy krystalizací, které jsou o poznání dvakrát větší než u předchozích teplot temperace. Zároveň lze konstatovat, že parametr K je řádově menší než dříve. Tyto hodnoty jsou následně znázorněny i v grafu (obr. 3.17). Parametr n se pohybuje v rozmezí hodnot 2 – 2,5.



Obr. 3.17 Závislost konstanty K a poločasu krystalizace na teplotě krystalizace při shodné temperační teplotě 370 °C

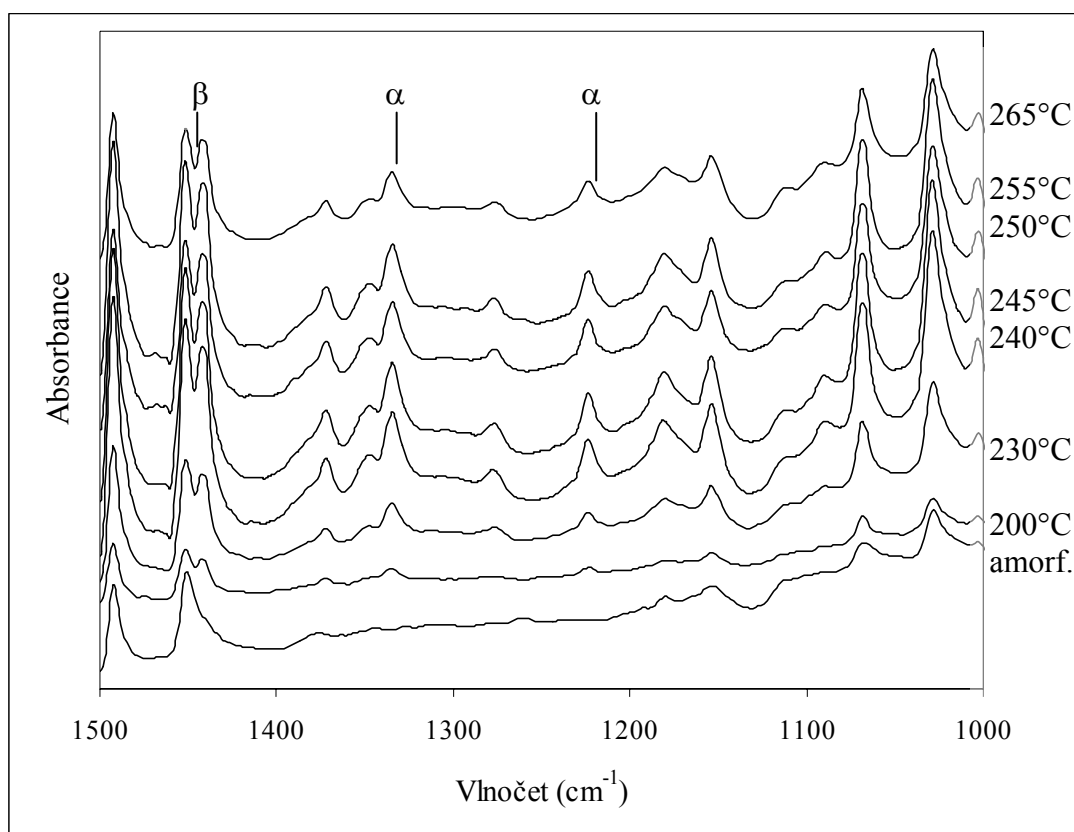
Na obr. 3.18 jsou znázorněny krystalizační píky vzorků krystalizovaných při různých teplotách krystalizace. Chybí krystalizační pík při 255 °C z výše uvedeného důvodu.



Obr. 3.18 Znárodnění tepelného toku v závislosti na čase t vzorků sPS s různými teplotami krystalizace a shodné teplotě 370 °C

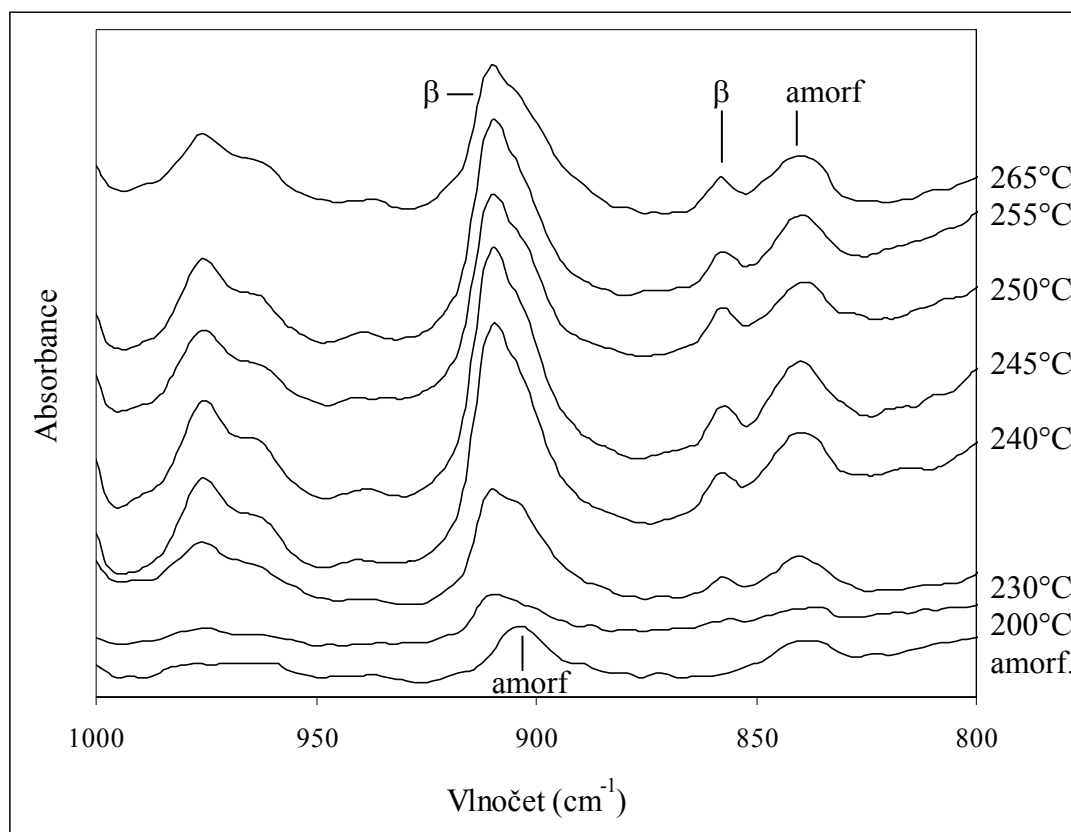
3.5.1 FTIR

Poslední z diskutovaných FTIR spekter první části jsou spektra získaná při izotermní krystalizaci vycházející ze vzorku podrobených maximální teplotě temperace 370 °C. Ta jsou k vidět na *obr. 3.19*. Opět tak jako v předchozích případech byly identifikovány tři hlavní pásy 1442 cm⁻¹ odpovídající β modifikaci a 1333, 1222 cm⁻¹ odpovídající α modifikaci. Vývoj strukturu v rámci rostoucí teploty krystalizace je v této v hledané oblasti velmi dobře patrný na rozdíl od teplot maximální temperace 280, 300 a 330 °C. Pásy obou modifikací (tedy α a β) se stávají zřetelnější a ostřejší směrem od teploty 200 °C do 255 °C. To poukazuje na vývoj v dokonalejší supermolekulární uspořádání. Nejzřetelnější vývoj je zaznamenán v rozmezí teplot krystalizace od 200 do 240 °C.



Obr. 3.19 FTIR spektra vzorků v rámci teploty temperace 370 °C

Druhá část spekter je ukázána na *obr. 3.20*. Zde byly opět identifikovány dva základní pásy týkající se struktury sPS a to při 905 a 841 cm^{-1} amorfního podílu a 911 a 858 cm^{-1} náležící vzniklé β modifikaci. Ihned při první teplotě krystalizace 200 $^{\circ}\text{C}$ dochází k přesunu pásu z amorfní oblasti při 905 cm^{-1} do oblasti β modifikace při 911 cm^{-1} . Do teploty 240 $^{\circ}\text{C}$ se významně podílí na obsahu plochy pod společným pásem a tedy i obsahem amorfního podílu ve vzorku. S přibývajícím teplotou je amorfní podíl, tedy pás méně významný. Zcela beze zbytku tento amorfní pás nemizí, tak jako tomu je ve srovnání i v ostatních případech. Zcela jednoznačně je zde pozorovatelný trend růstu pásu charakterizující β modifikaci při 858 cm^{-1} . Tento pás se stává zřetelnější a ostřejší v rozmezí teplot od 200 do 240 $^{\circ}\text{C}$, kdy pak se jeho vývoj zastavuje a nadále se zdá konstantní a tedy s tím i podíl β modifikace je neměnicí se.

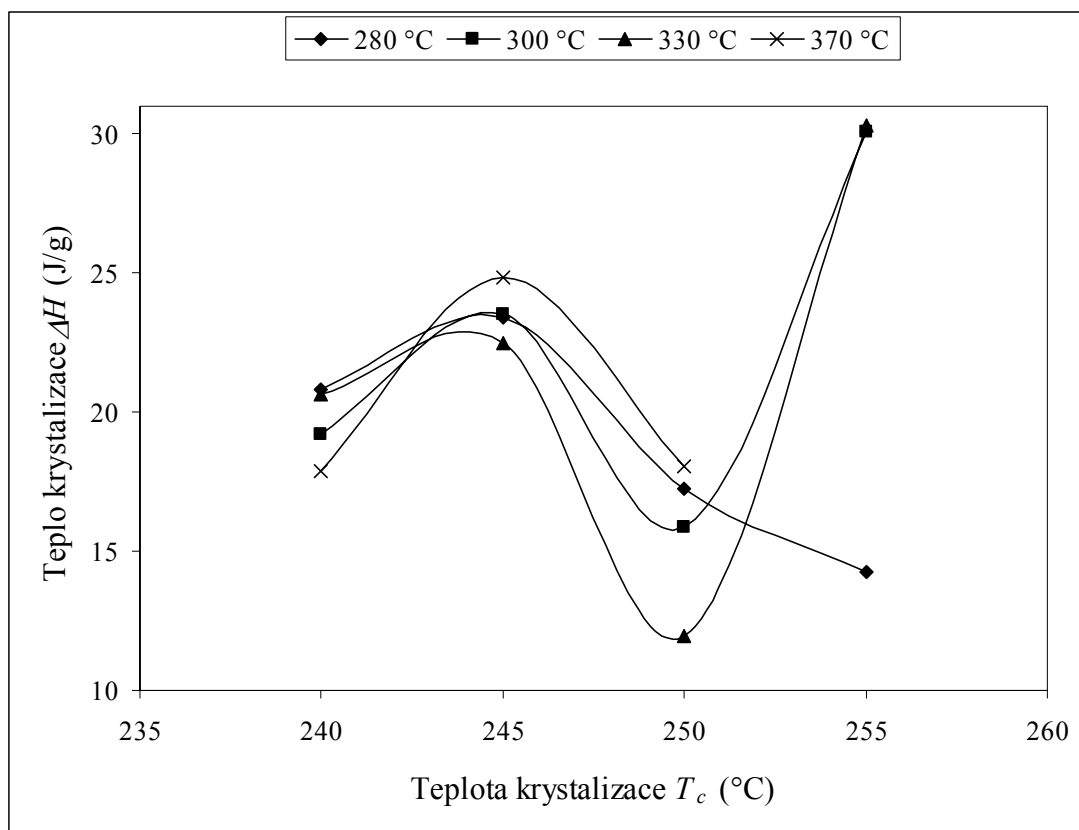


Obr. 3.20 FTIR spektra vzorků v rámci teploty temperace 370 $^{\circ}\text{C}$

3.6 Shrnutí krystalizačních dat

Z množství dat, jež poskytla kinetika krystalizace sPS jsou ty nejzajímavější shrnuta v této části práce.

Ze samotného grafického vyjádření (*obr. 3.21*) a tabulky *tab. III.6* a je patrné, že závislost krystalizačního tepla uvolněného při krystalizaci na teplotě krystalizace v rámci teploty temperace je značně komplikovaná. Nejprve u všech sledovaných teplot temperace dochází k růstu tepla krystalizace, až dosahuje svého lokálního maxima při teplotě krystalizace 245 °C. Pak průběh tepla krystalizace při teplotě temperace 280 °C je klesající. Naopak vzorky temperované při vyšších teplotách, tedy 300 a 330 °C vykazují opačný trend vývoje – vzrůst. Bohužel, teplo krystalizace při nejvyšší teplotě temperace není známo, protože doba krystalizace v tomto případě byla extrémně dlouhá. Lze vyslovit hypotézu, že i zde by teplo krystalizace rostlo.

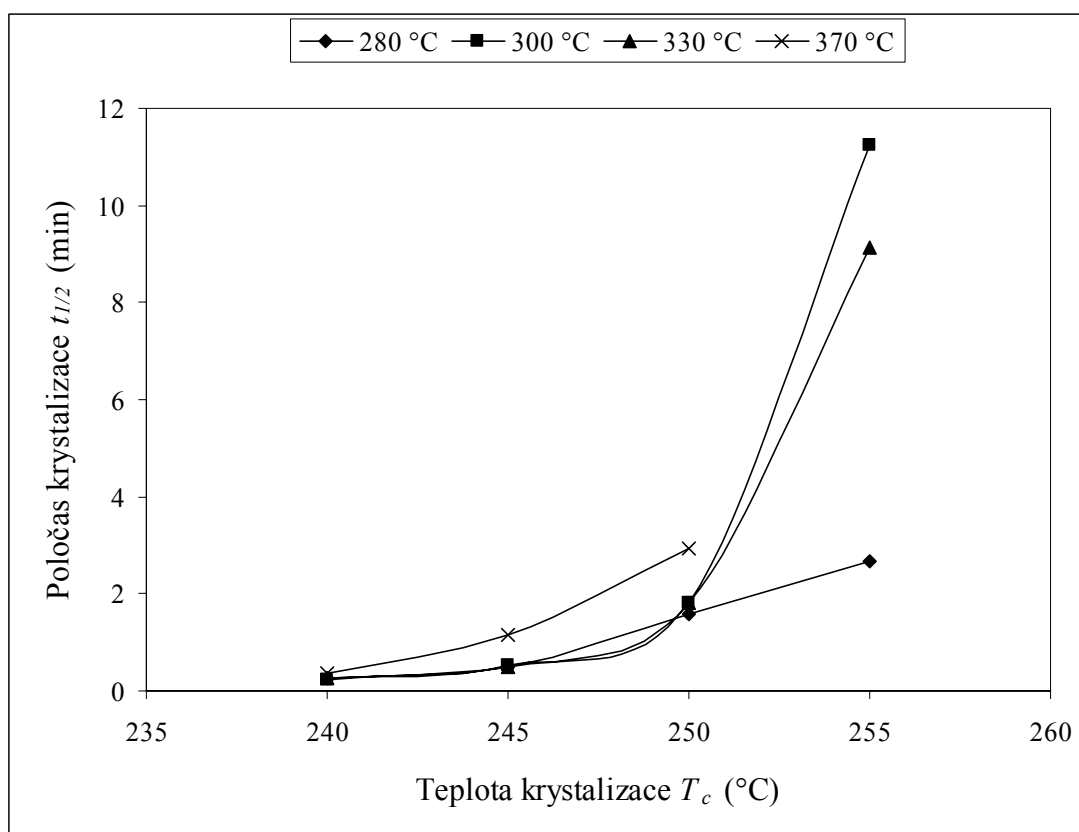


Obr. 3.21 Tepla krystalizací v závislosti na teplotách krystalizací

Tab. III.6 Tepla krystalizací seřazená do sloupců podle temperačních teplot

T_c (°C)	ΔH_{280} (J/g)	ΔH_{300} (J/g)	ΔH_{330} (J/g)	ΔH_{370} (J/g)
240	20,834	19,204	20,668	17,894
245	23,410	23,523	22,500	24,833
250	17,262	15,864	11,942	18,031
255	14,232	30,097	30,332	-

Při srovnání poločasů krystalizací pro dané teploty temperace (obr. 3.22) lze říci, že s rostoucí teplotou temperace dochází k exponenciálnímu nárůstu doby krystalizace a to u všech křivek. Nejvíce je tento trend patrný v případě teplot temperace 300 a 330 °C. Obě křivky obou teplot vykazují téměř identický průběh dané závislosti. Z toho lze vyslovit hypotézu, že v rozmezí těchto teplot není polymorfnní chování nijak zásadně ovlivněno samotnou teplotou temperace, což koreluje i s výsledky z FTIR. Naopak nejkratších poločasů krystalizace je dosahováno u teploty temperace 280 °C. V případě křivky, již náleží maximální teplota temperace 370 °C, chybí poslední poločas krystalizace a to z toho důvodu nemožnosti zachycení krystalizačního píku, jehož teplota krystalizace se nachází v oblasti blízké teplotě tání, kdy rychlost krystalizace je velmi malá.



Obr. 3.22 Srovnání poločasů krystalizací pro dané teplotě temperace

(280, 300, 330, 370 °C)

ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá studiem izotermní krystalizace a polymorfní kompozice syndiotaktického polystyrenu Questra QA 101 pomocí DSC PerkinElmer Pyris 1 a FTIR Avatar 320 s nástavcem na ATR.

Práce si dala za úkol popis kinetiky krystalizace sPS v rámci jednotlivých teplotních teplot. Byla zjištěna předpokládaná exponenciální závislost parametru rychlostní konstanty K a poločasu krystalizace $t_{1/2}$ s rostoucí teplotou krystalizace. Navíc $t_{1/2}$ roste s rostoucí teplotou maximální teploty, kdy v případě teploty teploty 330 °C je jeho hodnota téměř 3,5x větší než v případě teploty teploty 280 °C. Hodnoty exponentu n z Avramiho kinetické teorie se pohybují v rozmezí od 2,5 – 2,8 pro teplotu teploty 280 °C a 2,6 – 3,4 pro teplotu 330 °C. Tedy i zde je patrný nárůst. Všechny tyto hodnoty naznačují heterogenní nukleaci. Toto je v dobré shodě s dostupnou studovanou zahraniční literaturou.

Závislost krystalizačního tepla shrnutá ze všech teplot teploty 280 – 370 °C uvolněného při krystalizaci na teplotě krystalizace v rámci teploty teploty je značně komplikovaná. Pro potvrzení a osvětlení charakteru tohoto chování je nutno provést další experimenty.

Vývoj polymorfního chování sPS byl studován pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací. Poměrně novou a elegantní nedestruktivní metodou, která se těší velkému rozvoji nejen v oblasti polymerních systémů. Z výsledků vyplývá, že ve vzorcích specificky krystalizovaných dochází k tvorbě dvou hlavních modifikací α a β . Největší rozdíl a zároveň nejprokazatelnější vývoj struktury byl analyzován při nejvyšších teplotách teploty tj. 330 a 370 °C, kdežto vývoj struktury během krystalizace v rámci nižších teplot teploty 280 a 300 °C nebyl tak zásadní. To si lze vysvětlit možným zachováním zárodků příslušných modifikací, jež vznikly rekrystalizací i během poměrně rychlého ohřevu 200 °C/min na tyto teploty. Druhá možná zásadnější příčina tak malého neočekávaného rozdílu ve vývoji struktury sehrála jistě i tloušťka analyzovaných vzorků. Na druhou stranu vzorky byly také koncipovány pro RTG analýzu, kde byla vyžadována větší tloušťka.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] LAZÁR M., MIKULÁŠOVÁ D.: Syntéza a vlastnosti makromolekulových látek. ALFA Bratislava, 1977.
- [2] RYBNÍKÁŘ F.: Makromolekulární chemie I. VUT Brno, FT Zlín 1987.
- [3] KUMAR A., GUPTA R. K.: Fundamentals of polymers. McGraw-Hill Companies, 1998. ISBN 0-07-025224-6.
- [4] MEISSNER B., ZILVAR V.: Fyzika polymerů. STNL/ALFA, Praha, 1987.
- [5] KUČERA M.: Vznik makromolekul I. VUT Brno, 2003. ISBN 80-214-2127-4.
- [6] ŠTĚPEK J.: Polymery v obalové technice. SNTL Praha, 1981.
- [7] ZÁMORSKÝ Z.: Nauka o polymerech II. VUT Brno, FT Zlín 1980.
- [8] MOYSES S., SPELLS S. J.: Molecular dimensions in the δ and γ phases of syndiotactic polystyrene, using small angle neutron scattering. Polymer 40, 1999, str. 3269 – 3274.
- [9] HA J. W., CHU K. J.: Molecular weight distribution of syndiotactic polystyrenes prepared over different kinds of catalysts. Materials Letters 33, 1997, str. 149 -152.
- [10] HODGE K., PRODPRAN T., SHENOGINA N. B., NAZARENKO S.: Solid - State Structure of Thermally Crystallized Syndiotactic Polystyrene. Journal of Applied Polymer Science, 2002, str. 2705 – 2715.
- [11] KELLAR E. J. C., GALIOTIS C., ANDREWS E. H.: Raman Vibrational Studies of Syndiotactic Polystyrene. Assignments in a Conformational/Crystallinity Sensitive Spectral Region. Macromolecules 29, 1996, str. 3515 – 3520.
- [12] KOBASHI M., YOSHIOKA T., IMAI M., ITOH Y.: Structural Ordering on Physical Gelation of Syndiotactic Polystyrene Dispersed in Chloroform Studied by Time-Resolved Measurements of Small Angle Neutron Scattering (SANS) and Infrared Spectroscopy. Macromolecules 28, 1995, str. 7376 – 7385.
- [13] VONDRÁČEK P.: Metody studia a charakterizace struktury polymerů. VŠCHT Praha, 1988.

- [14] www.unich.edu/~techserv/instruments/dcs.htm, 13. 11. 2005
- [15] SCHÄTZ M., VONDRÁČEK P.: Zkoušení polymerů. VŠCHT Praha. Fakulta chemické technologie Praha, 1988.
- [16] SHAH V.: Handbook of plastics testing technology. Wiley & Sons, New York, 1998. ISBN 0-471-18202-8.
- [17] www.imc.cas.cz, 2005
- [18] DE ROSA C., DE BALLESTEROS O. R., DI GENNARO M., AURIEMMA F.: Crystallization from the melt of α and β forms of syndiotactic polystyrene. *Polymer* 44, 2003, str. 1861 – 1870.
- [19] KOLEKTIV AUTORŮ: Modern styrenic polymers: Polystyrenes and styrenic copolymers. Wiley & Sons, England, 2003. ISBN 0-471-49752-5.
- [20] TRCHOVÁ M.: Metodická příručka pro uživatele FTIR spektrometru. Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, Praha 2000.
- [21] RYBNIKÁŘ F.: Kinetika krystalizace polymerů. VUT Brno, FT Zlín 1975.
- [22] BRYDSON J: *Plastics Materials*. Elsevier, 1999. ISBN 0-7506-4132-0.
- [23] ŠVEC P., ROSÍK L., HORÁK Z., VEČERKA F.: Polystyren a jeho modifikace. SNTL, Praha 1985.
- [24] SUN Y. S., WOO E. M.: Relationships between polymorphic crystals and multiple melting peaks in crystalline syndiotactic polystyrene. *Macromolecules* 32, 1999, str. 7836 – 7844.
- [25] WOO E. M., WU F. S.: On the multiple melting behavior of polymorphic syndiotactic polystyrene and its behavior in a miscible state. *Macromol. Chem. Physics* 199, 1998, str. 2041 – 2049.
- [26] WOO E. M., SUN Y. S., LEE M. L.: Crystal forms in a cold – crystalized syndiotactic polystyrene. *Polymer Communication* 40, 1999, str. 4425 – 4429.
- [27] LOPÉZ L. C., CIESLINSKI R. C., PUTZIG C. L., WESSON R. D.: Morfological characterization of injection moulded syndiotactic polystyrene. *Polymer* 36, 1995, str. 2331 – 2341
- [28] WOO E. M., SUN Y. S., YANG C. P.: Polymorphism, thermal behavior, and crystal stability in syndiotactic polystyrene vs. Its miscible blends. *Prog. Polym. Sci.* 26, 2001, str. 945 – 983.

- [29] WU H. D., WU S. C., WU I. D., CHANG F. C.: Novel determination of the crystallinity of syndiotactic polystyrene usány FTIR spektrum. *Polymer* 43, 2001, str. 4719 – 4725.
- [30] HO R. M., LIN C. P., TSAI H. Y., WOO E. M.: Metastability studie sof syndiotactic polystyrene polymorphism. *Macromolecules* 33, 2000, str. 6517 – 6526.
- [31] WANG C., HSU Y. C., LO C. F.: Meeting behavior and equilibrium meeting temperatures of syndiotactic polystyrene in α and β crystalline forms. *Polymer* 42, 2001, str. 8447 – 8460.
- [32] ALBUNIA A. R., MUSTO P., GUERRA G.: FTIR spektra of pure helical crystalline phases of syndiotactic polystyrene. *Polymer* 47, 2006, str. 234 – 242.
- [33] WU S. C., CHANG F. C.: The crystallization of bulk syndiotactic polystyrene sample: immediate evidence from IR spectroscopy. *Polymer* 45, 2004, str. 733 – 738.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

sPS		syndiotaktický polystyren
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$		krystalické modifikace sPS
G_V	[J]	Gibbsova volné energie
G_K	[J]	volná energie krystalické fáze
G_L	[J]	volná energie fáze amorfni, kapalné
ΔG_V	[J]	krystalizační volná energie
ΔH	[J]	entalpie
ΔS	[-]	entropie
$t_{0,5}$	[min]	poločas primární krystalizace
θ	[°]	úhel reflexe
C	[J/K]	tepelná kapacita
Q	[J]	teplo
T_g	[°C]	teplota skelného přechodu
T_c	[°C]	teplota krystalizace
T_m	[°C]	teplota tání
X	[%]	procento krystalinity
c_p	[J/g]	měrné teplo
w_k	[%]	obsah krystalického podílu
λ	[nm]	vlnová délka
d	[nm]	mezirovinná vzdálenost
v	[°C/min]	rychlost chlazení
K	[s ⁻ⁿ]	kinetická rychlostní konstanta
t	[s]	izotermní čas krystalizace
n	[-]	Avramiho exponent

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1.1 Závislost rychlosti krystalizace na teplotě.....	8
Obr. 1.2 Krystalizační izoterma polymeru.....	8
Obr. 1.3 Schématické znázornění polymerních řetězců v lamelách.....	11
Obr. 1.4 Strukturní vzorec.....	13
Obr. 1.5 Konformace sPS α , β (TTTT) a γ , δ (TTGG).....	15
Obr. 1.6 Schéma fázových přechodů mezi různými krystalickými formami.....	15
Obr. 1.7 Modely α a β krystalických forem sPS: (a) β forma podle Chataniho, (b) α forma podle Greise, (c) α forma podle De Rosyho.....	17
Obr. 1.8 Modelová DSC křivka polymeru.....	19
Obr. 1.9 Princip spektrometru.....	20
Obr. 2.1 Umístění měřících pícek přístroje DSC PerkinElmer.....	25
Obr. 3.1 Obsah zkrystalizované fáze v čase t vzorků sPS připravených při různých teplotách krystalizace a shodné temperační teplotě 280 °C.....	28
Obr. 3.2 Závislost konstanty K a poločasu krystalizace na teplotě krystalizace při shodné temperační teplotě 280 °C.....	29
Obr. 3.3 Znázornění tepelného toku v závislosti na čase t vzorků sPS s různými teplotami krystalizace a shodné temperační teplotě 280 °C.....	30
Obr. 3.4 FTIR spektra vzorků v rámci teploty temperace 280 °C.....	31
Obr. 3.5 FTIR spektra vzorků v rámci teploty temperace 280 °C.....	32
Obr. 3.6 Obsah zkrystalizované fáze v čase t vzorků sPS připravených při různých teplotách krystalizace a shodné temperační teplotě 300 °C.....	33
Obr. 3.7 Závislost konstanty K a poločasu krystalizace na teplotě krystalizace při shodné temperační teplotě 300 °C.....	34
Obr. 3.8 Znázornění tepelného toku v závislosti na čase t vzorků sPS s různými teplotami krystalizace a shodné temperační teplotě 300 °C.....	35
Obr. 3.9 FTIR spektra vzorků v rámci teploty temperace 300 °C.....	36
Obr. 3.10 FTIR spektra vzorků v rámci teploty temperace 300 °C.....	37
Obr. 3.11 Obsah zkrystalizované fáze v čase t vzorků sPS připravených při různých teplotách krystalizace a shodné temperační teplotě 330 °C.....	38

Obr. 3.12 Závislost konstanty K a poločasu krystalizace na teplotě krystalizace při shodné temperační teplotě 330 °C.....	39
Obr. 3.13 Znárodnění tepelného toku v závislosti na čase t vzorků sPS s různými teplotami krystalizace a shodné temperační teplotě 330 °C.....	39
Obr. 3.14 FTIR spektra vzorků v rámci teploty temperace 330 °C.....	40
Obr. 3.15 FTIR spektra vzorků v rámci teploty temperace 330 °C.....	41
Obr. 3.16 Obsah zkrystalizované fáze v čase t vzorků sPS připravených při různých teplotách krystalizace a shodné temperační teplotě 370 °C.....	42
Obr. 3.17 Závislost konstanty K a poločasu krystalizace na teplotě krystalizace při shodné temperační teplotě 370 °C.....	43
Obr. 3.18 Znárodnění tepelného toku v závislosti na čase t vzorků sPS s různými teplotami krystalizace a shodné temperační teplotě 370 °C.....	44
Obr. 3.19 FTIR spektra vzorků v rámci teploty temperace 370 °C.....	45
Obr. 3.20 FTIR spektra vzorků v rámci teploty temperace 370 °C.....	46
Obr. 3.21 Tepla krystalizací v závislosti na teplotách krystalizací.....	47
Obr. 3.22 Srovnání poločasů krystalizací pro dané teploty temperací (280, 300, 330, 370 °C).....	48

SEZNAM TABULEK

Tab. I.1 Vlastnosti a struktura tří rozdílných typů polystyrenu.....	14
Tab. II.1 Vlastnosti materiálu Questra QA 101.....	23
Tab. III.1 Poločasy krystalizací a parametry Avramiho rovnice.....	28
Tab. III.2 Charakteristické pásy spekter sPS.....	30
Tab. III.3 Poločasy krystalizací a parametry Avramiho rovnice.....	34
Tab. III.4 Poločasy krystalizací a parametry Avramiho rovnice.....	38
Tab. III.5 Poločasy krystalizací a parametry Avramiho rovnice.....	42
Tab. III.6 Tepla krystalizací seřazená do sloupců podle temperačních teplot.....	48

PŘÍLOHA

