

# Charakterizácia poly(fenylmetylsilylénu) vybranými metódami termickej analýzy

Bc. Pavol Šuly

---

Diplomová práca  
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2011/2012

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Pavol ŠULY**

Osobní číslo: **T10362**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Charakterizace poly(fenylmethylsilylenu) vybranými metodami termické analýzy**

Zásady pro vypracování:

- 1. Literární rešerše k tématu, kromě sběru a vyhodnocení materiálů k všeobecné charakteristice zvoleného materiálu a metod především sestavit přehled doposud použitých termických metod a dosavadních výsledků analýz polysilanů dostupných v literatuře.**
- 2. Na základě vědomostí získaných z prostudované literatury zvolit metody, konkretizovat cíle práce a naplánovat experiment.,**
- 3. Experimentální studie**
- 4. Zpracování a vyhodnocení získaných dat, formulace závěrů.**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. Ehrenstein, G.W., Riedel, G., Trawiel, P. Thermal analysis of plastics : theory and practice. Munich, Cincinnati: Hanser, 2004. xxix, 368 p. ISBN 156990362X (Hanser Gardner Publications), 3446226737 (Carl Hanser Verlag).
2. Kricheldorf, H.R., Burger, C. Silicon in polymer synthesis. Berlin ; New York: Springer, 1996. xi, 494 p. ISBN 3540582940.
3. Miller, R.D., Michl, J., Polysilane High Polymers, Chemical Reviews, Vol. 89, 1989, No. 6, pp. 1359–1410. Články dostupné na WOS, Scopus, SciDirect a ostatní dle doporučení vedoucího

Vedoucí diplomové práce:

**doc. Ing. Ivo Kuřitka, Ph.D.**

Centrum polymerních materiálů


Datum zadání diplomové práce:

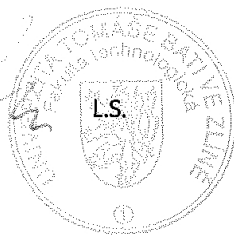
**10. února 2012**


Termín odevzdání diplomové práce:

**14. května 2012**

Ve Zlíně dne 10. února 2012

  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*děkan*



  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně dne 14. 5. 2012



<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) *Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.*

(3) *Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.*

<sup>2)</sup> *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:*

(3) *Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).*

<sup>3)</sup> *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:*

(1) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.*

(2) *Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.*

(3) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

## **ABSTRAKT**

Cieľom práce je tepelná charakterizácia vybraných polysilánov. V teoretickej časti sú uvedené obecné informácie o syntéze, vlastnostiach a degradácií polysilánov spolu s súhrnným prehľadom tepelnej charakterizácie polysilánov do súčasnosti. Experimentálna časť podáva výsledky dosiahnuté pomocou termogravimetrickej analýzy a diferenčnej skenovacej kalorimetrie na poly(fenylmetylsilylénu) a jeho kopolyméru poly(dimetylsilylénu-co-fenylmetylsilylénu). Fenomény pozorované pri konvenčnom ohrievacom móde boli bližšie objasnené pomocou vysoko-rozlišovacích termogravimetrických módov. Okrem štruktúrnej analýzy bol vyhodnotený vplyv čistiacej procedúry polymérov na kvalitu pripraveného materiálu.

Kľúčové slova: Polysilány, poly(fenylmetylsilylén), TG, DSC, kopolyméry, tepelná stabilita.

## **ABSTRACT**

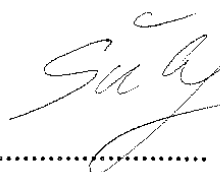
The aim of thesis is to provide thermal characterization of selected polysilanes. In the theoretical part, general information about synthesis, properties and degradation of polysilanes are given together with a brief overview of thermal characterization on polysilanes achieved up to present date. In the experimental part, results obtained from termogravimetric analysis and differential scanning analysis of poly(methylphenylsilylene) and its related copolymer poly(dimethylsilylene-co- methylphenylsilylene) are discussed. Phenomena observed in conventional heating mode experiments were clarified in more detail by the use of high resolution thermogravimetric modes. Besides structural interpretations, the influence of various polymer purification procedures on the quality of prepared materials was evaluated.

Keywords: Polysilanes, poly(methylphenylsilylene), TG, DSC, copolymers, thermal stability.

Rád by som poďakoval svojmu vedúcemu doc. Ing. Ivovi Kuřitkovi Ph.D., za jeho odborné vedenie, dôveru v samostatnej činnosti na zariadení, čas a rady pri vypracovávaní diplomovej práce. Ďalej by som rád poďakoval Ing. Pavlovi Urbánkovi za pomoc pri spektroskopickkej analýze, ako aj za poskytnutie prečistených materiálov, ktoré boli predmetom skúmania.

Prehlasujem, že odovzdaná verzia diplomovej práce a verzia elektronická, nahraná do IS/STAG sú totožné.

V Zlíne dne 14. 5. 2012



.....

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 TERMICKÁ ANALÝZA</b> .....	<b>12</b>
1.1 TEÓRIA A DEFINÍCIA TERMICKEJ ANALÝZY .....	12
1.2 VÝHODY A ROZDELENIE TERMICKEJ ANALÝZY .....	13
1.3 METÓDY TERMICKEJ ANALÝZY .....	14
1.3.1 Termogravimetrická analýza .....	14
1.3.2 Diferenčná skenovacia kalorimetria .....	15
1.3.3 Termická mechanická analýza .....	17
1.3.4 Dynamická mechanická analýza .....	20
<b>2 POLYSILÁNY</b> .....	<b>23</b>
2.1 HISTÓRIA POLYSILÁNOV .....	23
2.2 PRÍPRAVA POLYSILÁNOV .....	24
2.2.1 Wurtzova syntéza .....	24
2.2.2 Katalytická dehydrogenácia .....	26
2.2.3 Ďalšie metódy prípravy polysilánov .....	27
2.2.3.1 Polymerizácia otváraním cyklov .....	27
2.2.3.2 Polymerizácia maskovaných disilánov .....	27
2.2.3.3 Elektroredukčná syntéza .....	28
2.2.3.4 Polymerizácia za využitia plazmy .....	30
2.3 VLASTNOSTI POLYSILÁNOV .....	31
2.3.1 Elektrické vlastnosti .....	31
2.3.2 Elektrónová štruktúra .....	32
2.3.3 Optické vlastnosti .....	33
2.3.4 UV stabilita .....	35
2.4 DEGRADÁCIA POLYSILÁNOV .....	35
2.4.1 Tepelná degradácia .....	36
2.4.2 Vysoko-energetická degradácia (fotodegradácia) .....	37
2.4.3 Chemická degradácia .....	38
2.5 PREHĽAD TEPELNÝCH ŠTÚDIÍ POLYSILÁNOV .....	39
2.5.1 Poly(dimetylsilán) (PDMSi) .....	39
2.5.2 Poly(fenylmetylsilán) (PMPSi) .....	41
2.5.3 Kopolymér poly(dimethylsilán-co-fenylmetylsilán) (PDMMPsi) .....	48
<b>3 CIELE PRÁCE</b> .....	<b>50</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>51</b>
<b>4 EXPERIMENT</b> .....	<b>52</b>



4.1	MATERIÁL .....	52
4.2	PRÍPRAVA VZORIEK PRED MERANÍM .....	53
4.3	PRÍSTROJE A POMÔCKY .....	54
4.4	POSTUP MERANIA .....	56
<b>5</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSIA.....</b>	<b>58</b>
5.1	TERMOGRAVIMETRICKÉ ŠTÚDIUM TEPELNEJ STABILITY ZADANÝCH VZORIEK.....	58
5.1.1	Stanovenie počiatočnej teploty rozkladu.....	58
5.1.2	Charakterizácia rozkladných procesov pri teplotnom ohreve polysilánov .....	60
5.1.3	Vplyv čistenia a štruktúry na tepelnú stabilitu a priebeh rozkladu polysilánov .....	62
5.1.4	Vysoko-rozlišovacia TG analýza polysilánov .....	64
5.2	STANOVENIE PRECHODOVÝCH TEPLÔT VYBRANÝCH POLYSILÁNOV POMOCOU DSC .....	67
5.3	ŠTÚDIUM ZMIEN V CHEMICKOM ZLOŽENÍ DANÝCH VZORIEK PO VYSTAVENÍ TEPLOTNÉMU PROGRAMU .....	73
5.3.1	Vplyv teplotného režimu DSC na chemické zloženie a štruktúru polysilánov .....	74
5.3.2	Vplyv čistenia vzoriek na chemickú štruktúru polysilánov .....	80
	<b>ZÁVER .....</b>	<b>84</b>
	<b>ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY .....</b>	<b>86</b>
	<b>ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK .....</b>	<b>94</b>
	<b>ZOZNAM OBRÁZKOV .....</b>	<b>97</b>
	<b>ZOZNAM TABULIEK .....</b>	<b>100</b>
	<b>ZOZNAM SCHÉM.....</b>	<b>101</b>
	<b>ZOZNAM PRÍLOH.....</b>	<b>102</b>

## ÚVOD

Polysilány, taktiež nazývané polysilylény alebo polyorgánosilány, patria do skupiny zaujímavých materiálov pre ich výnimočné vlastnosti a možnosť využitia ako prekurzory keramiky, fotoodpory a i. [22] Hlavný reťazec polysilánov je tvorený atómami kremíku, ku ktorým sú pripojené bočné skupiny organického pôvodu.

Štúdiu polysilánov na Univerzite Tomáše Bati vo Zlíně je venovaná pozornosť už takmer desať rokov. Avšak väčšina štúdií je sústredená na spektroskopické metódy, preto sa naskytuje príležitosť aj potreba ich preskúmania z hľadiska tepelnej stability a tepelného chovania. Prevažujúcu spektroskopickú orientáciu výskumu dokazuje aj prehľad literatúry, keďže iba v ojedinelých prípadoch možno nájsť práce o termickej analýze polysilánov.

U všetkých experimentálnych metód dochádza s postupom času k vývoju a vzniku nových možností. V tomto zmysle ani termická analýza, ktorá patrí do skupiny analytických metód, nie je výnimkou. Funkčnosť novo vzniknutých metód vo výskumných pracoviskách je najskôr overená vo vývojových centrách, odkiaľ sú po úspešne absolvovaných testoch novinky dopravené k zákazníkovi. S postupom času sa tak dostávajú už ako štandardné prístroje naspäť do univerzitných laboratórií a zaplňajú v nich prázdne miesta. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně patrí do tejto skupiny, nakoľko experimentálna časť tejto práce, prebehla na novo poriadennom prístroji, ktorý disponuje okrem klasického postupu merania aj vysoko-rozlišovacími módmi termogravimetrie. Tento prístroj bol inštalovaný v prvom kvartále roku 2012, vďaka čomu sa autorovi práce naskytla jedinečná príležitosť osvojiť si ako prvému vo výskumnej skupine, nové meracie metodiky a otestovať ich.

Prvá časť teórie je zameraná na zber a spracovanie znalostí z oblasti termickej analýzy a jej metód. V druhej časti sú uvedené poznatky o syntéze, vlastnostiach a degradácií polysilánov, ako aj prehľad doposiaľ známych, a dostupných výsledkov z oblasti ich tepelného chovania. Experimentálna časť práce je venovaná tepelnej charakterizácii vybraných polysilánov. Vybrané materiály boli podrobené sade meraní s využitím metód DSC a TG. V prípade TG meraní boli na polysilány aplikované aj vysoko-rozlišovacie módy s pozitívnym výsledkom. Zvolené metódy termickej analýzy boli aplikované na pôvodné materiály, ale aj na prečistené odrody pre stanovenie vplyvu čistenia na pôvodné tepelné vlastnosti.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 TERMICKÁ ANALÝZA

## 1.1 Teória a definícia termickej analýzy

Existuje niekoľko definícií termickej analýzy (TA), no obecné pod pojmom TA rozumieme skupinu analytických techník, ktorými sa sledujú zmeny fyzikálnych vlastností skúmaných materiálov v závislosti na teplote pri definovaných podmienkach. Vo väčšine prípadov sú merania uskutočňované pri rastúcej teplote (ohrevu), avšak v určitých prípadoch (napr. meranie vlastností pneumatík) je meranie prevádzané kontrolovaným poklesom teploty (ochladzovaní) – skúšky mrazuvzdornosti. Definovanými podmienkami sa obecné rozumie napríklad rýchlosť zmeny teploty, okolitá atmosféra či materiál použitého zariadenia. [1, 2]

Z termodynamického hľadiska je možné každú látku charakterizovať zmenou entalpie, ktorá je základným javom pre metódy termickej analýzy. Zmena entalpie môže byť vyjadrená termodynamickým vzťahom (1):

$$G = H - TS \quad (1)$$

kde:  $G$  – Gibbsová voľná energia,  $H$  – entalpia,  $T$  – absolútna teplota,  $S$  – entropia.

Cieľom každého systému je dosiahnutie stavu, v ktorom bude mať najnižšiu hodnotu voľnej entalpie pri danej teplote. Ku zmene entalpie dochádza napríklad v dôsledku prechodu z jednej kryštalickej fázy do druhej, alebo v priebehu látkovej premeny, ktorá zahŕňa var, sublimáciu, topenie či chemickú reakciu. Každá premena je potom charakterizovaná teplotou a zmenou entalpie. [1]

Za najhlavnejšiu definíciu môže byť považovaná definícia „Medzinárodného spolku pre termickú analýzu a kalorimetriu“ (The International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry - ICTAC), ktorý definuje termickú analýzu ako skupinu techník, pri ktorých sú vlastnosti skúmaných látok (vzoriek) sledované a zaznamenávané pri naprogramovanej teplote a špecifickej atmosfére, v závislosti na teplote alebo čase.[3] Medzinárodná konfederácia pre termickú analýzu a kalorimetriu vznikla z ICTA (Medzinárodná konfederácia pre termickú analýzu) v Aberdeene v Škótsku v roku 1965. V roku 1992 bola premenovaná do súčasného názvu, aby vyjadrila úzku súvislosť medzi termickou analýzou a kalorimetriou. Jej hlavným cieľom je podpora medzinárodného porozumenia a spolupráce

v oblasti termickej analýzy a kalorimetrie, a to skrze usporadúvania medzinárodných konferencií a spolupráce vedeckých odborov. [4]

## 1.2 Výhody a rozdelenie termickej analýzy

Metódy termickej analýzy sú široko využívanými metódami charakterizácie polymérnych materiálov z hľadiska ich tepelného chovania. Napomáhajú nájsť tepelné charakteristiky daného materiálu, ktoré sú neskôr použité pri rozhodovaní použitia daného materiálu pre konkrétnu aplikáciu.

Hlavnými výhodami metód TA sú:

- malé množstvo skúmaného materiálu (vzorky),
- za pomoci rôznych príslušenstiev možno merať vzorky väčšiny skupenstiev (pevného, kvapalného, gélu),
- chovanie materiálu skúmané za rozličných podmienok a rôznych teplotných rozmedziach,
- časové hľadisko (závisí na skúmanej látke a na zvolenom teplotnom programe),
- zariadenia pre TA dostupné za prijateľnú cenu. [5]

Vzhľadom na použitú metódu TA môžu byť pozorované materiálové vlastnosti ako hmotnosť, rozmer, objem či energia v závislosti na teplote, v prípade záujmu časového hľadiska taktiež v závislosti na čase. Tabuľka 1 zobrazuje prehľad najpoužívanejších metód TA.

Tabuľka 1 - Prehľad metód TA podľa sledovanej veličiny [1].

Druh metódy	Sledovaná veličina
Termogravimetrická analýza (TG)	Hmotnosť
Diferenčná skenovacia kalorimetria (DSC)	Entalpia
Diferenčná termická analýza (DTA)	Rozdiel teplôt
Termická mechanická analýza (TMA)	Deformácia
Dynamická mechanická analýza (DMA)	Deformácia
Dilatometria	Objem
Elektrická vodivostná analýza	Elektrický prúd

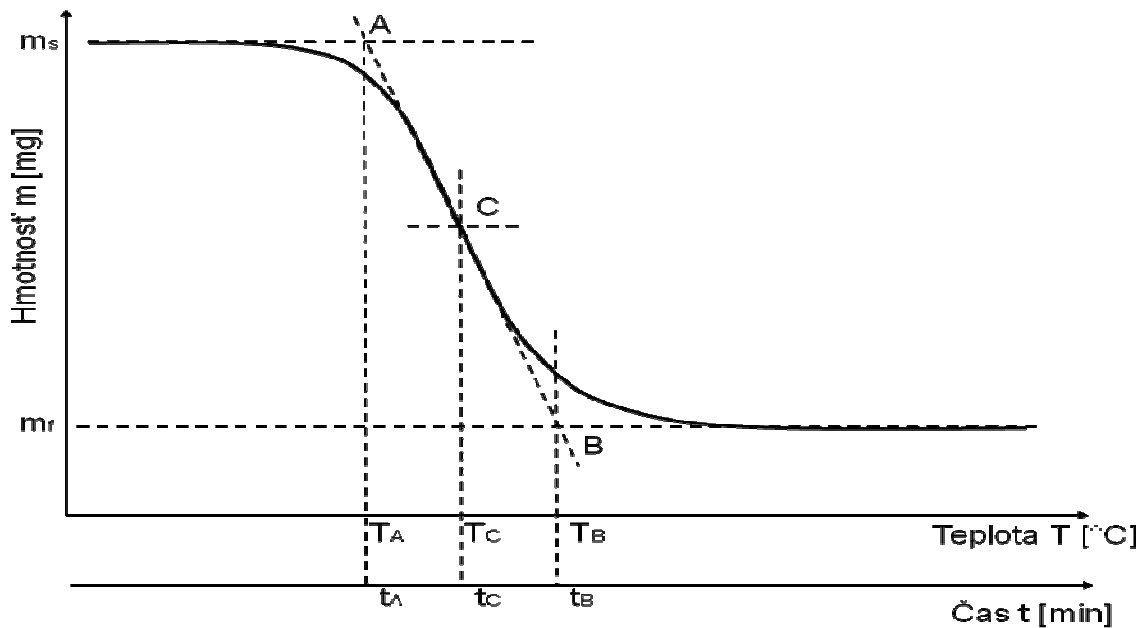
## 1.3 Metódy termickej analýzy

### 1.3.1 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza, často označovaná tiež termogravimetria (TGA alebo TG) patrí medzi jedny z najviac využívaných metód. Metóda zaznamenáva zmenu hmotnosti vzorku pri definovanom teplotnom programe a stanovených podmienkach. Dôvodom úbytku hmotnosti je vznik plyných produktov vplyvom zvyšujúcej sa teploty, ktoré zvyčajne bývajú pomocou nosného inertného plynu (dusík, hélium) odnášané, aby nedošlo k ich prípadným reakciám a ovplyvnení výsledku, no existujú aj merania za oxidačnej atmosféry. Meranie môže byť realizované za statických (konštantná teplota) alebo dynamických (teplota sa postupne mení) teplotných podmienok. Výsledok experimentu ovplyvňuje niekoľko faktorov ako napríklad: rýchlosť ohrevu, množstvo vzorku, konštrukcia zariadenia, skúmaný materiál, nosný plyn, tvar a materiál misky a i. [6] Možno povedať, že meranie je veľmi delikátne a reprodukovateľnosť výsledkov závisí od presnej a starostlivej kontroly všetkých, aj zdanlivo bezvýznamných, parametrov merania.

Hlavnou časťou termogravimetru sú citlivé termováhy, ktoré pracujú na kompenzačnom princípe. Držiak nosnej misky, na ktorej je vzorka materiálu, a ktorá je v priebehu merania umiestnená v elektrickej peci, je pripojený na termováhy. Držiak misky je spojený s ramenom, ktoré prechádza medzi fotodiódami, a na ktorého druhom konci je kompenzačná cievka umiestnená v priestore magnetu. Zmena hmotnosti vzorky spôsobí vychýlenie ramena, čím dôjde k zvýšeniu intenzity svetla medzi fotodiódami a k vychýleniu cievky v poli magnetu. Elektrický prúd kompenzačnou cievkou potrebný k navráteniu ramena do pôvodnej polohy je potom zaznamenaný a prevedený pomocou systému spracovania dát na stratu hmotnosti skúmaného materiálu. [7]

Výsledkom TG merania je tzv. termogravimetrická krivka. Krivka môže mať rôzny priebeh podľa toho, v koľkých krokoch nastal rozklad skúmaného materiálu. Obrázok 1 zobrazuje jednokrokovú stratu hmotnosti. Krivka môže byť rozdelená na niekoľko častí. Zmena hmotnosti môže byť uvádzaná v miligramoch alebo v %. Ďalším spracovaním krivky a vyhodnocovaním je možno stanoviť napr. stupeň konverzie v danom čase, aktivačnú energiu či konštanty Arrheniovej rovnice. [2]



Obrázok 1 - Termogravimetrická krivka:  $m_s$  – počiatočná hmotnosť vzorky,  $m_f$  – konečná hmotnosť vzorky, A,B – počiatočný a koncový bod zmeny hmotnosti, C – inflexný bod, T, t – teploty a časy odpovedajúce príslušným bodom A,B,C; prekreslené podľa [2].

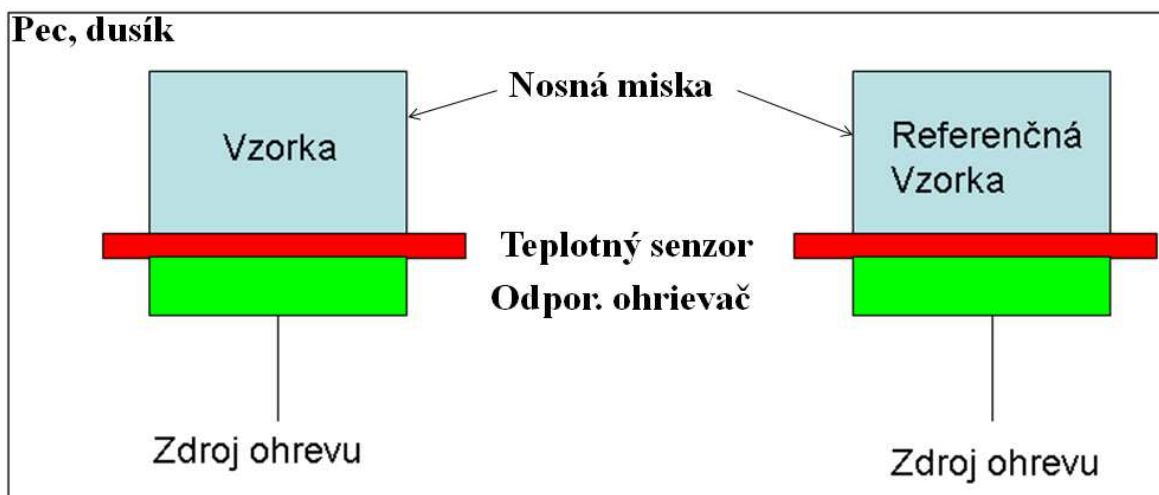
Termogravimetria sa využíva predovšetkým na analýzu viacložkových systémov, k štúdiu tepelnej a oxidačnej stability, k stanoveniu kinetiky rozkladných procesov či ku stanoveniu obsahu plnív, vlhkosti a prchavých látok. [8]

### 1.3.2 Diferenčná skenovacia kalorimetria

Ďalšou metódou termickej analýzy je diferenčná skenovacia kalorimetria (DSC), ktorá sa využíva pri štúdiu fázových prechodov (stanovenie napr. teploty sklovitého prechodu  $T_g$  u amorfných polymérov, a v prípade kryštalických polymérov aj teploty topenia  $T_m$ ). Skúmaná vzorka podlieha lineárnemu ohrevu a rýchlosť tepelného toku (úmerná mernému teplu) je neustále zaznamenávaná. Inak povedané, meria sa tepelný tok (elektrický príkon) potrebný k udržaniu izotermických podmienok u skúmanej a referenčnej vzorky. [1]

Obecne sa používajú dve metódy merania pomocou DSC. Prvým je metóda zaznamenávania tepelného toku (z ang. „Heat flux“), pri ktorej sú referenčná a skúmaná vzorka umiestnené v jednokomorovej peci a podliehajú spoločnému ohrevu/chladeniu podľa stanoveného teplotného programu. Vzorky sú umiestnené na jednom, tepelne vodivom kovovom disku. Pri tejto metóde je veľkosť tepelného tepla konštantná a meria sa rozdiel teplôt medzi vzorkami. Pri druhej metóde „porovnávačnej“ (z ang. „power-compensation“) sa ko-

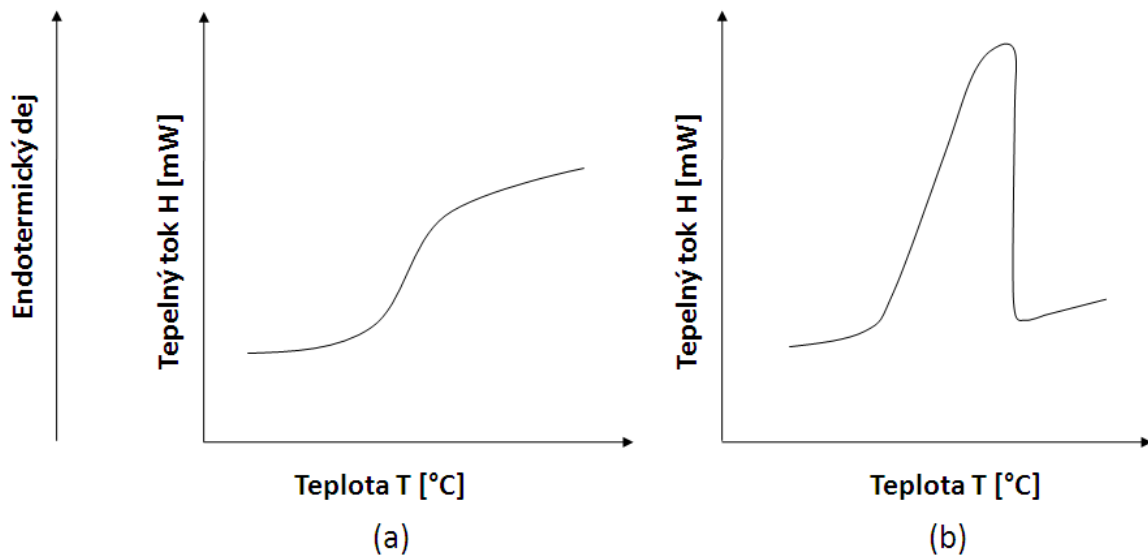
mora skladá z dvoch menších pecí, v ktorých sa nachádzajú skúmané vzorky. V tomto prípade sú vzorky zahrievané na rovnakú teplotu a meria sa príkon (prepočítaný na tepelný tok), ktorý je potrebný pre udržanie rovnakej teploty. [6] Schéma meracej aparatury „power-compensation“ je znázornené na obrázku 2. Misky sú najčastejšie vyrobené z hliníku alebo z platiny, voľba vhodnej misky závisí od druhu skúmaného materiálu a od rozsahu meracích teplôt. Nosná miska, na ktorej je umiestnená vzorka materiálu je uzavretá a vložená do prístroje, v ktorom je umiestnená ešte jedna prázdna miska, ktorá predstavuje referenčnú vzorku. V okolí misiek je udržovaná inertná atmosféra, ktorá bráni vzdušnej oxidácii za vysokých teplôt. Teplotné senzory pod miskami slúžia ku kontrole teploty každej vzorky, avšak teplota v priebehu experimentu zvyšuje podľa naprogramovaného režimu. [9].



Obrázok 2 - Schéma princípu DSC- „power-compensation“; prekreslené podľa [9, 10].

Výsledkom experimentu je DSC krivka, ktorá má odlišnú podobu pre semi-kryštalické polyméry a pre polyméry amorfné. U amorfných polymérov má prechod zo sklovitého stavu do stavu kaučukovitého tvar „S“ (obrázok 3a), v prípade semi-kryštalických polymérov možno pozorovať okrem sklovitého prechodu aj fázový prechod (topenie) zobrazený peakom (obrázok 3b). Plocha pod peakom odpovedá mernému teplu topenia  $\Delta H_m$ . U semi-kryštalických polymérov možno pri chladení pozorovať exotermický peak reprezentujúci kryštalizáciu.





Obrázok 3 – Charakteristické prechody polymérov získané metódou DSC, (a) amorfny polymér, (b) semi-kryštalický polymér; Prekreslené podľa [11].

Metóda DSC sa využíva predovšetkým na stanovenie charakteristických prechodových teplôt, ku stanoveniu kryštalizačného času a teploty, k stanoveniu podielu kryštalickej fáze, pre charakterizáciu reakčnej kinetiky a ku stanoveniu čistoty vzorky a merného tepla. [10]

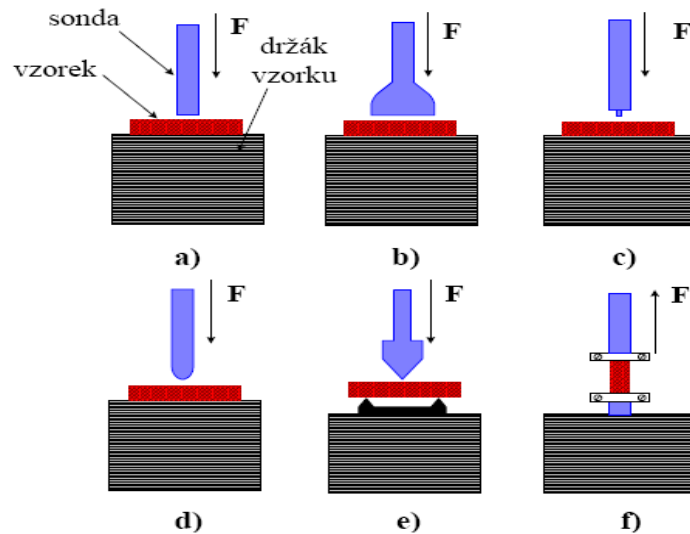
### 1.3.3 Termická mechanická analýza

Termická mechanická analýza (TMA) je podľa ICTAC ďalšou metódou termickej analýzy. Pri tejto metóde je skúmaná zmena rozmeru (dĺžka, objem) vzorku v závislosti na teplote pri aplikovanom konštantnom zaťažení vzorky vonkajšou silou. Metóda je často zamieňaná za dilatometrické meranie, pri ktorom je tiež skúmaná zmena rozmerov vzorku, avšak v tomto prípade je vzorka zaťažená zanedbateľne malou silou, respektíve žiadnou. Metódu možno použiť pre stanovenie teploty sklovitého prechodu, alebo v prípade expanzie pre stanovenie koeficientu teplotnej rozťažnosti  $\alpha$ , ktorý je definovaný vzťahom:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad (2)$$

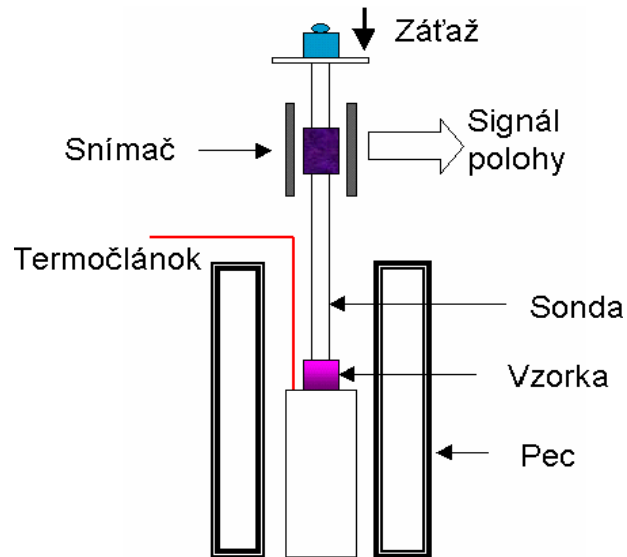
kde:  $\Delta l, \Delta T$  – zmena dĺžky resp. teploty,  $l_0$  – pôvodná dĺžka vzorku. [12]

TMA môže byť realizovaná rôznymi spôsobmi v závislosti na druhu použitého módu. Podľa zvoleného módu sa vyberá druh (typ) meracej sondy (víc obrázok 4). Rozoznávame nasledujúce meracie sondy: expanzné, hemisférické, sondy pre trojbodový ohyb, penetračné, ťahové [13].



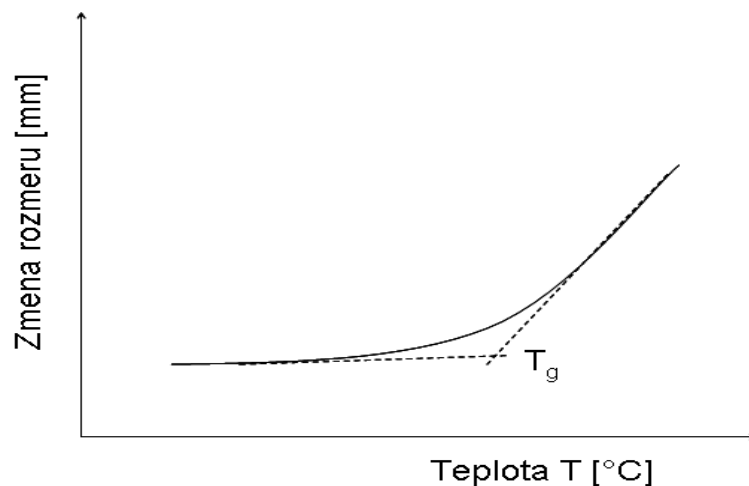
Obrázok 4 – Základné typy sond pre TMA, a) expanzná, b) makroexpanzná, c) penetračná, d) hemisférická, e) pre trojbodový ohyb, f) ťahová,  $F$  – aplikovaná síla (zaťaženie), podľa [13].

Schéma zariadenia pre TMA je znázornené na obrázku 5. Skúmaná vzorka materiálu je počas merania umiestnená v peci. Na vzorku je priložený vybraný typ sondy. Zmena rozmeru sa zaznamenáva pomocou citlivého snímača polohy. Sonda a podpora vzorku (miesto, kde je vzorka položená) sú najčastejšie vyrobené z kremíkového skla, ktoré má nízky koeficient tepelnej vodivosti, a pomáha tak izolovať citlivý snímač od teplotných zmien prebiehajúcich v peci. Meranie prebieha za inertnej atmosféry v okolí vzorky a termočlánku, ktorý meria teplotu vzorky. Aplikovaná záťaž môže byť vyvolaná buď pomocou závažia alebo pomocou sily motoru. Rozmery skúmaných vzorkou závisia na druhu použitej sondy, no obvykle sa pohybujú v rozmedzí 5 až 10 mm. [14]



Obrázok 5 - Zloženie aparatury pre TMA, podľa [14].

Po ukončení merania sa opäť získa termomechanická krivka tiež nazývaná termogram, ktorý predstavuje zmenu rozmeru v závislosti na teplote. S rastúcou teplotou dôjde v určitom okamihu k výraznej zmene rozmeru skúmanej vzorky, spravidla sa tak deje pri teplote sklovitého prechodu  $T_g$ . Teplota býva najčastejšie stanovená extrapoláciou získanej krivky, ako je znázorňuje obrázok 6. [14]



Obrázok 6 - Termogram termomechanickej analýzy, prekreslené podľa [14].

### 1.3.4 Dynamická mechanická analýza

Poslednou metódou termickej analýzy, ktorá bude priblížená v tejto práci je dynamická mechanická analýza (DMA). Pri tejto metóde je na vzorku skúmaného materiálu aplikované malé opakované zaťaženie (sila). Použitím malej zaťažovacej sily ma materiál možnosť reagovať na zaťažovacie podmienky (napätie, teplota, frekvencia a i.). Metóda sa v praxi využíva predovšetkým k štúdiu mechanických vlastností polymérov, ale jej pomocou je možno stanoviť aj teploty charakteristických prechodov, nakoľko je citlivejšia ako metóda TMA. [15]

Pri meraní pomocou DMA je teda vzorka vystavená opakovanej slabej zaťažovacej sile pri danom teplotnom programe. Vo väčšine prípadoch je na vzorku aplikované oscilujúce zaťaženie, ktoré ma sínusový priebeh a môže byť zapísané v tvare:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (3)$$

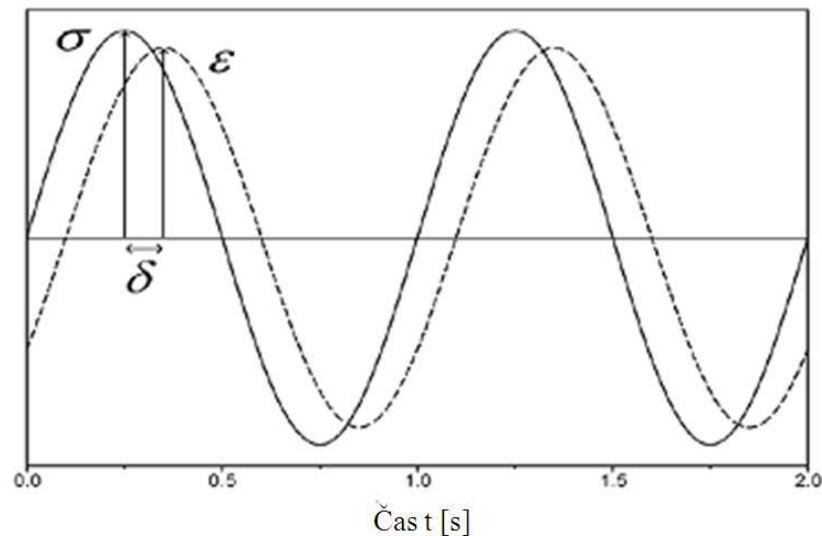
kde:  $\sigma$  – napätie v čase,  $\sigma_0$  – maximálne napätie,  $\omega$  - frekvencia oscilácie,  $t$  – čas.

Odozvou na aplikované napätie bude deformácia, ktorá bude mať taktiež sínusový priebeh, avšak bude oneskorená z dôvodu viskoelastického chovania polymérneho materiálu. Priebeh oneskorenej deformácie môže byť zapísaný nasledujúcim vzťahom:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (4)$$

kde:  $\varepsilon$  - deformácia v čase,  $\varepsilon_0$  - maximálna deformácia,  $\delta$  - fázový uhol, ktorý predstavuje rozdiel medzi aplikovaným napätím a deformačnou odozvou. [16]

Schematický je vzťah medzi aplikovaným napätím a deformačnou odozvou sínusového priebehu znázornení na obrázku 7. Rozdiel medzi napätím a deformáciou je vyjadrený fázovým uhlom delta ( $\delta$ ).



Obrázok 7 - Vzťah medzi napätím a deformáciou [12].

Komplexný modul ( $E^*$ ), definovaný ako pomer napätia a deformácie (vzťah 5) reprezentuje tuhosť skúmaného materiálu.

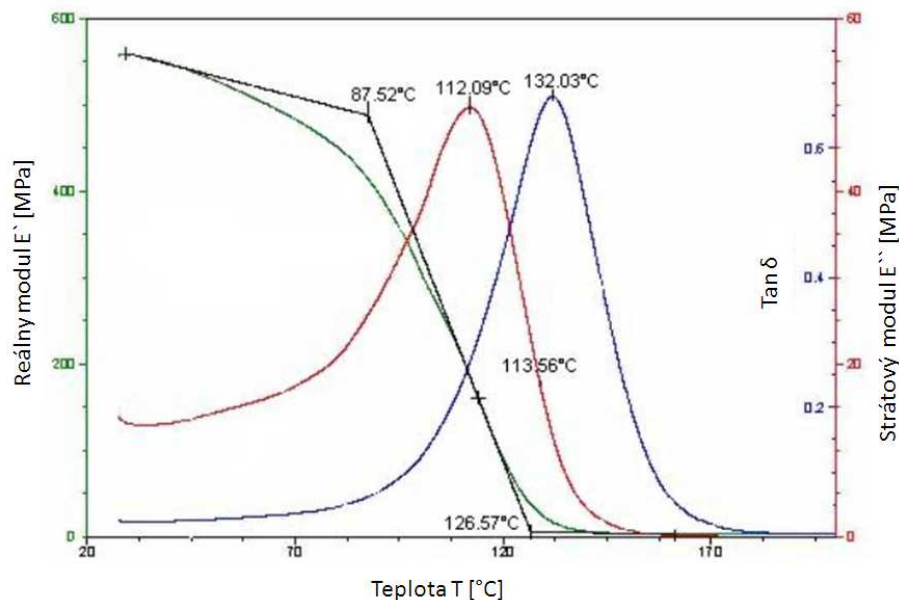
$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (5)$$

Komplexný modul  $E^*$  sa skladá z akumuláčného (reálneho) modulu  $E'$ , a zo stratového (imaginárneho) modulu  $E''$ . Reálny modul  $E'$  reprezentuje tuhosť visko-elastického materiálu a predstavuje množstvo akumulovanej energie počas jedného cyklu. Reálny modul teda reprezentuje množstvo vratnej energie a predstavuje elasticke chovanie materiálu. Stratový modul, na druhej strane, predstavuje množstvo nevratnej energie, ktorá bola premenená v teplo a reprezentuje viskózne chovanie polymérneho materiálu. Pomerom imaginárneho a reálneho modulu možno získať stratový faktor tangens delta ( $\tan \delta$ ), ktorý je mierou energetických strát, a predstavuje mechanické tlmenie alebo vnútorné trenie vo visko-elastickom systéme. Stratový faktor je bezrozmerná veličina a môže byť vyjadrený nasledujúcim vzťahom:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (6)$$

Pokiaľ je hodnota  $\tan \delta$  malá, skúmaný materiál sa chová ako pružina, tj. vykazuje elasticke chovanie. Naopak, pokiaľ je hodnota  $\tan \delta$  vysoká, materiál sa chová ako kvapalina, tj. vykazuje viskózne chovanie. [6]

Dynamická mechanická analýza (DMA) sa využíva predovšetkým na merania tuhých vzoriek. Najčastejšie slúži ku stanoveniu teploty sklovitého prechodu  $T_g$ , pričom platí, že  $T_g$  odpovedajúca inflexnému bodu reálneho modulu a teplota odpovedajúca peaku stratového modulu sú približne rovnaké. Avšak teploty stanovené týmto spôsobom sú menšie ako teplota  $T_g$  odpovedajúca maximu stratového faktoru  $\tan \delta$ , preto je pri hľadaní správnej hodnoty teploty sklovitého prechodu skontrolovať spôsob jej určenia (víc obrázok 8). Medzi ďalšie využitie DMA patrí napríklad stanovenie mechanických vlastností materiálov, kríповé skúšky, stanovenie stupňa sieťovania materiálu, stanovenie vlastností (napätia a deformácie) filmov a vlákien. [6, 17]



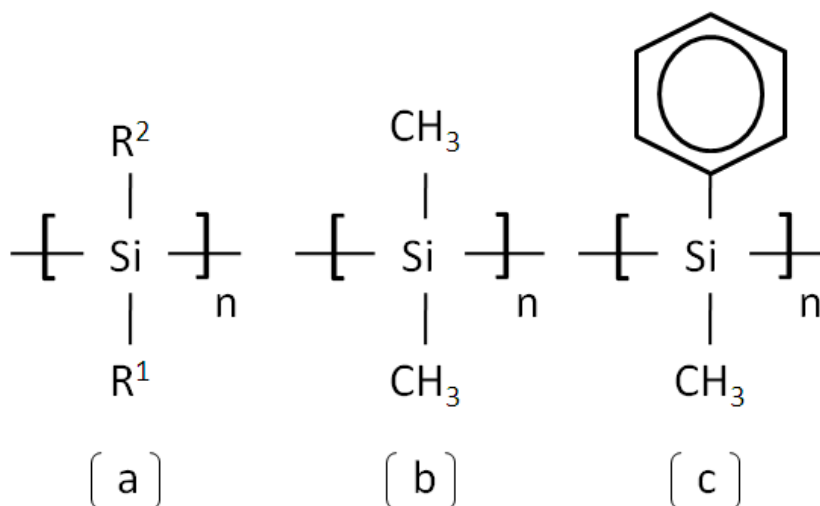
Obrázok 8 - Termogram DMA, podľa [18].

## 2 POLYSILÁNY

Polysilány tvoria zvláštnu skupinu polymérnych materiálov. Svojou chemickou štruktúrou (stavbou hlavného reťazca) sú podobné organickým polymérom, avšak v tomto prípade je hlavný reťazec tvorený atómami kremíku (Si, skratka z lat. *Silicium*), a nie atómami uhlíku. Táto skutočnosť poskytuje týmto chemickým zlúčeninám jedinečné vlastnosti, ktorými sa líšia od bežných polymérov, a je možné ich využiť v špecifických aplikáciách.

Polysilány tvoria prevažne lineárne reťazce, ktorých postranné väzby obsahujú organické substituenty (alkylové, arylové a iné skupiny). V literatúre sa čitateľ môže stretnúť s týmito materiálmi taktiež pod názvom polysilylény alebo polyorgánosilány. [19]

Na obrázku 9 je uvedený obecný tvar polysilánov spolu s vybranými najznámejšími polymérmi reprezentujúcimi polysilány.



Obrázok 9 – Polysilány (polysilylény), (a) obecný tvar reťazca, (b) poly(dimetylsilán), (c) poly(fenylmetylsilán).

### 2.1 História polysilánov

Prvým synteticky pripraveným polysilánom bol poly(difenylsilán), ktorý bol pripravený v roku 1920 Kippingem. Tento materiál bol pripravený Wurtzovou redukčnou dehalogenizačnou reakciou z dichlórdifenylsilánu za prítomnosti disperzie alkalického kovu [Na (sodíku)], a vykazoval kryštalickú štruktúru. Materiál sa však nestal predmetom ďalšieho vedeckého skúmania, nakoľko bol ťažko manipulovateľný a netaviteľný. O 25 rokov neskôr

nasledovala príprava poly(dimethylsilánu) pánom Burkhardom rovnakým spôsobom, avšak vznikli materiál vykazoval rovnaké vlastnosti ako skôr pripravený poly(difenylsilán). Opätovný záujem o tento materiál prišiel po približne 50-tich rokoch, kedy vznikli prvé rozpustné polysilány. V roku 1980 nastal prevrat, keď páni Weeson a Williams oznámili syntézu rozpustného kopolyméru obsahujúceho poly(dimethylsilán) v kombinácii s etylmethylsilánom alebo s metyl-n-propylsilánom. Materiály vykazovali lepšiu rozpustnosť v bežných organických rozpúšťadlách, avšak materiál vykazoval nevyhovujúce filmotvorné vlastnosti a nebol bližšie skúmaný. V roku 1981 pán West s kolektívom pripravili rozpustný kopolymér z fenylmethyldichlórsilánu a dimetyldichlórsilánu, ktorý bol dobre rozpustný v bežných organických rozpúšťadlách. Vzhľadom k štruktúrnej podobnosti k polystyrénu bol pomenovaný polysilástyrén. [20, 21]

Objavenie rozpustných polysilánov vyvolalo u vedcov záujem opäť sa venovať tomuto druhu materiálu, ktorý trvá dodnes. Polysilány predstavujú vysoký potenciál uplatnenia predovšetkým v elektronike, kvôli svojim vodivým schopnostiam.

## 2.2 Príprava polysilánov

Najstarším spôsobom prípravy polysilánov je Wurtzova syntéza. Postupom času sa však objavovali ďalšie cesty, ktorými je možno pripraviť polysilány s rozličnou distribúciou molekulej hmotnosti. Postupne boli vyvíjané metódy ako katalytická dehydrogenácia, polymerizácia otvárania cyklov či aniónová polymerizácia maskovaných polysilánov. [22] Medzi posledné spôsoby prípravy patrí polymerizácia plazmou a elektro-reduktívna syntéza, ako bude uvedené nižšie.

### 2.2.1 Wurtzova syntéza

Wurtzova syntéza je najstarší, a dodnes najviac používaný spôsob prípravy polysilánov. Prvýkrát bola použitá v roku 1920, kedy Kipping pripravil prvý polysilán. Z hľadiska priebehu reakcie sa jedná o polykondenzáciu. Samotná reakcia spočíva v reakcii dichlóroorganosilánu v prostredí alkalického kovu, a v prítomnosti rozpúšťadla. Reakcia je silno exotermická. Priebeh reakcie znázorňuje schéma 1, kde  $R_1$  a  $R_2$  sú substituenty (-metyl, -fenyl a i.). [20]



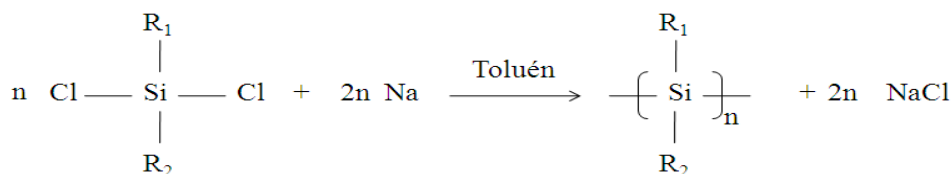


Schéma 1 - Wurtzova syntéza, prekreslené podľa [22].

Disperzia alkalického kovu sa obvykle pripravuje v rozpúšťadle, kde reakcia prebieha, avšak pre tieto typy reakcií je teplota varu rozpúšťadla menšia ako teplota topenia prechodného (alkalického) kovu, a preto sú disperzie pripravované v médiu o vyššej teplote varu. Médium je neskôr nahradené rozpúšťadlom, v ktorom prebehne reakcia a nakoniec je do reakčnej zmesi pridaný monomér – dichlórdiorgánosilán. Tento postup sa nazýva „normálny prídavok.“ Existuje taktiež „inverzný prídavok,“ pri ktorom je najskôr pripravený roztok dichlórsilánu, do ktorého je potom pridaná disperzia alkalického kovu. Ten však vedie k nižším výnosom polymérov, avšak k väčšiemu percentu vysoko molekulárnych frakcií. [23]

Najviac používaným alkalickým kovom je sodík (Na). Experimenty boli uskutočňované taktiež v prítomnosti draslíku (K), ako aj zliatiny sodíka a dusíka (Na-K) o rôznom zložení pre tvorbu väzieb Si-Si, avšak neúspešne. Bolo zistené, že spôsobujú degradáciu polyméru o vysokej molekulovej hmotnosti a dochádza k tvorbe cyklických oligomérov za vysokej teploty, zvlášť v polárnejších rozpúšťadlách, ako napríklad tetrahydrofurán (THF). [20]

Nevýhodou Wurtzovej syntézy je skutočnosť, že sa prevádza za drastických podmienok, hlavne za vysokej teploty, a že v priebehu reakcie vzniká značné množstvo medziproduktov (napríklad silylové radikály a aniónové radikály). Taktiež možno pripraviť polyméry o rozličnej molekulovej hmotnosti, ktorá závisí na ľahkosti, akou sa môže monomér priblížiť ku koncu rastúceho reťazca na rozhraní kovového roztoku. Ľahkosť je daná rozsahom solvatacie reťazcov a vznikajúcich halogenidov, ktoré vznikajú ako vedľajšie produkty. Ak je miesto dosiahnuté, veľkosť povrchu sa zmenší, čo môže mať za následok produkty o nižšej molekulovej hmotnosti. Molekulová hmotnosť taktiež závisí na nasledujúcich faktoroch:

- vlastnosti a povrch alkalického kovu,
- účinnosť rozpúšťadla,
- rýchlosť pridávania monoméru a teplota reakcie [22].

Limity reakcie sú taktiež dané veľkosťou substituentov a citlivosťou ku zmenám reakčných podmienok. Výnosy polyméru v rozpúšťadle klesajú s rastúcou priestorovou veľkosťou substituentov. Výnosy polymérov je možné zvýšiť prídavkom 15-crown-5 éteru alebo diglymu, súčasne však dôjde k zníženiu molekulovej hmotnosti pri väčších koncentráciách. [20, 22]

### 2.2.2 Katalytická dehydrogenácia

Ďalším spôsobom prípravy polysilánov je katalytická dehydrogenácia. Proces dehydrogenácie spočíva vo vytvorení väzieb medzi elementmi E-E (v tomto prípade väzieb Si-Si) pri eliminácii molekuly vodíka ( $H_2$ ), pri reakcii dvoch E-H väzieb. Metóda bola navrhnutá profesorom Harrodom J. F. pri skúmaní polymerizácie orgánosilánov skupinou 4 komplexov. [24] Princíp reakcie je schematicky znázornený schémou 2.

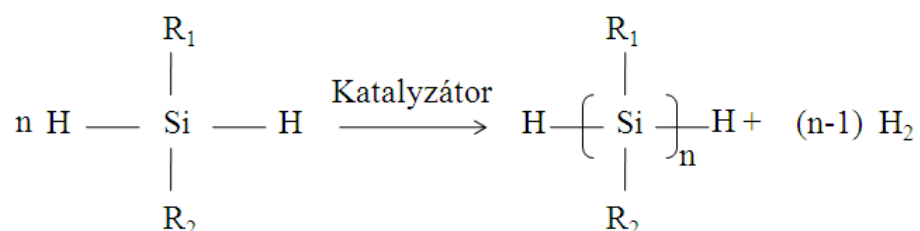


Schéma 2 - Katalytická dehydrogenácia, prekreslené podľa [24].

Reakčné podmienky pri tomto druhu syntézy sú miernejšie ako pri Wurtzovej syntéze, avšak rovnako je nevyhnutné použitie katalyzátorov. Používané sú katalyzátory metalocénového typu  $Cp_2MR_2$  (Cp – derivát cyklopentadienyly, M – kovové centrum, R – organický/anorganický substituent). Kovové centrum môže byť tvorené titánom (Ti), zirkónom (Zr) alebo hafniom (Hf). Reakcia prebieha vo dvoch krokoch, v prvom dochádza k aktivácii katalyzátoru, a v druhom reakcia so silánom. Primárne silány podstupujú tejto reakcii lepšie ako sekundárne silány. Z primárnych silánov vznikajú lineárne polysilány, avšak spolu s nimi vznikajú aj termodynamicky stabilné cyklické zlúčeniny, ktorých počet klesá v rade  $Ti > Zr > Hf$ . Sekundárne silány reagujú za vzniku dimérov alebo oligomérov. Terciárne silány týmto spôsobom reakcie nereagujú. [25, 26]

Medzi výhody tejto metódy patrí: napríklad kontrola molekulovej hmotnosti a v ideálnom prípade aj stereochemie, vznik použiteľných funkčných polysilánov a ľahké čistenie (ľahké odstránenie  $H_2$ , ktorý vzniká ako vedľajší produkt). [24]

## 2.2.3 Další metody přípravy polysilánov

### 2.2.3.1 Polymerizácia otváraním cyklov

Polymerizácia otváraním cyklov ROP (z ang. *Ring-Opening Polymerisation*) je alternatívnou metódou prípravy polysilánov. Metóda je založená na polymerizácii napätých cyklických silánov. Metóda bola po prvýkrát skúmaná Matyjaszewským a kolektívom, ktorý zistili, že poly(fenylmetylsilán) možno pripraviť z 1,2,3,4-tetrametyl-1,2,3,4-tetrafenylcyklotetrasilánu, ktorý podlieha tomuto spôsobu syntézy za použitia nukleofilných iniciátoroch, najmä zlúčeniny na báze lítia (najčastejšie n-butyllítium). Metóda bola neskôr skúmaná aj na 4 členných cykloch. Princíp reakcie znázorňuje schéma 3. [27, 28]

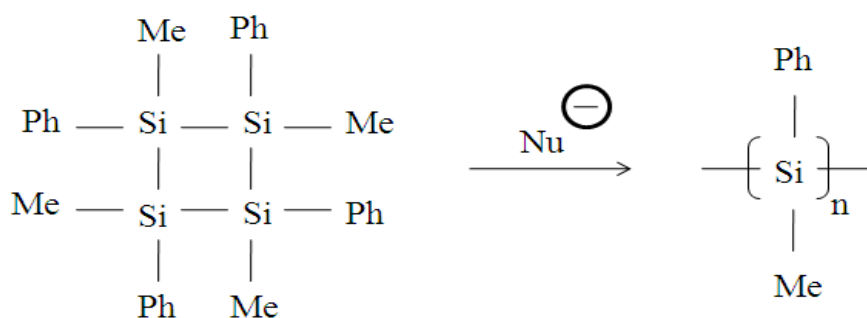


Schéma 3 - Syntéza poly(fenylmetylsilánu) pomoci polymerizácie otvárania cyklov, prekreslené podľa [27].

Hlavnými výhodami tejto metódy je schopnosť kontroly molekulovej hmotnosti a jej polydisperzity, a taktiež usporiadanosti. Metódu je možno využiť k príprave náhodných, či blokových kopolymérov [29]

### 2.2.3.2 Polymerizácia maskovaných disilánov

Zvláštnym prípadom polymerizácie otvárania cyklov je aniónová polymerizácia maskovaných disilánov. Disilány nie sú veľmi stabilné, ich reaktivita však môže byť dostatočne maskovaná pridaním vhodnej pomocnej skupiny. Páni Roark a Peddle zistili, že zlúčením dichlórodisilánu s bifenylovým aniónovým radikálom vznikne maskovaný disilán. Vytvorené monoméry (disilány) môžu byť polymerrizované katalytickým množstvom aniónového iniciátora, napríklad n-butyllítia. Reakcia môže byť ukončená prídavkom alkoholu. Me-

chanizmus prípravy maskovaných disilánov a ich polymerizácia sú zobrazené v schéme 4. [27]

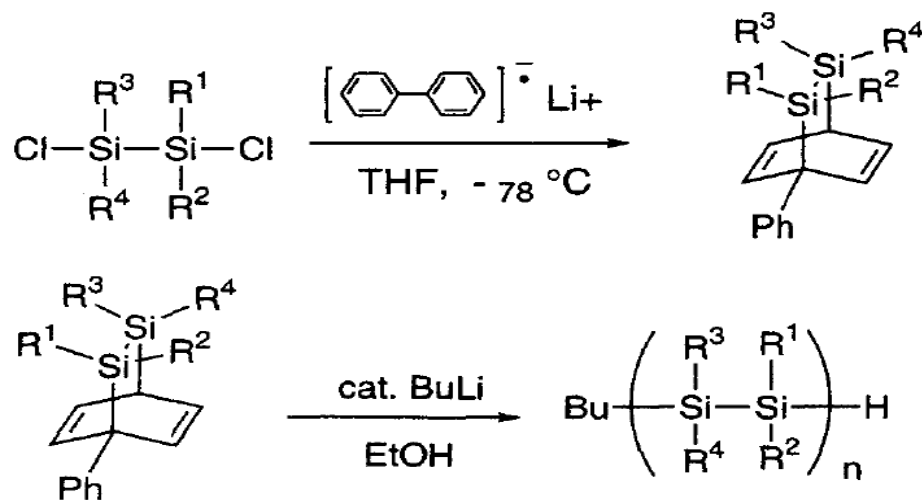


Schéma 4 - Vznik a polymerizácia maskovaných disilánov, podľa [28].

Reakcia môže byť tiež považovaná za „živú aniónovú polymerizáciu,“ pretože pokiaľ nebudú deaktivované aktívne aniónové centrá, pri pridaní ďalšieho monoméru alebo priblížení metylmetakrylátu, či iných odlišných funkčných skupín, môže reakcia ďalej pokračovať za vzniku kopolymérov. Metóda je vhodná pre syntézu definovaných polysilánov pre rôzne aplikácie. [27]

### 2.2.3.3 Elektroredukčná syntéza

Medzi ďalšie techniky syntézy polysilánov patrí elektroredukčná syntéza. Metódou možno získať polymér o vysokej molekulovej hmotnosti s ostrou distribúcií. Obecný princíp reakcie zobrazuje schéma 5.

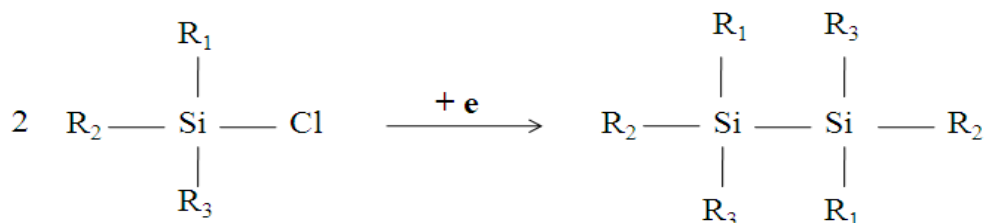


Schéma 5 - Elektroredukčná syntéza polysilánov, prekreslené podľa [30].

Reakcia prebieha aniónovým mechanizmom, kedy anión vzniknutý na jednom monoméri následkom prijatia voľného elektrónu zreaguje s druhým aniónom druhého monoméri za vzniku diméri. Syntéza sa prevádza v elektrolyzéri pomocou horčíkových (Mg) elektród v prítomnosti rozpúšťadla a vhodného elektrolytu (najčastejšie je používaný THF a 1,2-dimetoxyetán). Výťažok syntézy závisí na viacerých faktoroch ako sú: typ rozpúšťadla, typ elektrolytu, materiál elektród, koncentrácia monoméri, či prechádzajúci prúd. Elektroredukčnú syntézu taktiež možno využiť aj pre prípravu poly(fenylmetylsilylénu) PMPSi o vysokej molekulovej hmotnosti, a to dvojakým postupom. V prvom prípade vzniká PMPS postupným naviazaním monomérnych jednotiek (vznikom diméri, triméri atď.), ako zobrazuje schéma 6. Alebo, v druhom prípade vznikajú postupnými reakciami oligoméry, ktoré následne spolu zreagujú za vzniku polyméri. Výhodou tejto metódy sú miernejšie reakčné podmienky, ktoré tak umožňujú využitie tohto spôsobu syntézy pre rôzne funkcionalizované polysilány. [30, 31]

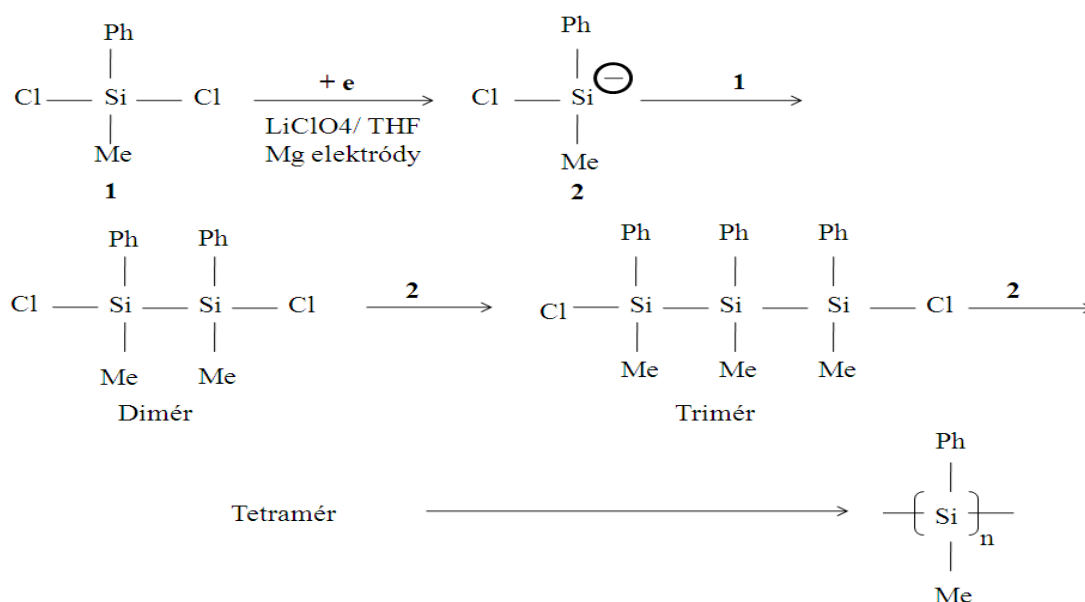


Schéma 6 - Syntéza poly(fenylmetylsilylénu) elektro-redukčnou syntézou priamou cestou [30].

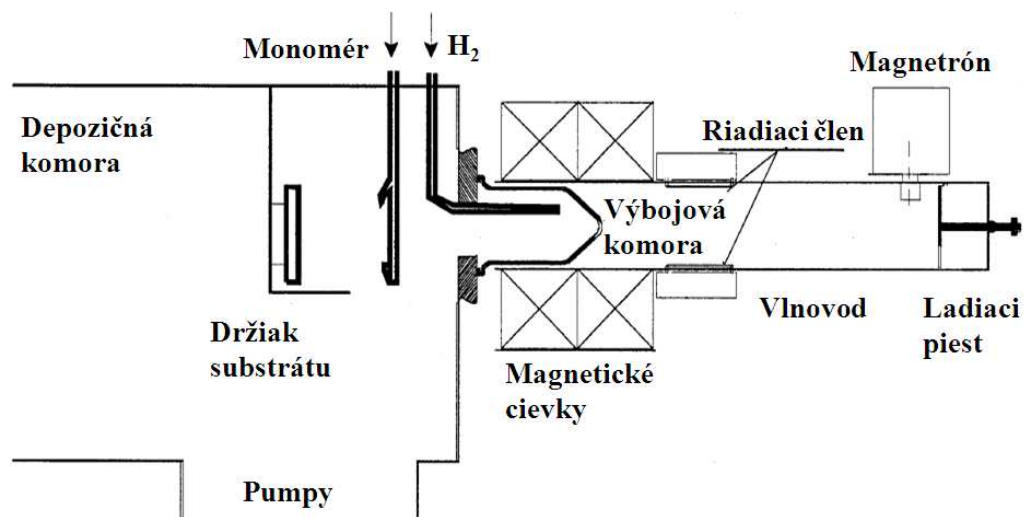
Elektroredukčná syntéza môže byť taktiež použitá pre syntézu polymérov, ktorých základný (hlavný) reťazec bude tvorený atómami germánia, a taktiež pre tvorbu heteropolysilánov s presne definovanou štruktúrou (sekvenciou mérov). [32, 33]

### 2.2.3.4 Polymerizácia za využitia plazmy

Za účelom depozície tenkých polysilánových vrstiev na povrchu substrátu (kov, keramika, plast) sa s prednosťou využíva metóda plazmovej polymerizácie.

Plazma (ionizovaný plyn vykazujúci kvázineutralitu a kolektívne chovanie) je považovaná za štvrté skupenstvo látok. Je zložená z veľkého počtu elektricky nabitých častíc, voľných radikálov, excitovaných atómov, neutrálnych molekúl atď. K ionizácii plynu dochádza v dôsledku dodávania energie. [34]

V prípade plazmovej polymerizácie polysilánov, ku tvorbe plazmy dochádza v elektrickom poli medzi elektródami, ktoré vzniká účinkom generátora, ktorý generuje dané frekvencie. Proces najčastejšie prebieha v uzavretej komore za prítomnosti definovanej atmosféry a za zníženého tlaku. Pre priblíženie tejto metódy je na obrázku 10 zobrazená technika prípravy tenkých vrstiev polysilánov pomocou mikrovln (MW).



Obrázok 10 - Reakčná komora pre elektrónovo-cyklotrónovo-rezenančné plazmou obohatené chemické naparovanie [35].

Magnetické cievky umiestnené okolo výbojovej komory vytvárajú magnetické pole. Energia produkovaná generátorom je do výbojovej komory dopravená pomocou vlnovodu. Do výbojovej komory je dávkovaný nosný plyn ( $H_2$ ). Monomér je dávkovaný do komory v mieste za výbojom a je unášaný aktivovaným nosným plynom, pričom zároveň dochádza k jeho aktivácii a následnej reakcii so substrátom za vzniku tenkej vrstvy. Štúdie preukázali, že tenké vrstvy polysilánov vytvorené pomocou RF techniky tvoria za optimálnych podmienok nanoštruktúrny materiál s 1D ostrovmi polysilánov nachádzajúcich sa v 3D

amorfnej sieti. Vrstvy polysilánov vytvorené pomocou MW techniky vykazujú podobné a lepšie vlastnosti – majú vyššiu odolnosť voči UV žiareniu kvôli prispôsobenej štruktúre. Popísanými technikami je možno vytvoriť lineárne, vetvené či sieťované materiály v závislosti na depozitných parametroch. [35]

## 2.3 Vlastnosti polysilánov

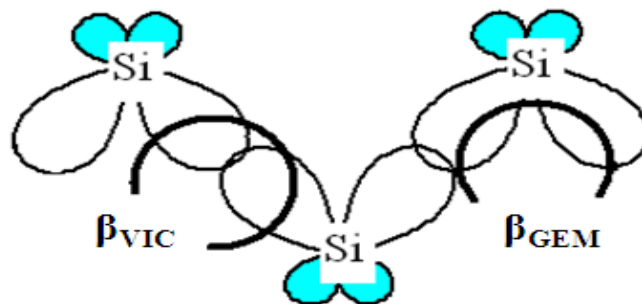
V dnešnej dobe je polysilánom venovaná veľká pozornosť pre ich elektrické, fotoelektrické, nelineárne optické vlastnosti, a z dôvodu  $\sigma$ -delokalizačného efektu elektrónov pozdĺž hlavného kremíkového reťazca. Fyzikálne vlastnosti polysilánov sú závislé na chemickej povahe bočných substituentov naviazaných na hlavný Si reťazec. [36]

### 2.3.1 Elektrické vlastnosti

Základnou vlastnosťou polovodičov je elektrónová delokalizácia. Pokiaľ máme 1D (1 rozmerovú) kremíkovú štruktúru, dochádza k interakciám  $sp^3$  hybridných orbitálov (obrázok 11). Rezonančný integrál medzi dvomi susednými  $sp^3$  hybridnými orbitálmi a spojovacími ich ( $\beta_{VIC}$ ), zodpovedá za tvorbu kremíkovej  $\sigma$ -väzby. Výsledkom vzájomnej interakcie  $sp^3$  hybridných orbitálov susedných Si atómov je elektrónová delokalizácia pozdĺž hlavného Si reťazca. Stupeň delokalizácie je charakterizovaný vzťahom (7) a delokalizácia je dokonalá, pokiaľ pomer  $\beta_{VIC}/\beta_{GEM}$  je rovný 1. [36, 37]

$$DED = \frac{\beta_{VIC}}{\beta_{GEM}} \quad (7)$$

kde: DED – stupeň delokalizácie (z ang. *Degree of Electron Delocalization*),  $\beta_{GEM}$  – rezonančný integrál medzi dvomi  $sp^0$  orbitálmi na rovnakom atóme Si.



Obrázok 11 –  $\sigma$ -konjugovaný lineárny reťazec s interagujúcimi kremíkovými  $3sp^3$  orbitálmi v polysilanoch [37].

Pohyblivosť elektrónu závisí ako na chemickej povahe a na veľkosti bočných substituentov, tak aj na prítomnosti defektov v Si reťazci. Akceptorové skupiny na bočných reťazcoch pomáhajú vzniku CT štádia (CT – Charge-transfer) ľahšie, čo rovnako spôsobuje posuv luminiscenčného spektra do infračervenej oblasti. Energie  $\sigma$ -väzieb sú relatívne vysoké, pretože elektróny tvoriace túto väzbu sú silno lokalizované. Na druhej strane,  $\pi$ -väzby podliehajú excitáciám jednoduchšie. [36, 38]

Ďalším faktorom, ktorý má vplyv na elektrickú vodivosť polysilánov, je štruktúra polysilánov. Bolo zistené, že elektrická vodivosť sieťovaného polysilánu je menšia ako vodivosť lineárneho polysilánu. Ďalej bola elektrická vodivosť zvýšená dopovaním pomocou jódu so záverom, že s rastúcim časom expozície rastie aj elektrická vodivosť polysilánov. To však platí len do určitého času, pretože pri dlhotrvajúcej expozícii (dopovaní) začne vodivosť klesať v dôsledku reakcie polysilánu s jódom, ktoré vyvolá štiepenie reťazca. [39]

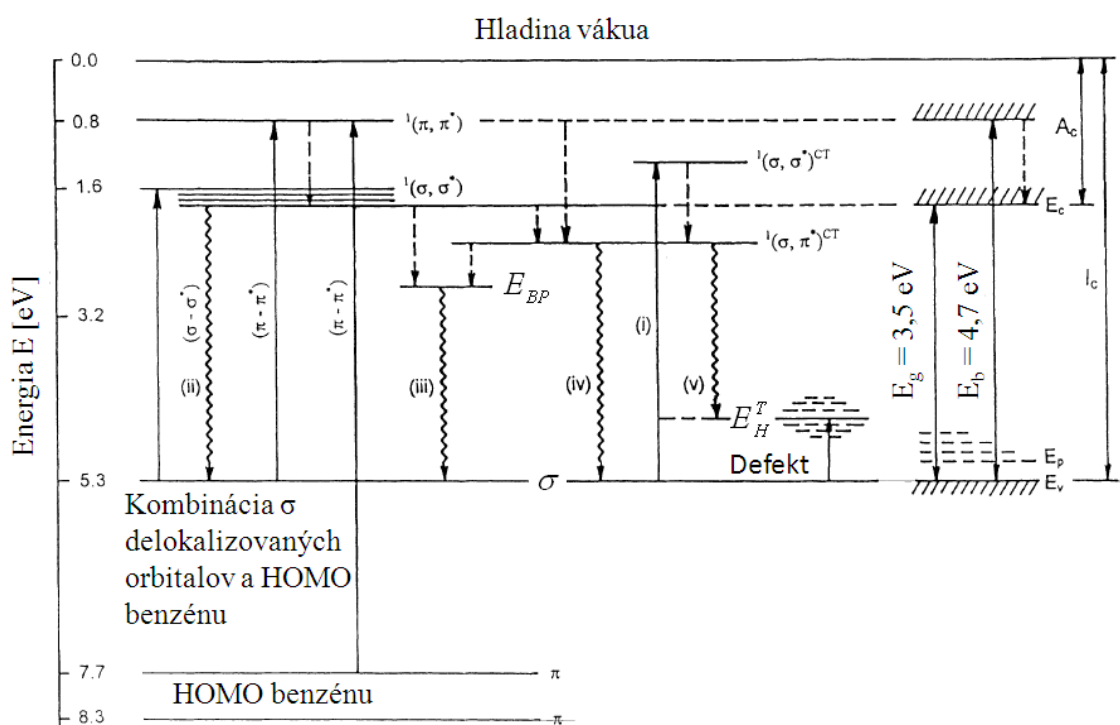
### 2.3.2 Elektrónová štruktúra

Polysilány patria do skupiny pevných látok, ktorých hlavný reťazec je tvorený atómami Si. Okrem kryštalickej fáze obsahujú tiež amorfný kremík, kremíkové zhluky, polysiloxany a silánové oligoméry. Polysilánový reťazec s 2 substituentami na každom atóme Si sa chová ako 1D systém, ktorý vykazuje slabé interakcie. [37]

Popis elektrónovej štruktúry pre poly(fenylmetylsilán) (PMPSi) je podrobnejšie popísaný energetickým diagramom (obrázok 12). Diagram teda popisuje prechodové javy pri absorpcii a emisií žiarenia. Štúdie preukázali, že k tomu, aby elektrón pri vybudení prekonal zakázaný pás  $E_g$ , vymedzený hranicami valenčného pásu  $E_v$  a vodivého pásu  $E_c$ , je potrebné dodať energiu väčšiu ako 3,5 eV. Energetická hodnota zakázaného pásu bola zistená meraním rozdielu medzi HOMO a LUMO úrovňami. V prípade PMPSi bol pozorovaný aj druhý zakázaný pás  $E_b$ . Excitácia spojená s prechodom  $\sigma$  štádia do  $^1(\sigma, \sigma^*)$  štádia je spojená s prechodmi odohrávajúcimi sa na hlavnom kremíkovom reťazci. Prechod zo  $\pi$  štádia do  $^1(\pi, \pi^*)$  štádia sa odohráva na prítomnom benzénovom jadre. Ďalším možným prechodom je vznik štádia  $^1(\sigma, \sigma^*)^{CT}$  (i), ktoré je spojené s prenosom elektrónu medzi hlavnými Si reťazcami tzn. intermolekulárnemu preskoku elektrónu.  $\sigma$  a  $\pi$  excitácie vedú ku vzniku štádia  $^1(\sigma, \pi^*)^{CT}$ , ktoré odpovedá prenosu elektrónu z hlavného kremíkoveho reťazca na bočné skupiny tj. odpovedá intramolekulárnemu prenosu elektrónu. Elektrónový transfer s hlavného Si reťazca na bočnú arylóvu skupinu je možný, pretože základné štádium optic-



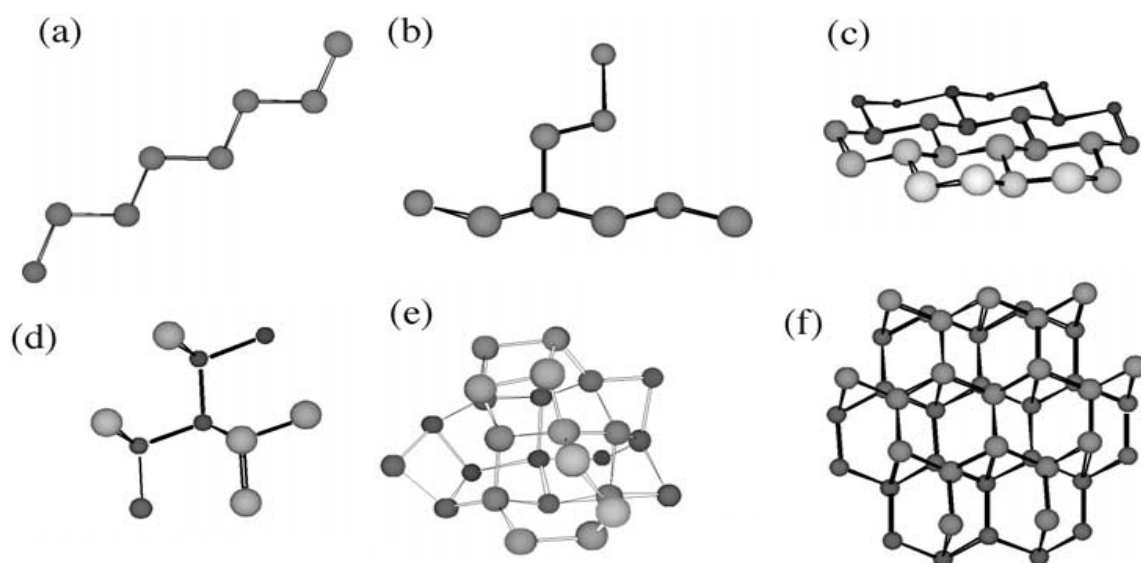
kého prechodu je prevažne  $\sigma_{(\text{Si-Si})}$ , a ionizačný potenciál  $I_P(\text{Si-Si}) < I_P(\text{benzenu})$ . Ďalej bolo zistené, že najmenej štyri energetické úrovne sa nachádzajú v zakázanom páse. Medzi dané úrovne patria napríklad: defekty spojené so štiepením reťazca  $E_H^T$ , polaronová úroveň  $E_P$ , úroveň spojená s luminiskujúcim vetviacim bodom  $E_{BP}$ , a tiež už spomínané štádium  ${}^1(\sigma, \pi^*)^{\text{CT}}$ . Fotoluminiscencia zo štádia  ${}^1(\sigma, \sigma^*)$  (ii), a z bodov vetvenia  $E_{BP}$  (iii) bola pozorovaná pri pokojovej teplote, a fotoluminiscencia zo štádia  ${}^1(\sigma, \pi^*)^{\text{CT}}$  (iv) a (v) za zníženej teploty. [36 - 38, 40]



Obrázok 12 - Energetický diagram polyfenylmetylsilanu (PMPS), prekreslený podľa [38].

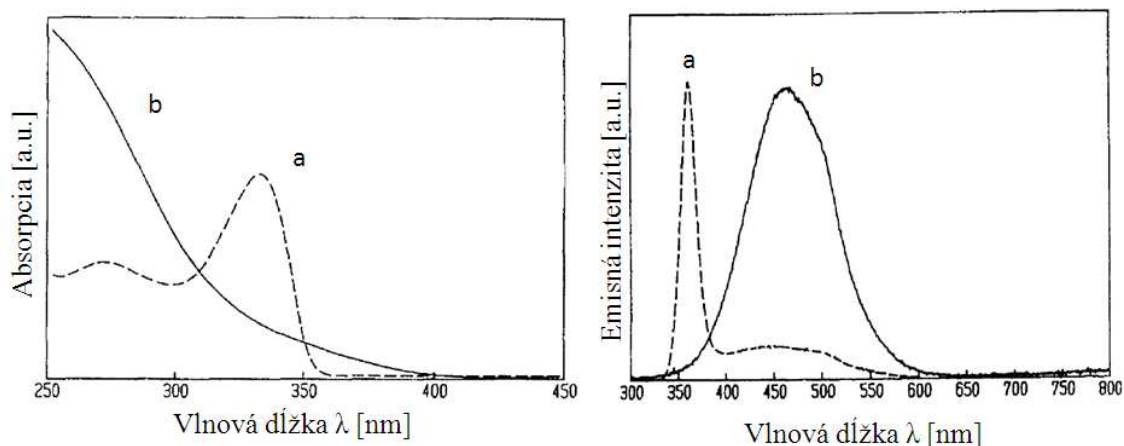
### 2.3.3 Optické vlastnosti

Vlastnosti polysilánov sú závislé na ich štruktúre. Emisné vlastnosti polysilánov s rôznou štruktúrou poskytujú informácie o vzťahu dimenzionality k fyzikálnym vlastnostiam. Z hľadiska chemickej štruktúry sa polysilány nijako nelíšia od ich uhlíkových analógov. Štruktúra udáva dimenzionalitu daného polysilánu (PSi), napríklad lineárne PSi predstavujú 1D polyméry, rozvetvené a sieťové PSi 2D, a PSi dendrimaery a organokremíkové nanoklastre predstavujú 3D polysilány. [41] Obrázok 13 zobrazuje základné štruktúry polysilánov.



Obrázok 13 - Chemické štruktúry polysilánov, (a) lineárna, (b) rovetvená, (c) sieťová, (d) polysilánové dendrimery, (e) organo-kremíkové nanoklastre, (f) kremíkový nanokryštál, podľa [41].

Je teda zrejme, že rozličná chemická štruktúra polysilánov bude mať vplyv aj na ich optické vlastnosti. V tomto zmysle predstavuje PMPS významnú úlohu, pretože obsahuje alkylové a arylové bočné skupiny pripojené k hlavnému Si reťazcu. Na absorpčnom spektre možno očakávať peak odpovedajúci aromatickému kruhu ( $\pi$ ,  $\pi^*$  prechod), ale aj peak popisujúci  $\sigma$ -delokalizáciu hlavného Si reťazca ( $\sigma$ ,  $\sigma^*$  prechod). Na obrázku 14 sú zobrazené absorpčné (vľavo) a emisné (vpravo) spektrá poly(fenylmetylsilánu) PMPSi (lineárna štruktúra), a poly(fenylsilánu) PPSi (sieťová štruktúra), ktoré majú rozličný tvar. PMPSi (a) vykazuje dva absorpčné peaky v UV oblasti vlnovej dĺžky. Peak pri 273 nm odpovedá prechodu ( $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ) na aromatickom kruhu, naproti tomu peak pri vlnovej dĺžke 332 nm je pripísaný  $\sigma$ -konjugácií hlavného Si reťazca. Sieťový PPS vykazuje široké absorpčné spektrum, ktoré koncom zasahuje až do VIS oblasti svetla. Rozličný tvar majú aj emisné spektra porovnávaných materiálov, ktoré pokrývajú takmer celú VIS oblasť svetla. PPSi vykazuje široké emisné spektrum s jedným maximom, naproti tomu PMPSi pri krátkej vlnovej dĺžke úzke spektrum, a až neskôr sa objaví široké spektrum. [39, 42]



Obrázok 14 - Absorpčné a emisné spektrá polysilánových filmov, (a) poly(fenylmetylsilán) PMPSi, (b) poly(fenylsilán) PPSi, prekreslené podľa [39].

### 2.3.4 UV stabilita

Polysilány vykazujú senzitivitu na UV svetlo, ktorým možno  $\sigma$ -väzby ľahko rozrušiť, čo spôsobuje obmedzenie týchto materiálov pre určité aplikácie. Pre opticko-elektrické aplikácie je stabilita (tepelná, ale aj voči UV žiareniu) rozhodujúca pre stabilitu zariadení. Najväčšiu UV absorpciu polysilány vykazujú pri vlnových dĺžkach v rozmedzí 200 až 400 nm. Charakteristická absorpcia svetla závisí na niekoľkých vlastnostiach, ako sú usporiadanie hlavného reťazca v priestore (konformácia), povaha substituentov a molekulová hmotnosť polymérnych materiálov. Štúdiá preukazujú, že polysilány s aromatickými substituentmi vykazujú väčšiu odolnosť voči UV svetlu ako alifatické polysilány, inými slovami, čím väčší aromatický systém, tým lepšia UV stabilita. [43]

Odolnosť hlavného Si reťazca voči UV žiareniu môže byť zvýšená pomocou UV absorbérov alebo zapojením  $\pi$ -konjugovaných chromoforov. UV absorbéry môžu byť rozličnej štruktúry, ich kombinácia vykazuje synergický efekt, ktorý sa prejavuje hlavne v počiatkových fázach ožarovania. [42, 43]

## 2.4 Degradácia polysilánov

Pod pojmom degradácia možno rozumieť súbor procesov, ktoré spôsobujú zmeny v chemickej štruktúre, a ktoré vedú k zhoršeniu materiálových vlastností. Vlastnosti degradovaných polymérov sú zhoršené to takej miery, že daný polymér už nemožno v danej aplikácii použiť. Chemická stabilita môže byť ovplyvnená tiež mechanickými silami, teplo-

tou, chemickou katalýzou, alebo vysoko-energetickým žiarením. U polymérov je degradácia často spojovaná so skracovaním chemického reťazca (štiepenie chemických väzieb), sieťovaním či s oxidáciou. Degradáciou môže vznikáť veľké množstvo medziproduktov, ktoré môžu ďalej reagovať. [44]

Začiatok degradácie sa môže líšiť v závislosti na iniciačnom faktore. Faktory je možno obecné rozdeliť na biotické a abiotické. V tejto pasáži budú spomenuté abiotické faktory vyvolávajúce degradáciu – teplota, vysoko-energetické častice (fotóny), chemikálie.

### 2.4.1 Tepelná degradácia

K tepelnej degradácii dochádza účinkom zvýšenej teploty. Zdroj [45] uvádza, že tepelný rozklad pevného vzorku polysilánu PMPSi začal pri teplote okolo 150 °C, a bol sprevádzaný tvorbou frakcií, rozpustných i nerozpustných v organických rozpúšťadlách (toluén, THF). Rozpustná časť sa skladala z polyméru a vytvorených cyklických zlúčenín. Znížená molekulová hmotnosť spolu s cyklickými zlúčeninami bola stanovená pomocou gélovej permeačnej chromatografie (GPC). Rýchlosť tepelnej degradácie rástla s rastúcou teplotou. V prítomnosti vzduchu došlo počas degradácie k naviazaniu kyslíku do štruktúry kremíkoveho reťazca za vzniku Si–O–Si väzieb. Prítomnosť kyslíka v polymérom Si reťazci bola stanovená využitím infračervenej spektroskopie. Možný mechanizmus tepelnej degradácie zobrazuje schéma 7. V prvom kroku dochádza k homolytickému štiepaniu Si-Si väzieb za vzniku radikálov. Niektoré radikály môžu v druhom kroku reagovať s aromatickou skupinou PMPSi za vzniku sieťového, nerozpustného polyméru. Ďalšou možnosťou je spojenie niekoľkých radikálov, ktoré vytvoria cyklus. [45]

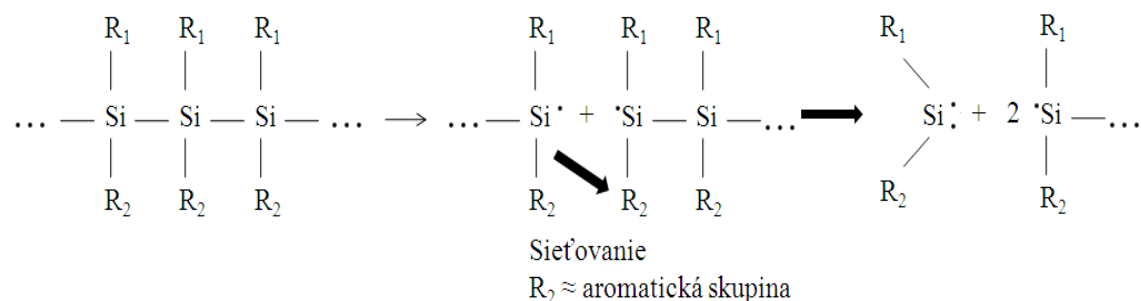


Schéma 7 - Možný mechanizmus tepelnej degradácie PMPSi, prekreslené podľa [45].

### 2.4.2 Vysoko-energetická degradácia (fotodegradácia)

V prípade polysilánov existuje myšlienka, že ich degradácia je spojená s oslabením  $\sigma$ -väzieb. Väzby sú oslabené, avšak nedôjde k ich úplnému pretrhnutiu. Taktiež sa predpokladá, že silylové radikály môžu pochádzať zo spomínaných oslabených väzieb. Vzniknuté radikály sú veľmi reaktívne, a v závislosti na okolitom prostredí môžu vznikať rôzne medziprodukty. Schéma 8 popisuje reakciu silylových radikálov v atmosfére bez kyslíka. V prvom kroku dochádza k preskoku vodíkového atómu na susedný radikál za vzniku neutrálnych, avšak nestabilných medziproduktov. Ich stabilizácie je dosiahnuto prešmykom a začlenením metylénovej skupiny medzi dva Si atómy (vznik polykarbosilánu). [46]

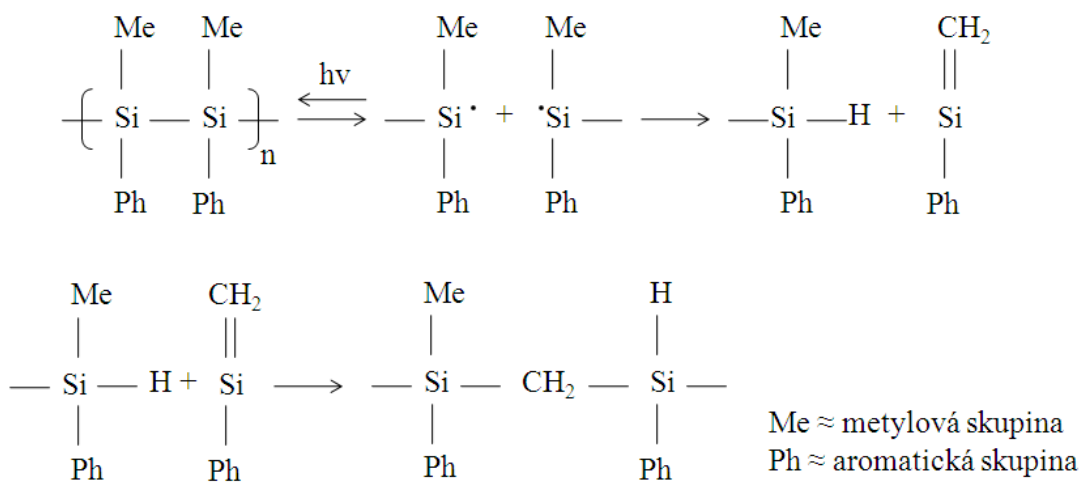


Schéma 8 - Degradácia PMPSi bez prítomnosti kyslíku, prekreslené podľa [46].

Fotodegradácia čistého PMPSi v kyslíkatej atmosfére je relatívne rýchly a komplexný proces. Pri analýze pomocou infračervenej spektroskopie (IR) bola indikovaná prítomnosť kyslíku v chemickej štruktúre polysilánov. Celý proces pozostáva z dvoch základných krokov. Prvý krok predstavuje primárnu fotolýzu hlavného Si reťazca, v druhom kroku nastáva fotooxidácia reakčných medziproduktov na okysličené produkty (siloxany), a v polovičnom podiele tiež produkty obsahujúce hydroxylové a karboxylové skupiny. Proces fotodegradácie zobrazuje schéma 9. Vzniknutý silylový radikál (2) je schopný rekombinácie v bez kyslíkatej atmosfére. V prítomnosti kyslíku vzniká peroxy radikál (3), ktorý reakciou s primárnou molekulou PMPSi (1) dáva hydroperoxid (4). Fotolýzou hydroperoxidu vzniká silyloxylový radikál (8), z ktorého vzniká siloxanový podiel (10) tvoriaci polovinu vznikajúcich produktov. Silyloxylový radikál (8) slúži tiež ako zdroj silanolu (9). Ďal-

šími minoritnými produktmi sú karbonylové silány, ktoré možno získať reakčnou cestou hydroperoxidu (4) s benzylovým radikálom (5). [40, 43]

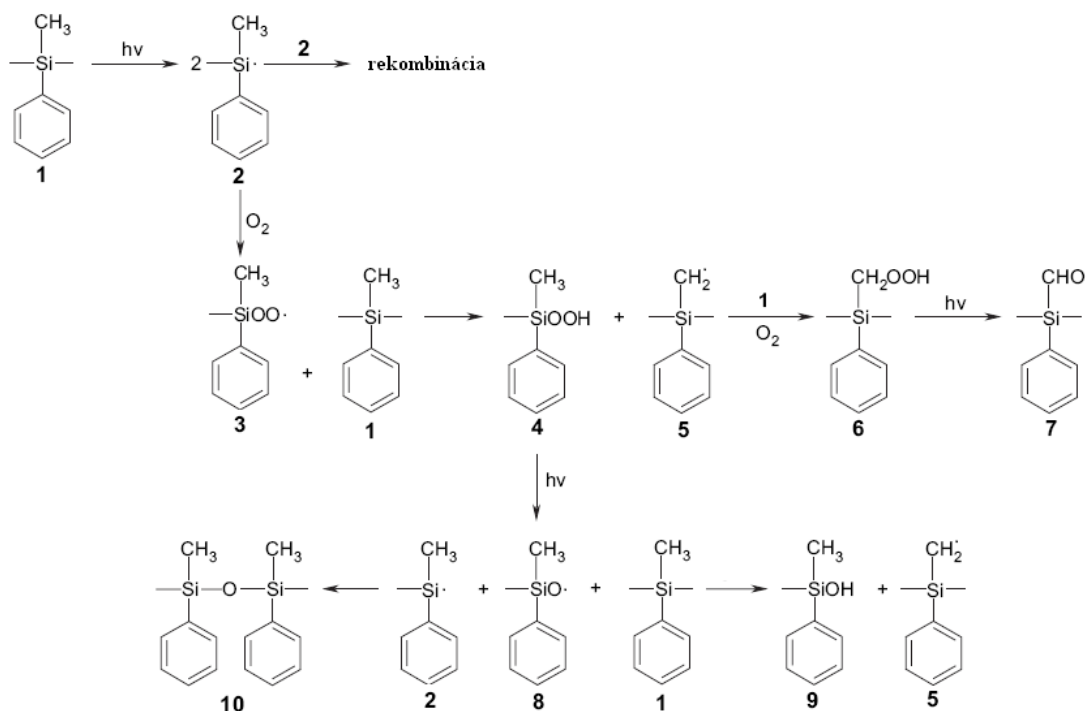


Schéma 9 - Degradácia PMPSi za prítomnosti kyslíku, prekreslené podľa [43].

### 2.4.3 Chemická degradácia

Chemická degradácia s využitím silného nukleofilu je ďalšou možnosťou degradácie PMPSi. Reakcia vyžaduje silný nukleofil, ktorý vedie k tvorbe silylového aniónu s vysokou reaktivitou. Polymérny aniónový radikál, ktorý vzniká prenosom elektrónu, je následne štápení na radikál a silylový anión, ktorý následne rozrušuje Si-Si väzby. Produktmi degradácie sú cyklické oligoméry. Rýchlosť degradácie závisí na substituentoch, rozpúšťadle (zaujíma funkciu silného nukleofilu), prítomnom alkalickom kove a na teplote. Experimentálne bolo zistené, že pri použití draslíka (K) prebieha degradácia rýchlejšie ako v prítomnosti sodíka (Na), a že v prítomnosti lítia (Li) nedochádza k degradácii. Degradácia tiež neprebieha v toluéne za prítomnosti alkalického kovu, preto je nutné použiť THF ako rozpúšťadlo. [45]

## 2.5 Prehľad tepelných štúdií polysilánov

Polysilány patria medzi významné materiály pre prípravu vlákien karbidu kremíku ( $\beta$ -SiC). Ďalej slúžia ako iniciátori radikálovej polymerizácie, fotovodiče, fotorezistory, a ako nelineárne sa chovajúci optický materiál. Prevádzajú sa taktiež štúdiá miešania s inými materiálmi pre zlepšenie vlastností. [47]

Tepelné vlastnosti sú ovplyvnené tiež stupňom kryštalizácie. Stupeň kryštalizácie má významný vplyv na charakteristické prechodové teploty. Väčšina polysilánov patrí medzi amorfné polyméry, avšak môžu tiež obsahovať podiel kryštalický. Z doposiaľ známych poznatkov vieme, že poly(dimetylsilán) je významným zástupcom kryštalických polysilánov. Teplota sklovitého prechodu ( $T_g$ ) je vyššia v prípade aryl-substituovaných polymérov. Polysilány vykazujú relatívne dobrú tepelnú odolnosť do teploty 250 °C. [20]

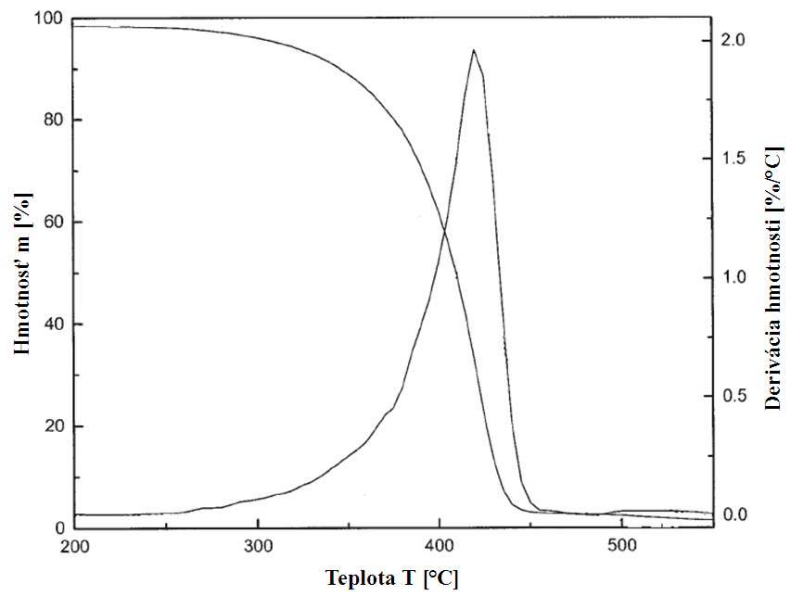
Ďalšia časť práca bude venovaná tepelnej charakterizácii poly(dimetylsilánu) (PDMSi), poly(fenylmetylsilánu) (PMPSi) a ich kopolyméru.

### 2.5.1 Poly(dimetylsilán) (PDMSi)

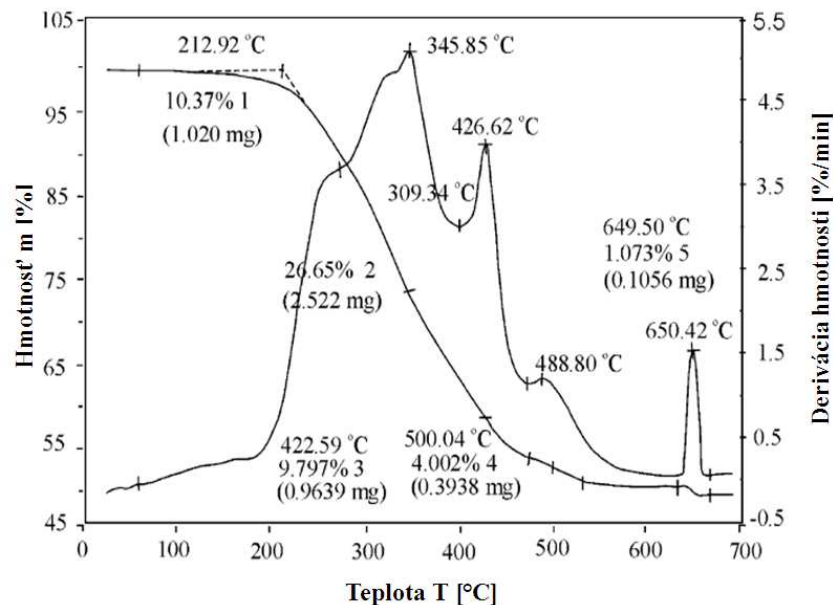
Obrázok 15 zobrazuje TGA krivku poly(dimetylsilánu) (PDMSi) pripraveného Wurtzovou syntézou za prítomnosti Na a toluénu. TG meranie bolo realizované pri rýchlosti ohrevu 10 °C/min v inertnej atmosfére ( $N_2$ ) pri prietoku 50 ml/min. Hmotnosť vzorku bola 10 mg. Teplotný rozsah meranie bol od teploty okolia do teploty 600 °C. Meraním bolo zistené, že tepelný rozklad PDMSi začína od teploty 250 °C. Rozklad materiálu prebieha v jednom kroku formou depolymerizácie za vzniku lineárnych a cyklických oligomérov. Depolymerizácia nastáva v dôsledku slabých väzieb medzi Si-Si atómami. Maximálna rýchlosť rozkladu nastala okolo teploty 421 °C. Taktiež bol pozorovaný rozklad takmer celej navážky vzorku, rezíduum tvorilo 1,5 %, čo naznačuje, že v priebehu rozkladu nenaštala tvorba polykarbosilánu. [48]

Odlišný priebeh TG rozkladu PDMSi je zobrazený na obrázku 16. V tomto prípade boli vzorky pripravené opäť Wurtzovou syntézou v prostredí alkalického kovu (Na), rozpúšťadlovej zmesi toluénu a dioxanu ( v pomere 90:10) pod refluxom a za prídavku 15-crown-5 éteru. TGA meranie bolo realizované rýchlosťou 20 °C/min v inertnej atmosfére ( $N_2$ ) pri prietoku 60 ml/min. V tomto prípade PDMSi vykazuje rozklad v dvoch krokoch. Tepelný rozklad začal pri teplote 212 °C, a je spojený s odparením rozpúšťadla uväzneného

v polyméru, prípadne s rozkladom nízko-molekulového polyméru. Ďalší rozklad nastal pri teplote okolo 345 °C, kedy došlo k uvoľneniu metánu a iných uhľovodíkových plynov, ktoré vznikli pri štiepení Si-CH<sub>3</sub> väzieb. Tepelný rozklad pokračoval ďalej až do teploty 550 °C. Na konci tepelného rozkladu (okolo 650 °C) bolo na krivke DTG pozorované maximum, ktoré je spojované so sieťovaním polymérnych reťazcov za vzniku nerozpustného a netaviteľného polykarbosilánu. Po ukončení experimentu tvorilo rezíduum takmer 50 % pôvodnej hmotnosti polyméru. [49]



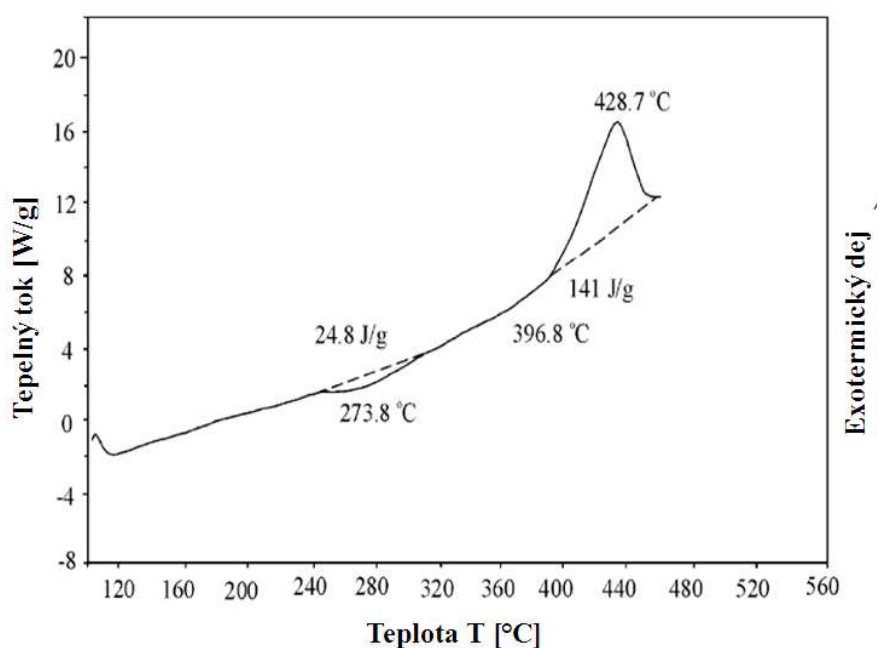
Obrázok 15 - Termogravimetrická krivka PDMSi, podľa [48].



Obrázok 16 - Termogravimetrická krivka PDMSi, prekreslené podľa [49].



Celková charakterizácia TG krivky bola popísaná pomocou dodatočného merania s využitím DSC (obrázok 17). Na DSC záznamu možno pozorovať exotermický peak pri teplote okolo 428 °C, ktorý je spojovaný s tvorbou polykarbosilánu, pri ktorom dochádza k prešmyku metylovej skupiny medzi atómy Si za vzniku Si-CH<sub>2</sub>-Si metylénového mostu. Pri danej teplote možno pozorovať aj maximum na DTG krivke. Pri teplote okolo 274 °C bol na DSC zaznamenaný endotermický peak, ktorý možno pokladať za začiatok štiepania Si-CH<sub>3</sub> a Si-Si väzieb. [49]



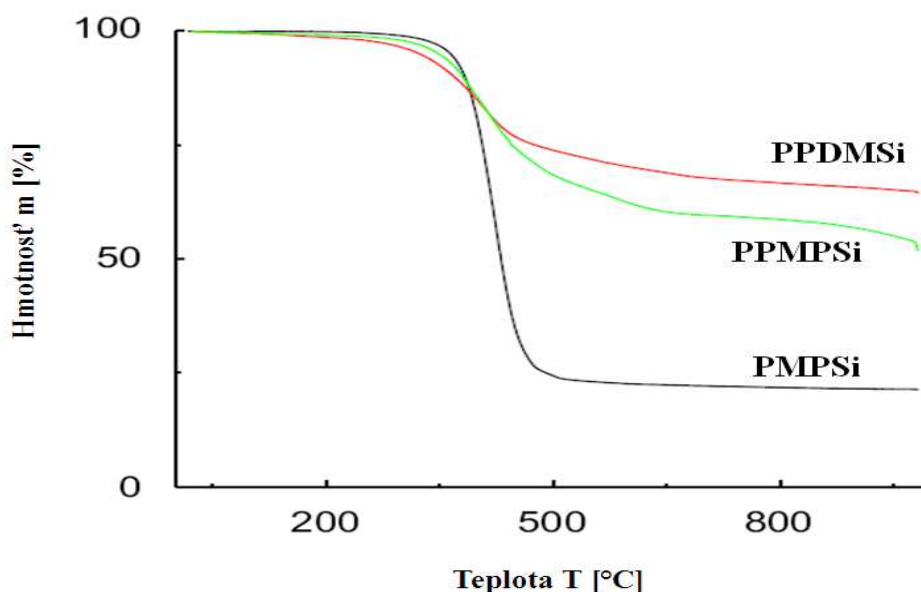
Obrázok 17 - DSC záznam PDMSi, prekreslené podľa [49].

Článok [49] ďalej popisuje termické chovanie a röntgenové štúdiá ďalších polysilánových kopolymérov a vybraných polykarbosilánov pri rôznych podmienkach merania, zahrňujúcich jednak použitie rôznej atmosféry, a jednak pri opakovaní merania (hlavne v prípade DSC merania).

### 2.5.2 Poly(fenylmetylsilán) (PMPSi)

Poly(fenylmetylsilán), tiež známy ako poly(fenylmetylsilylén), patrí z hľadiska štruktúry medzi amorfné polyméry, aj keď obsahuje 10 % kryštalickej fáze. Teplota sklovitého prechodu pre polymér o nízkej molekulovej hmotnosti je okolo 97 °C, pre polymér o vysokej molekulovej hmotnosti okolo 120 °C. Teplota topenia kryštalickej fáze je 220 °C. [21, 50]

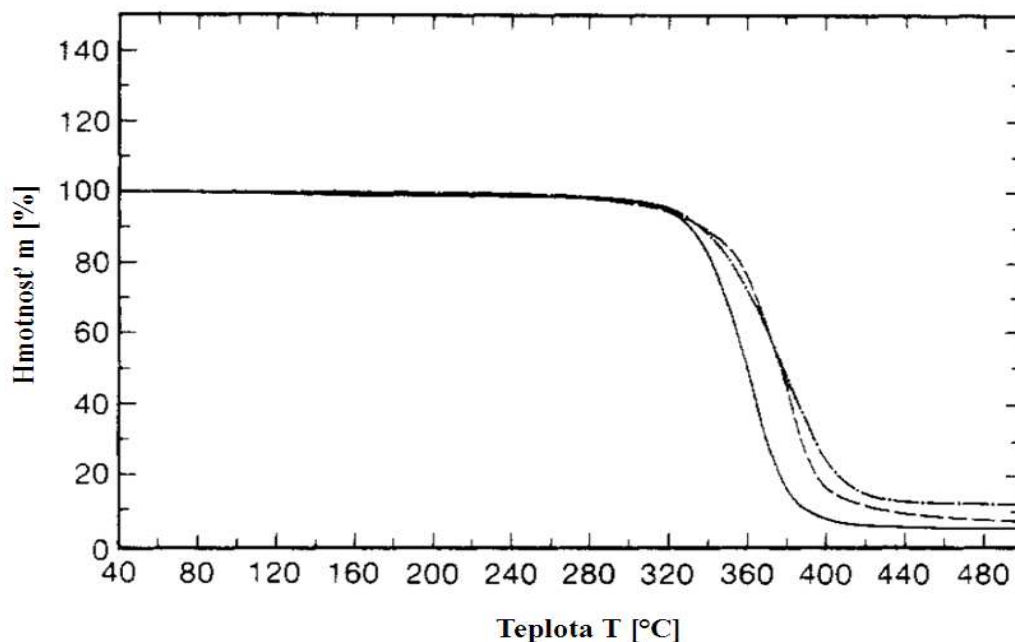
PMPSi je najčastejšie používaným zástupcom polysilánov pri skúmaní ich vlastností. Z termických analýz je skúmaný predovšetkým metódou TGA, a to pri porovnávacom meraní tepelnej stability s vetvenými polysilánmi. Príkladom porovnávacieho štúdia sú obrázky 18 a 19. Na obrázku 18 je porovnanie tepelnej stability PMPSi a dvoch vetvených polysilánov, konkrétne poly(dimetylfenylsilánu) (PPDMSi) a polyf(enyl-fenylmetylsilánu) (PPMPSi). Materiály boli pripravené Wurtzovou syntézou v prítomnosti sodíka, pod refluxom, a v toluéne tesne pred meraním. Reakcie boli ukončené prídavkom alkoholu. TGA merania prebiehali v inertnej atmosfére tvorenej ( $N_2$ ) pri rýchlosti ohrevu  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . [42]



Obrázok 18 - TGA krivky vybraných polysilánov, prekreslené podľa [42].

Podľa priebehu nameraných kriviek je zrejmé, že vetvené polysilány (PPDMSi a PPMPSi) vykazujú väčšiu tepelnú stabilitu, aj keď ich rozklad začína pri nižšej teplote okolo  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , ale majú väčší reziduálny zbytok ako lineárny PMPSi. Začiatok rozkladu PMPSi začína okolo  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , priebeh rozkladu je drastický, a reziduálny zbytok na konci rozkladu tvorí asi 22 %. [42]

Podobný priebeh zobrazuje aj obrázok 19, ktorý porovnáva tepelné chovanie PMPSi (---), poly(cyklohexylmetylsilán) (—), a poly(di-n-hexylsilán) (---). Všetky polysilány vykazujú relatívne vysokú tepelnú stabilitu do  $280\text{ }^\circ\text{C}$ . Po prekročení danej teploty nastáva prudký rozklad vzoriek, ktorý je ukončený približne pri  $460\text{ }^\circ\text{C}$ . [20]



Obrázok 19 - TGA analýza vybraných typov polysilánov, prekreslené podľa [20].

Ďalšia termogravimetrická štúdia bola zameraná na tepelnú stabilitu PMPSi v závislosti na rozdielnej molekulovej hmotnosti. Výsledky štúdia sú uvedené v tabuľke 2. Meranie prebehlo pri rýchlosti ohrevu 10 °C/min pri inertnej (N<sub>2</sub>) atmosfére v teplotnom intervale 30 – 700 °C. Oba vzorky materiálu vykazovali tepelnú odolnosť do 300 °C. Pri ukončení merania v oboch prípadoch ostalo rezíduum, ktoré nasvedčuje tvorbu polykarbosilánov v priebehu experimentu. Výsledky sú zaujímavé v tom, že polymér PMPSi o vyššej molekulovej hmotnosti vykazuje nižšie teploty pri rovnakom percente úbytku hmotnosti ako polymér o nižšej M<sub>w</sub>. [51] Nižšia tepelná odolnosť by mohla byť vysvetlená prítomnosťou defektov v hlavnom Si reťazci.

Tabuľka 2 - Výsledny hodnoty TGA merania PMPSi [51].

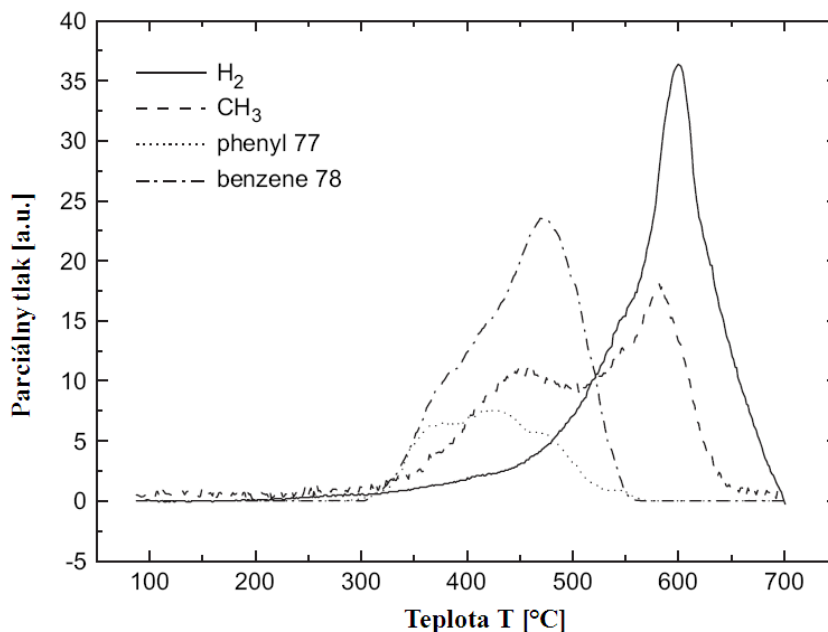
Strata hmotnosti materiálu (PMPSi) zistená pomocou termogravimetrie							
Vzorka polyméru	Relatívna molekulová hmotnosť [-]	Strata hmotnosti [%]				Maximálna strata hmotnosti pri 700 °C	
			5	10	25		50
1.	28500	Teplota	390	400	420	485	66%
2.	653000	[°C]	320	345	390	415	85%

Priebeh tepelného rozkladu PMPSi, ako významného zástupcu polysilánov, bol skúmaný taktiež pomocou analýzy vznikajúcich plynov (EGA, z ang. Evolved Gas Analysis),

ktorá približuje dôležité chemické reakcie pod vákuom, alebo pri atmosférickom tlaku. EGA je technika schopná zaznamenať plyny uvoľňujúce sa zo vzorku vystaveného kontrolovanému teplotnému ohrevu pri inertnej atmosfére. Moderný rozvoj technológie zahŕňa zariadenie skladajúce sa z aparatury EGA a aparatury pre miešanie plynov, ktoré umožňuje zachytiť nielen plyny uvoľňujúce sa zo vzorku, ale aj plyny absorbované. Plyny sú stanovené pomocou detektora tepelnej vodivosti. Pokiaľ prebieha meranie pod vákuom, metóda sa tiež nazývaná termická desorpčná spektroskopia (TDS). TDS patrí medzi základné metódy pre štúdium polymérnych filmov pre získanie informácií o štruktúre, desorpčných parametroch prchavých látok a o ich koncentráciách pri definovanom teplotnom programe. [52, 53]

Základné TDS spektrum je znázornené na obrázku 20. Parciálny tlak je úmerný intenzite prúdu. Uvoľňujúce sa látky sú kvantitatívne merané pomocou hmotnostnej spektroskopie. Okamžitá hodnota parciálneho tlaku zaznamenaná spektrometrom je úmerná rýchlosti vzniku (vývinu) plynu. Z danej krivky možno dedukovať, že vzorka PMPSi pripravená pomocou plazmy, je tepelne stabilná do teploty 220 °C. Vzorky vykazujú veľké množstvo vodíka, ktorý vzniká ako frakčný produkt metylovej a fenylovej skupiny, čo bolo potvrdené pomocou IR spektroskopie. Experimentálne bolo zistené, že počas merania (pri rýchlosti ohrevu 20 °C/min) možno pozorovať tri termochemické procesy prebiehajúce vo vzorku. Prvý proces nastáva za nízkych teplôt, v intervale od 200 °C do 350 °C, ktorý je spojený so skracovaním hlavného Si reťazca, pričom môže dôjsť ku vzniku mérov. Druhý prechod nastáva pri teplotách od 350 °C do 400 °C, pričom dochádza k eliminačným reakciám, tj. s uvoľňovaním fenylových a metylových skupín. Vysoká teplota TDS kriviek môže byť považovaná a vysvetlená dôkazom, že pri tepelnom ohreve materiálu nastali zmeny v štruktúre PMPSi. Tretí prechod nastáva pri teplote nad 600 °C pri masívnom uvoľňovaní vodíka a zvyškov metylových skupín. Inými slovami, nastáva prechod polykarbosilánov na karbid kremíka. [53]

Pomocou ďalších vyhodnocovacích metód bola taktiež stanovená aktivačná energia PMPSi, ktorá bola stanovená v rozmedzí (120 – 180 kJ/mol). Aktivačná energia kryštalického PDMSi bola stanovená pomocou štyroch na sebe nezávislých metód a jej priemerná hodnota bola stanovená na 120 kJ/mol. [42, 48, 53]



Obrázok 20 - TDS spektrum plazmového PMPSi, podľa [53].

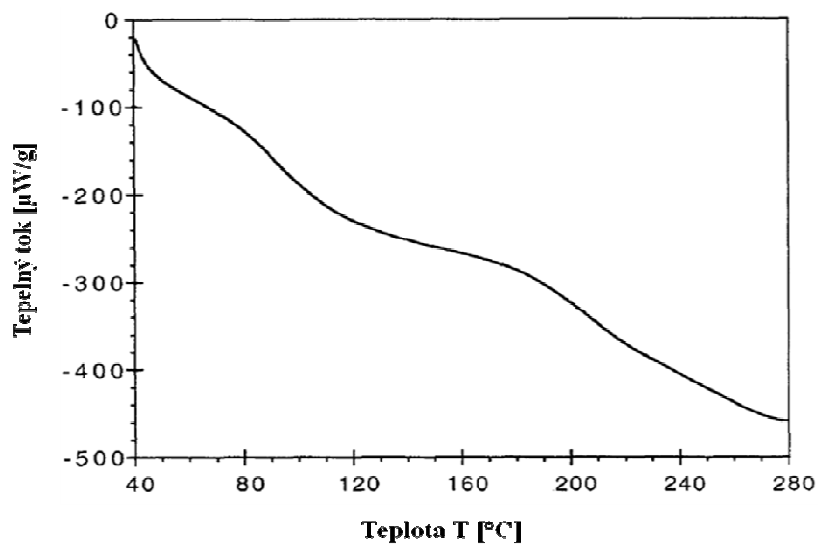
Pre stanovenie teploty sklovitého prechodu a pre sledovanie vlastností, či už tepelných alebo mechanických, boli prevádzané merania PMPSi materiálu pomocou termických metód DSC, TMA a DMA. Namerané termické krivky sú postupne zobrazené v obrázkoch 21, 22 a 23. Metódy boli realizované na vzorku o relatívnej molekulovej hmotnosti 28 500. DSC meranie (obrázok 21) prebehlo v inertnej - dusíkom tvorenej atmosfére pri rýchlosti ohrevu 3 °C/min v teplotnom intervale od 40 do 280 °C. DMA meranie (obrázok 22) bolo realizované rýchlosťou ohrevu 2 °C/min. Hodnota vratného ( $E'$ ) a stratového ( $E''$ ) modulu sa v skúmanom teplotnom rozmedzí výrazne nemení. Stratový faktor  $\tan \delta$  vykazuje v priebehu ohrevu dve výrazné maxima, konkrétne pri teplotách 97 °C a 194 °C. Významnejší rozdiel v priebehu tepelného chovania nastal pri skúmaní PMPSi materiálu o rôznej molekulovej hmotnosti pomocou TMA pri rýchlosti ohrevu 10 °C/min. V tomto prípade polymér o väčšej molekulovej hmotnosti (obrázok 23 vpravo) vykazuje dva lepšie separované prechody pri vyšších teplotách ako polymér s nižšou molekulovou hmotnosťou (obrázok 23 vľavo). Výsledné hodnoty prechodových teplôt PMPSi sú zosumarizované v tabuľke 3. [51]

Tabuľka 3 - Stanovenie prechodových teplôt pomocou metód termickej analýzy podľa [51]

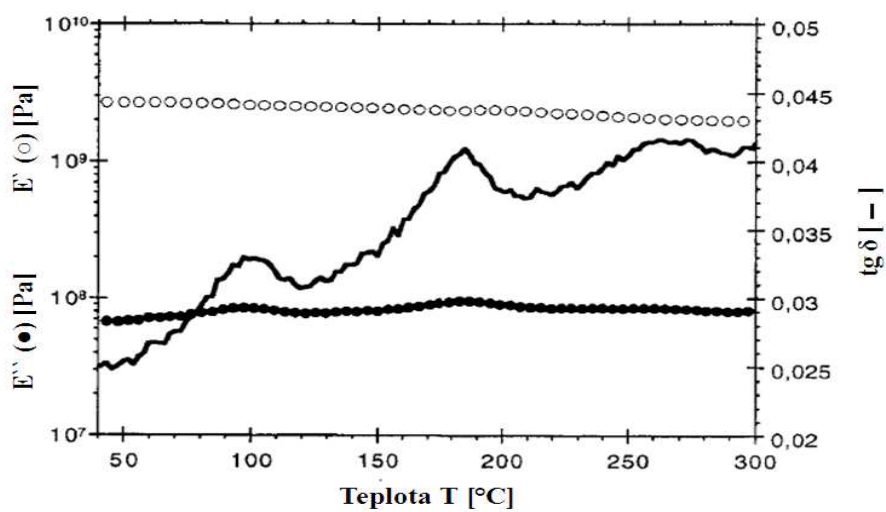
Stanovenie prechodovej teploty pomocou metód termickej analýzy				
Druh metódy	DSC	DMA	TMA	TMA*
Číslo prechodu	Teplota T [°C]			
1.	96	97	90	120
2.	194	185	200	225

\* Hodnoty prechodových teplôt odpovedajú polyméru PMPSi o vyššej molekulovej hmotnosti. Hodnoty molekulových hmotností sú uvedené v tabuľke 2.

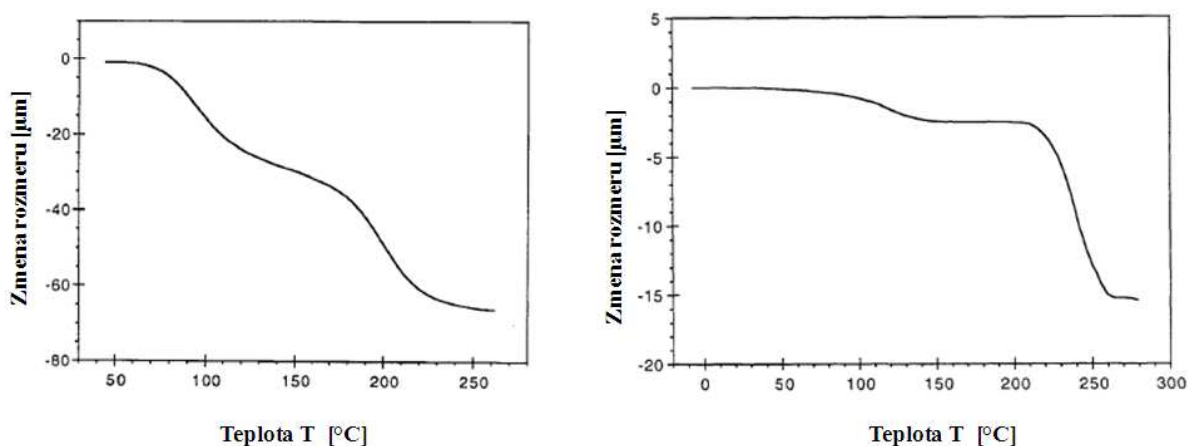
Po porovnaní nameraných hodnôt s výsledkami štruktúrnej analýzy môžeme v súlade s autormi [51] dospieť k záveru, že teplota 1. prechodu odpovedá teplote sklovitého prechodu  $T_g$  amorfnej fázy polyméru, a teplota 2. prechodu naopak teplote prechodu od monoklinickej štruktúry kryštalickej fázy ku hexagonálnej kolumnárnej štruktúre kvapalného kryštálu  $D_{ho}$ . Na obrázku 22 je možné na krivke stratového faktoru pozorovať aj tretí prechod pri 260 až 270 °C, kedy vymizne aj  $D_{ho}$  usporiadanie. Problematika usporiadania alebo štruktúrneho neporiadku je v tomto prípade oveľa zložitejšia, ako u klasických semikryštalických polymérov s lamelárnou štruktúrou. Polysilány s arylóvymi substituentami majú cik-cak konformáciu hlavného reťazca. Podľa ktorej môže prebiehať delokalizácia sigma orbitálov, ktorá býva porušená výskytom ohybu alebo kolienka medzi konjugovanými segmentmi polyméru. Toto rozusporiadanie odchylením od pravidelnej cik-cak konformácie sa podieľa na vzniku amorfnej fáze. Usporiadané štruktúry mezofáze vznikajú skladaním lineárnych úsekov vedľa seba navzájom, pričom sa uplatňujú dva základné zdroje neporiadku, a sice atakticita substituentov a translačný neporiadok, kedy začiatky a konce lineárnych segmentov sú navzájom posunuté. Iba v niektorých prípadoch alkyl substituovaných polysilánov bola pozorovaná aj lamelárna štruktúra (a jej príslušné javy na DSC krivkách), ale ani tu nebol pozorovaný vznik sférolitov. Relatívne slabé tepelné efekty zaznamenané na DSC termogramu polysilánu sú výsledkom zložitej súhry rôznych spôsobov usporiadania a neusporiadania na molekulárnej úrovni, a zásadne sa odlišujú od klasických prejavov väčšiny bežných polymérov. Tendencia ku tvorbe usporiadaných štruktúr s najväčšou pravdepodobnosťou vyplýva zo sigma delokalizácie pozdĺž hlavného reťazca, ktorá ho stabilizujú v rigidnom tvare.[51]



Obrázok 21 - DSC záznam PMPSi pri rýchlosti ohrevu 3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , prekreslené podľa [51].



Obrázok 22 - DMA záznam PMPSi pri rýchlosti ohrevu 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , prekreslené podľa [51].



Obrázok 23 - TMA záznam PMPSi pri rýchlosti ohrevu  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , vľavo - PMPSi o nižšej molekulovej hmotnosti, vpravo - PMPSi o vyššej molekulovej hmotnosti, prekreslené podľa [51].

Všetky merania tepelného chovania PMPSi boli realizované za použitia inertného plynu, ktorým bol výhradne dusík, a pri rôznych rýchlostiach ohrevu. V prípade TGA meraní sú výsledky podobné a zhodné z viacerých zdrojov. Výsledky ostatných meraní pochádzajú iba z jedného zdroja [51], a podobné štúdiá a výsledky rovnakých autorov nie sú voľne dostupné.

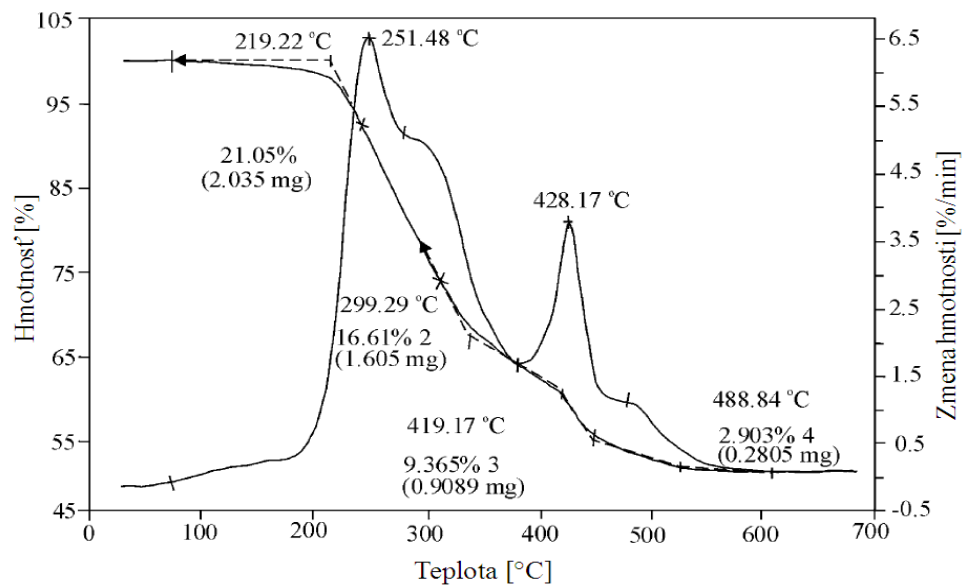
### 2.5.3 Kopolymér poly(dimethylsilán-co-fenylmetylsilán) (PDMMPSi)

Kombináciou príslušných monomérov možno pomocou Wurtzovej syntézy pripraviť ich kopolymér PDMMPSi. Možno očakávať, že jeho výsledné termické vlastnosti budú podobné termickým vlastnostiam samostatným, čistým polymérom (PDMSi a PMPSi).

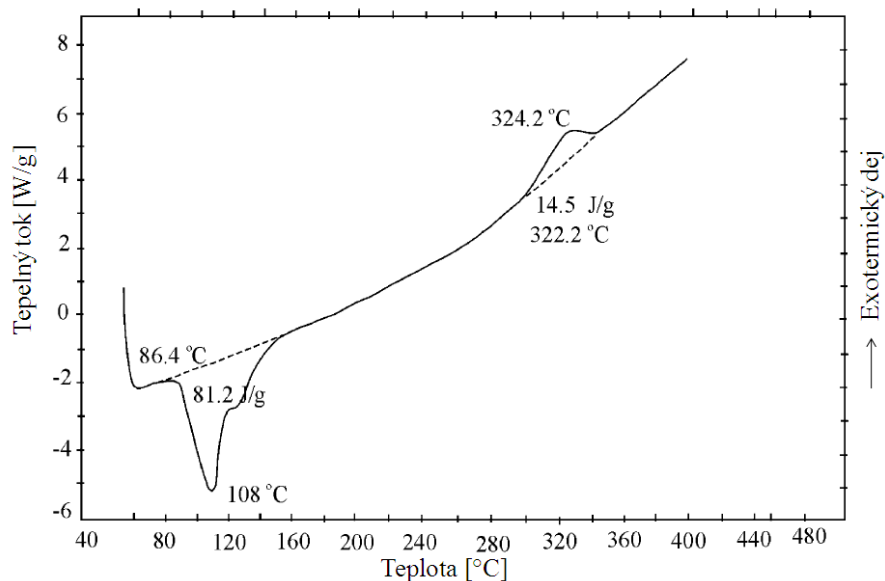
Na obrázku 24 možno pozorovať tepelný rozklad spomínaného kopolyméru PDMMPSi, skúmaného pomocou TGA metódy. Rozklad PDMMPSi začína pri teplote cca.  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  a je spojovaný s odstránením uviaznutého rozpúšťadla, rozkladom nečistôt či nízko-molekulového polyméru. Významnejší rozdiel v rozklade PDMMPSi a PDMSi (PDMSi - obrázok 16) môže byť pozorovaný na krivke DTG, kedy poloha maxima DTG krivky PDMSi je pri oveľa vyššej teplote, a v danom prípade. Pri teplote okolo  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  dochádza k štiepaniu Si-Si a Si-CH<sub>3</sub> väzieb, ako to bolo aj v prípade PDMSi. Ďalším spoločným znakom je tvorba polykarbosilánu, ku ktorej dochádza pri teplote cca.  $427\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ďalším ohrevom už nebola pozorovaná zmena hmotnosti, ani na krivke DTG (v prípade DTG krivky PDMSi sa objavilo maximum pri teplote  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  spojené so sieťovaním polykarbo-



silánu), čo naznačuje, že vzniknutý polykarbosilán je stabilnejší ako polykarbosilán, ktorý vznikol pri ohreve z PDMSi. [49] Pre úplnú charakterizáciu kopolyméru PDMMSi bolo vykonané meranie pomocou metódy DSC. Výsledná DSC krivka je zobrazená na obrázku 25. Možno pozorovať jeden exotermický peak pri teplote cca 325 °C, a jeden endotermický peak pri teplote 100 °C. Exotermický peak vzniká v dôsledku vzniku stabilnejšieho polykarbosilánu (dosiahnutie minima voľnej energie), prostredníctvom čoho dochádza k štiepaniu väzieb Si-Si a Si-CH<sub>3</sub>. Endotermický peak odpovedá teplote topenia kopolyméru. [49]



Obrázok 24 - Termogravimetrická krivka PDMMPsi, prekreslené podľa [49].



Obrázok 25 - DSC záznam PDMMPsi, prekreslené podľa [49].

### 3 CIELE PRÁCE

S ohľadom na dostupnosť experimentálneho zariadenia boli vybrané metódy TG a DSC. Novo poriadeny TG prístroj (prvý kvartál roku 2012) má ako prvý na UTB inštalovanú aj vysoko-rozlišovaciu termogravimetrickú analýzu, ktorej možnosti treba tiež otestovať. Stabilitu materiálu pri DSC experimentoch možno overiť pomocou FTIR. Vzhľadom na vyššie uvedené, na zadanie diplomovej práce a na znalosti získané zo spracovanej literárnej rešerše boli stanovené nasledujúce ciele:

1. Porovnanie dosiahnutých výsledkov z experimentálnych meraní s hodnotami uvedenými v literárnej rešerši.
2. Určiť zmeny v tepelnom chovaní poly(fenylmetylsilylénu) v závislosti na podmienkach jeho prípravy, resp. vplyv použitej metódy čistenia polyméru.
3. Porovnanie tepelného chovania čistého PMPSi a jeho kopolyméru PDMMPSi.
4. Aplikácia a vyhodnotenie efektívnosti rôznych vysoko-rozlišovacích módov termogravimetrického merania pri skúmaní vybratých polymérov .

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 4 EXPERIMENT

### 4.1 Materiál

Pre experimenty boli zvolené 3 druhy vzorku poly(fenylmetylsilylénu) (PMPSi) a 3 druhy kopolyméru poly[(dimetylsilánu)-co-(fenylmetylsilánu)] (PDMMPsi).

- Čistý PMPSi

Pôvodný PMPSi S13916A bol dodaný firmou Fluorochem, BATCH označenie: 060033-1. Materiál dodávaný v množstve 25 g.

- Čistý kopolymer PDMMPsi

Pôvodný kopolymér PDMMPsi S13870 bol dodaný rovnakou firmou Fluorochem. Materiál je dodávaný v množstve 25 g, a s BATCH označením: 060032-1.

Ostatné vzorky boli pripravené z uvedených materiálov rôznymi spôsobmi.

- PMPSi z THF.

Jeden gram daného polysilánu PMPSi bol rozpustený v 100 ml tetrahydrofuranu (THF). Rozpúšťanie bolo realizované v spolupráci s ultrazvukom. Rozpustený materiál bol následne prevedený do 300 ml metanolu, kde dochádzalo k zrážaniu. Vzniknutá zrazenina (biely prášok) bola premývaná ďalšími 250 ml metanolu. Roztok so zrazeninou bol potom filtrovaný pomocou aparatury Sartorius (membránový filter z PTFE). Sušenie zrazeniny prebiehalo pri tlaku 30 mbar, pri teplote 60 °C po dobu 4 hodín.

- PMPSi z toluénu.

Postup prípravy PMPSi z toluénu bol podobný. Jeden gram daného polysilánu PMPSi bol rozpustený v 300 ml toluénu. Rozpúšťanie bolo opäť realizované v spolupráci s UZ po dobu 30 minút. Rozpustený materiál bol následne prevedený do 700 ml metanolu, kde dochádzalo k zrážaniu. Zrazenina bola premývaná ďalšími 250 ml metanolu. Roztok so zrazeninou bol potom filtrovaný. Sušenie zrazeniny prebiehalo pri tlaku 30 mbar, pri teplote 60 °C po dobu 4 hodín.

- Kopolymér PDMMPSi čistený z THF.

Kopolymér PDMMPSi bol pripravené podobnými spôsobmi. 10,11 g pôvodného (čistého) PDMMPSi bolo rozpustených v 310 ml THF, a následne vyzrážaných v cca 700 ml metanolu. Zrážaním vznikli biele vločky, ktoré mali tendenciu tvoriť zhluky. Filtrácia zrazeniny bola prevádzaná na filtri Whatman s veľkosťou pórov 0,2  $\mu\text{m}$  (PTFE filtre UNIFLO 25). Sušenie bolo prevádzané pri rovnakých podmienkach, tj. pri tlaku 30 mbar, pri teplote 60 °C po dobu 4 hodín. Následne bol získaný kopolymér ponechaný vychladnúť na teplotu okolia.

- Kopolymér PDMMPSi z toluénu do metanolu.

Približne 1 g pôvodného kopolyméru bol rozpustený v 300 ml toluénu pomocou ultrazvuku (1 hodinu). Roztok bol potom prevedený do 1250 ml metanolu, kde dochádzalo k zrážaniu kopolyméru. Vzniklá zrazenina bola premytá 250 ml metanolu a následne filtrovaná pomocou aparatury Sartorius (filtre z PVDF, veľkosť mriežky 0,22  $\mu\text{m}$ ). Filtrácia prebiehala zle, nakoľko kopolymér vytvoril vazky nerozpustný film, cez ktorý neprechádzalo rozpúšťadlo. Podmienky sušenia boli rovnaké ako v predchádzajúcich prípadoch. Z 1 g pôvodného kopolyméru bolo získaných 0,4630 g daného prečisteného kopolyméru.

## 4.2 Príprava vzoriek pred meraním

Vzorky určené na merania boli vo forme prášku s rôznou distribúciou častíc, takže úprava materiálu pred meraním DSC a TGA nebola potrebná. Výnimku však tvoril pôvodný kopolymér PDMMPSi, ktorý mal tvar zhluku jednotnej konzistencie, a pre merania bolo potrebné z neho odrezať pomocou skalpela malé množstvo na stanovenie.

Príprava vzorkou bola potrebná až pri meraní pomocou FTIR. Postup prípravy vrstvy bol nasledujúci: z každého vzorku materiálu bol pripravený 1% roztok (k 10 mg vzorku bol pridaný 1 ml rozpúšťadla - toluénu, respektíve k danej navážke vzorku materiálu odpovedajúce množstvo toluénu, tak aby koncentrácia odpovedala). Rozpúšťanie vzorkou v toluéne prebiehalo v prítomnosti ultrazvuku po dobu 30 minút. Odmerné banky s roztokmi boli obalené alobalom, aby sa zabránilo vystaveniu vzoriek UV svetlu. Pripravené roztoky boli potom ručne nakvapkané na kremíkový substrát (na 1 substrát sa naniesli 3 kvapky roztoku). Po odparení rozpúšťadla pri pokojovej teplote boli vzorky na Si substráte umiestnené na 4 hodiny do pece vyhrievanej na 100 °C, a v prítomnosti vákua. Na-

sledovalo voľné schladnutie na pokojovú teplotu, a po jej dosiahnutí boli vytvorené tenké vrstvy pripravené na meranie.

### 4.3 Prístroje a pomôcky

#### DSC

DSC merania boli prevádzané na zariadení DSC 1 STAR<sup>E</sup> SYSTEM od spoločnosti METTLER TOLEDO. Použitý DSC prístroj vrátane pomôcok je zobrazený na obrázku 26. Prístroj bol vybavený vzorkovačom, takže po vložení vzorku na zvolenú pozíciu, a po správnom naprogramovaní, prístroj automaticky zmeral niekoľko vzorkou nasledujúcich za sebou. Súčasťou merania boli tiež presné váhy, prístroj pre uzavretie panvičiek s viečkami, a pomôcky pre manipuláciu so vzorkami. Výsledky boli vyhodnocované pomocou programu STAR<sup>c</sup> Default DB V9.20 a programu OriginPro 7.



Obrázok 26 - Použitie DSC zariadenie DSC1 STAR<sup>E</sup> SYSTEMS od spoločnosti METTLER TOLEDO (vľavo), použité pomôcky zľava: držiak panvičky, lyžička, pinzeta (stred), ručný lis od spoločnosti METTLER TOLEDO (vpravo).

#### TGA

Termogravimetrické merania prebiehali na termogravimetry TGAQ500 od spoločnosti TA Instruments. Zariadenie a použité pomôcky zobrazuje obrázok 27. Prístroj obsahuje dotykový displej, ktorým možno ovládať rameno držania panvičky, otváranie/uzatváranie pece, nulovanie váh. Obsahuje taktiež tlačidlo vypnutia prístroja, a hlavný vypínač (umiestnený

vzadu na přístroji). Naměřené data boli vyhodnocované pomocou programu TA Universal Analysis, v spolupráci s programom OriginPro 7.0.



Obrázok 27 – Termogravimeter TGAQ500 od spoločnosti TA Instruments (vľavo), používané pomôcky pri manipulácii so vzorkou, zľava: zrkadlo, lyžička, skalpel, pinzeta, pomôcka pre čistenie dna pánvičky (vpravo).

## FTIR

Pôvodné druhy vzorkou spolu so vzorkami po DSC meraniach boli skúmané pomocou infračervenej spektroskopie s Fourierovou transformáciou (FTIR). Merania boli realizované z dôvodu podozrenia priebehu chemických reakcií vo vzorkách počas vystavenia teplotnému režimu pri meraniach DSC. Merania FTIR prebehli na vopred pripravených tenkých vrstvách vytvorených zo zadaných materiálov umiestnených na silikónovom substráte. Merania boli prevádzané pomocou zariadenia Nicolet iS5 od spoločnosti Nicolet CZ s.r.o., a nástavca iD1 Transmission Accessory. Použité zariadenie spolu s nástavcom je zobrazené na obrázku 28. Výsledky meraní boli spracovávané pomocou programu OMNIC.



Obrázok 28 - Zariadenie Nicolet iS5 od spoločnosti Nicolet CZ s.r.o.

#### 4.4 Postup merania

##### TGA

Termogravimeter TGAQ500, ktorý je prepojený s počítačovou jednotkou, je vybavený samostatným vypínačom, preto pred začiatkom merania je dôležité zapnúť najskôr prístroj, a až potom spustiť softvér na počítači. Potom bol pustený nosný plyn (He) do prístroja v pomere 40:60, to znamená, že prietok plynu vo váhach bol 40 ml/min, a prietok plynu v komore, kde bola umiestnená vzorka skúmaného materiálu bol 60 ml/min. Pred dávkovaním vzorku bolo nutné vždy vynulovať váhy. Spustenie nulovania váh bolo možno spustiť v PC programe, alebo ručne na displeji prístroja. Po vynulovaní váh sa otvorila pec, a nosná miska (panvička) bola odložená na rameno podávača. Teraz bolo možné umiestniť na platinovú panvičku dané množstvo skúmanej vzorky. Následne bola panvička umiestnená na záves váh, a uzavrela sa pec (nosný plyn bol stále pustený). Po ustálení váh pri danom prietoku plynu bolo možné odčítať navážku vzorky materiálu. Následne bol v PC programe (TA Universal Explorer) nastavený program merania spolu s informáciami o vzorke. Zadané vzorky materiálu boli skúmané v teplotnom rozmedzí (25 – 900) °C. Merania prebiehali pri rýchlosti ohrevu 10 °C/min, avšak pri zmene teplotného módu meranie, bola rýchlosť ohrevu prispôsobená. Po nastavení všetkých parametrov bolo pustené meranie. Po ukončení merania bola panvička s nespálenou vzorkou vyčistená (pomocou umelej imitácie skalpela), vrátená späť na rameno podávača a pripravená pre ďalšie meranie. Následne bol vypnutý prívod nosného plynu ručne, uzavretím hlavného ventilu na plynovej



bombe. Potom bol vypnutý prístroj pomocou PC, a následne pomocou hlavného vypínača. Výsledky merania boli vyhodnocované pomocou programu TA Universal Analysis. Po skončení vyhodnocovania bol počítač vypnutý bežným spôsobom.

#### DSC

Pred samotným meraním bolo nutné pripraviť si vzorku skúmaného materiálu. Prázdna panvička bola umiestnená na držiak, a spolu s držiakom vložená do analytických váh, ktoré vážili s presnosťou na 0,0001 mg. Následne boli váhy vynulované, aby bola možná navážka vzorky. Hmotnosť vzorky pri meraní bola v rozmedzí 5 mg až 10 mg. Následne bolo na panvičku so vzorkou umiestnené viečko, a celá „sústava“ (panvička, držiak panvičky, vzorka, viečko) bola vložená pod ručný lis. Ručným lisom došlo ku spojeniu panvičky s viečkom. Meranie prebiehalo vždy 2x, raz s otvorom na viečku vzorky (pre únik vznikajúcich plynov) a raz bez otvoru na viečku. Teraz bola vzorka pripravená na vloženie do prístroja a samotné meranie. Prístroj DSC1 bol prepojený s počítačovou jednotkou a bol vždy spustený. Pripravená vzorka bola z držiaku preložená na určitú pozíciu na vzorkovači. V počítačovom programe bol následne vytvorený teplotný program merania, informácie o vzorku, vrátane navážky a pozície na vzorkovači. Merania prebiehali pri rýchlosti ohrevu 10 °C/min v prítomnosti inertnej atmosféry (N<sub>2</sub>). Pre daný skúmaný materiál bol zvolený teplotný rozsah od 25 °C do 250 °C. Prietok plynu bol 30 ml/min. Po definovaní a nastavení všetkých podmienok bolo pustené meranie. Pomocou PC bola automaticky na začiatku merania zbraná vzorka zo zadanej pozície a umiestnená do pece. Po skončení merania bola vzorka vrátená na pôvodnú polohu na vzorkovači. Následne boli vyhodnocované výsledky merania pomocou programu STAR<sup>e</sup> Default DB V9.20. Po ukončení merania bolo nutné vypnúť chladiace zariadenie na displeji prístroja.

#### FTIR

Merania pomocou FTIR možno zosumarizovať do troch krokov: prvým krokom bolo zosnímanie pozadia, ktoré tvoril čistý Si substrát. V druhom kroku bol čistý Si substrát nahradený substrátom obsahujúcim danú vzorku materiálu, a prebehlo zosnímanie spektra vzorky. V treťom kroku prebiehali korekcie nameraného spektra (tj. korekcia na atmosférický tlak a korekcia základnej čiary). Následne prebehlo vyhodnotenie polôh maxím na získanom spektre a stanovenie príslušných funkčných skupín, ktoré boli porovnané s FTIR spektrami materiálov dostupných z literatúry.

## 5 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vzhľadom na zvolené experimentálne metódy bol stanovený nasledujúci postup merania. Ako prvé prebehlo termogravimetrické meranie vzoriek pri jednoduchom lineárnom ohreve, pre stanovenie maximálnej teploty, pri ktorej ešte nedochádza k teplotnému rozkladu vybraných typov polysilánov. Následne, aj s podporou literárnej rešerše, bol navrhnutý teplotný interval pre DSC merania. Nakoniec, po preskúmaní tvarou DSC kriviek, nasledovalo skúmanie zmien v molekulovej štruktúre pomocou FTIR metódy.

### 5.1 Termogravimetrické štúdium tepelnej stability zadaných vzoriek

Termogravimeter TGAQ500, ktorý bol zobrazený na obrázku 27 vľavo, ponúka podľa charakteru regulácie teploty niekoľko módov pre meranie. Konvenčný mód je najbežnejším a najviac používaným módom, pri ktorom sa teplota lineárne zvyšuje v stanovenom teplotnom rozmedzí. Medzi ďalšie patrí vysoko-rozlišovací mód a modulovaný. Vysokorozlišovací (z ang. *High-Resolution*) mód je rozdelení ešte na tri podskupiny: izotermický mód, mód konštantnej rýchlosti zmeny hmotnosti a mód dynamickej rýchlosti. Pre TGA charakterizáciu vybraných posilánov bol ako základný vybraný konvenčný mód a vysokorozlišovací mód bol otestovaný na kopolyméru.

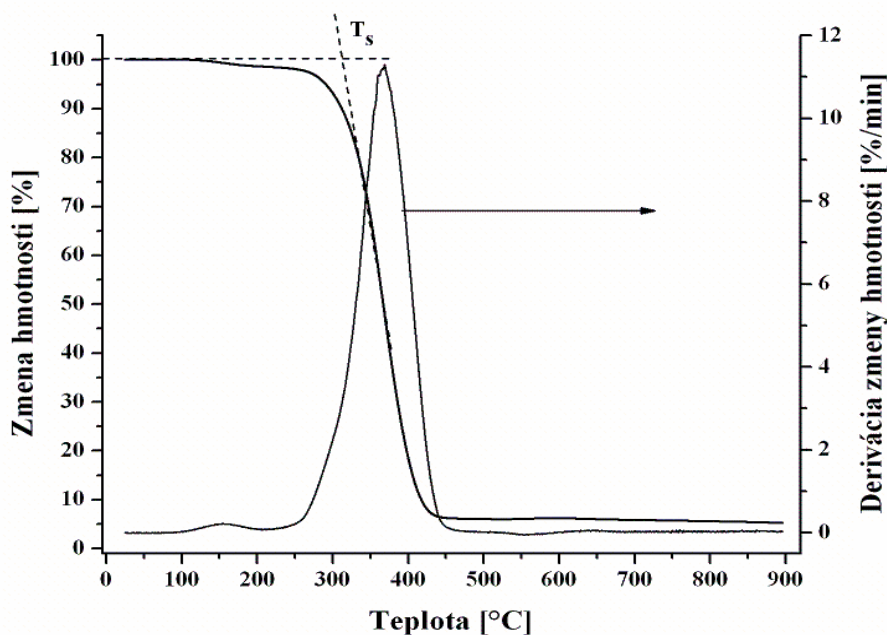
#### 5.1.1 Stanovenie počiatocnej teploty rozkladu

Pomocou konvenčného módu boli pri zvolenej rýchlosti rastu teploty stanovené počiatocné teploty, pri ktorých sa materiál začal rozkladať. Výsledky týchto experimentov sú pre lepšiu prehľad zobrazené v tabuľke 4.

Tabuľka 4 - Stanovenie počiatocnej teploty rozkladu skúmaných materiálov.

Stanovenie počiatocnej teploty rozkladu skúmaných materiálov		
Vzorka	Teplota T [°C]	Navážka vzorku [mg]
PMPSi pôvodný	322	9,19
PMPSi čistený z THF	342	10,26
PMPSi čistený z toluénu	324	6,50
Kopolymér PDMMPSi pôvodný	240	8,31
Kopolymér PDMMPSi čistený z THF	330	8,55
Kopolymér PDMMPSi čistený z toluénu	330	9,66

Teploty boli odčítané štandardným postupom, tj. ako priesečník základnej línie a dotýčnice inflexného bodu (podľa ČSN EN ISO 11358 (640740) „Plasty – Termogravimetrie (TG) polymerů – Základní principy“). Názorné odčítanie počiatocnej teploty rozkladu je zobrazené na obrázku 29. Teploty boli odčítané z meraní s rýchlosťou ohrevu 10 °C/min pomocou programu TA Universal Analysis.



Obrázok 29 - Odčítanie počiatocnej teploty rozkladu podľa normy ČSN EN ISO 11358 u pôvodného PMPSi.

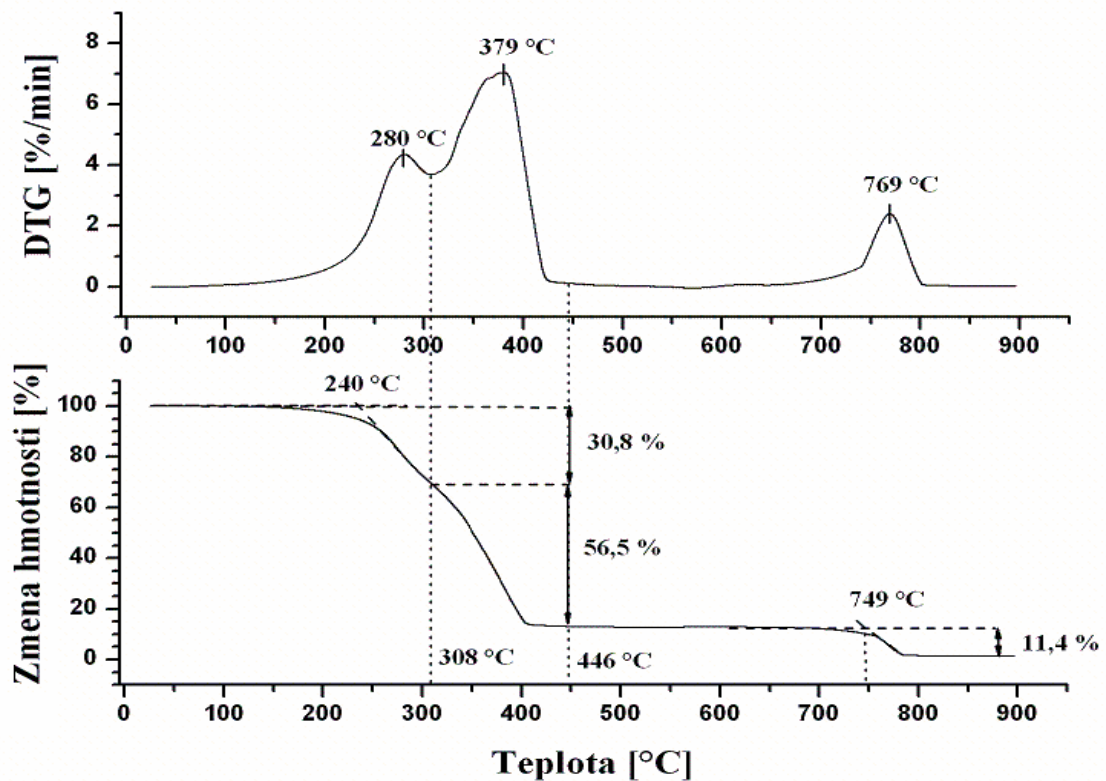
Z uvedených dát možno pozorovať, že počiatocná teplota rozkladu pôvodného a čistených poly(fenylmetylsilanov) sa pohybuje okolo 320 °C. V prípade PMPSi čisteného z THF je teplota vyššia, čo môže byť spôsobené väčšou navážkou vzorku. Naproti tomu, pôvodný kopolymér (PDMMPsi) má počiatocnú teplotu rozkladu pohybujúcu sa okolo 240 °C. Prekvapujúci výsledok možno pozorovať v prípade čistených kopolymérov, ktoré vykazujú počiatocnú teplotu rozkladu okolo 330 °C, avšak v tomto prípade pri pohľade na pôvodné dáta (víc príloha), TG krivka nevykazuje dvoj-krokový rozklad, ale iba rozklad v jednom kroku. Preto stanovené teploty nemožno považovať za dôveryhodné, a klasický mód merania za vhodný pre kopolyméry. Preto boli kopolyméry skúmané aj vysoko-rozlišovacími módmi. Avšak na základe dosiahnutých údajov môžeme súhlasiť s výsledkami uvedenými v rešerši, a potvrdiť tak skutočnosť, že PMPSi vykazuje dobrú tepelnú stabilitu do 250 °C a viac (závisí na druhu vzorku).

### 5.1.2 Charakterizácia rozkladných procesov pri teplotnom ohreve polysilánov

Na obrázku 29, je zobrazený termický rozklad PMPSi, ktorý vykazuje rozklad v jednom kroku. Na danej krivke je možné pozorovať menší hmotnostný úbytok pri teplote 150 °C, ktorý môže byť spôsobený rozkladom nízko-molekulových látok, alebo desorpciou zvyšného uväzneného rozpúšťadla, a nie je charakteristický pre skúmaný polymér ako taký. Tepelný rozklad samotného PMPSi začína pri teplote okolo 320 °C, pričom je nutné zdôrazniť, že proces prebieha pri atmosférickom tlaku, a prvé pozorovateľné zmeny hmotnosti sú pri 200 °C, tento rozdiel je spôsobený robustnosťou interpolačnej metódy odčítania počiatkovej teploty rozkladu. Použité zariadenie nie je vybavené analytickými technikami pre identifikáciu plyných produktov degradácie, a teda rozbor pozorovanej krivky musí byť urobený s pomocou literatúry, aj keď experimenty boli prevedené za rôznych podmienok. Nasledujúce závery je nutné brať s touto výhradou, a s perspektívou pokračovania štúdia skúmaných materiálov po doplnení vybavenia našej laboratória. Pri tepelnom rozklade PMPSi vo vákuu sa rozklad začína skôr, teda pri nižšej teplote a popri ňom je možno pozorovať dva súbežne prebiehajúce a vzájomne konkurujúce si procesy. Prvým procesom je štiepanie hlavného reťazca spojené so vznikom biradikálu (víc schéma 7), čo pripomína formálne depolymerizáciu, pretože je tento proces spojený s odstúpením monoméru. Biradikál si však musí zobrať dva atómy vodíka, alebo je nutné predpokladať odchod takto nestabilnej častice v materiálu. Takže okrem depolymerizácie môže byť podporovaný aj proces eliminácie bočných skupín alebo sieťovanie, čo je aj v súlade s pozorovaným druhým procesom, ktorý zahŕňa vznik benzénu a metánu štiepením Si-CH<sub>3</sub> a Si-Ph skupín. Tieto procesy sú sprevádzané vznikom malého množstva nespáliteľných keramických zvyškov obsahujúcich Si, C, H a prípadne aj O pochádzajúci z nečistôt. [54, 55] Nepatrný výťažok keramických zvyškov z lineárnych polysilánov je všeobecne známy, a v technológiách prípravy SiC keramiky sa preto využívajú sosieťované polysilány. [56]

Na základe literatúry [45, 57] je možné uvažovať aj o iných mechanizmoch. Tvorba polykarbosilánov, ktorá by prebiehala pomocou inercie metylénových skupín medzi kremíkové atómy hlavného reťazca sa nezhoduje s jednokrokovým priebehom termického rozkladu PMPSi, pretože výsledný polykarbosilán by sa musel rozkladať pri vyšších teplotách, čo nebolo pozorované, naopak, nepatrný zvyšok po degradácii materiálu bol stabilný až do 900 °C. Na druhej strane nie je možné úplne vylúčiť depolymerizáciu cyklizáciou, ktorá by odpovedala jednokrokovému mechanizmu degradácie. K definitívnej odpovedi na túto

otázku bude treba doplniť analytickú koncovku pre analýze plynov odchádzajúcich z pece termogravimetra.



Obrázok 30 – Termogravimetrická krivka pôvodného kopolyméru PDMMPSi.

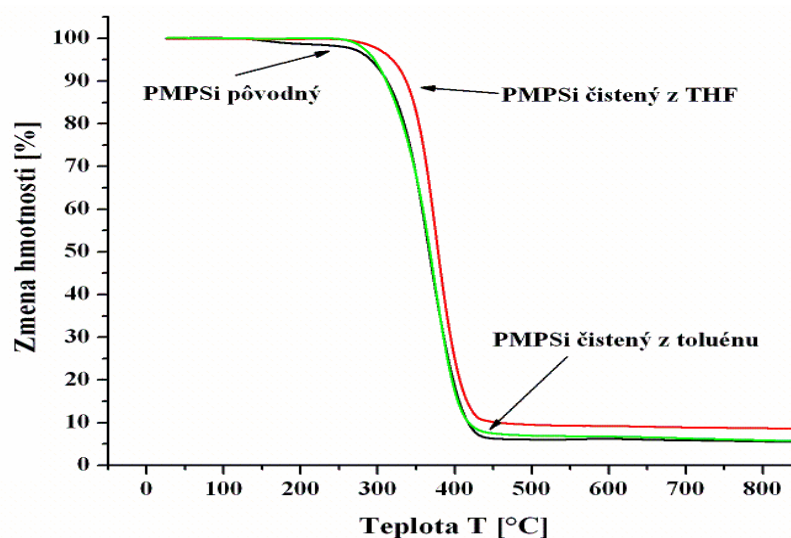
Rozkladný proces pôvodného kopolyméru PDMMPSi si vyžaduje podrobnejší opis. Termogravimetrická krivka pôvodného kopolyméru je zobrazená na obrázku 30. Termický rozklad pôvodného kopolyméru začína pri 240 °C a rozklad prebieha v troch stupňoch. Na krivke DTG sú vyznačené teploty, pri ktorých bola rýchlosť reakcia maximálna. V prvom stupni (v rozsahu teplôt od 240 °C do 308 °C) môže prebiehať odparenie zvyškov uväzneneho rozpúšťadla, ale vzhľadom na technológiu prípravy materiálu zahrňujúcu aj evakuáciu možno predpokladať, že tento efekt by neprevýšil jednu až dve percentá hmotnostného úbytku. Prevažná väčšina hmotnostného úbytku je spôsobená rozkladom termicky menej stabilných častí kopolyméru, ktoré s najväčšou pravdepodobnosťou obsahujú úseky s prevažujúcim zastúpením dimetylsilylénových merov, nakoľko PDMSi je menej teplotne odolný ako PMPSi, vid' teoretická časť. Celkový úbytok hmotnosti v prvom stupni bol takmer 31 %. V druhom stupni (v rozsahu teplôt od 310 °C do 446 °C) nastáva degradácia častí kopolyméru so zložením bližším ku čistému PMPSi. Na základe literatúry diskutovanej v teórii, je možné očakávať aj štiepanie väzieb Si-CH<sub>3</sub> a Si-Ph. Pri druhom kroku došlo

k 56,5% úbytku hmotnosti. Pri teplote 749 °C nastáva tretí krok charakterizovaný úbytkom 11,4 % hmotnosti vzorky. Na základe literatúry, ale aj obecnej znalosti reakčných mechanizmov a zvyčajných rozkladných teplôt sa neočakáva prítomnosť nejakej časti lineárneho polyméru, ktorá by bola teplotne stabilná do takto vysokej teploty. Preto je v priebehu prvého, druhého alebo v oboch stupňoch rozkladu skôr možné očakávať štruktúrne zmeny v polymérom reťazci spojené so vznikom metylénového mostu, a teda vznik polykarbosilánu, ktorý sa rozkladá pri vysokých teplotách, a v materiálu je po treťom kroku možno predpokladať vznik sieťového, nerozpustného a netaviteľného karbidu kremíka. Aj tak je množstvo zvyšného materiálu (cca 1,3 %) veľmi malé, a je možné predpokladať vysokú čistotu a lineárnosť skúmaného kopolyméru, čo je aj v súlade s jeho dobrou rozpustnosťou a všetkými doterajšími štúdiami jeho štruktúry pomocou iných, najmä spektroskopických, metód [40].

### 5.1.3 Vplyv čistenia a štruktúry na tepelnú stabilitu a priebeh rozkladu polysilánov

Táto časť práce sa bude zaoberať efektom organických rozpúšťadiel na štruktúru a tepelnú stabilitu skúmaných polysilánov. Rozpúšťadlá (THF a toluén) boli použité pri prečistení pôvodne dodaných materiálov. Úlohou TG bolo stanovenie ich účinkov.

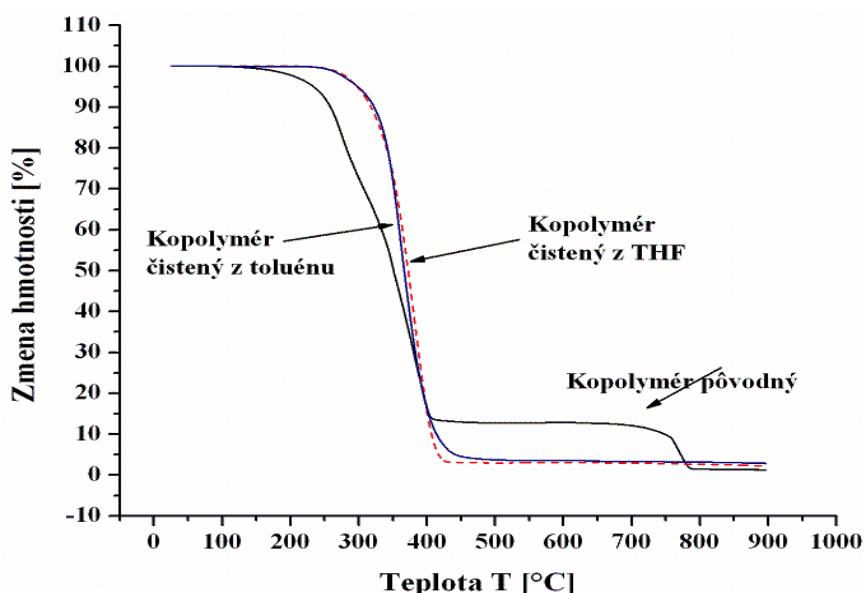
Obrázok 31 zobrazuje získané TG krivky pôvodného PMPSi a produktov jeho po čistení. Krivky boli merané konvenčným módom (lineárna rýchlosť ohrevu - 10 °C/min do danej teploty).



Obrázok 31 - TG krivky rôzneho PMPSi namerané pri lineárnom ohreve rýchlosťou 10 °C/min.

Z obrázku je zřejmé, že výsledkom čistenia pomocou rozpúšťadiel je vymiznutie nepatrnej zmeny hmotnosti vyskytujúcej sa na pôvodnom PMPSi pri 150 °C. Rovnako možno pozorovať nepatrné zvýšenie tepelnej stability, čomu by odpovedali aj hodnoty počiatkovej teploty rozkladu uvedené v tabuľke 4. Čistené polyméry vykazujú rozklad v jednom kroku ako pôvodný materiál. Možno konštatovať, že použitie spomínaných rozpúšťadiel nemá negatívny vplyv na tepelnú stabilitu.

Na obrázku 32 sú zobrazené TG krivky kopolymérov. Krivky boli taktiež namerané s využitím konvenčného módu. Avšak v tomto prípade možno pozorovať významne zmeny v priebehu kriviek.



Obrázok 32 - TG krivky rôzneho kopolyméru namerané pri lineárnom ohreve rýchlosťou 10 °C/min.

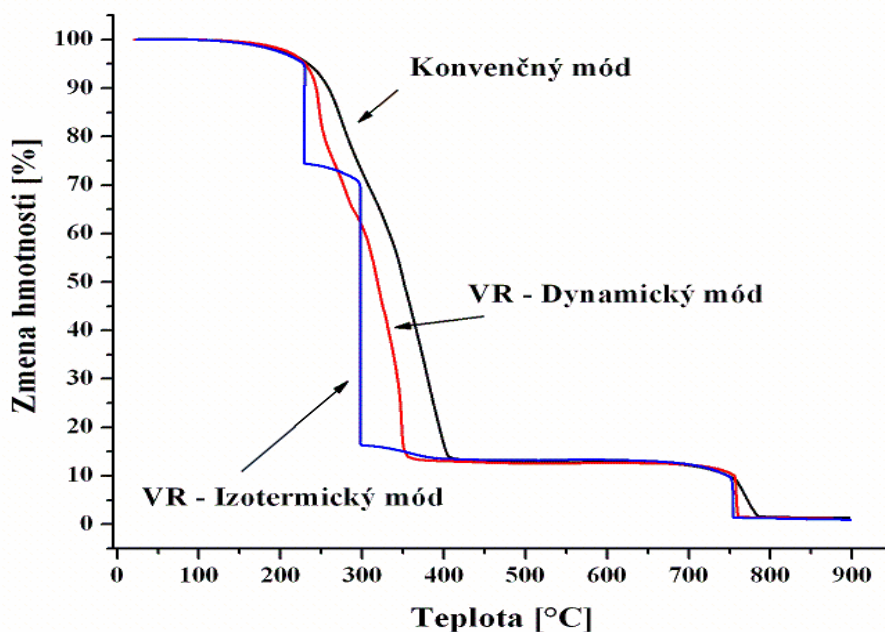
Krivka pôvodného kopolyméru vykazuje rozklad v 3 stupňoch. Jednotlivé rozkladné procesy boli popísané už skôr, takže im nebude venovaná pozornosť. Pri čistení pôvodného materiálu došlo k odstráneniu frakcie polyméru zodpovednej za prvý aj tretí krok termického rozkladu a materiál sa stal podobnejším homopolyméru PMPSi, nakoľko namerané TG krivky vykazujú u čistených kopolyméroch jednostupňový rozklad, pričom počiatková teplota rozkladu sa pohybuje okolo teploty počiatkového rozkladu vzoriek PMPSi. Je dôležité povšimnúť si, že čistené kopolyméry sa rozkladajú takmer z 98 %, takže u nich nemožno pozorovať rozklad pri teplote okolo 750 °C, ako je to v prípade pôvodného kopolyméru. Prečistením sa z TG kriviek strácajú prvý a tretí krok rozkladu charakteristický pre pôvodný kopolymér. Preto je možné usúdiť, že polykarbosilán vzniká z k tomu vhodných frakcií

kopolyméra v priebehu prvého rozkladného kroku, a tým sa generuje materiál rozkladajúci sa v treťom kroku pri vysokej teplote.

#### 5.1.4 Vysoko-rozlišovacia TG analýza polysilánov

Novo zapojený prístroj disponuje niekoľkými módmami – konvenčná TGA, vysoko-rozlišovacia TGA a modulovaná TGA. Pre nás má hlavný význam vysoko-rozlišovacia TGA (z ang. High-Resolution TGA) a jej rozličné ohrievacie algoritmy. Prvým algoritmus je krokový izotermický, ktorý sa skladá z opakujúcej sa sekvencie dvoch krokov. V prvom kroku nastáva ohrev konštantnou rýchlosťou do doby, kým nezaznamená operátorom stanovenú rýchlosť zmeny hmotnosti. Následne drží danú teplotu, pokiaľ rýchlosť zmeny hmotnosti nebude menšia ako stanovené minimum (zvyčajne 1/10 alebo 1/20 počiatočnej rýchlosti), a následne jednotlivé sekvencie opakuje do stanovenej konečnej teploty. Druhým algoritmom je dynamická rýchlosť. V tomto prípade je rýchlosť ohrevu vzorku dynamicky a postupne menená s ohľadom na zmenu rýchlosti rozkladu vzorku pri maximálnom rozlíšení zmeny hmotnosti. [58]

Obrázok 33 zobrazuje TG krivky pôvodného kopolyméru namerané pri použití rozličných módov. Skratka VR odpovedá spojeniu „Vysoko-Rozlišovací“. A pre jednoduchosť budeme názov algoritmus považovať za mód.

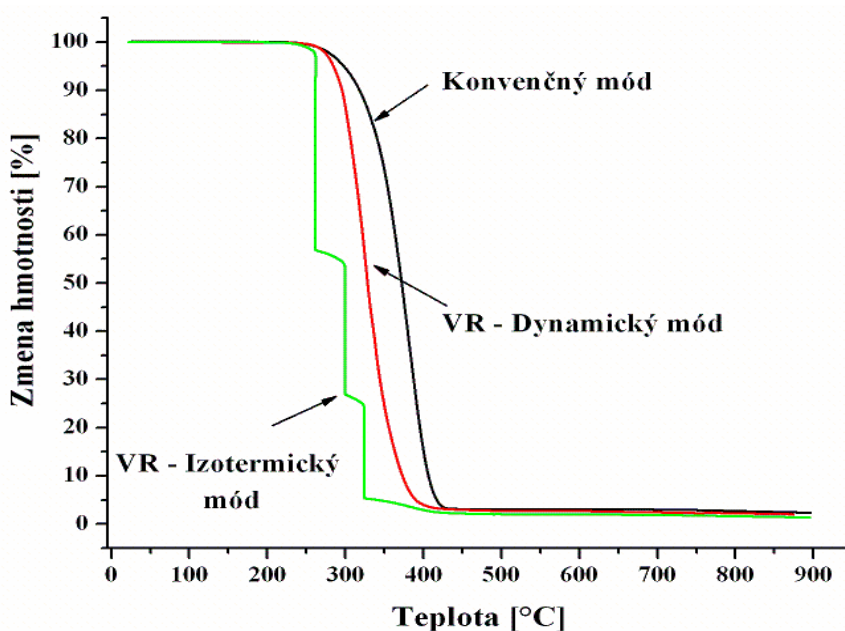


Obrázok 33 - TG krivky pôvodného kopolyméru v závislosti na použitej metóde.



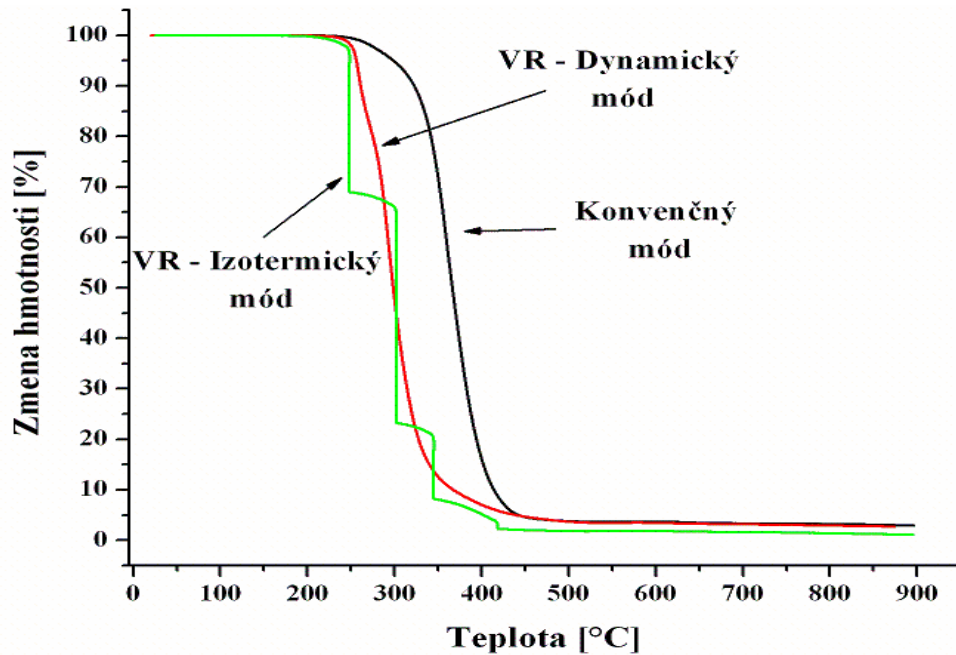
Z obrázku 33 je zřejmé, že krokovou izotermickou metódou možno od seba oddeliť jednotlivé rozkladné procesy. Dostatočné separované rozkladné procesy poskytuje aj dynamická metóda. V porovnaní s predchádzajúcou metódou je získaná krivka hladšia. Krivka konvenčného módu je hladká, a pre nájdenie miesta prechodu medzi jednotlivými procesmi je potrebné zobrazit' aj krivku DTG, na základe ktorej je potrebné posúdiť aj možnosť výskytu artefaktov v TG krivkách získaných pomocou VR módov. VR metódy vykazovali sľubné výsledky, preto boli aplikované aj na čistené kopolyméry. Druhy polymérov PMPSi neboli týmito metódami skúmané, pretože ich rozklad prebieha v jednom kroku.

Obrázok 34 zobrazuje TG krivky kopolyméru čisteného z THF. Konvenčný a VR-Dynamický mód nedokázali rozlíšiť jednotlivé rozkladné procesy v danom kopolyméru. Z obrázku je zřejmé, že pre tento typ materiálu krokovo izotermická metóda poskytuje 3 oddelené rozkladné kroky, ktoré sú s najväčšou pravdepodobnosťou iba artefakty.



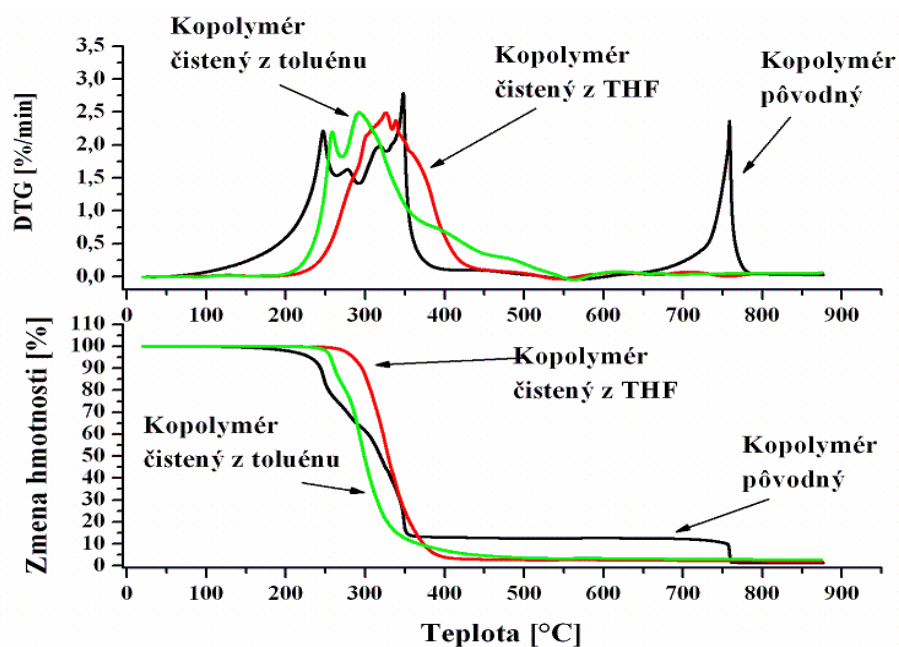
Obrázok 34 - TG krivky kopolyméru čisteného z THF v závislosti na použitej metóde.

Posledným skúmaným materiálom bol kopolymér čistený z toluénu. TG krivky získané pri aplikácii jednotlivých módov sú zobrazené na obrázku 35. Výsledok merania je podobný ako v predchádzajúcom prípade. Konvenčný mód nedokázal zaznamenať viacej stupňové rozkladné procesy. Dynamický mód dokázal za daných podmienok zaznamenať druhý rozkladný proces okolo 270 °C. Krokový izotermický mód avšak vykazuje tendenciu ku vzniku artefaktov.

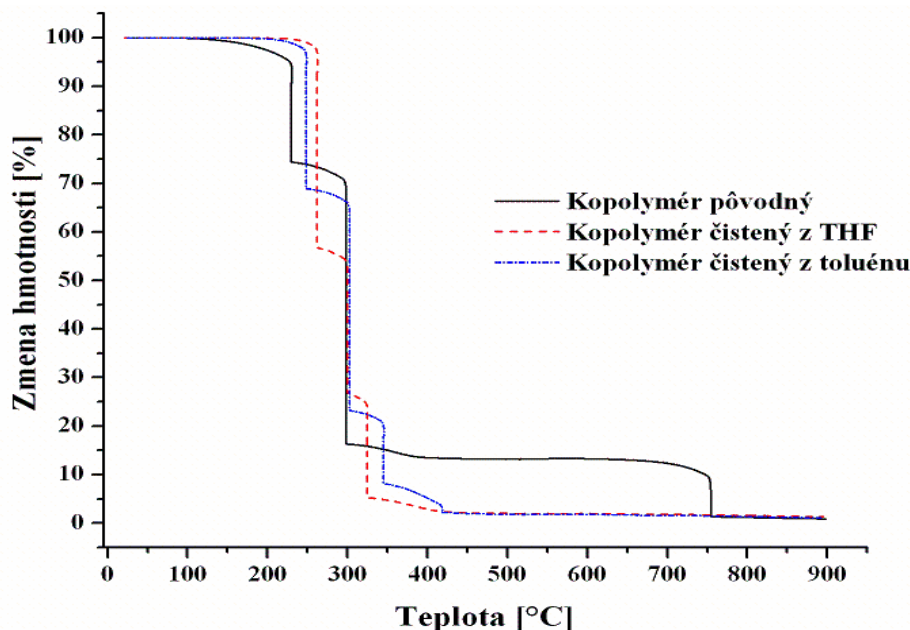


Obrázok 35 - TG krivky kopolyméru čisteného z toluénu v závislosti na použitej metóde.

Pre porovnanie kriviek kopolymérov v jednotlivých VR módoch boli zostrojené TG krivky, ktoré sú zobrazené na obrázkoch 36 a 37. V prípade obrázku 36 je uvedená taktiež krivka DTG, na ktorej možno pozorovať separáciu maxím odpovedajúcich maximálnej rýchlosti zmeny hmotnosti.



Obrázok 36 - Porovnanie kriviek kopolymérov v VR-dynamickom móde.



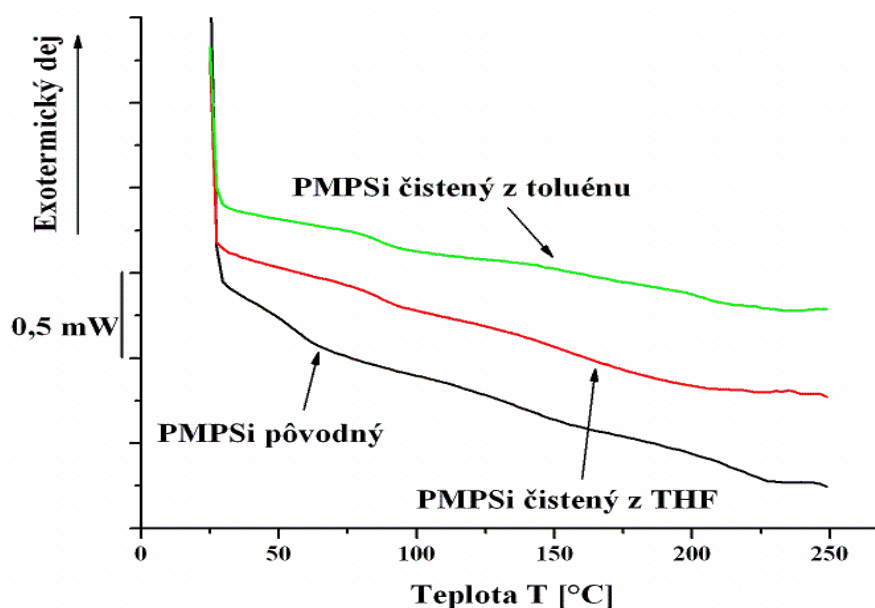
Obrázok 37 - Porovnanie kriviek kopolymérov v VR-izotermickom móde.

Na základe dosiahnutých výsledkov možno potvrdiť efektívne využitie vysoko-rozlišovacích módou pri stanovovaní zle separovateľných vzorkou, a odporučiť dané módy pre iné, problematické stanovenia. Z analýzy uvedených TG kriviek kopolymérov vyplýva, že čistenie pôvodného kopolyméru PDMMPSi pomocou THF a toluénu má významný vplyv na ich tepelnú stabilitu, respektíve, že čistenie zrážaním z roztokov toluénu a THF odstraňuje frakcie polyméru, ktoré sú podobnejšie PDMSi, a preferuje frakcie podobnejšie PMPSi.

## 5.2 Stanovenie prechodových teplôt vybraných polysilánov pomocou DSC

Vzhľadom na počet prevedených experimentov boli do tejto časti práce zvolené grafické prezentácie výsledkov, ktoré sa zameriavajú na porovnanie rozdielov v jednotlivom tepelnom chovaní vybraných vzoriek. Taktiež bude preferovaný druhý ohrev, z ktorého boli aj odčítané prechodové teploty uvedené vyššie. Prvotné namerané dáta viz prílohy.

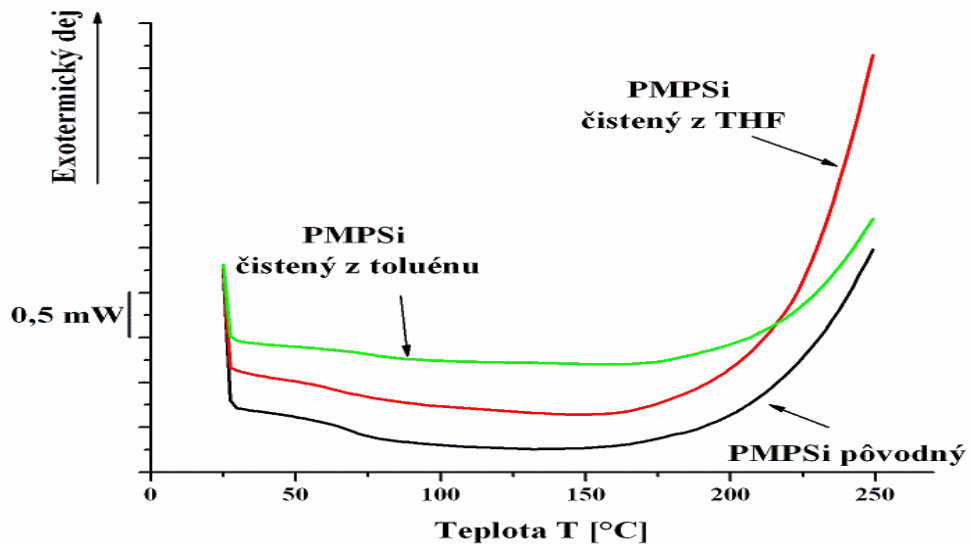
Obrázok 38 zobrazuje DSC záznamy tepelného chovania všetkých druhov PMPSi bez otvoru vo viečku. Na zobrazených termogramoch sú jasne viditeľné prvé teplotné prechody. Krivky vykazujú podobný priebeh.



Obrázok 38 - DSC záznam 2. ohrevu PMPSi bez otvoru.

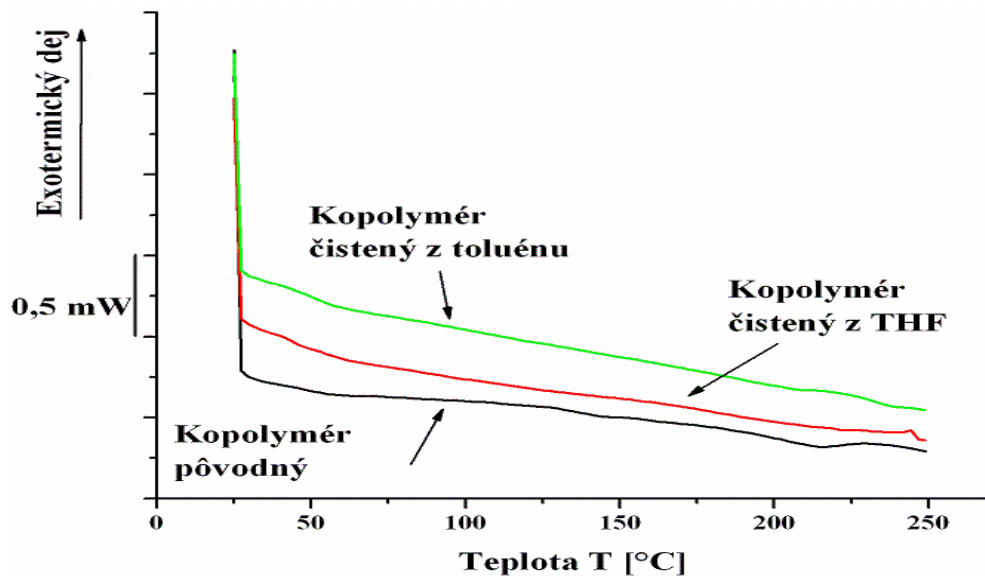
Obrázok 39 zobrazuje DSC krivky poly(fenylmetylsilánov) (PMPSi), ktoré boli namerané u vzoriek, ktoré v priebehu merania mali spravený otvor vo viečku pre odstraňovanie vznikajúcich plynných produktov. Z kriviek možno dokonalo odčítať teploty prvých prechodov, avšak pri vyšších teplotách krivky vykazujú exotermický efekt, teda uvoľňovanie tepla, čo môže byť spojené s exotermickými reakciami vo vzorkách, s únikom prítomných plynov (rozpúšťadlo, ľahké uhľovodíky), eventuálne sa môže vyskytnúť čiastočná degradácia materiálu. Pri hodnotení tohto efektu je nutné uvážiť, že bola použitá atmosféra dusíka, čo vylučuje termooxidáciu. Popri takýchto nízkych teplotách je nemožné očakávať priamu reakciu medzi rozkladajúcim sa polymérom a dusíkom za vzniku polysilazánov. Napokon tieto exotermické efekty boli pozorované aj pri druhom a treťom ohrevu, čo prakticky vylučuje účasť počiatočného obsahu vlhkosti alebo kyslíka absorbovaného vo vzorke polyméru, ktorá bola pripravovaná v normálnej atmosfére. Ako najpravdepodobnejšie sú teda javy spojené s degradáciou materiálu, ktoré by avšak museli byť exotermické, a prebiehať iba vo veľmi malom rozsahu pri danom teplotnom rozpätí, a museli by súvisieť s počiatkom rozkladných procesov pozorovaných na TG krivkách pri vyšších teplotách, čo by znamenalo, že nie sú spojené so stratou hmotnosti, alebo že DSC je na ich priebeh oveľa citlivejšia. Z rozdielu medzi DSC krivkami nameranými s otvorom a bez otvoru vyplýva, že tento efekt je spojený s komunikáciou vzorky s okolitou atmosférou v priebehu merania, a teda s odchodom časti materiálu. Na druhej strane, ako ukázali experimenty

s vážením vzoriek (víc ďalej), musí ísť iba o minimálne zmeny. Takéto chovanie by mohlo byť spôsobené aj cyklizáciou, ktorá pri teplotách v okolí 200 °C prebieha pomaly, s polčasom konverzie v rádu dní alebo hodín [45].



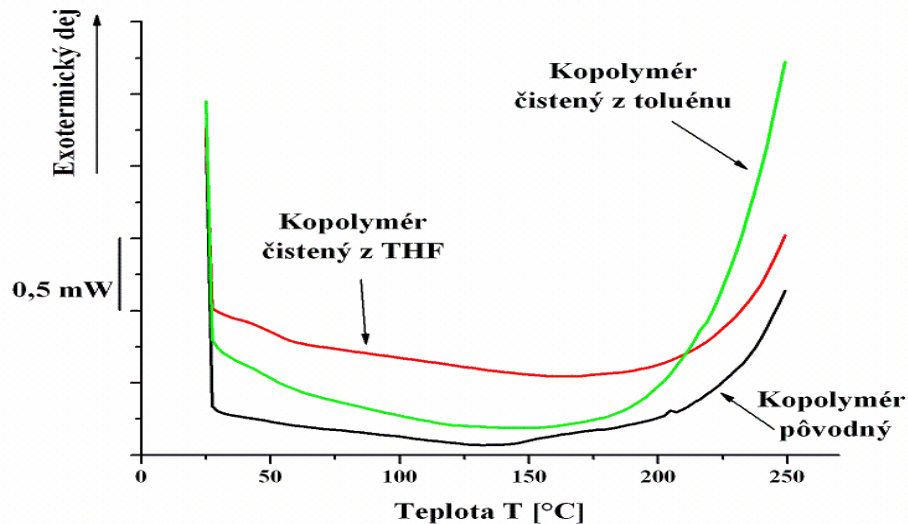
Obrázok 39 - DSC záznam 2. ohrevu PMPSi s otvorom.

Obrázok 40 popisuje 2. ohrev všetkých druhov kopolymérov v prípade viečka bez otvoru. Z obrázku sú zrejme prvé prechodové teploty, ktoré ako už bolo uvedené, sa pohybujú okolo 50 °C. Čistené kopolyméry vykazujú podobný priebeh chovania, avšak u kopolyméru čisteného z toluénu nebolo možné určiť druhý prechod..



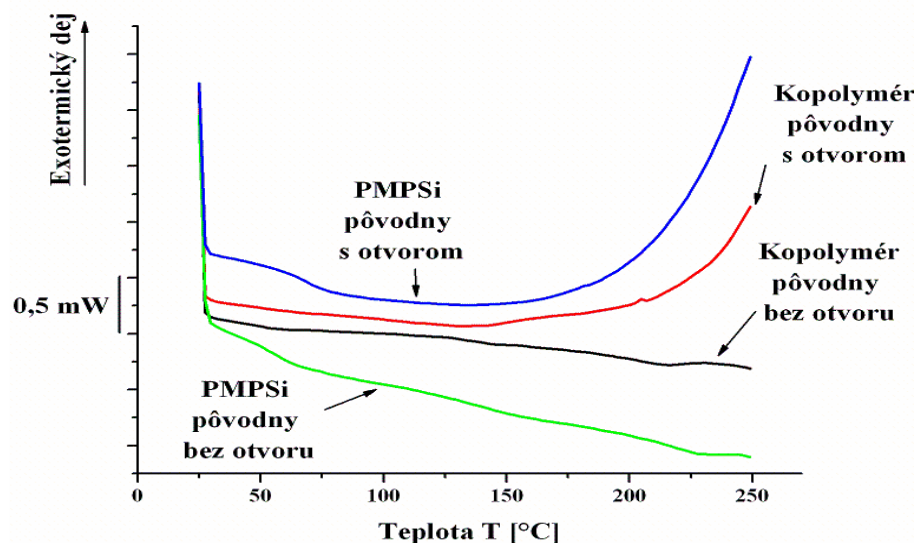
Obrázok 40 - DSC záznam 2. ohrevu kopolymérov bez otvoru.

Obrázok 41 zobrazuje DSC krivky 2. ohrevu všetkých kopolymérov, kedy bol vo viečku otvor pre únik plynov. Dobré odčítateľné teploty prvého prechodu sú v prípade čistených kopolymérov, pôvodný kopolymér neobsahuje jednoznačne určiteľné miesto prechodu. Pri vyšších teplotách vykazujú kopolyméry taktiež exotermické reakcie ako PMPSi s otvorom.



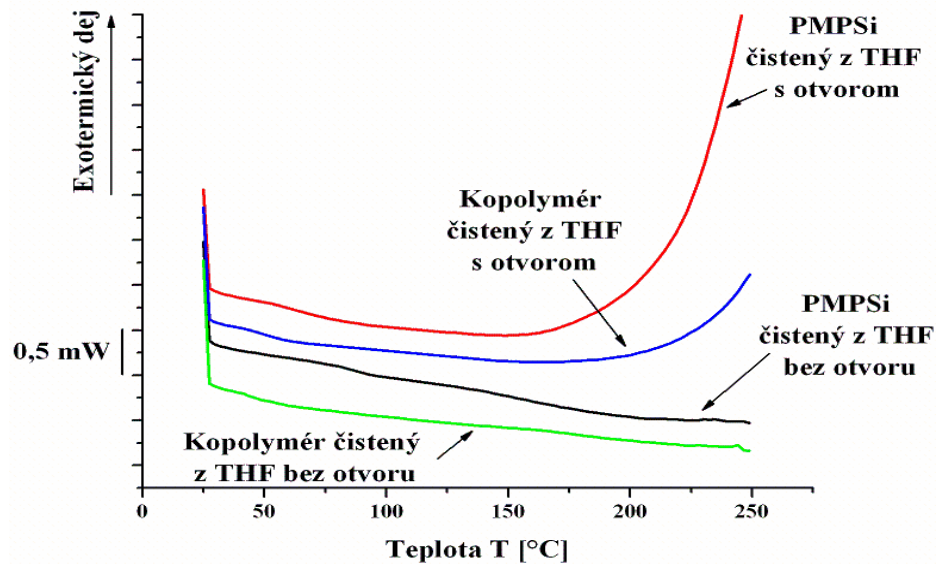
Obrázok 41 - DSC záznam 2. ohrevu kopolymérov s otvorom.

Porovnanie pôvodného polyméru a kopolyméru zobrazuje obrázok 42. Oba vzorky kopolyméru spolu so vzorkou PMPSi s otvorom vykazujú relatívne malú zmenu tepelného toku od teploty 50 °C do 170 °C. Po prekročení tejto teploty vzorky s otvorom vo viečku vykazujú nárast tepelného toku v dôsledku prebiehajúcich exotermických reakcií, ako bolo popísané skôr.

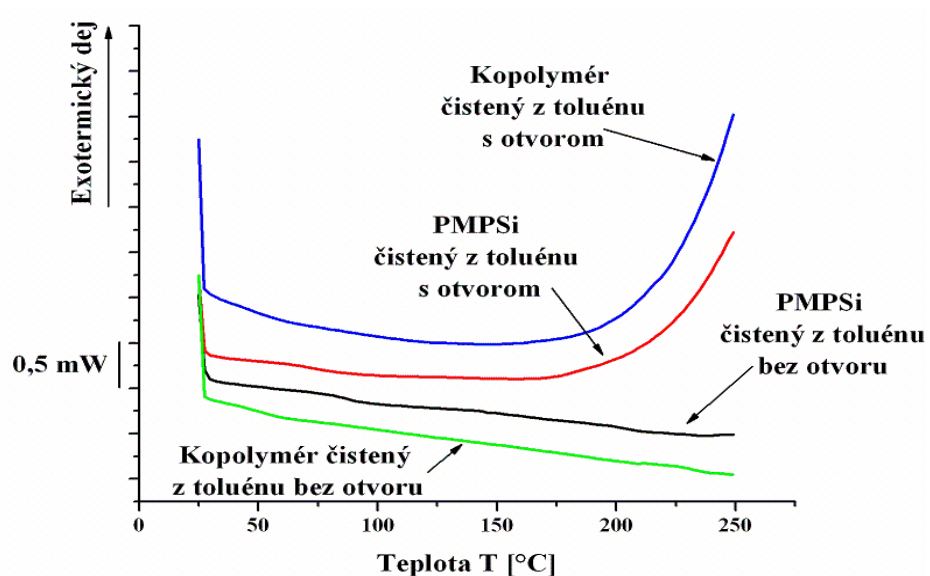


Obrázok 42 - DSC záznam 2. ohrevu pôvodného PMPSi a kopolyméru.

Nasledující obrázky popisují DSC krivky vzoriek PMPSi a jeho kopolyméru, které boli prečistené v THF (obrázok 43) a v toluénu (obrázok 44). Z výsledkov možno dôjsť k záveru, že krivky merané za rovnaných podmienok vykazujú podobné chovanie. Jednotlivé procesy v priebehu ohrevu už boli popísané skôr.



Obrázok 43 - DSC záznam 2. ohrevu PMPSi a kopolyméru čistených z tetrahydrofuranu.



Obrázok 44 - DSC záznam 2. ohrevu PMPSi a kopolyméru čistených z toluénu.

Na základe uvedených výsledkov bola prevedená sumarizácia stanovenia prechodových teplôt. Ako už bolo uvedené skôr, spodná teplotná hranica DSC meraní bola 25 °C a horná teplotná hranica bola 250 °C. Ohrev a chladenie prebiehalo 2x. Pri prvom ohreve došlo k vymazaniu teplotnej histórie skúmaných materiálov, a pri nasledovnom prvom chladnutí sa vytvorila nová štruktúra daného materiálu. Z hľadiska charakterizácie skúmaných vzoriek je dôležitý druhý ohrev, z ktorého boli po meraní odčítané charakteristické teploty. Výsledky DSC meraní sú teda sumarizované v tabuľke 5.

Tabuľka 5 - Stanovenie charakteristických prechodových teplôt pomocou DSC.

Vzorka	Stanovenie prechodových teplôt pomocou DSC [°C]			
	bez otvoru		s otvorom	
	1. prechod	2. prechod	1. prechod	2. prechod
PMPSi pôvodný	59	150	71	-
PMPSi čistený v THF	86	163	67	-
PMPSi čistený v toluénu	89	190	88	-
Kopolymér pôvodný	52	135	-	-
Kopolymér čistený v THF	42	170	60	-
Kopolymér čistený v toluénu	58	-	50	-

Z tabuľky 5 vyplýva, že stanovenie charakteristických teplôt, hlavné druhého teplotného prechodu, bolo ľahšie pre vzorky bez otvoru vo viečku. Pokiaľ bolo viečko opatrené otvorom pre únik vznikajúcich plynov, druhý charakteristický prechod nebol pozorovaný (označenie „-“, v tabuľke). Pri porovnaní dosiahnutých výsledkov s hodnotami získanými z dostupnej literatúry možno dôjsť k záveru, že polysilán PMPSi skutočne vykazuje dva teplotné prechody, avšak pri nižších teplotách. Pre prípad 1. prechodu je experimentálne zistená teplota približne o 20 °C nižšia, ale teplota čistených PMPSi je v prípade merania bez otvoru vo viečku, takmer zrovnateľná s hodnotou uvedenou v literatúre. Samozrejme nemôže byť dosiahnuto rovnakých teplotných hodnôt, nakoľko sa stanovované vzorky môžu líšiť od vzoriek citovaných v literatúre (rozdielna molekulová hmotnosť, možnosť prítomnosti rozpúšťadla, obsah kryštalickej fázy, defekty v štruktúre a i.). V prípade kopolyméru PDMPSi vidíme rovnakú situáciu, teda zníženie prechodových teplôt. Zdroj [49] uvádza pre kopolymér (pozri obrázok 25) endotermický peak (začiatok pri 80 °C), ktorý má odpovedať topeniu kryštalického podielu obsiahnutého v kopolyméru. Avšak v prípade kopolyméru skúmaného v rámci tejto diplomovej práce, ako aj v ostatných citovaných publikáciách, sa na DSC krivke žiadny peak (respektíve minimum) neobjavuje, takže možno



predpokladať, že zistená teplota, pri ktorej nastal zaznamenaný prechod, odpovedá teplote sklovitého prechodu kopolyméru.

Pre získanie informácií, či v skúmaných vzorkách prebiehajú pri danom teplotnom režime chemické reakcie, bola zaznamenávaná hmotnosť vzoriek pred a po DSC meraní. Výsledky sú zobrazené v tabuľke 6.

Tabuľka 6 - Zaznamenaná hmotnosť vzoriek pred a po DSC meraniach.

Vzorka	Hmotnosť vzoriek pred meraním [mg]		Zmena hmotnosti vzoriek po DSC meraní [mg]	
	bez otvoru	s otvorom	bez otvoru	s otvorom
PMPSi pôvodný	8,72	8,67	úbytok 0,02	úbytok 0,19
PMPSi čistený v THF	5,38	5,47	nárast 0,16	nárast 0,10
PMPSi čistený v toluénu	5,12	4,83	nárast 0,04	úbytok 0,11
Kopolymér pôvodný	8,57	8,43	nevážený	nevážený
Kopolymér čistený v THF	6,27	5,67	nárast 0,21	úbytok 0,04
Kopolymér čistený v toluénu	6,05	5,98	nárast 0,15	úbytok 0,05

Z výsledkov uvedených v tabuľke 6 vyplýva, že v priebehu DSC merania dochádza ku zmene hmotnosti materiálu, avšak vzhľadom na navážené množstvo materiálu na meranie, predstavuje zistená zmena hmotnosti 1-2 %, čo by nemalo mať za následok výrazné ovplyvnenie prechodových teplôt. V prípade vzorkou bez otvoru možno pozorovať nárast hmotnosti po meraniach. V prípade vzoriek s otvorom vo viečku možno pozorovať takmer u všetkých vzoriek úbytok hmotnosti, takže zvyškový vzduch, ako aj plynné možné plynné produkty pri ohreve boli unášané nosným plynom ( $N_2$ ). Avšak aj v tomto prípade je zmena hmotnosti zanedbateľne malá a nie je vylúčené, že ide o náhodný rozptyl výsledkov merania.

### 5.3 Štúdium zmien v chemickom zložení daných vzoriek po vystavení teplotnému programu

Za účelom identifikácie a štruktúrnej charakterizácie vybraných vzoriek polysilánov bol prevedený súbor meraní pomocou infračervenej spektroskopie s Fourierovou transformáciou (FTIR). Metóda je založená na absorpcii infračerveného žiarenia pri prechode vzorkou, pričom dochádza ku zmenám rotačno-vibračných energetických stavov molekuly v závislosti na zmenách dipólového momentu molekuly. [59]

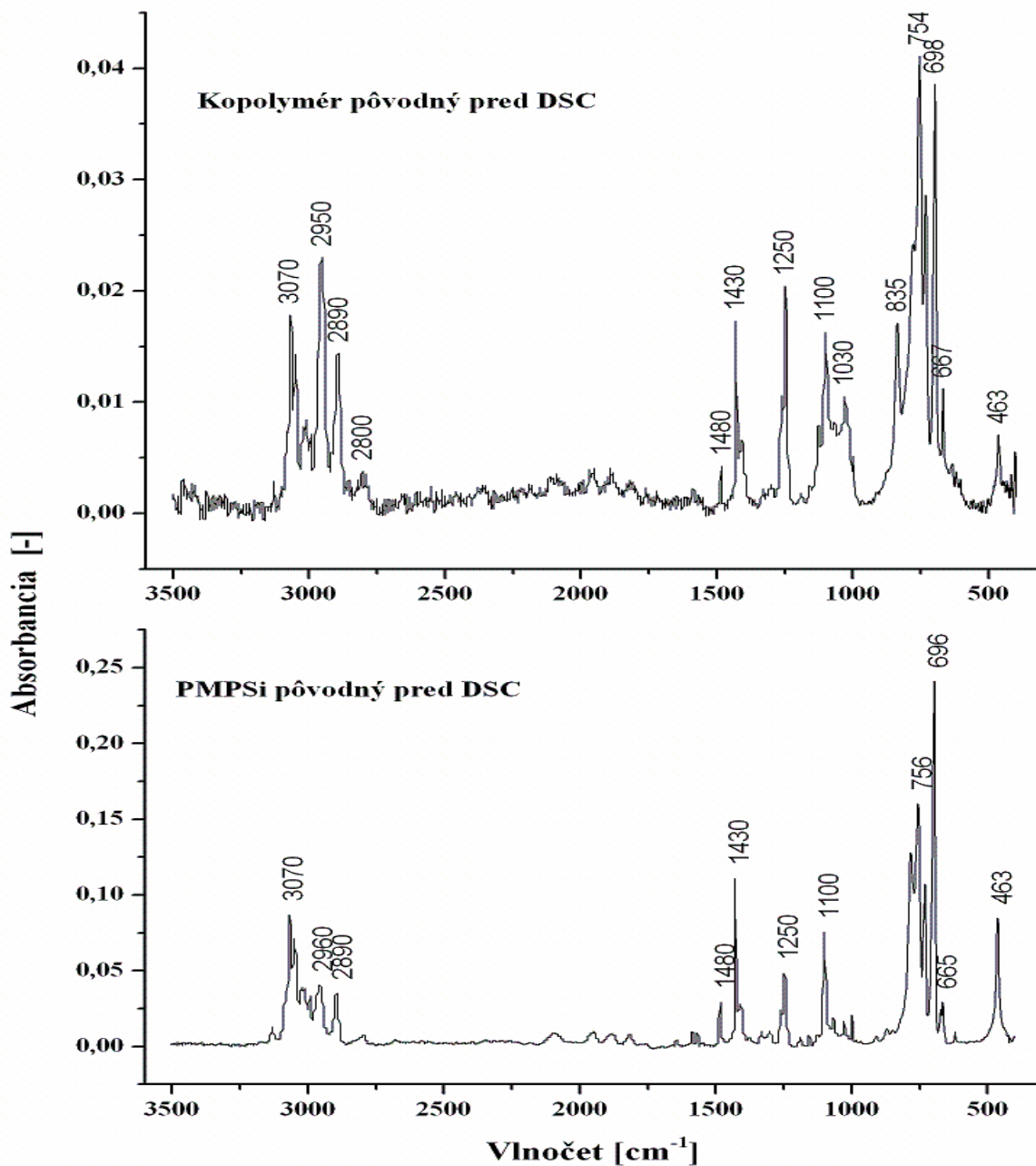
Výsledkom merania je získané IR spektrum, ktoré obsahuje niekoľko prechodov (pásov) zodpovedajúcich vibračným či deformačným vibráciám molekuly. Tabuľka 7 uvádza charakteristické hodnoty vlnových dĺžok poly(fenylmetylsilánu), pri ktorých boli pozorované maximálne hodnoty absorpcie.

Tabuľka 7 - Charakteristické absorpčné maxima poly(fenylmetylsilánu), podľa [60 - 62].

Absorpčné maxima poly(fenylmetylsilánu)	
Vlnová dĺžka [cm <sup>-1</sup> ]	Charakteristická vibrácia
463	Si-Si
622	Si-C (valenčná vibrácia)
697	C-C väzba benzénového jadra
755	Si-C (deformačná kyvadlová vibrácia)
776	Fenylová skupina
1025	Fenyl-C
1098	Fenyl-Si
1247	Si-CH <sub>3</sub> (deformačná vibrácia)
1300	Fenyl-CH <sub>3</sub> (deformačná vibrácia)
1423	Fenyl-Si
1481	Valenčné vibrácie C-C väzieb benzénových jadier (skeletal ring breathing)
2896, 2957	CH <sub>3</sub> (valenčná vibrácia)
3018, 3063	Fenylové CH skupiny (valenčná vibrácia)

### 5.3.1 Vplyv teplotného režimu DSC na chemické zloženie a štruktúru polysilánov

Na základe hodnôt uvedených v tabuľke 7 boli vyhodnotené namerané spektra PMPSi a kopolyméru PDMMSi. Obe spektra spolu s odpovedajúcimi maximami sú zobrazené na obrázku 45. Hodnoty absorpcie sú bezrozmerné.

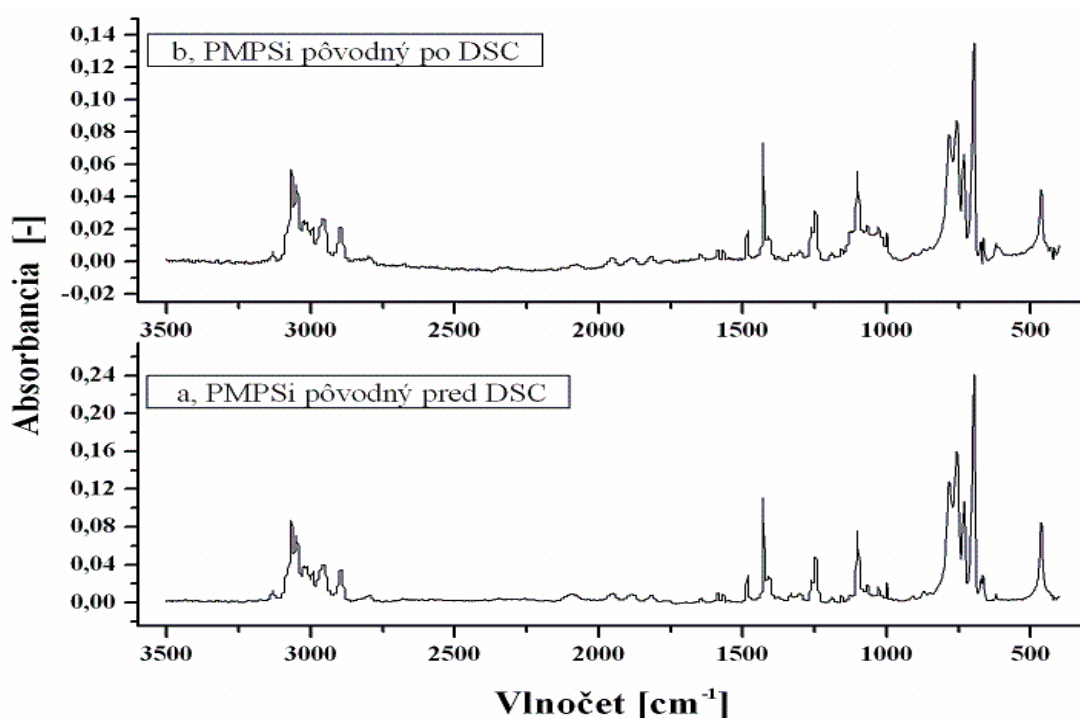


Obrázok 45 - Namerané IR spektra PMPSi a kopolyméru PDMMPSi.

Pri pohľade na obe spektrá možno vidieť veľkú podobnosť, avšak spektrum kopolyméru obsahuje navyše maximum pri vlnôčte  $835 \text{ cm}^{-1}$ . Toto maximum možno podľa [48] pripísať absorpcií Si-metyl skupiny. Hodnota vlnôčtu  $463 \text{ cm}^{-1}$  odpovedá vibrácií väzby Si-Si. Prítomnosti väzby C-C benzenového jadra odpovedá maximum pri vlnôčte  $698 \text{ cm}^{-1}$ . Kyvadlovej deformačnej vibrácií väzby Si-C odpovedá vlnôčet  $754 \text{ cm}^{-1}$ . Absorpčné maximum pri  $1030 \text{ cm}^{-1}$  odpovedá vibrácií väzby C na benzenovom jadre, zatiaľ čo maximum pri  $1100 \text{ cm}^{-1}$  a pri  $1430 \text{ cm}^{-1}$  odpovedá väzbe medzi Si a benzenovým jadrom. Ďalej boli vo vzorkách pozorované vibrácie odpovedajúce väzbám Si-CH<sub>3</sub> (pri  $1250 \text{ cm}^{-1}$ ), valenčné

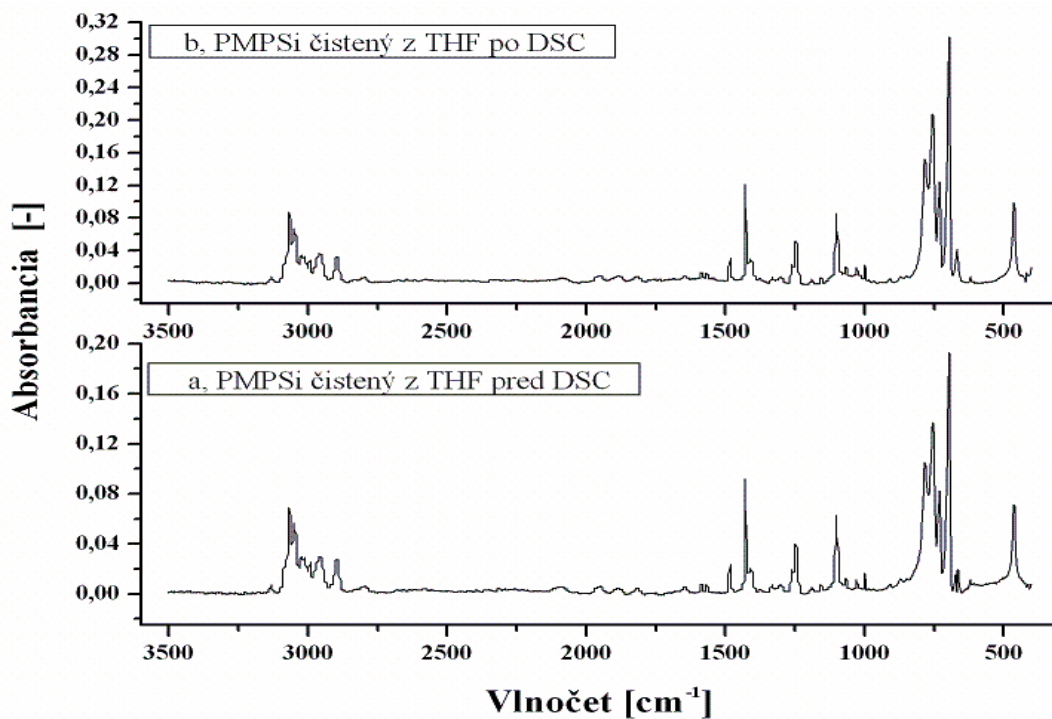
vibrácie C-C väzieb benzenových jadier (pri  $1480\text{ cm}^{-1}$ ), a pri vysokých vlnôčtoch valenčné vibrácie väzieb  $\text{CH}_3$  ( $2890, 2960\text{ cm}^{-1}$ ). Posledná vibrácia odpovedajúca fenylovým CH skupinám bola pozorovaná pri vlnôčte  $3070\text{ cm}^{-1}$ .

Obrázok 46 zobrazuje IR spektrum pôvodného PMPSi pred a po DSC meraní. Pokiaľ zanedbáme rozdielnu intenzitu absorpcie vzorkou, môže byť konštatované, že pri DSC meraní pri definovanom teplotnom režime nedošlo ku zmene štruktúry PMPSi. Tri menšie maximá vyskytujúce sa v rozsahu vlnôčtov od  $1750\text{ cm}^{-1}$  do  $2100\text{ cm}^{-1}$  odpovedajú Fermiho rezonancií a možno ich pozorovať pri všetkých spektrách.

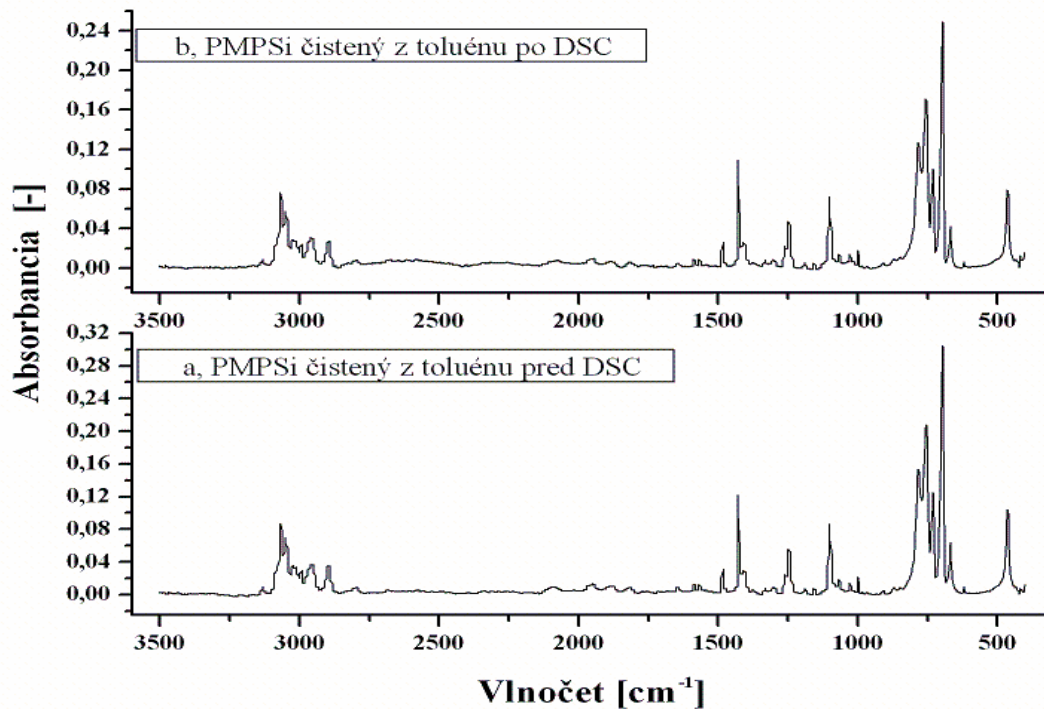


Obrázok 46 - IR spektrum pôvodného PMPSi pred a po DSC meraní.

IR spektra PMPSi čisteného z THF (obrázok 47) a z toluénu (obrázok 48) vykazujú rovnaký priebeh a aj charakteristické maximá pri rovnakých vlnôčtoch. Rozdiel je iba v intenzite absorpcie IR žiarenia vzorkami.

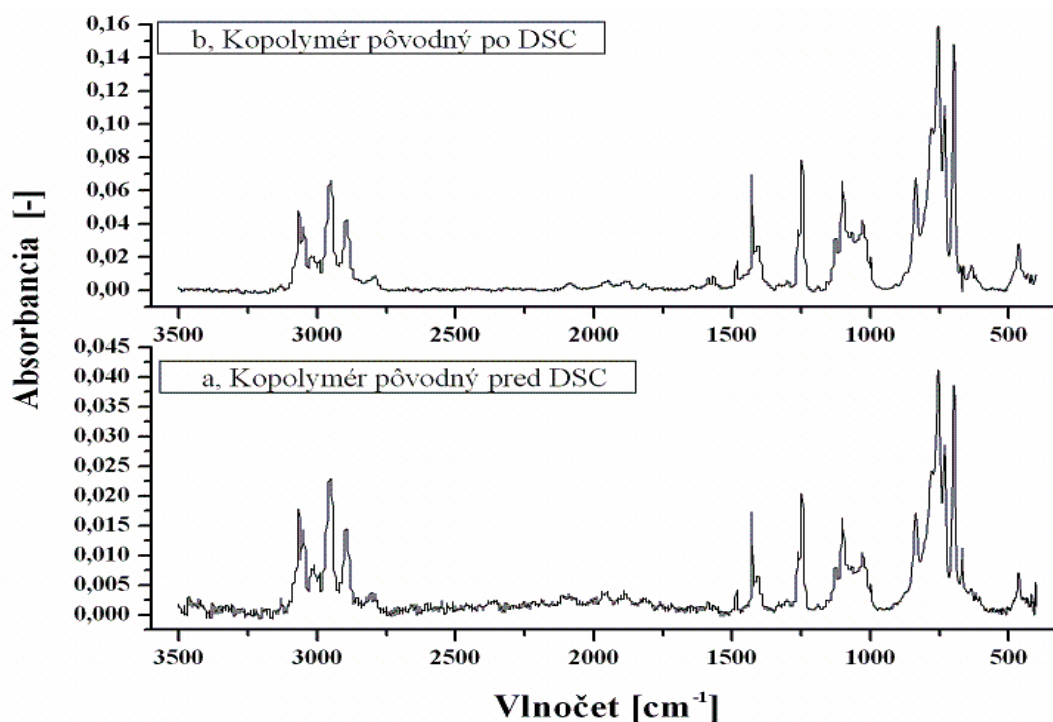


Obrázok 47 - IR spektrum PMPSi čisteného z THF pred a po DSC meraní.



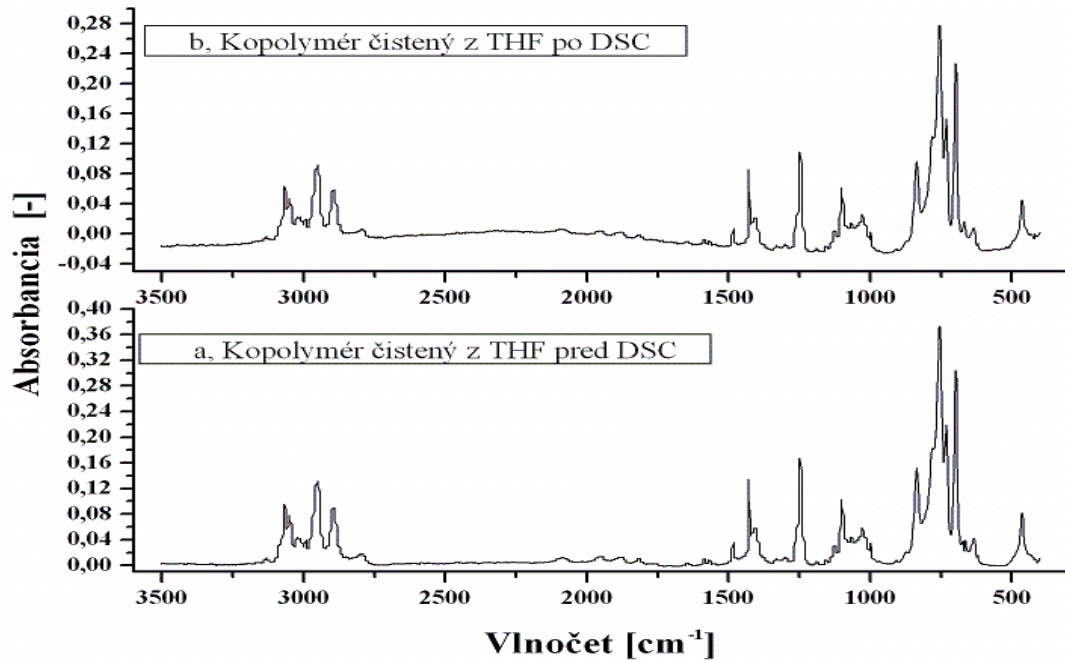
Obrázok 48 - IR spektrum PMPSi čisteného z toluénu pred a po DSC meraní.

Po poslednom meraní vzorky PMPSi čisteného z toluénu nasledovalo meranie kopolyméru PDMMPs. Pri vyhodnocovaní pôvodného kopolyméru (obrázok 49) sa došlo k podobným záverom ako v prípade pôvodného PMPSi a to, že v priebehu tepelného skúmania vzorku pomocou metódy DSC nedošlo ku zmenám chemického zloženia materiálu. Ako vidieť na obrázku, došlo opäť iba ku zmene intenzity charakteristických maxím.

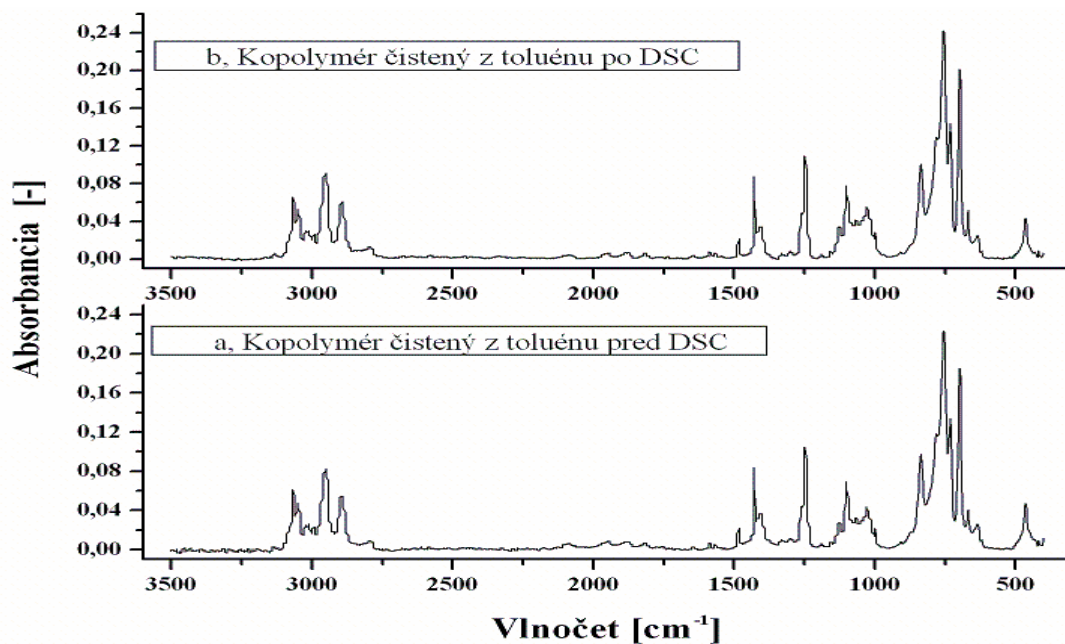


Obrázok 49 - IR spektrum pôvodného kopolyméru pred a po DSC meraní.

Vplyv teplotného pôsobenia na štruktúru vzorkou v teplotnom rozsahu DSC bol následne prevedený aj na čistých kopolyméroch. Obrázok 50 porovnáva kopolymér čistený z THF, a na obrázku 51 je zobrazený kopolymér čistený z toluénu pred a po DSC meraní. Výsledné spektrá však vykazujú podobný charakter ako pôvodný kopolymér. Na spektru kopolyméru čisteného z THF po DSC (obr. 50) možno pozorovať široký pás spektra v rozsahu 1700 – 2750 cm<sup>-1</sup>, ktorý vznikol pri korekcií základnej línie.



Obrázok 50 - IR spektrum kopolyméru čisteného z THF pred a po DSC meraní.



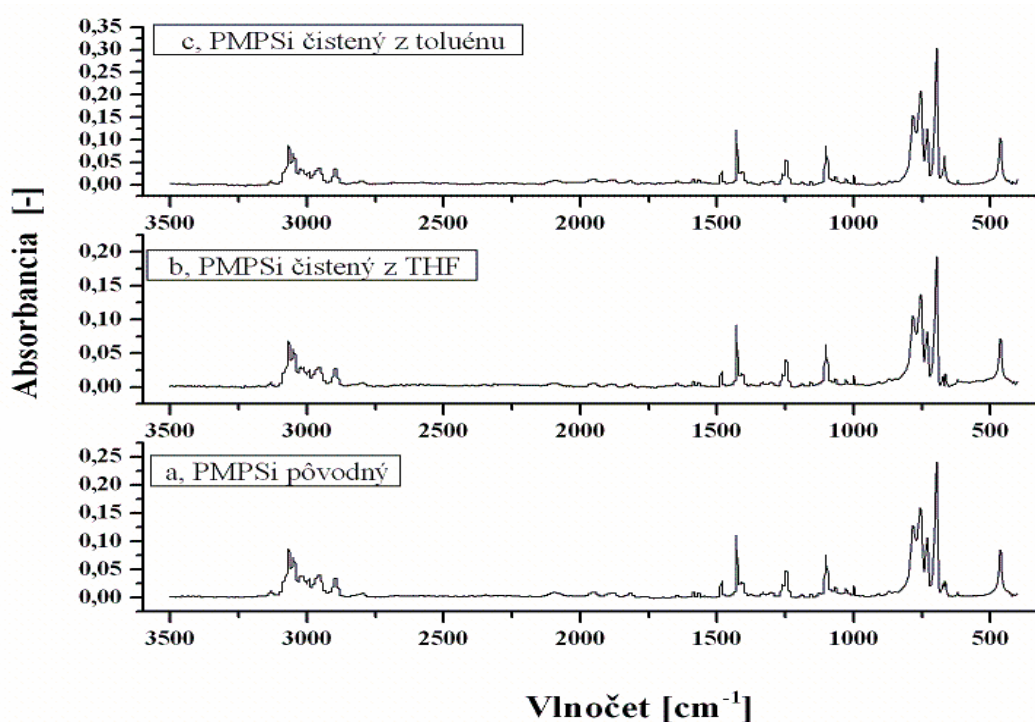
Obrázok 51 - IR spektrum kopolyméru čisteného z toluénu pred a po DSC meraní.

Na základe uvedených výsledkov možno dôjsť k záveru, že vystavenie vzoriek PMPSi a PDMMPSi meraniu DSC v rozmedzí teplôt 25 – 250 °C nemá vplyv na chemické zloženie vzoriek.

### 5.3.2 Vplyv čistenia vzoriek na chemickú štruktúru polysilánov

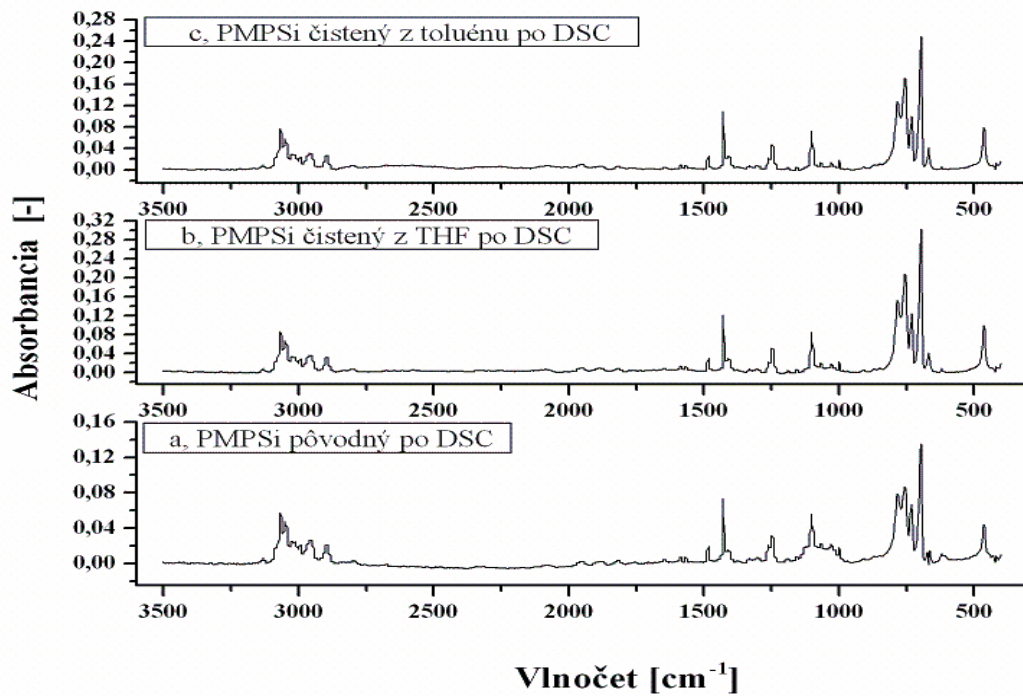
Na základe stanovených cieľov bolo prevedené skúmanie vplyvu čistenia na chemické zloženie vzoriek (pre čistenie boli zvolené organické rozpúšťadla - toluén, THF).

V predchádzajúcej časti práce bolo prevedené vyhodnotenie DSC meraní daných vzoriek s výsledkom, že vplyv čistenia nemá vplyv na charakter chovania vzoriek vystavených stanovenému teplotnému režimu. Tento záver možno podložiť dosiahnutými výsledkami z FTIR meraní. Ako vidieť z obrázkov 52 – 55, charakteristické maximá jednotlivých materiálov ostali pri rovnakých vlnočtoch, zmenila sa iba ich intenzita.

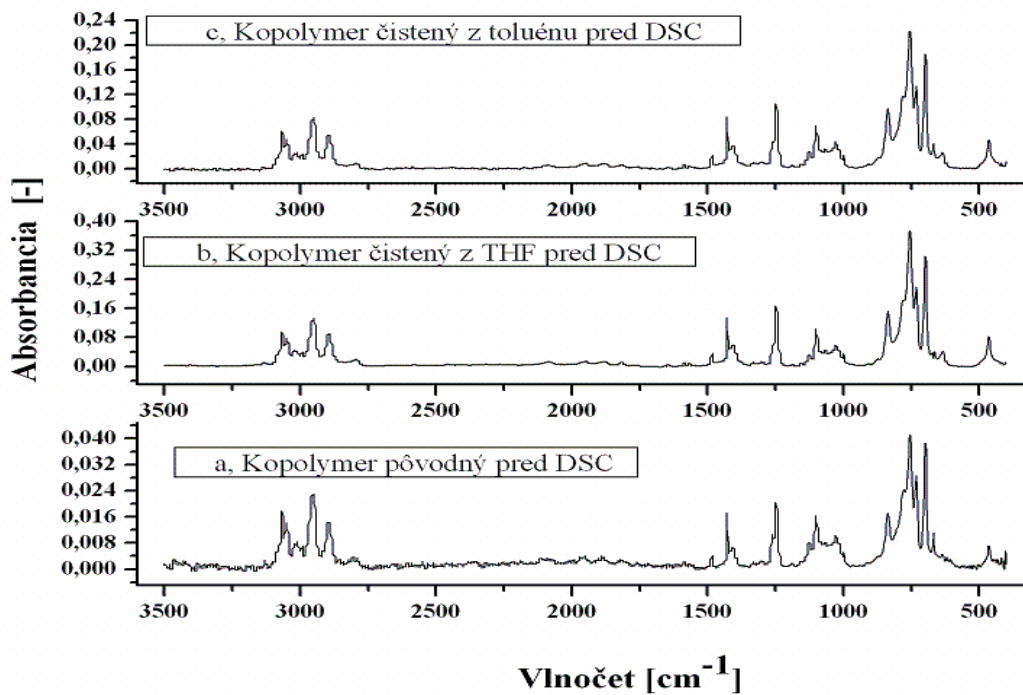


Obrázok 52 - Porovnanie IR spektier všetkých PMPSi pred DSC meraním.

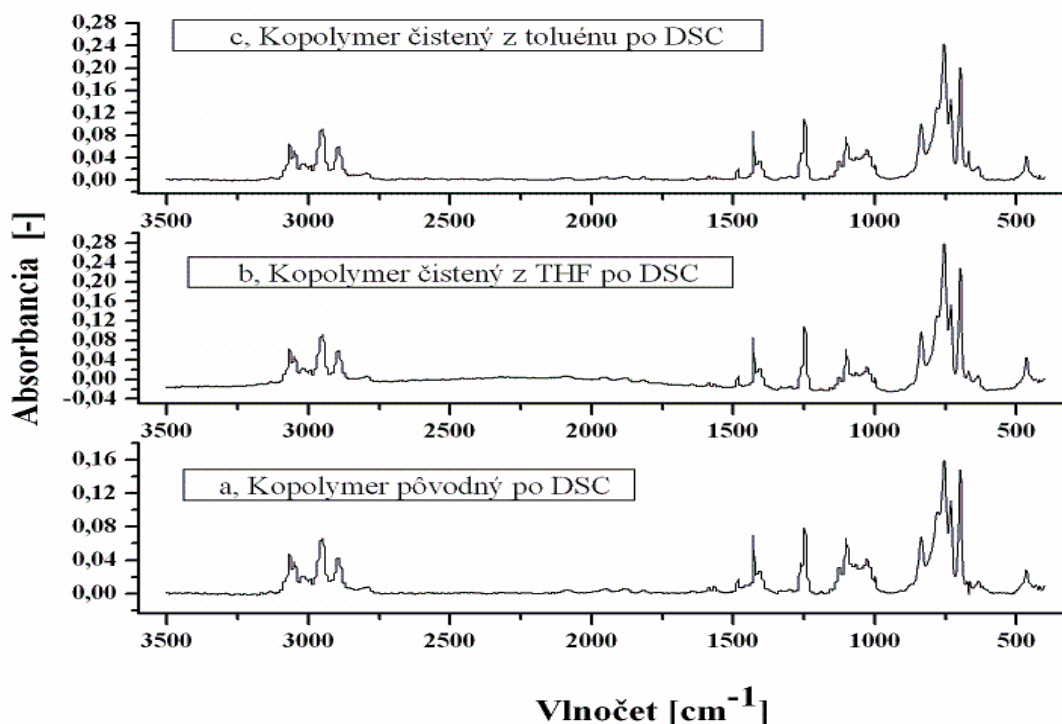




Obrázok 53 - Porovnanie IR spektier všetkých PMPSi po DSC meraní.

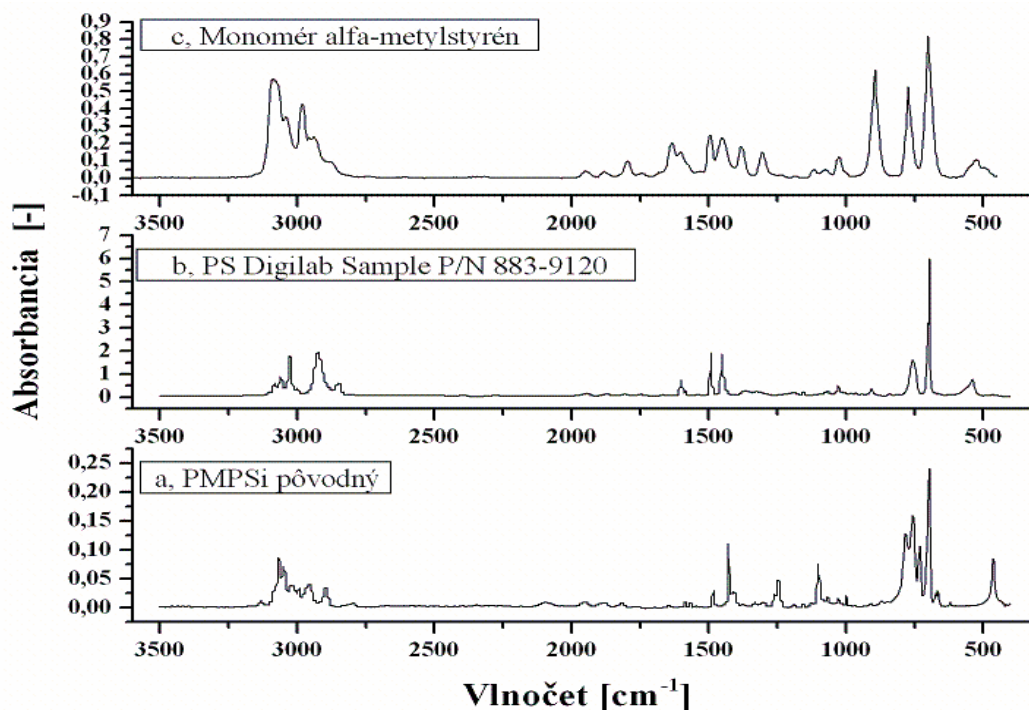


Obrázok 54 - Porovnanie IR spektier všetkých kopolymérov pred DSC meraním.



Obrázok 55 - Porovnanie IR spektier všetkých kopolymérov po DSC meraní.

Na záver bolo ešte prevedené meranie vzorky polystyrénu PS (PS Digilab Sample P/N 883-9120) ako vhodného štandardu pomocou metódy FTIR. Namerané spektrum pôvodného PMPSi pred DSC meraním bolo následne porovnané s výsledným spektrom zmeraného PS a so spektrom monoméru  $\alpha$ -metylstyrénu, dostupného z internetu [63]. Spomínané materiály boli zvolené z dôvodu podobnosti chemických štruktúr so skúmanou vzorkou PMPSi. Porovnanie daných spektier je uvedené na obrázku 56. Na obrázku môžeme pozorovať niekoľko odlišností od spektra pôvodného PMPSi. Porovnávané materiály neobsahujú vo svojej chemickej štruktúre Si, takže logicky nedisponujú charakteristickým maximom pri vlnočte 463 cm<sup>-1</sup>. Ďalšie vibrácie zaznamenané metódou FTIR pre polystyrén a  $\alpha$ -metylstyren sú zosumarizované v tabuľke 8. Jednotlivé hodnoty maxím boli stanovené pomocou literatúry [64].

Obrázok 56 - Porovnanie IR spektier PMPSi, Polystyrénu PS a  $\alpha$ -metylstyrenú.Tabuľka 8 – Charakteristické absorpčné maxima polystyrénu a  $\alpha$ -metylstyrenú.

Absorpčné maxima polystyrénu a $\alpha$ -metylstyrenú	
Vlnóčet [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Charakteristická vibrácia
696, 702*	C-C vibrácia benzénového jadra
756, 774*	$\text{CH}_2$ (deformačná vibrácia)
894*	Mimo-rovinná deformačná vibrácia CH ( $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$ )
1026*	Fenyl-C
1380*, 1454*	$\text{CH}_3$ (deformačná vibrácia)
1625*	Konjugované C=C s aromatickým kruhom (valenčná vibrácia)
1450, 1490	C-C väzba benzénového jadra (valenčná vibrácia)
1490*	Valenčné vibrácie C-C väzieb benzénových jadier (skeletal ring breathing)
2850	$\text{CH}_2$ (symetrická valenčná vibrácia)
2920	$\text{CH}_2$ (nesymetrická valenčná vibrácia)
2975*, 3080*	$=\text{CH}_2$ (valenčná vibrácia)
3030	$=\text{CH}$ - skupina (valenčná vibrácia)

\* - Hodnoty pre spektrum  $\alpha$ -metylstyrenú stanovené podľa [61].

Jednotlivé vzorky vykazovali niekoľko maxím pri podobných vlnóčoch. Samozrejme v porovnaní so skúmaným PMPSi chýbali vibrácie spojené s väzbami Si s ostatnými skupinami.

## ZÁVER

Vybrané materiály poly(fenylmetylsilán) PMPSi a kopolymér poly(dimetylsilán-co-fenylmetylsilán) PDMMPSi boli analyzované pomocou DSC a TG metód prístupných v laboratóriách na UTB. V porovnaní s literatúrou boli interpretované pozorované prechody na DSC krivkách ako sklovitý prechod (od 59 °C do 89 °C) pre PMPSi bez otvoru, a (od 42 °C do 58 °C) pre kopolymér PDMMPSi bez otvoru. Neboli pozorované javy analogické k topeniu alebo ku kryštalizácií, aké je možno pozorovať u väčšiny klasických (komoditných) polymérov na báze uhlíka. Druhý prechod bol pozorovaný od do u PMPSi a od do u PDMMPSi. Tento prejav odpovedá prechodu medzi usporiadaním s monoklinickou symetriou a mezofázou tekutého kryštálu. Vlastné experimenty spoločne so štúdiou [51] ktorá, je podložená nie len termickými, ale aj spektroskopickými meraniami pozerat' sa s určitou mierou kritiky na výsledky publikované v práci [49], ktoré interpretovali pozorované javy v jednoduchých termínoch štruktúry semi-kryštalického materiálu.

Termogravimetrická analýza potvrdila, že už pôvodný polymér od výrobcu je veľmi čistý a vykazuje iba malé percento nespáliteľného podielu. Boli preštudované pochody prebiehajúce pri tepelnej degradácii použitých polysilánov v inertnej atmosfére hélia. PMPSi sa rozkladá v jedinom kroku, zatiaľ čo pôvodný kopolymér sa rozkladal v troch stupňoch.

Čistenie polymérov zrážaním z rozpúšťadiel sa v TG prejavuje všeobecne posunutím počiatkovej teploty rozkladu materiálu k vyšším hodnotám, odstraňuje prípadné veľmi malé efekty prítomné v rozmedzí teplôt od do , ktoré je možné interpretovať ako odparovanie alebo rozklad oligomérnych frakcií. Pokiaľ je prečistený kopolymér, dochádza primárne k odstráneniu frakcií s vyšším podielom dimetylsilénových mérov, a prečistený materiál sa chová podobnejšie k PMPSi. V DSC sa čistenie prejavuje posunom teplôt k vyšším teplotám, ktoré sú bližšie k hodnotám uvádzaním v literatúre, zatiaľ čo pôvodný materiál má hodnoty teplôt odpovedajúce akoby zmäknutému materiálu, čo môže byť interpretované ako prejav jeho menšej usporiadanosti. V žiadnom prípade sa čistenie neprejavilo na infračervených spektrách čo znamená, že nedošlo k výraznejším zmenám v celkovom chemickom zložení materiálov, čo v kombinácii s pozorovanou selektivitou zrážacieho postupu vylučuje blokovú štruktúru skúmaného kopolyméru.

Naposledy boli otestované aj metódy vysoko-rozlišovacej termogravimetrie, ktoré sa veľmi dobre osvedčili pri analýze kopolyméru, avšak je pri nich nutná určitá obozretnosť, pretože

pri pokusu o aplikáciu na v skutočnosti jednostupňový proces môže dôjsť ku vzniku artefaktov. Všetky tieto situácie boli pozorované a pre správnu prax je možné odporúčať nasledujúci postup:

1, Previesť analýzy v konvenčnom móde s nízkou a s vysokou rýchlosťou ohrevu, a získaný signál derivovať. Tým sa získa predstava, koľko rozkladných krokov daný proces obsahuje, aj keď sú zle rozlíšené.

2, Previesť analýzu s dynamickým módom prispôsobenia rýchlosti ohrevu rýchlosti úbytku hmotnosti vzorky. Takto získaná krivka by mala ukázať lepšie rozlíšené kroky procesu, alebo by nemala byť horšia ako najlepší výsledok z predchádzajúceho bodu.

3, Pokiaľ teda máme jasnú predstavu o viac stupňovosti daného procesu z meraní v bode 1., poprípade aj z bodu 2., je možné pristúpiť k meraniu v krokovo izotermickom móde. Výsledok by mal precizovať predchádzajúce merania a mal by umožniť najpresnejší odpočet hmotnostného úbytku prislúchajúceho jednotlivým stupňom, avšak je treba mať sa na pozore pred vznikom umelých reakčných stupňov (artefaktov). Zásadne sa nemá zmysel pokúšať o rozdelenie jedného kroku.

V skúmanom prípade sa všetky PMPSi materiály rozkladali iba v jednom stupni. Pôvodný PDMMPsi sa rozkladal v 3 stupňoch. Prvé dva stupne sa prekrývali a tretí vysoko-teplotný bol dobre odlišný aj v konvenčnom móde. Čistené vzorky kopolyméru sa blížili chovaniu PMPSi, a bol u nich iba zle pozorovateľný nízko-teplotný krok degradácie. Použitie dynamického módu napomohlo zväčšiť ich rozlíšenie v prípade toluénu, zatiaľ čo pre THF bol detegovaný iba jeden krok rozkladu. Múd izotermických krokov produkoval v oboch prípadoch artefakty.

**ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY**

- [1] Blažek, A. *Termická analýza*. Praha: SNTL, 1972. 296.
- [2] Šuly, P. *Termogravimetrická charakterizácia materiálov*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů, 2010. Bakalárska práca. Vedúci bakalárskej práce: doc Ing. Ivo Kuřitka, PhD.
- [3] Wunderlich, B. *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, New York: Springer, 2005. ISBN: 3-540-23629-5.
- [4] ICTAC – *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*. [online]. Dostupné z: <http://www.ictac.org/index.html> [cit. 2012-04-12]
- [5] Hatakeyama, T. Quinn, F. X. *Thermal analysis: Fundamentals and Application to Polymer Science*. 2. Chichester: John Wiley & Sons, 1999. ISBN: 0-471-98362-4.
- [6] Ehrenstein, G. W. Riedel, G. Traviel, P. *Thermal Analysis of Plastic: Theory and Practice*, München: Carl Hanser Verlag, 2004. ISBN: 1-56990-362-X.
- [7] Crouch, S. R. Holler, F. J. Skoog, D.A. *Principle of Instrumental Analysis*. 6. USA: Thomson Brooks/Cole, 2006. ISBN10: 0-495-01201-7. ISBN13: 978-0-495-01201-6.
- [8] Sichina, W. J. *Characterization of Polymers Using TGA*. [online]. Dostupné z: [http://depts.washington.edu/mseuser/Equipment/RefNotes/TGA\\_Notes.pdf](http://depts.washington.edu/mseuser/Equipment/RefNotes/TGA_Notes.pdf) [cit. 2012-04-12]
- [9] *Differential Scanning Calorimetry; First and Second Order Transitions in Polymers*. [online]. Dostupné z: <http://www.colby.edu/chemistry/PCChem/lab/DiffScanningCal.pdf> [cit. 2011-04-13]
- [10] *Differential Scanning Calorimetry (DSC)*. [online] Dostupné z: <http://www1.chm.colostate.edu/Files/CIFDSC/dsc2000.pdf> [cit. 2012-04-14]
- [11] *Differential Scanning Calorimetry*. [online]. Dostupné z: <http://pslc.ws/macrog/dsc.htm> [cit. 2012-04-14]
- [12] Price, D. M. *Thermomechanical, Dynamic Mechanical and Dielectric Methods*. v Haines, P. J. *Principle of Thermal Analysis and Calorimetry*. Cambridge (Anglicko): The Royal Society of Chemistry, 2002, kapitola 4, s. 94 -127, ISBN: 0-85404-610-0. Dostupné z:

- [http://books.google.sk/books?id=PLGZmisRMeAC&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](http://books.google.sk/books?id=PLGZmisRMeAC&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false) [cit. 2012-04-14]
- [13] Elektrotechnika [online časopis pre elektrotechniku]. Polanský, R. *Teoretické a praktické aspekty termomechanické analýzy*. Brno: Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická, 2008, 15. ISSN: 1213-1539. Dostupné z: <http://www.elektrotechnika.cz/cz/clanky/energetika--vykonova-elektronika--elektrotechnologie/0/teoreticke-a-prakticke-aspekty-termomechanicke-analyzy/> [cit. 2012-04-14]
- [14] ANASYS thermal methods consultancy. *Introduction to Thermomechanical Analysis*. [online]. Dostupné z: <http://www.anasys.co.uk/library/tma1.htm> [cit. 2012-04-14]
- [15] PerkinElmer. *Introduction to Dynamic Mechanical Analysis (DMA)*. [online]. Dostupné z: [http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74546GDE\\_IntroductionToDMA.pdf](http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74546GDE_IntroductionToDMA.pdf) [cit. 2012-04-14]
- [16] PerkinElmer. *Dynamic Mechanical Analysis Basics: Part 1 How DMA Works*. [online]. Dostupné z: [http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74304app\\_thermaldyn\\_mechanalybasicspart1.pdf](http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74304app_thermaldyn_mechanalybasicspart1.pdf) [cit. 2012-04-14]
- [17] Polymer Solutions. *Thermal Analysis. Dynamic Mechanical Analysis (DMA)*. [online]. Dostupné z: <http://www.polymersolutions.com/dma.html> [cit. 2012-04-14]
- [18] AdhesivesToolkit. *Thermal Analysis and Cure Monitoring*. [online]. Dostupné z: <http://www.adhesivestoolkit.com/Docs/test/THERMAL%20ANALYSIS%20AND%20CURE%20MONITORING.xtp> [cit. 2012-04-14]
- [19] Hiorns, R. C. Holder, S. J. Schué, F. Jones, R. G. *Synthesis and characterization of poly(methylphenylsilylene)-poly(ethyleneoxide) and poly(methylphenylsilylene)-polyisoprene multiblock copolymers*. *Polymer International*, 2001, roč. 50, č. 9, s. 1016 – 1028.
- [20] Miller, R. D. Michl, J. *Polysilane High Polymers*. *Chemical Reviews*, 1989, roč. 89, č. 6, s. 1359 – 1410.
- [21] Hiorns, R. C. *Synthesis and Characterization of Novel Block Copolymers of Poly(methylphenylsilylene)*. Montpellier: University of Kent at Canterbury. 1999. Dizertačná

- práca.[online]. Dostupné z: [http://issuu.com/rogerchiorns/docs/phd\\_thesis\\_1999\\_hiorns](http://issuu.com/rogerchiorns/docs/phd_thesis_1999_hiorns) [cit. 2012-04-15]
- [22] Jones, R. G. Budnik, U. Holder, S. J. Wong, W. K. C. *Reappraisal of the Origins of the Polymodal Molecular Mass Distributions in the Formation of Poly(methylphenylsilylene) by the Wurtz Reductive-Coupling Reaction*. *Macromolecules*, 1996, roč. 29, č. 25, s. 8036 – 8046.
- [23] Holder, S. J. Jones, R. G. *Synthesis of Polysilanes by the Wurtz Reductive-Coupling Reaction*. v Jones, R. G. Ando, W. Chojnowski, J. *Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Applications*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 2000. kapitola 12, s. 353 – 373. ISBN: 0-412-83110-4. [online]. Dostupné z: [http://www.knovel.com/web/portal/basic\\_search/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=961](http://www.knovel.com/web/portal/basic_search/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=961) [cit. 2012-04-17]
- [24] Luo, J. Ahmadi, Z. *Dehydrocoupling of silanes*. [online]. Dostupné z: <http://mcindoe.pbworks.com/w/page/20651669/Dehydrocoupling%20of%20silanes> [cit. 2012-04-15]
- [25] Harrod, J. F. *Catalysis of reactions of Si-H by titanocene and its derivatives*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2000, 206 – 207, s. 493 – 531.
- [26] Gray, G. M. Corey, J. Y. *Synthesis of Polysilanes by new procedures: Part 2 Catalytic Dehydropolymerisation of Hydrosilanes*. v Jones, R. G. Ando, W. Chojnowski, J. *Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Applications*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 2000. kapitola 14, s. 353 – 373. ISBN: 0-412-83110-4. [online]. Dostupné z: [http://www.knovel.com/web/portal/basic\\_search/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=961](http://www.knovel.com/web/portal/basic_search/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=961) [cit. 2012-04-17]
- [27] Feigl, A. Bockholt, A. Weis, J. Rieger, B. *Modern Synthetic and Application Aspects of Polysilanes: An Underestimated Class of Materials?*. v Muzafarov, A. M. *Silicon Polymers (Advances in Polymer Science)*. Heidelberg: Springer-Verlag. 2011. roč. 235, s. 1 – 31. ISBN:978-3-642-16047-9. [online]. Dostupné z: [http://books.google.cz/books?id=aO3RktYdSPcC&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](http://books.google.cz/books?id=aO3RktYdSPcC&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false) [cit. 2012-04-18]



- [28] Sakurai, H. Yoshida, M. *Synthesis of Polysilanes by New Procedures: Part 1 Ring-Opening Polymerisation and the Polymerisation of Masked Disilanes*. v Jones, R. G. Ando, W. Chojnowski, J. *Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Applications*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 2000. Kapitola 13, s. 375 – 399. ISBN: 0-412-83110-4. [online] Dostupné z: [http://www.knovel.com/web/portal/basic\\_search/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=961](http://www.knovel.com/web/portal/basic_search/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=961) [cit. 2012-04-18]
- [29] Brook, M. A. *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*. USA: John Wiley & Sons, 2000. ISBN: 0-471-19658-4. Kapitola 11, *Other Silicon-Containing Polymers*, s. 340 – 378.
- [30] Kashimura, S. a kol. *Electroreductive Synthesis of Polysilanes, Polygermanes, and Related Polymers with Magnesium Electrodes*. *The Journal of Organic Chemistry*, 1999, roč. 64, č. 18, s. 6615 – 6621.
- [31] Tanaka, M. Hatanaka, Y. *Hydrosilylation and Silylation in Organosilicon Polymer Synthesis*. v Jones, R. G. Ando, W. Chojnowski, J. *Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Applications*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 2000. Kapitola 16, s. 439 – 460. ISBN: 0-412-83110-4. [online] Dostupné z: [http://www.knovel.com/web/portal/basic\\_search/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=961](http://www.knovel.com/web/portal/basic_search/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=961) [cit. 2012-04-18]
- [32] Ishifune, M. a kol. *Electroreductive synthesis of oligosilanes and polysilanes with ordered sequences*. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2000, roč. 611, č. 1, s. 26 -31.
- [33] Kashimura, S. a kol. *Electroreductive Synthesis of Some Functionalized Polysilanes and Related Polymers*. *Tetrahedron Letters*, 1997, roč. 38, č. 26, s. 4607 – 4610.
- [34] Techmania-Eduitorium. *Plazma*. [online]. Dostupné z: [http://www.techmania.cz/edutorium/art\\_exponaty.php?xkat=fyzika&xser=4d6f6c656b756c6f76e12066797a696b61h&key=616](http://www.techmania.cz/edutorium/art_exponaty.php?xkat=fyzika&xser=4d6f6c656b756c6f76e12066797a696b61h&key=616) [cit. 2012-04-18]
- [35] Schauer, F. Horváth, P. *Plasma synthesized polysilanes – organic nanostructural materials*. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2003, roč. 685, č. 1-2, s. 249 - 257

- [36] Nespůrek, S. Sworakowski, J. Kadashchuk, A. Toman, P. *Polysilylenes: charge carrier transport and photogeneration*. Journal of Organometallic Chemistry, 2003, roč. 685, č. 1-2, s. 269 - 279
- [37] Nešpůrek, S. *Thin polysilylene films. Their electronic and photoelectrical properties*. Materials Science and Engineering C, 1999, roč. 8-9, s. 319 – 327.
- [38] Nešpůrek, S. *From one-dimensional organosilicon structures to polymeric semiconductors: optical and electrical properties*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002, roč. 299-302. č. 2, s. 1033 – 1041.
- [39] Watanabe, A. Tsutsumi, Y. Matsuda, M. *Effect of Si-skeleton dimensionality on optical and electrical properties of poly(methylphenylsilylene) and poly(phenylsilylene)*. Synthetic Metals, 1995, roč. 74, č. 3, s. 191 – 196.
- [40] Urbánek, P. *Fotodegradace polysilanů*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů, 2010. Diplomová práce. Vedúci diplomovej práce: doc Ing. Ivo Kuřitka, PhD.
- [41] Watanabe, A. *Optical properties of polysilanes with various silicon skeletons*. Journal of Organometallic Chemistry, 2003, roč. 685, č. 1-2, s. 122 – 133.
- [42] Ma, N. Yu, Y. Sun, Z. Huang, S. *Comparative study on the optical properties and stability of linear and branched polysilanes*. Journal of Luminescence, 2007, roč. 126, č. 2, s. 827 – 832.
- [43] Meszároš, O. Schmidt, P. Pospíšil, J. Nešpůrek, S. *Photooxidation of poly[methyl(phenyl)silylene] and effect of photostabilizers*. Polymer Degradation and Stability, 2006, roč. 91, č. 3, s. 573 – 578.
- [44] Horák, P. Schauer, P. *Degradation of poly[methyl(phenyl)silylene] cathodoluminescence*. [online]. Dostupné z: <http://www.petr.isibrno.cz/professional/pdf/EWSHorak05.pdf> [cit. 2012-04-19]
- [45] Matyjaszewski, K. Kim, H. K. *Degradation of poly(methylphenylsilylene) and poly(di-n-hexylsilylene)*. Technická správa č. 28, 1992, AD-A251 136. [online]. Dostupné z: <http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA251136> [cit. 2012-04-19]

- [46] Neděla, D. *Studium katodoluminiscence polysilanových kompozitů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů, 2008. Diplomová práce. vedoucí diplomové práce: RNDr. Petr Schauer, CSc. [online]. Dostupné z: [http://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=5017](http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=5017) [cit. 2012-04-20]
- [47] Demoustier-Champagne, S. Cordier, S. Devaux, J. *Polymer blends of polymethylphenylsilane with polystyrene and thermal properties of polymethylphenylsilane*. *Polymer*, 1995, roč. 36, č. 5, s. 1003 – 1007.
- [48] Radhakrishnan, T. S. *Thermal Degradation of Poly(dimethylsilylene) and Poly(tetramethyldisilylene-co-styrene)*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, roč. 99, s. 2679 – 2686.
- [49] Shukla, S. K. a kol. *Some thermal studies of polysilanes and polycarbosilanes*. *Thermochemica Acta*, 2004, roč. 424, s. 209 – 217.
- [50] West, R. *Poly(methylphenylsilylene)*. v Mark, J. E. *Polymer Data Handbook*. 2. Oxford: Oxford University Press, 2009. e-ISBN: 978-1-61583-061-9. [online]. Dostupné z: [http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=2620&VerticalID=0](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=2620&VerticalID=0). [cit. 2012-04-24]
- [51] Demoustier-Champagne, S. Devaux, J. *Thermal Properties and Phase Behaviour of Polysilanes*. v Jones, R. G. Ando, W. Chojnowski, J. *Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Applications*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 2000. Kapitola 20, s. 553 – 573. ISBN: 0-412-83110-4. Dostupné tiež [online] z: [http://www.knovel.com/web/portal/basic\\_search/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=961](http://www.knovel.com/web/portal/basic_search/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=961) [cit. 2012-04-26]
- [52] Mizutani, N. Kato, M. *Apparatus for and Applications of Differential Thermal Gas Analysis*. *Analytical Chemistry*, 1975, roč. 47, č. 8, s. 1389 – 1392.
- [53] Kuřitka, I. Horváth, P. Schauer, F. Zemek, J. *Thermal stability of plasma deposited polysilanes*. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, roč. 91, č. 12, s. 2901 – 2910.

- [54] Pan, L. Zhang, M. Nakayama, Y. *Kinetic analysis on pyrolysis of poly(methylphenylsilane)*. Chemistry of Materials, 1999, roč. 11, č. 5, s. 1326-1330.
- [55] Pan, L.J., Zhang, M., Nakayama, Y.: *Thermal decomposition of poly(methylphenylsilane)*. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 2000. roč. 39, č. 3A, s. 1378-1381.
- [56] Kricheldorf, H. R. *Silicon in Polymer Synthesis*. Berlín – Heidelberg – New York: Springer Verlag, 1996. ISBN: 3-540-58294-0
- [57] Jambe, B., Marchandbrynaert, J., Devaux, J.: *Thermal-Degradation of Poly(Methyl-N-Hexylsilylene)*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1995. roč. 33, č. 8, p. 1283-1292.
- [58] TA Instruments, Thermal Analysis & Rheology. *High Resolution Thermogravimetric Analysis – a New Technique for Obtaining Superior Analytical Results*. [online]. Dostupné z: [http://www.tainstruments.co.jp/application/pdf/Thermal\\_Library/Applications\\_Briefs/TA023.PDF](http://www.tainstruments.co.jp/application/pdf/Thermal_Library/Applications_Briefs/TA023.PDF) [cit. 2012-5-5].
- [59] Infračervená spektroskopie. [online]. Dostupné z: [http://fch.upol.cz/skripta/zfcm\\_pred/4\\_ir\\_raman.pdf](http://fch.upol.cz/skripta/zfcm_pred/4_ir_raman.pdf). [cit. 2012-5-5].
- [60] Nešpůrek, S. Eckhardt, A. *Poly(silylene)s: Charge Carrier Photogeneration and Transport*. Polymers for Advanced Technologies, 2001, roč. 12, č. 7, s. 427 – 440.
- [61] Horák, P. Schauer, P. *Analysis of electron beam degraded poly[methyl(phenyl)silylene]*. [online]. Dostupné z: [http://www.petr.isibrno.cz/professionalpdf/Horak\\_Schauer\\_Prague2007.pdf](http://www.petr.isibrno.cz/professionalpdf/Horak_Schauer_Prague2007.pdf). [cit. 2012-5-6].
- [62] Handlir, R. a kol. *Metastable states in poly(methylphenylsilylene) induced by UV radiation and electron beam*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, roč. 227 – 230, 1. část, s. 669 – 672.
- [63] National Institute of Standards and Technology.  *$\alpha$ -Methylstyrene*. [online]. Dostupné z: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C98839&Units=SI&Mask=1EFF#IR-Spec> [cit. 2012-5-8].

- [64] Böhm, S. Voltrová, S. *Strukturní analýza organických sloučenin*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005. ISBN: 80-7080-235-9.

**ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK**

TA	Termická analýza
G	Gibbsova voľná energia
H	Entalpia
S	Entropia
T	Teplota
ICTAC	Medzinárodná konfederácia pre termickú analýzu a kalorimetriu
TG	Termogravimetrická analýza
DSC	Diferenčná skenovacia kalorimetria
DTA	Diferenčná termická analýza
TMA	Termická mechanická analýza
DMA	Dynamická mechanická analýza
%	Percento
$m_s$	Počiatočná hmotnosť vzorku
$m_f$	Konečná hmotnosť vzorku
t	Čas
$T_g$	Teplota sklovitého prechodu
$T_m$	Teplota topenia
a i.	a iné
$\alpha$	Koeficient teplotnej rozťažnosti, alfa
$\sigma$	Napätie, taktiež sigma
$\epsilon$	Deformácia, taktiež pí
F	Aplikovaná sila
$\omega$	Frekvencia
$\sigma_0$	Maximálne napätie

---

$\epsilon_0$	Maximálna deformácia
E	Energie, (taktiež Youngov modul)
$E'$ $E''$	Reálny modul ,stratový modul
$\delta$	Fázový uhol
Si	Kremík
Na	Sodík
Cl	Chlór
$R_x$	Substituenty
NaCl	Chlorid sodný
K	Draslík
THF	Tetrahydrofuran
Nu	Nukleofil
Ph	Fenylová skupina
Me	Metylová skupina
H	Vodík
$^{\circ}\text{C}$	Stupeň Celzia
Li	Lítium
e	Elektrón
Mg	Horčík
PMPSi	Poly(fenylmetylsilán), Poly(fenylmetylsilylén)
MW	Mikrovlny
1D	1 rozmerový, 1 dimenzionálny
I	Ionizačný potenciál
EtOH	Etylalkohol
PPMPSi	poly(fenyl-metylfenylsilán)

---

eV	Elektrónvolt
g, mg	Gram, miligram
nm, $\mu\text{m}$	Nanometer, mikrometer
SiC	Karbid kremíku
He	Hélium
PDMSi	Poly(dimetylsilán)
DTG	Derivačná termogravimetrická analýza
PSi	Polysilány
PPSi	Poly(fenylsilán)
PPDMSi	Poly(dimetylsilán-co-fenylsilán)
PPMPSi	Poly(fenylsilán-co-fenylmetylsilán)
EGA	Analýza vznikajúcich plynov
TDS	Termická desorpčná spektroskopia
W/g	Watt na jeden gram
$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	Stupeň Celzia za jednu minútu
kJ/mol	Kilojoule na jeden mol
PDMMPS i	Kopolymér poly(dimetylsilán-co-fenylmetylsilán)
ml	Mililiter
PTFE	Poly(tetrafluóretylén)
PC	Počítač
FTIR	Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou



## ZOZNAM OBRÁZKOV

Obrázok 1 - Termogravimetrická krivka.....	15
Obrázok 2 - Schéma princípu DSC- „power- compensation“ .....	16
Obrázok 3 – Charakteristické prechody polymérov získané metódou DSC .....	17
Obrázok 4 – Základné typy sond pre TMA .....	18
Obrázok 5 - Zloženie aparatury pre TMA .....	19
Obrázok 6 - Termogram termomechanickej analýzy .....	19
Obrázok 7 - Vzťah medzi napätím a deformáciou .....	21
Obrázok 8 - Termogram DMA .....	22
Obrázok 9 – Polysilány (polysilylény), (a) obecný tvar reťazca, (b) poly(dimetylsilán), (c) poly(fenylmetylsilán). .....	23
Obrázok 10 - Reakčná komora pre elektrónovo-cyklotrónovo-rezenančné plazmou obohatené chemické naparovanie. ....	30
Obrázok 11 – $\sigma$ -konjugovaný lineárny reťazec s interagujúcimi kremíkovými $3sp^3$ orbitálmi v polysilanoch.....	31
Obrázok 12 - Energetický diagram polyfenylmetylsilanu (PMPS).....	33
Obrázok 13 - Chemické štruktúry polysilánov .....	34
Obrázok 14 - Absorpčné a emisné spektrá polysilánových filmov .....	35
Obrázok 15 - Termogravimetrická krivka PDMSi.....	40
Obrázok 16 - Termogravimetrická krivka PDMSi.....	40
Obrázok 17 - DSC záznam PDMSi .....	41
Obrázok 18 - TGA krivky vybraných polysilánov .....	42
Obrázok 19 - TGA analýza vybraných typov polysilánov.....	43
Obrázok 20 - TDS spektrum plazmového PMPSi .....	45
Obrázok 21 - DSC záznam PMPSi pri rýchlosti ohrevu $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .....	47
Obrázok 22 - DMA záznam PMPSi pri rýchlosti ohrevu $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .....	47
Obrázok 23 - TMA záznam PMPSi pri rýchlosti ohrevu $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .....	48
Obrázok 24 - Termogravimetrická krivka PDMMPSi .....	49
Obrázok 25 - DSC záznam PDMMPSi .....	49
Obrázok 26 - Použité DSC zariadenie DSC1 STAR <sup>E</sup> SYSTEMS od spoločnosti METTLER TOLEDO (vľavo), použité pomôcky zľava: držiak panvičky, lyžička, pinzeta (stred), ručný lis od spoločnosti METTLER TOLEDO (vpravo). ....	54

Obrázok 27 – Termogravimeter TGAQ500 od spoločnosti TA Instruments (vľavo), používaté pomôcky pri manipulácii so vzorkou, zľava: zrkadlo, lyžička, skalpel, pinzeta, pomôcka pre čistenie dna pánvičky (vpravo).....	55
Obrázok 28 - Zariadenie Nicolet iS5 od spoločnosti Nicolet CZ s.r.o. ....	56
Obrázok 29 - Odčítanie počiatkovej teploty rozkladu podľa normy ČSN EN ISO 11358 u pôvodného PMPSi. ....	59
Obrázok 30 – Tetmogravimetrická krivka pôvodného kopolyméru PDMMPSi. ....	61
Obrázok 31 - TG krivky rôzneho PMPSi namerané pri lineárnom ohreve rýchlosťou 10 °C/min.....	62
Obrázok 32 - TG krivky rôzneho kopolyméru namerané pri lineárnom ohreve rýchlosťou 10 °C/min. ....	63
Obrázok 33 - TG krivky pôvodného kopolyméru v závislosti na použitej metóde. ....	64
Obrázok 34 - TG krivky kopolyméru čisteného z THF v závislosti na použitej metóde.....	65
Obrázok 35 - TG krivky kopolyméru čisteného z toluénu v závislosti na použitej metóde. ....	66
Obrázok 36 - Porovnanie kriviek kopolymérov v VR-dynamickom móde.....	66
Obrázok 37 - Porovnanie kriviek kopolymérov v VR-izotermickom móde. ....	67
Obrázok 38 - DSC záznam 2. ohrevu PMPSi bez otvoru.....	68
Obrázok 39 - DSC záznam 2. ohrevu PMPSi s otvorom.....	69
Obrázok 40 - DSC záznam 2. ohrevu kopolymérov bez otvoru. ....	69
Obrázok 41 - DSC záznam 2. ohrevu kopolymérov s otvorom. ....	70
Obrázok 42 - DSC záznam 2. ohrevu pôvodného PMPSi a kopolyméru. ....	70
Obrázok 43 - DSC záznam 2. ohrevu PMPSi a kopolyméru čistených z tetrahydrofuranu. ....	71
Obrázok 44 - DSC záznam 2. ohrevu PMPSi a kopolyméru čistených z toluénu. ....	71
Obrázok 45 - Namerané IR spektra PMPSi a kopolyméru PDMMPSi.....	75
Obrázok 46 - IR spektrum pôvodného PMPSi pred a po DSC meraní. ....	76
Obrázok 47 - IR spektrum PMPSi čisteného z THF pred a po DSC meraní. ....	77
Obrázok 48 - IR spektrum PMPSi čisteného z toluénu pred a po DSC meraní.....	77
Obrázok 49 - IR spektrum pôvodného kopolyméru pred a po DSC meraní. ....	78
Obrázok 50 - IR spektrum kopolyméru čisteného z THF pred a po DSC meraní.....	79
Obrázok 51 - IR spektrum kopolyméru čisteného z toluénu pred a po DSC meraní. ....	79
Obrázok 52 - Porovnanie IR spektier všetkých PMPSi pred DSC meraním. ....	80

Obrázok 53 - Porovnanie IR spektier všetkých PMPSi po DSC meraní.....	81
Obrázok 54 - Porovnanie IR spektier všetkých kopolymérov pred DSC meraním. ....	81
Obrázok 55 - Porovnanie IR spektier všetkých kopolymérov po DSC meraní. ....	82
Obrázok 56 - Porovnanie IR spektier PMPSi, Polystyrénu PS a $\alpha$ -metylstyrenú. ....	83
Obrázok 57 – Prvotný DSC záznam pôvodného PMPSi bez otvoru. ....	103
Obrázok 58 - Prvotný DSC záznam pôvodného PMPSi s otvorom. ....	103
Obrázok 59 - Prvotný DSC záznam PMPSi čisteného z THF bez otvoru. ....	104
Obrázok 60 - Prvotný DSC záznam PMPSi čisteného z THFs otvorom. ....	104
Obrázok 61 - Prvotný DSC záznam PMPSi čisteného z toluénu bez otvoru. ....	105
Obrázok 62 - Prvotný DSC záznam PMPSi čisteného z toluénu s otvorom. ....	105
Obrázok 63 - Prvotný DSC záznam pôvodného kopolyméru bez otvoru. ....	106
Obrázok 64 - Prvotný DSC záznam pôvodného kopolyméru s otvorom. ....	106
Obrázok 65 - Prvotný DSC záznam kopolyméru čisteného z THF bez otvoru. ....	107
Obrázok 66 - Prvotný DSC záznam kopolyméru čisteného z THF s otvorom. ....	107
Obrázok 67 - Prvotný DSC záznam kopolyméru čisteného z toluénu bez otvoru. ....	108
Obrázok 68 - Prvotný DSC záznam kopolyméru čisteného z toluénu s otvorom. ....	108
Obrázok 69 – Prvotná TG krivka pôvodného PMPSi – konvenčný mód. ....	109
Obrázok 70- Prvotná TG krivka PMPSi čisteného z THF – konvenčný mód. ....	109
Obrázok 71 - Prvotná TG krivka PMPSi čisteného z toluénu – konvenčný mód. ....	110
Obrázok 72 - Prvotná TG krivka pôvodného kopolyméru – konvenčný mód. ....	110
Obrázok 73 - Prvotná TG krivka kopolyméru čisteného z THF – konvenčný mód. ....	111
Obrázok 74 - Prvotná TG krivka kopolyméru čisteného z toluénu – konvenčný mód. ....	111
Obrázok 75 - Prvotná TG krivka pôvodné kopolyméru – VR dynamický mód. ....	112
Obrázok 76 - Prvotná TG krivka kopolyméru čisteného z THF – VR dynamický mód. ....	112
Obrázok 77 - Prvotná TG krivka kopolyméru čisteného z toluénu – VR dynamický mód. ....	113
Obrázok 78 - Prvotná TG krivka pôvodné kopolyméru – VR izotermický mód. ....	113
Obrázok 79 - Prvotná TG krivka kopolyméru čisteného z THF – VR izotermický mód. ...	114
Obrázok 80 - Prvotná TG krivka kopolyméru čisteného z toluénu – VR izotermický mód. ....	114

**ZOZNAM TABULIEK**

Tabuľka 1 - <i>Prehľad metód TA podľa sledovanej veličiny</i> .....	13
Tabuľka 2 - <i>Výsledny hodnoty TGA meraniaa PMPSi</i> .....	43
Tabuľka 3 - <i>Stanovenie prechodových teplôt pomocou metód termickej analýzy podľa [51]</i> .....	46
Tabuľka 4 - <i>Stanovenie počiatočnej teploty rozkladu skúmaných materiálov.</i> .....	58
Tabuľka 5 - <i>Stanovenie charakteristických prechodových teplôt pomocou DSC.</i> .....	72
Tabuľka 6 - <i>Zaznamenaná hmotnosť vzoriek pred a po DSC meraniach.</i> .....	73
Tabuľka 7 - <i>Charakteristické absorpčné maxima poly(fenylmetylsilánu)</i> .....	74
Tabuľka 8 – <i>Charakteristické absorpčné maxima polystyrénu a <math>\alpha</math>-metylstyrénu.</i> .....	83

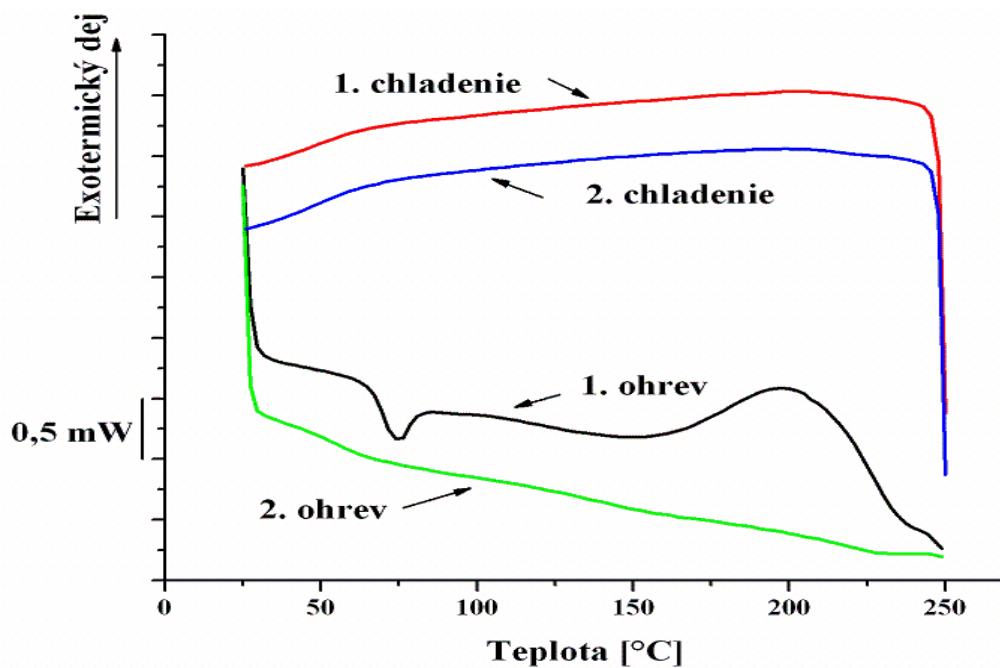
**ZOZNAM SCHÉM**

Schéma 1 - <i>Wurtzova syntéza</i> .....	25
Schéma 2 - <i>Katalytická dehydrogenácia</i> .....	26
Schéma 3 - <i>Syntéza poly(fenylmetylsilánu) pomoci polymerizácie otvárania cyklov</i> .....	27
Schéma 4 - <i>Vznik a polymerizácia maskovaných disilánov</i> .....	28
Schéma 5 - <i>Elektroredukčná syntéza polysilánov</i> .....	28
Schéma 6 - <i>Syntéza poly(fenylmetylsilylénu) elektro-redukčnou syntézou priamou cestou</i> .....	29
Schéma 7 - <i>Možný mechanizmus tepelnej degradácie PMPSi</i> .....	36
Schéma 8 - <i>Degradácia PMPSi bez prítomnosti kyslíku</i> .....	37
Schéma 9 - <i>Degradácia PMPSi za prítomnosti kyslíku</i> .....	38

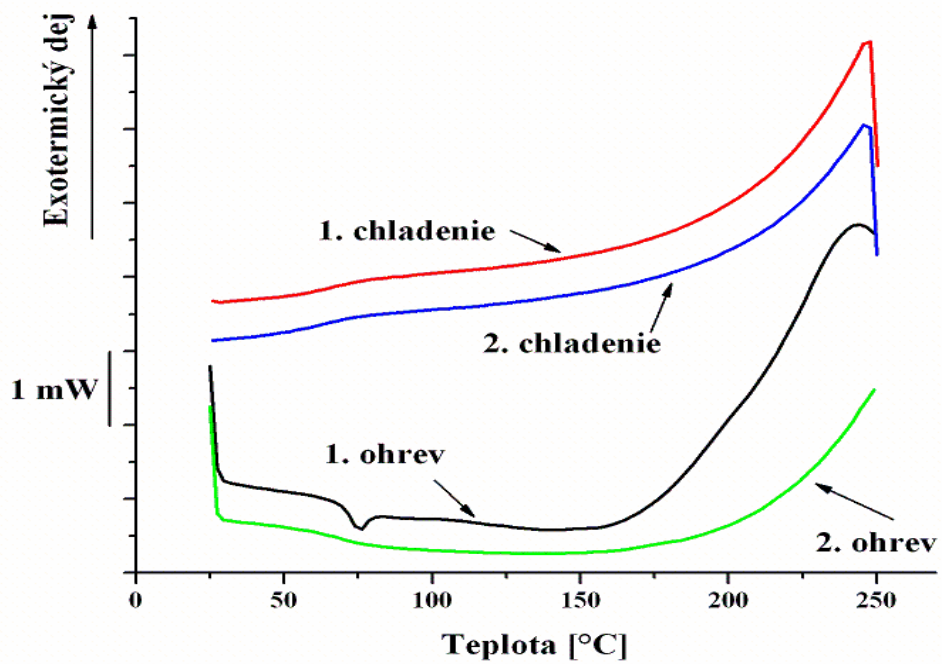
**ZOZNAM PRÍLOH**

Príloha 1 - Pôvodné dáta z DSC meraní .....	103
Príloha 2 - Pôvodné dáta z TGA meraní.....	109

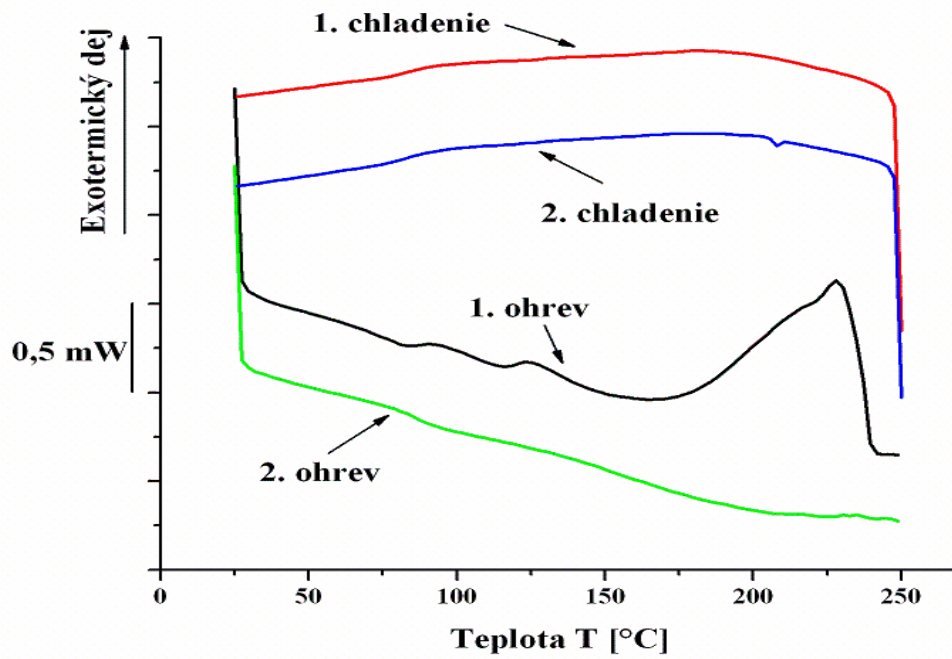
Príloha 1 - Pôvodné dáta z DSC meraní



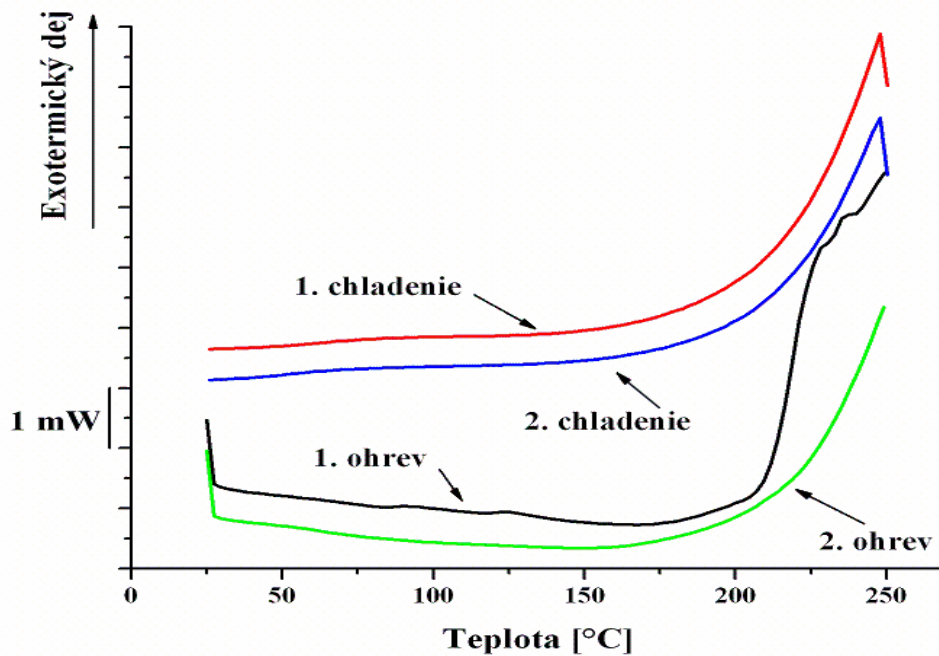
Obrázok 57 – Prvotný DSC záznam pôvodného PMPSi bez otvoru.



Obrázok 58 - Prvotný DSC záznam pôvodného PMPSi s otvorom.

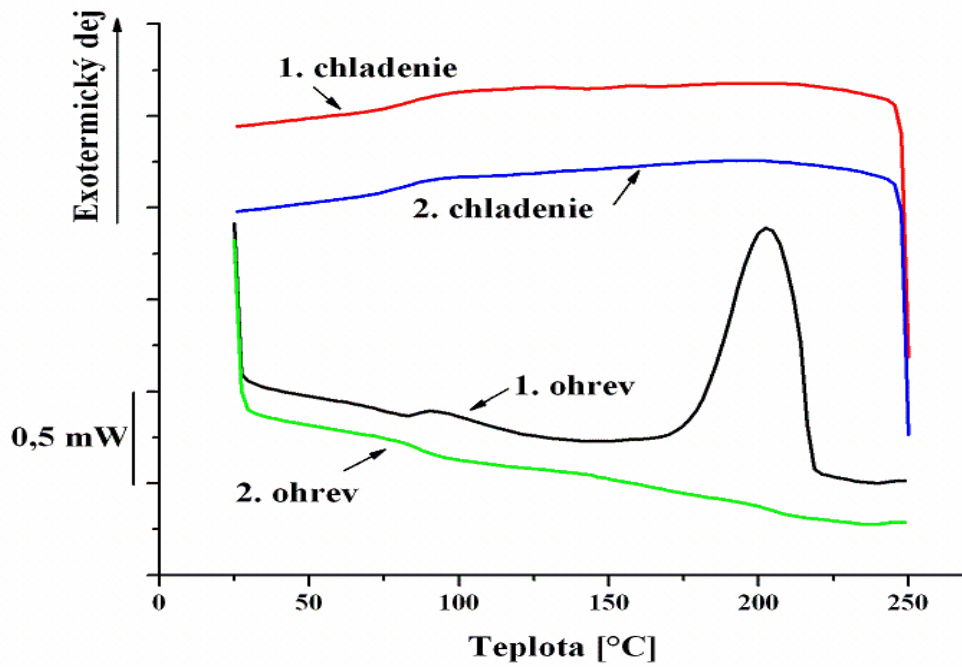


Obrázok 59 - Prvotný DSC záznam PMPSi čisteného z THF bez otvoru.

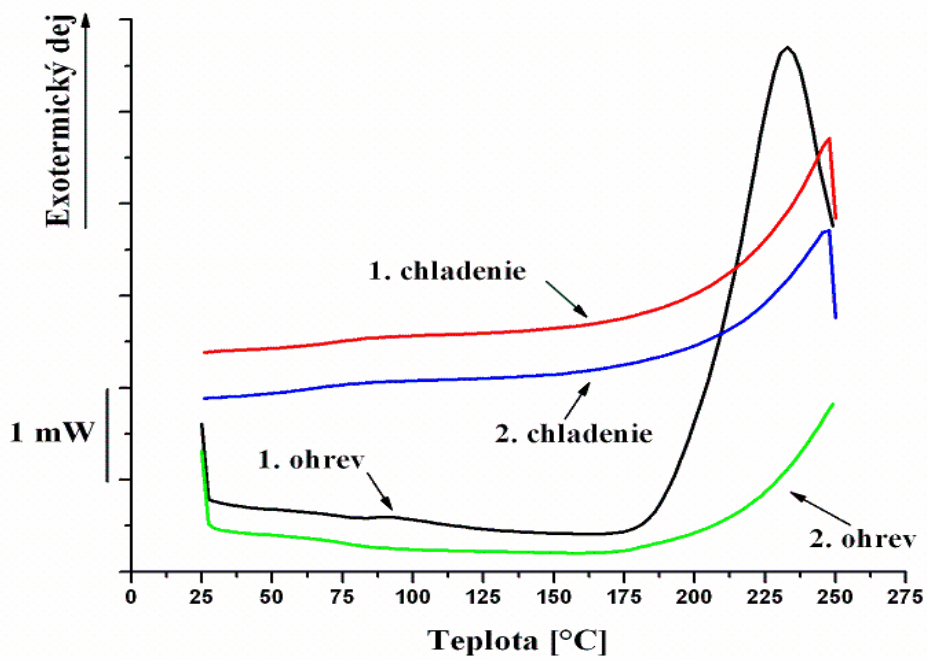


Obrázok 60 - Prvotný DSC záznam PMPSi čisteného z THF s otvorom.

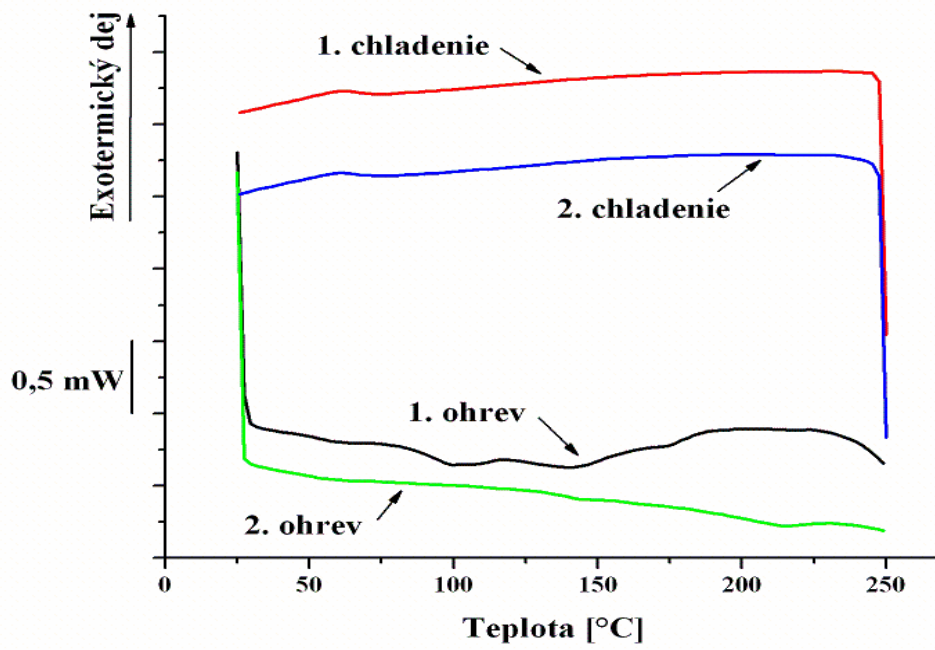




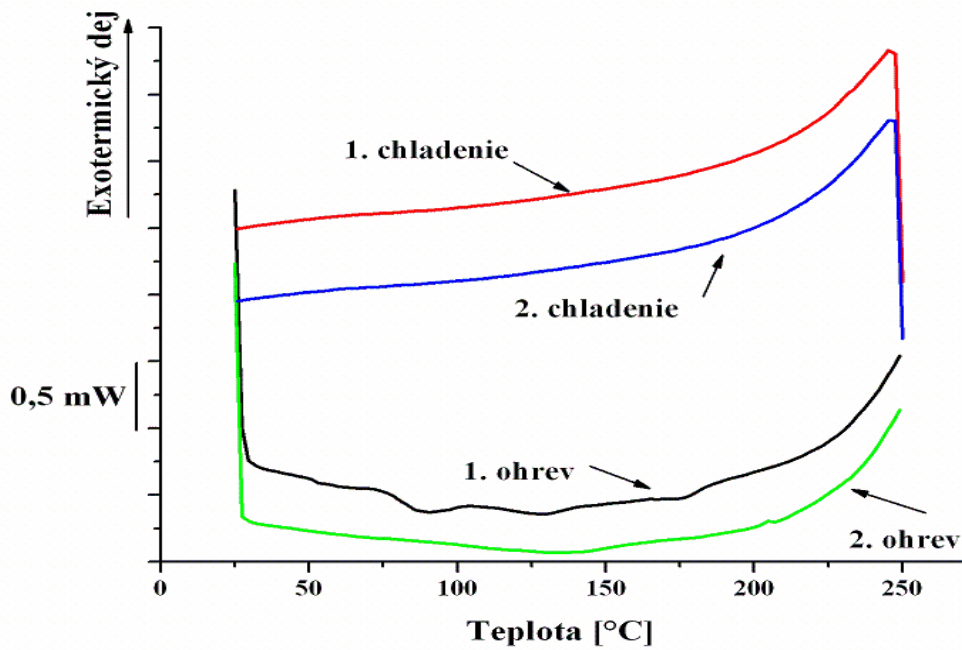
Obrázok 61 - Prvotný DSC záznam PMPSi čisteného z toluénu bez otvoru.



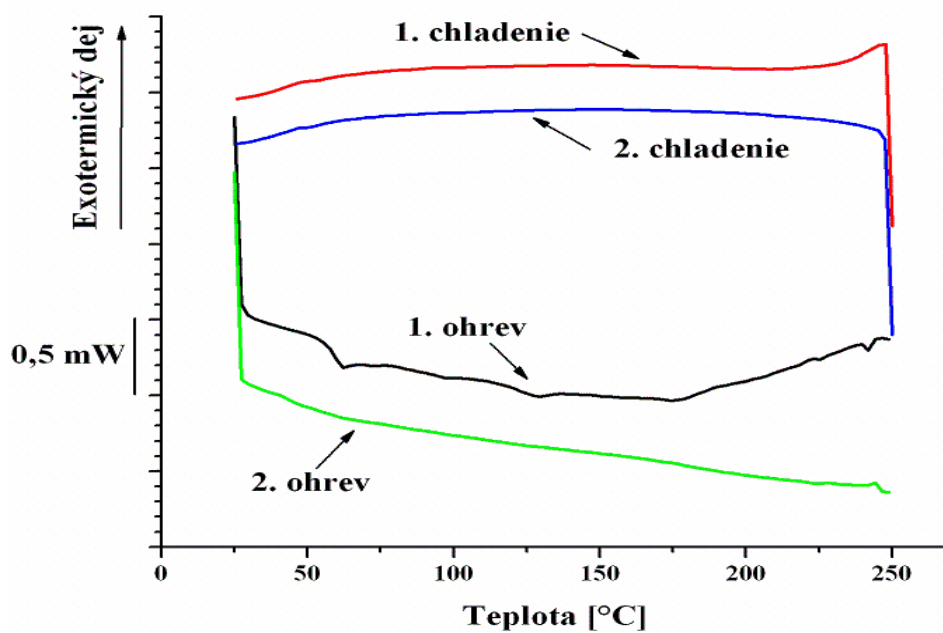
Obrázok 62 - Prvotný DSC záznam PMPSi čisteného z toluénu s otvorom.



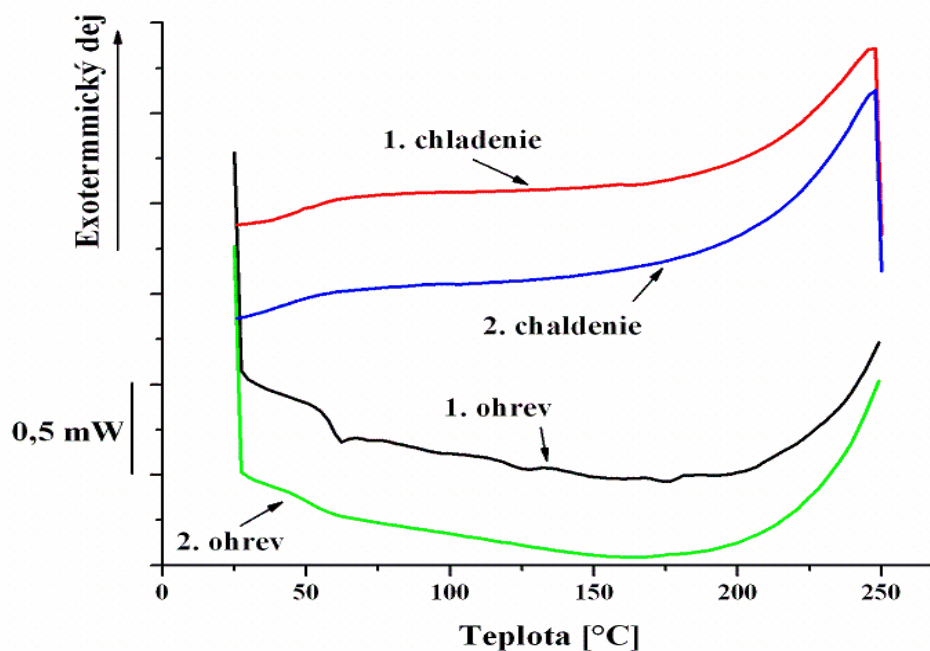
Obrázok 63 - Prvotný DSC záznam pôvodného kopolyméru bez otvoru.



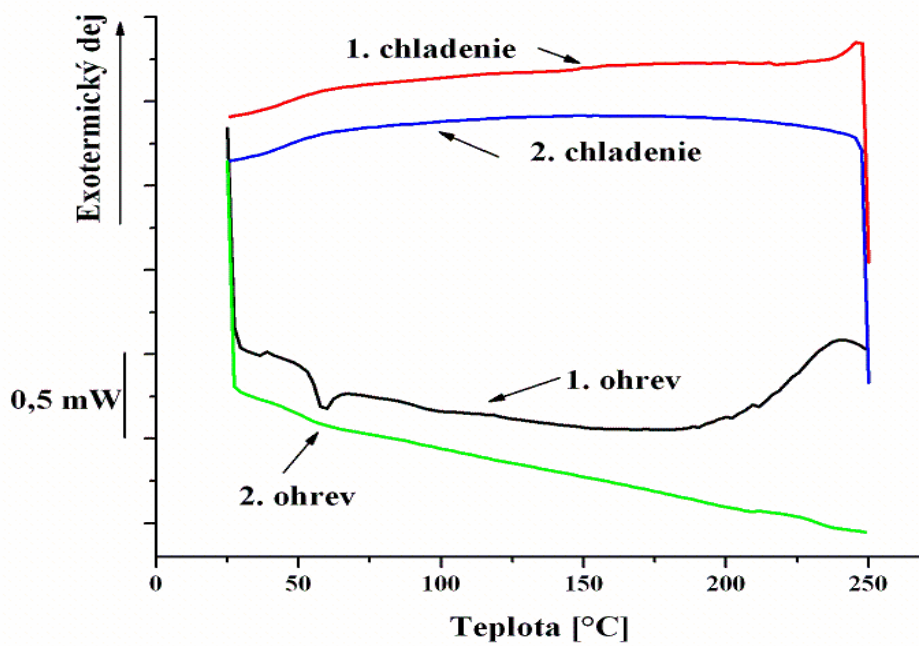
Obrázok 64 - Prvotný DSC záznam pôvodného kopolyméru s otvorom.



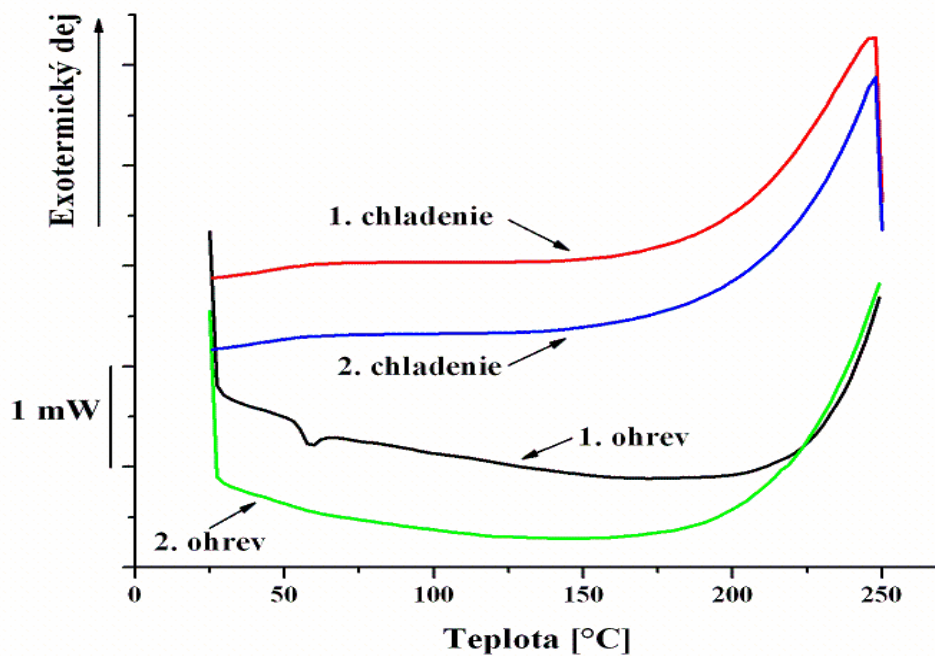
Obrázok 65 - Prvotný DSC záznam kopolyméru čisteného z THF bez otvoru.



Obrázok 66 - Prvotný DSC záznam kopolyméru čisteného z THF s otvorom.

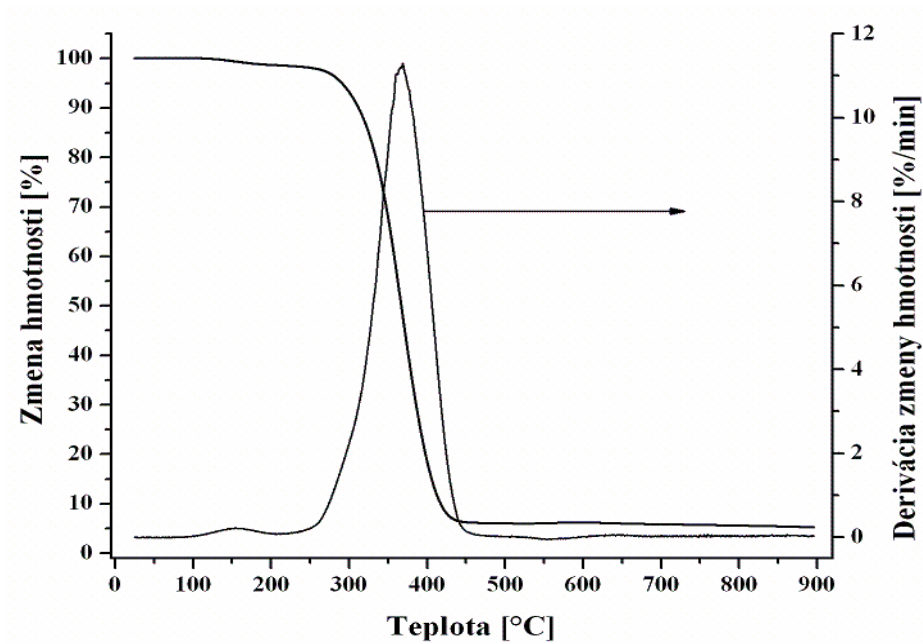


Obrázok 67 - Prvotný DSC záznam kopolyméru čisteného z toluénu bez otvoru.

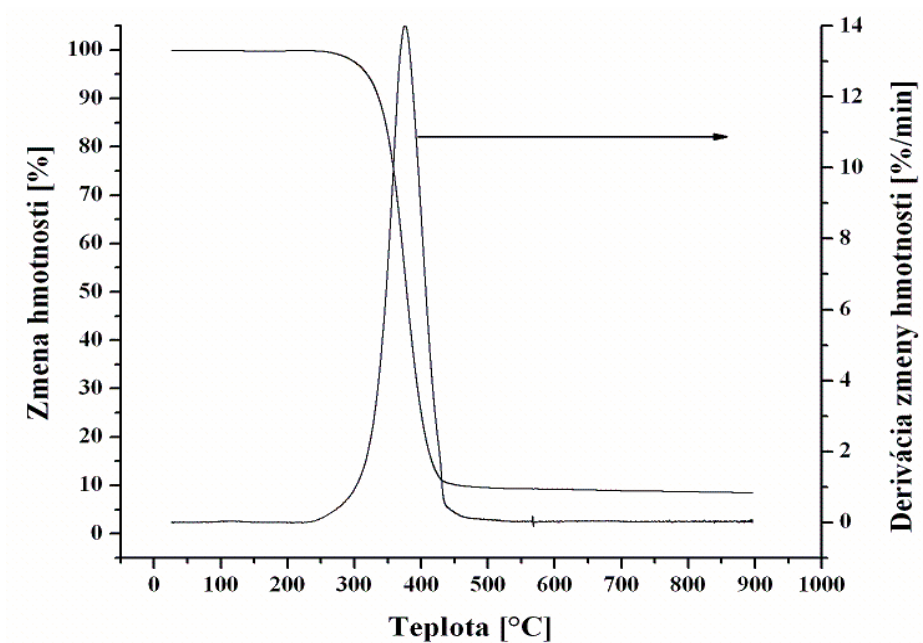


Obrázok 68 - Prvotný DSC záznam kopolyméru čisteného z toluénu s otvorom.

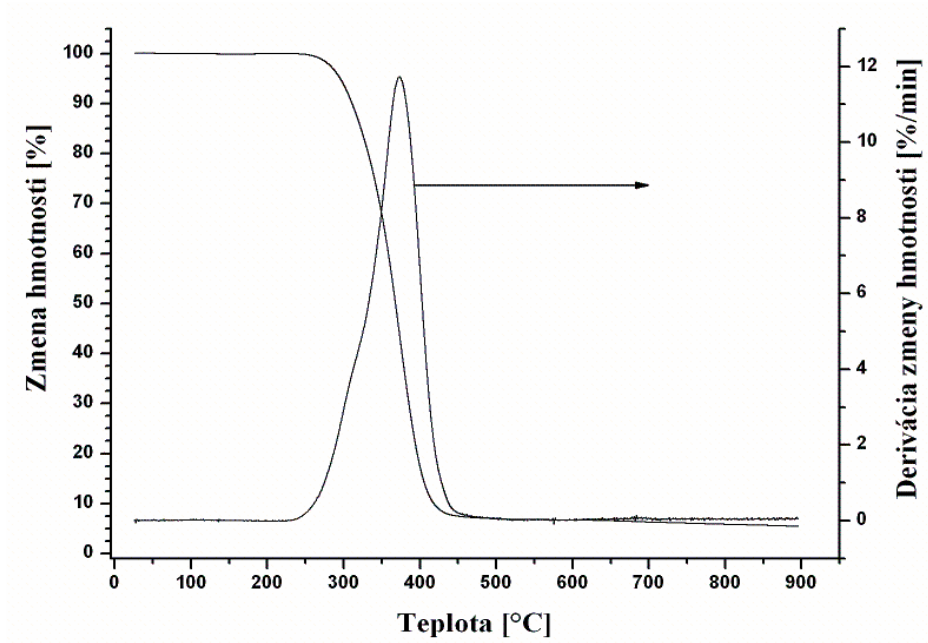
Príloha 2 - Pôvodné dáta z TGA meraní



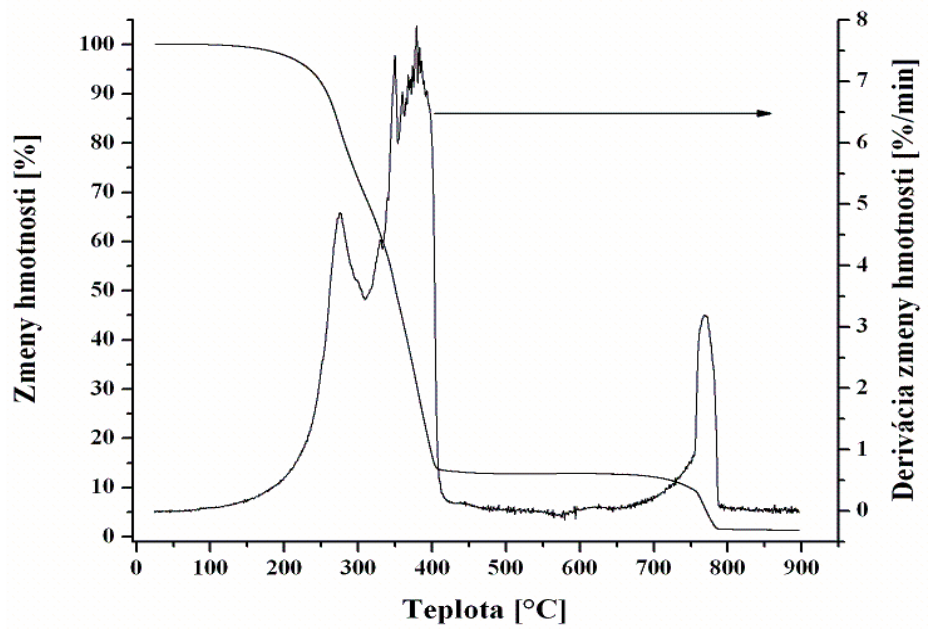
Obrázok 69 – Prvotná TG krivka pôvodného PMPSi – konvenčný mód.



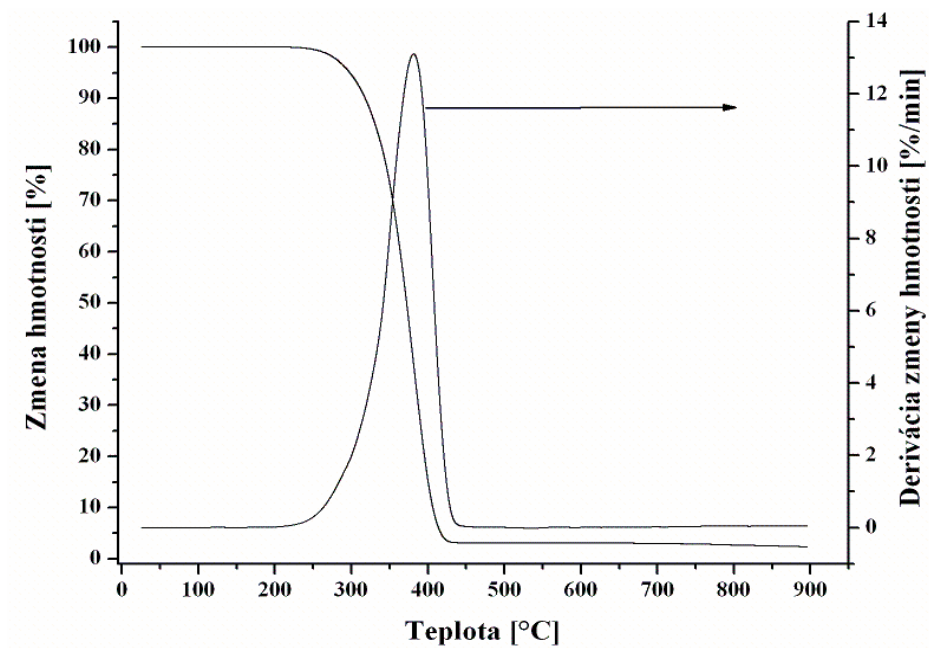
Obrázok 70- Prvotná TG krivka PMPSi čisteného z THF – konvenčný mód.



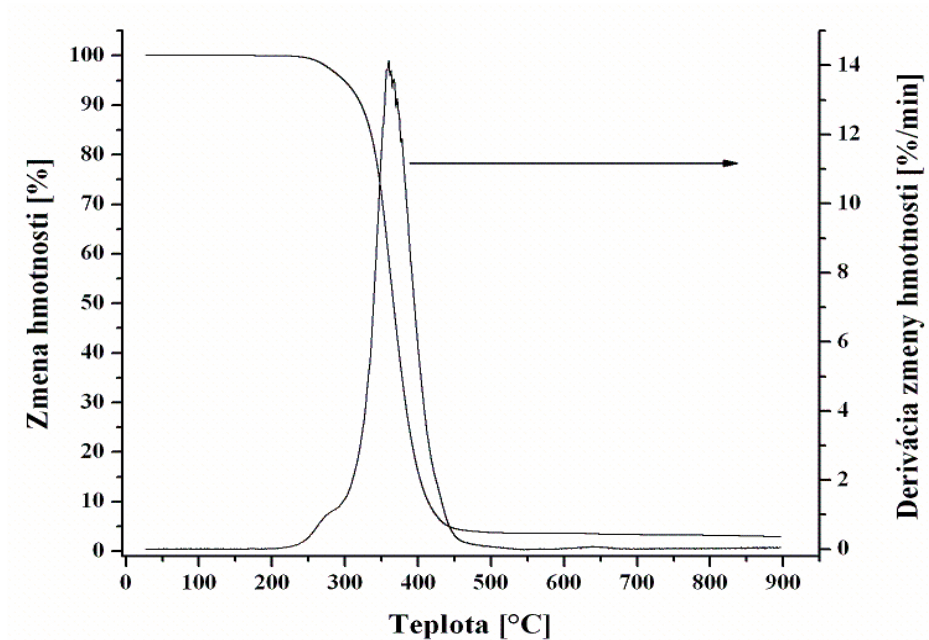
Obrázok 71 - Prvotná TG krivka PMPSi čisteného z toluénu – konvenčný mód.



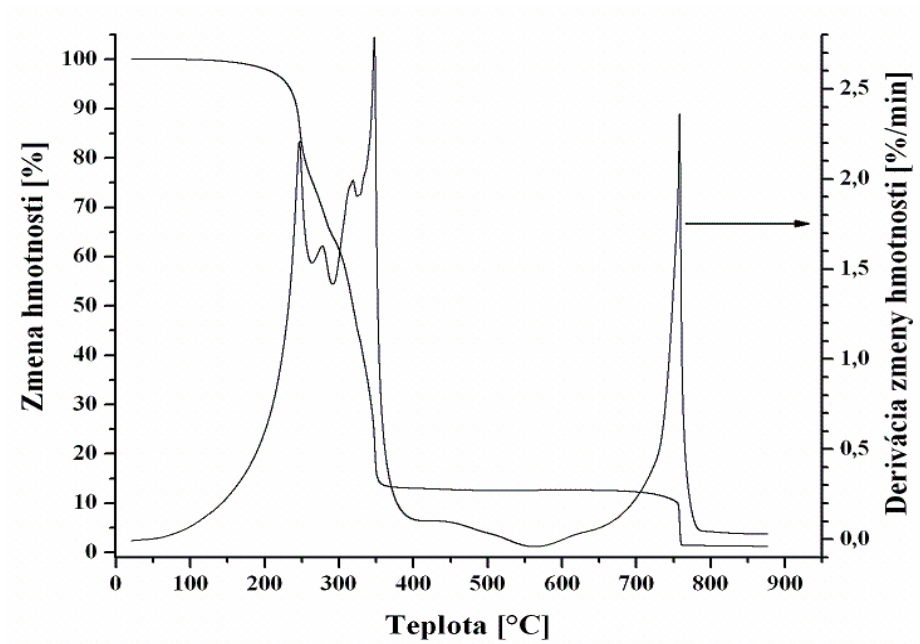
Obrázok 72 - Prvotná TG krivka pôvodného kopolyméru – konvenčný mód.



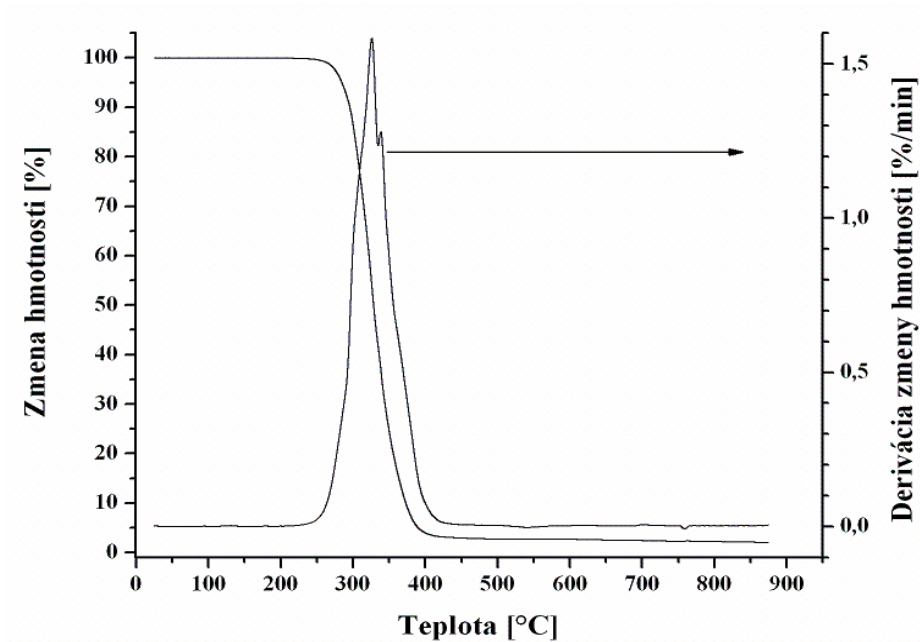
Obrázok 73 - Prvotná TG krivka kopolyméru čisteného z THF – konvenčný mód.



Obrázok 74 - Prvotná TG krivka kopolyméru čisteného z toluénu – konvenčný mód.

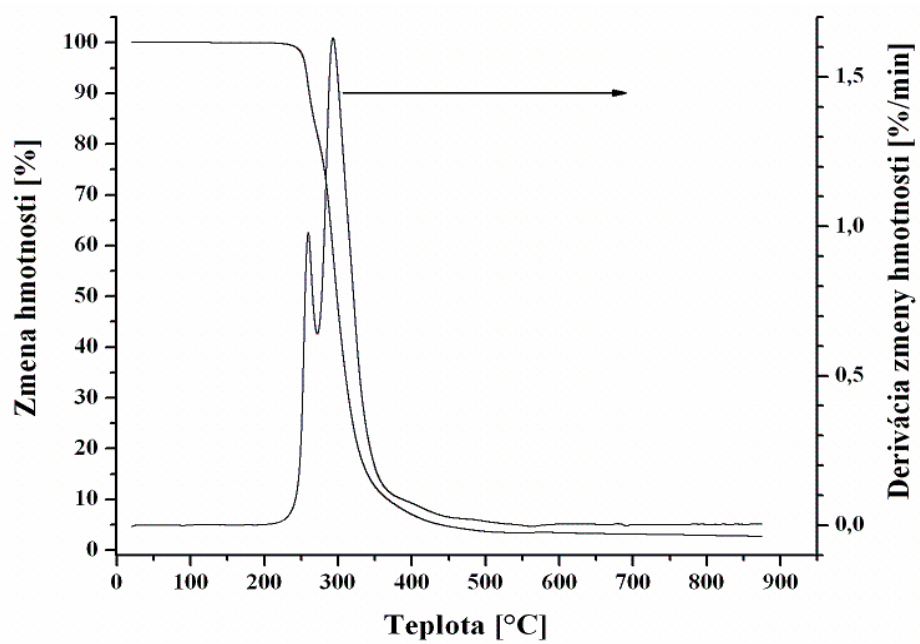


Obrázok 75 - Prvotná TG krivka pôvodné kopolyméru – VR dynamický mód.

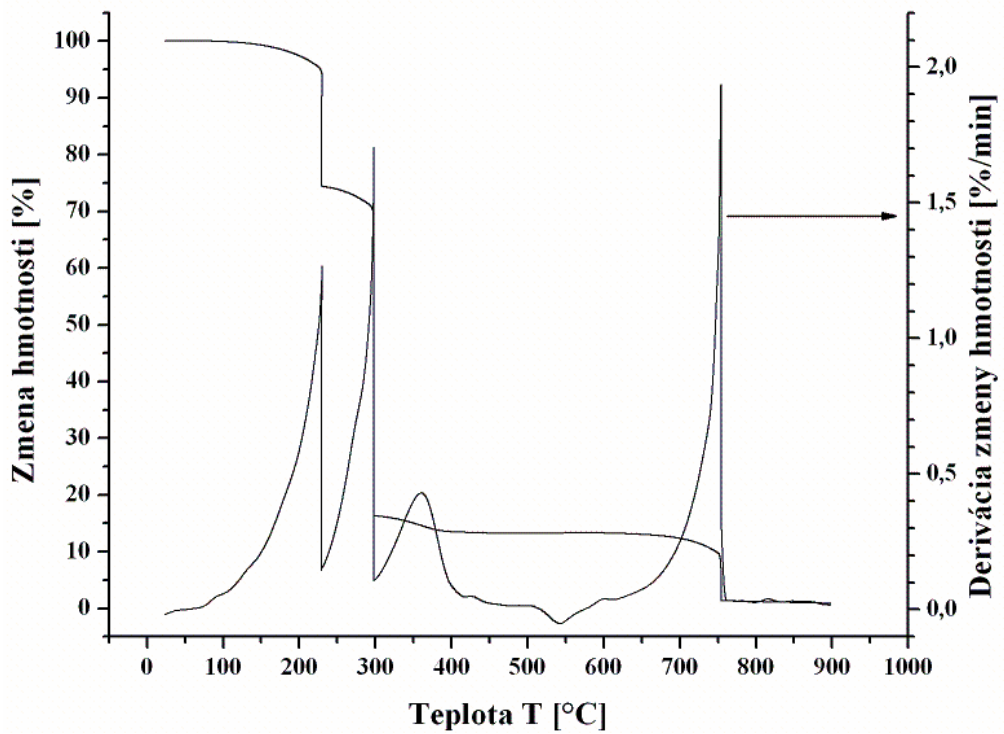


Obrázok 76 - Prvotná TG krivka kopolyméru čisteného z THF – VR dynamický mód.

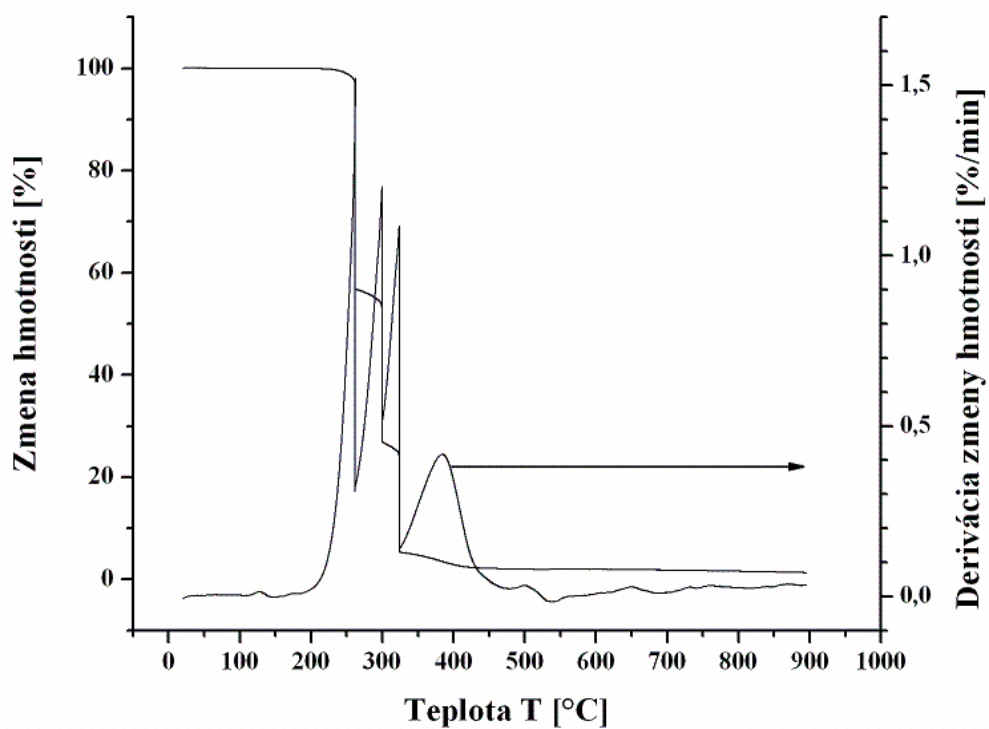




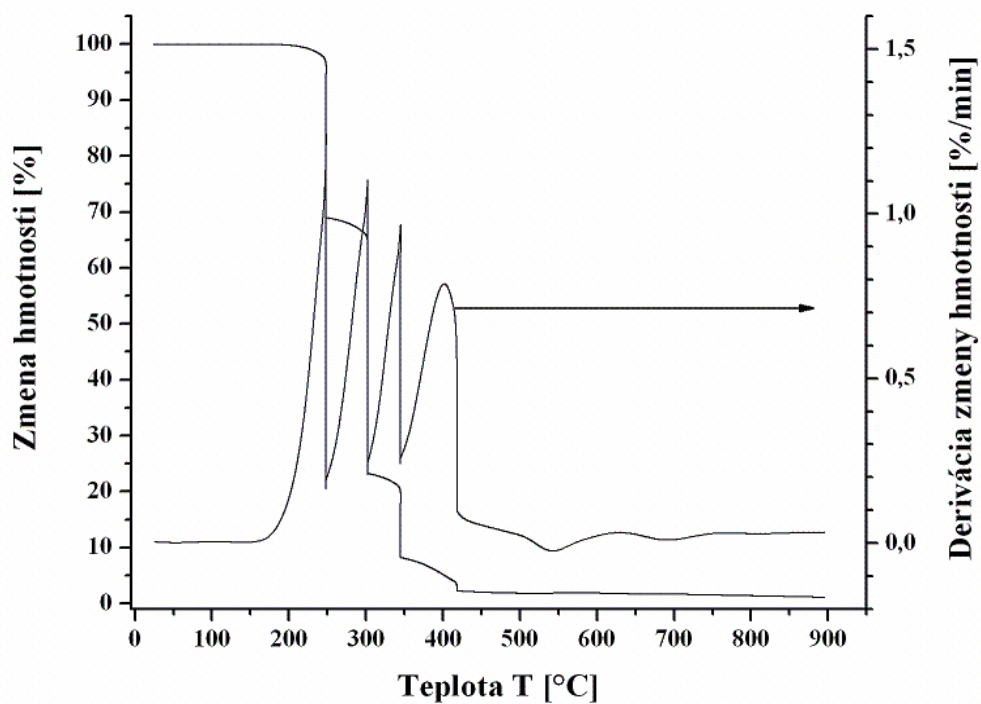
Obrázok 77 - Prvotná TG krivka kopolyméru čisteného z toluénu – VR dynamický mód.



Obrázok 78 - Prvotná TG krivka pôvodné kopolyméru – VR izotermický mód.



Obrázok 79 - Prvotná TG krivka kopolyméru čisteného z THF – VR izotermický mód.



Obrázok 80 - Prvotná TG krivka kopolyméru čisteného z toluénu – VR izotermický mód.