

Charakterizace polymerů metodami termální analýzy

Pavlína Jindrová

Vložit oficiální zadání diplomové/bakalářské práce

Předem své práce bych si dovolila poděkovat své vedoucí bakalářské práce Mgr.Barboře Lapčíkové Ph.D za odborné vedení a výbornou spolupráci na tvorbě mé bakalářské práce a zároveň bych chtěla poděkovat svým rodičům za podporu ve studiu.

Prohlašuji, že jsem na celé bakalářské práci pracoval/a samostatně a použitou literaturu jsem citoval/a.

Ve Zlíně, 15.6.2005

.....

jméno bakaláře

RESUMÉ

Součástí práce je stručná historie termické analýzy, popis vybraných metod termické analýzy, popis jejich idealizovaných křivek, možnosti využití těchto metod a zpracování vzorků. Dále jsem se okrajově zmínila o metodách termické analýzy jako je diferenční scannovací kalorimetrie, termická dilatometrická analýza, elektrotermická analýza a termomechanická analýza.

V experimentální části jsou zahrnuty výsledky měření tří polymerů, jejich termické záznamy a popis jednotlivých TG a DTA křivek.

Abstract

The aim this work is characterization of polymer materials by methods of thermal analysis. Described in detail are differential thermal analysis and thermogravimetry as the mostly used methods. This work includes history of thermal analysis, describe of its idealized curves, options for using these methods and for characterization of polymer samples. It also involve other methods of thermal analysis such as „differential scanning calorimetry, thermal dilatometric analysis, electrothermal analysis and thermomechanical analysis as a methods for characterization polymer materials.

Experimental part includes the results of measurement three polymers, polyoxymethylene (POM), polypropylene (PP), polyamide 11 (PA). Graphs and description of these graphs are in the appendix.

OBSAH

ÚVOD.....	
1 METODY TERMICKÉ ANALÝZY.....	
1.1 Historie.....	
1.2 DIFERENČNÍ TERMICKÁ ANALÝZA.....	
1.2.1 Základy DTA.....	
1.2.2 Standardizace měření DTA.....	
1.2.3 Úprava vzorku k analýze.....	
1.2.4 Využití DTA	
1.3 TERMOGRAVIMETRIE.....	
1.3.1 Základy termogravimetrie (TG).....	
1.3.2 Faktory ovlivňující průběh TG křivky.....	
1.3.3 Standardizace TG.....	
1.3.4 Využití TG.....	
1.3.5 Derivační termogravimetrie (DTG).....	
1.3.6 Přístroje - termogravimetr.....	
1.4 DALŠÍ METODY TERMICKÉ ANALÝZY.....	
1.4.1 Diferenční scanning kalorimetrie (DSC).....	
1.4.2 Termická dilatometrická analýza (TDA)	
1.4.3 Eklektrotermická analýza (ETA).....	
1.4.4 Derivační diferenční termická analýza (DDTA).....	
1.4.5 Termomechanická analýza (TMA).....	
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	
2.1 CHARAKTERIZACE POLYMERŮ.....	
2.1.1 Polyoxymetylen (POM).....	
2.1.2 Polyamid 11 (PA).....	
2.1.3 Polypropylen (PP).....	
2.2 Výsledky a diskuse.....	
ZÁVĚR.....	
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	
SEZNAM TABULEK.....	
SEZNAM PŘÍLOH.....	

ÚVOD

V této práci jsem se zabývala charakterizací polymerů metodami termální analýzy.

Termická analýza byla definována International Confederation of Thermal Analysis (ICTA) jako termín, který zahrnuje metody zaznamenávající fyzikální a chemické změny probíhající v látce, v závislosti na teplotě. Je to název pro skupinu metod, které pracují na společných principech.

Tyto metody lze rozdělit na klasické a moderní, přičemž mezi metody klasické patří termogravimetrie (TG), emisní termoanalýza (EGA), diferenční termická analýza (DTA) a diferenční scanning kalorimetrie (DSC). Mezi metody moderní patří termochemická analýza (TMA), termooptická charakteristika (TOA), dynamická termochemická analýza (DMA) atd. Metody termální analýzy, které jsou nejvíce rozšířeny jsou diferenční termická analýza (DTA) a termogravimetrie (TG). [1]

Obě metody jsou používány v přírodovědných oborech, hlavně v chemii, geologii, mineralogii a metalurgii, ale v podstatě mohou být využívány všude, kde dochází k fyzikálně-chemickým změnám, které jsou doprovázeny pohlcováním nebo uvolňováním tepla, změnou elektrických, mechanických, magnetických a dalších vlastností. Dále se často používají pro hodnocení tepelné stability materiálu a studium jejich rozkladu.

Termická analýza představuje nejstarší a nejjednodušší metodu používanou pro stanovení některých fyzikálních vlastností jako např. teplota tání a tuhnutí u čistých látek, teplot likvidu a solidu, koeficientu délkové teplotní roztažnosti, tepelné a elektrické vodivosti, Curierova bodu a dalších charakteristických teplot u slitin či složitějších nekovových soustav. Vedle toho pomáhají při studiu kinetiky a termodynamiky různých procesů a reakcí. Uplatnění našly také při kontrole výroby a při ověřování jakosti výrobků.

Termická analýza je založena na registraci uvolňovaného nebo pohlcovaného tepla při fázové přeměně. Měří se teplota systému v závislosti na čase.

Volba termoanalytické metody se řídí podle toho, jaký cíl je pokusem sledován.

Přehled nejdůležitějších metod je uveden v tabulce I (viz příloha). Chceme-li určit pouze jednu z probíhajících změn, můžeme použít kterékoliv metody vhodné pro daný druh materiálu a sledovanou změnu. Sledování jediné vlastnosti závislé na teplotě obvykle nepostačuje k dostatečnému určení chemické reakce, a proto se doporučuje metody kombinovat. [2][3]

1 METODY TERMICKÉ ANALÝZY

1.1 Historie

Počátky diferenčně termické analýzy jsou zaznamenány ke konci 19.století, když ji v roce 1887 poprvé použil Le Chatelier ke studiu kalcitu a později ke studiu jílových materiálů. Od této doby byla tato metoda využívána ke studiu mineralogie, metalurgie, organických a anorganických sloučenin. Šlo o měření rychlosti, jakou se měnila teplota zkoumaného vzorku při jeho konstantním zahřívání. Tyto reakce se projevovaly prodlevami na záznamech čas – teplota, kde určení těchto prodlev bylo nepřesné. [1]

Metodu zdokonalil v roce 1891 Robert – Austen když zavedl diferenční termoelektrický článek, kterým měřil rozdíl termoelektrického napětí mezi článkem umístěným ve zkoumaném vzorku a článkem ve vzorku standardním, který nepodléhá změnám. V Sovětském svazu se termická analýza rozšířila zásluhou Kurnakova, Rodeho a Gelda a v roce 1953 zde byla uspořádána první termografická konference. [2]

Nejdříve se používaly přístroje s ručním nebo fotografickým záznamem křivek, pak se přešlo k plně automatickým zařízením s přímým záznamem.

Diferenčně termická analýza se začala nejvíce uplatňovat od poloviny 20.století, protože byla podstatně zdokonalena aparaturní technika a je dnes na světovém trhu dostupná. [1][2][9]

1.2 DIFERENČNÍ TERMICKÁ ANALÝZA

1.2.1 Základy DTA

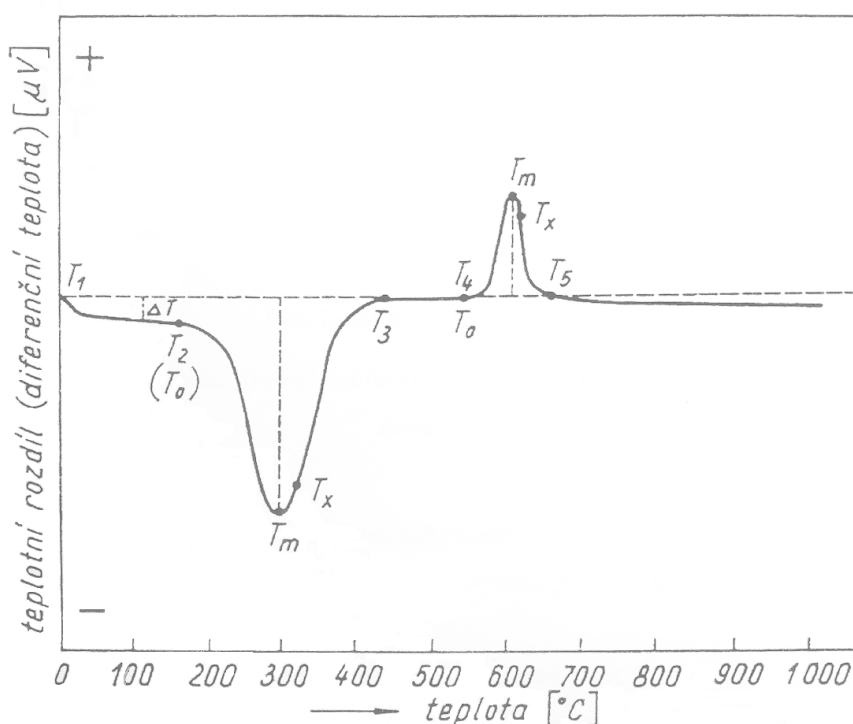
Diferenčně termická analýza (DTA) je dynamická, tepelně analytická metoda založená na sledování teplotních efektů zkoumaného vzorku, spojených s jeho fyzikálními nebo chemickými změnami při konstantním zahřívání nebo ochlazování. Podstatou metody je měření a zaznamenávání teplotních rozdílů v závislosti na teplotě mezi analyzovaným vzorkem a vzorkem standardním (inertním), vznikajících při jejich společném ohřevu.

Kromě měření teplotního rozdílu mezi vzorkem a standardem, se měří rostoucí nebo klesající teplota vzorku. Během zahřívání ve vzorku probíhají různé chemické nebo fyzikální reakce, při kterých dochází ve srovnání se vzorkem standardním, jehož teplota sleduje daný program, ke zvýšení nebo snížení teploty (uvolnění nebo pohlcení energie).

Tyto reakce můžeme rozdělit do dvou skupin: exotermní a endotermní reakce. Při exotermních reakcích vzorek teplo uvolňuje a proto se oproti standardu ohřívá. Patří sem oxidace (např. $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$). Při reakcích endotermních se teplo spotřebovává a vzorek se oproti standardu ochlazuje. Patří sem dehydratace (ztráta H_2O , dehydroxylace ztráta (OH)). [4][2][9]

Závislosti rozdílu teploty ΔT vzorku a standardu na teplotě se zaznamenávají jako závislosti $\Delta T = f(T)$ a dostaneme DTA křivky nazývané termogramy. V těchto termogramech endotermní reakce představují minima křivky (vzorek se ochlazoval) a exotermní reakce představují maxima křivky (vzorek se ohříval). [4]

Idealizovaná DTA křivka je znázorněna v obrázku č.1:



Obr.1. Záznam idealizované DTA křivky.

Od počáteční teploty T_1 až po teplotu T_2 nedochází k reakci. Rozdíl teplot obou termočlánků (ΔT) je nulový. V okamžiku T_2 je rychlost reakce, která nastala před touto teplotou, tak velká, že se začíná projevovat endotermním efektem, který dosahuje maxima teplotního rozdílu ($-\Delta T_{\max}$) v bodě T_m . Tento bod není z hlediska fyzikálně chemického významný, neboť jeho poloha na teplotní ose závisí na teplotní vodivosti vzorku, na rychlosti, jakou je v důsledku probíhající přeměny teplo absorbováno, a na celkovém experimentálním uspořádání nosiče vzorků. Reakce dále probíhá až k bodu T_x . V bodě T_3 vzorek dosáhl opět stejné teploty jako standard ($\Delta T = 0$). Stejným způsobem lze vyhodnotit i následný exotermní efekt.

Pro zaznamenávání teplotního efektu není rozhodující celkové množství uvolněného nebo pohlceného tepla, ale množství tepla, které se uvolní za jednotku času dQ/dt .

Tato veličina určuje citlivost zařízení. [1][2]

Při vyhodnocování DTA křivky zjišťujeme tyto hlavní veličiny: teplotu počátku a ukončení teplotního efektu, teploty vrcholu píku a plochy píku, jenž je úměrný reakčnímu tepla. Pík je teplotní efekt, který na křivce DTA vytváří každá chemická reakce nebo fyzikální změna měřeného vzorku.

DTA představuje metodu celkem jednoduchou, dostatečně citlivou pro zachycení malých změn energie a je schopná registrovat malé změny v relativně širokém teplotním oboru. U nás se o

rozšíření DTA zasloužily práce katedry silikátů na VŠCHT v Praze.

1.2.2 Standardizace měření DTA

Při měření na sériově vyrobených přístrojích se musí dodržovat přesné instrukce výrobce. Před měřením by se funkce přístroje měly ověřit slepým pokusem (k získání nulové linie) a kalibrací standardními látkami. Při slepém pokusu se místo vzorku používá inertní materiál. [2]

Jako standardní materiál se používá takový materiál, který musí být ve studovaném rozmezí teplot tepelně stálý a svými fyzikálními vlastnostmi se podobá vzorku.

Nejvíce se používají MgO , SiO_2 , BaCO_3 a Al_2O_3 nebo tavený křemen. [3][12]

Vzorek je vážen s přesností na 0,001 mg a jeho maximální hmotnost by neměla překročit 100mg. Doporučená hmotnost je kolem 3-10 mg. Vzorek a referenční materiál se zahřívají konstantní rychlostí od 2°C/min až do 20°C/min.

Měření se provádí v teplotním rozmezí 20°C – 1500°C pro vysokoteplotní DTA, v atmosféře inertního plynu (N_2 a helia), oxidační atmosféře O_2 , atd. Vzorek i inertní materiál jsou vloženy do jedné atmosféry. Charakterizovat látky se doporučuje při dvou různých rychlostech ohřevu zároveň se záznamem ochlazování.

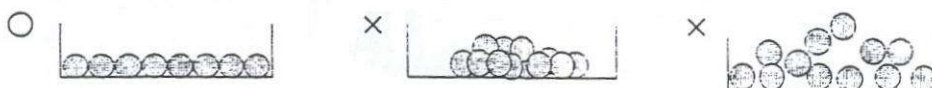
Měření probíhá s přesností na $\pm 1\%$. [9][10]

1.2.3 Úprava vzorku k analýze

Zkoumáním vlastností vzorku získáme takové informace, podle kterých lze tento vzorek přesně identifikovat. Odezva vzorku na změnu teploty v jeho okolí je dána jeho chemickými a fyzikálními vlastnostmi. [5][3]

Pokud vzorek pohlcuje nebo vyvíjí velké množství tepla (tj. vzniká velký pík) používají se

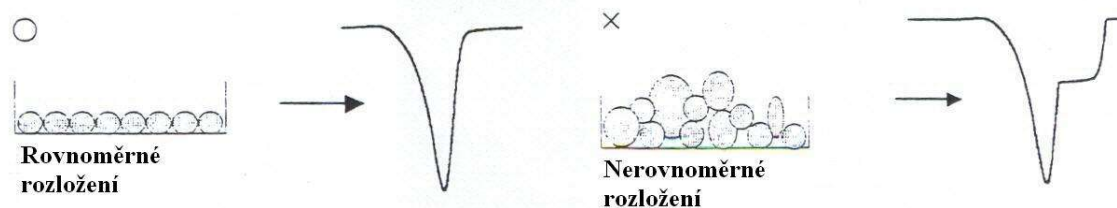
malé navážky vzorku. Jestliže vzorek pohlcuje nebo vyvíjí malé množství tepla (tj. vzniká malý pík) užívá se větší navážky vzorku. Téměř vždy se k měření využívá co nejmenšího množství vzorku, který je rozložený v tenké vrstvě na dně pánvičky a to tak, že po celé ploše a pravidelně z důvodu stejného přestupu tepla. Důvodem je, aby bylo možné od sebe oddělit píky jednotlivých reakcí nebo přechodů, ke kterým dochází v průběhu měření.



Obr.2. Správné rozložení vzorku

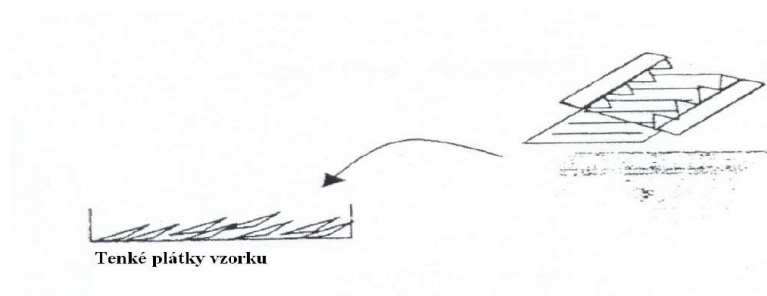
Způsoby přípravy vzorků různých druhů:

Práškový vzorek



Obr.3. Příprava práškového vzorku

Granulovaný vzorek



Obr.4. Příprava granulovaného vzorku

Vzorek je nožikem nakrájen na tenké plátky a rozložený rovnoměrně po celé ploše pánvičky.

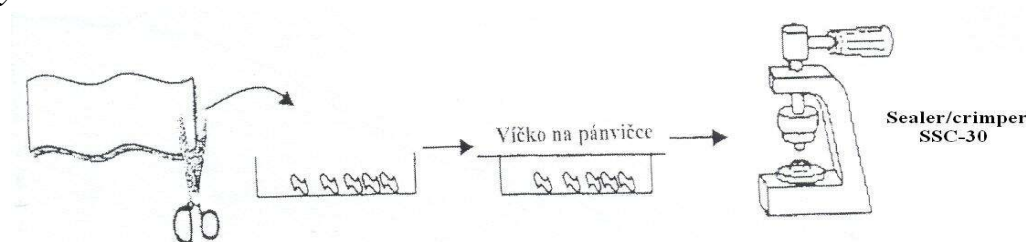
Vzorek ve formě filmu



Obr.5. příprava vzorku ve formě filmu

Pokud jeden kousek vzorku nemá správnou hmotnost, ostatní připravené kousky se vrství na sebe do té doby, až se dosáhne požadované hmotnosti. Vzorek se připravuje nůžkami nebo děrovačem z korkového materiálu.

Vláknitý vzorek



Obr.6. Příprava vláknitého vzorku

Vzorek je nůžkami nakrájen na malé kousky a vložen do pánvičky s víčkem. [11]

1.2.4 Využití DTA

Diferenčně termická analýza je používána k určování různých fyzikálních změn v polymerních materiálech. Tato metoda se uplatňuje v nejrůznějších oborech chemie jak je uvedeno v tabulce II (viz příloha).

V polymerních materiálech dochází k endotermním změnám (teplota skelného přechodu, teplota tání, degradace atd.) nebo exotermním změnám (krystalizace, termooxidace). Píky, které odpovídají těmto změnám jsou pro každý polymer charakteristické, tzn. že metodu DTA je možné využít ke kvalitativní analýze. Při kvantitativní analýze se vyhodnocuje velikost a tvar teplotních efektů, ale jde o velmi problematické vyhodnocování, protože je možné libovolně volit podmínky pokusu a druh aparatury. Výsledek ovlivňuje např.: fyzikální a chemické vlastnosti vzorku, druh termočlánku a způsob jeho upevnění, způsob ohřevu a jeho regulace, způsob odstraňování plynných

produktů, tlak v systému atd. [1][2]

Z hlediska materiálového inženýrství je nejvýznamnější měření teploty skelného přechodu, ze které můžeme určovat následující vlastnosti: stupeň krystalinity, fyzikální stárnutí materiálu, síťování polymerů, změna molekulové hmotnosti při síťování, charakterizace kopolymerů. Při teplotě skelného přechodu se u amorfních látek zvyšuje specifické teplo o $0,1 - 0,5 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ což se projeví na DTA křivkách jako charakteristický pík v endotermní či exotermní oblasti. Pod teplotou skelného přechodu je polymer ve sklovitém stavu, kde jsou možné vibrace, rotace a torsní oscilace atomů a malých molekulárních skupin, projevující se malou roztažností a možností malé elastické deformace. Polymer je tvrdý a křehký. V oblasti kolem této teploty nastává změna mechanických, optických a tepelných vlastností (změna viskozity). Nad teplotou skelného přechodu je možný kooperativní pohyb krátkých úseků řetězce, projevující se při působení vnější síly viskoelastickou deformací. Skelný přechod má kinetický charakter, protože jeho poloha závisí na rychlosti ohřevu nebo ochlazení a na teplotní ose jeho poloha závisí na geometrii a ohebnosti řetězců.

Degradace je nežádoucí strukturní a chemická změna, způsobená jak fyzikálními tak chemickými ději nebo jejich kombinací. Hlavními zdroji chemického napadení za běžných podmínek jsou kyslík, voda nebo ozon. Termooxidační stabilita je doba, po kterou daný materiál při zahřívání v kyslíkové atmosféře nepodléhá oxidaci. [15]

1.3 TERMOGRAVIMETRIE

1.3.1 Základy termogravimetrie (TG)

Termogravimetrie je experimentální metoda, která zkoumá změnu hmotnosti vzorku při jeho zahřívání (případně ochlazování) kontrolovaným teplotním programem většinou konstantní rychlostí. Podle způsobu jakým vzorek ohříváme rozdělujeme termogravimetrii na izotermní (statickou) nebo neizotermní (dynamickou).

Při statické metodě je vzorek vystaven konstantní teplotě po určitou dobu a při dynamické metodě je vzorek vystaven stoupajícímu nebo klesajícímu působení teploty.

Termogravimetrie nachází uplatnění všude tam, kde jde o sledování fyzikálně-chemických dějů, které jsou doprovázené změnami hmotnosti vzorku.

Výsledkem měření je termogravimetrická křivka změny hmotnosti v závislosti na teplotě. Z této TG křivky můžeme získat informace o složení zkoumané látky, o jejím termickém rozkladu, termické stabilitě, o produktech, meziproduktech a o tuhém zbytku (popel, skleněná vlákna apod.), který při tomto procesu vzniká. Dále můžeme vyhodnotit obsah těkavých látek (vlhkost, rozpouštědlo), obsah polymeru z oblasti rozkladu a oblast hoření (uhlíkové saze či

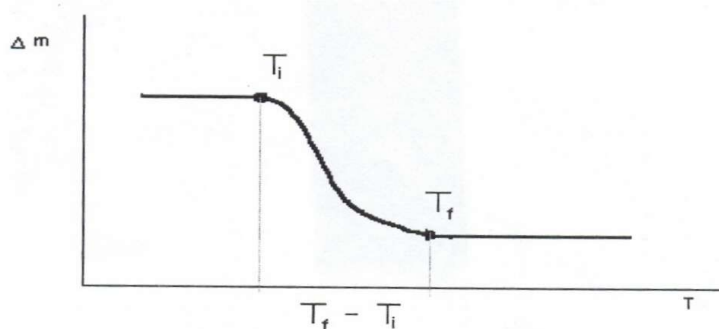
vlákna).

Výhodou této metody je, že z TG křivky můžeme přímo vyhodnotit hmotnost vzorku a jde tedy o kvantitativní analytickou metodu. [4]

Osy těchto hmotnostních změn mohou být vyjádřeny v různých jednotkách:

- v gramech nebo kilogramech
- v molech nebo v milimolech
- v procentech

Idealizovaná TG křivka je znázorněna na obrázku č.7



Obr.7. Idealizovaná TG křivka

Stoupající teplota se zaznamenává zleva doprava, úbytek hmotnosti směrem dolu a přírůstky hmotnosti směrem nahoru. Část křivky, kde je hmotnost vzorku konstantní se nazývá plato křivky. T_i je počáteční teplota (rozkladná teplota) při které změna hmotnosti dosáhne hodnoty kterou je přístroj schopný zaznamenat. Vyjadřuje se ve stupních Celsia anebo v Kelvinech. T_f je koncová teplota při které celková změna hmotnosti vzorku dosáhne maximum. Teplotní interval mezi počáteční a konečnou teplotou je nazýván reakční interval. [2][6][8][9]

Podle druhu zkoumaného vzorku a použité pracovní atmosféry rozlišujeme 7 kategorií TG křivek, které jsou znázorněny na obrázku č.8.

Obr.8. Záznam TG křivek

- A)** Křivka A v celém teplotním intervalu nevykazuje žádnou změnu
- B)** Křivka B znázorňuje velkou počáteční ztrátu hmotnosti. Průběh křivky je způsoben vypařováním těkavých látek užitých během polymerace nebo procesů sušení. Tam, kde je přítomna inertní (nereaktivní) atmosféra, bude po počáteční ztrátě hmotnosti křivka vykazovat stejný průběh jako křivka A.
- C)** Křivka C zaznamenává průběh jednostupňové rozkladné reakce.
- D)** Křivka D zaznamenává několikastupňové rozkladné procesy, kde reakční kroky jsou rozloženy rovnoměrně.
- E)** Křivka E je stejná jako křivka D, ale reakční kroky nejsou rozloženy rovnoměrně.
- F)** Křivka F charakterizuje proces, kdy v přítomnosti reakční atmosféry může být zaznamenán nárůst hmotnosti, způsobený povrchovými oxidačními reakcemi.
- G)** S křivkou G se nesetkáváme moc často. Průběh může být způsoben povrchovou oxidací, po které následuje rozklad reakčních produktů. [6][9]

1.3.2 Faktory ovlivňující průběh TG křivky

Termogravimetrické měření ovlivňuje řada faktorů, na které je nutno při vyhodnocování a interpretaci přihlédnout. Tyto faktory plynou z konstrukce přístroje, provedení experimentu (rychlost ohřevu, přenos tepla, atmosféra reakčního prostoru a proudění plynu, způsob měření teploty atd.) a z fyzikálních a chemických vlastností vzorku (hmotnost, velikost a geometrie částic, způsob úpravy a historie materiálu).

Vliv podmínek experimentu

Do této skupiny faktorů, které ovlivňují průběh TG křivky patří především rychlost ohřevu a vliv atmosféry.

Rychlost ohřevu ovlivňuje průběh termogravimetrické křivky. Čím je rychlost ohřevu nižší, tím je nižší teplota, kdy se začíná zaznamenávat první změna na hmotnosti vzorku a zároveň je i nižší teplota, při které změna hmotnosti vzorku dosáhne maximum.

Rychlost ohřevu má zásadní vliv v případě látek, u kterých dochází k následným rozkladným reakcím. Relativně vysoká rychlost ohřevu (například $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$) se na TG křivce projeví jako ostrý zlom, zatímco při nízké rychlosti ohřevu (například $1\text{--}6\text{ }^{\circ}\text{C/min}$) se projeví jako zřetelné plato. [2]

Dalším faktorem, který ovlivňuje průběh TG křivky je atmosféra pece.

1. Zvýšení nebo snížení parciálního tlaku příslušné plynné složky, která se uvolňuje ze zkoumané látky, způsobuje zvýšení nebo snížení teploty jejího rozkladu, protože k termické disociaci látky dochází až tehdy, kdy vlastní disociační tlak překročí parciální tlak plynu v okolní atmosféře.
2. Může docházet k chemické reakci atmosféry pece s měřeným vzorkem a tím se zásadně ovlivňuje průběh TG křivky (např. u reaktivních plynů jako je např. O_2)

V praxi se obvykle pracuje v kontrolované (dynamické) nebo samovolné (statické) atmosféře. Speciální metodou TG měření je práce ve vakuu.

Vliv vzorku

Zde je důležité věnovat pozornost hlavně hmotnosti vzorku, jeho zrnitosti a způsobu udusání v pánvičce, reakcím, kterým podléhá během ohřevu. Jedním z nejdůležitějších vlivů na TG křivku je množství vzorku. U práškových vzorků s rostoucí hmotností roste teplotní spád a prodlužuje se doba potřebná k proběhnutí reakce v celém jeho objemu. Velikost vzorku může přímo ovlivnit tvar TG křivky, protože čím větší navážka, tím je zřetelnost průběhu horší a křivky bývají posunuty směrem k vyšším teplotám.

Dalším důležitým faktorem, který ovlivňuje průběh TG křivky je zrnitost vzorku. Je známo, že tuhá prášková látka je reaktivnější než látka kusová či krystalická. Nejmenší zrnitost způsobuje snížení hodnot počáteční i koncové teploty a urychluje průběh rozkladné reakce. V neposlední řadě je důležitým faktorem způsob jakým se vzorek v pánvičce utlačuje. Lze konstatovat, že intenzivní utlačení vzorku znesnadňuje difúzi uvolňovaných plynných produktů a tím posouvá rozklad k vyšším teplotám. Jakmile probíhá rozklad vzorku ve vysokém a úzkém

držáku, difúze plyných složek bude probíhat hůře než v úzkém a širokém držáku (při stejné hmotnosti vzorku).

Vliv přístroje

Zde se bere v ohled způsob měření teploty, citlivost vah a registračního systému, možnost usazování a kondenzace reakčních produktů, možnost reakce materiálu držáku se zkoumaným vzorkem apod.

Zvyšováním teploty v atmosféře pece se hustota této atmosféry, která obklopuje vzorek, snižuje. Během měření může dojít ke kondenzaci prchavých látek na chladnějším místě držáku. Kondenzát se při dalším zvyšování teploty odpaří a tím způsobí zkreslení TG křivky. V takovém případě jsou TG křivky nepoužitelné a je nutné snížit hmotnost látky.

1.3.3 Standardizace TG

Cílem standardizace je vyloučit vlivy použitého přístroje na výsledek měření a snaha získat srovnatelné výsledky získané na různých TG přístrojích. Látky, které se používají na standardizaci musí být za laboratorní teploty stálé, musí být zabezpečena jejich vysoká čistota, nesmí mít korozní účinky a musí být snadno dostupné. Vzhledem k tomu, že TG křivka těchto látek zachytává známé a stechiometricky přesně definované reakce, dají se tyto látky využít nejen na kalibraci teplotní osy (teplota při které dochází k úbytku hmotnosti je známá), ale i při kalibraci citlivosti a přesnosti vah použitého přístroje.

Látky, které jsou doporučovány pro teplotní kalibraci TG přístrojů jsou např. indium, cín, olovo, zinek, hliník, stříbro a zlato. Jejich teploty tání jsou v rozmezí od 157°C až do 1064°C, kde nejmenší teplotu tání má indium a nejvyšší zlato.

Měření bývá prováděno v definované atmosféře, nejčastěji v inertní dusíkové s cílem získat informace o teplotě a druhu rozkladných procesů; popřípadě v oxidační atmosféře vzduchu či kyslíku s cílem určit profil hoření (zkoumání vlivu polymeru na životní prostředí).

Vzorek je vážen s přesností na 0,0001mg a jeho maximální hmotnost by neměla překročit 200mg. Pokud provádíme měření do teploty cca 600°C používáme hliníkovou pánvičku a inertní plyn nebo vakuum. Nad teplotou 600°C používáme platinovou pánvičku. Vzorek a referenční materiál se zahřívají konstantní rychlostí od 5°C/min až do 20°C/min.

Tento způsob standardizace není na rozdíl od standardizace DTA mezinárodně schválený a doporučený. [1][9]

1.3.4 Využití TG

Termogravimetrická metoda je použitelná pro studium fyzikálních, anorganických i organických materiálů, používá se v oboru metalurgie, mineralogie apod. Tato metoda sleduje veškerou chemickou reakci spojenou se změnou hmotnosti. Ať už jde o reakce tuhé látky s plynem, oxidačně redukční reakce, dehydratační či rozkladné. Možnosti použití TG jsou rozsáhlé v případech, kdy vzorek uvolňuje nebo váže plynné látky. Teplotní změny hmotnosti získané TG měřením lze využít k identifikaci polymerů, kopolymerů a jejich směsí. Výsledkem je termogravimetrická křivka, kde její tvar je sledován reakční kinetikou a je ovlivněna řadou již zmíněných faktorů, na které se musí brát ohled. V současné době je tato metoda nejvíce využívána pro výzkum polymerních materiálů. [10][2][9]

1.3.5 Derivační termogravimetrie (DTG)

Tato metoda vychází z termogravimetrie (TG) a je založena na plynulé registraci změn hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě nebo na čase, přičemž vzorek i referenční materiál jsou ohřívány stejnou rychlostí ve dvou pecích.

Výsledkem je DTG křivka, kterou můžeme získat derivací klasické TG křivky výpočtem nebo ji můžeme získat automaticky použitím derivační termováhy.

DTG křivka registrovaná za stejných podmínek jako TG křivka a ukazuje lepší rozlišení dvou či více procesů než TG křivka. Tato křivka má dále výhodu v tom, že se její základní linie vrací k nule. Její použití je omezeno na reakce, při kterých dochází ke změně hmotnosti a které jsou dostatečně rychlé. [2][9]

1.3.6 Přístroje - termogravimetr

Termováha je zařízení pro vážení vzorku v závislosti na čase.

Pro metodu TG má tyto části:

- a) zapisující váhu s příslušným nosičem vzorku,
- b) registrační zařízení
- c) pec s programovatelným ohřevem.

Pro metodu DTA se skládá z částí:

- a) nosiče vzorku

- b) pec s programovatelným teplotním zařízením
- c) registrační zařízení
- d) detektor napětí termočlánku
- e) zesilovač napětí termočlánku.

Váhy mají registrovat změny hmotnosti v závislosti na teplotě nebo na čase s dostatečnou citlivostí a přesností, změna hmotnosti má být registrována s přesností 0,01%.

Pec bývá zpravidla vyrobena z korundové keramiky a má být použitelná v rozmezí teplot 20-1500°C s možností pracovat v prostředí různých plynů a teplota má být měřena s přesností $\pm 1\%$, kde rychlost ohřevu se volí v rozmezí 1-20°C/min. Teplotní program je zajišťován pomocí čidla a termočlánku umístěného v bezprostřední blízkosti vzorku. Registrační systém má plynule zaznamenávat teplotu, hmotnost vzorku a v případě DTA křivku některé z funkcí ΔT . Vzorek je umístěn v ochranném křemíkovém obalu – křemenné, hliníkové nebo platinové mističce – podle použitého materiálu, který zajišťuje ochranu proti slepení vzorku a měřicího zařízení – pece. [2]

1.4 DALŠÍ METODY TERMICKÉ ANALÝZY

1.4.1 Diferenční snímací kalorimetrie (DSC)

Vychází z původního principu DTA a poskytuje kvantitativní kalorimetrické výsledky. Při této metodě se zkoumaný vzorek i referenční vzorek zahřívají konstantní rychlostí pod kontrolovaným teplotním programem. Rozdíl teplot mezi zkoumaným a referenčním vzorkem je úměrný rozdílu tepelného toku, jenž musíme dodat, aby teplota vzorku a standardu byla stejná. Použití malých vzorků (miligramových), snižuje tepelný spád na minimum. Tato metoda se používá na všechny fyzikální a chemické změny v materiálu, které jsou doprovázeny změnou teploty nebo tepelné kapacity, takže k určování vlastností jako např. tepelná kapacita, reakční energie, entalpie a přímé určení měrných a reakčních tepel. Dále k identifikaci materiálů a zkoumání polymerů. Jedinou nevýhodou této metody je, že jí lze použít pouze do teploty 600°C. [1][2][7][9]

1.4.2 Termická dilatometrická analýza (TDA)

Termická dilatometrická analýza (dilatometrie) je metoda pomocí které se sledují některé fyzikální nebo chemické procesy, probíhající v rovnoměrně vyhřívaném vzorku, které jsou spojené se změnou délkové či objemové roztažnosti. Měření vzorku se provádí přístrojem nazývaným dilatometr. Princip diferenciálních dilatometrů spočívá v porovnání teplotní roztažnosti materiálu měřeného vzorku s teplotní roztažností známého materiálu.

Touto metodou sledujeme objemové změny např. změnu délkové roztažnosti kovových i keramických materiálů. [6]

1.4.3 Eklektrotermická analýza (ETA)

Tuto metodu je možné použít při studiu krystalizace či sledování změn ve struktuře tuhých látek. Pomocí elektrotermické analýzy se sleduje závislost elektrické vodivosti (nebo elektrického odporu) vzorku na teplotě. Tuhá a kapalná fáze mají různou elektrickou vodivost a jejich podíl se při krystalizaci mění, proto dochází ke změně elektrické vodivosti systému při jeho krystalizaci. Tato metoda se používá pro studium polymerů a dalších organických materiálů. [9]

1.4.4 Derivační diferenční termická analýza (DDTA).

Její princip je shodný jako u metody klasické DTA, pouze se registruje časová derivace křivky DTA, tedy $d(\Delta T)/dt = f(T)$ resp. $d(\Delta T)/dt = f(t)$. Některé procesy, například rozkladné reakce neprobíhají při konstantních teplotách a křivky DTA jsou charakterizovány postupným odkláněním od základní nulové linie, což ztěžuje přesné změření plochy píků a kvantitativní vyhodnocení. Na křivkách DDTA jsou i malé změny zřetelnější ve srovnání se záznamem DTA. [3]

1.4.5 Termomechanická analýza (TMA)

Termomechanická analýza (TMA) měří deformaci při statickém nebo dynamickém zatížení v závislosti na čase nebo teplotě. TMA vyžaduje velmi citlivé měření změn rozměru vzorku.

Vzorek je podroben konstantnímu zatížení a tato metoda umožňuje sledovat např. penetraci nože do kompaktního vzorku, která umožní sledovat měknutí vzorku. U filmů nebo vláken může být sledována změna napětí při konstantní délce.

TMA slouží k charakterizaci pevných látek, která je založena na měření změny expanze

studovaného vzorku (expanze, kontrakce) v závislosti na teplotě, čase vložené síle.

Při sledování termomechanických vlastností pomocí TMA lze za vnější faktory působící na materiál považovat zvolenou sílu a teplotu. Sílu je možno měnit podle zvoleného režimu působení a to na statickou nebo dynamickou. U statického podnětu se jeho velikost v čase nemění, u dynamického se velikost mění to buď periodicky nebo neperiodicky.

Při této metodě sledujeme tlak, expanzi, penetraci, ohyb a pnutí.[6][9]

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Měření bylo prováděno u třech různých polymerů, které byly granulovaného tvaru a velikosti v průměru 2mm. Konkrétně polyoxymetylen (POM), polypropylen (PP), polyamid-11 (PA). Vzorek byl zvážen s přesností na 5 desetinných míst a umístěn bez úprav do hliníkové pánvičky. Vzorek a referenční materiál byl zahříván konstantní rychlostí 10 °C/min. Měření probíhalo v teplotním rozmezí od +40°C do 600°C v atmosféře vzduchu s přesností $\pm 1\%$.

Program měření:

- rychlost ohřevu: 10°C/min
- počáteční teplota: 40°C
- konečná teplota: 600°C
- atmosféra: měření probíhalo ve statické atmosféře vzduchu

Navážky vzorků:

- POM : 25,850 mg
- PP : 25,010 mg
- PA 11: 13,990 mg

Analýza probíhala na přístroji firmy Shimadzu - Diferenciální termogravimetrický analyzátor, DTG 60/60H.

V tomto přístroji jsou vzorek a referenční materiál zahřívány konstantní rychlostí od +0.1 °C/min až do +50 °C/min. Měření probíhá v teplotním rozmezí od +20°C do 1500°C v atmosféře vzduchu nebo inertního plynu (N_2). Průtok atmosféry je 30-50ml/min. Maximální navážka vzorku je 1g. Vzorek je vážen s přesností na 0,001mg s měřicím rozsahem ± 500 mg. Vzorek může být pevného nebo kapalného skupenství a během zahřívání nesmí uvolňovat toxické látky a nebo degradovat na korozivní produkty. Detektorem je termočlánek Pt + 10% Platina/Rhodium. Měření probíhá s přesností $\pm 1\%$. [11]

2.1 CHARAKTERIZACE POLYMERŮ

2.1.1 Polyoxymetylen (POM)

Jde o jeden z nejpevnějších a nejtvrdších termoplastů. Monomerem je formaldehyd připravený z metanolu dehydratací za přítomnosti mědi jako katalyzátoru. Do teploty asi 70°C se nerozpustí v žádném rozpouštědle. Nemá se používat v oxidačním, silně kyselém nebo silně zásaditém prostředí. Pod pH 4 nad pH 9 je povrch materiálu hydrolyticky naleptáván a materiál křehne. Charakteristickými vlastnostmi materiálu jsou vysoká mechanická pevnost, tuhost a tvrdost, vynikající pružnost, odolnost proti tečení, vysoká houževnatost až do -60°C, velmi dobrá rozměrová stálost, dobré kluzné vlastnosti. Hlavní použití nalézá POM ve zdravotnické technice, výrobě rozměrově stálých přesných strojních součástí, ozubených kol, ložisek, šroubů a matek. Dále upevňovací součásti – součásti automobilů, trubky, čerpadla, elektroizolační výrobky atd. POM je zdravotně nezávadný. [13][14]

Tab.1: Přehled základních vlastností POM

Měrná hmotnost (g/cm ³)	1,40
Pevnost v tlaku (MPa)	125
Max. přípustná teplota (°C)	90
Teplotní odolnost (°C)	160
Teplota tavení popř.zesklovatění (°C)	175
Min.teplota použití (°C)	-50
Napadající činidla	Silné kyseliny a některé zásady
Rozpouštědla (lab. teplota)	Aromatické a chlorované uhlovodíky
Výrobce	Delrin Dupot

2.1.2 Polyamid 11 (PA)

Polyamidy jsou vhodné jako konstrukční materiál. Jsou nerozpustné v alkoholech, aldehydech, uhlovodících atd. V inertní atmosféře jsou tepelně stálé do 270°C, nad teplotou 300°C se velmi rychle rozkládají. Jako konstrukční materiál se lze PA zpracovávat vstřikováním, odstředivým litím apod. Hlavní výrobky jsou polyamidová vlákna ve formě hedvábí a stříže, dále struny, vlasce, fólie, ozubená kola, ložiska, polyamidové laky apod. Výrobky lze vystavovat dlouhodobě teplotám od -40°C do 140°C. [13][14]

Tab.2: Přehled základních vlastností PA

Vlastnost	Hodnota
Měrná hmotnost (g/cm ³)	1,01
Bod tání (°C)	185
Tepelná vodivost W/Km	0,23
Teplota tavení popř.zesklovatění (°C)	180
Max.teplota krátkodobá (°C)	150
Min.teplota použití (°C)	-70
Průsvitnost	Průhledný
Napadající činidla	Silné kyseliny, koncent. kyselina sírová, kyselina mravenčí
Rozpouštědla (lab. Teplota)	Fenoly
Výrobce	Spolana Neratovice

2.1.3 Polypropylen (PP)

Monomerem je propylén, který je jednou z nejdostupnějších petrochemických surovin.

Polypropylen je ve směs nejlehčí vyráběný polymer. V rozpouštědle se rozpouští kolem teploty 80 – 120°C. Má velmi dobré elektroizolační vlastnosti, protože neabsorbuje vlhkost a jeho elektrické vlastnosti se nemění ani po uložení ve vodě. Má dobrou odolnost proti opotřebení, ale při působení slunečního (ultrafialového) světla probíhá oxidace a tím se zhoršují některé důležité mechanické vlastnosti jako např. klesá tažnost, snižuje se houževnatost a výrobek se zbarvuje dohněda. PP lze zpracovávat vytlačováním na jednošnekových či dvojšnekových vytlačovacích strojích s vakuovou zónou, vstřikováním, lisováním, žárovým stříkáním, obráběním, což však není ekonomicky výhodné. PP se začíná ve větším měřítku používat na výrobu vláken, které nenavlhají, jsou odolné proti plísním a hmyzu, mají dobrou mrazuvzdornost, avšak mají nízkou teplotu tání, voskovitý omak aj. Značně se využívá jako vázací materiál na balíky, pro výrobu motouzů. Další výrobky jsou desky, fólie, trubky, košíky na prádlo a kbelíky. PP je zdravotně nezávadný. [13][14]

Tab.3: Přehled základních vlastností PP

Vlastnost	Hodnota
Měrná hmotnost (g/cm ³)	0,91
Teplota rozkladu (°C)	Okolo 300
Teplota tavení popř.zesklovatění (°C)	163
Tepelná vodivost W/Km	0,22
Max. přípustná teplota (°C)	80-140

Teplotní odolnost (°C)	150-185
Napadající činidla	Silné kyseliny
Rozpouštědla (lab. teplota)	Fenol a kys. mravenčí
Výrobce	Chemické závody Litvínov

2.2 Výsledky a diskuse

Byly naměřeny celkem tři vzorky polymerních materiálů. Polyoxymetylen, polypropylen a polyamid 11, jejichž výsledky jsou zobrazeny v přílohách 1 - 3. U měřených vzorků byl zjišťován u TG křivky váhový úbytek polymerního materiálu během zahřívání a píky na DTA křivce.

V příloze (graf č.1) je zobrazen TG a DTA záznam pro vzorek polyoxymetylen (POM).

Na DTA záznamu se vyskytuje první pík při teplotě 181,4 °C, který je endotermní a odpovídá teplotě tání. Další endotermní pík je při teplotě 313,15 °C a odpovídá reakčnímu teplu při degradaci polymeru. Na TG křivce, která znázorňuje úbytek hmotnosti je počátek rozkladu materiálu při teplotě 288,76 °C, kdy materiál začíná degradovat za úniku CO₂ a vody. Při teplotě 321,25 °C je již úbytek hmotnosti 100%.

V příloze č.2 (graf č.2) je zobrazen TG a DTA záznam pro další měřený vzorek a to polyamidu-11(PA), kde v rozmezí teplot od 140 °C - 340 °C na TG křivce je váhový úbytek 11,151 % a je způsoben ztrátou vody. V rozmezí teplot 340 °C – 540 °C dochází k degradaci materiálu se ztrátou CO₂ a oxidů dusíku s váhovým úbytkem 86,397 %. Při teplotě 184,78 °C je první DTA pík endotermní a odpovídá teplotě tání polyamidu. Druhý pík je endotermní při teplotě 436,15 °C a exotermní pík při teplotě 472,09 °C souvisí s degradací polymerního materiálu.

Třetím měřeným vzorkem je polypropylen (PP), příloha č.3 (graf č.3). U DTA křivky první pík 171,03 °C je teplota tání PP. K rozkladu polypropyleny dochází při teplotě 364,05 °C, kde váhový úbytek je 99,6 % a odpovídá úniku CO₂ a vody. Každý graf obsahuje i derivační záznam TG křivky.

ZÁVĚR

V této práci jsem se zabývala vysvětlením metod termální analýzy, které charakterizují polymery. Podrobně byly popsány diferenční termická analýza a termogravimetrie, které patří k nejrozšířenějším metodám. Obě metody nacházejí široké uplatnění všude tam, kde jde o sledování fyzikálně chemických jevů provázených změnami tepelného obsahu a hmotnosti materiálů.

Kromě aplikací v oblasti analytické, anorganické a organické chemie je možné uvést aplikace zaměřené speciálně na chemii uhlí, explozivních látek, cementu a keramických materiálů, metalurgie a další oblasti. [2]

Součástí práce je stručná historie termické analýzy, popis vybraných technik metod termické analýzy, popis jejich idealizovaných křivek, možnosti využití těchto metod a zpracování vzorků. Dále jsem se okrajově zmínila o metodách termické analýzy jako je diferenční snímací kalorimetrie, termická dilatometrická analýza, elektrotermická analýza a termomechanická analýza.

V experimentální části jsem provedla analýzu třech vzorků polymerů – polypropylenu, polyoxymetyleny a polyamidu 11. Toto měření probíhalo na přístroji Shimadzu - Diferenciální termogravimetrický analyzátor, DTG 60/60H. Dále součástí experimentální části je popis měřícího zařízení, použitých materiálů a měřících podmínek. Grafy měření těchto tří polymerů jsou uvedeny v příloze. Vyhodnocení jednotlivých měření je součástí kapitoly výsledky a diskuse.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Sukumar Maiti – Analysis and Characterization of polymers , Anusandhan Prakashan, Midnapore 2003
- [2] A.Blažek -Termická analýza – SNTL Praha 1972, ISBN 04-626-72
- [3] www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fyzmet03/teorie.htm
- [4] www.dictor.net/zalohasasa/minerskripta/obecna-min/o_63.php
- [5] J.Šesták – měření termofyzikálních vlastností – Academia Praha 1982, ISBN 509-21-857
- [6] www.ft.vslib.cz
- [7] B.E.Erickson – The many faces of thermal analysis
- [8] www.ft.utb.cz/czech/cpm/knihovna/prednasky/navod_ftir.pdf
- [9] T.Daniels – Thermal analysis – BIP Chemicals Ltd Warley, Worcestershire England 1973, SBN 85038 034 0
- [10] W.M.Groenewoud – Analysis of polymers by thermal analysis, The Netherlands, 2003 ISBN 0- 411-50097
- [11] manual firmy Shimadzu
- [12] J.Šesták a G.Berggern – Diferenční termická analýza II, Praha a Aktiebolaget Atomenergi, svazek 64, 1970
- [13] Ing.Z.Zámorský CSc. – Nauka o polymerech II., Ediční středisko VUT Brno, 1980, ISBN 55-610-80
- [14] www.lpm.cz/materiál/údaje
- [15] Doc.Ing.F.Rybníkář CSc. – Makromolekulární chemie I, VUT Brno, leden 1987, ISBN 55-553-87

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Záznam idealizované DTA křivky.....	9
Obr. 2 Správné rozložení vzorku.....	11
Obr. 3 Příprava práškového vzorku.....	11
Obr. 4 Příprava granulovaného vzorku.....	12
Obr. 5 Příprava vzorku ve formě filmu.....	12
Obr. 6 Příprava vláknitého vzorku.....	12
Obr. 7 Idealizovaná TG křivka.....	15
Obr. 8 Záznam TG křivek.....	15

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Přehled základních vlastností polyoxymetyleny (POM).....	24
Tab. 2 Přehled základních vlastností polyamidu 11 (PA).....	25
Tab. 3 Přehled základních vlastností polypropylenu (PP).....	26

SEZNAM PŘÍLOH

P1 : Graf. 1 - DTA a TG záznam pro polyoxymetylen (POM)

P2 : Graf. 2 - DTA a TG záznam pro polyamid 11 (PA)

P3 : Graf. 3 - DTA a TG záznam pro polypropylen (PP)

P4 : Tab. I – Přehled nejdůležitějších metod

P5 : Tab. II – Přehled využití