

## 6. KAPITOLA

### TERMICKÉ ANALÝZY

Metody sledující teplotní chování polymerů se souhrnně nazývají termické analýzy. Pomocí těchto metod se měří fyzikální a chemické vlastnosti materiálů jako funkce teploty a času, kdy jsou zkušební vzorky vystaveny předdefinovanému teplotnímu programu (ohřev či chlazení) ve speciální cele při stanovených atmosférických podmínkách (vzduch, inertní atmosféra) a přitom se graficky zaznamenávají teplotní anebo časové změny sledovaného parametru. Z těchto závislostí, které jsou charakteristické pro chování každého materiálu, lze potom vysledovat

- strukturní změnu (teplotu skelného přechodu, tání/krytalizaci, síťování, vypařování, sublimaci, fázový přechod v pevném stavu)
- mechanické vlastnosti (elastické chování, tlumení)
- teplotní vlastnosti (roztlačnost/smrštitivost, specifickou tepelnou kapacitu, teplotu tání/krytalizace, koeficient roztlačnosti)
- chemické reakce (rozklad a teplotní stabilitu v různých plynných prostředích, chemické reakce v roztocích nebo plynné fázi, reakce s plyny, dehydrataci)

Nejjednodušší forma termické analýzy je termometrie, která spočívá v pouhém měření teploty. Definice teploty je spjata s definicí entropie na základě druhé věty termodynamické.

Základní stavovou funkcí kalorimetrie bez chemických a fázových změn je tepelná kapacita. Je to teplo absorbované uzavřeným systémem (v konstantním složení) při zvýšení teploty o 1 K.

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

Zavedením stavové funkce entalpie,  $H = U + PV$ , pro děje probíhající za konstantního tlaku platí vztah

$$\frac{dQ}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$$

Tepelná kapacita při konstantním tlaku  $C_p$  je tedy kalorimetricky měřitelná veličina. Z experimentálního měření závislosti  $C_p$  na teplotě při konstantním tlaku lze vypočítat hodnoty entalpie ( $H$ ), entropie ( $S$ ) a volné entalpie ( $G$ ) při libovolné teplotě:

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



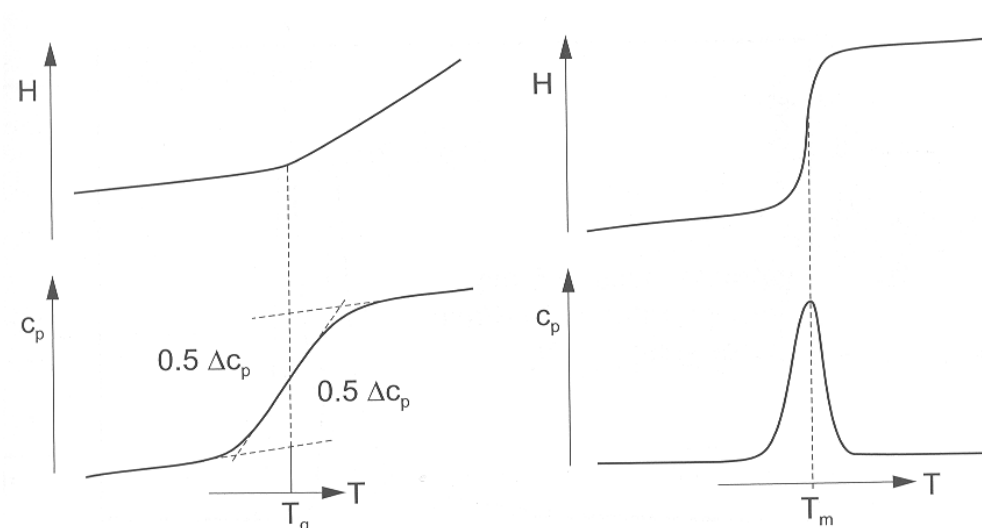
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

$$H(T) = H(T_0) + \int_{T_0}^T C_p dT$$

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT$$

$$G(T) = H(T) - T \cdot S(T)$$

Pomocí kalorimetrie tak lze získat informace o základních termodynamických funkcích sledovaného systému (obrázek 6.1).



Obrázek 6.1: Stanovení teploty skelného přechodu (vlevo) a teploty tání (vpravo).

Termická analýza však může vedle sledování teploty a tepelného toku vyhodnocovat procesy také pomocí úbytku hmotnosti, změnou rozměrů (délky) anebo mechanických vlastností.

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

## Nejdůležitější termické analýzy

- diferenciální snímací kalorimetrie DSC - sleduje kompenzační tepelný tok nezbytný k udržení nulového rozdílu teplot mezi sledovaným materiálem a referenční látkou v závislosti na teplotě nebo času
- diferenční termická analýza DTA - měří rozdíl teplot mezi měřeným a referenčním vzorkem v závislosti na teplotě anebo čase
- termogravimetrická analýza TGA - sleduje energetické změny vzorku v důsledku změny teploty anebo tepelného toku
- termomechanická analýza TMA (DMA)- měří deformaci vzorku při statickém (TMA) anebo dynamickém (DMA) namáhání v závislosti na teplotě anebo čase

Zatímco jsou termogravimetrická nebo termomechanická analýza založeny na sledování vybrané fyzikální vlastnosti hmoty (hmotnost, objem) v závislosti na teplotě, u diferenciální snímací kalorimetrie a termické analýzy měření vychází z měření teplotního rozdílu anebo tepelného toku mezi zkoušeným a referenčním vzorkem.

## Diferenční kompenzační (snímací) kalorimetrie

Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) je termická analýza, při které se sledovaný vzorek podrobuje lineárnímu ohřevu anebo chlazení a přitom se plynule mění rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu. DSC se používá pro získání charakteristických teplot jako jsou teplota tání a skelného přechodu, nebo specifického tepla tání, krystalinity, kontrola vyžhání nebo vytvrzení (tabulka 6.1).

Tabulka 6.1: Tepelné zabarvení vybraných fyzikálních a chemických procesů

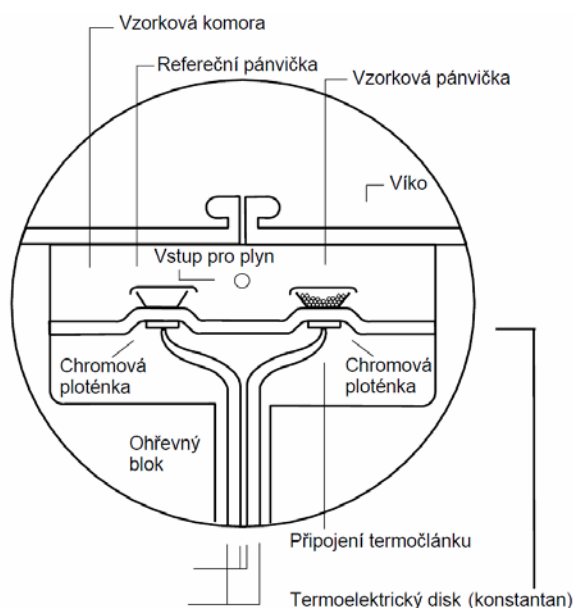
	Fyzikální procesy		Chemické procesy	
	Endotermní	Exotermní	Endotermní	Exotermní
Tání	×		dehydratace	×
krystalizace		×	degradace	×
odpařování	×		oxidační degradace	×
sublimace	×		redoxní reakce	×
teplota skelného přechodu	posun		polymerizace	×

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Podle předem nadefinovaného teplotního režimu se sleduje tepelný tok mezi měřeným a referenčním vzorkem (obvykle vzduch), které umístěny do dvou symetrických, nezávisle temperovaných nádobek uvnitř měřicí komory (obrázek 6.2).



Obrázek 6.2: Schéma měřicí komory DSC

Zkušební i referenční vzorek jsou vyhřívány stejnou rychlostí takovým způsobem, aby mezi nimi nebyl žádný teplotní rozdíl. Množství tepla, které je potřebné k udržení izotermních podmínek mezi vzorky, je sledováno v závislosti na teplotě anebo čase. Pokud dojde ke zvýšení (endotermní procesy) anebo naopak ke snížení (exotermní procesy) tepelné kapacity sledovaného vzorku, tak se zvýší anebo naopak sníží množství dodávaného tepla do sledovaného vzorku. A tato kompenzace zajistí nulový teplotní rozdíl mezi měřeným a referenčním vzorkem.

K potlačení tepelného spádu se měří pouze velmi malé množství vzorku (10 – 300 mg), který je navíc umístěn v kovovém kelímku (obvykle z hliníku, zlata, stříbra, nerez, oceli). Malá tepelná kapacita celého systému tak dovoluje měřit i při relativně vysokých rychlostech změny teploty (až desítky stupňů za minutu). Nicméně je nutné brát ohled na to, že vyšší rychlost změny teploty zvyšuje velikost píku a současně ho posouvá jeho maximum k vyšším teplotám. Podobně působí velikost částic sledovaného materiálu.

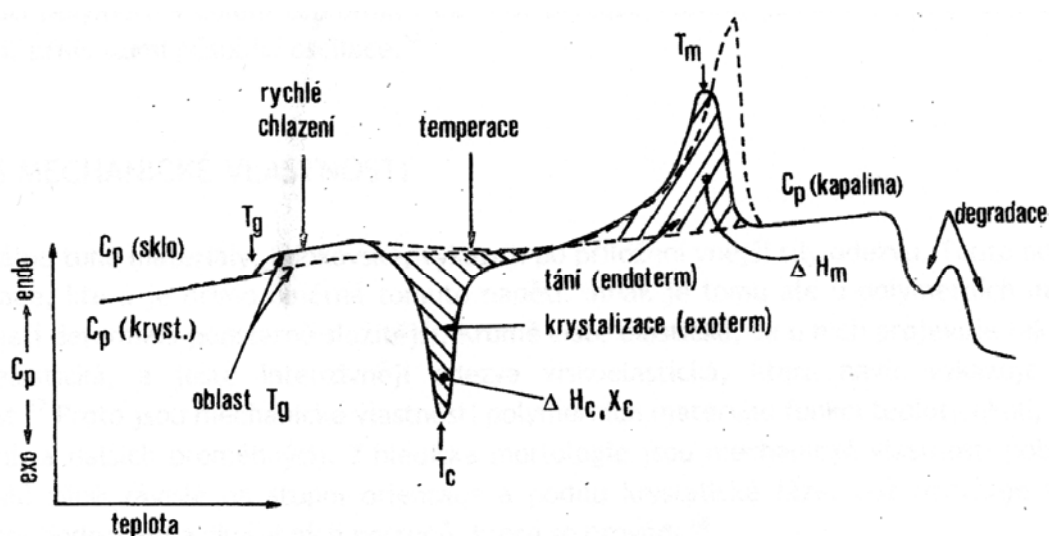
S ohledem na možnou degradaci vzorku se měření provádí za současného promývání měřicí komory inertním plynem (obvykle se používá dusík, argon a podobně).

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Jak tedy vypadá typický záznam z DSC analýzy pro semikrystalický polymer, je vidět na obrázku 6.3. Každému fázovému přechodu odpovídají charakteristické změny. V oblasti teploty skelného přechodu je vidět strmý vzrůst specifického tepla v závislosti na teplotě. Oblast teploty tání je charakteristická krátkodobým vzrůstem specifického tepla a jeho následným poklesem (pík). Samotná teplota tání je definována jako teplota, při které dojde k roztavení většiny krystalů. Teplota i oblast tání jsou silně závislé na tepelné a mechanické historii daného materiálu. Na základě fázových přechodů lze provést identifikaci polymerů, což je jednou z nejdůležitějších aplikací DSC.



Obrázek 6.3: Modelová DSC křivka polymeru.

## Diferenční termická analýza

Diferenční termická analýza (DTA) je dynamická metoda, při níž se stejně jako při DSC sledují teplotní změny zkoušeného vzorku při změně teploty. I při DTA se vedle sebe sleduje zkoušený a referenční vzorek. Nesrovnávají se však tepelné toky, ale teplotní rozdíly mezi oběma vzorky v čase. Zatímco teplota referenčního vzorku sleduje předdefinovaný teplotní program, teplota zkoušeného vzorku mění v důsledku fyzikálních a chemické změn uvnitř vzorku. Časová závislost rozdílu teplot obou vzorků na lineárně rostoucí nebo klesající teplotě systému pak vykazuje ostrá snížení nebo zvýšení podle toho, zda jedná o endotermickou anebo exotermickou změnu.

U DTA měření existuje několik způsobů, jak sledovat teplotní rozdíl mezi sledovaným a referenčním vzorkem:

- přímé měření, kdy je teplota lineární funkcí času až do okamžiku, kdy zkoušený vzorek začne podléhat nějaké změně. Podle tepelného zabarvení změny se pak mění tvar křivky

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



**INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ**

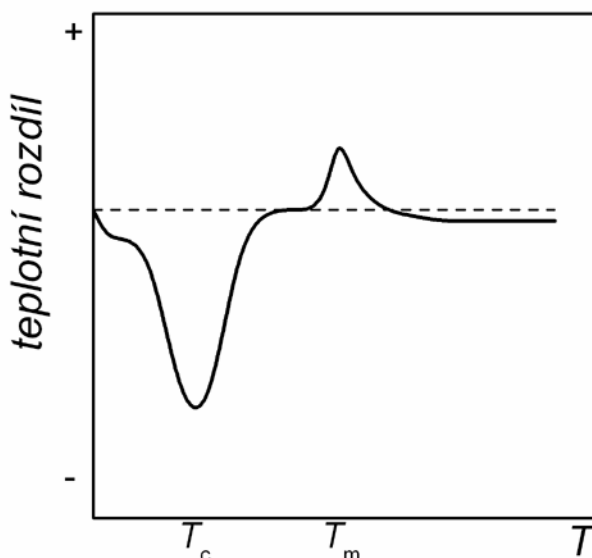
- záznam inverzní křivky rychlosti, kdy se sleduje čas potřebný ke změně teploty sledovaného vzorku o stálý přírůstek teploty, například o 1 K

- plynulé sledování rozdílu teplot zkoumaného a referenčního vzorku

Stejně jako u DSC analýzy se zkušební i referenční vzorek vkládá do kelímku, který se vkládá do měřicí komory osazené teploměry na měření teploty a teplotních rozdílů mezi vzorky.

Ze získaných DTA křivek (obrázek 6.4) se potom stanovuje, o jaký fyzikální či chemický proces se jedná, jaký je jeho časový průběh, počáteční a koncová teplota a případně také jeho reverzibilita.

Na základě srovnání získaných DTA křivek s křivkami známých standardů uvedených v knihovnách je možné potvrdit anebo vyvrátit přítomnost dané látky. Pro detailnější analýzu se však doporučuje metodu DTA kombinovat s jinou termoanalytickou metodou (například termogravimetrickou analýzou).



Obrázek 6.4: DTA záznam teploty krystalizace a teploty tání.

## Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TG) je další termodynamickou metodu, jejíž základním principem je měření změn hmotnosti analyzovaného vzorku při jeho plynulém zahřívání anebo ochlazování. Změny hmotnosti jsou výsledkem odpařování, rozkladného procesu, nebo chemické reakce. Ke změně hmotnosti vzorku může dojít také v důsledku absorpce plynů (kyslík, vlhkost, a dalších). Ve spojení s infračervenou anebo hmotovou spektroskopií TG nabízí další možnost, jak velmi přesně identifikovat neznámý materiál. Vedle toho se TG využívá například ke stanovení oxidační stability, účinnosti přísad, obsahu plniva, plynová exhalace.

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



**INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ**

Hmotnost materiálů se může při jejich zahřívání měnit dvěma způsoby. Může docházet

- ke snižování hmotnosti v důsledku uvolňování plynné složky  $m_{AB}(s) = m_A(s) + m_B(g)$
- anebo k nárůstu, pokud materiál po reakci s plynou fází reaguje  $m_A(s) + m_B(g) = m_{AB}(s)$

Nejdůležitější součástí zařízení pro TG měření jsou analytické váhy, schopné přesně měřit v širokém rozsahu teplot. Na vahách jsou umístěny nosiče vzorků, které zasahují do temperované komory.

Stejně jako u předchozích metod, důležitou roli hraje také volba parametrů měření a množství a tvar sledovaného vzorku. Obvykle se zahřívá rychlostí několika stupňů za minutu (2 – 10 °C za minutu). Vyšší rychlosti se projeví zvýšením počáteční i koncové teploty přechodu. Zvýšení hmotnosti se také odráží ve zvýšení teploty nástupu reakce, a pokud probíhají dvě reakce v úzkém teplotním intervalu, nemusí dojít k jejich rozlišení. Důležitou roli hraje i velikost částic, kdy je průběh reakce rychlejší použitím jemnějších částic, které jsou reaktivnější a snižují počáteční a koncovou teplotu. Naopak větší částice zpožďují reakce a mohou tak dát prostor vzniku meziproducty, které by v případě rychlejší reakce vymizely.

Dobrý tepelný kontakt mezi zkušebním vzorkem a jeho držákem zabezpečuje nosiče vzorků, což jsou kovové misky anebo kelímky (obvykle z korundu, platiny, stříbra anebo zlata) různé velikosti v závislosti na hmotnosti vzorku.

Metody, jakými se zaznamenává změna hmotnosti zkoušených vzorků, jsou dvě a to

- výchylková, kdy se sleduje a zaznamenává každá výchylka vah z rovnováhy
- anebo kompenzační - kompenzuje se výchylka vahadla tak, aby vahadlo zůstalo v rovnovážné poloze.

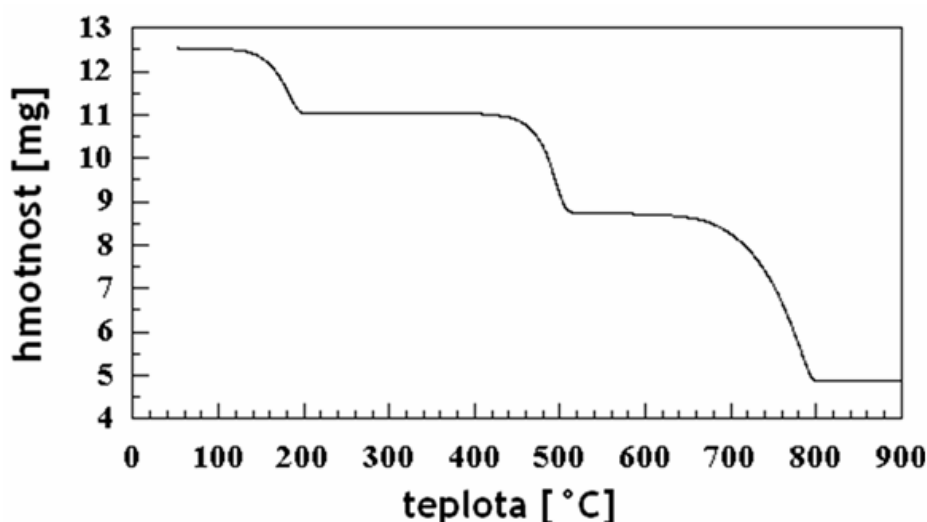
Naměřená změna hmotnosti se vyjadřuje v závislosti na teplotě anebo čase TG křivkami (obrázek 6.5). Tyto křivky pak podávají informace o složení zkoumaného vzorku, jeho tepelné stálosti, teplotním rozkladu a také o produktech vznikajících při rozkladu.

Na křivce se průběžně střídají vodorovné úseky, takzvané prodlevy a zlomy. Prodlevy odpovídají oblastem, kde nedochází k žádnému hmotnostnímu úbytku vzorku. Naopak zlomy naznačují, že se zkoušený vzorek začíná rozkládat a tedy mění svoji hmotnost.

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Obrázek 6.5: Charakteristický záznam z TG analýzy.

## Dilatometrie

Dilatometrie je termická metoda, která nachází uplatnění při stanovení fázových přechodů materiálů v tuhém stavu při změně teploty (ohřev, chlazení) anebo při sledování průběhu izotermické přeměny za zvýšené konstantní teploty. Metoda vychází z teplotní roztažnosti materiálů, která je definovaná jeho podélným a objemovým koeficientem teplotní roztažnosti.

Teplotní koeficient roztažnosti (teplotní číslo roztažnosti) popisuje změnu délky  $L$  nebo objemu  $V$  tělesa při ohřevu o 1 K. V omezeném teplotním intervalu pak jednorozměrné těleso je výsledná změna délky a objemu

$$L_1 = \alpha L_0 (T_1 - T_2)$$

$$V_1 = \beta V_0 (T_1 - T_2)$$

přičemž pro izotropní těleso platí  $\beta = 3 \alpha$ .

Ale vzhledem k teplotní závislosti obou koeficientů, se potom dají očekávat nelineární závislosti

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_p$$

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



$$\beta = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

kde

$L_0$  ... je délka vzorku při teplotě  $0^\circ\text{C}$

$\Delta L$  ... je změna délky v teplotním intervalu  $\Delta T$

$V_0$  ... je objem vzorku při teplotě  $0^\circ\text{C}$

$\Delta V$  ... je změna objemu v teplotním intervalu  $\Delta T$

Roztažnost pevných látek se měří na dilatometrech, které jsou schopny měřit délkové změny s přesností na mikrometry (například pomocí zrcátka stupnice, elektrického odporu, kapacity a tak dále).

Při měření Edelmannovým dilatometrem se postupuje tak, že se zkušební vzorek délky 1 m vloží do teplotní lázně, kde se jedním koncem opírá o pevnou oporu a druhým koncem se dotýká páky, která je přitlačována pružinou. Se změnou teploty se tyč zkušební vzorku prodlouží a páka se otočí o úhel  $\varphi$ , který je úměrný prodloužení vzorku. Průměrný koeficient délkové roztažnosti tak lze stanovit s chybou 4 % při teplotě s přesností  $0,5^\circ\text{C}$ .

Tímto způsobem lze stanovit teplotu skelného přechodu a tání, stupeň krystalinity, rychlost polymerace a krystalizace.

## Termomechanická analýza

Termomechanická analýza (TMA) je založena na měření deformace zkušební vzorku při zatížení v závislosti na teplotě nebo čase. TMA vyžaduje velmi citlivé rozlišení rozměrových změn zkušební vzorku.

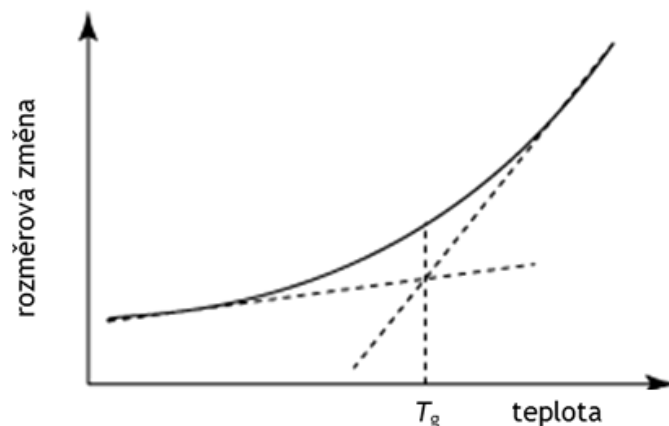
Vedle sledování roztažnosti zkušební vzorku v závislosti na teplotě (tedy dilatometrie), lze sledovat penetraci jehly do kompaktního vzorku, která umožní stanovit teplotu měknutí vzorku. U filmů a vláken je možné sledovat napěťové změny při konstantní délce (relaxace).

TMA umožňují sledovat také proces krystalizace i stanovení krystalického podílu, teplotu tání, objemovou i lineární roztažnost. Podle použité metody měření lze také stanovit průběh koeficientu tepelné roztažnosti v závislosti na teplotě, bod měknutí a tání materiálu, teplotu skelného přechodu, viskozitu tuhých látek, moduly pružnosti, změna viskoelastických vlastností látek a další (obrázek 6.6).

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Obrázek 6.6: Stanovení teploty skelného přechodu pomocí TMA.

Při vlastním sledování je zkoušený vzorek je umístěn v ochranném obalu (křemenná destička nebo mistička), který zajišťuje ochranu proti slepení vzorku a je umístěn v temperační komoře, ve které je udržován předdefinovaný teplotní program pomocí čidla a termočlánku umístěného v bezprostřední blízkosti vzorku.

K měření se používají válcové anebo čtverhranné zkušební vzorečky s planparalelním měřicím povrchem. Malé zkušební zatížení (od 0,1 g do 5 g), která působí na zkoušený vzorek lze měnit podle zvoleného režimu působení, a to na statické nebo dynamické. U statického podnětu se jeho velikost v čase nemění, u dynamického se velikost mění to buď periodicky nebo neperiodicky. Měření se provádí nízkou rychlostí ohřevu (několik stupňů za hodinu).

## Dynamická mechanická analýza

Dynamická mechanická analýza (DMA) je další ze skupiny termických metod. Řadí se však k nejcitlivějším technikám, které jsou schopné charakterizovat a interpretovat mechanické chování materiálu. DMA je založena na sledování viskoelastické odezvy materiálu podrobeného malému oscilačnímu napětí, kdy dokáže rozdělit viskoelastickou odezvu materiálu na dvě komponenty modulu - jeho reálnou část prezentovanou elastickým modulem  $E'$  a imaginární část představující útlumovou nebo viskozitní složku  $E''$ . Celkový modul je potom roven součtu obou složek

$$E^*(\omega) = E' + E''$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{E''}{E'}$$

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

$$\sigma(t) = E^*(\omega) \cdot \gamma(t)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta)$$

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t)$$

kde

$\sigma_0$  ... je maximální amplituda

$\delta$  ... je fázový úhel, o který se deformace zpožďuje za vyvozeným napětím  $\left(0, \frac{\pi}{2}\right)$

Toto rozdělení modulu do dvou komponent popisuje dva nezávislé procesy uvnitř materiálu - elasticitu (vratná složka) a viskozitu (ztrátová, disipační energie), což je hlavní rozdíl oproti ostatním metodám testování mechanických vlastností látek.

Základem zkušebního zařízení jsou dvě vyvážená rovnoběžná ramena, uložená na speciálních torzních pružinách. Mezi ramena se do speciálního držáku upíná vzorek, který vytváří rezonanční systém. Rezanančním systémem je myšlena rezonanční frekvence závislá na modulu a geometrii vzorku. Celé zařízení je umístěno v temperovaném prostředí, které dovoluje měřit v širokém rozsahu teplot (obvykle od  $-150$  do  $500$  °C), ale také při jedné konstantní teplotě (izotermně).

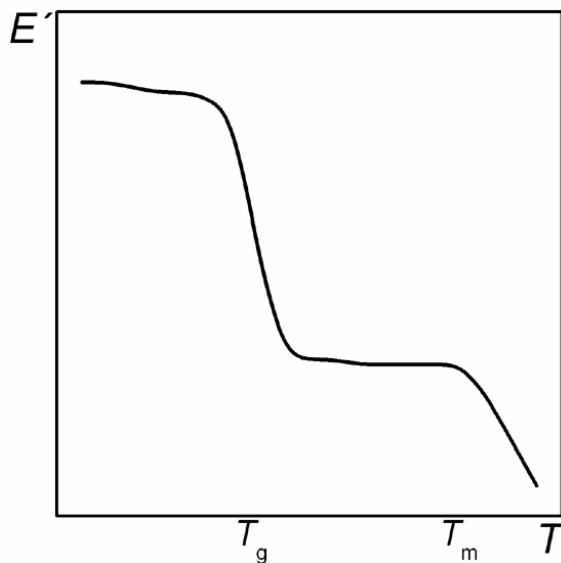
Deformace vzorku je způsobena dvěma protichůdnými momenty stejné velikosti, které působí na protilehlé konce vzorku upnutého do svorek.

Pomocí DMA lze charakterizovat materiál závislostí modulu a ztrátového úhlu na teplotě popřípadě na čase. Tím metoda poskytuje základní údaje o mechanických vlastnostech, které mají přímý vztah ke zpracování a především ke zpracovatelnosti a použitelnosti výrobku. Metodou DMA lze stanovit teplotu skelného přechodu (obrázek 6.7), bodu měknutí a tání, mechanické ztráty v materiálu, tečení metodou krípu, stupeň krystalizace, míra orientace, bod zesíťování, stárnutí materiálu, a další. DMA je také citlivá na posuzování sekundárních přechodů v polymerech.

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Obrázek 6.7: Teplotní závislost souřazového modulu z DMA měření.

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ