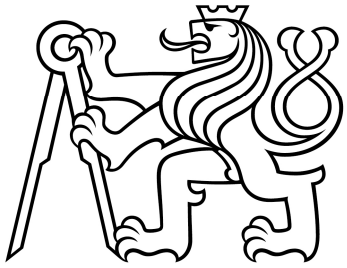
ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

MOŽNOSTI APLIKACE METODY DSC

AUTOR:	Veronika Mazáčová
STUDIJNÍ PROGRAM:	Teoretický základ strojního inženýrství
VEDOUCÍ PRÁCE:	Ing. Elena Čižmárová, Ph.D.

PRAHA 2017

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Mazáčová** Jméno: **Veronika** Osobní číslo: **409158**

Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**

Zadávající katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**

Studijní program: **Teoretický základ strojního inženýrství**

Studijní obor: **bez oboru**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Možnosti aplikace metody DSC

Název bakalářské práce anglicky:

Application possibilities of DSC method

Pokyny pro vypracování:

Cíl: Charakterizovat možnosti hodnocení vlastnosti polymerů pomoci DSC.
Postup:
1. Rešeršní činnost v oblasti měření a hodnocení DSC.
2. Sestavení programu práce a příprava vzorků.
3. Experimentální část - zpracování získaných výsledků a jejich diskuse.
4. Závěry.

Seznam doporučené literatury:

[1] GRELLMANN, Wolfgang a Sabine SEIDLER. Polymer testing. Cincinnati, Ohio: Hanser, c2007. ISBN 1-56990-410-3.
[2] HATAKEYAMA, T. a F. X. QUINN. Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science. 2nd ed. New York: Wiley, c1999. ISBN 0471983624.
[3] Normy pro DSC

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

Ing. Elena Čižmárová Ph.D., ústav materiálového inženýrství FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **24.04.2017** Termín odevzdání bakalářské práce: **31.07.2017**

Platnost zadání bakalářské práce: _____

Podpis vedoucí(ho) práce	Podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry	Podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Studentka bere na vědomí, že je povinna vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

26.04.2017 Mazáčová

Datum převzetí zadání Podpis studentky

© ČVUT v Praze, Design: ČVUT v Praze, VIC

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracovala samostatně, a to výhradně s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

V Praze dne: …… Podpis: ……

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá možnostmi aplikace diferenciální skenovací kalorimetrie DSC na hodnocení vlastností polymerů. Tato termoanalytická metoda nachází široké uplatnění při ověřování jakosti polymerních materiálů, identifikaci materiálů a při poruchové analýze. V této práci byla metoda použita k poruchové analýze vzorků polybutenu a polypropylenu.

Klíčová slova

diferenciální skenovací kalorimetrie, DSC, polymery, zkoušky polymerů, termická analýza

Abstract

Bachelor thesis deals with application possibilities of differential scanning calorimetry DSC on assessment of polymer properties. This thermoanalytic method is widely used for quality verification of polymer materials, identification of materials and for fault analysis. In this thesis, the method is used for fault analysis of polybuten and polypropylene samples.

Keywords

differential scanning calorimetry, DSC, polymers, polymer testing, thermal analysis

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucí mé bakalářské práce Ing. Eleně Čižmárové, Ph.D. za celkové odborné vedení, cenné rady a připomínky při vypracování této bakalářské práce a za trpělivost, vstřícnost a čas, který byla ochotna věnovat konzultacím.

Obsah

Seznam zkratek a symbolů ..... - 7 -

Úvod ..... - 8 -

1. Teoretická část ..... - 9 -

1.1. Polymery ..... - 9 -

1.1.1. Rozdělení polymerů dle různých kritérií ..... - 9 -

1.1.2. Termodynamické vlastnosti polymerů ..... - 11 -

1.1.3. Tání a krystalizace semikrystalických polymerů ..... - 12 -

1.1.4. Vady vnesené výrobou polymeru a jeho zpracováním ..... - 15 -

1.1.5. Polybuten ..... - 16 -

1.1.6. Polypropylen ..... - 17 -

1.2. Diferenciální skenovací kalorimetrie ..... - 18 -

1.2.1. DSC křivka ..... - 20 -

1.2.2. Vyhodnocení DSC křivek ..... - 23 -

2. Experimentální část ..... - 28 -

2.1. Laboratorní vybavení ..... - 28 -

2.2. Vzorky ..... - 29 -

2.3. Postup měření ..... - 30 -

3. Výsledky a diskuze ..... - 32 -

3.1. Experiment 1 ..... - 32 -

3.2. Experiment 2 ..... - 37 -

Závěr ..... - 44 -

Literatura a zdroje ..... - 45 -

Seznam obrázků a grafů ..... - 48 -

Seznam zkratek a symbolů

T	teplota [°C; K]
p	tlak [Pa]
T_m	teplota tání [°C; K]
T_f	teplota viskózního toku [°C; K]
T_g	teplota skelného přechodu [°C; K]
PB	polybuten
PP	polypropylen
PE	polyethylen
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie, differential scanning calorimetry
T_{ref}	teplota referenčního kelímku [°C; K]
T_c	teplota krystalizace [°C; K]
c_p	měrná tepelná kapacita za konstantního tlaku [$Jkg^{-1}K^{-1}$]
H	entalpie [Jkg^{-1}]
$\Delta c_p(T_g)$	změna tepelné kapacity při skelném přechodu [$Jkg^{-1}K^{-1}$]
ΔH_c	entalpie krystalizace [$kJkg^{-1}$]
ΔH_t	entalpie tání [$kJkg^{-1}$]

Úvod

Termoanalytické metody mají jako analytický nástroj již dlouhou tradici a během posledních let získaly řadu zajímavých funkcí. Díky tomu se zvýšil i počet aplikací, obzvláště ve výzkumu a výrobě polymerů, kde nacházejí stále širší uplatnění. Trendem poslední doby je rozšíření použití termoanalytických metod ve vstupní kontrole, kontrole jakosti a při poruchové analýze, kde v současnosti pomáhají získávat důležitá data. Jednoduchost použití těchto metod spočívá ve stále se zvyšujícím stupni automatizace analytických přístrojů. Vytvářejí pojítko mezi rozdílnými fyzikálními zkušebními metodami (např. trhací zkoušky) a analytickými nástroji (např. spektrofotometrie). Důsledkem zvýšení použití a aplikace těchto metod je nutnost jejich standardizace.

Diferenciální skenovací kalorimetrie se stala nejpoužívanější termickou metodou charakterizace materiálů. Je definována jako měření změn tepla absorbovaného nebo uvolňovaného vzorkem při nastaveném teplotním programu. Výstupem je závislost mezi termickými vlastnostmi a molekulární strukturou polymeru, jeho morfologií a požadavky na jeho výrobu. Při srovnávání výsledků je nutné postupovat dle příslušných norem, metoda potom dává vypovídající výsledky. Jelikož mají polymerní materiály výbornou paměť na způsob tepelného a mechanického zpracování, první cyklus zahřátí ukáže právě tento druh tepelných efektů. Z nich můžeme vyčíst důležité informace o výrobním procesu. Pro informace o samotném materiálu a jeho skutečných vlastnostech je nutné vzorek ochladit lineární rychlostí a znovu zahřát.

Předmětem první části této práce je vypracování teoretického shrnutí poznatků o polymerních materiálech, především pak o vlastnostech a chování semikrystalických polymerů. Hlavní pozornost je potom věnována diferenciální skenovací kalorimetrii. Cílem je poskytnout komplexní přehled o metodě jako takové a o jejím vyhodnocování. Experimentální část je věnována přípravě vzorků, sestavení programu práce, následně pak zpracování získaných výsledků a jejich diskuzi.

Cílem bakalářské práce je charakterizovat možnosti hodnocení vlastností polymerů pomocí metody DSC.

1. Teoretická část

1.1. Polymery

Polymery jsou obecně makromolekulární látky o molární hmotnosti vyšší než 10^4 a z chemického hlediska jsou to látky organické. Podstatou polymerů je makromolekulární látka přírodního nebo syntetického původu, která je tvářitelná za působení teploty T a tlaku p. V jejich makromolekulách se jako článek řetězce mnohokrát opakuje základní monomerní jednotka. Základním prvkem řetězce je atom uhlíku. Uhlíkové atomy mají schopnost vzájemně se vázat a vytvářet dlouhé řetězce. [1]

V současnosti existuje několik tisíc druhů polymerů, ovšem využitelnost ve výrobě nachází jen několik desítek z nich. Více než dvě třetiny celosvětové výroby zaujímají pouze tři druhy polymerů (polyolefiny, styrénové hmoty a polyvinylchlorid). Momentální vývoj v oblasti polymerů je rozdělen v podstatě na dva směry, kdy jednou cestou je výroba stále nových polymerů a druhou cestou je modifikace již známých polymerů. [2]

1.1.1. Rozdělení polymerů dle různých kritérií

a) Dle teplotního chování

Termoplasty jsou polymerní materiály, které při zahřívání přecházejí do plastického stavu (stavu vysoce viskózních nenewtonských kapalin), kdy je lze snadno tvářet a zpracovávat různými technologiemi. Do tuhého stavu přejdou ochlazením pod teplotu tání T_m (semikrystalické polymery), respektive pod teplotu viskózního toku T_f (amorfní polymery). Protože při zahřívání nedochází ke změnám chemické struktury, lze proces měknutí a následného tuhnutí opakovat teoreticky bez omezení. [1]

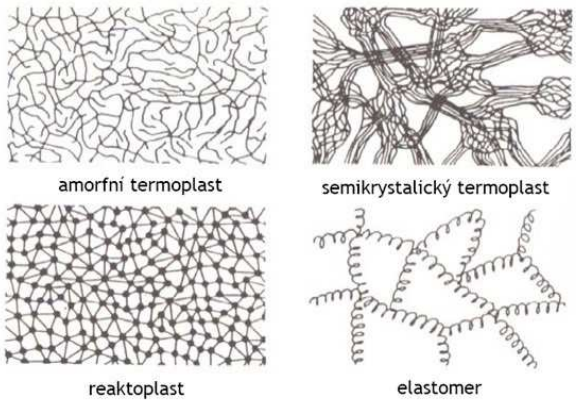
Reaktoplasty jsou polymerní materiály, dříve nazývané termosety, které rovněž při zahřívání měknou a lze je tvářet, avšak jen po omezenou dobu. Během dalšího zahřívání dochází k chemické reakci – prostorovému zesíťování struktury, tzv. vytvrzování. [3]

Kaučuky, pryže a elastomery jsou polymerní materiály, které také při zahřívání měknou a lze je po určitou dobu tvářet. Během dalšího zahřívání ale dochází k chemické reakci – prostorovému zesíťování struktury, tzv. vulkanizaci. U elastomerů na bázi termoplastů nedochází ke změnám chemické struktury, proces měknutí a následného tuhnutí lze opakovat teoreticky bez omezení. [2]

b) Dle pravidelnosti prostorového uspořádání makromolekul v tuhém stavu

Amorfní polymery mají makromolekuly náhodně uspořádané. Jsou charakteristické svou tvrdostí, křehkostí, vysokou pevností a vzhledem k nízkému indexu lomu (1,4 až 1,6) jsou průhledné, respektive dle propustnosti světla čiré (92 % propustnosti světla), transparentní nebo průhledné (60 % propustnosti světla). Součinitel teplotní roztažnosti je menší než u semikrystalických polymerů. Použitelnost amorfních polymerů je do teploty skelného přechodu T_g. [1]

Krystalické (semikrystalické) polymery mají určitý stupeň uspořádanosti (viz Obr. 1). Tento stupeň je nazýván stupněm krystalinity (pohybuje se v rozmezí 40 až 90 %) a vyjadřuje, jaký je relativní podíl uspořádaných oblastí, které jsou uložené mezi amorfními oblastmi. Polymery obecně nemohou nikdy dosáhnout 100 % krystalinity. Charakteristickými vlastnostmi krystalických (semikrystalických) polymerů je houževnatost, pevnost (modul pružnosti roste s rostoucí krystalinitou) a mléčné zakalení. Semikrystalické polymery jsou použitelné do teploty tání T_m. [3]



Obr. 1: Nadmolekulární struktura polymerů [1]

1.1.2. Termodynamické vlastnosti polymerů

Obdobně jako u jiných materiálů jsou i vlastnosti polymerů závislé především na teplotě. V určité teplotní oblasti probíhají změny vlastností rychleji anebo se mění skokově. Tyto oblasti pak nazýváme přechodové a vážou se k nim tzv. přechodové teploty, konkrétně teplota skelného přechodu T_g, teplota viskózního toku T_f (amorfní polymery) a teplota tání T_m (semikrystalické polymery). [1]

U **amorfních polymerů** se hodnota meze pevnosti v tahu (a modulu pružnosti) v přechodové oblasti v okolí teploty skelného přechodu T_g mění skokově, koeficient teplotní roztažnosti se mění až o 100 %. Konkrétní hodnota meze pevnosti je závislá na velikosti mezimolekulárních sil, které s teplotou T_g rostou, a na ohebnosti řetězců, která naopak klesá s teplotou T_g. Tuto teplotu lze ovlivnit přidáním změkčovadel. [2]

V oblasti teploty viskózního toku T_f narůstá intenzita změn vlastností polymeru. Při této teplotě ztrácí hmota své kaučukovité vlastnosti a mění se ve velice viskózní kapalinu. Zvýšením teploty klesají mezimolekulární síly a tím se snižuje viskozita taveniny. Při dalším zvyšování teploty může dojít až k degradaci polymeru. Chování amorfních polymerů nad teplotou T_f se liší dle toho, zda se jedná o zesítěný amorfní nebo lineární polymer. [4]

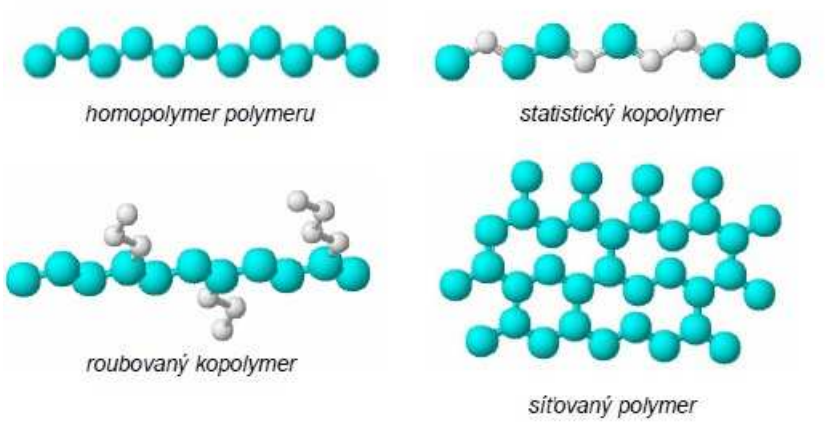
U **semikrystalických polymerů** dochází k nejrychlejším změnám vlastností v oblasti teplot, kterou charakterizuje teplota tání T_m. Při této teplotě dochází k rozpadu a tání krystalitů, což je provázeno změnou fáze hmoty z tuhé na kapalnou. Teplota tání T_m, stejně tak i teplota skelného přechodu T_g je pouze střední hodnotou v teplotním intervalu, ve kterém k přechodu či změně dochází. Konkrétní hodnota závisí na velikosti mezimolekulárních sil a na velikosti makromolekul ve struktuře polymeru. [2]

Protože semikrystalické polymery obsahují určité množství amorfních oblastí, lze u nich stanovit teplotu skelného přechodu T_g, která charakterizuje významné změny vlastností polymeru. Tyto změny se ovšem dotýkají pouze amorfního podílu, s rostoucí krystalinitou jsou změny v oblasti T_g méně patrné. [1]

1.1.3. Tání a krystalizace semikrystalických polymerů

Jak již bylo popsáno, vlastnosti semikrystalických polymerů úzce souvisí s teplotou tání T_m a stupněm krystalinity (viz kapitola 2.1.2.). Tato kapitola se zabývá podrobnější analýzou procesů v semikrystalických polymerech, které v konečném důsledku ovlivňují užitné vlastnosti konkrétního polymeru a možnosti jeho technické aplikace.

Struktura polymerů je na primární úrovni dána chemickým složením a molekulárním uspořádáním neboli tvarem, délkou a distribucí makromolekul v polymeru (viz Obr. 2). Významnou roli hraje také takticita řetězce makromolekuly, kterou vyjadřuje index izotakticity a ovlivňuje vlastnosti polymeru jako např. jeho hustotu a tvrdost. Je nutné si uvědomit, že struktura polymeru na nižší úrovni ovlivňuje způsob strukturního uspořádání na vyšší úrovni, tedy v nadmolekulární struktuře. [5]

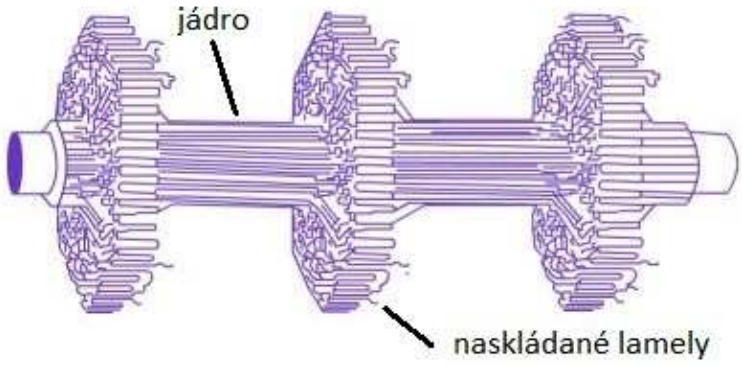


Obr. 2: Molekulární uspořádání polymerů [5]

Nadmolekulární struktura polymerů neboli uspořádanost na nadmolekulární úrovni, někdy označována jako morfologie, zahrnuje faktory jako například stupeň krystalizace nebo tvar krystalitů. S ohledem na tyto faktory pak vznikají základní morfologické útvary.

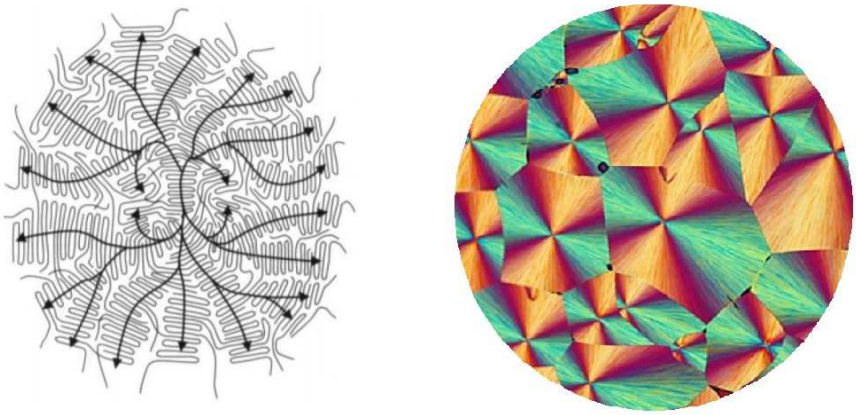
Pro amorfní polymery jsou základním útvarem **globuly** (klubíčka), které jsou vytvořeny z chaoticky stočených makromolekul. Přestože se globuly mohou pravidelně uspořádat vůči sobě, každá globula si zachovává individuální charakter. [1]

Krystalické polymery vykazují jistý stupeň uspořádanosti a v ideálním případě jsou jejich základním útvarem **lamely** (destičkovité útvary). Pokud je ale krystalický roztok, z něhož je polymer připraven, vystaven při krystalizaci vnějším vlivům, např. smykovému namáhání, mohou vznikat útvary vláknité, tzv. **fibrily**, anebo útvary kombinované, jinak také nazývané **šiš-kebab** (viz Obr. 3). Z obrázku je potom patrné, že jádro útvaru (šiš) je tvořeno vláknitou strukturou (fibrilami), na které jsou narostlé lamely (kebab), tvořené skládanými řetězci. [5]



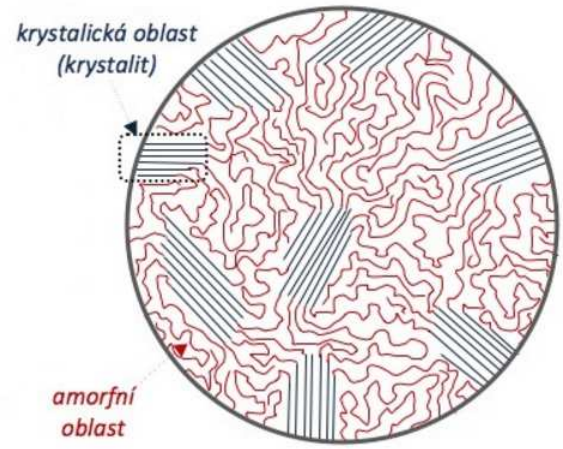
Obr. 3: Struktura šiš – kebab [6]

Morfologické útvary semikrystalických polymerů nazýváme **sférolity** (sphere = koule). Jsou tvořeny lamelami, které vznikají ze společného zárodku a rozrůstají se do polykrystalického útvaru (sférolitu). Tyto sférolity potom tvoří sférolitickou strukturu. Při bližším zkoumání polarizačním mikroskopem je možné vidět charakteristické obrazce tvaru maltézského kříže (viz Obr. 4). [5]



Obr. 4: Sférolit a sférolitická struktura pod mikroskopem [5] [7]

Právě sférolitická struktura je typická pro reálné výrobky. Tím, že vzniká krystalizací z taveniny, a ne z roztoku, podmínky pro vznik lamel nejsou příznivé. V praxi se krystalizace účastní pouze určitá část hmoty. Jelikož tavenina je vždy amorfní, vznikají v polymeru oblasti s větší mírou uspořádanosti, zbylá část hmoty pak zůstává beze změny (viz Obr. 5). Odtud pak hovoříme o semikrystalických polymerech. [1]



Obr. 5: Micelární (dvoufázový) model krystalické struktury polymeru [8]

Pro vznik semikrystalické struktury je nutná tvorba krystalizačních zárodků, tzv. **nukleace**. Množství těchto zárodků ovlivňuje konečnou strukturu polymeru. Čím více krystalizačních zárodků, tím jemnozrnější struktura a lepší mechanické vlastnosti polymeru. K jejich tvorbě dochází při ochlazování taveniny, tento proces je ale významně ovlivněn teplotou a rychlostí, jakou je tavenina ochlazována. Při pomalém ochlazování se vytvoří malé množství zárodků hrubé krystality. Jemnozrnější struktury dosáhneme rychlým ochlazením taveniny na teplotu, kdy vzniká velké množství zárodků. Pro usnadnění nukleace se v praxi používají aditiva (nukleační činidla), která zvyšují počet krystalizačních center, čímž zjemňují výslednou strukturu polymeru. [5]

Je-li krystalizace polymeru provázena změnou fáze (tavenina přechází do tuhého stavu), hovoříme o tzv. **primární krystalizaci**. Ta však může pokračovat dále v tuhém stavu (i několik měsíců) a potom se jedná o tzv. **sekundární krystalizaci**. V praxi je ale nežádoucí, jelikož je s ní spojena nejen změna rozměrů výrobku, ale také jeho vlastností. [1]

1.1.4. Vady vnesené výrobou polymeru a jeho zpracováním

Parametrů, které ovlivňují vlastnosti a kvalitu konečného výrobku, je mnoho. Důležitou roli hraje výsledná struktura a z ní vyplývající vlastnosti použitého polymeru (viz kapitola 2.1.3), dále také zvolená technologie, kterou je polymer zpracováván do výsledného tvaru. V praxi může dojít k defektu nebo dokonce k destrukci konečného výrobku, a to právě důsledkem vady materiálu nebo jeho chybnou volbou. Možností vzniku vad je pak velké množství. [9]

Vady při tuhnutí mohou vznikat už při samotné výrobě polymeru nebo při jeho zpracovatelském procesu. V jejich důsledku může dojít k strukturním nepravidelnostem, které jsou dané charakterem makromolekuly. Výsledná struktura bude tedy ovlivněna podmínkami krystalizace. Tyto podmínky pak může změnit jak výrobce polymeru, například způsobem a vedením polymeračních procesů, tak výrobce finálního výrobku, a to zejména vhodnou volbou technologie zpracování. [10]

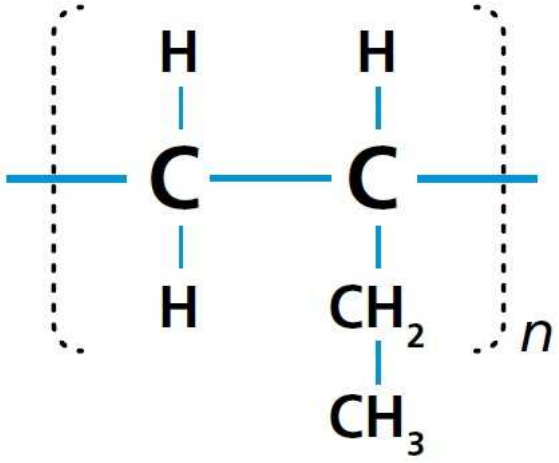
Jelikož výchozím polotovarem je tavenina, je třeba uzpůsobit konstrukční řešení finálního výrobku, zejména pak celkové rozměry a tloušťku stěn. Ke krystalizaci bude docházet (s ohledem na tvar výrobku) v různých místech jinou rychlostí, tudíž výsledná struktura nebude homogenní a mohou vznikat kritická místa. Dá se tedy říci, že vady vzniklé při tuhnutí jsou ovlivněny nejenom tepelnou historií materiálu, ale i konstrukcí finálního výrobku. [9]

Při ochlazování polymeru v reálných podmínkách zpracování dochází při tuhnutí ke vzniku tří složek průřezu tloušťky výrobku. V povrchové vrstvě dojde vlivem rychlého ochlazení ke vzniku velkého množství krystalizačních zárodků, nedochází však k růstu sférolitů. Při bližším zkoumání polarizačním mikroskopem se může tato vrstva jevit jako amorfní, ve skutečnosti jsou krystalické útvary tak malé, že nejsou viditelné a k jejich hodnocení je nutné zvolit vhodnější technologii (např. rentgenografii). Jádro výrobku se ochlazuje pomalu, díky čemuž se utváří jen malé množství zárodků. Mezi jádrem a povrchem se pak vytváří přechodová vrstva, jejíž struktura se mění s tloušťkou. Tento jev se nazývá **skin-core efekt**. [5]

Neméně důležité jsou i vady vzniklé nehomogenitou vstupních surovin nebo jejich rozdílnými teplotami tání. [10]

1.1.5. Polybuten

Polybuten (PB), přesněji poly–1–buten, protože dvojná vazba v molekule monomeru (1 - butenu) vychází z prvního uhlíkového atomu, patří k novějším typům polymerů (viz Obr. 6).



Obr. 6: Polybuten [11]

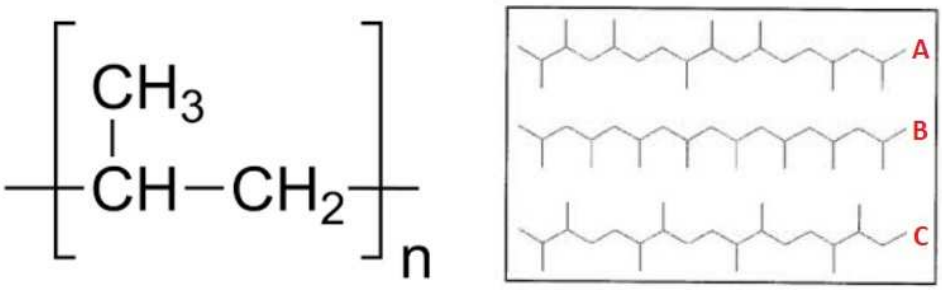
PB je výjimečný v tom, že se vyskytuje ve třech krystalických formách. První forma (tetragonální) vzniká přímo ochlazením taveniny, je ale nestabilní a za běžné teploty během deseti dnů přejde samovolně do formy druhé, stabilní (rombické). Třetí forma vzniká krystalizací z roztoku. Změnami krystalické formy při skladování se také mění hustota. Po deseti dnech skladování bývá stupeň krystalinity kolem 50 %. [12]

Mimořádně vysoká molekulová hmotnost ve spojení s krystalinitou je příčinou výrazné odolnosti PB vůči tzv. korozi za napětí a tečení. Trubky z tohoto materiálu proto mohou mít menší tloušťku stěn než trubky vyrobené z jiných materiálů (polypropylen PP, polyethylen PE). PB je také za běžné teploty (nikoli však za mrazu) houževnatější než PP. Dlouhodobě odolává teplotě 90 °C. Jeho chemická odolnost a elektroizolační vlastnosti jsou podobné jako u ostatních polyolefinů. Také se podobně zpracovává, především na trubky a fólie. V současné době se předpokládá rychlý nárůst jeho výroby a spotřeby. [13]

1.1.6. Polypropylen

Polypropylen (PP) je druhým nejvýznamnějším průmyslově vyráběným polyolefinem. Jedná se o semikrystalický polymer o stupni krystalinity 60–75 %, díky čemuž je neprůhledný. PP má relativně širokou škálu molekulových hmotností (100 000 až 600 000 g/mol) a nízkou hustotu. Bod tání se pohybuje v rozmezí 160-170 °C. [12]

Vyskytuje se ve třech různých molekulárních strukturách (viz Obr. 7) v závislosti na prostorovém uspořádání. Ataktický PP (na obrázku A) je nepravidelně uspořádaný. Díky své nízké teplotě tání, nízké hustotě a velmi nízké pevnosti je prakticky nežádoucím produktem. Syndiotaktický PP (označení C) vykazuje výrazně lepší vlastnosti než ataktický (s rostoucí takticitou rostou také užitné vlastnosti), jeho výroba je však z důvodu náročné syntézy doposud omezená, v technickém měřítku se neprosadil. Izotaktický PP (na obrázku B) má nejvyšší index izotakticity a z toho plynoucí vysokou teplotu tání a vysokou pevnost. Momentálně se těší velkému zájmu průmyslu a je masově vyráběn. [14]



Obr. 7: Základní jednotka polypropylenu (vlevo) a jeho molekulární struktury dle takticity řetězce (vpravo) [15] [14]

Vlastnosti PP jsou podobné vlastnostem polyethylenu (PE). PP má stejně jako PE výborné elektroizolační vlastnosti a odolnost proti působení agresivních chemických látek. PP má ale lepší odolnost vůči korozi za napětí (praskání), vyšší tvrdost, pevnost a bod tání. Naopak má nižší hustotu a rázovou houževnatost. Krátkodobě odolává teplotám až 140 °C. [12]

PP se zpracovává vstřikováním nebo vytlačováním na trubky, desky, fólie a profily při teplotách 200-270 °C. Desky a bloky lze také lisovat z granulí při teplotě 180-250 °C. Lze ho použít na výrobky, u nichž je třeba vysoká mechanická pevnost, tuhost, dobré elektroizolační vlastnosti nebo chemická odolnost. [16]

1.2. Diferenciální skenovací kalorimetrie

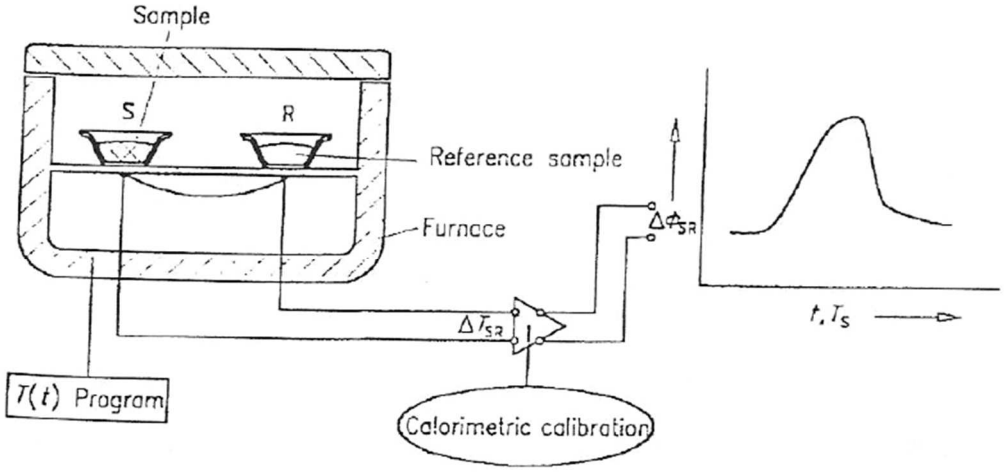
Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC, differential scanning calorimetry) je jednou z metod termické analýzy. Je založena na pozorování změn fyzikálních a chemických vlastností látek při ohřevu a ochlazování. Pojem diferenciální (diferenční) vyjadřuje, že se měřená teplota vzorku plynule porovnává s teplotou referenčního materiálu. [17]

Principem DSC jsou dva lineárně vyhřívané termostaty. Jeden z nich obsahuje misku s analyzovaným vzorkem, druhý obsahuje misku prázdnou, která slouží jako reference. Základem metody je udržení stejné teploty sledovaného vzorku a reference. Pokud se ve vzorku neodehrávají žádné změny, mají obě misky stejnou teplotu. Pokud ale ve vzorku dojde k nějaké změně (např. tání, tuhnutí, sublimace, krystalizace, fázové změny), vzorek buď teplo spotřebovává (endotermické změny jako tání) nebo teplo uvolňuje (exotermické změny jako krystalizace). Touto energetickou potřebou vzorku jsou narušeny rovnovážné podmínky mezi vzorkem a referencí. Z důvodu udržení nulového rozdílu mezi vzorkem a referencí je nutné dodávat teplo buď do vzorku nebo do reference. [18]

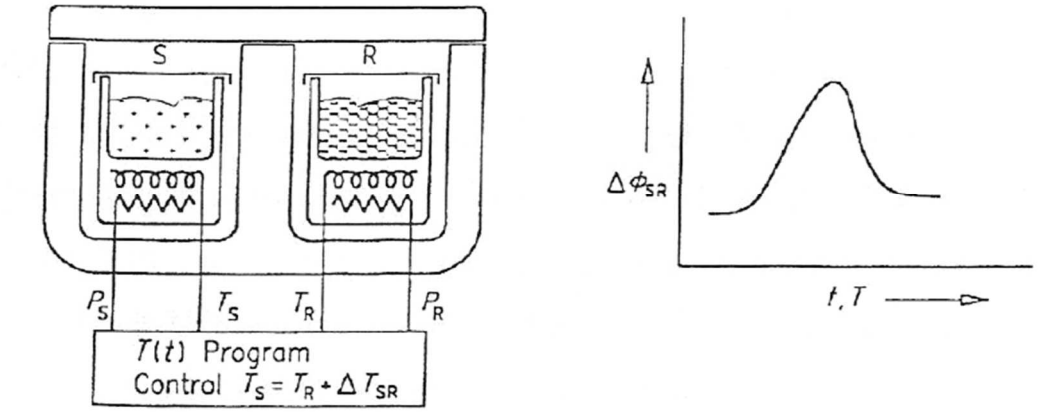
DSC může být prováděna dvěma způsoby, a to DSC tepelného toku nebo DSC s kompenzací příkonu.

DSC tepelného toku je prováděna tak, že stanoviště zkušebního vzorku a reference jsou vystaveny stejnému řízenému teplotnímu režimu pomocí společného topného tělesa (viz Obr. 8). Rozdíl teplot mezi vzorkem a referencí se projeví v důsledku rozdílné tepelné kapacity vzorku a reference, z čehož se poté odvodí rozdíl rychlosti tepelného toku, který se obvykle zaznamenává v závislosti na teplotě referenčního kelímku T_{ref} nebo v závislosti na čase. [19]

U **DSC s kompenzací příkonu** mají stanoviště vzorku a reference samostatná topná tělesa (viz Obr. 9). Při měření je zaznamenáván rozdíl elektrického příkonu, potřebného k udržení stejné teploty vzorku a reference v závislosti na teplotě nebo čase, přičemž podléhají stejnému řízenému teplotnímu režimu. Tento typ DSC zařízení umožňuje zaznamenat velmi citlivé změny teploty a je vhodný ke sledování izotermických dějů. [20]



Obr. 8: DSC tepelného toku [17]



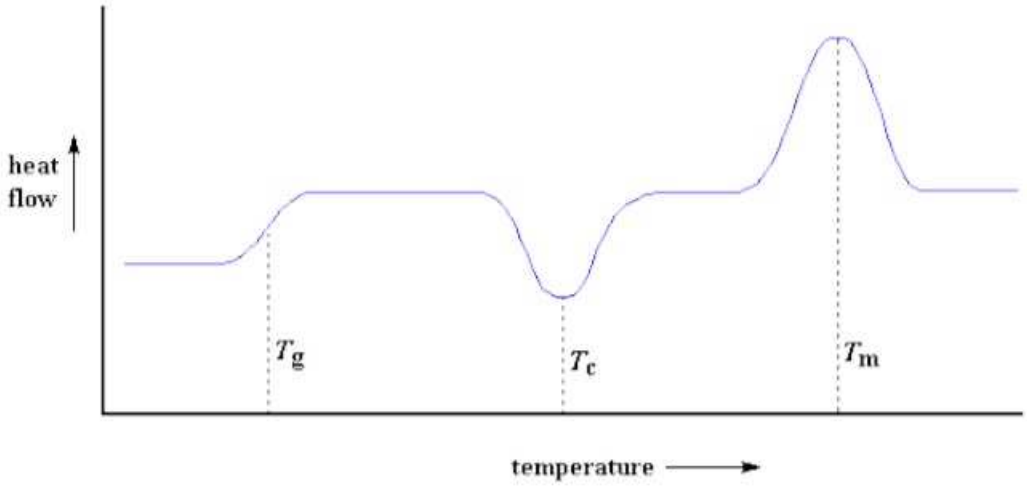
Obr. 9: DSC s kompenzací příkonu [17]

Přístroje pro měření DSC musí být kalibrovány. Způsob a postup kalibrace, včetně materiálů vhodných pro kalibraci, udává norma ČSN EN ISO 11357-1. [17]

1.2.1. DSC křivka

Výstupem měření DSC je křivka (kalorimetrická křivka, termogram), která vyjadřuje tepelný tok jako funkci teploty a času (viz Obr. 10). Z jeho průběhu získáme informace o chování zkoumaného vzorku v daném teplotním režimu. [17]

Před vlastní analýzou je třeba zvážit jaké systémy budou studovány, jaké děje ve vzorku mohou nastat, jak se projeví na DSC křivce a v jakých teplotních režimech budou probíhat. Vyšší rychlost ohřevu zvyšuje citlivost, ale snižuje možnost rozlišení dějů. [20]



Obr. 10: Příklad DSC křivky [21]

Z průběhu DSC křivky jsou patrné některé měřitelné změny ve vzorku. U termofyzikálních měření, kde je teplota základním parametrem, dochází u fázových přechodů prvního a druhého řádu vždy k pohlcení nebo uvolnění určitého množství tepla. Mezi fázové přechody prvního řádu patří krystalizace a tání (na Obr. 10 označena teplota krystalizace T_c a teplota tání T_m), kde krystalizace je reakce exotermická a tání je reakce endotermická. Skelný přechod (na Obr. 10 označen teplotou skelného přechodu T_g) patří mezi přechody druhého řádu. [17]

Následující pojmy popisují charakteristické body a části DSC křivky.

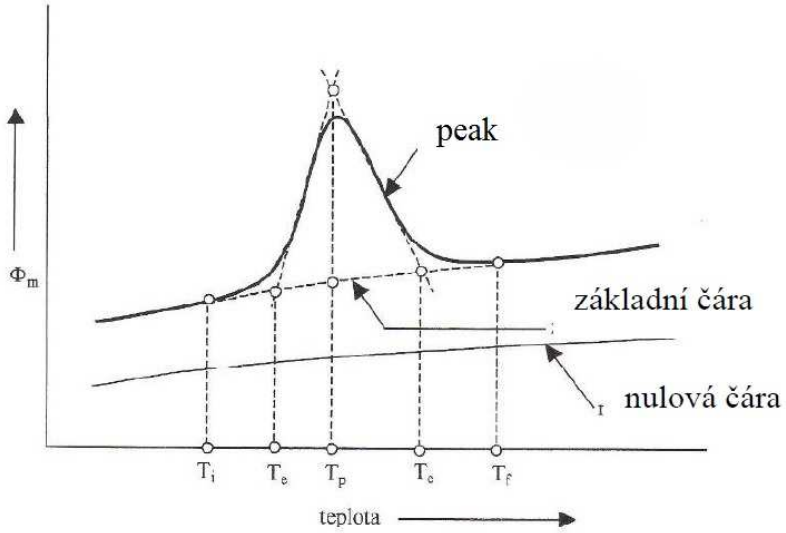
- **Nulová čára** (zeroline, instrument baseline) je měřená křivka prázdného měřícího zařízení, bez vzorků a kelímku nebo jen s prázdnými kelímky, kdy nedochází k žádným reakcím a přeměnám (viz Obr. 11). Její stanovení je potřebné pro měření tepelné kapacity. [19]

- **Základní čára zkušebního vzorku** (baseline, specimen baseline) je oblast na DSC křivce, kde nedochází k reakcím nebo přechodům, zpravidla se uvažuje ta část křivky, která je mimo oblast peaku nebo skoku a její průběh, respektive změna tepelné kapacity v závislosti na čase, je přibližně lineární. Základní čára tedy odráží teplotní závislost tepelné kapacity zkušebního vzorku. [22]

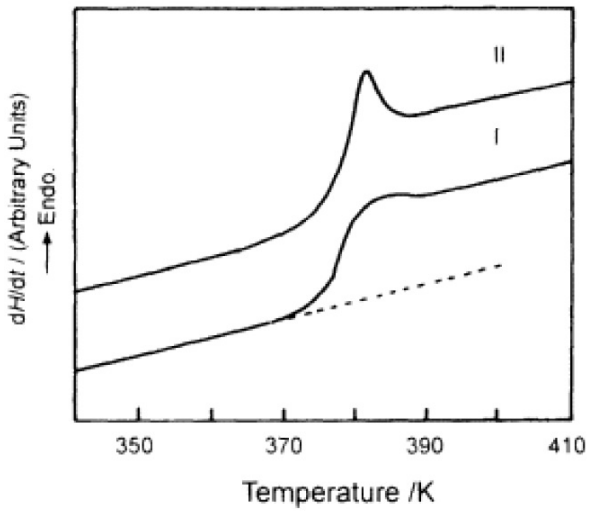
- **Virtuální základní čára** (virtual baseline) je myšlená čára, používá se k proložení reakční nebo přechodové zóny, umožňuje stanovit vrcholovou oblast, ze které je možné zjistit teplotu přeměny (viz Obr. 11). Virtuální čára je vytvořena interpolací nebo extrapolací základní čáry zkušebního vzorku. Interpolovaná a extrapolovaná čára se nemusí nutně shodovat. [19]

- **Peak** je oblast DSC křivky, která se odchyluje od základní čáry, vystupuje k maximu nebo minimu a pak se vrací zpět k základní čáře (viz Obr. 11). Vzniká ve specifickém teplotním nebo časovém intervalu v důsledku změn v měřeném vzorku, např. krystalizace nebo tání. Plocha peaku je přímo úměrná teplu uvolněnému nebo spotřebovanému při reakci, výška peaku je přímo úměrná rychlosti reakce. [17]

- **Skok** (step) je náhlá změna výšky DSC křivky ve vymezeném rozsahu teplot, např. skelný přechod (viz Obr. 10, vyhodnocení viz Obr. 12). Výška skoku je pak rozdíl mezi výškou extrapolované základní čáry před a po skoku. [19]



Obr. 11: Znázornění charakteristických pojmů DSC křivky [20]



Obr. 12: Ukázka použití základní čáry při vyhodnocování skelného přechodu [22]

1.2.2. Vyhodnocení DSC křivek

Diferenciální skenovací kalorimetrie studuje tepelné vlastnosti látek a materiálů. Na základě naměřené DSC křivky jsme schopni vyhodnotit jejich charakteristické vlastnosti. Možnosti aplikace DSC na studium materiálů jsou uvedeny níže.

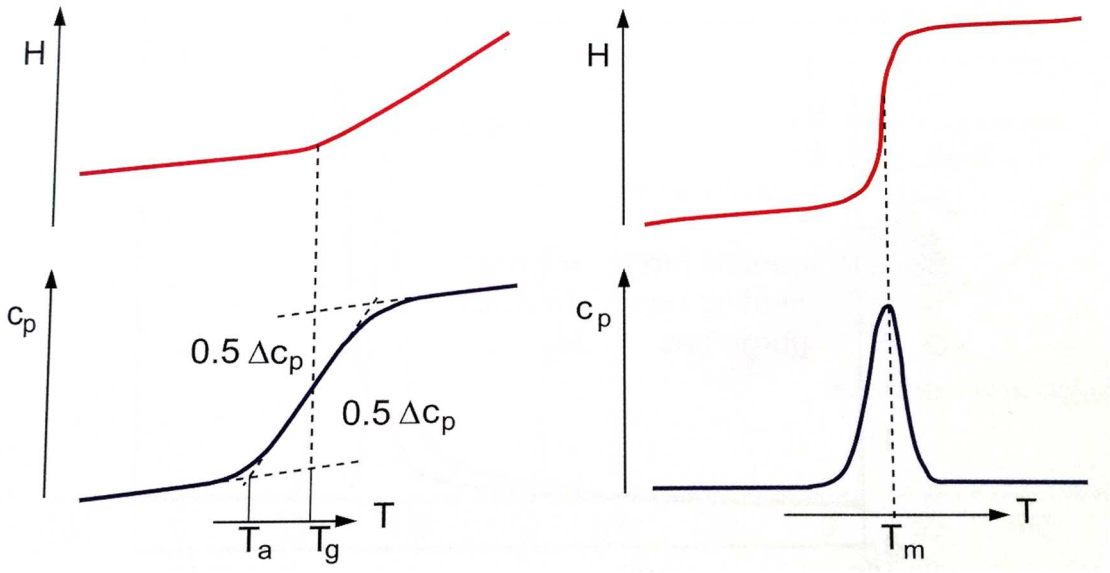
Skelný přechod je vratná změna v amorfním polymeru nebo v amorfních oblastech semikrystalického polymeru a je spojen se změnou vnitřní struktury materiálů, což se projeví zejména na mechanických vlastnostech a také na změně tepelné kapacity c_p. Pod teplotou skelného přechodu T_g je materiál křehký a tvrdý, nad teplotou T_g se materiál stává pružným. [23]

Typický skelný přechod je zobrazen na Obr. 13 jako plynulý nárůst tepelného toku, vyjádřeného závislostí tepelné kapacity c_p na teplotě. Z obrázku je také patrné, že na náhlou změnu tepelné kapacity c_p je vázána změna entalpie H zkoumaného materiálu. [21]

Teplota skelného přechodu T_g se dle normy ČSN EN ISO 11357-2 vyhodnocuje pomocí jedné ze tří metod:

- **metoda poloviční výšky**, kdy se skelnému přechodu přiřadí teplota T_g tak, že se bere její hodnota jako průsečík DSC křivky ve stejné vzdálenosti od obou extrapolovaných základních linií (viz Obr. 13)
- **metoda inflexního bodu**, kdy teplotu T_g přiřadíme k inflexnímu bodu změřené DSC křivky v oblasti skelného přechodu
- **metoda stejných ploch**, kdy teplotu T_g stanovíme pomocí vertikální přímky, kterou umístíme tak, že plochy mezi DSC křivkou a základními liniemi nad a pod křivkou jsou stejné. [23]

Dalším důležitým faktorem je **výška skelného přechodu**, která se určí z rozdílu tepelného toku před a za skokem. Získá se specifická změna tepelné kapacity $\Delta c_p(T_g)$ odpovídající skelnému přechodu. V případě semikrystalických polymerů je výška skoku přímo úměrná jejich amorfnímu podílu. [23]



Obr. 13: Ukázka průběhu DSC křivky při skelném přechodu a tání [24]

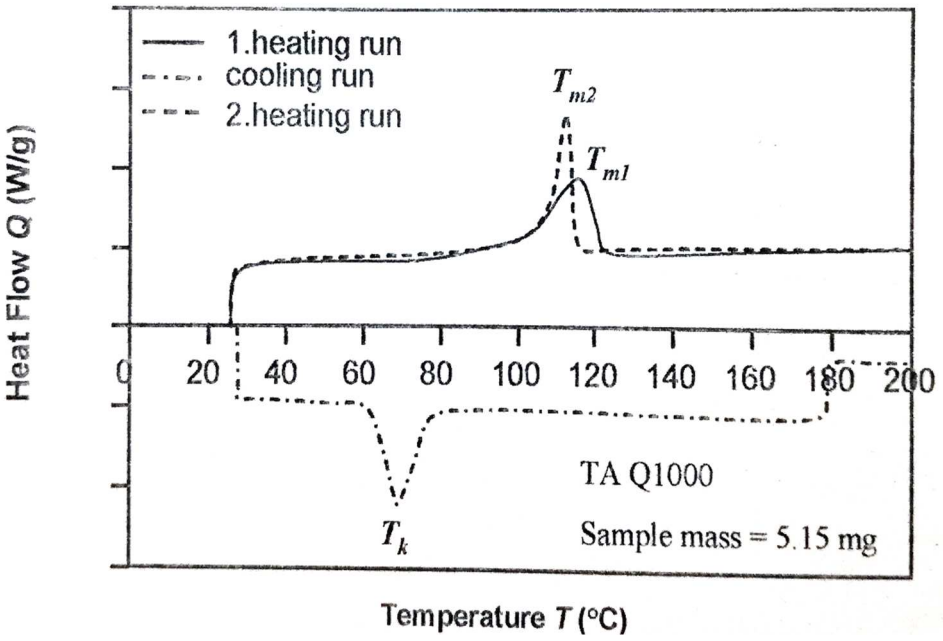
Krystalizace je exotermický proces, který se projeví záporným peakem na DSC křivce (viz Obr. 10). Jedná se o fázovou přeměnu mezi amorfním kapalným stavem a plně krystalickým nebo částečně krystalickým pevným stavem. Teplota krystalizace T_c se určuje v lokálním minimu peaku. [21]

Důležitým parametrem je entalpie krystalizace ΔH_c, která udává teplo uvolněné krystalizací materiálu za konstantního tlaku. Hodnotu entalpie určuje velikost plochy nad peakem směrem k základní linii. Postup pro odečtení velikosti plochy a určení entalpie je popsán v ČSN EN ISO 11357-3. [25]

Tání je endotermický proces, který se projeví kladným peakem na DSC křivce (viz Obr 10). Teplota materiálu zůstává konstantní a dochází k absorpci tepla do vzorku, kde probíhá přeměna z plně nebo částečně krystalického stavu do amorfního kapalného stavu. Teplota tání T_m se určí z lokálního maxima peaku. Obdobně jako u krystalizace se i u tání vyhodnocuje entalpie tání ΔH_t, avšak v tomto případě entalpie udává teplo potřebné k roztavení materiálu. [21]

Teploty tání se mohou při prvním a druhém ohřevu lišit (viz Obr. 14). Tento jev může být způsoben rozdílnou krystalickou formou vzorku a její stálostí, kdy se např. u PB při prvním ohřevu jedná o formu stabilní (rombickou) a při druhém ohřevu o formu nestabilní (tetragonální), tudíž je zřejmé,

že teplota tání je silně závislá na tepelné a mechanické historii materiálu. Na Obr. 14 si můžeme dále všimnout průběhu ochlazování, kdy dochází ke krystalizaci. Krystalizace je, zjednodušeně řečeno, opak tání, neprobíhá však při stejné teplotě. Při ochlazování vzorku se pod teplotou tání nejdříve začnou tvořit krystalizační zárodky, tento jev nazýváme nukleace. Teprve na těchto zárodcích začne růst sférolitů. Vznik sférolitické struktury pak nazýváme krystalizací. Podrobněji o krystalizaci a tání semikrystalických polymerů pojednává kapitola 2.1.3. [26]



Obr. 14: Ukázka rozdílných teplot tání při prvním a druhém ohřevu [26]

Měrná tepelná kapacita c_p vyjadřuje množství tepla potřebné k ohřátí látky jednotkové hmotnosti o 1 $[K]$ za konstantního tlaku.

Dle normy ČSN EN ISO 11357-4 se měrná tepelná kapacita určí ze tří měření, kdy se porovnává a následně vyhodnocuje DSC křivka prázdného přístroje, DSC křivka při kalibraci s vhodným kalibračním materiálem o známé hmotnosti, a nakonec měřením DSC se vzorkem zkoumaného materiálu. Porovnáním těchto tří měření dle postupu uvedeného v normě získáme měrnou tepelnou kapacitu zkoumaného materiálu. [27]

Určení **entalpie reakce** je důležité pro hodnocení vlastností materiálu. Entalpie obecně udává energii uloženou v termodynamickém systému. Při endotermických a exotermických reakcích se entalpie systému mění a právě teplo, uvolněné nebo spotřebované při exotermické nebo endotermické reakci zkoumaného vzorku materiálu, odpovídá změně entalpie. Této změně se pak říká entalpie reakce. Její hodnotu určuje plocha peaku pod nebo nad křivkou směrem k virtuální základní čáře, která je reakční oblastní proložena. K jejímu přesnému stanovení dále potřebujeme znát čtyři teploty, a to sice teplotu na začátku a na konci reakce, pak také teploty, které leží na průsečících virtuální základní čáry s tečnami ke křivce procházejícími inflexními body. Přesný postup určení popisuje norma ČSN EN ISO 11357-5. Ta také udává, jakým způsobem můžeme určit **zbytkovou entalpii** a **stupeň konverze** (poměr přeměněného a celkového množství materiálu v průběhu reakce). [28]

Oxidace polymeru je jeden z mechanismů degradace polymerů. Ta může probíhat samovolně na vzduchu nebo působením oxidačního činidla. Následkem toho dochází v materiálu ke štěpení makromolekul, poklesu molekulové hmotnosti a může dojít až k depolymeraci. Oxidace se projevuje změnou vzhledu materiálu (žloutnutí, skvrny, ztráta lesku, křídovatění) a ztrátou mechanických vlastností (houževnatost, tažnost, pevnost). Za normálních podmínek je rychlost oxidace materiálu nízká, zvyšuje se však vlivem UV záření, vyšších teplot a mechanickým namáhání. [29]

Stanovení doby a teploty oxidace popisuje norma ČSN EN ISO 11357-6.

Oxidačně – indukční čas (izotermický OIT) je relativní míra odolnosti stabilizovaného materiálu vůči oxidačnímu rozkladu, stanovená kalorimetrickým měřením času do počátku exotermické oxidace materiálu. Ta probíhá při definované teplotě v atmosféře kyslíku nebo vzduchu za atmosférického tlaku.

Oxidačně – indukční teplota (dynamická OIT) je relativní míra odolnosti stabilizovaného materiálu vůči oxidačnímu rozkladu, stanovená kalorimetrickým měřením teploty do počátku exotermické oxidace materiálu. Ten je vystaven definované rychlosti zahřívání v atmosféře kyslíku nebo vzduchu za atmosférického tlaku. [30]

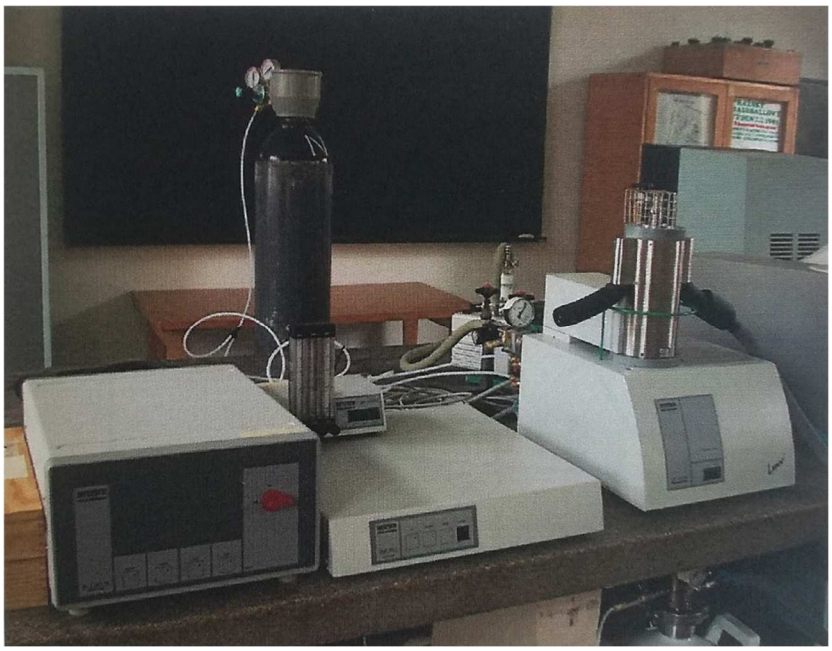
Jelikož jsou veškeré výstupy DSC analýzy silně závislé na hmotnosti vzorku zkoumaného materiálu, je nutné věnovat přípravě vzorku zvláštní pozornost. Dle normy ČSN EN ISO 11357-1 může být vzorek skupenství pevného nebo kapalného, mimořádná péče se musí věnovat tomu, aby nedošlo ke kontaminaci materiálu. Při odebírání vzorku z většího kusu materiálu je nutno dbát na to, aby nebyl materiál vystaven zahřátí a tím nedošlo ke změně struktury vlivem tepla, což se projeví v tepelné historii materiálu a znemožní správné vyhodnocení měření. Lze tedy říci, že nesprávná příprava vzorku může změnit termodynamické vlastnosti zkoumaného materiálu. [19]

2. Experimentální část

Cílem práce je charakterizovat možnosti hodnocení vlastností polymerních materiálů pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). K analýzám byly dodány vzorky polymerů, které byly vystaveny opakovaným ohřevům při specifických podmínkách. Výsledky měření pak byly vyhodnoceny pomocí softwaru, získané hodnoty poté podrobeny dalšímu studiu.

2.1. Laboratorní vybavení

V laboratoři Ústavu materiálového inženýrství je pro měření diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) k dispozici přístroj NETZSCH STA 409PG LUXX (viz Obr. 15). Rozsah teplot – 120 °C až + 600 °C.



Obr. 15: Zařízení pro termickou analýzu NETZSCH STA 409PG LUXX [10]

Při této metodě je registrován tepelný příkon dodávaný do vzorku, potřebný k udržení nulového teplotního rozdílu mezi vzorkem a srovnávací látkou, měření je prováděno při konstantním ohřevu nebo ochlazování. DSC umožňuje na vzorcích o hmotnosti 5-50 mg umístěných v peci ve zvolené atmosféře (např. dusíku) při zadaném teplotním programu určovat teploty skelného přechodu, tání, krystalizace a tepelné zabarvení fázových přeměn.

Metodu DSC lze použít k rychlé identifikaci polymerů, k hodnocení kopolymerů a polymerních směsí a ke studiu nerovnovážných stavů a přeměn v makromolekulárních soustavách. Lze určit krystalinitu. Více o metodě DSC hovoří kapitola 1.2.

2.2. Vzorky

Experiment 1

Pro první experiment byl zkoumaným materiálem polybuten (PB). Charakteristika PB je uvedena v kapitole 1.1.5. Pro analýzu metodou DSC byly k dispozici vzorky PB trubek bez temperace, s temperací (90 °C po dobu 4 hodin) a vzorek granulí, použitých pro jejich výrobu. PB trubky se vyrábějí vytlačováním na extrudérech, kdy výchozím materiálem je právě granulát, který se roztaví a pomocí extrudéru se vytlačuje na trubky. Trubky pak mohou být temperovány. Cílem experimentu bylo zhodnotit vliv temperace na kvalitu materiálu.

Experiment 2

Pro druhý experiment byl zkoumaným materiálem polypropylen (PP). Charakteristika PP je uvedena v kapitole 1.1.6. Pro analýzu byly k dispozici kelímky z PP. Ty se vyrábějí tak, že se nejprve vytlačováním vyrobí fólie (70 % granulát, 30 % recyklát), ta se znovu ohřeje a tvaruje na kelímky. Protože některé výrobní várky kelímků při kontrole praskají, byly k dispozici vzorky PP kelímků, kdy jedna sada byla v pořádku (OK), druhá sada vykazovala praskavost (NOK). Jelikož bylo vysloveno podezření, že za praskavostí stojí degradace materiálu vlivem opakovaného ohřevu, byly k dispozici také granule (výchozí materiál) a čtyři sady fólií a kelímků, na jejichž výrobu bylo vždy použito 100 % recyklátu opakovaně po čtyři cykly. Cílem experimentu pak bylo zhodnotit vliv opakovaného použití recyklátu na degradaci materiálu a analyzovat, proč kelímky praskají.

Pro měření metodou DSC byly pro oba experimenty použity granule a vzorky o váze 15–25 mg, které byly šetrně odebrány ze zkoumaných polotovarů či výrobků.

2.3. Postup měření

Měření bylo prováděno v souladu s normou ČSN EN ISO 11357-1, postup byl pro oba experimenty totožný.

Nejprve byly připraveny vzorky materiálů. Granule jsou z výroby dostatečně malé, proto byly použity přímo. Z fólií, trubek a kelímků pak byly vystřižením (odříznutím) odebrány vzorky o hmotnosti 15-25 mg. U PP kelímků se vzorky odebíraly vždy ze stejného místa, aby byly podmínky pro měření pokud možno stejné. Takto připravené vzorky se potom pomocí pinzety vložily do předem připravených hliníkových kelímků určených pro DSC analýzu. Kelímky se vzorky se poté umístily do zařízení, kde již byl umístěn prázdný (referenční) kelímek.

Na základě znalosti zkoumaného materiálu se pomocí softwaru nastavil teplotní program, kterému byl vzorek podroben. Tento program obsahoval čtyři kroky, jdoucí chronologicky za sebou. Rychlosti ohřevu nebo ochlazování vycházejí z normy, teploty se nastavují dle zkoumaného materiálu. Na konec programu pak byly zařazeny pojistky (programové funkce), které zabraňují přehřátí zařízení nebo zničení vzorku.

1. **Počáteční bod** – výchozí teplotou byla zvolena teplota v místnosti, v našem případě 25 °C. Pokud se teplota uvnitř zařízení a nastavená teplota neshodují, přístroj rozdíl vyrovná.
2. **Ohřev** – konečná teplota ohřevu se nastavuje cca 50 °C nad teplotu tání materiálu, v našem případě byla nastavena teplota 220 °C (pro PP), rychlost ohřevu dle normy 10 K/min.
3. **Isoterma** – pro dosažení ustálených podmínek před ochlazováním se po ohřevu nastavuje velmi pomalé ochlazování (1 K/min) po dobu 5 minut, nahrazuje se tak isotermická koncová čára. Jelikož si časy jednotlivých úseků vypočítává software sám, nastavují se pouze teploty, kterých chceme při jednotlivých úsecích dosáhnout, tzn. nastavíme ochlazování na 215 °C rychlostí 1 K/min.
4. **Ochlazování** – konečná teplota byla nastavena na 20 °C, rychlost ochlazování 5 K/min.

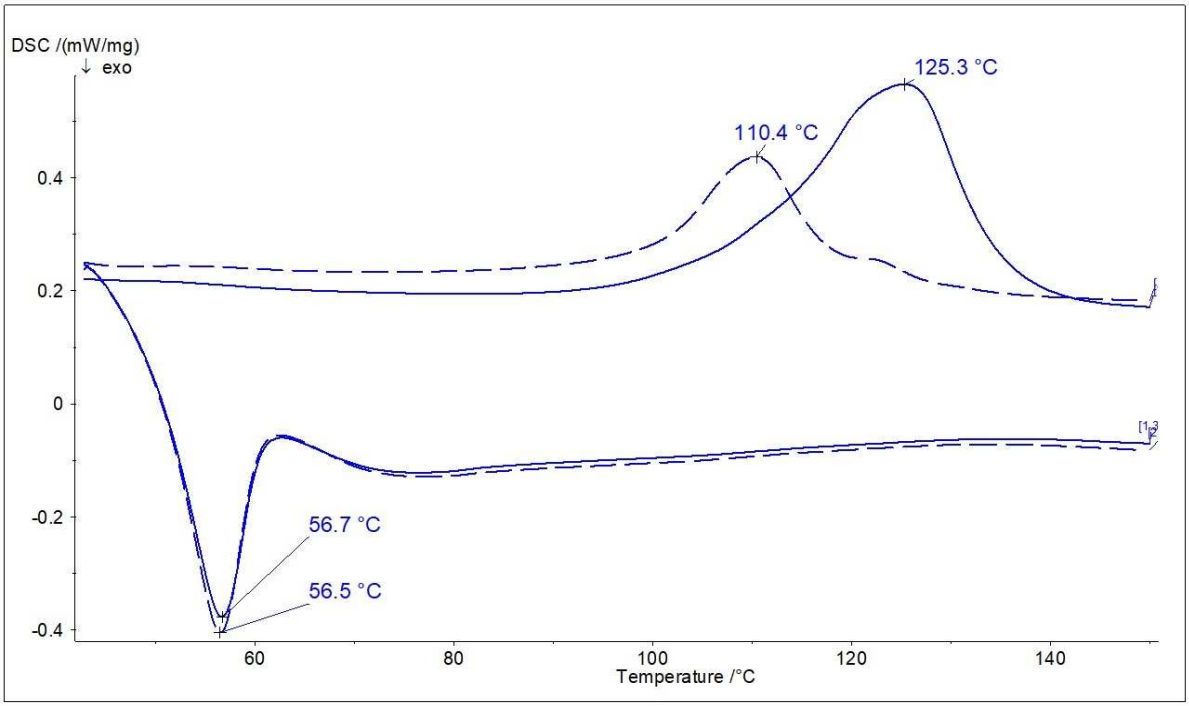
Po dokončení měření vyhodnotíme pomocí softwaru termogram (DSC křivku), který dále upravujeme do námi požadovaného tvaru, tzn. upravíme osy, ohraničíme termogram teplotami, mezi kterými se nachází kvazistacionární oblast, tj. oblast, ve které dochází k očekávaným dějům (tání, krystalizace). Vymezením kvazistacionární oblasti zabráníme, aby bylo měření ovlivněno procesy na začátku a konci měření.

Software dále umožňuje vyhodnotit jednotlivé děje, tzn. teplotu tání a teplotu krystalizace, případně teplotu skelného přechodu, entalpii tání a krystalizace, eventuálně specifickou změnu měrné tepelné kapacity. Vyhodnocení probíhá v souladu s normou, práce s programem je jednoduchá a jasná. Při posuzování naměřených dat je možné kombinovat termogramy jednotlivých měření a lépe tak pozorovat rozdíly v chování vzorků při ohřevu či ochlazování.

3. Výsledky a diskuze

3.1. Experiment 1

V prvním experimentu byly zkoumány vzorky polybutenu (PB), které byly vystaveny opakovaným ohřevům. Popis vzorků a postupu měření je popsán v kapitolách 2.2 a 2.3. Charakteristika PB je popsána v kapitole 1.1.5. V termogramech jsou vždy znázorněny oba ohřevy, přičemž první ohřev je vyznačen plnou čárou a druhý ohřev přerušovanou čárou.



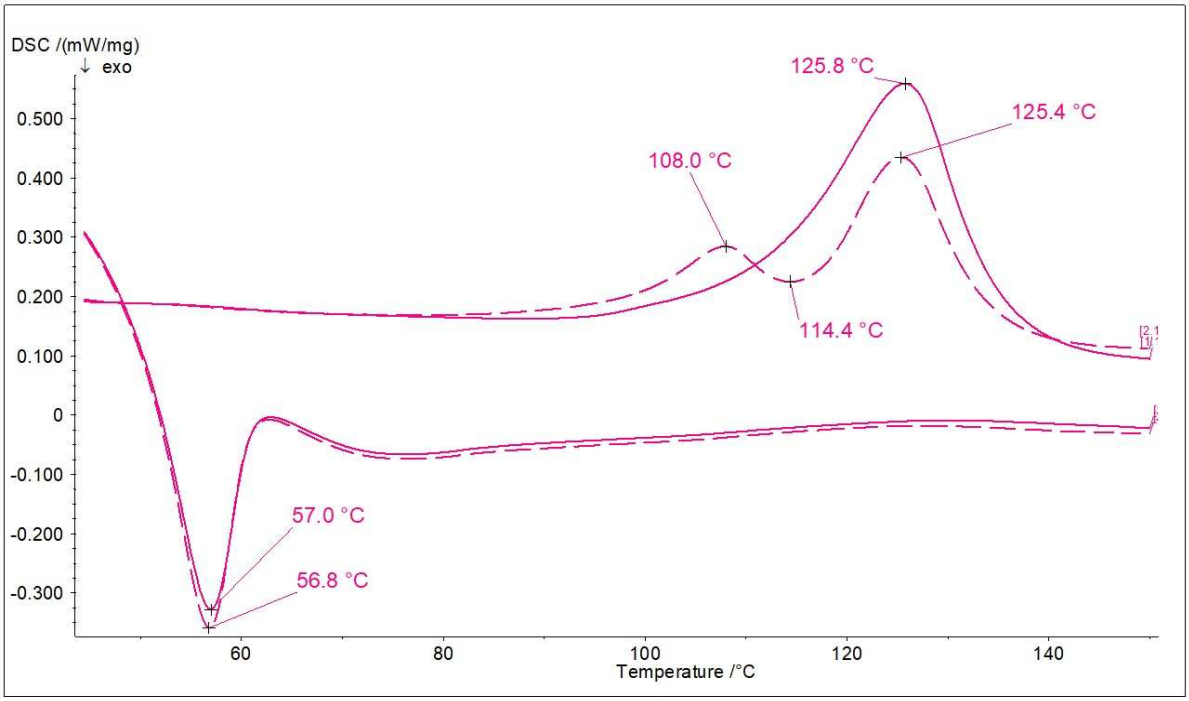
Obr. 16: Experiment 1 – PB trubka (bez temperace)

Prvním testovaným vzorkem byla **PB trubka bez temperace** (graf viz Obr. 16). Z naměřených hodnot je patrné:

- při druhém ohřevu je teplota tání výrazně nižší než při prvním ohřevu
- u druhého ohřevu nedochází k rozdvojení peaků, dochází však k reakci v materiálu, jelikož průběh křivky po dosažení teploty tání není hladký
- teploty a průběhy krystalizace jsou při prvním i druhém ohřevu shodné

Nejhladších křivek při měření dosahuje PB trubka bez temperace. U té jsme však předpokládali průběh nejhorší, a to právě vzhledem k tomu, že materiál prošel výrobním procesem, ale jeho následky nebyly odstraněny

temperováním. Teplota tání je při druhém ohřevu výrazně nižší, k tání dochází při teplotě 110,4 °C na rozdíl od předchozího vzorku. Zároveň sice nedochází k rozdvojení peaků, průběh křivky po dosažení teploty tání ale není hladký. Zda se jedná o chybu měření by vyloučilo či potvrdilo větší množství provedených experimentů.



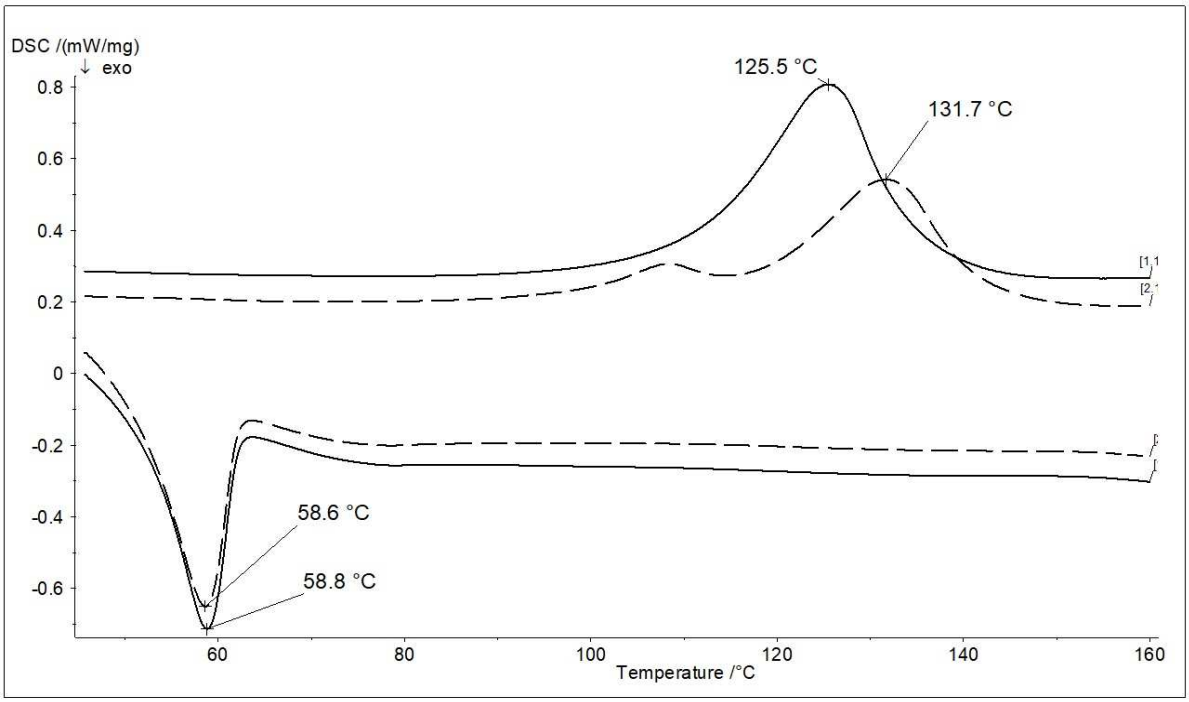
Obr. 17: Experiment 1 – PB trubka (temperace na teplotě 90 °C po dobu 4 hodin)

Druhým testovaným vzorkem byla **PB trubka s temperací** (výdrž na teplotě 90 °C po dobu 4 hodin, graf viz Obr. 17). Z naměřených hodnot je patrné:

- při druhém ohřevu je teplota tání stejná jako při prvním ohřevu
- u druhého ohřevu se výrazně rozdvojily peaky tání
- teploty a průběhy krystalizace jsou při prvním i druhém ohřevu shodné

Temperování (žíhání) trubek slouží k odstranění vnitřního pnutí po výrobě a zabránění vzniku trhlin. Probíhá při konstantní teplotě, která je dána materiálem po dobu, která vyplývá z použité teploty a tloušťky trubky. Temperováním materiálu se u trubky zlepšuje kvalita její struktury, která mohla být narušena výrobním procesem. Tím, že je materiálu umožněna výdrž na teplotě, dochází v materiálu k dokrystalizaci a také zlepšení a zjemnění krystalické struktury.

Tento proces je podobný žíhání kovových materiálů. Od takového materiálu pak lze očekávat, že se zlepšení jeho struktury odrazí v termogramu. Při prvním a druhém ohřevu je teplota tání prakticky stejná, tento jev je možné přisuzovat právě temperování. Na druhou stranu u druhého opět dochází k rozdvojení peaků při tání, tentokrát výrazněji, než tomu bylo u granule. Z teplot a průběhů krystalizace je zřejmé, že nedošlo ke změně krystalinity vlivem temperování.



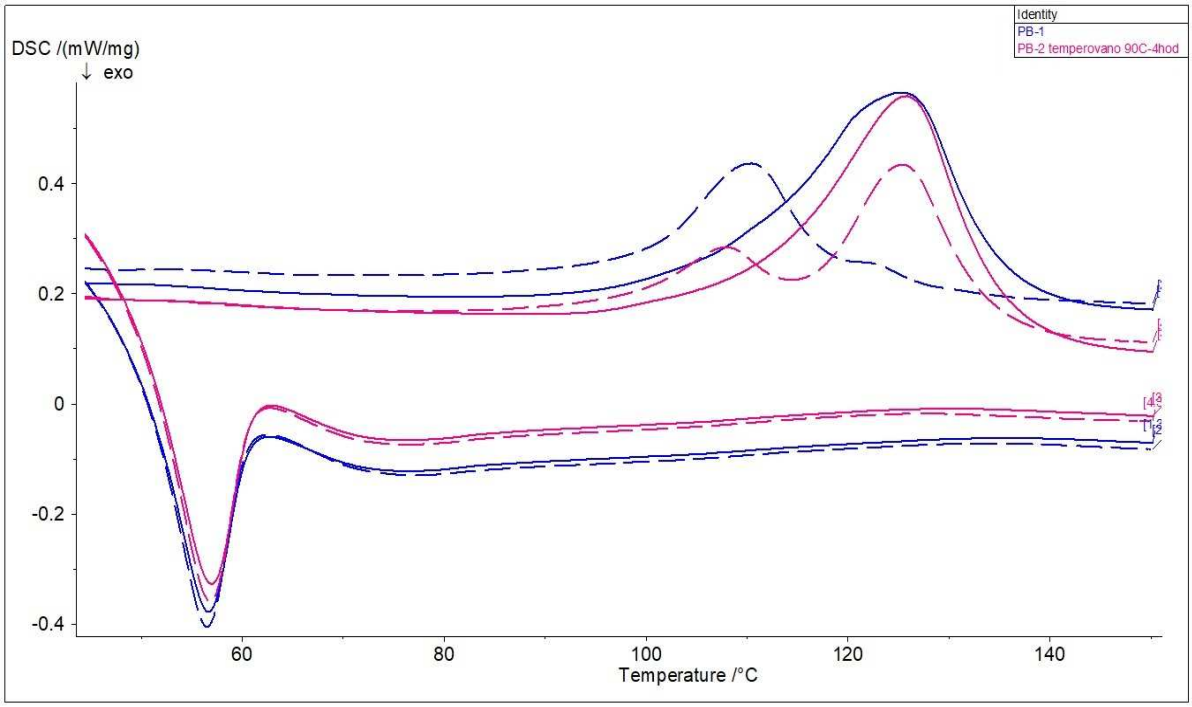
Obr. 18: Experiment 1 - PB granule

Třetím testovaným vzorkem byla **PB granule** (graf viz Obr. 18). Z naměřených hodnot je patrné:

- při druhém ohřevu je teplota tání výrazně vyšší než při prvním ohřevu
- u druhého ohřevu se rozdvojily peaky tání
- teploty a průběhy krystalizace jsou při prvním i druhém ohřevu shodné

Norma ČSN EN ISO 11357-1 praví, že z prvního ohřevu by měla být patrná tepelná historie vzorku, z ochlazování a druhého ohřevu pak tepelné vlastnosti materiálu. Co se týče přechodu mezi kapalnou a pevnou fází, ochlazování bude indikovat nukleaci a teplotu nebo kinetiku krystalizace, zatímco druhý ohřev bude odrážet tavné vlastnosti materiálu. Rozdvojené peaky je možné vysvětlit změnou krystalického uspořádání, zvláštní ale je, že takové hodnoty

vykazuje granule, která je výchozím materiálem a měla by být neposkvrněna výrobním procesem. Je možné, že za rozdvojenými peaky stojí změna stabilní formy na formu nestabilní vlivem ohřevu. Je také možné, že výrobce se dopouští při výrobě materiálu chyby, toto vysvětlení je ale nepravděpodobné. Pro nalezení vysvětlení by bylo potřeba více informací od výrobce, zároveň více informací z literatury, z jiných vědeckých pracovišť, provedení dalších např. mechanických zkoušek, které by potvrdily nebo vyvrátily možné hypotézy a hlubší studium chování materiálu jako takového. Obdobně těžko vysvětlitelné je i zvýšení teploty tání při druhém ohřevu, hodnota teploty tání by měla být dle zkušeností při druhém ohřevu nižší. Stejné teploty a průběhy krystalizace naopak naznačují, že v materiálu nedochází ke změně krystalinity.



Obr. 19: Experiment 1 - porovnání vzorků s temperací a bez temperace

Z porovnání hodnot naměřených u PB trubek s temperací a bez temperace (viz Obr. 19) vyplývá:

- teploty tání jsou při prvních ohřevech stejné, u trubky s temperací je peak symetričtější a užší
- je patrná spojitost mezi rozdvojenými peaky tání při druhém ohřevu u trubky s temperací a mezi výrazně nižší teplotou tání u druhého ohřevu trubky bez temperace

- teploty a průběhy krystalizace jsou při prvním i druhém ohřevu u obou materiálů shodné

Z porovnání naměřených hodnot u trubky s temperací a trubky bez temperace lze usuzovat následující závěry. Vlivem temperace dochází ke zlepšení a zjemnění struktury, což je patrné z prvních ohřevů, kdy u trubky s temperací je peak tání užší a symetričtější. Naopak těžko vysvětlitelné je rozdvojení peaků u druhého ohřevu trubky s temperací. Jelikož podobné vlastnosti vykazovala granule, je patrné, že se temperováním eliminuje vliv výrobního procesu a materiál se svým chováním přibližuje chování výchozího materiálu použitého pro jeho výrobu. Z měření druhých ohřevů je také patrná spojitost mezi rozdvojenými peaky u trubky s temperací a mezi výrazně nižší teplotou tání u trubky bez temperace. Tato souvislost by mohla sloužit jako vodítko při hledání odpovědi, cílem této práce ale není vysvětlit proč materiál takové hodnoty vykazuje. Vzhledem k tomu, že průběhy a teploty krystalizace jsou stejné pro oba materiály i oba ohřevy, lze říci, že temperace nemá vliv na změnu krystalinity materiálu.

3.2. Experiment 2

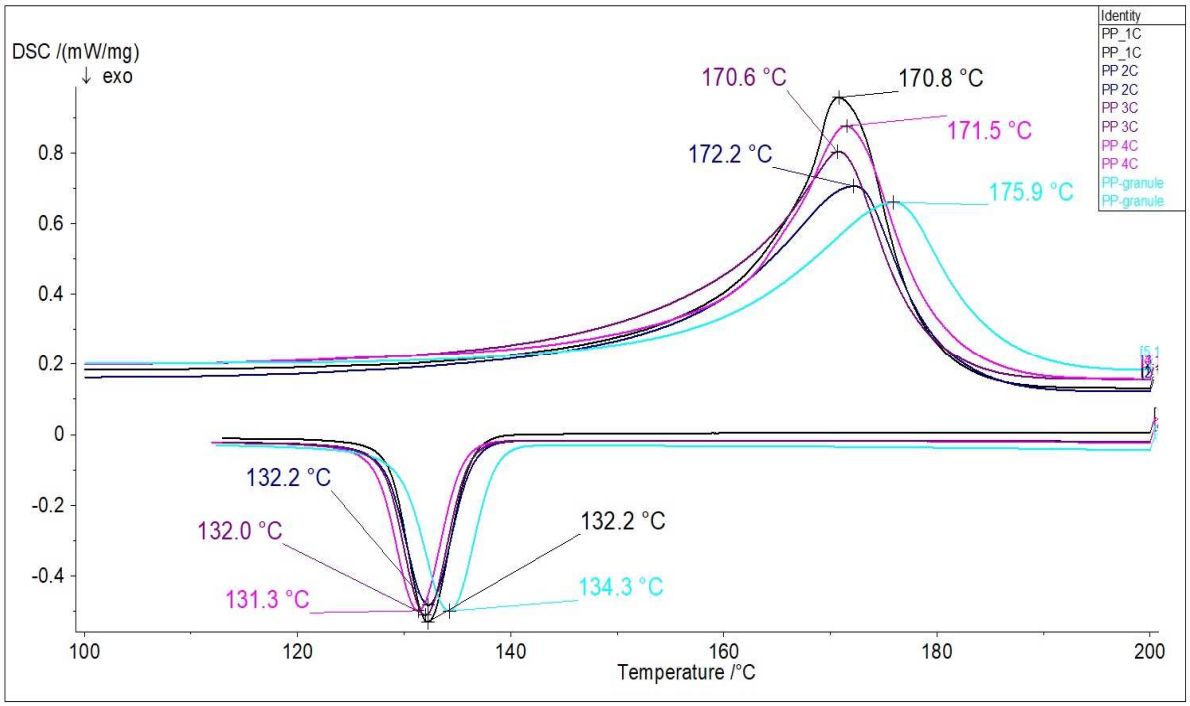
V druhém experimentu byly zkoumány vzorky polypropylenu (PP), které byly vystaveny opakovaným ohřevům. Popis vzorků a postupu měření je objasněn v kapitolách 2.2 a 2.3. Charakteristika PP je popsána v kapitole 1.1.6. V termogramech jsou vždy znázorněny oba ohřevy, přičemž první ohřev je vyznačen plnou čárou a druhý ohřev přerušovanou čárou.

Experiment 2A – zkoumání vlivu opakovaného použití recyklátu na degradaci materiálu

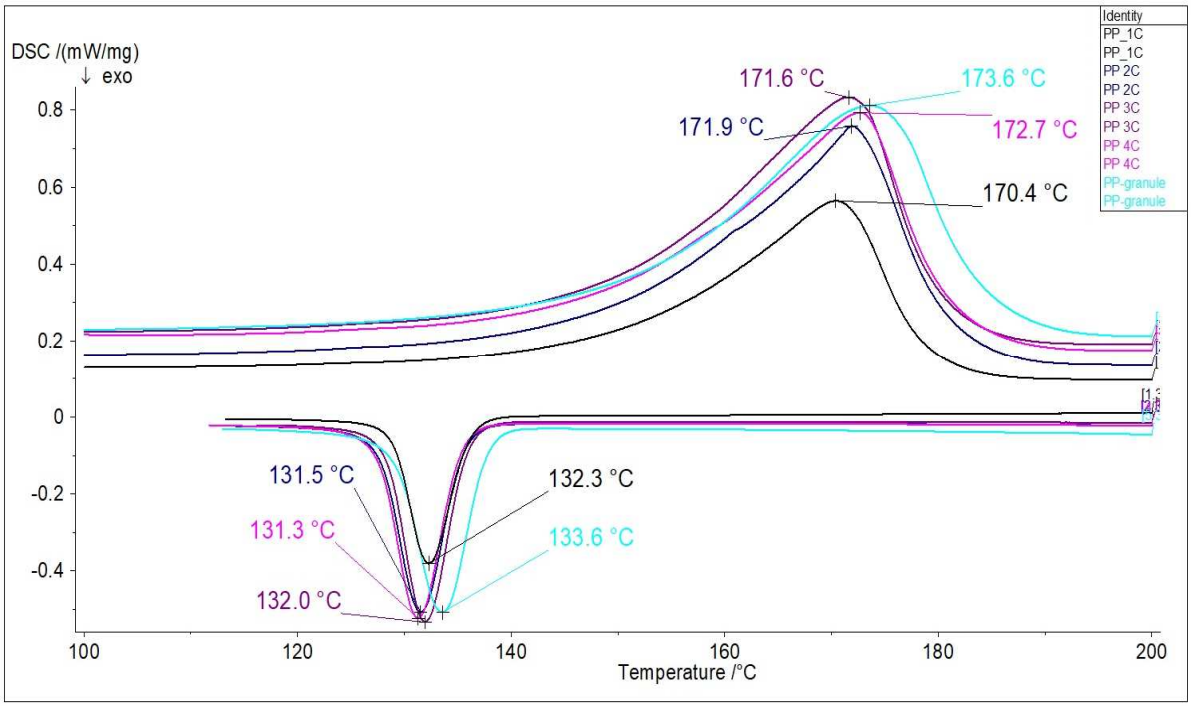
První část druhého experimentu je zaměřena na hodnocení vlivu použití recyklátu při výrobě kelímků na jejich praskavost. Za tímto účelem byly vyrobeny vzorky fólií a kelímků, na jejichž výrobu bylo použito vždy 100 % recyklátu. Výroba probíhala tak, že se nejprve z granulátu vytlačováním vyrobila fólie, ta se poté znovu zahřála a byly vytvarovány kelímky, zbytky materiálu byly nasekány a znovu použity pro výrobu fólie. Tímto postupem byly vytvořeny vzorky čtyř cyklů použití čistého recyklátu. Dále byl zkoumán granulát, který je používán k výrobě kelímků. V praxi jsou kelímky vyráběny ze 70 % granulátu a 30 % recyklátu.

Z prvního ohřevu těchto vzorků (graf viz Obr. 20) je patrné:

- teploty tání jsou u vzorků všech čtyř cyklů použití recyklátu téměř stejné, nepatrně vyšší hodnoty vykazuje druhý a čtvrtý cyklus (2C a 4C, viz legenda)
- teplota tání granulátu je vyšší než u ostatních vzorků, k tání dochází při teplotě 175,9 °C, teploty tání recyklátů jsou v rozmezí 170,6 – 172,2 °C
- teploty a průběhy krystalizace jsou pro všechny čtyři cykly relativně stejné, nižší hodnotu vykazuje čtvrtý cyklus, rozdíl ale není téměř patrný
- teplota krystalizace granulátu je nepatrně vyšší, ke krystalizaci granulátu dochází při teplotě 134,3 °C na rozdíl od ostatních vzorků



Obr. 20: Experiment 2A – čtyři cykly použití recyklátu a PP granulát (1. ohřev)



Obr. 21: Experiment 2A – čtyři cykly použití recyklátu a PP granulát (2. ohřev)

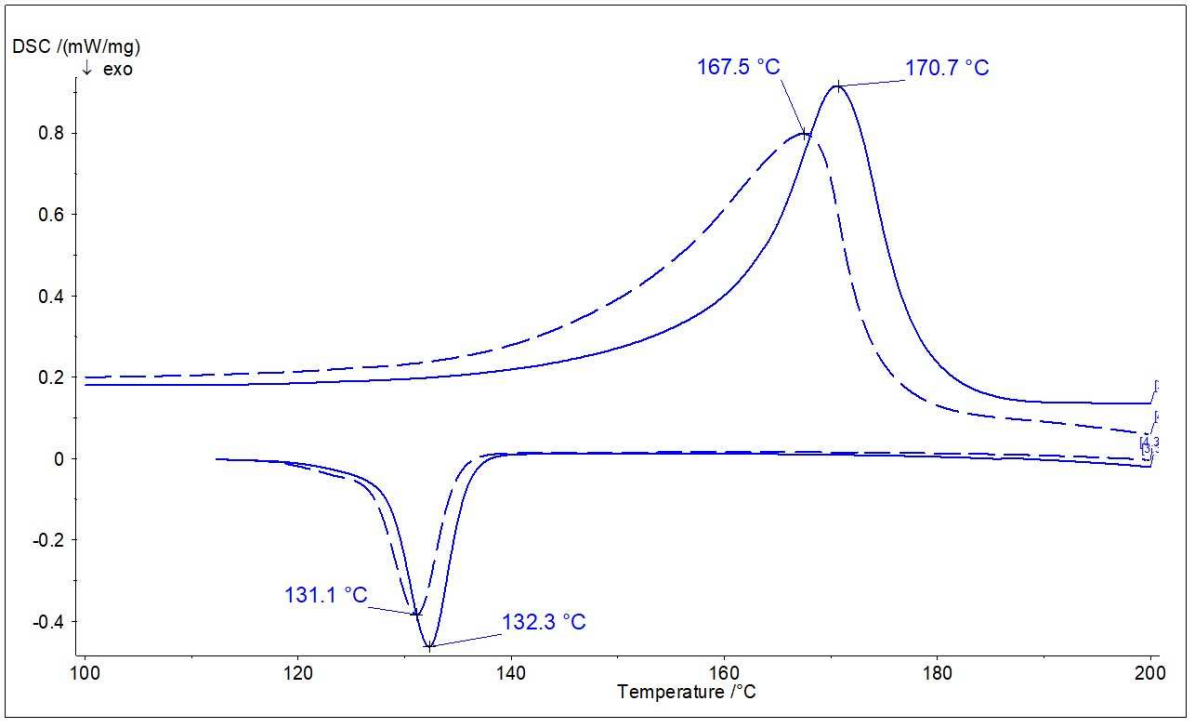
Z druhého ohřevu těchto vzorků (graf viz Obr. 21) je patrné:

- teploty tání jsou u vzorků všech čtyř cyklů použití recyklátu víceméně stejné, při druhém ohřevu jsou teploty téměř totožné s prvním ohřevem, rozdíly jsou minimální, pouze první cyklus vykazuje výrazně menší peak tání než ostatní vzorky, což může být způsobeno nižší váhou vzorku
- teplota tání granulátu je u druhého ohřevu výrazně nižší než při prvním ohřevu
- teploty a průběhy krystalizace jsou u všech čtyř cyklů víceméně shodné s hodnotami z prvního ohřevu, pouze první cyklus má nepatrně menší plochu peaku, může jít o chybu měření
- teplota a průběh krystalizace granulátu je u druhého ohřevu téměř stejná s prvním ohřevem, teplota je i při druhém ohřevu vyšší než u zbylých čtyř cyklů

Z naměřených hodnot vyplývají následující závěry. Granulát není zatížen výrobním procesem a můžeme ho tedy brát jako referenční vzorek, se kterým budeme srovnávat ostatní cykly. Teplota tání granulátu je při prvním ohřevu vyšší než u ostatních cyklů, zde je patrný vliv zpracovatelského procesu (vytlačování fólií), vyšší je i teplota krystalizace, což ukazuje na jiné podmínky nukleace. Všechny čtyři cykly použití recyklátu vykazují téměř totožné hodnoty (při prvním i druhém ohřevu), vzorky se v důležitých bodech (teplota tání, teplota krystalizace) nijak výrazně neliší. Dá se tedy usuzovat, že materiál opakovanými ohřevy nedegraduje, a tudíž nemá vliv na praskavost kelímků.

Experiment 2B – zkoumání rozdílů mezi praskajícími, vadnými kelímky (NOK) a kelímky bez vad (OK)

Druhá část druhého experimentu je zaměřena na hodnocení rozdílů mezi vadnými kelímky a kelímky bez vad.



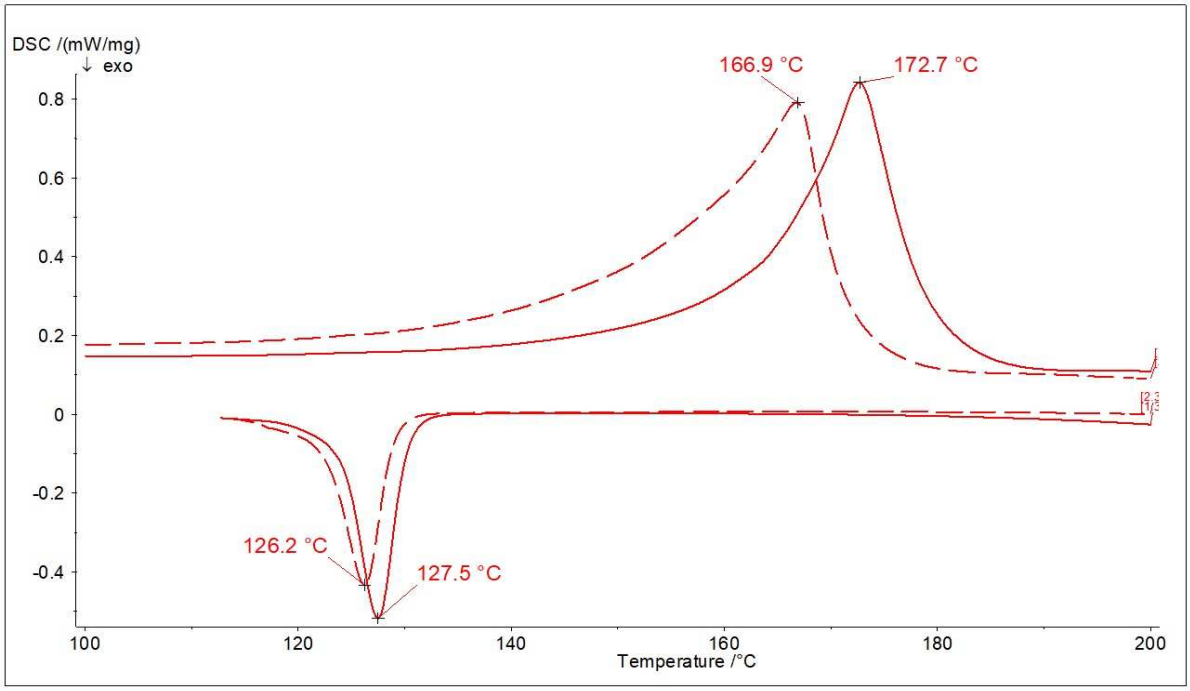
Obr. 22: Experiment 2B – první a druhý ohřev OK vzorku

Z prvního a druhého ohřevu **OK vzorku** (graf viz Obr. 22) je patrné:

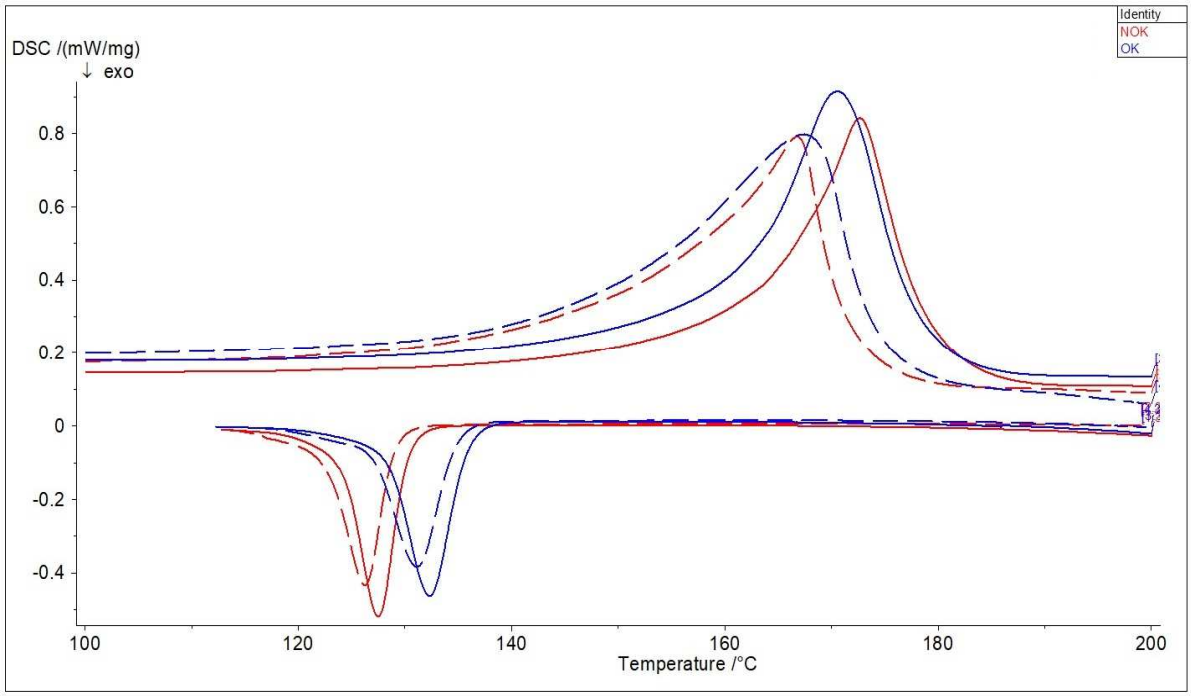
- teplota tání druhého ohřevu je nižší oproti prvnímu ohřevu, peak tání je u prvního ohřevu užší a symetričtější, je patrný rozdíl výšek peaků tání
- teplota krystalizace je u druhého ohřevu nižší, peak krystalizace je výrazně menší

Z prvního a druhého ohřevu **NOK vzorku** (graf viz Obr. 23) je patrné:

- teplota tání druhého ohřevu je výrazně nižší, výšky peaků tání jsou téměř totožné
- teplota krystalizace je u druhého ohřevu nižší, peak krystalizace je výrazně menší



Obr. 23: Experiment 2B – první a druhý ohřev NOK vzorku

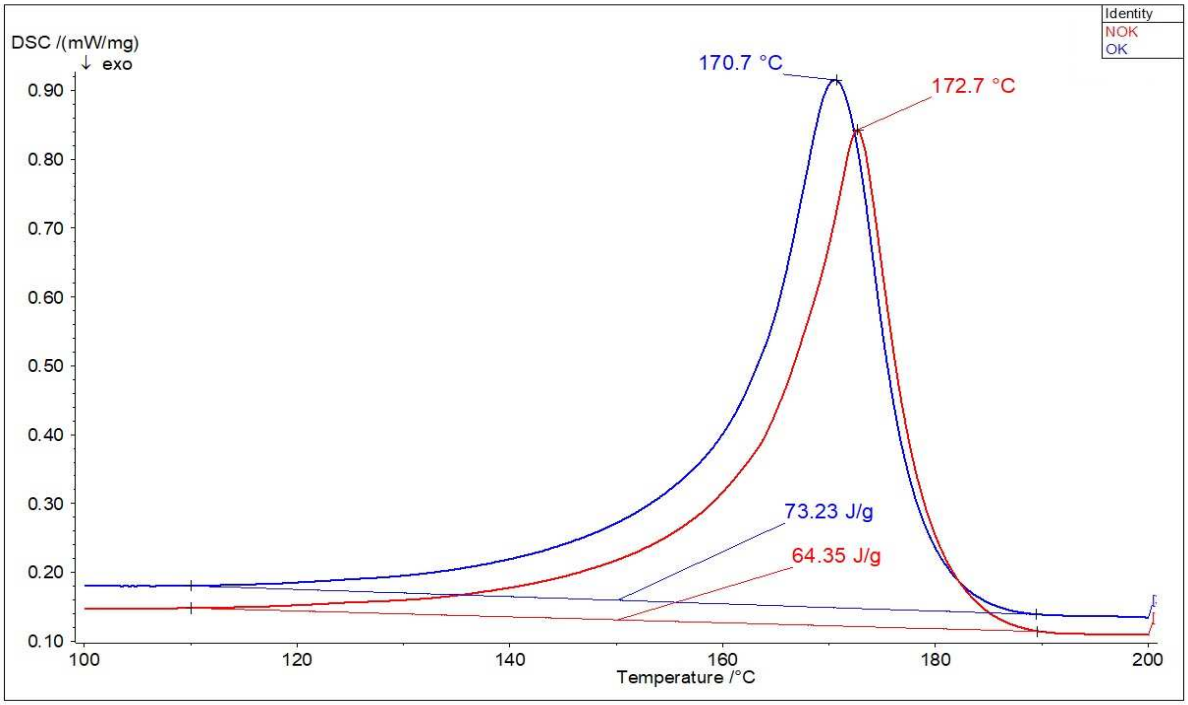


Obr. 24: Experiment 2B – porovnání ohřevů OK a NOK vzorku

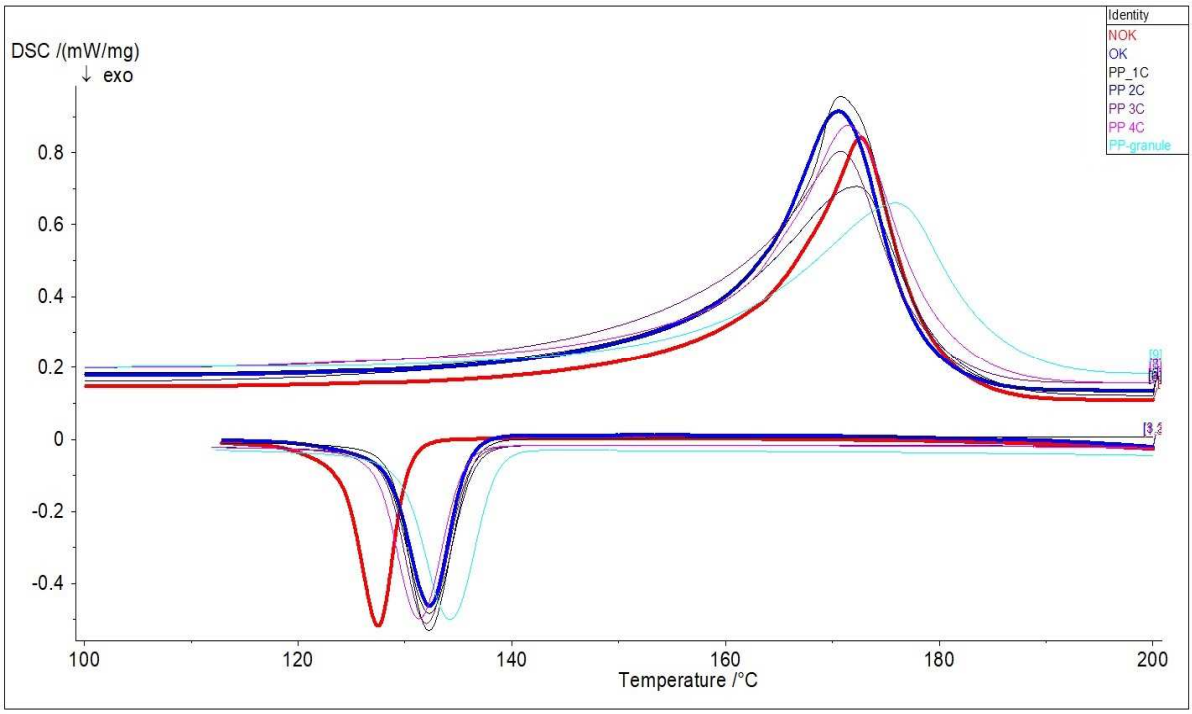
Z porovnání prvního a druhého ohřevu **OK a NOK vzorků** (viz Obr. 24) je patrné:

- teplota tání je u prvního ohřevu pro NOK vzorek mírně vyšší
- teploty tání druhých ohřevů pro OK a NOK vzorek jsou téměř totožné
- teplota krystalizace je pro NOK vzorek u prvního i druhého ohřevu podstatně nižší než u OK vzorku

Porovnáním těchto měření můžeme dojít k následujícím závěrům. NOK vzorky vykazují výrazně nižší teploty krystalizace, dá se tedy říci, že u těchto vzorků byl jiný průběh nukleace a krystalizace. Průběhy ohřevů a tání nám u OK i NOK vzorků na první pohled nedají žádné vypovídající informace. Při bližším zkoumání ale zjistíme, že se entalpie tání prvních ohřevů výrazně liší (viz Obr. 25). Z literatury potom víme, že na rozdílné entalpie tání se může vázat i rozdílný stupeň krystalinity materiálu. Tuto domněnku pak můžeme potvrdit nebo vyvrátit například zkoumáním indexu toku taveniny, měřením hustoty, dále také mechanickými zkouškami (zkouška praskavosti, tahová zkouška). Velmi zajímavé poznatky nám dává také porovnání prvních ohřevů u OK a NOK vzorků s prvními ohřevy granulátu a čtyř cyklů použití recyklátu (viz Obr. 26). Na první pohled je patrné, že NOK vzorek vykazuje výrazně nižší teplotu krystalizace, což může být odpovědí na praskavost kelímků. Zároveň si můžeme všimnout, že teplota tání druhého cyklu recyklátu a NOK vzorku je téměř shodná. Zda je tato shoda čistě náhodná nebo je mezi těmito vzorky nějaká spojitost nelze jednoznačně říci a je nutné provést další měření a výzkum.



Obr. 25: Experiment 2B – porovnání entalpií tání OK a NOK vzorku



Obr. 26: Experiment 2 – porovnání OK a NOK vzorků s PP granulí a čtyřmi cykly použití recyklátu (1. ohřev)

Závěr

Cílem bakalářské práce bylo charakterizovat možnosti hodnocení vlastností polymerů pomocí metody DSC. Na základě zjištěných skutečností je možné konstatovat:

1. Z prvního ohřevu vzorku je patrná jeho tepelná historie a vliv výrobního procesu, z ochlazování potom podmínky nukleace a teplota a kinetika krystalizace. Druhý ohřev ukazuje tepelné vlastnosti samotného materiálu.
2. Metoda DSC je spojovacím článkem mezi různými metodami testování polymerních materiálů. Může být odpovědí na již vzniklý problém nebo problém detekuje a k jeho potvrzení je třeba použít další analytické nástroje.
3. Poruchová analýza polybutenových trubek ukazuje, že teplota a průběh krystalizace jsou pro všechny vzorky stejné, což vypovídá o stejných podmínkách nukleace. Z měření lze potom usuzovat, že nedochází ke změně krystalinity materiálu.
4. První ohřevy všech tří vzorků polybutenu (trubka s temperací a bez temperace, granulát) vykazují téměř shodné hodnoty a průběhy, za poruchou materiálu tedy nestojí zpracovatelský (výrobní) proces.
5. Peak tání je u polybutenové trubky s temperací užší a symetričtější než u trubky bez temperace. Následkem temperace má docházet ke zjemnění a zlepšení krystalické struktury materiálu, což měření potvrdilo.
6. Při druhém ohřevu granulátu a polybutenové trubky s temperací dochází k rozdvojení peaků tání. Při porovnání chování druhých ohřevů je potom patrná spojitost mezi teplotami tání u všech tří měřených vzorků. Pro vysvětlení tohoto jevu by bylo třeba provést další měření pomocí jiných analytických nástrojů. Nalézt vysvětlení ale není cílem této práce.
7. Při analýze vzorků čtyř cyklů recyklátu polypropylenu nebyl prokázán vliv opakovaného použití recyklátu na degradaci materiálu.
8. Metodou DSC byl zjištěn velký rozdíl entalpií tání u vzorků OK a NOK kelímků. Tento rozdíl lze vysvětlit odlišnou krystalinitou, je však nutné tuto hypotézu potvrdit dalším výzkumem (index toku taveniny, zkoušky praskavosti).
9. Cíle práce byly splněny.

Literatura a zdroje

[1] LENFELD, Petr. *Technologie II: Plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti* [online]. In: . b.r. [cit. 2017-03-28]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm

[2] STUCHLÍK, Petr. *Polymery jako konstrukční materiály*. Zlín, 2011. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

[3] HEMMELOVÁ, Svatava. *Síťování a degradace polymerních filmů pomocí UV ozařování*. Zlín, 2014. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

[4] HEJL, Dušan. *Technologie výroby plastového kontejneru na náboje*. VUTR, 2010. Diplomová práce.

[5] BĚHÁLEK, Luboš. *Hodnocení nadmolekulární struktury plastů: Morfologie* [online]. In: . b.r. [cit. 2017-07-12]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Morfologie.pdf

[6] Shish-Kebab Structure. In: *High strenght high modulus fibres* [online]. b.r. [cit. 2017-07-21]. Dostupné z: http://nptel.ac.in/courses/116102006/module2/chapter%202.5.htm

[7] BARTOŠOVÁ, Natálie. *Plasty (fyzikální podstata, deformace, mezní stav)* [online]. In: . b.r. [cit. 2017-07-21]. Dostupné z: http://slideplayer.cz/slide/2703154/

[8] Nadmolekulární struktura. In: *Struktura polymerů a její vliv na vlastnosti* [online]. b.r. [cit. 2017-07-21]. Dostupné z: https://publi.cz/books/180/03.html

[9] *Technologie vstřikování* [online]. b.r. [cit. 2017-07-22]. Dostupné z: https://publi.cz/books/184/03.html

[10] JENÍKOVÁ, Zdeňka. *Studium strukturních defektů v semikrystalických polymerech: disertační práce*. 2007.

[11] Polybutene-1. *LyondellBasell* [online]. b.r. [cit. 2017-07-09]. Dostupné z: https://www.lyondellbasell.com/globalassets/documents/polymers-technical-literature/pb-1-pipe-brochure.pdf?id=13868

[12] MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-859-2072-7.

[13] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-708-0617-6.

[14] *POLYOLEFINY (polyethylen, polypropylen): výroba, vlastnosti, použití* [online]. In: . b.r. [cit. 2017-07-24]. Dostupné z: http://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/PE%20a%20PP2013.pdf

[15] *Polypropylen* [online]. In: . b.r. [cit. 2017-07-24]. Dostupné z: http://www.wikiwand.com/cs/Polypropylen

[16] HORÁK, Pavel. *Vliv struktury na mechanické chování vstřikovaných plošných prvků*. 2009. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

[17] ZERNEROVÁ, Alena. *DSC analýza léčiv*. Hradec Králové, 2006. Diplomová práce. UK v Praze.

[18] HÖHNE, G. W. H., W. F. HEMMINGER a H. J. FLAMMERSHEIM. *Differential scanning calorimetry: An Introdution for Practitioners*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996. ISBN 978-3-642-05593-5.

[19] ČSN EN ISO 11357-1. *Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC): Část 1: Základní principy*. 2017.

[20] KLOUŽKOVÁ, A., P. ZEMENOVÁ, J. KLOUŽEK a W. PABST. *Termická analýza*. VŠCHT PRAHA, 2012.

[21] *Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)* [online]. b.r. [cit. 2017-05-01]. Dostupné z: https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cwl2js87vLAsPwUA.pdf?redirected

[22] HATAKEYAMA, T. a F. X. QUINN. *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*. 2nd ed. New York: Wiley, 1999. ISBN 04-719-8362-4.

[23] ČSN EN ISO 11357-2. *Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC): Část 2: Stanovení teploty a výšky skoku skelného přechodu*. 2016.

[24] GRELLMANN, Wolfgang a Sabine SEIDLER. *Polymer testing*. 2nd edition. Cincinnati, Ohio: Hanser, 2007. ISBN 978-1-56990-548-7.

[25] ČSN EN ISO 11357-3. *Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC): Část 3: Stanovení teploty a entalpie tání a krystalizace*. 2016.

[26] HADINATA, Chitiur. *Flow-induced crystallization of polybutene-1 and effect of molecular parametres*. 2007. Disertační práce. RMIT University, Melbourne, Australia.

[27] ČSN EN ISO 11357-4. *Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC): Část 4: Stanovení měrné tepelné kapacity*. 2014.

[28] ČSN EN ISO 11357-5. *Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC): Část 5: Stanovení charakteristických reakčních teplot a časů, entalpie reakce a stupně konverze*. 2014.

[29] VIMMROVÁ, Alena. *Interakce materiálů a vnějšího prostředí: degradace polymerů* [online]. In: . b.r. [cit. 2017-07-25]. Dostupné z: http://tpm.fsv.cvut.cz/student/documents/files/IMP/IMP_3b.pdf

[30] ČSN EN ISO 11357-6. *Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC): Část 6: Stanovení oxidačně-indukčního času (izotermický OIT) a oxidačně-indukční teploty (dynamická OIT)*. 2016.

Seznam obrázků a grafů

Obr. 1: Nadmolekulární struktura polymerů [1] ..... - 10 -
Obr. 2: Molekulární uspořádání polymerů [5] ..... - 12 -
Obr. 3: Struktura šiš – kebab [6] ..... - 13 -
Obr. 4: Sférolit a sférolitická struktura pod mikroskopem [5] [7] ..... - 13 -
Obr. 5: Micelární (dvoufázový) model krystalické struktury polymeru [8] ..... - 14 -
Obr. 6: Polybuten [11] ..... - 16 -
Obr. 7: Základní jednotka polypropylenu (vlevo) a jeho molekulární struktury dle takticity řetězce (vpravo) [15] [14] ..... - 17 -
Obr. 8: DSC tepelného toku [17] ..... - 19 -
Obr. 9: DSC s kompenzací příkonu [17] ..... - 19 -
Obr. 10: Příklad DSC křivky [21] ..... - 20 -
Obr. 11: Znázornění charakteristických pojmů DSC křivky [20] ..... - 22 -
Obr. 12: Ukázka použití základní čáry při vyhodnocování skelného přechodu [22] - 22 -
Obr. 13: Ukázka průběhu DSC křivky při skelném přechodu a tání [24] ..... - 24 -
Obr. 14: Ukázka rozdílných teplot tání při prvním a druhém ohřevu [26] ..... - 25 -
Obr. 15: Zařízení pro termickou analýzu NETZSCH STA 409PG LUXX [10] ..... - 28 -
Obr. 16: Experiment 1 – PB trubka (bez temperace) ..... - 32 -
Obr. 17: Experiment 1 – PB trubka (temperace na teplotě 90 °C po dobu 4 hodin) . - 33 -
Obr. 18: Experiment 1 - PB granule ..... - 34 -
Obr. 19: Experiment 1 - porovnání vzorků s temperací a bez temperace ..... - 35 -
Obr. 20: Experiment 2A – čtyři cykly použití recyklátu a PP granulát (1. ohřev) .... - 38 -
Obr. 21: Experiment 2A – čtyři cykly použití recyklátu a PP granulát (2. ohřev) .... - 38 -
Obr. 22: Experiment 2B – první a druhý ohřev OK vzorku ..... - 40 -
Obr. 23: Experiment 2B – první a druhý ohřev NOK vzorku ..... - 41 -
Obr. 24: Experiment 2B – porovnání ohřevů OK a NOK vzorku ..... - 41 -
Obr. 25: Experiment 2B – porovnání entalpií tání OK a NOK vzorku ..... - 43 -
Obr. 26: Experiment 2 – porovnání OK a NOK vzorků s PP granulí a čtyřmi cykly použití recyklátu (1. ohřev) ..... - 43 -