



Vysoká škola chemicko technologická v Praze
Fakulta chemické technologie

Ústav polymerů

Využití HiRes-TGA a MDSC při charakterizaci polymerů, kopolymerů a polymerních směsí

Jiří Brožek, Jana Kredatusová, Lenka Malinová, Jan Roda

KALSEM 2008, 26-29.5.2008
Rožnov pod Radhoštěm

Přehled termických metod pro analýzu polymerů

TGA (termogravimetrická analýza)

DTG (derivační termogravimetrie)

DTA (diferenční termická analýza)

DSC (diferenciální snímací kalorimetrie)

DMA (dynamická mechanická analýza)

TMA (termomechanická analýza)

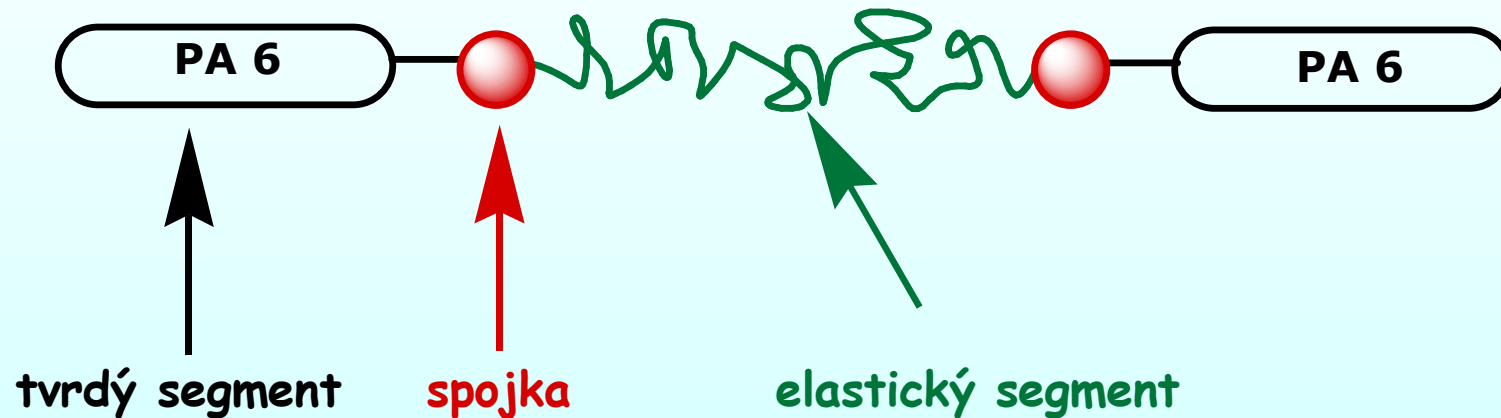
DEA (dielektrická analýza)

TGA - aplikační možnosti

- ✓ stanovení obsahu těkavých látek (voda, zbytky rozpouštědel, monomerů apod.)
- ✓ posouzení termické stability materiálů (např. počáteční teplotou rozkladu, teploty odpovídající určitému úbytku hmotnosti či maximální rychlosti rozkladu apod.)
- ✓ složení kopolymerů
- ✓ stanovení obsahu plniv apod.
- ✓ TGA ve spojení s MS anebo FTIR - identifikace rozkladných produktů

Aplikace TGA - složení kopolymeru

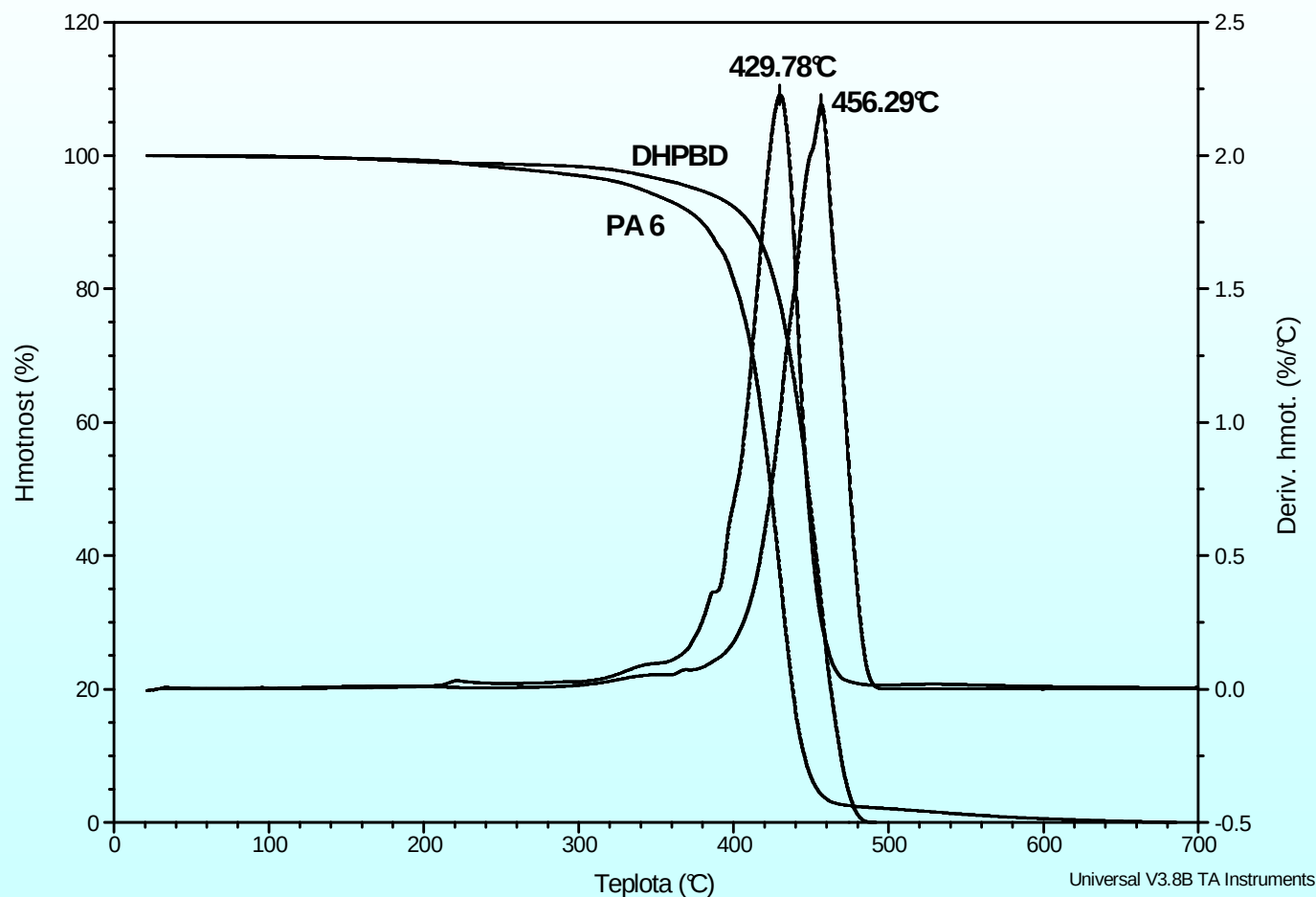
Blokové kopolymery polyamid 6 - polybutadien (PA6-*blok*-PBD)



Vhodnou kombinací tvrdých PA 6 segmentů a elastických segmentů polybutadienu lze výrazně zlepšit houževnatost.

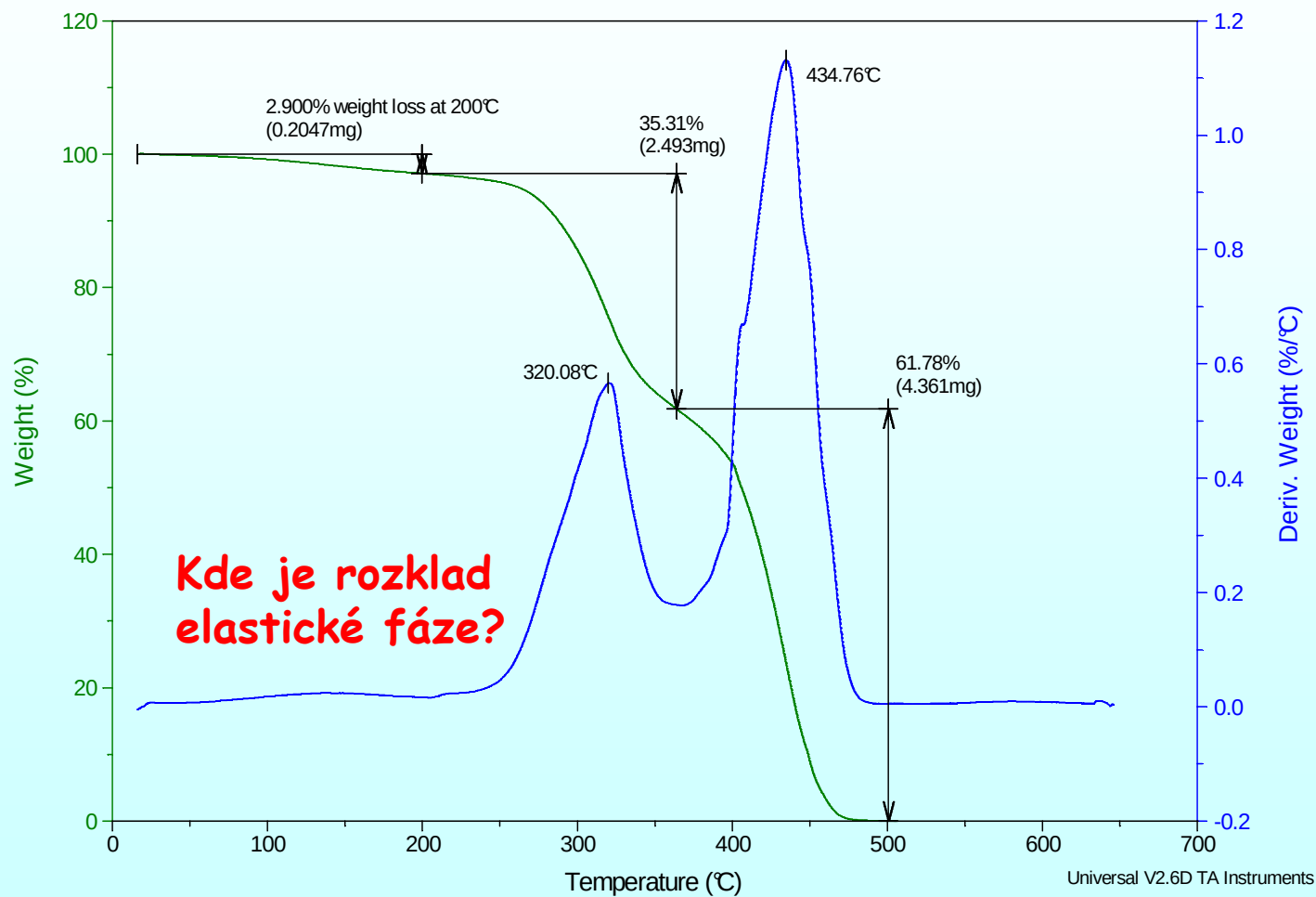
Aplikace TGA - složení kopolymeru PA6-blok-PBD

TGA: Polyamid 6 (PA 6), α,ω -dihydroxypolybutadien (DHPBD)
10°C/min



Aplikace TGA - složení kopolymeru PA6-*blok*-PBD (11%)

TGA: 10°C/min



Aplikace TGA - Jak zvýšit rozlišení u TGA?

● klasická TGA (modul 951, modul Q500)

↓ velikost (geometrie) vzorku

↓ rychlost ohřevu

↑ vodivost nosného plynu ($\text{He} \times \text{N}_2$)

citlivost



doba analýzy



cena



● měření za sníženého tlaku (modul 951)

usnadnění desorpce rozkladných produktů

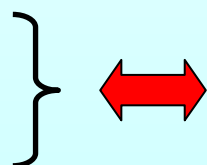
● Hi-Res TGA "dynamic rate" (Q500)

• rychlost ohřevu

• citlivost

• rozlišení

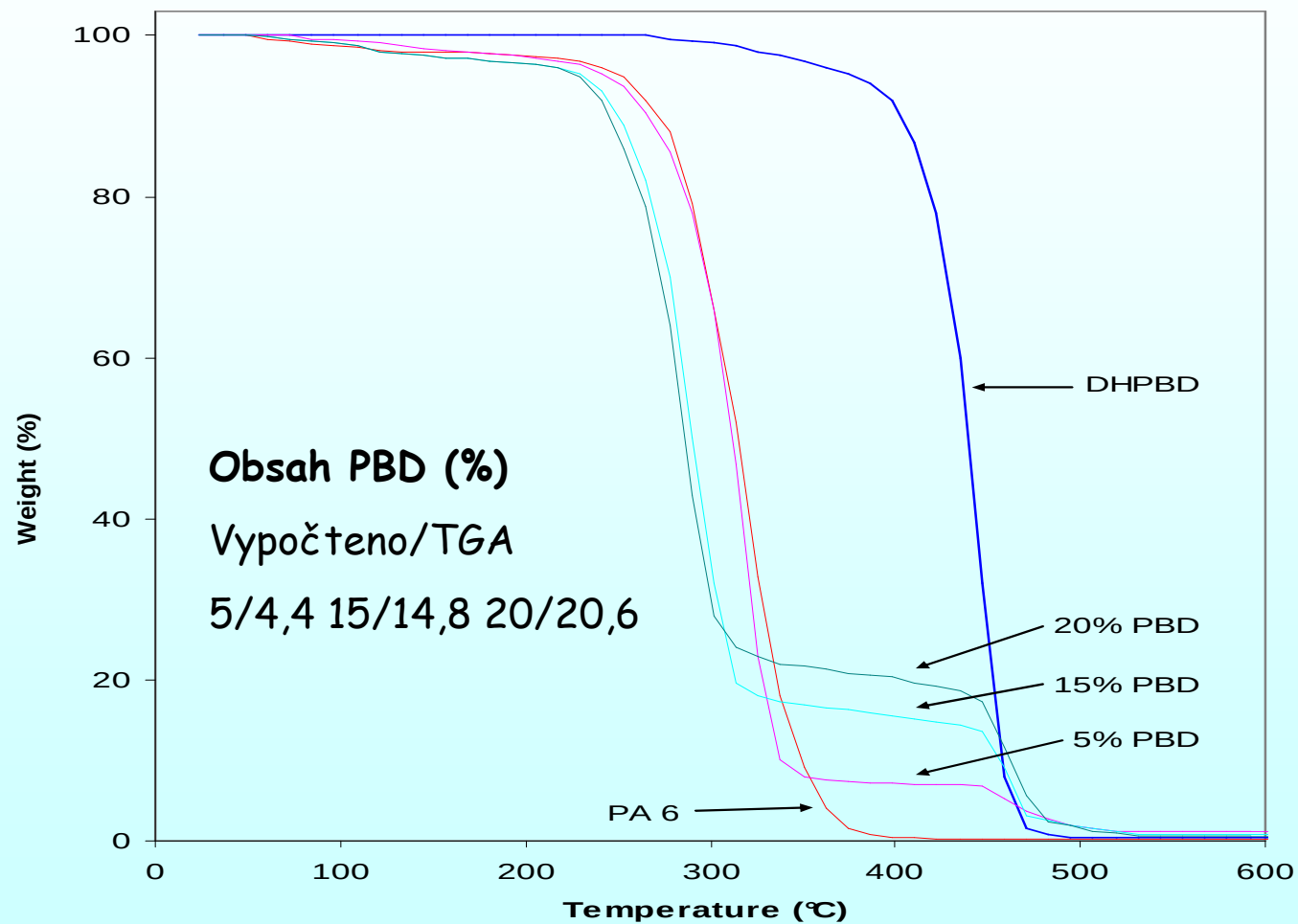
doba analýzy



rychlost rozkladu vzorku

Aplikace TGA - složení kopolymeru PA6-*blok*-PBD

20°C/min, 270 Pa (2 mm Hg), 1 cm³/min N₂



Aplikace Hi-Res™ TGA

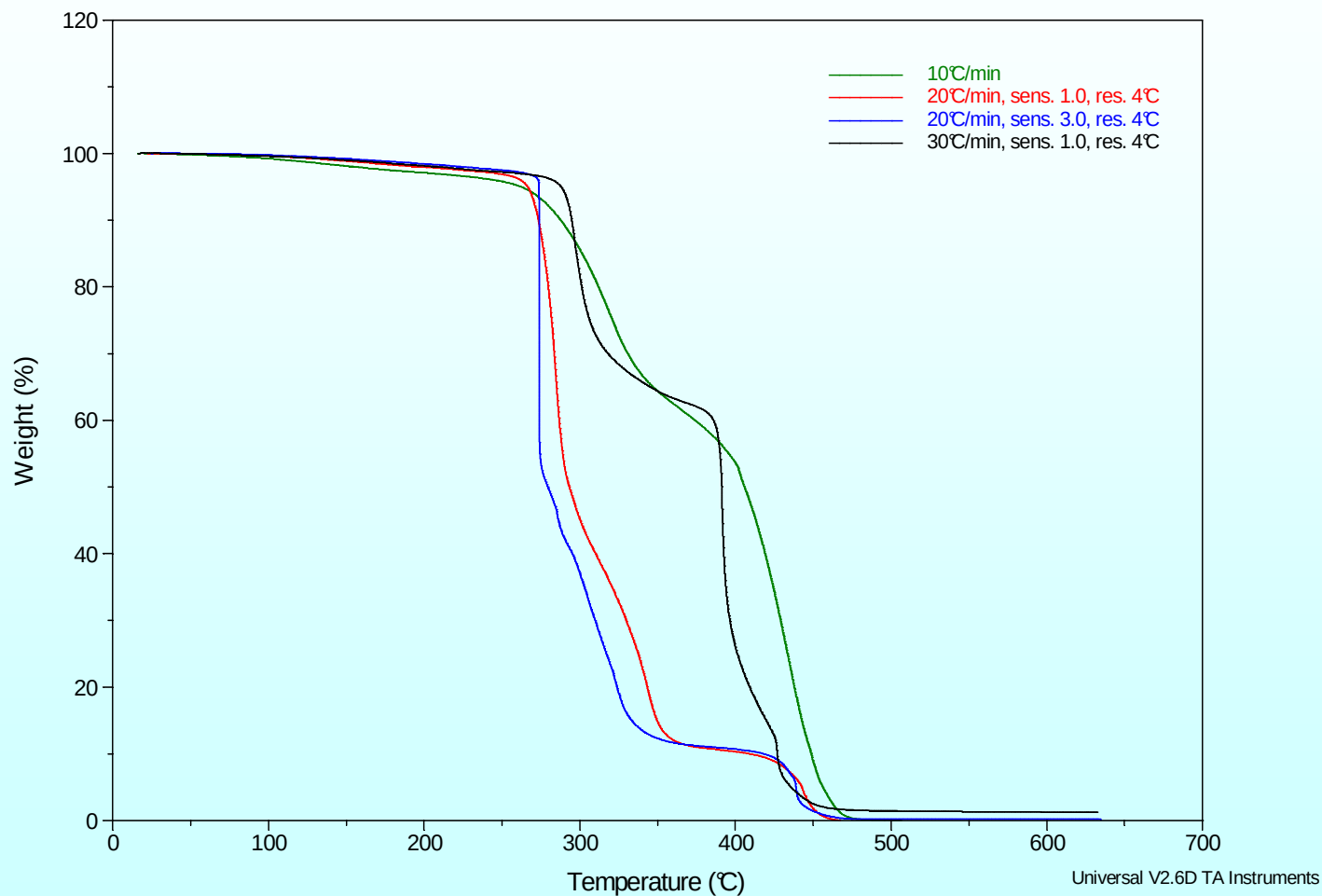
Rychlost ohřevu se mění v závislosti na rychlosti rozkladu vzorku. Tím se dosáhne vyššího rozlišení jednotlivých vln úbytků hmotnosti.

Konstrukční provedení Hi-Res™ TGA:

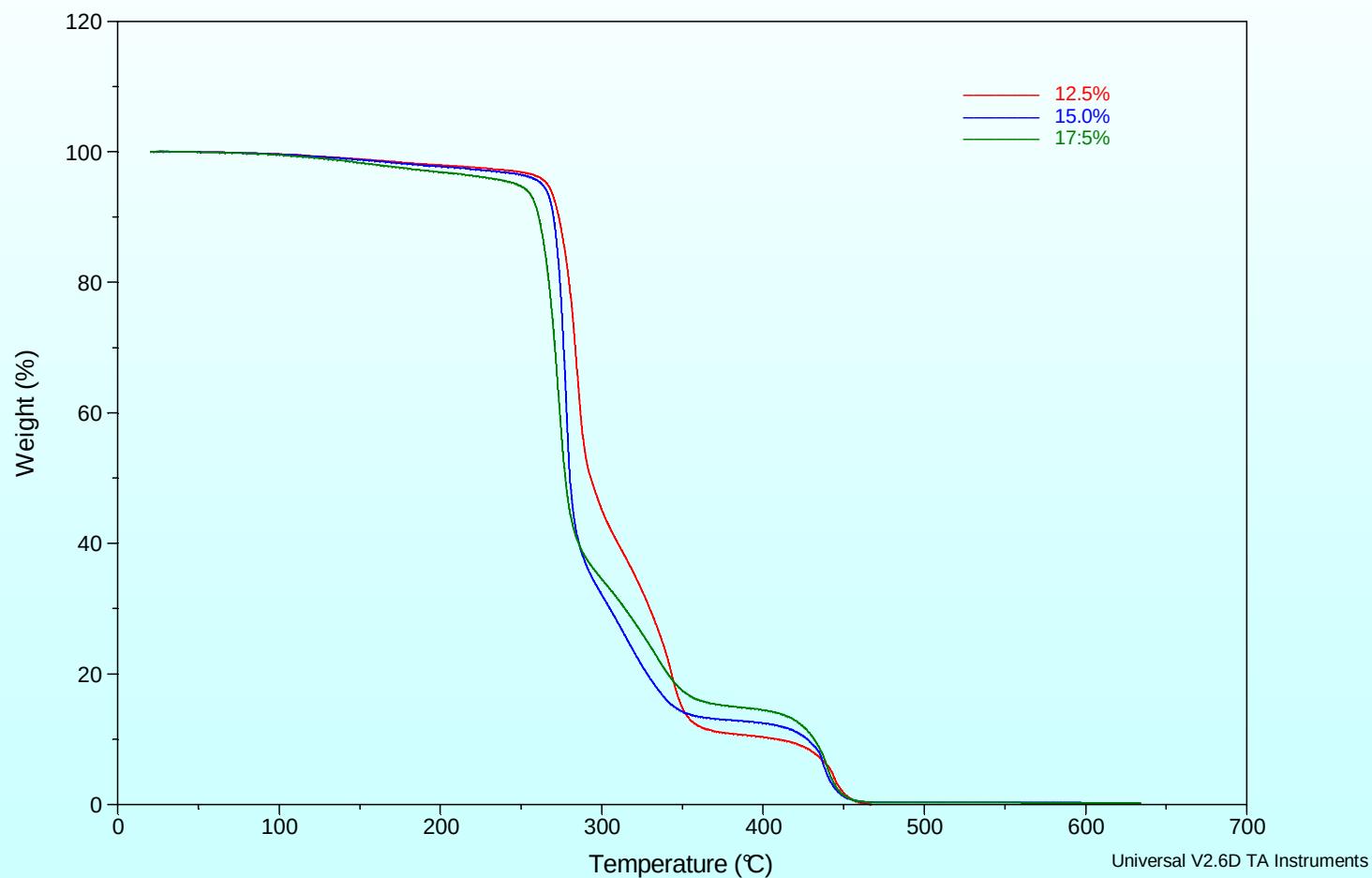
- termočlánek je umístěn v blízkosti vzorku (monitoruje přesnou teplotu vzorku)
- výkonná vyhřívací pícka s malou hmotností (setrvačnost)
- horizontální oplach vzorku plynem (rychlé odstranění reakčních zplodin)
- vysoká citlivost vah (horizontální typ vah)

Aplikace Hi-Res™ TGA - složení kopolymeru PA6-*blok*-PBD

Nastavení parametrů analýzy - rychlosti ohřevu, citlivosti a rozlišení



Aplikace Hi-Res™ TGA - složení kopolymeru PA6-*blok*-PBD



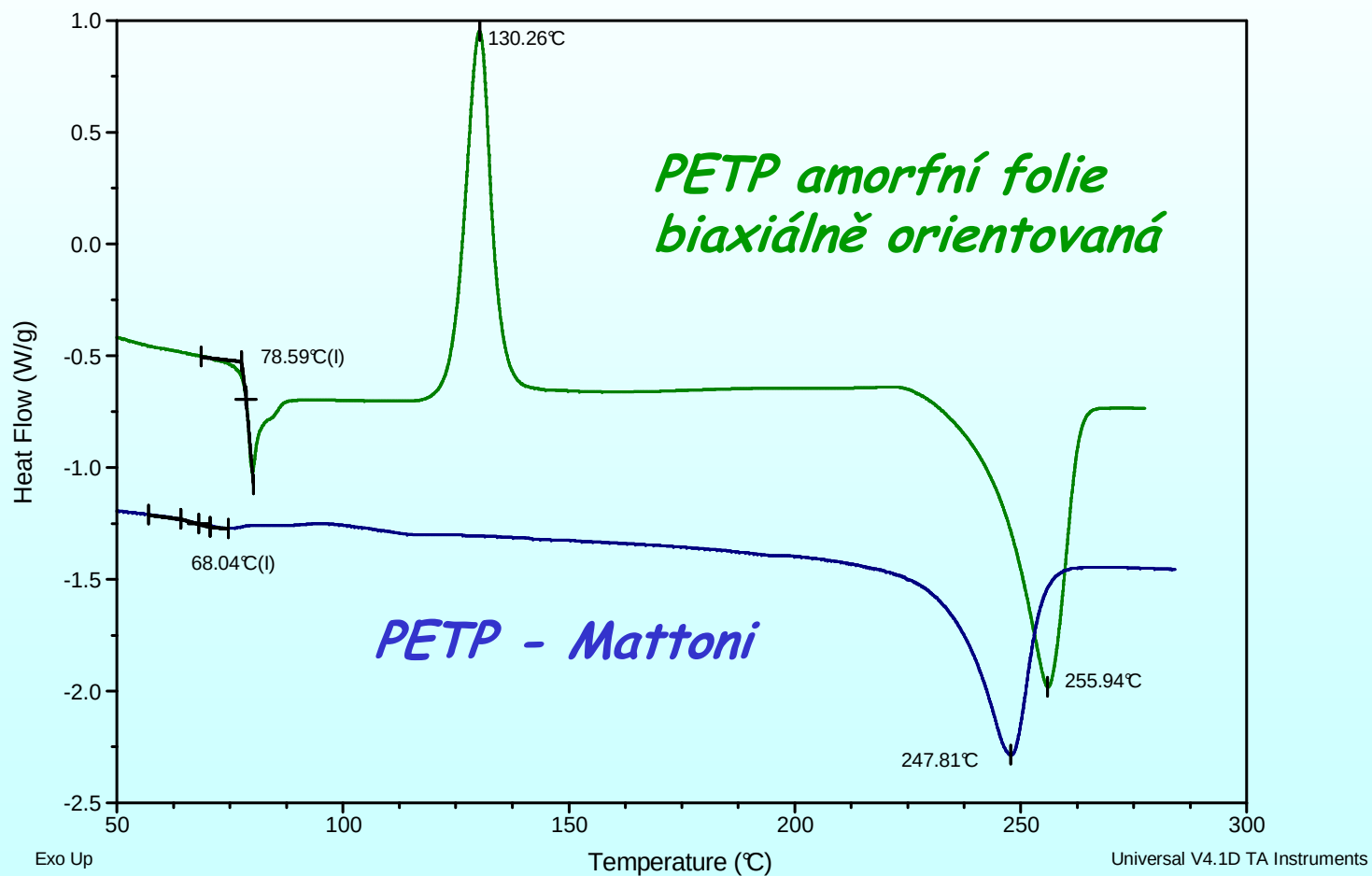
Aplikační možnosti DSC

- teplota skelného přechodu, mísitelnost polymerů
- teplota tání, entalpie tání, obsah krystalické fáze
- teplota a doba krystalizace, entalpie krystalizace
- entalpie reakce
- specifická tepelná kapacita
- oxidační/termická stabilita
- rychlost sit'ování
- reakční kinetika
- čistota

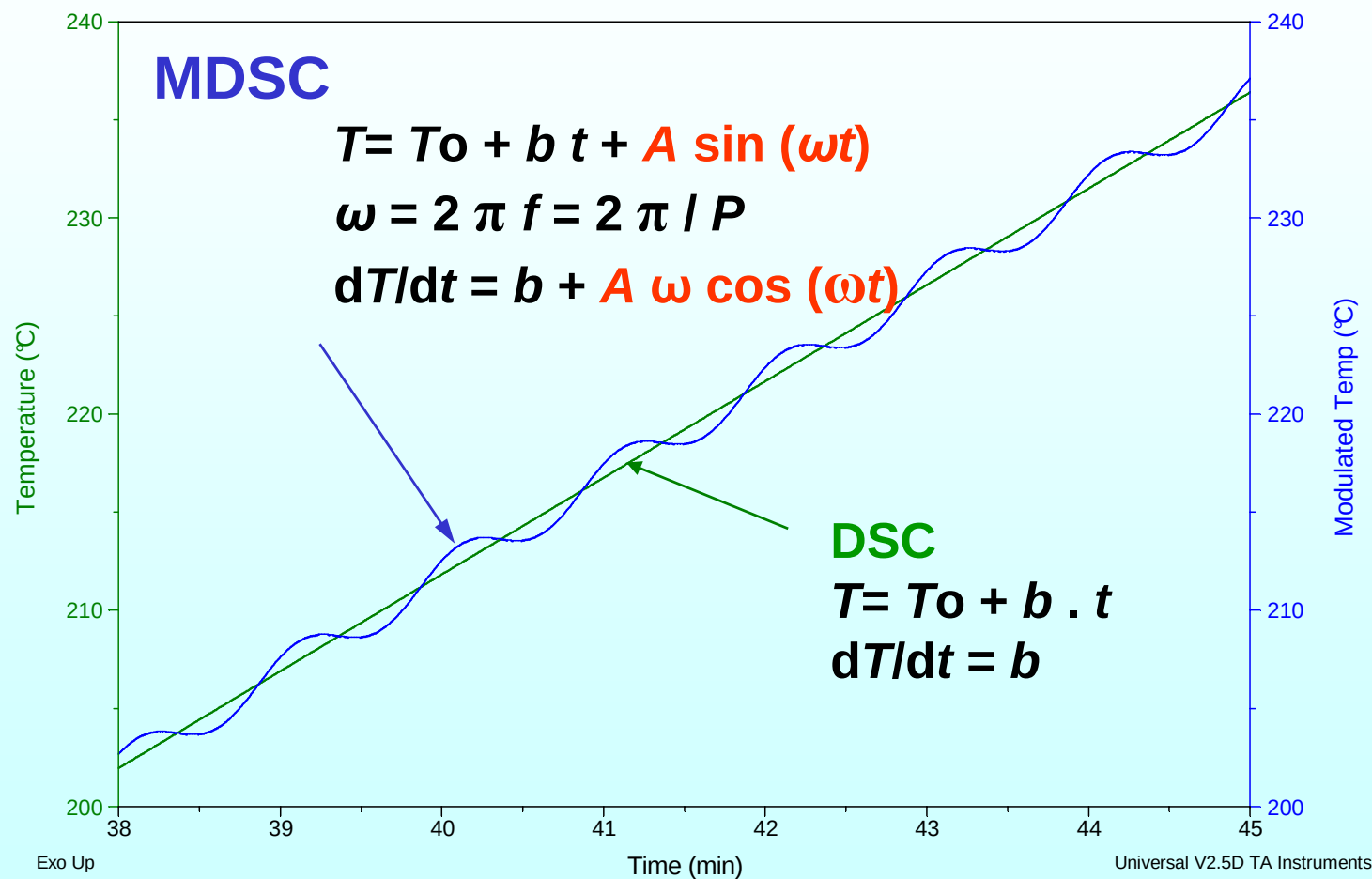
Poznámka: DSC měření vzorku by měla předcházet jeho TGA

DSC - aplikační možnosti

10°C/min, 50 cm³/min



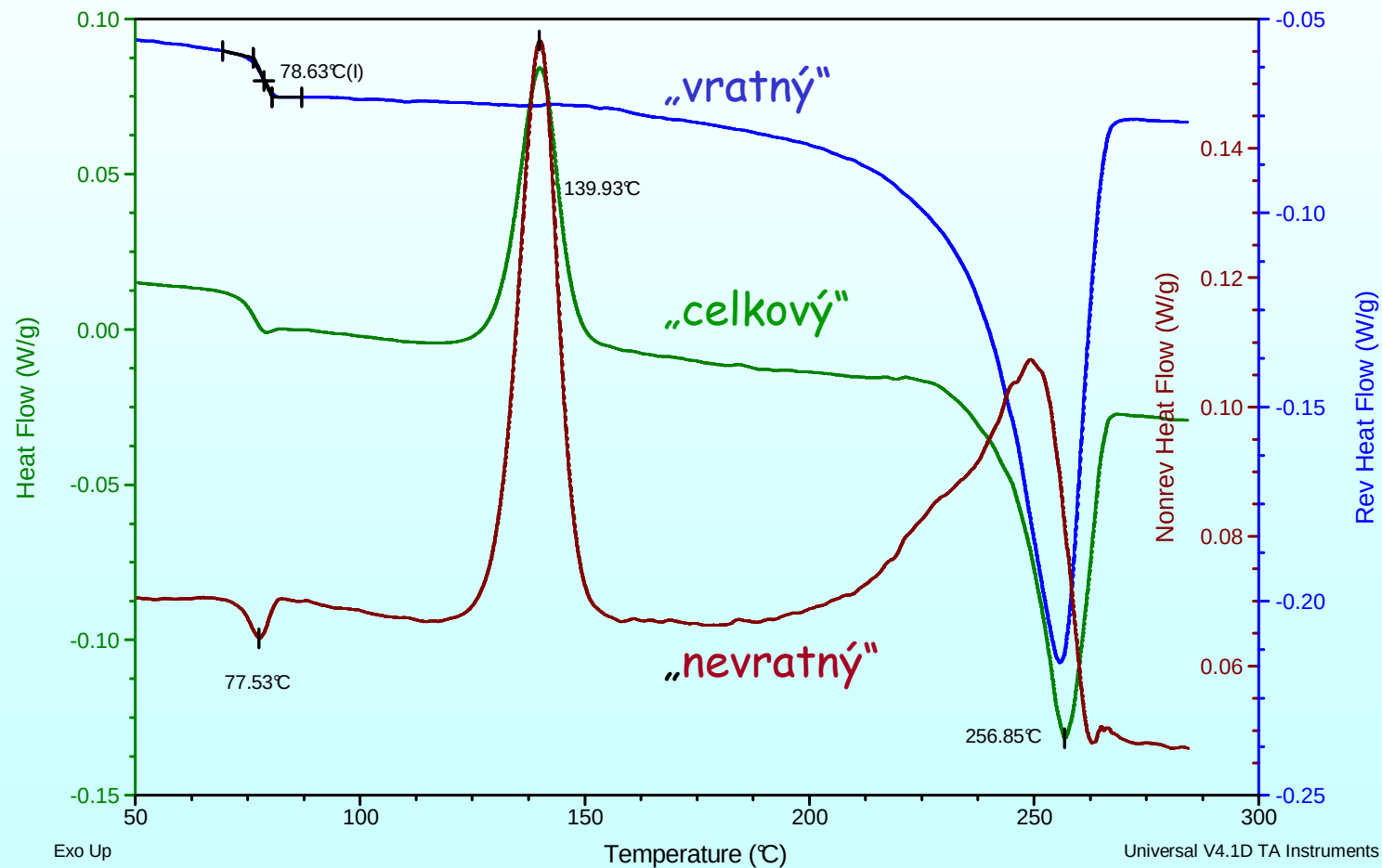
DSC/MDSC - průběh teploty



b rychlost ohřevu A amplituda modulace P modulační perioda

MDSC - PETP amorfní folie, biaxiálně orientovaná

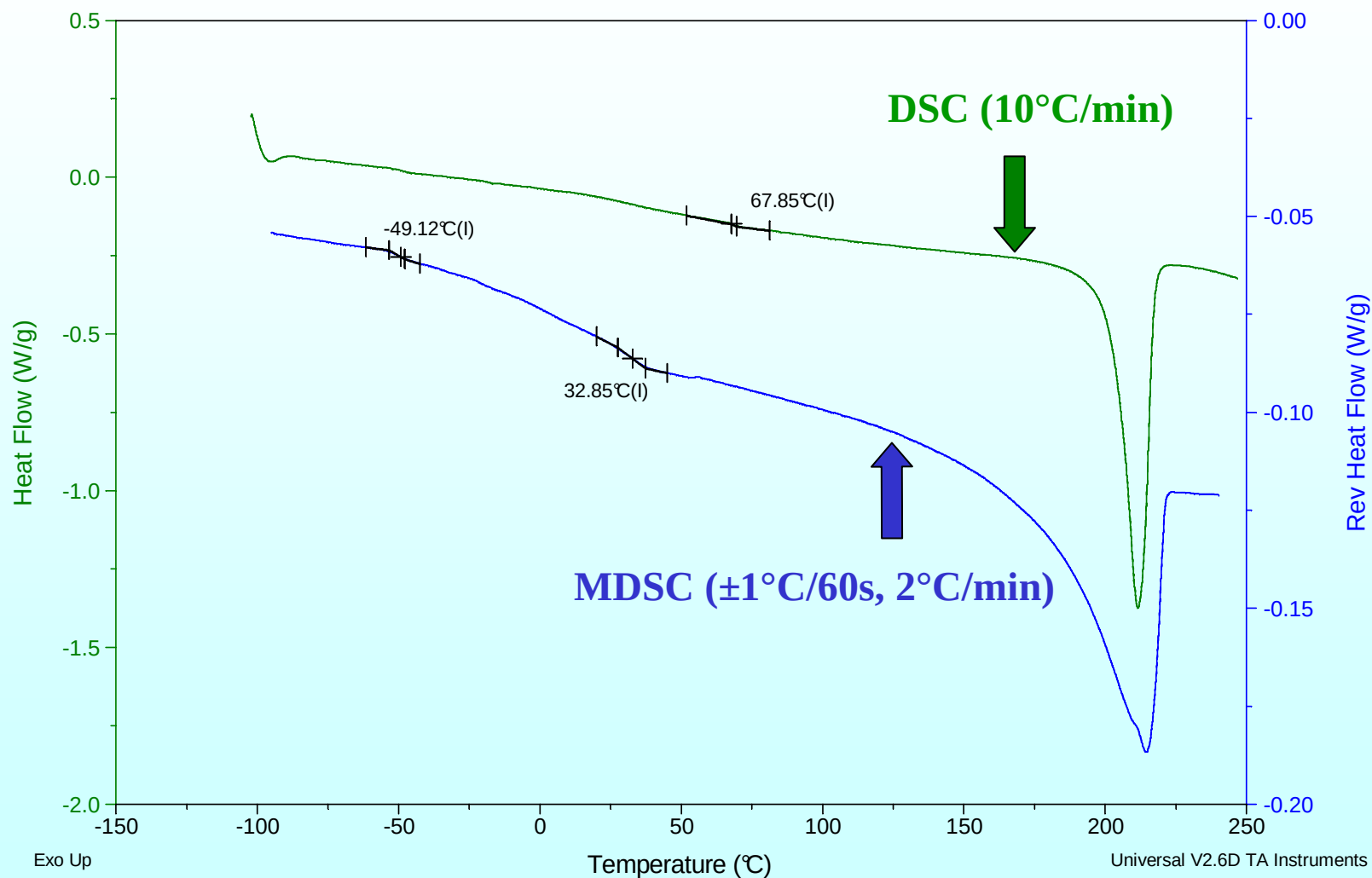
$b=2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $A=1^{\circ}\text{C}$ $P=60\text{s}$ ($2^{\circ}\text{C}/\text{min} \pm 1^{\circ}\text{C}/60\text{s}$)



Aplikační možnosti MDSC - výhody

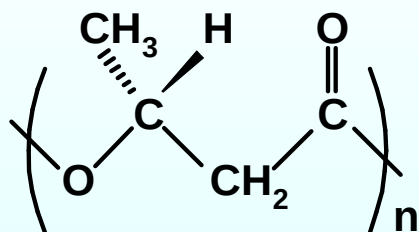
- ✓ vyšší citlivost pro detekci nevýrazných přechodů (T_g)
- ✓ vyšší rozlišení
- ✓ schopnost rozdělit tepelné pochody a přechody ve vzorku na kinetickou složku a příspěvek tepelné kapacity
- ✓ možnost měřit změny tepelné kapacity
- ✓ sledování procesu krystalizace v semikrystalických polymerech

Aplikace DSC/MDSC - kopolymer PA6-*blok*-PBD



Aplikace DSC/MDSC - mísitelnost PHB - PLLA

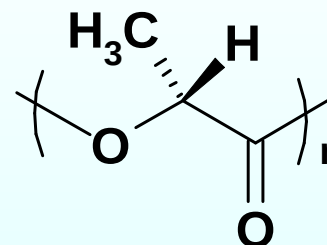
poly((R)-3-hydroxybutyrát)



PHB (BIOMER®)

$M_v = 286\,000\text{ g/mol}$

poly(L-mléčná kyselina)



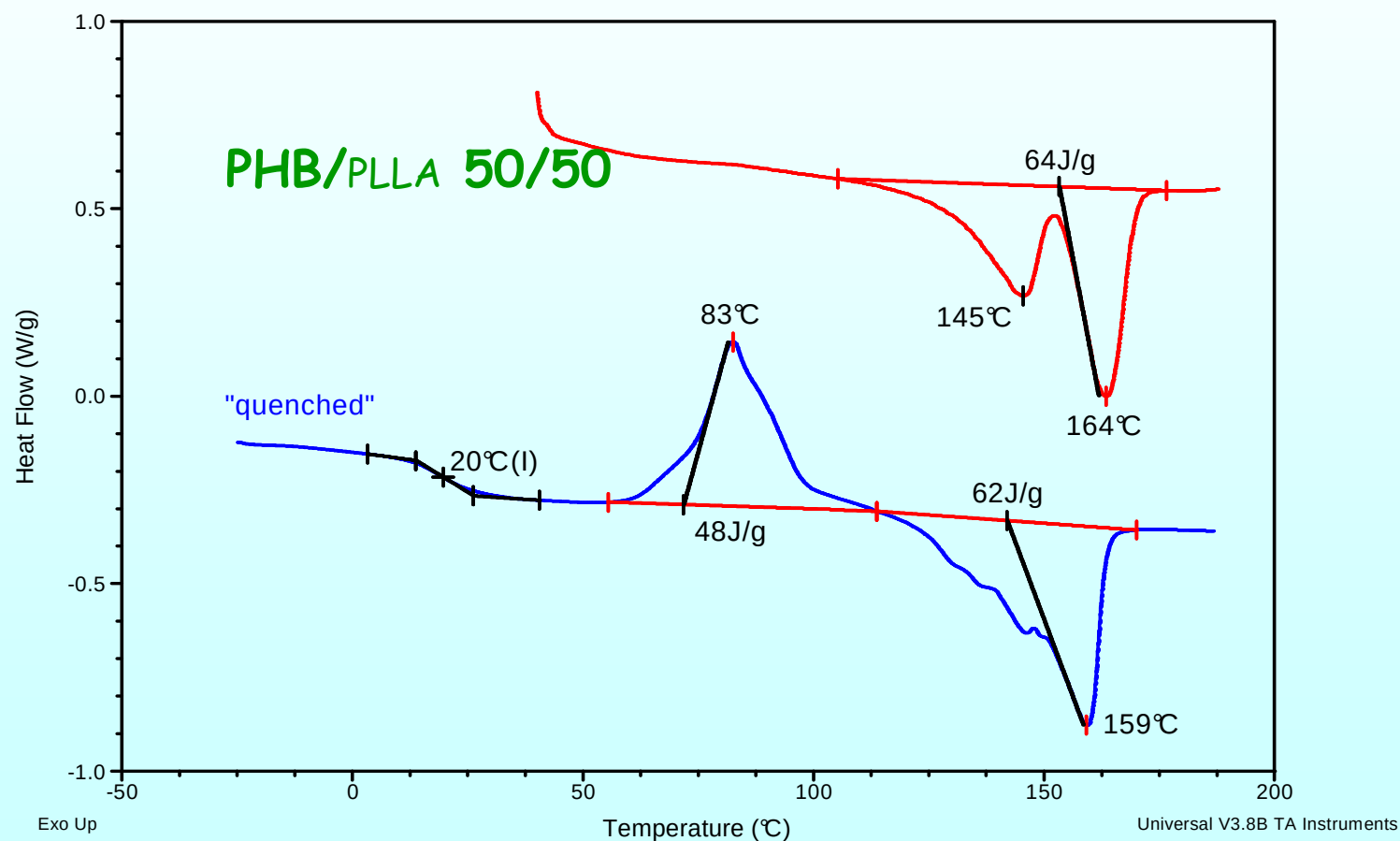
PLLA $M_v = 9100\text{ g/mol}$

PLLA $M_v = 153\,000\text{ g/mol}$

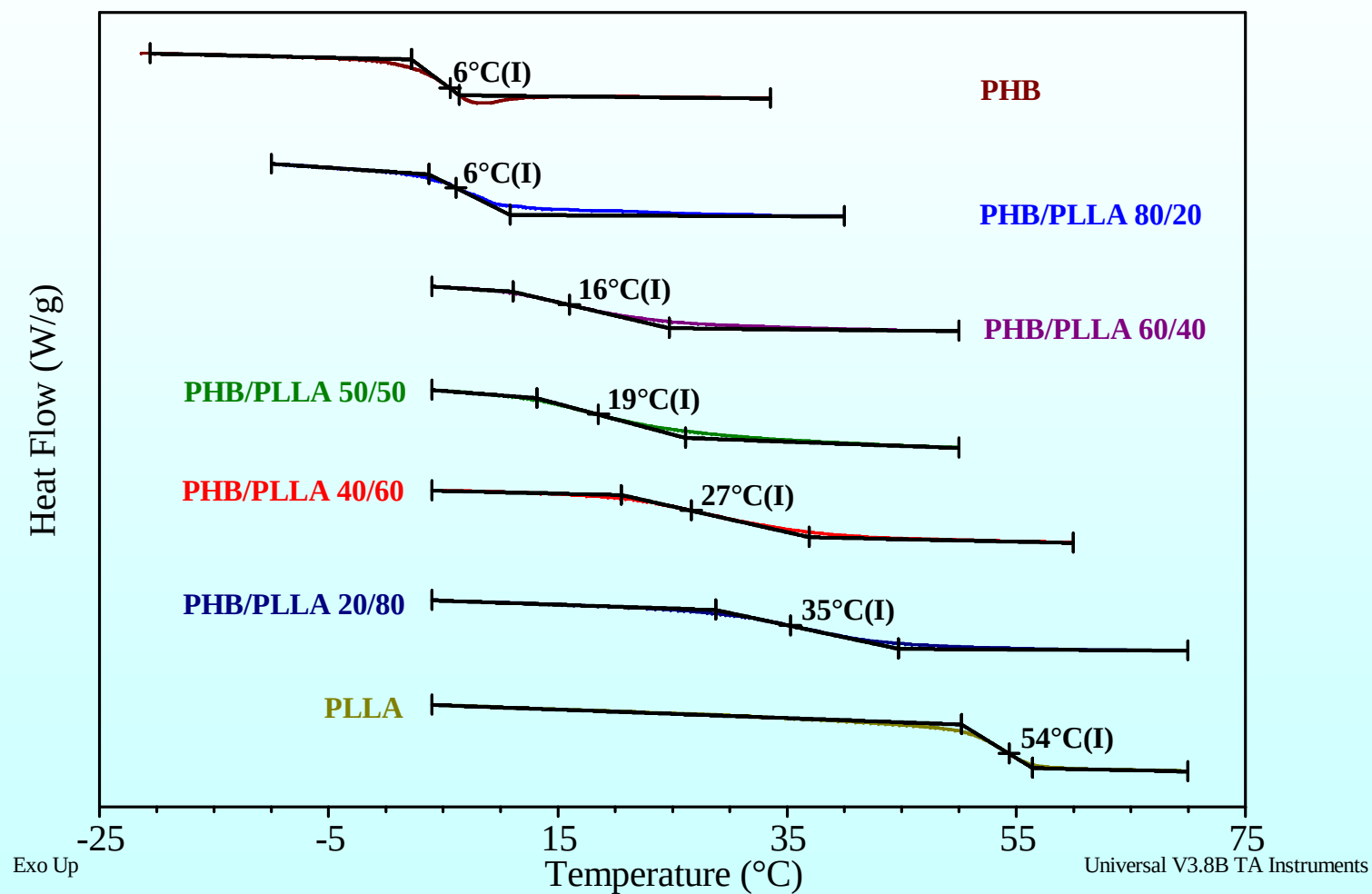
Aplikace DSC/MDSC - mísitelnost PHB - PLLA

PHB ($M_v = 286\ 000$), PLLA ($M_v = 9100\text{ g/mol}$), CHCl_3

DSC 10°C/min

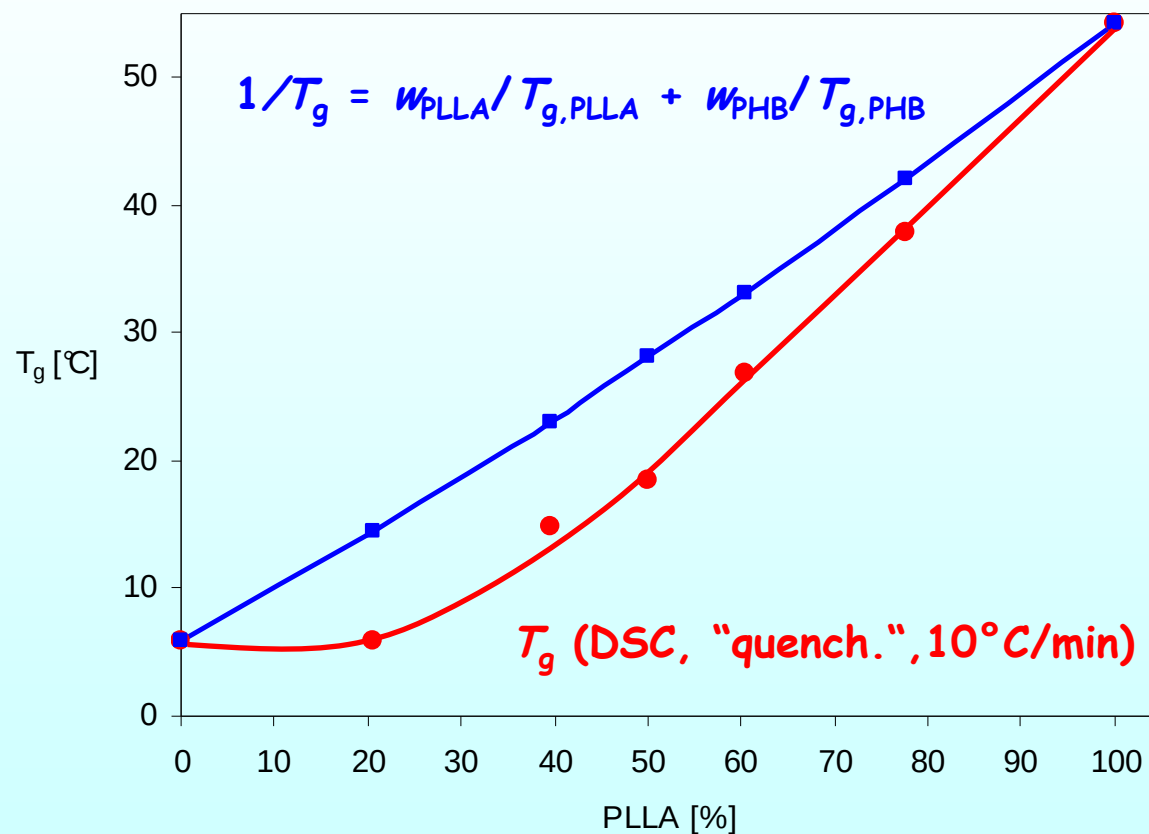


Závislost T_g na složení směsí PHB/PLLA



Korelace T_g Foxova rovnice - DSC měření

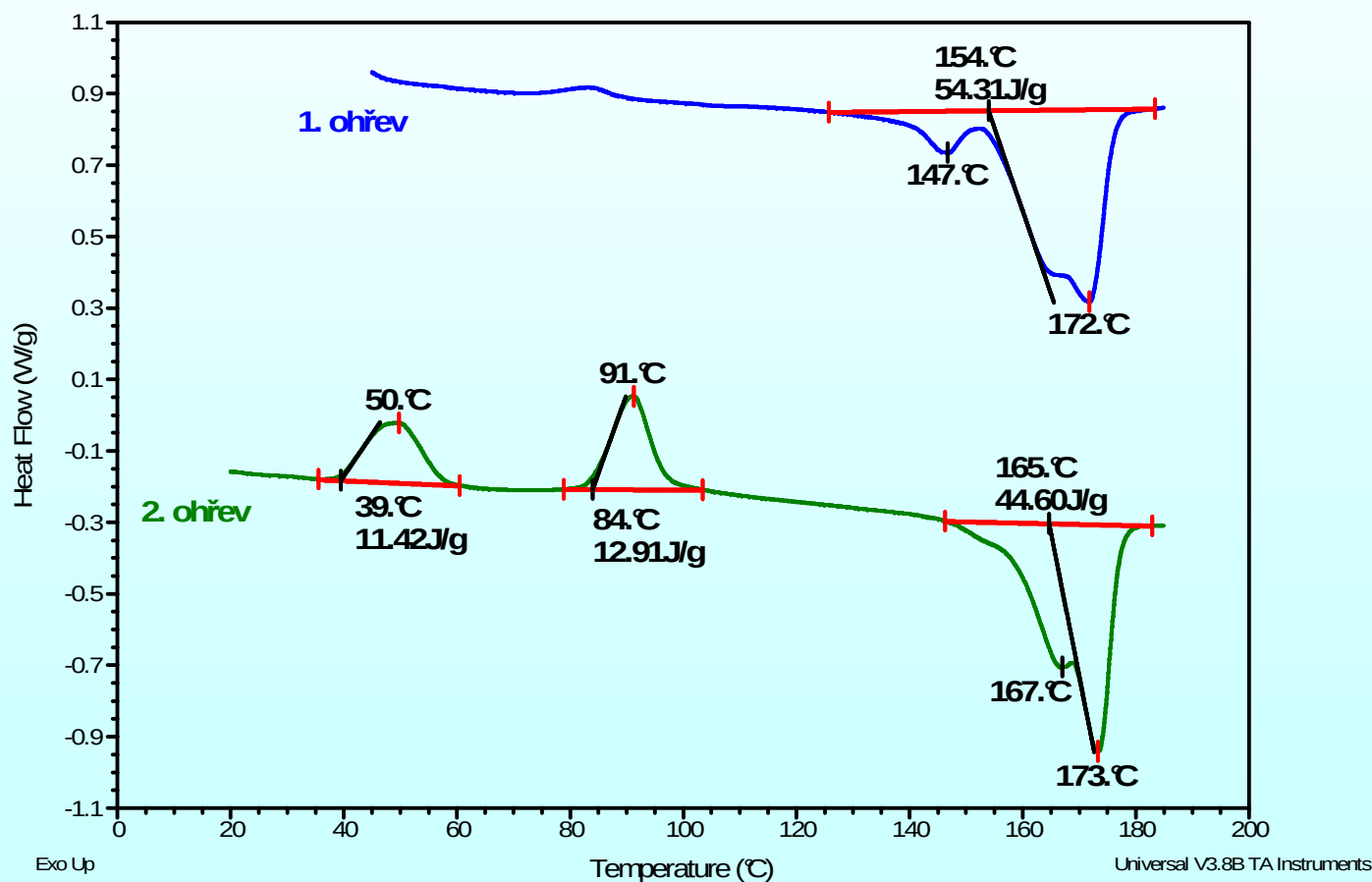
Směsi PHB/PLLA



Aplikace DSC/MDSC - mísitelnost PHB - PLLA

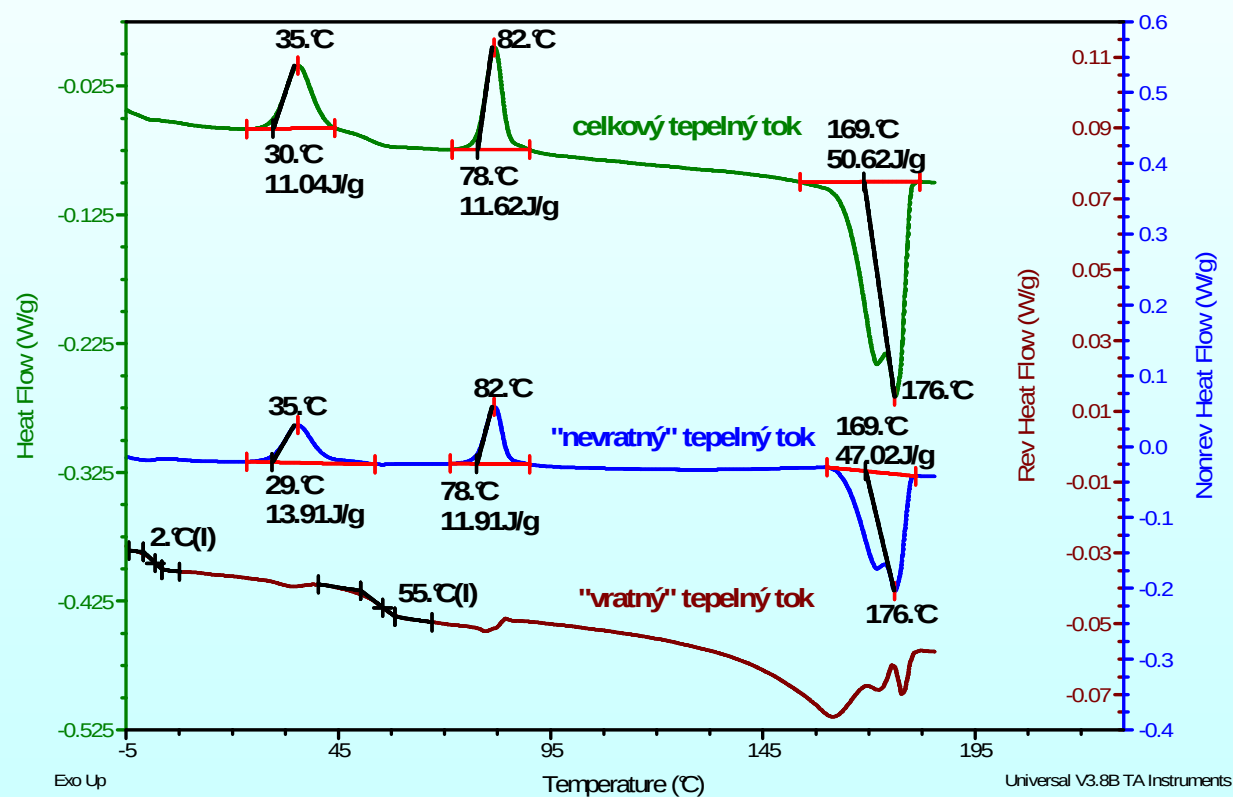
PHB ($M_v = 286\ 000$), PLLA ($M_v = 153\ 000\ \text{g/mol}$), CHCl_3

PHB/PLLA 40/60, DSC 10°C/min

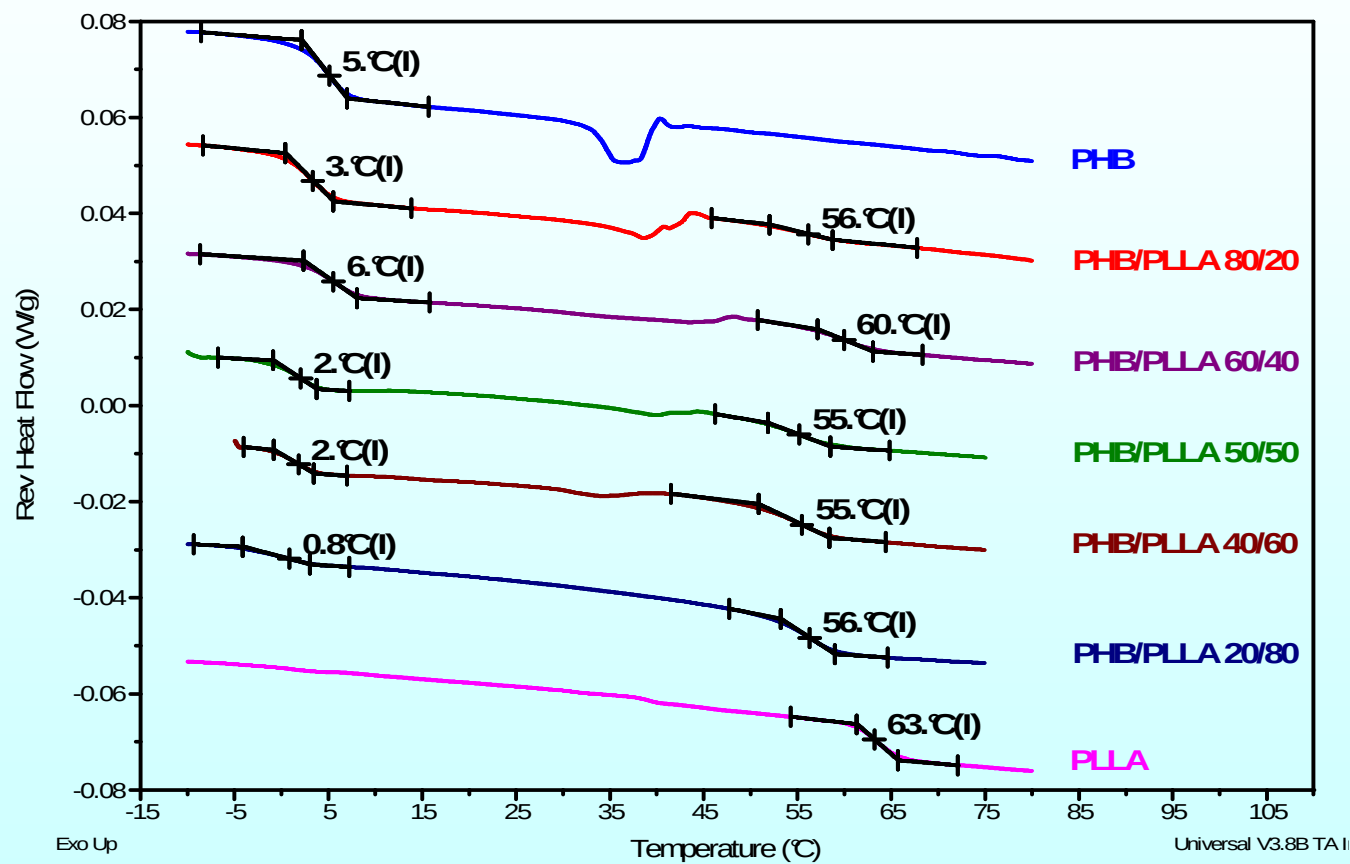


Aplikace DSC/MDSC - mísitelnost PHB - PLLA

PHB/PLLA 40/60, MDSC 2°C/min, $\pm 1^\circ\text{C}/\text{min}$



Závislost T_g na složení směsí PHB/PLLA



SHRNUTÍ

Diskutovány možnosti využití

TGA a Hi-Res TGA

- ✓ termická stabilita kopolymeru, homopolymerů
- ✓ složení blokového kopolymeru

DSC a MDSC

- ✓ stanovení T_g , teploty a entalpie (krystalizace) tání
- ✓ studium mísitelnosti polymerů

PODĚKOVÁNÍ

Grant 203/06/0528 GA ČR,
Výzkumný záměr MSM 604 613 7302
AMEDIS s.r.o.