

OVĚŘOVÁNÍ JAKOSTI POLYMERŮ S POUŽITÍM TERMICKÉ ANALÝZY

K. POMMERENKE
Trilogica GmbH

Trendem poslední doby je zvyšování významu termoanalytických metod ve vstupní kontrole, kontrole jakosti, poruchové analýze i ve výzkumu a vývoji. Jednoduchost používání těchto metod se zvyšuje se zvyšujícím se stupněm automatizace analytických přístrojů. Důsledkem je rozvíjení standardizace analytických metod.

Termoanalytické metody mají jako analytický nástroj již dlouhou tradici. Během posledních 60-ti let získaly řadu zajímavých funkcí. Na jednu stranu se zvýšil počet dodavatelů, ovšem na druhé straně se výrazně zvýšil i počet aplikací. Obzvláště ve výzkumu a výrobě polymerů jsou termické analyzátoři používány stále více. Vytvářejí pojítko mezi rozdílnými fyzikálními zkušebními metodami jako jsou trhací zkoušky nebo MFI testy a analytickými nástroji jako FTIR spektrofotometrie. V minulosti bylo hlavní použití ve výzkumu a vývoji, v současné době pomáhají termoanalytické metody získávat důležitá data při vstupních kontrolách, kontrole kvality, optimalizaci procesu nebo poruchové analýze.

Nejnámějšími termoanalytickými metodami jsou diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), termogravimetrie (TG), termomechanická analýza (TMA), dynamická mechanická analýza (DMA) nebo dielektrická termická analýza (DETA). DSC a TG pokrývají přibližně 80 % aplikací analýz polymerů. Jsou to metody jednoduché a dobře automatizovatelné.

Diferenciální skenovací kalorimetrie DSC

Diferenciální skenovací kalorimetrie se stala nejpoužívanější termickou metodou charakterizace polymerů. Je definována jako měření změny tepla absorbovaného nebo uvolňovaného vzorkem při definovaném teplotním programu. Výstupem je závislost mezi termickými vlastnostmi a molekulární strukturou polymeru, jeho morfologií a požadavky na jeho výrobu. Toto ukazuje například na druh krystalické struktury, teplotu tání nebo skelného přechodu nebo oxidační stabilitu. Pokud se během výroby nebo použití polymeru změny teplotní poměry nebo chemické nebo mechanické parametry, pak se změny i jeho termické vlastnosti.

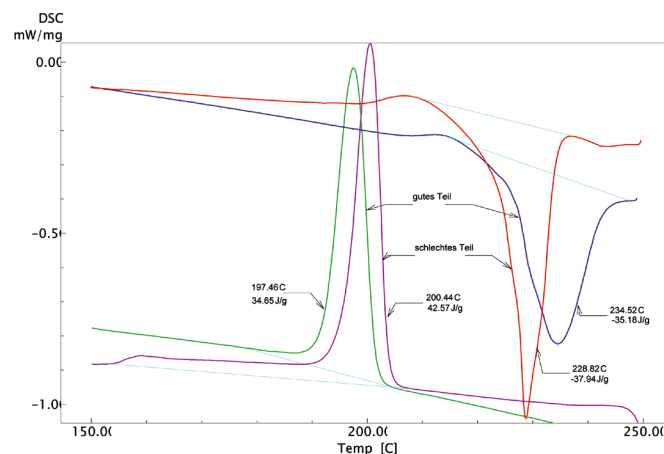
Analytik by měl při srovnávání výsledků měření postupovat podle příslušných norem nebo případně podle interní standardních operačních postupů. Je to z toho důvodu, že polymery mají vynikající „paměť“ na způsob tepelného a mechanického zpracování během výroby. První cyklus zahřátí při DSC ukáže tento druh tepelných efektů. Z nich může analytik vyčíst důležité informace o výrobním procesu (např. příliš vysoká procesní teplota). Pro srovnávání materiálu samotného je potřeba vzorek ochladit lineární rychlostí a znovu zahřát. Výsledná DSC křivka ukazuje skutečné vlastnosti samotného materiálu. V kombinaci s izotermálním programem nebo automatickým přepínáním mezi inertní a oxidační atmosférou je možné v laboratorním měřítku rychle a přesně sledovat další jevy, jako například dlouhodobou stabilitu.

Poruchová analýza

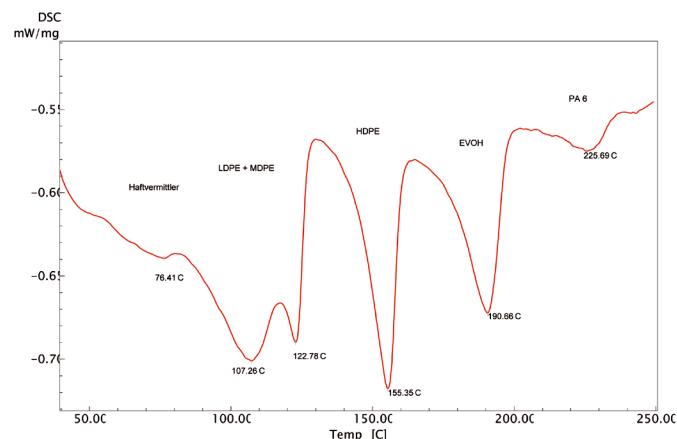
Poruchová analýza je jednou z nejdůležitějších aplikací DSC. Otázka, z jakého důvodu se výrobek chová při mechanických zkouškách nebo jako součást většího systému jinak, než se se od něho očekává, může být zodpovězena během několika minut. Na obr. 1 je výsledek analýzy dílu, vyrobeného vyfukováním z materiálu PBT. Podle požadavků normy byl vzorek zahřát rychlostí 10 K/min na teplotu 250 °C, následně ochlazen na 50 °C a znovu zahřát. Na obrázku jsou vyneseny křivky ohřívání a chlazení standardního výrobku a výrobku zkoumaného. U vadného materiálu jsou vidět výrazné rozdíly oproti standardnímu. Křivka z druhého zahřátí potvrdila naměřené výsledky.

Pík tavení je u vadného materiálu velmi úzký s minimem na 228,8 °C. Oproti tomu standardní materiál má pík tavení symetrický. Vadný materiál je více zkrystalizovaný (26 % místo 24 %). Rozdíly v krystalizaci jsou vidět z křivky řízeného chlazení. Vadný materiál krystalizuje mnohem dříve (200,4 °C). Krystalizace navíc trvá mnohem déle (přibližně 50 °C). Důvodem rozdílu kvality materiálu je teplotní poškození PBT během vstříkávání. Teplota formy byla příliš vysoká, což vedlo ke změně molekulární struktury PBT.

Obr.1 – Výsledek DSC analýzy vzorku PBT



Obr.2 – DSC křivka šestisložkové polymerní vrstvy



Identifikace materiálů

Další aplikací DSC je identifikace polymerních složek ve směsi. Na obr. 2 je vidět křivka z druhého zahřátí 6-ti složkové vrstvy. Kvůli složité struktuře nebylo možné přesně určit složení ani reologicky ani s pomocí FTIR spektrofotometrie (kromě FTIR mikroskopie). Ovšem DSC je schopná jednotlivé složky identifikovat. Vrstva se skládá ze tří polyetylenů: LDPE, MDPE a HDPE. EVA a PA 6 byly použity jako bariérové materiály. Ke spojení jednotlivých vrstev byl nejspíše použit epoxid. Pro kvantifikaci podílů jednotlivých složek by bylo potřeba provést srovnání se vzorky o známém složení.

Kromě uvedených existuje ještě řada dalších možných použití DSC:

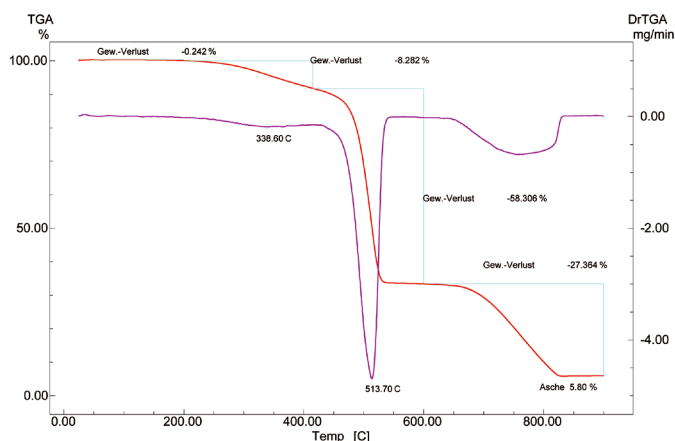
- určování oxidační stability (OIT), speciálně pro PE nebo PP,
- zpracování pryskyřic nebo pryží,
- výpočet měrné tepelné kapacity C_p ,
- analýza stárnutí polymerů,
- určování teploty skelného přechodu T_g .

Termogravimetrie (TG)

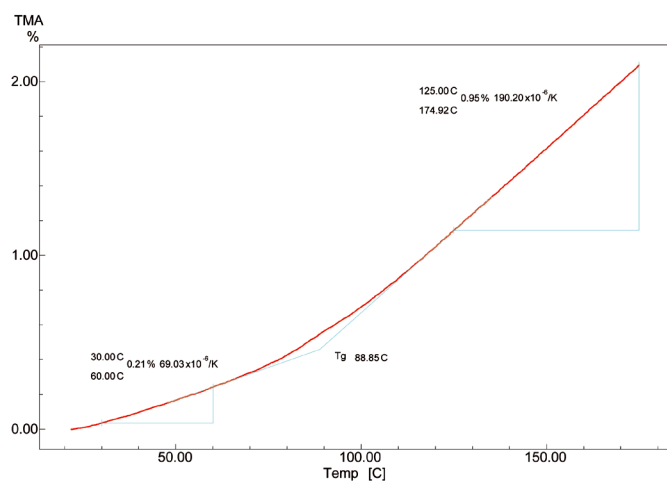
Termogravimetrie zkoumá změny hmotnosti v závislosti na teplotě/čase v definované atmosféře. To znamená, že při této metodice se kvantifikuje tepelná stabilita nebo chování polymerů při jejich rozkladu. Termogravimetrií je možné určit složení polymerních směsí, určit obsah pomocných výrobních látek jako jsou vosky, rozpouštědla nebo aditiva, samotných polymerních složek, organických a anorganických plniv a anorganického popela.

Speciálně v gumárenském průmyslu se velmi často využívají možnosti termogravimetrie. Na obr. 3 je zobrazen typický výsledek rozkladu SBR pryže. Vzorek byl zahříván rychlostí 20 K/min. Při teplotě 600 °C byla změněna atmosféra z dusíku na vzduch. Díky přítomnosti kyslíku došlo ke spálení všech organických složek a zůstal pouze anorganický popel. Výsledkem analýzy pryže bylo následující složení: 0,2 % vysoce těkavých složek, 8,3 % středně těkavých složek, 58,3 % SBR polymeru, 27,4 % sazí a 5,8 % anorganického popela.

Obr. 3 – TGA křivka rozkladu SBR pryže



Obr. 4 – TMA křivka materiálu desky tištěných spojů.



Termomechanická analýza

Termomechanická nebo dynamická mechanická analýza jsou zajímavé metodiky, které rozšiřují možnosti laboratorních termoanalytických metod. Na vzorek se při nich aplikuje definovaná síla nebo frekvence při současném použití řízeného teplotního/časového programu a atmosféry.

Na obr. 4 je vidět chování desky tištěných spojů. Byla naměřena teplota skelného přechodu 89 °C. Ta se vztahuje ke změně lineárního koeficientu roztažnosti. Dalšími typickými aplikacemi jsou určování bodu měknutí, anizotropie, smršťování nebo modulu pružnosti, hlavně u filmů a vláken.

Automatizace

Pro rutinní analýzy nabízí firma Shimadzu autosamplery pro DSC a TG. Tato zařízení zvyšují počet analyzovaných vzorků, hlavně v případech, kdy je možné nechat vzorky analyzovat bez dohledu přes noc nebo víkend. Systém pracuje se zásobníkem na 24 vzorků. Analýza každého ze vzorků může být individuálně naprogramována. Naprogramovat je možné postup měření, analýzu a vytvoření zprávy. Místo použití programování maker přístroje používají šablony, které je možné kombinovat s knihovnou známých vzorků. Po ukončení měření jsou všechna data automaticky zanalyzována, vtištěna nebo uložena na serveru pro statistické účely nebo pro opakovanou analýzu.

Shrnutí

Termoanalytické metody splňují mnoho různých požadavků laboratoří zajišťování jakosti: Snadno se používají, jsou rychlé, analytické přístroje jsou modulární, mají řadu automatických funkcí a optimalizovanou bezpečnost dat (např. splňují požadavky FDA). Protože je publikováno stále více norem – je jich zaregistrováno více než 250 – je možné výsledky těchto metod snadno porovnávat v globálním měřítku. Kromě toho moderní programové prostředí umožňuje přímé sdílení metodik v lokálních nebo globálních sítích nebo výměnu dat po Internetu nebo Intranetu.

*S laskavým svolením autora přeložil Ing. Marek ČERNÍK,
Uni-Export Instruments, s.r.o., uniexport@uniexport.co.cz*

Literatura

- [1] DIN 51007: Differenz-Thermoanalyse (DTA), Grundlagen, Beuth, Berlin 1994
- [2] DIN 53765: Prüfung von Kunststoffen und Elastomeren; Thermische Analyse; Dynamische Differenzkalorimetrie, Beuth, Berlin 1994
- [3] DIN 51006: Thermogravimetrie (TG), Grundlagen, Beuth, Berlin 1990
- [4] DIN EN ISO 11358: Kunststoffe – Thermogravimetrie von Polymeren – Grundlagen, Beuth, Berlin 1997
- [5] K. Könnecke in „Abstracts Shimadzu Polymeseminar 1998“ (Ed. K. Pommerenke), Duisburg, 1998

Abstract:

QUALITY ASSURANCE OF POLYMERS BY THERMAL ANALYSIS

Summary: Thermoanalytical method fulfil a lot of different demands of many quality assurance laboratories: easy to use, short analysis times, modular design, high degree of automation and optimized data security (e.g. FDA compliance).

Keywords: thermal analysis, differential scanning calorimetry, thermogravimetry, thermomechanical analysis, dynamic mechanical analysis, polymer