

VYUŽITÍ KOMBINACE INFRAČERVENÉ SPEKTROSKOPIE (FT-IR) A TERMOGRAVIMETRIE (TGA) PRO ANALÝZU POLYMERŮ

¹PÁSZTOR J., ¹ŠEC K., ²BRADLEY M.

1. Nicolet CZ s.r.o., Praha, nicoletcz@nicoletcz.cz
2. Thermo Fischer Scientific, Madison, USA

Termogravimetrická analýza (TGA) je velice účinným nástrojem materiálové analýzy. Jedná se o experimentální metodu zkoumající změnu hmotnosti vzorku při jeho zahřívání (případně ochlazování) kontrolovaným teplotním programem většinou konstantní známou rychlostí. Podle způsobu, jakým vzorek ohříváme, rozdělujeme termogravimetrii na izotermní (statickou) nebo neizotermní (dynamickou). Při statické metodě je vzorek vystaven konstantní teplotě po určitou dobu a při dynamické metodě je vzorek vystaven stoupajícímu nebo klesajícímu působení teploty. Výsledkem měření je pak termogravimetrická křivka změny hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě a času. Z TGA křivky můžeme získat informace o rozkladu vzorku, jeho stabilitě a o tuhém zbytku, který při tomto procesu vzniká.

Infračervená spektroskopie s Fourierovskou transformací (FT-IR) je analytická technika určená pro identifikaci a kvantifikaci pevných látek, kapalin i plynů. Tato technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem.

Spojení těchto dvou technik pak poskytuje významné informace nejen o průběhu termického rozkladu vzorku, ale umožňuje i velmi rychlou a efektivní kvalitativní a kvantitativní analýzu vznikajících plynů. Kombinace TGA křivek a infračervených spekter získaných v průběhu experimentu poskytuje výjimečný pohled na složení a vlastnosti vzorku.

V této práci byla kombinace TGA-IR aplikována na tři různé reálné situace z polymerního průmyslu: analýza dvousložkového epoxidu, porovnání dvou různých vzorků surového kaučuku a výběr technologie výroby pěnových polymerů.

Experiment

Termální analýza byla provedena pomocí přístroje TA Instruments Q5000, navážka vzorků se pohybovala v rozmezí 10–50 mg. Naměřenou TGA křivku lze exportovat a porovnat s výsledky FT-IR analýzy, ty mohou být reprezentovány tzv. Gram-Schmidtovou (GS) rekonstrukcí (vizualizace celkové změny ve spektrech v závislosti na čase). Vznikající plyny byly analyzovány pomocí infračerveného spektrometru Nicolet iS10-iZ10 s TGA příslušenstvím (obr. 1). On-line sběr infračervených spekter byl prováděn pomocí programu OMNIC Series (časově rozlišená spektroskopie), identifikace naměřených spekter pak pomocí multi-komponentní analýzy směsí v programu OMNIC Spectra.

Obr. 1 – Infračervený spektrometr Nicolet iS10-iZ10 s TGA příslušenstvím



Výsledky experimentu

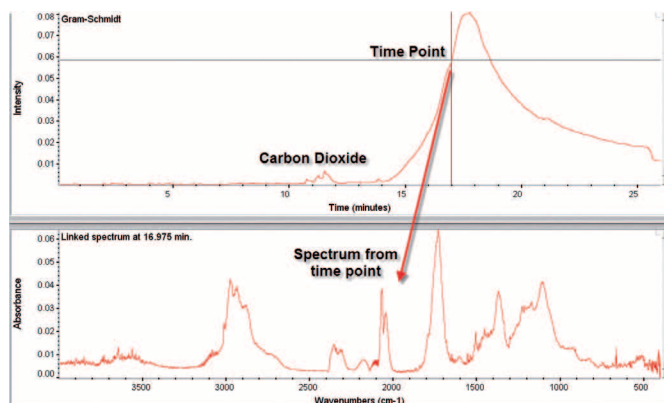
Dvousložkový epoxid

Kapka čerstvé smíšeného dvousložkového epoxidu byla vložena do termogravimetru. Ohřev vzorku byl nastaven do 500 °C, rychlost ohřevu 15 °C/min.

Obr. 2 popisuje výsledky FT-IR analýzy (program OMNIC Series). V horní části je vývoj celkového IR signálu v závislosti na čase (GS rekonstrukce), v dolní části pak infračervené spektrum získané v

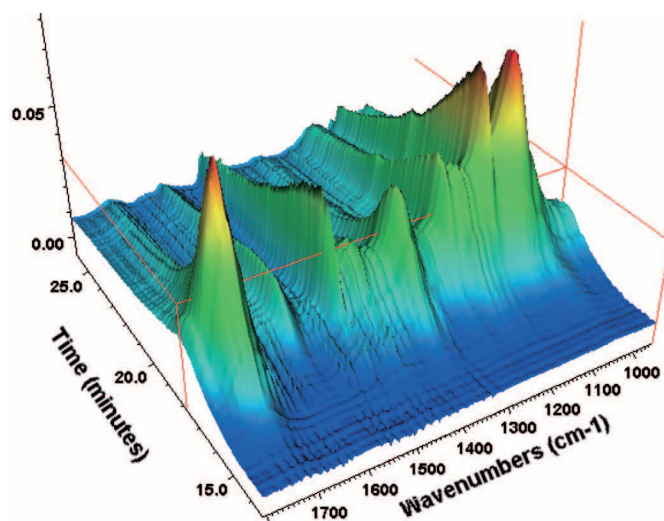
určitém čase. V tomto případě označeno červenou šipkou – cca 17. minuta experimentu.

Obr. 2 – Výsledky FT-IR analýzy dvousložkového epoxidu



Malé změny v GS rekonstrukci okolo 11–12 minuty jsou způsobeny uvolněním oxidu uhličitého a vodní páry ze vzorku epoxidu. Větší pás po 15. minutě experimentu je způsoben velkou změnou intenzity IR signálu. Infračervené spektrum v 17. minutě experimentu obsahuje velké množství pásů vznikajících plynů.

Obr. 3 – 3D graf naměřené série IČ spekter



Obr. 3 popisuje 3D zobrazení (čas – vlnová délka – intenzita signálu) experimentu. Toto zobrazení umožňuje efektivní a zároveň efektivní pohled na celkový experiment.

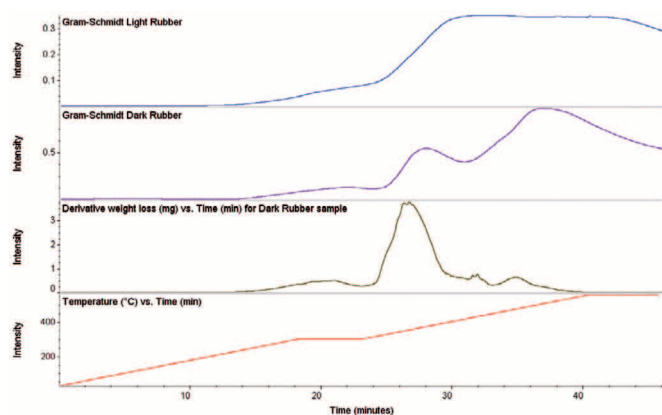
Pro identifikaci vznikajících plynů byla použita relativně nová možnost multi-komponentní analýzy v programu OMNIC Spectra. Tento

algoritmus umožňuje rychlou identifikaci spektra směsi pomocí knihoven infračervených spekter plynů. Výsledkem je pak seznam jednotlivých složek směsi a jejich semi-kvantitativní procentuální obsah ve směsi. V tomto případě byla pomocí multi-komponentního vyhledávání analyzována infračervená spektra získaná v 16. minutě experimentu, 18. minutě experimentu a 25. minutě experimentu. Výsledky dokazují, že první plyny, které se uvolňují (kromě oxidu uhličitého), jsou trimetyl amin, karbonyl sulfid, methyl-isopropyl keton a zejména Bisphenol A (obvyklá složka epoxidů). S rostoucí teplotou se objevují i další látky, např. metan (rozklad epoxidu).

Surový kaučuk

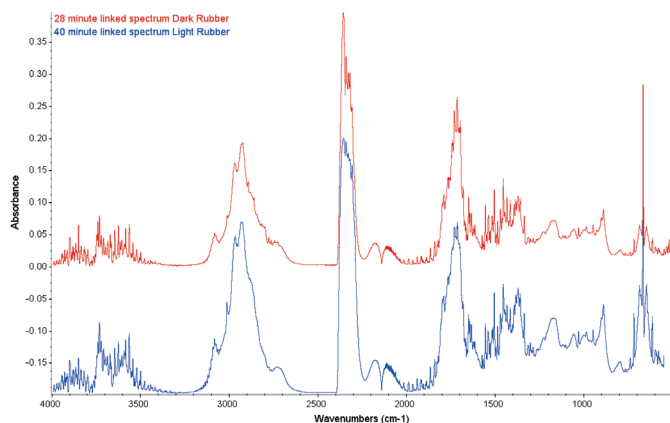
Zkoumány byly dva různé vzorky surového kaučuku (tmavý vysoce uhlíkový – „Dark Rubber“ a světlejší „Light Rubber“) pro použití v budoucí výrobě. Obr. 4 obsahuje porovnání obou kaučuků z hlediska GS rekonstrukce, na obrázku je i teplotní křivka a časová závislost derivace úbytku váhy vzorku „Dark Rubber“. Z obrázku jsou patrné rozdíly mezi oběma kaučuky. Ani jeden ze zkoumaných materiálů nevykazuje významné změny v oblasti do 200 °C, po dosažení 350 °C ovšem dochází k významným změnám obou vzorků.

Obr. 4 – Porovnání GS rekonstrukce zkoumaných kaučuků



Následné porovnání infračervených spekter plynů vzniklých rozkladem tmavého a světlého kaučuku ukazuje významnou shodu (obr. 5). Dá se říci, že u obou experimentů vznikají ty samé látky (k identifikaci byl opět použit program OMNIC Spectra): oxid uhelnatý, oxid uhličitý, voda, metanol, 2-ethyl-1-buten, ethylen a methyl-ethyl keton. Významný rozdíl mezi oběma kaučuky je ovšem v čase (resp. teplotě) vývoje těchto plynů. Tmavý (vysoce uhlíkový) kaučuk se rozkládá za mnohem nižší teploty než kaučuk světlý. Oba vzorky jsou tedy velmi podobné z hlediska vznikajících plynů, nicméně byl zjištěn velký rozdíl v tepelné stabilitě obou vzorků.

Obr. 5 – Porovnání infračervených spekter plynů vzniklých rozkladem tmavého a světlého kaučuku



Pěnový polymer

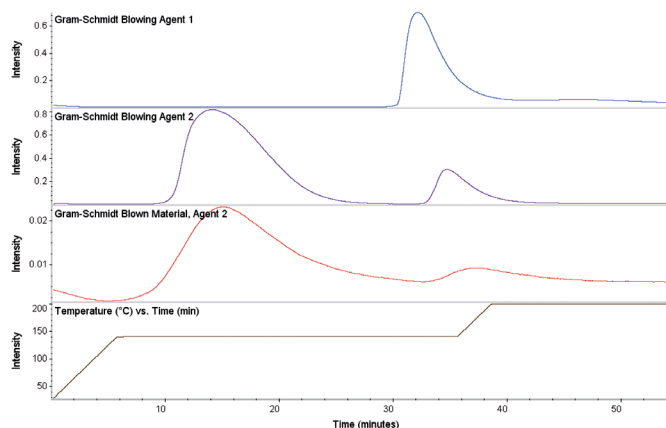
Tento typ polymerů se často používá jako dekorativní materiál, jeho výroba spočívá ve smíšení základního polymeru (nebo směsi polymerů) a nadouvadla (blowing agent) ve výrobní formě. Nadouvadlo

při zahřátí produkuje plyn, který expanduje materiálem za vzniku pěnového polymeru. V této studii byly porovnávány vlastnosti produktu za použití dvou různých druhů nadouvadla. Cílem tedy není teplotní rozklad, ale parametry vývoje plynů nadouvadla (teplota a čas). Ohřev byl tedy nastaven pouze do 200 °C.

Obr. 6 obsahuje porovnání GS rekonstrukce nadouvadla 1, nadouvadla 2, pěnového polymeru obsahujícího nadouvadlo 2 a teplotní křivky. Nadouvadlo 1 se projevuje v GS rekonstrukci jediným intenzivním pásem (cca 35. minuta), nadouvadlo 2 potom pásy dvěma (15. a 36. minuta experimentu), což souhlasí i s TGA křivkou pěnového polymeru s nadouvadlem 2.

V případě nadouvadla 2 vzniká pouze oxid uhličitý. V případě nadouvadla 1 vzniká více než jeden plyn – rychlá analýza pomocí OMNICu Spectra dokazuje vznik oxidu uhličitého, oxidu uhelnatého a isokyanátu. Pomocí infračervené analýzy se tedy jako vhodnější nadouvadlo ukazuje vzorek 2, přestože TGA odhaluje nerovnoměrný (dvoufázový) vývoj plynu. Při použití nadouvadla 2 vzniká totiž pouze oxid uhličitý.

Obr. 6 – Porovnání GS rekonstrukce nadouvadla 1, nadouvadla 2 a pěnového polymeru obsahujícího nadouvadlo 2



Závěr

Spojení TGA a FT-IR poskytuje velké množství informací pro porozumění zkoumaným materiálům a pro posouzení jejich vhodnosti pro daný účel. Použití lze tuto analytickou metodu nejen k analýze polymerů, ale i například ve farmacii.

Dalším významným aspektem je využití multi-komponentní kvalitativní analýzy (program OMNIC Spectra), kdy lze v podstatě jedním kliknutím a bez znalosti daného matematického aparátu identifikovat složení až 4-složkových směsí plynů. Součástí programu OMNIC Spectra jsou také velmi rozsáhlé databáze vysoce rozlišených infračervených spekter.