

Vliv místa odběru vzorků na teplotní charakteristiky Polyoxymethylénu

Vladimír Mára

Ing. Zdeňka Jeníková, Ph.D.

Abstrakt

Cílem této práce je ověřit, má-li vliv místo odběru vzorků u konkrétního polymerního materiálu na jeho výsledné teplotní charakteristiky získané pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie.

Klíčová slova

Polyoxymethylén, Diferenciální skenovací kalorimetrie, termoplast,

1. Úvod – Teoretická část

Tato část práce se zabývá obecným rozbořem termoplastů (polymerů) a metody, která se nejčastěji používá pro studium struktury.

2. Termoplasty

Jedná se o polymerní materiál, který je za zvýšených teplot schopen přecházet do plastického stavu, a to do stavu vysoce viskózních newtonovských kapalin a za těchto podmínek je možné ho pomocí různých technologií tvářet. Ochlazením se dostane zpět do tuhého stavu. Jelikož při zahřívání nedochází ke změnám chemické struktury, je možné proces ohřívání a následného tuhnutí opakovat teoreticky bez omezení.

Mezi nejznámější zástupce termoplastů patří: Nízkohustotní Polyethylen (PE-LD), Vysokohustotní Polyethylen (PE-HD), Polypropylen (PP), Polyamid 6 (PA 6), Polyamid 66 (PA 66), Polytetrafluoroethylen (PTFE) atd. Termoplasty v dnešní době jsou velice rozšířené v mnoha průmyslových odvětvích např. stavebnictví, obalová technika, elektrotechnika, automobilový průmysl aj.

3. Metody používané ke studiu struktury polymerů - Termická analýza

Díky moderním analytickým přístrojům je možné měřit teplotní data s vysokým stupněm přesnosti. Tyto data nám poskytují dobrý přehled o chemických a výrobních procesech. Přesná teplotní data nebo vlastnosti jsou nezbytné pro každodenní výpočty a počítačové simulace tepelných procesů. Takové analýzy slouží k návrhu zařízení pro zpracování polymerů a stanovení a optimalizaci podmínek zpracování [1].

3.1 Metoda DSC

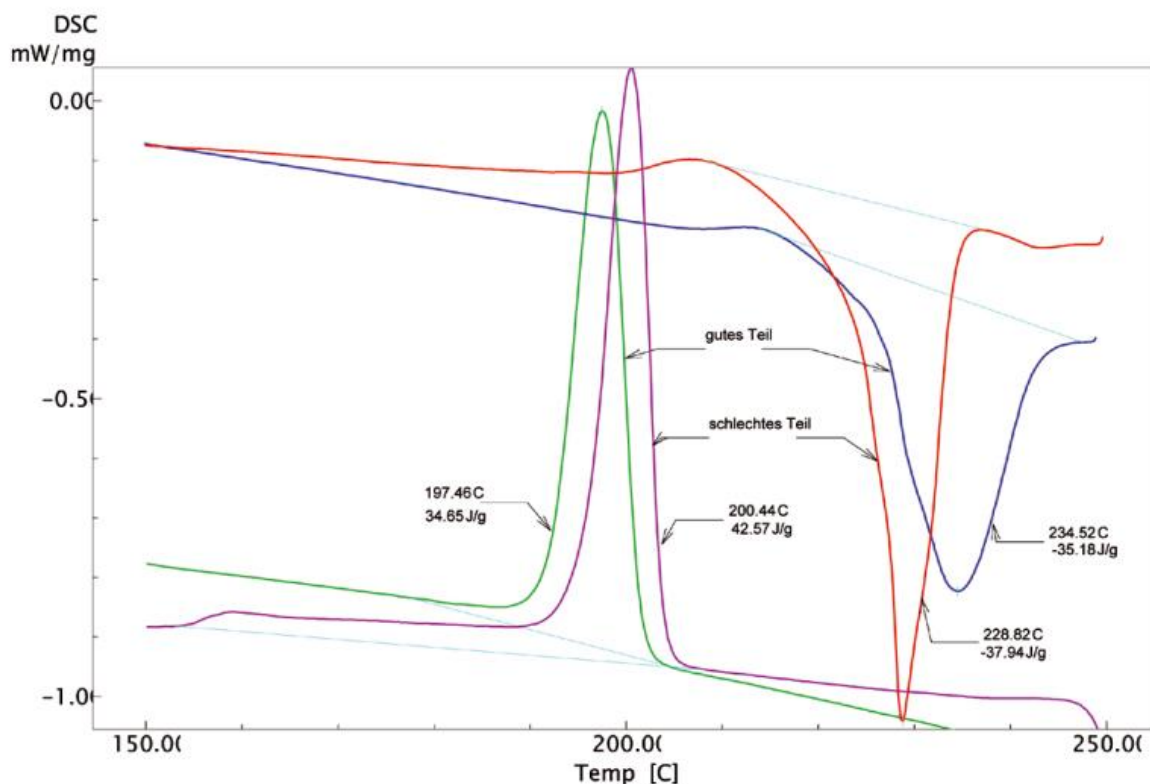
Metoda DSC nebo také Diferenciální skenovací kalorimetrie nám dovoluje určit teplotní přechody polymerů v rozsahu -180 až $+600^{\circ}\text{C}$. Je to nejpoužívanější termická metoda pro charakterizaci polymerů. Tato metoda je definována jako měření změn tepla absorbovaného nebo uvolňovaného vzorkem při definovaném teplotním programu. Výstupem je závislost

mezi termickými a molekulární strukturou polymeru, jeho morfologií a požadavky na jeho výrobu. Lze tedy určit například jaký druh má krystalická struktura, jakou teplotu tání nebo teplotu skelného přechodu má polymer či jaká je jeho oxidační stabilita. Změní-li se během výroby nebo používání polymeru teplotní poměry nebo chemické či mechanické vlastnosti, pak se mění i jeho termické vlastnosti [2].

„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“ [10 str. 8].

DSC můžeme použít pro řadu jiných použití:

- 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 .



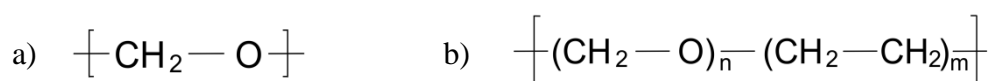
Obr. 1. výsledek DSC analýzy vzorku PBT

4. Experimentální část

Cílem této experimentální části je ověřit, zdali bude mít vliv místo odběru vzorků ze zkušební tělesa na výsledné teploty při ohřevu a ochlazování. K dispozici jsou zkušební tělesa z polyoxymethylenu, vzorky se budou testovat pomocí Diferenciální skenovací kalorimetrie a výsledné hodnoty se zpracují pomocí PC softwaru.

5. Materiál Polyoxymethylén (POM)

POM (polyoxymethylen, polyformaldehyd, polyacetal) je semi-krytalický termoplastický materiál, vytvořen pomocí homo-polymerizace (POM-H) nebo kopolymerizace (POM-Cop.) [1].



Obr. 2. Homopolymer POM-H (a) a kopolymer POM-CO (b)

Obecně všechny výrobní a po-výrobní procesy používané pro termoplasty se dají aplikovat na POM. Nejdůležitější proces je vstřikování. K dosažení dobré krystalinity a povrchové textury, vstřikovací formy a lešticí sady pro lisované výrobky by měly být přehřáté na teplotu 60 - 130°C. S klesající teplotou formy, klesá smrštění formy z 3% na přibližně 1%, zatímco po odlití se smrštění zvýší. Procesní teplota 220°C způsobí rozklad a vznik plynného formaldehydu, který je nebezpečný. Kvůli nízké hodnotě tanδ není možné POM vysokofrekvenčně svářet [1].

Nevyztužený POM patří mezi nejpevnější a nejodolnější termoplastické materiály a vykazuje dobrou rozměrovou stálost. Stává se křehkým pouze pod teplotu -40°C a krátkodobá provozní teplota je 150°C, jeho dlouhodobá provozní teplota je 110°C. Vzhledem k jeho tvrdosti povrchu a nízkým koeficientům tření, POM vykazuje dobrou smykovou odolnost a odolnost proti opotřebení. Jeho dobré izolační a di-elektrické vlastnosti jsou málo teplotně a frekvenčně závislé. Propustnost pro plyny a páry či organické látky je nízká. Oba typy POMu jsou náchylné k silným kyselinám (pH 4) a okysličovadlům. Nejsou rozpustné v žádném z běžných rozpouštědel, včetně paliv a minerálních olejů. Speciálně stabilizované stupně jsou odolné vůči motorové naftě a agresivnímu benzínu o teplotách až do 100°C. Nestabilizované stupně jsou náchylné vůči UV záření, proto se doporučuje výztuž s uhlíkovými vlákny. POM hoří slabým modrým plamenem a odkapává [1].

5.1 Použití polyoxymethylénu

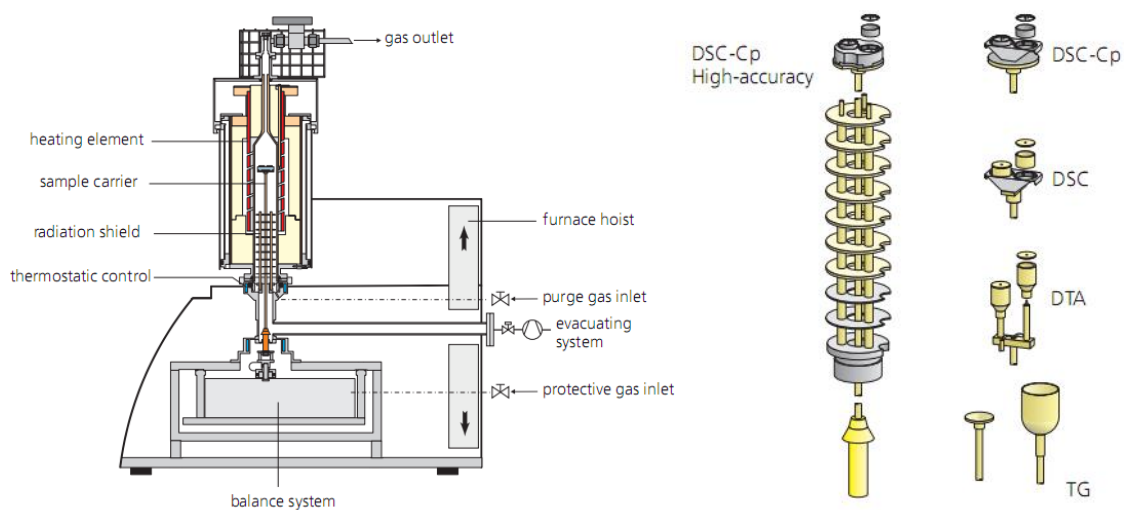
Vstřikované díly z POMu, z velké části nahrazují tradiční přesné součásti z kovů, jako jsou ozubená kola, páky, ložiska, šrouby, cívky, součásti pro textilní stroje, ložiska do čerpadel pro naftu (stabilizované stupně) [1].

6. Zařízení použita pro měření - DSC STA 409 PC Luxx

STA 409 PC Luxx od firmy Netzsch se používá k termogravimetrické a kalorimetrické analýze. Na Obr. 4 je uvedeno schéma přístroje a měřící hlavice a v Tab. 1 jsou uvedeny základní specifikace přístroje.



Obr. 3. Diferenciální skenovací kalorimetr STA 409 PC Luxx [3]



Obr. 4 Schéma kalorimetru kalorimetr STA 409 PC Luxx a měřící hlavice [3]

Tab. 1 - Základní specifikace přístroje STA 409 PC Luxx [3]

Specifikace	Hodnoty	Poznámky
Teplotní rozsah:	-120°C - 1650°C	závisí na verzi
Rozsah teplot ohřevu a ochlazování:	0.01 K/min - 50 K/min	závisí na peci
Váhový rozsah:	18 000 mg	-
Rozlišení DSC:	< 1 μW	závisí na senzoru
Atmosféra:	inertní, oxidační, redukční	-
Vakuová neprodyšnost:	do 10 ⁻² mbar	-
Rozšíření:	o PulseTA systém	volitelné

7. Zařízení použitá pro měření - Analytická digitální váha KERN 770

Při výrobě vzorků byla tato váha použita pro zjištění hmotnosti jednotlivých vzorků.



Obr. 5. KERN 770 – Elektronická analytická váha nejvyšší třídy

Tab. 2 - Základní specifikace přístroje KERN 770

Specifikace	Hodnoty	Poznámky
Rozlišení:	0,01 mg	maximální
Rozsah vážení:	120 g	
Opakovatelnost:	0,1 mg	
Linearita:	± 0,2	nerez ocel
Vážicí plocha:	Ø 75 mm	
Čistá hmotnost:	6 kg	
Přípustná okolní teplota:	+10 až +30°C	

8. Příprava vzorků

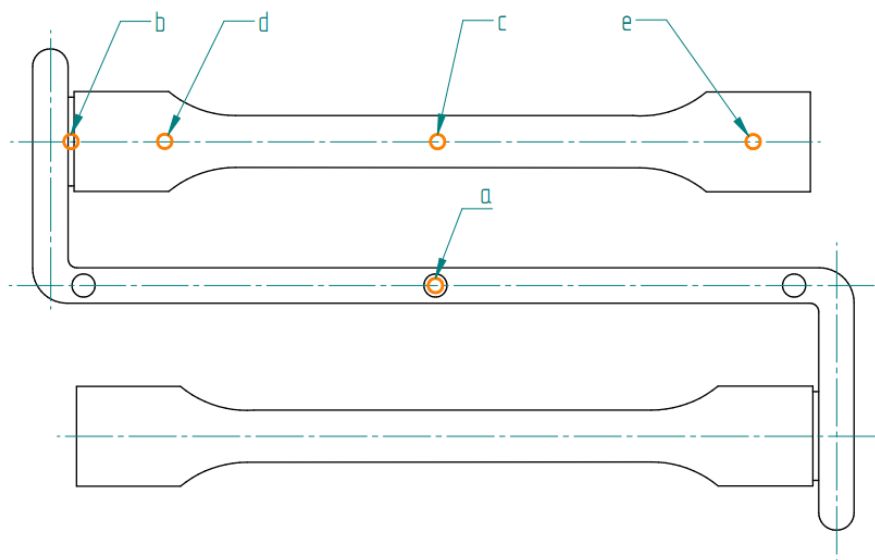
K dispozici bylo 5 těles z materiálu POM. Tělesa byla původně určena pro zkoušku tahem plastů.

Jednotlivá tělesa se označila čísly 1 až 5. Na tělesech byla vytýčena odběrová místa, která se označila písmeny a, b, c, d, e. Dále se určilo, z kterých vrstev materiálu budou jednotlivé vzorky odebrány:

- Odběrové místo a: horní vrstva materiálu
- Odběrové místo b: střední vrstva materiálu
- Odběrové místo c: střední vrstva materiálu
- Odběrové místo d: horní vrstva materiálu
- Odběrové místo e: spodní vrstva materiálu

Příklad označení: POM 1 – a. POM značí druh materiálu, v tomto případě polyoxymethylen, číslice 1 označuje číslo tělesa a písmeno a označuje místo odběru. Výjimku ve značení tvoří vzorek POM 4 – d a vzorek POM 5 – e. Tyto dva vzorky se měly původně odebrat v bodě c, nakonec se odebraly v označených místech d a e, z těles 4 a 5 proto je značení posledních dvou vzorků na první pohled nelogické.

Z každého vyznačeného místa se určilo, jaký počet vzorků se odebere: a – 5 vzorků, b – 3 vzorky, c – 3 vzorky, d – 1 vzorek, e – 1 vzorek. Obr. 6 ilustruje místa, odkud se jednotlivé vzorky z tělesa odebíraly a Tab. 7 výsledné označení vzorků z míst odběru.



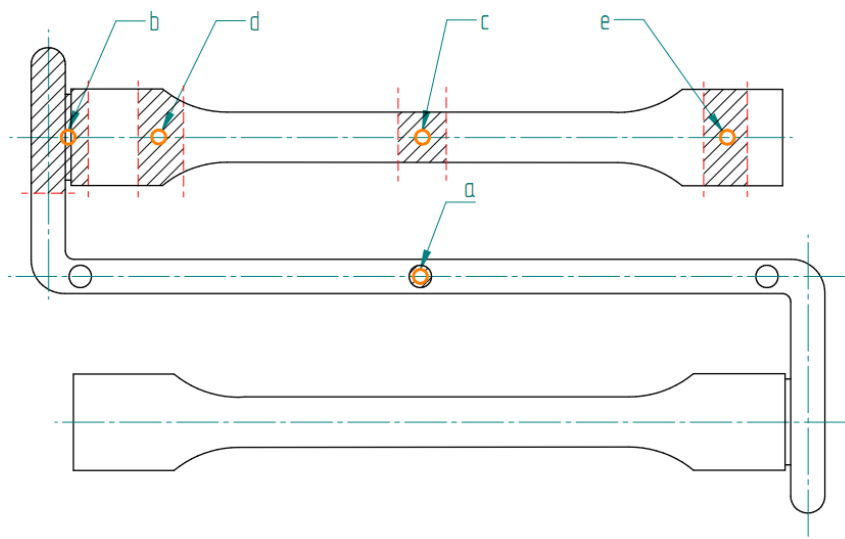
Obr. 6 Vzorek POM s vyznačenými místy odběru

Tab. 3 - Označení vzorků z odběrových míst

Těleso	Odběrové místo				
Těleso 1	POM 1 - a	POM 1 - b	POM 1 - c	-	-
Těleso 2	POM 2 - a	POM 2 - b	POM 2 - c	-	-
Těleso 3	POM 3 - a	POM 3 - b	POM 3 - c	-	-
Těleso 4	POM 4 - a	-	-	POM 4 - d	-
Těleso 5	POM 5 - a	-	-	-	POM 5 - e

9. Výroba vzorků

Samotná příprava vzorků je jedním z nejdůležitějších kroků před samotným měřením. Nejprve se ruční pilkou oddělily jednotlivé segmenty ze vzorku, který byl upnut ve svěráku. Na Obr. 7 jsou šrafy vyznačeny segmenty v okolí odběru.



Obr. 7 Vzorek POM s vyznačenými odebranými segmenty

Z jednotlivých segmentů se jemně ruční pilkou vyřezaly příslušné vrstvy vzorku. Pomocí ručních štípacích kleští byl vzorek vystříhán do přibližného tvaru. V tomto případě se jednalo o kulatý tvar terčiku. Z tohoto tvaru se za pomoci dvou přípravků, do kterých se vzorek vložil a brusných papírů vytvořil již finální tvar. Dále velikost vzorku se musela uzpůsobit velikosti kelímku, aby se zajistil kontakt mezi zkušebním vzorkem a kelímkem a držákem.

Norma ČSN EN ISO 11357-1 uvádí, že typická hmotnost vzorku se má pohybovat mezi 2 mg a 40 mg. Hmotnost vzorku byla stanovena na 20 mg a jelikož byla snaha tuto hmotnost dodržet co nejpřesněji, byla pro průběžnou kontrolu hmotnosti vzorku použita Analytická váha KERN 770. Výsledné hmotnosti vzorků ukazuje Tab. 4.

Tab. 4 - Výsledná hmotnost vzorků

Vzorek [-]	Hmotnost [mg]	Vzorek [-]	Hmotnost [mg]
POM 1 - a	19,2	POM 1 - c	20,2
POM 2 - a	20,1	POM 2 - c	20,7
POM 3 - a	20,4	POM 3 - c	20,5
POM 4 - a	20,5	POM 4 -d	19,6
POM 5 - a	20,4	POM 5 - e	20,5
POM 1 - b	20,4		
POM 2 - b	20,6		
POM 3 - b	20,4		

10. Závěr měření

Z příslušných pěti zkušebních těles z polyoxymethylenu se odebraly vzorky z pěti předem stanovených míst. Celkem bylo tedy změřeno 13 vzorků. Pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie a počítačového programu NETZSCH Proteus – Thermal Analysis se výsledné hodnoty zaznamenaly ve formě grafických závislostí.

11. Zpracování výsledků měření

Cílem práce bylo zjistit, má-li vliv místo odběru na výsledné teploty při ohřevu a při ochlazování, respektive pokud vzorek odebereme z různých částí tělesa, jak moc se budou od sebe lišit výsledné teploty

Tab. 5 - Výsledné hodnoty z měření ohřevů, ochlazování vzorků POM 1-5 – a metodou DSC

a - 1. ohřev			a - 1. ochlazování		
číslo vzorku	Hmotnost	Teplota	číslo vzorku	Hmotnost	Teplota
[-]	[mg]	[°C]	[-]	[mg]	[°C]
1	19,2	176,6	1	19,2	147,5
2	20,1	176,7	2	20,1	148,1
3	20,4	176,6	3	20,4	148,1
4	20,5	177,5	4	20,5	148,3
5	20,4	177	5	20,4	148,3

a - 2. ohřev			a - 2. ochlazování		
číslo vzorku	Hmotnost	Teplota	číslo vzorku	Hmotnost	Teplota
[-]	[mg]	[°C]	[-]	[mg]	[°C]
1	18,5	178,5	1	18,5	147,2
2	19,9	180	2	19,9	147,5
3	20,4	180,1	3	20,4	147,9
4	20,2	180,1	4	20,2	148
5	20,3	179,7	5	20,3	147,9

Tab. 6 - Výsledné hodnoty z měření ohřevů, ochlazování vzorků POM 1-3 – b metodou DSC

b - 1. ohřev			b - 1. ochlazování		
číslo vzorku	Hmotnost	Teplota	číslo vzorku	Hmotnost	Teplota
[-]	[mg]	[°C]	[-]	[mg]	[°C]
1	20,4	179,1	1	20,4	148,6
2	20,6	177,5	2	20,6	148,6
3	20,4	177,6	3	20,4	147

b - 2. ohřev			b - 2. ochlazování		
číslo vzorku	Hmotnost	Teplota	číslo vzorku	Hmotnost	Teplota
[-]	[mg]	[°C]	[-]	[mg]	[°C]
1	20,7	180,9	1	20,7	148,6
2	20,3	180,4	2	20,3	148,4
3	20,3	180	3	20,3	148,1

Tab. 7 - Výsledné hodnoty z měření ohřevů, ochlazování vzorků POM 1-3 – c metodou DSC

c - 1. ohřev			c - 1. ochlazování		
číslo vzorku	Hmotnost	Teplota	číslo vzorku	Hmotnost	Teplota
[-]	[mg]	[°C]	[-]	[mg]	[°C]
1	20,2	178,7	1	20,2	148,4
2	20,7	177,9	2	20,7	148,5
3	20,5	179,3	3	20,5	148,4
c - 2. ohřev			c - 2. ochlazování		
číslo vzorku	Hmotnost	Teplota	číslo vzorku	Hmotnost	Teplota
[-]	[mg]	[°C]	[-]	[mg]	[°C]
1	20,2	180,1	1	20,2	148
2	20,6	180,3	2	20,6	148,4
3	20,4	180,4	3	20,4	148,3

Tab. 8 - Výsledné hodnoty z měření ohřevů, ochlazování vzorků POM 4 – d a POM 5 – e metodou DSC

d,e - 1. ohřev			d,e - 1. ochlazování		
číslo vzorku	Hmotnost	Teplota	číslo vzorku	Hmotnost	Teplota
[-]	[mg]	[°C]	[-]	[mg]	[°C]
4d	19,6	176,8	4d	19,6	148,6
5e	20,5	176,4	5e	20,5	146,6
d,e - 2. ohřev			d,e - 2. ochlazování		
číslo vzorku	Hmotnost	Teplota	číslo vzorku	Hmotnost	Teplota
[-]	[mg]	[°C]	[-]	[mg]	[°C]
4d	19,5	180,1	4d	19,5	148,4
5e	20,3	179,4	5e	20,3	147,7

12. Statistické zpracování výsledků měření

Na první pohled bylo zřejmé, že výsledné hodnoty se od sebe téměř neodlišují. Pro podrobnější zhodnocení výsledků byly hodnoty zpracovány statisticky. Výsledné celkové hodnoty: 1. ohřev, 1. ochlazování, 2. ohřev a 2. ochlazování získané metodou DSC, dále byly statisticky zpracovány hodnoty v jednotlivých místech odběru zvlášť pro ohřevy a také pro ochlazování. Vyhodnoceny byly průměrné hodnoty teplot ohřevů, ochlazování a jejich směrodatné odchylky. Výsledky jsou znázorněny v Tab. 9 a Tab. 10.

Tab. 9 - Průměrné hodnoty při ohřevu a ochlazení vzorků metodou DSC

	POM 1-5 - a	
	Průměrná teplota [°C]	Směrodatná odchylka
1. ohřev	176,9	0,3
1. ochlazení	148	0,3
2. ohřev	179,7	0,6
2. ochlazení	147,7	0,3
	POM 1-3 - b	
	Průměrná teplota [°C]	Směrodatná odchylka
1. ohřev	178	0,7
1. ochlazení	148	0,7
2. ohřev	180,4	0,3
2. ochlazení	148,3	0,2
	POM 1-3 - c	
	Průměrná teplota [°C]	Směrodatná odchylka
1. ohřev	178,6	0,6
1. ochlazení	148,4	0,05
2. ohřev	180,3	0,1
2. ochlazení	148,3	0,1
	POM 4 - d, POM 5 – e	
	Průměrná teplota [°C]	Směrodatná odchylka
1. ohřev	176	0,2
1. ochlazení	147	1
2. ohřev	179,8	0,4
2. ochlazení	148	0,4

Tab. 10 - Průměrné celkové hodnoty při ohřevu a ochlazování vzorků metodou DSC

1. ohřev	1. ochlazování
Průměrná teplota [°C] 177,5	Průměrná teplota [°C] 148
Směrodatná odchylka 0,9	Směrodatná odchylka 0,6
2. ohřev	2. ochlazování
Průměrná teplota [°C] 180	Průměrná teplota [°C] 148
Směrodatná odchylka 0,5	Směrodatná odchylka 0,4

13. Závěr

Obsahem práce je zhodnocení strukturních charakteristik termoplastů. V práci je uveden typ zkoumaného tělesa, popis materiálu, ze kterého byl vzorek vyroben s popisem vlastností a složení, popis použitých přístrojů: DSC STA 409 PC Luxx a elektronická analytická váha nejvyšší třídy KERN 770. Dále je popsán způsob, jakým byly vytvořeny vzorky a průběh měření.

Cílem práce bylo zjistit, má-li místo odběru vzorků vliv na teploty ohřevu a ochlazování. Dle dosažených výsledků můžeme konstatovat, že zkoumaný materiál (polyoxymethylen) nevykázal při měření velké teplotní rozdíly. Ať se jednalo o ohřev nebo o ochlazování, nikdy rozdílná teplota od průměrné teploty nedosáhla více než 1°C. Můžeme tedy usoudit, že v případě, kdy je dodržen přesný postup výroby vzorků, postup měření a vyhodnocení naměřených hodnot tak na místě odběru vzorků u tohoto materiálu nezáleží.

Seznam symbolů

PE-LD Nízkohustotní Polyethylen	[-]
PE-HD Vysokohustotní Polyethylen	[-]
PP Polypropylen	[-]
PA6 Polyamid 6	[-]
PA6 Polyamid 6	[-]
PTFE Polytetrafluoroethylen	[-]
DSC Diferenciální skenovací kalorimetrie	[-]
PE Polyethylen	[-]
POM Polyoxymethylén	[-]

Seznam použité literatury

[1] Osswald, Tim A., Baur, Erwin a Brinkmann, Sigrid et al. *International Plastic Handbook*. 1. vydání. Munich : Hanser, 2006. 1-56990-399-9, ISBN 978-1-56990-399-5.

[2] **Pommerenke, Kurt.** Ověřování jakosti polymerů s použitím termické analýzy. *Chemagazín: Teplo, chlazení a úspory energií.* [Online] 19, Leden/Únor 2009. [Citace: 30. 11 2011.] [http://www.chemagazin.cz/Archiv-casopisu-H37/1-2009-\(Tepelne-procesy\)-C792/](http://www.chemagazin.cz/Archiv-casopisu-H37/1-2009-(Tepelne-procesy)-C792/)

[3] NETZSCH. *Analyzing & Testing.* [Online] c2011. [Citace: 2. 12 2011.] <http://www.netzsch-thermal-analysis.com>.