

Termické metody v materiálovém inženýrství.

Vlastimil Pokorný

Bakalářská práce

2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Vlastimil POKORNÝ**
Osobní číslo: **T08908**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Termické metody v materiálovém inženýrství**

Zásady pro vypracování:

V oboru materiálového inženýrství jsou metody termické analýzy široce využívány. Jedná se zejména o aplikace biomedicínské, farmaceutické, biologické, dále široké využití nachází v potravinářské technologii a v analýze polymerů a pryže. Metody termické analýzy mohou být uplatněny všude tam, kde dochází k fyzikálně chemickým změnám, které jsou doprovázeny pohlcením nebo uvolněním tepla. V této bakalářské práci bude uveden přehled metod termické analýzy a jejich možné využití při charakterizaci různých druhů materiálů. Vybrané druhy materiálů (vzorků) budou změřeny metodou TGA/DTA.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. **Blažek A.: Termická analýza. Vydavatelství SNTL Praha, 1972.**
2. **Wunderlich B.: Thermal Analysis of Polymeric Materials. Springer Berlin, 2005, ISBN 3-540-23629-5.**
3. **Mettler Toledo, Collected Application TA. Thermoplastic, Food, Pharmaceuticals, Elastomers, 2002.**

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Mgr. Barbora Lapčíková, Ph.D.

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

13. února 2012

Termín odevzdání bakalářské práce:

7. května 2012

Ve Zlíně dne 13. února 2012



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan





Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 17. 5. 12

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno,

v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezahnuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

Poděkování

Ze všeho nejvíc bych chtěl poděkovat mé vedoucí doc. Mgr. Barboře Lapčíkové, Ph.D. za ochotu, čas, trpělivost a rady, které mi při zpracování této práce poskytla. Také bych chtěl poděkovat svým blízkým za podporu a tvorbu dobrého pracovního prostředí potřebného pro tuto práci.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. Tato bakalářská práce byla vypracována na Ústavu fyziky a materiálového inženýrství Fakulty technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně za pomoci finančního zabezpečení této instituce. Je proto jejím majetkem a jakékoliv údaje v této bakalářské práci obsažené mohou být využity literárně, technicky a technologicky jen po společném souhlasu autora Vlastimila Pokorného a vedoucího bakalářské práce doc. Mgr. Barbory Lapčíkové, Ph.D., čímž se naplní podmínky zákonné normy.

Ve Zlíně 17. května 2012

.....
Podpis bakaláře

ABSTRAKT

Metody termické analýzy jsou široce využívány v materiálovém inženýrství. Velké uplatnění nachází v analýze polymerů, farmacii a v potravinářském průmyslu. Hlavním cílem bakalářské práce je seznámení s termickou analýzou a její využití v materiálovém inženýrství. V praktické části byly změřeny vzorky z oblasti plastů, farmacie a potravin na zařízení DTA/TG.

Klíčová slova: Termická analýza, materiálové inženýrství.

ABSTRACT

Thermal analysis methods are widely used in materials engineering. Great application is in the analysis of polymers, pharmaceutical and food industries. The main aim of this thesis is to introduce the thermal analysis and its application in materials engineering. In the practical part, the DTA/TG device will be used to measure plastic, pharmaceutical, and food samples.

Keywords: Thermal Analysis, material science.

OBSAH

ÚVOD.....	10
I TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1 TERMICKÁ ANALÝZA.....	12
1.1 ZÁKLADNÍ PRINCIPY PŘI MĚŘENÍ TERMICKÝCH ANALÝZ.....	13
1.2 METODY TERMICKÉ ANALÝZY.....	14
1.2.1 Termogravimetrie (TG).....	14
1.2.2 Diferenční termická analýza (DTA).....	14
1.2.3 Kalorimetrická metoda (DSC)	14
1.2.4 Termická mechanická analýza (TMA).....	14
1.2.5 Termická optická analýza (TOA).....	14
1.2.6 Dielektrická termoanalýza (DEA).....	14
2 TERMOGRAVIMETRIE (TG).....	15
2.1 TERMOGRAVIMETRICKÁ KŘIVKA.....	16
2.2 MĚŘICÍ PŘÍSTROJE	17
2.3 METODY PRO ZAZNAMENÁNÍ ZMĚNY HMOTNOSTI.....	18
2.4 VLIVY OVLIVŇUJÍCÍ MĚŘENÍ.....	19
3 DERIVAČNÍ TERMOGRAVIMETRIE (DTG).....	20
4 DIFERENČNÍ TERMICKÁ ANALÝZA (DTA)	21
4.1 METODY PRO MĚŘENÍ ENERGETICKÝCH ZMĚN.....	22
4.1.1 Metoda přímého záznamu křivky ohřevu a ochlazování vzorku	22
4.1.2 Metoda zaznamenávání inverzní rychlosti ohřevu nebo ochlazování.....	22
4.1.3 Metoda záznamu diferenční termické křivky.....	22
4.1.4 Křivka DTA	23
4.1.5 Nosiče vzorků.....	25
5 DIFERENČNÍ SCANOVACÍ METODA (DSC).....	26
5.1 KALORIMETRICKÁ KŘIVKA (DSC)	26
6 TERMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA (TMA).....	27
6.1 MĚŘENÍ VZORKU	28
6.2 KONSTRUKCE APARATURY PRO TMA	29
6.3 VLIV PODMÍNEK PŘI MĚŘENÍ.....	29
6.4 APLIKACE TMA	30
7 APLIKACE METOD TERMICKÉ ANALÝZY	31
7.1 APLIKACE A PŘEHLED VYUŽITÍ TERMOPLASTICKÝCH POLYMERŮ	32
7.2 APLIKACE FARMACEUTICKÉHO PRŮMYSLU V TERMICKÉ ANALÝZE	33
7.3 VYUŽITÍ TERMICKÉ ANALÝZY V POTRAVINÁŘSKÉM PRŮMYSLU	34
II PRAKTICKÁ ČÁST	35
8 POUŽITÉ MATERIÁLY	36

8.1	ČOKOLÁDA ARRIBA SUPERIEUR 81% KAKAA	36
8.2	KUKUŘIČNÝ ŠKROB – GUSTIN	37
8.3	HYDROCORTISON LÉČIVA	38
8.4	PŘÍRODNÍ KAUČUK	CHYBA! ZÁLOŽKA NENÍ DEFINOVÁNA.
8.5	NÍZKOHUSTOTNÍ POLYETYLEN LDPE	40
8.6	POLYPROPYLEN PP.....	41
9	MĚŘENÍ.....	42
10	VÝSLEDKY A DISKUZE	44
	ZÁVĚR	47
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	48
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	50
	SEZNAM OBRÁZKŮ	51
	SEZNAM PŘÍLOH.....	53

ÚVOD

Pojmem termická analýza se označuje skupina metod, které analyzují vlastnosti a složení látek, při nichž se sledují některé fyzikální a chemické přeměny pomocí tepla a tepelných efektů.

Za počátek termické analýzy lze považovat rok 1887, ve kterém Le Chatelier zveřejnil výsledky své práce, kde se zabýval chováním jílovitých hornin. Tuhle metodu nazval heating curve a odpovídá diferenčně termické analýze (DTA) bez referenčního vzorku. Na konci 19. století byla k dispozici přístrojová technika (termočlánky, teplotní stupnice, teploměry atd.), která pomohla k přesnému definování a zaznamenávání teploty. Což vedlo k položením základů termické analýzy.

Před koncem 19. století byla vyvinuta první základní metoda termické analýzy tzv. diferenční termická analýza (DTA). Další metody jsou (TG), (DSC).

Termická analýza má využití v oblasti plastů, kde zástupci jsou elastomery, termoplasty a termosety. U potravinářského průmyslu má termická analýza využití u tuků, sacharidů a proteinů. Dalším využitím je u různých materiálů např.: lepidla, kompozity a nátěry.

Metody termické analýzy můžeme rozdělit na statické a dynamické. Statickými postupy se určují vlastnosti vzorku, který je zahříván konstantní teplotou (izotermní ohřev). U dynamických postupů je zahřívání nebo ochlazování vzorku složitější (neizotermní děj). V praxi se více setkáváme s dynamickou metodou, protože je rychlejší a dokáže nám poskytnout více informací o dané látce [1, 15].

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 TERMICKÁ ANALÝZA

Termická analýza je jednou z experimentálních metod, která je v dnešní době hodně využívána v chemických laboratořích.

Sledují se zde fyzikální a chemické vlastnosti v závislosti na teplotě a času.

Za fyzikálních jevů můžeme sledovat např. krystalické přeměny, tavení, sublimaci, adsorpci, a z jevů chemických můžeme sledovat např.: dehydrataci, rozklad, oxidaci, redukci.

Tyto změny nastávají v hmotnosti, objemu, energii, rozměru, magnetických vlastnostech a elektrické vodivosti [1].

Základním jevem pro metody termické analýzy je změna entalpie ΔH .

Každou látku lze charakterizovat energetickým obsahem volné entalpie (G), která je dána výrazem:

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S \quad (1)$$

kde ΔH je změna entalpie, T je absolutní teplota a ΔS je změna entropie. Změna entalpie (ΔH) je důležitým faktorem pro tyto metody.

Každý systém má za dané teploty snahu dosáhnout takový stav, který odpovídá nižšímu obsahu volné entalpie. K vytvoření stabilnější krystalické struktury nebo jiného stavu s nižší hodnotou volné entalpie může při ohřevu vzorku dojít i postupně přes jednotlivé mezistupně. Příkladem této přeměny může být sublimace, tání, var, krystalická přeměna, nebo chemická reakce. Stav přeměny je pak charakterizován teplotou a změnou entalpie.

Změna entalpie je provázena i změnou hmotnosti sledované látky, a to v důsledku sublimace, dehydratace a chemického rozkladu [1].

1.1 Základní principy při měření termických analýz

Termická analýza je jednou z experimentálních metod, která se začala hodně využívat v chemických laboratořích, kde sledují vlastnosti materiálu na teplotě. Obecně zde vystupují tři veličiny:

- Čas** - při izotermickém ohřevu se sledují změny vlastnosti v závislosti na čase,
 - při neizotermním ohřevu se stanovuje rychlost ohřevu a čas je pak dán rychlostí ohřevu a teplotním intervalem, ve kterém se provádí měření.
 - v praxi se však kombinují izotermický a neizotermický ohřev zkoumaného materiálu.

Teplota – může probíhat za izotermických podmínek, avšak nejčastěji se při termických metodách používá proměnné teploty.

Vlastnosti materiálu – jednotlivé metody termické analýzy rozlišujeme podle druhu sledované vlastnosti [2].

1.2 Metody termické analýzy

1.2.1 Termogravimetrie (TG)

Patří k nejstarší metodě termické analýzy. Metoda spočívá v plynulém nebo pravidelně opakovaném měření hmotnosti vzorku, který je ohříván. Podle způsobu ohřevu se rozlišují na izotermní (statickou) termogravimetrii, při které se vzorek ohřívá při konstantní teplotě, anebo na neizotermní (dynamickou) termogravimetrii, při které se registruje hmotnost vzorku v závislosti na čase a teplotě, která narůstá lineární rychlostí [1].

1.2.2 Diferenční termická analýza (DTA)

Metodou DTA se měří tepelné efekty exotermické nebo endotermické, které jsou vyvolané změnou tepelného obsahu vzorku [1].

1.2.3 Kalorimetrická metoda (DSC)

Další metodou je kalorimetrická (DSC) metoda, která vychází z původního principu (DTA), poskytující kvantitativní kalorimetrické výsledky. Při této metodě se vzorek podrobuje lineárnímu ohřevu a rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu, se plynule měří [1].

1.2.4 Termická mechanická analýza (TMA)

Termická mechanická analýza (TMA) je metodou termických analýz, při které se měří deformace vzorku, který je zatížený neoscilující silou, jako funkce teploty, látka je vystavena teplotnímu rozdílu [1].

1.2.5 Termická optická analýza (TOA)

Termická optická analýza (TOA), která se zabývá měřením optických vlastností látky, při konstantní zvyšující se teplotě se pozoruje absorbance, transmitance, vlnová délka [3].

1.2.6 Dielektrická termoanalýza (DEA)

V oblasti termické analýzy je DEA nová metoda. V této metodě se určují dielektrické parametry měřeného vzorku v závislosti na teplotě [3].

2 TERMOGRAVIMETRIE (TG)

Termogravimetrie je metoda, která je založena na pravidelném sledování hmotnosti vzorku, při konstantním ohřevu nebo chlazení [1].

Termogravimetrii rozdělujeme na dvě metody podle způsobu ohřevu:

Izotermní (statickou) termogravimetrii

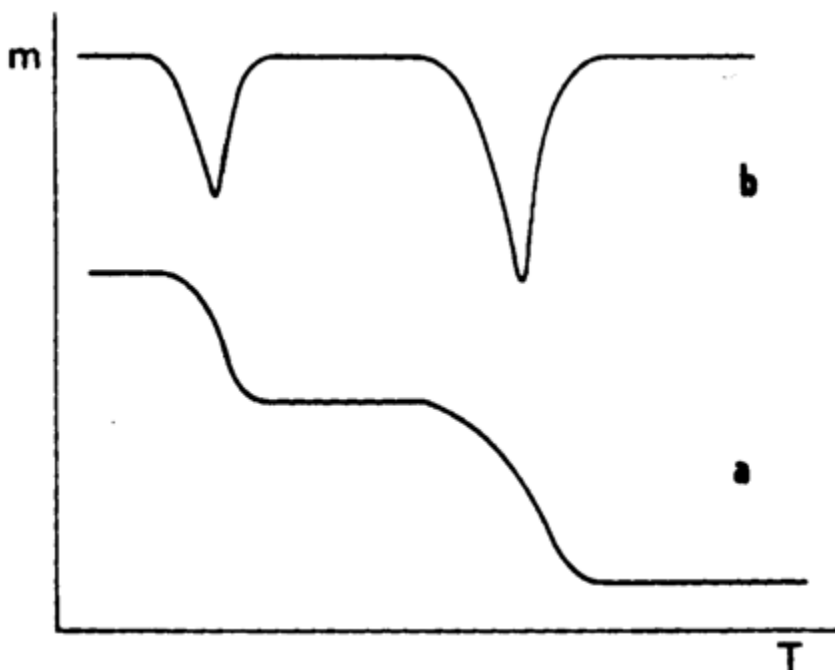
Při statickém uspořádání se pozoruje okamžitá hmotnost v závislosti na čase při konstantní teplotě

$$w = f(t) \quad (2)$$

w- hmotnost, t – konstanta

Neizotermní (dynamickou) termogravimetrii

Při dynamickém procesu se zaznamenává hmotnost vzorku v závislosti na čase a teplotě, která klesá nebo roste určitou zvolenou rychlostí podle zvoleného programu [3].



Obr. č. 1: a) Křivka TG, b) Derivační křivka DTG [4].

Hmotnosti látek při jejich změně zahřívání můžeme vyjádřit rovnicí:

$$m_{AB}(S) = m_A(S) + m_B(g) \quad (3)$$

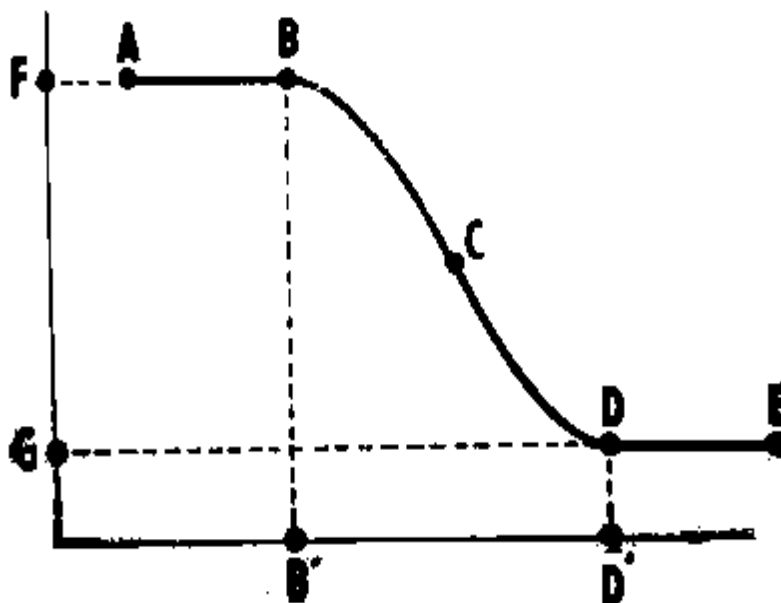
-při zahřívání látky dochází uvolňování plynné složky, což vede k následnému snížení hmotnosti zkoumané látky,

- může docházet i k opačnému stavu, kdy látka bude reagovat s plynnou látkou a zvyšovat tak svoji hmotnost,

$$m_A(S) + m_B(g) = m_{AB}(S) \quad (4)$$

2.1 Termogravimetrická křivka

Termogravimetrická křivka udává informace o složení zkoumaného vzorku, tepelné stálosti, teplotním rozkladu a produktech vznikajících při jeho rozkladu [4].



Obr. č. 2: Popis zlomu na křivce TG [4].

Popis termogravimetrické křivky:

Na obrázku je znázorněna TG křivka (ABCDE), na které nastávají v určitých částech následující stavy.

Na ose x je zaznamenáván čas (min) nebo teplota (°C) a na ose y se nanáší hmotnost (mg, %).

TG křivka v průběhu svého vývoje obsahuje úseky, které jsou vodorovné s osou x a tzv. prodlevy a zlomy.

Při prodlevě ještě nedošlo k žádné změně hmotnosti, avšak u zlomu nastává situace, kdy u zkoumaného vzorku dochází k rozkladu (mění svoji hmotnost) [1, 4].

Na začátku křivky se často setkáváme s malým úbytkem hmotnosti, který je způsoben desorpcí promývací kapalinou [1].

V jednotlivých bodech nastávají jevy:

BCD - dochází k tzv. zlomu, který naznačuje, že analyzovaný vzorek se začíná rozkládat a mění svoji hmotnost.

B- naznačuje začátek zlomu

C- inflexní bod, který charakterizuje strmost minimální rychlosti změny hmotnosti.

Obvykle v této části vznikají meziprodukty

D – nastává konec zlomu

B` - hodnota počáteční teploty

D` - hodnota konečné teploty

FG- výška zlomu

AB- přední základní linie

DE- zadní základní linie

Křivka vyjadřuje:

Závislost hmotnosti na teplotě a čase, která je vyjádřena TG křivkou.

Termogravimetrická křivka, vyjadřující závislost změn hmotnosti na teplotě, podává informace o složení výchozího vzorku, o jeho tepelné stabilitě nebo tepelnému rozkladu i o produktech, jež při rozkladu vznikají [1, 4].

2.2 Měřicí přístroje

Přístroje pro TG jsou složeny z analytických vah, elektrické pece, nosičů vzorků, zařízení pro měření a řízení teploty a registračního zařízení.

Termogravimetrický experiment se provádí na termováhách.

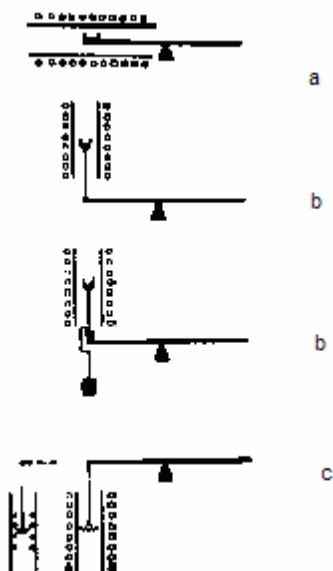
Termováhy mají tři základní uspořádání:

Vertikální, kde je vzorek položený na mechanismu termovah a je plněn shora.

Vertikální, kde vzorek je zavěšený na termovahách.

Horizontální.

Všechny tři typy mají po celou dobu měření vzorek v peci na stejném místě [5].



Obr. č. 3: Usazení nosiče vzorku [4].

a) Horizontální, b) Vertikální- vzorek je zavěšený na termovkách, c) Vertikální- vzorek plněn shora [5].

2.3 Metody pro zaznamenání změny hmotnosti

Výhylková metoda:

- zaznamenávají se výchylky vahadla od rovnovážných poloh
- polohy se zaznamenávají elektromechanicky, elektronicky nebo fotograficky

Kompenzační metoda:

- při změně hmotnosti vzorku dochází k posunutí vahadla
- tyto výchylky jsou vyrovnávány, aby vahadla byla co nejbližší rovnovážné poloze [4].

2.4 Vlivy ovlivňující měření

Vlastnosti vzorku:

Průběh reakce je rychlejší při použití jemnějších částic, které snižují počáteční a koncovou teplotu, reaktivnější. Při použití hrubějších částic se reakce zpomaluje a mohou vznikat meziprodukty.

Dalším ovlivňujícím faktorem může být upěchování vzorku a jeho kontakt s kelímkem. Důležitou roli hraje velikost, tvar a materiál nosičů. Pro materiál nosičů se používají Al_2O_3 (korund), Au, Ag, Pt apod.

Experimentální podmínky:

Při zvýšení rychlosti ohřevu se zvyšuje i počáteční a koncová teplota zlomu. Nižší rychlost ohřevu a pomalé zaznamenání křivky umožňuje lepší klasifikaci reakcí.

Rychlost ohřevu vzorku závisí na hmotnosti vzorku, geometrii vzorku a na atmosféře reakčního prostoru.

Konstrukce a materiál zařízení:

Záleží na druhu termočlánků, jejich upevnění a umístění, mechanismu vah, tepelných zdrojů a na systému, který zaznamenává termoanalytické křivky [4].

3 DERIVAČNÍ TERMOGRAVIMETRIE (DTG)

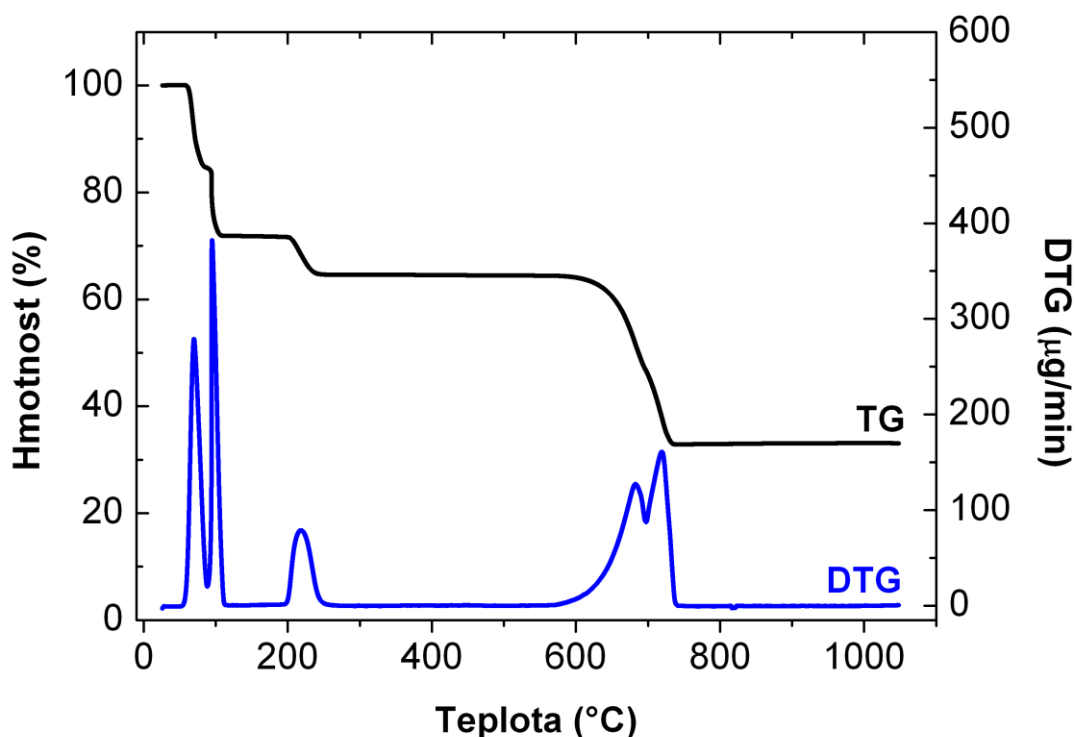
Derivační termogravimetrie (DTG) se od klasické metody liší tím, že u klasické metody se sleduje změna hmotnosti vzorku v závislosti na čase nebo na teplotě a u derivační metody se sleduje diferenciál této změny v závislosti na čase nebo teplotě.

$$\frac{dw}{dt} = f(T \text{ nebo } t) \quad (5)$$

Křivku DTG můžeme získat derivací klasické křivky TG. Neobsahuje prodlevy a zlomy, ale píky, jako tomu je i u DTA.

Inflexní body zlomů odpovídají vrcholům píky u křivky DTG.

Tato metoda je užitečným doplněním jak klasické termogravimetrie, tak diferenční termické analýzy. Použití této metody je možné i při analýze tavenin [1].



Obr. č. 4: Termogram křivek TG a DTG [6].

4 DIFERENČNÍ TERMICKÁ ANALÝZA (DTA)

Diferenční termická analýza (dále jen DTA) se řadí mezi dynamické metody. Umožňuje sledování fyzikálních pochodů exotermické, endotermické probíhající při rovnoběžném ohřevu látky, které jsou provázeny uvolňováním nebo spotřebováním tepelné energie. Energetické změny lze zaznamenávat v závislosti na čase nebo na měnící se teplotě. Porovnávají se změny teplot zkoumaného vzorku se srovnávacím vzorkem, který těmto změnám nepodléhá [6].

Entalpické změny jsou zapříčiněny spoustou dějů, jako je tání, vypařování, krystalizace, sublimace, oxidace, dehydratace, redukce. Jejich projevy mohou výrazně vypovídat o povaze zkoumaného vzorku. DTA je metoda kvalitativní a neumožňuje tedy určit množství tepelné energie dodané vzorku nebo uvolněné vzorkem [7].

Teplotní rozdíl ΔT je zaznamenávám graficky jako časová závislost $\Delta T = f(T)$ respektive $\Delta T = f(t)$, která se nazývá křivka přímého ohřevu.

Křivka $\Delta T = f(T)$ určuje maxima nebo minima podle toho, zda byla reakce exotermní nebo endotermní. Množství uvolněné nebo pohlcené energie je úměrné ploše píku na křivce $\Delta T = f(T)$. Závislost mezi plochou píku a reakčním teplem můžeme vyjádřit vztahem: [4]

$$A = \frac{m \cdot \Delta H}{k \cdot \lambda} \quad (6)$$

kde: A – plocha píku, m – hmotnost vzorku, ΔH - reakční teplo, k – geometrický faktor (charakterizuje tvar vzorku), λ - tepelná vodivost vzorku

4.1 Metody pro měření energetických změn

Energetické změny, ke kterým dochází při ochlazování nebo při ohřívání vzorku. Metody se od sebe liší způsobem, kterým se zaznamenává teplota vzorku.

4.1.1 Metoda přímého záznamu křivky ohřevu a ochlazování vzorku

Metoda spočívá v přímém měření a zápisu teploty vzorku, který je vystaven plynulému ohřevu nebo ochlazování při lineárním teplotním programu. Tato teplota je funkcí času $\Delta T = f(t)$ a do okamžiku, kdy sledovaný vzorek nepodléhá změně, má křivka tvar přímky.

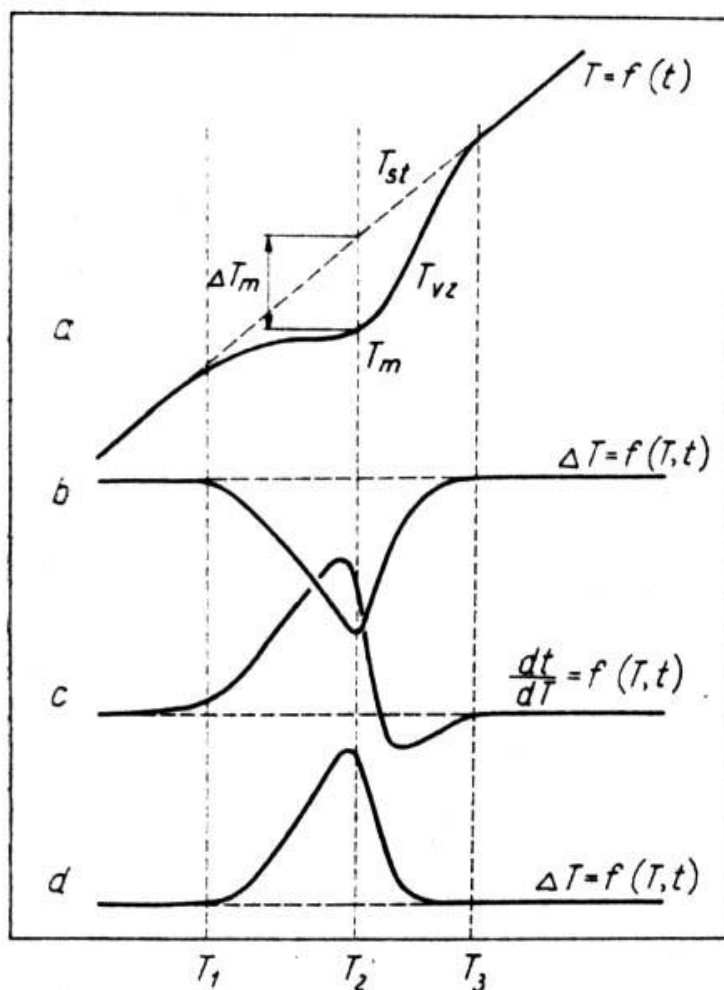
Pokud dochází ke změně ve vzorku provázené exotermním nebo endotermním efektem, tak křivka má tvar tečny a nabývá hodnoty odlišné od původní. U exotermického efektu dochází k samovolnému zvýšení rychlosti ohřevu, přičemž u endotermního efektu se projevuje zpomalením ohřevu. Nevýhodou této metody je její nízká citlivost. Používá poměrně málo citlivé měřicí zařízení, takže malé teplotní efekty se často neprojevují [1, 8].

4.1.2 Metoda zaznamenávání inverzní rychlosti ohřevu nebo ochlazování

Metoda spočívá v plynulém měření času potřebného pro vzrůst nebo pokles teploty o stálý přírůstek. Čas je konstantní pokud je vzorek ohříván lineární rychlostí a křivka je dána vztahem $dt/dT = f(T, t)$. Tvar křivky je rovnoběžný s vodorovnou osou [8].

4.1.3 Metoda záznamu diferenční termické křivky

Metoda spočívá v plynulé registraci rozdílu teplot zkoumaného systému a tepelně inertního systému v závislosti na lineárně rostoucí teplotě pece. Při experimentálním postupu dochází buď k ohřívání nebo ochlazování obou vzorků současně za stejných podmínek, při současném plynulém zaznamenávání teplotního rozdílu a okolní teploty [1, 8].



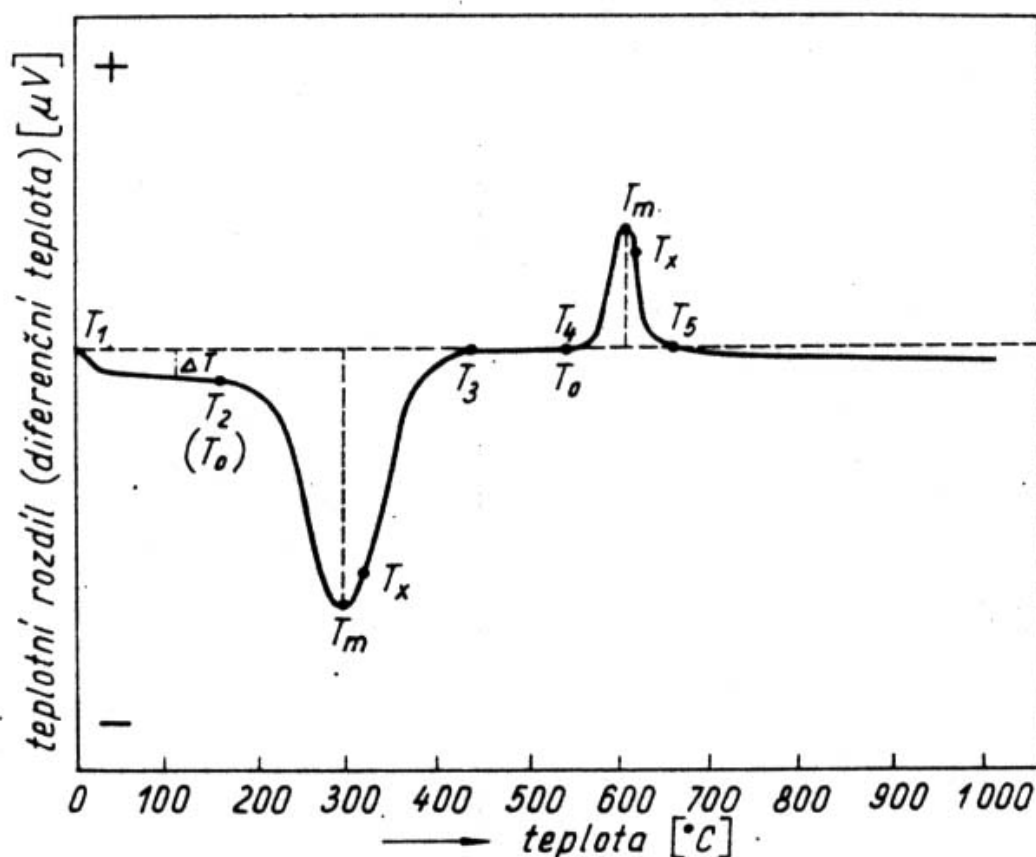
Obr. č. 5: Křivky získané základními metodami termické analýzy [1].

Popis obrázku: Křivka přímého ohřevu $T = f(t)$, Derivovaná křivka přímého ohřevu $\Delta T = f(T, t)$, Inverzní křivka rychlosti ohřevu $\frac{dt}{dT} = f(T, t)$, Křivka diferenčně termická $\Delta T = f(T, t)$

Teploty: T_1 – teplota počátku efektu, T_2 – maximum teplotní difference, T_3 – vyrovnání teplotní difference s nulovou linií [1].

4.1.4 Křivka DTA

Pík (ostré minimum nebo maximum) lze na křivce DTA vytvořit chemickou reakcí nebo fyzikální změnou. Zdaného píku lze usuzovat na teplotu probíhající přeměny, na její reakční teplo i na rychlost probíhající přeměny [1].



Obr. č. 6: Modelová křivka DTA (idealizovaná) [8].

T_1 – teplota počátku záznamu

T_2 – charakteristická teplota počátku odklonu od nulové linie

T_m – teplota píku (m značí maximum nebo minimum efektu)

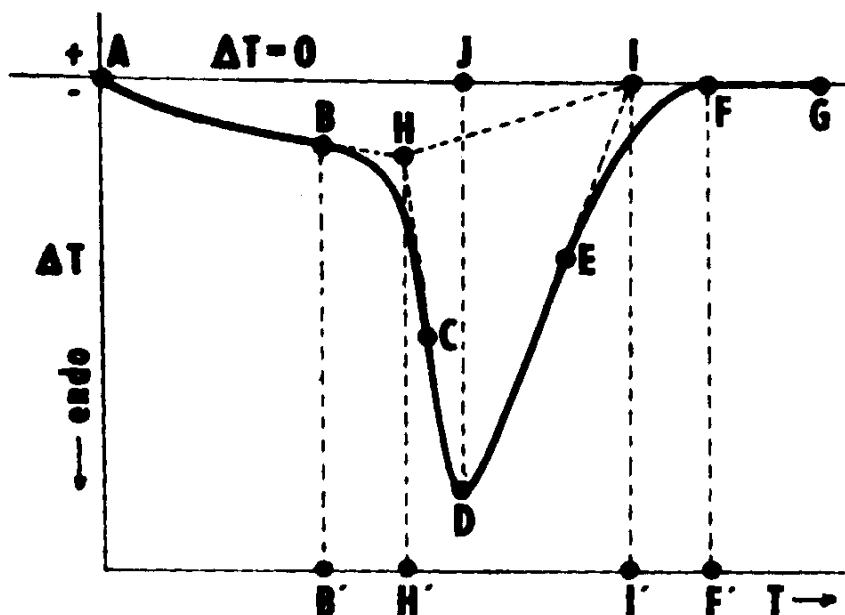
T_x – teplota ukončení přeměny

T_3, T_4 – teplota návratu křivky k nulové linii

Na obr. č. 6. je schematicky znázorněna idealizovaná křivka DTA. Od teploty T_1 až po teplotu T_2 nedochází k reakci. Rozdíl teplot ΔT je nulový. V okamžiku T_2 je rychlost reakce tak velká, že se projevuje endotermním efektem, který dosahuje maxima (ΔT_{\max}) v bodě T_m . Průběh reakce pokračuje k bodu T_x , kde v bodě T_3 vzorek dosáhl stejné teploty jako inertní materiál. Stejným způsobem se vyhodnocuje i exotermní efekt. Píky, což jsou efekty vyvolané každou teplotní změnou mezi měřeným a srovnávacím materiálem. Píky jsou dvojího druhu podle povahy vzniklého procesu, endotermní a exotermní. Endotermní pík se na křivce vytvoří při spotřebovávání tepla. Typickým příkladem pro tento jev je teplota tání. Exotermní pík můžeme na křivce zpozorovat při uvolňování tepla. Jedná se například o pyrolýzu měřeného materiálu. Abychom tyto píky mohly vyhodnocovat,

potřebujeme znát 3 základní veličiny, jimiž jsou poloha, velikost a tvar tepelného efektu. Ty jsou určovány z teploty počátku, vrcholu a plochy píku [1].

Analýzou křivky DTA získáme snadně základní představu o kvantitě a kvalitě sledovaného děje.



Obr. č. 7: Termoanalytická křivka [8].

Základem křivky DTA je pík. Na Obr. č. 7 je vyhraničen body (BCDEF).

Bod B znázorňuje začátek píku a body C, E jsou inflexními body. Bod D znázorňuje minimum a bod F konec píku. Extrapolovaný začátek respektive konec značí bod H, I. Výška píku je ohraničena body D, I. Šířka píku je vymezena body B' a F' a úsek H', I' značí reakční interval [1].

4.1.5 Nosiče vzorků

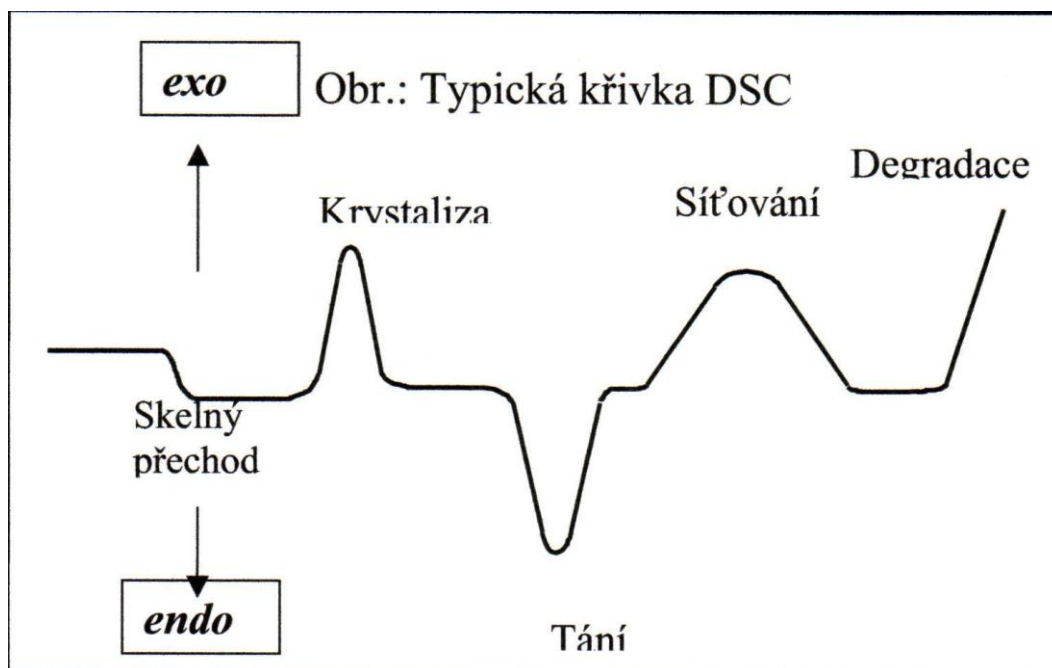
Nosič je součástí přístroje pro DTA, který slouží ke správnému uchycení vzorku do správné polohy v pícce. Musí přes něj procházet srovnatelné množství tepla jak u stanovovaného tak i u referentního vzorku. Nosič má tvar kelímku, do kterého se většinou vkládá vzorek v práškové podobě. Po nasypání vzorku do kelímku je vzorek obklopen termočládky.

Vzorek musí mít hmotnost stejnou zkoumaného vzorku s referenčním vzorkem. Při vyšších teplotách je teplo přenášeno hlavně zařízením, proto je důležité, aby měly vzorky i stejný tvar [13].

5 DIFERENČNÍ SCANOVACÍ METODA (DSC)

Kalorimetrická metoda zásadním způsobem vychází z principu diferenční termické metody (DTA), můžeme ji nazvat obrácenou DTA. Při této metodě se vzorek vystavuje lineárnímu ohřevu a rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu, se plynule měří. Uvnitř měrného pláště jsou dvě symetrické nádoby, a to platinový odporový teploměr a topný člen, který je zabudovaný v nosičích vzorku a slouží jako primární teplotní kontrola systému. Sekundární teplotní kontrolní systém měří teplotní diferenci mezi oběma nosiči. Teplota vzorku je shodná se srovnávacím vzorkem dodáváním tepla do srovnávacího vzorku. U kalorimetrické metody se měří elektrický příkon, který je potřebný k udržení izotermních podmínek [1].

5.1 Kalorimetrická křivka (DSC)



Obr. č. 8: Typická křivka DSC [9].

6 TERMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA (TMA)

Metoda zabývající se měřením různých vlastností materiálu, jako je např. teplota skelného přechodu, měření teploty tavení, měření délkové teplotní roztažnosti.

Měří se deformace vzorku, který je zatěžován neoscilující silou v závislosti na lineárně se zvyšující teplotě, látka je vystavována řízenému teplotnímu režimu.

Při mechanickém zatížení vzorku dochází k deformaci, při které se mění tvar a rozměr vzorku. Při deformaci dochází k efektům, které jsou výsledkem ztracené energie, která vzniká pohybem molekul, a k efektům akumulované energie, která vzniká, když vnější síla přestane působit.

Termomechanická analýza slouží k určení vlastností pevných látek, zabývá se měřením výšky, délky, objemu studovaného vzorku v závislosti na teplotě, čase a síle.

Analýzou naměřených dat metodou TMA se zjišťují:

Koeficient tepelné roztažnosti v daném teplotním intervalu

Bod měknutí a tání materiálu

Teplota skelného přechodu

Viskozita tuhých látek

Průběh koeficientu teplotní roztažnosti v závislosti na teplotě

Modul pružnosti

Z důvodů nesrovnalosti v terminologii se termomechanická analýza může zaměřovat za dilatometrii nebo dynamicko-mechanickou analýzu [10].

Dilatometrie:

Je brána za předchůdce termomechanické analýzy. Zabývá se měřením rozměrů vzorků při nulovém zatížení. Dilatometry jsou konstrukčně jednodušší než aparatura termomechanické analýzy.

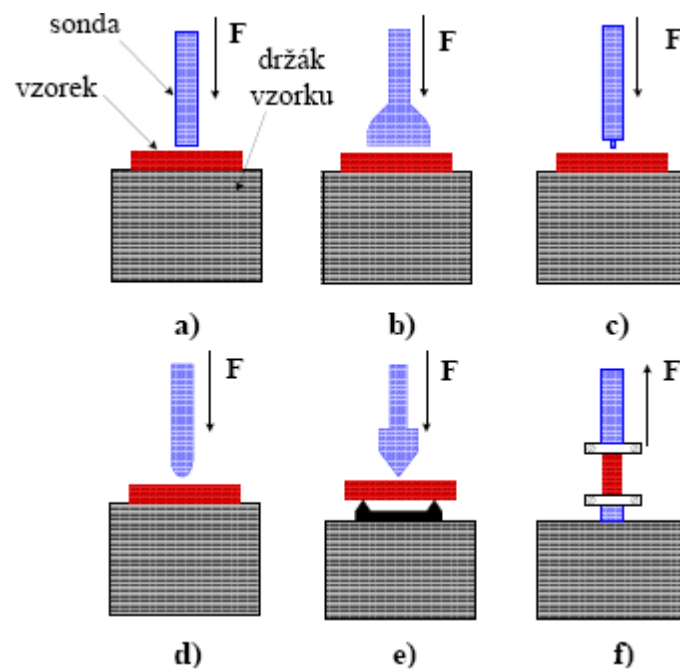
Dynamická mechanická analýza:

Zabývá se měřením deformací u vzorků při oscilujícím mechanickém zatížení.

6.1 Měření vzorku

Při měření vzorku se používají různé druhy sond. Tyto sondy můžeme rozdělit na sondy:

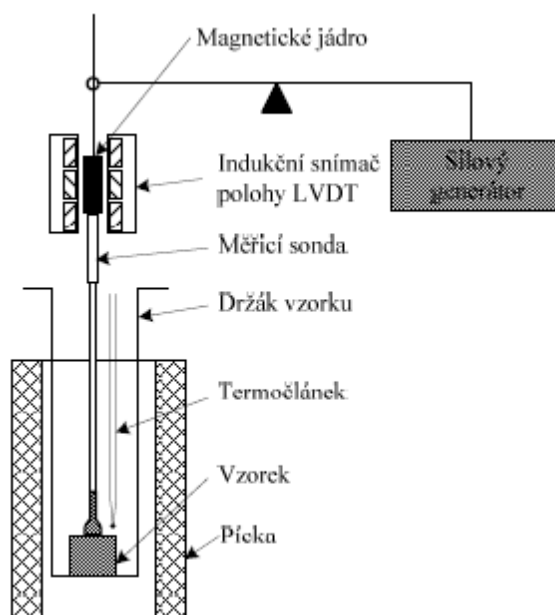
- Expanzní
- Makroexpanzní
- Penetrační
- Sondy pro tříbodový ohyb
- Hemisférické
- Sondy tahové
- Sondy na měření vlastností vláken



Obr. č. 9: Měřící typy sond pro TMA a) expanzní, b) makroexpanzní, c) penetrační d) hemisférická e) sondy pro tříbodový ohyb f) tahová [11].

6.2 Konstrukce aparatury pro TMA

Středem konstrukce aparatury je indukční snímač polohy vzorku LVDT (*Linear Variable Differential Transformer*). Snímač je tvořen transformátorem, ve kterém jsou zabudovány tři cívky. Uprostřed všech tří cívek se volně pohybuje feromagnetické jádro transformátoru, které je spojeno s měřicí sondou. Vzorek je umístěn na držáku, na který dosedá konec sondy. Měřicí sondy a držáky vzorku jsou většinou vyrobeny z křemenného skla. U vzorku se nachází termočlánek. V průběhu měření je vzorek umístěn uvnitř pece, kde je kontinuálně vyhodnocována jeho výška [3].



Obr. č. 10: Konstrukční uspořádání aparatury TMA [9].

6.3 Vliv podmínek při měření

Termomechanická analýza je univerzální metodou, při které se musí dodržovat pečlivá příprava měření.

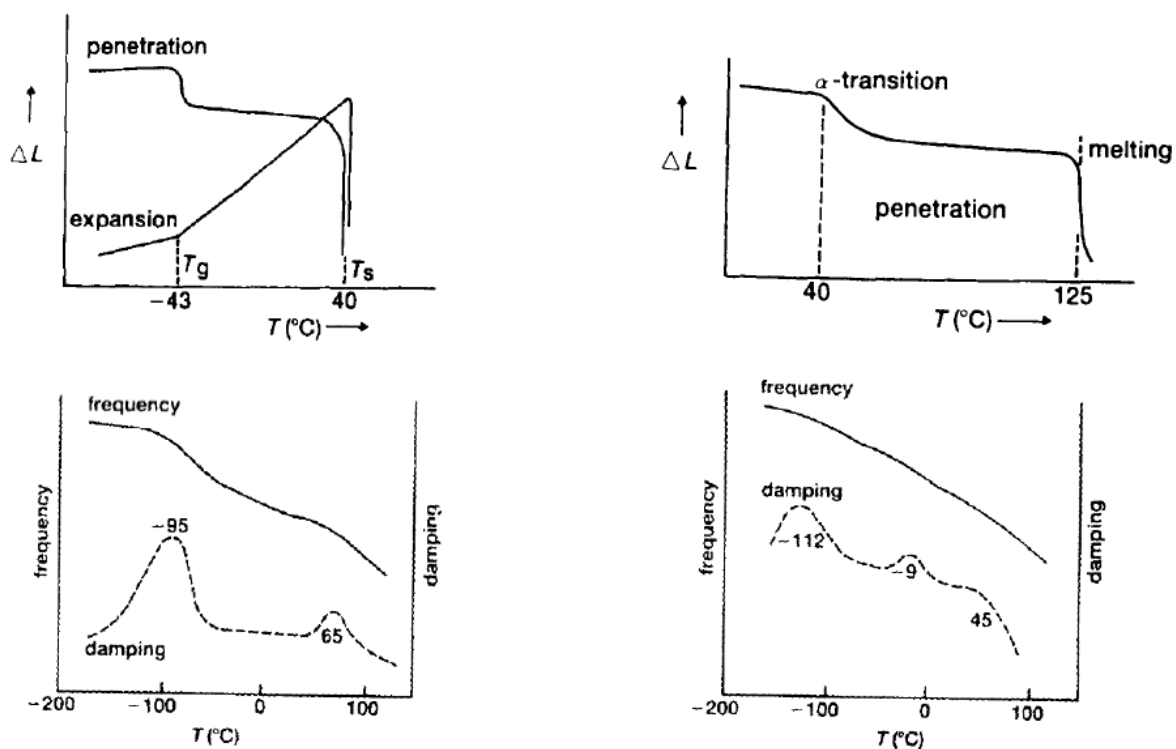
Výsledky měření mohou být ovlivněny faktory:

Výběrem vhodné měřicí sondy, optimalizací přitlačné síly, optimalizací teplotního rozsahu měření, optimalizací rychlosti ohřevu [11].

6.4 Aplikace TMA

Termomechanická analýza má široké využití. Při studiu materiálů se předpokládá, že materiály vystaveny vysokým teplotním změnám, budou zachovávat své vlastnosti.

Jako příklad můžeme uvést plasty, zubní výplně a brzdové obložení.



Obr. č. 11: Využití termomechanické analýzy. Vlevo nahoře je studium expanze a penetrace neoprenu. Vpravo nahoře je studium penetrace polyetylenem potaženého papíru.

Vlevo dole je dynamická termomechanická analýza lineárního polyetylenu a vpravo dole rozvětveného polyetylenu [12].

7 APLIKACE METOD TERMICKÉ ANALÝZY

Termogravimetrická metoda sleduje každou chemickou reakci, při které se měří hmotnost, např.: při reakcích rozkladných nebo při reakci tuhé látky s plynem, reakci oxidačně redukční, dehydratační apod.

Diferenčně termická analýza je schopna s dobrou zvolenou citlivostí zaznamenávat každou přeměnu, která je vyvolána entalpickou změnou. Jde například o změnu struktury, chemického složení, tání, sublimací, dehydratací a absorpci.

Diferenční skenovací kalorimetrie je obdobou DTA s tím, že zařízení je konstruováno pro vysoce přesné měření přenosu tepelné energie. Metoda poskytuje křivky exotermních a endotermních dějů, které je možné po integraci kvantifikovat [7].

V analytické chemii:

Automatická vážková analýza (TG)

Výzkum nových sloučenin pro vážkovou analýzu (TG)

Sledování čistoty a stability sloučenin s použitím standardů (TG a DTA)

Studium dehydratačních a rozkladných reakcí (TG a DTA)

Analýza tuhých látek, minerálů (TG a DTA)

V anorganické chemii (chemikálie, minerály, kovy, katalyzátory, slitiny, skla):

Studium chemických procesů (TG a DTA)

Studium metalurgických reakcí (TG a DTA)

Studium reakčních a měrných tepel (TG a DTA)

Studium korozních reakcí (TG a DTA)

Studium čistoty (TG a DTA)

V organické chemii (léčiva, výbušniny, barvy, textilie, celuloza, polymery):

Studium stability (TG a DTA)

Studium hydratace a dehydratace (TG a DTA)

Studium tání a sublimace (TG a DTA)

Studium měrných a reakčních tepel (DTA a DSC)

Identifikace (TG a DTA)

Uvedený přehled ukazuje široké uplatnění metod TG, DTA, DSC. K rozvoji těchto metod pomohlo zdokonalení přístrojové a experimentální techniky [1].

7.1 Aplikace a přehled využití termoplastických polymerů

V tabulce jsou uvedeny vlastnosti, které jsou vyšetřovány v termické analýze. Důležité aplikace jsou označeny černým kruhem a méně důležité jsou označeny červeným kruhem.

Tab. 1: Přehled vlastností pro termoplastické polymery [3].

	DSC	TMA	TGA
Teplota tání	•	•	
Teplo uvolnění	•		
Krystalinita	•		
Tavení	•	•	
Teplota krystalizace	•		
Teplo uvolněné při krystalizaci	•		
Studená krystalizace	•	•	
Polymorfismus	•	•	
Teplota skelného přechodu	•	•	
Měknutí		•	
Vypařování, desorpce, odpařování	•		•
Tepelný rozklad (pyrolýza, depolymerizace)	•	•	•
Tepelná stabilita	•	•	•
Oxidační degradace, oxidační stabilita	•	•	•
Analýza složení (těkavé látky, saze, plnivo, skl. vlákna)			•
Měrná tepelná kapacita	•		
Viskoelastické chování		•	
Expanze a smršťování polymerních materiálů		•	
Roztažnost (koeficient tepelné roztažnosti)		•	

7.2 Aplikace farmaceutického průmyslu v termické analýze

V tabulce jsou uvedeny fyzikálně chemické vlastnosti léčiv, které mohou být analyzovány v termické analýze.

Důležité aplikace jsou označeny černým kruhem a méně důležité jsou označeny červeným kruhem.

Tab. 2: Přehled účinků a vlastností léčiv v termické analýze [3].

	DSC	TGA	TOA
Bod tání, tání	•		•
Tavení,	•		•
Teplo uvolněné při fázové přeměně	•		
Čistota	•	•	•
Polymorfismus	•		•
Pseudopolymorfismus	•	•	
Fázové diagramy	•		•
Vypařování, desorpce, odpařování	•	•	
Skelný přechod	•		
Interakce, kompatibilita	•	•	
Tepelná stabilita	•	•	
Oxidační stabilita	•	•	
Kinetika rozkladu	•	•	
Analýza složení		•	

7.3 Využití termické analýzy v potravinářském průmyslu

Tabulka ukazuje fyzikálně chemické vlastnosti potravin, které mohou být analyzovány v termické analýze.

Důležité aplikace jsou označeny černým kruhem a méně důležité jsou označeny červeným kruhem.

Tab. 3: Vlastnosti a vliv účinků potravin v termické analýze [3].

	DSC	TGA	TMA
Tavení a krystalizace	•		•
Sušení, vypařování, sublimace, desorpce	•	•	
Polymorfismus	•		•
Skelný přechod	•		•
Měrná tepelná kapacita	•		
Oxidační stabilita	•	•	
Tepelná stabilita	•	•	
Entalpie, změny entalpie	•		
Chemická reakce, denaturace	•	•	
Analýza složení, čistota	•	•	
Charakteristika plastových balících materiálů	•	•	•

II. PRAKTICKÁ ČÁST

8 POUŽITÉ MATERIÁLY

Bylo měřeno šest vzorků různých typů materiálu, z potravinářského, farmaceutického a polymerního průmyslu.

8.1 Čokoláda Arriba superieur 81% kakaa



Obr. č. 12: Čokoláda Arriba superieur 81% kakaa

Měřený vzorek – čokoláda Arriba superieur 81% kakaa

Výrobce – J. D. Gross

Složení – kakaová hmota, cukr, kakaový prášek se sníženým obsahem tuku, sojový lecitin, vanilka, obsah kakaové sušiny nejméně 81%, stopy lískových ořechů, mléko, mandle.

Datum spotřeby – 23. 3. 2013

Účel měření: Teplotní chování tání čokolády.

Podmínky měření: Vzorek byl nastrohán na jemné a malé kousky a poté umístěn do hliníkového kelímku a měřen od 25 do 80 °C ve statické atmosféře vzduchu, rychlostí ohřevu 10 °C/min. Navážka vzorku byla 7,2 mg.

8.2 Kukuřičný škrob – Gustin



Obr. č. 13: Kukuřičný škrob – Gustin

Měřený vzorek – Jemný kukuřičný škrob GUSTIN

Výrobce – Dr. Oetker

Složení – Kukuřičný škrob

Datum spotřeby – 18. 11. 2013

Účel měření: Degradace kukuřičného škrobu.

Podmínky měření: Vzorek ve formě prášku byl nasypán do hliníkového kelímku o hmotnosti 4,9 mg, který byl pokrytý vrstvou Al_2O_3 , z důvodu zamezení úniku pěny vznikající při tepelné degradaci polysacharidu. Vzorek byl měřen v teplotním rozsahu 40 až 600 °C rychlostí ohřevu 10 °C/min v atmosféře dusíku N_2 , s průtokem 50 ml/min.

8.3 Hydrocortison Léčiva



Obr. č. 14: Hydrocortison Léčiva

Měřený vzorek – Hydrocortison léčiva

Výrobce – Zentiva

Složení – Hydrocortisoni acetas 100 mg v 10 g masti, tekutý parafin, tvrdý parafin, cetylstearylalkohol, stearin, bílý vosk, monoglyceridy nasyc. vyšších mastných kyselin, ethoxylované alkoholy C₁₂-C₁₆, propylenglykol, trolamin, methylparaben, propylparaben, čištěná voda.

Doby trvanlivosti – do 2014

Účel měření: Analýza rozkladu hydrocortisonu.

Podmínky měření: Vzorek byl v podobě masti vytlačen do hliníkového kelímku. Navážka vzorku byla okolo 14,1 mg. Vzorek byl měřen od 40 do 600 °C při rychlosti ohřevu 10 °C/min ve statické atmosféře vzduchu.

8.4 Kaučuk NBR + EPDM

Z chemického hlediska jde o *cis*-1,4-polyisopren. Z tropického stromu kaučukovníku brazilského (*Hevea brasiliensis*) se nařezáváním jeho kůry získává surový kaučuk (latex). Ten se upravuje srážením např. kyselinou mravenčí, pere vodou a suší na materiál zvaný krepa. Jeho dalšími úpravami (přídavkem plniv, dalších aditiv a vulkanizací) se vyrábí "přírodní kaučuk" čili přírodní pryž.

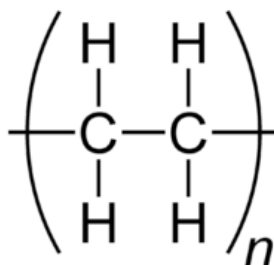
Účel měření: Degradace kaučuku NBR + EPDM.

Podmínky měření: Vzorek byl vyříznut do tvaru kolečka o průměru 5 mm a výšce 1 mm. Navážka vzorku byla 11,3 mg. Vzorek byl měřen od 40 do 550 °C v intervalu 10 °C/min v atmosféře dusíku N₂ s průtokem 50 ml/min.

8.5 Nízkohustotní polyetylen LDPE

Polyetylen je termoplast, který vzniká polymerací z ethenu.

LDPE má hustotu v rozsahu 0,910 – 0,940 g/cm³. Může se vyrábět metodou vstřikovací nebo vytlačovací. Vyrábí se z něj nejrůznější sáčky (mikroten), hračky. Polyetylen je termoplast, který je v současné době nejpoužívanější polymer na světě.



Obr. č. 15: Polyetylen – strukturní vzorec

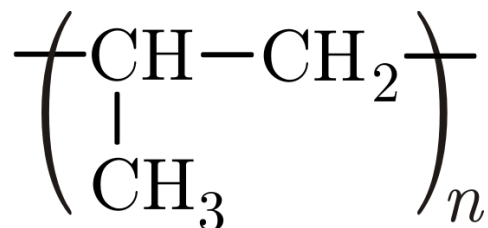
Výrobce – Liten, Chemopetrol Litvínov

Účel měření: Analýza rozkladu materiálu.

Podmínky měření: Vzorek byl ve tvaru rozkrojené granule o průměru 3 - 4 mm, která byla vložena do hliníkového kelímku. Navážka vzorku byla 9,6 mg. Vzorek byl měřen od 40 do 600 °C v atmosféře dusíku N₂ s průtokem 50 ml/min.

8.6 Polypropylen PP

Polypropylen má podobné fyzikálně-chemické vlastnosti jako polyetylen. Křehne při nízkých teplotách, měkne při 140 - 150 °C a při 160 - 170 °C se taví.



Obr. č. 16: Polypropylen – strukturní vzorec

Výrobce – Unipetrol Litvínov s názvem Mosten.

Účel měření: Analýza rozkladu materiálu.

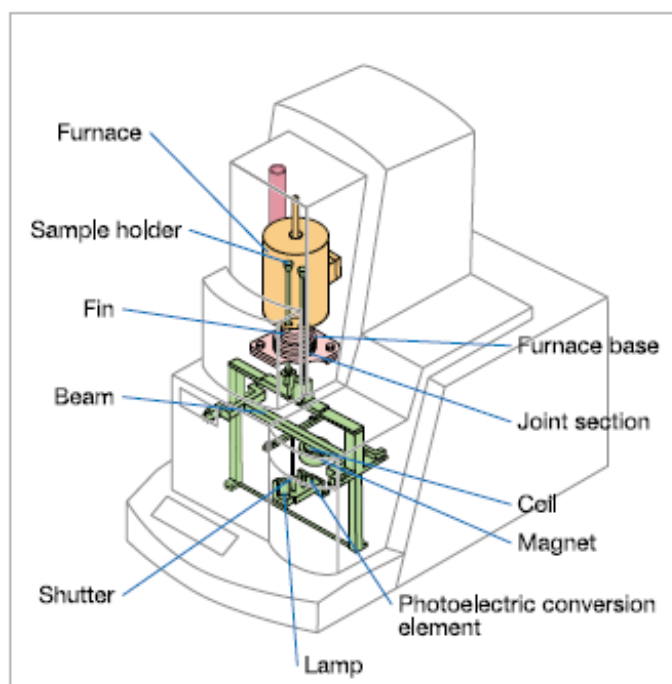
Podmínky měření: Vzorek byl v tvaru granule, který byl vložen do hliníkového kelímku. Vzorek byl čistý. Polyetylen byl měřen v rozsahu 40 - 600 °C při atmosféře dusíku N₂ 50 ml/min.

9 MĚŘENÍ

Všechny vzorky byly měřeny na přístroji DTG 60- SHIMADZU. Přístroj pro termickou analýzu je simultánní DTA – TG.



Obr. č. 17: Měřicí přístroj DTG 60 – SHIMADZU [14].



Obr. č. 18: Popis přístroje DTG 60 – SHIMADZU [14].

Furnace – pec, Sample holder – držák vzorku, Fin – žebro, Beam – paprsek

Shutter – clona (klapka), Lamp – lampa, Photoelectric conversion element - fotoelektrický snímač, Magnet – magnet, Coil – cívka, Point section – bodová část

Přístroj DTG 60 SHIMADZU má teplotní rozsah měření od laboratorní teploty až do 1100 °C. Citlivost vah se pohybuje od 0,001 mg a měřicí rozsah +/- 500 mg, který odpovídá chybě měření přibližně +/- 1 % - viz manuál k přístroji.

10 VÝSLEDKY A DISKUZE

Měřené vzorky byly z oblasti farmaceutického, potravinářského a chemického průmyslu. Všechny vzorky byly měřeny na přístroji DTG 60 – SHIMADZU, který simultánně zaznamenává DTA a TG analýzu vzorku. Výsledné grafy jsou uvedeny v příloze.

Čokoláda: Při měření čokolády, která obsahuje 81% kaka, je sledováno tání čokolády na DTA křivce viz Obr. č. 19. Naměřená hodnota tání čokolády Arriba superieur 81% je 37,7 °C. Na TGA křivce není vidět žádný hmotnostní úbytek v intervalu 10 - 80 °C, tzn., že teplota tání nezpůsobuje váhový úbytek čokolády.

Kukuřičný škrob GUSTIN: Při měření kukuřičného škrobu jsme sledovali degradaci škrobu na křivce TGA ve třech krocích, Obr. č. 20. Jednotlivé váhové úbytky jsou shrnuty v tabulce č. 4. V prvním kroku byl váhový úbytek analyzován od 40 °C do 153 °C a je 1,9 %, což je způsobeno relativní vlhkostí okolí. V druhém kroku, který byl analyzován od 250 °C do 400 °C, je hmotnostní úbytek 26,5 % a odpovídá rozkladu kukuřičného škrobu, který podle stechiometrického vzorce $C_n(H_2O)_n$ obsahuje 40 % vázané vody a 60 % uhlíku. Ve třetím kroku, který byl analyzován od 400 °C do 600 °C, je hmotnostní úbytek 4,7 %, kdy se tvoří černý uhlík a zbytek odpovídá minerálním látkám a popelu.

Tab. 4: Výsledky termogravimetrické analýzy kukuřičného škrobu.

	Váhový úbytek.
1. step	1,9 %
2. step	26,5 %
3. step	4,7 %

Jak je patrné z DTA křivky, tak degradace kukuřičného škrobu je endotermní reakcí, s maximem při teplotě 323 °C.

Hydrocortison Léčiva: Degradace této substance probíhá ve třech krocích, z TGA analýzy. Jednotlivé kroky jsou shrnuty v tab. 5. Derivační křivka nám pomáhá rozlišit jednotlivé kroky v případě, že splývají, Obr. č. 21.

V prvním kroku byl váhový úbytek měřen od 40 °C do 113 °C, hmotnostní úbytek byl 69 % s maximem na DTG křivce při 87,8 °C. V druhém kroku byl váhový úbytek měřen od 113 °C do 160 °C, hmotnostní úbytek byl 5 % s maximem na DTG křivce při 120 °C. Oba tyto na sebe navazující váhové úbytky odpovídají odpaření vody a těkavých složek z měřeného vzorku.

Ve třetím kroku byl váhový úbytek měřen od 160 °C do 400 °C, hmotnostní úbytek byl 21,5 % s maximem na DTG křivce při 286,4 °C a odpovídá degradaci účinné složky léčiva, tzn. rozkladu uhlovodíkových řetězců přítomných složek.

Tab. 5: Výpis dat z grafu hydrocortison Léčiva

	Váhový úbytek.
1. step	69 %
2. step	5 %
3. step	21,5 %

DTA analýza – teplota tání parafínu a těkavých složek je na Obr. č. 21 a představují velký endotermický pík při teplotě 87 °C. Další píky jsou spojeny se změnou teploty při degradaci uhlovodíkových řetězců ve vzorku.

Kaučuk: Směs kaučuku je složena z NBR + EPDM. Pyrolýza kaučuku probíhá ve dvou krocích, Obr. č. 22, které jsou shrnuty v tab. 6. V prvním kroku byl váhový úbytek měřen od 120 °C do 320 °C, hmotnostní úbytek byl 8,6 %, což odpovídá úniku těkavých látek. Váhový úbytek od 320 – 550 °C odpovídá 57 % úbytku hmotnosti – degradace polymerního řetězce kaučuku. DTA pík analyzuje diferenci teplot při pyrolýze kaučuku a objevuje se při 390 °C. Zbytek představuje černý uhlík a popel.

Tab. 6: Výpis dat z grafu kaučuk.

	Váhový úbytek.
1. step	8,6 %
2. step	57 %

Nízkohustotní polyetylen LDPE: Degradace polymeru je jednostupňová, Obr. č. 23.

Hodnoty jsou shrnuty v tab. 7. Vzorek byl měřen od 40 °C do 600 °C. Vzorek byl stabilní do 230 °C, poté vzorek zcela degradoval. Váhový úbytek byl v měřeném intervalu 100 %. Na křivce DTA je teplota tání 109,7 °C a teplota piky při rozkladu je 466 °C. Pyrolýza probíhá kompletně rozložením materiálu. Tomu odpovídá endotermní pík křivce s maximem 466 °C.

Tab. 7: Výpis dat z grafu nízkohustotního polyetylenu LDPE

	Váhový úbytek.
1. step	100 %

Polypropylen PP: Degradace polymeru je jednostupňová, Obr. č. 24. Hodnoty jsou vypsány v tab. 8. Vzorek byl měřen od 40 °C do 600 °C. Hmotnostní úbytek byl zaznamenán od 270 °C do 500 °C a byl 100 %. Na křivce DTA odpovídá teplotě tání teplota 167,7 °C. Pyrolýza probíhá kompletně rozložením materiálu. Tomu odpovídá endotermní pík s maximem 463 °C.

Tab. 8: Výpis dat z grafu polypropylenu PP.

	Váhový úbytek.
1. step	100 %

ZÁVĚR

Termická analýza se využívá v materiálovém inženýrství ke zjištění kvality produktu, u kterého se zjišťuje hodnota teploty tání. Výhody termické analýzy jsou v použití malého množství vzorku a časové nenáročnosti při měření vzorku.

Byly naměřeny vzorky z různého odvětví materiálového inženýrství, např. potravin, farmacie a plastů.

V teoretické části byly popsány a vysvětleny principy jednotlivých základních metod termické analýzy. Jednou z experimentálních metod, jichž se dnes v materiálovém inženýrství velmi široce používá, je především diferenční scanovací metoda (DSC), termogravimetrie (TG) a diferenčně termická analýza (DTA). Entalpické změny jsou způsobeny řadou dějů, jako je krystalizace, oxidace, tání, různé formy rozkladu apod. Tyto efekty mohou být endotermní nebo exotermní.

Zástupcem potravinářského průmyslu byla čokoláda s obsahem 81% kakaa a kukuřičný škrob. U čokolády se zkoumala teplota tání čokolády, která byla 37,1 °C. Na křivce TGA není vidět žádný hmotnostní úbytek, tzn., že teplota tání není spojena s váhovým úbytkem čokolády. Teplotu tání jsme zjišťovali z důvodu kvality čokolády, která závisí na obsahu kakaa. Nekvalitní čokolády obsahují tuky a jejich teplota tání je pod 30 °C.

U kukuřičného škrobu se sledoval rozklad škrobu. Degradace probíhala ve třech krocích, kde u každého kroku došlo k úbytku hmotnosti. Pík rozkladu je endotermní.

Zástupcem z farmacie byl zvolen hydrocortison léčiva, u kterého se sledoval rozklad hydrocortisonu. Vzorek zdegradoval celý a odešel ve formě plynných produktů. Degradace probíhala ve třech krocích.

Z oblasti plastů byly měřeny LDPE, PP a kaučuk. U kaučuku se složením NBR + EPDM se sledoval rozklad kaučuku, který nastal ve třech krocích. Kaučuk zdegradoval z 66 % a zbylých 34 % obsahuje černý uhlík, popel a popř. přínosy, které byly použity při zpracování kaučuku. Hmotnostní úbytek byl u každého kroku a pík rozkladu je endotermní.

U nízkohustotního polyetyleny (LDPE) a polypropylenu (PP) došlo k celkové degradaci a hmotnostní úbytek byl 100 %. Tomu odpovídají endotermní píky s maximem.

V praktické části měření byly zjištěny některé důležité fyzikální a chemické vlastnosti těchto materiálů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BLAŽEK, A., Termická analýza, Vydavatelství Praha, SNTL, 1972
- [2] VANÍČEK, J., Termická gravimetrie a termická mechanická analýza. Fakulta technologická Liberec. [online]. [cit. 2012-03-07]. Dostupné z:
<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska6.pdf>
- [3] Mettler Toledo, Collected Application TA. Thermoplastic, Food, Pharmaceuticals, Elastomers, 2002
- [4] PINKAS, J. LOSOS. Z., Metody termické analýzy. Přírodovědecká fakulta, MU Brno. [online]. [cit. 2012-03-07]. Dostupné z:
http://sci.muni.cz/chemsekcce/c8870/pdf/Uloha8_Termanal.pdf
- [5] ŠTARHA, P., TRÁVNÍČEK, Z., Metody termické analýzy. Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci. [online]. [cit. 2012-03-07]. Dostupné z:
http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf
- [6] ŠTARHA, P., Termická analýza. Katedra organické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci. [online]. [cit. 2012-03-07]. Dostupné z:
http://nanosystemy.upol.cz/upload/30/termicka_analyza_1.pdf
- [7] STAF, M., BURYAN. P., Aplikace metod termické analýzy ve výzkumu pyrolýzy biomasy. [online]. [cit. 2012-03-09]. Dostupné z: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/aplikace-metod-termicke-analyzy-ve-vyzkumu-pyrolyzy-biomasy#lit>
- [8] VANÍČEK, J., Diferenční termická analýza (DTA) a diferenční scanovací kalorimetrie (DSC). [online]. [cit. 2012-03-09]. Dostupné z:
<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska4.pdf>
- [9] DLABAJOVÁ, S., Teplota skelného přechodu reaktoplastů. [online]. [cit. 2012-03-12]. Dostupné z
http://dspace.knihovna.utb.cz/bitstream/handle/10563/946/dlabajov%C3%A1_2006_dp.pdf?sequence=1
- [10] MENTLÍK, V., POLANSKÝ, R., PROSR, P., Termomechanická analýza velmi tenkých vzorků: FEL ZČU Plzeň. [online]. [cit. 2012-03-26]. Dostupné z:
<http://ketsrv.fel.zcu.cz/diagnostika/konference/Sbornik/Sekce3/64.pdf>

- [11] POLANSKÝ, R., Teoretické a praktické aspekty termomechanické analýzy: Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická, Katedra technologií a měření. [online]. [cit. 2012-03-28].
- [12] BROWN, M., *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*. 2nd ed. Boston: Kluwer Academic Publishers, c2001, ISBN 14-020-0211-4.
- [13] ŠILHAVÝ, M., Fakulta chemická ústav chemie materiálů: Optimalizace povrchové úpravy mědi pro bodové svařování. [online]. [cit. 2012-03-29]. Dostupné z: http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=9255
- [14] Kučeřík, J., Fakulta chemická Vysoké učení technické v Brně: Termická analytické metody - Přístroje a metody. [online]. [cit. 2012-03-29]. Dostupné z: <http://www.fch.vutbr.cz/cs/veda/pristroje-a-metody/termicke-analyticke-metody.html>
- [15] Wunderlich, B.: *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Springer Berlin, 2005

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ΔH	Změna entalpie
ΔS	Změna entropie
T	Absolutní teplota
TA	Termická analýza
TG	Termogravimetrie
DTG	Derivační termogravimetrie
DTA	Diferenční termická analýza
DSC	Diferenční scanovací kalorimetrie
TMA	Termická mechanická analýza
T _g	Teplota skelného přechodu
Al ₂ O ₃	Oxid hlinitý
Au	Zlato
Ag	Stříbro
Pt	Platina

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. č. 1: a) Křivka TG, b) Derivační křivka DTG [4].</i>	15
<i>Obr. č. 2: Popis zlomu na křivce TG [4].</i>	16
<i>Obr. č. 3: Usazení nosiče vzorku [4].</i>	18
<i>Obr. č. 4: Termogram křivek TG a DTG [6].</i>	20
<i>Obr. č. 5: Křivky získané základními metodami termické analýzy [1].</i>	23
<i>Obr. č. 6: Modelová křivka DTA (idealizovaná) [8].</i>	24
<i>Obr. č. 7: Termoanalytická křivka [8].</i>	25
<i>Obr. č. 8: Typická křivka DSC [9].</i>	26
<i>Obr. č. 9: Měřicí typy sond pro TMA [11].</i>	28
<i>Obr. č. 10: Konstrukční uspořádání aparatury TMA [9].</i>	29
<i>Obr. č. 11: Využití termomechanické analýzy.</i>	30
<i>Obr. č. 12: Čokoláda Arriba superieur 81% kakaá</i>	36
<i>Obr. č. 13: Kukuřičný škrob – Gustin</i>	37
<i>Obr. č. 14: Hydrocortison Léčiva</i>	38
<i>Obr. č. 15: Polyetylen – strukturní vzorec</i>	40
<i>Obr. č. 16: Polypropylen – strukturní vzorec</i>	41
<i>Obr. č. 17: Měřicí přístroj DTG 60 – SHIMADZU [14].</i>	42
<i>Obr. č. 18: Popis přístroje DTG 60 – SHIMADZU [14].</i>	42
<i>Obr. č. 19: Naměřené hodnoty čokolády.</i>	54
<i>Obr. č. 20: Naměřené hodnoty kukuřičného škrobu.</i>	55
<i>Obr. č. 21: Naměřené hodnoty Hydrocortisonu.</i>	55
<i>Obr. č. 22: Naměřené hodnoty kaučuku.</i>	56
<i>Obr. č. 23: Naměřené hodnoty LDPE.</i>	56
<i>Obr. č. 24: Naměřené hodnoty PP.</i>	57

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1: Přehled vlastností pro termoplastické polymery [3].</i>	32
<i>Tab. 2: Přehled účinků a vlastností léčiv v termické analýze [3].</i>	33
<i>Tab. 3: Vlastnosti a vliv účinků potravin v termické analýze [3].</i>	34
<i>Tab. 4: Výsledky termogravimetrické analýzy kukuřičného škrobu.</i>	44
<i>Tab. 5: Výpis dat z grafu hydrocortison Léčiva.</i>	45
<i>Tab. 6: Výpis dat z grafu kaučuk.</i>	46
<i>Tab. 7: Výpis dat z grafu nízkohustotního polyetylenu LDPE.</i>	46
<i>Tab. 8: Výpis dat z grafu polypropylenu PP.</i>	46

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha I: Jsou zde vloženy grafy:

č. 19: Tání čokolády Arriba superueur 81%

č. 20: Kukuřičný škrob – Gustin

č. 21: Hydrocortisone

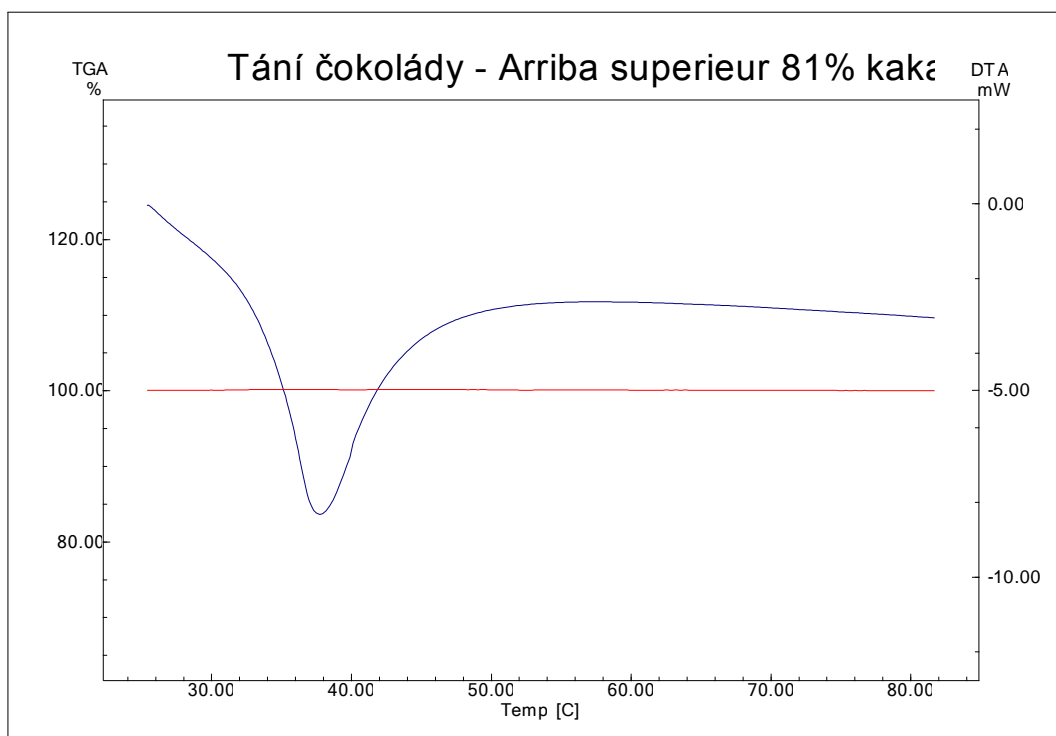
č. 22: Kaučuk

č. 23: LDPE

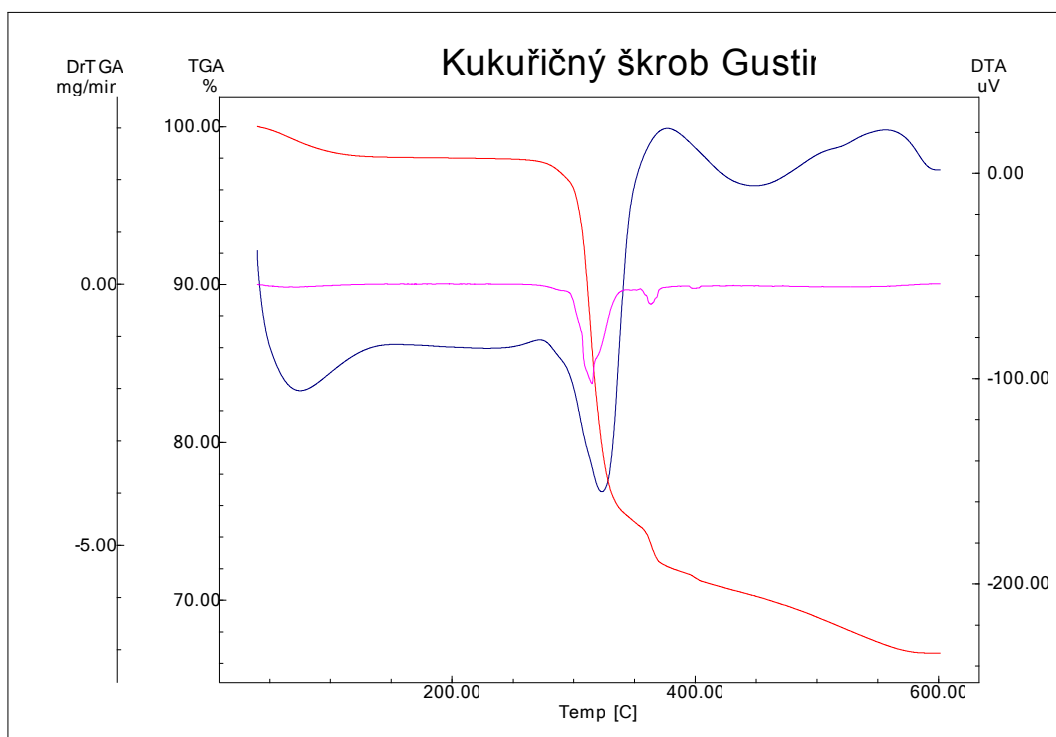
č. 24: PP

PŘÍLOHA P I: NAMĚŘENÉ VÝSLEDKY

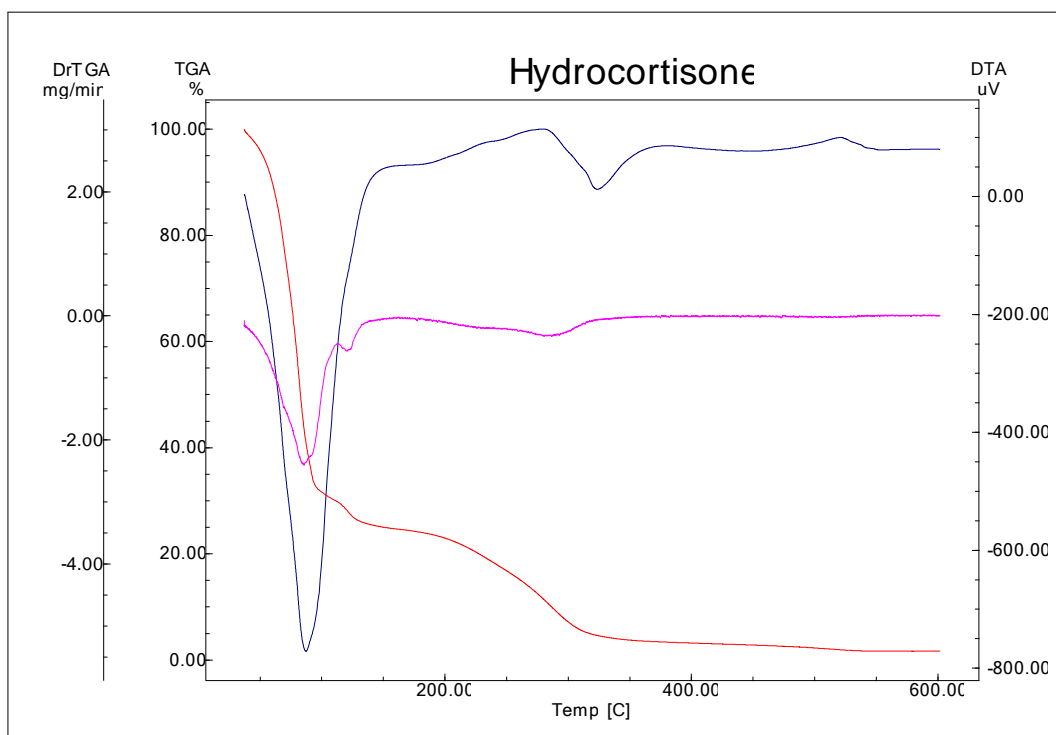
Vysvětlivky: Modrá barva značí křivku DTA, červená barva značí křivku TGA, fialová barva značí křivku DTG.



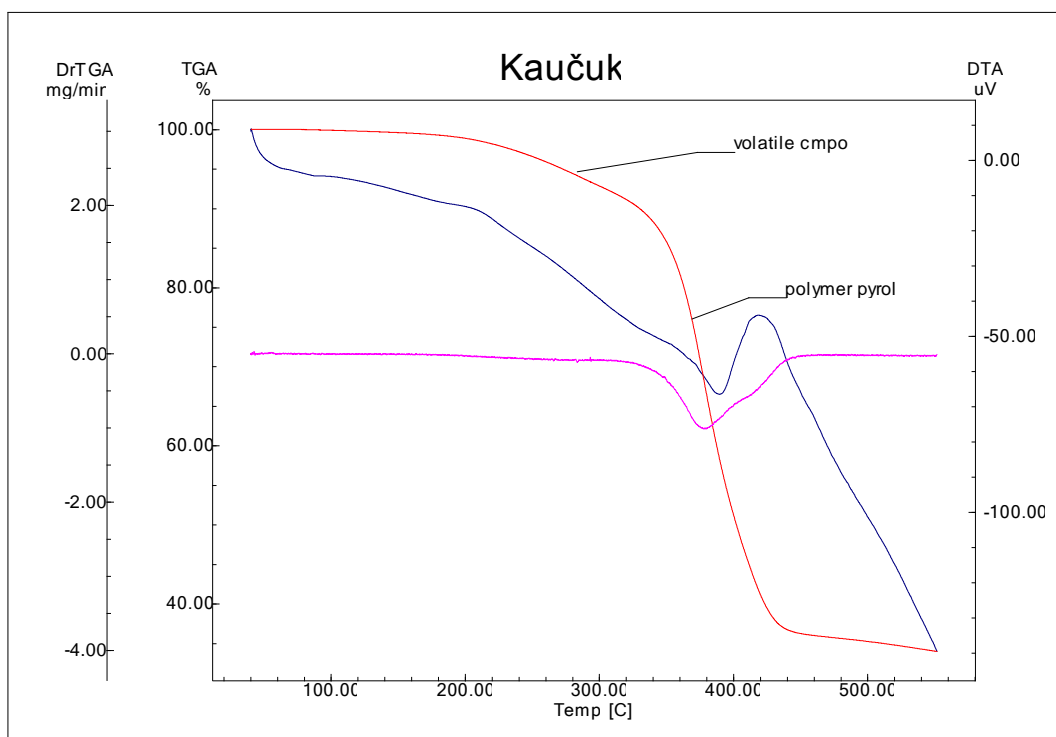
Obr. č. 19: Naměřené hodnoty čokolády.



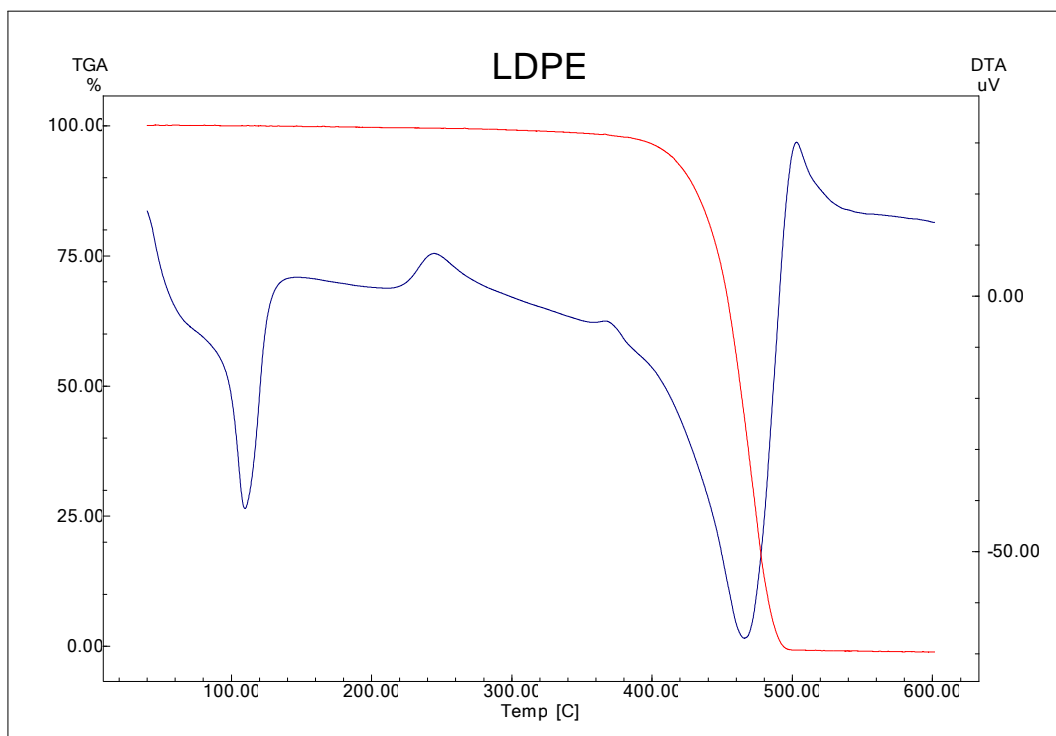
Obr. č. 20: Naměřené hodnoty kukuřičného škrobu.



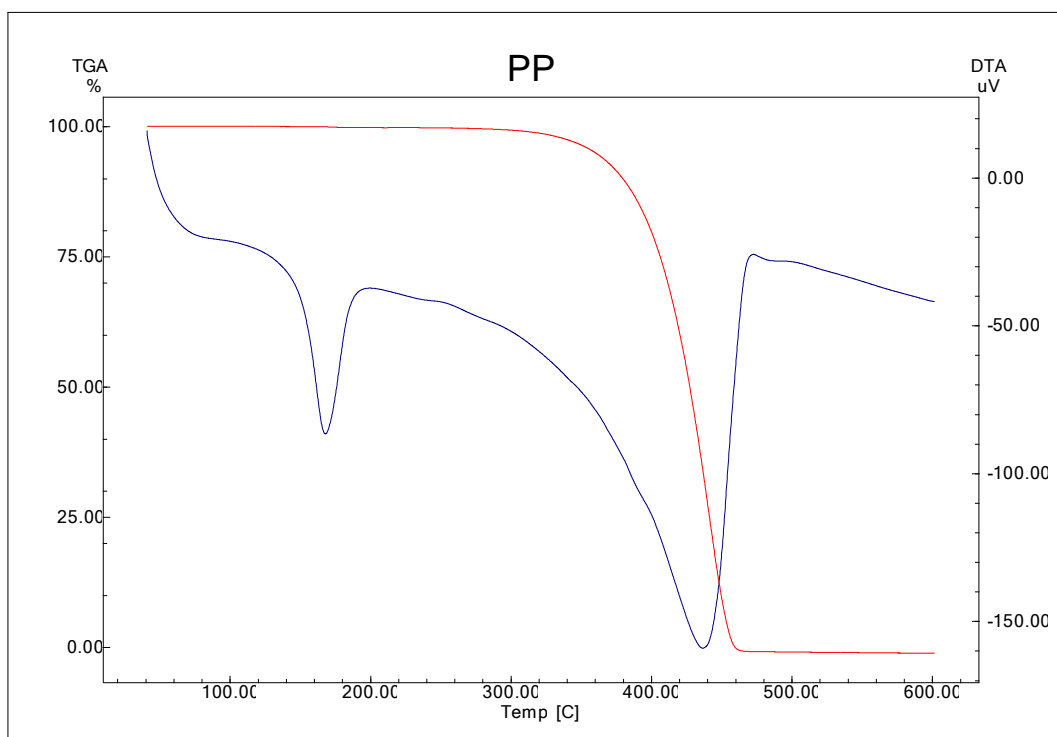
Obr. č. 21: Naměřené hodnoty Hydrocortisonu.



Obr. č. 22: Naměřené hodnoty kaučuku.



Obr. č. 23: Naměřené hodnoty LDPE.



Obr. č. 24: Naměřené hodnoty PP.

