

Termikus analízis alkalmazhatósága a polimerek anyagvizsgálatában és jellemzésében

Menyhárd Alfréd

BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

**PerkinElmer szeminárium
Budapest, 2015. október 20.**

Vázlat

- **Bevezetés**
 - Termoanalitikai technikák alkalmazása a műanyagok területén
- **Példák a termoanalitika „mindennapi” életéből**
 - Fizikai átmenetek, fajhő mérése
 - Állapotváltozások, olvadás, kristályosodás
 - Szerkezeti információk az olvadási görbe alapján
 - Polimerek molekulaszervezetének jellemzése frakcionált kristályosítással
 - Kristályosodás kinetika, gócsűrűség számítás
 - Bomlási folyamatok
 - Termomechanikai vizsgálatok
- **Összefoglalás, értékelés**

Bevezetés

■ Kalorimetria

- Bármilyen entalpiaváltozással járó folyamat követésére alkalmas technika
 - Képződéshők
 - Képződési szabadentalpiák
 - Entalpiák
 - Kötési energiák
 - Reakcióhők
 - Fizikai átmenetek (olvadás, kristályosodás, üvegesedés)
 - Fajhő
 - ...

Bevezetés

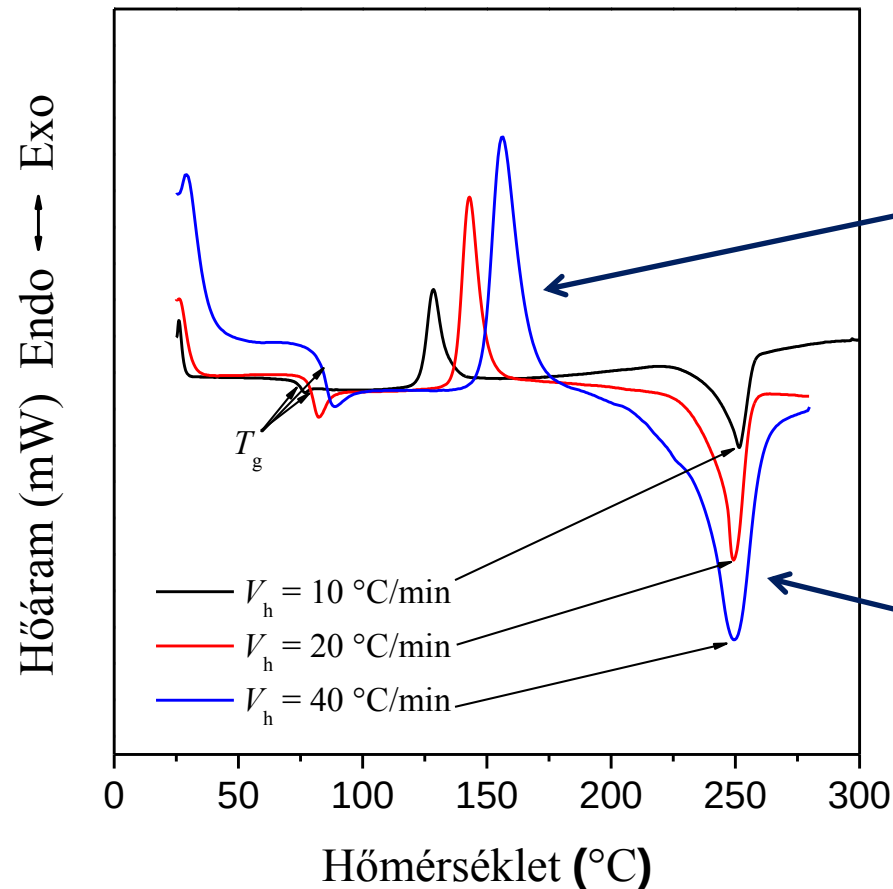
- **Termogravimetria**
 - Bomlási folyamatok
 - Részletes füstgázanalízis (kapcsolt technikák)
 - Bomlási mechanizmus
 - Tömegváltozás
 - Oldószer nyomok, el nem reagált monomer mennyiségének kimutatása
- **Szimultán termikus analízis**
 - TG-DTA

Bevezetés

- **Termomechanikai analízis**
 - Viszkoelasztikus viselkedés
 - TMA (lineáris hőtágulási együttható)
 - DMTA
 - Mechanikai spektroszkópia
 - Üvegesedési átmenet
 - Ömledékreológia
- **Egyéb speciális technikák**
 - Termooptikai mikroszkópia (TOM, TOM-DTA)
 - Raman spektroszkópia
 - Széles szögű röntgenszórás (WAXS)

Kalorimetria

■ A bemutatkozás: Polietilén-tereftalát

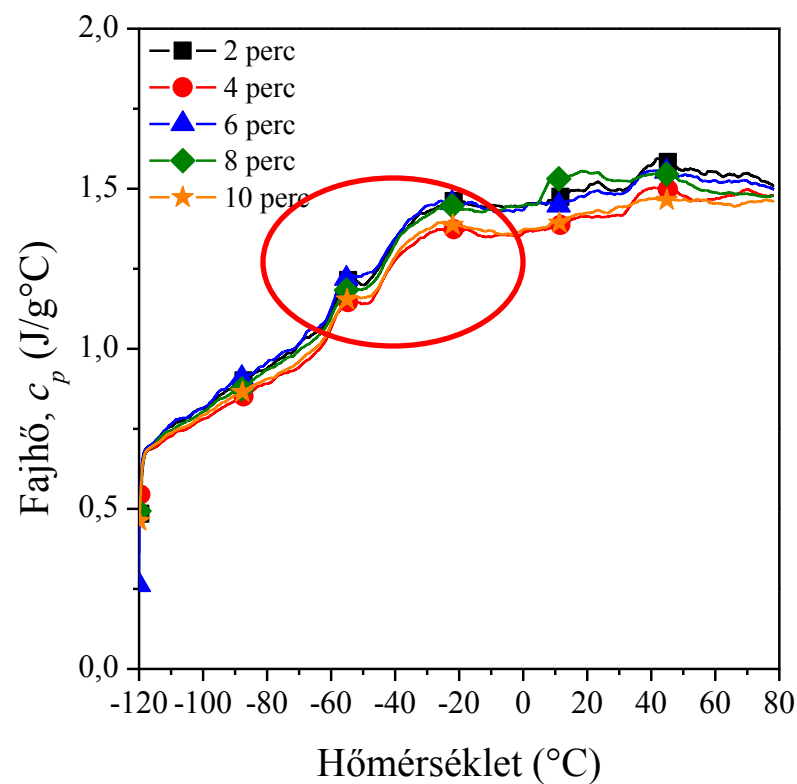
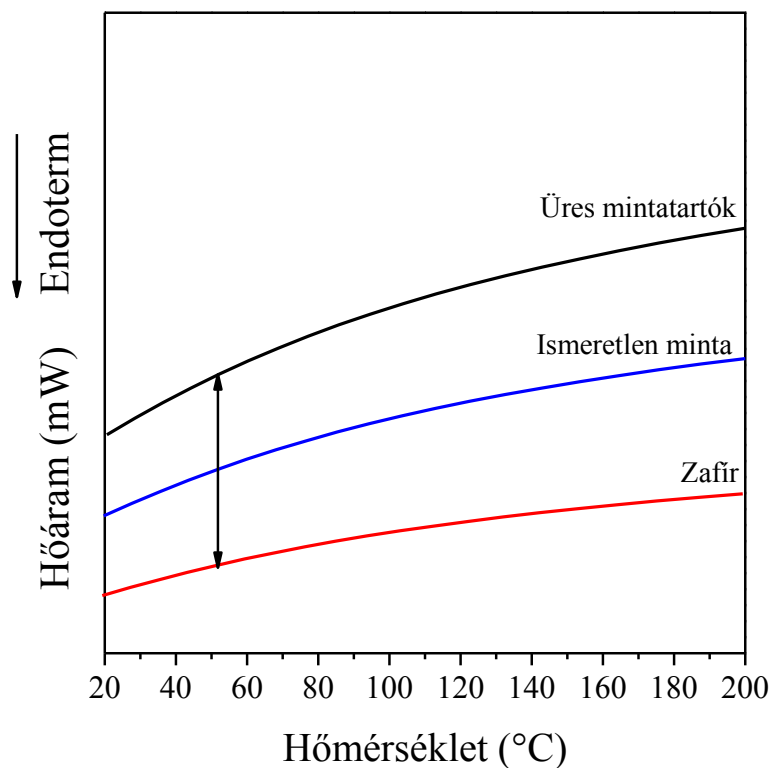


Hideg
kristályosodás

Olvadás

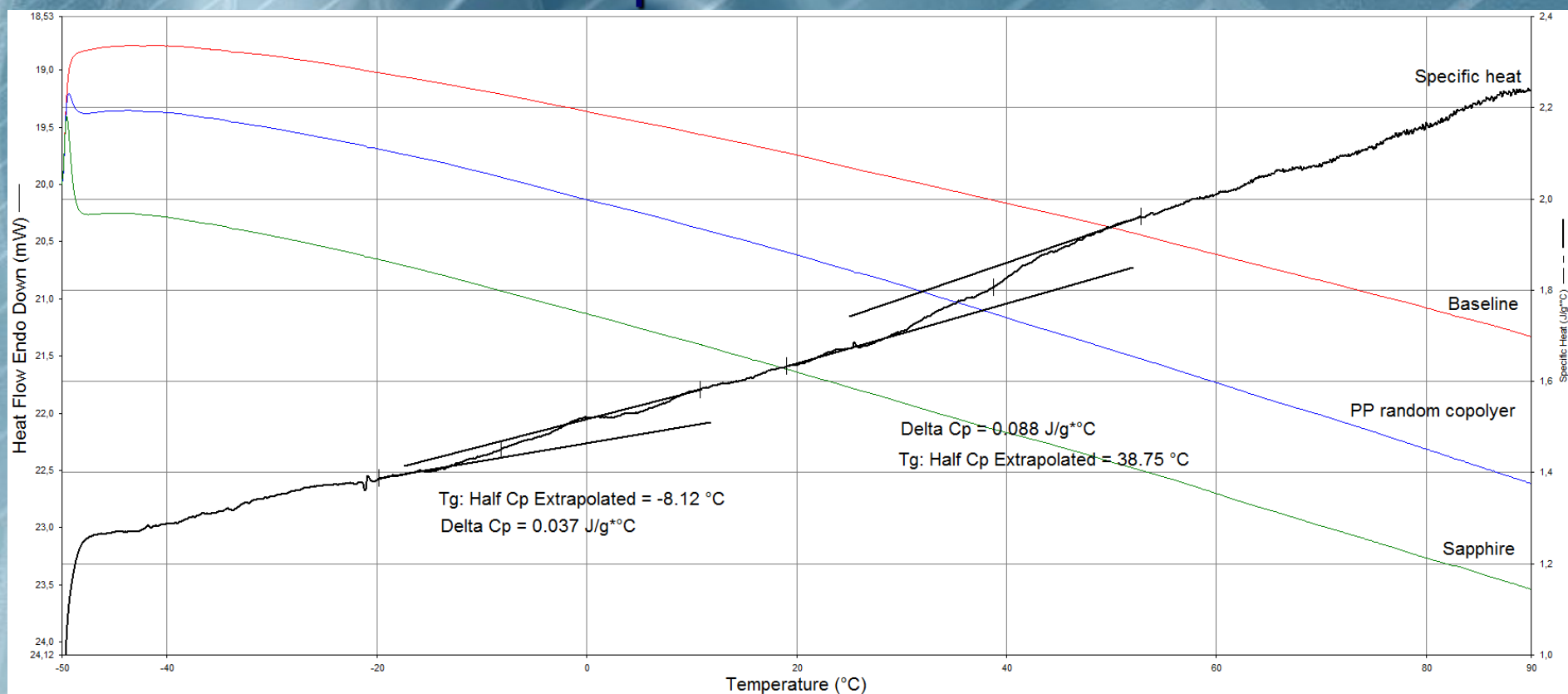
Fajhő mérése, üvegesedés

- **Elasztomerek alacsony hőmérsékletű üvegesedése (vulkanizáció hatása)**



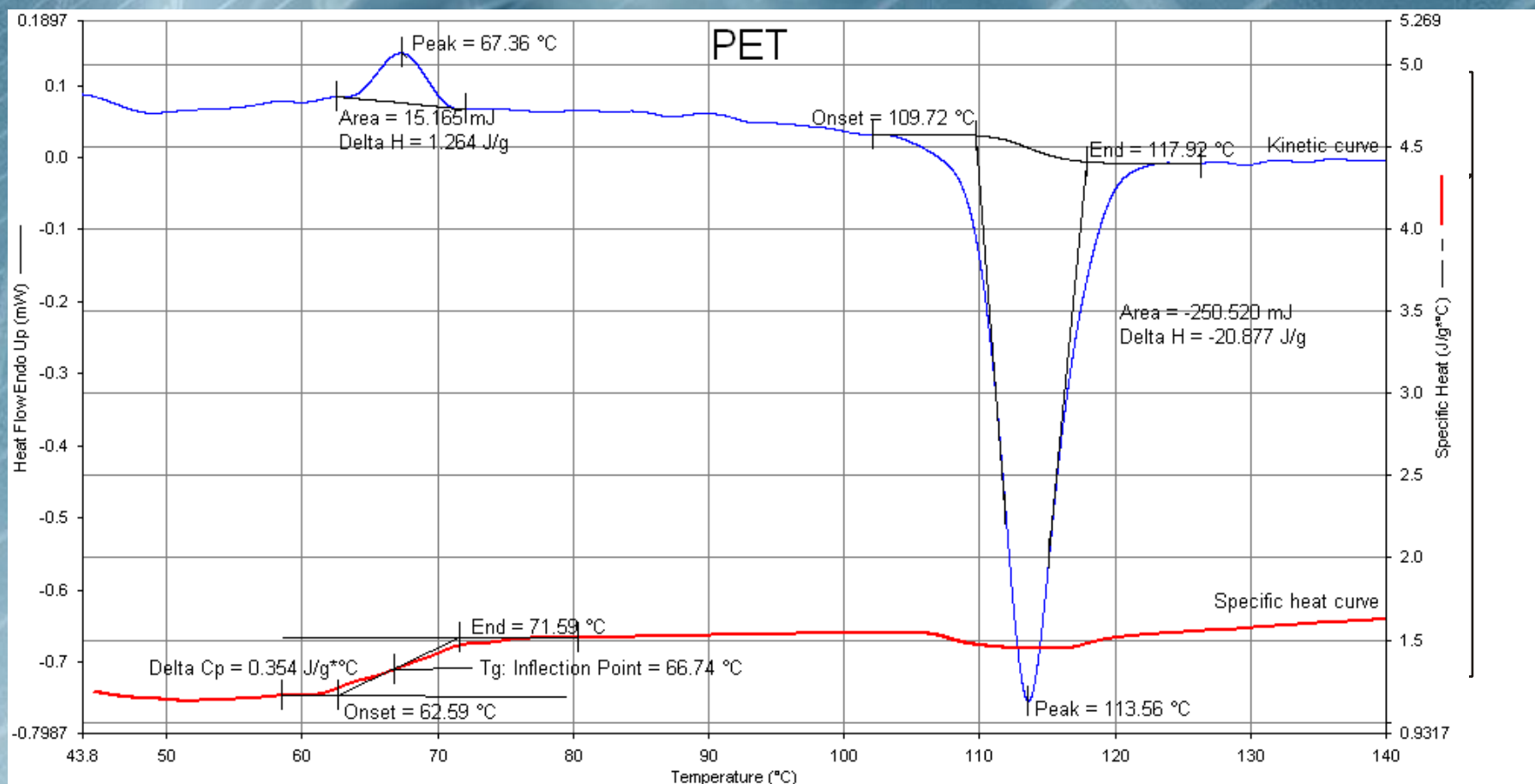
Fajhő mérése, üvegesedés

- Heterogén fázisú polimerek
- PP random kopolimer



Fajhő mérése

■ Lépcsős (Stepscan) mérés

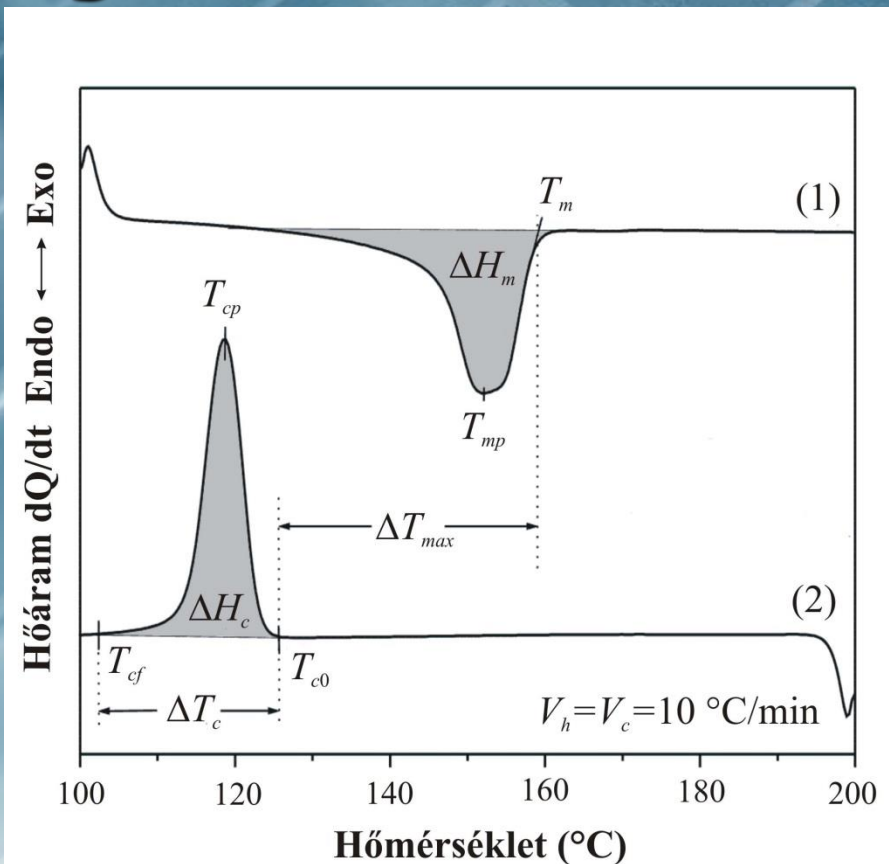


Olvadás és kristályosodás

■ Az olvadás és kristályosodás jellemző mennyiségei

■ Túlhűtés

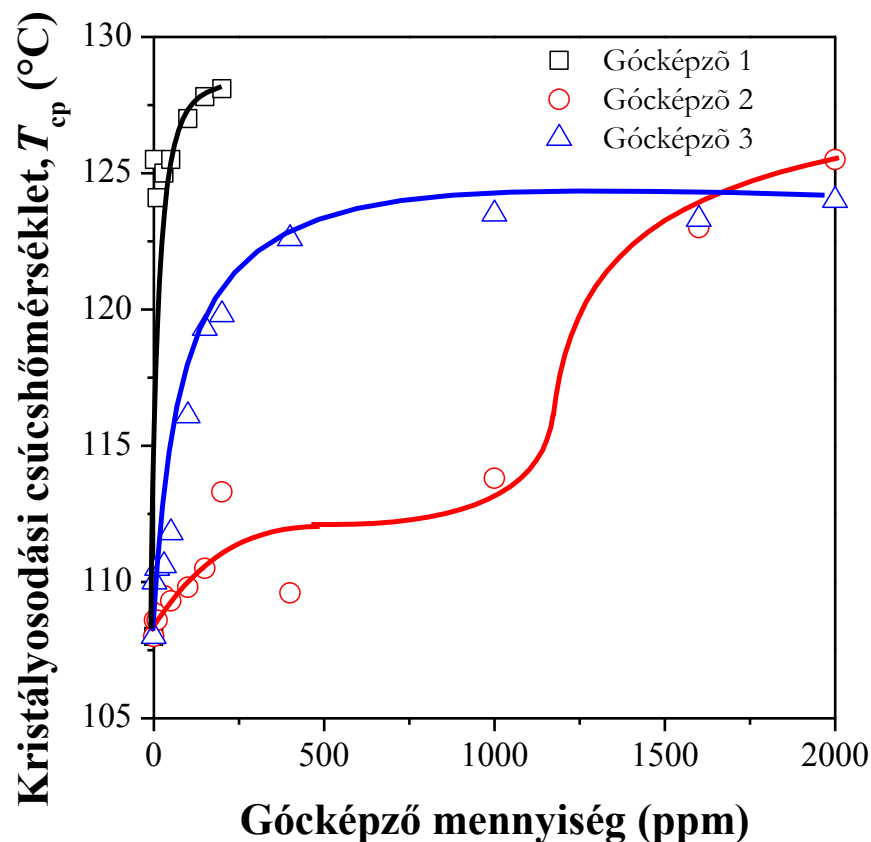
■ Instabil szerkezet



Adalékanyagok hatása

■ Gócképző adalék hatékonysága

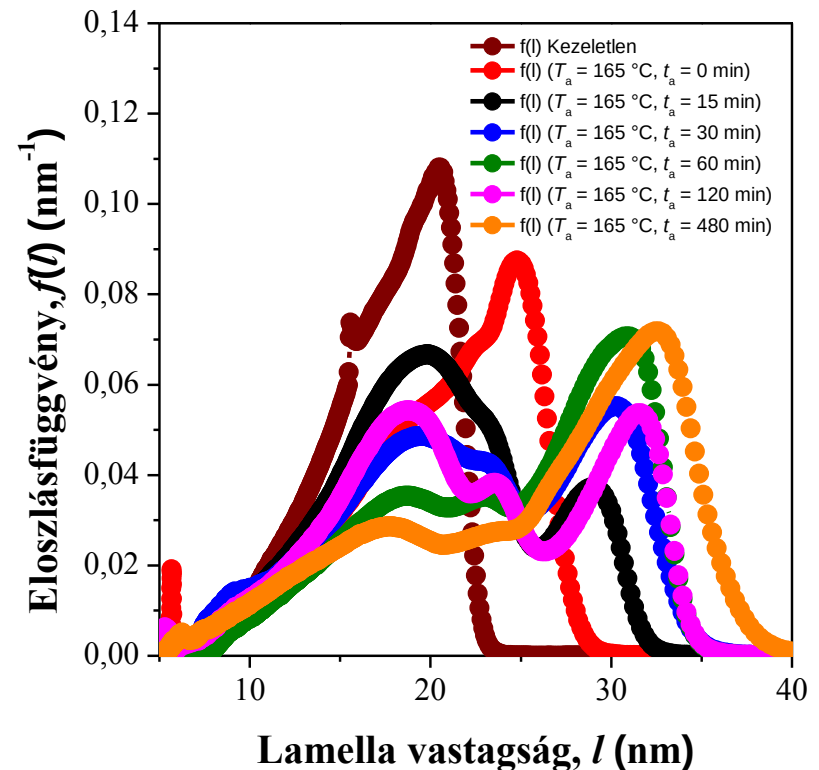
- Gócképzők
 - Összehasonlító mérés
- Eltérő hatás
 - Oldódás
 - Különböző hatékonyság



Olvadás, szerkezet

- Az olvadási görbéből a lamellavastagság meghatározható

- A kristályszerkezet tökéletesedése
 - Részleges olvadás
 - A lamella vastagság nő, ezért változnak a mechanikai tulajdonságok



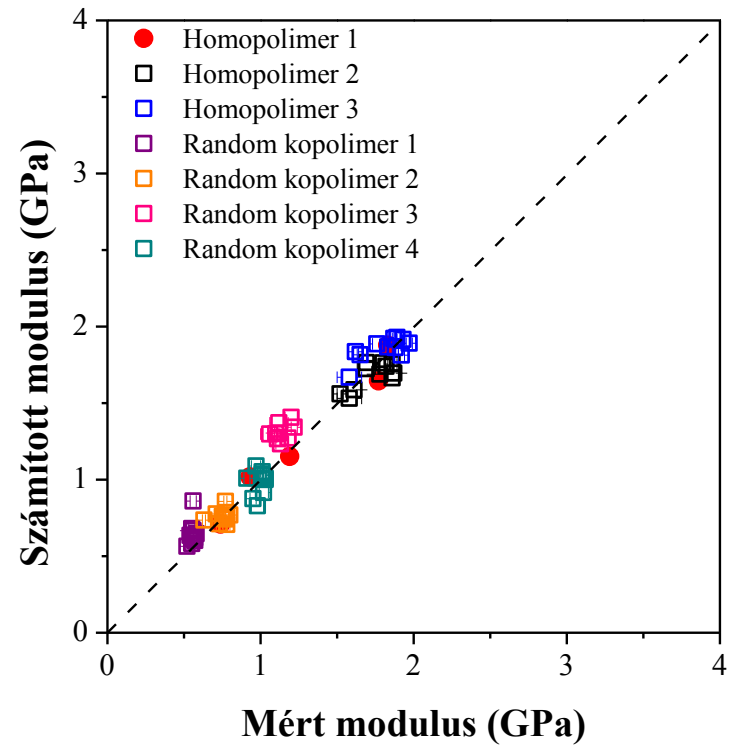
Olvadás szerkezet

■ DSC és mechanikai tulajdonságok

$$E = E_a + (E_c - E_a)e^{\left(-\left(\frac{1-X}{X}\right)^\alpha + \left(\frac{1}{\ell}\right)^\beta\right)^\gamma}$$

■ X és ℓ - DSC

■ E szabványos húzás



Kristályosodás, kinetika

- **Számos kinetikai módszer**
 - Izoterm körülmények
 - Avrami kitevő (gócképződés mechanizmusa)
 - Összsebességi állandó
 - Aktiválási energia
 - Anizoterm körülmények
 - Aktiválási energia
 - Preexponenciális tényező
- **A kristályosodás mechanizmusának felderítése**

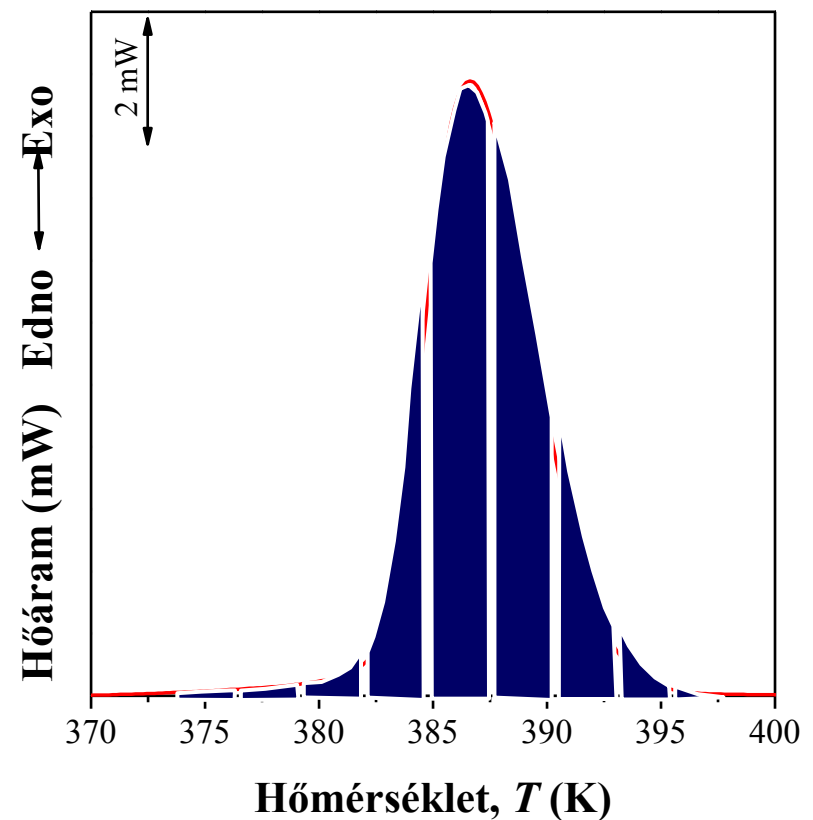
Kristályosodás, kinetika

■ Gócsűrűség számolás

$$N_t = \frac{3\Delta V_{cr}}{4\pi(G_\tau t_i)^3} - N_{t-t_i} \left(1 - \left(4(1 - x_t)(-\ln(1 - x_t))^{3/4} \right) \right)$$

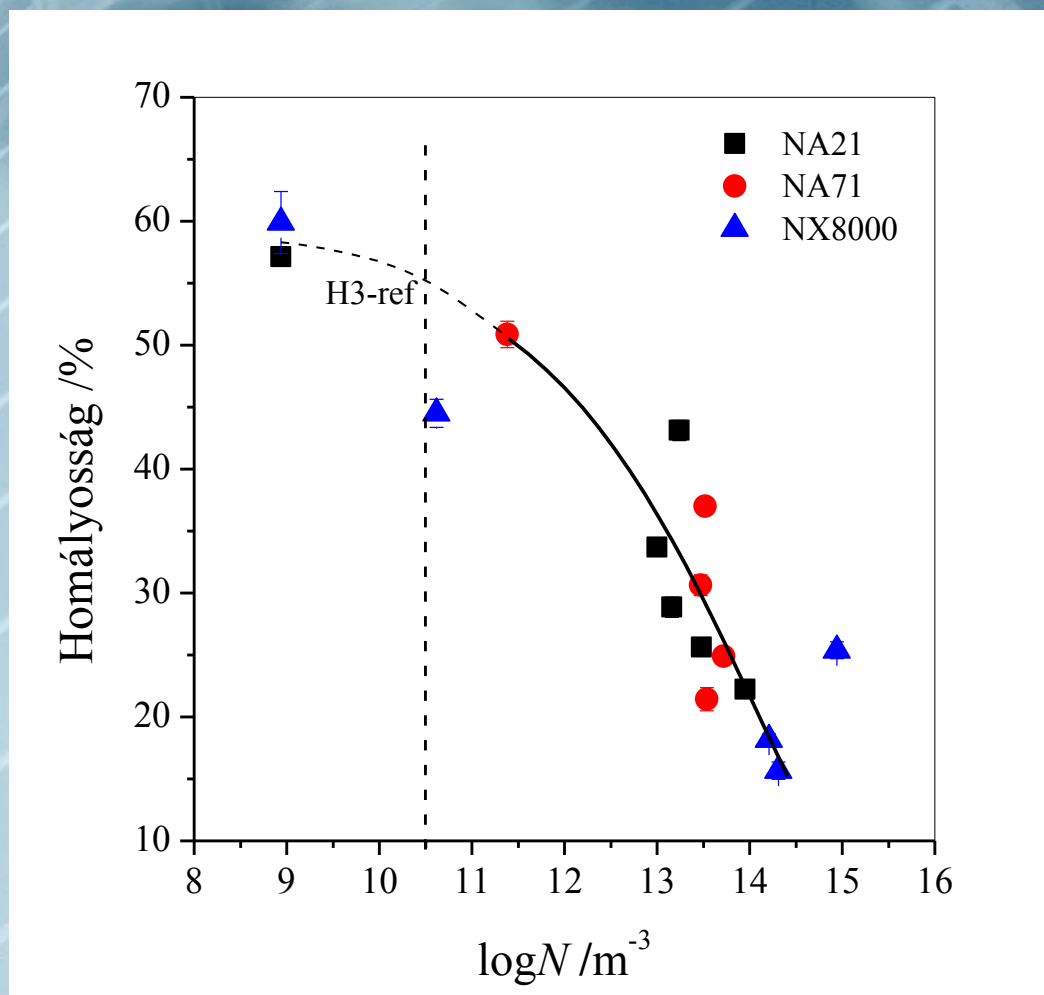
$$N = \sum_0^{t_f} N_t$$

■ Optikai jellemzők

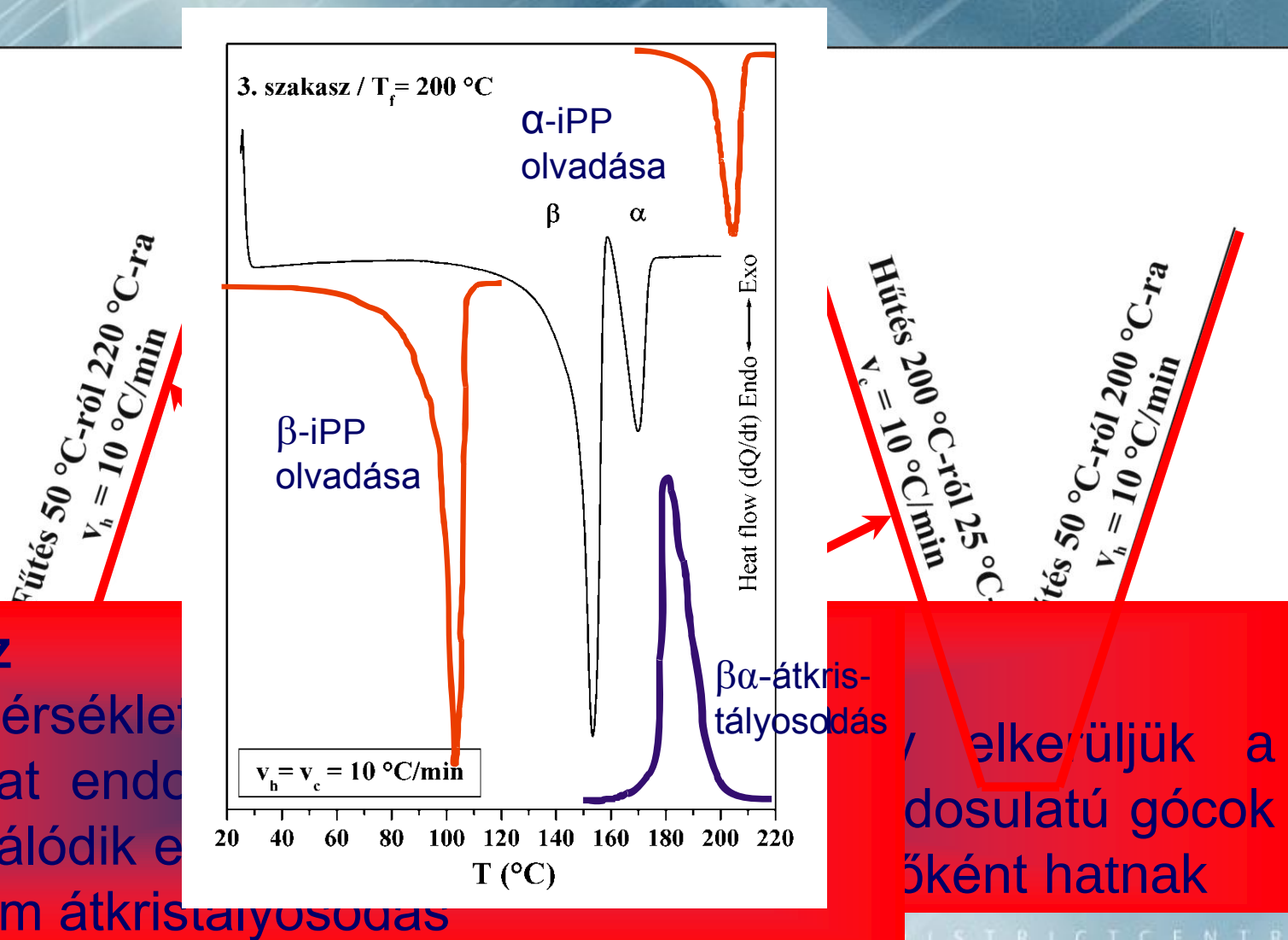


Kristályosodás, kinetika

■ Gócsűrűség és optikai tulajdonságok

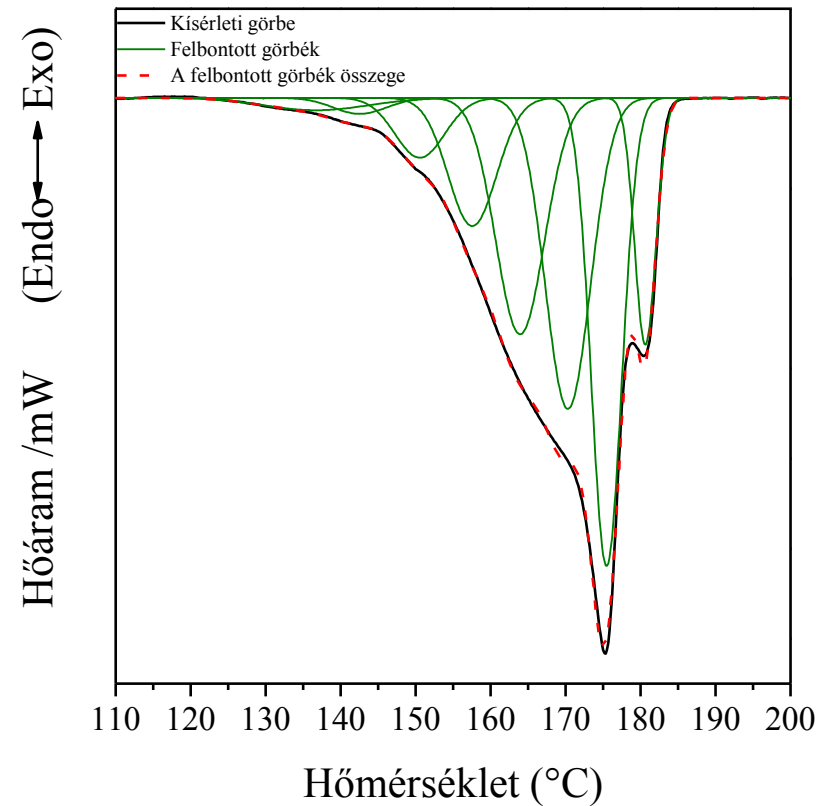
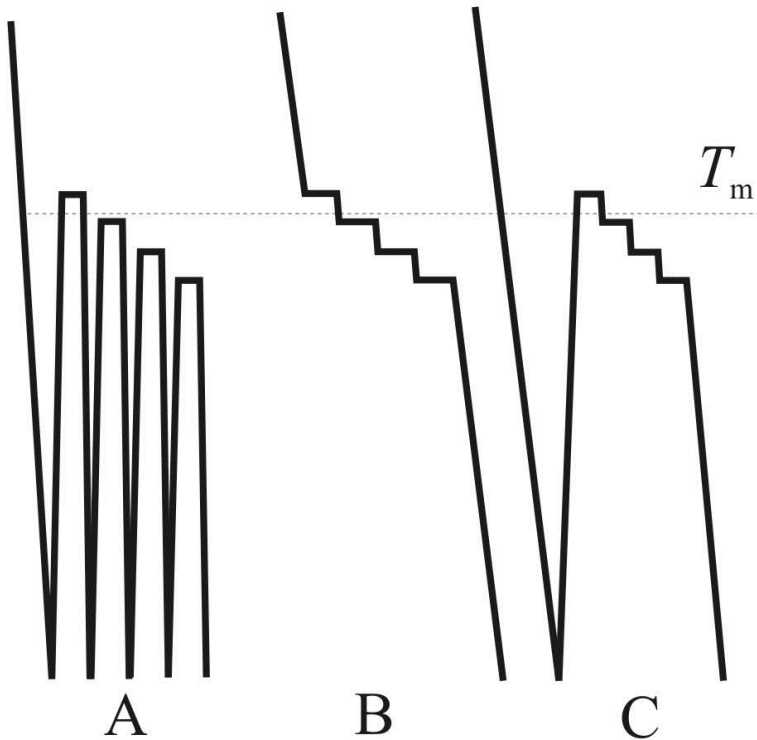


Olvadás és kristályosodás



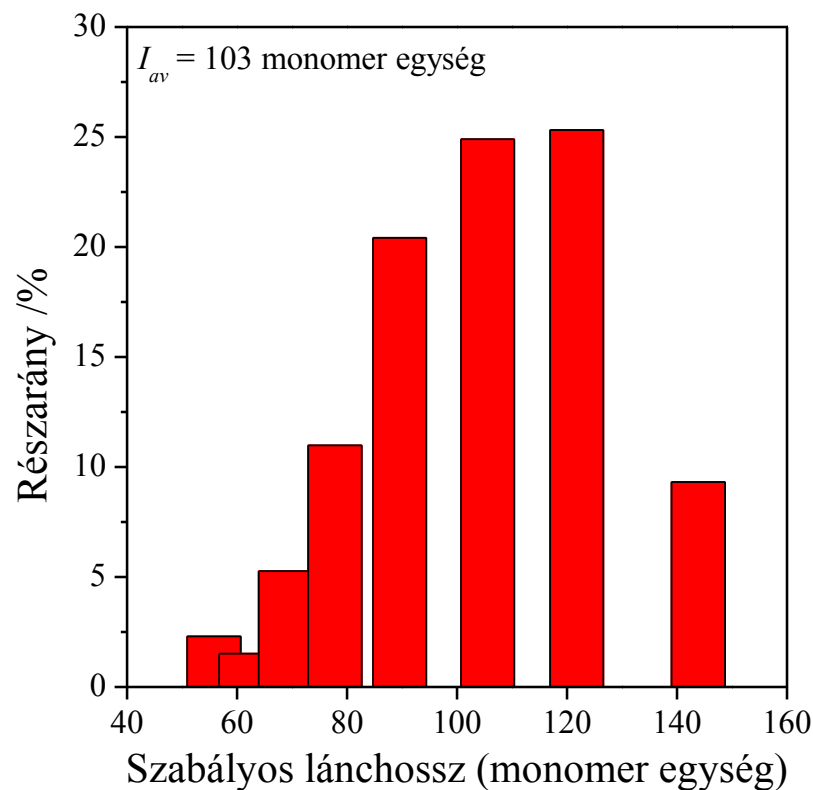
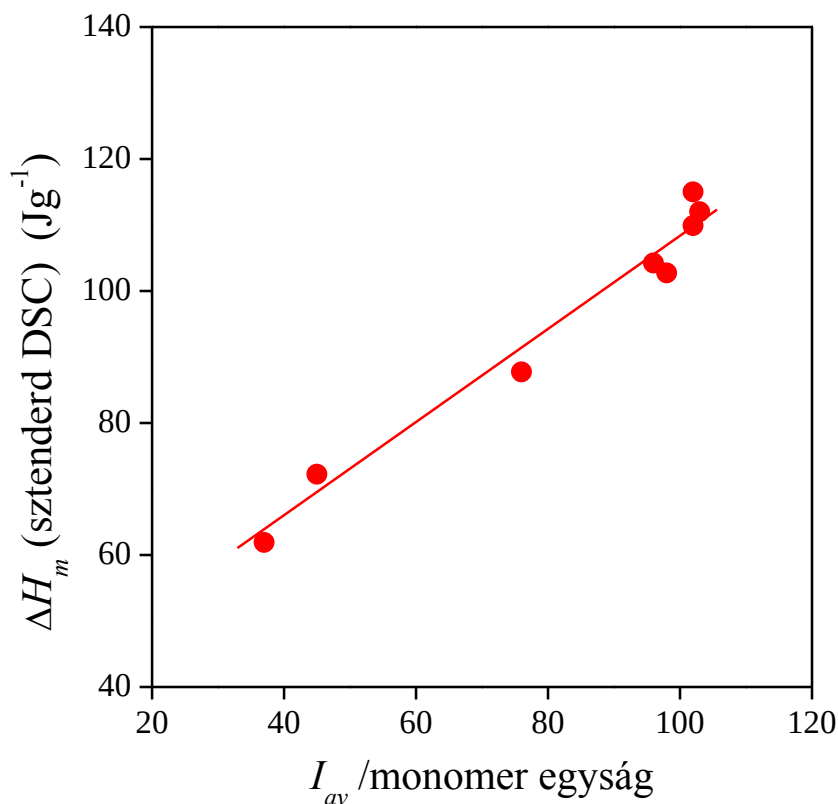
Molekulaszerkezet

■ Lépcsős kristályosítás



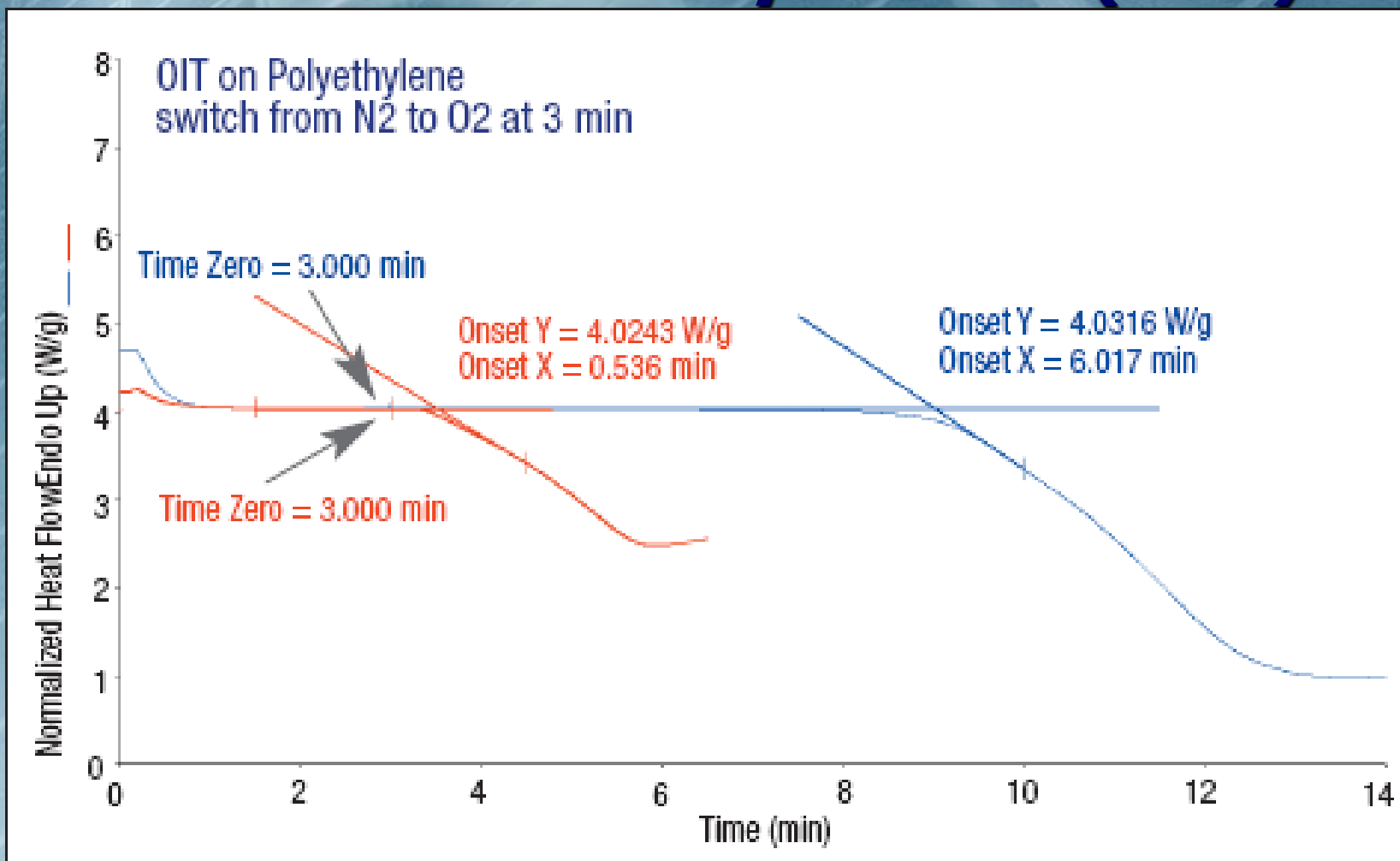
Molekulaszerkezet

■ Átlagos szabályos lánc hossz



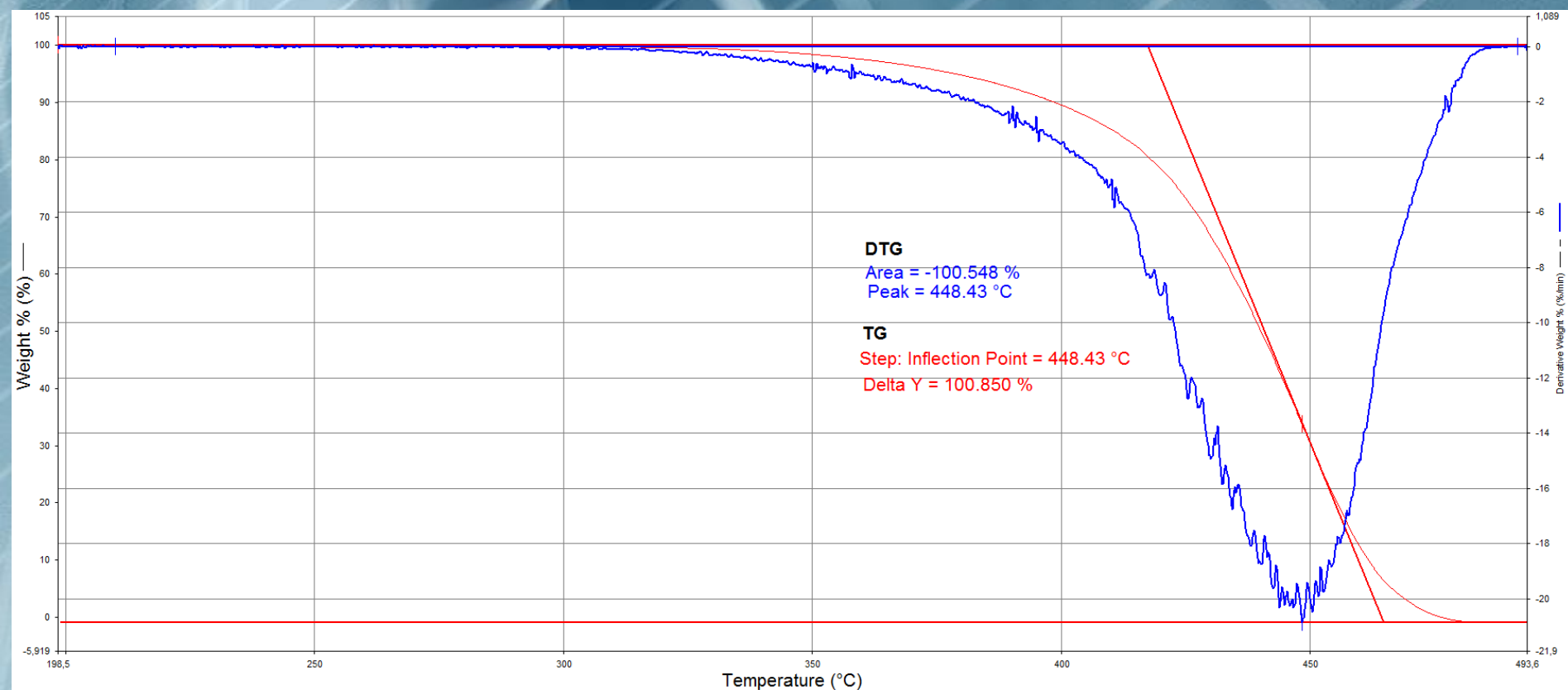
Bomlási folyamatok

■ Thermo-oxidatív folyamatok (DSC)



Bomlási folyamatok

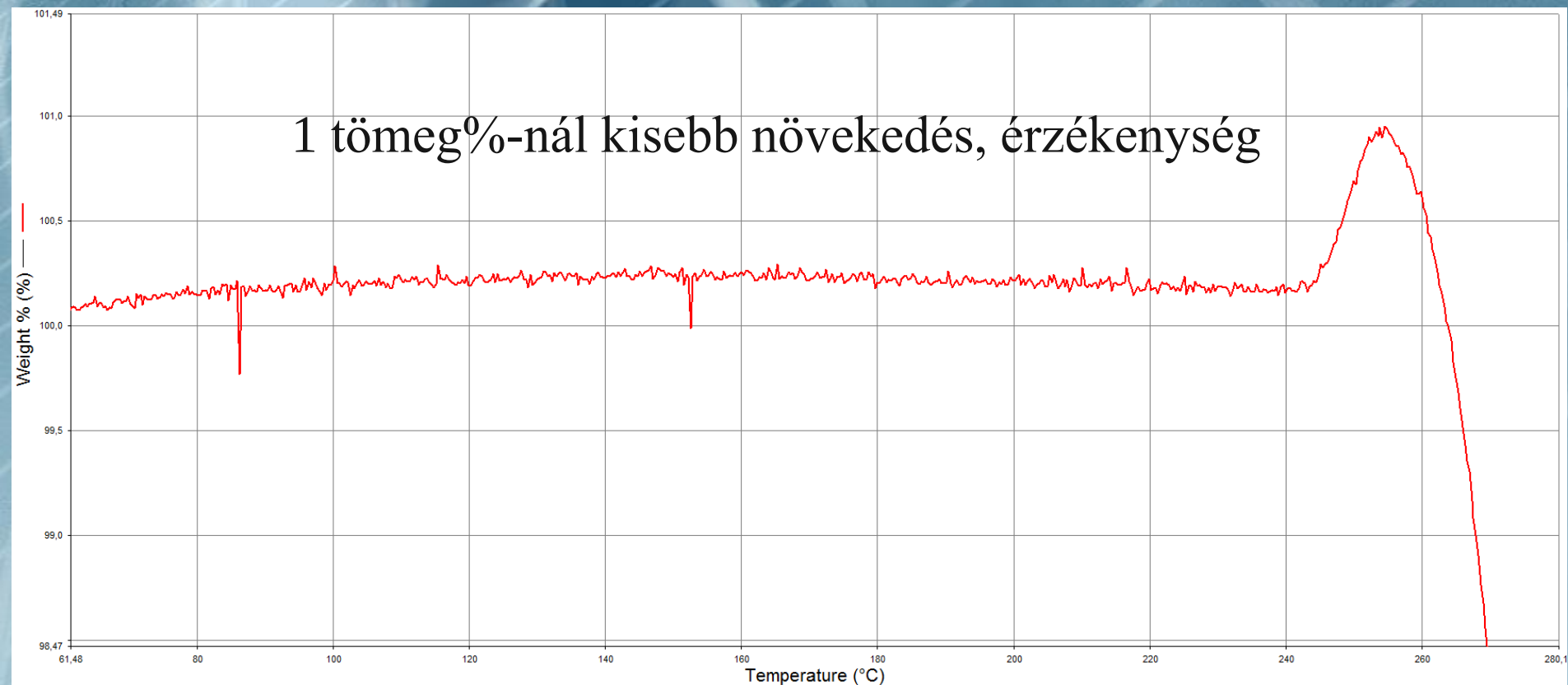
- **Polipropilén, inert atmoszférában**
 - Teljes bomlás, sok egymással átfedő folyamat



Bomlási folyamatok

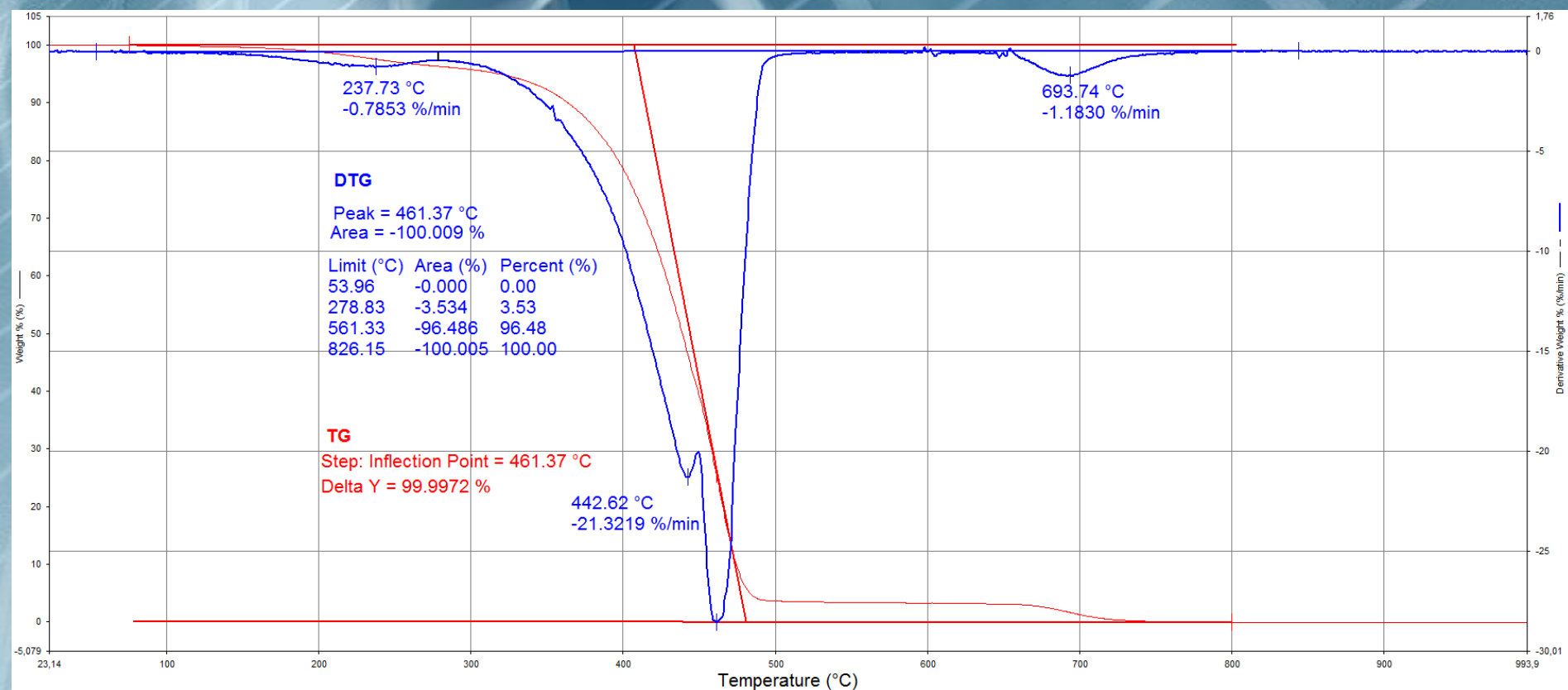
- **Poliolefinek oxigénben**
 - Tömegnövekedés – oxidációs folyamat kezdete

1 tömeg%-nál kisebb növekedés, érzékenység



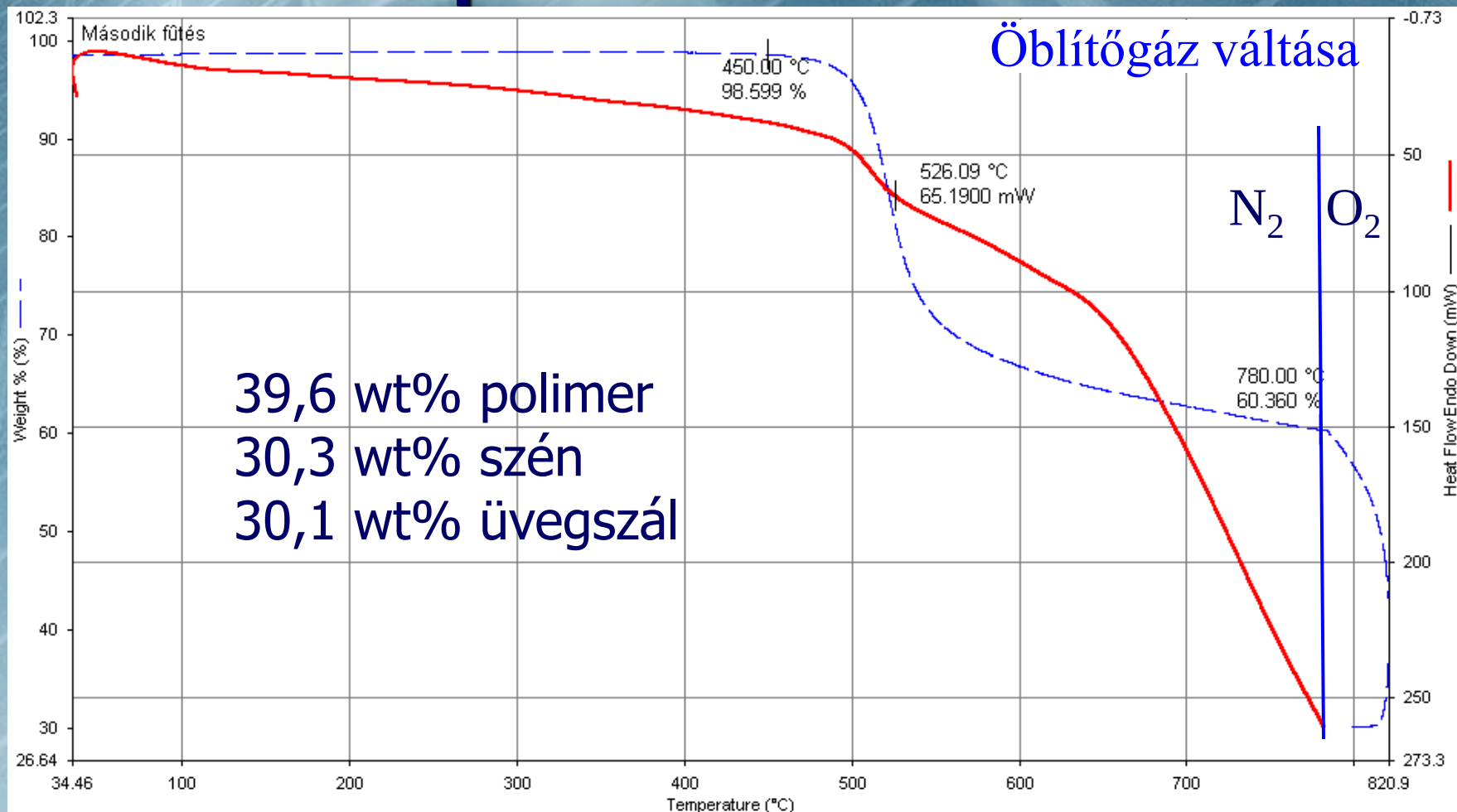
Bomlási folyamatok

- Kopolimerek, töltött rendszerek
- ABS



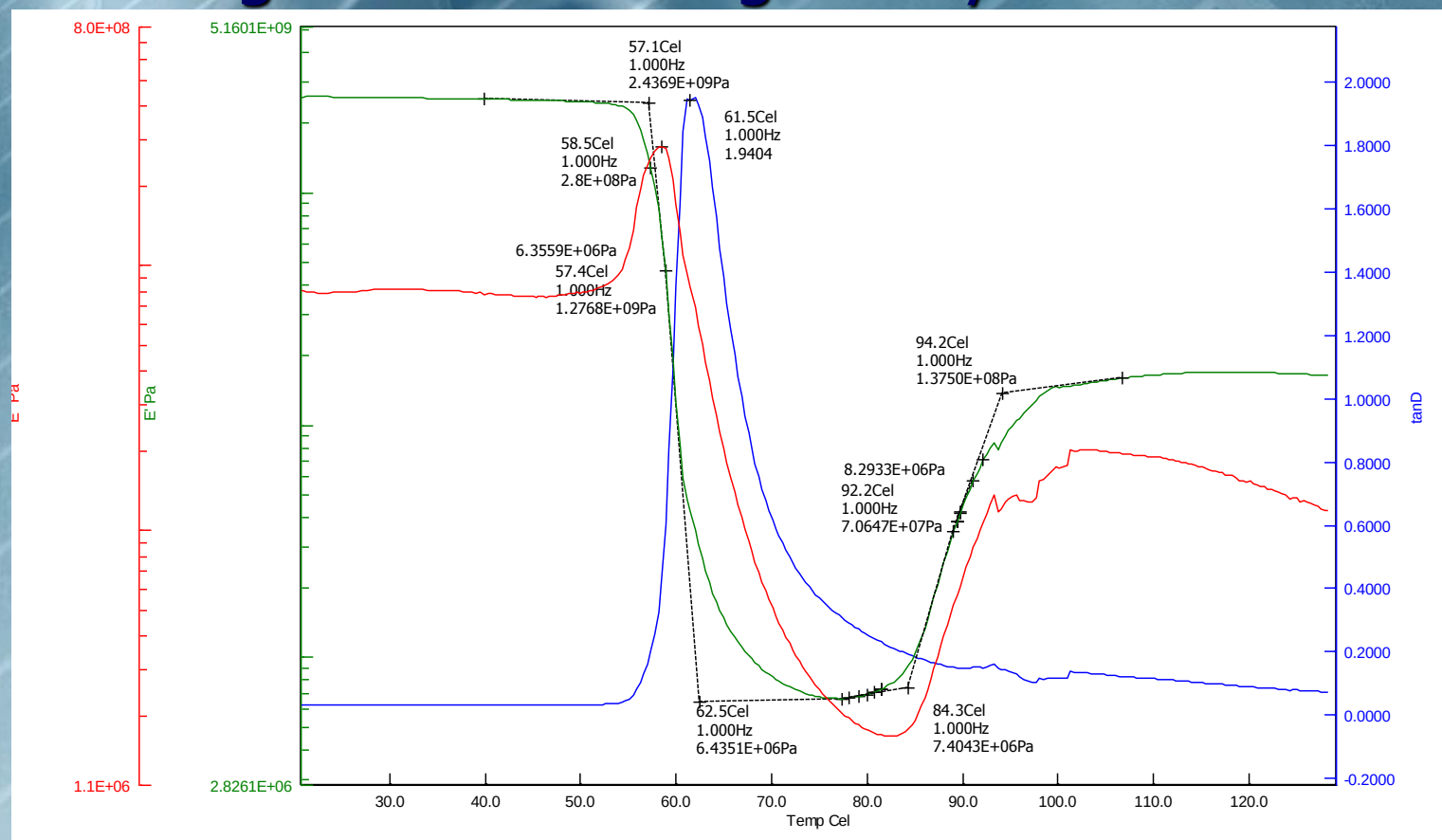
Bomlási folyamatok

Többkomponensű rendszerek



Termomechanikai analízis

- DMTA periodikus terhelés, politejsav
- Üvegesedés és hidegkristályosodás



Összefoglalás

- **Termoanalitikai vizsgálatok**
 - Alap anyagvizsgálati módszer
 - Ipari és tudományos jelentőség
 - Hasznos ipari problémák megoldásában
 - Fejlesztési munkákban
 - Kutatásban
 - Két nemzetközi folyóirat, ami csak a termikus analízissel foglalkozik
 - Journal of Thermal Analysis and Calorimetry
(kb. 850 cikk évente, IF 2,042)
 - Thermochnimica Acta
(kb. 350 cikk évente, IF 2,184)

Értékelés

■ A Perforum küldetés

- Készülék választás (demo laboratórium)
- Folyamatos kapcsolattartás és szakmai támogatás, iskolák, tréningek
- Egyedi megoldások kidolgozása
- Közösség, egymást kiegészítő területek



■ **Köszönöm a figyelmet**