

mł. bryg. dr inż. Rafał Porowski

Wydział Inżynierii Bezpieczeństwa Pożarowego

Szkoła Główna Służby Pożarniczej

Wprowadzenie do analizy termicznej polimerów

Abstrakt

W artykule przedstawiono wprowadzenie do procesów spalania polimerów i materiałów polimerowych wraz z krótką charakterystyką pod względem termochemicznym. Opisano również najczęściej stosowane metody analizy termicznej polimerów, wykorzystywane przez laboratoria na całym świecie. Celem artykułu jest zatem przybliżenie czytelnikowi wiedzy technicznej w zakresie możliwości badawczych analizy termicznej polimerów.

Słowa kluczowe: analiza termiczna, polimery, spalanie polimerów

Introduction to Thermal Analysis of Polymers

Abstract

In this paper it was shown some introduction to combustion processes of polymers and polymer-based materials including short characteristics in the area of thermochemistry. This paper also represents a description of wide-used thermal analysis methods which are used by many laboratories all over the world. The aim of this paper is give an overview of technical knowledge on possibilities of thermal analysis methods for polymers.

Keywords: thermal analysis, polymers, combustion of polymers

Wprowadzenie

Zjawisko spalania nieodłącznie towarzyszy człowiekowi w życiu codziennym. Ze spalaniem człowiek styka się bezpośrednio, zapalając papierosa, włączając kuchenkę gazową, przekręcając kluczyk w stacyjce samochodu. Włączając żarówkę, radio czy telewizor, korzysta się z energii elektrycznej, która najczęściej jest przetworzoną energią spalania; jest to zatem pośredni kontakt z procesem spalania. Biorąc powyższe pod uwagę, należałoby oczekiwać, że jest ono dobrze poznane. W rzeczywistości mechanizm tego zjawiska nie jest do tej pory wyjaśniony w sposób zadowalający, co niewątpliwie wiąże się z jego ogromną złożonością. W zjawisku spalania uczestniczy wiele procesów chemicznych oraz fizycznych, powiązanych wzajemnie skomplikowanymi zależnościami. W artykule opisano procesy związane ze spalaniem polimerów.

Istnieje ogromna liczba materiałów organicznych, które umownie dzieli się na substancje małowcząsteczkowe, oligomery oraz polimery. Do pierwszej grupy zalicza się substancje o masie cząsteczkowej nie większej niż 500 g/mol, a do ostatniej – nie mniejszej niż 10 000 g/mol [1]. Substancje o pośredniej masie cząsteczkowej są oligomerami. Obecnie polimery syntetyczne są wykorzystywane do wyrobu przedmiotów codziennego użytku, a wielkość ich produkcji często jest brana pod uwagę jako wskaźnik rozwoju nowoczesnego przemysłu chemicznego w każdym państwie. Wielkie cząsteczki, zwane makrocząsteczkami lub polimerami, są zbudowane z ogromnej liczby powtarzających się ugrupowań strukturalnych, zwanych merami [1]. Ich liczba nosi nazwę stopnia polimeryzacji. Związki wielkocząsteczkowe otrzymuje się metodą syntezy chemicznej ze związków małowcząsteczkowych, zwanych monomerami. Polimery są substancjami powstającymi w wyniku polireakcji, czyli reakcji łączenia się monomerów w makrocząsteczki. Podziału polimerów można dokonać na podstawie różnych kryteriów, których podstawę stanowią właściwości fizyczne lub chemiczne. Zasadniczym kryterium jest ich pochodzenie. Do polimerów naturalnych zalicza się związki makrocząsteczkowe występujące w organizmach zwierzęcych i roślinnych, a więc: celulozę, kauczuk naturalny, chitynę, kolagen, kreatynę, białka, kwasy nukleinowe. Polimery syntetyczne są produktem reakcji chemicznych przeprowadzanych przez człowieka. W odróżnieniu od biopolimerów (naturalnych polimerów), łańcuchy polimerów synte-

tycznych są zbudowane z najwyżej trzech chemicznie różnych merów. Polimery o dużej stabilności termicznej wyróżniają się tym, że pod wpływem działania wysokiej temperatury nie następuje zmiana ich właściwości fizycznych i chemicznych. Znane są sposoby zwiększania termo stabilności polimerów. Jednym z nich jest podwyższenie ich temperatury topnienia. Można to uzyskać przez zwiększenie stopnia krystaliczności oraz poprawę stanu uporządkowania kryształów. Polietylen, o masie cząsteczkowej rzędu 10^6 g/mol, pod wysokim ciśnieniem krystalizuje w formie monokryształów z wyprostowanymi łańcuchami. Ich temperatura topnienia nie przekracza 155°C . Ten sam polimer krystalizowany pod normalnym ciśnieniem topi się w temperaturze $130\text{--}140^{\circ}\text{C}$. Podobnie zwiększenie masy cząsteczkowej polimeru może się przyczynić do wzrostu temperatury topnienia jego fazy krystalicznej o $10\text{--}20$ stopni. Polimery krystaliczne charakteryzują się znacznie większą stabilnością w porównaniu z polimerami amorficznymi. Wynika to z silniejszych oddziaływań międzycząsteczkowych. Krystalizację ułatwia też regularna budowa łańcucha makrocząsteczki. Polimery izo-taktyczne krystalizują znacznie łatwiej niż pozostałe. Również polimery o strukturze trans krystalizują łatwiej niż polimery o strukturze cis.

1. Spalanie polimerów

W podstawowych badaniach procesów spalania polimerów główny nacisk został położony na wyznaczenie wielkości makroskopowych, charakterystycznych dla danego procesu, a zatem przede wszystkim szybkości spalania i propagacji płomieni, granic stabilności płomienia, struktury płomienia, temperatury produktów spalania i ich składu, właściwości hydrodynamicznych strumieni lotnych reagentów oraz ich stężeń. Kolejnym etapem jest ustalenie związku otrzymanych danych z właściwościami fizycznymi i chemicznymi materiału. Wszechstronne podejście do badań umożliwia poznanie kinetyki reakcji chemicznej oraz mechanizmów spalania polimerów, jak również działania wprowadzonych do nich dodatków, np. związków zmniejszających palność, czyli antypirenów. Spalanie polimeru rozpoczyna się od zapłonu, czyli zapalenia się materiału. Pary i lotne produkty rozkładu termicznego polimeru spalają się świecącym płomieniem. Spalanie w fazie stałej, któremu towarzyszy świecenie, nosi nazwę żarzenia. Płomień pojawia się nagle, natomiast żarzenie rozwija się powoli i na ogół trudno uchwycić jego początek.

Na wyniki badania palności i bezpieczeństwa materiałów polimerowych wpływa wiele czynników. Urządzenia do badań w skali laboratoryjnej powinny być odizolowane od wpływów zewnętrznych. Celem badania jest określenie wielkości charakteryzujących badaną próbkę i źródło zapłonu. Istotny wpływ na wyniki wywiera kształt i wielkość próbki. Preferowane są oczywiście próbki o kształcie płytki lub zestawy płytek o takiej grubości, jaką ma materiał używany w praktyce. Kształt próbki w dużej mierze zależy od rodzaju wyrobu i dziedziny jego użytkowania. Istotne znaczenie ma również sposób umieszczenia próbki w przyrządzie. Podatność polimerów na zapalenie się, czyli zapłon materiału, można ocenić na podstawie takich wielkości, jak temperatura zapłonu czy samozapłonu, indeks tlenowy, czas oddziaływania źródła energii o różnej mocy, masy tlenu potrzebnego do zapalenia próbki w ustalonych warunkach lub czasu wpływającego do pojawienia się płomienia w danej temperaturze i przy danym stężeniu tlenu w atmosferze.

Dym często towarzyszy spalaniu polimerów. Na dymotwórczość, czyli ilość produkowanego dymu przez jednostkową masę materiału, poddanego działaniu wysokiej temperatury, w ciągu jednostkowego czasu, wpływa wiele czynników, a mianowicie: rodzaj i masa polimeru, rozmiary i kształt próbki, szybkość emisji ciepła i rozprzestrzeniania się ognia, temperatura i wilgotność powietrza, dostępność tlenu, wentylacja itp. Duży wpływ na tworzenie się dymu wywierają zachodzące podczas spalania przemiany fizyczne i chemiczne. Zjawisko dymotwórczości jest bardzo złożone i w warunkach naturalnych – niepowtarzalne. Utrudnia to wybór techniki pomiarowej i ilościowy opis zjawiska. Zaznacza się wyraźna tendencja do opracowania metod pomiarowych gęstości dymu, możliwie jak najbardziej podobnych do sposobu percepcji ludzkiego oka. Uzyskane tą drogą dane ilościowe mają duże znaczenie w sytuacji, gdy zachodzi potrzeba szybkiego opuszczania zadymionego pomieszczenia. Zagadnienie opóźniania spalania polimerów ma długą historię. Grecki historyk Herodot zanotował, że Egipcjanie uodporniali drewno i bawełnę na zapalenie przez zanurzenie ich na pewien czas w wodnym roztworze alunu glinowo-potasowego. W IV wieku p.n.e. mieszaninę uniepalniającą wzbogacano o trzeci składnik, którym był ocet [2]. Spalanie jest bardzo złożonym zjawiskiem, przebiegającym w wyniku wzajemnie nakładających się oraz powiązanych ze sobą etapów. Zmniejszenie szybkości spalania lub zahamowanie tego procesu jest w zasadzie możliwe

przez aktywne oddziaływanie środkami fizycznymi lub chemicznymi bądź jednymi i drugimi, na jeden lub kilka etapów. Do fizycznych sposobów zmniejszania szybkości spalania zalicza się [1]:

- ograniczenie dopływu ciepła do płonącego polimeru przez utworzenie ekranu termicznego, oddzielającego miejsce spalania od jego bezpośredniego otoczenia;
- ochłodzenie strefy spalania przez zwiększenie odpływu ciepła do otoczenia;
- utrudnienie dopływu reagentów do frontu spalania w płomieniu;
- wprowadzenie do materiału polimerowego antypirenów, które w procesie pirolizy lub spalania powodują endotermiczne reakcje chemiczne;
- wprowadzenie do materiału polimerowego substancji obojętnych;
- zastosowanie pokryć ognioodpornych na powierzchni materiałów polimerowych, których zadaniem jest zmniejszenie prawdopodobieństwa zapalenia się wyrobu z danego polimeru przy zetknięciu ze źródłem ognia;
- modyfikację powierzchni materiałów polimerowych za pomocą związków zmniejszających palność, również w wyniku ich migracji na powierzchnię;
- zmianę sposobu uporządkowania makrocząsteczek w polimerze, z którego wyprodukowano materiał.

Na przebieg spalania materiałów polimerowych można wpływać przez oddziaływania chemiczne. Obejmują one wiele sposobów postępowania, od stosowania środków reaktywnych wpływających na przebieg reakcji chemicznych podczas spalania, aż do znacznej modyfikacji budowy łańcucha polimeru. Stosowane w tym celu środki opóźniające spalanie, zwane też inhibitorami spalania lub antypirynami, mają zwiększyć ognioodporność materiałów polimerowych lub korzystnie zmodyfikować ich zachowanie w płomieniu. Mogą także służyć jednocześnie do obydwu celów. Najbardziej pożądane jest przerwanie procesu spalania. Jak już wspomniano, palność materiałów polimerowych jest funkcją wielu zmiennych. Termin palność, używany w praktyce, jest umownym, określonym przez odpowiednie normy. Ryzyko powstania pożaru materiałów polimerowych stosowanych w praktyce można zmniejszyć przez utrudnianie procesów pirolizy i zmianę składu produktów destrukcji, w wyniku wzrostu stężenia składników nielotnych kosztem lotnych i palnych. Uboga mieszanka palna nie może się zapalić samorzutnie, nie będzie też w wystarczającym stopniu podtrzymywać spalania w płomieniu. Jednym z najbardziej rozpowszechnionych sposobów zmierzających do osiągnięcia tego celu jest wprowadzenie antypirenów.

Inhibitory spalania (antypireny) można ogólnie podzielić na dwie grupy: addytywne i reaktywne. Do antypirenów reaktywnych zalicza się odpowiednie fragmenty molekularne, np. grupy funkcyjne, chemiczne wbudowane do łańcucha polimerowego w procesie polireakcji. Taka metoda wprowadzania antypirenów zapobiega ich ulatnianiu z materiału polimerowego. Nie działają one plastykująco ani też w widoczny sposób nie wpływają na stabilność termiczną polimeru. Antypireny reaktywne są powszechnie stosowane w polimerach chemoutwardzalnych, zwłaszcza w poliestrach mogą być stosunkowo łatwo wprowadzane [2]. Wytwarzanie ich wymaga zaawansowanej technologii, w związku z tym ich cena jest wyższa od ceny antypirenów addytywnych. Antypireny addytywne mogą być dodawane do tworzywa polimerowego przed rozpoczęciem polireakcji lub w czasie jej trwania, a najczęściej już po zakończeniu. Zdarza się, że przejawiają one tendencję do ulatniania się i wówczas ich antypalne działanie stopniowo słabnie z upływem czasu. Rozwój technologii wytwarzania oligomerycznych i polimerycznych inhibitorów eliminuje zjawisko ich wypacania na powierzchnię materiału. Jednoczesne zastosowanie antypirenów różnego rodzaju może doprowadzić do wystąpienia efektów addytywnych, antagonistycznych lub synergetycznych. Efekty addytywne stanowią sumę działań pojedynczych inhibitorów spalania. Efekty synergetyczne, bardzo ważne z praktycznego punktu widzenia, oraz antagonistyczne są, odpowiednio, większe lub mniejsze od tej sumy. Wspomniane efekty występują wtedy, kiedy poszczególne dodatki działają wspólnie w matrycy polimerowej. W przypadku efektu synergetycznego stężenie drugiego składnika może być w znacznym stopniu zmniejszone bez widocznego pogorszenia ognioodporności materiału polimerowego. Oddziaływanie antypirenów na przebieg spalania polimerów oraz materiałów polimerowych jest procesem bardzo złożonym i odbywa się według kilku mechanizmów jednocześnie, spośród których na ogół jeden wywiera wpływ dominujący, ale z upływem czasu jego rolę może przejąć inny. Utrudnia to precyzyjne ustalenie mechanizmu działania antypirenu. Na złożoność zjawiska wpływa wiele czynników, takich jak budowa chemiczna polimeru i antypirenu, rodzaj wyrobu i jego właściwości fizyczne, obecność innych domieszek oraz warunki eksploatacji. W znaczeniu ogólnym, modyfikacja polimeru polega na zmianie budowy chemicznej makrocząsteczek w celu otrzymania polimeru o pożądanych właściwościach. Modyfikacja może spowodować poprawę stabilności, zmniejszenie szybkości

termo-destrukcji, wydajności powstawania gazów palnych, toksyczności, produktów rozkładu termicznego i spalania, jak również zwiększenie tendencji do tworzenia reszty karbonizowanej, zwanej koksem, w warunkach spalania.

Najskuteczniejszym sposobem zapobiegania wybuchowi pożarów materiałów polimerowych jest stosowanie polimerów niepalnych lub polimerów o dużej stabilności termicznej. Polimery o zwiększonej stabilności termicznej nie ulegają bowiem natychmiastowemu rozkładowi termicznemu wskutek krótkotrwałego działania wysokiej temperatury. Polimery termoodporne zawierają często dodatek antypirenów, co powoduje, że produkty ich rozkładu termicznego zmieszane z powietrzem, spalają się z małą szybkością nawet podczas działania stosunkowo intensywnego strumienia ciepła. Polimery niepalne również ulegają rozkładowi w odpowiednich warunkach, ale powstające produkty są niepalne. Głównym parametrem warunkującym stabilność termiczną polimeru jest energia wiązań chemicznych między atomami w łańcuchu makrocząsteczki. Na stabilność termiczną istotny wpływ wywiera również energia rezonansu w strukturach cyklicznych, energia oddziaływań międzycząsteczkowych, konformacja łańcucha, związana ze stanem fazowym polimeru, oraz usieciowanie i budowa sieci przestrzennej.

W przemyśle są powszechnie stosowane materiały polimerowe, wytwarzane zarówno z polimerów syntetycznych, jak i naturalnych. Materiały te są na ogół palne, co oznacza, że łatwo ulegają zapaleniu pod wpływem podwyższonej temperatury lub źródła ognia. Źródłem energii potrzebnej do zapłonu mogą być niedopałki, płomyk zapalki, zapalniczki lub świece, a także pochodnie, petardy, strumienie ciepła wychodzące od kuchenek pieców gazowych i elektrycznych oraz iskry powstające na skutek spięcia w obwodach elektrycznych. Gdyby te źródła zapłonu udało się wyeliminować, to materiały polimerowe nie ulegałyby zapaleniu i w ten sposób można by je uznać za niepalne. Jest to jednak niemożliwe; ponadto w dużej mierze zjawiskami tymi rządzi przypadek. Wyeliminowanie wspomnianych źródeł zapłonu pozostaje wciąż jednym z istotnych sposobów ograniczenia palności i uchronienia się przed powstaniem pożaru. Antypiren może wykazywać działanie w procesach chemicznych lub fizycznych, zachodzących podczas spalania polimerów. Antypireny, które opóźniają proces spalania przez działanie chemiczne głównie w fazie gazowej, są na ogół bardziej efektywne niż te, które wykazują działanie fizyczne w fazie skondensowanej [3].

Produkcja polimerów z dodatkiem antypirenów jest złożonym procesem technologicznym, zależnym od wielu czynników, takich jak wymagane właściwości końcowe, zapewnienie bezpieczeństwa pracy podczas realizacji procesu technologicznego, uwzględnienie wymogów ekologicznych, a także dymotwórczość, emisja lotnych produktów rozkładu termicznego i spalania, konieczność badania palności i innych właściwości polimerów zawierających antypireny. Do całkowicie przyjaznych ekologicznie inhibitorów spalania, spoza grupy związków halogenowych, zaliczane są takie antypireny, które podczas spalania polimeru sprzyjają tworzeniu się produktu karbonizowanego, zwanego koksem. Antypireny katalizujące powstawanie koksu w procesie spalania (antypireny koksujące) stanowią dobrą alternatywę stosowanych nadal w znacznych ilościach związków halogenowych. Biorąc pod uwagę występowanie wyraźnej korelacji między wydajnością karbonizacji, a ognioodpornością materiału, istotnym zagadnieniem jest opracowanie sposobu intensyfikacji przemiany polimerów w koks podczas procesów spalania. Powstająca warstwa zwęglona stanowi barierę izolacyjną spalonego materiału.

Znaczna większość polimerów organicznych, zarówno naturalnych, jak i syntetycznych, jest palna. Ich zastosowanie determinuje stan zagrożenia pożarowego. Pod wpływem działania dostatecznej ilości energii ulegają one termo destrukcji na produkty palne i wysokotoksyczne [3]. Palność oznacza podatność materiału na spalanie płomieniowe, które przebiega w gazowej mieszance palnej. W polimerach występują także inne odmiany spalania, a mianowicie żarzenie lub tlenie oraz dymienie.

2. Metody analizy termicznej

Analiza termiczna definiowana jest jako zespół metod badania zmian wybranych właściwości fizycznych substancji pod wpływem działania temperatury. W zależności od metody zmianie może ulegać również środowisko otaczające badaną próbkę (tj. skład chemiczny atmosfery, ciśnienie), próbka może być dodatkowo poddawana działaniu różnych czynników chemicznych (chemicznie aktywna atmosfera) lub fizycznych (czynniki mechaniczne, działanie pól elektrycznych czy magnetycznych itp.). Oznacza to, że metody analizy termicznej umożliwiają określanie zmian stanu badanej substancji wraz ze zmianą temperatury w różnych warunkach pomiarowych. Metody analizy termicznej wykorzystywane są do badania reakcji chemicznych i przemian fazowych zachodzących w czasie

ogrzewania lub studzenia substancji. Niektóre z nich pozwalają wyznaczyć parametry termodynamiczne oraz kinetyczne reakcji. Istnieją również takie, które są przydatne do jakościowego i ilościowego określania składu fazowego i chemicznego substancji. Metody analizy termicznej mogą służyć również do określania składu fazowego oraz czystości surowców oraz do badania reakcji wysokotemperaturowych związanych z wytwarzaniem wielu tworzyw, jak również pozwalają wyznaczyć trwałość termiczną badanych materiałów. Metody termiczne, w zależności od sposobu ogrzewania badanej próbki w czasie pomiaru, można podzielić na metody statyczne i dynamiczne, gdzie:

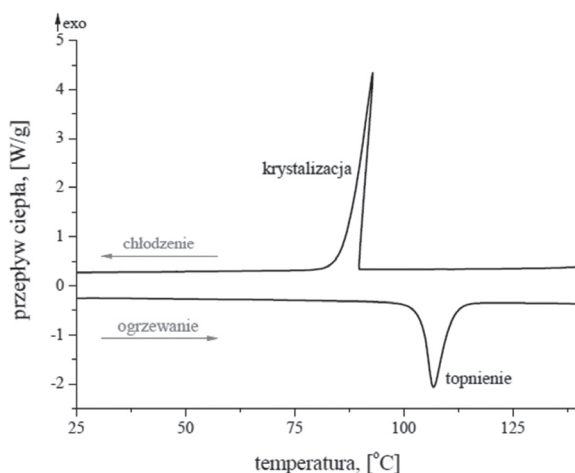
- *termiczna analiza statyczna*: temperatura próbki zmieniana jest skokowo i utrzymywana jest na danym poziomie aż do osiągnięcia przez składniki próbki stanu równowagi, swoistej dla tej temperatury. Wykorzystanie metod statycznych umożliwia badanie takich procesów jak proces krystalizacji czy dysocjacji termicznej substancji poprzez rejestrację zmiany jej ciężaru. Metody statyczne pozwalają również na wyznaczenie temperatury równowagi badanych procesów;
- *termiczna analiza dynamiczna*: temperatura próbki zmieniana jest w sposób liniowy. Metody dynamiczne są bardzo często stosowane, gdyż umożliwiają szybkie uzyskanie wyników analizy termicznej.

3. Skaningowa kalorymetria różnicowa DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Metoda DSC umożliwia badanie efektów cieplnych towarzyszących procesom zachodzącym podczas ogrzewania lub chłodzenia badanej substancji, a także efektów cieplnych zachodzących w określonym czasie w warunkach izotermicznych. Jest to metoda kalorymetryczna, tzn. polega na bezpośrednim pomiarze ciepła powstającego w wyniku reakcji chemicznych i różnych procesów fizycznych. Kalorymetria dostarcza wielu istotnych informacji o termodynamicznym przebiegu danego procesu. Wyznaczenie ciepła przemiany umożliwia ponadto ustalenie wartości innych wielkości termodynamicznych, takich jak np. entalpia i entropia. Zasadę pomiaru w DSC można przedstawić następująco: naczynka (tzw. tygle) z próbką badaną i odniesienia poddaje się analizie w jednakowych warunkach, zgodnie z ustalonym programem temperaturowym, mierząc różnicę temperatur dT pomiędzy tymi próbkami. W zakresie temperatury, w której wykonuje się analizę, próbka odniesienia

musi być stabilna termicznie. Najczęściej jako próbkę referencyjną stosuje się pusty tygiel. Jeśli w badanej substancji w trakcie analizy nie zachodzą żadne przemiany, to temperatura tej substancji i próbki odniesienia zmienia się w jednakowy sposób zgodnie z ustalonymi warunkami analizy. Gdy w badanym materiale zachodzić będzie przemiana egzotermiczna to temperatura badanej substancji będzie większa od temperatury próbki odniesienia. Natomiast, gdy temperatura próbki referencyjnej będzie wyższa od temperatury badanej próbki to oznacza, że mamy do czynienia z przemianą endotermiczną. Elementy grzewcze, w które wyposażony jest aparat DSC dostarczają ciepło tak, aby utrzymać jednakową temperaturę w obu tyglach. W wyniku pomiaru otrzymuje się termogram, czyli zależność dostarczonej energii cieplnej (mW lub W/g) od temperatury (ewentualnie czasu). Ilość ciepła dostarczona w celu wyrównania temperatur próbki odniesienia oraz badanego materiału rejestrowana jest w postaci piku jako efekt cieplny przebiegającego procesu, przy czym powierzchnia pola pod pikiem równa jest entalpii tej przemiany.

Na Rysunku 1 pokazano przykładową krzywą DSC (termogram) zarejestrowaną dla substancji małowczątkowej, która w badanym zakresie temperatur w trakcie ogrzewania ulegała topnieniu (proces endotermiczny), natomiast podczas chłodzenia krystalizacji (proces egzotermiczny).

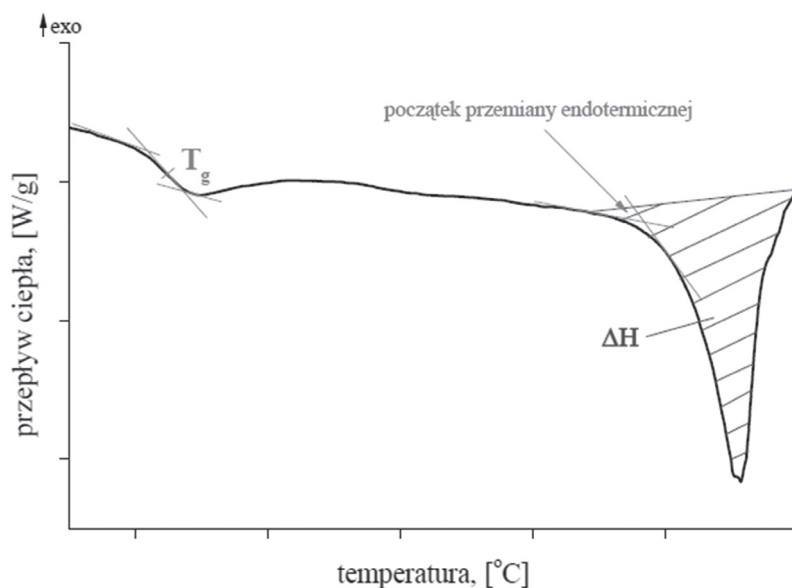


Rys. 1. Termogram DSC substancji o temp. topnienia $\sim 105^{\circ}\text{C}$ i krystalizacji w $\sim 92^{\circ}\text{C}$

Źródło: [5]

Metodę DSC wykorzystuje się również w badaniach związków wielocząsteczkowych i tworzyw sztucznych m.in. do:

1. Wyznaczania temperatury zeszklenia T_g . Na termogramie uzyskuje się charakterystyczne przegięcie linii pomiarowej (rys. 2).



Rys. 2. Termogram DSC polimeru zawierającego fazę amorficzną (T_g) i krystaliczną (endotermiczne topnienie)

Źródło: [5]

2. Określenia temperatury i entalpii topnienia (rys. 2) i krystalizacji próbki oraz wyznaczania zawartości fazy krystalicznej w_c z zależności:

$$w_c = \frac{\Delta h_t}{\Delta h_{t,100\%}} \times 100\%$$

gdzie:

Δh_t – wyznaczone z termogramu ciepło topnienia próbki polimeru w J/g,

$\Delta h_{t,100\%}$ – ciepło topnienia polimeru całkowicie krystalicznego.

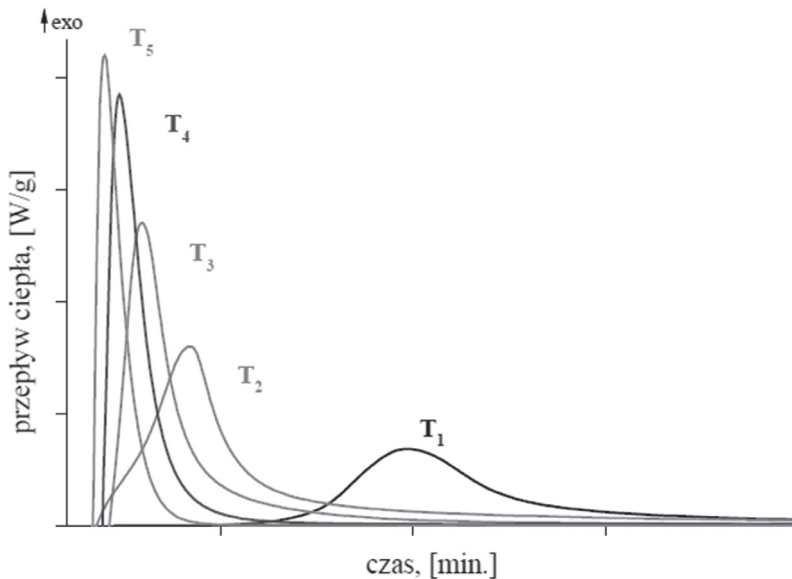
Wartości ciepła topnienia polimeru całkowicie krystalicznego $\Delta h_{t,c}$ mają charakter stałych materiałowych i są podane w literaturze. W tabeli 1 podano wartości $\Delta h_{t, 100\%}$ dla kilku wybranych polimerów.

Tabela 1. Wartości ciepła topnienia dla pomierów zawierających 100% fazy krystalicznej

polimer	$\Delta h_{t,100\%}$ (J/g)
PE	290
PP	207
PET	140
PA 6	190

Źródło: [2]

3. Badania krystalizacji polimerów – ustala się izotermiczne warunki pomiaru. Jest więc możliwe określenie szybkości krystalizacji w różnych temperaturach w funkcji czasu (rys. 3). Metodą tą można także badać wpływ czynników zakłócających przebieg krystalizacji.



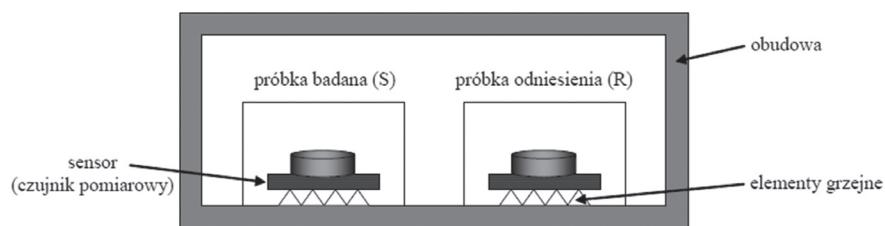
Rys. 3. Pomiar szybkości krystalizacji w różnych temperaturach ($T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5$)

Źródło: [5]

4. Badania przebiegu i kinetyki reakcji polimeryzacji i reakcji utwardzania.
5. Wyznaczania diagramów fazowych stopów mieszanin polimerów.
6. Wyznaczania ciepła właściwego w obszarach bez przemiany fazowej.

7. Określania czasu indukcji utleniania.
8. Badania wpływu modyfikatorów na właściwości polimerów.

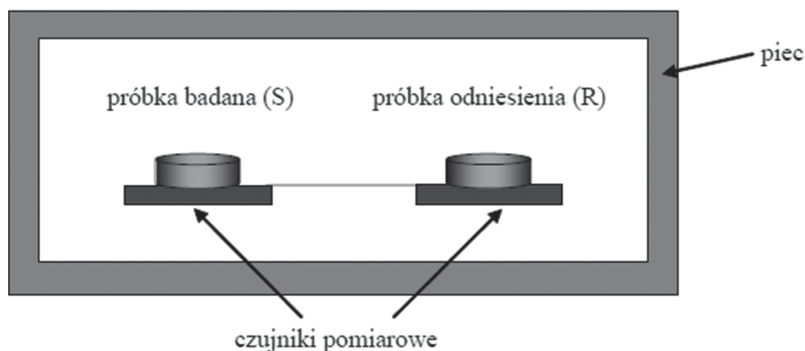
W różnicowych kalorymetrach skaningowych możliwe są pomiary w zakresie od ok. -170°C do 750°C . Obecnie w kalorymetrach DSC najczęściej wykorzystywane są dwie metody pomiarowe, różniące się rozwiązaniami konstrukcyjnymi. Są to metody kompensacji mocy lub przepływu ciepła. W metodzie kompensacji mocy próbka badana (S) i próbka odniesienia (R) znajdują się w identycznych, oddzielnych i izolowanych termicznie piecykach (rys. 4).



Rys. 4. Schemat komory pomiarowej DSC z kompensacją mocy

Źródło: [5]

Piecyki te są sterowane niezależnie, w taki sposób, aby temperatura obu próbek (S i R) w czasie ustalonego pomiaru była jednakowa. Wielkością mierzoną jest moc dostarczana do elementów grzejnych umieszczonych pod próbką badaną lub referencyjną, która równoważy różnicę temperatur między tymi próbkami. Różnica ta powstaje, jeżeli w badanej próbce zachodzi przemiana fizyczna lub chemiczna, czyli próbka ta pochłania lub wydziela więcej ciepła niż próbka referencyjna. W kalorymetrach typu przepływu ciepła próbka odniesienia oraz próbka badana są umieszczane w jednym piecu (rys. 5). W trakcie pomiaru, próbki ustawia się na osobnych czujnikach pomiarowych. W praktyce stosuje się jedno z dwu rozwiązań konstrukcyjnych tych czujników, stopy termopar lub płytkę grzejną. W obu przypadkach wielkością mierzoną bezpośrednio jest różnica temperatur między próbką badaną S, a próbką referencyjną R. Różnica ta, poprzez określenie strumienia przepływu ciepła wywołanego różnicą temperatur, jest następnie przeliczana na moc. W porównaniu z kalorymetrami z kompensacją mocy aparaty DSC typu przepływ ciepła charakteryzują się znacznie większym piecem, w którym umieszcza się próbki [5].



Rys. 5. Schemat komory pomiarowej w kalorymetrze DSC typu przepływu ciepła
Źródło: [5]

Wiele czynników wpływa na wyniki DSC. Przed rozpoczęciem pomiarów priorytetem następuje kalibracja aparatury, która pozwala na sprawdzenie poprawności funkcjonowania przyrządu. Wynik analizy DSC zależy także od atmosfery, w której znajduje się próbka w czasie pomiaru (np. powietrze, gaz obojętny, próżnia) oraz od szybkości zmiany temperatury. Istnieją także aparaty działające w warunkach podwyższonego ciśnienia. Najczęściej stosowanymi w badaniach DSC warunkami temperaturowymi są nagrzewanie lub chłodzenie ze stałą szybkością. Do specjalnych celów stosuje się programy kroków izotermicznych lub modulacje temperatury. Metoda DSC jest wygodna w stosowaniu, dokładne wyniki otrzymuje się dość szybko, a do analizy potrzebne są niewielkie ilości badanej substancji.

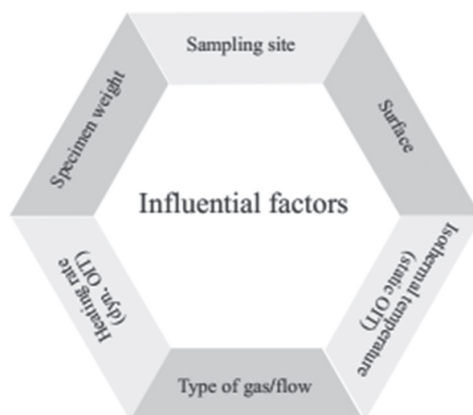
4. Metoda OIT (Oxidative Induction Time/Temperature)

Czas użytkowania tworzyw sztucznych jest znacznie krótszy niż czas ich rozkładu. OIT jest metodą korzystającą ze skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) w celu otrzymania miarodajnych wniosków dotyczących odporności materiałów na działanie utleniania termicznego. Rozpad tworzyw sztucznych może być opóźniony lub utrudniony poprzez dodanie stabilizatorów, czyli chemicznych substancji kontrolujących mechanizm rozpadu i zatrzymujących lub opóźniających reakcje chemiczne. Najważniejsze stabilizatory chronią przed utlenianiem, ciepłem, światłem i promieniowaniem. Ich efektywność jest oceniana poprzez testowanie różnymi odczynnikami tworzyw sztucznych poddanych działaniu stabilizatora. OIT jest często wykorzystywana w DSC,

ponieważ przygotowanie próbki jest proste, a sama metoda szybka. Wyniki otrzymane w metodzie OIT nie odzwierciedlają dokładnych, długofalowych skutków działania stabilizatorów w praktyce. Ponieważ reakcja pomiędzy polimerami, a tlenem jest egzotermiczna, DSC jest idealną metodą do badania tego procesu. Eksperyment polega na wystawieniu próbki na działanie tlenu w stanie gazowym o wysokiej temperaturze. Stosuje się dwa warianty:

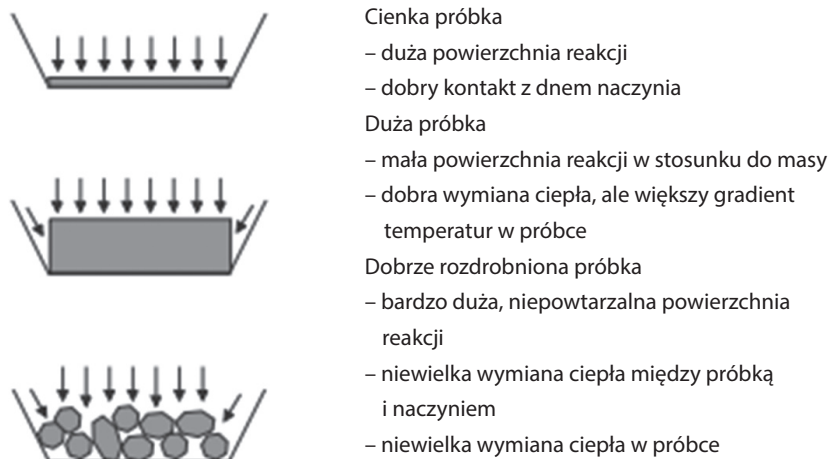
- Metoda dynamiczna: Próbka od początku ogrzewana jest w tlenie lub powietrzu atmosferycznym. Ta metoda jest szybka, ale mniej dokładna, ponieważ temperatura stale rośnie, zatem nie może być używana do wykrywania niewielkich różnic w efektywności stabilizatorów. Może być użyta dla prawie wszystkich tworzyw sztucznych.
- Metoda statyczna: Próbka ogrzewana w obojętnej atmosferze do określonej temperatury większej niż temperatura topnienia, która następnie jest utrzymywana. Gdy zostanie ustalona równowaga środowisko zmienia się z obojętne na tlenowe. Egzotermiczna reakcja zazwyczaj pojawia się po pewnym czasie. Metoda jest bardziej dokładna, ale czasochłonna. Używana jest głównie dla poliolefinów, ponieważ jest ustandaryzowana.

Kolejne etapy w pomiarze OIT to przygotowanie próbki, zważenie jej w otwartym naczyniu (zalecana masa co najmniej 12 mg), umieszczenie próbki wraz z naczyniem w komorze testowej, ustawienie dopływu gazu, wybranie odpowiedniego ogrzewania oraz zmiana na środowisko tlenowe (metoda statyczna).



Rys. 6. Czynniki wpływające na przebieg reakcji

Źródło: [6]



Rys. 7. Wady i zalety różnych kształtów próbki

Źródło: [5]

W statycznej OIT próbka ogrzewana powyżej temperatury topnienia i jest ona utrzymywana. Zmiany gęstości strumienia ciepła występują z powodu redukcji prędkości ogrzewania z $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do warunków izotermicznych. Po 1–3 min, gdy osiągnięty jest stan równowagi, środowisko zmienia się z obojętnego na utleniające. Pomiar w otwartym naczyniu pozwala określić szczegółowo zmiany temperatury lub entalpii.

5. Dynamiczna Analiza Mechaniczna (DMA)

Dynamiczna Analiza Mechaniczna (DMA) dostarcza informacji o właściwościach mechanicznych próbki umieszczonej w niewielkich, zwykle sinusoidalnych, oscylacjach w funkcji czasu i temperatury poprzez poddanie jej działaniu niewielkiej, zwykle sinusoidalnej siły. Nałożone obciążenie mechaniczne (naprężenie) wywołuje ściśle związane z nim odkształcenie (deformację). Stosunek amplitud naprężenia σ oraz odkształcenia ϵ wyraża moduł Younga, δ – przesunięcie fazowe. Moduł Younga ma dwie składowe: E' – część rzeczywistą, wyrażającą moduł magazynowania, czyli jego sztywność oraz E'' – część urojona, wyrażającą moduł strat poprzez dyssypację energii. Są to dynamiczne charakterystyki elastyczności i zależne są one

od materiału. Ich znaczenie zależy głównie od częstotliwości, warunków pomiaru oraz historii obciążania próbki.

6. Metoda pVT (pressure-volume-Temperature)

Główne techniki związane z polimerami wystawiają materiały na działanie zmiennej temperatury, głównie poprzez ogrzewanie i następujące po nim ochładzanie, na wielkie fluktuacje ciśnienia, które mogą przekroczyć tysiąc barów, oraz na towarzyszące im przemiany fazowe z ciała stałego do cieczy i w drugą stronę. Istotną ilościową zmienną jest masa właściwa ρ lub objętość właściwa v , będąca jej odwrotnością. Wyrażają one wymiary stopionego lub zamrożonego polimeru w funkcji ich masy. Panujące ciśnienie, temperatura, aż w końcu związana z nimi objętość właściwa są wystarczającymi parametrami potrzebnymi do jednoznacznego scharakteryzowania polimeru oraz są powszechnie przedstawiane na tytułowym diagramie za pomocą metody pVT [7].

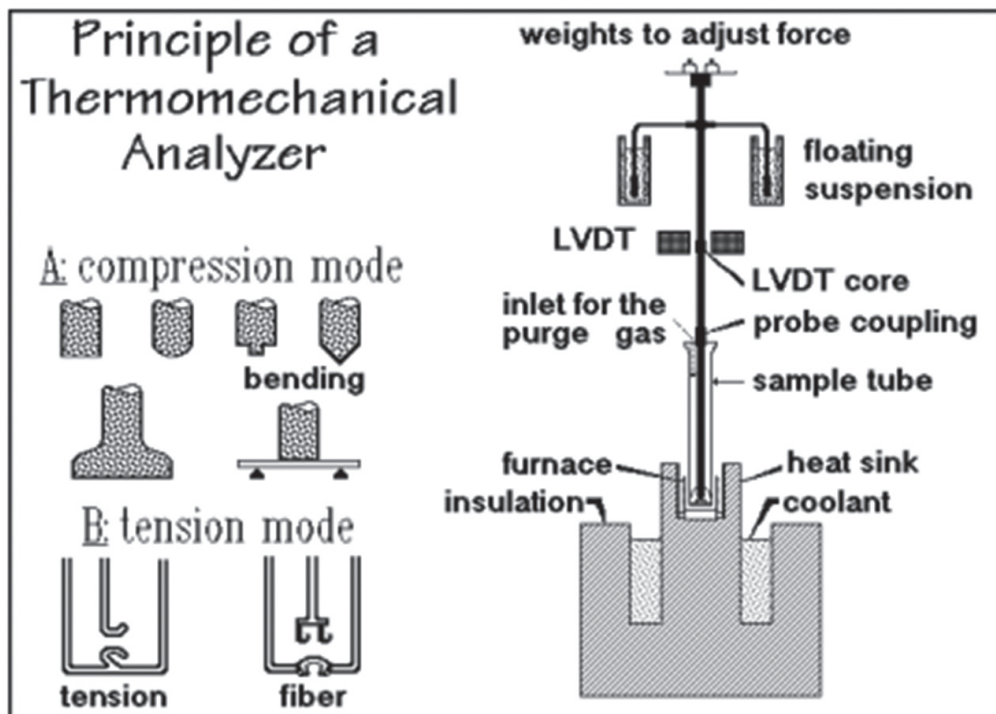
7. Analiza termomechaniczna (TMA)

Większość materiałów zmienia swoje właściwości termomechaniczne w trakcie grzania lub chłodzenia. Analiza termomechaniczna (TMA) umożliwia charakterystykę przemian fazowych, współczynnika rozszerzalności cieplnej, temperatury zeszklenia oraz punktów mięknięcia w warunkach obciążenia statycznego lub dynamicznego przy narzuconym reżimie temperaturowym. Metoda TMA dostarcza wielu cennych informacji dotyczących struktury i właściwości materiałów, optymalizacji procesu produkcji oraz późniejszego użytkowania materiałów. Jest to wszechstronna metoda stosowana zarówno w kontroli jakości, jak również w działach badań i rozwoju, umożliwiająca charakterystykę szerokiej grupy materiałów takich jak: tworzywa sztuczne, elastomery, farby, ceramika, szkła oraz metale i kompozyty. Metoda TMA jest uzupełnieniem tradycyjnej dylatometrii (dylatometr pionowy), gdzie analizuje się zmiany długości próbki w warunkach zaniedbywalnego obciążenia [7].

Przygotowywana próbka musi mieć równoległe w stosunku do siebie powierzchnie kontaktowe, prostopadłe do kierunku pomiaru. Próbki mają

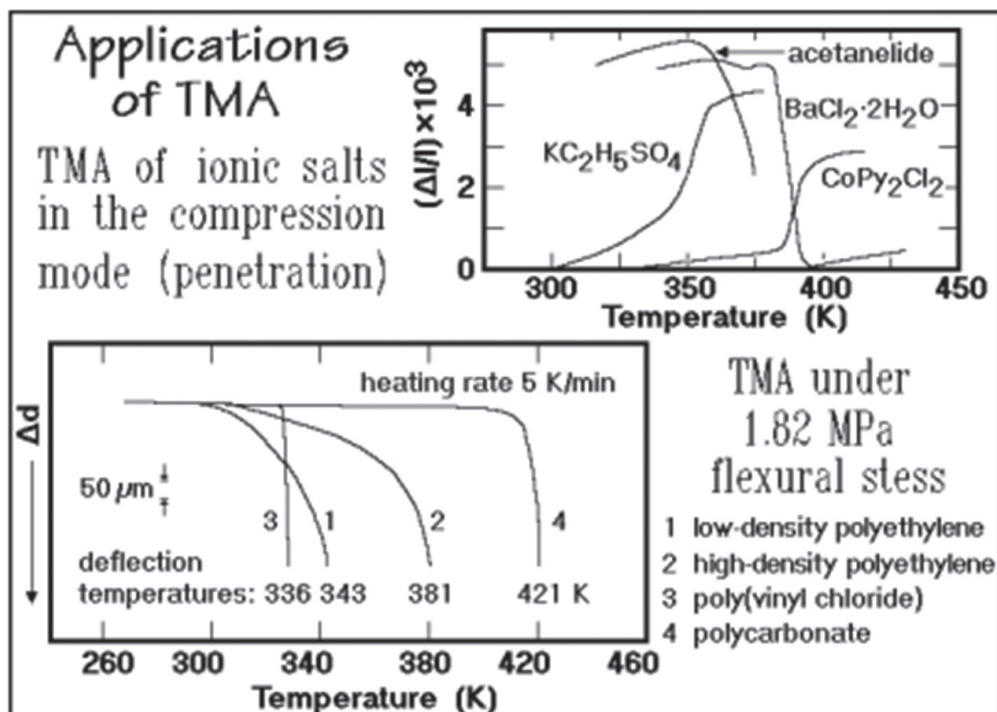
najczęściej kształt cylindryczny lub podłużny z średnicą lub długością krawędzi 2–6 mm oraz wysokością 2–10 mm. Dodatkowo, próbka jest obciążona niewielkim ciężarkiem lub elektromagnetycznie, aby zapewnić dobry styk z podłożem lub wybiórczo naprężyć próbkę i wpłynąć na wynik pomiaru. Zadaje się początkową temperaturę, tempo ogrzewania oraz temperaturę końcową. Początkowa temperatura jest co najmniej 30°C niższa niż interesujący nas przedział temperaturowy. Końcowa temperatura nie może być tak wysoka, by powodować deformację próbki. Mierzonym parametrem jest zmiana długości próbki. Na tej podstawie można określić szukane wartości tzn. współczynnik rozszerzalności cieplnej, temperaturę zeszklenia oraz punkt mięknięcia w warunkach obciążenia statycznego lub dynamicznego [7].

Wyniki termomechanicznej analizy są zazwyczaj przedstawiane jako współczynnik rozszerzalności liniowej lub długość próbki w funkcji temperatury. Przykładowe wyniki pomiarów wykonanych za pomocą metody TMA znajdują się na poniższych wykresach.



Rys. 8. Schemat metody pomiarowej TMA

Źródło: [7]

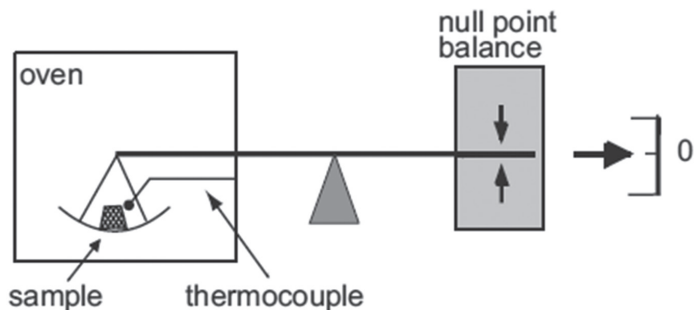


Rys. 9. Przykładowe wyniki pomiaru metodą TMA

Źródło: [7]

8. Termograwimetria

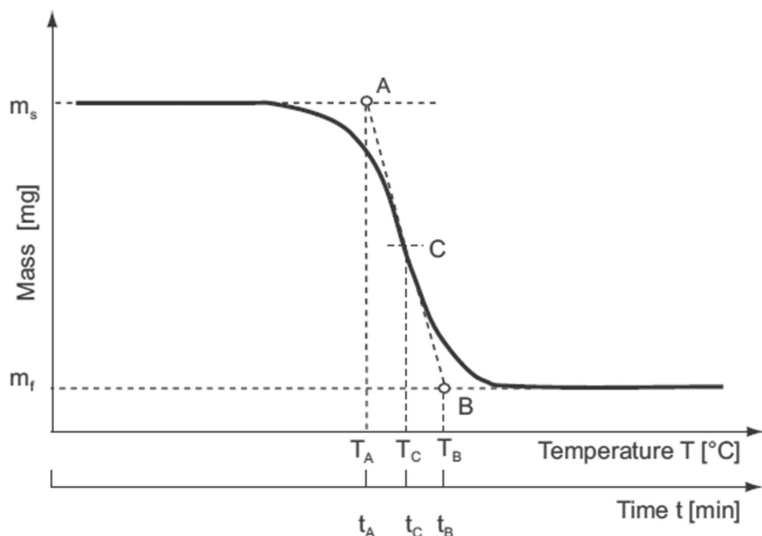
Jest to jedna z metod analizy termicznej w której bada się masę próbki bądź jej zmianę w funkcji temperatury, czasu lub obydwu. Zmiana masy następuje w procesach parowania, sublimacji, rozpadu, reakcji chemicznych lub zjawisk elektrycznych i magnetycznych. W tej metodzie posługuje się urządzeniem zwanym termowagą, której schemat przedstawiono na rys. 10. Wychylenie belki bilansowej jest utrzymywane na stałym poziomie za pomocą siły równoważącej. Jest ona rejestrowana, dzięki czemu możemy określić zmianę ciężaru próbki.



Rys. 10. Schemat termowagi stosowanej w termogravimetrii

Źródło: [7]

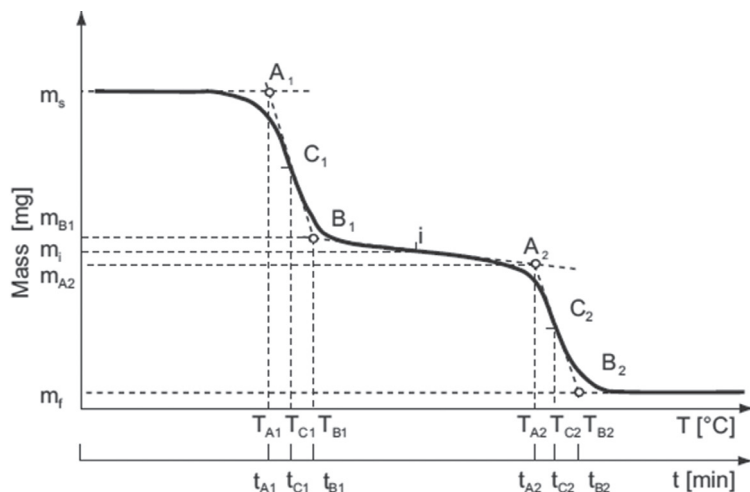
Zmiana ta może być następnie naniesiona na wykres TG (zwany termogramem), który ukazuje zależność pomiędzy zmianą masy, a wzrostem temperatury w czasie. Dzięki takiemu wykresowi można dokonać obliczeń stechiometrycznych (i dzięki temu zbadać np. czystość danego związku) lub też zidentyfikować próbkę. W termogravimetrii zmianę masy próbki można mierzyć albo bezpośrednio w miligramach, lub też w procentach masy wyjściowej (wszystko w funkcji temperatury i czasu). Tworzywa sztuczne mogą zmieniać masę w jednym lub wielu etapach. Przykładowy termogram z jednym etapem utraty masy przedstawiono poniżej:



Rys. 11. Przykładowy termogram z metody termogravimetrycznej

Źródło: [7]

Temperatury T_A , T_B i T_C są ustalane i tym samym są to odpowiednio: temperatura początkowa, końcowa oraz średnia arytmetyczna z dwóch poprzednich. Punkt A to punkt przecięcia przedłużonej prostej wyrażającej masę początkową próbki m_s ze styczną do krzywej TG w punkcie maksymalnego nachylenia. Analogicznie definiuje się punkt B, gdzie m_f to masa końcowa. Punkt C powstaje jako punkt przecięcia krzywej TG i prostej będącej tangensem kąta nachylenia krzywej TG względem osi odciętych w połowie odległości pomiędzy punktami A i B. Analizując ten wykres można znaleźć interesujące wartości, np. zmianę masy pomiędzy dwoma określonymi wartościami temperatur. Termogramy mogą być także nieco bardziej skomplikowane (rys. 12).



Rys. 12. Przykładowy termogram z metody termogravimetrycznej

Źródło: [7]

Czynniki które należy uwzględnić w celu otrzymania poprawnych wyników:

- przygotowanie próbki – powinna być ona starannie przygotowywana, a później usuwana, w szczególności jeżeli istnieje potrzeba określenia w niej poziomu lotnych substancji o małej masie cząsteczkowej;
- wielkość próbki – powinna ona ważyć pomiędzy 10 a 100 miligramów; górne ograniczenie wynika z objętości naczynia na próbki, a także z możliwego nierównomiernego wzrostu temperatury w próbce przy jej większych rozmiarach;

- naczynie na próbki – powinno ono być wykonane z odpowiednich materiałów, np. platyna lub ceramika, przy niezbyt wysokich temperaturach (do 600°C) może być także z aluminium. Należy także pamiętać o dokładnym czyszczeniu naczynia po każdym użyciu;
- prędkość ogrzewania – pomiary wykonuje się przy określonych prędkościach ogrzewania wynoszących od 0,5 do 20°C/min. Dobór szybkości powinien uwzględnić minimalizację dodatkowych efektów występujących przy ogrzewaniu;
- interpretacja – w przypadku tworzyw sztucznych praktycznie niemożliwe jest, aby je dokładnie zidentyfikować wykorzystując jedynie termogravimetrię, ponieważ niektóre dodatki mogą mieć duży wpływ na wygląd termogramu. Aby poprawnie zidentyfikować tworzywo sztuczne należy wykorzystać jednocześnie inne metody analityczne (np. spektroskopię masową, podczerwieni).

9. Metoda FTIR-PCFC

Jest to nowa metoda analizy spalania polimerów takich jak np. polietylen, polistyren, celuloza [8]. Gazy uwolnione z pirolizy i częściowego spalania różnych polimerów bada się przy użyciu połączenia spektrometrii fourierowskiej (FTIR) oraz kalorymetrii pirolizy (PCFC). Spalanie PCFC jest przeprowadzane przy temperaturach z zakresu od 600°C do 900°C. Przy zmniejszaniu temperatury spalania następuje spalanie niezupełne z wydzielaniem CO, natomiast przy spalaniu w jeszcze niższych temperaturach wydzielają się także takie substancje jak: metan, acetylen, etylen. Występowanie tych związków zależy od tego, z jakim polimerem mamy do czynienia, a także od zastosowania inhibitora płomienia, ponieważ dzięki tej metodzie można również badać proces wygaszania płomienia. Po wystawieniu polimeru na działanie intensywnego źródła ciepła, materiał poddaje się ogrzewaniu do temperatury pozwalającej na zerwanie wiązań kowalencyjnych, co prowadzi do pirolizy. Następuje uwalnianie palnych gazów dopóki nie zacznie się spalanie. Może być ono zupełne lub niezupełne, zależnie od temperatury, nadmiaru tlenu, rodzaju gazów palnych oraz występowania inhibitorów płomienia. Stopień spalenia może być określony poprzez stosunek efektywnego ciepła spalania (EHC) i ciepła spalania całkowitego. Ten stosunek jest określany mianem efektywności spalania. Efektywne ciepło spalania jest zdefiniowane, jako ciepło z utlenienia gazów uwalnianych przy beztlenowej

pirolizie polimeru. Im większa jest efektywność spalania, tym więcej ciepła jest uwalniane, co wpływa na wzrost tempa pirolizy. Efektywność spalania jest regulowana przez kilka parametrów, które mogą spowolnić przebieg spalania bez zmiany równowagi reakcji, dlatego też, aby przewidzieć zmianę tempa pirolizy niezbędnym jest by wiedzieć, jak zmienia się wydajność spalania z temperaturą spalania, poziomem tlenu i obecnością inhibitorów płomienia. Niedawno została opracowana nowa technika do badania efektywności spalania wykorzystująca PCFC [8]. Pomiary przeprowadza się na małych próbkach rzędu 2–5 mg. próbka jest ogrzewana w atmosferze azotu z prędkością 1°C/s, zazwyczaj aż do 750°C. Gazy z pirolizy są przesyłane do pieca rurowego, gdzie następuje spalanie. Ponieważ procesy pirolizy oraz spalania są od siebie odseparowane, można kontrolować temperaturę oraz zawartość tlenu podczas tych procesów. Wydzielanie ciepła jest mierzona za pomocą analizatora tlenu. Zgodnie z równaniem Huggetta 1 kg tlenu zużytego podczas spalania odpowiada 13,1 MJ uwolnionej energii. W związku z tym, przy ściśle kontrolowanych warunkach, możliwe jest określenie efektywności spalania. W ostatnich badaniach wykazano, że krzywa efektywności spalania w funkcji temperatury spalania zmienia się w zależności od rodzaju polimeru oraz obecności inhibitora płomienia [8].

Podsumowanie

Zagadnienia dotyczące spalania tworzyw sztucznych stanowią przedmiot aktualnych badań naukowych. Mają one istotne znaczenie w kwestiach bezpieczeństwa pożarowego budynków, jak również inżynierii środowiska. Przykładowo, kabiny samolotu pasażerskiego zawierają kilka ton palnego plastiku, żywicy termostatowej w bocznych panelach, suficie, siedzeniach, dywanach itp. Federalna Administracja Lotnictwa (FAA) zdecydowała, że ryzyko powstania pożaru w samolocie jest nie tylko wynikiem ciepła spalania materiałów, ale też szybkości, z którą ciepło wydziela się ze spalanego materiału. Zatem dokładniejsze poznanie procesów spalania bezpośrednio przyczynia się do poprawy bezpieczeństwa pasażerów. Poznanie oraz upowszechnienie właściwości termicznych materiałów będzie ułatwieniem zarówno dla konstruktorów, producentów, jak również konsumentów w wyborze produktów. Mimo, że opanowano już wiele metod analizy termicznej, to w dalszym ciągu istnieje duży potencjał dla rozwoju tej dziedziny wiedzy.

Literatura

- [1] G. Janowska, W. Przygocki, A. Włochowicz, Palność polimerów i materiałów polimerowych, WNT, Warszawa 2007.
- [2] G.W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, Thermal Analysis Of Plastics: Theory and Practice.
- [3] W. Przygocki, Metody fizyczne badań polimerów, PWN, Warszawa 1990.
- [4] J. Hunt, M.J. James, Polymer characterization, Chapman & Hall, 1993.
- [5] http://kckizw.ceramika.agh.edu.pl/Tresc/Dydaktyka/Zaawansowane_Metody_Badan_IM_C/Analiza_termiczna_KOSPEKT_2011.pdf.
- [6] Sonnier R., Dorez G., Vahabi H., Longuet C., Ferry L., FTIR-PCFC coupling: A new method for studying the combustion of polymers, Combustion and Flame, 161, issue 5, 2014.
- [7] Wunderlich B., Thermal Analysis of Polymeric Materials, 2005.
- [8] Walters R.N., Hackett S.M., Lyon R.E., Heats of Combustion of High Temperature Polymers, Fire and Materials 24, 2000.