

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

**KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ**

## **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Využití strukturálních analýz při charakterizaci tepelného  
rozkladu elektroizolačních materiálů**

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2012/2013

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Petra BABKOVÁ**  
Osobní číslo: **E11N0001P**  
Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**  
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**  
Název tématu: **Využití strukturálních analýz při charakterizaci tepelného rozkladu elektroizolačních materiálů**  
Zadávací katedra: **Katedra technologií a měření**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte přehledné rozdělení strukturálních analýz dle vybraných hledisek.
2. Popište základní principy, konstrukční uspořádání a měřicí postupy používané při měření infračervenou spektrometrií s Fourierovou transformací a simultánní termickou analýzou.
3. Zoptimalizujte měřicí režim aparatury Nicolet 380 a SDT Q600 a proveďte měření vybraných elektroizolačních materiálů (např. XLPE, PEVA).
4. Na základě dostupné literatury interpretujte získaná infračervená spektra a termogramy.

Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího

Rozsah pracovní zprávy: 30 - 40 stran

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. WILLARD, H.H, MERRITT JR, L.L., DEAN J.A., SETTLE JR, F.A.  
Instrumental Methods of Analysis. Belmont Kalifornia : Wadsworth  
Publishing Company, 7-th edition, by adsworth Inc., 1988.
2. WENDLANDT, W.W. Thermal Analysis. 3rd edition. USA : John Wiley &  
Sons Ltd., 1985. 814 s.
3. HATAKEYAMA, T., informační zdroje (databáze SCIENCE DIRECT,  
Interscience-Wiley apod.).


Vedoucí diplomové práce: **Doc. Ing. Radek Polanský, Ph.D.**  
Katedra technologií a měření

Datum zadání diplomové práce: **15. října 2012**

Termín odevzdání diplomové práce: **9. května 2013**

  
Doc. Ing. Jifi Hammerbauer, Ph.D.  
děkan



  
Doc. Ing. Vlastimil Škočil, CSc.  
vedoucí katedry

V Plzni dne 15. října 2012

## **Abstrakt**

Předkládaná diplomová práce se zabývá využitím strukturálních analýz při charakterizaci tepelného rozkladu elektroizolačních materiálů pomocí infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací a simultánní termické analýzy. V první části je zpracováno základní rozdělení strukturálních analýz dle vybraných hledisek. Druhá část je zaměřena na podrobnější popis měřicích technik využitých během experimentu prováděného v rámci diplomové práce: termogravimetrii, diferenční skenovací kalorimetrii a infračervenou spektrometrii s Fourierovou transformací. V praktické části je nejprve popsán postup měření a charakterizovány vlastnosti vzorků polyetylen-vinyl acetátu (PEVA) a polyvinylchloridu (PVC) používaných k výrobě kabelových plášťů. Dále je věnována pozornost optimalizaci měřicího režimu aparatury Nicolet 380 a SDT Q600, po níž navazují vlastní měření dodaných vzorků. Následně je na základě získaných teoretických znalostí provedeno vyhodnocení získaných infračervených spekter a termogramů za účelem charakterizace průběhu tepelného rozkladu výše zmíněných elektroizolačních materiálů.

## **Klíčová slova**

Strukturální analýza, infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací, simultánní termická analýza, diferenční skenování kalorimetrie, termogravimetrie, polyetylen-vinyl acetát, polyvinylchlorid, FT-IR, STA, DSC, TGA, PEVA, PVC

## **Abstract**

This diploma thesis deals with utilization of structural analyses for characterization of thermal decomposition of electrical insulating materials using Fourier transform infrared spectrometry and simultaneous thermal analysis. The first part contains the classification of structural analyses according to selected aspects. The second part is focused on measurements used during experiment carried out within the diploma thesis: thermogravimetry, differential scanning calorimetry, simultaneous thermal analysis and Fourier transform infrared spectrometry. The practical part is initially devoted to description of measurement process and sample characterization of polyethylene-vinyl acetate and polyvinyl chloride that are used for electric cable insulation. Further the attention is paid to optimizing the measurement mode of the apparatus Nicolet 380 and SDT Q600, after that followed measurements of supplied samples. Subsequently acquired infrared spectra and thermograms are evaluated on the basis of gained theoretical knowledge in order to characterize thermal decomposition of before mentioned materials.

## **Key words**

Structural analysis, Fourier transform infrared spectrometry, simultaneous thermal analysis, differential scanning calorimetry, thermogravimetry, polyethylene-vinyl acetate, polyvinyl chloride, FT-IR, STA, DSC, TGA, PEVA, PVC

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této diplomové práce, je legální.

.....

podpis

V Plzni dne 7.5.2013

Petra Babková

## **Poděkování**

Tímto bych ráda poděkovala vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Radkovi Polanskému, PhD. za profesionální rady a připomínky, za dohled při měření a pečlivou korekturu při vzniku této práce.

## Obsah

<b>OBSAH</b> .....	<b>8</b>
<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>10</b>
<b>1 TEORETICKÝ ÚVOD DO APLIKACE STRUKTURÁLNÍCH ANALÝZ</b> .....	<b>11</b>
1.1 ELEKTROTECHNOLOGICKÁ DIAGNOSTIKA .....	11
1.2 KLASIFIKACE STRUKTURÁLNÍCH ANALÝZ .....	12
1.2.1 Analýzy hmotnosti vzorku .....	13
1.2.2 Analýzy uvolněných plynů .....	14
1.2.3 Diferenční metody založené na měření energie .....	15
1.2.4 Analýzy mechanických vlastností .....	17
1.2.5 Další metody .....	18
<b>2 STRUKTURÁLNÍ ANALÝZY POUŽITÉ PŘI MĚŘENÍ</b> .....	<b>20</b>
2.1 HEAT FLUX DIFERENČNÍ SKENOVAČÍ KALORIMETRIE (DSC) .....	20
2.1.1 Základní princip .....	21
2.1.2 Konstrukce zařízení .....	21
2.1.3 Vlivy působící na měření .....	23
2.2 TERMOGRAVIMETRIE (TGA) .....	24
2.2.1 Základní princip .....	24
2.2.2 Konstrukce zařízení .....	26
2.2.3 Vlivy působící na měření .....	26
2.3 SIMULTÁNNÍ TERMICKÁ ANALÝZA (STA) .....	28
2.3.1 Základní princip .....	29
2.3.2 Konstrukce zařízení .....	29
2.3.3 Vlivy působící na měření .....	31
2.4 INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ (FT-IR) .....	31
2.4.1 Základní princip .....	33
2.4.2 Konstrukce zařízení .....	35
2.4.3 Vlivy působící na měření .....	36
<b>3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>37</b>
3.1 POSTUP MĚŘENÍ .....	37
3.2 CHARAKTERISTIKA VZORKŮ .....	38
3.2.1 Polyetylen-vinyl acetát (PEVA) .....	39
3.2.2 Polyvinylchlorid (PVC) .....	40
3.3 OPTIMALIZACE MĚŘENÍ .....	40
3.3.1 Optimalizace rychlosti ohřevu .....	41
3.3.2 Optimalizace navážky .....	46
3.4 INTERPRETACE ZÍSKANÝCH DAT .....	50
3.4.1 Analýza polyetylen-vinyl acetátu .....	50
3.4.2 Analýza polyvinylchloridu .....	54
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>59</b>
<b>SEZNAM LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ</b> .....	<b>60</b>
<b>PŘÍLOHY</b> .....	<b>65</b>
PŘÍLOHA A – PARAMETRY PŘÍSTROJŮ .....	65
PŘÍLOHA B – DALŠÍ NAMĚŘENÉ VÝSTUPY POUŽITÉ PŘI OPTIMALIZACI NAVÁŽKY .....	66



## Úvod

Předmětem této diplomové práce je využití strukturálních analýz při charakterizaci tepelného rozkladu elektroizolačního materiálu. Toto téma je velice aktuální a to především z hlediska zajištění požární bezpečnosti. Především na místech s pohybem velkého množství osob, jako jsou letiště, metra či jiné tunelové stavby, ale také kanceláře či výtahy, je nutné v případě vzniku požáru zajistit bezpečnou evakuaci osob. A právě produkty hoření kabelové izolace mohou průběh evakuace značně zkomplikovat, hlavně pokud dochází k uvolňování jedovatých plynů. Zároveň je potřeba zajistit co možná nejdélší funkčnost kabelů, které slouží například pro nouzové osvětlení či přenos důležitých informací, při působení vysokých teplot. Z tohoto důvodu se strukturální analýzy stávají důležitým prostředkem pro testování vlastností elektroizolačních materiálů a rozboru plynů uvolňovaných během tepelného rozkladu.

Hlavním úkolem experimentů provedených v rámci této práce bylo analyzovat dodané vzorky prostřednictvím simultánní termické analýzy zajištěné přístrojem SDT Q600 a infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací pomocí zařízení Nicolet 380. Před vlastním měřením byla rovněž věnována pozornost optimalizaci měřicího režimu aparatury, především rychlosti ohřevu a množství navážky vzorku. Vybranému měřicímu režimu byly následně podrobeny vybrané vzorky a získaná infračervená spektra a termogramy interpretovány s cílem charakterizovat průběh tepelného rozkladu jednotlivých vzorků.

## Seznam použitých symbolů a zkratk

$\Delta T$	[°C]	teplotní rozdíl
A	[-]	absorbance
T	[%]	transmitance
$T_0$	[°C]	teplota pece
$T_f$	[°C]	teplota ukončení rozkladu
$T_g$	[°C]	teplota skelného přechodu
$T_i$	[°C]	teplota iniciace rozkladu
$T_r$	[°C]	teplota reference
$T_s$	[°C]	teplota vzorku
$\epsilon'$	[-]	reálná složka permitivity
$\epsilon''$	[-]	imaginární složka permitivity
$\epsilon^*$	[-]	komplexní permitivita
$\lambda$	[cm]	vlnová délka
$\frac{1}{\nu}$	[cm <sup>-1</sup> ]	vlnočet
ATR		zeslabená úplná reflektance
DMA		dynamická termická analýza
DRS		dielektrická relaxační spektrometrie
DSC		diferenční skenovací kalorimetrie
DTA		diferenční termická analýza
DTG		derivační termogravimetrie
DTMA		dynamická termomechanická analýza
EGA		analýza uvolněných plynů
EGD		detekce uvolněných plynů
EVA		etylen-vinyl acetát
FT-IR		infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
GC		plynová chromatografie
ICTAC		International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry
IR		infračervená spektrometrie
MS		hmotnostní spektrometrie
PEVA		polyetylen-vinyl acetát
PVC		polyvinylchlorid
STA		simultánní termická analýza
TDA		termodilatometrie
TGA		termogravimetrie
TMA		termomechanická analýza
XRF		rentgenová fluorescenční spektrometrie

# 1 Teoretický úvod do aplikace strukturálních analýz

## 1.1 Elektrotechnologická diagnostika

Původ slova diagnostika pochází z řeckého výrazu dia-gnosis, tedy „skrze poznání“. Původně byl tento termín využíván pro lékařské vyšetření a posléze se analogicky začal používat také v technických oborech. Technická diagnostika zahrnuje metody, postupy a prostředky zjišťování technického stavu objektu, které jsou v ideálním případě bezdemontážní a nedestruktivní pro jejich praktické využití. Cílem diagnostiky je určení okamžitého technického stavu objektu s detekcí a lokalizací případné vady či poruchy.[1, 2]

Na elektrotechnická zařízení působí různorodé vlivy provozního prostředí a nároky, jež jsou na ně kladeny, se s vývojem nových technologií neustále stupňují. Pro zaručení bezporuchového provozu a dlouhodobé životnosti zařízení musí být tyto požadavky zohledněny při projektování, konstrukci a výrobě. Z tohoto důvodu se elektrotechnologická diagnostika stala efektivním nástrojem ke zvyšování spolehlivosti, přesnosti a kvality elektrických zařízení. Významný je i její ekonomický dopad na výrobu vzhledem k možnosti zachycení vadné části během vstupní, mezioperační či výstupní kontroly. Neméně důležitá je samozřejmě následná provozní diagnostika sestávající z periodických profylaktických<sup>1</sup> měření či on-line diagnostiky. Výstupy diagnostického procesu lze využít i při analýze příčin poruch, jejich následné prevenci a tvorbě prognózy dalšího vývoje. Případná doporučení se týkají určení instrukcí pro údržbu, změny provozních podmínek nebo mohou vést k návrhu na změnu konstrukce či druhu výroby.[3, 4]

Pro získání vypovídajících výsledků je nezbytné zvolit k hodnocení diagnostikovaného systému vhodný přístup. V diagnostice existují dva základní pohledy na diagnostikovaný systém – fenomenologický a strukturální. Fenomenologický pohled na diagnostický problém sleduje reakce diagnostikovaného objektu na vstupní diagnostické signály, zatímco strukturální přístup zkoumá děje uvnitř struktury diagnostikovaného objektu. S fenomenologickým přístupem jsou dlouhodobé zkušenosti, jako nespornou výhodou můžeme označit také jednoduchost diagnostických metod a obsluhy. V posledních letech však roste význam strukturálních analýz vzhledem k vyšší vydatnosti informací a menšímu rozptylu naměřených hodnot, čímž roste výpovědischopnost výsledků. Vzhledem k technické náročnosti strukturálních diagnostických postupů jsou náklady na aparaturu vyšší v porovnání

---

<sup>1</sup> Profylaktické – preventivní

s fenomenologickým přístupem a zároveň je k jejich obsluze potřeba speciálně vyškolených pracovníků.[3, 5]

## 1.2 Klasifikace strukturálních analýz

V předchozí kapitole byly stručně shrnuty oba základní přístupy používané v elektrotechnologické diagnostice. Jelikož téma této diplomové práce spadá do oblasti strukturálních analýz, bude na ně v následující části práce zaměřena pozornost. Nejprve budou podrobněji popsány aspekty aplikace těchto analýz v elektrotechnologické diagnostice. S ohledem na množství metod, které je možno použít při strukturální analýze, budou pro větší přehlednost rozděleny v závislosti na jejich zaměření do tabulky (viz *Tab. 1.1*). Následně budou stručně popsány jejich základní principy, případně také hlavní oblasti jejich využití.

Strukturální analýzy jsou v elektrotechnologické diagnostice využívány především ke studiu složení a k analýze stárnutí materiálů. Jedná se o analýzy hodnotící okamžitý stav látky, které dodávají přímé informace týkající se reagujících složek a reakční energie. Jak již bylo řečeno, strukturální analýzy nabízejí vysokou citlivost, nejsou náročné na množství vzorku a poskytují výrazně menší rozptyl naměřených hodnot, přičemž jsou získané informace výpovědischopnější a vydatnější. Je však třeba mít na paměti, že strukturální analýzy poskytují informace o chemických reakcích, ne však o makroskopických záležitostech jako např. o prasklinách. Jedna konkrétní měřicí aparatura může poskytnout často velmi úzce zaměřenou analýzu, přesto vzhledem k výše uvedeným pozitivům zaznamenalo strukturální pojetí analýz v posledních desetiletích značný rozmach.[3]

Sledování zmíněných vlastností materiálů je důležité hlavně v případě organických součástí elektrických zařízení, jež jsou používány například k izolaci či jako konstrukční materiál. Součásti vyrobené z organických materiálů jsou nejslabším článkem zařízení, jelikož jsou citlivé na vlivy prostředí a provozního namáhání. Mezi vlivy prostředí patří především teplota okolí, vlhkost prostředí, dále ultrafialové či infračervené záření nebo působení různých chemických činidel. Co se provozního namáhání týče, patří sem teplota zařízení způsobená provozem zařízení, elektrické namáhání závislé na velikosti intenzity elektrického pole či také mechanické namáhání. Prostřednictvím zmíněných vlivů je částicím látky předávána energie. Při dodání určitého množství energie, takzvané aktivační energie, je částicím umožněno překonat své energetické bariéry a v látce započnou deteriorační reakce. Zmíněné vlivy mohou vést k degradačním procesům způsobujícím ztrátu požadovaných materiálových vlastností.[3, 5]

V následující tabulce (Tab. 1.1) je sepsán výčet nejčastěji používaných metod strukturálních analýz včetně rozdělení podle jejich principu. Tento seznam technik rozhodně není konečný, jedná se pouze o analýzy, jež jsou vzhledem ke své vhodnosti velmi často používány v oblasti elektrotechnologické diagnostiky.

Tab. 1.1 Rozdělení strukturálních analýz do skupin [6, 7, 8]

Skupina analýz	Název analýzy	Zkratka
Analýzy hmotnosti vzorku	Termogravimetrie	TGA
Analýzy uvolněných plynů	Plynová chromatografie	GC
	Hmotnostní spektrometrie	MS
	Infračervená spektrometrie	IR
	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací	FT-IR
Diferenční metody založené na měření energie	Diferenční termická analýza	DTA
	Diferenční skenovací kalorimetrie	DSC
Analýzy mechanických vlastností	Termodilatometrie	TDA
	Termomechanická analýza	TMA
	Dynamická termická analýza	DMA
Další metody	Dielektrická relaxační spektrometrie	DRS
	Rentgenová fluorescenční spektrometrie	XRF

### 1.2.1 Analýzy hmotnosti vzorku

- **Termogravimetrie (TGA)**

Termogravimetrie sleduje změnu hmotnosti látky v závislosti na teplotě. Tato metoda je často používána k hodnocení teplotní stability polymerů, kdy je vzorek podroben řízenému teplotnímu programu a v průběhu analýzy je sledována jeho hmotnost. Mezi další možnosti termogravimetrie se řadí stanovení obsahu vlhkosti, ředidel a nezreagovaných monomerů v materiálech.[9]

Metoda TGA byla použita při praktických měřeních v rámci této práce, její princip a konstrukční uspořádání budou podrobněji popsány v kapitole 2.2.

## 1.2.2 Analýzy uvolněných plynů

- **Plynová chromatografie (GC)**

Základní princip plynové chromatografie spočívá v separaci jednotlivých složek vzorku plynného materiálu unášeného mobilní fází (inertním plynem, většinou heliem) skrze fázi stacionární (kolonu), jež je tvořena pevnou látkou či kapalinou. Molekuly jednotlivých složek vzorku jsou unášeny skrze kolonu různou rychlostí vzhledem k jejich retenční<sup>2</sup> době, která se prodlužuje s rostoucí velikostí molekul. Molekuly každé jednotlivé složky tedy budou eluovány<sup>3</sup> z kolony v časovém úseku pro ni specifickém, čímž je zajištěno vzájemné oddělení všech složek vzorku. Detektor na výstupu z kolony analyzuje postupně vycházející složky vzorku. Časový záznam koncentrace oddělených eluovaných složek se nazývá chromatogram. Podle polohy jednotlivých pík<sup>4</sup> na časové ose chromatogramu lze stanovit druh složky, zatímco z plochy píku je určováno množství dané složky.[3, 6, 10]

Kromě plynové chromatografie existuje také kapalinová chromatografie zahrnující celou řadu technik jako např. nízkotlaká kolonová kapalinová chromatografie, vysokoúčinná kapalinová chromatografie, papírová, tenkovrstvá či vysokoúčinná tenkovrstvá chromatografie, kterým se nelze podrobněji věnovat vzhledem k omezenému rozsahu práce, podrobněji se s nimi lze seznámit například v následující citované literatuře.[3, 11]

- **Hmotnostní spektrometrie (MS)**

Hmotnostní spektrometrie je vysoce citlivá metoda používaná k identifikaci neznámých sloučenin. Tuto metodu lze použít k analýze plynných, kapalných a pevných vzorků, jejichž složky jsou při teplotě analýzy plynné a stálé. Hmotnostní spektrometrie analyzuje plyn pomocí ionizace. Plyn je ionizován v ionizační komoře obvykle dopadem elektronu. Výsledkem je vyražení elektronu z molekuly a vznik kladného iontu. Kladné ionty jsou následně vypuzovány z komory slabým kladným nábojem. Při dopadu elektronu se také tvoří záporné ionty, které ale nejsou analyzovány. Kladné ionty jsou čtyřpólovým hmotnostním analyzátozem rozděleny podle své vzrůstající hmotnosti a následně vstupují do detektoru, který je snímá a zaznamenává jejich množství (a hmotnost). Vzniklý spektrogram je srovnáván se spektrogramy známých sloučenin v počítačových knihovnách.[6, 10]

Hmotnostní spektrometrie je často využívána k analýze plynů pro svou univerzálnost, rychlost, možnost souvislého monitorování a vzhledem k potřebě pouze malého množství vzorku v řádu nanogramů. Obvykle se tato metoda spojuje s různými termickými analýzami,

---

<sup>2</sup> Retence = zadržování

<sup>3</sup> Eluce = vymývání

<sup>4</sup> Pík – lokální maximum křivky

např. s TGA. Zde však vzniká problém ohledně propojení jednotlivých přístrojů. Jelikož je pro správnou funkci hmotnostního spektrometru nutné vakuuum, zatímco většina termických analýz se obvykle provádí za atmosférického tlaku, je mezi přístroji velký tlakový rozdíl. Tento problém je možné vyřešit pomocí spojovacího ventilu, skrz nějž je zajištěno vniknutí pouze malého množství plynu a zachování vakua uvnitř hmotnostního spektrometru.[6, 7]

- ***Infračervená spektrometrie (IR)***

Tato analytická metoda se používá k identifikaci neznámých organických (i anorganických) materiálů v pevném, kapalném či plynném skupenství. Infračervená spektrometrie spočívá v měření absorpce infračerveného záření při interakci se vzorkem. Při ozáření vzorku infračerveným zářením excituje absorbované záření o určité vlnové délce vibrace molekul stejného složení, energie záření je tedy převedena na kinetickou energii molekul. Vygenerovaná absorpční pásma slouží k identifikaci složení a struktury materiálu. Původně se používala infračervená spektrometrie disperzního typu, u níž bylo infračervené záření vycházející ze zdroje děleno na jednotlivé frekvence. Tím pádem byly jednotlivé vlnové délky snímány postupně, což je nevýhodné kvůli časové náročnosti měření a technické složitosti přístroje.[10, 12, 13]

- ***Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FT-IR)***

Metoda infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací rozvíjí starší metodu disperzní infračervené spektrometrie. Překonává hlavní nevýhodu disperzních spektrometrů, kterou byl pomalý skenovací proces vykonávaný individuálně pro každou frekvenci. FT-IR obsahuje optické zařízení zvané interferometr, který umožňuje měřit všechny frekvence infračerveného záření současně. Interferometr vytváří signál obsahující všechny frekvence infračerveného záření, který je po interakci se vzorkem převeden na frekvenční spektrum pomocí Fourierovy transformace.[12]

Metoda FT-IR byla použita při praktických měřeních, je tedy podrobněji popsána v kapitole 2.3.

### **1.2.3 Diferenční metody založené na měření energie**

- ***Diferenční termická analýza (DTA)***

Při diferenční termické analýze je měřen teplotní rozdíl ( $\Delta T$ ) mezi vzorkem a referenčním materiálem, které jsou podrobeny stejnému teplotnímu programu. Teplotně inertní referenční materiál nevykazuje změny v teplotním rozsahu experimentu. Pro anorganické sloučeniny slouží jako referenční materiál oxid hlinitý, karborundum či karbid křemíku,

zatímco pro organické sloučeniny, především pro polymery, se používá oktyl ftalát nebo silikonový olej.[7, 14]

Teplotní rozdíl je měřen pomocí diferenčního termočlásku, jehož jeden spoj je realizován se spodní částí kelímku obsahujícím vzorek, zatímco druhý spoje je ve spodní části kelímku s referencí. Pokud ve vzorku proběhne změna stavu, vzorek bude v závislosti na typu reakce buď absorbovat (v případě endotermické reakce) nebo vyzařovat teplo (exotermická reakce). Tato změna teploty vede k teplotnímu rozdílu mezi vzorkem a referencí, který generuje na termočlásku napětí. Do grafu se obvykle vynáší průběh teplotního rozdílu obvykle ve formě průběhu napětí termočlásku v závislosti na teplotě či čase na ose x, zatímco vertikální osa rozlišuje exotermické či endotermické trendy.[6, 8]

- **Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)**

Metoda diferenční skenovací kalorimetrie sleduje tepelný tok do nebo ze vzorku umístěného v kelímku jako funkci teploty a času. Tento tepelný tok je porovnáván s referencí, která je realizována prázdným kelímkem. Existují dva typy DSC: výkonově kompenzovaná DSC a heat flux DSC.[8, 10, 15]

Hlavním principem výkonově kompenzované DSC, který ji odlišuje od DTA, spočívá v odděleném umístění vzorku a reference do dvou komor, kdy každá komora má vlastní topný člen a snímač teploty. Komory vzorku a reference jsou stejnoměrně ohřívány během teplotního programu. Pokud se v průběhu ohřevu vyskytne exotermická chemická reakce, dochází ke zvýšení teploty vzorku a vzniku teplotního rozdílu. Z tohoto důvodu přestane topný člen vzorku dodávat teplo, aby byl udržen nulový rozdíl teplot mezi vzorkem a referencí. Naopak v případě endotermické reakce dochází ke spotřebování tepla vzorkem a tím ke snížení jeho teploty, proto je nezbytné dodat pomocí topného členu více tepelné energie k vyrovnání tohoto rozdílu. Zároveň je potřeba udržovat průměrnou teplotu vzorku a reference na požadované hodnotě. Uváděný typ výkonově kompenzované DSC je vyráběn pouze jedním dodavatelem<sup>5</sup> a zastupuje pouze malé procento trhu.[8, 15]

Na rozdíl od výkonově kompenzované DSC, tvoří zařízení pro heat flux pouze jedna pec. V další kapitole 2.1 bude princip heat flux DSC vysvětlen podrobněji vzhledem k jeho souvislosti s metodou simultánní termické analýzy STA, jež byla použita při měření.

---

<sup>5</sup> PerkinElmer, Inc.



## 1.2.4 Analýzy mechanických vlastností

- **Termodilatometrie (TDA)**

Termodilatometrie, nebo pouze dilatometrie, je technika zaznamenávající změnu v délce či změnu v objemu vzorku jako funkci teploty. Tato technika určuje teplotní součinitel délkové či objemové roztažnosti materiálu za stálého, většinou atmosférického, tlaku a bez zatížení. V atomové struktuře materiálu pevného skupenství je princip teplotní roztažnosti vysvětlen přitažlivými a odpudivými silami mezi atomy. Při rostoucí teplotě se zvyšuje také energie materiálu a dochází ke kmitání atomů. Výsledkem je zvětšení objemu, potažmo délky, materiálu, který uchovává tepelnou energii. Pevné materiály se silnými vazbami mají tedy nižší součinitele roztažnosti než materiály se slabšími vazbami. V dnešní době nebývá dilatometrie používána tak hojně jako dříve, jelikož byla částečně nahrazena termomechanickou analýzou.[3, 6, 8, 16]

- **Termomechanická analýza (TMA)**

Termomechanická analýza sleduje deformaci látky zatížené neoscilující silou v závislosti na teplotě nebo času při řízeném teplotním programu. Vzhledem ke své univerzálnosti je vyhledávanou metodou termických analýz. Výrobci nabízejí mnoho typů měřicích sond jako např. expanzní, makroexpanzní (neboli dilatometrické), penetrační, hemisférické, pro tříbodový ohyb, tahové či sondy na měření vlastností vláken. Pomocí vhodných typů měřicích sond lze určit změny fyzikálních vlastností jako např. součinitel teplotní roztažnosti a jeho průběh v závislosti na teplotě, teploty měknutí a tavení materiálu, viskozity, objemovou relaxaci nekystalických materiálů, modul pružnosti, viskoelastické vlastnosti látek, teploty skelného přechodu nebo zbytkové pnutí v materiálu. Mezi nejpoužívanější sondy patří penetrační sonda, pomocí níž je možno kontrolovat kvalitu tenkých filmů a povlaků, zatímco expanzní sondou získáme křivku tepelné roztažnosti.[3, 9, 17, 18]

U některých aparatur pro termomechanickou analýzu lze místo statické síly zvolit oscilující dynamickou sílu, v tomto případě se jedná o dynamickou termomechanickou analýzu (DTMA). DTMA umožňuje expanzní a penetrační měření, měření v tahovém módu a tříbodového ohybu. Dynamická termomechanická analýza spočívá v podrobení zkoumaného vzorku sinusové zatěžující síle a lineárně rostoucí teplotě. Je hodnocen fázový posun  $\delta$  mezi průběhem původního zatěžujícího napětí a výsledným sinusovým deformovaným průběhem, který je zapříčiněn viskoelastickým chováním materiálu. Tato technika může být použita např. k analýze tenkých polymerních filmů.[3, 17]

Vzhledem k provázanosti této metody a dynamické mechanické analýzy (DMA) budou principy hodnocení viskoelasticity daného materiálu podrobněji popsány níže.

- **Dynamická mechanická analýza (DMA)**

Mnoho materiálů, včetně polymerů, se chová z části jako elastická pevná látka a částečně jako viskózní kapalina, proto se studují jejich viskoelastické vlastnosti. Elasticita je vratná reálná složka takzvaného dynamického modulu charakterizující schopnost materiálu akumulovat energii, zatímco viskozita je jeho ztrátová imaginární složka, která určuje schopnost materiálu energii rozptýlit. Při dynamické mechanické analýze jsou měřeny viskoelastické vlastnosti materiálů nejčastěji při oscilujícím zatížení a řízeném teplotním programu jako funkce teploty. Dynamická oscilační zkouška spočívá v měření výsledného deformovaného sinusového průběhu jako následku sinusového zatížení. Také je měřen fázový rozdíl  $\delta$  mezi těmito dvěma sinusovými vlnami. Fázový rozdíl bude  $\delta=0^\circ$  pro čistě elastické materiály, zatímco pro ryze viskózní materiály bude  $\delta=90^\circ$ . U viskoelastických materiálů se bude fázový rozdíl nacházet mezi těmito dvěma hodnotami. Viskoelastické vlastnosti materiálu lze charakterizovat také ztrátovým činitelem  $\tan \delta$ . Pokud je jeho hodnota nižší, jedná se o převážně elastický materiál, naopak vyšší hodnota poukazuje spíše na viskózní vlastnosti materiálu.[3, 9, 17]

### 1.2.5 Další metody

- **Dielektrická relaxační spektrometrie (DRS)**

Dielektrická spektrometrie zkoumá dielektrickou odezvu materiálu závisící na pohybech molekul a relaxačních procesech při působení střídavého elektrického pole o frekvencích mezi  $10^{-5}$  Hz a  $10^{11}$  Hz či při působení stejnosměrného elektrického pole, kdy je sledována reakce na skokovou změnu elektrického pole. Ve vnitřní molekulární struktuře dielektrika se vyskytují různé druhy elektrických dipólů, ionty či elektrony způsobující při působení elektrického pole relaxační polarizaci. Princip dielektrické spektrometrie je založen na měření polarizace vzniklé po změně elektrického pole a získání závislosti komplexní permitivity materiálu na frekvenci. Komplexní permitivita je vyjádřena vztahem

$$\varepsilon^*(j\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega), \quad (1.1)$$

kde  $\varepsilon'$  označuje reálnou složku komplexní permitivity a určuje kapacitní charakter dielektrika. Dále imaginární složka  $\varepsilon''$ , označovaná též jako ztrátové číslo, určuje velikost ztrát vznikajících v dielektriku namáhaném střídavým elektromagnetickým polem. Frekvenční závislost imaginární složky permitivity vytváří tzv. dielektrické spektrum, jehož lokální maxima se vyskytují v souladu s mechanismy polarizace.[19, 20, 21]

---

- **Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF<sup>6</sup>)**

Analýza pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie měří a vyhodnocuje sekundární rentgenové záření, které emituje vzorek po ozáření primárním rentgenovým zářením. Zdroj primárního rentgenového záření vyzařuje urychlené částice, které při srážce s atomem vzorku mohou vyrazit elektron z některé vnitřní slupky atomu a zapříčinit vznik tzv. vakance<sup>7</sup>. Tato vakance je okamžitě zaplněna elektronem z vyšší elektronové slupky atomu, aby došlo k obnovení energetické rovnováhy atomu. Během přeskočení elektronu je uvolněna přebytečná energie obvykle ve formě fotonu. Vzniklé sekundární rentgenové záření se také nazývá rentgenová fluorescence. Rozborem sekundárního rentgenového záření lze z vlnových délek charakteristických čar ve spektru zjistit druh prvků přítomných ve vzorku, zatímco poměr zastoupení prvků je možno určit z intenzity čar. Rentgenová fluorescenční spektrometrie se používá k analýze složení slitin, minerálů, keramických materiálů, půd, uměných hmot, barviv a různých biologických materiálů.[22, 23]

---

<sup>6</sup> XRF – z angl. X-ray fluorescence

<sup>7</sup> Vakance – volná elektronová slupka po vyražení elektronu

## 2 Strukturální analýzy použité při měření

V této kapitole budou podrobněji popsány principy a konstrukce strukturálních analýz použitých při praktickém měření. Praktické měření sestávalo ze simultánní termické analýzy (STA) a infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací (FT-IR). V rámci simultánní termické analýzy byla provedena heat flux diferenční skenovací kalorimetrie a termogravimetrie. V této kapitole budou tedy nejdříve individuálně charakterizovány obě zmíněné metody analýzy. Následně budou tyto informace doplněny o podrobnější popis simultánní termické analýzy spojující tyto dvě metody. Na ní dále naváže infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací, s pomocí níž byly analyzovány plyny uvolněné během předcházející analýzy.

### 2.1 Heat flux diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Historie diferenční skenovací kalorimetrie je úzce spojena s metodou diferenční termické analýzy (DTA). Využití elektroniky v měření a zaznamenávání umožnilo kvantitativně měřit tepelný tok materiálem a tedy provádět kalorimetrická měření. DTA využívaná pro kvantitativní měření tepla byla pojmenována jako diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Provázanost mezi výše zmíněnými analytickými metodami je zřejmá z faktu, že metoda heat flux DSC bývá v literatuře též označována jako kvantitativní DTA.[6, 16]

Hmotnost vzorku potřebného k měření se pohybuje mezi 0,05 až 100 mg, avšak optimální hmotnost bývá menší než 10 mg. Zároveň by měl být vzorek co nejtenčí, plochý a rovnoměrně rozložený na dně kelímku. Výhodou heat flux DSC je vysoká citlivost, značný teplotní rozsah a oproti výkonově kompenzované DSC také možnost práce s větším množstvím vzorku. Nevýhodou heat flux DSC zůstává nezbytnost pomalejšího průběhu teplotního programu než u výkonově kompenzované DSC. Jelikož váha pece určené pro heat flux DSC většinou přesahuje 100 g, zatímco u výkonově kompenzované DSC je hmotnost dvou oddělených pícek přibližně 1 g, mají pece výkonově kompenzované DSC nízkou tepelnou setrvačnost, která zaručuje velmi rychlou časovou odezvu. Tato technologie tedy umožňuje ohřev vzorku rychlostí až  $500\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  oproti maximální rychlosti  $200\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  u heat flux DSC [17]. K rozdílu mezi rychlostmi ohřevu jednotlivých technologií přispívá také nezbytnost většího prostoru pece u heat flux DSC, kvůli němuž lze rovnoměrného rozložení teploty v celém prostoru pece dosáhnout pomaleji.[6, 15, 16, 24]

### 2.1.1 Základní princip

V průběhu analýzy heat flux DSC se měří teplotní rozdíl mezi vzorkem a referencí jako funkce teploty nebo času. Když je při řízeném teplotním programu dosažena teplota, při níž vzorek prochází chemickou přeměnou, rozlišujeme dva typy reakcí. Jedná-li se o endotermickou reakci, je teplo vzorkem absorbováno, naopak pokud probíhá exotermická reakce, vzorek teplo emituje. Tento jev vede k teplotnímu rozdílu  $\Delta T$  mezi vzorkem a referencí. Výsledkem je tepelný tok mezi nimi, který je přímo úměrný velikosti  $\Delta T$  a dobře se šíří tepelně vodivou konstantanovou<sup>8</sup> destičkou (viz konstrukční uspořádání heat flux DSC na Obr. 2.1). Teplotní rozdíl  $\Delta T$  je zaznamenán a dále vztažen ke změně entalpie ve vzorku pomocí kalibrace. Během výroby bývá měřena tepelná kapacita konstantanové destičky v závislosti na teplotě za účelem přímého určení entalpie přechodu ze změn teploty.[6, 25, 26]

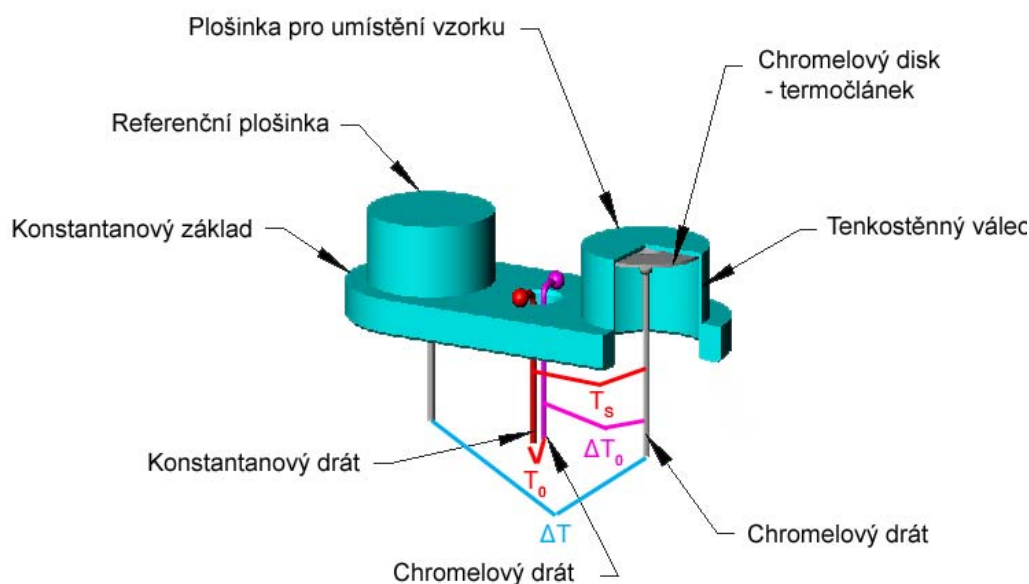
### 2.1.2 Konstrukce zařízení

Před popisem konstrukčního uspořádání heat flux DSC je nezbytné zmínit, že konstrukce zařízení se svým provedením u každého výrobce liší. Vzhledem k rozsahu dané problematiky a faktu, že při simultánní termické analýze (STA) byl použit přístroj společnosti TA Instruments, bude popsána konstrukce analyzátoru pro heat flux DSC od stejné firmy s technologií Tzero.

Zařízení pro metodu heat flux DSC sestává z jedné pece ze stříbra pro zajištění dobré tepelné vodivosti, ve které je na konstantanovém základu senzoru symetricky umístěn kelímek se vzorkem a prázdný kelímek ze stejného materiálu sloužící jako inertní reference. Spodní část konstantanového základu je isotermicky spojena se stříbrnou schránkou DSC pece. Referenční kelímek a kelímek se vzorkem jsou umístěny na tenkostěnných (zajišťují tepelný odpor) válcových plošinkách vyvýšených z konstantanového základu, aby nedocházelo ke vzájemnému ovlivňování měření termočlánků, jež jsou umístěny pod vzorkem a referencí. Kelímky bývají vyrobeny z hliníku, oxidu hlinitého, mědi, zlata, nerezové oceli, platiny, slitiny platiny a oxidu hlinitého či jiných materiálů.[6, 17, 26, 27, 28]

---

<sup>8</sup> Konstantan je slitina, jež má podle normy 45% Ni, 55% Cu a nepatrný obsah jiných přísad (Mn, Si, Co, Mg) [29]



Obr. 2.1 Konstrukce senzoru pro heat flux DSC (převzato a upraveno z [30], měřené teploty [27])

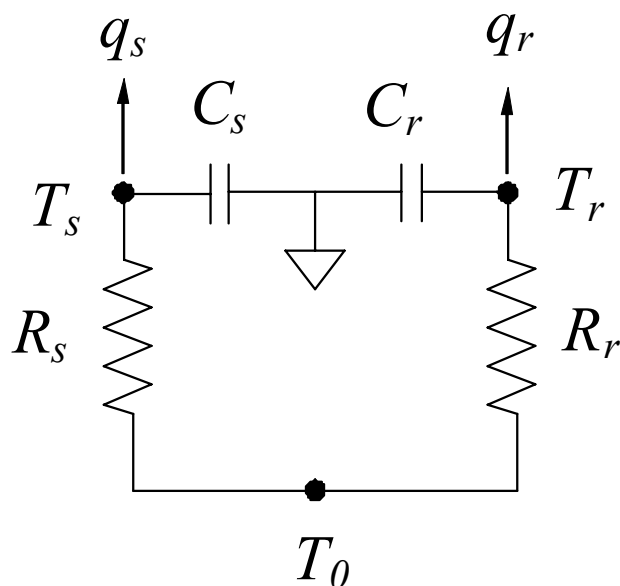
Jako termočláanky slouží chromelové disky s dráty ze stejného materiálu přivařené na spodní strany podstavců kelímků, které měří teplotní rozdíl  $\Delta T = T_s - T_r$ <sup>9</sup> mezi vzorkem a referencí. Dále je uprostřed konstantanového základu připájen konstantanový a chromelový drát. Mezi tímto chromelovým drátem spojeným se základem a chromelovým diskem umístěným pod vzorkem je měřena diferenční teplota  $\Delta T_0 = T_0 - T_s$ . Teplota  $T_s$  je měřena mezi chromelovým diskem pod vzorkem a konstantanovým drátem přivařeným k základu, zatímco  $T_0$  je měřena mezi dráty uprostřed konstantanového základu. Toto zařízení slouží ke kontrole průběhu teplotního programu.[27]

Měřicí systém tepelného toku pomocí heat flux DSC lze popsat modelem složeným z tepelných odporů a kapacit (viz Obr. 2.2), vzhledem k faktu, že se každý kalorimetr skládá z tepelného odporu a tepelné kapacity. Tento model zahrnuje pouze samotný přístroj bez kelímků, vzorku a reference. Za předpokladu, že rozložení teploty pece je rovnoměrné a že tepelný odpor zařízení je konstantní v daném teplotním rozsahu, lze určit změny tepelných toků do vzorku a jeho kelímku  $q_s$  a do reference  $q_r$  v čase  $t$  při zachování tepelné rovnováhy, kdy jsou odstraněny vlivy tepelných kapacit  $C_s$  a  $C_r$ .

$$\frac{dq_s}{dt} = \frac{T_0 - T_s}{R_s} - C_s \frac{dT_s}{dt} \quad (2.1)$$

$$\frac{dq_r}{dt} = \frac{T_0 - T_r}{R_r} - C_r \frac{dT_r}{dt} \quad (2.2)$$

<sup>9</sup>  $T_s$  – teplota vzorku,  $T_r$  – teplota reference,  $T_0$  – teplota pece



Obr. 2.2 Tepelný model měřicího systému heat flux DSC (převzato z [30])

Z tepelného toku do vzorku  $q_s$  se následně odečtením  $q_r$  získá výsledný signál  $q$ .

$$\frac{dq}{dt} = \frac{dq_s}{dt} - \frac{dq_r}{dt} \quad (2.3)$$

Technologie Tzero dále ke zpřesnění naměřených dat a dosažení lepšího rozlišení využívá tzv. rovnici tepelného toku o čtyřech podmínkách<sup>10</sup>, která bere v potaz jak nerovnováhy způsobené tepelnými odpory a kapacitami termočlánku, tak tepelný tok vzniklý následkem rozdílů v ohřevu mezi vzorkem a referencí.[27, 30]

### 2.1.3 Vlivy působící na měření

Faktory působící na měření pomocí heat flux DSC jsou shrnuty níže v podkapitole 2.2.3 zaměřené na vlivy působící na průběh termogravimetrie. Vybraným faktorům je věnována pozornost také v kapitole 3.3 zabývající se optimalizací průběhu měření.

<sup>10</sup> Z angl. four-term heat flow equation

## 2.2 Termogravimetrie (TGA)

Termogravimetrie se řadí k nejstarším metodám kvantitativní analýzy materiálů. Již v alchymistických dílnách v 15. století byly prováděny pokusy založené na sledování hmotnosti látek v závislosti na teplotě a času. Historie moderní termogravimetrie sahá do roku 1877, kdy Hannay a Ramsey studovali míru úbytku těkavých složek během sušení solí a minerálů. Japonec Honda použil jako první výraz termováha pro přístroj, který navrhl. Z Francouzů se začal zabývat termogravimetrickými postupy Urbain následovaný Guichardem, Valletem, Chevenardem, Duvaletem a dalšími.[11, 16]

Co se terminologie týče, přestože ICTAC<sup>11</sup> upřednostňuje pro tuto metodu označení termogravimetrie před dříve používaným názvem termogravimetrická analýza, zachovává stále zkratku TGA vedle zkratky TG vzhledem k možné záměně označení termogravimetrie s teplotou skelného přechodu  $T_g$ . [16]

Termogram, který je vygenerovaný pomocí termogravimetrického měření, poskytuje informace o teplotní stabilitě vzorku prostřednictvím porovnávání hmotnostních ztrát v závislosti na teplotě. TGA také umožňuje nepřímo určit složení a identifikovat materiál vzorku. Při zachování stejných měřicích podmínek lze porovnávat získané termogramy mezi sebou, případně vytvořit databázi termogramů usnadňující identifikaci neznámých materiálů. Termogravimetrie slouží také ke zjištění obsahu vlhkosti v materiálu, kdy se rychlým ohřevem vzorku na teplotu 105 °C a udržováním této teploty zajistí odstranění veškeré vlhkosti. Metodou TGA lze rovněž zjistit podíl těkavých látek, přítomnost aditiv, zlepšujících chemické a fyzikální vlastnosti, a jejich chování při tepelném namáhání. Dále je využívána ke studiu kinetických parametrů chemických reakcí, pro zkoušky urychleným stárnutím za účelem předpovědi životnosti a pro určení teploty oxidačních a redoxních reakcí.[3, 9, 11, 15]

### 2.2.1 Základní princip

Termogravimetrie je metoda termické analýzy, při které je sledována změna váhy vzorku jako funkce času při konstantní teplotě nebo jako funkce teploty během řízeného teplotního programu. Existují tři běžně používané termogravimetrické režimy: izotermický, kde je zaznamenána hmotnost vzorku při konstantní teplotě jako funkce času. Dále kvazi-izotermický režim, při kterém je udržována konstantní teplota po dobu, kdy dochází ke změně hmotnosti. Jakmile se hmotnost ustálí, začne se teplota zvyšovat, dokud vzorek opět nezareaguje změnou hmotnosti. Třetím režimem teplotního programu je dynamická

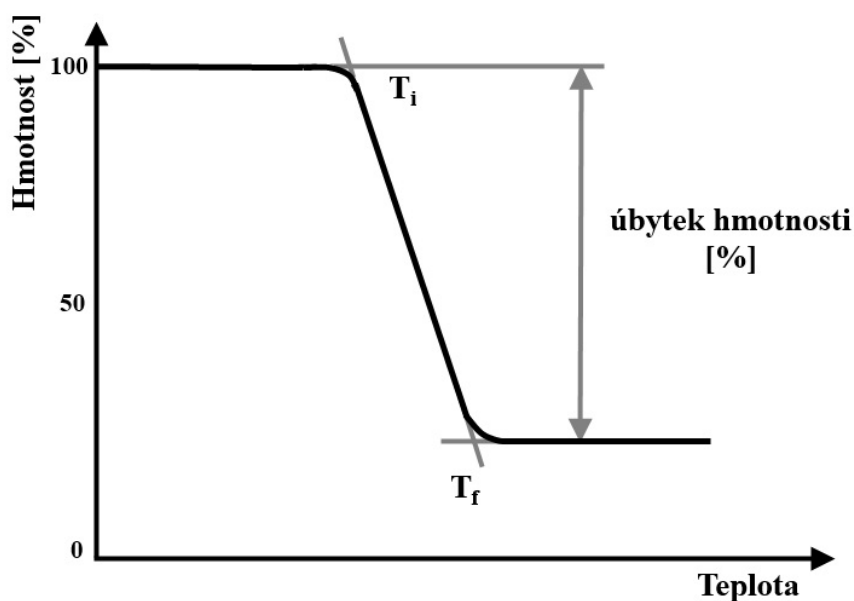
---

<sup>11</sup> ICTAC – International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry



termogravimetrie, při níž se teplota mění podle předem určeného programu, ideálně roste lineárně.[11, 15]

Z termogramu získaného měřením při dynamickém režimu na křivce jednokrokového rozkladu (viz Obr. 2.3) lze odečíst dvě teploty charakteristické pro danou chemickou reakci: teplotu iniciace rozkladu a teplotu ukončení rozkladu. Teplota iniciace rozkladu  $T_i$  je nejnižší teplota, při níž je váha schopna zaznamenat změnu hmotnosti. Zatímco v případě teploty ukončení rozkladu  $T_f$  se jedná o nejnižší teplotu, kdy proces zodpovědný za hmotnostní úbytek odeznívá. Rozdíl těchto dvou teplot  $T_f - T_i$  je označován jako reakční interval. Z termogravimetrické křivky lze určit počet rozkladných reakcí probíhajících ve vzorku, teploty počátku a konce jednotlivých reakcí a procento úbytku (či nárůstu) hmotnosti. V některých případech může docházet k vzájemnému překrývání reakčních intervalů. K výraznějšímu oddělení jednotlivých oblastí rozkladu lze použít metodu derivační termogravimetrie (DTG) derivující průběh termogramu, jejíž princip bude popsán dále.[3, 11]



Obr. 2.3 Ukázka hypotetického termogramu získaného pomocí TGA (překresleno z [3])

## 2.2.2 Konstrukce zařízení

Důležitou vlastností zařízení pro termogravimetrii je schopnost přesně zaznamenávat váhu vzorku při probíhajícím teplotním programu. Vzhledem k tomu je důležitou částí systému velmi přesná termováha s vážicím mechanismem o citlivosti 0,1 µg. Citlivost termováhy souvisí s maximálním zatížením váhy, které bývá většinou 1 g. K dispozici jsou různé vážicí mechanismy, jedná se například o pákové, torzní, pružinové či elektromagnetické váhy, s horizontálním nebo vertikálním uspořádáním ramen vah. Zaznamenávání změn hmotnosti se provádí výchylkovou metodou, kdy je elektronicky, elektromechanicky nebo fotograficky zaznamenávána výchylka vahadla od rovnovážných poloh. Avšak využívanější je metoda kompenzační, kdy jsou výchylky vahadla z rovnovážné polohy způsobené změnou hmotnosti vzorku vyrovnávány pomocí elektromagnetického mechanismu. Tato metoda je upřednostňována vzhledem k faktu, že vzorek zůstává během celého procesu ve stejné oblasti pece. Vzorek je umístěn v kelímcích vyrobených z inertního materiálu, například z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (korundu), platiny, stříbra či zlata.[7, 31]

Termováhy pracují v peci, jejíž teplotní rozsah se pohybuje od teploty okolí v některých případech až k 2400 °C. Pro většinu aplikací se však využívá teplotní rozsah do 1000 °C. K řízení ohřevu slouží programátor teploty obsahující soustavy obvodů pro kontrolu teploty. Termočlánek je umístěn v těsné blízkosti vzorku, ale není s ním v kontaktu, aby nemohl ovlivnit volný pohyb vahadla.[7, 8, 9, 31]

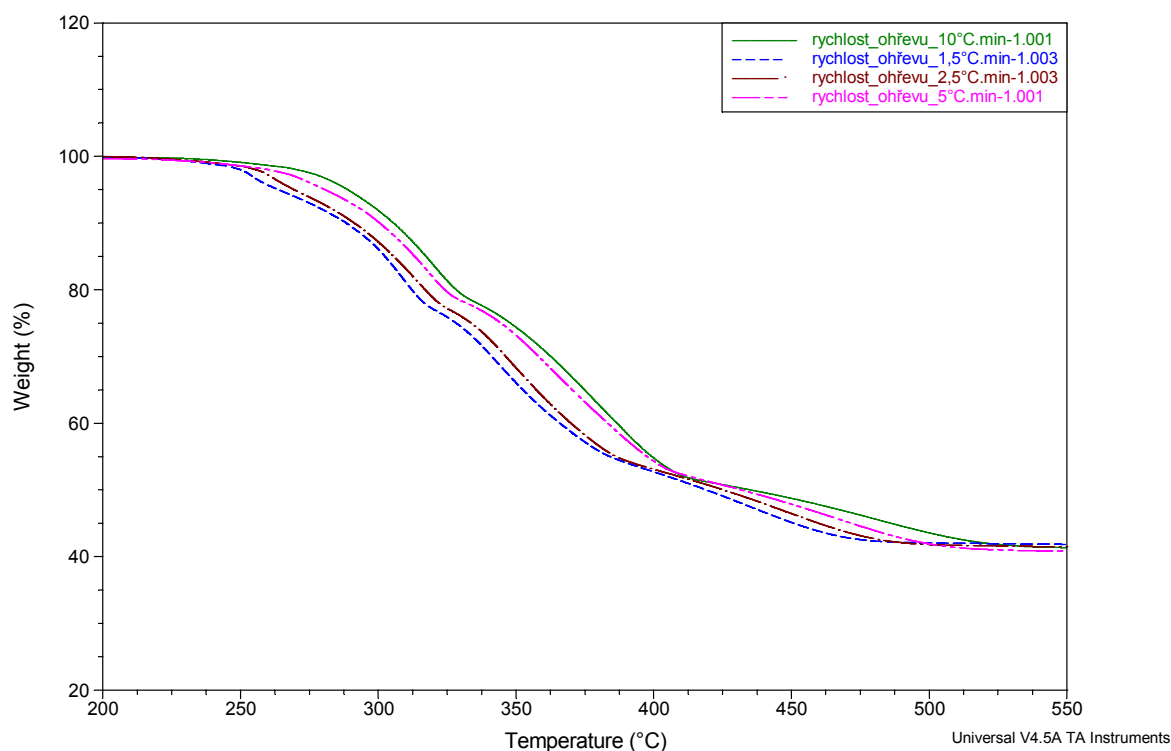
V průběhu analýzy je pro zachování čistoty prostoru pece a termováhy nezbytný systém proplachování plynem. Do pece mohou být vháněny inertní plyny, například dusík, či reaktivní plyny, jako kyslík a vzduch, přičemž je jejich množství měřeno digitálním průtokoměrem. Systém získávání a ukládání dat při experimentu může být dále doplněn softwarovým programem pro derivaci termogravimetrické křivky, tzv. derivační termogravimetrie (DTG). Tento software pro derivační termogravimetrii zaznamenává změnu hmotnosti podle času či teploty. Je užitečný ke zvýraznění píků změn hmotnosti pro snadnější rozlišení jednotlivých reakcí.[9, 10]

## 2.2.3 Vlivy působící na měření

U termogravimetrie se vyskytuje řada faktorů ovlivňujících povahu, přesnost a správnost výsledků měření. Tyto nepřesnosti vznikají kvůli dynamické povaze přeměny teploty vzorku. Faktory, které mohou mít vliv na výsledky analýzy, lze rozdělit do dvou kategorií: vliv přístroje a vliv vzorku. Co se týká vlivu termováhy, byly provedeny různé studie, ale vždy pouze pro určitý přístroj, tím pádem nelze jednoznačně stanovit souvztažnost s jinými typy přístrojů.[7, 11]

Jedním z fundamentálních vlivů vzorku, jež působí na měření, je vliv hmotnosti vzorku. Obvykle je pro termogravimetrii vyžadováno 20 až 30 miligramů vzorku v pevném či kapalném skupenství. Vysoká hmotnost vzorku může způsobit nerovnoměrné rozložení teploty uvnitř vzorku a snížit schopnost výměny plynů s okolím. U vzorků v pevném skupenství záleží rovněž na jejich úpravě. U stejného materiálu se výrazně projeví rozdíly v chování celistvé hmoty materiálu v porovnání s jemně namletým práškem identického složení. Taktéž je třeba zohlednit velikost částic prášku. Na čím menší částice vzorek nameleme, tím nižší bude teplota počátku i konce teplotního rozkladu. Pro přípravu vzorku platí podobné pravidlo jako u diferenční skenovací analýzy: měl by být v mleté podobě rozprostřen v tenké a rovnoměrné vrstvě na dně kelímku. Dobu reakce a tepelnou vodivost také ovlivňuje upěchování vzorku, jehož můžeme dosáhnout poklepáním kelímku o pevnou desku. Také tvar, velikost a materiál kelímku ovlivňují výsledky měření. Dalším faktorem je teplo uvolněné či přijaté během reakce, které vede k rozdílu mezi teplotou vzorku a teplotou pece.[7, 10, 11, 31]

Rychlost ohřevu vzorku patří mezi experimentální podmínky měnící procesní teploty rozkladu. Obvykle bývá zvolena rychlost ohřevu  $5\div 10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  při lineárním ohřevu. U jednostupňové endotermické reakce se při rychlejším ohřevu vzorku zvyšuje teplota iniciace, teplota ukončení rozkladu i reakční interval mezi oběma teplotami. Na Obr. 2.4 je prezentován vliv různých rychlostí ohřevu na křivky TGA.[11, 31]



Obr. 2.4 Porovnání vlivu rychlosti ohřevu na křivky TGA

Při exotermické reakci u vyšší rychlosti ohřevu vzroste rozdíl mezi teplotou vzorku a pece. V případě po sobě následujících reakcí nižší rychlost ohřívání a pomalé zaznamenávání křivky termogramu umožňuje vzájemné oddělení a klasifikaci jednotlivých reakcí. Na druhou stranu při dostatečně malém množství vzorku lze využít nespornou výhodu rychlého ohřevu, kterou je úspora času měření, při zachování schopnosti detekce jednotlivých reakcí a jejich meziproductů.[11, 31]

Nezanedbatelně ovlivňuje průběh termogravimetrie i atmosféra uvnitř pece. Rozdílné výsledky přinese použití statické a dynamické (proudící) plynné atmosféry. Pro získání reprodukovatelných výsledků a k zabránění usazování plynných produktů na stěny pece a termováhy je používán výhradně dynamický režim. Inertní proplachovací plyn (např. CO<sub>2</sub> či N<sub>2</sub>) je použit k odstranění plynných produktů reakcí a zabránění výskytu některých reakcí, zatímco reaktivní plyn jako O<sub>2</sub> či vzduch může reagovat se vzorkem a ovlivnit průběh termogravimetrické křivky. V literatuře [11] byly dále popsány studie ovlivnění průběhu termodynamických křivek při zvýšeném tlaku v peci či naopak ve vakuu, vliv obsahu vody v atmosféře pece atd.[11, 32]

### 2.3 Simultánní termická analýza (STA)

Simultánní termická analýza spojuje minimálně dvě měřicí techniky v jedné měřicí aparatuře, což umožňuje měření minimálně dvou vlastností na témže vzorku během jednoho teplotního programu. Tímto lze zaručit stejné experimentální podmínky pro obě metody a zároveň se sníží chyba způsobená vlivem přípravy vzorků. Mezi nesporné výhody patří také nižší časová náročnost a požadavky na množství vzorku. Rovněž interpretace získaných výsledků se díky společnému průběhu měření zjednoduší. Tímto způsobem jsou totiž zaznamenány vzájemné vazby mezi výsledky, které byly získány metodami založenými na odlišných principech. Jelikož je však nutné zvolit určité kompromisy v konstrukčním provedení, nevyhneme se snížení citlivostí jednotlivých technik, jež bude podrobněji popsáno v podkapitole 2.3.3 zabývající se vlivy působícími na měření. Současné měření pomocí dvou metod je obvykle vyjádřeno pomlčkou mezi jejich zkratkami, například TGA-DSC.[7]

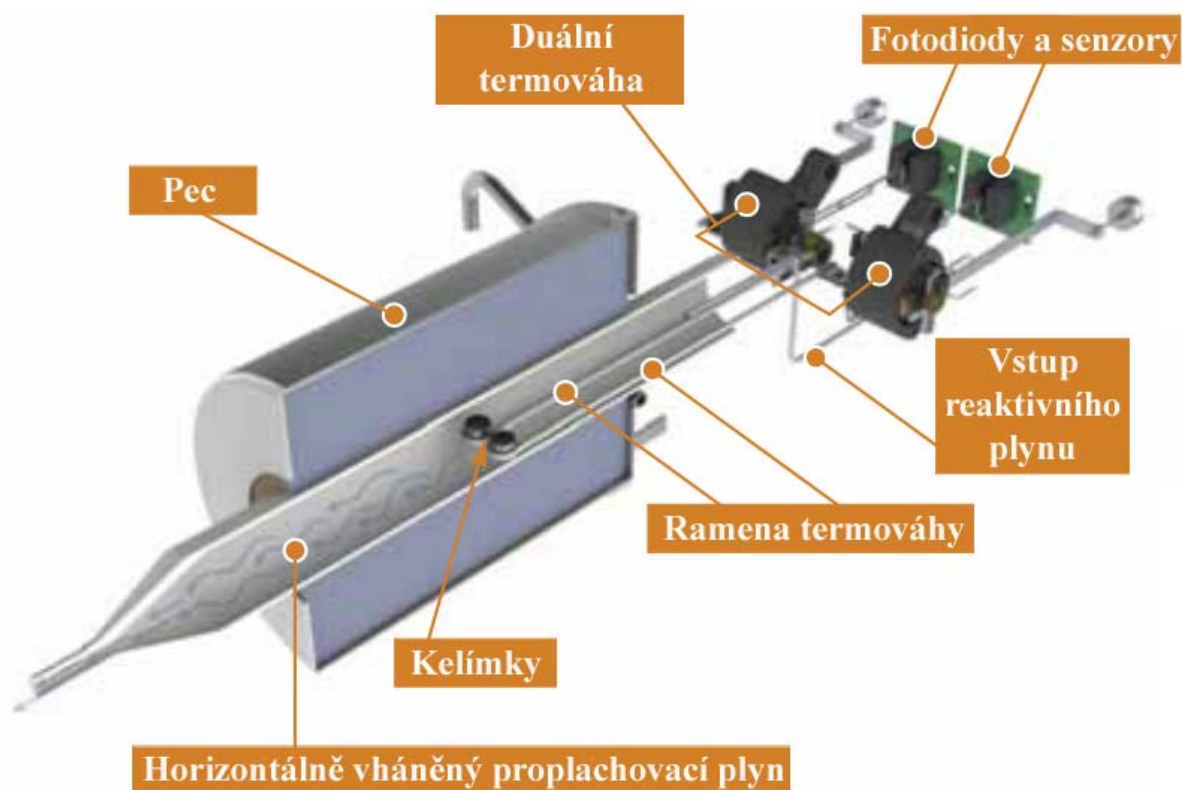
K praktickému měření pomocí simultánní termické analýzy v experimentální části této práce byl používán přístroj společnosti TA Instruments SDT Q600, proto bude další popis funkce a konstrukce zaměřen právě na tento přístroj.

### 2.3.1 Základní princip

Jak již bylo zmíněno, při simultánní termické analýze (STA) byl využit přístroj SDT Q600, který spojuje měření změny váhy pomocí termogravimetrie a měření tepelného toku diferenční skenovací kalorimetrií. Přístroj SDT Q600 umožňuje simultánní termickou analýzu vzorku v rozsahu mezi okolní teplotou až do 1500 °C.[17]

### 2.3.2 Konstrukce zařízení

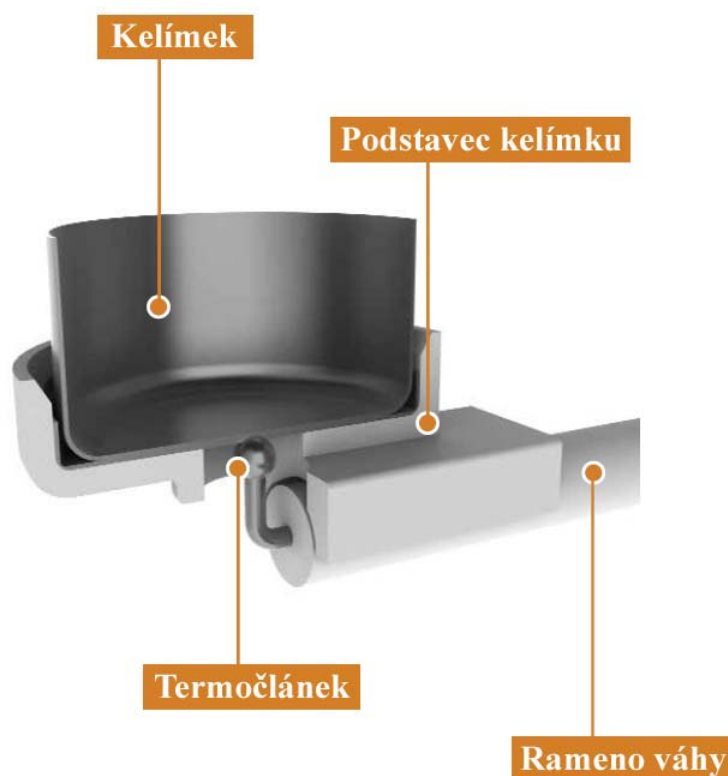
Zařízení SDT Q600 sestává z přesné dvouramenné horizontální termováhy uzpůsobené pro měření TGA i DSC s citlivostí na velmi malé změny hmotnosti (0,1 µg), jejíž konstrukce je vyobrazena na Obr. 2.5. Rameno, na kterém je umístěn kelímek se vzorkem, sleduje aktuální váhu vzorku, zatímco druhé rameno s referencí je využito ke korekci naměřených hodnot na roztažnost ramene. Výsledná naměřená váha vzorku je tedy hmotnostní rozdíl mezi vzorkem a referencí. (Dvouramenné termováhy může být také využito pro dvě nezávislá termogravimetrická měření, avšak při této metodě samozřejmě nelze využít korekce pomocí referenčního ramene.)[17, 32]



Obr. 2.5 Konstrukce termováhy (převzato a upraveno z [17])

K analýzám do 1000 °C jsou výrobcem doporučovány platinové kelímky pro jejich inertnost a jednoduché čištění. Analýzy při teplotách do 1500 °C a vzorky reagující s platinou vyžadují použití keramických kelímků. Na podstavcích kelímků jsou vyvedeny termočlánky

vyrobené z platiny či ze slitiny platiny a rhodia (viz Obr. 2.6). Tyto termočlánky slouží k měření teploty vzorku, reference a jejich teplotního rozdílu s přesností až  $0,001\text{ }^{\circ}\text{C}$  při teplotách do  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Měření teplotního rozdílu  $\Delta T$  je přesnější vzhledem k umístění referenčního termočlánku na referenční rameno váhy oproti jiným konstrukčním řešením, kde je referenční termočlánek umístěn v peci. Teplotní kalibrace je prováděna pomocí kovových standardů o vysoké čistotě, v případě SDT Q600 je používán jeden až pět materiálů ke kalibraci teplot v rozsahu od  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $1120\text{ }^{\circ}\text{C}$  (např. indium, cín, olovo, zinek a hliník).[33] Pro kalibraci termovah lze použít certifikované referenční materiály k validaci měření hmotnostních ztrát, zatímco pro kalibraci DSC signálu je používán safír.[17, 32]



Obr. 2.6 Umístění termočlánku pod kelímkem (převzato a upraveno z [17])

Horizontálně umístěná pec je umístěna v krytu z perforované nerezové oceli [32] a je vyhřívána pomocí bifilárního<sup>12</sup> vinutí, které zajišťuje vzájemné vyrušení účinků vzniklých magnetických polí vinutí. Při teplotách analýzy do  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  jsou k dispozici rychlosti ohřevu v rozmezí  $0,1\div 100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , zatímco při teplotách do  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  jsou umožněny rychlosti ohřevu  $0,1\div 25\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Po ukončení analýzy je chladnutí pece urychleno prostřednictvím vzduchového chlazení, které zajišťuje ochlazení z teploty  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  na  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  do 30 minut. Vzhledem k horizontálnímu uspořádání termovah a horizontálně vhněnému

<sup>12</sup> Bifilární – provedené zdvojeným/souběžně vinutým vodičem

proplachovacímu plynu je omezen vliv takzvaného nadnášecího efektu [8], jenž je znám především z vertikálního uspořádání, kdy nadnášení ramene termováhy proplachovacím plynem může způsobit nepřesnosti v měření hmotnosti.[17, 32]

### 2.3.3 Vlivy působící na měření

Vzhledem k faktu, že simultánní termická analýza spojuje dvě měřicí metody, je její konstrukční řešení otázkou kompromisu mezi optimálními analýzami pomocí heat flux DSC a termogravimetrie. Hlavním konstrukčním rozdílem je, že kelímky nejsou umístěny jako u heat flux DSC na podstavcích, ale na ramenech termováhy a umožňují tak (za cenu snížení citlivosti DSC signálu) současné termogravimetrické měření. Zmiňované snížení citlivosti signálu je způsobeno nutností přesně nakalibrovat tepelný tok pomocí standardu (safir), čímž je přímo daný vztah mezi  $\Delta T$  a tepelným tokem. Kvůli tomu je kalorimetrická přesnost u přístroje SDT Q600 uváděna  $\pm 2$  %, zatímco samostatný přístroj určený pro heat flux DSC (Q1000) umožňuje přesnost až  $\pm 0,05$  %. V porovnání s tím je přesnost měření hmotnosti u simultánní termické analýzy ( $0,1 \mu\text{g}$ ) srovnatelná se samostatným přístrojem (u nejpřesnějších přístrojů Q500IR je uváděno  $< 0,1 \mu\text{g}$ ).[17]

Vzhledem k většímu objemu pece u STA oproti heat flux DSC je složitější také udržení konstantní teploty v celém jejím prostoru. Zároveň je potřeba vzhledem k jejímu většímu objemu proplachovat pec větším množstvím plynu, u STA standardně  $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , zatímco u samostatné TGA či DSC je obvyklý průtok plynu  $20\div 50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

## 2.4 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FT-IR)

Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací patří do skupiny metod analyzujících uvolněné plyny (z angl. Evolved Gas Analysis, zkráceně EGA). Metody analýzy uvolněných plynů určují složení a množství plynných produktů uvolněných vzorkem během tepelného rozkladu. Předchůdcem EGA byla metoda detekce uvolněných plynů (z angl. Evolved Gas Detection, zkráceně EGD), která byla zaměřena na pouhou detekci přítomnosti uvolněného plynu. Metoda EGA bývá téměř vždy používána jako doplňková metoda v kombinaci s jednou nebo více metodami ostatních termických analýz k určení složení a koncentrace uvolněných plynů. EGA také slouží k identifikaci paralelních nebo vzájemně se překrývajících reakcí, jež by jiné termické analýzy nebyly schopny rozlišit.[6, 11]

Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací patří k nejpoužívanějším metodám EGA. Metoda FT-IR zaznamenává absorpci infračerveného záření při průchodu vzorkem v závislosti na vlnové délce. Jedná se o analytickou metodu používanou

k identifikaci neznámých organických (v některých případech také anorganických) materiálů. Dále umožňuje kontrolovat kvalitu a konzistenci vzorku nebo určit množství jednotlivých složek ve směsi a identifikovat případné nečistoty či příměsi.[6, 10, 12]

Výhodou FT-IR je její rychlost, vzhledem k faktu, že jsou všechny frekvence záření měřeny zároveň. Vzhledem k rychlosti snímání lze přidáním několika dalších scanů<sup>13</sup> snížit šum měření na jakoukoli požadovanou hodnotu. Dále je třeba zdůraznit malou náchylnost k mechanickému poškození díky mechanické jednoduchosti přístroje, kde je jedinou pohyblivou součástí pohyblivé zrcadlo v interferometru. Nesporným kladem je také automatická kalibrace prostřednictvím vnitřního standardu. Jako kalibrační standard vlnové délky slouží HeNe laser, díky němuž nemusí být přístroj kalibrován uživatelem.[12]

Vzorek podrobený FT-IR analýze může být jak v pevném, kapalném i plynném skupenství. Pro měření pomocí FT-IR analýzy jsou k dispozici transmittanční či reflektanční techniky. Transmittanční technika je založena na průchodu paprsku vzorkem. Pokud se jedná o vzorek kapalného skupenství, je umístěn do kyvety s KBr nebo NaCl okénky. V případě pevného vzorku musí být pro použití transmittanční FT-IR analýzy materiál namlet v malém vibračním mlýnku s přídavkem KBr, který slouží jako nosná látka. Ze vzniklé směsi je následně slisována tenká průsvitná tableta, jež je umístěna do držáku umožňujícím transmittanci paprsku. Další možností je tzv. nujolová technika, ve které jako homogenizační materiál slouží parafinový olej a je provedena analýza tenké vrstvy získané suspenze mezi dvěma okénky z KBr či NaCl. S ohledem na fakt, že v parafinovém oleji dochází k silné absorpci v oblastech uhlovodíkových vazeb, je toto měření doplňováno dalším měřením v oleji Fluorolube. Při analýze plynů jsou zkoumané plynné vzorky obvykle vháněny do skleněné kyvety se vstupními a výstupními okénky nejčastěji vyrobenými z KBr. Na rozdíl od toho při reflektanční technice ATR<sup>14</sup> – zeslabené úplné reflektanci – se záření odráží od vzorku a proniká pouze do hloubky několika mikrometrů vzorku. Může být tedy využita pouze pro povrchové analýzy, její výhoda však tkví v její rychlosti, jelikož metoda nevyžaduje speciální přípravu vzorku.[34, 35, 36]

Vzhledem k rozsahu této problematiky, který překračuje rámeček této práce, bude práce dále při popisu konstrukce a principů FT-IR analýzy zaměřena na transmittanční metodu sloužící k vyhodnocení plynných vzorků, jež byla použita při experimentálních měřeních.

<sup>13</sup> Scan – snímek, záznam aktuálního stavu

<sup>14</sup> ATR – z angl. Attenuated Total Reflectance



### 2.4.1 Základní princip

Princip infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací je založen na interakci infračerveného záření o vlnové délce  $\lambda$  v rozsahu 0,78÷1000  $\mu\text{m}$  (což odpovídá vlnočtu  $\bar{\nu}$  13000÷10  $\text{cm}^{-1}$ )[37] se vzorkem. Část záření je jím absorbována, zatímco část záření vzorek propustí. Z této skutečnosti lze odvodit dvě veličiny, jež jsou charakteristické pro FT-IR, absorpenci a transmitanci. Transmitance (T) je určena podílem intenzity záření, které prošlo vzorkem (I), k intenzitě záření vydávaného zdrojem ( $I_0$ ). Absorbance (A) je vyjádřena dekadickým logaritmem z převrácené hodnoty transmitance. Výsledné spektrum zobrazuje závislost energie (v případě transmitance vyjádřená v procentech, absorbance je bezrozměrná) na vlnové délce záření (viz Obr. 2.7).[3]

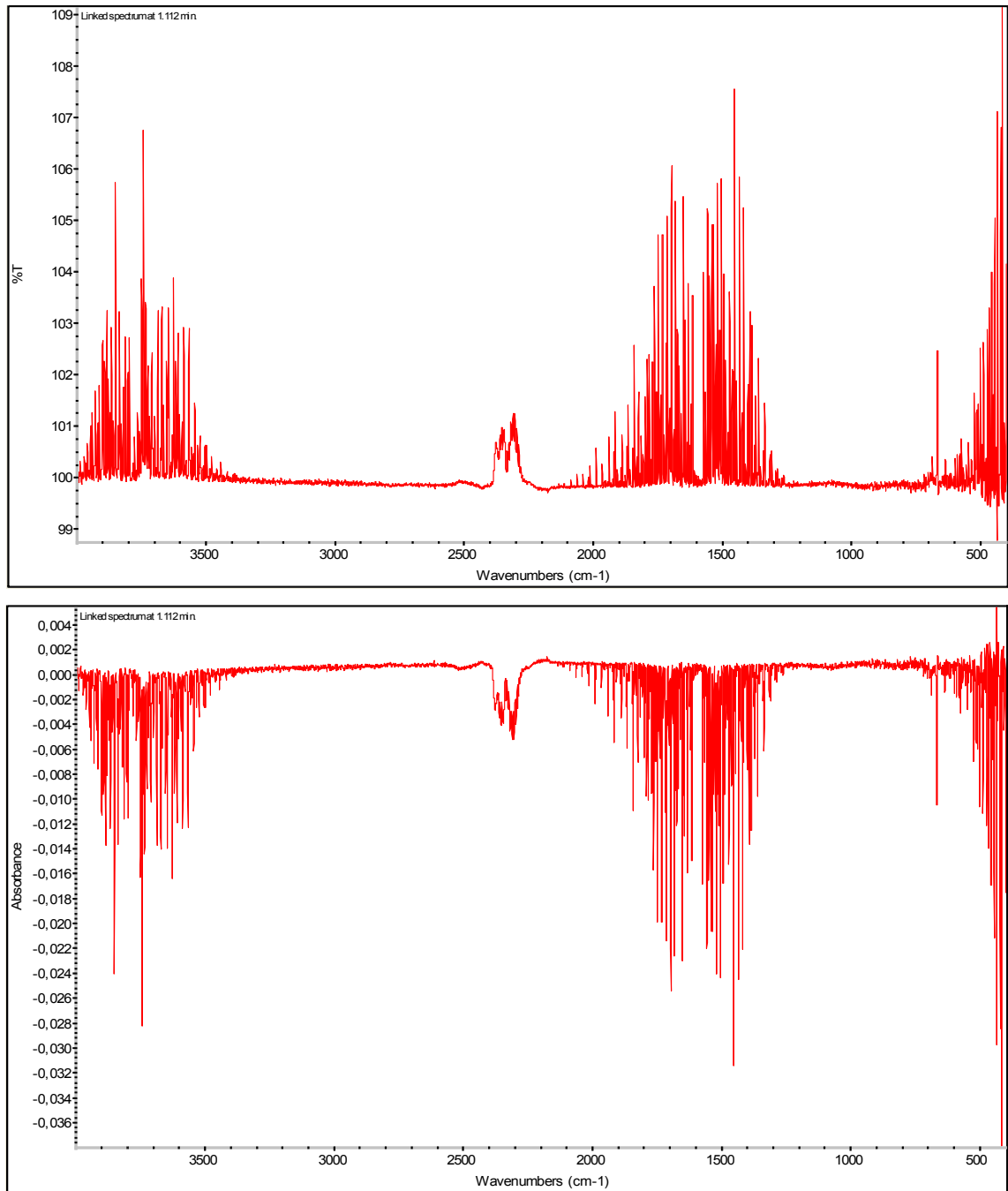
$$T = \frac{I}{I_0} \quad [\%] \quad (2.4) [37]$$

$$A = \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right) \quad [-] \quad (2.5) [37]$$

Každý materiál má svůj vlastní jedinečný spektrogram. Tohoto jevu se využívá pro identifikaci vzorku, přičemž nejdůležitější je pásmo o vlnočtu<sup>15</sup> 1500÷400  $\text{cm}^{-1}$ , které se proto také nazývá oblastí otisku palce. Dále absorpční pásy v rozsahu 4000÷1500  $\text{cm}^{-1}$  zaznamenávají přítomnost funkčních skupin jako –OH, C=O, N-H či CH<sub>3</sub>. Pomocí kvalitativní identifikace materiálu je infračervené absorpční spektrum neznámého vzorku porovnáváno se spektry známých materiálů uložených v počítačových databázích (tzv. knihovnách spekter). Může být také provedena kvantitativní analýza spektrogramu k určení koncentrace jednotlivých složek materiálu. Jejich množství je zjištěno z velikosti oblasti pod křivkou spektra. Kalibrace této metody se provádí určením koncentrace ze standardní křivky spektra se známou koncentrací složek.[10, 12]

---

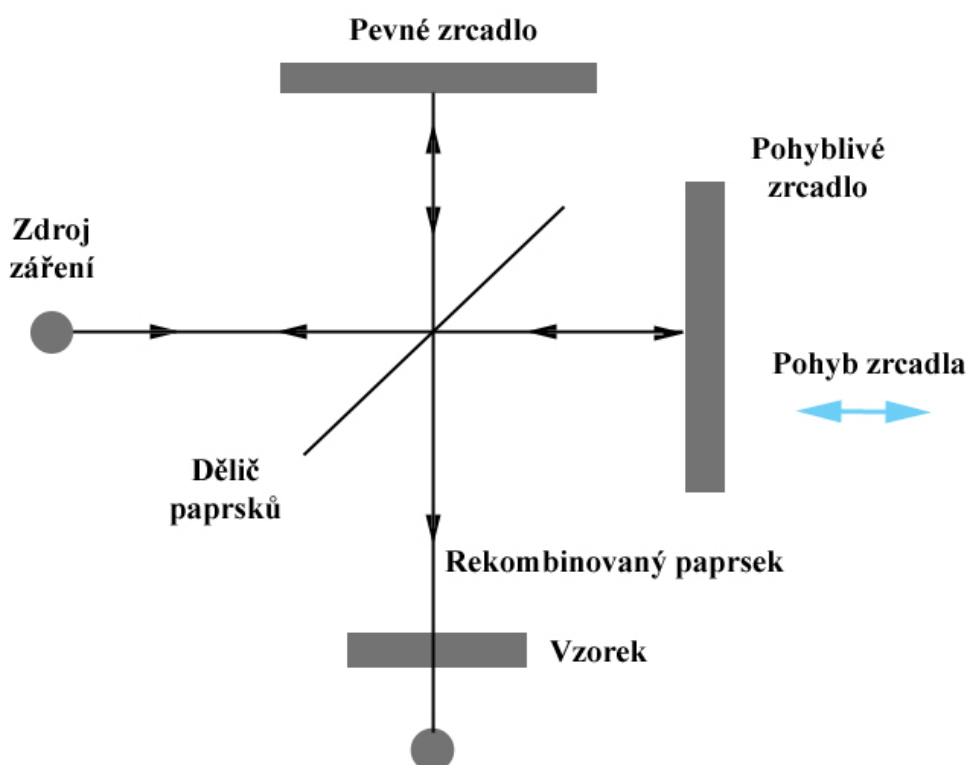
<sup>15</sup> Vlnočtet – převrácená hodnota vlnové délky, jednotka [ $\text{cm}^{-1}$ ] [3]



Obr. 2.7 Infračervené spektrum - nahoře transmittance, dole absorbance

## 2.4.2 Konstrukce zařízení

Důležitou součástí aparátu pro infračervenou spektrometrii s Fourierovou transformací je interferometr. Jedná se o optické zařízení, jež umožňuje měření všech frekvencí infračerveného záření zároveň. Velké množství interferometrů používaných pro infračervenou spektrometrii využívá principu Michelsonova interferometru (viz *Obr. 2.8*). Michelsonův interferometr sestává ze dvou vzájemně kolmých zrcadel a děliče paprsků, jenž je umístěn mezi nimi pod úhlem  $45^\circ$  a ideálně odrazí a propouští stejné množství záření. Jedno zrcadlo je pevně uchycené, zatímco druhé zrcadlo se pohybuje rovnoběžně s rovinou prvního zrcadla.[12, 38]



*Obr. 2.8 Michelsonův interferometr (překresleno z [22, 38])*

Paprsek záření z externího zdroje dopadá pod úhlem  $45^\circ$  na dělič paprsků, kde se jeho část odrazí na pevně uchycené zrcadlo, zatímco zbylé záření projde k pohyblivému zrcadlu. Záření odražené od zrcadel se vrací na dělič, kde oba paprsky znovu rekombinují. Typ interference záření závisí na rozdílu drah mezi děličem paprsků a jednotlivými zrcadly. Pokud není elektromagnetické vlnění odražené od pevného a pohyblivého zrcadla vzájemně fázově posunuto či je jejich dráhový posun roven vlnové délce periody vlnění nebo jejich celočíselných násobků, jedná se o konstruktivní interferenci záření. Intenzita záření je v tomto případě rovna součtu intenzit obou paprsků, veškeré záření pokračuje ke vzorku a detektoru a žádné se nevrací ke zdroji. V ostatních případech bude docházet k destruktivní interferenci a

tím pádem ke zmenšení vlnové délky záření. V krajním případě, kdy bude zpoždění vlnění záření rovno polovině vlnové délky, dojde k návratu veškerého záření zpět ke zdroji.[38]

Výsledný signál vznikající pohybem zrcadla v interferometru se nazývá interferogram a obsahuje informaci o všech frekvencích infračerveného záření. Signál vystupující z interferometru dále prochází prostorem vzorku či je odrážen jeho povrchem dle typu prováděné analýzy. V tomto okamžiku dochází k absorbování určité frekvence záření specifické pro dané složení vzorku. Poté signál vstoupí do detektoru navrženého ke snímání tohoto typu signálu. Pro následnou interpretaci naměřených výsledků je však požadováno zobrazení naměřených výsledků ve formě frekvenčního spektra. Toho docílíme zpracováním naměřeného signálu pomocí Fourierovy transformace provedené počítačovým programem. Výše popsaným způsobem lze měřit všechny frekvence současně, čímž dojde ke značnému zkrácení doby potřebné pro měření v porovnání se standardní infračervenou spektrometrií.[12]

### **2.4.3 Vlivy působící na měření**

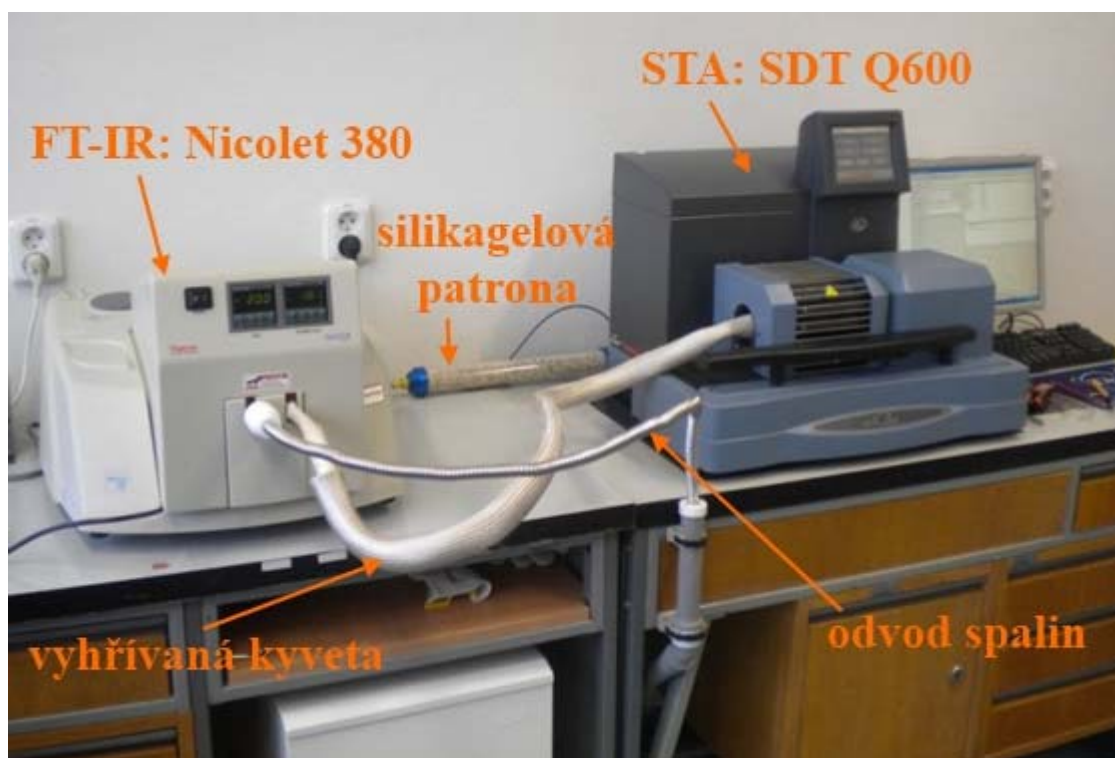
Při měření pomocí FT-IR je potřeba odstranit vliv prostředí a přístroje na měření. Vzhledem tomu je nezbytné provést měření bez umístění vzorku, čímž zjistíme frekvenční spektrum prostředí, jež může být následně srovnáno se spektrem měřeného vzorku. Tímto postupem lze získat frekvenční spektrum pouze daného vzorku bez dalších vlivů. Měření frekvenčního spektra prostředí může být provedeno pouze jednou pro více měření spekter vzorků, jelikož toto spektrum je charakteristické pro přístroj samotný a určitou měřicí atmosféru.[12]

### 3 Experimentální část

V praktické části této diplomové práce budou vyhodnoceny a interpretovány výsledky simultánní termické analýzy zaznamenané pomocí přístroje SDT Q600 společnosti TA Instruments a rovněž spektra získaná pomocí přístroje Nicolet 380 od Thermo Electron Corporation využívající metody infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací. Součástí této kapitoly bude popis průběhu měření a charakteristika základních vlastností měřených vzorků polyvinylchloridu a polyetylen-vinyl acetátu, jež jsou používány k výrobě kabelových pláštů. Dále bude věnována pozornost optimalizaci měřicího režimu zohledňující vliv rychlosti ohřevu a navážky, na niž bude navazovat interpretace dat získaných analýzou výše zmíněných vzorků.

#### 3.1 Postup měření

Veškerá měření byla provedena na zařízeních, jež jsou umístěny v laboratoři strukturálních analýz náležící Katedře technologií a měření. Měřicí sestava byla složena ze zařízení pro simultánní termickou analýzu SDT Q600 společnosti TA Instruments, na kterou byla pomocí vyhřívané kyvety napojena aparatura pro infračervenou spektrometrii s Fourierovou transformací Nicolet 380 firmy Thermo Electron Corporation (viz Obr. 3.1). Konstrukční uspořádání a vlastnosti obou přístrojů byly popsány v předchozí kapitole, detailní parametry obou přístrojů jsou shrnuty v Příloze A.



Obr. 3.1 Měřicí sestava pro STA a FT-IR

Při měření byl prostor pece SDT Q600 proplachován suchým vzduchem o rosném bodu  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , aby nedocházelo ke korozi součástí přístroje. Suchost vzduchu byla zajištěna automatickou čističkou vzduchu. Vzhledem k velikosti pece STA byl zvolen proplach vzduchu o rychlosti průtoku  $100\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  k zabránění usazování produktů, jež byly vyloučeny ze vzorku během teplotního programu, na stěnách pece a na termovahách.

Plyny uvolněné během STA byly transportovány vyhřívanou kyvetou k další analýze pomocí FT-IR. Vyhřívání kyvety přibližně na  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  zabraňuje nežádoucí kondenzaci spalin na stěnách kyvety. V přístroji pro FT-IR analýzu je požadováno zajištění suchého vzduchu o rosném bodu  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Takto nízký obsah vlhkosti byl zajištěn pomocí silikagelové sušicí patrony. Vlhkosti plynu je potřeba zabránit vzhledem k možnosti překrytí reakčních produktů ve výsledném spektrogramu.

Z tohoto důvodu je před zahájením analýzy nezbytné předeřtí zařízení pro FT-IR na teplotu přibližně  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  trvající přibližně 2 hodiny. Tímto opatřením je minimalizována vlhkost, jež by mohla mít vliv na výsledky měření. Jakmile je zařízení FT-IR připraveno, je možno navázat vzorek, zapnout STA a počkat na nastavení počátečních podmínek. V této chvíli je pomocí FT-IR analýzy skenováno prostředí uvnitř přístroje bez přítomnosti vzorku. Důležité je, aby již v této fázi byl propojen přístroj FT-IR s STA pomocí vyhřívané kyvety, aby byl do měření spektrogramu pozadí<sup>16</sup> zahrnut také proplachovací plyn přicházející do spektrometru ze STA. Získaný spektrogram pozadí je odečten z výsledného spektrogramu analýzy vzorku, čímž je zajištěn minimální vliv proplachovacího plynu STA a prostředí v přístroji FT-IR na celkovou analýzu.

Co se týká délky průběhu analýzy STA s FT-IR, ta je závislá na rychlosti ohřevu a na teplotním rozsahu měření. Pro analýzy popisované v této práci byl použit teplotní rozsah od teploty okolí do  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , při kterém je zajištěn rozklad všech organických složek obsažených ve vzorcích.

### 3.2 Charakteristika vzorků

K analýze byly vybrány materiály používané k výrobě kabelového pláště složené z polyetylen-vinyl acetátu (PEVA) a polyvinylchloridu (PVC), viz *Obr. 3.2* a *Obr. 3.3*. Materiály PEVA a PVC jsou pevné organické syntetické termoplasty<sup>17</sup> připravené polymerací, kterých se využívá k výrobě kabelové izolace. Vzorky byly dodány ve formě polotovarů. K vlastní analýze byly z těchto polotovarů vyraženy malé vzorky, které byly dále

<sup>16</sup> Pozadí – z angl. background

<sup>17</sup> Termoplasty – působení tepla způsobuje jejich tvárnost a formovatelnost

seříznuty k získání požadované hmotnosti. Hmotnost vzorků byla po optimalizaci měřicího procesu zvolena 12 mg. Takto nízká navážka zabrání teplotním diferencím vznikajícím uvnitř velkých vzorků a ve vzorku je docíleno stejnoměrného rozložení tepla. Z těchto důvodů bylo také nezbytné podrobit analýze vzorek složený vždy z jednoho celistvého kusu.

Postup výroby a základní vlastnosti obou zmíněných materiálů budou popsány v následujících podkapitolách.



Obr. 3.2 Vzorek PEVA



Obr. 3.3 Vzorek PVC

### 3.2.1 Polyetylen-vinyl acetát (PEVA)

V poslední době se zvyšuje použití polyetylen-vinyl acetátu (PEVA), který je oproti polyvinylchloridu (PVC) bezpečnější z hlediska ochrany životního prostředí a požární ochrany. Pro výrobu polyetylen-vinyl acetátu se používá vinyl acetát, nenasycený ester kyseliny octové, který se připravuje reakcí etylenu a kyseliny octové s kyslíkem za přítomnosti paladia jako katalyzátoru<sup>18</sup>. Společně s etylenem tvoří kopolymer etylen-vinyl acetát. Etylen-vinyl acetát dále slouží jako monomer, z něhož je polymerací vyroben polyetylen-vinyl acetát.[39, 40]

Vzhledem ke svým mechanickým a fyzikálním vlastnostem, především vysoké elasticitě, jež bývá zachována i při vyšším obsahu příměsí je polyetylen-vinyl acetát využíván k výrobě izolace kabelů. Jeho použití je bezpečné z hlediska požární ochrany, jelikož se jedná o bezhalogenový materiál. Nevýhodou materiálů, které používaly sloučeniny halogenu jako retardéry<sup>19</sup> hoření, byla tvorba leptavého, tmavého a jedovatého plynu. Proto k naplnění požadavků požární bezpečnosti a ochrany životního prostředí byly vyvinuty tzv. bezhalogenové retardéry hoření.[41, 42]

<sup>18</sup> Katalyzátor – urychlující činitel

<sup>19</sup> Retardér hoření – látka potlačující hoření [43]

Přidáním retardérů hoření lze ovlivnit tepelnou stabilitu materiálu, jeho odolnost vůči vzplanutí a hoření a v neposlední řadě také množství a povahu spalin, co se týká kouře, korozních vlastností a toxicity. Do etylen-vinyl acetátu jsou často přidávány retardéry hoření na bázi hydroxidů kovů jako hydroxid hlinitý  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , jenž je v literatuře označován jako ATH, či hydroxid hořečnatý  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Tyto hydroxidy při určitých teplotách produkují vodní páru, která způsobí ochlazení materiálu a naředění produktů pyrolýzy. Hlavním rozdílem mezi zmíněnými retardéry hoření je jejich teplotní odolnost. ATH se rozkládá při teplotách kolem  $180\div 200\text{ }^\circ\text{C}$ , zatímco rozklad  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  začíná při teplotách nad  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Nevýhodou hydroxidu hořečnatého je jeho vyšší cena oproti ATH, avšak  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nachází své uplatnění v termoplastech, jejichž výrobní teplota je vyšší jak teplota rozkladu ATH a proto nelze ATH v tomto případě použít.[41, 43, 44]

### 3.2.2 Polyvinylchlorid (PVC)

Polyvinylchlorid, zkráceně PVC, je jedním z nejmasověji vyráběných syntetických plastů. Jedním z hlavních důvodů je levná výroba vinylchloridu, značná chemická odolnost a také široké možnosti použití díky různým aditivům, jako jsou stabilizátory, modifikátory, změkčovadla, pigmenty, atd., s jejichž pomocí mohou být vlastnosti PVC snadno modifikovány. Základní suroviny pro výrobu polyvinylchloridu jsou kamenná sůl a ropa. Z vodného roztoku kamenné soli je pomocí elektrolýzy získáván hydroxid sodný, chlór a vodík. Z ropy je získán etylen. Etylen a chlór společně vytvoří 1,2 – dichlórethan, ze kterého v dalším stupni reakce vznikne vinylchlorid. Vinylchlorid je následně polymerací přeměněn na polyvinylchlorid. Pro výrobu izolace kabelů se používá měkčený polyvinylchlorid tzv. novoplast, který je polotuhý až elastický.[45, 46, 47, 48]

Značným problémem polyvinylchloridu je uvolňování chlorovodíku během rozkladu materiálu, například při hoření. Chlorovodík je bezbarvý, vysoce dráždivý plyn, který je toxický a žravý, leptá sliznice, pokožku a způsobuje slzení. Na sliznicích a při kontaktu se vzdušnou vlhkostí totiž vzniká kyselina chlorovodíková, která je nebezpečná jak pro zdraví člověka, tak pro životní prostředí. Proto je v současné době tendence upouštět od masivního používání PVC.[49, 50]

### 3.3 Optimalizace měření

Před vlastním měřením byla provedena optimalizace měřicího režimu sledující vliv různých rychlostí ohřevu a navážky. Pro optimalizaci byl zvolen vzorek materiálu PEVA, který byl podroben analýzám nejprve při různých rychlostech ohřevu. Následně byly výsledky analýzy STA vyhodnoceny prostřednictvím softwaru TA Universal Analysis,

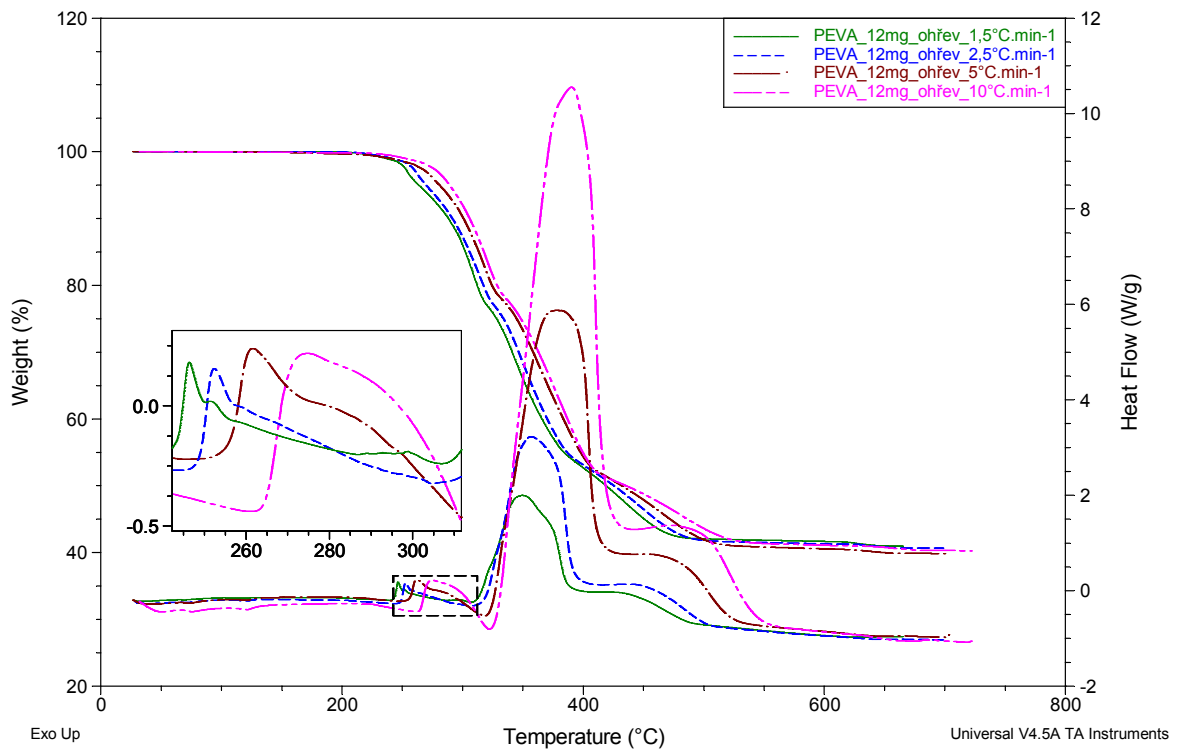


zatímco výsledky FT-IR analýzy byly zpracovány pomocí softwaru OMNIC a jejich výsledky byly následně porovnány. Při posuzování vhodnosti jednotlivých rychlostí ohřevů byly u simultánní analýzy porovnány křivky TGA a DSC a z FT-IR analýzy Gram-Schmidtovy diagramy, konturové mapy a 3D diagramy. Posléze bylo stejným způsobem optimalizováno množství navážky vzorku pro navážky 5, 12 a 24 mg.

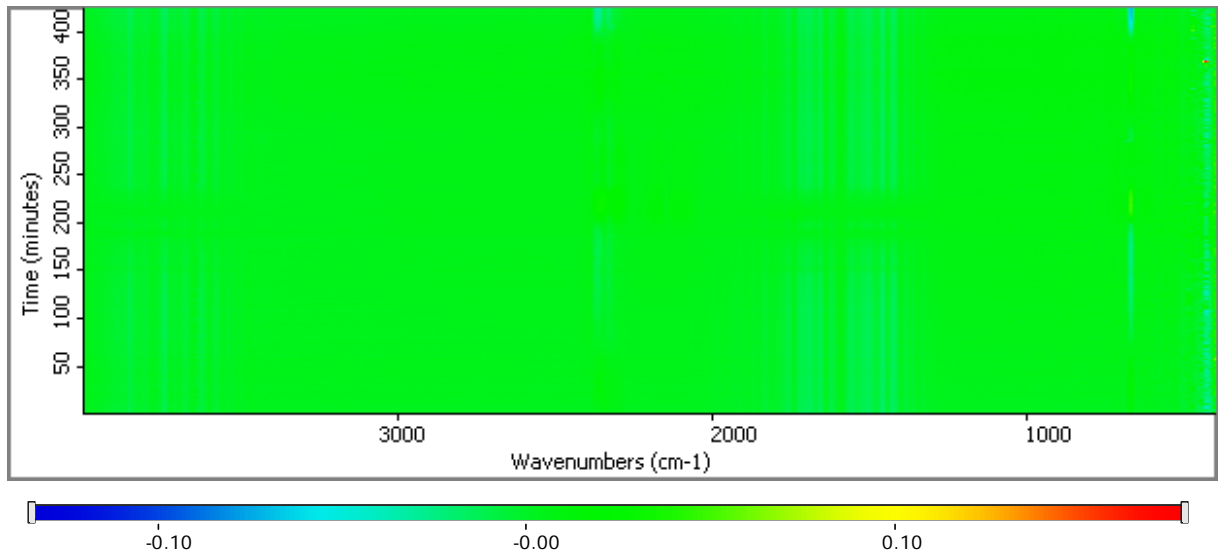
### 3.3.1 Optimalizace rychlosti ohřevu

Pro optimalizaci měřicího procesu byly vybrány rychlosti ohřevu 1,5; 2,5; 5 a 10 °C·min<sup>-1</sup> při zvolené navážce vzorku 12 mg. Jak je patrné z výsledků STA (viz *Obr. 3.4*) při pomalejších rychlostech ohřevu lze sledovat, že u TGA i DSC křivek dochází k zaznamenání počátku a ukončení jednotlivých reakcí při nižších teplotách.[11] Dále u DSC křivek s rostoucí rychlostí ohřevu dochází k výraznějšímu průběhu reakcí zaznamenanému vyššími píky. Při rychlosti ohřevu 1,5 °C·min<sup>-1</sup> dochází k velice pozvolnému průběhu reakcí i úbytkům hmotnosti a postupnému uvolňování reakčních plynů, což je sice vhodné pro záznam TGA (viz *Obr. 3.4*), ale u měření pomocí FT-IR (viz *Obr. 3.5* a *Obr. 3.9*) získáme spektrogram s malými množstvími uvolněných reakčních plynů v jednotlivých okamžicích analýzy.

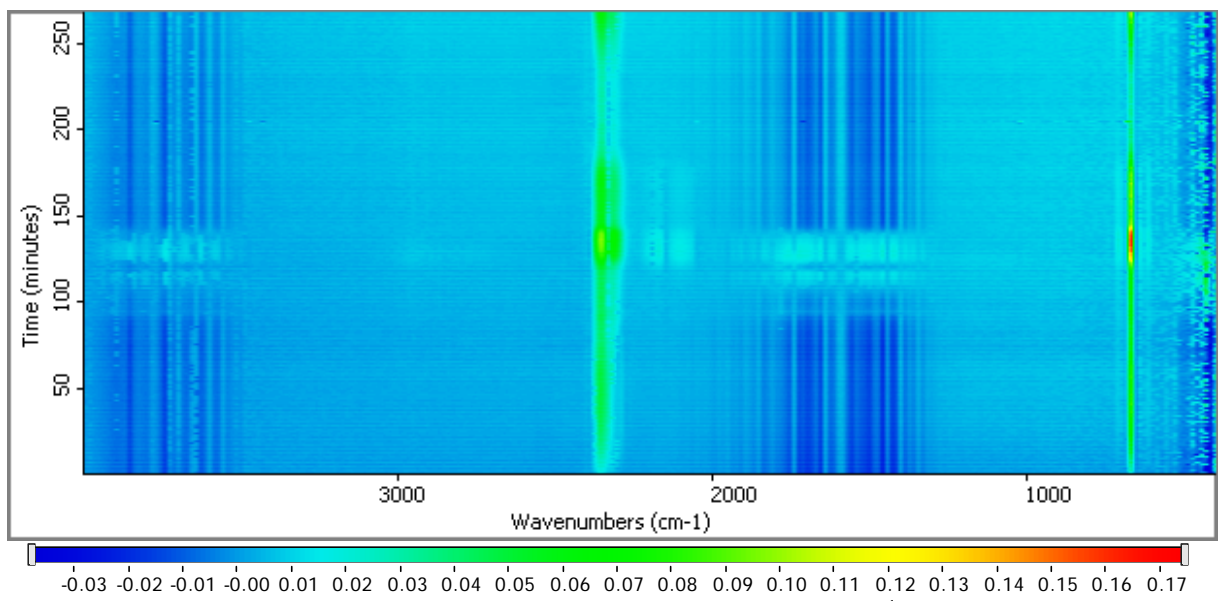
Při zvyšování rychlosti ohřevu lze u FT-IR analýzy pozorovat vyšší množství plynů uvolňovaných během kratšího časového úseku, čímž tedy dochází ke zvýraznění píků, které můžeme pozorovat jak na konturových mapách (*Obr. 3.5* až *Obr. 3.8*), tak i na 3D diagramech (*Obr. 3.9* až *Obr. 3.12*). Porovnáním konturových map (*Obr. 3.7* vs. *Obr. 3.8*) či 3D diagramů (*Obr. 3.11* vs. *Obr. 3.12*) pro rychlosti ohřevu 5 °C·min<sup>-1</sup> a 10 °C·min<sup>-1</sup> lze zjistit, že při zvýšení rychlosti ohřevu na 10 °C·min<sup>-1</sup> nejsou zaznamenány pásy některých produktů rozkladu vzorku. Tento jev bývá vysvětlován příliš velkou rychlostí ohřevu, kvůli které nedojde k dostatečnému záznamu některých složek. Z tohoto důvodu byla pro další měření vybrána jako nejvhodnější rychlost ohřevu 5 °C·min<sup>-1</sup>. Tento závěr byl podpořen i výsledky Gram-Schmidtových diagramů (*Obr. 3.13*), kde u diagramu pro rychlost ohřevu 10 °C·min<sup>-1</sup> lze rozlišit pouze jeden pík, zatímco předchozí nižší pík nebyl zaznamenán. Naopak Gram-Schmidtoův diagram pro rychlost ohřevu 5 °C·min<sup>-1</sup> koresponduje s křivkami DSC a TGA.



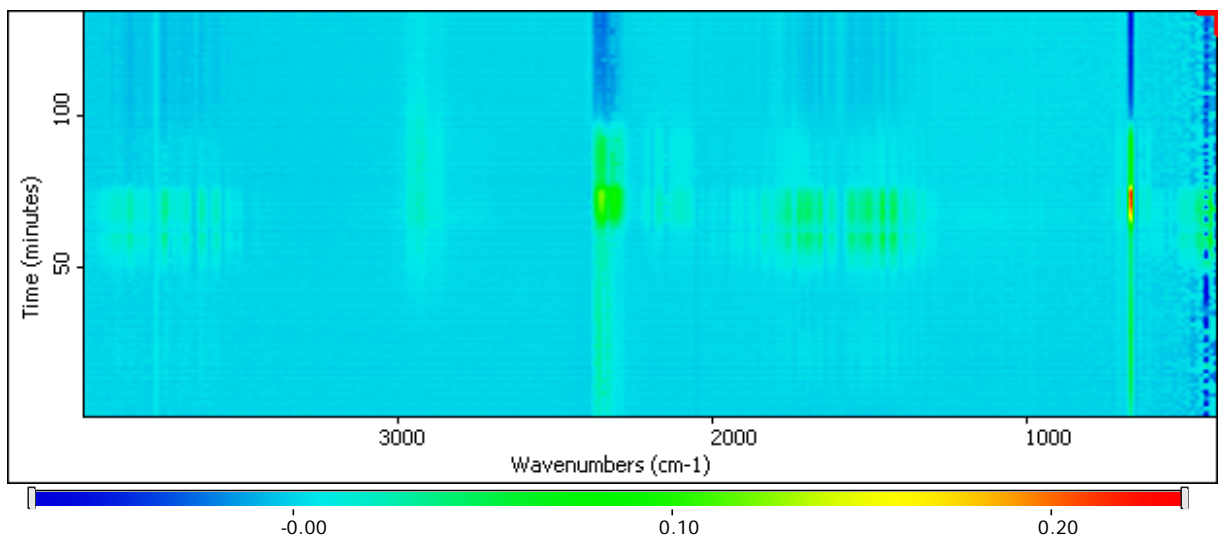
Obr. 3.4 PEVA – TGA a DSC křivky pro různé rychlosti ohřevu



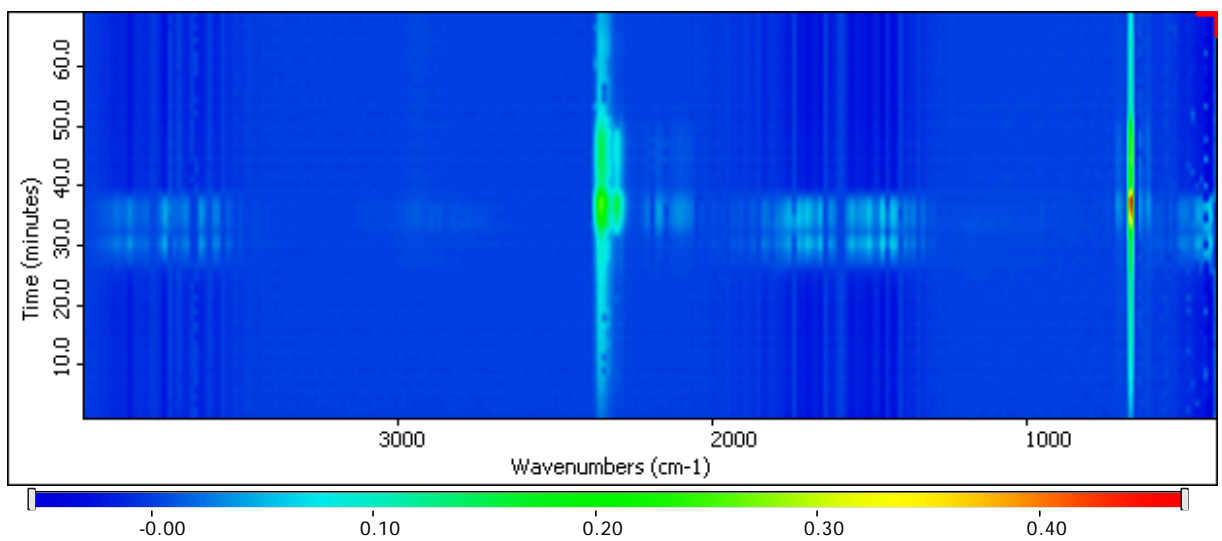
Obr. 3.5 PEVA – konturová mapa pro rychlost ohřevu 1,5 °C·min<sup>-1</sup> (navážka 12 mg)



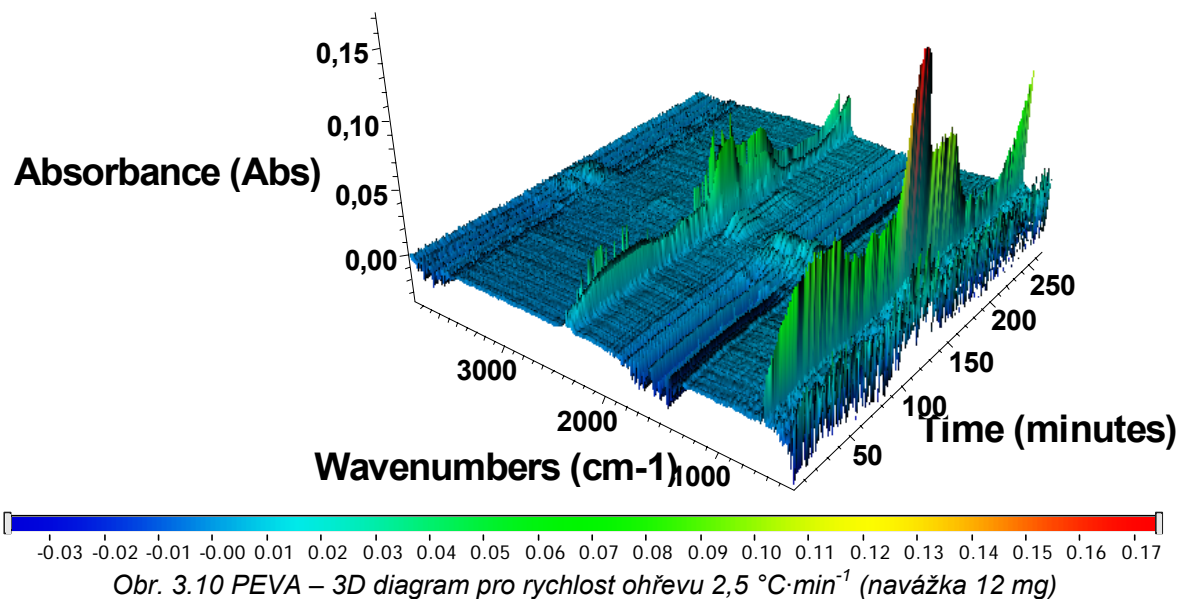
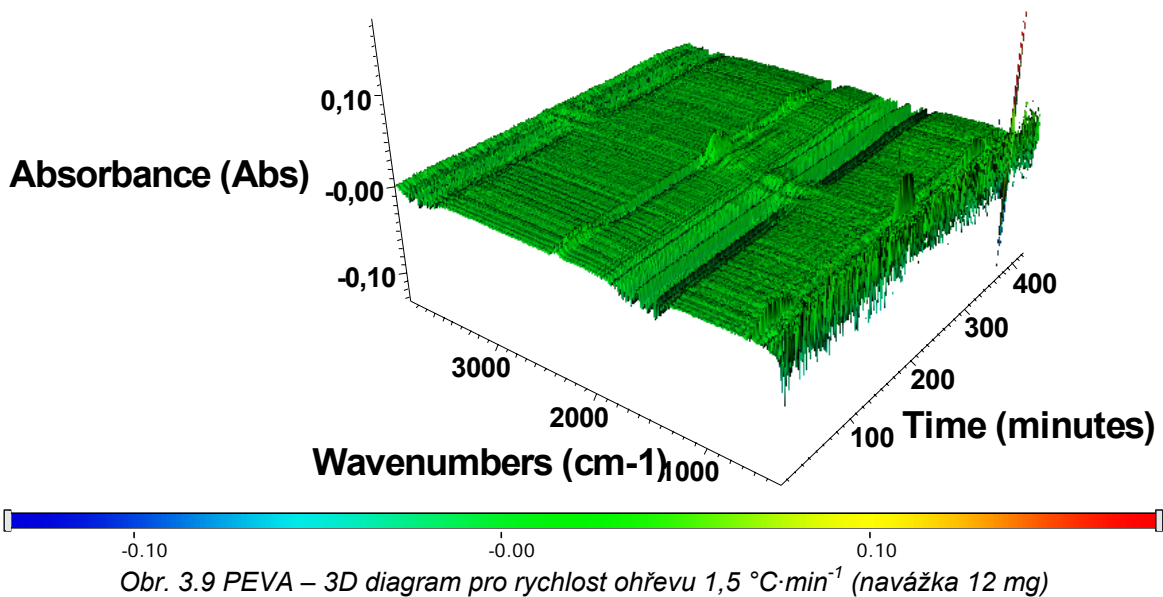
Obr. 3.6 PEVA – konturová mapa pro rychlost ohřevu 2,5 °C·min<sup>-1</sup> (navážka 12 mg)

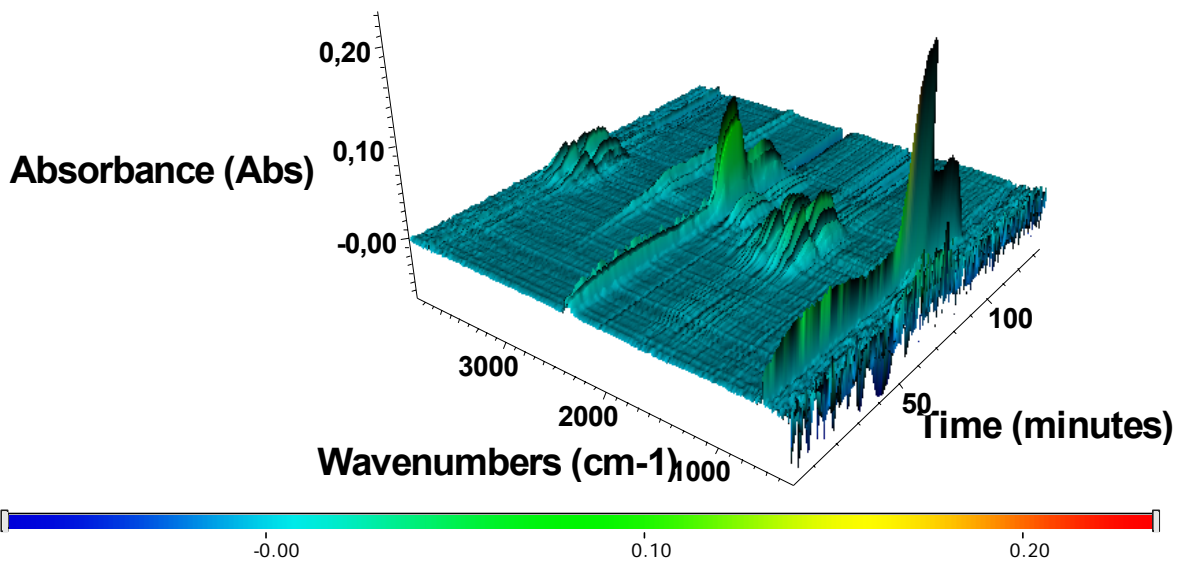


Obr. 3.7 PEVA – konturová mapa pro rychlost ohřevu 5 °C·min<sup>-1</sup> (navážka 12 mg)

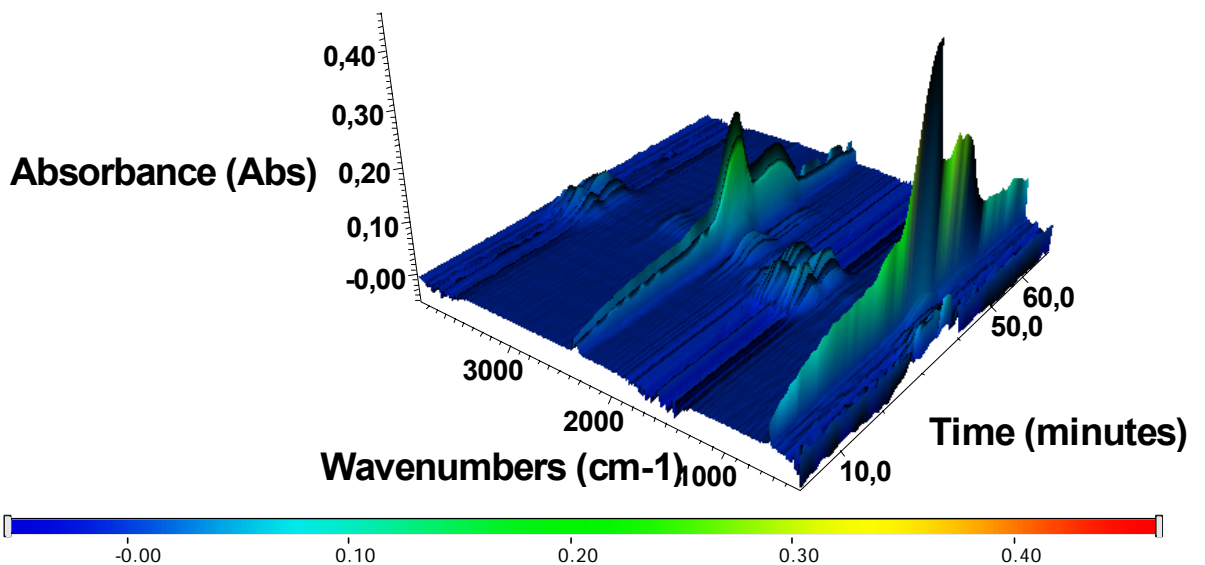


Obr. 3.8 PEVA – konturová mapa pro rychlost ohřevu 10 °C·min<sup>-1</sup> (navážka 12 mg)

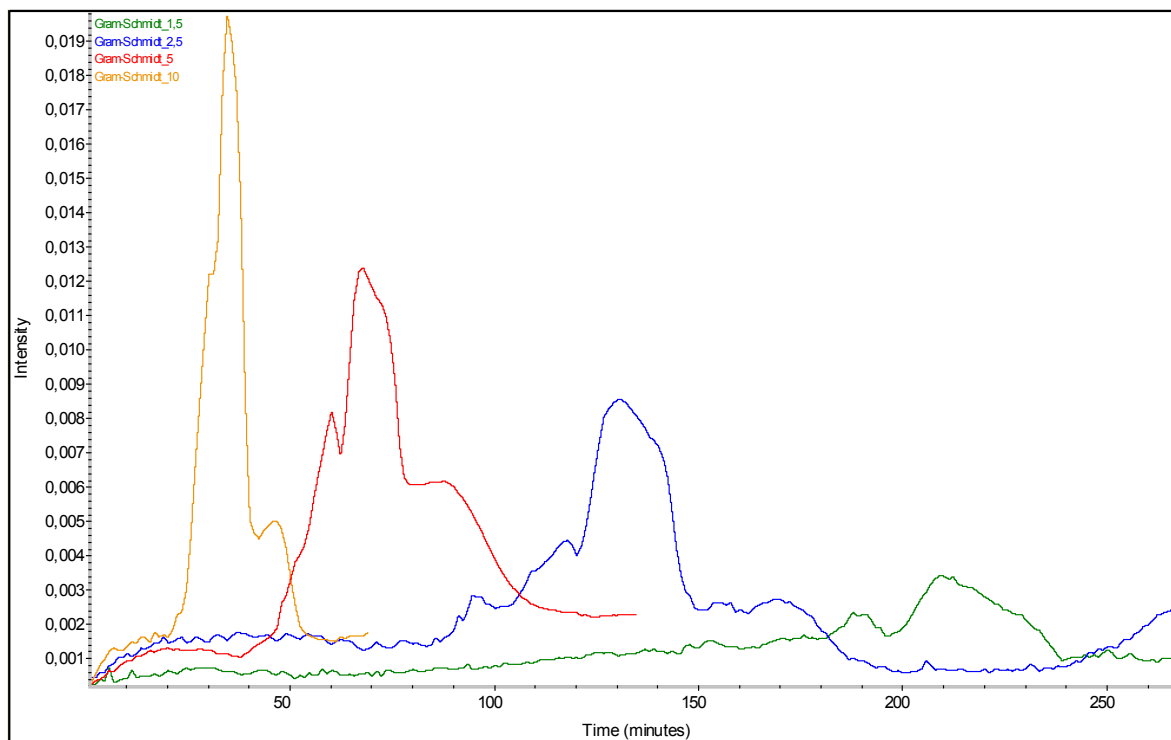




Obr. 3.11 PEVA – 3D diagram pro rychlost ohřevu 5 °C·min<sup>-1</sup> (navážka 12 mg)



Obr. 3.12 PEVA – 3D diagram pro rychlost ohřevu 10 °C·min<sup>-1</sup> (navážka 12 mg)

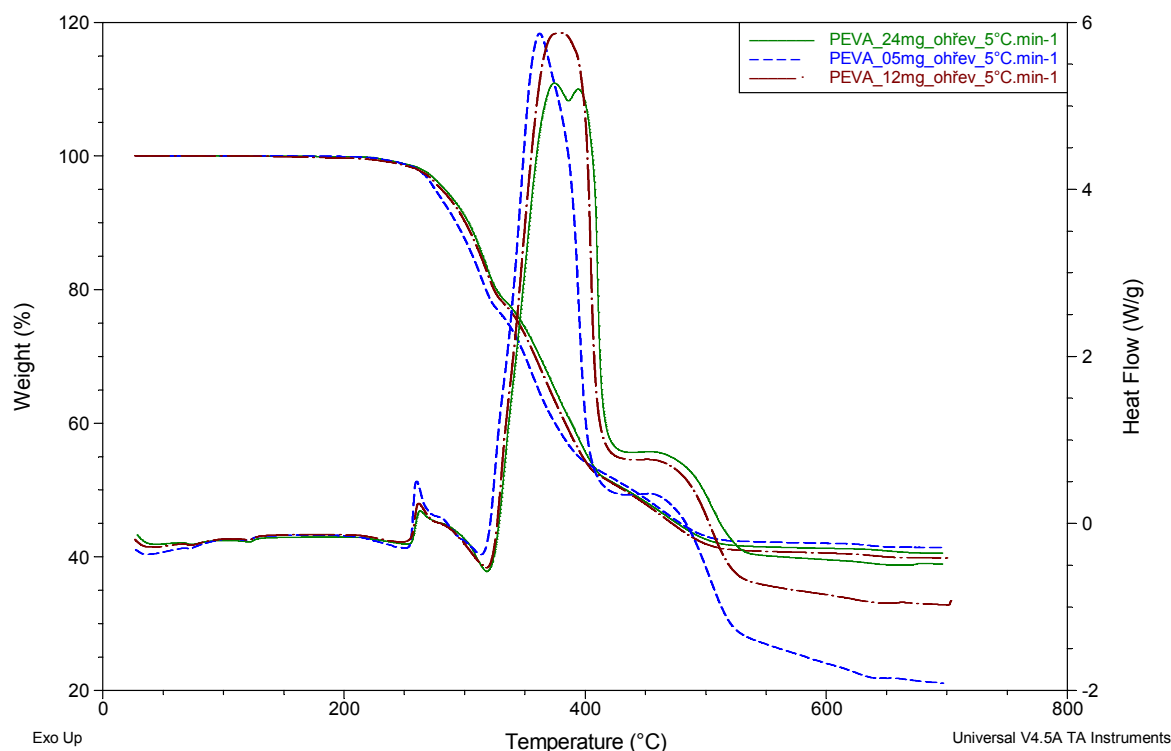


Obr. 3.13 PEVA – Gram-Schmidtovy diagramy pro různé rychlosti ohřevu

### 3.3.2 Optimalizace navážky

Podle výsledků uvedených v předchozí kapitole byla zvolena rychlost ohřevu  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , jež poskytovala pro vzorek o navážce 12 mg největší množství informací. Pro ověření optimalizace byl dále zvolen jeden vzorek s nižší hmotností a druhý o vyšší navážce. K porovnání byly tedy provedeny STA a FT-IR analýzy pro navážky 5, 12 a 24 mg. Jejich výsledky byly porovnány stejnými způsoby jako v předchozí kapitole při komparaci různých rychlostí ohřevu.

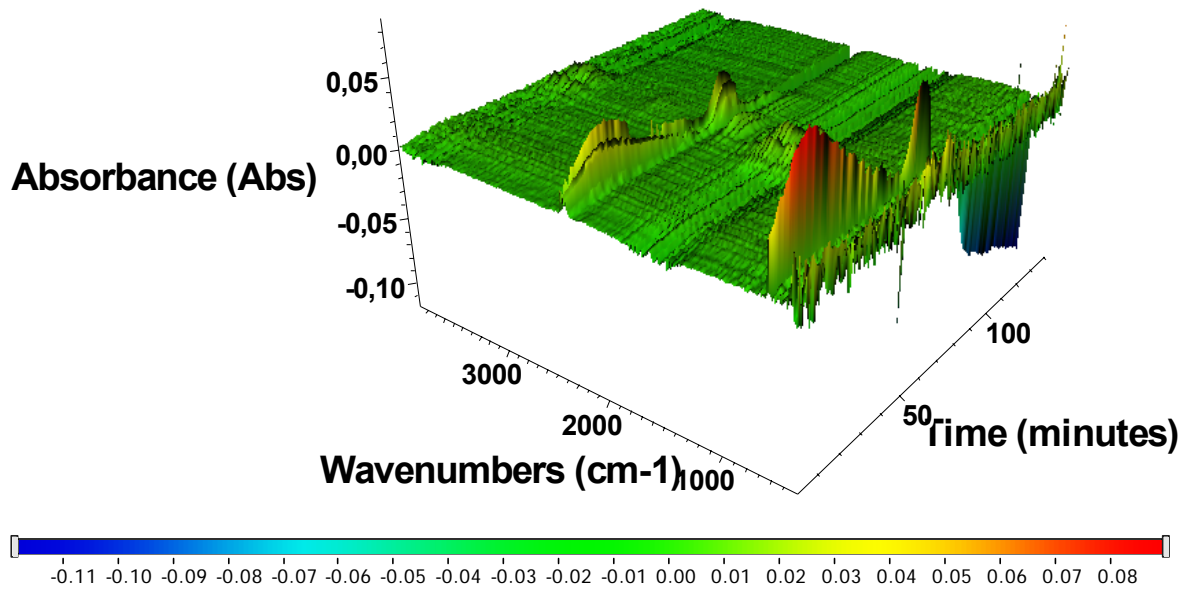
Při pohledu na výsledky simultánní termické analýzy *Obr. 3.14* si lze povšimnout vlivu množství navážky vzorku na průběh křivky TGA. Větší množství navážky zabraňuje okamžité změně hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě, která je žádána pro dobře rozlišitelný záznam jednotlivých reakcí. Větší hmotnost vzorku také brání rychlému odvodu plynných produktů rozkladu, vznikají i teplotní gradienty uvnitř materiálu, což zabraňuje rovnoměrnému prohřátí vzorku, především u vzorků s nízkou tepelnou vodivostí.[11] Hlavní vliv hmotnosti vzorků na měření pomocí DSC spočívá ve zvyšování prudkosti záznamu DSC křivky se snižující se hmotností vzorku. U vzorku o navážce 24 mg lze pozorovat při nejvyšším exotermním píku zvlnění, jež se u vzorků s nižšími navážkami nevyskytovalo. Tento jev lze vysvětlit právě nekonstantním rozložením teploty v celém vzorku, které má za důsledek rozdělení průběhu jedné reakce na části. Ze všech výše uvedených důvodů vyplývá, že pro analýzu TGA i DSC by bylo vhodné volit vzorky o nižších hmotnostech.



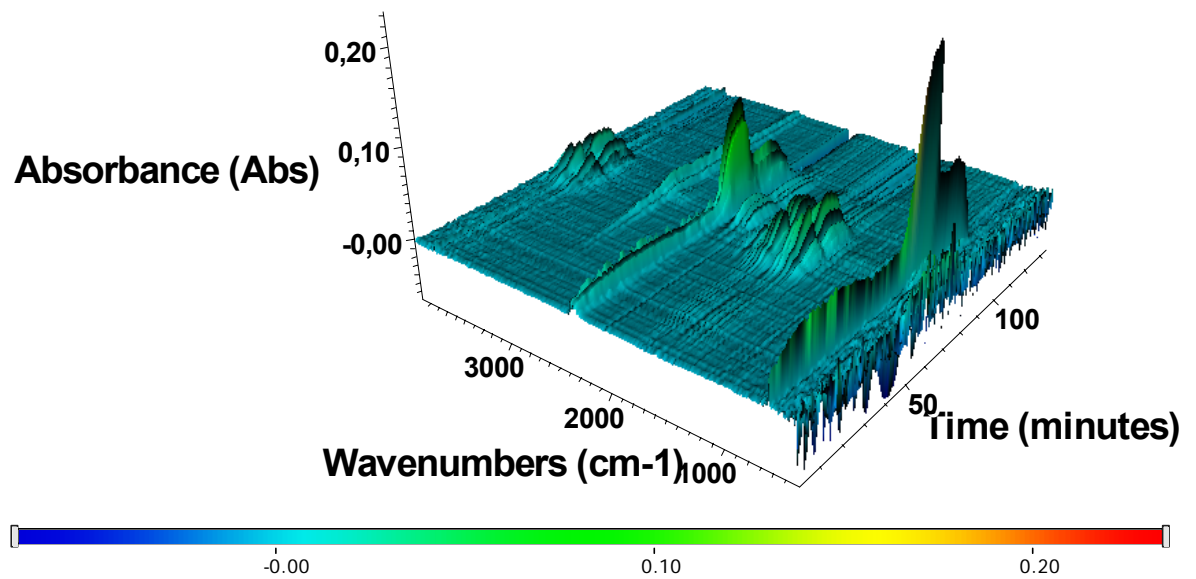
Obr. 3.14 PEVA – DSC-TGA optimalizace hmotnosti vzorku

Na porovnání výsledků simultánní termické analýzy navazovalo srovnání výsledků získaných pomocí FT-IR analýzy, respektive 3D diagramů (Obr. 3.15, Obr. 3.16 a Obr. 3.17). Při prvním pohledu bylo zřejmé, že vzorek o nejnižší navážce 5 mg (Obr. 3.15) není pro FT-IR analýzu vhodný vzhledem k malému množství uvolněných plynů. Vzhledem k nízké absorbanci (max. cca 0,08) se zde vyskytuje riziko překrytí či nezaznamenání některých pásů plynů. Porovnáme-li záznamy FT-IR analýzy pro vzorky o hmotnosti 12 mg a 24 mg (Obr. 3.16 a Obr. 3.17) vidíme na rozsahu měřítek grafů stoupající trend v záznamu velikosti absorbance v závislosti na zvyšující se hmotnosti vzorku. Při bližším srovnání těchto navážek si lze povšimnout, že časový průběh pásu uhlovodíků byl zaznamenán lépe při navážce 12 mg oproti 24 mg (Obr. 3.18 a Obr. 3.19) pravděpodobně z důvodu příliš velké 24mg navážky, která zabránila postupnému uvolňování uhlovodíků. Další naměřené výstupy použité ke srovnání vlivu navážky (konturové mapy či Gram-Schmidtovy diagramy) jsou vloženy v příloze (viz Příloha B).



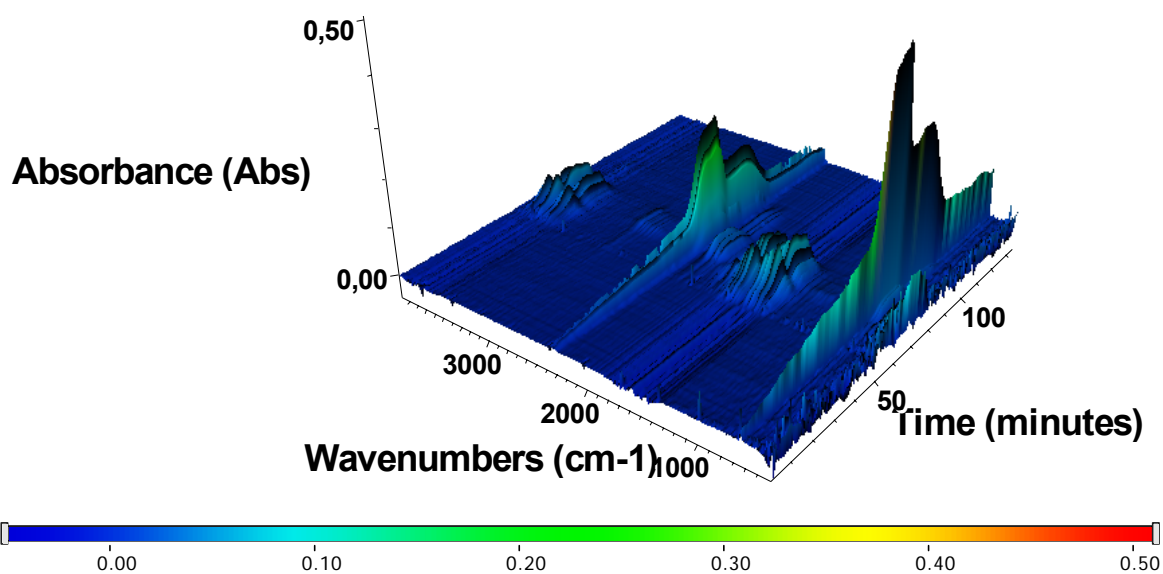


Obr. 3.15 PEVA – 3D diagram navážka 5 mg (rychlost ohřevu  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

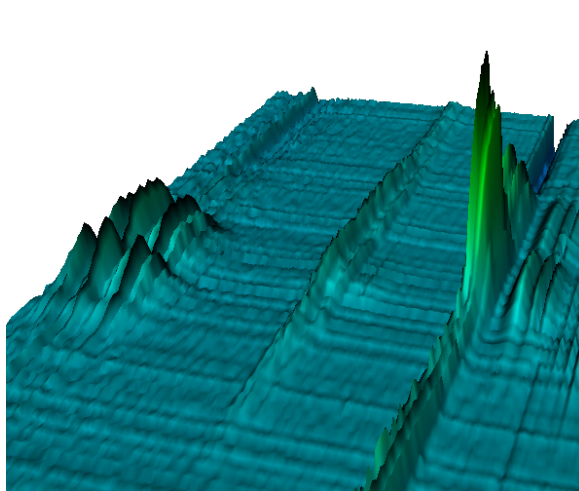


Obr. 3.16 PEVA – 3D diagram navážka 12 mg (rychlost ohřevu  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

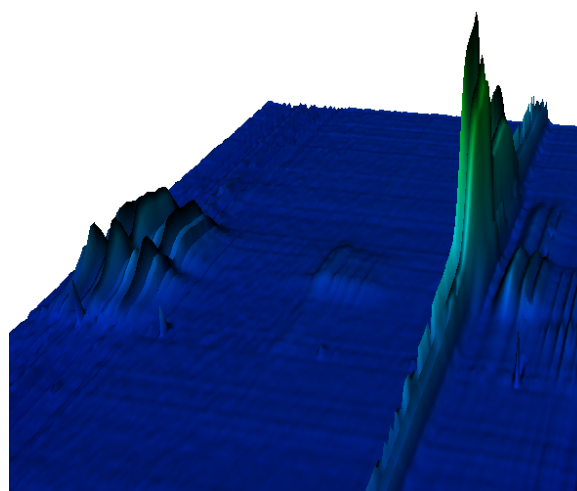




Obr. 3.17 PEVA – 3D diagram navážka 24 mg (rychlost ohřevu 5 °C·min<sup>-1</sup>)



Obr. 3.18 PEVA – 3D diagram navážka 12 mg - detail (uprostřed uhlovodíkový pás)



Obr. 3.19 PEVA – 3D diagram navážka 24 mg - detail (uprostřed uhlovodíkový pás)

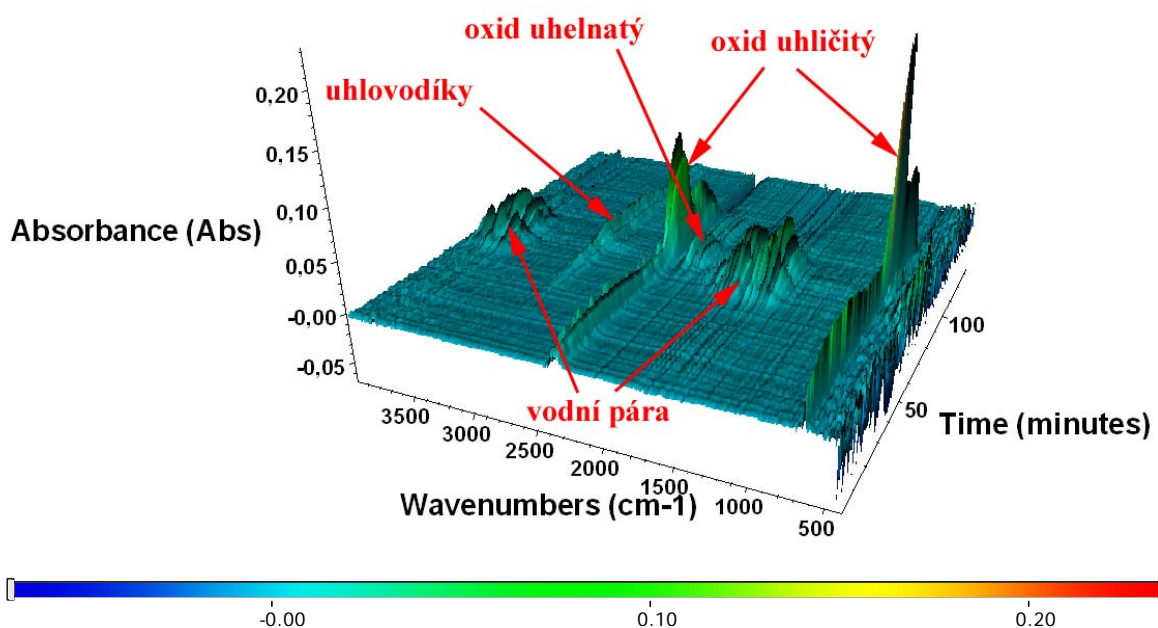
### 3.4 Interpretace získaných dat

V této části práce budou vyhodnocena data získaná prostřednictvím STA a FT-IR analýzy u materiálů PEVA a PVC. U výsledků FT-IR analýzy je třeba počítat s určitým časovým zpožděním vůči křivkám DSC a TGA měření s ohledem na čas potřebný k transportu plynů uvolněných během tepelného rozkladu do přístroje Nicolet 380, který slouží k FT-IR analýze.

#### 3.4.1 Analýza polyetylen-vinyl acetátu

Dle Hull et al. [41] se materiál etylen-vinyl acetát (EVA) rozkládá ve dvou krocích: při teplotách mezi 300÷350 °C dochází nejprve k reakcím spojeným se ztrátou kyseliny octové vedoucí k tvorbě nenasycených polyenů<sup>20</sup> a přibližně při teplotě 430 °C následuje náhodné štěpení řetězců zbývajících materiálu tvořící nenasycené páry jako buten a etylen.

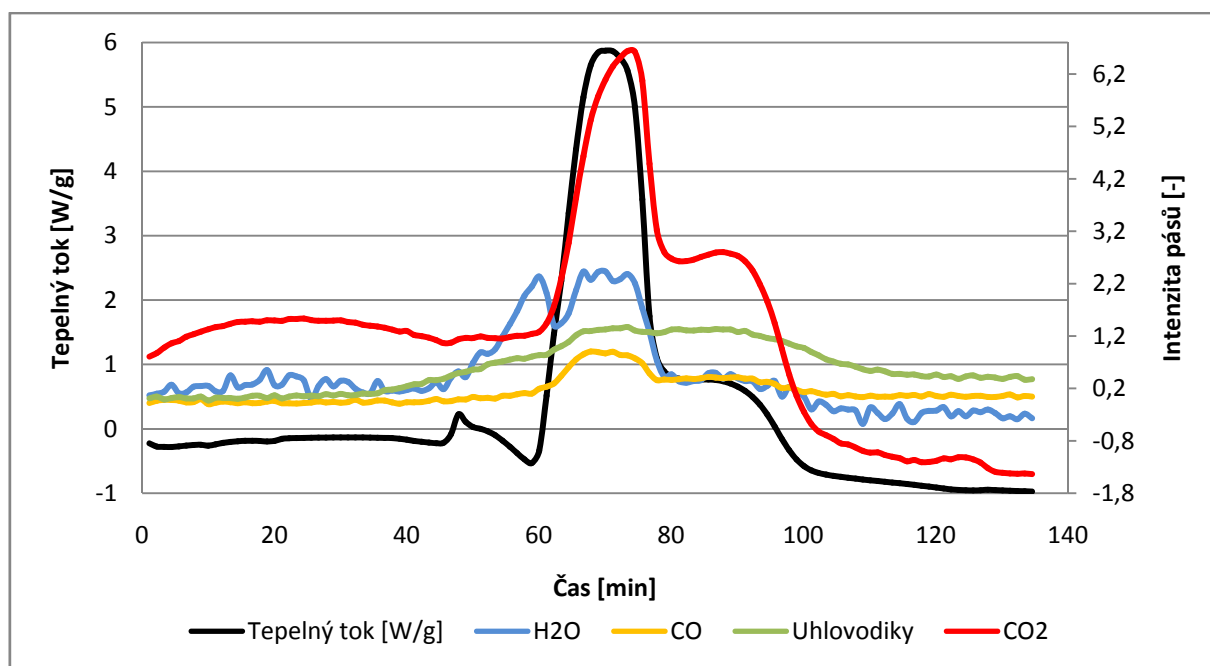
Pro počáteční orientaci byla provedena základní analýza FT-IR spektra naměřeného na vzorku materiálu PEVA o navážce 12 mg při rychlosti ohřevu 5 °C·min<sup>-1</sup>. Na 3D diagramu (viz Obr. 3.20) lze identifikovat intenzivní pásy oxidu uhličitého, oxidu uhelnatého, vodní páry a pás uhlovodíků.[51, 52] Pásy jednotlivých uvolněných plynů byly dále vyhodnoceny pomocí chemigramů a porovnány s výsledky DSC analýzy.



Obr. 3.20 3D diagram materiálu PEVA s vyznačenými nejintenzivnějšími pásy

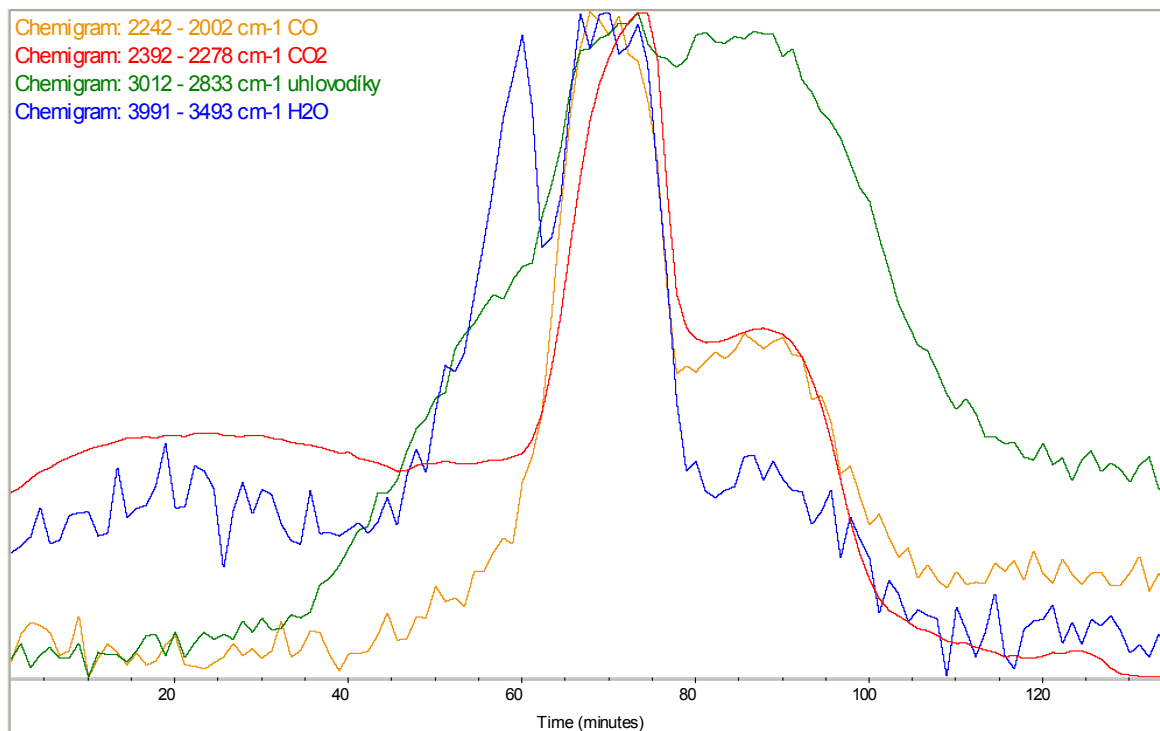
<sup>20</sup> Polyeny – nenasycené uhlovodíky se dvěma či více dvojnými vazbami mezi atomy uhlíku [53]

Při analýze DSC křivky (Obr. 3.21 a Obr. 3.23) lze pozorovat čtyři endotermní a tři exotermní reakce. Z počátku analýzy můžeme sledovat dvě endotermní reakce (viz detail Obr. 3.23) s lokálními minimy při teplotách 73,44 °C (10. minuta) a 121,42 °C (20. minuta), které vypovídají o tavení struktury materiálu. Teplota 73,44 °C koresponduje s teplotou tavení vinyl acetátu, zatímco vyšší teplota odpovídá teplotě tavení polyetylenu.[54] Při těchto reakcích nejsou uvolněny žádné plyny, jedná se pouze o změnu struktury. Proto tyto reakce nezpůsobí žádný úbytek hmotnosti. Přibližně od 190 °C (34. minuta) probíhá další pozvolná endotermní reakce, bez výrazných projevů. Pomocí srovnání průběhu DSC s chemigramy získanými FT-IR analýzou (viz Obr. 3.21) je však možné již v této době pozorovat počátek uvolňování uhlovodíků (přehledněji na Obr. 3.22). Počátek první výrazné exotermní reakce na DSC křivce je zaznamenán cca při 250 °C (45. minuta). Tato exotermní reakce vrcholící při 261,42 °C (47. minuta) je provázena uvolňováním vody, jež je zaznamenáno mezi 40.-60. minutou v chemigramu získaném FT-IR analýzou (taktéž na Obr. 3.24). Tento jev svědčí o přítomnosti retardéru hoření, v tomto případě se bude podle teploty rozkladu pravděpodobně jednat o hydroxid hlinitý, neboli ATH.[41, 43] Uvolnění vody má za následek lokální ochlazení vzorku, které je na DSC křivce zaznamenáno jako endotermní jev. Avšak po vyčerpání retardéru hoření přestává být uvolňována voda a poté při cca 318 °C (59. minuta) dochází k prudké exotermní reakci spojené s deacetylací. Při analýze uvolněných plynů pomocí FT-IR chemigramů lze pozorovat rozklad materiálu provázený uvolňováním oxidu uhličitého CO<sub>2</sub>, oxidu uhelnatého CO a vodních par H<sub>2</sub>O. Taktéž je znovu zaznamenán nárůst v uvolňování uhlovodíků, který byl během působení retardéru hoření utlumen.



Obr. 3.21 PEVA - porovnání výsledků DSC a FT-IR analýzy

Nízké intenzity uhlovodíkového pásu a pásu oxidu uhelnatého mají za důsledek snížení přehlednosti průběhu uvolňování těchto plynů. Proto jsou na *Obr. 3.22* dále doplněny chemigramy jednotlivých uvolněných plynů bez společného měřítka intenzit, chemigram každé složky je zde zobrazen ve svém plném měřítku<sup>21</sup>.

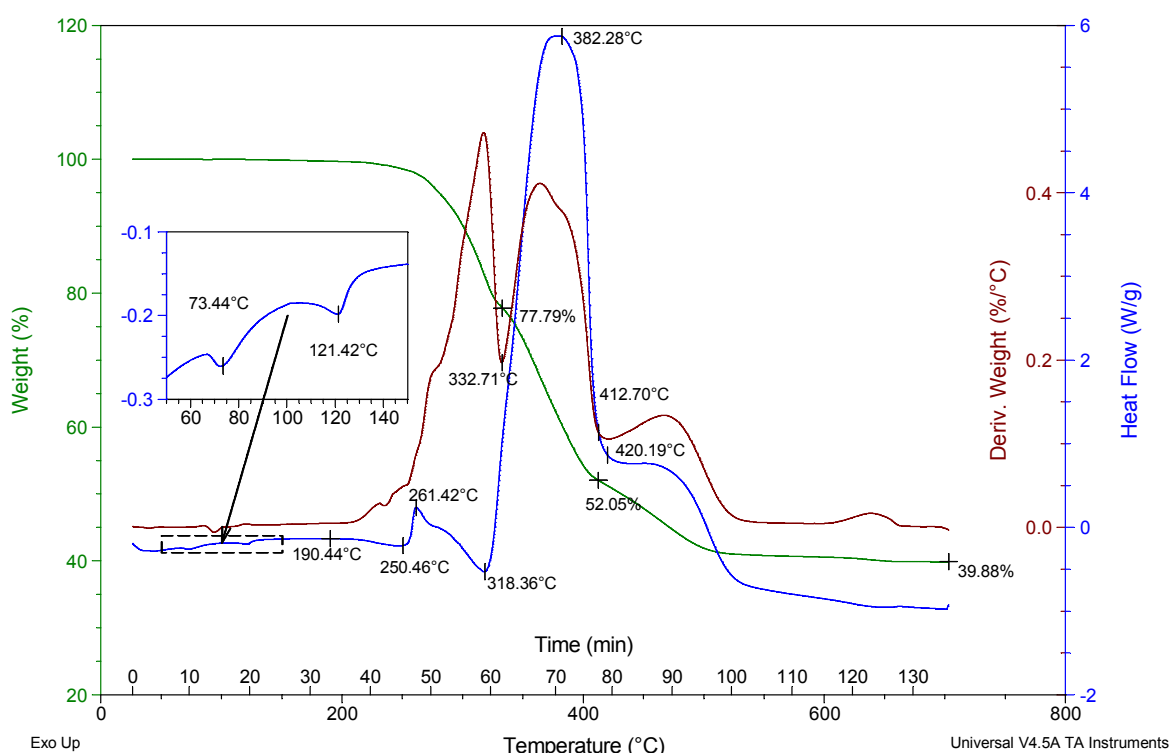


*Obr. 3.22 PEVA – chemigramy uvolněných plynů v plném měřítku intenzit*

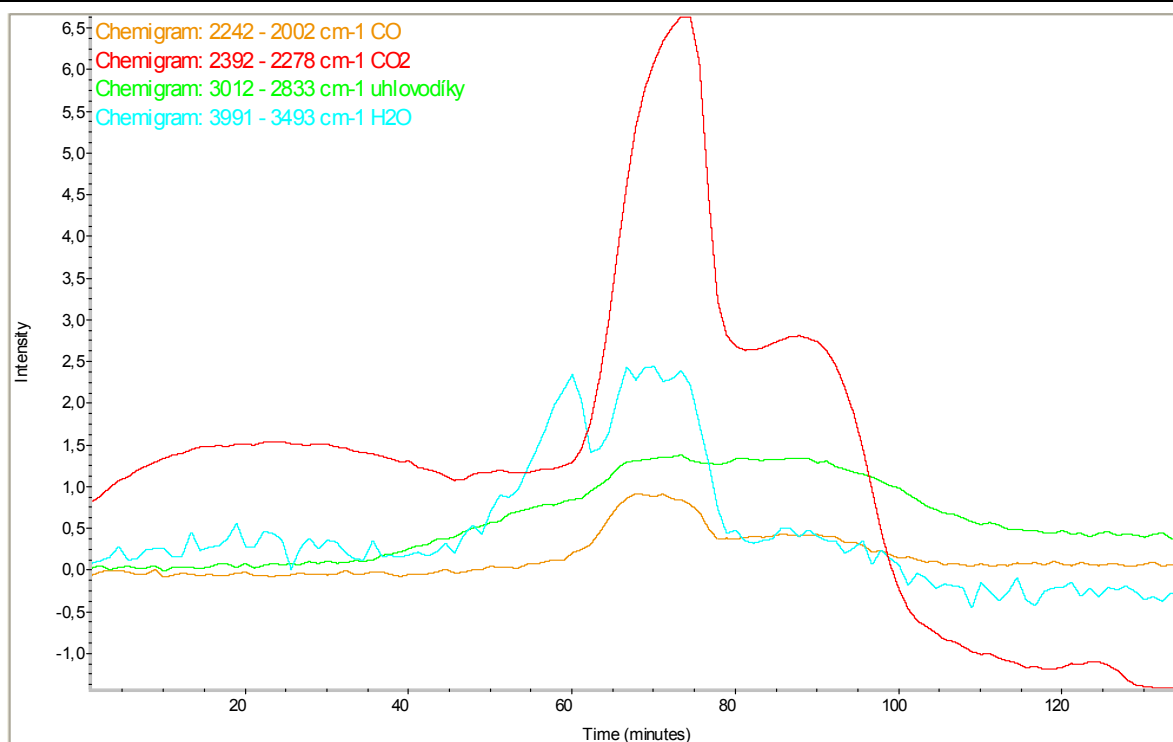
Jak již bylo zmíněno dříve, prudká reakce počínající při 318 °C (59. minuta) je spojená dle literatury s uvolňováním kyseliny octové. Ve spektrogramu se však nenachází záznam v pásmu o vlnočtu 1105 cm<sup>-1</sup>, který odpovídá kyselině octové.[52] S největší pravděpodobností bylo ze vzorku uvolněno příliš malé množství kyseliny, které nebylo přístrojem zaznamenáno. Tato reakce vrcholí dle záznamu DSC při 382,28 °C (71. minuta). Na ni navazuje cca při 420 °C (79. minuta) poslední exotermní reakce spojená dle literatury [41, 42, 43] s degradací struktury uhlovodíkového řetězce, kdy probíhá náhodné štěpení řetězců zbývajícího materiálu. Tento jev je potvrzen na *Obr. 3.22*, kdy zůstává intenzita uvolňovaných uhlovodíků stále stejně vysoká i mezi 80.÷95. minutou analýzy. Na *Obr. 3.21* lze sledovat shodu dalšího záznamu křivky DSC s intenzitou plynů CO<sub>2</sub> a taktéž CO (lépe viditelné na *Obr. 3.22*). Podle literatury [41] by v této části rozkladu měl být přítomen etylen či buten, v příslušných pásech se je ale nepodařilo identifikovat zřejmě ze stejného důvodu jako v případě kyseliny octové.

<sup>21</sup> Z angl. full scale

Zlomky křivky TGA zaznamenávající úbytky hmotnosti, které jsou zvýrazněny pomocí derivační termogravimetrie (DTG), korespondují se záznamem průběhů jednotlivých reakcí pomocí DSC. Na Obr. 3.23 lze z křivky TGA, potažmo z DTG, vyčíst tři hlavní kroky tepelné degradace. Materiál PEVA je váhově stabilní přibližně do teploty 200 °C (35. minuta). První významný úbytek hmotnosti (o 22 %) nastává cca mezi 250÷333 °C (45.÷62. minuta), kdy se jedná o počátek hoření utlumený působením retardéru hoření. Dále navazuje váhový úbytek mezi teplotami 333÷413 °C (62.÷79. minuta) způsobený kompletní degradací polymerní struktury, jež je doprovázena vývojem plynů ve všech sledovaných oblastech (CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O a uhlovodíky) a dle výše zmiňované literatury [41] taktéž ztrátou kyseliny octové. V této fázi tepelného rozkladu zbývá 52 % původní hmotnosti vzorku. Po 413 °C (79. minuta) nastává poslední krok štěpení struktury uhlovodíkového řetězce. Na konci analýzy se křivka TGA ustaluje na necelých 40 % původní hmotnosti vzorku a v kelímku zůstávají pozůstatky retardéru hoření ve formě bílého prášku (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).[43]



Obr. 3.23 DSC, TGA a DTG analýza materiálu PEVA

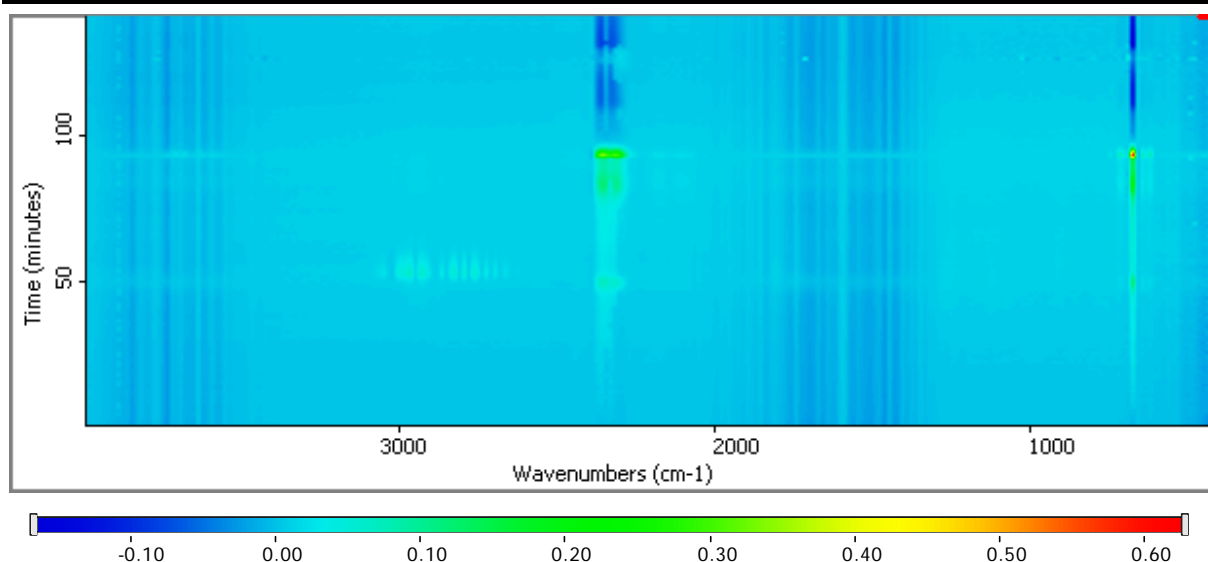


Obr. 3.24 PEVA – chemigramy uvolněných plynů se společným měřítkem

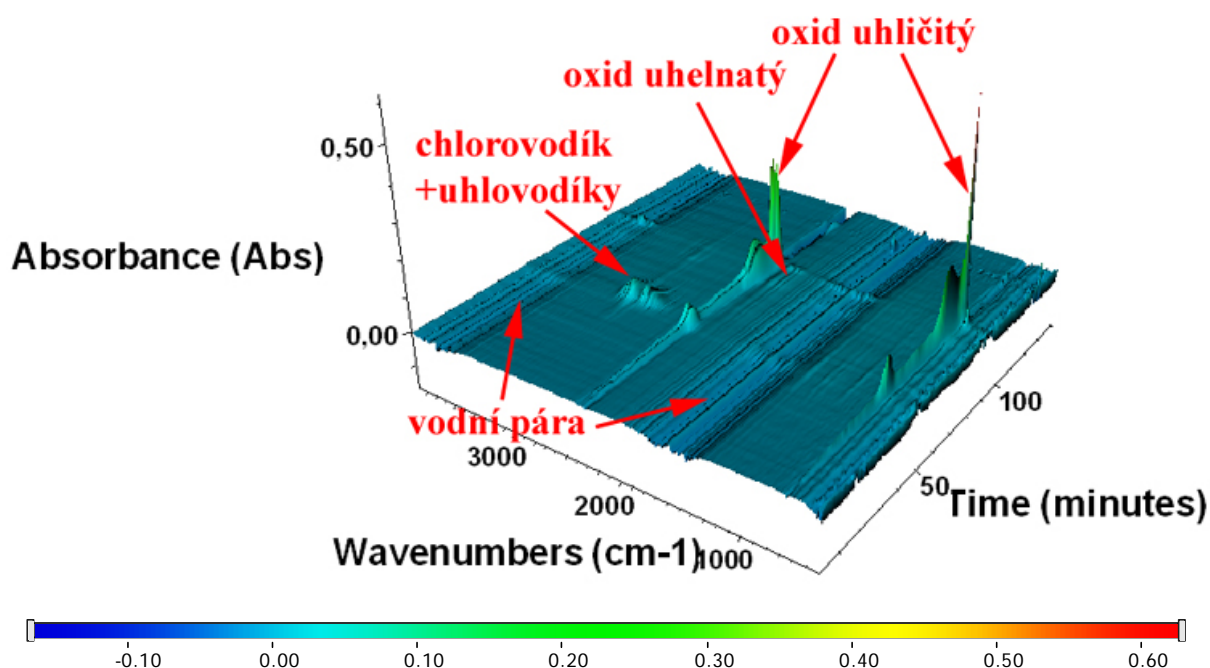
### 3.4.2 Analýza polyvinylchloridu

Dle literatury [55] probíhá tepelný rozklad surového PVC ve třech krocích. Během prvního kroku dochází především k uvolňování chlorovodíku HCl, při kterém je zaznamenána zároveň voda, benzen, naftalen, toluen a další alkylované benzeny. Důležité je zmínit, že tento krok není u surového PVC doprovázen uvolňováním oxidu uhličitého CO<sub>2</sub>. Druhý a třetí krok je doprovázen pouze uvolňováním CO<sub>2</sub> a vody, jež je způsobeno hořením zbývající struktury polymeru.[48, 55]

Dodaný vzorek PVC o navážce 12 mg byl analyzován při rychlosti ohřevu 5 °C·min<sup>-1</sup>. Na konturové mapě a 3D diagramu FT-IR analýzy (viz Obr. 3.25 a Obr. 3.26) je možno identifikovat pásy oxidu uhličitého, vodní páry, oxidu uhelnatého a pás chlorovodíku HCl a uhlovodíků.[56] Jelikož se pásy HCl a uhlovodíků překrývají, je obtížné je od sebe oddělit. Tyto pásy budou tedy v analýzách zkoumány společně a interpretovány dle literatury. Tyto pásy uvolněných plynů budou dále vyhodnoceny pomocí chemigramů a porovnány s výsledky DTG (viz Obr. 3.28).



Obr. 3.25 PVC - konturová mapa 5 °C·min<sup>-1</sup> (navážka 12 mg)



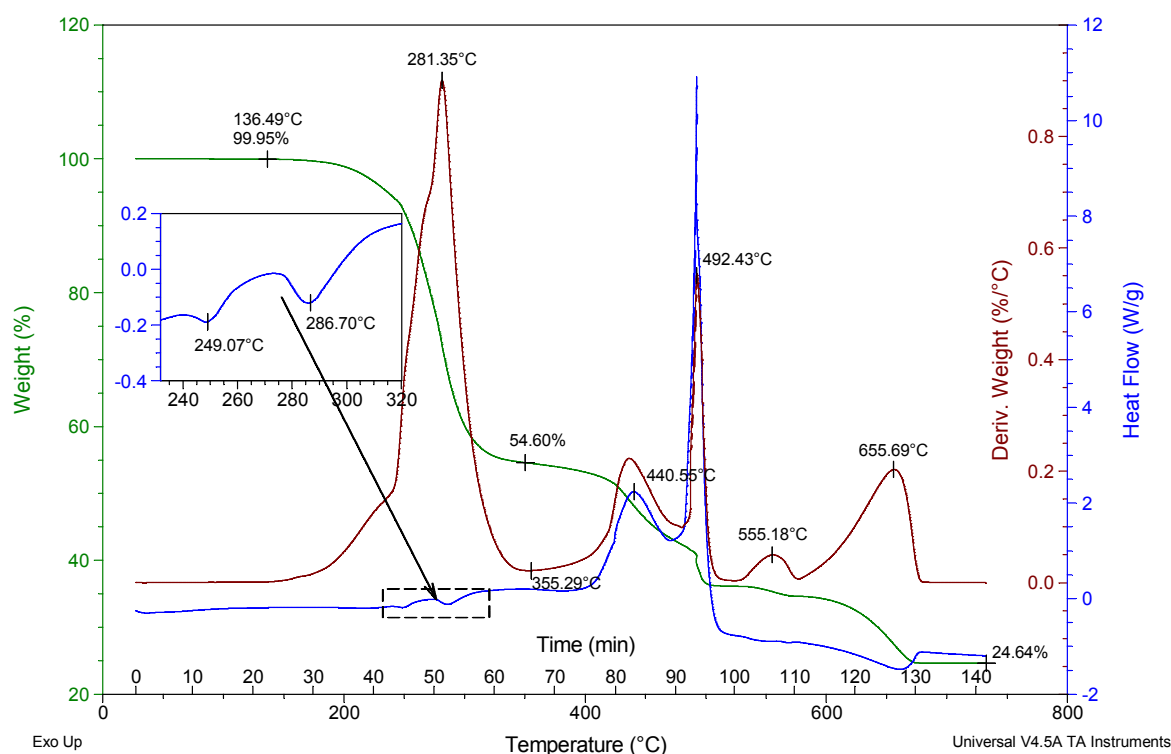
Obr. 3.26 3D diagram materiálu PVC s vyznačenými nejintenzivnějšími pásy

Na Obr. 3.27 je zaznamenána tepelná degradace PVC v pěti hlavních krocích. Nejlépe o jejím průběhu vypovídá křivka derivační termogravimetrie DTG, jež zaznamenává změnu hmotnosti v závislosti na rostoucí teplotě. První krok degradace počínající přibližně při 136 °C (23. minuta) je spojen s výrazným hmotnostním úbytkem cca o 45 %. Zde je evidentní výhoda simultánní termické analýzy, jelikož pokud bychom měli k dispozici pouze výsledky DSC, nebyli bychom ze dvou nevýrazných endotermických reakcí při 249 °C (45. minuta) a 286,7 °C (52. minuta) schopni identifikovat tuto masivní reakci vrcholící



při 281,35 °C (51. minuta). Díky STA lze určit, že v případě první endotermie se jedná o evaporaci provázenou uvolňováním chlorovodíku HCl, přibližně od 180 °C (30. minuta), a vody (viz *Obr. 3.28* a *Obr. 3.30*), jež byly zachyceny pomocí FT-IR analýzy. Zároveň však FT-IR analýza zachytila vyloučení CO<sub>2</sub>, který by v případě čistého PVC neměl být v této části rozkladu zastoupen. Pravděpodobně se jedná o reakci blíže nespécifikovaného aditiva s chlorovodíkem, dle literatury by mohlo jít o uhličitan vápenatý CaCO<sub>3</sub>, který je používán jako plnivo PVC ke snížení množství uvolňovaného HCl.[49, 55]

Druhá endoterma zachycená pomocí DSC při 286,7 °C (52. minuta) je spojena s vývinem změkčovadla, které bylo po konzultaci s pracovníky firmy Nicolet CZ s.r.o. identifikováno jako Bis(2-ethylhexyl) ftalát (viz *Obr. 3.31*), jehož uvolňování koresponduje i s popisem uváděným v literatuře.[55]

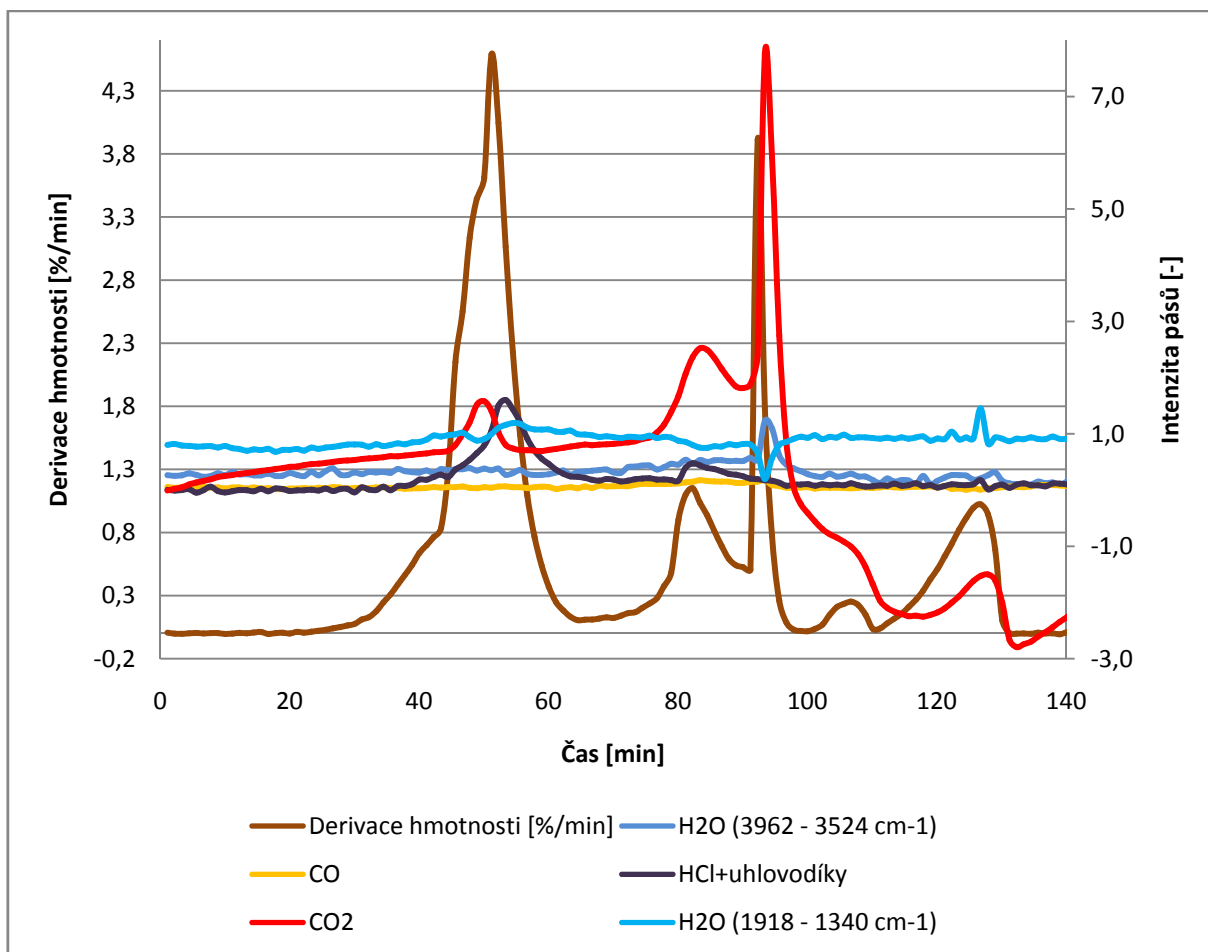


*Obr. 3.27 DSC, TGA a DTG analýza materiálu PVC*

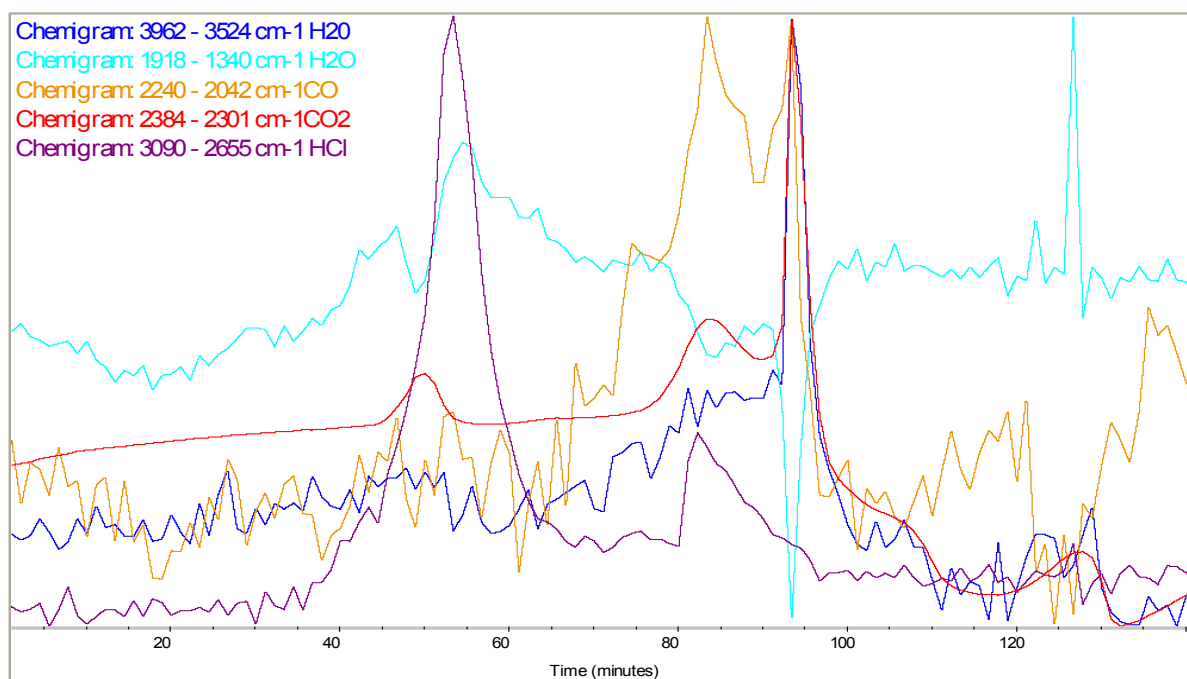
Druhý krok rozkladu (viz *Obr. 3.27*) nastupující při 355 °C (66. minuta) na křivce DTG zároveň zaznamenaný na DSC exotermním průběhem křivky, vrcholícím při 440,55 °C (83. minuta), je spojený se štěpením struktury polymeru. Následující výrazný třetí pík DTG a DSC s maximem při teplotě cca 492 °C (94. minuta) zaznamenává rychlý nekontrolovaný rozklad polymerové struktury, během kterého dochází k prudké exotermní reakci spojené s uvolněním tepla, kvůli níž je narušena plynulost průběhu teplotního programu analýzy. Během obou zmiňovaných kroků se uvolňuje CO<sub>2</sub>, CO a voda (viz *Obr. 3.28*, *Obr. 3.29* a *Obr. 3.30*). Dále je po 80. minutě zaznamenáno uvolnění uhlovodíků.[49] Pro přehlednější



zobrazení pásů o nízkých intenzitách je jako u analýzy předchozího materiálu doplněn přehled chemigramů bez společného měřítka intenzit, každý ve svém plném měřítku (viz Obr. 3.29).

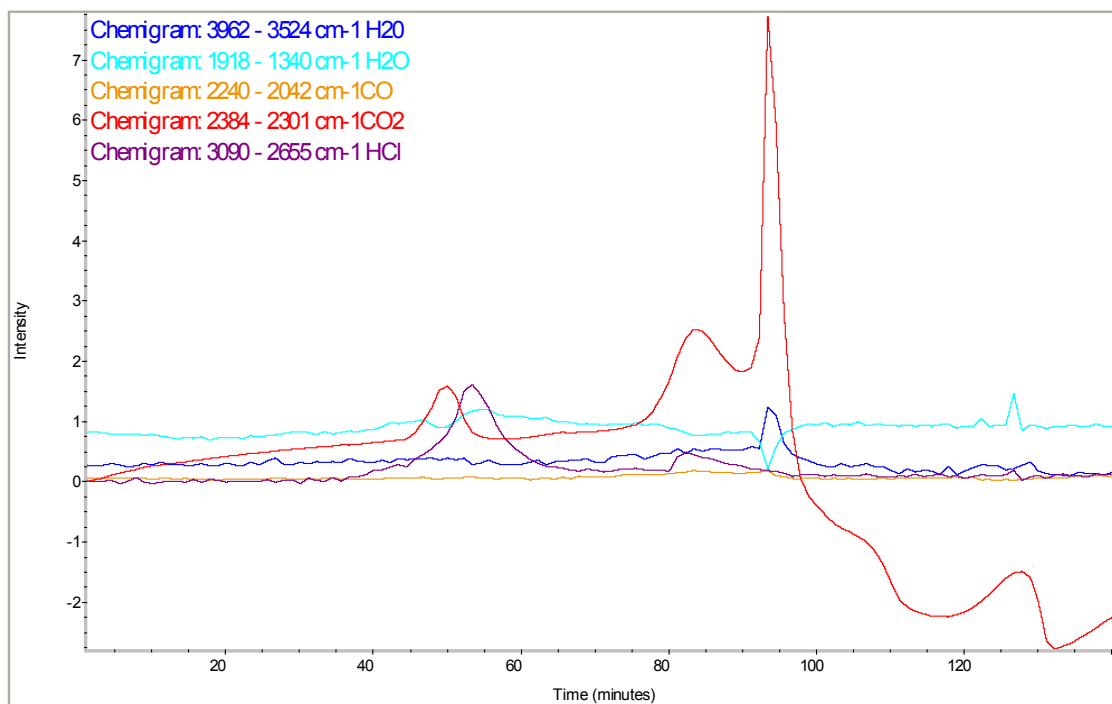


Obr. 3.28 PVC - porovnání výsledků DTG a FT-IR analýzy

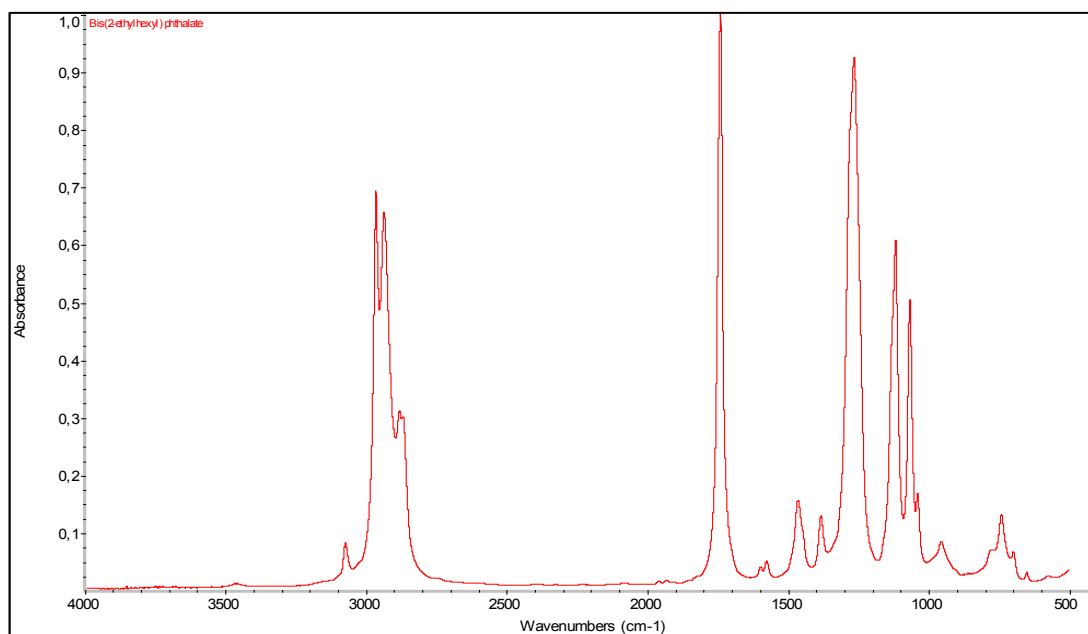


Obr. 3.29 PVC - chemigramy uvolněných plynů v plném měřítku intenzit

Čtvrtý úbytek hmotnosti zaznamenaný pomocí DTG s vrcholem při 555 °C (107. minuta) není již tak výrazný, jedná se patrně o dohořívání sazí vzniklých během předchozích reakcí. Následující závěrečný hmotnostní úbytek, jenž je zaznamenaný při teplotách nad 600 °C a vrcholí při 655,69 °C (126. minuta), svědčí o přítomnosti anorganických aditiv. Jak již bylo zmíněno výše, mohlo by se jednat o plnivo PVC uhličitán vápenatý  $\text{CaCO}_3$ . Taktéž vzhledem k tomu, že se křivka TGA ustaluje na 24,64 % hmotnosti a po ukončení analýzy v kelímku zůstává bílý prášek, pravděpodobně bude přítomno nevyhořelé anorganické plnivo.



Obr. 3.30 PVC – chemigramy uvolněných plynů se společným měřítkem



Obr. 3.31 Změkčovadlo Bis(2-ethylhexyl) ftalát - spektrum získané z knihovny

## Závěr

V této práci byly představeny metody strukturálních analýz. V teoretické části byla nejprve provedena klasifikace nejčastěji používaných metod. Dále navazoval podrobnější popis analýz použitých při praktickém měření, zahrnující konstrukci přístrojů a principy infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací a simultánní termické analýzy, jež v sobě spojovala termogravimetrii a diferenční skenovací kalorimetrii. Experimentální část obsahovala nejen charakteristiku vzorků a podmínek v průběhu měření, ale i optimalizaci měřicího procesu následovanou vlastním měřením.

Hlavním cílem této diplomové práce bylo vyhodnocení dvou dodaných vzorků kabelové izolace vyrobených z polyetylen-vinyl acetátu a polyvinylchloridu. Tyto materiály byly podrobeny simultánní termické analýze s následným zkoumáním uvolněných plynů pomocí FT-IR analýzy. Interpretací získaných dat lze porovnat průběhy tepelného rozkladu zmíněných elektroizolačních materiálů.

Polyetylen-vinyl acetát (PEVA) je váhově stabilní přibližně do 190 °C (34. minuta). Při 250 °C (45. minuta) nastává první výrazná reakce, která způsobí hmotnostní úbytek o 22 %. Jedná se o počátek hoření potlačený pomocí retardéru hoření, jehož princip je založen na uvolnění vody a lokálním ochlazení vzorku. Po jeho vyčerpání nastupuje při 318 °C (59. minuta) prudká exotermní reakce spojená s degradací polymerní struktury, následovaná při 413 °C (79. minuta) posledním krokem štěpení zbylého uhlovodíkového řetězce.

Oproti tomu u polyvinylchloridu (PVC) lze zaznamenat počátek váhového úbytku již při cca 136 °C (23. minuta). Tento krok trvající přibližně do 355 °C (66. minuta) má za následek významný úbytek hmotnosti materiálu (o 45 %). Během něj se uvolňuje chlorovodík, toxický, vysoce dráždivý plyn, jenž leptá sliznice a při vdechování způsobuje poškození plic. Během případného požáru by tedy mohl značně komplikovat evakuaci osob a hasičský zásah. Dále následuje rozklad zbylé polymerní struktury v několika krocích. Po 600 °C (115. minuta) se rozkládá anorganické aditivum. Vzhledem k 25 % nevyhořelého zbytku vzorku by bylo vhodné při dalších měřeních zvolit větší teplotní rozsah analýzy např. 1200–1500 °C umožňující přesnější analýzu tohoto anorganického aditiva.

Praktická měření provedená v rámci této práce nastiňují široké možnosti využití strukturálních analýz v elektrotechnice. Získané výsledky rovněž demonstrují význam využití polyetylen-vinyl acetátu jako elektroizolačního materiálu z důvodu požární bezpečnosti i ochrany životního prostředí, jelikož plyny uvolňované během jeho tepelného rozkladu představují oproti polyvinylchloridu nižší riziko.

## Seznam literatury a informačních zdrojů

- [1] KREIDL, Marcel. *Technická diagnostika: senzory, metody, analýza signálu*. 1. vyd. Praha: BEN, 2006, 406 s. ISBN 80-730-0158-6.
- [2] JANOUŠEK, Ivo et al. *Technická diagnostika*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1988. 429 s.
- [3] MENTLÍK, Václav, Josef PIHERA, Radek POLANSKÝ, Pavel PROSR a Pavel TRNKA. *Diagnostika elektrických zařízení*. 1. vyd. Praha: BEN - technická literatura, 2008, 439 s. ISBN 978-80-7300-232-9.
- [4] KUDLÁČEK, Ivan. *Degradační procesy I*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1994, 171 s. ISBN 80-010-1098-8.
- [5] MENTLÍK, Václav a Radek POLANSKÝ. Aspekty strukturální elektrotechnologické diagnostiky. [online]. 2008, roč. 2008, č. 5, s. 6 [cit. 2012-10-23]. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz/res/pdf/37214.pdf>
- [6] HATAKEYAMA, T. *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications Polymer Science*. 2nd Ed. Chichester: John Wiley and Sons, 1999, 180 s. ISBN 04-719-8362-4.
- [7] BROWN, Michael E. *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*. 2nd ed. New York: Kluwer Academic Publishers, c2004, xi, 264 p. Hot topics in thermal analysis and calorimetry, v. 1. ISBN 1 4020 0472 9.
- [8] SPEYER, Robert F. *Thermal analysis of materials*. New York: Marcel Dekker, c1994, x, 285 p. Materials engineering (Marcel Dekker, Inc.), 5. ISBN 08-247-8963-6.
- [9] PATNAIK, Pradyot. *Dean's analytical chemistry handbook*. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 2004, 1 sv. (různé stránkování). ISBN 00-714-1060-0.
- [10] Handbook Of Analytical Methods For Materials. MATERIALS EVALUATION AND ENGINEERING, Inc. [online]. 2010 [cit. 2012-10-20]. Dostupné z: <http://www.mee-inc.com/hamm72d.pdf>
- [11] WENDLANDT, Wesley William. *Thermal analysis: Fundamentals and Applications Polymer Science*. 3rd ed. New York: Wiley, c1986, xviii, 814 p. ISBN 04-718-8477-4.
- [12] Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. TERMO NICOLET CORPORATION. [online]. [cit. 2012-11-01]. Dostupné z: <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>
- [13] NICOLET CZ THERMO ELECTRON CORPORATION. Jak funguje FTIR spektrometr a jak ho nastavit. Nicolet CZ, 2001.
- [14] MACKENZIE, R.C. *Nomenclature in Thermal Analyzis, Part IV*. Journal of thermal analysis: an international review of thermal investigations. 1978, roč. 13, č. 2. ISSN 0022-5215.

- [15] RAMACHANDRAN, V. *Handbook of thermal analysis of construction materials*. Norwich, N.Y.: Noyes Publications/William Andrew Pub., c2003, xxii, 680 p. ISBN 08-155-1487-5.
- [16] WUNDERLICH, Bernhard. *Thermal analysis of polymeric materials*. Berlin: Springer, 2005, 894 s. ISBN 35-402-3629-5.
- [17] TA INSTRUMENTS. Q Series Thermal Analyzers. 2006.
- [18] POLANSKÝ, Radek. Teoretické a praktické aspekty termomechanické analýzy. *Electrorevue* [online]. 2008, č. 15, s. 12 [cit. 2013-04-01]. ISSN 1213-1539. Dostupné z: <http://www.elektrorevue.cz/cz/clanky/energetika--vykonova-elektronika--elektrotechnologie/0/teoreticke-a-prakticke-aspekty-termomechanicke-analyzy/>
- [19] MIJOVIC, Jovan a Benjamin FITZ. Dielectric Spectroscopy of Reactive Polymers. Novocontrol Technologies[online]. [cit. 2013-04-02]. Dostupné z: [http://novocontrol.de/pdf\\_s/APND2.PDF](http://novocontrol.de/pdf_s/APND2.PDF)
- [20] PALAI-DANY, Tomáš. Dielektrická spektroskopie karboxymethylcelulózy v časové oblasti [online]. Brno, 2009 [cit. 2013-03-04]. Dostupné z: [http://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=19434](http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=19434). Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [21] MENTLÍK, Václav. *Dielektrické prvky a systémy*. 1. vyd. Praha: BEN - technická literatura, 2006, 235 s. ISBN 80-730-0189-6.
- [22] NĚMCOVÁ, Irena, Ludmila ČERMÁKOVÁ a Petr RYCHLOVSKÝ. *Spektrometrické analytické metody I*. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2004, 166 s. ISBN 80-246-0776-X.
- [23] ČERNOHORSKÝ, Tomáš a Miloslav POUZAR. *Úvod do XRF spektrometrie*. RMI, s. r. o.: Odborná literatura[online]. [cit. 2013-01-11]. Dostupné z: [http://www.rmi.cz/editor/image/analytika/pdf\\_cz\\_17.pdf](http://www.rmi.cz/editor/image/analytika/pdf_cz_17.pdf)
- [24] Importance of DSC Rapid Cooling for the Analysis of Plastic Microwave Food Trays. In: PerkinElmer [online]. 2011 [cit. 2013-04-04]. Dostupné z: [http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-132072app\\_thermaldscrapidcoolingmicrowavetrays.pdf](http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-132072app_thermaldscrapidcoolingmicrowavetrays.pdf)
- [25] BOETTINGER, W. J., U. R. KATTNER, K.-W. MOON a J. H. PEREPEZKO. DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing. [online]. 2006. vyd. Washington: National Institute of Standards and Technology, 2001 [cit. 2012-11-18]. Dostupné z: [http://scholar.google.cz/scholar\\_url?hl=cs&q=http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download%3Fdoi%3D10.1.1.154.8448%26rep%3Drep1%26type%3Dpdf&sa=X&scisig=AAGBfm3hqKzfzj8w0tXnXKivMXodUt4eqg&oi=scholar&ei=ZEGrUKrDDsrPsgbCwYGGQAw&ved=0CCEQgAMoATAA](http://scholar.google.cz/scholar_url?hl=cs&q=http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download%3Fdoi%3D10.1.1.154.8448%26rep%3Drep1%26type%3Dpdf&sa=X&scisig=AAGBfm3hqKzfzj8w0tXnXKivMXodUt4eqg&oi=scholar&ei=ZEGrUKrDDsrPsgbCwYGGQAw&ved=0CCEQgAMoATAA)
- [26] NICULA. *Introduction to Differential Scanning Calorimetry*. PHYSICS DEPARTMENT, Rostock University. [online]. [cit. 2012-11-20]. Dostupné z:

- <http://wwwswt.informatik.uni-rostock.de/englisch/projekte/Physik2000/ExperimentII/ta2web001.pdf>
- [27] DANLEY, Robert L. New heat flux DSC measurement technique. *Thermochimica Acta* [online]. 2002, vol. 395, 1-2, s. 201-208 [cit. 2013-05-05]. DOI: 10.1016/S0040-6031(02)00212-5. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603102002125>
- [28] SOPOUŠEK, J. a P. BROŽ. *Využití DSC při stanovení fázových diagramů slitin*. Ústav chemických procesů [online]. Brno [cit. 2012-11-20]. Dostupné z: [uichp.icpf.cas.cz/ehlt/oscht/KS2009\\_Sopoušek.ppt](http://uichp.icpf.cas.cz/ehlt/oscht/KS2009_Sopoušek.ppt)
- [29] Termoelektrické snímače teploty. TECHNOTREND [online]. [cit. 2013-02-20]. Dostupné z: <http://www.technotrend.cz/stranky/teorie/teorie2.htm>
- [30] TA INSTRUMENTS. DSC Training Course. 2002.
- [31] PINKAS, Jiří a Zdeněk LOSOS. Úloha 8. Termická analýza. [online]. [cit. 2012-11-07]. Dostupné z: [http://www.sci.muni.cz/chemsekcce/c8870/pdf/Uloha8\\_Termanal.pdf](http://www.sci.muni.cz/chemsekcce/c8870/pdf/Uloha8_Termanal.pdf)
- [32] TA INSTRUMENTS. Thermal Analysis. 2006.
- [33] BIOANALYTICAL CHEMISTRY. Differential Scanning Calorimetry (DSC). 2004.
- [34] Infračervená spektroskopie. Laboratoře molekulové spektroskopie VŠCHT v Praze [online]. [cit. 2013-01-11]. Dostupné z: <http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm>
- [35] Infračervená spektroskopie. VŠCHT v Praze [online]. [cit. 2013-02-04]. Dostupné z: [http://www.vscht.cz/ktk/www\\_324/lab/texty/ana/IC.pdf](http://www.vscht.cz/ktk/www_324/lab/texty/ana/IC.pdf)
- [36] PÁSZTOR, Ján a Karel ŠEC. FTIR analýza plynných vzorků, vzorkovací schémata. In: Nicolet CZ [online]. [cit. 2013-03-07]. Dostupné z: <http://www.nicoletcz.cz/userfiles/file/ruzne/FTIRgas.pdf>
- [37] SETTLE, Frank A a C.-P. SHERMAN. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry* [online]. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall PTR, 1997, s. 247-283 [cit. 2013-04-03]. ISBN 0-13-177338-0.
- [38] GRIFFITHS, Peter R a James A DE HASETH. *Fourier transform infrared spectrometry*. 2nd ed. Hoboken: John Wiley, 2007, 529 s. ISBN 978-0-471-19404-0.
- [39] Vinyl acetate. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2012 [cit. 2013-01-22]. Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/wiki/Vinyl\\_acetate](http://en.wikipedia.org/wiki/Vinyl_acetate)
- [40] RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, Miguel, Christopher Mark LIAUW, Norman Sidney ALLEN, Michele EDGE a Eusebio FONTAN. Degradation and stabilisation of poly(ethylene-stat-vinyl acetate): 1 - Spectroscopic and rheological examination of thermal and thermo-oxidative degradation mechanisms. *Polymer Degradation and*

- Stability*[online]. 2005, roč. 91, č. 1, s. 154-164 [cit. 2013-02-20]. ISSN 01413910. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.034. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391005002065>
- [41] HULL, T.Richard, Dennis PRICE, Yan LIU, Claire L. WILLS a Joan BRADY. An investigation into the decomposition and burning behaviour of Ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposite materials. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2003, vol. 82, issue 2, s. 365-371 [cit. 2013-05-05]. DOI: 10.1016/S0141-3910(03)00214-3. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391003002143>
- [42] WANG, De-Yi, Xiao-Xia CAI, Ming-Hai QU, Yun LIU, Jun-Sheng WANG a Yu-Zhong WANG. Preparation and flammability of a novel intumescent flame-retardant poly(ethylene-co-vinyl acetate) system. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2008, vol. 93, issue 12, s. 2186-2192 [cit. 2013-05-05]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.07.032. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391008002590>
- [43] MENTLÍK, V., R. POLANSKÝ, P. PROSR a J. PIHERA. Behavior of poly(ethylene:vinyl acetate) and polyether urethane-urea during thermal decomposition. In: *2007 IEEE International Conference on Solid Dielectrics*. IEEE, 2007, s. 333-336. ISBN 1-4244-0750-8.
- [44] ROTHON, R. Particulate-filled polymer composites. 2nd ed. Shrewsbury, UK: Rapra Technology, 2003, x, 544 p. ISBN 978-185-9573-822.
- [45] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.
- [46] PAVLÍKOVÁ, Milena. Dřevo, živice, makromolekulární látky. ČVUT. *Katedra materiálového inženýrství a chemie* [online]. [cit. 2013-01-15]. Dostupné z: <http://tpm.fsv.cvut.cz/vyuka/ychs/predn6.pdf>
- [47] PVC - polyvinylchlorid - materiál pro výrobu okenních profilů. VPO PROTIVANOV A.S. *VPO Protivanov*[online]. [cit. 2013-01-15]. Dostupné z: <http://www.vpo.cz/co-je-to-pvc--44.html>
- [48] STIPANELOV VRANDEČIĆ, Nataša, Ivka KLARIĆ a Tonka KOVAČIĆ. Thermooxidative degradation of poly(vinyl chloride)/chlorinated polyethylene blends investigated by thermal analysis methods. *Polymer Degradation and Stability* [online]. roč. 84, č. 1, s. 23-30 [cit. 2013-04-20]. ISSN 01413910. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2003.08.012. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391003003136>
- [49] ZHU, H.M., X.G. JIANG, J.H. YAN, Y. CHI a K.F. CEN. TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. roč. 82, č. 1, s. 1-9 [cit. 2013-04-20]. ISSN 01652370. DOI: 10.1016/j.jaap.2007.11.011. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237007001623>

- [50] Kyselina chlorovodíková. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-, 2012-12-15 [cit. 2013-02-03]. Dostupné z: [http://cs.wikipedia.org/wiki/Kyselina\\_chlorovod%C3%ADkov%C3%A1](http://cs.wikipedia.org/wiki/Kyselina_chlorovod%C3%ADkov%C3%A1)
- [51] FTIR Seminar. ABL&E JASCO. *Distributors of Laboratory Instruments and Equipment* [online]. 2005 [cit. 2013-02-03]. Dostupné z: <http://www.jasco.hu/konyvtar/FT-IR-Grundl.-Seminar.pdf>
- [52] NICOLET CZ CUSTOMER SUPPORT. *FTIR analýza plynných látek vzniklých při TGA analýze EVA + katalyzátor: Část 4. – vzorek č.3 – EVA + katalyzátor*. 2007.
- [53] Dieny. In: *Lékařský slovník* [online]. [cit. 2013-02-26]. Dostupné z: <http://lekarske.slovniky.cz/pojem/dieny>
- [54] AGROUI, K., A. MAALLEMI, M. BOUMAOUR, G. COLLINS a M. SALAMA. Thermal stability of slow and fast cure EVA encapsulant material for photovoltaic module manufacturing process. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2006, roč. 90, č. 15, s. 2509-2514 [cit. 2013-04-16]. ISSN 09270248. DOI: 10.1016/j.solmat.2006.03.023. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024806001188>
- [55] MATUSCHEK, G., N. MILANOV a A. KETTRUP. Thermoanalytical investigations for the recycling of PVC. *Thermochimica Acta* [online]. 2000, vol. 361, 1-2, s. 77-84 [cit. 2013-05-05]. DOI: 10.1016/S0040-6031(00)00549-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603100005499>
- [56] ZEMEK, Peter, Joe Van GOMPEL a Steven PLOWMAN. PPM-Level HCl Measurements from Cement Kilns and Waste Incinerators by FTIR Spectroscopy. MIDAC Corporation [online]. [cit. 2013-04-19]. Dostupné z: <http://www.midac.com/files/AP-212.pdf>
- [57] Nicolet 380 FT-IR Spectrometer. In: *Docstoc* [online]. [cit. 2013-02-21]. Dostupné z: <http://www.docstoc.com/docs/147189707/Nicolet-380-Data-Sheet>



## Přílohy

### Příloha A – Parametry přístrojů

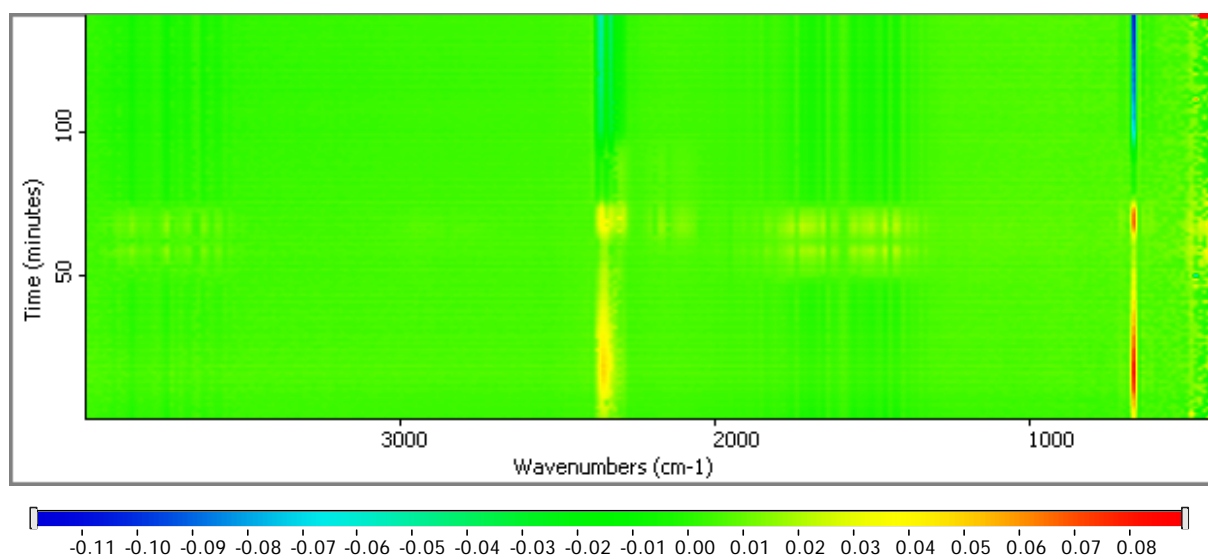
Tab. A.1 Parametry přístroje SDT Q600

<b>SDT Q600 [17]</b>	
Maximální hmotnost vzorku	200 mg
Citlivost váhy	0,1 µg
Teplotní rozsah	Teplota okolí až 1500 °C
Rychlost ohřevu – teplota okolí až 1000 °C	0,1 až 100 °C/min
Rychlost ohřevu – teplota okolí až 1500 °C	0,1 až 25 °C/min
Chlazení pece	vzduchem (z 1500 °C na 50 °C < 30 min)
Termočlánky	platina / platina-rhodium (Typ R)
DTA citlivost	0,001 °C
Kalorimetrická přesnost	2 %
Vakuum	do 7 Pa
Kelímky	Platina: 40 µL, 110 µL Hliník: 40 µL, 90 µL

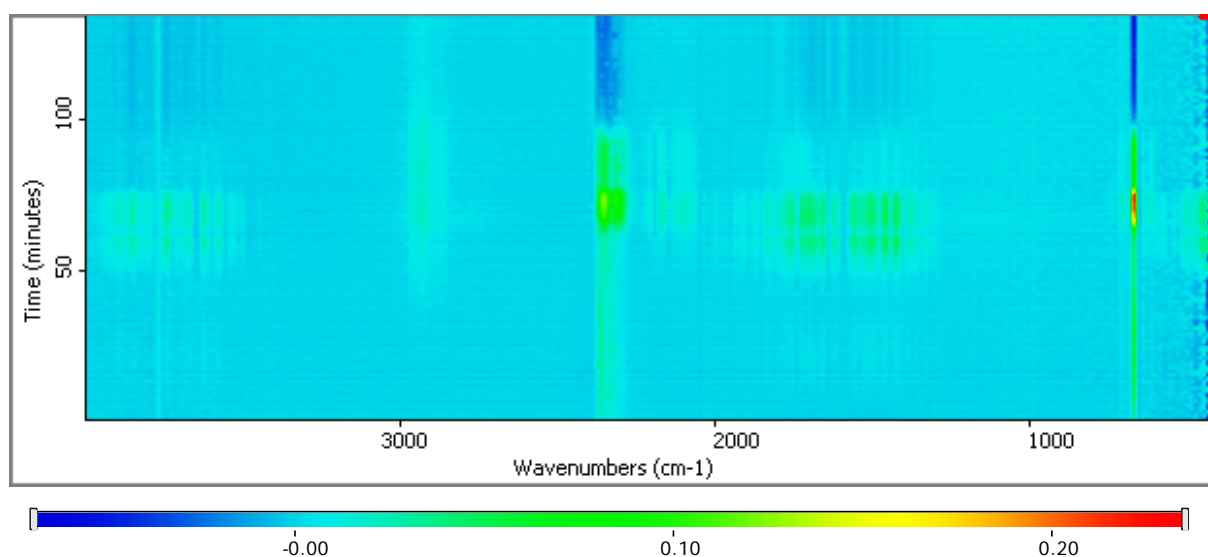
Tab. A.2 Parametry přístroje Nicolet 380

<b>Nicolet 380 [57]</b>	
Rozsah spektra	7800÷350 cm <sup>-1</sup> při použití vhodného KBr děliče paprsků
Optické rozlišení (apodizované)	< 0,5 cm <sup>-1</sup> standardní
Šum pík-pík	< 2,2·10 <sup>-5</sup> Abs. (< 20000:1)
RMS šum (scan trvající 1 minutu)	< 5,5·10 <sup>-6</sup> Abs.
Přesnost vlnočtu	Lepší než 0,01 cm <sup>-1</sup> při 2000 cm <sup>-1</sup>
Přesnost záznamu transmittance	< 0,1 % odchylka od T při 4 cm <sup>-1</sup> rozlišení
Rychlé scanování	Až 40 spekter za sekundu při 16 cm <sup>-1</sup>

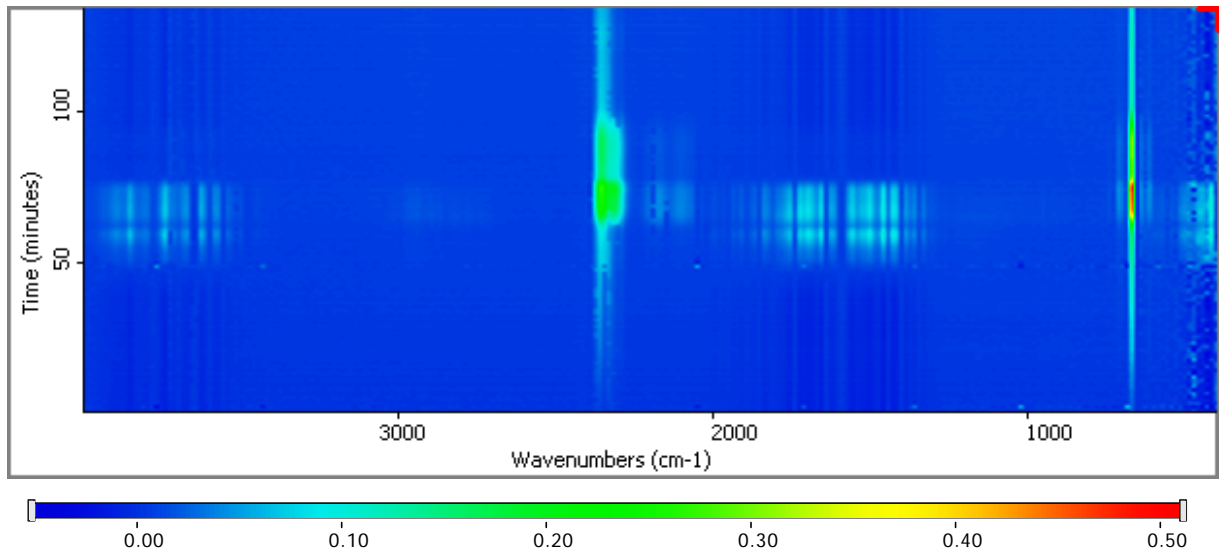
**Příloha B – Další naměřené výstupy použité při optimalizaci navážky**



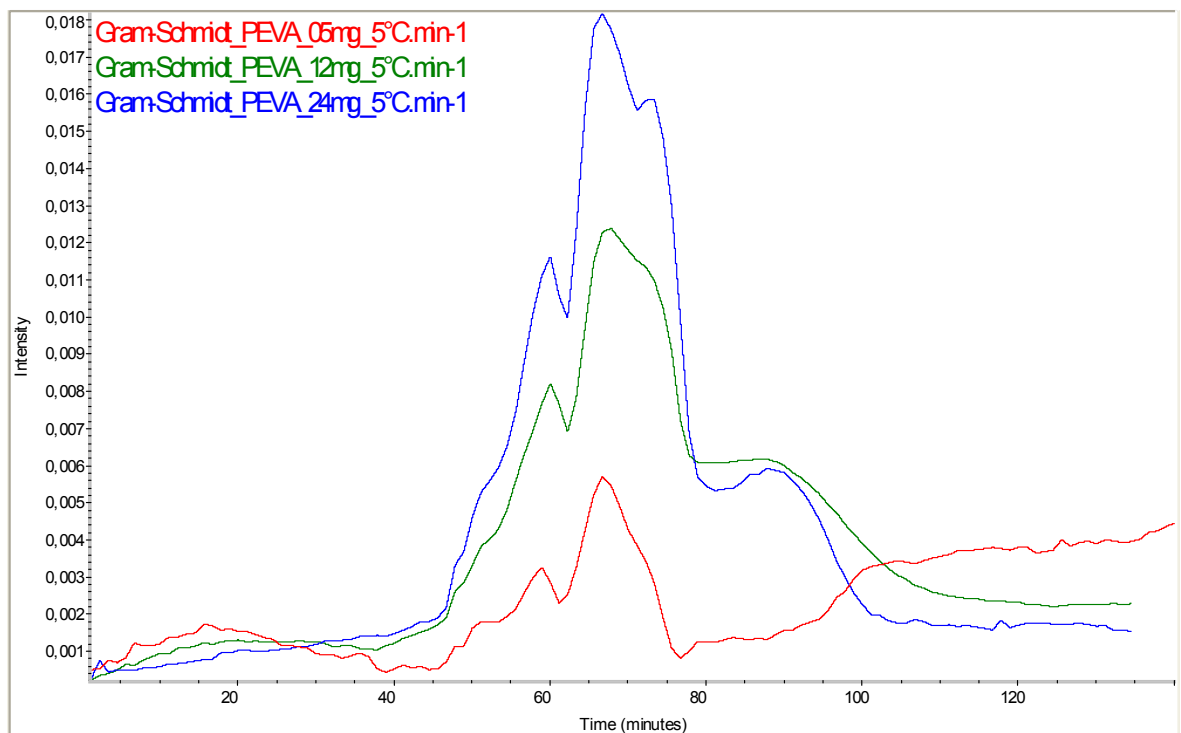
Obr. B.1 Konturová mapa PEVA - navážka 5 mg (rychlost ohřevu 5 °C·min<sup>-1</sup>)



Obr. B.2 Konturová mapa PEVA - navážka 12 mg (rychlost ohřevu 5 °C·min<sup>-1</sup>)



Obr. B.3 Konturová mapa PEVA - navážka 24 mg (rychlost ohřevu 5 °C·min<sup>-1</sup>)



Obr. B.4 PEVA - Gram-Schmidtovy diagramy pro různé navážky vzorku