

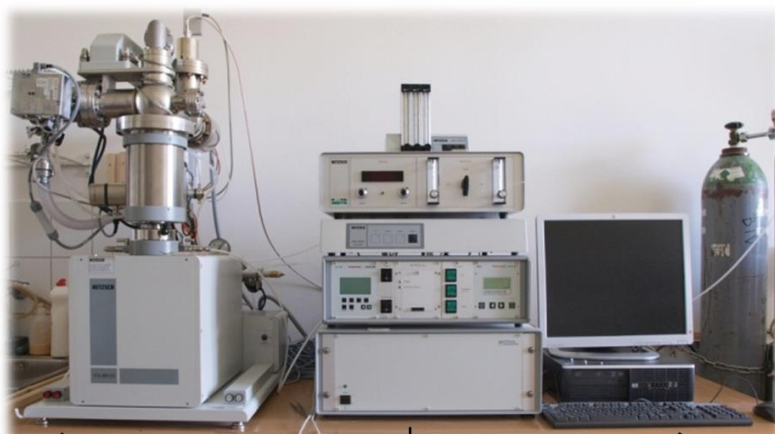
## Kalorimetria

### 1. A mérés célja

A polimerek melegítése során lejátszódó fizikai-kémiai folyamatokat (üvegesedés, kristályosodás, olvadás) kísérő hőeffektusok, valamint a jellemző hőmérsékleti értékek meghatározása.

### 2. A mérőberendezés

Magyarországon egyedül állóan, a Pannon Egyetem Műnői Karának Fizikai Kémiai tanszékén található meg a *NETZSCH STA 409 CD* típusú termoanalitikai berendezés, amely alkalmas differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC), termogravimetriás (TG) és differenciális termoanalitikai (DTA) mérések elvégzésére. A berendezéshez tartozik egy tömeg-spektrométeres detektor, mely egy *interstage*-en keresztül kapcsolódik a termoanalitikai berendezéshez, ezáltal lehetővé téve a magas hőmérsékleten (akár 1450 °C-on) képződő bomlási gázok összetételének elemzését. A Termodinamikai Kutató és Oktató Laboratóriumban összeállított termoanalitikai berendezés az *1. ábrán* látható.



- TG
- Interstage
- MS

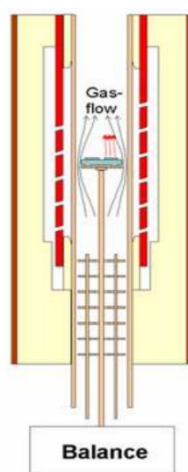
- Vezérlő egység
- Gázáramlás szabályzó
- Vákuum szivattyú vezérlő

Adatfeldolgozó  
számítógép

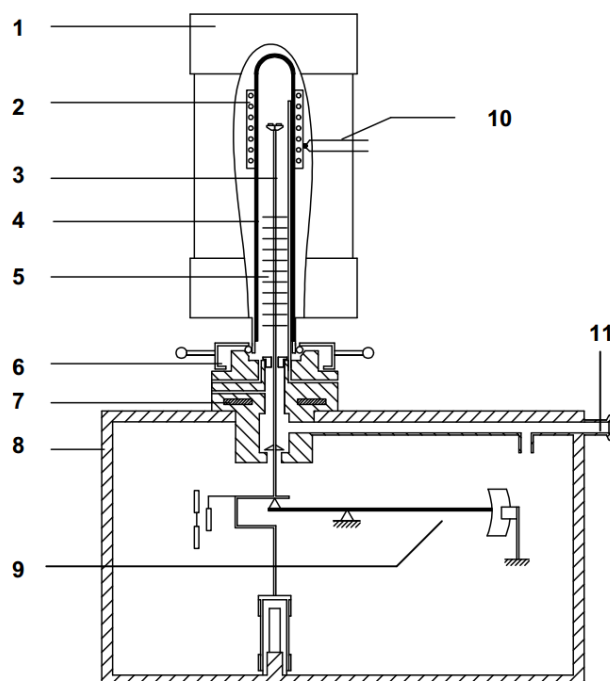
**1. ábra:** NETZSCH STA 409 CD + QMS 403/5 tömeg-spektrométer, SKIMMER kapcsolódással

## A készülék leírása

Az STA 409 CD készülék kemencájében a mintatartó függőleges helyzetű, melynek tetején helyezhető el a mintatartó és a referencia cella (2. ábra). Ez a konstrukció, a vertikálisan felfele áramló védő és tisztító gázok (Ar) alkalmazása mellett lehetővé teszi a termo-mérleg teljes digitális egyensúlyát, és optimális körülményeket nyújt egy tömegspektrométeres kapcsolathoz, amellyel a felfele áramló bomlási gázok analízise elvégezhető. A gázokkal érintkező mintatartók és a tömítések anyagai széles körből választhatóak, ezért a mérések akár korrozív atmoszférában is elvégezhetőek. A termo-mérleg és a kemence felépítését a 2. és 3. ábra szemlélteti.



2. ábra: A mintatartó elhelyezkedése a kemence-térben

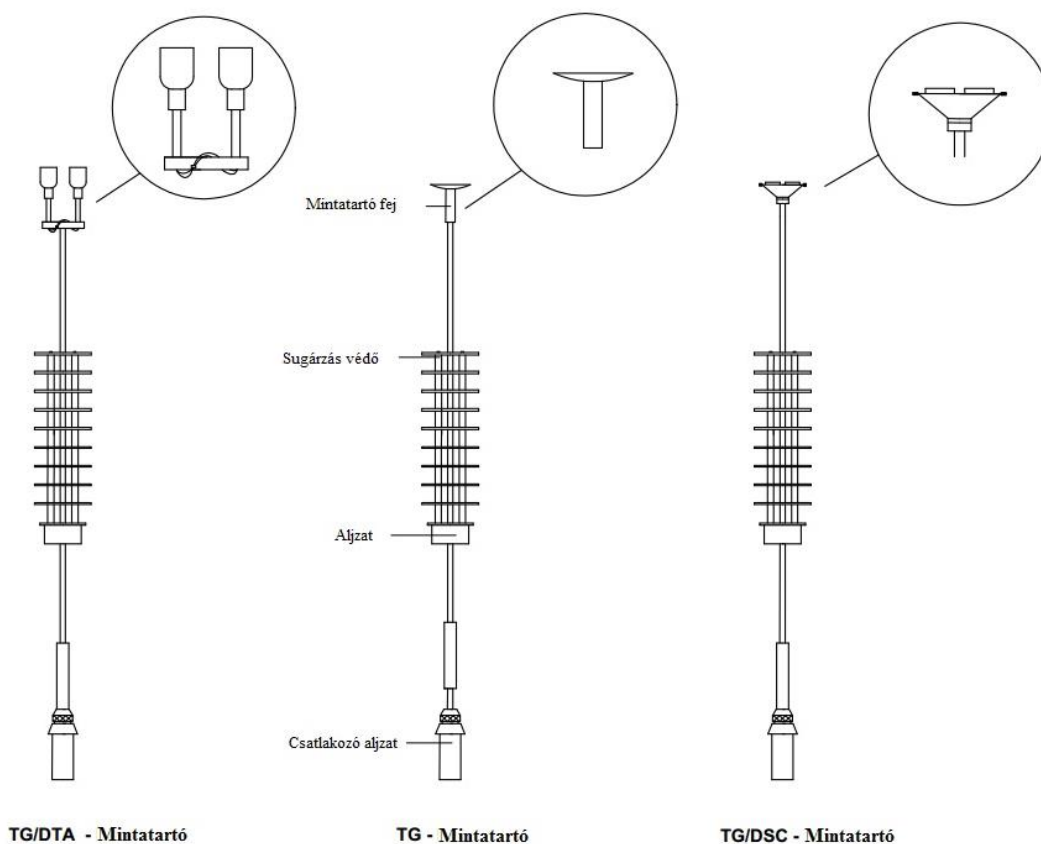


- |                        |   |
|------------------------|---|
| 1. kemence             | 7. hőszigetelés                         |
| 2. fűtőelem            | 8. mérlegház                            |
| 3. mintatartó rendszer | 9. analitikai mérleg                    |
| 4. védőcső             | 10. szabályzó termoelem                 |
| 5. sugárzás védő       | 11. kapcsolódás az evakuáló rendszerhez |
| 6. rögzítő zár         |   |

3. ábra: A termo-mérleg és a kemence felépítése

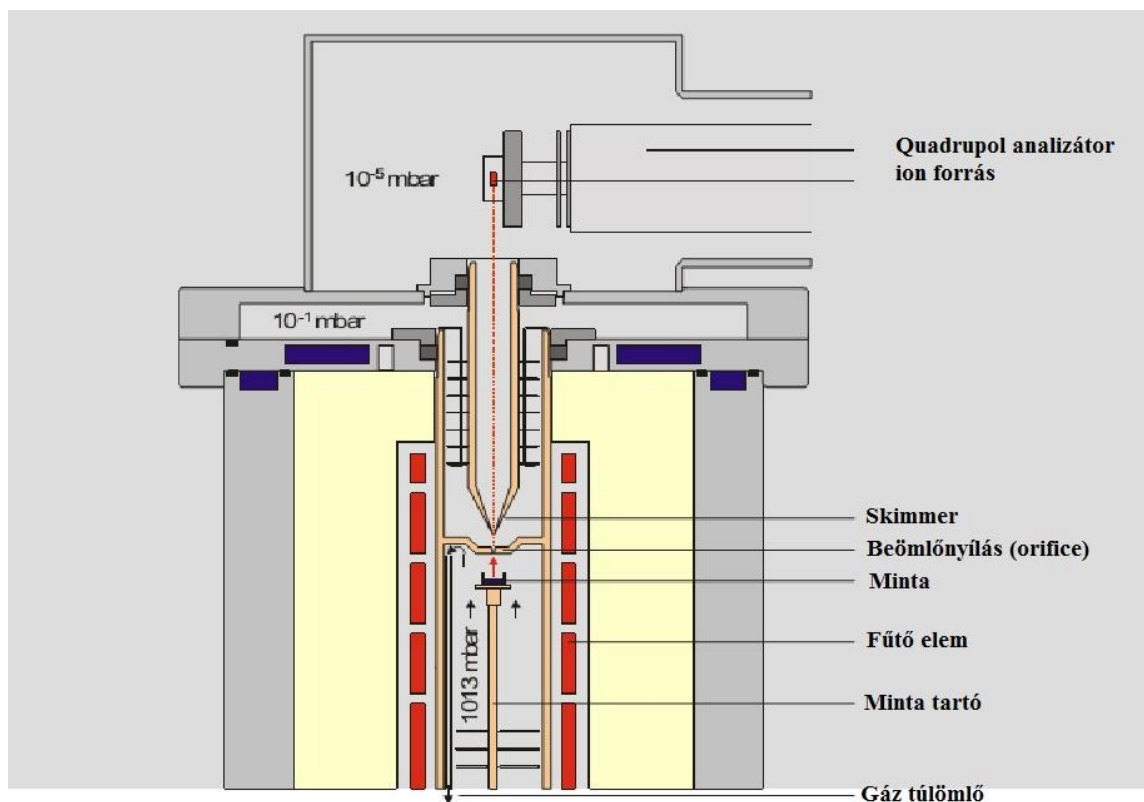
Az egyes STA mintatartók lehetővé teszik a minta- és a referenciacella hőmérsékletének (DTA), illetve a közöttük indukálódott hőáram különbség közvetlen mérését (DSC). A készülék alkalmas párhuzamosan elvégezhető TG-DSC, illetve TG-DTA mérésekre, az egyes

mintatartók egyszerűen és gyorsan kicserélhetőek a mérések között. Ezek sematikus rajzát a 3. ábra szemlélteti.



**3. ábra:** A készülékhez tartozó mintatartók

A készülék egy *SKIMMER interstage* rendszeren keresztül kapcsolódik a *QMS 403/5* típusú tömeg-spektrométerhez, mely a lehetővé teszi a legrövidebb úton történő gáz átvitelt a két berendezés között. A *SKIMMER* összegyűjti a kemence felől, egy hordó alakú jet-en keresztül érkező molekulákat és egy divergens fúvókán keresztül a *QMS* ionforrása felé továbbítja azokat. A *SKIMMER* nyílása mögött, a vivőgáz nyomásának atmoszfériusról magas vákuumra történő lecsökkentése két lépcsőben történik, kevesebb, mint 20 mm távolságon. Minden komponens a minta hőmérsékletére van felfűtve, így a vivőgázból nem kondenzál le semmi, elkerülve a mérési hibát, illetve a készülék szennyeződését, akár 1450 °C-os mérési hőmérséklet mellett is. A tömeg/töltés arány detektálása egy quadrupole tömegspektrométerrel történik 512 tömegegység határral, mely határ opcionálisan akár 1024 tömegegységig is kitolható. Az *interstage* sematikus rajzát a 4. ábra szemlélteti.



**4. ábra:** A kemencét és a tömegspektrométert összekötő interstage rendszer sematikus rajza

A berendezés fontosabb jellemzői:

**Mérési hőmérséklet tartomány** 24 °C -1450 °C

**Termogravimetria:**

Érzékenység max. 1 digit/1,25 µg

Mérési tartomány 5-500 mg

**Kalorimetria**

Érzékenység Az alkalmazott mintatartótól függ

Mérési tartomány 500-5000 µV

Felfűtési sebesség 0,1-40 °C/min

Mérési atmoszféra Ar

Vivőgáz áramlási sebessége 0-100 ml/min

Alkalmazható vákuum ~10<sup>-4</sup> mbar

## Tömegspektrométer

Tömeg tartomány	1-512/1024 amu
Felbontás	0,5 amu
Állítható ionizációs energia	25-100 eV
Mérési mód	<ul style="list-style-type: none"><li>• <i>scan</i>,</li><li>• <i>scan - oszlop diagram</i></li><li>• <i>diszkrét tömeg/töltés arány szerint</i></li></ul>
Detektálási korlát	<b>5. ábra:</b> 100 ppb

## 3. Mérési feladat

Polimer kompozit fázisátalakulásainak vizsgálata.

### *Elméleti háttér*

#### **Polimerek fizikai állapotai**

A polimerek szerkezetüktől és molekulái hőmozgásának jellegétől függően különböző fizikai állapotban lehetnek. Szerkezetük alapvetően kétféle: kristályos (rendezett) vagy amorf (rendezetlen). A kristályos polimerekben hosszú távú rendezettség mutatható ki, míg az amorf polimerekre csak a folyadékokhoz hasonló, közeli rendezettség jellemző. A kristályos polimerek olvadáspontjuk ( $T_m$ ) felett megolvadnak, a kristallitok szétesnek, a polimer amorf, rendezetlen szerkezetűvé válik. A molekulák jellegzetes szerkezete miatt a polimereknek mind az amorf, mind a kristályos állapota eltér a kismolekulájú anyagok hasonló állapotától. Az amorf polimerek rendezettebb szerkezetűek a kismolekulájú anyagoknál, ugyanakkor a kristályos polimerek kevésbé tökéletes kristályszerkezetet hoznak létre: a háromdimenziós rendezettség nem terjed ki a polimer egészére.

A polimerek fizikai állapotát szerkezeti sajátságok mellett meghatározó másik tényező a láncok hőmozgásának jellege. Polimerek esetében a molekulák nagymértékű hajlékonysága következtében a hőmozgás minőségileg új formája jelenik meg. A láncok egyes szakaszai, a szegmensek önálló mozgást végezhetnek, anélkül, hogy közben a molekula egésze elmozdulna. A hőmozgásnak ezen formája a mikro Brown-mozgás.

## Polimerek rugalmassága, az üvegesedés

A szegmensmozgásnak természetesen van energiaigénye, mivel a kötések körüli rotáció gátolt. Azt a hőmérsékletet, illetve hőmérséklet-tartományt, amely felett a környezetből származó termikus energia elegendő a rotáció energiaigényének fedezéséhez, üvegesedési hőmérsékletnek ( $T_g$ ) nevezzük. Az amorf polimerek  $T_g$  alatti hőmérsékleten üvegszerű állapotban vannak. Ekkor a szegmensmozgás gátolt, a polimer atomjai a befagyott állapot körül rezgő mozgást végeznek. Külső feszültség hatására a molekulák építőelemei kis mértékben távolodnak el eredeti helyükből, s a deformáló erő megszűnése után pillanatszerűen térnek vissza eredeti helyzetükbe, azaz a deformáció reverzibilis. Az üvegállapotú polimer rugalmassági modulusa  $10^9$ - $10^{10}$  Pa.

Nagy hőmérsékleten a termikus energia elegendő lehet a molekula egészének elmozdulásához (makro Brown-mozgás), s a polimer folyékony állapotba kerül. Azt a hőmérséklet, ill. hőmérséklet-tartományt, amely felett a makro-Brown mozgás dominánssá válik, folyási hőmérsékletnek ( $T_f$ ) nevezzük. A folyási hőmérséklet felett külső feszültség hatására nagymértékű, irreverzibilis deformáció, folyás következik be.

A  $T_g$  és a  $T_f$  közötti tartományban, az un. gumirugalmas tartományban, a termikus mozgás alapvető formája a szegmensek mikro Brown-mozgása. Az állandó szegmensmozgás következtében a láncok természetes állapota a gomolyállapot. Feszültség hatására az összegombolyodott makromolekulák részlegesen kiegyenesednek, majd a feszültség megszűnése után ismét visszanyerik eredeti gombolyodottsági fokukat. A gumirugalmas polimerek nagymértékű, reverzibilis deformációja tehát a polimerláncok hajlékonyságának tulajdonítható. A rugalmassági modulus  $10^5$ - $10^6$  Pa, azaz 3-4 nagyságrenddel kisebb, mint üveges állapotban. Mivel a szegmensek átrendeződése nem pillanatszerű, a gumirugalmas polimerek deformációs tulajdonságai időfüggők, a termikus mozgás és a polimer tulajdonságai tehát szorosan összefüggnek egymással.

A deformáció molekuláris szintű mechanizmusa szerint három deformációfajta fellépésével kell számolni: rugalmas deformációval, gumirugalmas deformációval és folyással (maradó deformációval). A rugalmas deformáció és a folyás közönséges kismolekulájú anyagokon is megfigyelhető, a gumirugalmas deformáció csak a polimerekre jellemző. A polimer fizikai állapotától függ, hogy melyik deformációfajta dominál. Lineáris polimereknél a deformáció mindig folyással párosul. Térhálós polimereknél, amennyiben a láncokat kovalens kötések kapcsolják össze, folyás kémiai bomlás nélkül nem következik be.

## **Polimerek rendezett szerkezete, a hideg kristályosodás**

Egyes polimerek esetén megfigyelhető (pl.: poli(etilén-tereftalát)) egy olyan kristályszerkezet kialakulása, melynek hőmérséklettartománya közelebb esik az üveges átalakulásához, mint az olvadásponthoz, ennek köszönhetően ezt az átmenetet „hideg” kristályosodásnak nevezik. A folyamat során az amorf polimer hányad alakul rendezett szerkezetté. Ez az átalakulás mindig exoterm. Mivel az amorf tartalom a polimer előéletétől függ, hőmérséklettartománya, nagysága ugyanúgy jellemző az adott mintára, mint az üveges átalakulás.

A polimer kémiai szerkezete meghatározza, hogy az adott polimerre az amorf vagy a kristályos (részlegesen kristályos) állapot a jellemző. A fázisállapotot a molekuláris szerkezet és a termodinamikai állapot határozza meg. A polimerek kristályos állapota (háromdimenziós, hosszú távú rendezettség) sokban eltér a kismolekulájú anyagokétól. A polimer lánc nagyméretű, ezért a rácspontokban a molekulának csak egy része helyezkedik el. A makromolekula akár több kristalliton is áthaladhat. A kristályos polimerek mindig kétfázisú rendszerek, a kristályos fázis mellett jelen van amorf fázis is.

A kristályosodásnak alapvető feltétele a polimer lánc szabályos szerkezete. Ilyen szerkezeti tényezők például a lánc lineáris szerkezete, a monomer egységek szabályos elrendeződése. A kristályosodás másik feltétele a kinetikai tényező. A polimer láncoknak megfelelő mozgékonyással kell rendelkezniük, hogy kristályrácsot alkossanak. A kristályosodásnak az üvegesedési hőmérséklet ( $T_g$ ) felett kell lejátszódnia, amikor még a szegmensmozgások aktívak. Polimerek kristályosodásakor a párhuzamosan elhelyezkedő polimer láncok hoznak létre kristályrácsot, és a kristályrács egyik tengelyének irányában helyezkednek el. Egyes polimer láncok spirális felépítésűek is lehetnek (pl. polipropilén).

A kristályosodás során kialakuló lánchibák főleg a kristallitok szélén alakulnak ki, ezért a kristályokat többnyire amorf fázis köti össze, ezért tekinthetőek a részlegesen kristályos polimerek kétfázisú rendszernek. A részlegesen kristályos polimerek általában keményebbek, ütésállóbbak és szilárdabbak, mint az amorf polimerek. Nagyobb szakadási nyúlás, jobb vegyszerállóság, hőállóság jellemzi őket, a feszültségkorrózióra is kevésbé hajlamosak.

A kristályos és az amorf fázis arányát a kristályossági fokkal jellemezhetjük. A részlegesen kristályos polimerek kristályossági foka általában 30% és 60% közötti. A kristályossági fok növekedésével a polimer kisebb mértékű duzzadásával számolhatunk oldószerek jelenlétében, növekszik a vetemedési hajlam, nő a szakítószilárdság és a merevség, jobb a gáz- és a gőzzáró képesség, de csökken az ütésállóság, a szakadási nyúlás és az átlátszóság. A kristályossági fok

egy átlagos mérőszám. A részlegesen kristályos polimerben a kristályos és az amorf részek mellett számos átmeneti, köztes, részben rendezett vagy rendezetlen állapotok lehetnek. Ezeket a kristályossági fok egyértelműen nem jellemezheti.

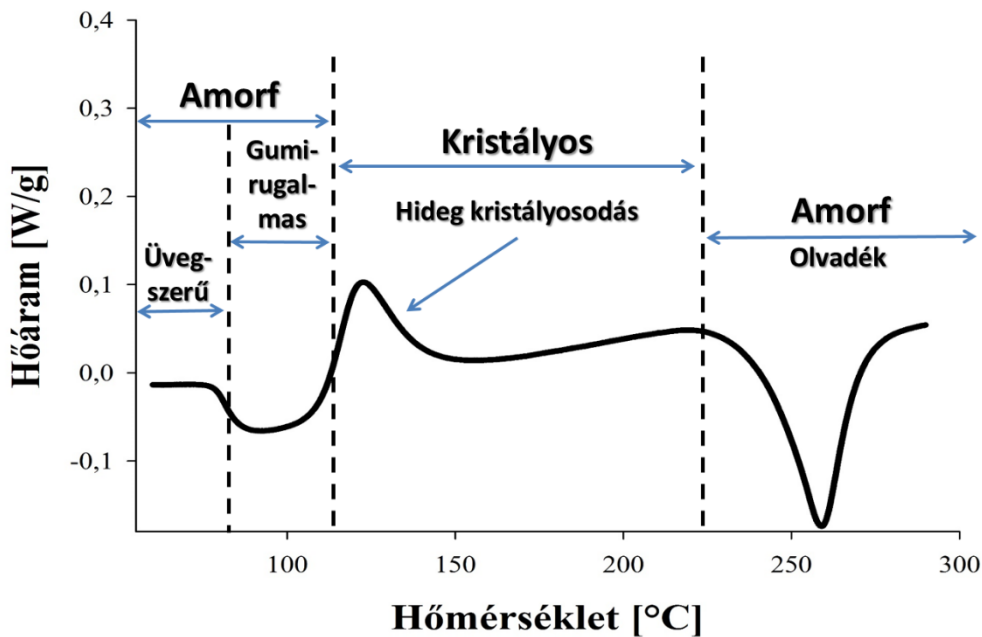
### **A rendezett szerkezet megszűnése, az olvadási tartomány**

Olvadás csak olyan polimerekben jelentkezik, amelyek részlegesen kristályosak, vagyis a makromolekulák legalább részben rendezetten helyezkednek el bennük. Az olvadáspont ( $T_m$ ) az a hőmérséklet, ahol a szilárd polimer folyékonyvá válik. Kismolekulájú szilárd testek átalakulása nagyon gyorsan bekövetkezik, amikor az anyag hőmérséklete eléri az olvadáspontot. Az ilyen átalakulást a termodinamikában elsőrendű fázisátmenetnek nevezik. Hasonló átmenet kimutatható a részlegesen kristályos polimerekben is, de tekintettel arra, hogy az olvadáspontot számos paraméter befolyásolja (elsősorban a kristályos fázisok mérete és rendezettsége), nem lehet egy éles olvadáspontot kijelölni. Tekintettel arra, hogy a molekulák és a kristályok mérete bizonyos eloszlást mutat, és a kristályhibák is sokfélék lehetnek, inkább olvadási tartományról, mint olvadáspontról lehet beszélni, amely a polimer jellegzetességeitől függően szűkebb vagy szélesebb lehet. A polimerek esetén szokásos anyagi jellemzőként egy úgynevezett termodinamikai vagy egyensúlyi olvadáspontot definiálni. Ennek meghatározása extrapolációs módszerrel történik. (Gibbs–Thomson-közelítés, vagy a Hoffman–Weeks módszer).

### ***A mérési eredmények értékelése***

A polimerek vizsgálatára az eddig elmondottak értelmében kitűnő lehetőséget nyújtanak a kalorimetriás mérések, hiszen a polimerek fizikai állapota nagyban a hőmérséklet függvénye. Az ismert állapotok (üvegszerű, gumirugalmas, kristályos és olvadék), valamint a közöttük jelentkező átmenetek (üvegesedési, hidegkristályosodási illetve olvadási átmenetek) jól láthatóan elkülönülnek a mérési eredményként kapott függvénygörbén, a **termogramon**. A 3. ábra egy polimer vizsgálatára jellemző termogramot mutat.





6. ábra: A polimerekre jellemző termogram

Az üvegesedés másodrendű fázisátalakulás, melynek során csak a rendszer hőkapacitása változik meg, ez egy „lépcsőt” eredményez a minta termogramjában. Az üvegesedési átmenet három jellegzetes hőmérséklettel (kezdeti, befejezési, illetve tényleges üvegesedési hőmérséklettel, melynek  $T(1/2\Delta C_p)$  fogadható el), és a hőkapacitás változással jellemezhető ( $1/2\Delta C_p$ ). A kristályosodás és olvadás elsőrendű fázisátalakulások, a kristályosodás felfelé mutató exoterm, míg az olvadás lefelé mutató endoterm csúcsként jelentkezik a mérési eredményeken. Az átalakuláshoz tartozó hőmérsékleteknek a csúcsokhoz tartozó hőmérsékletet feleltethetjük meg, míg az eközben végbemenő entalpiaváltozást a csúcs és a megfelelően választott alapvonal közötti terület integrálásával nyerhetjük.

Az kristályosodási és olvadási entalpiaváltozások ismeretében a minta kristályossági foka számolható az 1. egyenlet alapján. Az olvadást kísérő hőváltozás és a kristályosodás során felszabadult hő értékének a különbsége megadja, hogy mennyi energia szükséges a kristályosodás előtt jelen volt kristályszerkezet olvadásához.

$$X_{krist.fok} = \frac{\Delta H_m - abs(\Delta H_{cc})}{\Delta H_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

$\Delta H_m$ : Olvadáshő

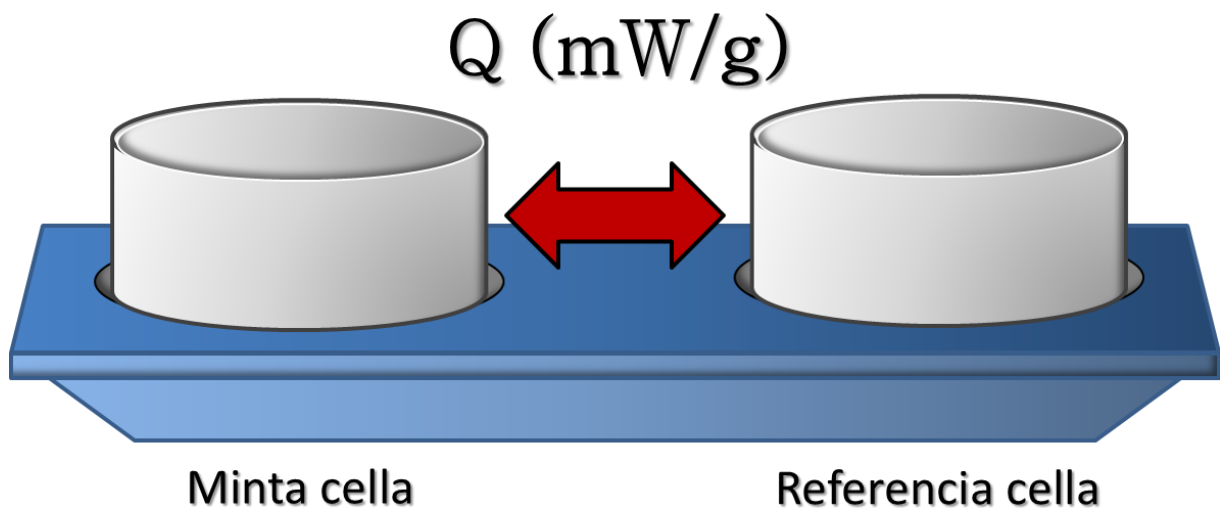
$\Delta H_{cc}$ : Hidegkristályosodást kísérő entalpiaváltozás

$\Delta H_m$ : A 100%-ig kristályos PET olvadáshőjének irodalmi értéke = 140,1 J/g

## A mérési módszer ismertetése

Az állandó nyomáson történő felmelegítési folyamatokat kísérő entalpiaváltozás meghatározásához a 7. ábrán látható cellát használjuk. A mérőcellába töltjük az ismert tömegű polimert. A referencia-cellát üresen hagyjuk.

A mérésvezérlő számítógépes programmal beállítjuk a kívánt kísérleti paramétereket (idő, hőmérséklet, felfűtési sebesség) és a kezdő hőmérsékletet. A termikus egyensúly beállta után elindítjuk a programozott adatgyűjtést. A felmelegítési folyamatot kísérő entalpiaváltozást hőáram-különbség formájában a számítógép folyamatosan regisztrálja és a képernyőn megjeleníti.



7. ábra: A standard-cella vázlat

A végső hőmérséklet beállítását követően a mérés leáll, az adatfeldolgozó szoftverek segítségével kiértékeljük a termogramot, és integrálással meghatározzuk a különböző fázisátalakulásokat kísérő entalpiaváltozást.

Beadandó mérési eredmények

1. A programozott felmelegítés kísérleti paraméterei.
2. A kiértékelte termogramm.
3. Az üvegesedési, hidegkristályosodási és olvadási tartomány adatai, a vizsgált minta kristályossági foka.

## 4. Ellenőrző kérdések

1. A mérés rövid leírása (max. fél oldal)

Mi a *DSC* mérés lényege? (max. két mondat, de inkább egy!)

Mit mérünk minek a függvényében?

Milyen jelek rögzítésére alkalmas a mérés során használt berendezés? (elég csak a típus és a jelek megnevezése)

Milyen mintát vizsgáltunk?

Mi volt a mérés célja?

Mik voltak a programozott mérés paraméterei?

2. Egy polimerekre jellemző termogram alakja és részei

### Mérésvezető oktatók

dr. Dallos András egyetemi docens, tel: (88) 624-000/6040, E-mail: [dallos@almos.vein.hu](mailto:dallos@almos.vein.hu)

Dörgő Gyula PhD hallgató, tel: (88) 624-000/6079, E-mail: [gydorgo@gmail.com](mailto:gydorgo@gmail.com)