

HODNOTENIE TERMICKEJ STABILITY MATERIÁLOV METÓDAMI TG A DSC

THE VALUATION OF THERMAL STABILITY BY METHODS TG AND DSC

Ivana TUREKOVÁ - Karol BALOG

Autor: Ing. Ivana Tureková, Prof. Ing. Karol Balog, PhD.
Pracovisko: Katedra environmentálneho a bezpečnostného inžinierstva,
Materiálovotechnologická fakulta STU
Adresa: J. Bottu 24, 917 24 Trnava, Slovensko
Tel.: 00421 33 5521063, E-mail: turekova@mtf.stuba.sk

Abstract

The fire parameters of wood are improved to application of different chemical materials, between them are used soluble water phosphoric and dihydrophosphoric inorganic salt in position of fire retardant. The fire retardant effect is in change the pyrogenic decomposition or they are modified the oxygenic reaction so, that they are decreased the speed of combustion process or stopped this process. The valuation methods of retardant effect are thermal analysis methods to, how Thermogravimetric Analysis (TG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC).

Požiaro-technické parametre dreva sa zlepšujú aplikáciou rôznych chemických látok, medzi ktoré patrí aj používanie vodorozpustných fosforečnanových a dihydrogénfosforečnanových anorganických solí ako retardérov horenia. Retardačný účinok spočíva v zmene spôsobu pyrolýzy, nakoľko retardéry môžu modifikovať oxidačné reakcie tak, že vedú k zníženiu rýchlosti horenia, prípadne až k zastaveniu horenia. K metódam hodnotenia účinnosti retardérov horenia patria aj termoanalytické metódy ako termogravimetria (TG) a diferenčná skanová kalorimetria (DSC).

Key words

materials, TG methods, DCS methods, RG, DCS, thermogravimetric analysis, enthalpic analysis, thermal analysis, cellulose, thermal stability, fire, retardant, inorganic salt

materiály, metódy TG, metódy DCS, TG, DCS, analýza termogravimetrická, analýza entalpická, analýza termická, kalorimetria, celulóza, stabilita termická, horenie, retardér, soli anorganické

Úvod

Drevo ako biomateriál má rad pozitívnych vlastností – je pomerne ľahko ekonomicky opracovateľné a spracovateľné, dá sa spájať, upravovať. Zhotovujú sa z neho predmety rôzneho druhu: stavby, nábytok, hudobné nástroje, predmety umeleckého charakteru a pod.

Preto v mnohých predmetoch ľudského použitia je nenahraditeľné. Z jeho negatívnych vlastností z hľadiska využitia je horľavosť.

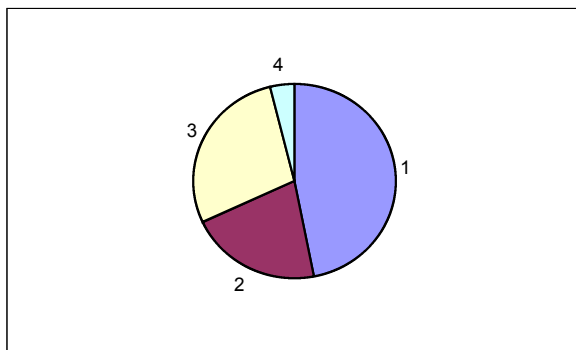
Horľavosť nie je fyzikálna veličina, je to len popisná veličina správania sa látky za pôsobenia určitých podmienok a faktorov. Ak je porovnávaná horľavosť materiálov, porovnávajú sa vlastne iba zmeny chemického zloženia, fyzikálnych a mechanických vlastností, ku ktorým došlo vplyvom prebehnutia reakcie. Zmenou vonkajších podmienok horenia môžeme výrazne ovplyvniť celkový proces plameňového alebo bezplameňového horenia dreva a látok na báze dreva (1,2).

Chemické zloženie dreva

Medzi základné stavebné polyméry dreva patrí celulóza, hemicelulózy a lignín. Ich podiel v dreve je na obr.1.

Odolnosť základných stavebných zložiek dreva je rozdielna.(4):

- hemicelulózy sú najmenej odolné voči termickému rozkladu. Rozkladajú sa v teplotnom intervale 170 – 240 °C,
- celulóza je odolnejšia ako hemicelulózy, intenzívny termický rozklad nastáva v teplotnom intervale 250 – 350 °C,
- lignín je najodolnejšia zložka dreva voči termickému rozkladu, prispieva k tvorbe uhlíkového zvyšku, aktívny rozklad lignínu prebieha pri teplote 300 – 400 °C.



- 1 celulóza (40 – 47 %)
- 2 hemicelulózy (21 – 28 %)
- 3 lignín (18 – 28 %)
- 4 podiel sprievodných látok (4 – 6 %)

Obr. 1 Podiel jednotlivých zložiek v dreve (3)

Celulóza tvorí podstatnú časť drevnej hmoty. Je najrozšírenejšou makromolekulárnou hmotou (polysacharid) v prírode.

Retardéry horenia

Základom na odvodenie princípov retardácie procesu horenia polymérov sú závislosti ovplyvňujúce teplotný režim procesu tvorby a odvodu tepla. V princípe je potrebné ovplyvniť rýchlosť tvorby (prívodu) alebo rýchlosť odvodu tepla z reakčnej zóny procesu horenia. Vlastné chemické reakcie procesu plameňového horenia prebiehajú v plynnej fáze, ale vlastný proces prebieha cez medzistupne. Použitý retardér musí ovplyvniť najmenej jeden z medzistupňov v celom procese (5).

Najčastejšie sú pre retardáciu procesu horenia používané vodné roztoky anorganických solí, zlúčeniny fosforu, bóru, chlóru, antimónu, dusíka a i brómu. Výhodou impregnačných roztokov anorganických solí je zväčša dobrá rozpustnosť vo vode, možnosť použitia rôznych spôsobov impregnácie a nie sú ekonomicky nákladné. Do impregnačných systémov možno okrem inhibítorov horenia pridávať aj ďalšie ochranné látky dreva, ako sú fungicídy a insekticídy, čím sa dosiahne komplexnejšia ochrana. Jednotlivé typy impregnačných systémov možno rozdeliť do štyroch skupín:

ROZDELENIE ANORGANICKÝCH SOLÍ AKO RETARDÉROV HORENIA Tabuľka 1

Skupina	Charakteristika pôsobenia anorganických solí ako retardérov
I. skupina	Retardujú pyrolýzu dreva pri vyšších teplotách (350°C), ale podstatne neovplyvňujú termický rozklad dreva pri nižších teplotách (250°C) napr. Na ₂ B ₄ O ₇ .
II. skupina	Retardujú pyrolýzu pri vyšších teplotách a urýchľujú termickú deštrukciu pri nižších teplotách napr. NH ₄ H ₂ PO ₄ , ZnCl ₂ .
III. skupina	Nepatrne vplývajú na pyrolýzu tak pri nízkych ako aj vysokých teplotách napr. NaCl.
IV. skupina	Urýchľujú termický rozklad pri nízkych aj pri vysokých teplotách napr. Na ₃ PO ₄ .

Dominujúcim spôsobom retardácie horenia celulóзовých materiálov je zmena tvorby paliva pôsobením anorganických solí. Dihydrogénfosforečnanové soli sú schopné katalyzovať dehydratačné reakcie celulózy pri nižších teplotách, čím sa vytvorí termicky rezistentnejší polysacharid a rýchlosť plameňového horenia aj bez plameňového horenia sa spomalí.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Metódy termickej analýzy

Základné poznatky o priebehu bezplameňovej a plameňovej propagácie procesu horenia a o vplyve rýchlosti zahrievania vzoriek chránenej a nechránenej celulózy sa získali metódou termickej analýzy v simultánnom prevedení TG - DTG a DSC. Termická analýza bola uskutočnená prístrojom fa Mettler TA 3000. Použil sa modul pre termogravimetrickú analýzu s termickými váhami TG 50 a modul pre diferencnú skanovú analýzu DSC s meracou celou DSC 20.

Termogravimetria (TG)

Podstatou skúšky bolo zahrievanie vzorky konštantnou rýchlosťou podľa kontrolovaného teplotného programu a zmena hmotnosti sa merala ako funkcia teploty a bola zaznamenávaná na termogravimetrickej krivke. Meranie bolo uskutočnené za nasledovných podmienok:

- rýchlosť ohrevu bola 10 °C.min⁻¹,
- termogravimetrická analýza bola vykonaná do teploty 600 °C,
- meranie bolo uskutočnené v dynamickej atmosfére vzduchu,
- boli sledované počiatočné a konečné teploty aktívneho rozkladu, maximálne teploty pre najrýchlejší úbytok hmotnosti vzorky, rezistentné zvyšky pri príslušnej teplote,
- testovaným retardérom bol rôzne koncentrovaný vodný roztok NH₄H₂PO₄.

Zmena hmotnosti materiálu ako funkcia teploty a rozsah tejto zmeny sú ukazovateľmi termickej stability materiálu. Údaje TG krivky je preto možné použiť na zhodnotenie relatívnej termickej stability polymérov rovnakého druhu a vzájomného pôsobenia polymér – polymér alebo polymér – prísada, keď sa použijú merania uskutočnené za rovnakých skúšobných podmienok.

Diferenčná skanová analýza (DSC)

Merania boli vykonané za nasledovných podmienok:

- rýchlosť ohrevu bola $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,
- DSC analýza bola vykonaná do teploty $600\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- meranie bolo uskutočnené v dynamickej atmosfére vzduchu,
- z DSC boli získané teplotné intervaly prebiehajúcich endotermických a exotermických premien s príslušnou hodnotou reakčnej entalpie,
- maximálna rýchlosť tvorby teplota charakterizovaná teplotou pri maxime píku.

Aplikácia retardačných roztokov

Vzorky bezpopolového filtračného papiera FILTRAK 389 s vysokým obsahom celulózy boli vysušené a zvážené. Na testovanie boli použité ako retardéry horenia roztoky dihydrogénfosforečnanu amónneho $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (30, 15, 7,5 a 3,75 hmot. %), v ktorých boli vzorky filtračného papiera máčané po dobu 1 minúty.

NASIAKAVOSŤ VZORIEK IMPREGNOVANÝCH PO DOBU 1 MINÚTY V RETARDAČNÝCH ROZTOKOCH

Tabuľka 2

Označenie vzorky	Koncentrácia roztoku $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [%]	Množstvo nasiaknutého čistého $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [% hmot.]	Nasiakavosť roztoku $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$]
0.	čistá celulóza	0	0
1.	30	10,80	44,08
2.	15	3,31	22,16
3.	7,5	0,90	10,73
4.	3,75	0,24	5,25

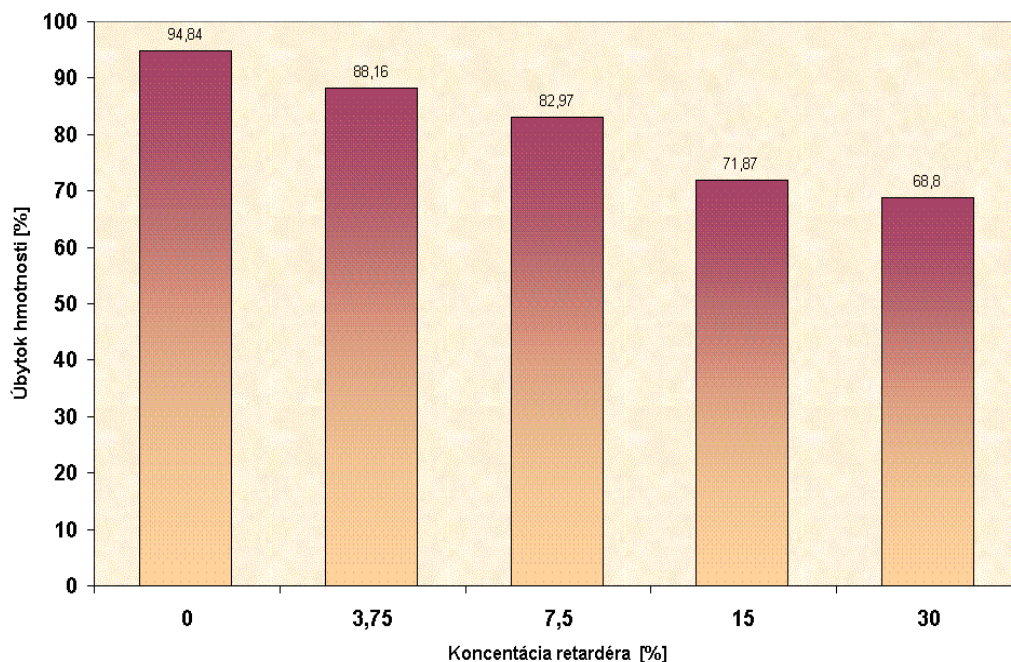
Namerané výsledky TG

Termický rozklad neupravovanej vzorky filtračného papiera má rovnako ako u ostatných analyzovaných vzoriek stupňovitý charakter a prebiehal v dvoch stupňoch. Pri každom stupni z DTG záznamu bolo možné zistiť údaje o úbytku hmotnosti a teplote pri maximálnej rýchlosti úbytku hmotnosti. Zvyšovanie účinnosti použitého retardéra horenia je úmerné jeho rastúcej koncentrácii v retardovanej vzorke, o čom svedčí menší úbytok hmotnosti vzorky pri koncentrovanejších roztokoch $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

TEPLOTNÁ CHARAKTERIZÁCIA JEDNOTLIVÝCH MEDZISTUPŇOV ROZKLADU FILTRAČNÉHO PAPIERA NERETARDOVANÉHO A UPRAVENÉHO V RÔZNE KONCENTROVANÝCH ROZTOKOCH $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Tabuľka 3

Vzorka	Medzistupne rozkladu pre roztoky $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Teplotný interval [$^{\circ}\text{C}$]	Úbytok hmotnosti [%]	Teplota pri maximálnej rýchlosti úbytku [$^{\circ}\text{C}$]
0.	I. stupeň	277,3 – 353,0	79,60	333,7
	II. stupeň	353,0 – 495,4	15,24	480,7
1.	I. stupeň	166,2 – 292,4	33,82	263,7
	II. stupeň	292,4 – 600,0	34,98	.
2.	I. stupeň	176,3 – 288,4	35,06	259,0
	II. stupeň	288,4 – 600,0	36,81	.
3.	I. stupeň	183,4 – 282,3	40,61	252,0
	II. stupeň	282,3 – 600,0	42,36	495,2
4.	I. stupeň	185,4 – 308,5	46,18	266,0
	II. stupeň	308,5 – 600,0	41,98	495,2



Obr. 2 Závislosť úbytku hmotnosti [%] pri termickej degradácii vzorky filtračného papiera od koncentrácie impregnačného roztoku $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ do teploty 600°C

Namerané výsledky DSC

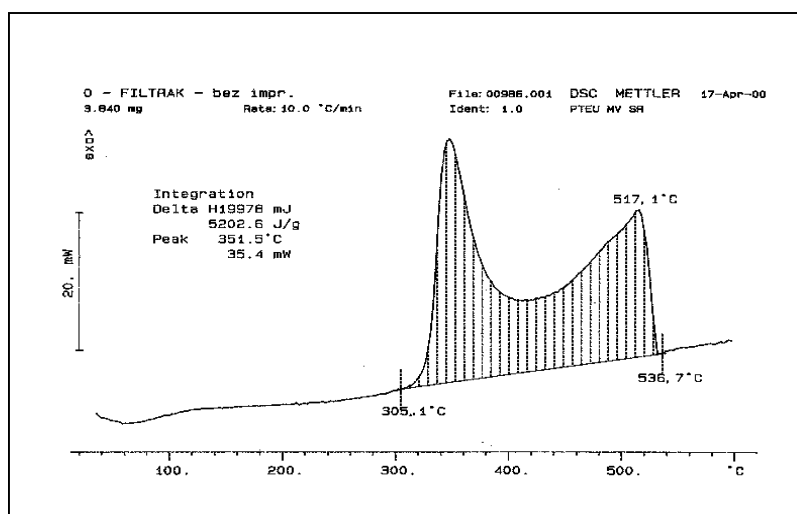
Metódou DSC boli zmerané zmeny v reakčných entalpiách tepelného rozkladu čistej a upravenej vzorky filtračného papiera v atmosfére vzduchu v teplotnom intervale 25 až 600°C . Príklady výsledkov DSC termogramov čistého filtračného papiera a upravenej vzorky filtračného papiera s použitím 30 % hmot. retardačného roztoku sú na obr. 5 a 6. Všeobecne

možno povedať, že čím je plocha endotermických píkovo u retardérov horenia väčšia ako píkovo exotermických, tým budú pri ochrane polymérnych materiálov voči vysokoteplotnej degradácii účinnejšie.

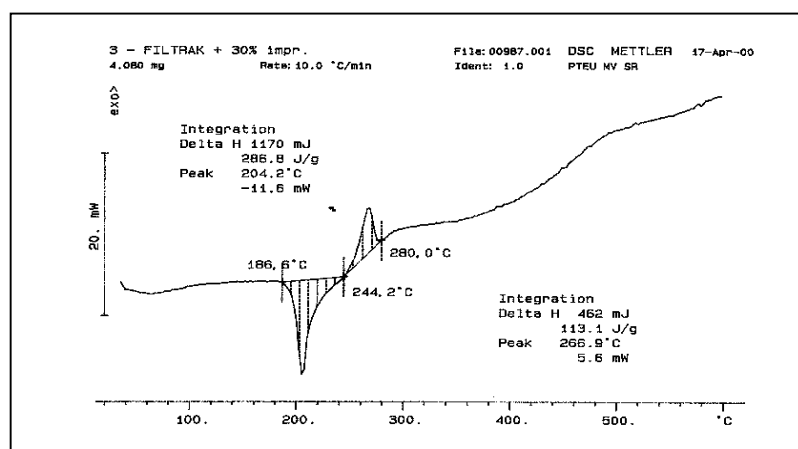
ZÁVISLOSŤ PRIEBEHU ZMIEN REAKČNEJ ENTALPIE PRE ROZTOK $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ V ATMOSFÉRE VZDUCHU STANOVENEJ POMOCOU TERMOANALYTICKEJ METÓDY DSC

Tabuľka 4

Vzorka	Teplotný interval [°C]	Zmena reakčnej entalpie [J.g ⁻¹]	Teplota pri maxime píku [°C]
0.	305,1 – 536,7	5202,6	351,5 (517,1)
1.	186,8 – 244,2	-286,8	204,2
	244,2 – 280,0	113,1	266,9
2.	185,6 – 228,0	-102,4	200,2
	228,0 – 579,0	502,7	307,4 (502,7)
3.	183,6 – 224,1	-48,9	198,2
	224,1 – 593,1	5068,3	305,4 (508,9)
4.	222,0 – 598,5	6948,5	310,5 (520,0)



Obr. 3 DSC termogram neretardovanej celulózy v oxidačnej atmosfére



Obr. 4 DSC termogram retardovanej celulózy v 30 %-nom roztoku $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Zhodnotenie výsledkov

Bol sledovaný retardačný účinok $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ termoanalytickými metódami. Výhoda týchto sledovaní spočíva v tom, že zmeny v retardovanom materiáli boli zaznamenávané v súlade so zvyšujúcou sa teplotou. Obe metódy termogravimetria i diferenčná skanová kalorimetria poskytli testovaním rôzne koncentrovaných vzoriek významné výsledky. Pre hodnotenie retardačných účinkov z termogravimetrických a DSC záznamov, sledujúcich a zaznamenávajúcich proces horenia celulózy, boli použité údaje o ploche exotermických oblastí (DSC), maximálnej rýchlosti aktívnej degradácie (DTG), začiatku aktívneho rozkladu (TG), vplyve oxidačnej atmosféry na priebeh termického rozkladu (DSC, TG). Porovnávať retardačnú účinnosť rôznych látok vyžaduje rovnakú štandardizáciu podmienok merania (rýchlosť ohrevu, atmosféra, množstvo sledovanej vzorky a jej predúprava) pri súčasnej vedomosti o množstve naaplikovaného retardéra. V prípade testovania celulózy s rôznymi koncentraciami retardéru metódami DSC a TG bolo zistené:

1. Najlepšie výsledky hodnotenia zodpovedali 10,8 % hmot. čistého retardéra vo vzorke, ktorého aplikácia o vzorky bola vykonaná máčaním po dobu 1 minúty v 30 % hmot. retardačnej soli $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Táto koncentrácia 10,8 % hmot. soli $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ je súčasne aj doporučujúca pre ďalšie konkrétne aplikácie.
2. Retardér $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ vykazoval vlastnosti vysokoúčinného retardéra. Prejavil sa jeho prodegradačný účinok vo funkcii katalyzátora, ktorý spôsoboval, že dehydratačné reakcie prebiehali pri nižších teplotách, ako u čistých látok.
3. Ak by sa mala aplikácia retardéra použiť na drevo, treba v ďalšom výskume zvážiť faktory rozmer vzorky a hodnota aktívneho povrchu, impregnačný mechanizmus a koncentrácia okolo 11 % hmot. soli $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ je súčasne aj doporučujúca pre konkrétne aplikáciu.

Záver

Bolo potvrdené, že soľ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ patrí k základným látkam, ktorých aplikácia do materiálov je a bude predmetom ďalšieho výskumu. Prínos pre ďalšie práce je v tom, že bolo presne špecifikované koncentračné rozhranie tejto soli (10,8 % hmot. – 3,31% hmot.), pri ktorej retardačný účinok na celulózu je významný.

Literatúra:

- [1] BALOG, K., KOŠÍK, M. Limitné podmienky samoudržovacieho procesu bezplameňového a plameňového horenia celulóзовých materiálov. Horenie dreva. Zborník prednášok. Vysoké Tatry: 1988.
- [2] MARKOVÁ, I. *Chemická analýza termicky degradovaného smrekového deva. Vedecké štúdie*. Zvolen: TU, 1998.
- [3] POŽGAJ, A. a kol. *Štruktúra a vlastnosti dreva*. Bratislava: Príroda, 1997. 486 s.
- [4] REINPRECHT, L. *Procesy degradácie dreva*. Zvolen: TU, 150 s.
- [5] KOŠÍK, M. a kol. *Polymérne materiály a ich požiarne ochrana*. Bratislava: 1986. 148 s.