



HITACHI
Inspire the Next

pragolab

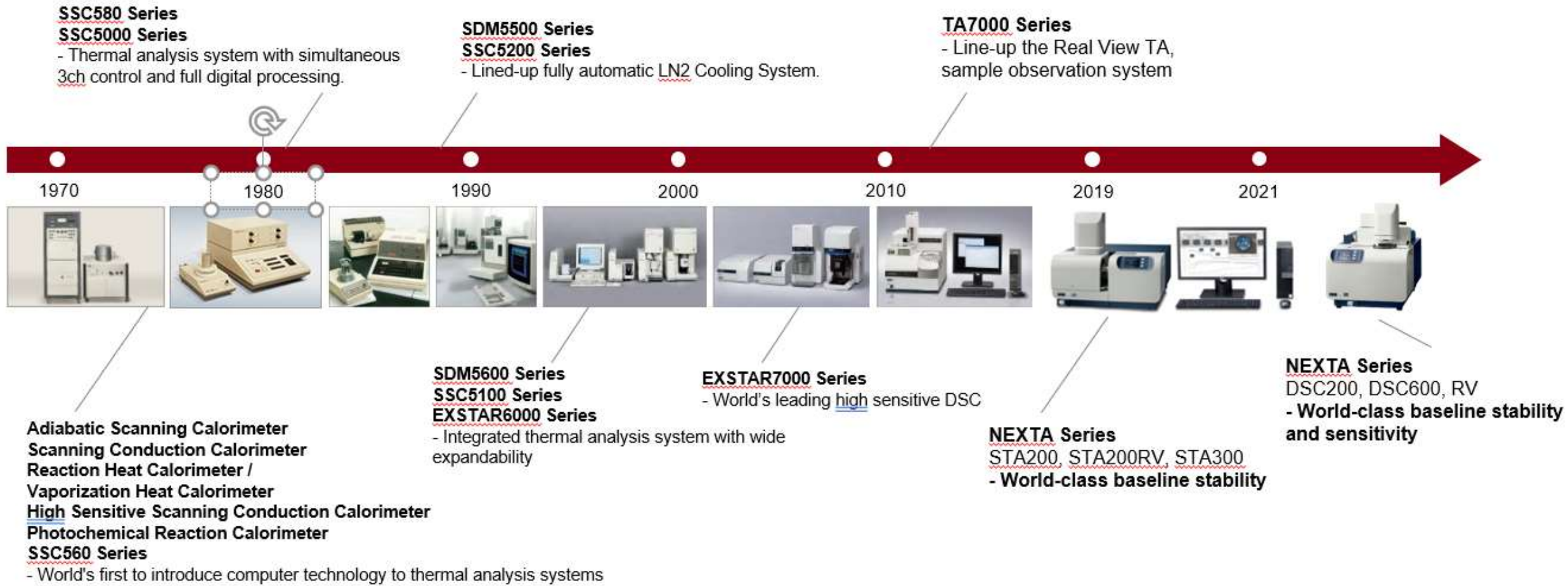
Termická analýza a její význam pro lepší budoucí využití plastů

Petra Volfová

Časová osa - historie přístrojů termické analýzy Hitachi

První přístroj byl vyroben v roce 1974 ve společnosti Hitachi High-Tech Science

Nabízí více než 40 let zkušeností a provozní centra po celém světě



Hitachi Termická analýza – portfolio přístrojů



Obsah

- Používání plastů v každodenním životě
- Výhody a nevýhody plastů
- Termická analýza v životním cyklu plastů
- Charakterizace recyklovaných plastů
- Příklady využití termické analýzy
 - Identifikace surovin
 - Využití recyklovaných plastů ve výrobě
 - Znovu použití plastů ve výrobě
 - Řešení problémů finálních výrobků
- Závěr



Plast v našem každodenním životě – výlet na koupaliště

Ráno



Cesta na koupaliště



Před pobytem na slunci



Na koupališti



Na cestě zpátky



Zpátky doma



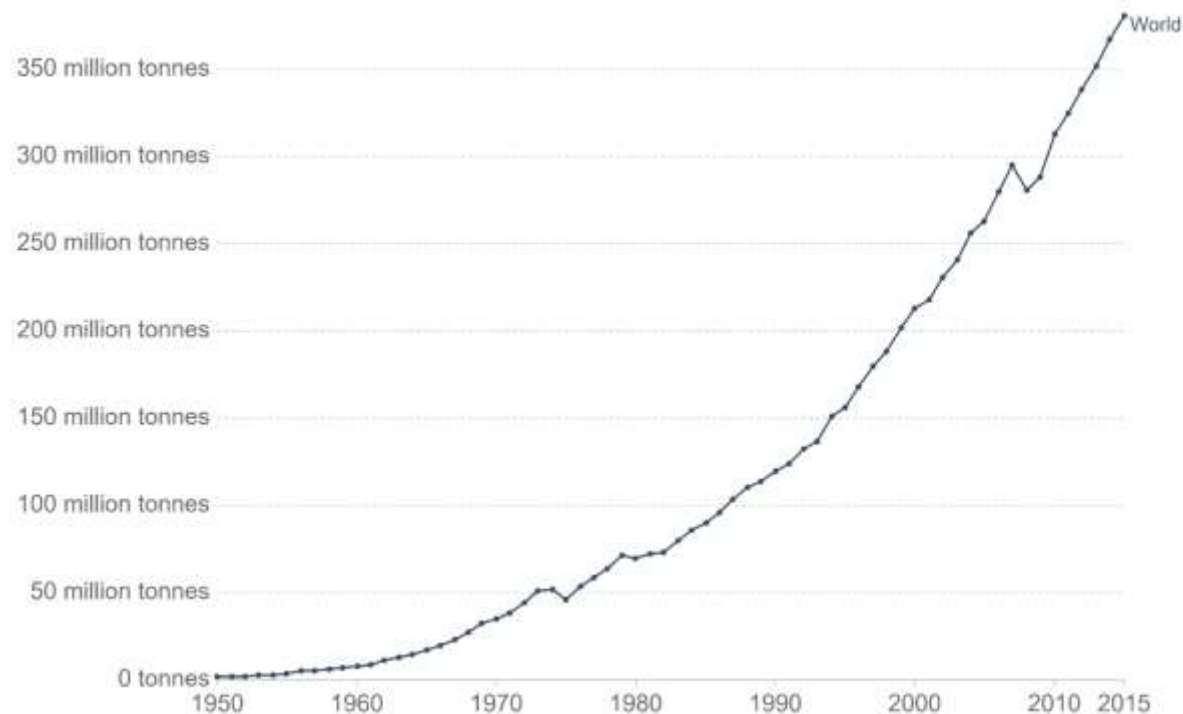
Někdo
potřebuje léky



Plasty jsou všude!

Global plastics production, 1950 to 2015

Annual global polymer resin and fiber production (plastic production), measured in metric tonnes per year.



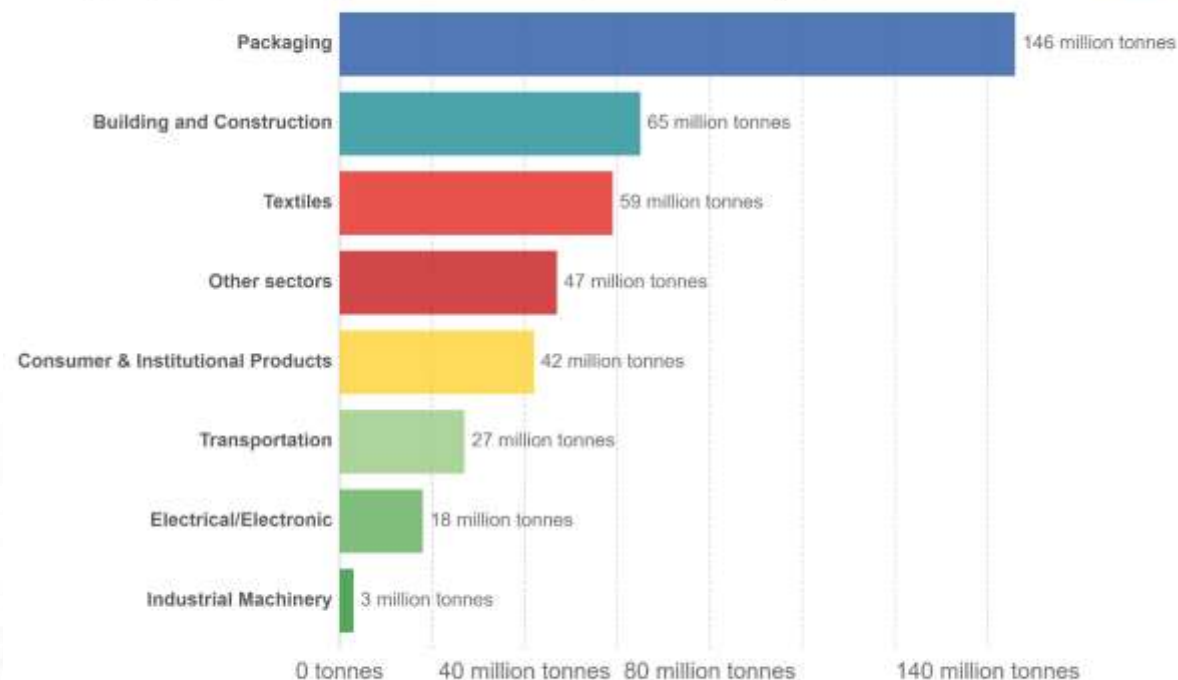
Source: Geyer et al. (2017)

Our World
in Data

CC BY

Primary plastic production by industrial sector, 2015

Primary global plastic production by industrial sector allocation, measured in tonnes per year.



Source: Geyer et al. (2017)

Our World
in Data

CC BY

Výhody a nevýhody plastů

- Výhody

- Lehké a odolné
- Snadná a levná výroba
- Univerzální použití
- Znovu použitelné a recyklovatelné

- Nevýhody

- Většinou z neobnovitelných zdrojů
- Není snadno biologicky odbouratelný
- Nelze ho recyklovat donekonečna
- Může být obtížně recyklovatelný

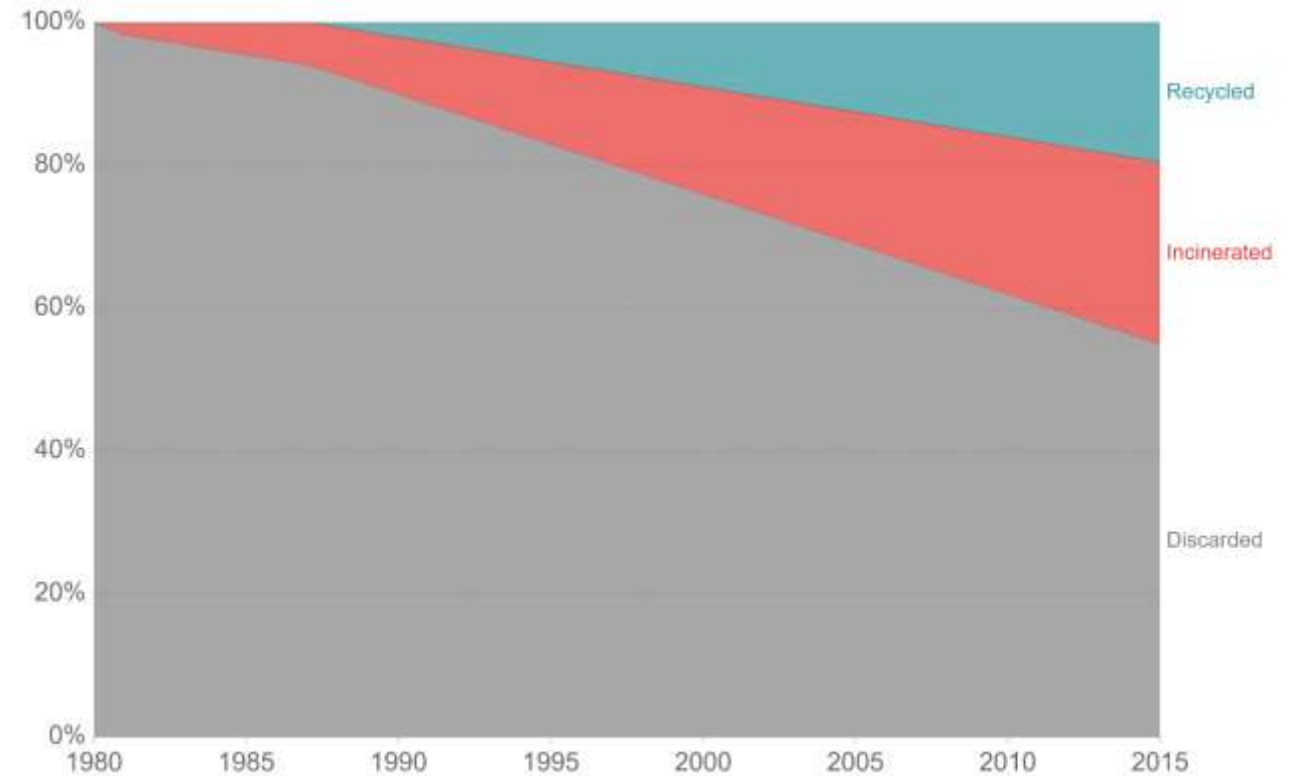


Co se stane s plasty

- **Na základě údajů z roku 2015**
 - ~20% recyklováno
 - ~25 % spáleno
 - Lze použít k výrobě elektřiny
 - ~55 % vyřazeno
-
- **Recyklace plastů není jednoduchá...**
 - Náročné na práci
 - Některé materiály nelze recyklovat
 - Příliš složité
 - Hodnota recyklovaného materiálu je příliš nízká

Global plastic waste by disposal, 1980 to 2015

Estimated share of global plastic waste by disposal method.



Source: Geyer et al. (2017)

Využití termické analýzy v životním cyklu plastů

- Termickou analýzu lze použít pro
 - Zkoušení surovin
 - Potvrzení typu polymeru
 - Stanovení čistoty
 - Koncentrace složek
- Konečný produkt vyrobený z recyklovaných materiálů
 - Potvrzení schválených specifikací
- R&D pro nový produkt
 - Nové složení využívající recyklované polymery
 - výběr správného aditiva



Zákony se pomalu mění...

- Titulek zprávy
- "Kanada klasifikuje plasty jako toxické materiály!!!"



Oficiální znění dokumentu:

- „Plasty hrají cennou roli v kanadské ekonomice a každodenním životě Kanadčanů. Poskytují výhody pro životní prostředí, jako je snížení energie a emisí skleníkových plynů při používání a přepravě produktů, prodlužují trvanlivost a zachovávají bezpečnost potravinářských produktů a jsou široce používány v lékařském sektoru.
- „Nicméně špatné nakládání s plasty mělo za následek, že příliš mnoho plastů skončilo jako odpad, místo aby se v ekonomice obnovily.“
- „Je to kanadský a globální problém. Odhaduje se, že po celém světě se ročně dostane do oceánů z pevniny v průměru 8 milionů tun plastového odpadu. Plastové znečištění způsobí každoročně škody na mořských ekosystémech v hodnotě nejméně 13 miliard USD, včetně nákladů.

Charakterizace plastů

- Vizuální kontrola
 - Správná barva?
 - Nějaké praskliny, trhliny?
- Chemický rozbor
 - Složky přítomné / chybějící
 - Chromatografie, spektroskopie, XRF a chemické testování
- Fyzikální vlastnosti
 - Tepelné a mechanické vlastnosti
 - Analýza pevnosti v tahu, zkoušky rázu a termická analýza



Příklady využití termické analýzy při recyklaci plastů

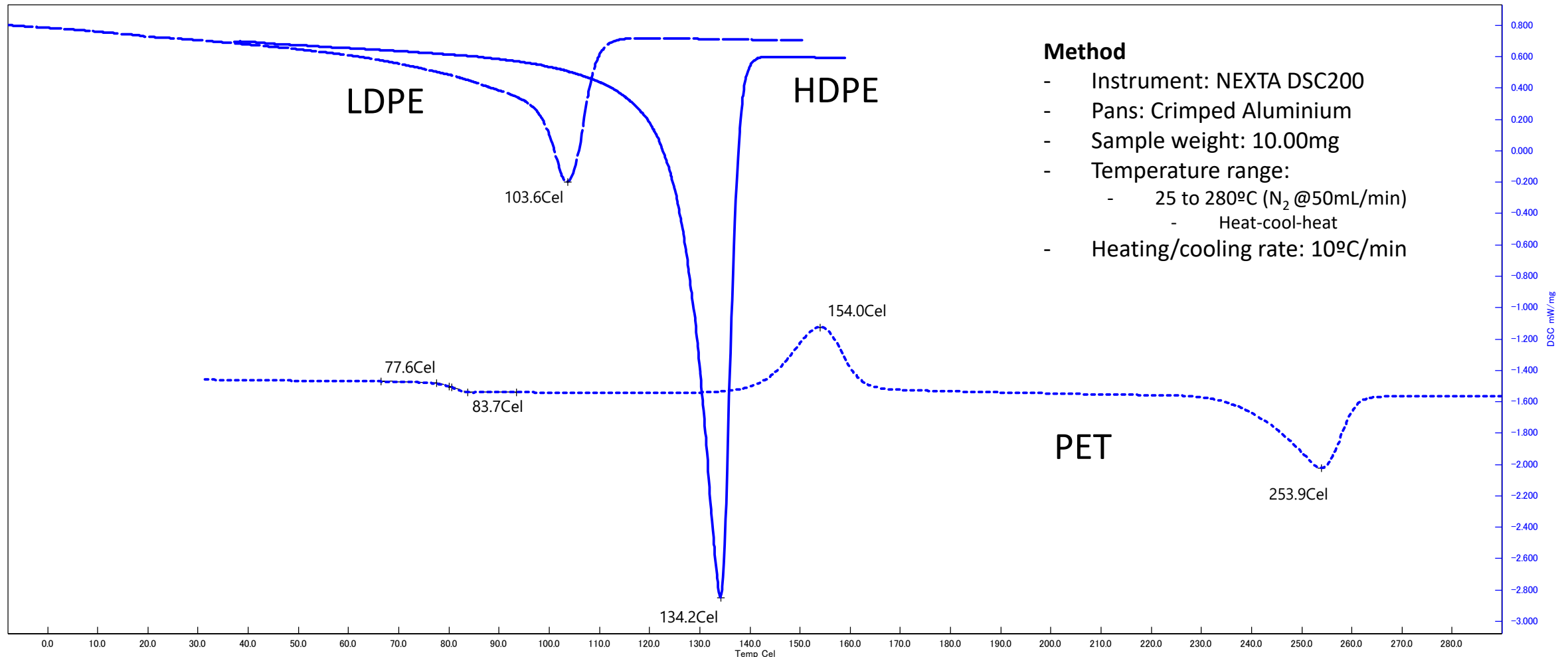
Příklad 1: Identifikace surovin – celková směs

- Problémy
 - Potvrzení typu plastu před jeho použitím jako suroviny
 - Jaký typ plastu to je?
 - Je to čistá surovina nebo směs s jiným plastem?
- Typická technika měření je DSC



Příklad 1: Identifikace surovin – celková směs

- Klasické měření termické analýzy pro recyklaci plastů
 - Identifikace pomocí DSC



Příklad 1: Identifikace surovin – ID

- Polymery ID získané DSC
 - Otisk palce na základě T_g a T_m

Polymer	Glass Transition (T_g)	Melting Temperature (T_m)
Polypropylene	-20 to 5°C	165 to 175°C
HDPE	-125°C	125 to 140°C
LDPE	-130°C	85 to 130°C
PET	70 to 80°C	245 to 265°C
Nylon 6	40 to 60°C	210 to 220°C
Nylon 6/6	50 to 60°C	240 to 265°C

- Rozlišení typu polyethylenu
 - Hustota z DSC

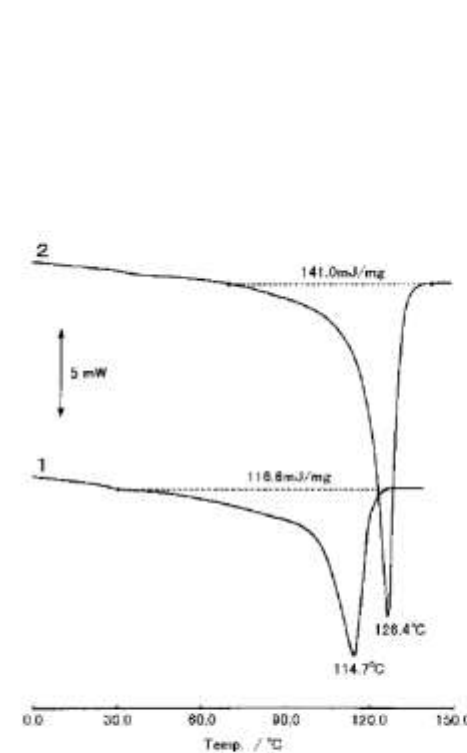


Figure 1 DSC curves for LDPE
Density
1: 0.922g/cm³
2: 0.934g/cm³

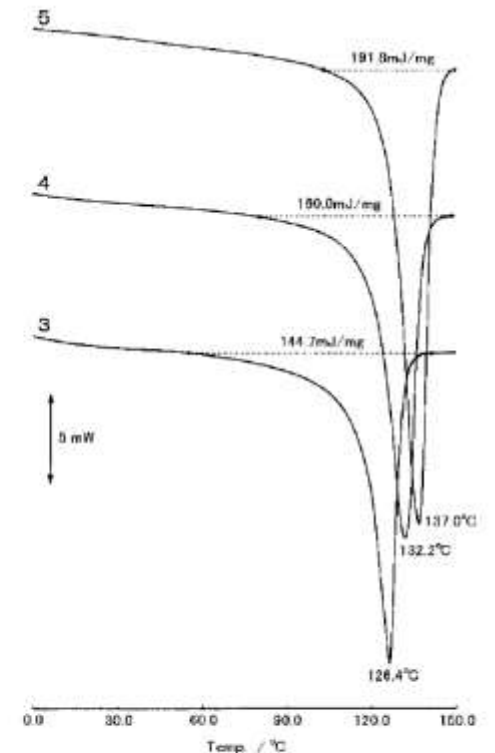


Figure 2 DSC curves for HDPE
Density
3: 0.935g/cm³
4: 0.944g/cm³
5: 0.958g/cm³

Příklad 1: Identifikace surovin – celková směs

- Recyklované polymery
 - Jistota správné čistoty
 - Ovlivňuje vlastnosti
- Příklad
 - HDPE s 0,5% PP

Metoda

Přístroj: NEXTA DSC600

Kelímek: hliník

Hmotnost vzorku: 10.00 mg

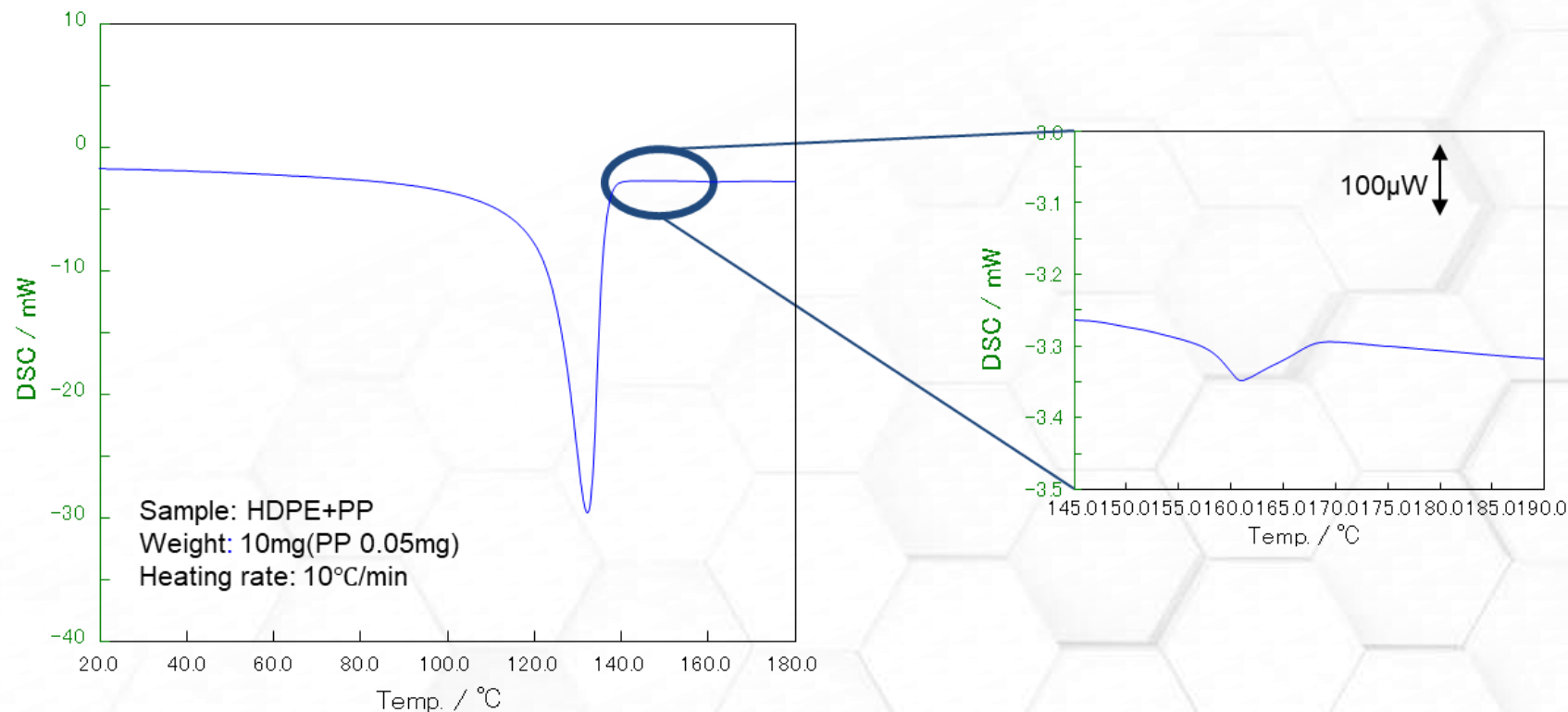
Tepelný rozsah:

20 až 280 °C (N₂ @ 50ml / min)

Ohřev-chlazení-ohřev

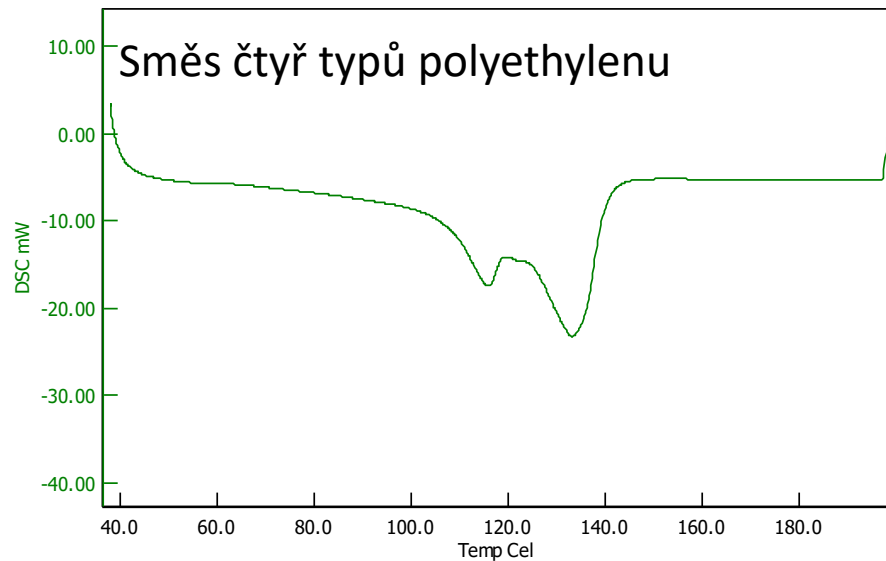
Rychlost ohřevu / chlazení: 10°C / min

Polymer	Glass Transition (T _g)	Melting Temperature (T _m)
Polypropylene	-20 to 5°C	165 to 175°C
HDPE	-125°C	125 to 140°C

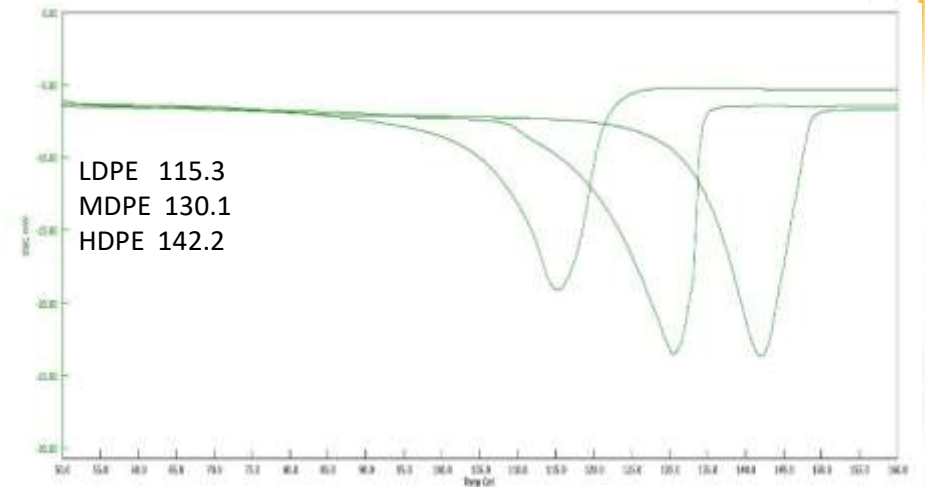
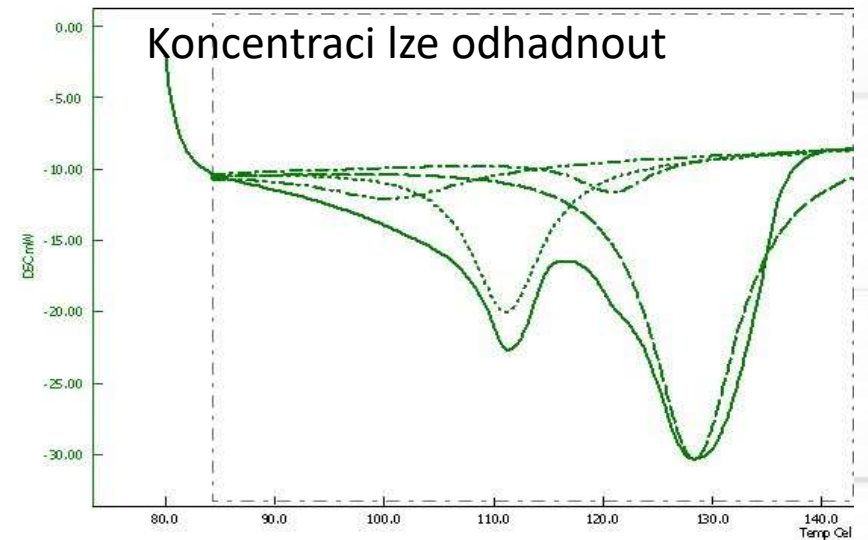


Příklad 1: Identifikace surovin – celková směs

- Snadné rozlišení různých typů polyethylene
 - Co když máte směs s překrývajícími se píky?!



Dekonvoluce softwarem



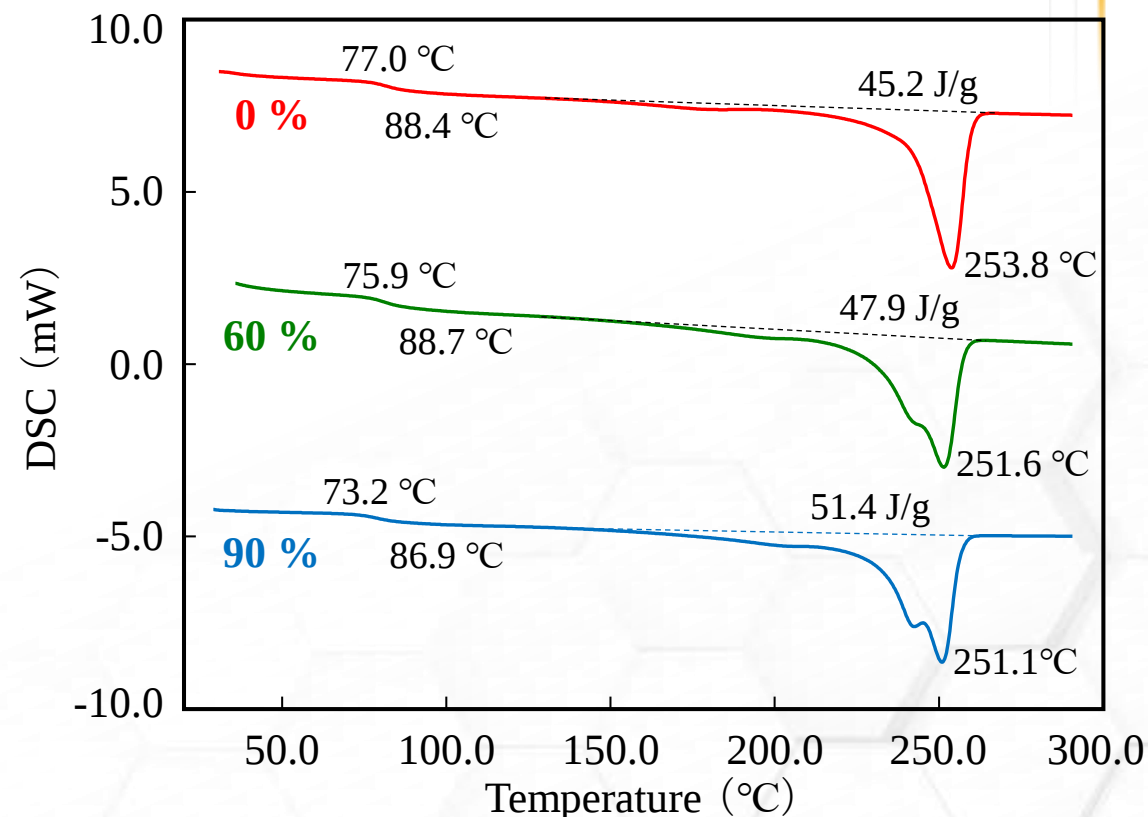
Příklad 2 - Použití recyklovaného plastu ve výrobě - stabilita

- Problémy
 - Mohu ve svých produktech používat recyklované plasty?
 - Jak recyklace plastů ovlivňuje mé konečné produkty?
- Typické techniky jsou DSC a STA/TGA



Příklad 2 - Použití recyklovaného plastu ve výrobě - stabilita

- Změny recyklovaných plastů...
 - Počasí (déšť, teplo, zima atd.)
 - UV záření
 - Výroba (teplo, přísady atd.)
- Nemusí mít stejné chování jako původní materiály
- Výsledky DSC PET
 - čistý (0 % recyklovaného materiálu)
 - 60% recyklovaný PET
 - 90% recyklovaný PET
 - Přidání recyklovaného plastu může změnit dobré vlastnosti povrchové úpravy

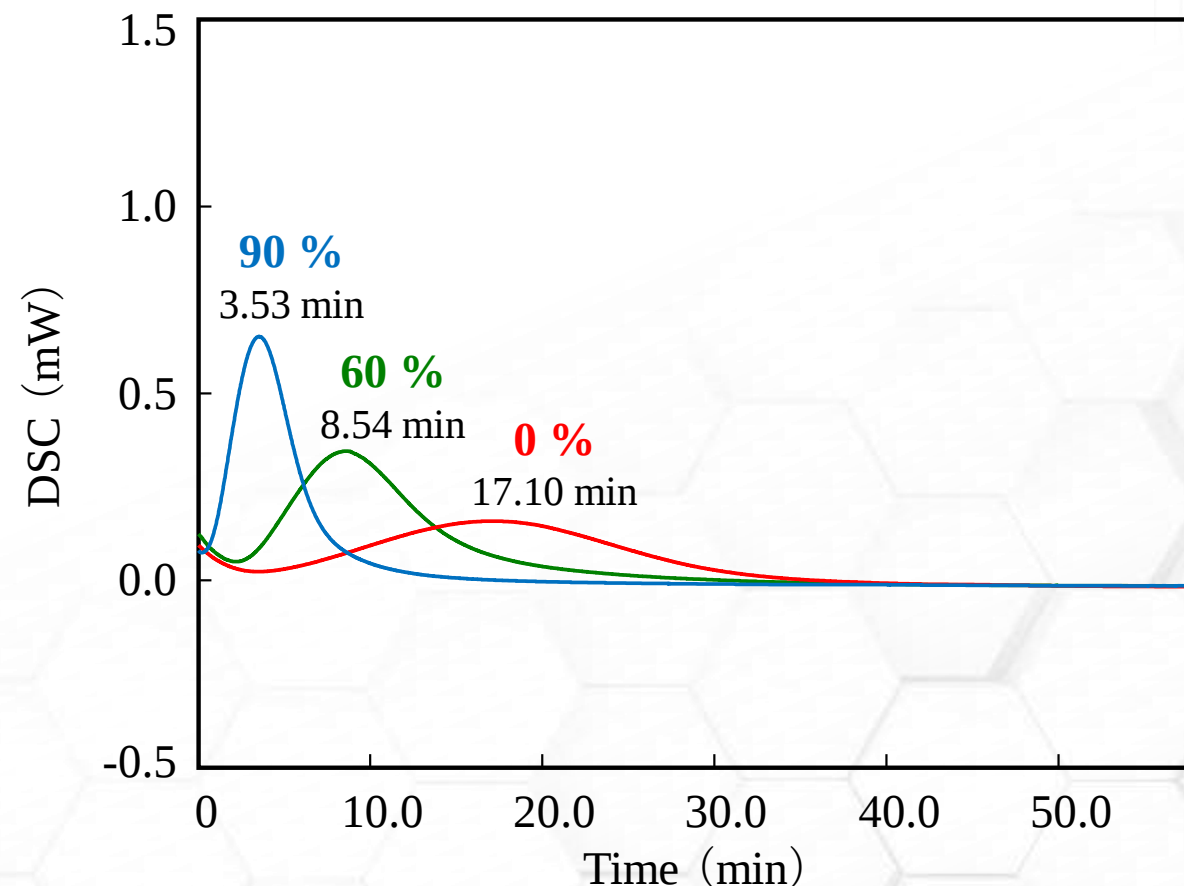


Metoda

Přístroj: NEXTA DSC600 s elektrickým chlazením
Kelímky: Al
Hmotnost vzorku: 10,00 mg
Rozsah teplot:
25 až 280°C (N₂ @ 50 ml/min)
Ohřev-chlazení-ohřev
Rychlost ohřevu/chlazení: 10°C/min

Příklad 2 - Použití recyklovaného plastu ve výrobě - stabilita

- Izotermická rekrytalizace
 - Důležité pro zpracování polymerů
 - Důležité pro vlastnosti polymeru
- Obvykle vyšší teplota tání (T_m) → rychlejší rekrytalizace
- Tento případ ukazuje, že nejvyšší množství recyklovaného PET (nejnižší T_m) → nejrychlejší rekrytalizace
 - Nárůst nečistot → nejrychlejší rekrytalizace



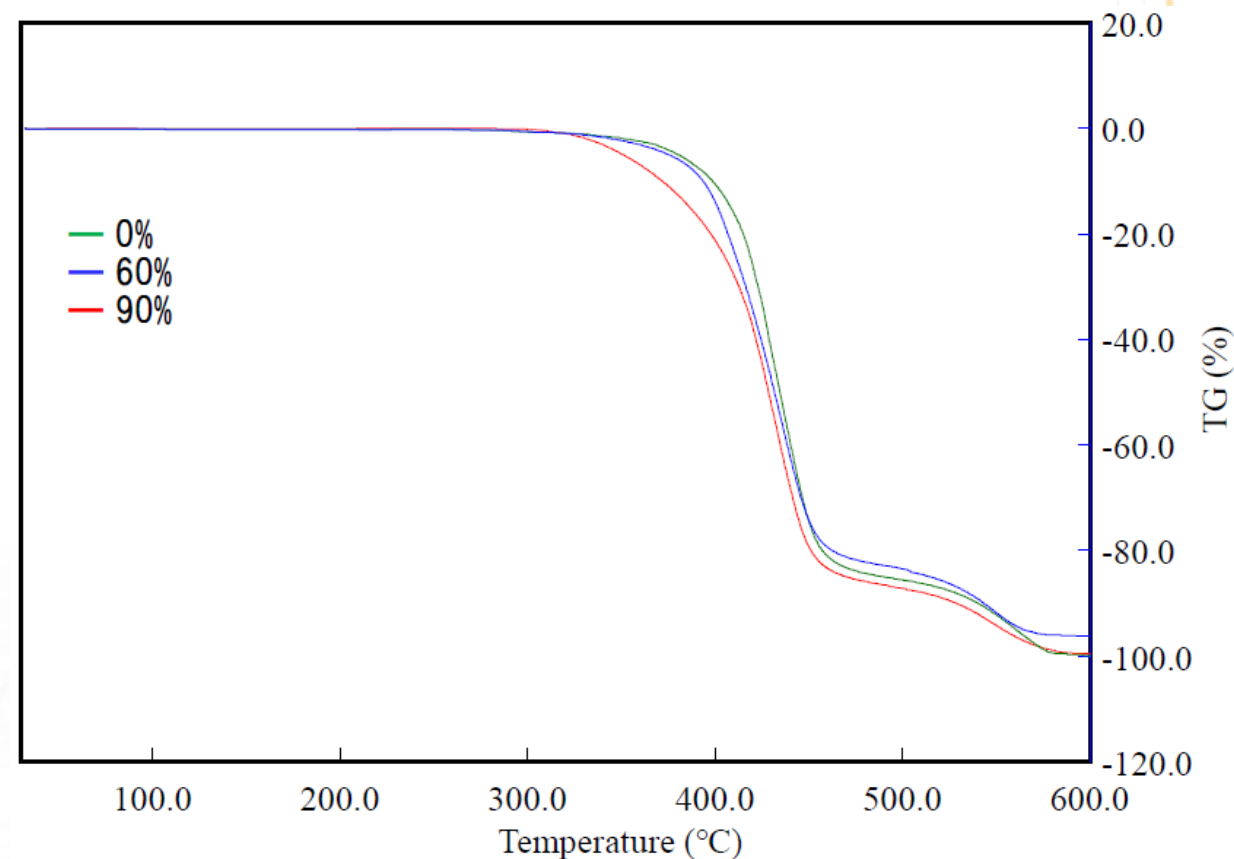
DSC křivka izotermické krystalizace PET

Příklad 2 - Použití recyklovaného plastu ve výrobě - stabilita

- TGA
 - Stabilita polymeru
 - Složení
- Jsou tyto výsledky důležité pro váš materiál?

Metoda

- Přístroj: NEXTA STA200RV
- Kelímek: Al
- Hmotnost vzorku: 3.000mg
- Teplotní rozsah:
 - 25 až 600°C (N₂ @200mL/min)
- Rychlost ohřevu: 10°C/min



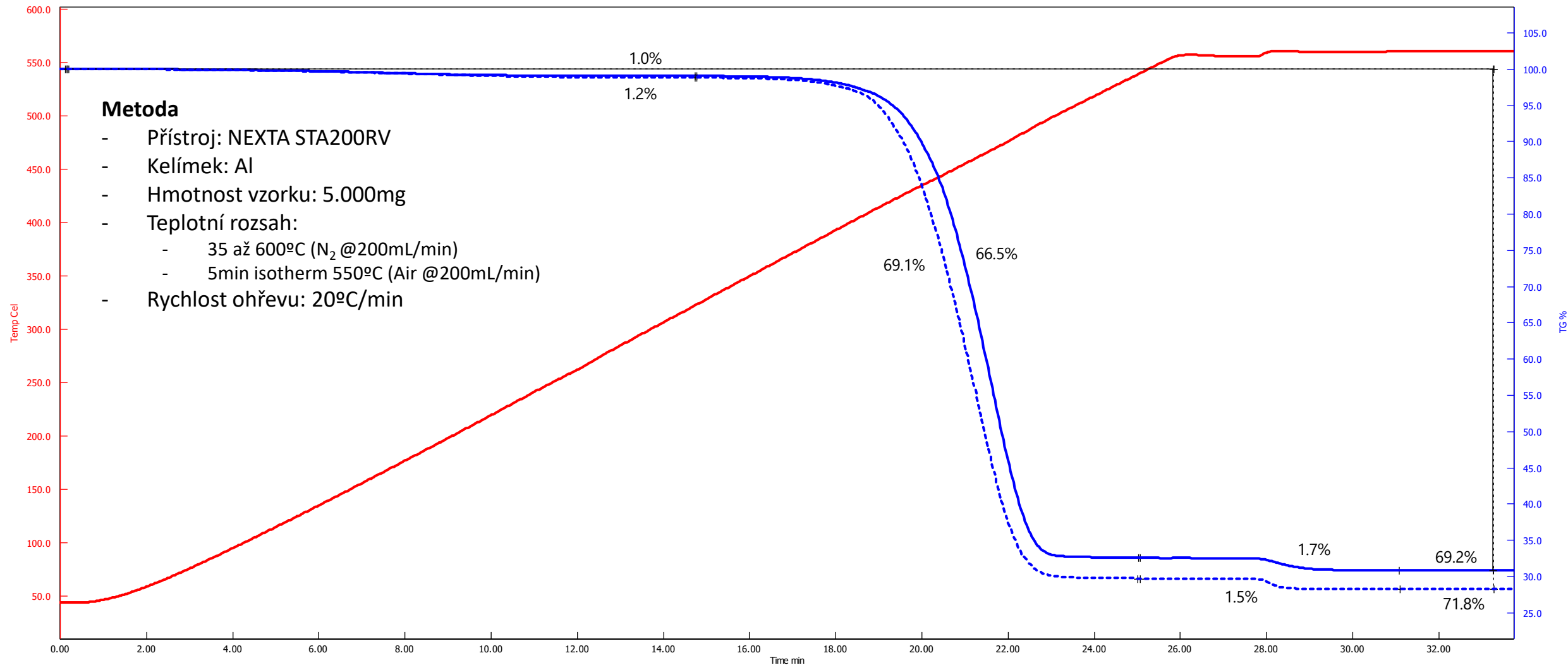
TG křivka rozkladu PET

Příklad 3 – Opětovné použití plastů ve výrobě

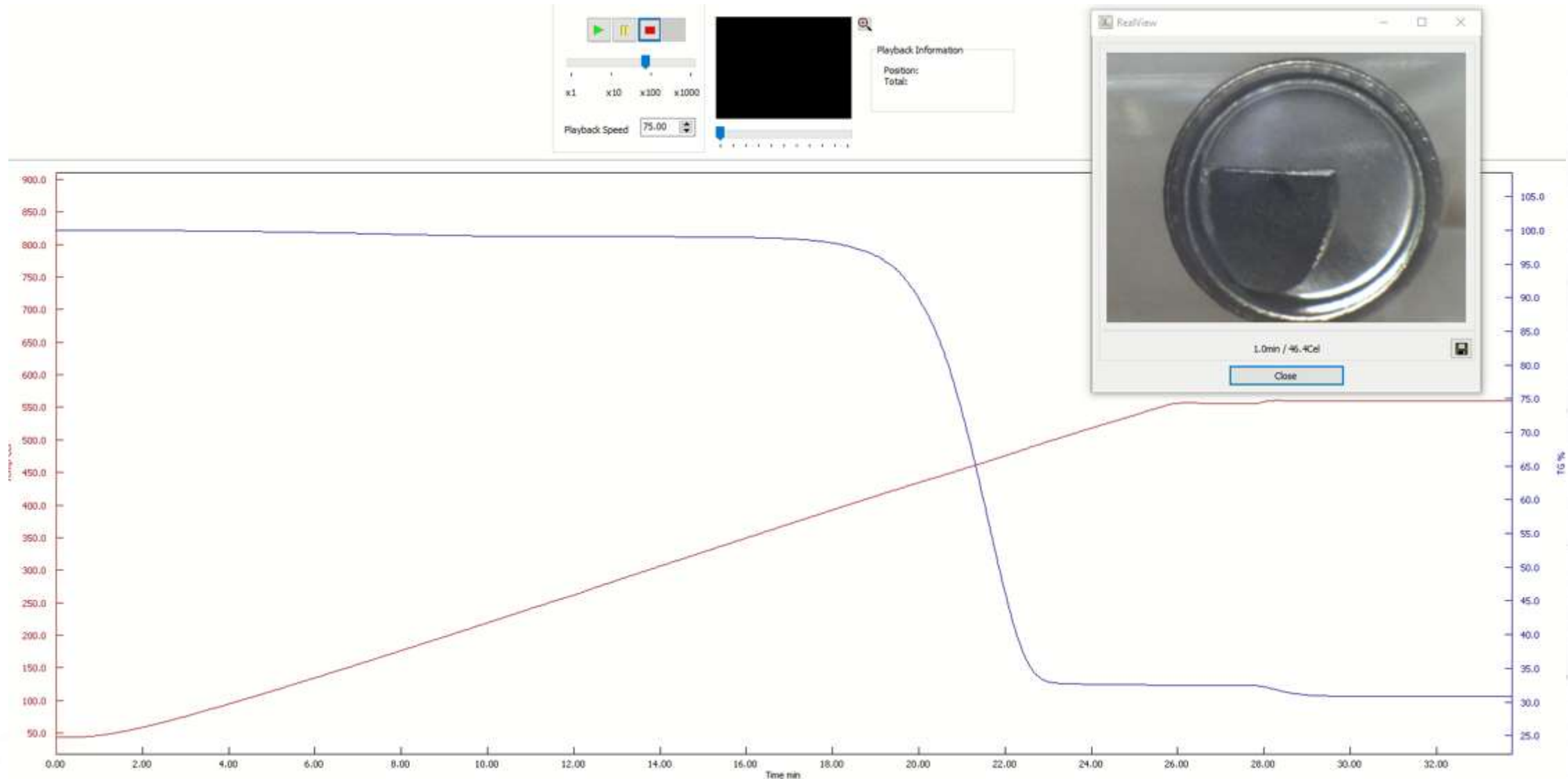
- Problémy
 - Může výroba použít do svého procesu nadrcené, rozemleté díly?
- Typická technika je STA/TGA
 - Mění se složení?
 - Organické a anorganické



Příklad 3 – Opětovné použití plastů ve výrobě



Příklad 3 – Opětovné použití plastů ve výrobě



Příklad 3 – Opětovné použití plastů ve výrobě

- Obrazová analýza vám poskytuje další informace
 - Skleněná vlákna delší v původním materiálu

čistý



Nadrčený

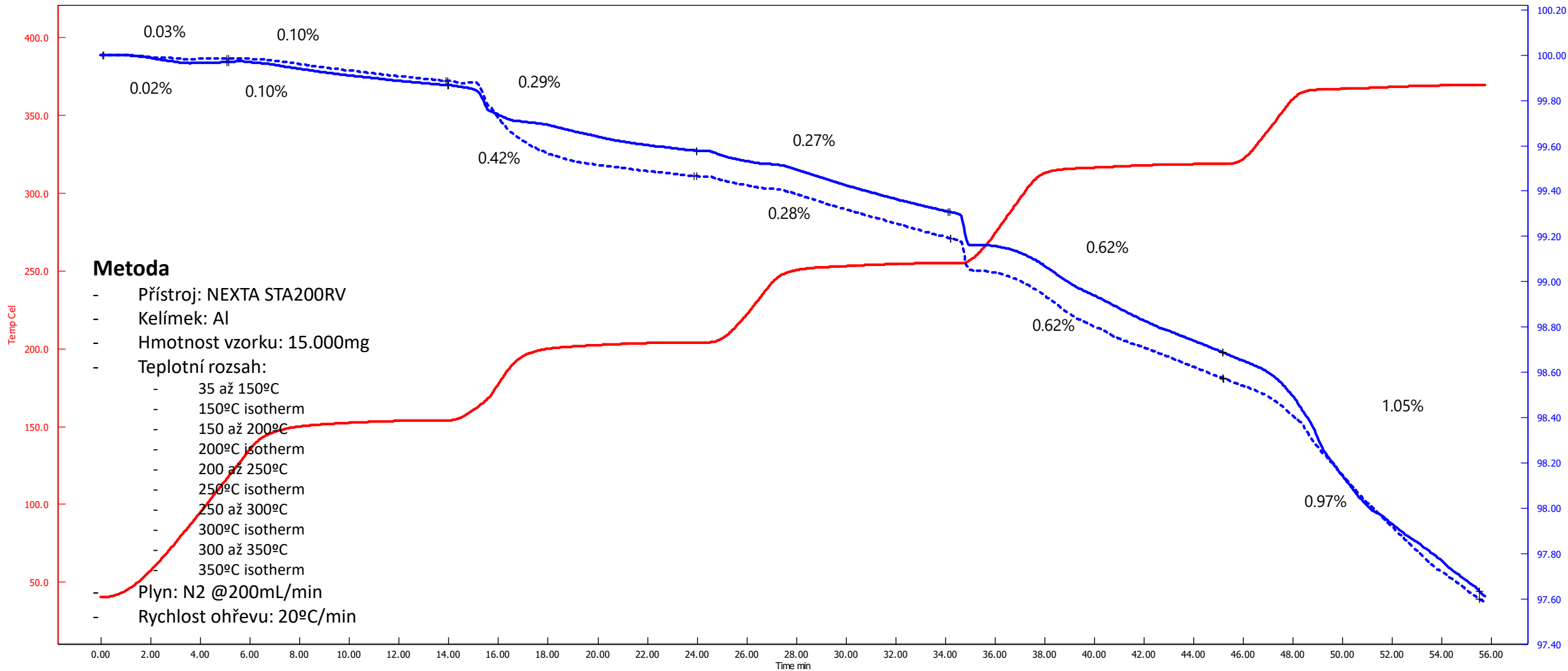


Příklad 4 – Řešení problémů finálního produktu

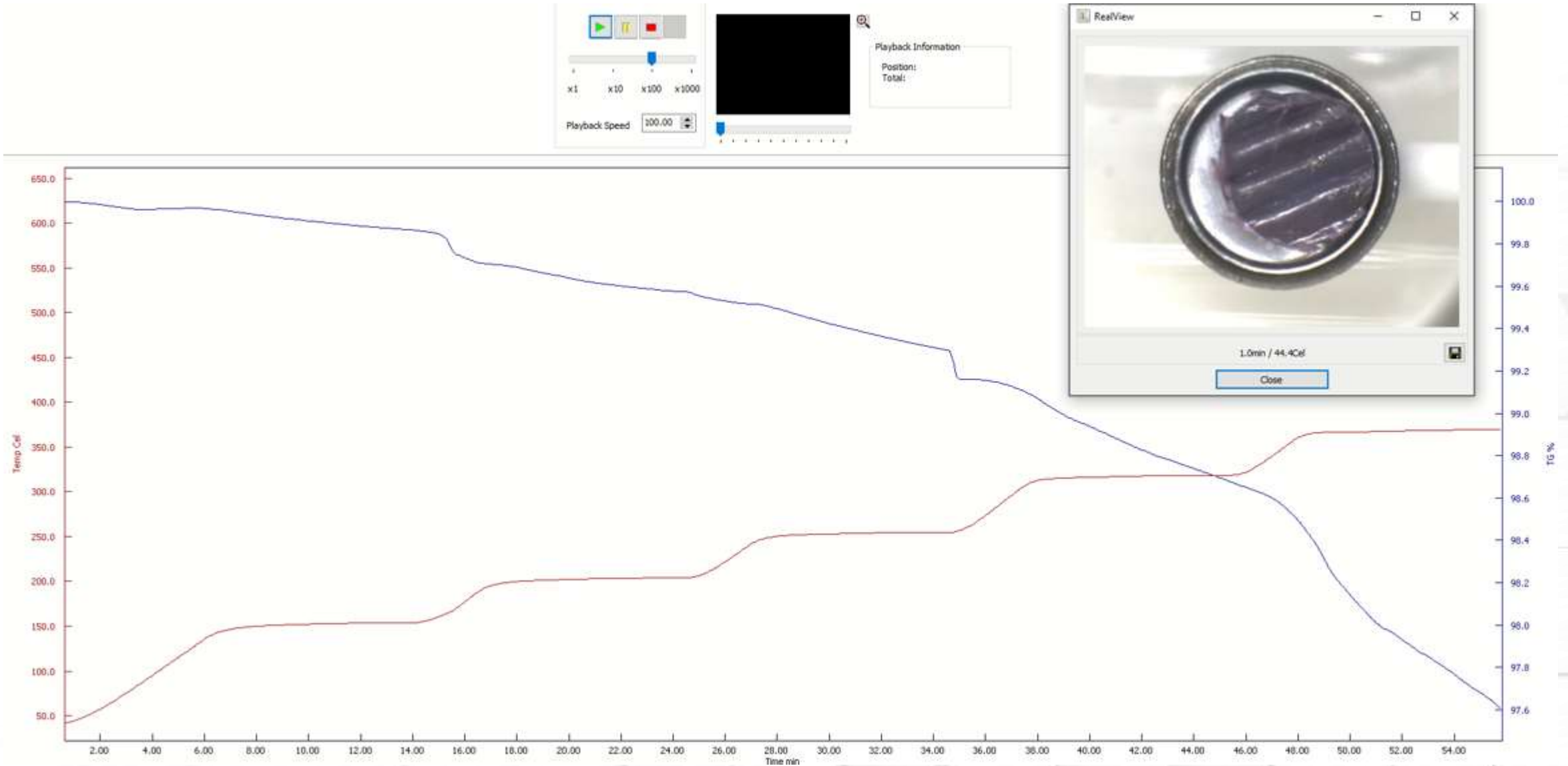
- Problémy
 - Lahvičky šamponů vyrobené z recyklovaného plastu nemají vždy stejnou barvu...
- Typická technika je STA/TGA
 - Složení vám může poskytnout určité informace, ale...co barva?



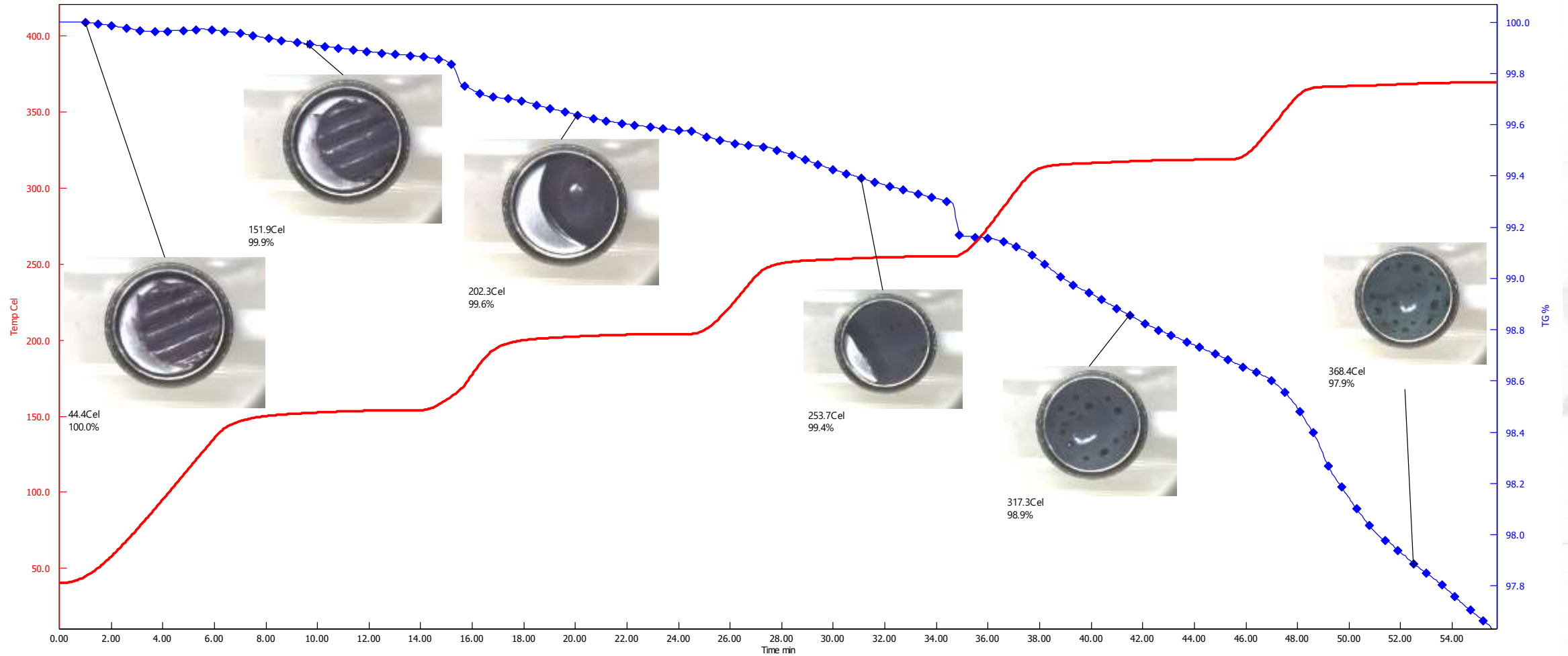
Příklad 4 – Řešení problémů finálního produktu



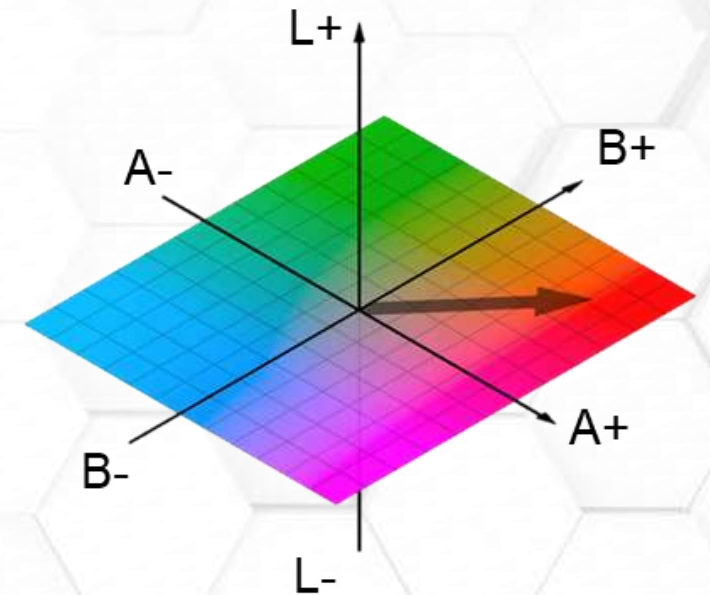
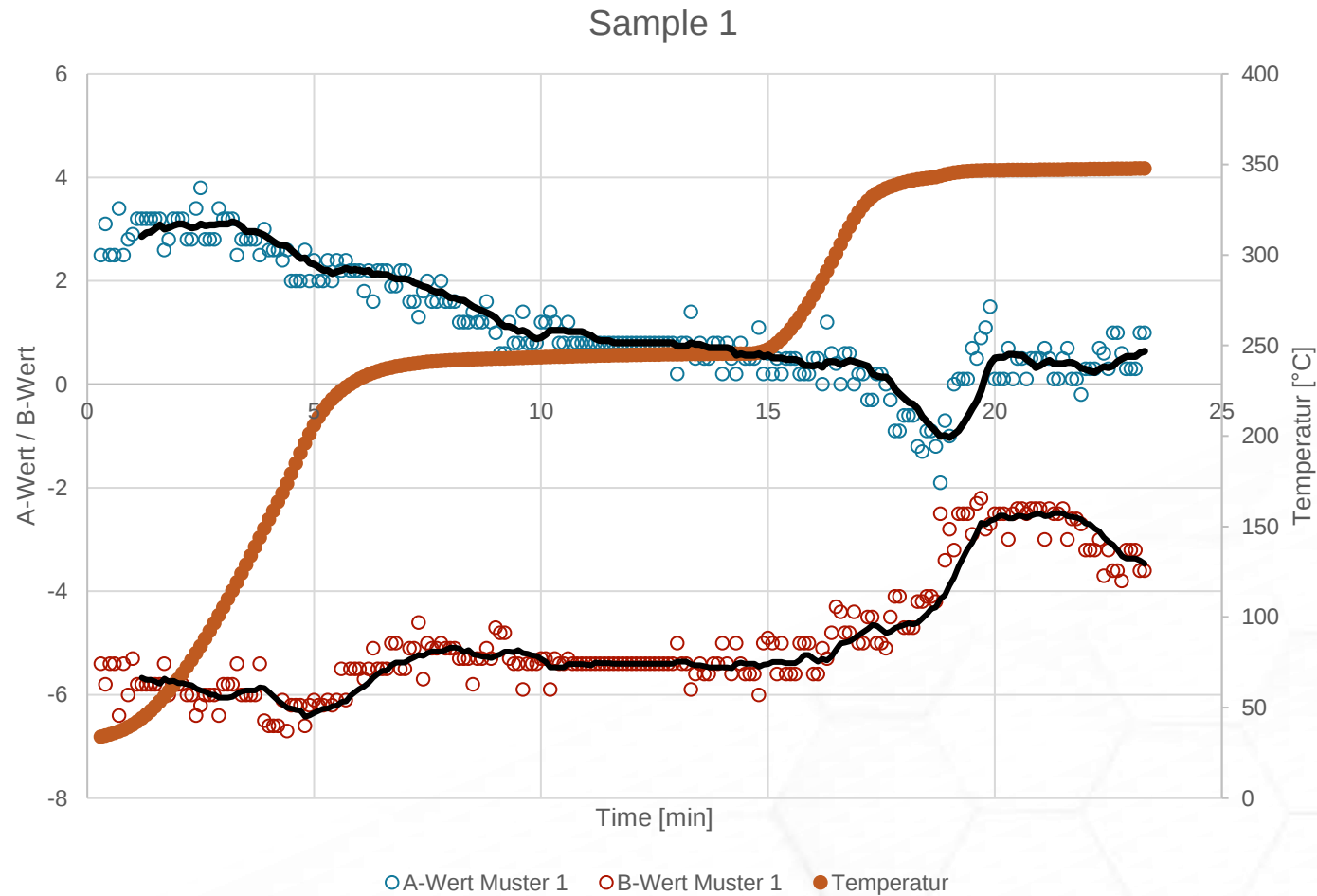
Příklad 4 – Řešení problémů finálního produktu



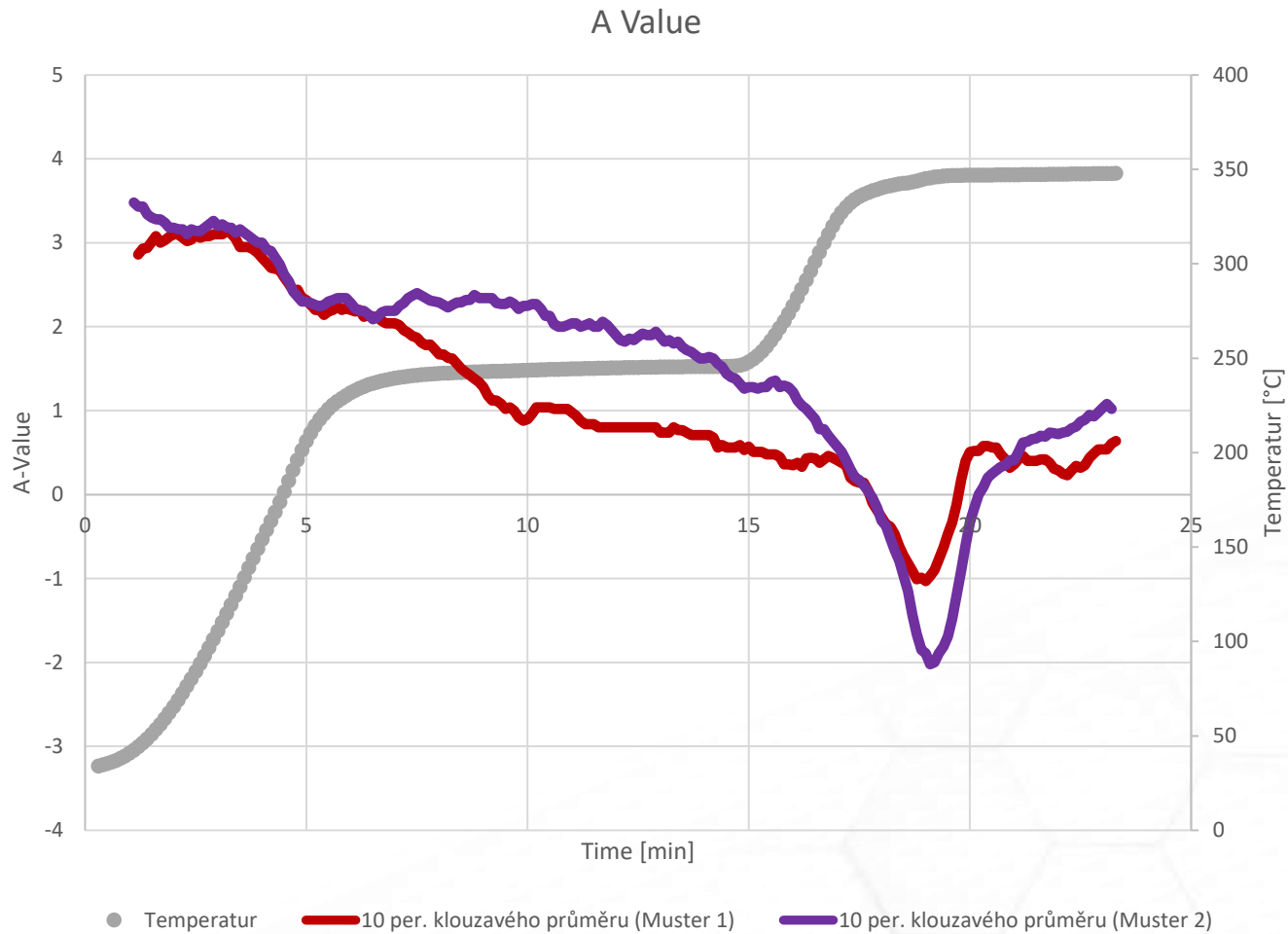
Příklad 4 – Řešení problémů finálního produktu



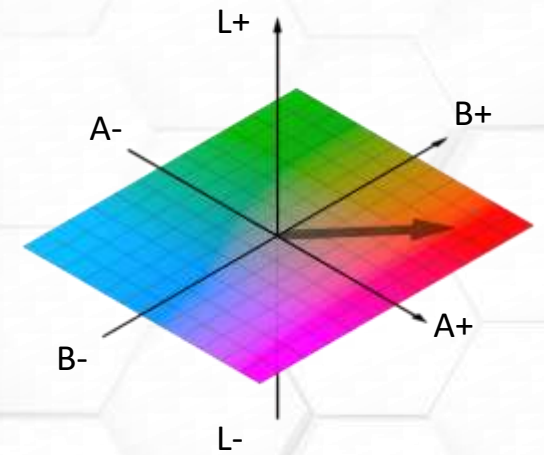
Příklad 4 – Řešení problémů finálního produktu



Příklad 4 – Řešení problémů finálního produktu



■ Vzorek 1
■ Vzorek 2



Závěr

- Plasty mají mnoho výhod, ale musíme s nimi lépe hospodařit
- Termická analýza může hrát velkou roli při nakládání s plasty
- Není to jediná technika, ale je významná
- DSC a STA/TGA jsou hlavní techniky
- TMA a DMA lze také použít pro mechanické testování
- ID a složení polymeru jsou klasické analýzy
- Termická analýza může také poskytnout informace o rozměrech a změně barvy!

Děkuji za pozornost



volfova@pragolab.cz