

11L-01

DSC STUDY OF ANTIOXIDANT ACTIVITY OF SUBSTITUTED *p*-PHENYLENEDIAMINES IN STYRENE-BUTADIENE RUBBERZUZANA CIBULKOVÁ^a, PETER ŠIMON^a, JÁN UHLÁR^b, and KAROL KOSÁR^b

^a Institute of Physical Chemistry nad Chemical Physics, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, ^b Research Institute of Chemical Technology, Nobelova 34, 836 03 Bratislava
 zuzana.cibulkova@stuba.sk

Thermooxidative degradation of styrene–butadiene rubber (SBR) with the addition of antioxidants has been studied. Several new potential antioxidants from the group of *p*-phenylene diamines have been prepared. Their stabilizing effect in SBR was characterized using non-isothermal DSC measurements with the aim to find the most suitable structures.

Oxidation of the materials exhibit an induction period. The length of the induction period is usually taken as a measure of the materials stability and can be expressed by the following equation^{1,2}:

$$t_i = Ae^{-DT} \quad (1)$$

where t_i is the length of the induction period, A and D are constants and T is the absolute temperature. In the case of linear increase of temperature, the parameters A and B in Eq. (1) can be obtained by minimizing the sum of squares using Eq. (2):

$$T_i = \frac{1}{D} \ln(AD\beta + 1) \quad (2)$$

The obtained values of t_i enable to calculate the protection factor (PF)^{2,3}:

$$PF = \frac{t_i(\text{SBR}_{\text{stab}})}{t_i(\text{SBR})} \quad (3)$$

where $t_i(\text{SBR}_{\text{stab}})$ and $t_i(\text{SBR})$ are the induction periods of stabilized and non-stabilized SBR. Values of the PFs higher than one for all antioxidants under study indicate their stabilizing effect on SBR.

The financial support from the Slovak Research and Development Agency, grant No. APVV-0446-07, is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- Šimon P., Kolman L.: J. Therm. Anal. Calorim. 64, 813 (2001).
- Cibulková Z., Šimon P., Lehocký J., Kosár K., Chochulová A.: J. Therm. Anal. Calorim. 97, 535 (2009).
- Cibulková Z., Šimon P., Lehocký P., Balko J.: Polym. Deg. Stab. 87, 479 (2005).

11L-02

MULTIPLE MODE CALORIMETRY (MMC) – A POWERFUL COMBINATION OF ACCELERATING RATE CALORIMETRY (ARC) AND DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC)

EKKEHARD FÜGLEIN

NETZSCH-Gerätebau GmbH, Wittelsbacherstraße 42, 95100 Selb, Germany
 ekkehard.fueglein@netzsch.com

Adiabatic Calorimetry or Accelerated Rate Calorimetry (ARC) is a well known calorimetric method to study the production of heat during decomposition or chemical reactions under adiabatic conditions. With increasing size of containers or reactors the surface to volume ratio decreases and therefore the sample properties become the most decisive parameter regarding the temperature management of a chemical reaction. With a volume of more than 1000 liters reactors tend to behave almost adiabatic or quasi adiabatic. In order to optimize a chemical reaction and its rate of yield and in order to run reactors safely, worst case studies are necessary. The assumption of no heat exchange from the reactor to the surrounding leads to a reaction which is self-heating or self-accelerating. Regarding process control and cooling capability of a reactor no heat exchange (adiabatic conditions) is a worst case scenario. By means of adiabatic calorimetry such a scenario can be studied for both pure compounds and sample mixtures.

Adiabatic calorimetry offers to study important process parameters such as the adiabatic temperature rise and its rate, the pressure rise and its rate as well as the reaction enthalpy, the time to maximum rate and the temperature of no return. For the setup of production facilities, for process safety and for upscaling of processes these parameters are of enormous relevance.

On the other hand DSC is a well known thermoanalytical method that allows to determine lots of information within a reasonable time. Melting and crystallization, degree of crystallinity, thermal stability, phase transitions, glass transition and specific heat is just a rough collection of accessible sample properties.

Nevertheless, both techniques discussed above also have disadvantages. Adiabatic calorimeters are costly and the measurements are usually of long term. Furthermore, there is a technical limitation which doesn't allow to detect endothermic effects. On the other hand, DSC is limited to small sample amounts (usually 5–10 mg) what makes it difficult to investigate inhomogeneous samples or mixtures. In general liquid samples require special crucibles and even though the pressure increase during a reaction can not be detected.

The new Multiple Mode Calorimeter (MMC) combines the advantages of both techniques and offers a flexible adjustment to the operator needs. Three different exchangeable modules serve for an optimized setup and allow both, adiabatic test work such as a heat-wait-search (H-W-S) and scanning tests similar to DSC but with a sample container of 1–2 ml. The patented *VariPhi*TM-option enables direct specific heat measurements and the adjustment of the so called Phi-factor.

11L-03

ROVNOVÁŽNÉ POZADÍ PŘI OHŘEVU
V PODMÍNKÁCH ŘÍZENÉ ATMOSFÉRY

PAVEL HOLBA

OSTA, ČSCH, K Lipám 293, 190 00 Praha 9
holbap@gmail.com

Rovnovážným pozadím procesu rozumíme posloupnost rovnovážných stavů vzorku při jednotlivých teplotách dosažených při ohřevu. Posloupnost rovnovážných stavů pro ohřev v řízené atmosféře se však liší od této posloupnosti v uzavřené soustavě. Proto stejný proces – (například tepelný rozklad) může vykazovat zcela odlišnou křivku termické analýzy. Pro určení rovnovážného pozadí je výhodné rozšířit soubor termodynamických potenciálů o hypervolnou energii Z^1 , která je Legendreovou transformací Gibbsovy volné energie G

$$Z = G - \mu_f N_f$$

(kde μ_f a N_f jsou chemický potenciál a počet molů f -té složky – volné složky, kterou sdílí vzorek s atmosférou) a z podmínky jejího minima odvodit potřebné relace – například závislost rovnovážné rozkladné teploty na aktivitě volné složky v řízené atmosféře²:

$$(\partial \ln a_f / \partial (1/T)) = (\Delta_d H_f / R) / \Delta_d Y_f$$

kde a_f je aktivita volné složky f , T – teplota, R – plynová konstanta, $\Delta_d Y_f$ je integrální změna obsahu volné složky a $\Delta_d H_f$ integrální změna entalpie při rozkladu.

Zvlášť významné je určení rovnovážného pozadí v soustavách s nestechiometrickými fázemi (proměnného složení). Pro tepelnou kapacitu nestechiometrické fáze při ohřevu v atmosféře s konstantní aktivitou volné (těkavé) složky platí vztah:

$$C_{P,A,m} = C_{P,Y,m} + (\partial H_f / \partial Y_B)_{P,T} (\partial Y_f / \partial T)_{A,P} / (1 + Y_f),$$

kde $C_{P,A,m}$ je molární (index m) tepelná kapacita fáze při konstantním tlaku (index P) a konstantní aktivitě složky f v atmosféře (index A), $C_{P,Y,m}$ je molární tepelná kapacita při konstantním tlaku a konstantním složení (index Y), $(\partial H_f / \partial Y_B)_{P,T}$ je parciální molární entalpie a Y_f je obsah volné složky vztažený na 1 mol netěkavých složek.

Jsou diskutovány také vlivy složení atmosféry na tvary fázových diagramů a otázky Ehrenfestovy klasifikace fázových přeměn.

LITERATURA

1. Holba P.: Czech J. Phys., B 42, 549 (1992).
2. Holba P.: *New Thermodynamic Potentials and Clapeyron Equations for Condensed Partly Open Systems Applicable to Nonstoichiometric Phases*, v knize: *Some Thermodynamic, Structural and Behavioral Aspects of Materials Accentuating Non-crystalline States*, s. 98–116 (J. Šesták, M. Holeček, J. Málek, ed.). OPS Nymburk, Plzeň 2009.

11L-04

TEPELNÉ KAPACITY SMĚSNÝCH OXIDŮ
V SYSTÉMU Bi-Ta-OJINDŘICH LEITNER^a, VÍT JAKEŠ^b, ZDENĚK
SOFER^b, DAVID SEDMIDUBSKÝ^b, KVĚTOSLAV
RŮŽIČKA^c a PAVEL SVOBODA^d

^a Ústav inženýrství pevných látek, ^b Ústav anorganické chemie, ^c Ústav fyzikální chemie, VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha, ^d Katedra fyziky kondenzovaných látek, MFF UK, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha
jindrich.leitner@vscht.cz

V systému Bi-Ta-O existuje řada fází – stechiometrických směsných oxidů i tuhých roztoků proměnného složení, z nichž prakticky nejvýznamnější je BiTaO₄ využívaný jako dielektrický materiál v elektronice. V rámci systematického studia termodynamických vlastností směsných oxidů v systému¹ CaO-SrO-Bi₂O₃-Nb₂O₅-Ta₂O₅ byla již dříve² stanovena teplotní závislost tepelné kapacity BiTaO₄ v širokém oboru teplot 2–1200 K. Cílem této práce je proměření tepelných kapacit a relativních entalpií dalších tří stechiometrických oxidů o složení Bi₃TaO₇, Bi₇Ta₃O₁₈ a Bi₄Ta₂O₁₁.

Polykrystalické vzorky studovaných oxidů byly připraveny vysokoteplotní reakcí z binárních oxidů Bi₂O₃ a Ta₂O₅. Pro identifikace připravených vzorků byla užitá RTG difrakční analýza. Pro měření tepelných kapacit v oblasti teplot cca 2 až 300 K byla použita multifunkční aparatura PPMS (Quantum Design) pracující na principu tepelné pulzní kalorimetrie. Tepelné kapacity v okolí pokojové teploty byly měřeny metodou HF DSC kalorimetrem mikro-DSC (Setaram). Relativní entalpie byly měřeny v oboru teplot cca 620–1270 K metodou vhažovací kalorimetrie v kalorimetru MHTC-96 (Setaram).

Získaná experimentální data byla zpracována ve dvou krocích. Nejprve byla analyzována nízkoteplotní C_{pm} data, která byla fitována kombinací Einsteinovy a Debyovy rovnice pro vibrační příspěvek C_{pm} s empirickou anharmonickou korekcí. Integraci takto získané závislosti ve tvaru C_{pm}/T v mezích 0–298,15 K byly vypočteny hodnoty molárních entropií $S_m(298,15)$. Dále byly simultánně zpracovány hodnoty $C_p(T)$ z DSC měření a relativní entalpie z vhažovací kalorimetrie. Výsledkem jsou parametry teplotních závislostí tepelných kapacit ve tvaru $C_{pm} = A + B \cdot T + C/T^2$.

Získané teplotní závislosti $C_{pm}(T)$ pro $T > 298,15$ K byly porovnány se závislostmi odhadnutými na základě empirického Neumannova-Koppova pravidla. Vypočtené hodnoty $S_m(298,15)$ byly použity pro posouzení věrohodnosti empirické S - V korelace pro pevné oxidy v systému Bi₂O₃-Ta₂O₅.

Tato práce vznikla za finanční podpory GA ČR (grant č. 104/07/1209) a MŠMT ČR (projekty č. MSM6046137302, MSM6046137307 a MSM0021620834).

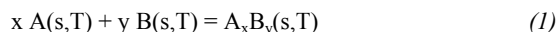
LITERATURA

1. Leitner J., Hampl M., Sedmidubský D., Růžička K., Svoboda P.: Chem. Listy 104, 147 (2010).
2. Hampl M., Strejc A., Sedmidubský D., Růžička K., Hejtmanek J., Leitner J.: J. Solid State Chem. 179, 77 (2006).

11L-05

**VYSOKOTEPLNÍ ROZPOUŠTĚCÍ
KALORIMETRIE SMĚSNÝCH OXIDŮ V SYSTÉMU
Bi-Nb-Ca-Sr-O****MILOŠ NEVRIVA*, JINDŘICH LEITNER a DAVID
SEDMIDUBSKÝ***Vysoká škola chemicko-technologická Praha, Technická 5,
166 28 Praha 6
Milos.Nevriva@vscht.cz*

Rozpouštěcí kalorimetrie¹ je jedna z nejvýznamnějších experimentálních metod umožňující získat hodnoty slučovací entalpie stechiometrických směsných oxidů i směšovací entalpie jejich pevných roztoků. Metoda je založena na měření rozpouštěcího tepla vzorku vhozeného do kelímku s vhodným rozpouštědlem. Provádí-li se za vysokých teplot, můžeme o vysokoteplnou rozpouštěcí kalorimetrii. Při stanovení slučovací entalpie sloučeniny A_xB_y v pevném stavu (A a B jsou prvky nebo binární sloučeniny, např. oxidy) při teplotě T se jedná o entalpii reakce



kteřou vypočítáme jako rozdíl tepla uvolněného resp. spotřebovaného při rozpuštění mechanické směsi $x A + y B$ a při rozpuštění sloučeniny A_xB_y . Pro slučovací teplo $\Delta_f H(A_xB_y)$ pak platí

$$\Delta_f H(A_xB_y, s, T) = \Delta_{sol} H(xA + yB) - \Delta_{sol} H(A_xB_y) \quad (2)$$

Výše uvedená metoda byla použita pro měření rozpouštěcích tepel $\Delta_{sol} H$ fází přítomných v subsystémech Ca-Nb-O, Sr-Nb-O a Bi-Nb-O, kde existuje několik směsných oxidů, které jsou v současné době předmětem zájmu jako perspektivní materiály pro použití v elektro-optických, pyroelektrických a piezoelektrických zařízeních. Práškové vzorky studovaných směsných oxidů byly připraveny reakcí v pevné fázi, tj. smícháním a rozetřením stechiometrických množství vysoce čistých výchozích látek $CaCO_3$, $SrCO_3$, Bi_2O_3 a Nb_2O_5 v achátové misce, kalcinací při 1073 K po dobu 48 h a finálním žháním po opětovném rozetření směsi při 1073 až 1273 K po dobu 48–96 h v Pt kelímku na vzduchu. Vzhledem k nízké rozpustnosti studovaných fází v oxidických taveninách je zásadním problémem volba vhodné taveniny. Jako nejvhodnější se ukázala tavenina o složení $3 Na_2O + 4 MoO_3$, ve které se všechny fáze rozpouštěly při teplotách 973–1073 K v relativně krátké době (30–60 min) při poměrech hmotností vzorek/tavenina $\approx 1/250$ –500. Získané výsledky jsou porovnávány s údaji z literatury^{2,3}.

Tato práce vznikla za finanční podpory GA ČR (grant č. 104/07/1209) a MŠMT ČR (projekt č. MSM6046137302).

LITERATURA

1. Marsh K. N., O'Hare P. A. G.: *Solution Calorimetry*. Blackwell Science, 1994.
2. Dneprova V. G., Rezukhina T. N., Gerasimov Y. I.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 178, 135 (1968).
3. Raghavan S.: J. Alloys Compds. 179, L25 (1992).

11L-06

**TERMICKÁ ANALÝZA A PŘÍPRAVA UHLÍKATÝCH
AEROGELŮ****VÁCLAV SLOVÁK, LUCIE MYSLIKOVJANOVÁ
a JANA ŠTEFELOVÁ***Katedra chemie, Přírodovědecká fakulta, Ostravská univerzita v Ostravě, 30. dubna 22, 701 03 Ostrava
vaclav.slovak@osu.cz*

Uhlíkaté aerogely představují poměrně novou skupinu uhlíkatých materiálů, které jsou mimořádné díky svým povrchovým vlastnostem, elektrické vodivosti a chemické odolnosti. V každé fázi jejich přípravy (sol-gel polykondenzace, sušení a pyrolýza) lze volbou podmínek do značné míry řídit porézní vlastnosti výsledného materiálu. Termoanalytické metody nachází uplatnění především v poslední fázi přípravy uhlíkatých aerogelů – při pyrolýze organických aerogelů v inertní atmosféře. Cílem tohoto příspěvku je ukázat základní možnosti, které termická analýza (konkrétně termogravimetrie TG) poskytuje.

Byla studována pyrolýza „klasických“ aerogelů na bázi resorcinolu a formaldehydu¹, aerogelů obohacených dusíkem¹ a aerogelů na bázi celulózy² (běžně sušených, tedy ne za superkritických podmínek). Hmotnostní změny byly sledovány při zahřívání v dusíku rychlostí 10 °C min⁻¹ na 500 °C (navážka vzorku 50–100 mg). Pro srovnání byly provedeny analogické experimenty i v laboratorní peci s kontrolovanou atmosférou (10 °C min⁻¹, 500 °C, navážka vzorku 1–3 g, navíc zahřívání na konečné teplotě 1 hodinu). U připravených vzorků byl stanoven měrný povrch (BET).

Výsledky ukázaly, že hmotnostní úbytky (Δm) zjištěné z TG experimentů a při zahřívání v peci jsou v relativně dobré lineární korelaci ($\Delta m(TG) = \Delta m(pec) - 11\%$, $R^2 = 0,92$). To je logické u celulózových aerogelů (pyrolýza ukončena při asi 400 °C), poněkud překvapivé je to u ostatních materiálů, kde rozklad při 500 °C probíhá ještě relativně intenzivně (rychlost úbytku hmotnosti při této teplotě je 1–2 % min⁻¹).

Souvislost hmotnostních úbytků při pyrolýze s měrným povrchem produktu byla sledována u organických aerogelů. S rostoucím Δm obecně klesá povrch uhlíkatých aerogelů. Vysoké hodnoty měrného povrchu (nad 800 m² g⁻¹) byly zjištěny u materiálů, jejichž Δm při pyrolýze nepřesahoval 40 %. Naopak při Δm nad 50 % byly zjištěny povrchy nepatrné. V úzkém rozmezí Δm 40–50 % byly zjištěny hodnoty měrného povrchu 10–600 m² g⁻¹. Právě v této oblasti přináší TG informace umožňující odhalit důvody tak výrazných změn v povrchových vlastnostech výsledných materiálů na základě průběhu změny hmotnosti při ohřevu.

V oblasti celulózových aerogelů byla ověřena i možnost využití TG k posouzení stupně vymytí složek reakčního prostředí z výsledného materiálu.

LITERATURA

1. Gorgulho H. F., Goncalves F., Pereira M. F. R., Figueiredo J. L.: Carbon 47, 2032 (2009).
2. Hoepfner S., Ratke L., Milow B.: Cellulose 15, 121 (2008).

11L-07

SYNTÉZA A STUDIUM SLOUČENIN NA BÁZI Bi_2O_3

PETRA ŠULCOVÁ

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
petra.sulcova@upce.cz*

Na základě metod termické analýzy lze navrhnout podmínky syntézy anorganických pigmentů. Tyto metody jsou pro výzkum nepostradatelné z hlediska testování výchozích surovin, z hlediska přípravy, a také z hlediska zkoumání vlastností anorganických sloučenin. Díky těmto metodám se na našem pracovišti podařilo syntetizovat desítky nových anorganických sloučenin, které mohou najít praktické uplatnění jako barevné pigmenty. Mezi takové sloučeniny lze zařadit také pigmenty na bázi Bi_2O_3 , které při vhodném dopování kubické mřížky Bi_2O_3 mohou poskytovat širokou barevnou škálu od světle žluté barvy až po sytou oranžovou. Konkrétně byla ověřována příprava sloučenin typu $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,5}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0,5}$, kde $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ a Lu . U tohoto typu pigmentů právě metody termické analýzy v kombinaci s výsledky rentgenové difrakční analýzy pomohly objasnit princip jejich tvorby.

Příprava pigmentů na bázi Bi_2O_3 spočívá v suché homogenizaci výchozích oxidů, tj. Bi_2O_3 (99 %, Merck, SRN) a Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Y}, \text{Dy}, \text{Lu}$ a Ho , 99 %, Indian Rare Earths Ltd., Indie) v odpovídajícím poměru. Teplota syntézy se pohybuje v rozmezí 700 až 850 °C. U syntetizovaných sloučenin jsou pak hodnoceny především jejich barevné vlastnosti po aplikaci do organického pojivového systému (Balakom, a.s.). Hlavní pozornost byla zaměřena na syntézu pigmentu, jehož podstatou je Bi_2O_3 , který byl dopován některým lanthanoidem, konkrétně $\text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ a Lu , tj. sloučeniny typu $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,5}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0,5}$, které byly připraveny výpalem při teplotě 800 °C. Naším cílem bylo prozkoumat jejich barevné možnosti a ověřit jejich aplikační vlastnosti. Chování reakčních směsí v závislosti na teplotě a také termická stabilita sloučenin byly studovány pomocí metod termické analýzy. Pro měření je využíván přístroj STA 449/C/6/F Jupiter (Netzsch, SRN), který umožňuje simultánní měření TG a DTA v teplotním rozsahu od pokojové teploty až do 1650 °C.

Při vzájemném srovnání DTA záznamů pro Bi_2O_3 a reakční směsi zvolených pigmentů vyplynulo, že na DTA křivkách všech reakčních směsí chybí endotermní pík odpovídající tání $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. To je způsobeno tím, že dopování hostitelské mřížky $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ionty lanthanoidů způsobuje zvýšení termické stability pigmentu a na DTA křivce v uvedeném intervalu měření nedochází k jeho tání. Dopování Bi_2O_3 ionty lanthanoidů vede ke zvýšení termické stability takto syntetizovaných sloučenin. Tuto skutečnost potvrdily také výsledky měření, které byly použity pro ověření jejich termické stability. Nejvyšší hodnota byla naměřena pro vzorek obsahující Er , a to 1250 °C, což je výrazný posun, neboť samotný $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ taje již při 820 °C.

Tato práce je podporována projektem GA ČR (č. 104/08/0289).