

FKITMCMXIX

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



Metode toplinske analize

Radionica doktorskog studija
Kemijsko inženjerstvo i primijenjena kemija

Prof. dr. sc. Jelena Macan

Plan radionice

- Uvod u toplinsku analizu, metode
- Pauza
- Eksperimentalni uvjeti (parametri)
- Pauza
- Primjeri analize krivulja, primjena, kinetika

Što je toplinska analiza (TA)?

Proučavanje veze svojstva tvari i njezine temperature dok se uzorak kontrolirano zagrijava ili hladi.

(definicija ICTAC-a, *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*)

Metode TA

- **TGA:** Termogravimetrijska analiza
- **DSC:** Diferencijalna/razlikovna pretražna kalorimetrija
- **DTA:** Diferencijalna/razlikovna toplinska analiza
- **TMA:** Termomehanička analiza
- **DMA:** Dinamička mehanička analiza
- **EGA:** Analiza oslobođenih plinova

Metode TA

Vezane tehnike:

- DSC-TGA
- TGA-EGA
- TMA-DTA

Metode TA

- I još…

  TD: (termo)dilatometrija
  DEA: dielektrična toplinska analiza
  TSC: toplinski potaknuta struja
  TOA: termooptometrijska analiza
  TL: luminiscencija

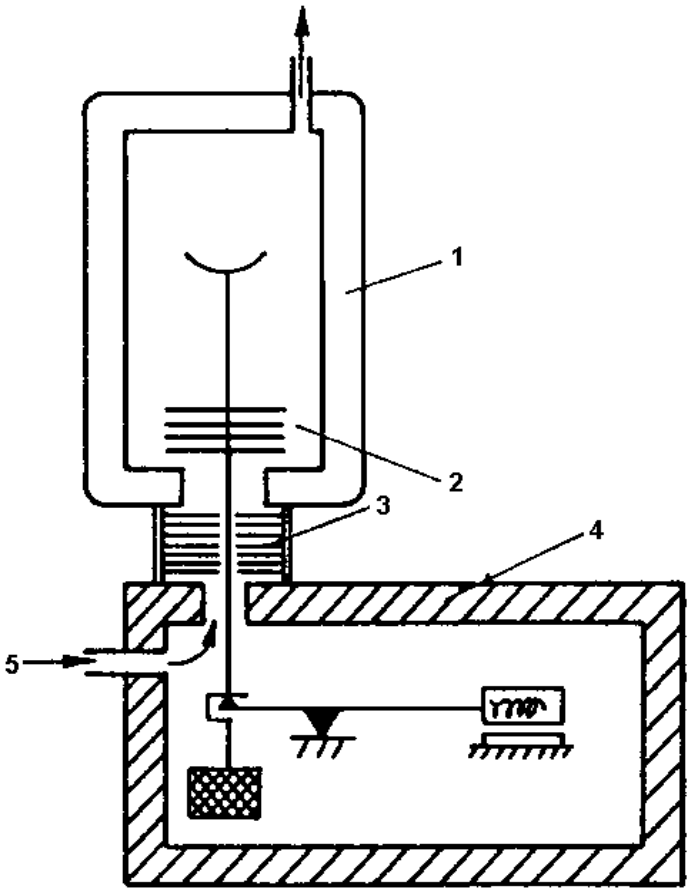
- Spektrometrijske, mikroskopijske, akustičke metode…

Koje metode znate?

- Iz literature…
- Imate u ustanovi…
- Sami ste radili s njima…

Ideje – koje bi metode bile korisne za Vas

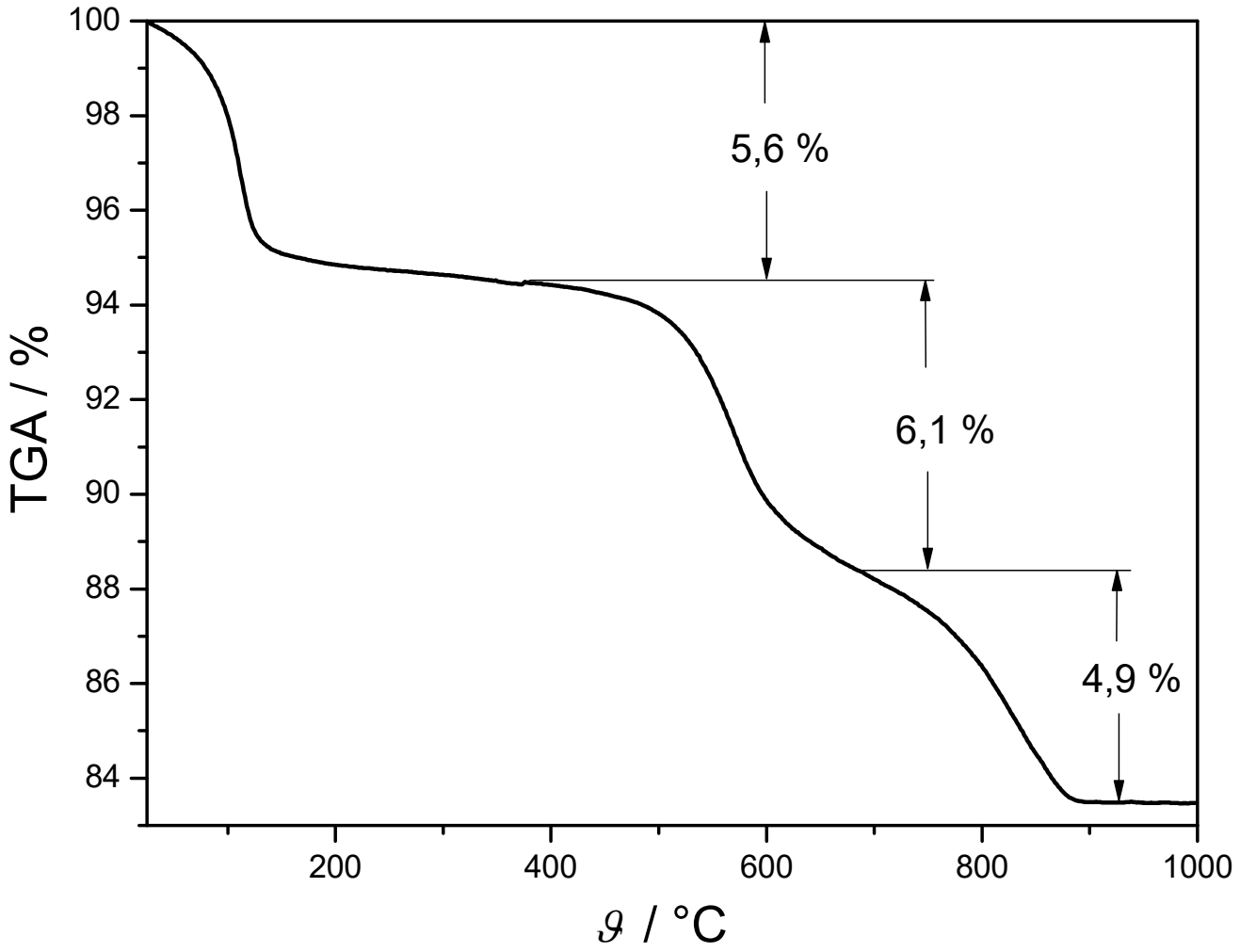
TGA



Termovaga:
(1) peć
(2) zdjelica za uzorak s toplinskim štitovima
(3) dodatna izolacija vage,
(4) termostatirano kućište vage
(5) ulaz inertnog plina

Ima i horizontalna izvedba

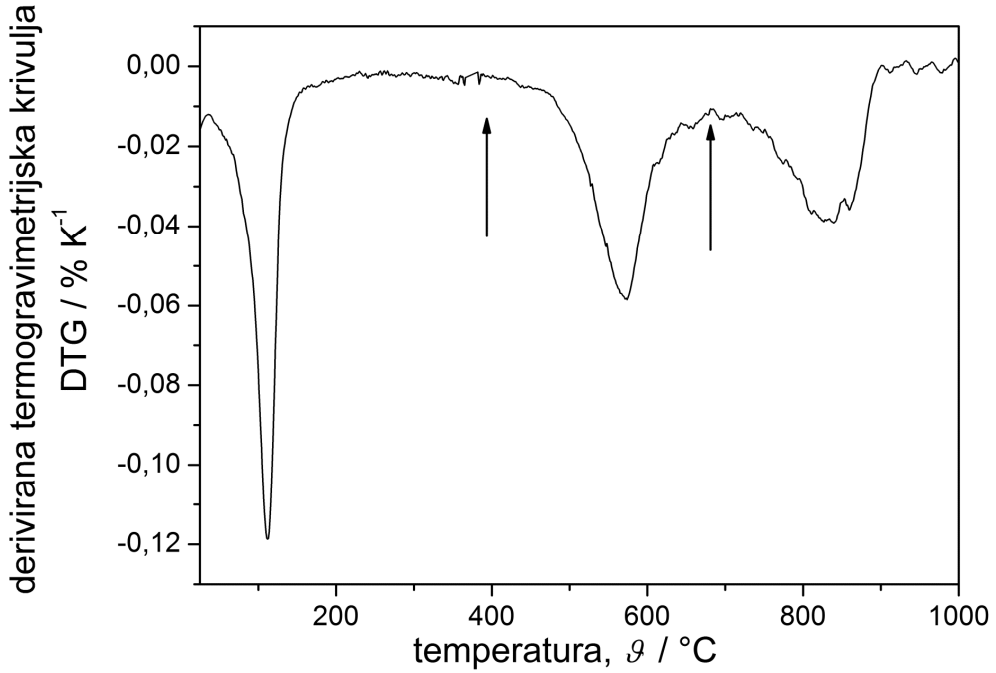
TGA



Identifikacija koraka: kombinacija s DSC ili DTA, EGA

DTG

Derivirana termogravimetrijska krivulja



Strelicama su označene temperature početka drugog i trećeg stupnja degradacije

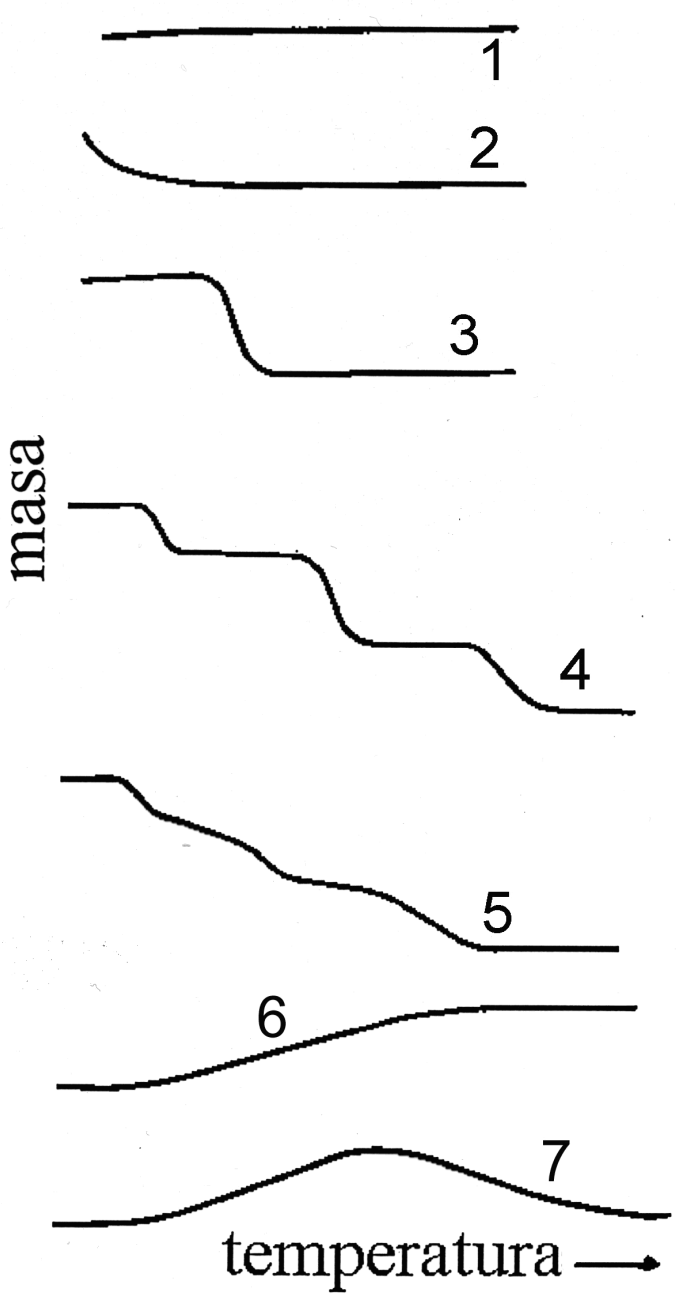
TGA – primjene

Reakcije čvrsto/plinovito:

- Toplinska razgradnja u inertnoj ili reaktivnoj atmosferi
- Oksidacija metala (porast mase)

Sastav:

- Udio hlapive komponente (vlage, aditiva)
- Udio gorive komponente
- Udio anorganske komponente (pepela)



tipične TGA krivulje:

(1) nema promjene

(2) desorpcija ili sušenje

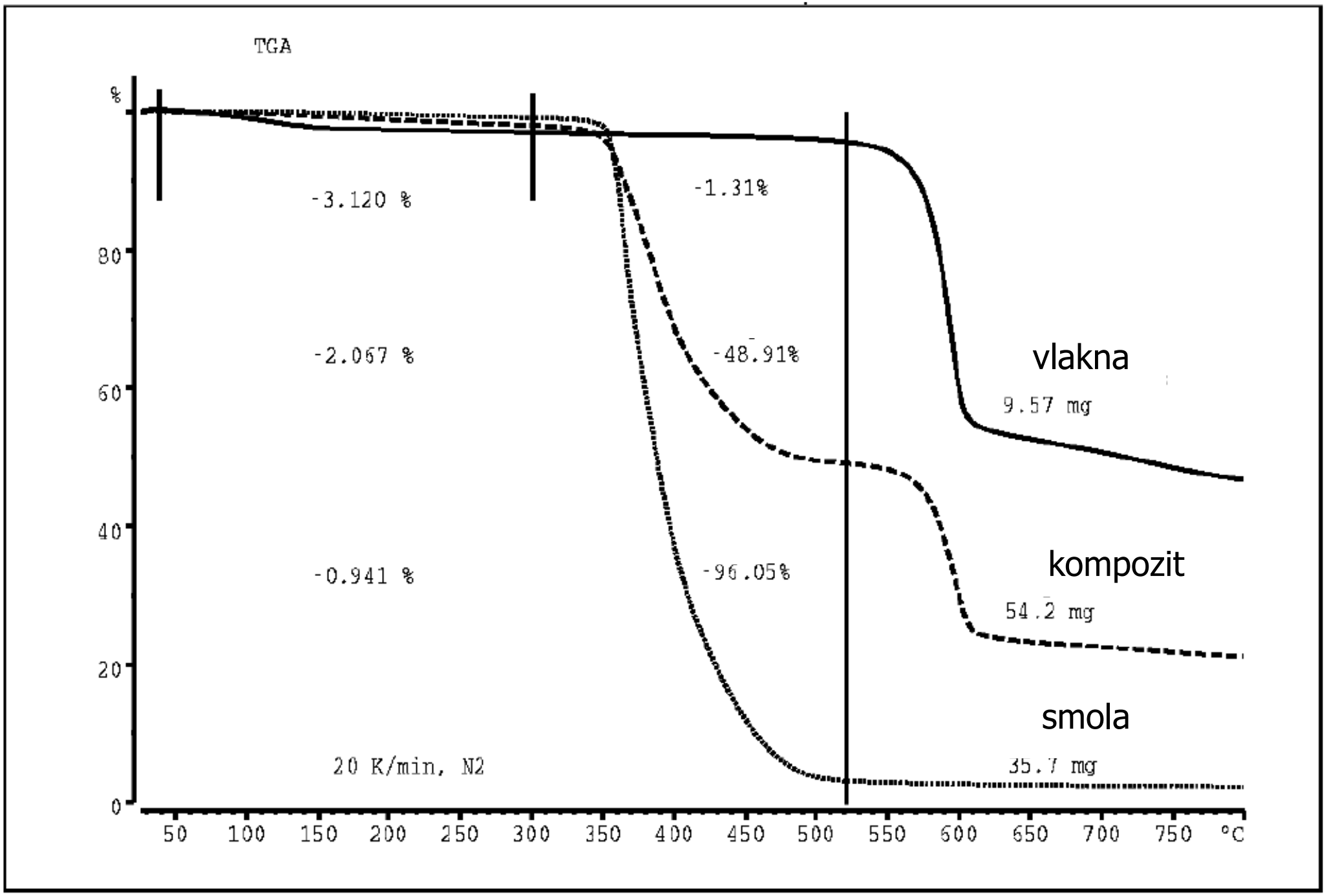
(3) jednostupanjski raspad

(4) višetupanjski raspad

(5) kao u (4) bez međuprodukata ili prebrzo zagrijavanje

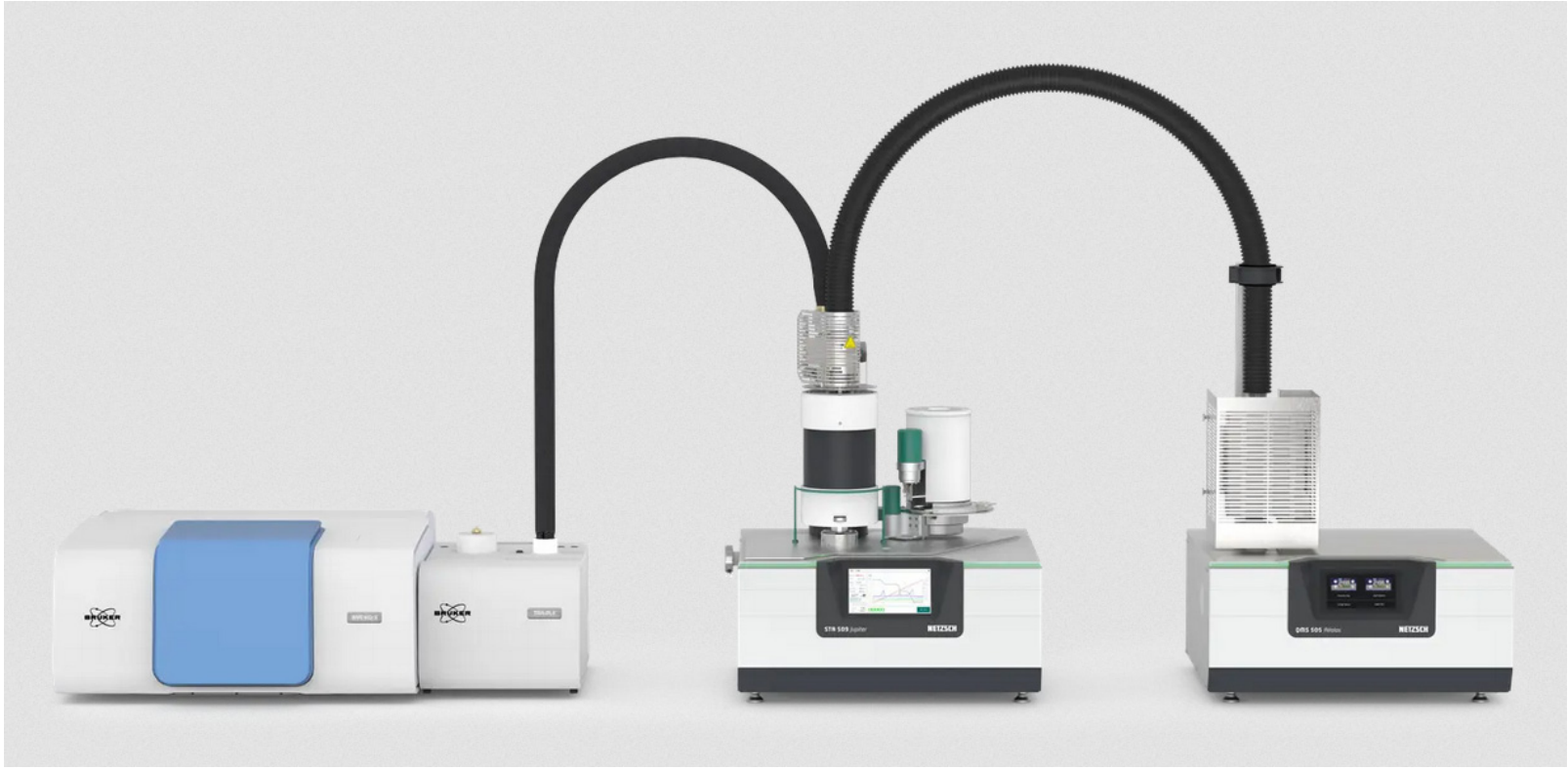
(6) reakcija s atmosferom

(7) kao u (6) uz raspad produkta pri višim temperaturama


TGA
%
-3.120 %
-1.31%
-2.067 %
-48.91%
vlakna
9.57 mg
kompozit
54.2 mg
-0.941 %
-96.05%
smola
35.7 mg
20 K/min, N2
0
20
40
60
80
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
750
°C

EGA

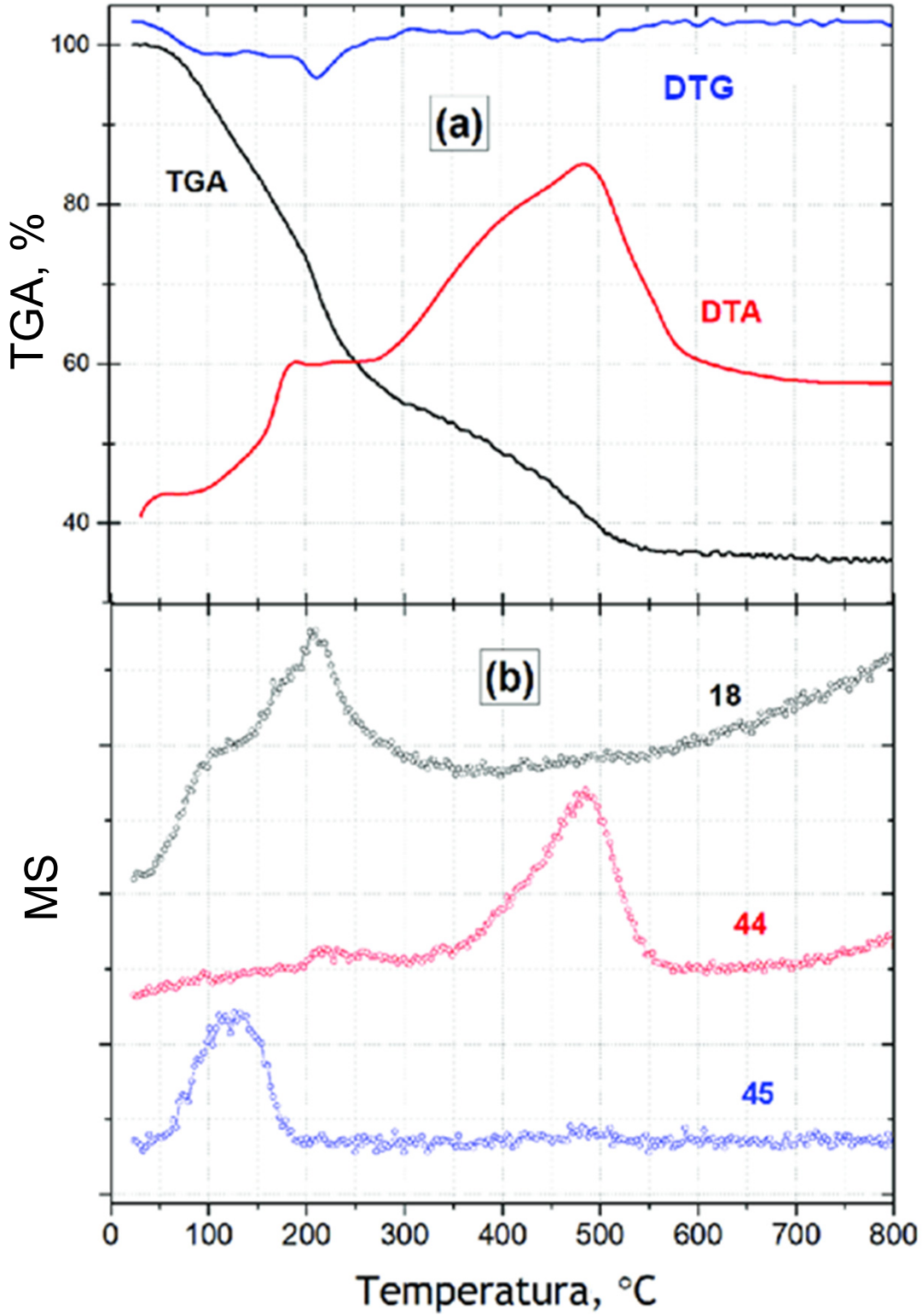
Povezivanje TGA s FTIR, MS ili GC koji služe kao detektori i analizatori oslobođenih plinova



EGA



- Točno definiranje reakcija/pojava na TGA krivulji (pomaže i analiza ostatka!)
- Instrumenti povezani vrućom kapilarom: metalnom ili od kvarcnog stakla

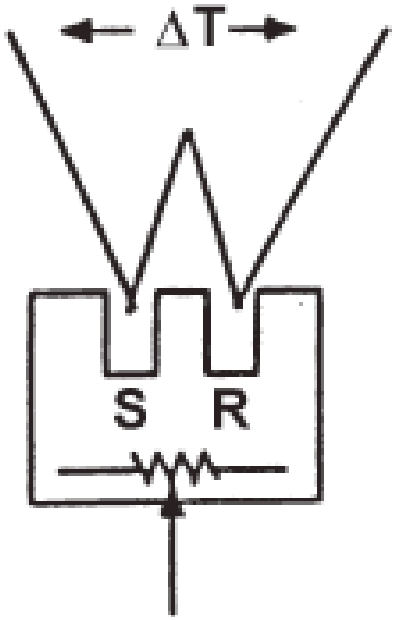


Integrirana krivulja količine plina: Gram-Schmidt

45 g/mol – fragment etanola

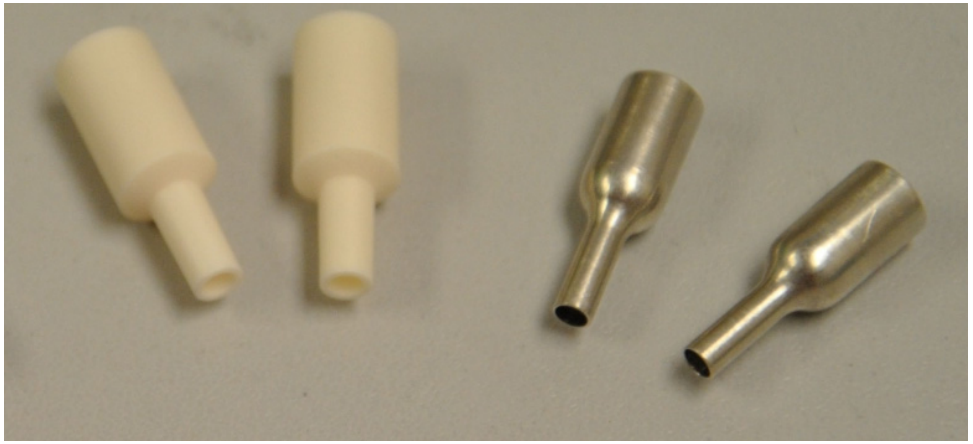
	FTIR	MS	GC/MS
Istovremeno	Da	Da	Ne
Granica detekcije	normalna	visoka	vrlo visoka
Uzorak	svi oslobođeni plinovi	rascijepljeni plinovi	uhvaćeni plinovi
Identifikacija: plinovi male *M*	Da (osim IR inertnih plinova)	Da	zahtjeva skupljač plina
velike *M*	Da	problematično (ionizacija)	Da (velika točnost)
Noseći plin	bez ograničenja	helij	bez ograničenja
Poveznica	kapilara	kapilara uz vakuum	posebni mehanizam
Općenita ocjena	lako povezivanje, dobro za identificiranje	pogodno za praćenje određenog poznatog nastalog plina	najbolja za identifikaciju mješavine, dobra za mikroanalizu

DTA



Jedan grijač

Mjerni i referentni uzorak

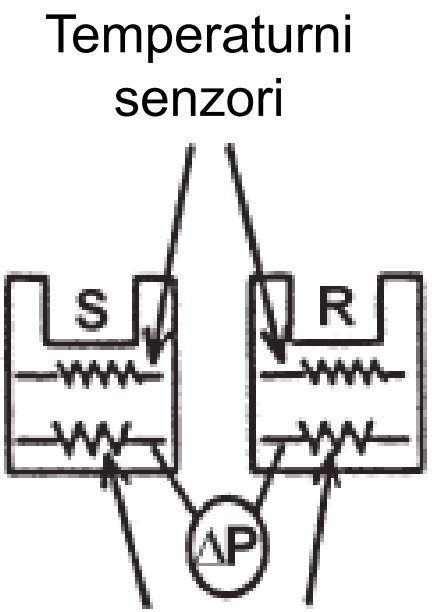


Razlika temperature, bliski kontakt termopara s uzorkom

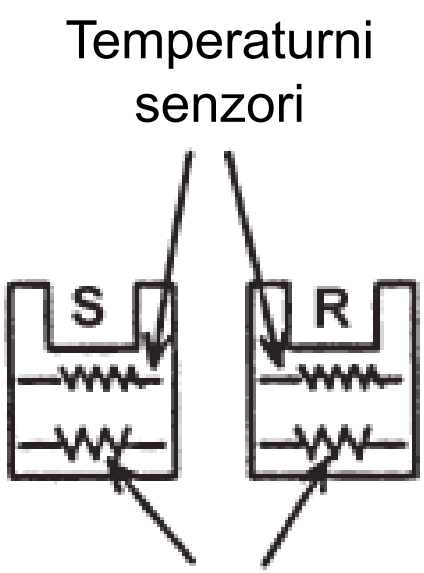


DTA-TGA

DSC



Kompenzacija snage



Toplinski tok

Mjerni i referentni uzorak

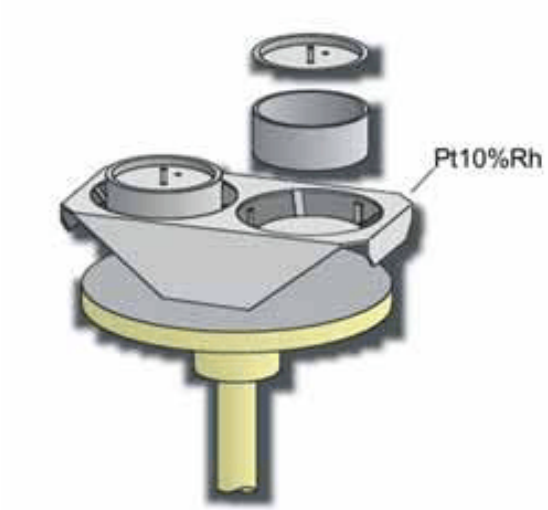

Sample Cell without Cover
Control Cell with Cover

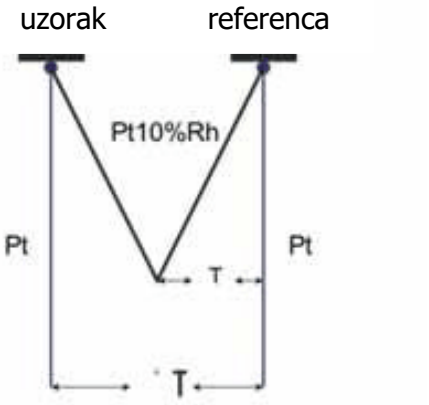












DSC-TGA

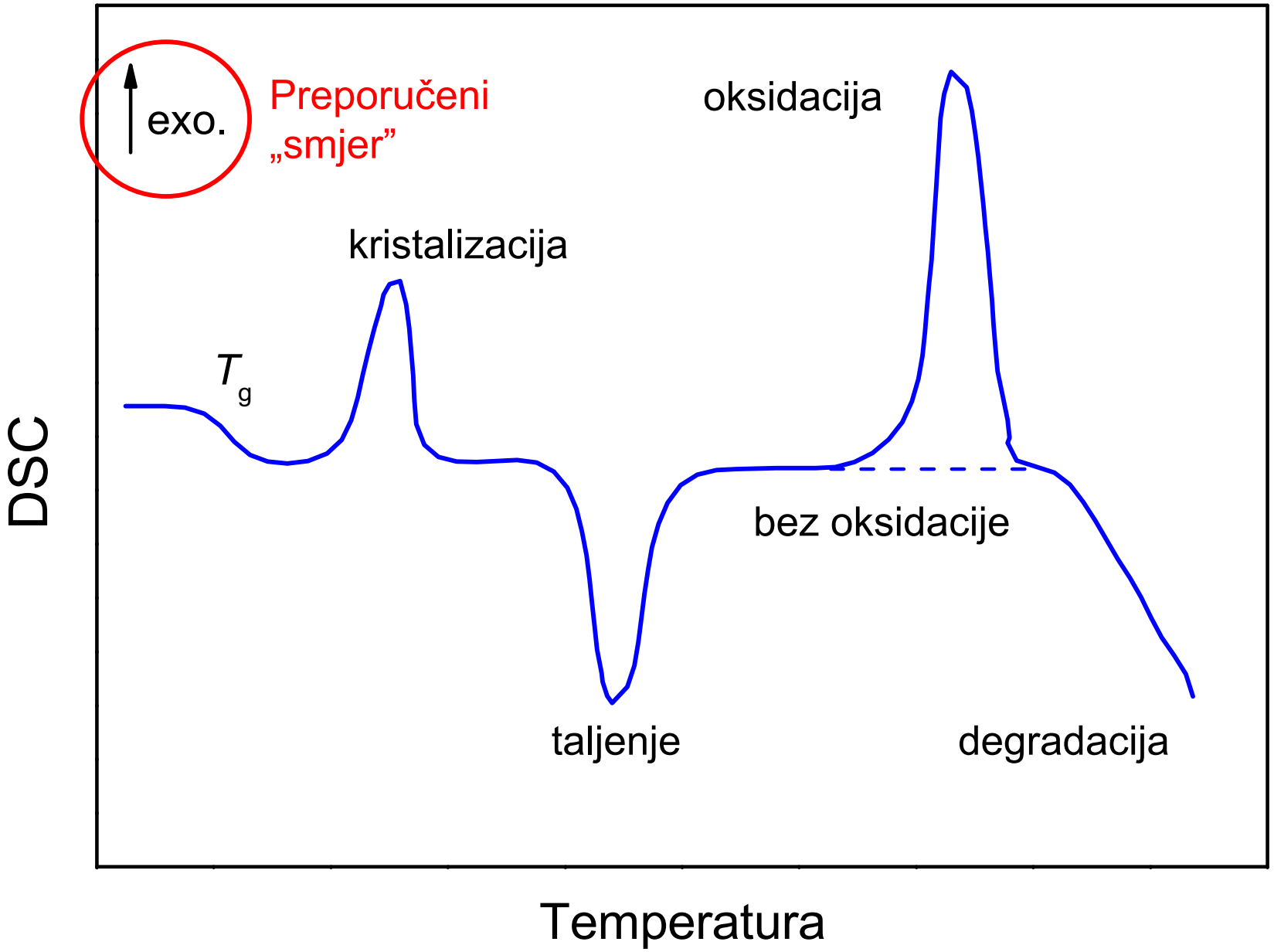
DTA ili DSC?

DTA

- Robusnija
- Više temperature (danas i DSC)
- Bliski kontakt termopara i uzorka

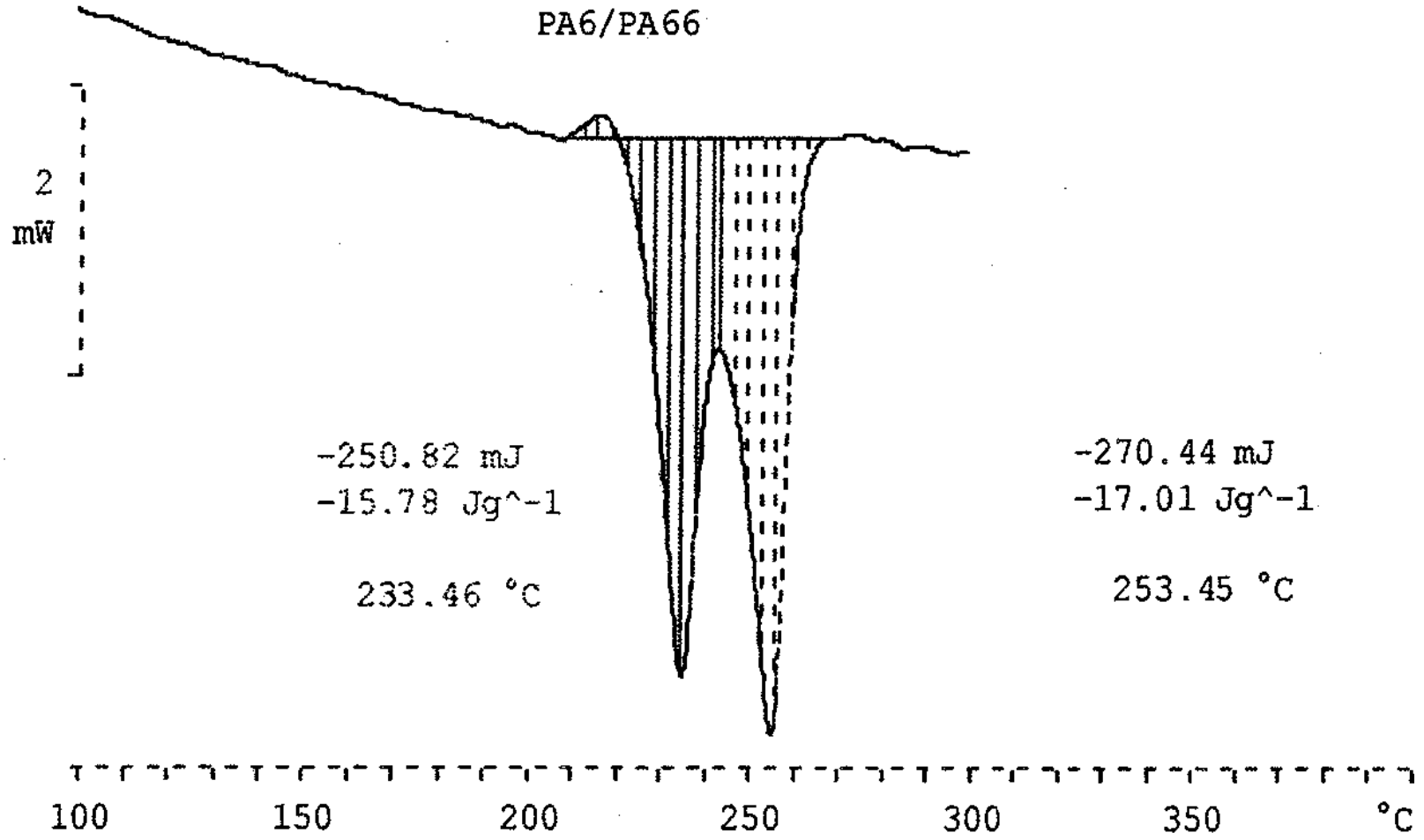
DSC

- Osjetljivija, manji utjecaj postavki
- Prikladnija < 500 °C
- Izravno mjerenje entalpija i C_p


exo.
Preporučeni
„smjer”
oksidacija
kristalizacija
T_g
bez oksidacije
taljenje
degradacija
DSC
Temperatura

DSC i DTA primjene

- Kemijske reakcije i druge fizikalno-kemijske promjene
- Staklište, toplinski kapacitet
- Talište (onset vs. maksimum), čistoća uzorka, kristalnost i kristaliziranje



Udjeli u polimernoj mješavini

(mješljivost iz T_g!)

Kvantitativni DSC

Površina ispod maksimuma:

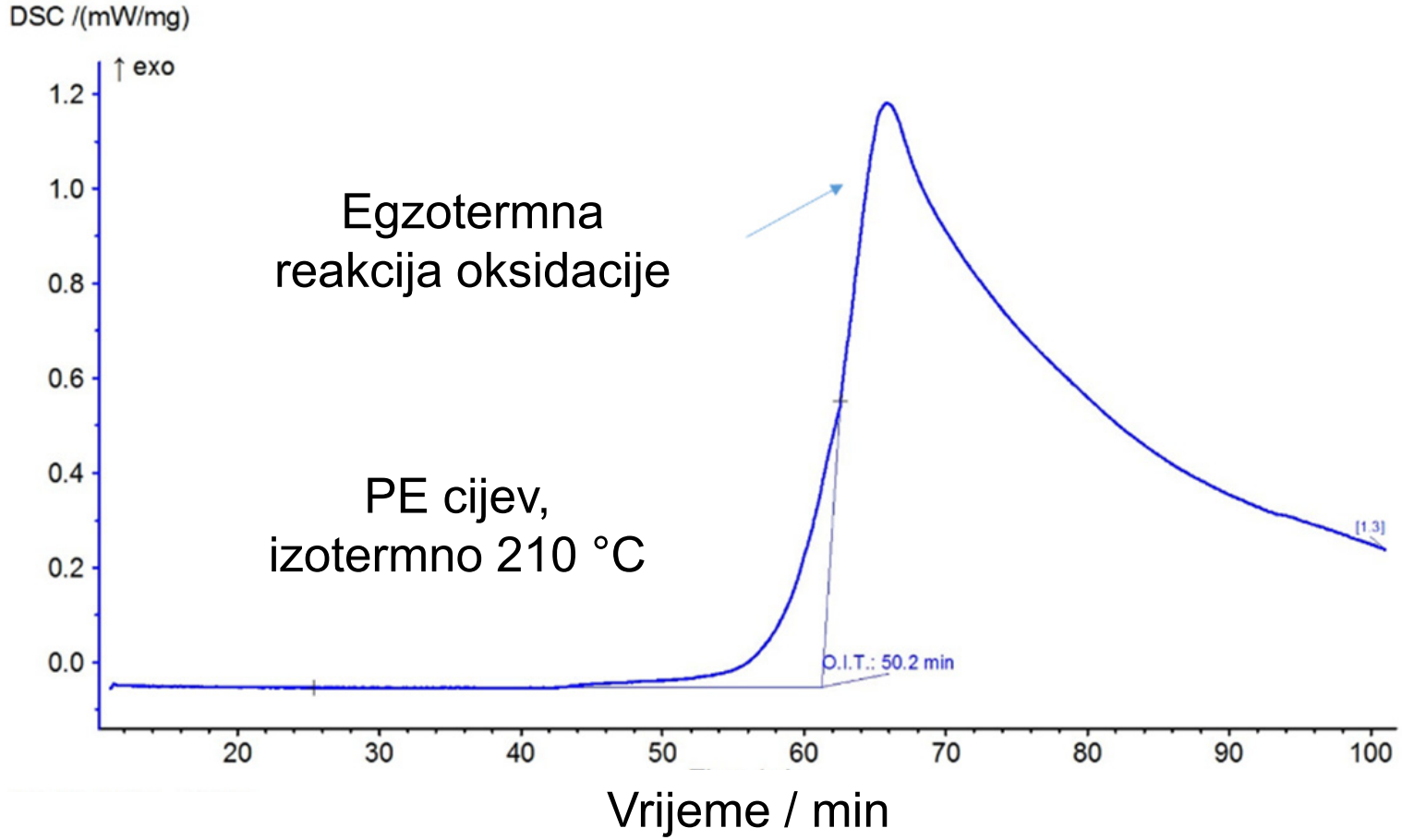
$$A = \frac{n\,\Delta H_{\mathrm{m}}}{g\,\lambda}$$

λ – toplinska provodnost! (praškasti, porozni… atmosfera oko uzorka!)

g – faktor oblika maksimuma

DSC: OIT

- Vrijeme induciranja oksidacije (od prebacivanja atmosfere na oksidirajuću)



Fotokalorimetrija u DSC

- Izlaganje uzorka svjetlosti određene valne duljine i trajanja, radi praćenja foto-induciranih reakcija (polimerizacija i sl.)
- Proučavanje osjetljivosti hrane i farmaceutika na svjetlost (i predobrada uzorka prije klasičnog DSC mjerenja)
- Oba lončića izložena svjetlu istog intenziteta cijepanjem iz istog izvora - modul koji se postavlja na instrument

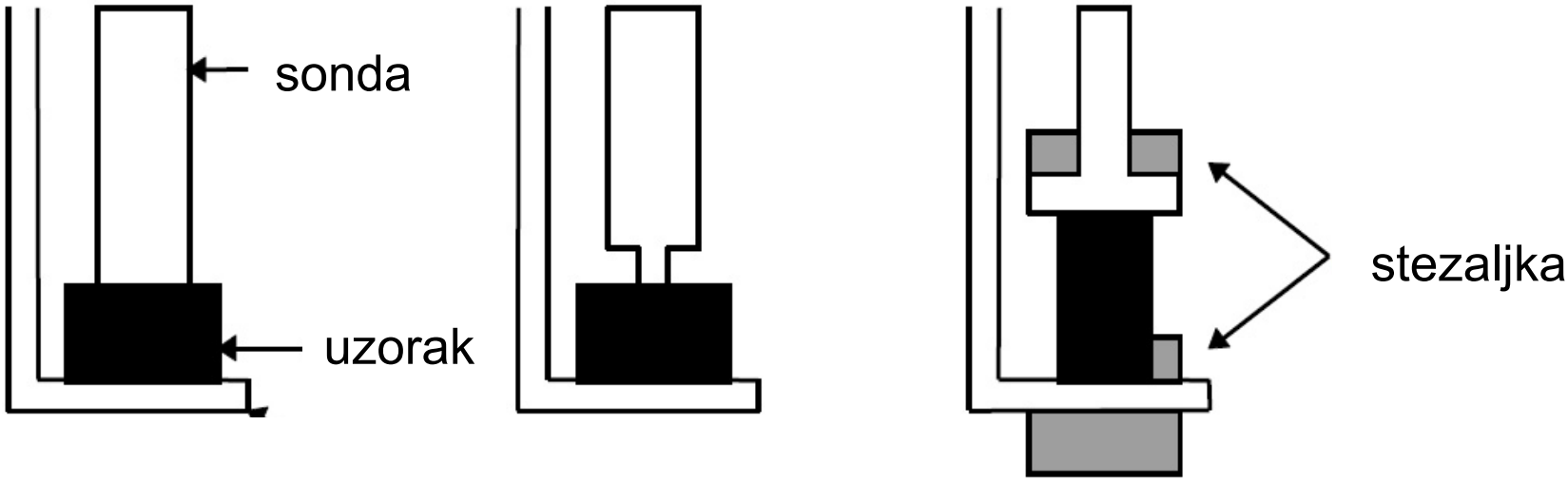
Metode za tanke/male uzorke

- DSC za uzorke < 1 μg, omogućava vrlo velike brzine zagrijavanja/hlađenja: karakterizacija metastabilnih stanja
  - Uzorak izravno na senzor – jednokratni senzori!
- Utjecaj površine, utjecaj veličine uzorka na svojstva, kinetiku i sl.

Primjer analize DSC i TGA krivulja

primjeri

TMA



a) širenje/tlačenje b) prodiranje c) istezanje

Primjena stalnog naprezanja na uzorak: tlačno, vlačno, savojno, torzijsko (nužno navesti) i određivanje deformacije

TMA – primjene

- Toplinsko širenje i stezanje
- Bubrenje u otapalima
- Mekšanje i staklište
- Toplinska postojanost
- Puzanje i relaksacija u materijalu

…ukratko, sve promjene koje su praćene promjenom dimenzija materijala.

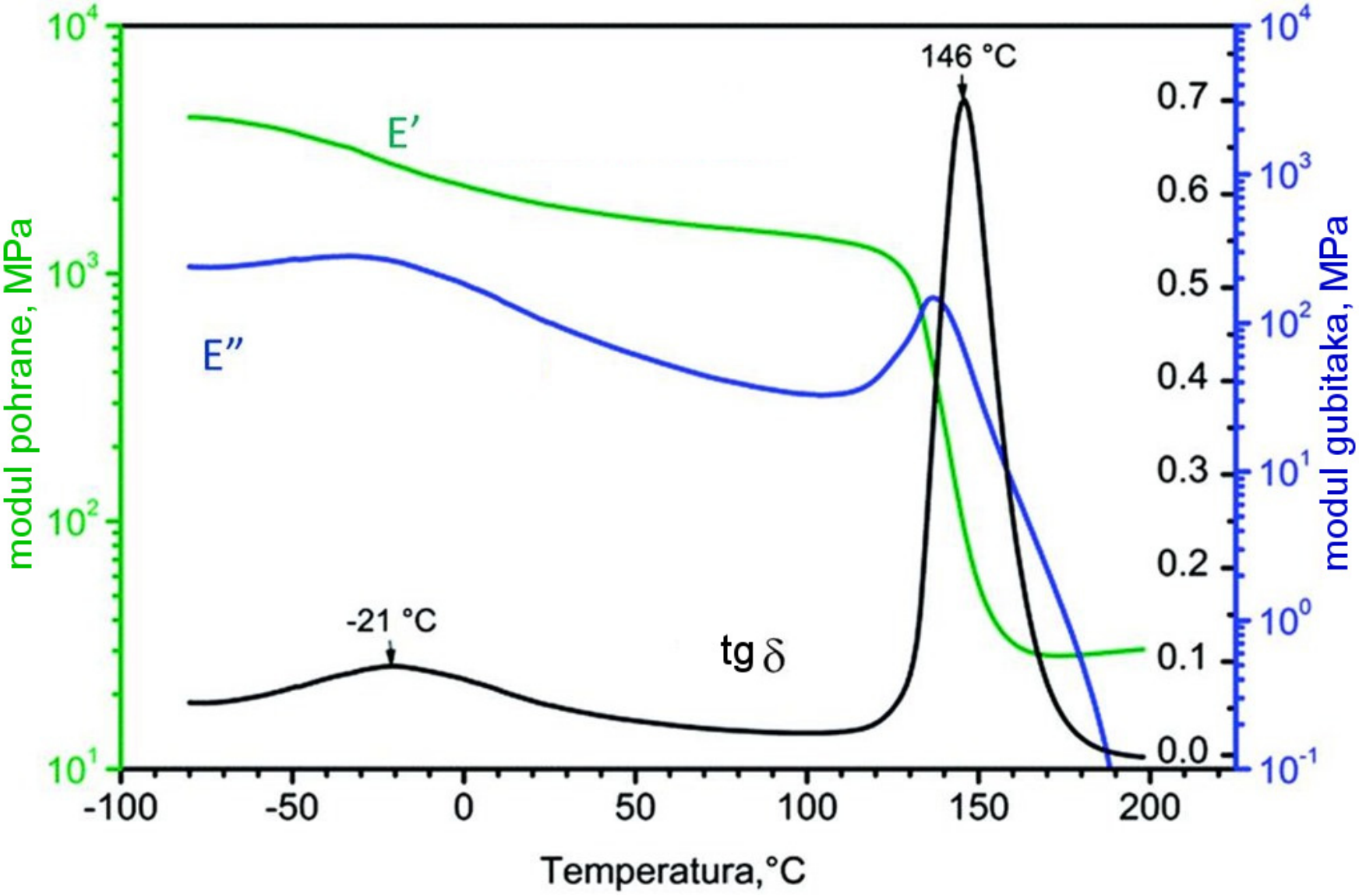
DMA

Iz oscilirajuće (sinusoidne) pobude viskoelastična svojstva:

- Modul pohrane, *E'* (u fazi, elastično)
- Modul gubitaka, *E"* (van faze, viskozno)
- Tangens gubitaka, tg $\delta = E''/E'$

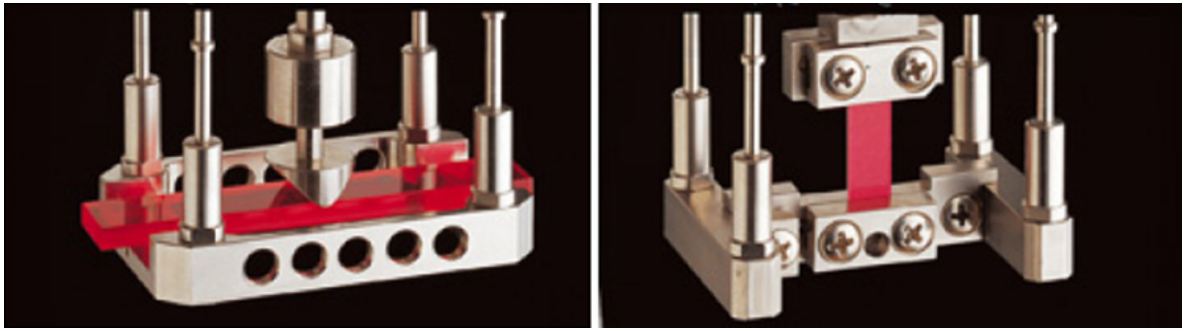
$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

DMA

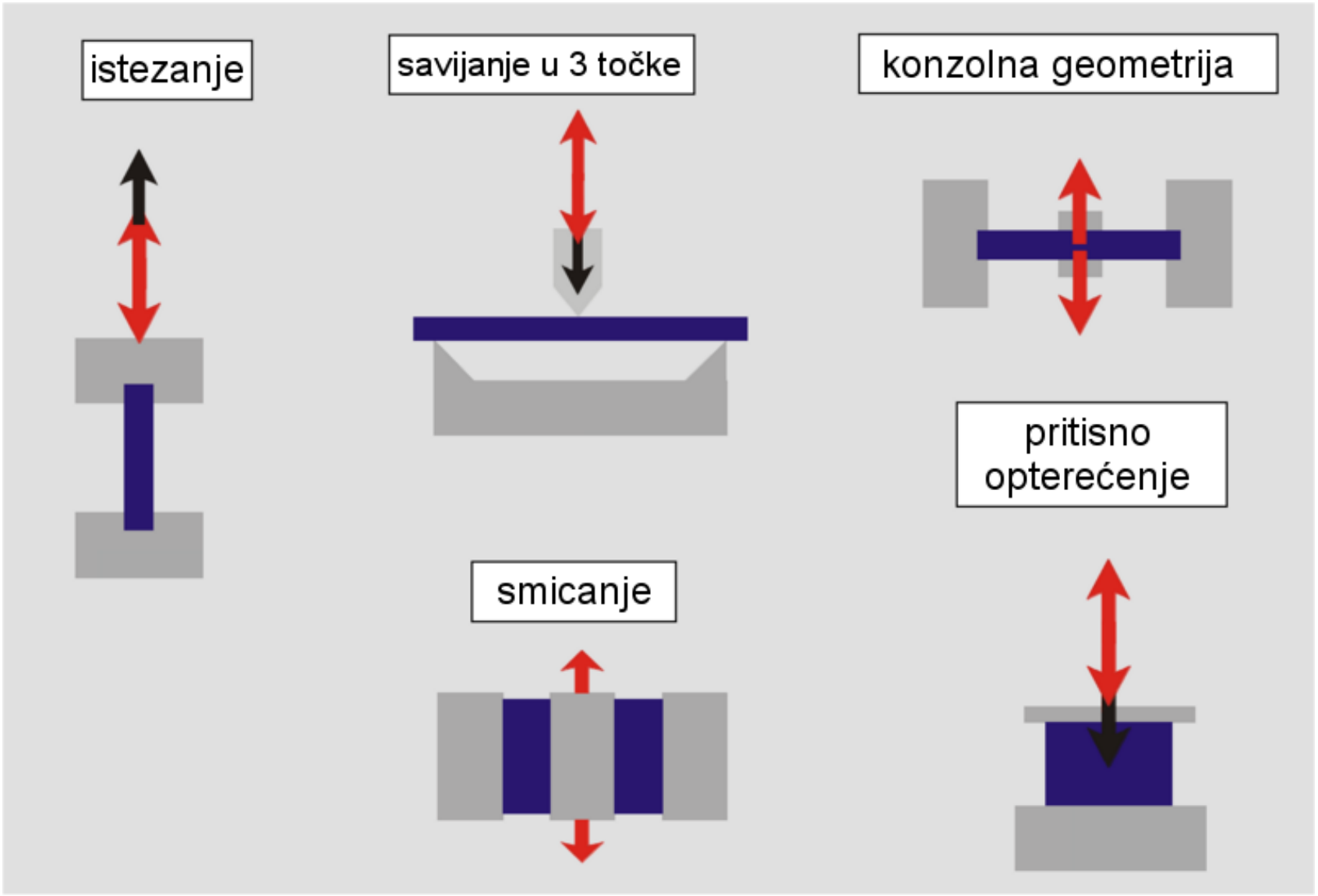

146 °C
E'
E"
-21 °C
tg δ
modul pohrane, MPa
modul gubitaka, MPa
Temperatura,°C
10^4
10^3
10^2
10^1
10^-1
10^0
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
-100
-50
0
50
100
150
200

DMA

- Osim pri stalnoj (niskoj) frekvenciji, može i snimanje pri stalnoj temperaturi uz variranje frekvencije
- Kutna frekvencija: $\omega = 2\pi f$
- Najčešće istezno i smično naprezanje



DMA


istezanje
savijanje u 3 točke
konzolna geometrija
pritisno opterećenje
smicanje

DMA – primjene

- Moduli
- Staklišta
- Međumolekulne interakcije polimera
- Starenje i toplinska razgradnja
- Prigušno ponašanje
- Otpornost na trošenje

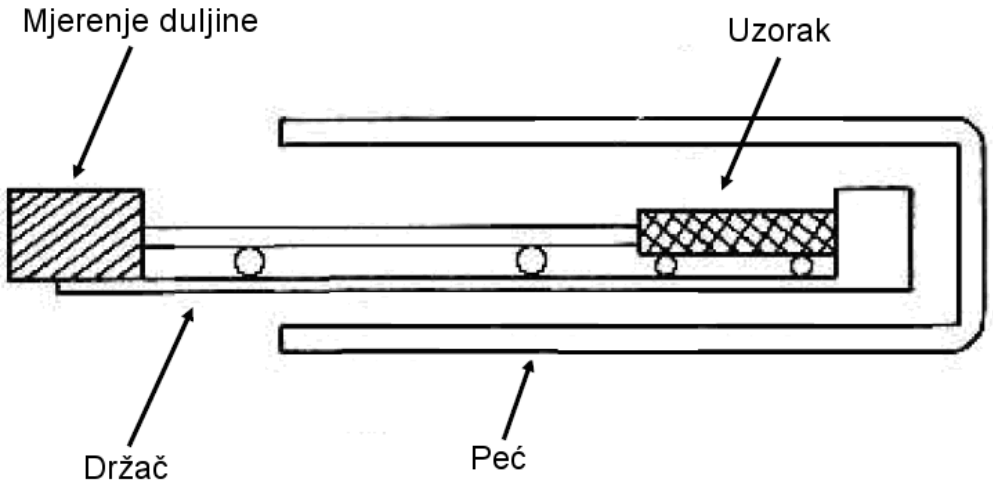
Prvenstveno za polimere.

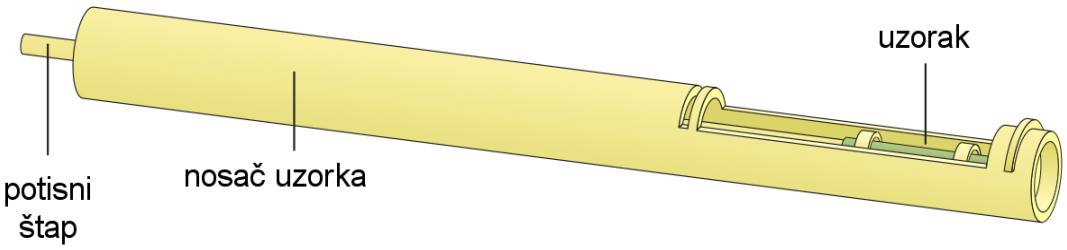
TMA ili DMA

- Noviji TMA također mogu raditi pod dinamičkim opterećenjem, analogno DMA (*dynamic load* TMA)
- TMA je osjetljiviji na male pomake, DMA može nametnuti jaču deformaciju uzorku
- Instrumenti optimirani za svoj glavni način rada, ali mogu zadovoljiti i u alternativnom

(Termo)dilatometrija

Promjena volumena ili (češće) duljine uzorka zagrijavanjem





(Termo)dilatometrija

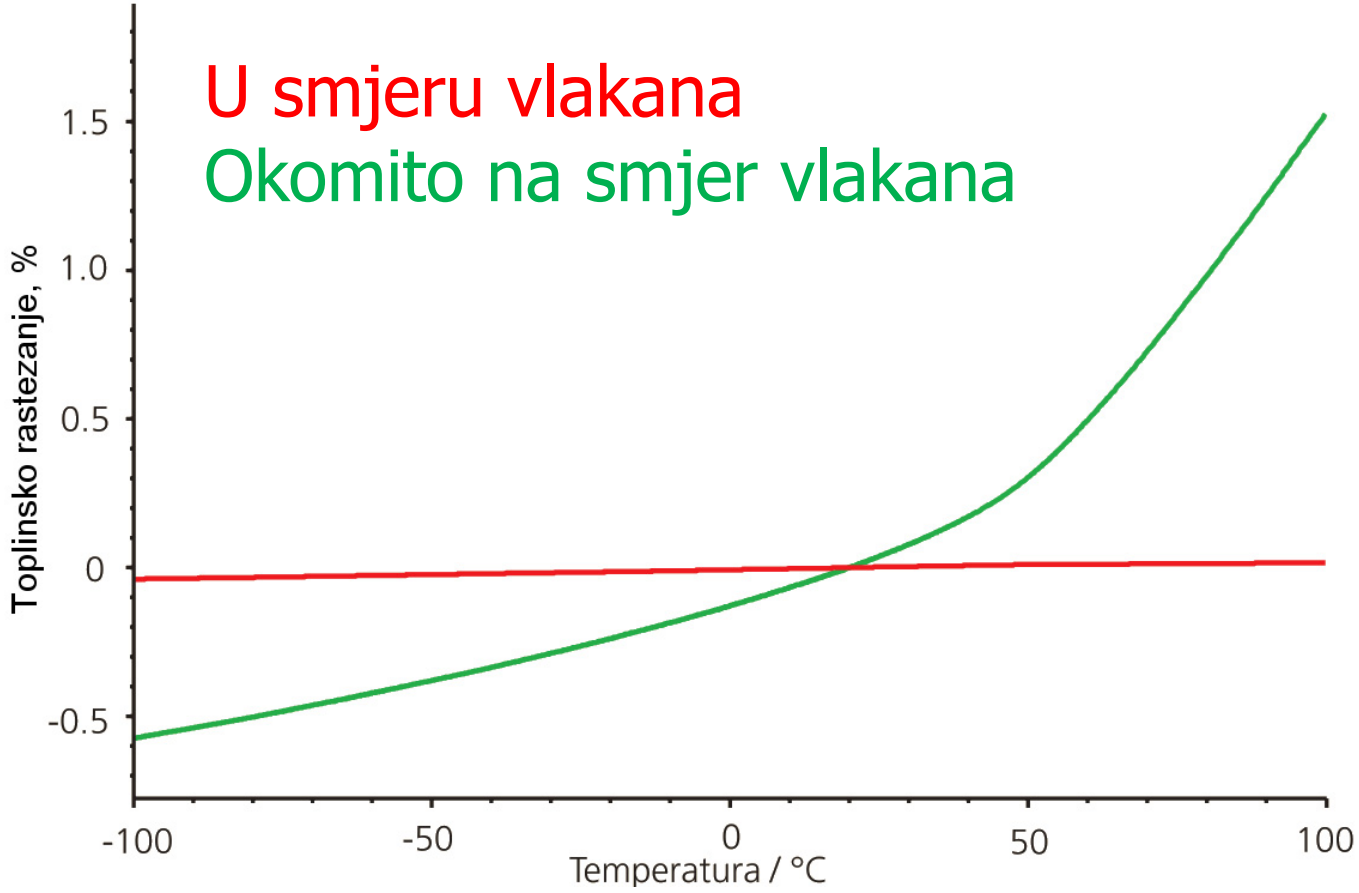
- Koeficijent toplinskog rastezanja

$$\alpha(T)_{p=\text{konst}} = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\partial L}{\partial T}$$

- Baždarenje materijalom poznatog α pod jednakim uvjetima da se odredi rastezanje nosača

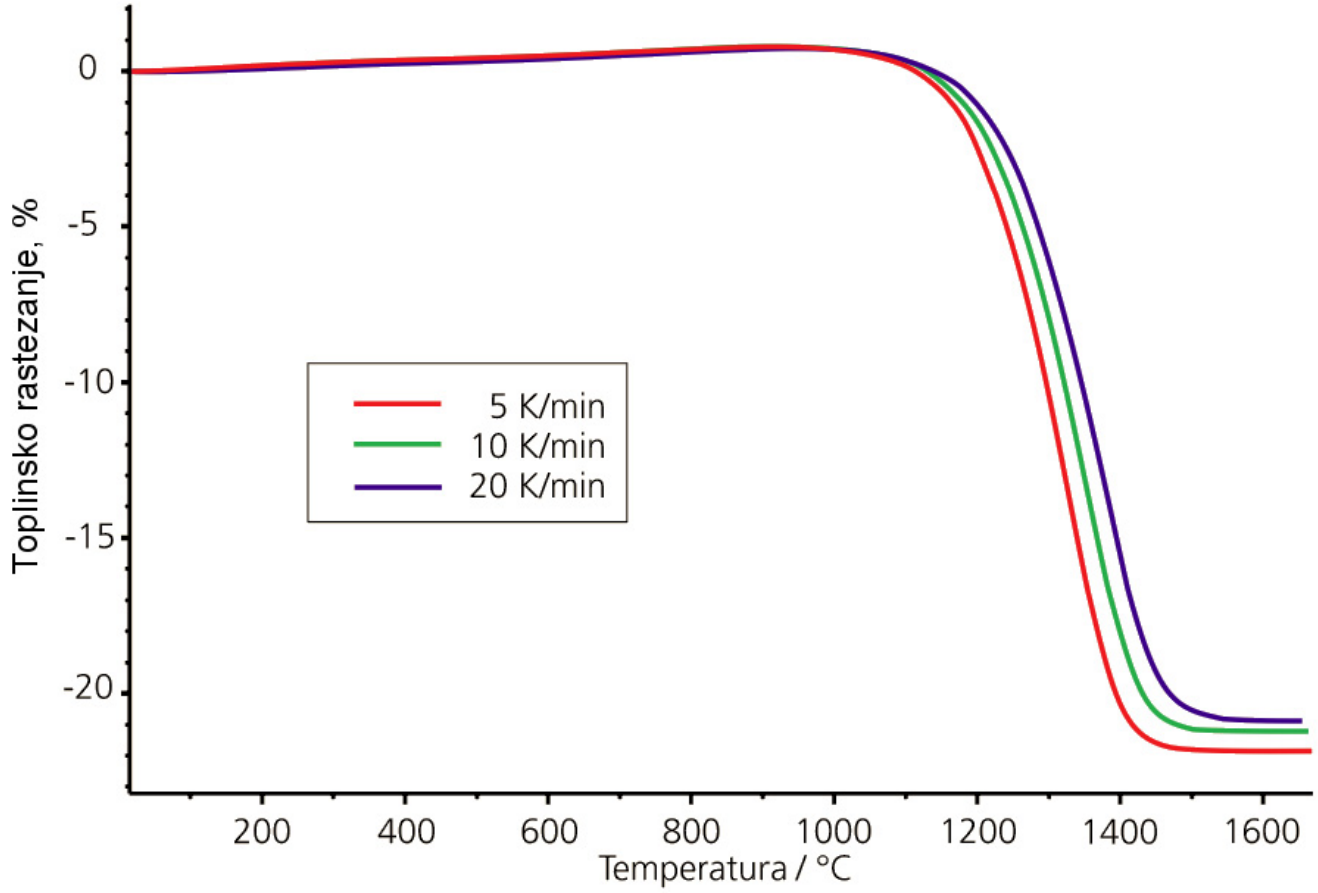
(Termo)dilatometrija

Toplinsko rastezanje vlaknima ojačanog polimernog kompozita



(Termo)dilatometrija

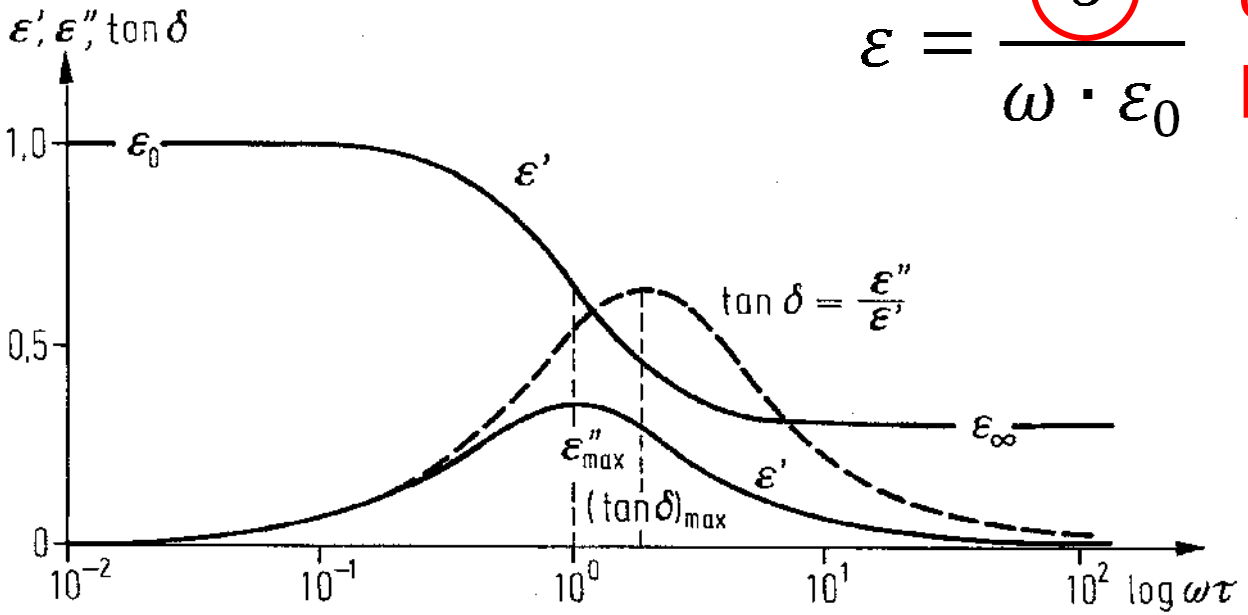
Određivane uvjeta sinteriranja (zgušnjavanja) keramike



DEA

DEA – dielektrična toplinska analiza

- Dobrim dijelom pandan DMA
- promjene dielektričnosti u oscilirajućem električnom polju

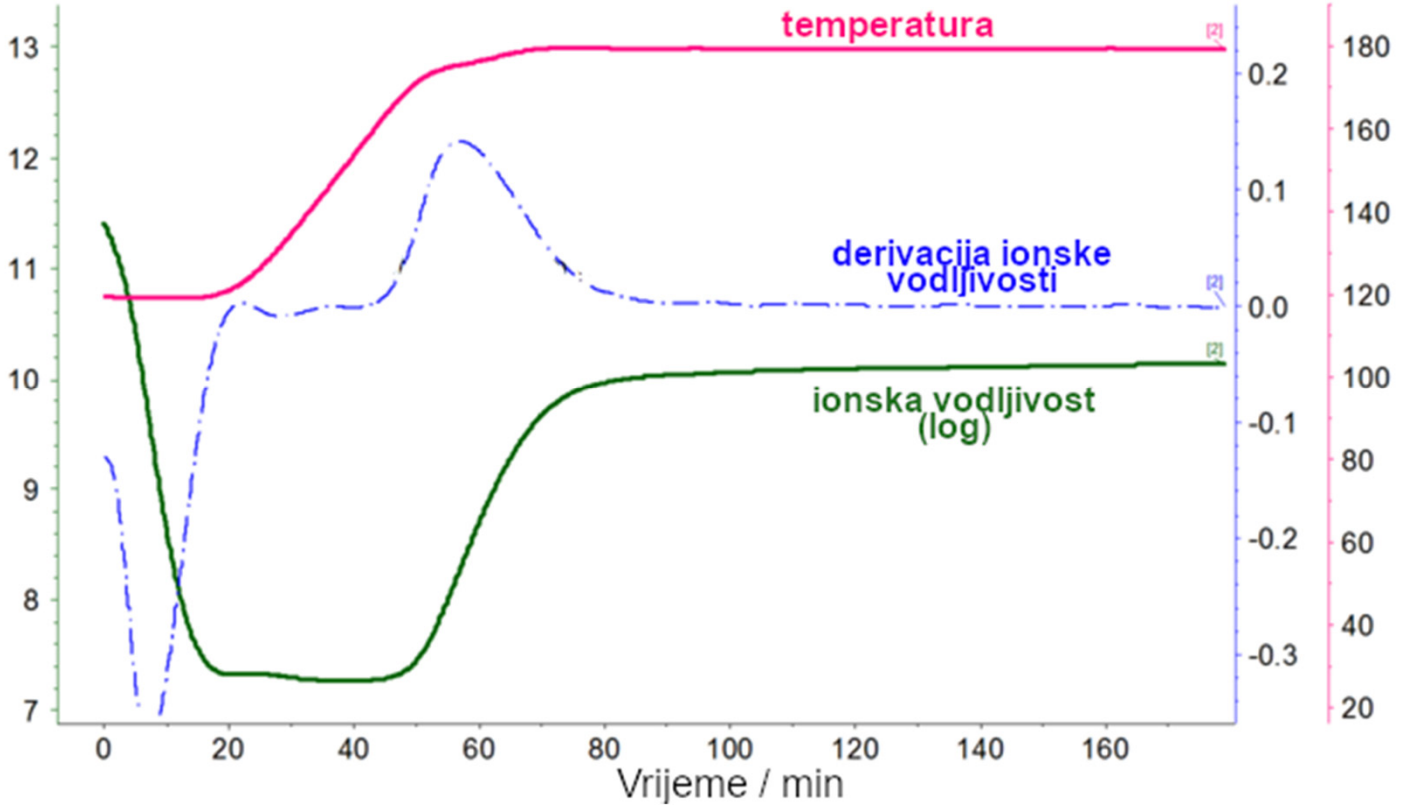


$$\varepsilon = \frac{\sigma}{\omega \cdot \varepsilon_0}$$

električna provodnost

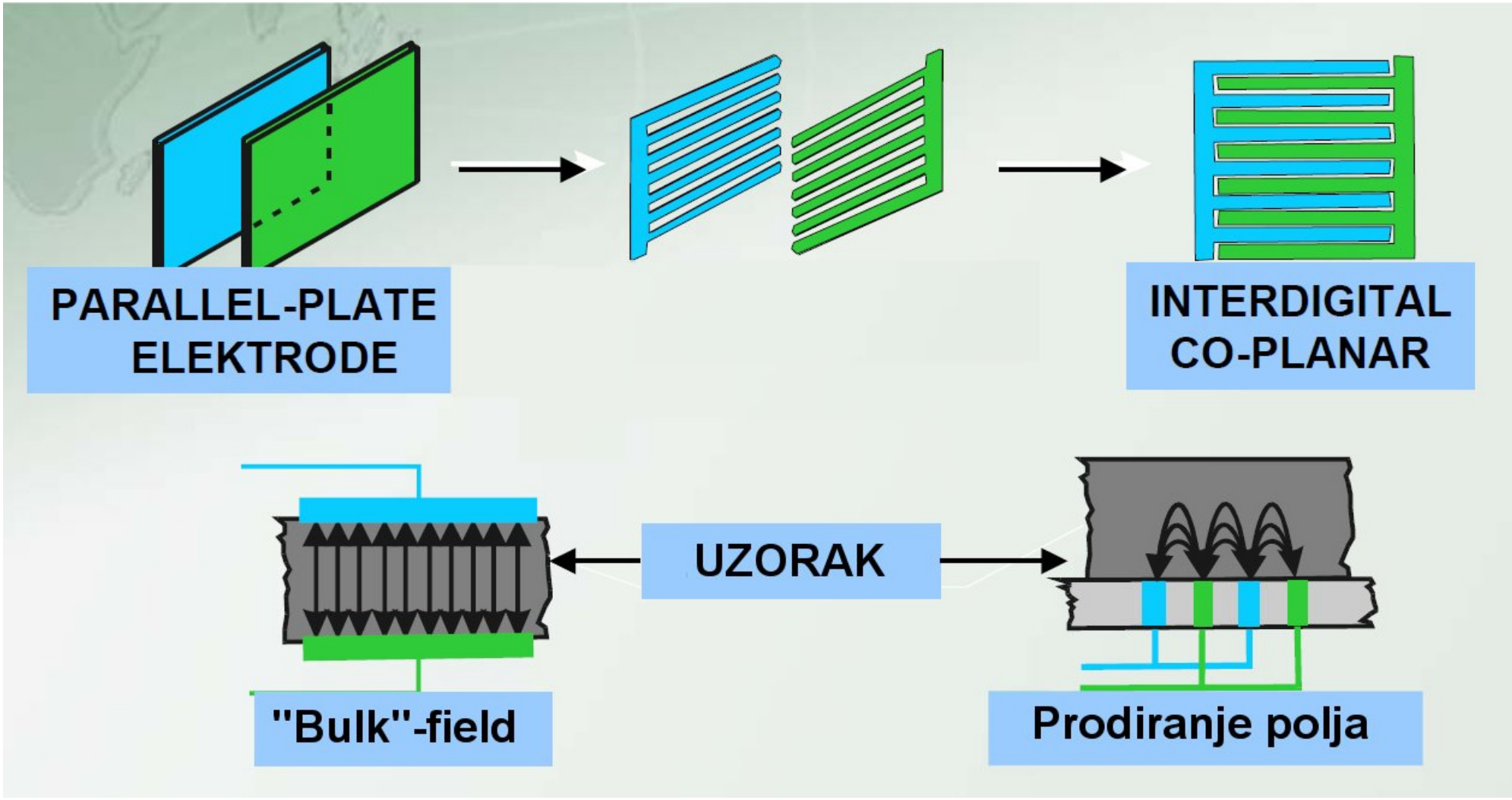
DEA

- Mjerenje „ionske viskoznosti” ($1/\sigma$) prilikom očvršćivanja smole, nadilazi ograničenje reometra



DEA

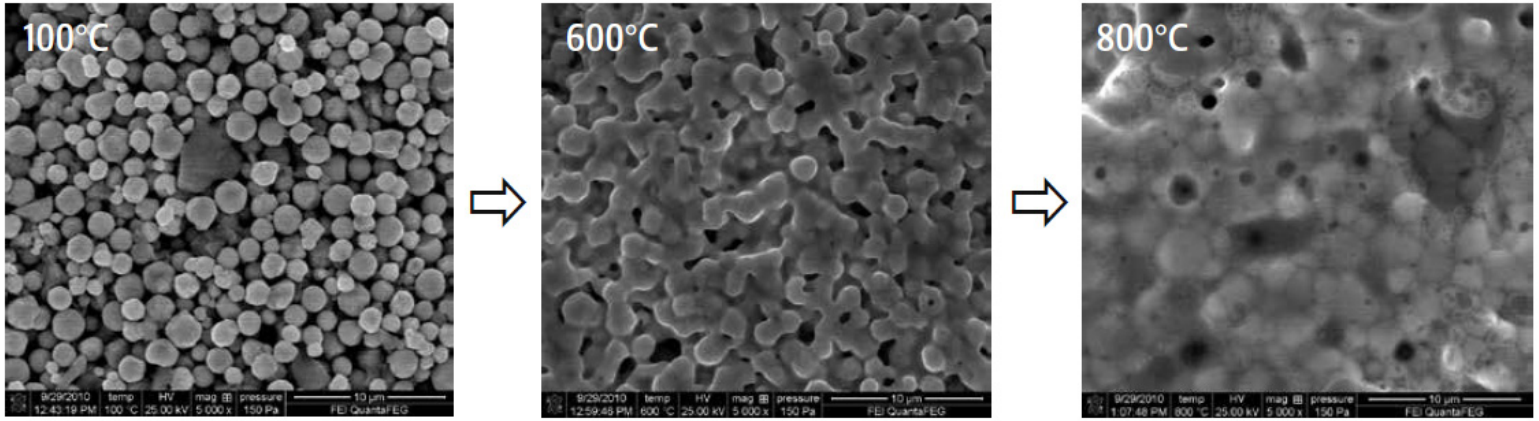
- Izvedbe geometrije elektroda



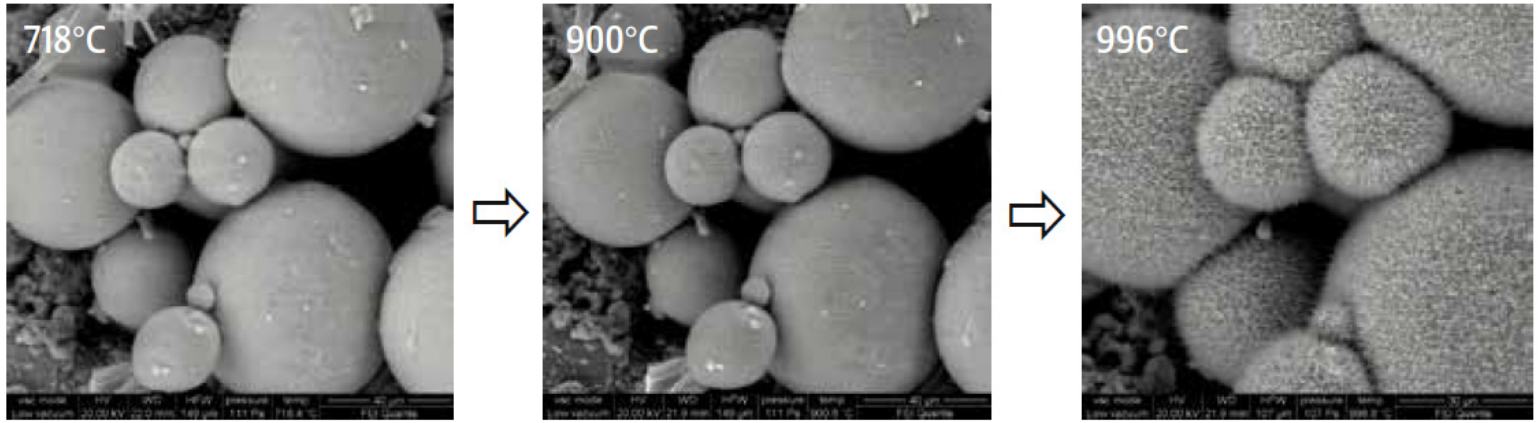
Termooptometrija

- Termofotometrija – emitirana svjetlost
- Termorefraktometrija – indeks loma
- Termoluminiscencija
- Termomikroskopija – npr. u kombinaciji s DSC-om

Grijani nosači za uzorke u klasičnoj i elektronskoj mikroskopiji

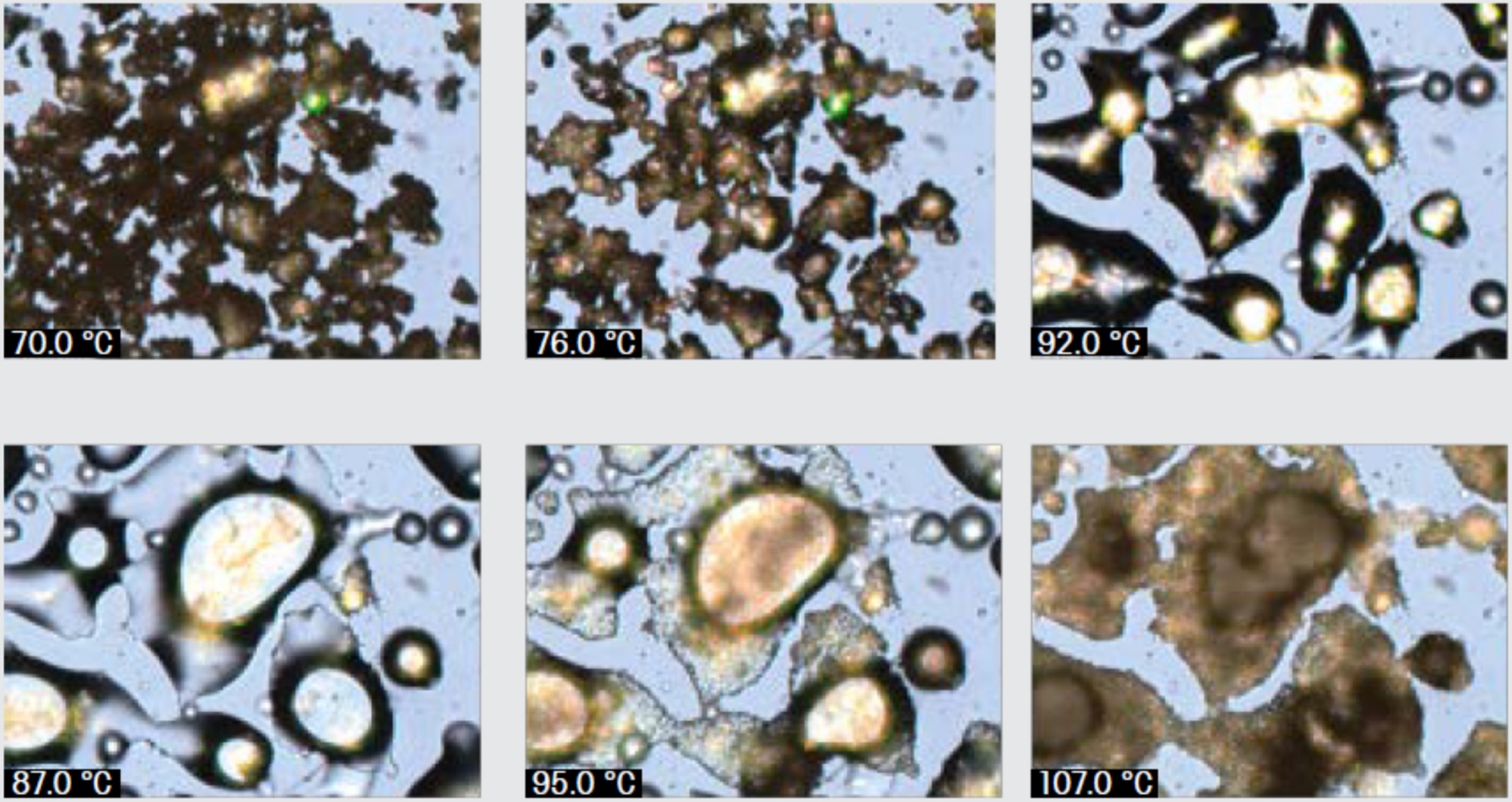


Taljenje srebrne paste

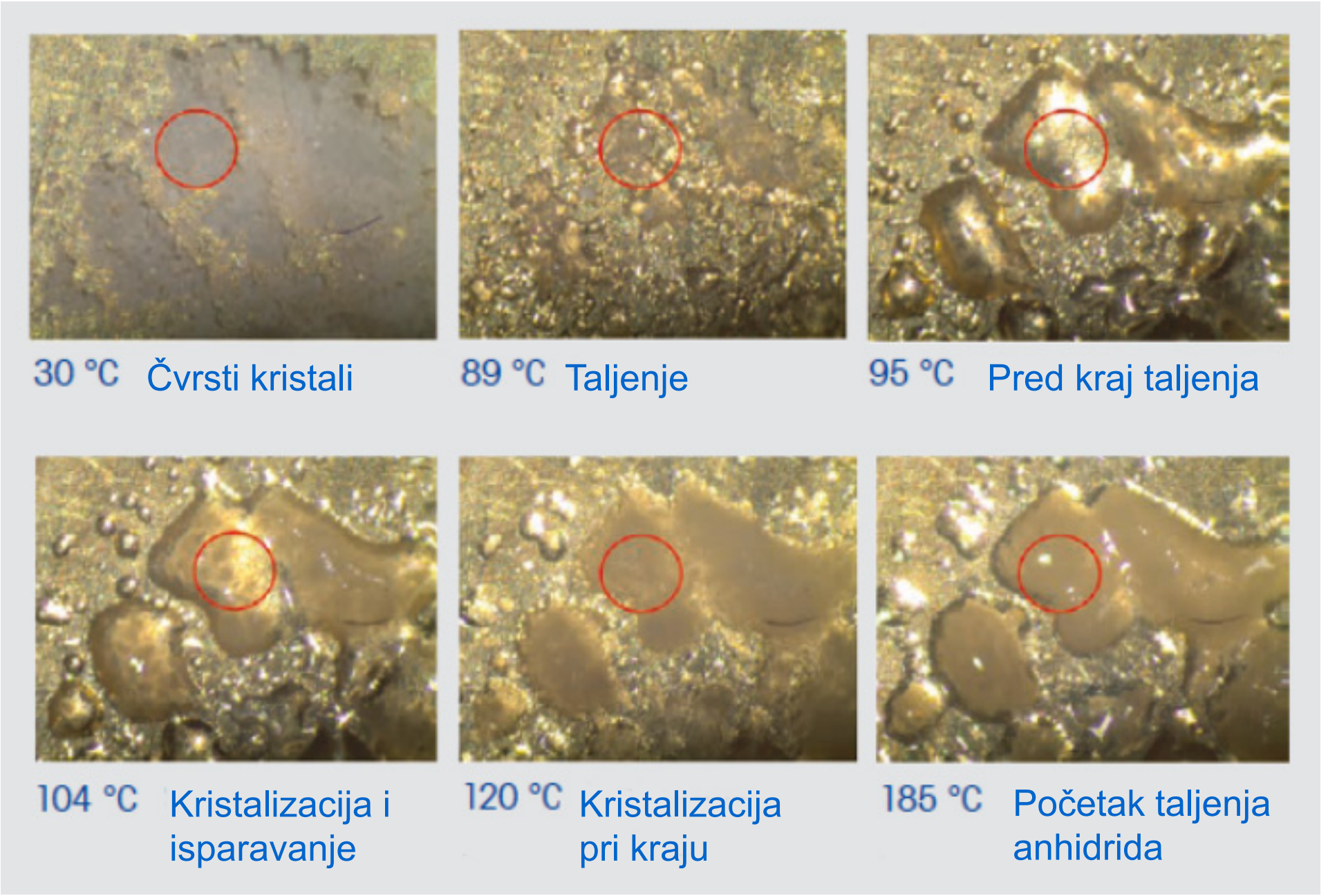


Metalne čestice – promjena površinske morfologije

Zagrijavanje uzoraka u pretražnom elektronskom mikroskopu



Zagrijavanje farmaceutika u mikroskopu



Zagrijavanje farmaceutika, termomikroskopija

Termooptometrija u DSC

- Mikroskopija: lakša interpretacija i identificiranje artefakata **uslijed pomicanja lončića** (pucanje uzorka, stezanje polimera)
- Kemiluminiscencija: obično kao pomoć u detektiranju oksidativne degradacije organskih tvari (OIT)

Simultane metode

- DSC-TGA
- TMA-DTA
- TGA-EGA
- DSC-optičke
- DEA-reometar
- DEA-DMA

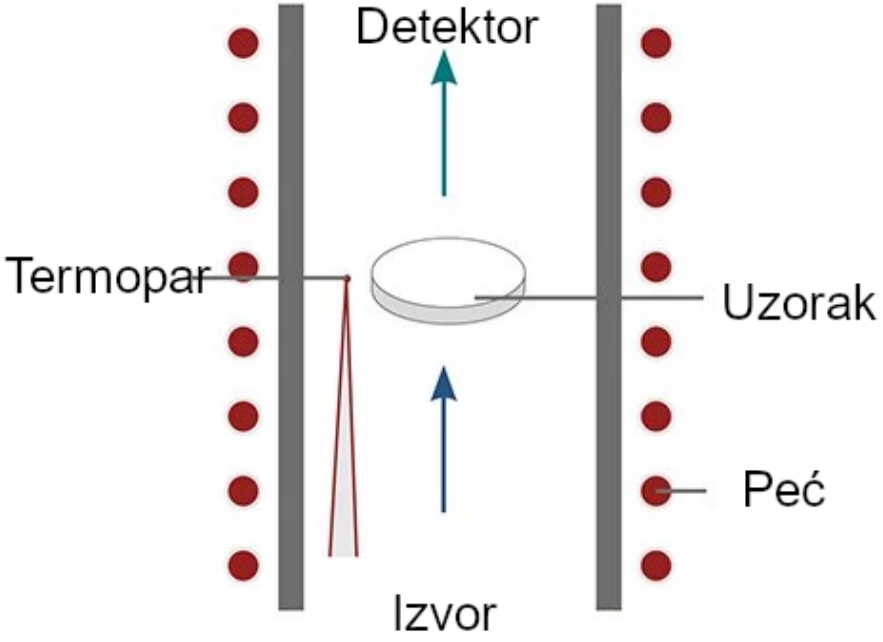
Termo-fizička svojstva

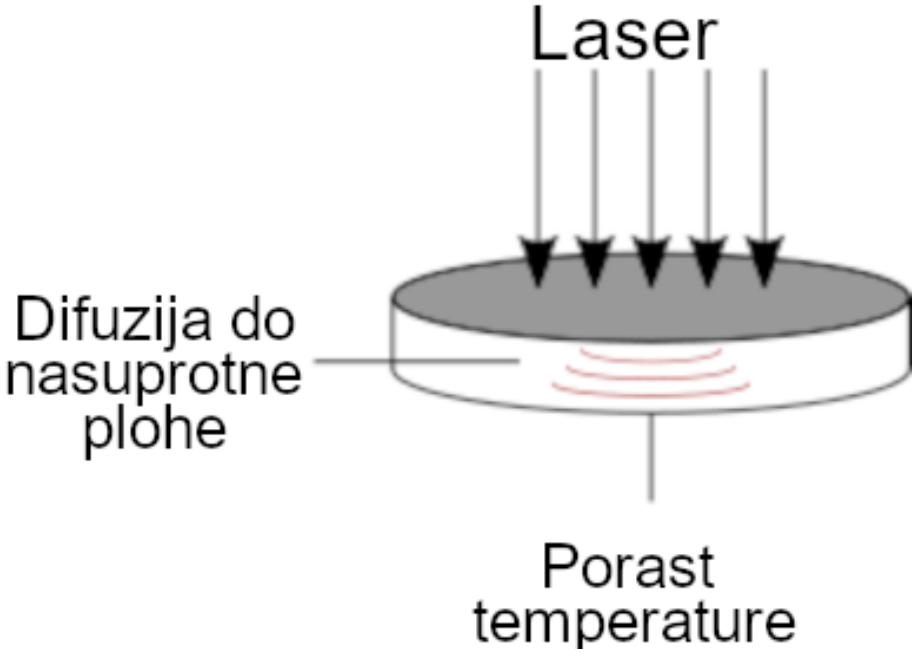
- Razvoj novih instrumenata koji služe određivanju osnovnih toplinskih svojstava materijala (prijenos topline):
  - toplinska provodnost, λ
  - toplinska difuznost, a

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p}$$

LFA

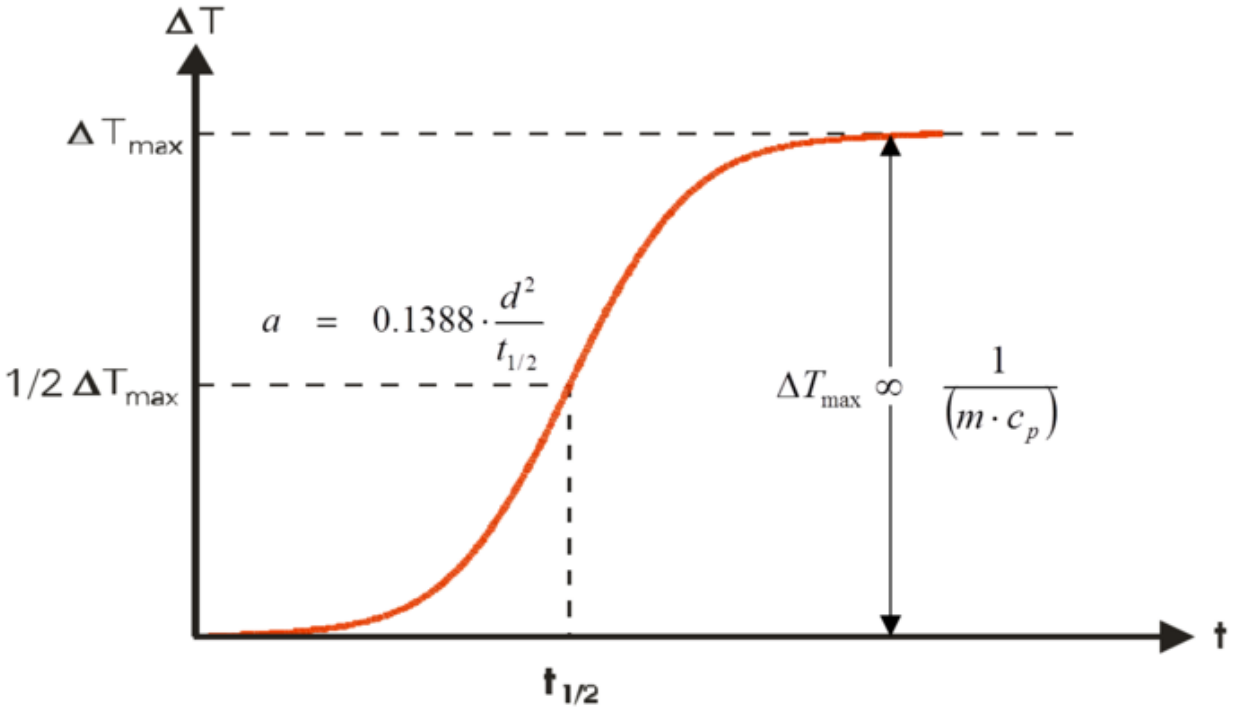
- *Laser Flash Method*: laserskim pulsom se uzorak zagrijava s jedne strane, IR detektor mjeri prolaz topline s druge strane





LFA

- daje a, λ se može izračunati iz poznatih ρ i c_p



- mjerenje do 900 °C

LFA

- Radi jednolike apsorpcije energije naparivanje uzorka npr. grafitom ili zlatom, u svakom slučaju nije dobro da bude zrcalno sjajan!
- Uz prilagodnu detektora i za male (mikro) uzorke i tanke filmove!
- Za tanje ili slabo vodljive uzorke, da se izbjegne pregrijavanje: PLH (*Periodic Laser Heating*), moduliranje pulsa ulazne energije.

LFA varijanta – HSXD

- Umjesto lasera, izvor je ksenonska lampa (*High Speed Xenon Discharge*, HSXD)
- Znatno jeftinije i jednostavnije od lasera a rezultati adekvatni.

Koje su Vam metode zanimljive?

~ pauza~

Eksperimentalni uvjeti

Odabir i utjecaj parametara mjerenja

Eksperimentalni uvjeti

- **U**zorak
- **L**ončić
- **B**rzina (zagrijavanja/hlađenja)
- **A**tmosfera
- **M**asa (i raspodjela)

Kontrolirano mijenjanje parametara može pomoći u interpretaciji rezultata!

Uzorak

- Koja atmosfera?
- Koji lončić?
- Raspon temperatura
- Očekivane pojave
- Količina uzorka

Priprava uzoraka

Za svaku instrumentalnu metodu:

- Najvažnija
- Prividno jednostavna
- Ne može se naučiti teorijski

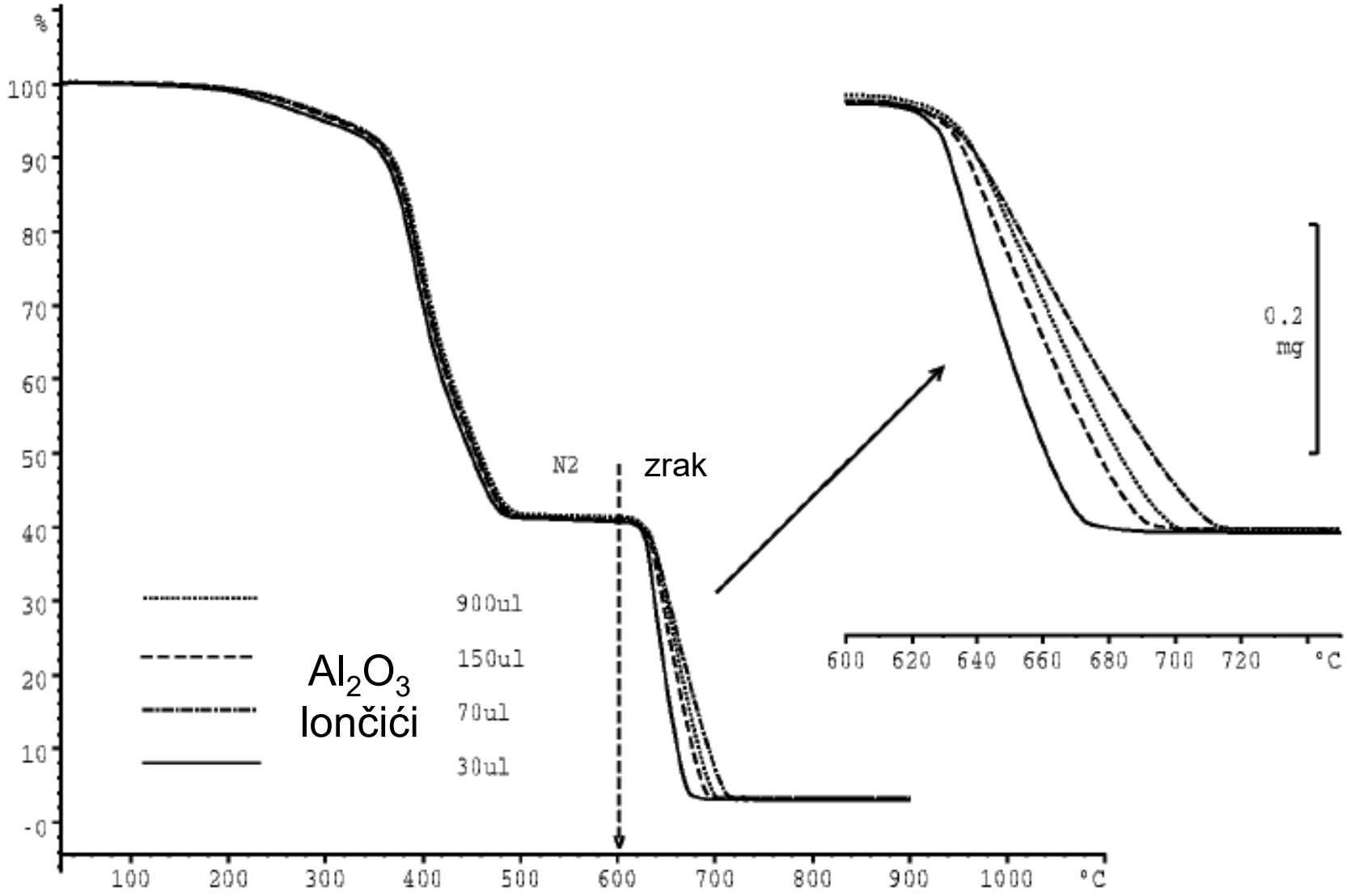
Lončić

- Samo za neke metode!
- Utjecaj oblika i C_p kompenzira se kalibracijom







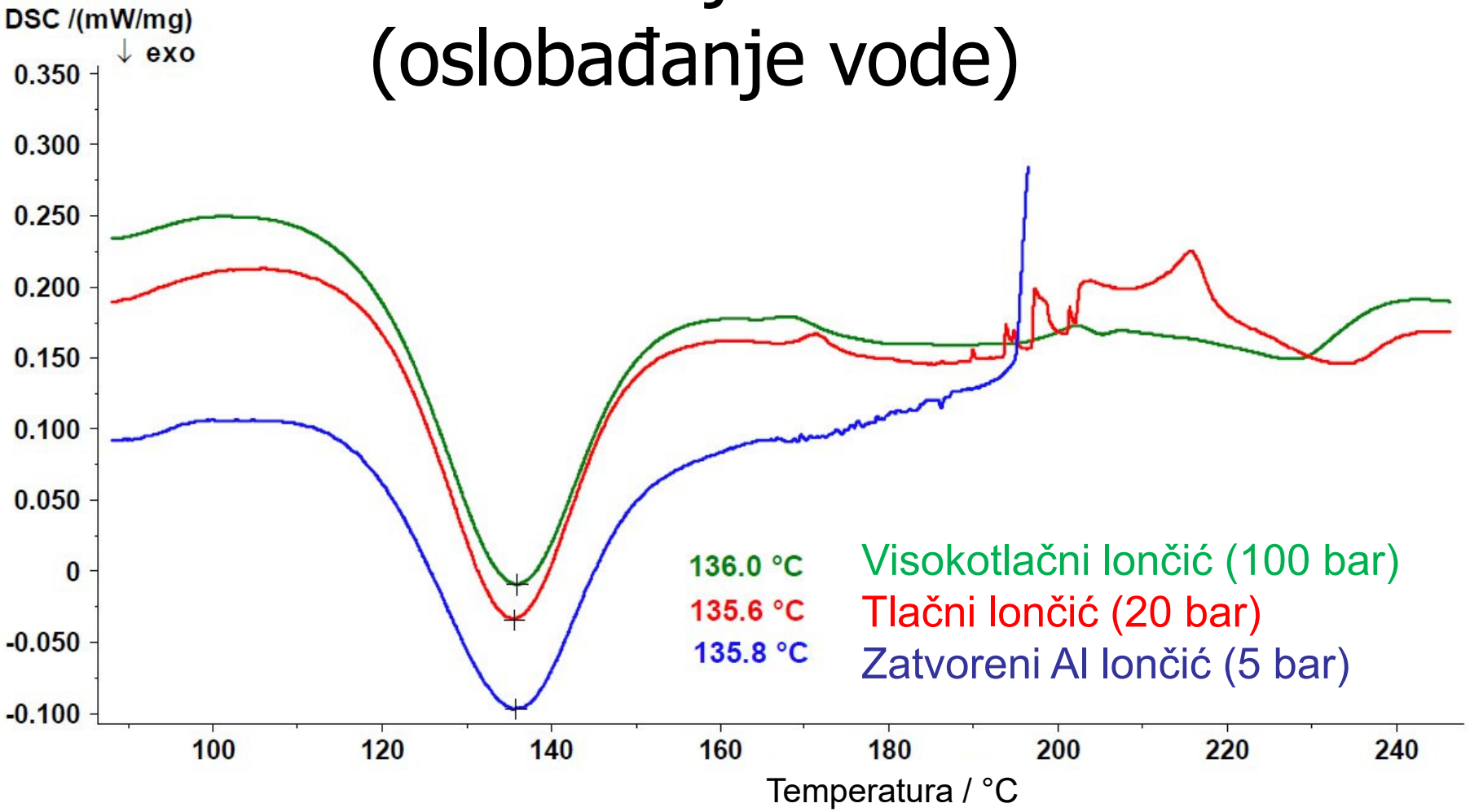

%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
-0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
°C
N2
zrak
900ul
150ul
70ul
30ul
Al_2O_3
lončići
0.2
mg
600
620
640
660
680
700
720
°C

Lončić

- Kontakt s atmosferom:
  - otvoreni
  - probušeni poklopac
  - 50 μm otvor (samo-generirana atmosfera)
  - hermetički zatvoren
- Hermetički samo < 200 °C ($p \sim T$!)

Lončić

Očvršćivanje fenolne smole (oslobađanje vode)



Lončić

- Ponekad i TGA bez lončića, radi boljeg dodira s atmosferom (reaktivnim plinom):
  - platforma za uzorak (bez bočnih stijenki)
  - mrežasti držač uzorka da plin može strujati kroz njega!

Lončić

Izbor materijala:

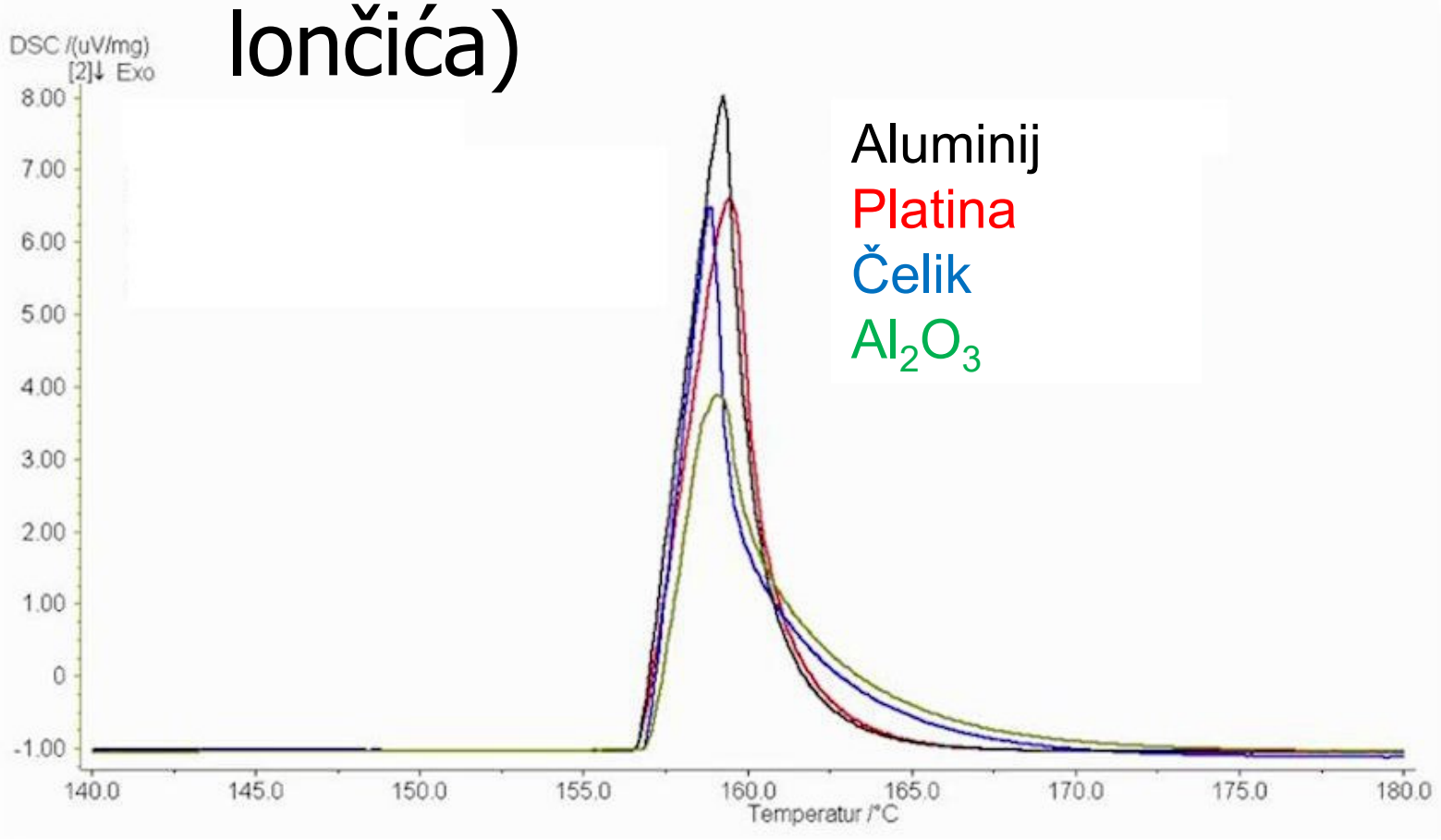
- Inertan!
- Katalitička aktivnost: Cu za OIT
- Temperaturni raspon:

$$T_m(\mathrm{Al}) = 660\ ^\circ\mathrm{C}$$

- Često jednokratni (čišćenje teško)

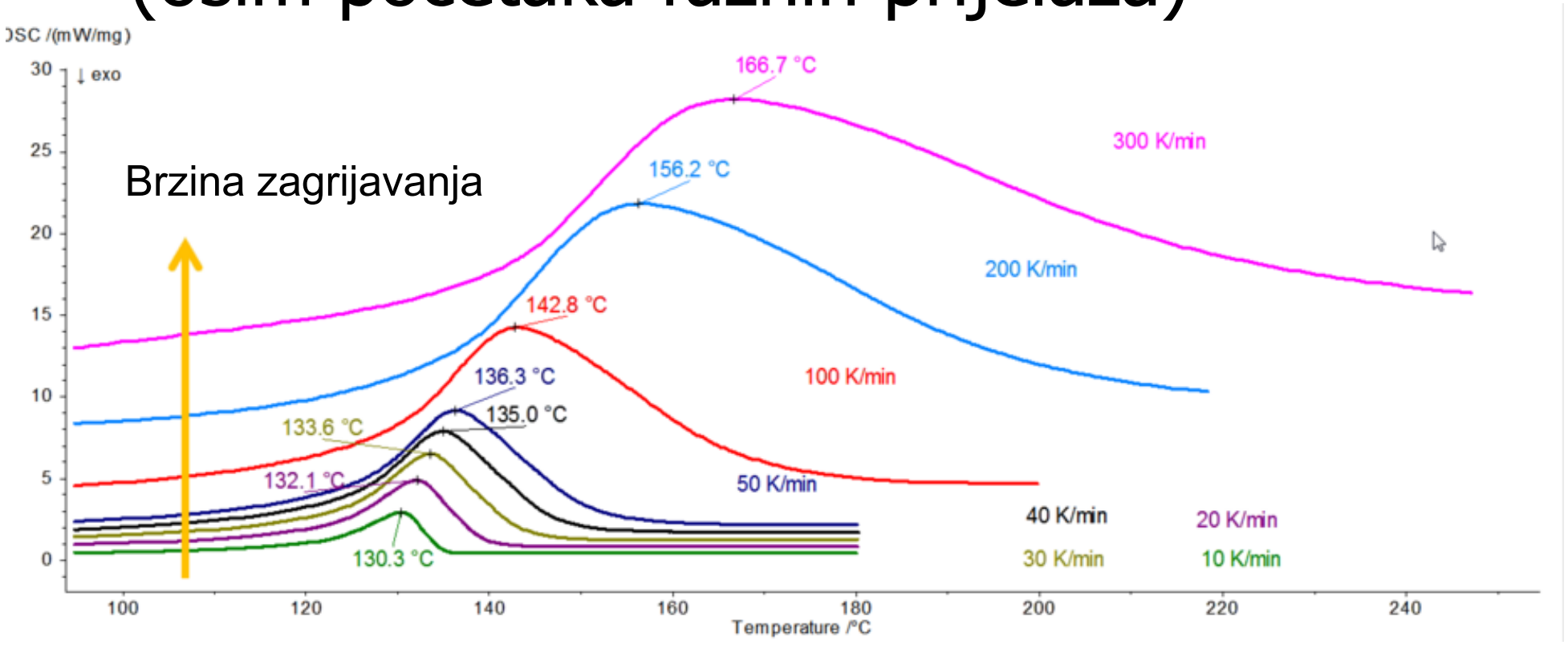
Lončić

Utjecaj na DSC maksimum (toplinska provodnost, toplinski kapacitet i masa lončića)

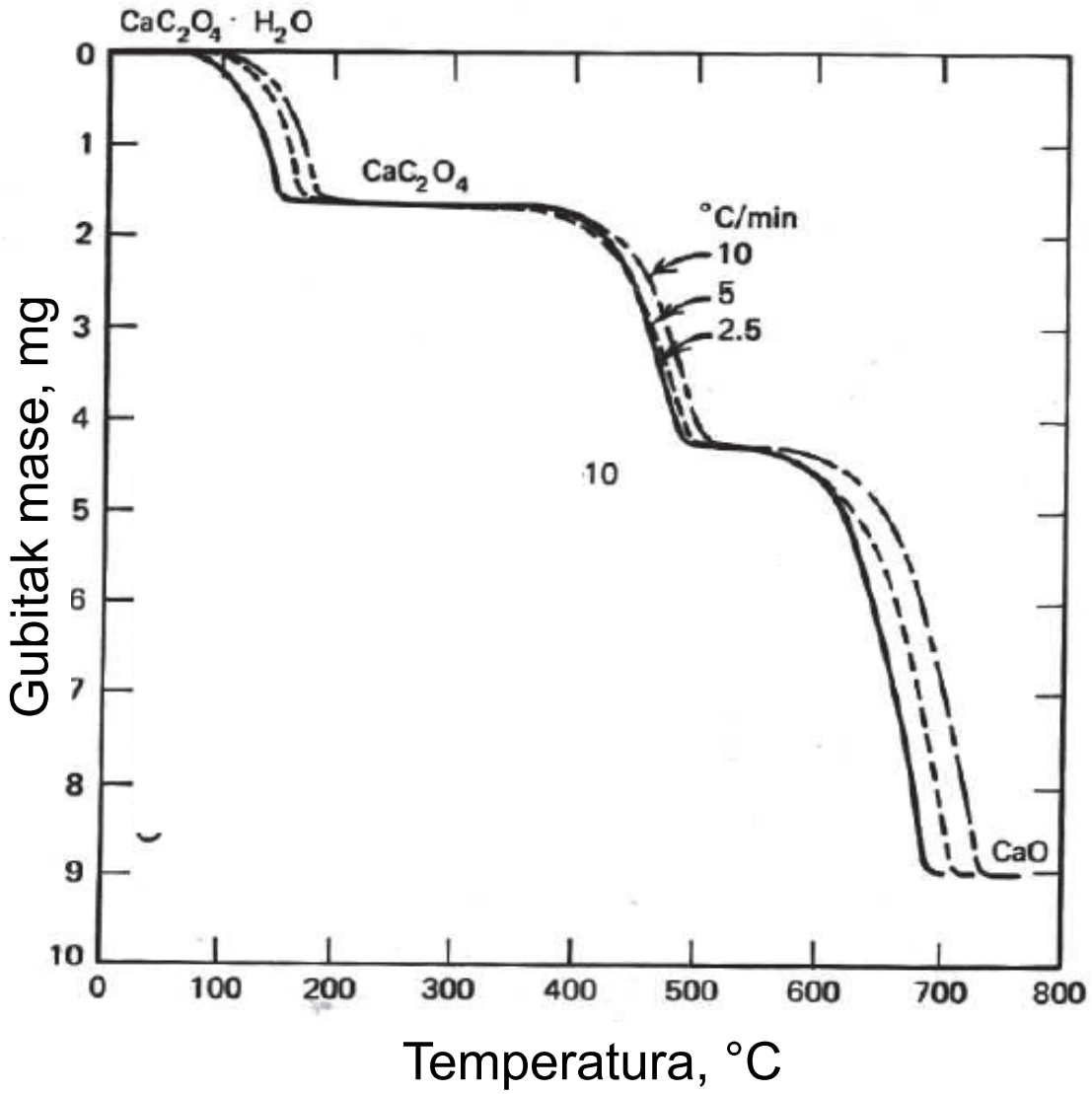


Brzina

- Linearne, $\beta = 0{,}1 - 200$ K/min
- Pomak u temperaturama (osim početaka faznih prijelaza)



Brzina



Raspad kalcijevog oksalata

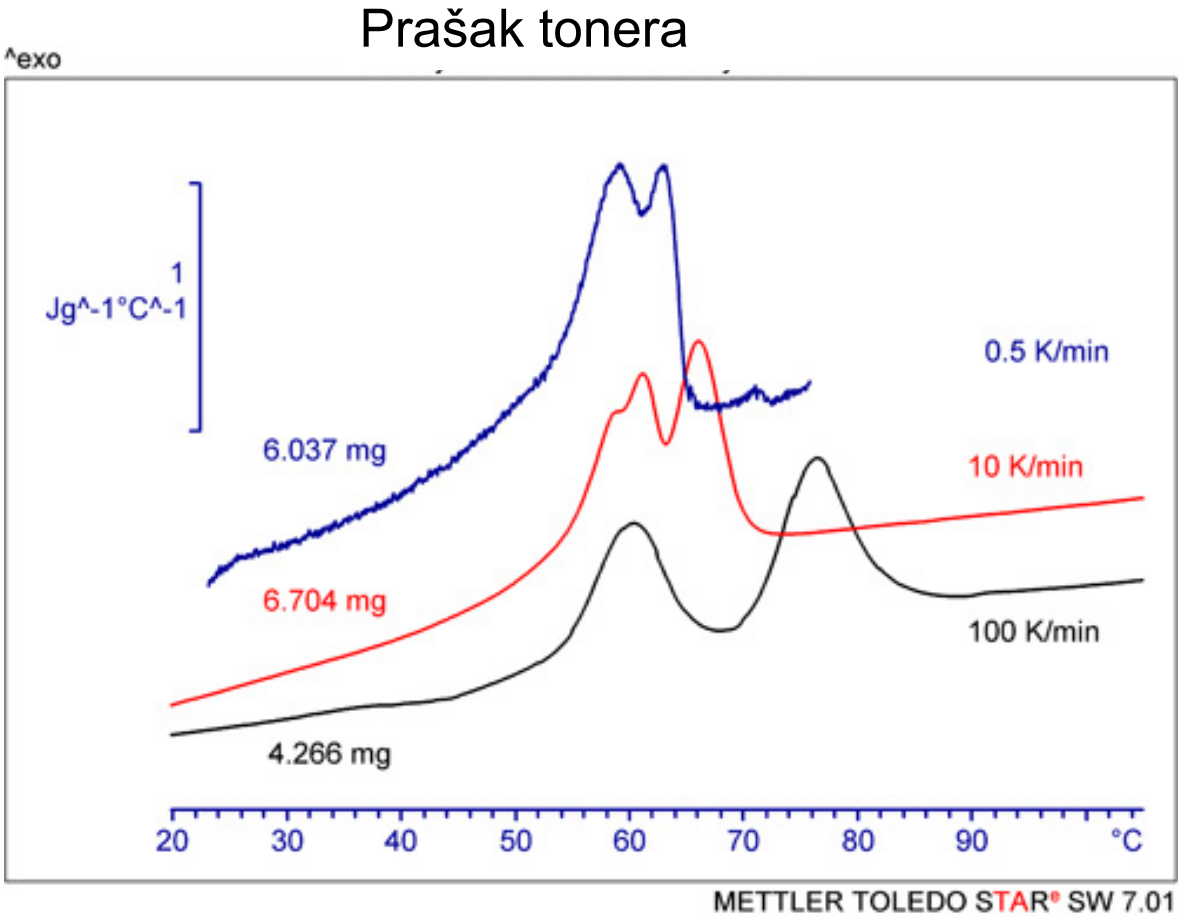
(modelna TGA reakcija)

Brzina

Veća brzina daje jači signal i veće preklapanje

ALI

•Pomak na više temperature razdvaja taljenje i degradaciju



Hlađenje

- Jedinica za hlađenje
- Kapljeviti dušik
- Termoelektrični Peltierov element



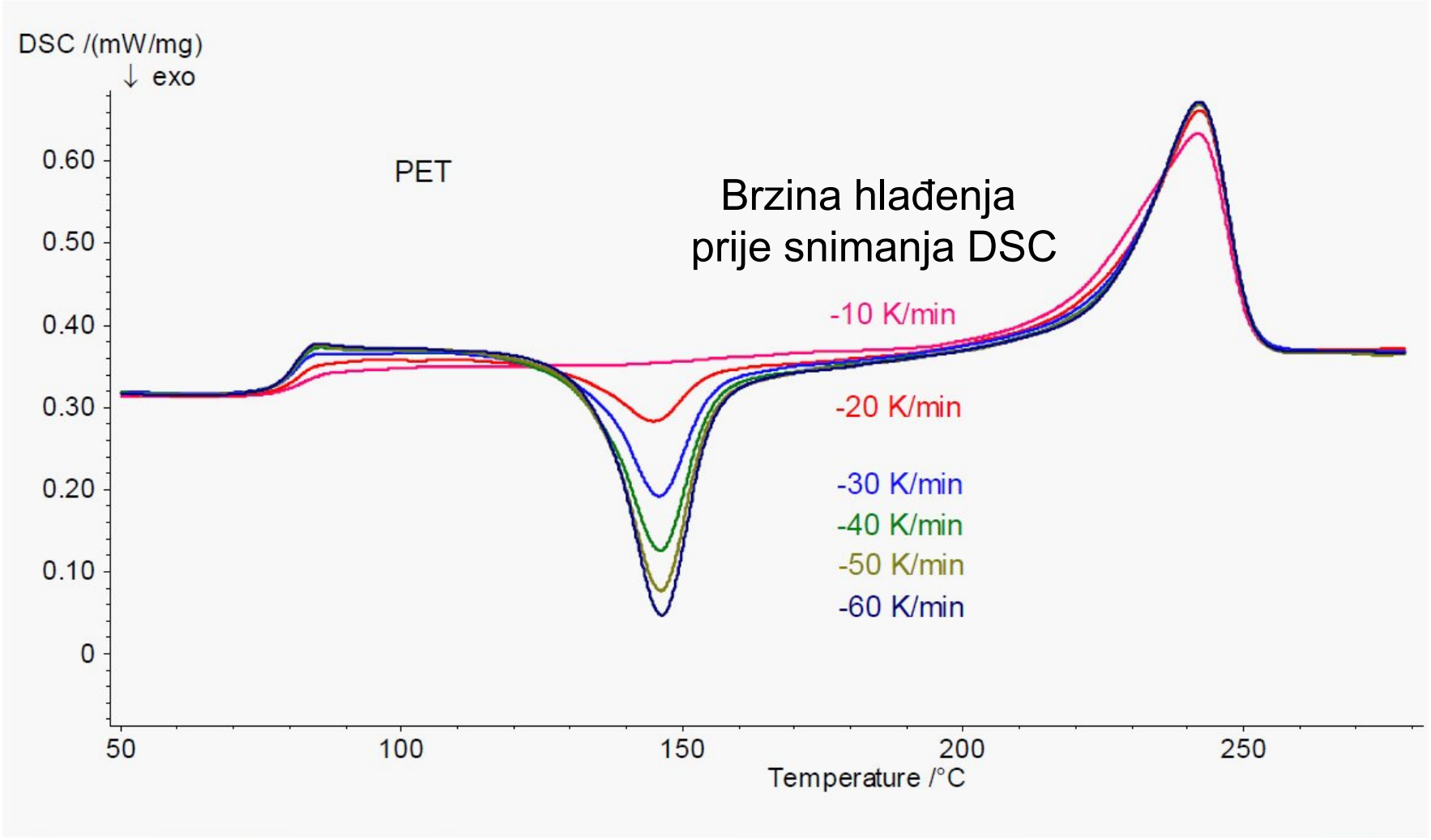


Hlađenje

Brzina hlađenja ovisi o ciljnoj temperaturi (tekući dušik najbrži i najhladniji)

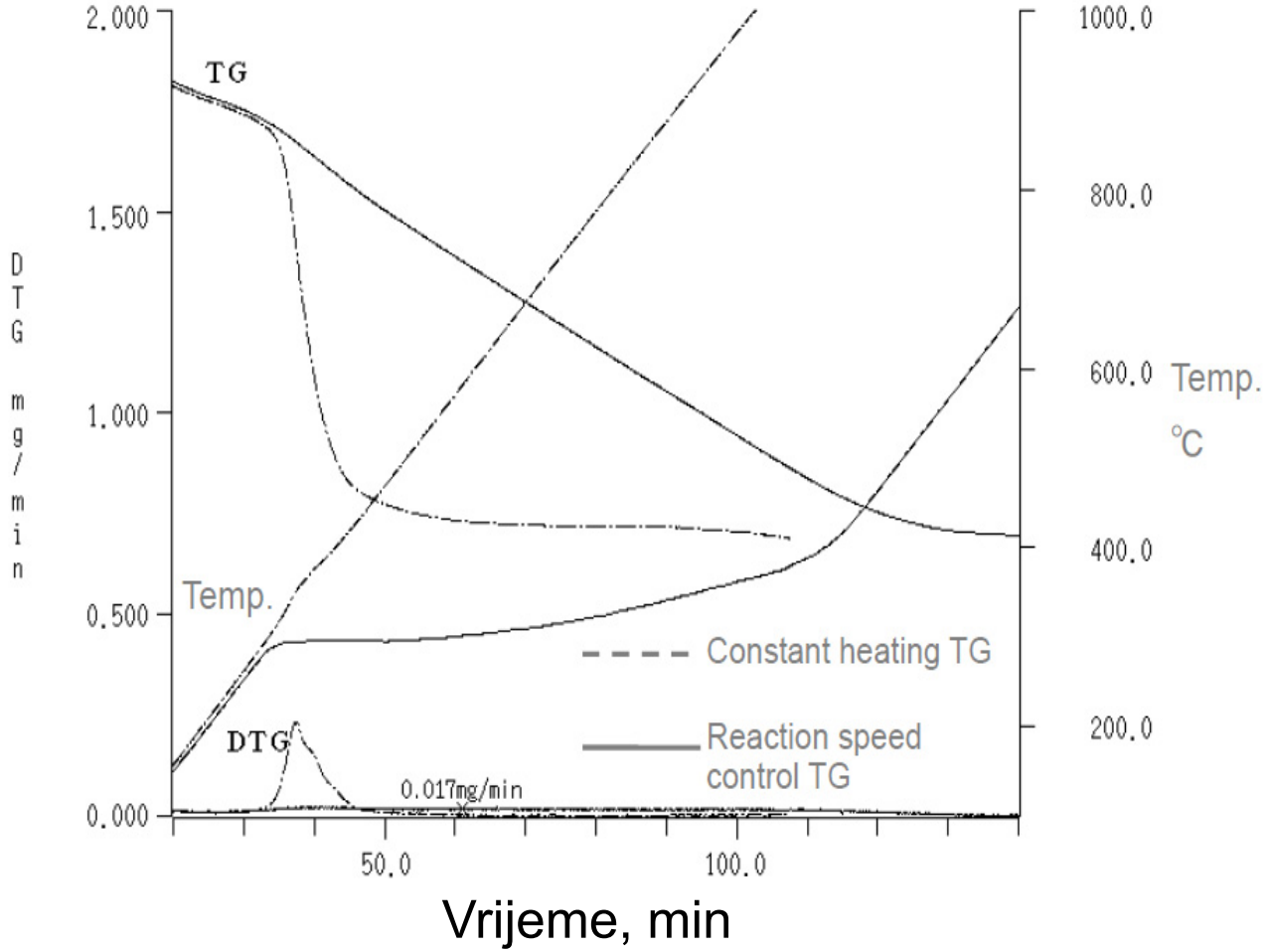
Brzina, K/min	donja granica		
	jednostupanj. hladnjak	dvostupanjski hladnjak	tekući dušik
100		300 °C	200 °C
50	175 °C	120 °C	0 °C
20	40 °C	-20 °C	-100 °C
10	0 °C	-50 °C	-150 °C
5	-15 °C	-75 °C	-165 °C
2	-40 °C	-90 °C	-180 °C

Hlađenje


DSC /(mW/mg)
↓ exo
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
0
PET
Brzina hlađenja
prije snimanja DSC
-10 K/min
-20 K/min
-30 K/min
-40 K/min
-50 K/min
-60 K/min
50
100
150
200
250
Temperature /°C

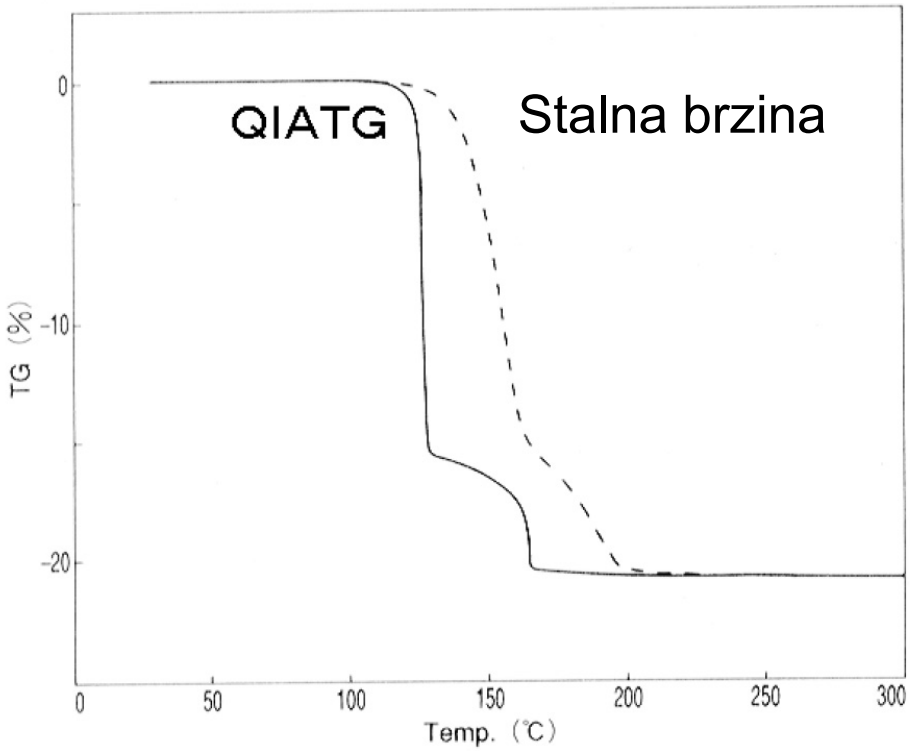
Nelinearne brzine

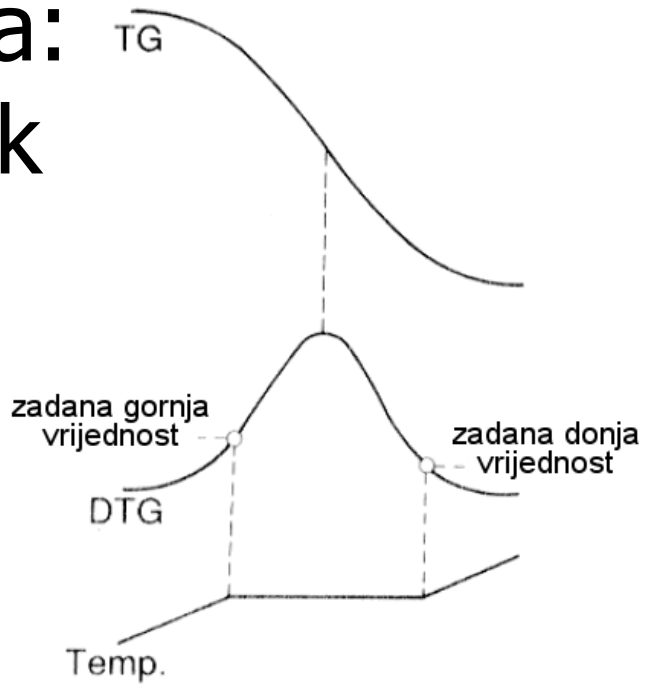
- Izotermno
- Stepenasto
- Modulirano
- Uzorkom-vođeno



Uzorkom upravljane metode

QIA – kvazi-izotermna analiza: zaustavlja se zagrijavanje dok traje promjena svojstva



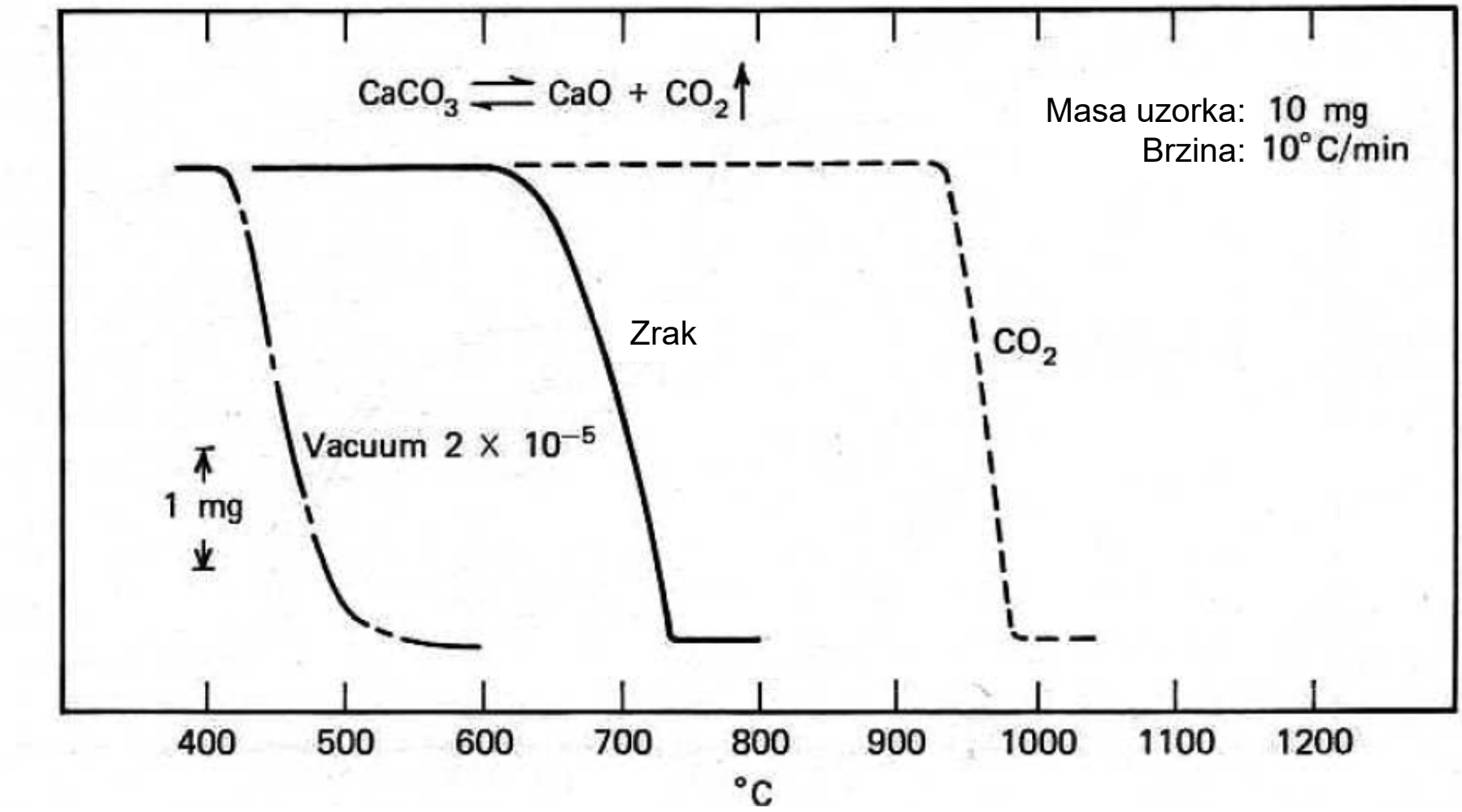


Bolje razdvajanje efekata

Atmosfera

- Reaktivna ili inertna
  - Oksidacijska
  - Redukcijska:
    H_2 u Ar
- Utjecaj vlage!
- Visoki tlak, vakuum





Utjecaj atmosfere na termolizu $CaCO_3$

Atmosfera: protok

Protok plina (*purge*): održavanje stalnih reakcijskih uvjeta; 20 – 100 mL/min, bez fluktuacija!

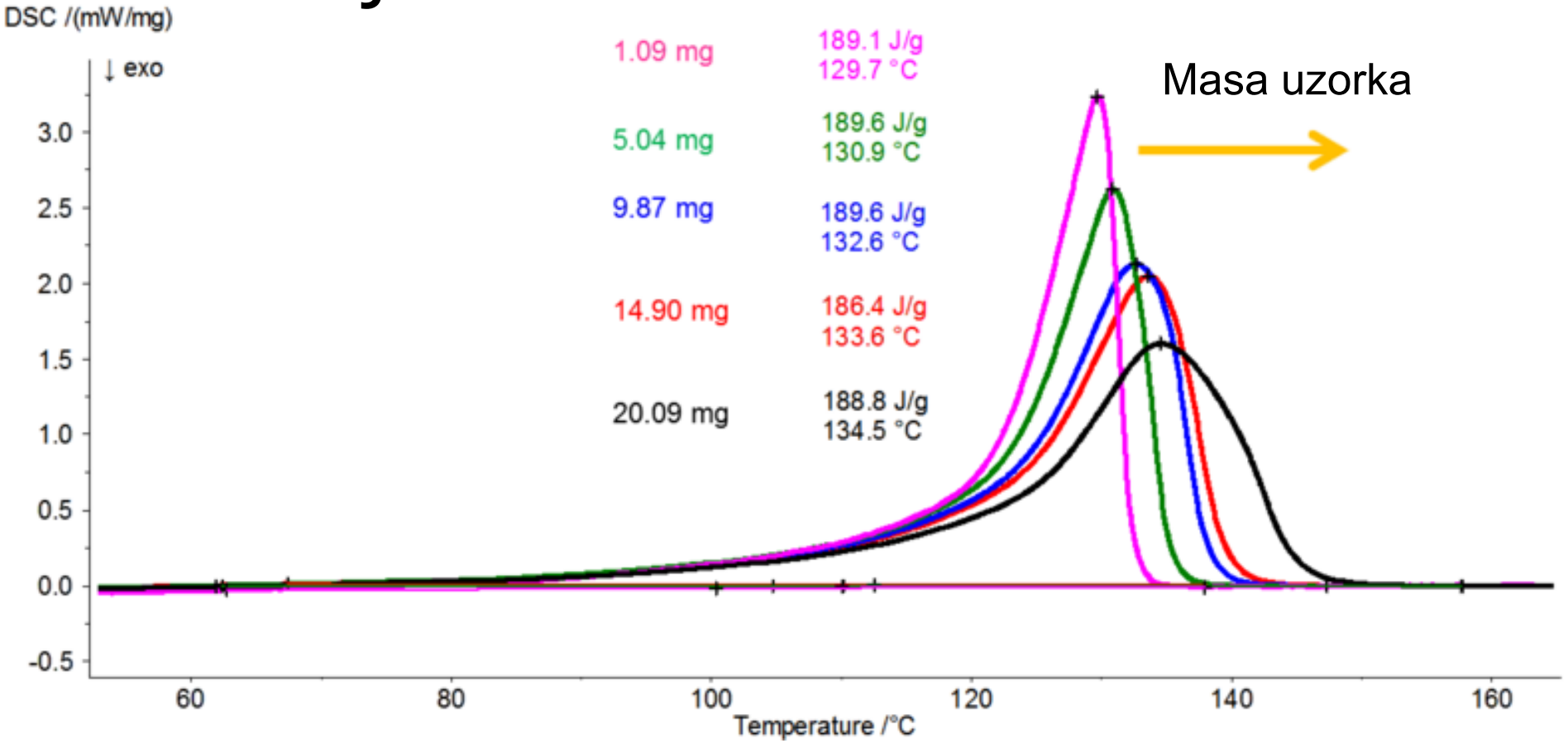


Zaštitni plin *(protective):* odnosi korozivne tvari i zagađivala

Vlastita atmosfera: najbolje zatvaranjem lončića s uzorkom

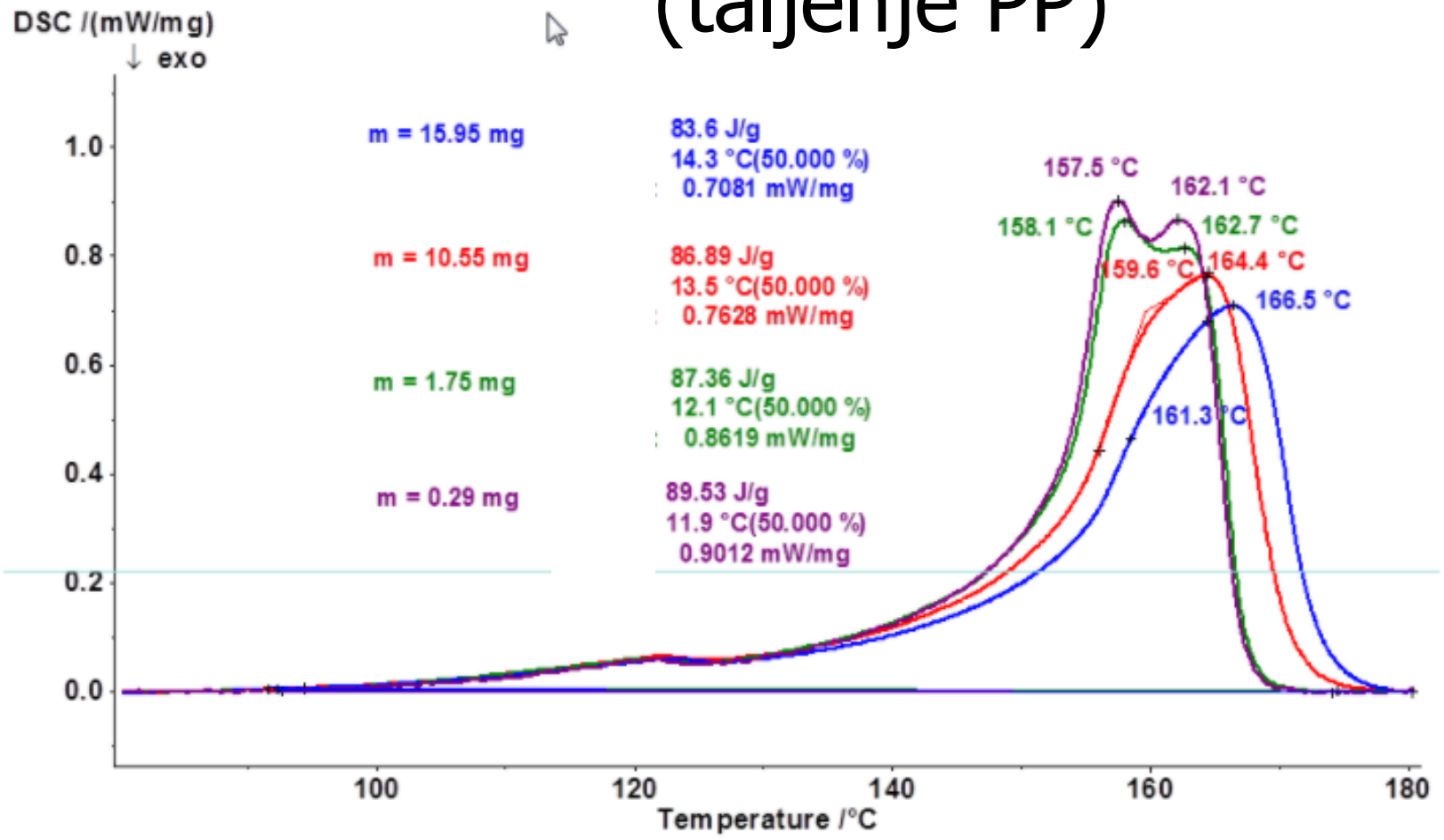
Masa

- Mala masa: zanemariva difuzija
- Povećanje ima sličan učinak kao brzina



Masa

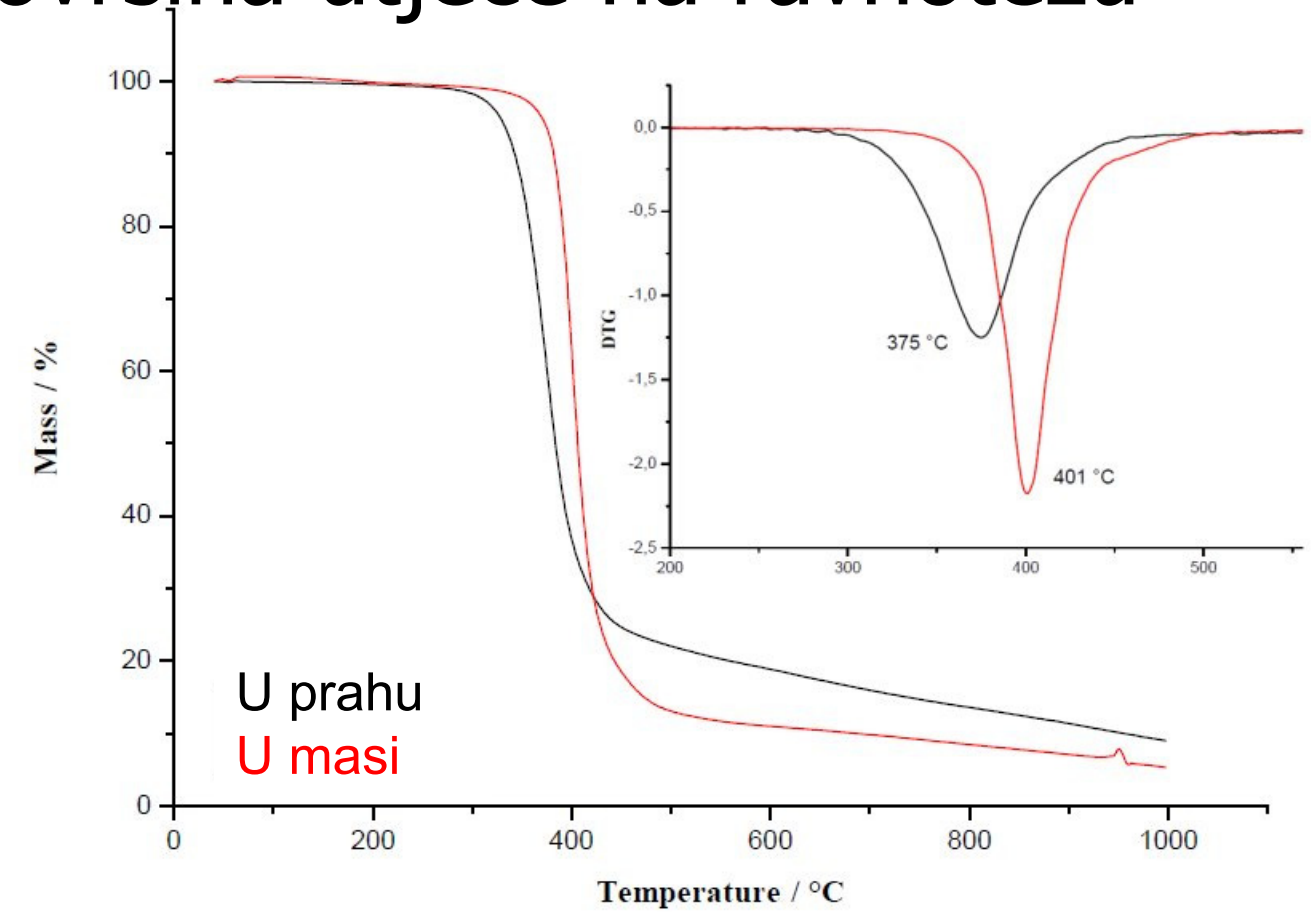
- Veća masa – gubitak razlučivanja (taljenje PP)



...i raspodjela

KOMADNI vs. PRAŠKASTI

- Specifična površina utječe na ravnotežu S-G
- Nasipna gustoća!

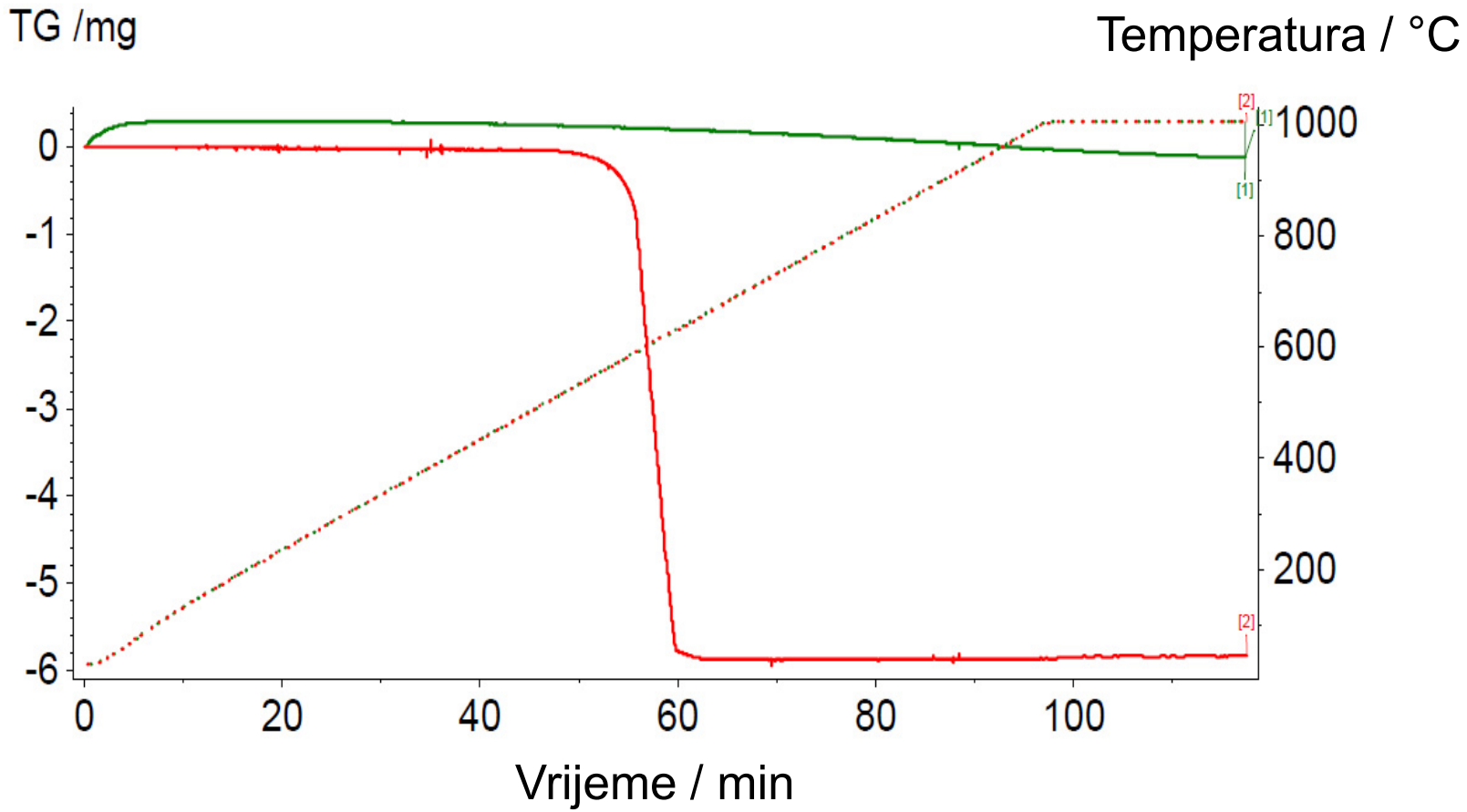


Kalibracija instrumenata

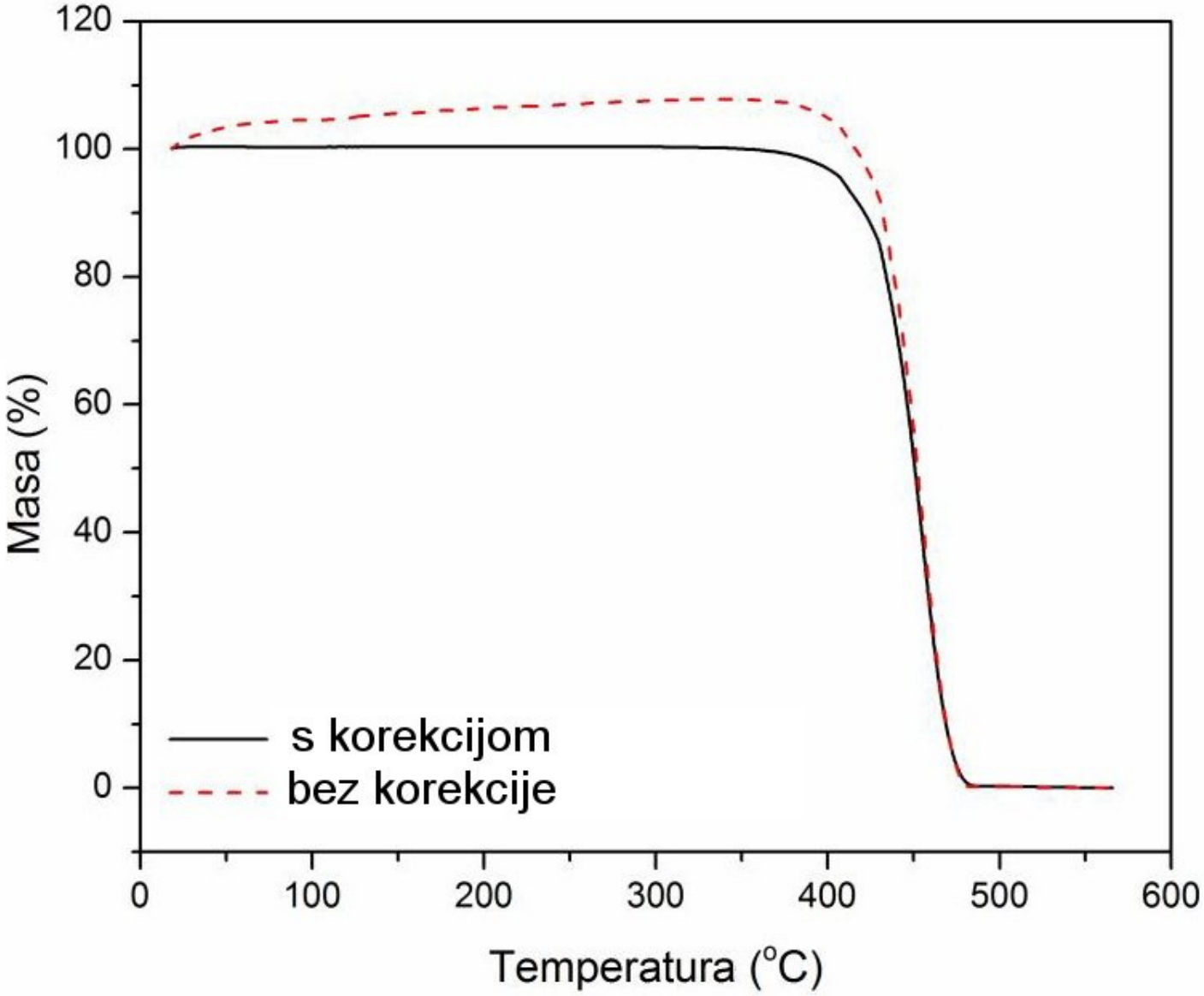
- Utjecaj konstrukcije instrumenta
- Utjecaj lončića, atmosfere itd.
- Zaostajanje temperature uzorka za onom u peći (*thermal lag*)
- Za TGA – feromagnetični materijali (T_C) u magnetskom polju
- Za DSC – niz čistih tvari poznatih tališta i entalpija (istovremeno T i ΔH)

Korekcijske krivulje

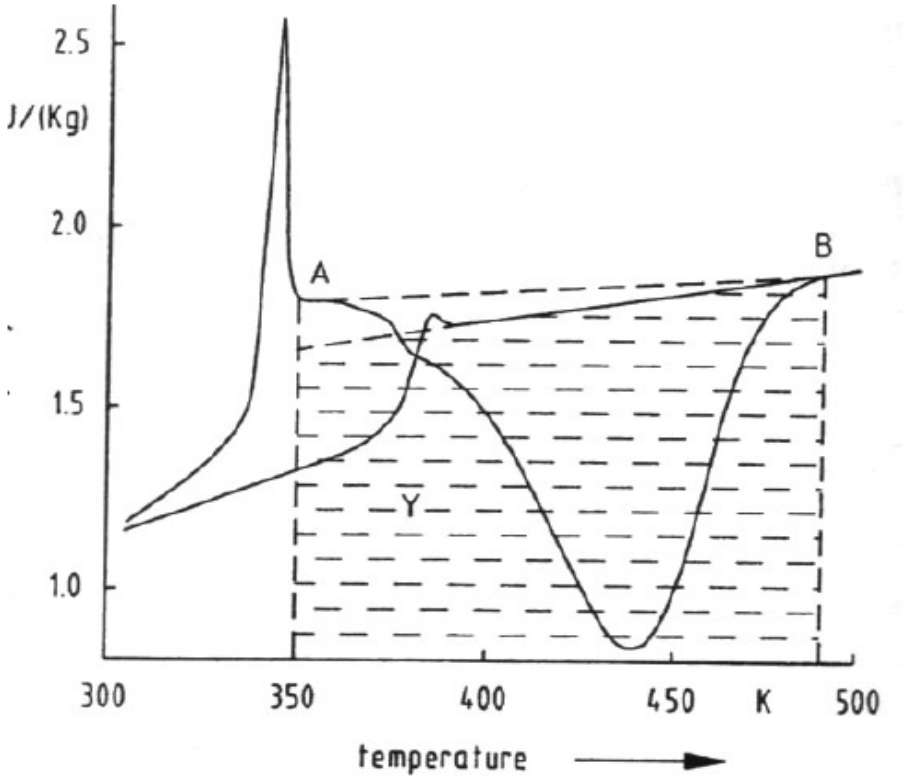
- Većinom za TGA (korekcija uzgona)

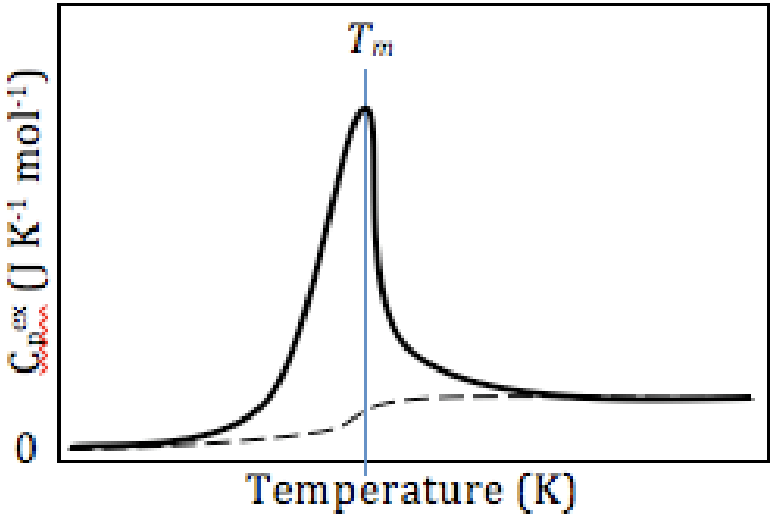


Korekcijske krivulje



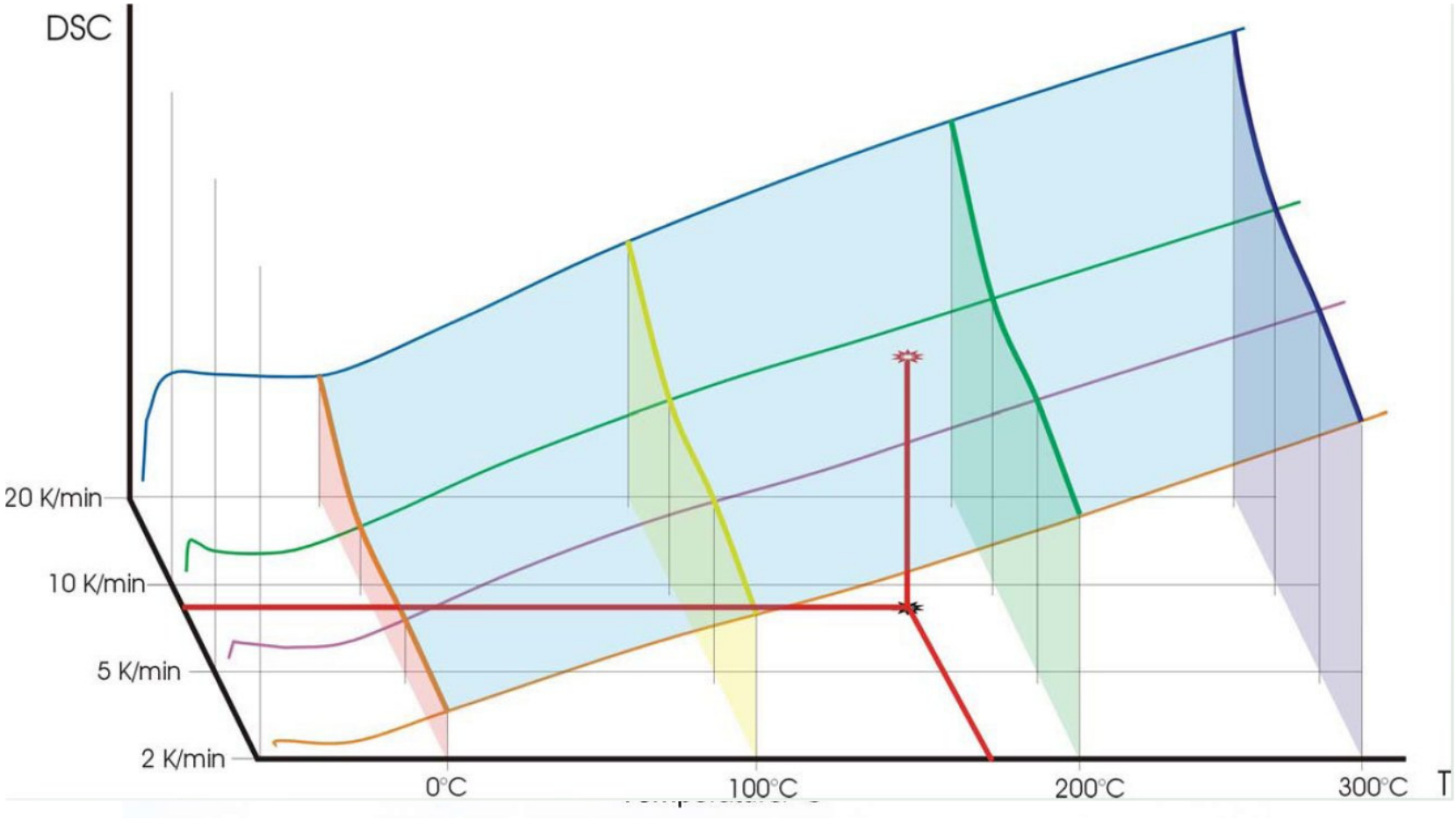
Bazna linija





Ponekad vrlo složeno provući odgovarajuću baznu liniju…

Bazna linija



Softversko „peglanje” stvarne bazne linije (Netzschov BeFlat)

~ pauza~

Primjeri primjena i analiza

primjeri

Primjene

- Znanost o materijalima
- Farmakologija
- Kontrola kvalitete
- Biologija

Lake za korištenje, **ALI** treba biti pažljiv u interpretaciji!

Destruktivne metode

Primjene

- Kristalnost, talište, fazni prijelazi (**nije** termodinamički ravnotežno!)
- Reakcije, konverzija, kinetika
- Staklište, mekšanje
- Toplinsko širenje, bubrenje, sinteriranje
- Modul i viskoelastično ponašanje (polimera)
- Udio punila/pepela
- Toplinska/oksidacijska postojanost

Imate li Vi primjer primjene?

Osobno iskustvo, literatura i sl.

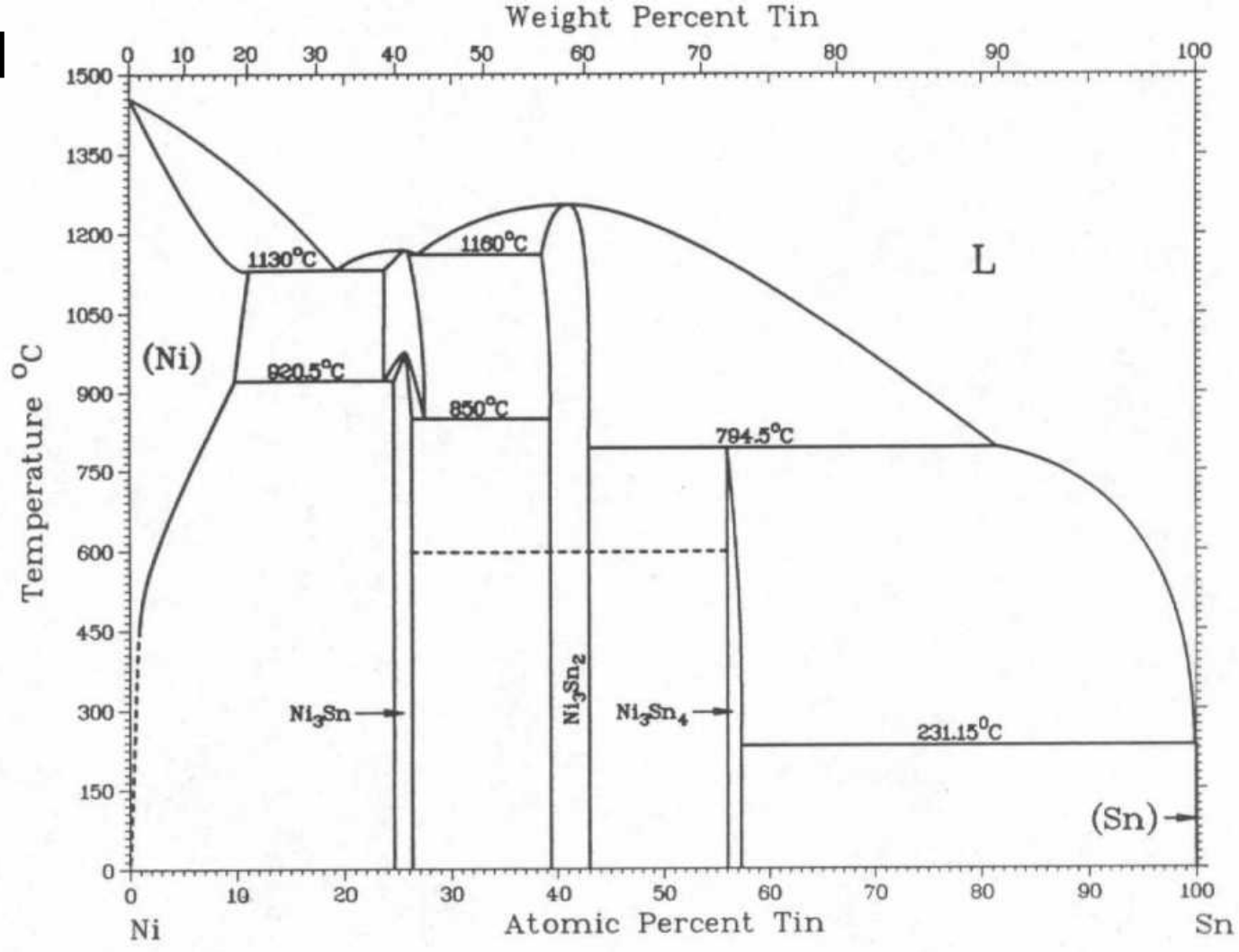
Odabir metode

	DSC	DTA	TGA	TMA	DMA	TOA	TCL	EGA
talište	+	o	-	o	o	+	-	-
kristalizacija i taljenje	+	o	-	o	-	+	-	-
fazni prijelazi čvrsto-čvrsto, polimorfizam	+	+	-	o	-	+	-	-
staklište	+	o	-	+	+	o	-	-
ispitivanje toplinske prošlosti	+	-	-	+	+	-	-	-
mekšište	-	-	-	+	o	-	-	-
toplinsko rastezanje/stezanje, bubrenje u otapalima	-	-	-	+	-	-	-	-
viskoelastično i prigušno ponašanje, Youngov modul	-	-	-	o	+	-	-	-
specifični toplinski kapacitet, entalpijske promjene	+	o	-	-	-	-	-	-

	DSC	DTA	TGA	TMA	DMA	TOA	TCL	EGA
sastav	+	-	+	-	-	-	-	+
sadržaj punila	o	-	+	-	-	-	-	-
sublimacija, hlapljenje, desorpcija	+	o	+	-	-	+	-	+
toplinska postojanost/degradacija piroliza	o	o	+	o	-	o	-	+
oksidacijska postojanost	+	+	+	o	-	-	+	-
reakcija (npr. polimerizacija)	+	o	o	+	+	-	o	-
čistoća kristalnih nepolimernih tvari	+	-	+	-	-	o	-	-
kinetika i modeliranje	+	o	+	-	-	-	-	o
osiguranje kvalitete, odabir proizvoda	+	o	+	o	o	+	o	+

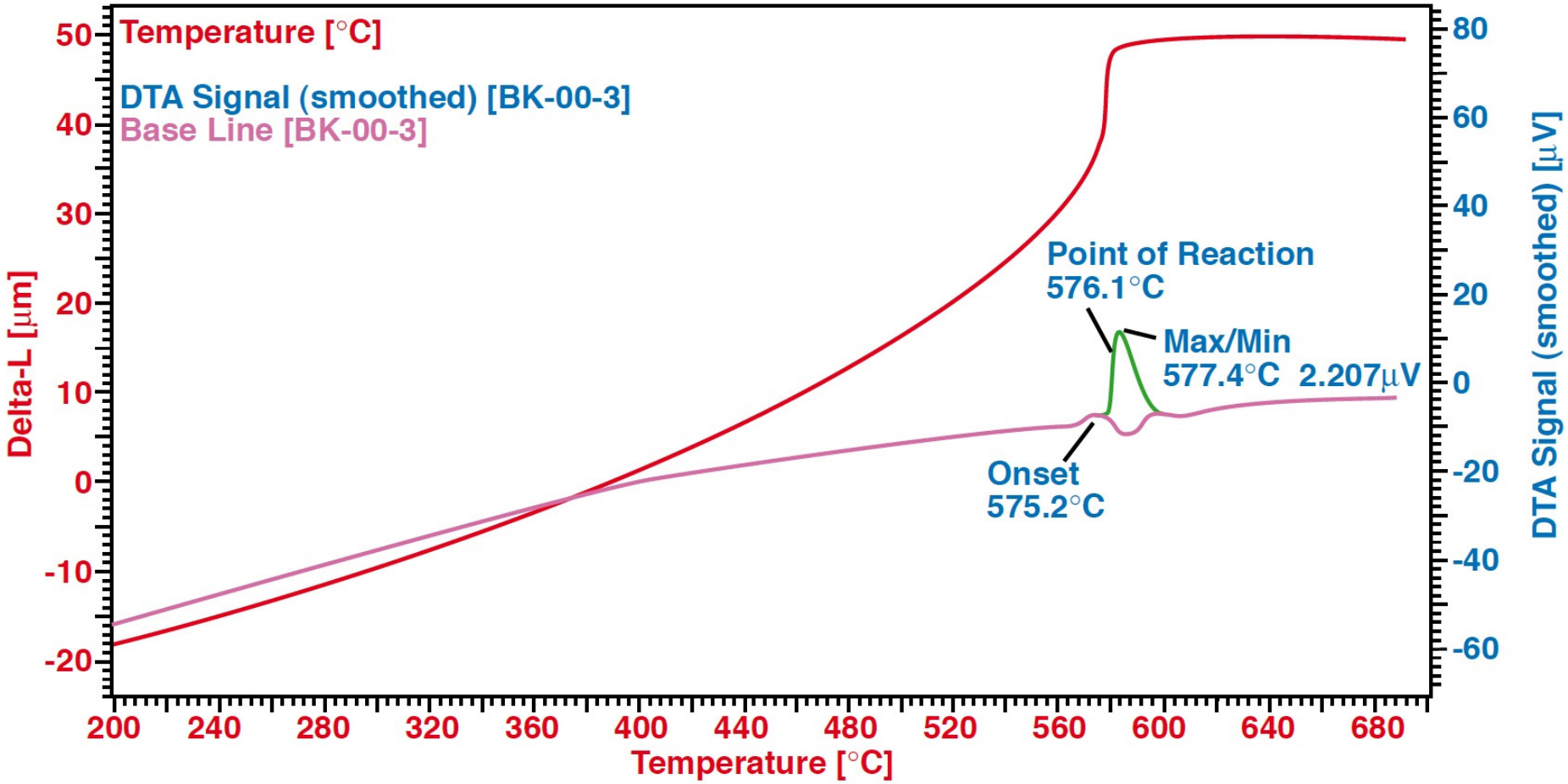
Određivanje faznih dijagrama

- Većinom u metalurgiji (slitine), ali i za keramiku



Sinteriranje keramike

- Kombinacija dilatometrije i DTA



Farmaceutika

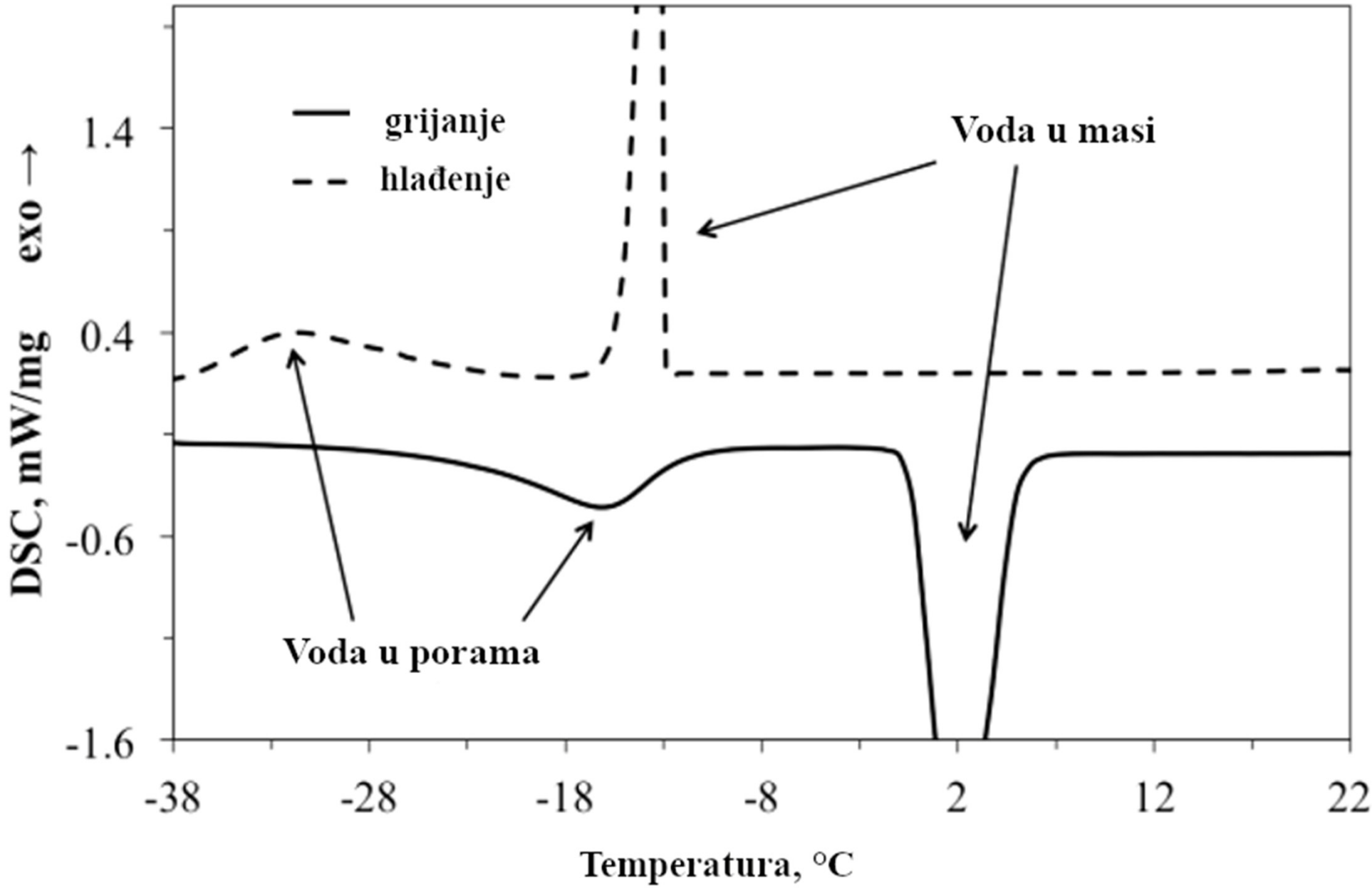
- Većinom kalorimterijska određivanja: mikrokalorimetrija, izotermna titracijska kalorimetrija
- Kemija složenih molekula i njihova međudjelovanja

Klasična termodinamika

- Klasična kalorimetrija – entalpija sagorijevanja, entalpija otapanja i solvatacije, entalpija miješanja
- Proračuni entalpijskih i entropijskih promjena

DSC za određivanje poroznosti

- Termoporozimetrija ili termoporometrija
- Teže taljenje kapljevine (obično voda) adsorbirane u porama/uz stijenke pora
- Zahtijeva baždarenje (npr. BET), ima prednost tamo gdje porozna struktura kolabira sušenjem/vakuumiranjem


grijanje
hlađenje
Voda u masi
Voda u porama
DSC, mW/mg exo →
1.4
0.4
-0.6
-1.6
-38
-28
-18
-8
2
12
22
Temperatura, °C

Kinetika iz DSC i TGA

- Još uvijek dosta teorijskih rasprava i problema
- Slijepa primjena metoda na promjene (npr. staklište) koji ne odgovaraju teorijskim pretpostavkama
- Rezultati jako ovisni o načinu rada – daleko od "istinitih" podataka

Kinetička analiza

- Brzina reakcije i energija aktivacije:

$$r_A = \frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha)$$

$f(\alpha)$ – kinetički model; mehanicistički ili (češće) empirijski

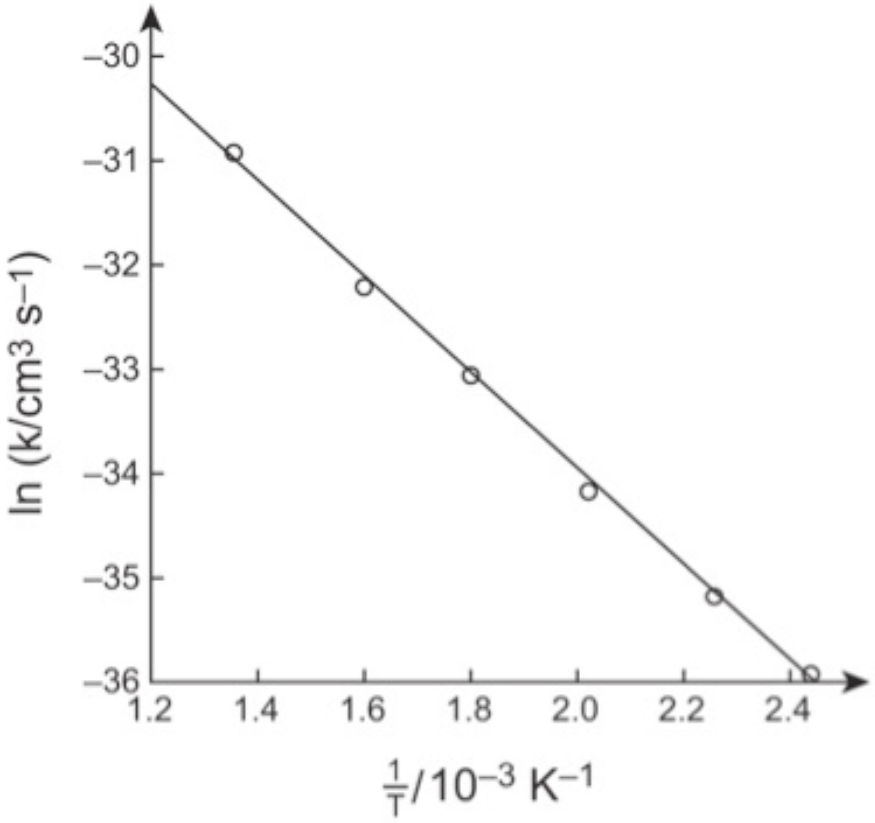
$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$ Niz izotermnih mjerenja

Arrheniusova ovisnost

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Odsječak: k_0

Nagib: E_a

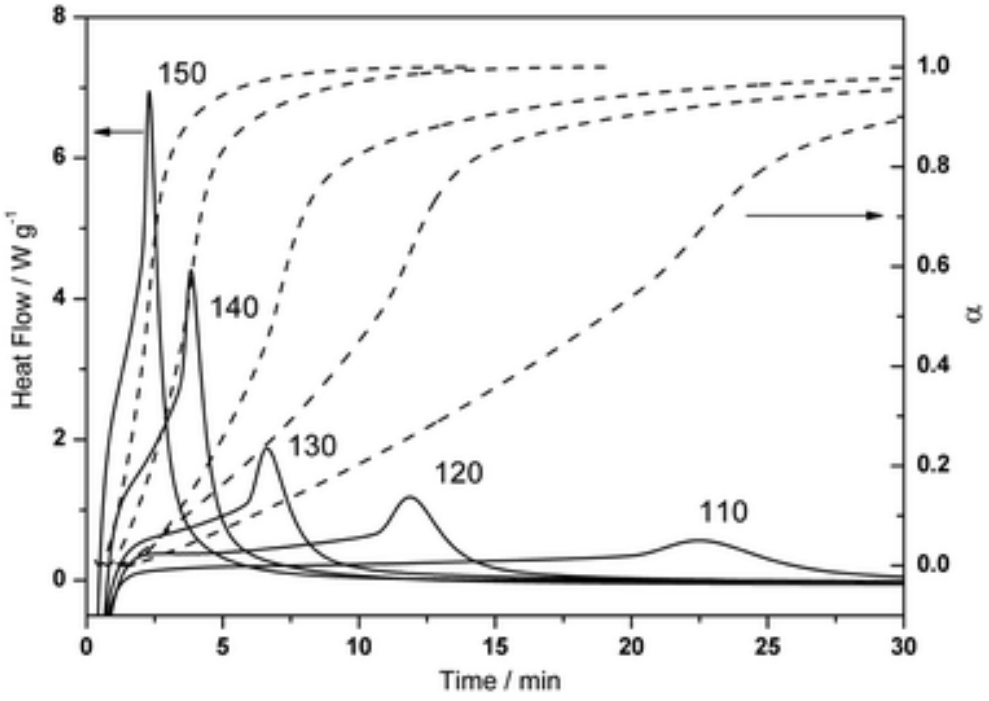


Kinetička analiza – DSC

- Povezivanje konverzije, α, s oslobođenom toplinom:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H}\frac{dH}{dt}$$

$$\alpha(t) = \frac{1}{\Delta H}\int_0^t \frac{dH}{dt}$$



Pretpostavka **jedne/iste** reakcije!

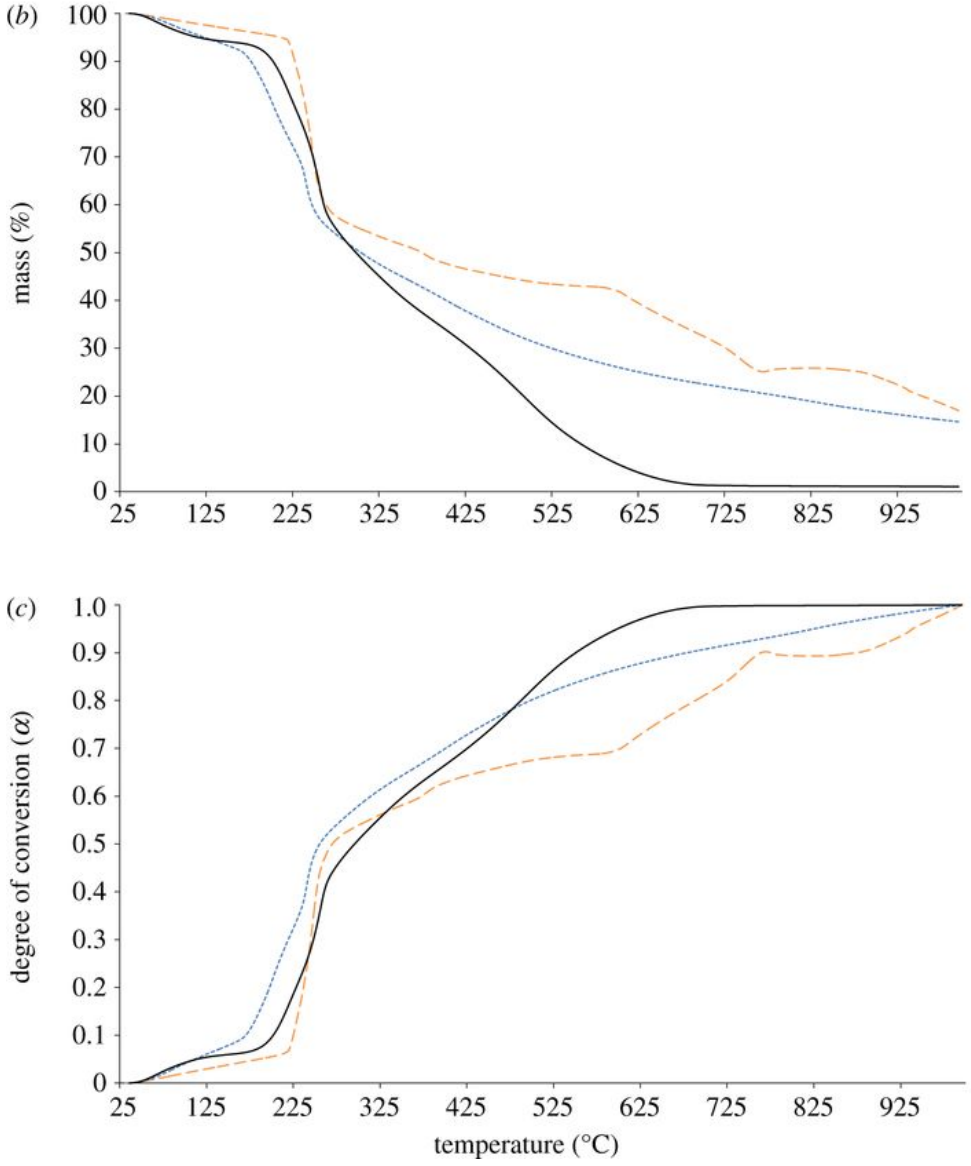
Kinetička analiza – TGA

- Analogno za TGA:

$$\alpha(T) = \frac{m_0 - m(T)}{m_0 - m_\infty}$$

Brzina reakcije vremenskom derivacijom konverzije

Iste pretpostavke!



Izokonverzijske metode

- Iz niza neizotermnih mjerenja različitih brzina zagrijavanja (pomak maksimuma!)
- Određivanje temperature pri kojoj se postigne ista konverzija za različite brzine
- Ovisnost prividne energije aktivacije o konverziji
- Više metoda (KAS, FWO, Friedman)

Izokonverzijske metode

- Diferencijalna – Friedmanova

$$\ln\left(d\alpha/dt\right) = -\frac{E_a}{R}\frac{1}{T} + \ln\left[k_0 f(\alpha)\right]$$

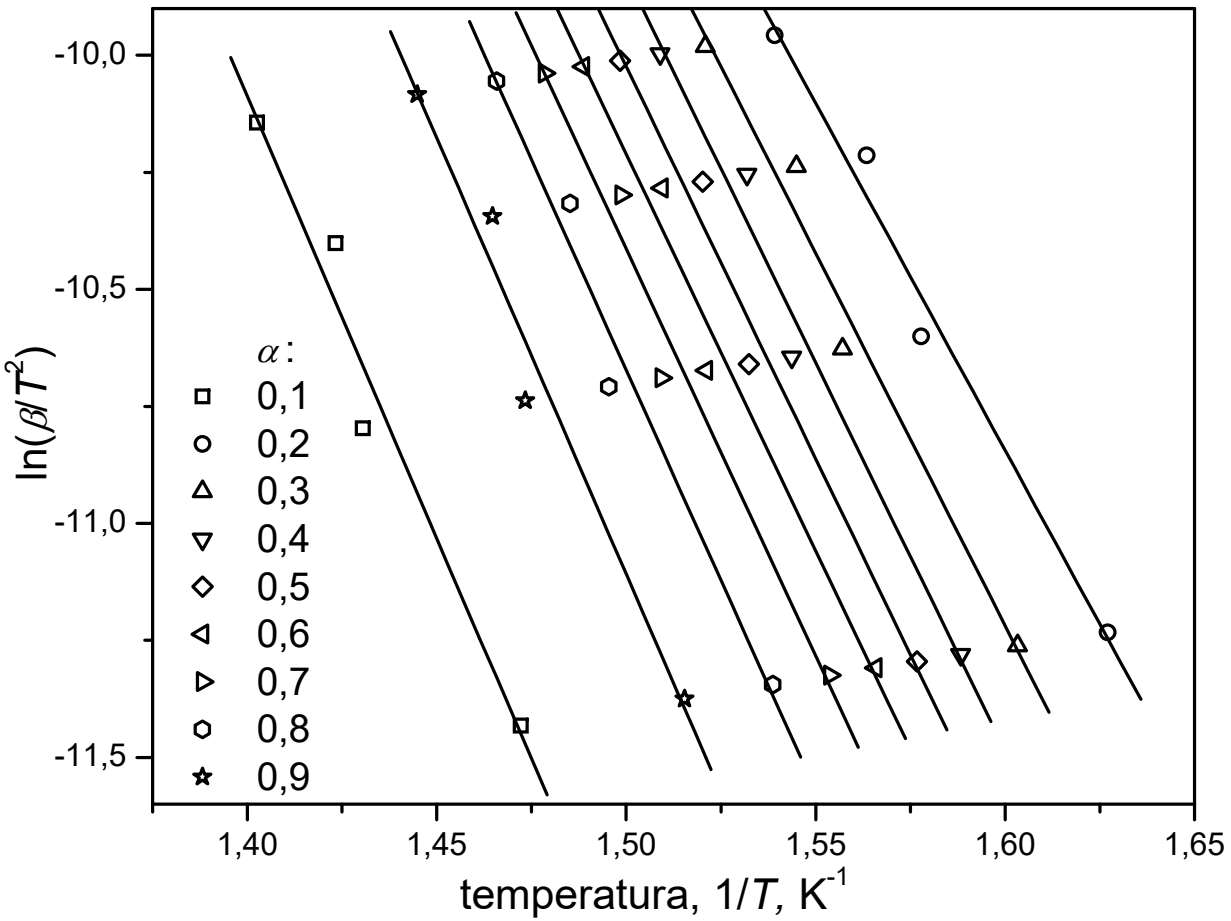
- Integralne:
  - Flynn-Wall-Ozawina

$$\ln\beta = \ln\left[\frac{0{,}0048 k_0 E_a}{R G(\alpha)}\right] - 1{,}0516\frac{E_a}{R}\frac{1}{T}$$

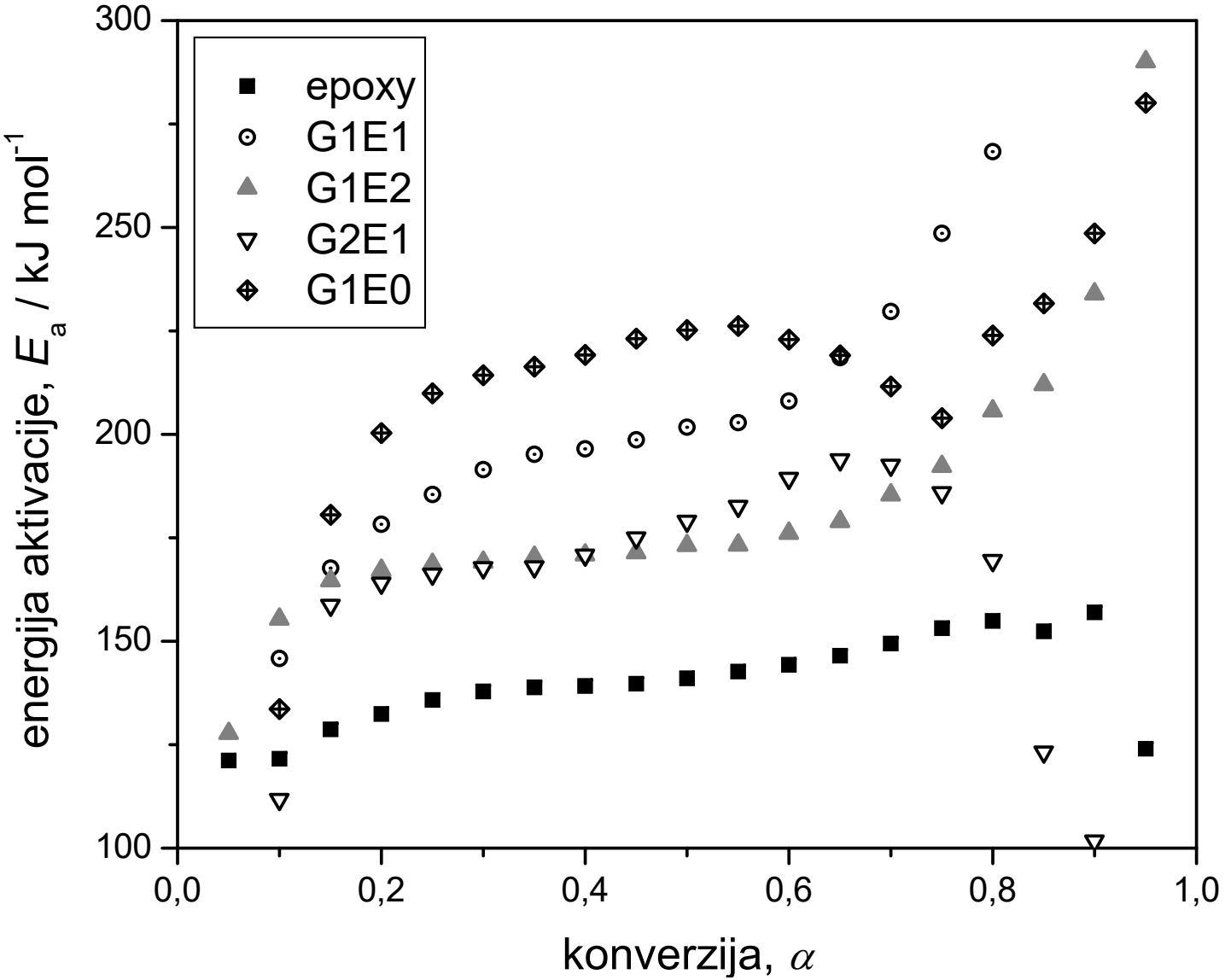
  - Kissinger-Akahira-Sunoseova

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \left[\ln\left(k_0 R/E_a\right) - \ln G(\alpha)\right] - \frac{E_a}{R}\frac{1}{T}$$

Izokonverzijske metode



Izokonverzijske metode



Dodatne informacije

Mrežne stranice proizvođača:

NETZSCH

METTLER TOLEDO

webinari, brošure, UserCom (MT)