

ANALIZA TERMICĂ

Curs DSC

CALORIMETRIA DE SCANARE DIFERENȚIALĂ (DSC)

- Ce este un calorimetru?
- Ce este un calorimetru diferențial?

În calorimetria de scanare diferențială (DSC) se măsoară diferența de flux termic dintre probă și o referință inertă în condiții termice bine controlate.

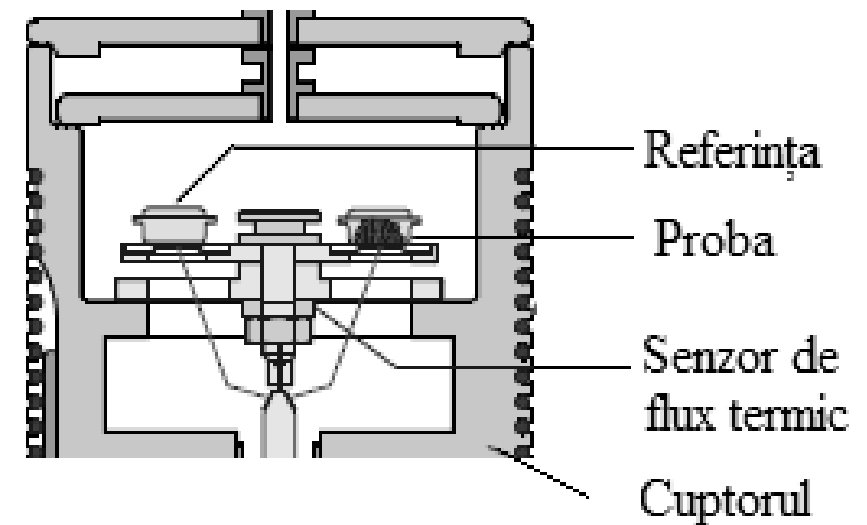


Figura 2.1 Celula DSC

ASTM: În tehnica DSC diferența de căldură dintre probă și referință este măsurată ca funcție de temperatură în timp ce proba este supusă unui program de temperatură

CALORIMETRIA DE SCANARE DIFERENȚIALĂ (DSC)

- În funcție de tipul celulei:
 1. Cu flux de căldură
 2. Cu compensare de putere

1. Celula DSC cu flux de căldură

Avantaje:

- Linie de bază și sensibilitate mai bună
- Interacțiunea dintre probă și atmosferă

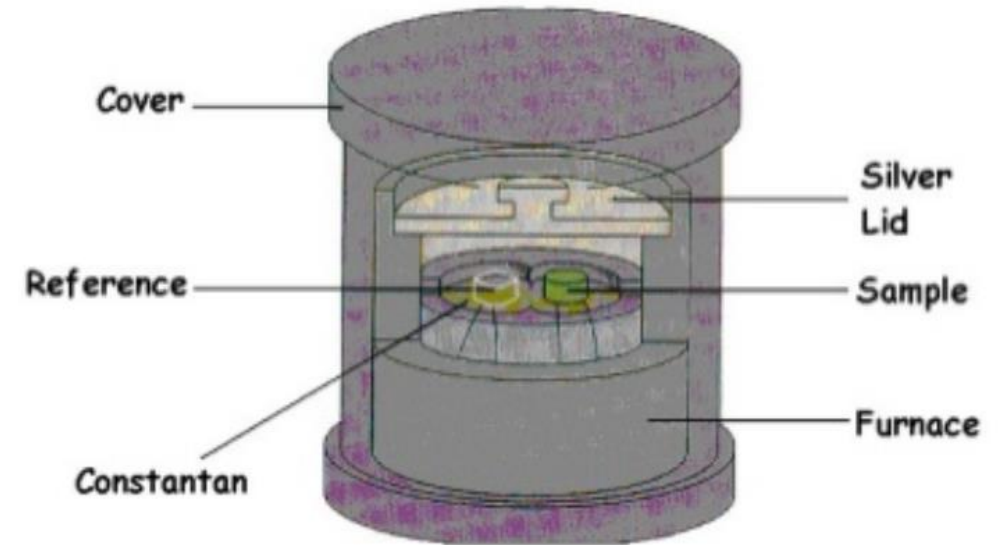
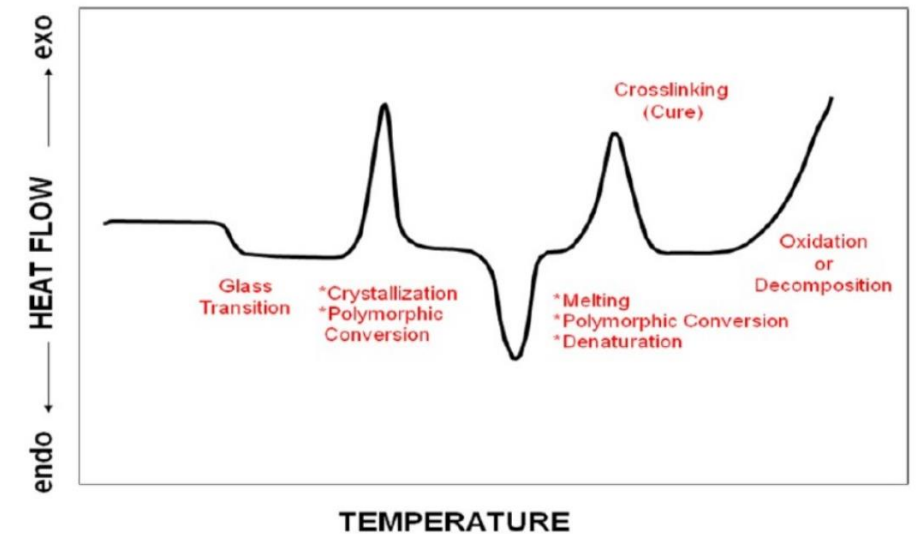
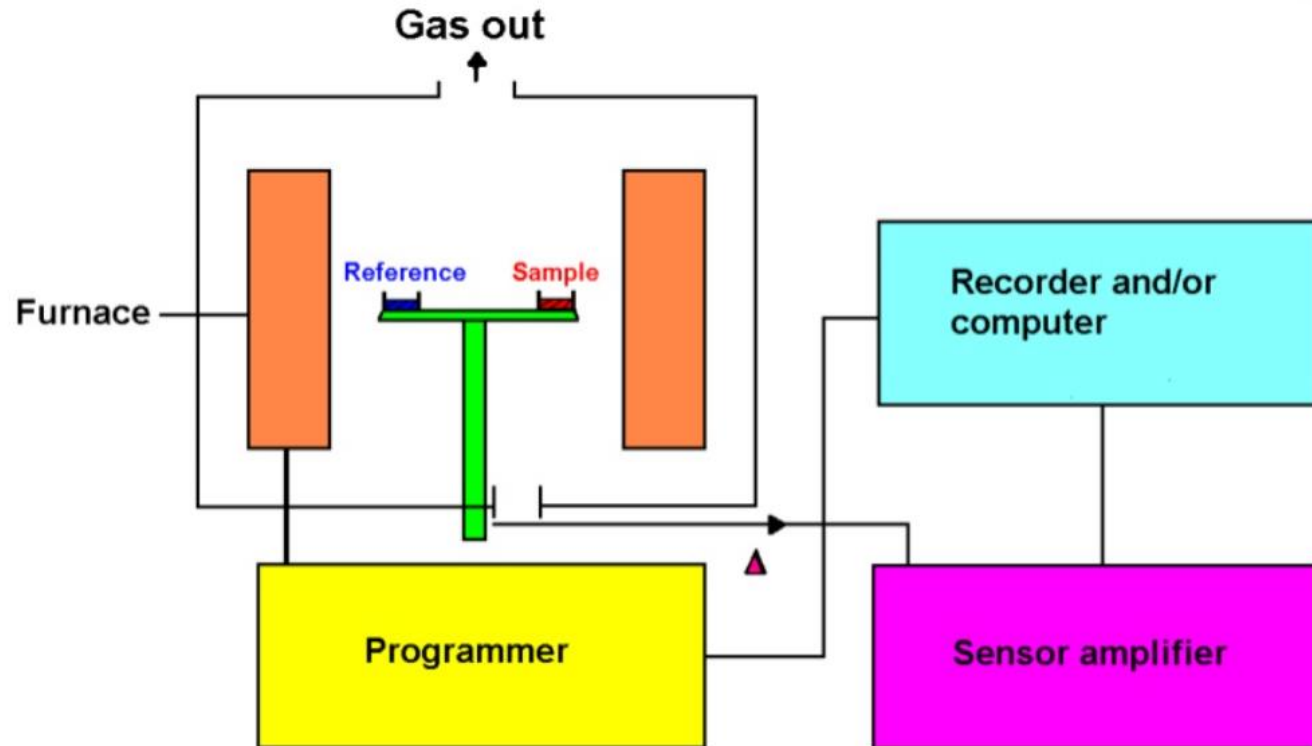
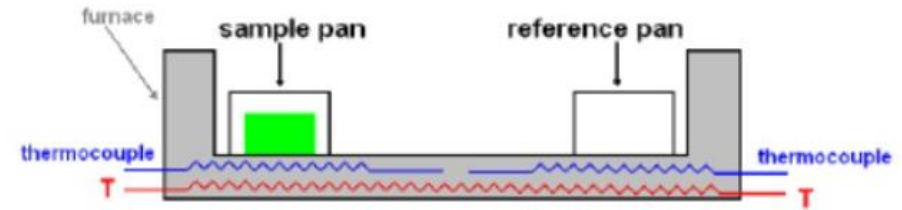


Figura 2.2 Celula DSC cu flux de căldură

CALORIMETRIA DE SCANARE DIFERENȚIALĂ (DSC)

DSC cu flux de căldură

- Proba și referința sunt în aceeași incintă



CALORIMETRIA DE SCANARE DIFERENȚIALĂ (DSC)

2. Celula DSC cu compensare de putere

Avantaje:

- Încălzire / răcire rapidă
- Rezoluție bună

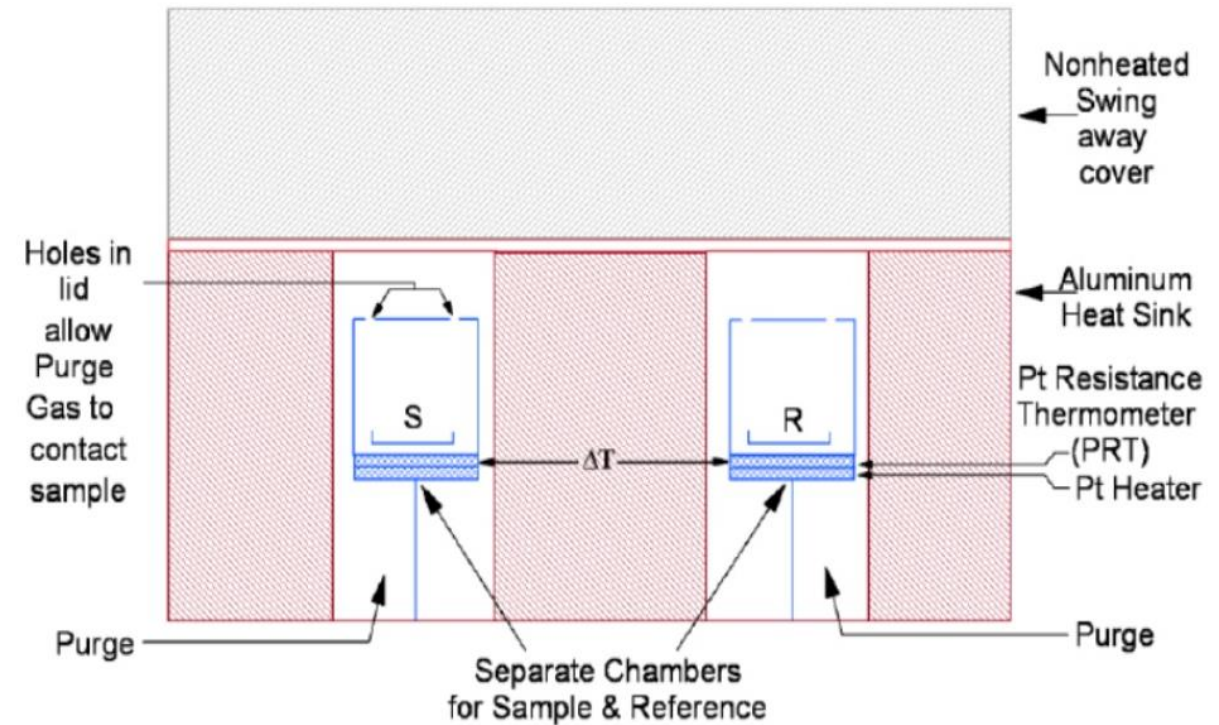
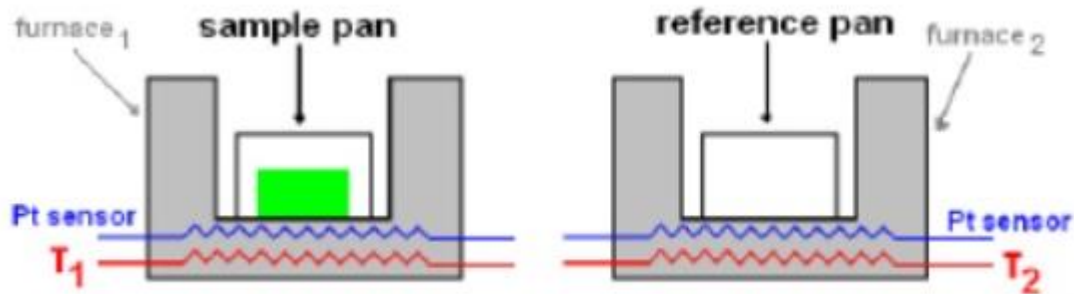
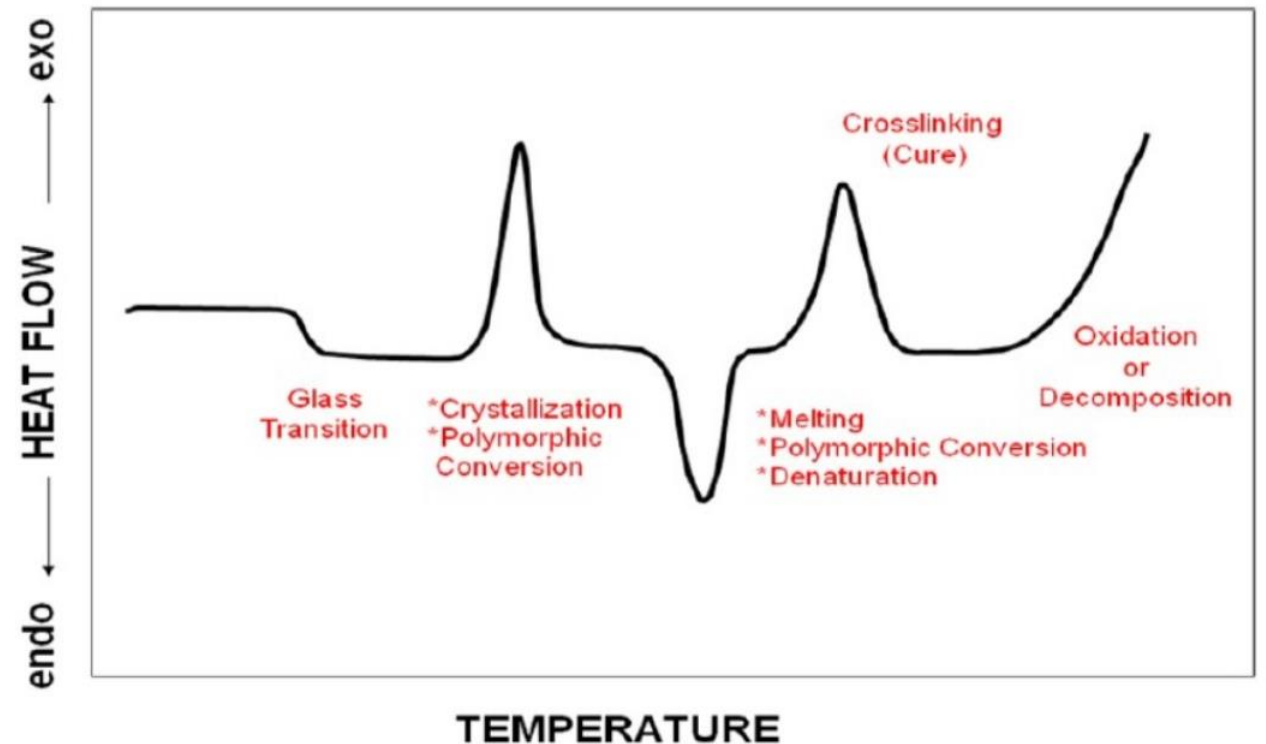


Figura II.6 Celulă DSC cu compensare de putere

Tranziții în DSC

- De ordinul I
 - Cristalizare
 - Topire
- De ordinul II
 - vitrifierea
- Temperatura
 - Vitrifiere
 - Cristalizare
 - Topire
- Procese chimice: oxidare / descompunere / polimerizare / reticulare



DSC

Fenomen	Efect termic	
	endoterm	exoterm
Fizic		
Topire	+	
Cristalizare		+
Vaporizare	+	
Sublimare	+	
Tranziție vitroasa	Nu exista efect termic, ci schimbarea liniei de baza	
Chimic		
Descompunere	+	(+)
Degradare oxidativa		+
Reacții in faza solida	+	+
Combustie		+
Polimerizare		+
Reticulare		+

II.1 TOPIREA – Substanțe cu moleculă mică

Temperatura de:

- Început
- Început extrapolată
- La pic
- Finală
- Finală extrapolată
- ΔH_m variația de entalpie a procesului

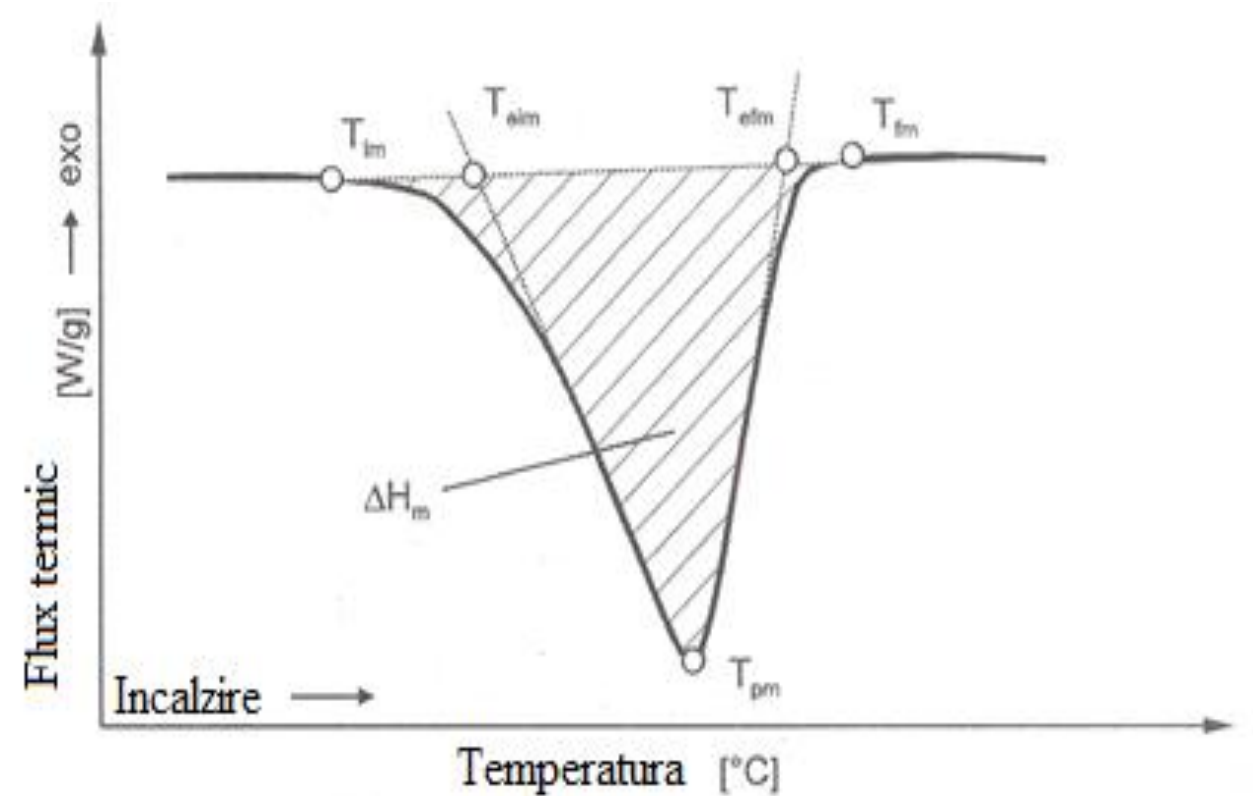
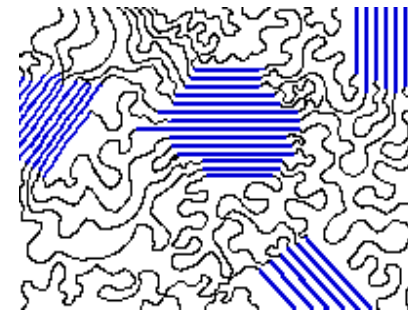


Figura II.7 Temperaturi caracteristice pentru curba DSC de topire (m=melt)

TOPIREA

- Substanțele cu moleculă mică
 - Cristalină
 - Amorfă

- Polimerii
 - semicristalini: care au un anumit grad de cristalinitate
 - 100 % amorfi



II.1 TOPIREA – Polimeri semicristalini

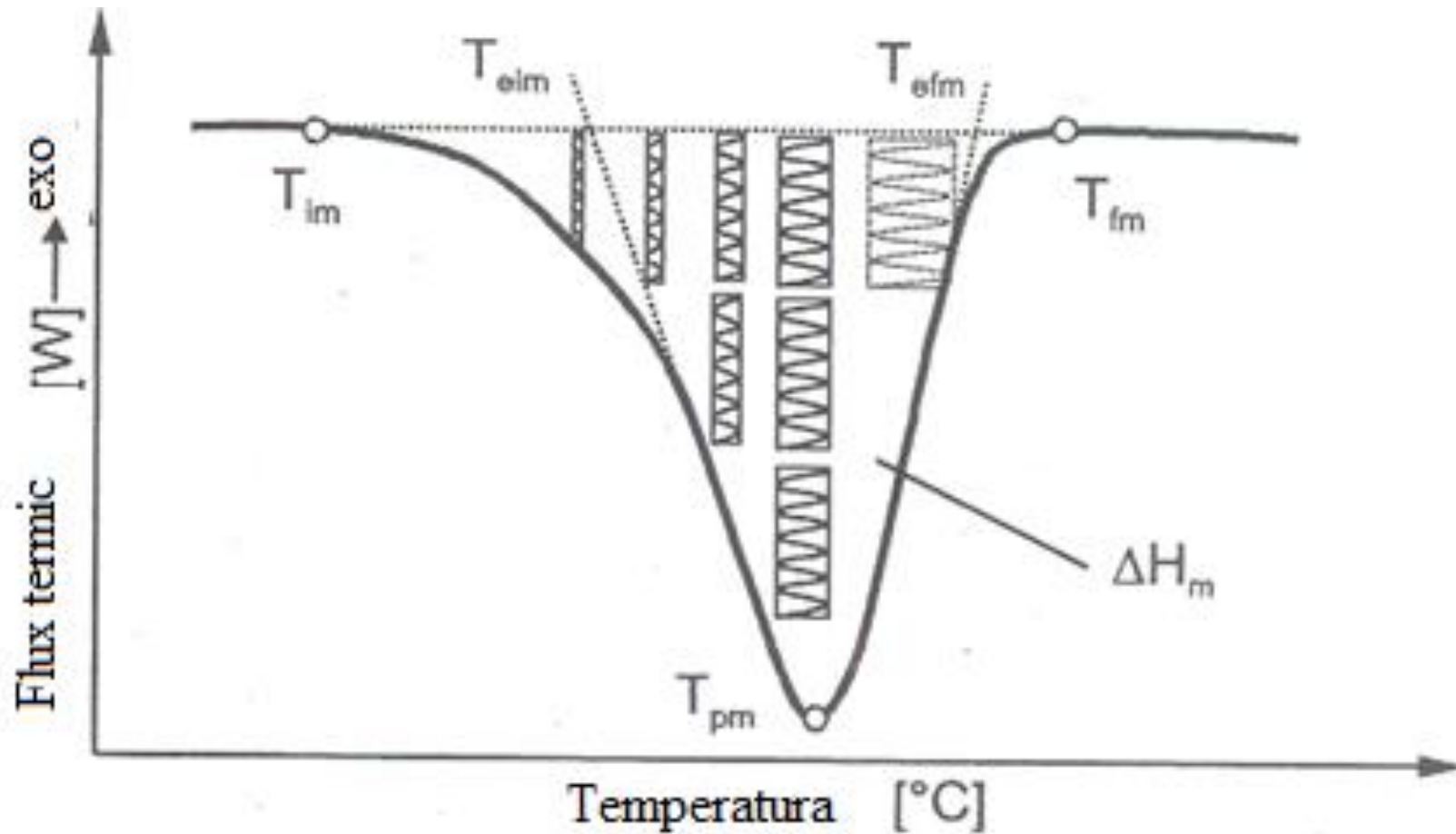


Figura II.8. Curba unui polimer termoplastic semicristalin, cu lamele de cristalizare de diverse grosimi

II.1 TOPIREA

- Polietilena de densitate joasă (PELD)
- Polietilenă de densitate înaltă (PEHD)
- Polipropilenă (PP)
- Polioximetilena (POM)
- Poliamide (PA-6, 66)
- Polibutilentereftalat (PBT)
- Polietilentereftalat (PET)

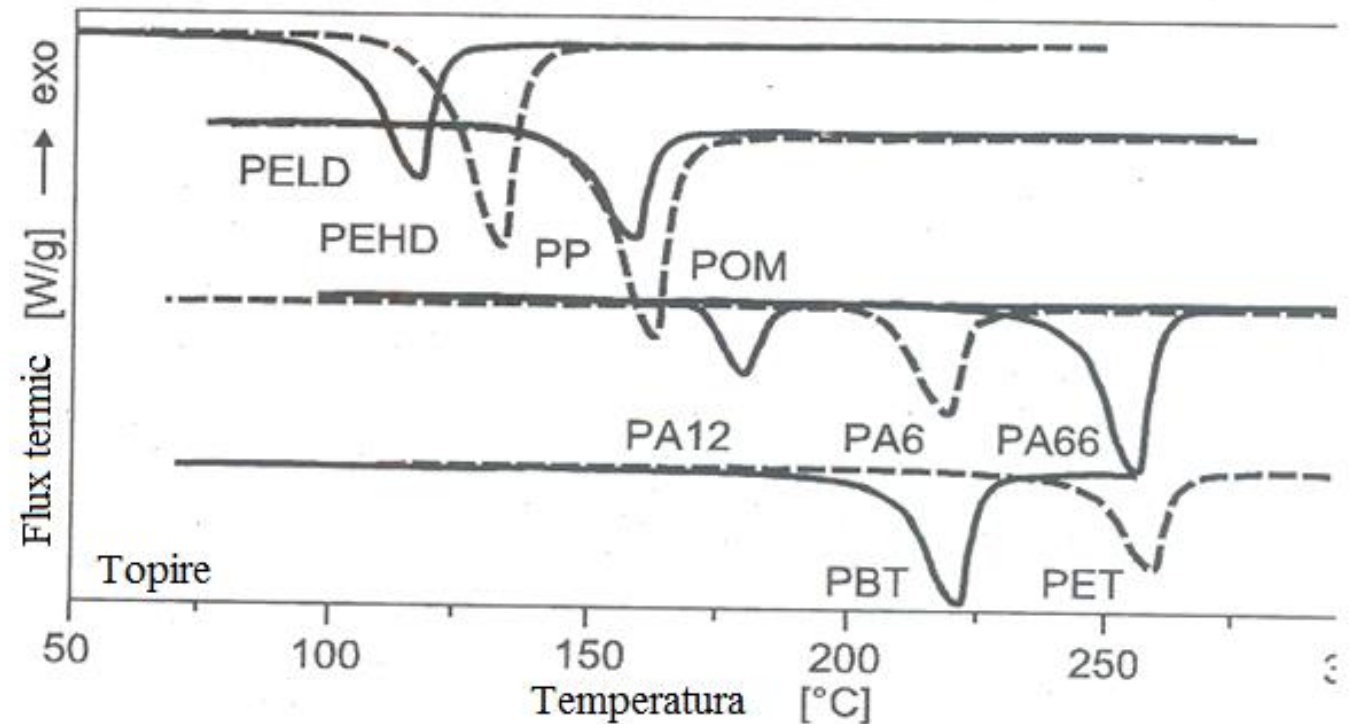
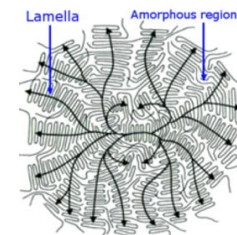
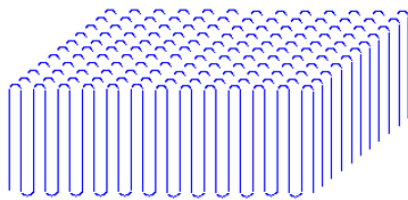
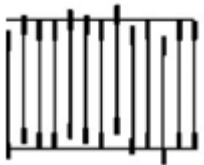


Figura II.9 Curbele de topire a unor polimeri termoplastici, parțial cristalini. Probă de aprox. 5 mg, viteză de încălzire 10K/min, gaz de purjare: azot.

II.2 CRISTALIZAREA

- Cristalizarea din topitură a polimerilor
 - Condiții izoterme – la temperatură constantă
 - Condiții dinamice – la o viteză de răcire constantă
- Cristalizarea implică două etape:
 - Nucleația: când bariera energiei liberă este depășită apar primii germeni de cristalizare
 - Primară
 - Secundară
 - Terțiară
 - Creșterea cristalitelor: este procesul în care crește dimensiunea și stabilitatea nucleilor în matricea dimensională a cristalitelor de polimer



CRISTALIZAREA

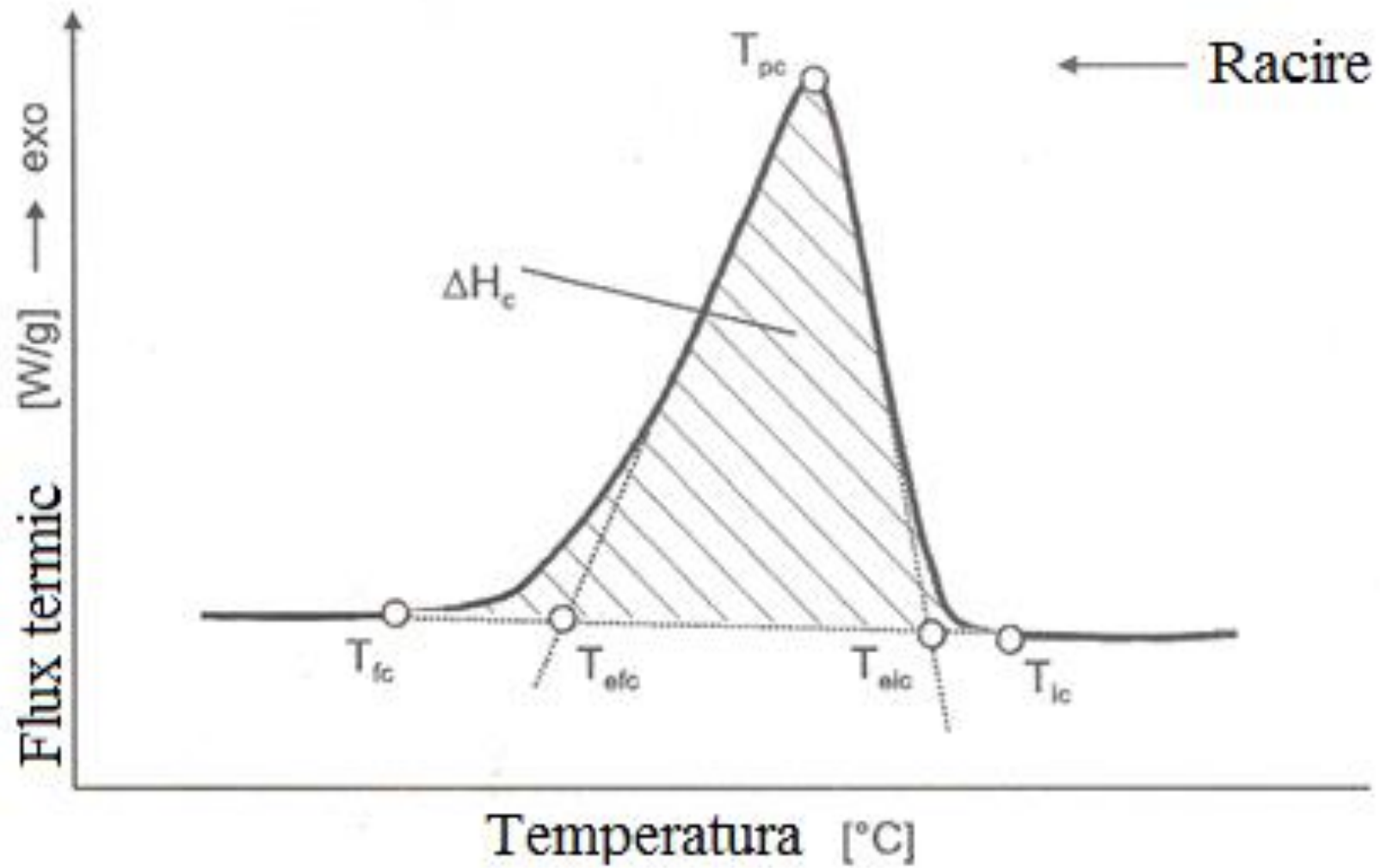


Figura II.10 Temperaturile caracteristice din curba de cristalizare

Modificarea de entalpie

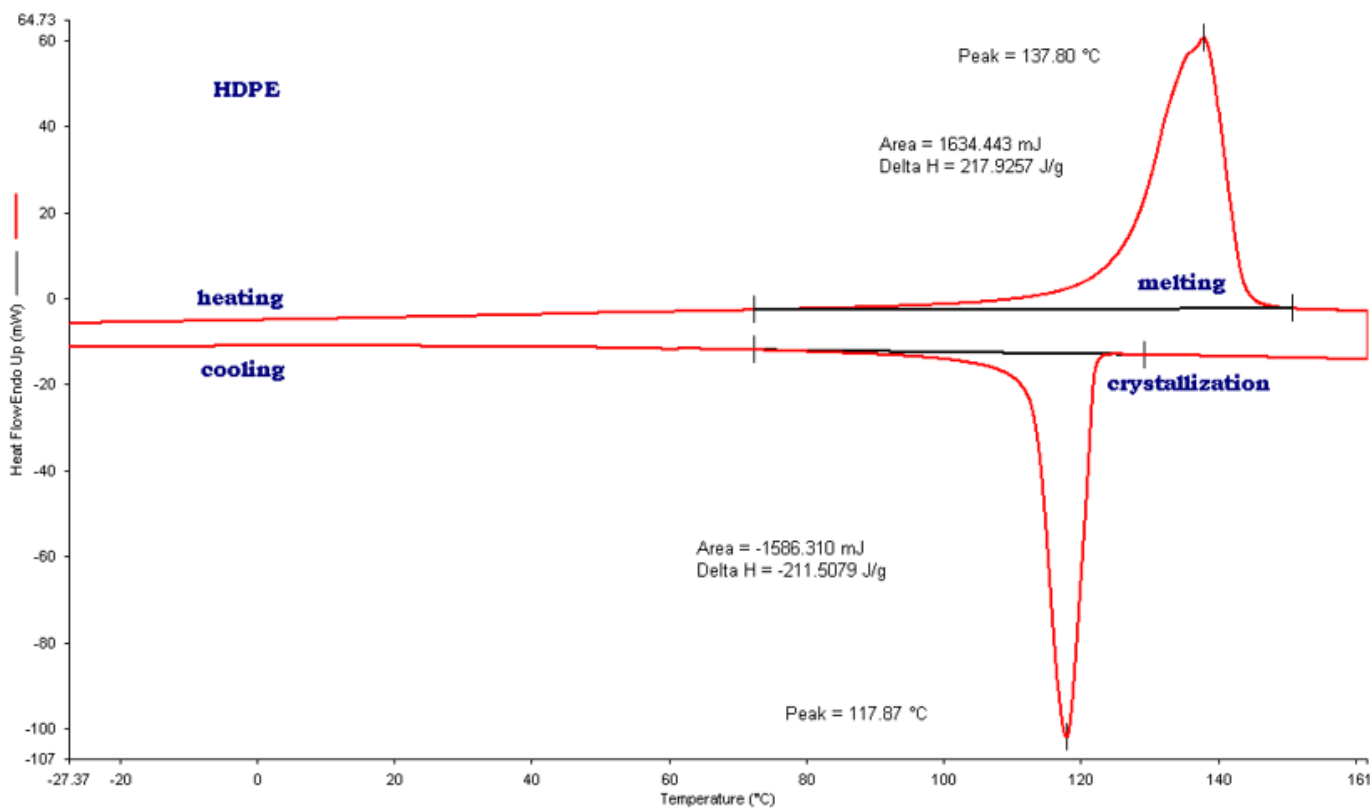


Figura II.11. Determinarea entalpiei de topire si cristalizare

$$K = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \cdot 100 (\%)$$

ΔH_m - Variația de entalpie a procesului de topire

ΔH_c - Variația de entalpie a procesului de cristalizare

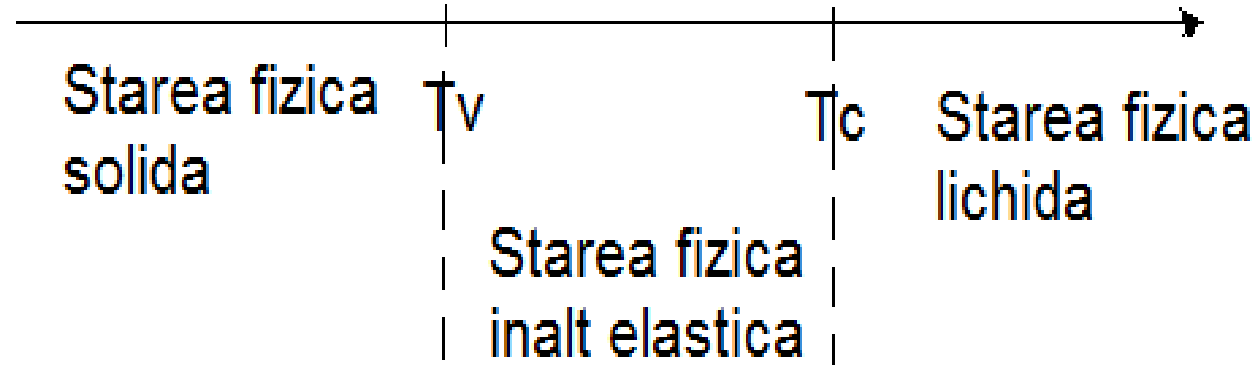
ΔH_m^0 - Variația de entalpie a procesului de topire pentru un polimer 100% cristalin

Polymer	ΔH_m^0 (J/g)
Nylon 6	230.1
Nylon 6,6	255.8
PET	140.1
Polypropylene	207.1
Polyethylene	293.6

II.3 TEMPERATURA DE VITRIFIERE

La răcirea unei topituri procesul de cristalizare poate să nu se întâmple datorită:

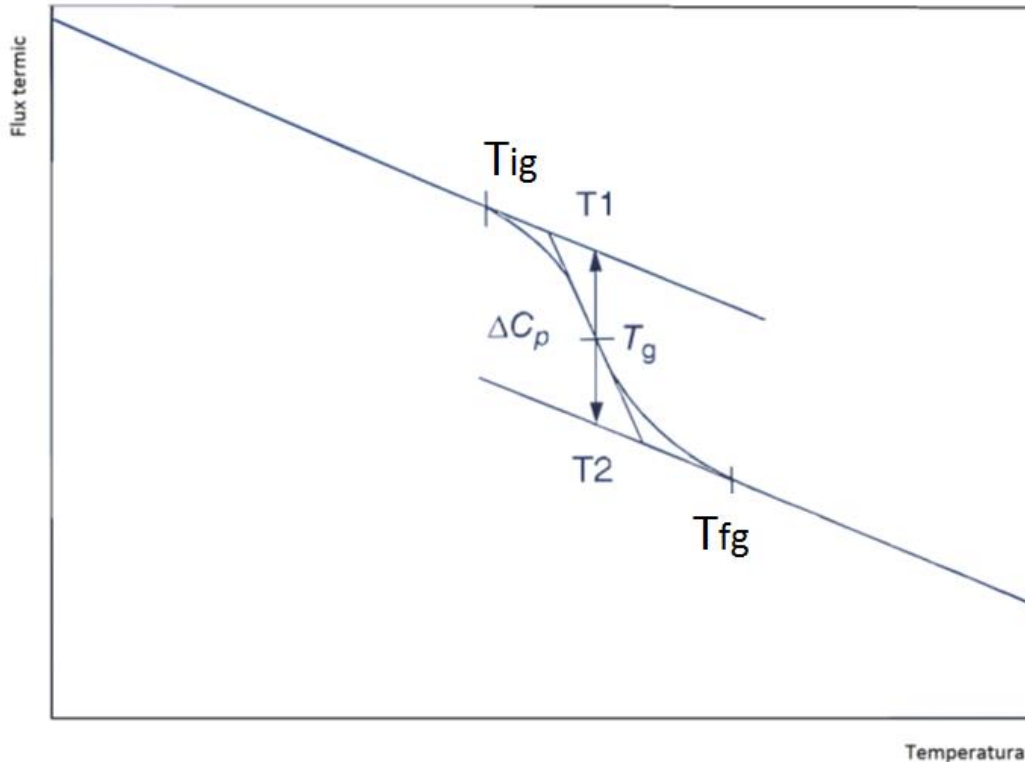
- lipsei regularității merului sau
- mișcarea de translație a segmentelor polimerice îngheață datorită creșterii bruște a viscozității.



Temperatura de vitrifiere este temperatura la care starea cauciucoasă se schimbă în starea de solid sticlos (in engleza T_g - glass transitions)

TEMPERATURA DE VITRIFIERE

Figura II.12 Tranziția vitroasă (g=glass transition)



- În tehnica DSC apare ca o modificare a linie de bază, datorită creșterii capacității calorice
- Tranziția vitroasă se datorează prezenței zonelor amorfe în probă

TEMPERATURA DE VITRIFIERE

Temperatura de:

- început
- început extrapolată
- inflexiune
- final extrapolata
- final

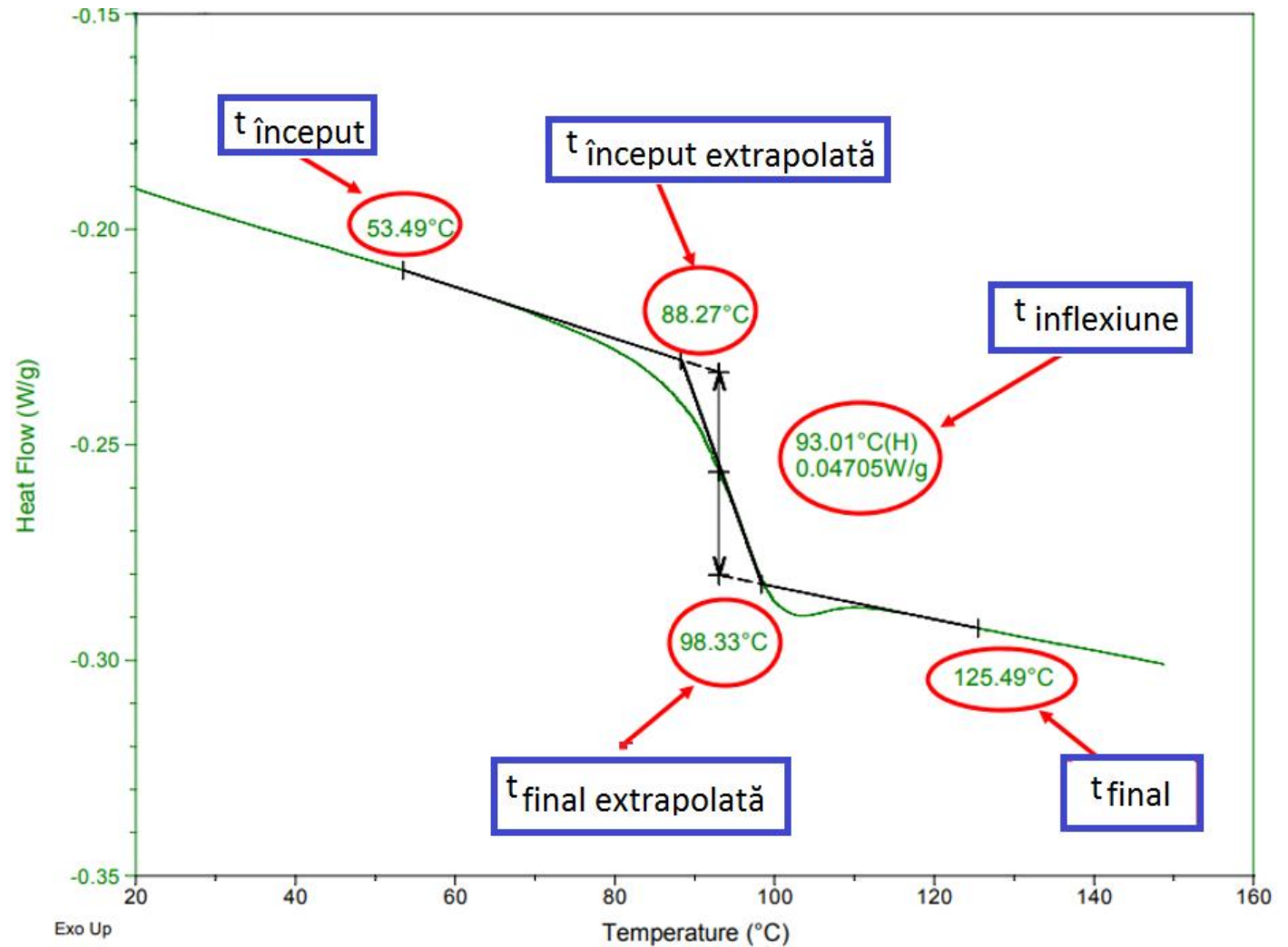


Figura II.13 Temperaturile caracteristice din curba tranziției vitroase

TEMPERATURA DE VITRIFIERE

- T_v pentru polimeri semicristalini

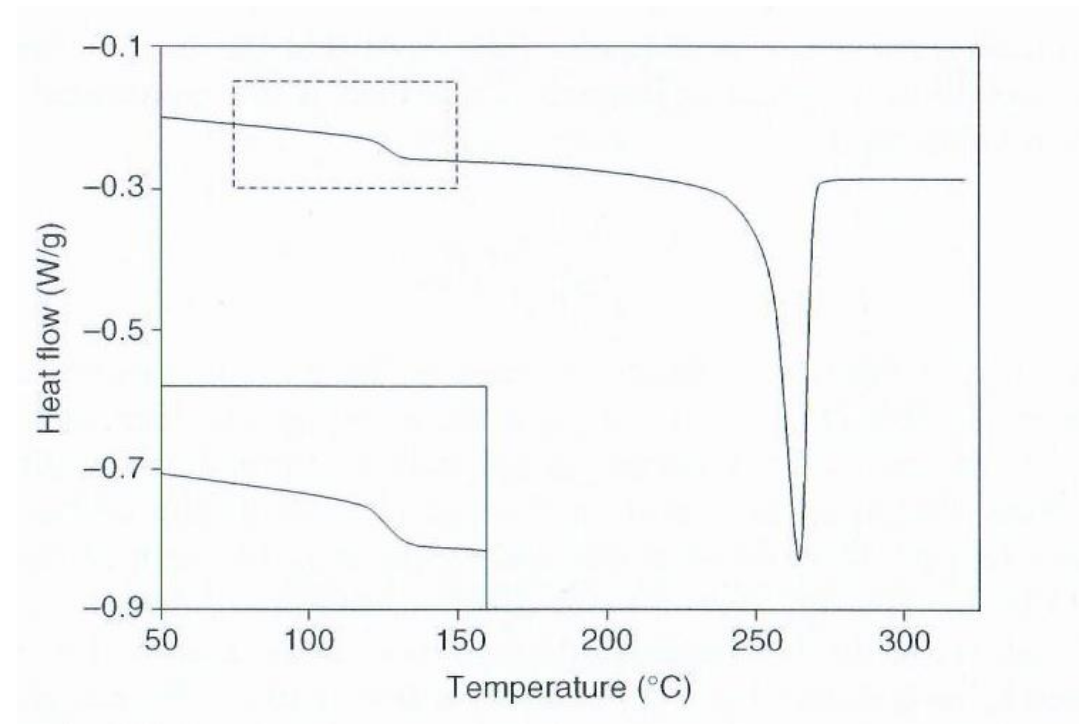
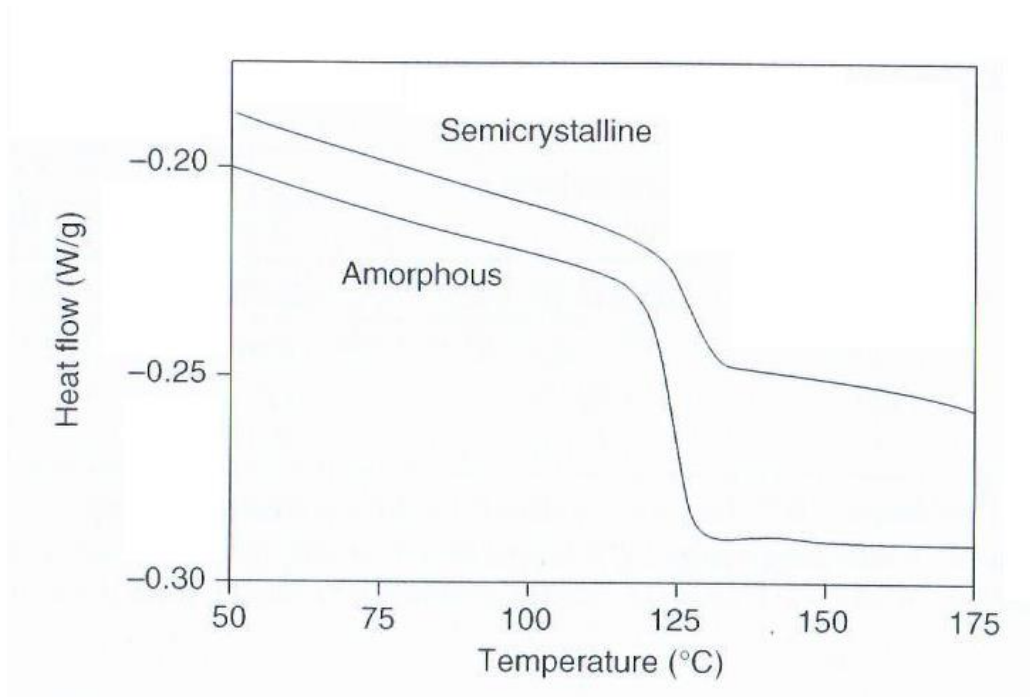
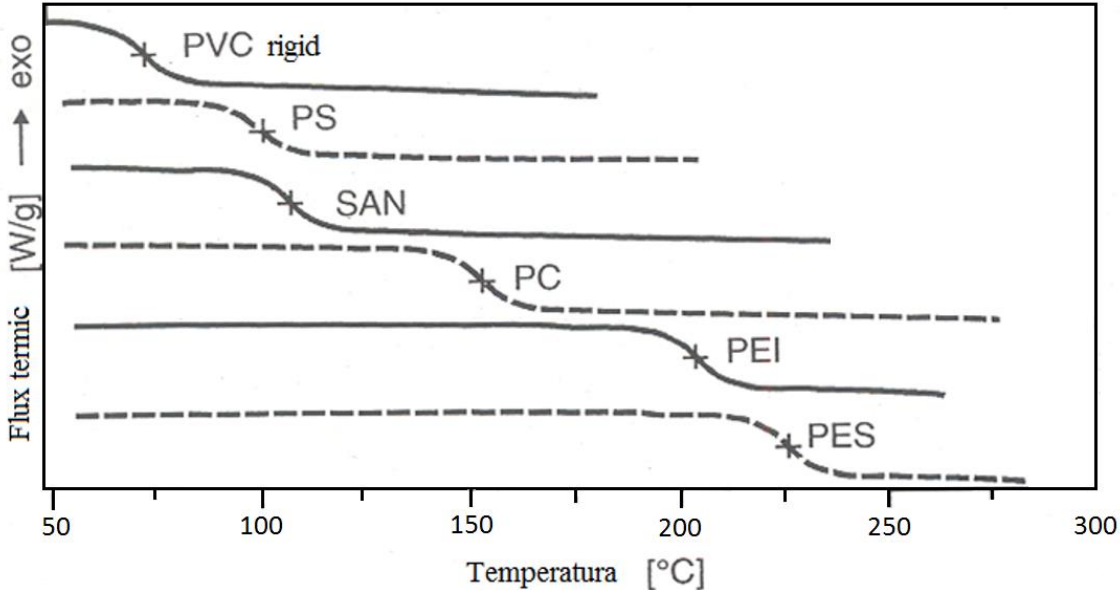


Figura II.14 Termograme DSC pentru polimeri semicristalini

TEMPERATURA DE VITRIFIERE

Figura II.15 Tv la diverși polimeri amorf.

proba de aprox. 15mg,
viteza de încălzire 20K/min,
gaz de purjare: azot.

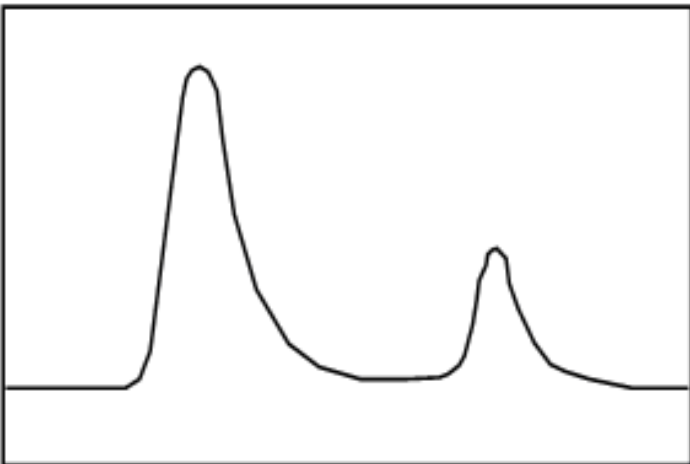
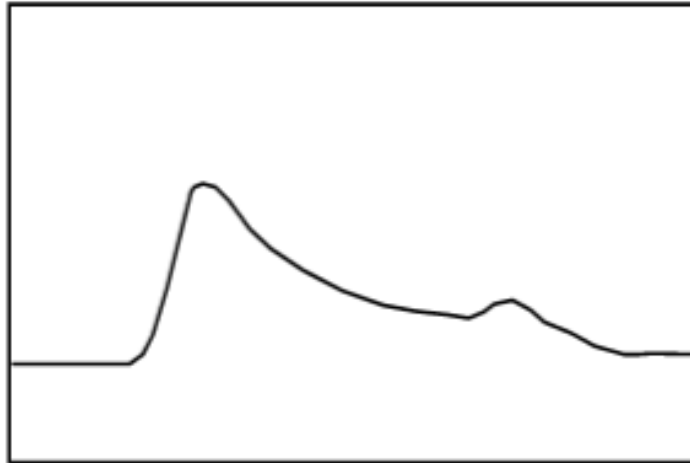


Elastomer	Polibutadienă cis	Polibutadienă trans	Policloropren trans	Poliizopren cis
Tv	-58	-109	-40	-73

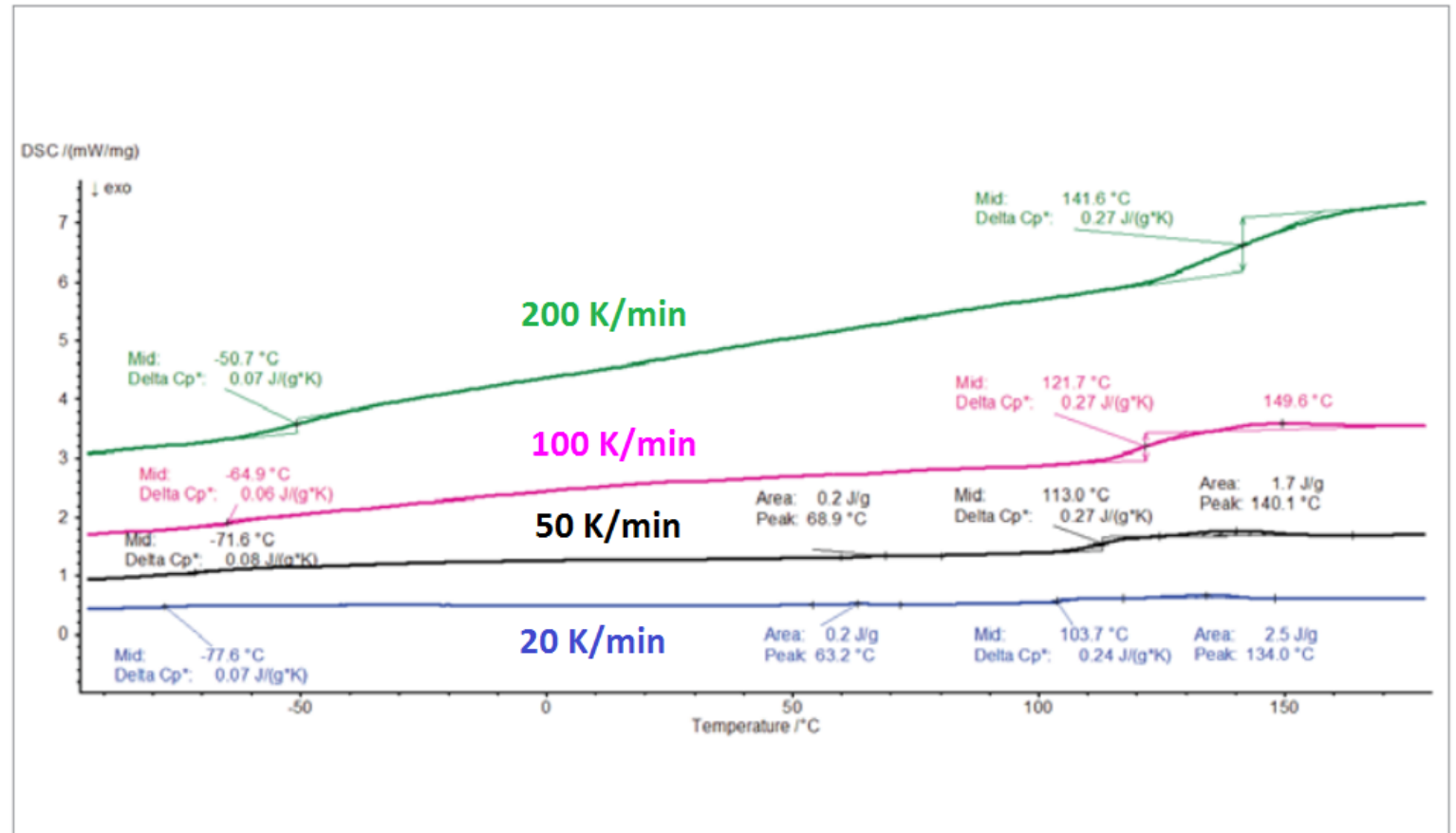
Polimer	PVC rigid	PS	SAN (stiren acrilonitril)	PC	PET	Poliacetat de vinil (PAcV)	PP atactică	LDPE
Tv	81	100	100-115	160-200	69-75	28	-20	-110 / -30

Calorimetria de scanare diferențială DSC

- Rezoluție



- Sensibilitate



Pregătirea probelor pentru analiza DSC

	Pentru a mări sensibilitatea	Pentru a mări rezoluția
Masa probei	Mai mare	Mai mică
Viteza de încălzire	Mai mare	Mai mică
Masa capsulei de referință	Mai mare	Nu are efect
Gazul de purjare	N2	He

Pregătirea probelor pentru analiza DSC

- a. Forma probelor
- b. Tipul capsulei
- c. Masa probei

a. Forma probelor

- Probe subțiri - contact cât mai mare cu partea de jos a capsulei
- Probele de polimeri tăiate în loc de sparte

Pregătirea probelor pentru analiza DSC

a. Forma probelor

b. Tipul capsulei



c. Masa probei

- Se recomandă 5-10 mg
- Pentru metale proba poate să fie și sub 5 mg
- Pentru polimeri sau compozite proba ar trebui să fie mai mare de 10 mg

Pregătirea probelor pentru analiza DSC

c. Masa probei

- Proba se cântărește folosind o balanță cu o precizie de cel puțin 0,1%
- Masa probei depinde de tipul de tranziție urmărit:

❑ Determinări de **puritate** se recomandă 1-3 mg

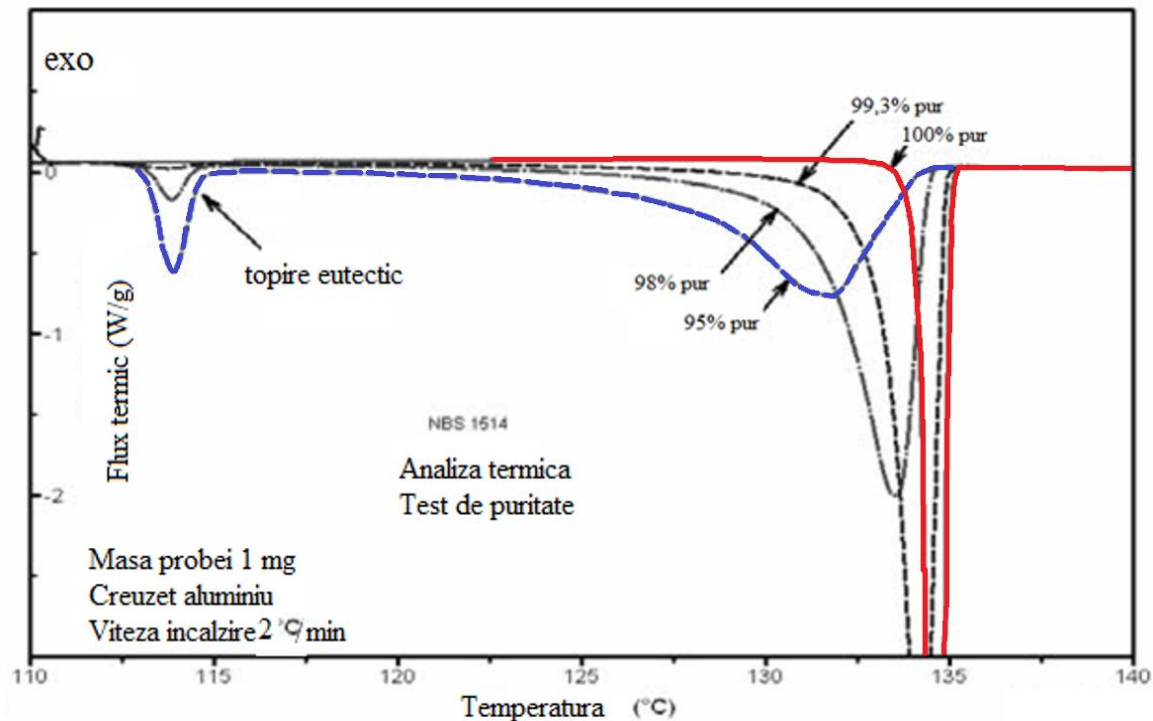


Figura II.16 Scăderea temperaturii de topire și creșterea intervalului de topire pe măsură ce scade puritatea

Pregătirea probelor pentru analiza DSC

❑ determinări de temperaturii de topire, cristalizare

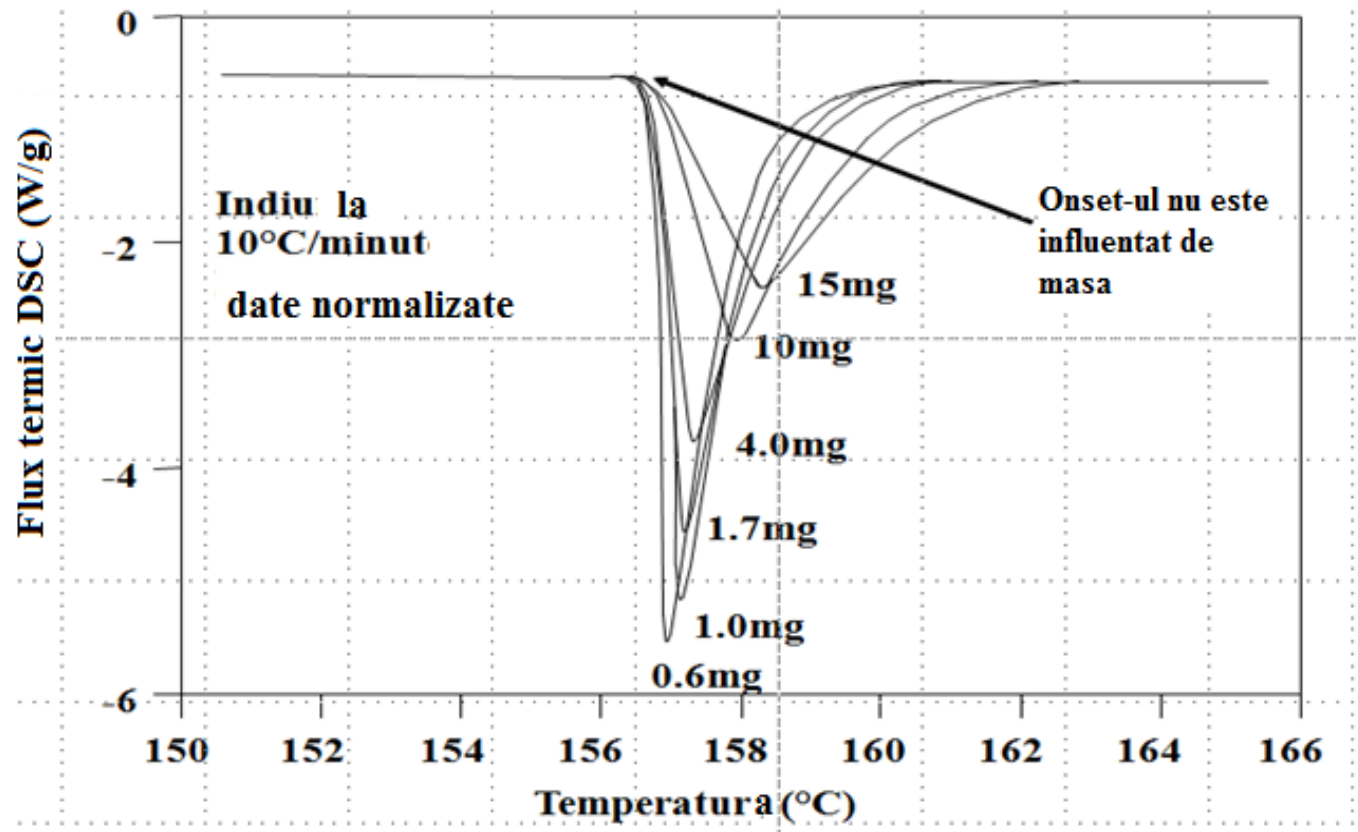


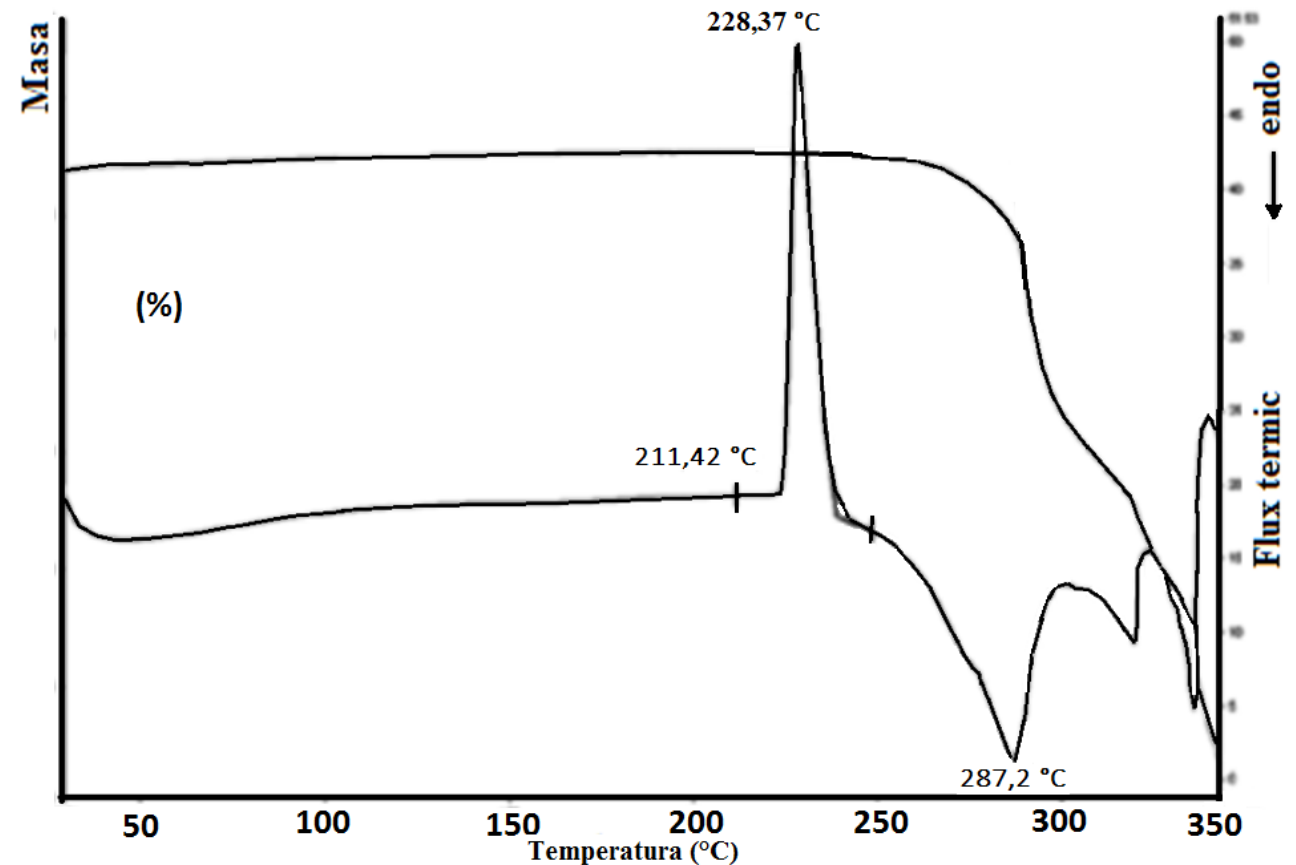
Figura II.17 Termograma DSC pentru Indiu folosind mase diferite de probă.

Se observă ca temperatura de început nu este influențată de masa probei.

III. Analiză termică simultană (STA)

În analiza STA: două sau mai multe tipuri de măsurători sunt efectuate, în același timp, pe aceeași probă.

Figura III.1 Analiza STA a unui compus biologic activ



III. Analiză termică simultană (STA)

Proces	Efect TG		Efect DSC	
	Creștere	Scădere	Exoterm	Endoterm
Adsorbție	Da		Da	
Desorbție		Da		Da
Deshidratare		Da		Da
Vaporizare		Da		Da
Descompunere		Da	Da	Da
Tranziții solid–solid			Da	Da
Reacții solid – gaz	Da	Da	Da	Da
Reacții solid – solid	Poate	Poate	Da	Da
Cristalizare			Da	
Topire				Da
Polimerizare		Poate	Da	

Avantaje:

Atribuire cu mai multă certitudine a proceselor

Dezavantaje:

- Sensibilitate mai mică a instrumentului
- Prețul de cost ridicat al instrumentului