

# ANALIZA TERMICĂ

S.I. dr. ing. Gerlinde RUSU

# STRUCTURA CURSULUI

- Examen – 8 credite
- Săptămânile 2-7 **ANALIZĂ TERMICĂ** săptămânile 8-14 **CROMATOGRAFIE**
- **CURS** Analiza termică **Luni** 16-18 ( până în săptămâna 7)
- **Laborator** – 2 semigrupe **Marti** 16-20 (săptămâna pară/impară) 302A
- Laborator: Oligomeri și polimeri biodegradabili și  
Prelucrarea materialelor plastice

# Bibliografie

- Michael E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, Kluwer Academic Publisher, 2001
- P. J. Haines *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, The Royal Society of Chemistry, 2002
- R. B. Kemp, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 4, Elsevier Science B.V., 1999

# Ce este analiza termică?

Cele mai importante metode generale și tehnici ale analizei termice

<b>Metodă generală</b>	<b>Acronim</b>	<b>Proprietate măsurată</b>
Calorimetrie diferențială dinamică	DSC	$\Delta T$ , diferența de flux termic
Analiza termică diferențială	DTA	$\Delta T$
Termogravimetrie sau Analiză termogravimetrică	TG sau TGA	Masa
Analiza termomecanică, Termodilatometria	TMA TD	Lungimea sau volumul
Analiza mecanică dinamică	DMA	Proprietăți vîscoelastice
Analiza dielectrică	DEA	Proprietăți dielectrice

# Introducere

- Analiza termică este definită ca o serie de tehnici care măsoară **dependența de temperatură a proprietăților fizice a unor substanțe pe măsură de temperatura se modifică după un anumit program**
- Proprietăți fizice:
  - Masă (termogravimetrie)
  - Temperatură (analiza termică diferențială)
  - Entalpie (Calorimetria de scanare diferențială)
- Tehnicile de AT
  - cercetare
  - producție – dezvoltare (în ultimii ani standarde de calitate)

# Domenii de utilizare a analizei termice

- Polimeri
- Sticle
- Materiale ceramice
- Metale
- Materiale folosite în medicină, farmacie sau industrie alimentară

## **SCURT ISTORIC**

- 1950 – producția de masă
  - Modernizări privind modul de înregistrare și procesare a datelor
  - Autosampler – dublează sau chiar triplează eficacitatea instrumentelor

# Componente ale instrumentelor de analiză termică

- Compartiment pentru probă
- Senzor –
  - Detecție
  - Măsurare
- Incinta control parametri experimentali
- PC
  - Colectare
  - Procesare / interpretare

- TG sau TGA  
- DSC  
- STA  
- DMA

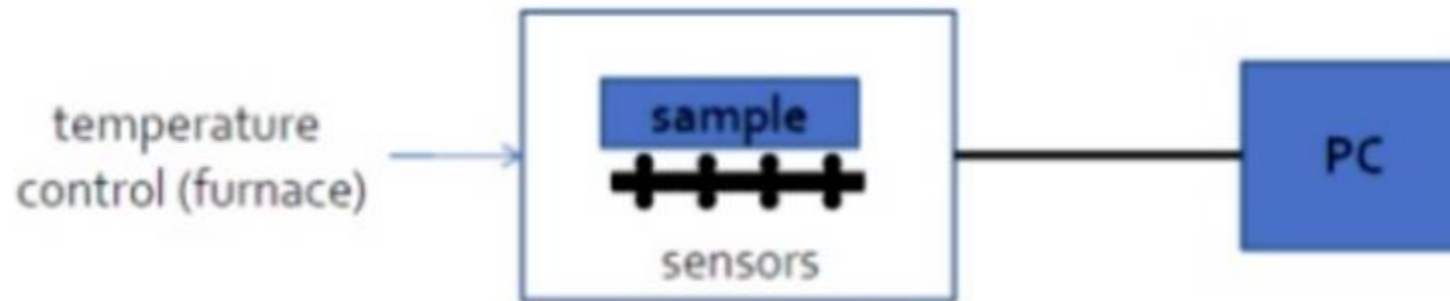


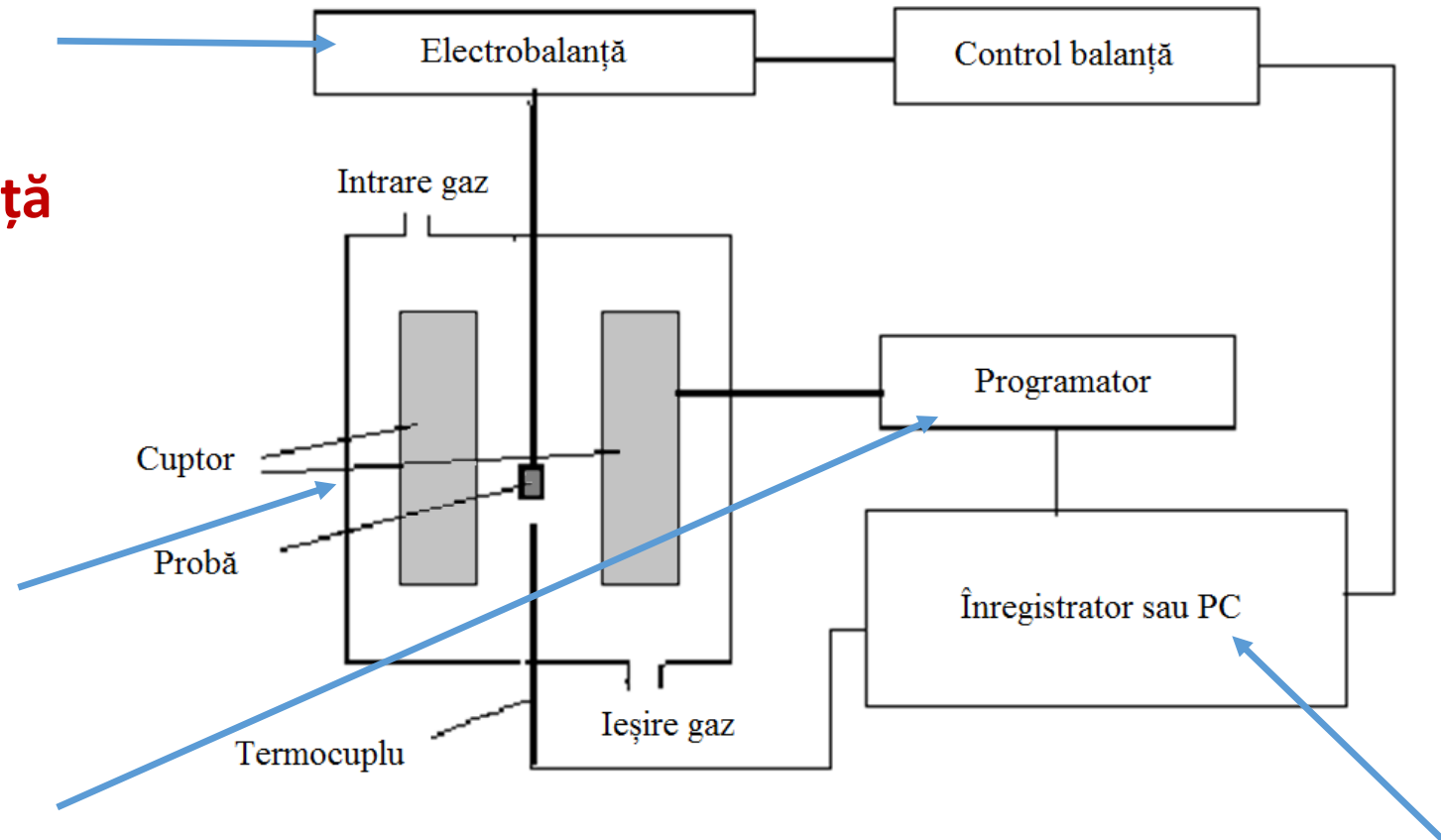
Figura 1. Componentele principale ale instrumentelor de analiză termică

# I. Analiza termogravimetrică (TGA) sau termogravimetria (TG)

- **Termogravimetria:** modificarea de masă a probei este înregistrată ca funcție de temperatură sau timp

- Instrumentul folosit: **termobalanță**
- Datele înregistrate: **termogramă**

**Figura I.1.** Termobalanța





# Interpretarea termogramelor

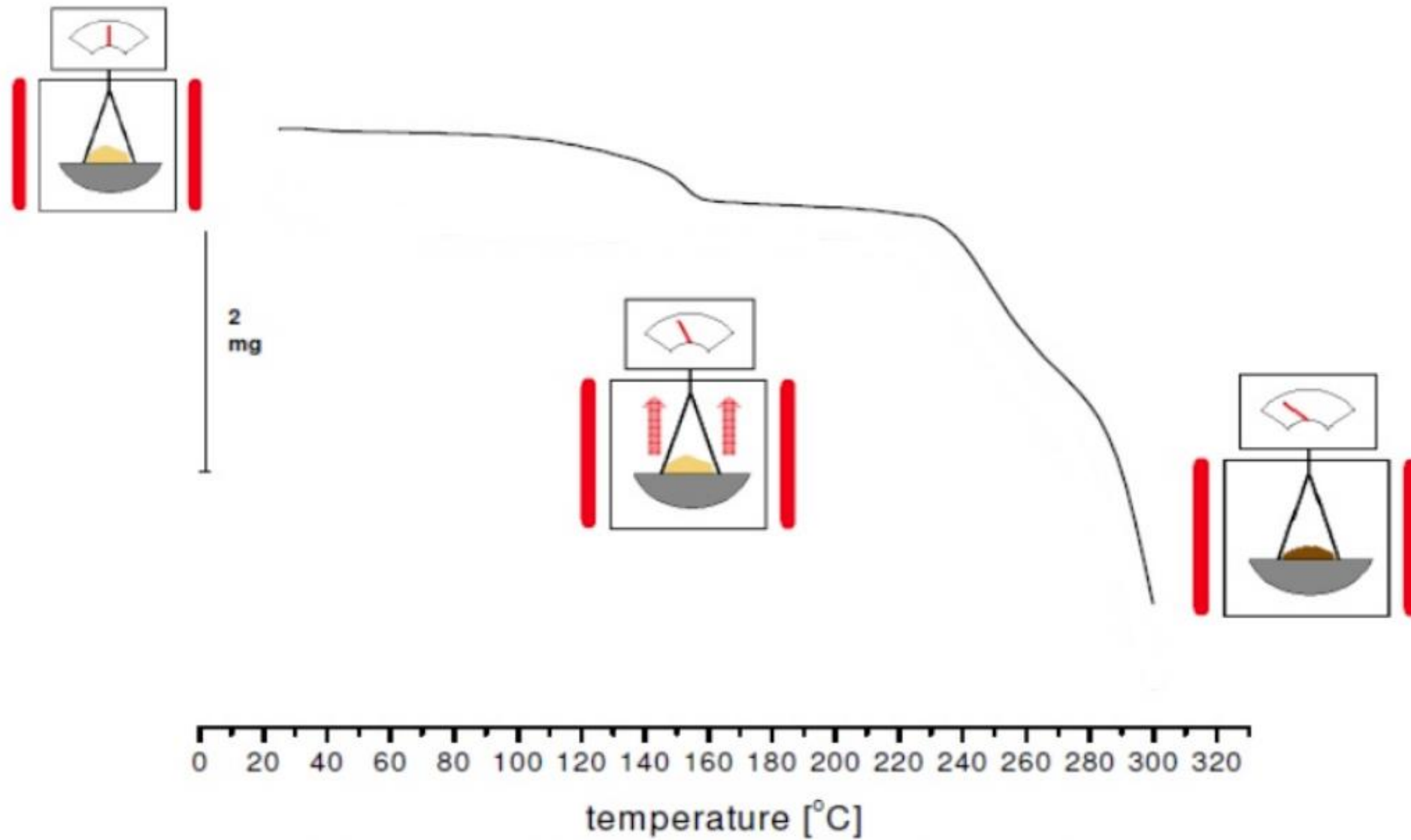
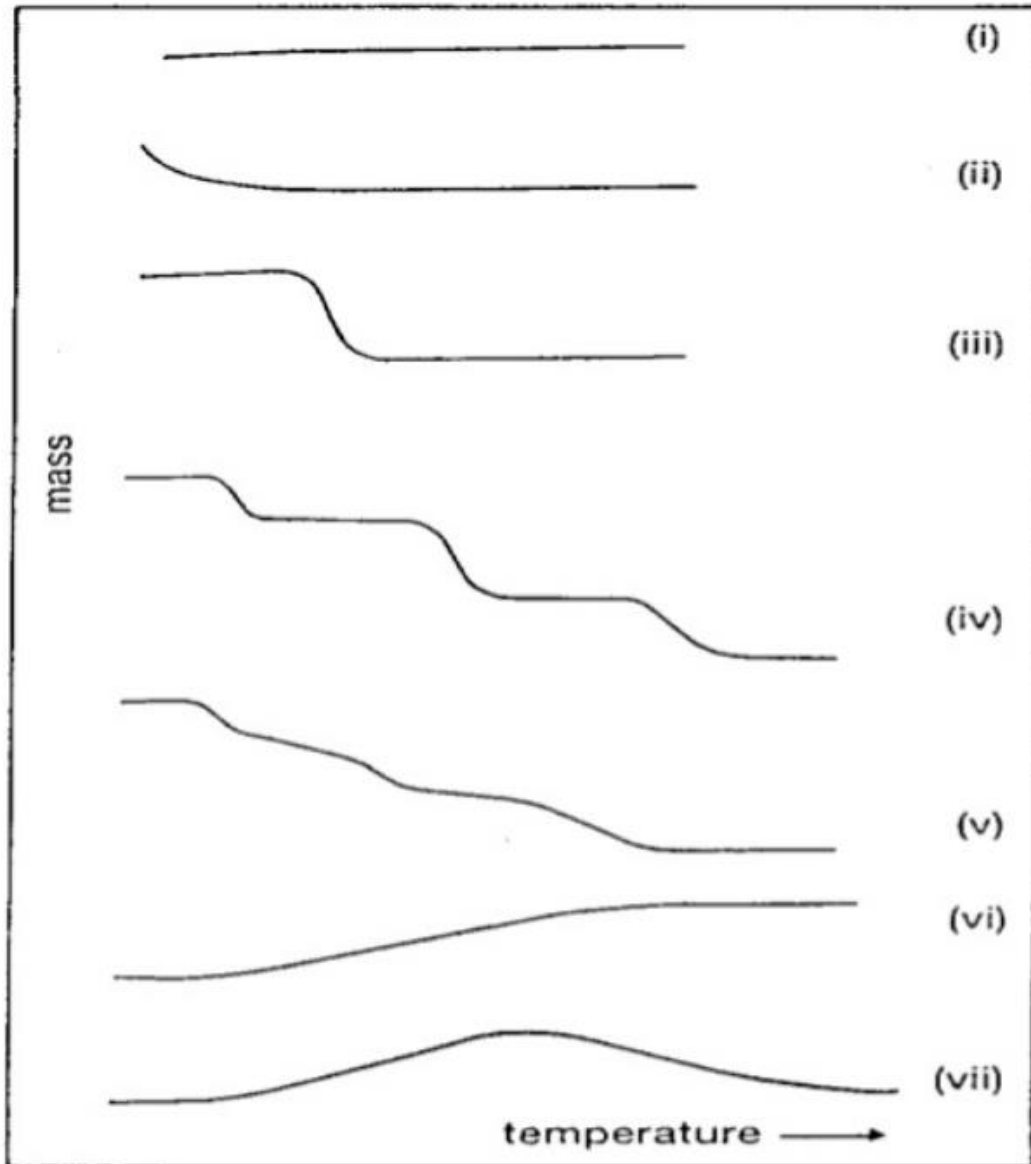


Figura I.2

# Interpretarea termogramelor



- I. Proba nu prezintă descompunere
- II. Pierdere de masă rapidă
- III. Descompunere într-o singură etapă
- IV. Descompunere în mai multe etape
- V. Descompunere în mai multe etape
- VI. Creștere de masă
- VII. Producții de oxidare de descompun la temperaturi mari

**Figura 1.3**

# Termograma de descompunere a oxalatului de calciu

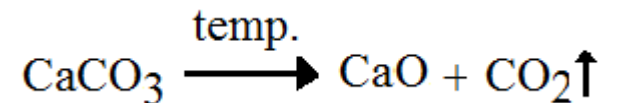
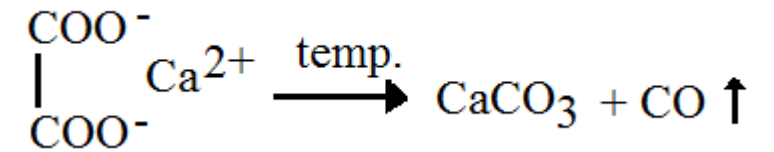
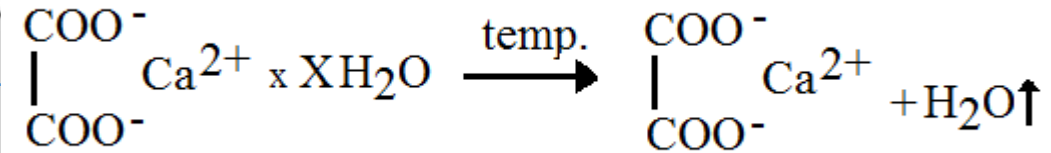
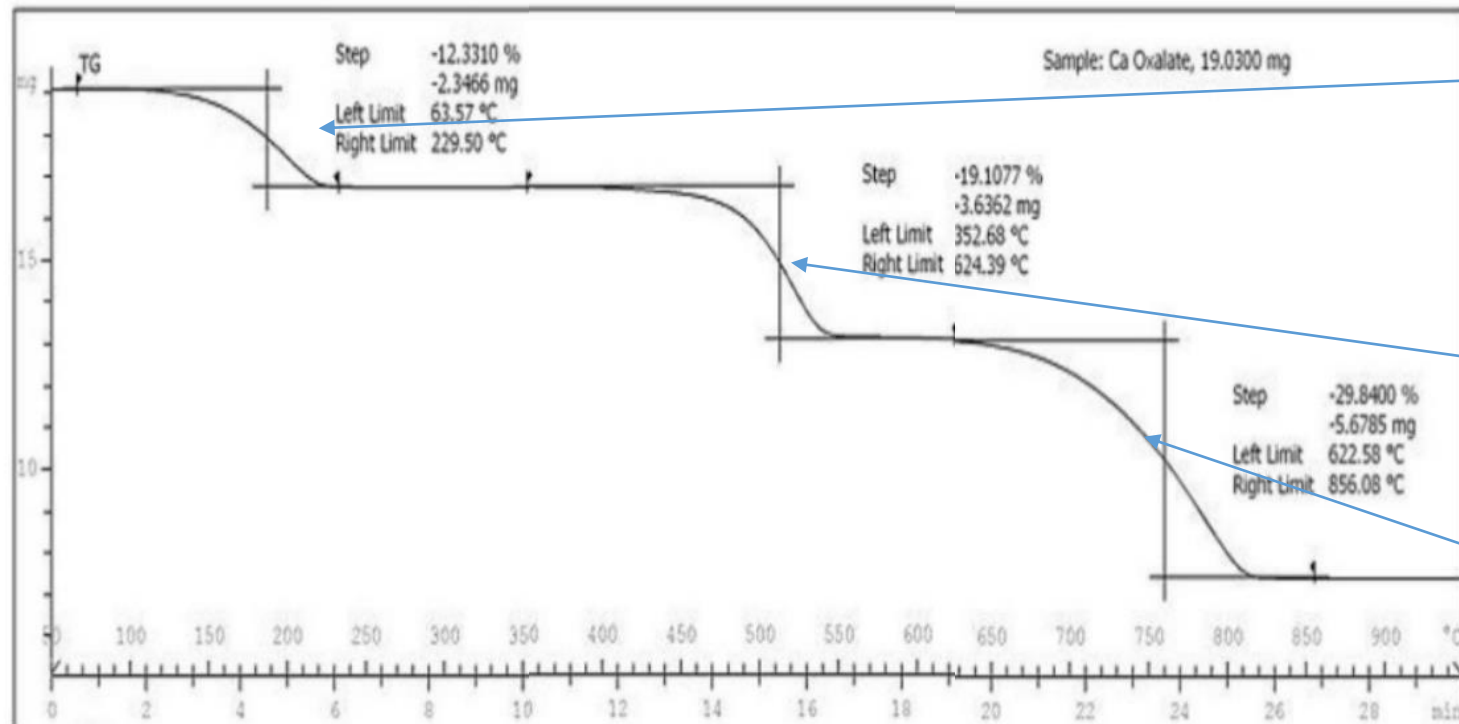


Figura I.4 Termograma TG obținută la descompunerea termică a oxalatului de calciu

# Mecanismele modificărilor de masa în analizele TGA

- **Pierderi de masa:**

- descompuneri
- evaporări

- **Creșteri de masă:**

- Oxidări
- Absorbții sau adsorbții

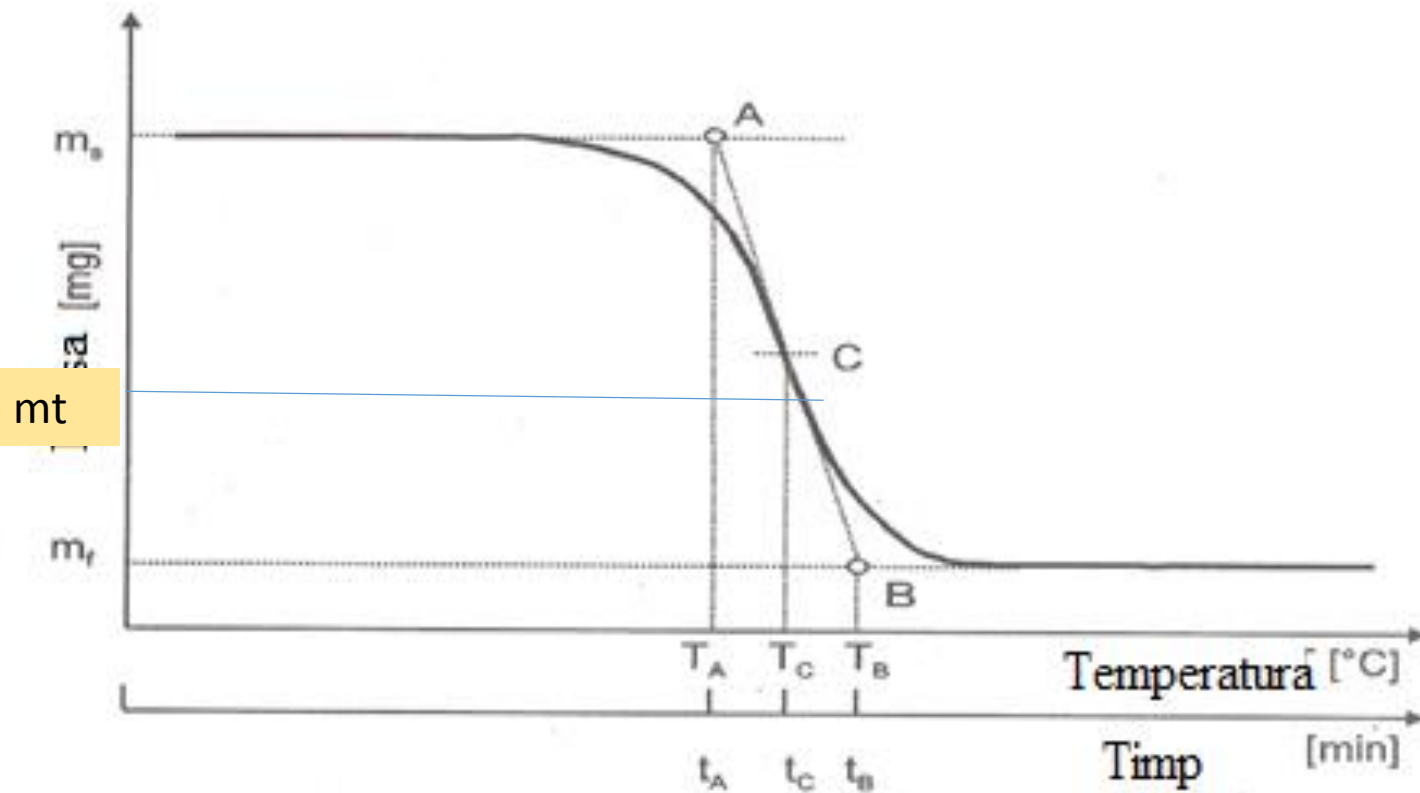
**Modificări de masă** în termogramele TG:

```
graph LR; A[Modificări de masă în termogramele TG:] --> B[Într-o singură etapă]; A --> C[În două sau mai multe etape];
```

- Analizele termogravimetrice se pot realiza
  - Condiții **dinamice** folosind o anumită viteză de încălzire
  - Condiții **izoterme** se încălzește in regim dinamic pana la o anumita temperatură după care se păstrează la acea temperatură o anumita perioada de timp

# Modificări de masa într-o singură etapă

- Standard: ISO 11358



- A – punct de început
- B - punct de final
- C - punct de inflexiune

$$m = \frac{m_s - m_f}{m_s} \times 100$$

$$m_t = \frac{m_s - m_t}{m_s} \times 100$$

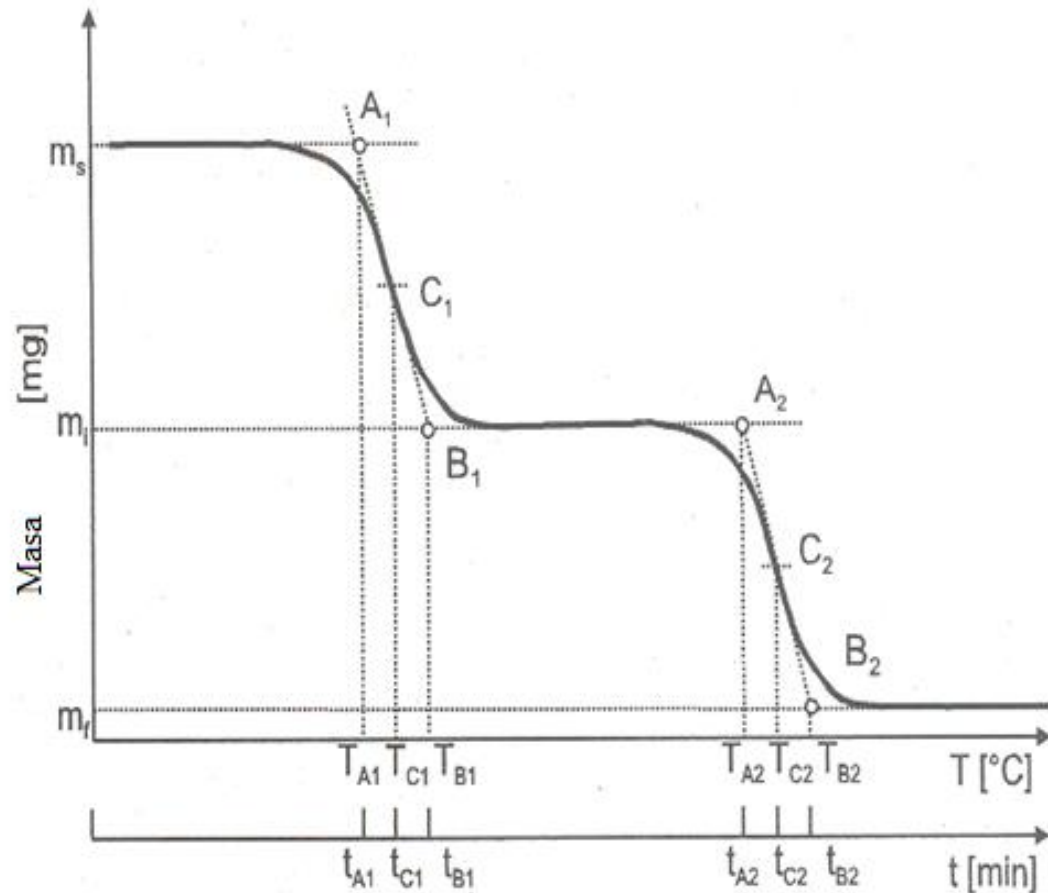
Figura I.5 Descompunere termică într-o singură etapă

# Modificări de masa într-o singură etapa

DIN EN ISO 11358	DIN EN ISO 51006	Unități
$T_A$ – temperatura la punctul de început	$T_i$ – temperatura de început	[°C]
$t_A$ – timpul la punctul de început	$t_i$ – timpul de început	[min]
$T_B$ – temperatura la punctul de sfârșit	$T_f$ – temperatura finală	[°C]
$t_B$ – timpul la punctul de sfârșit	$t_f$ – timpul final	[min]
$T_C$ – temperatura la punctul de inflexiune		[°C]
$t_C$ – timpul la punctul de inflexiune		[min]
$m_s$ – masa de început	$m_i$ – masa la $T_i$	[mg]
$m_f$ – masa finală	$m_f$ – masa la $T_f$	[mg]

# Modificări de masă în mai multe etape

**Figura I.6.** Evaluarea unei curbe tipice cu două pierderi de masă după DIN EN ISO 11358, denumirile similare ca în figura 1.5.



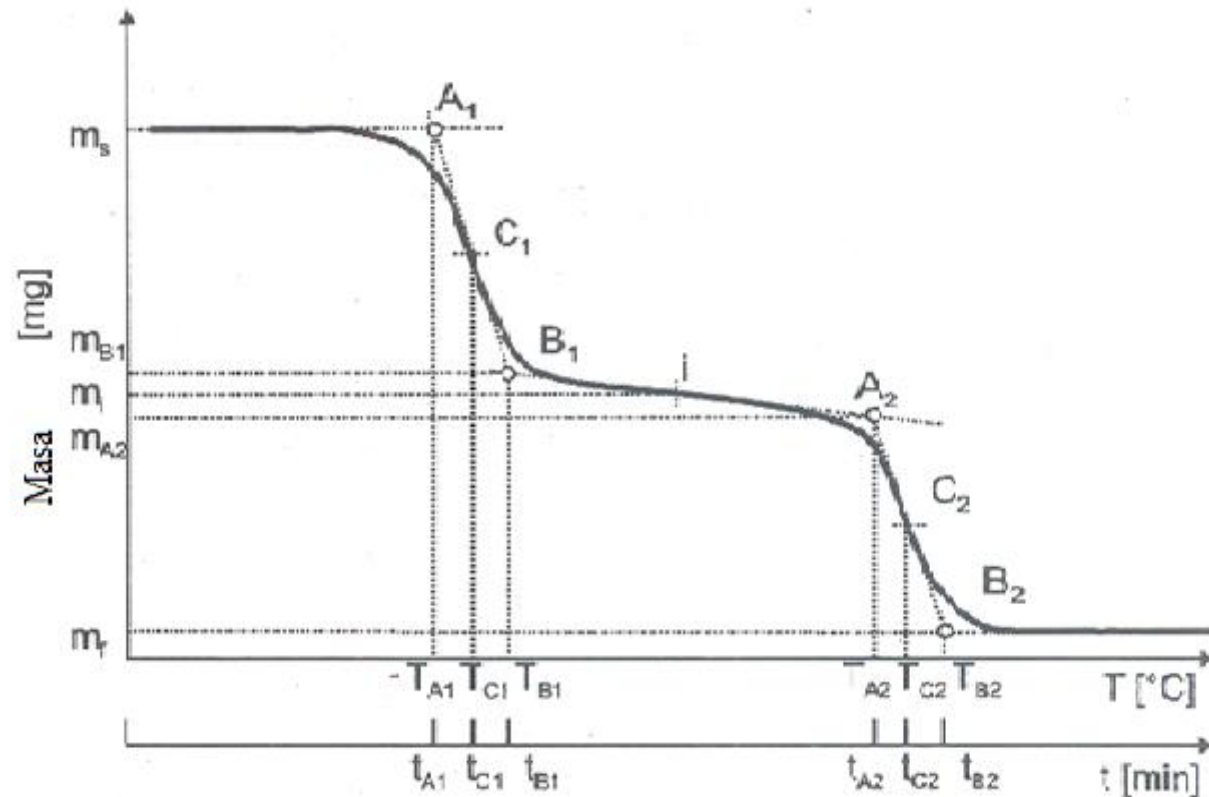
$$m_1 = \frac{m_s - m_i}{m_s} \times 100 \quad [\%]$$

$$m_2 = \frac{m_i - m_f}{m_s} \times 100 \quad [\%]$$

# Modificari de masă în mai multe etape

**Figura I.7.** Evaluarea unei curbe TG cu pierderi de masă în mai multe trepte, în cazul în care între trepte masa nu rămâne constantă,

$m_i$  – punctul de mijloc între  $m_{B1}$  și  $m_{A2}$ , denumirile similare ca în figura 1.5.



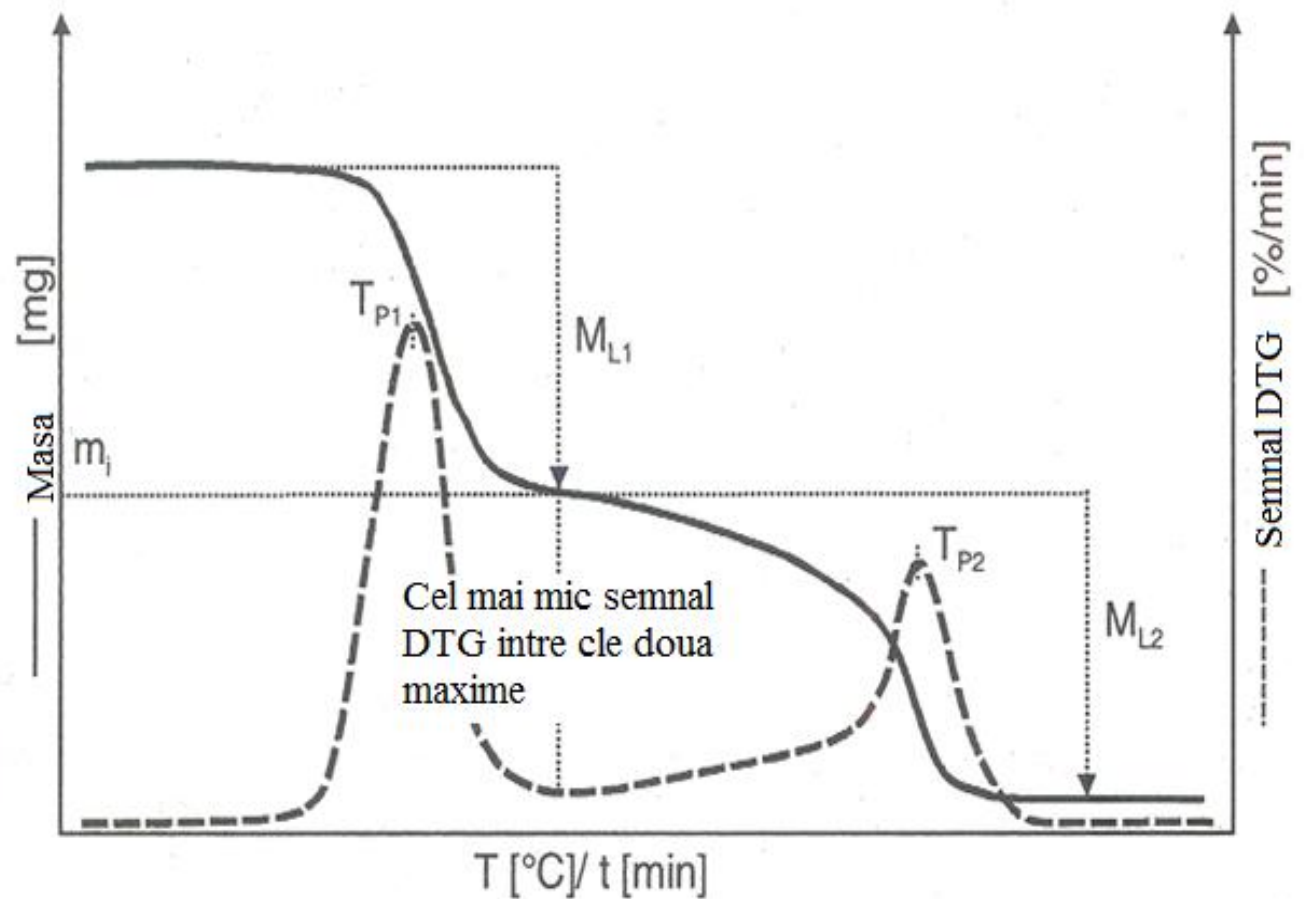


# Modificari de masă în mai multe etape

**Figura I.8.** Evaluarea unei curbe TG, cu pierderi de masă în două trepte în care procesele se suprapun, cu ajutorul semnalelor DTG.

$M_{L1}$ ,  $M_{L2}$  – pierderile de masă;

$T_{p1}$ ,  $T_{p2}$  – temperaturile de pic ale curbei DTG.



# Condiții de realizare a analizelor termogravimetrice

**Factorii** care influențează rezultatele analizei termogravimetrice:

## - **Factori instrumentali**

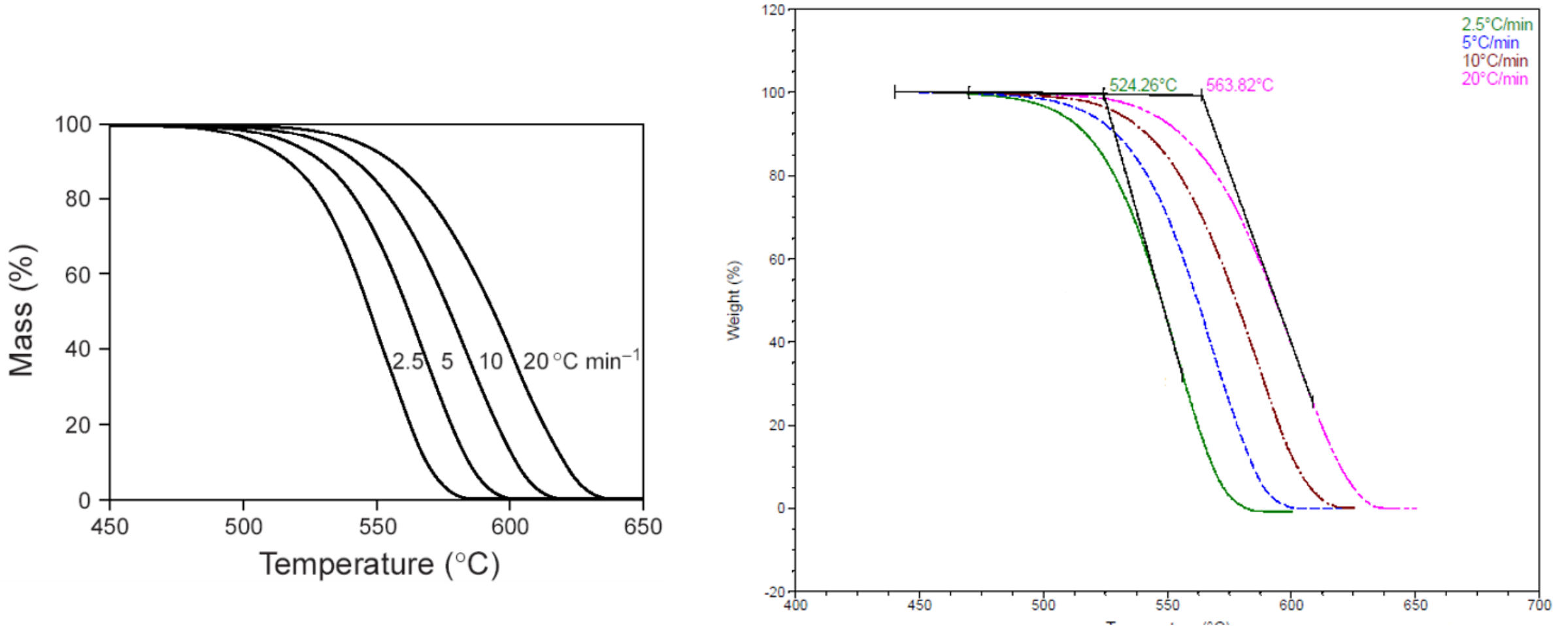
1. Viteza de încălzire
2. Atmosfera în care se realizează analiza

## - **Factori ce țin de caracteristicile probei**

1. Masa probei
2. Mărimea particulei de probă

# Condiții de realizare a analizelor TG – factori instrumentali

## 1. Viteza de încălzire ( $\beta$ )

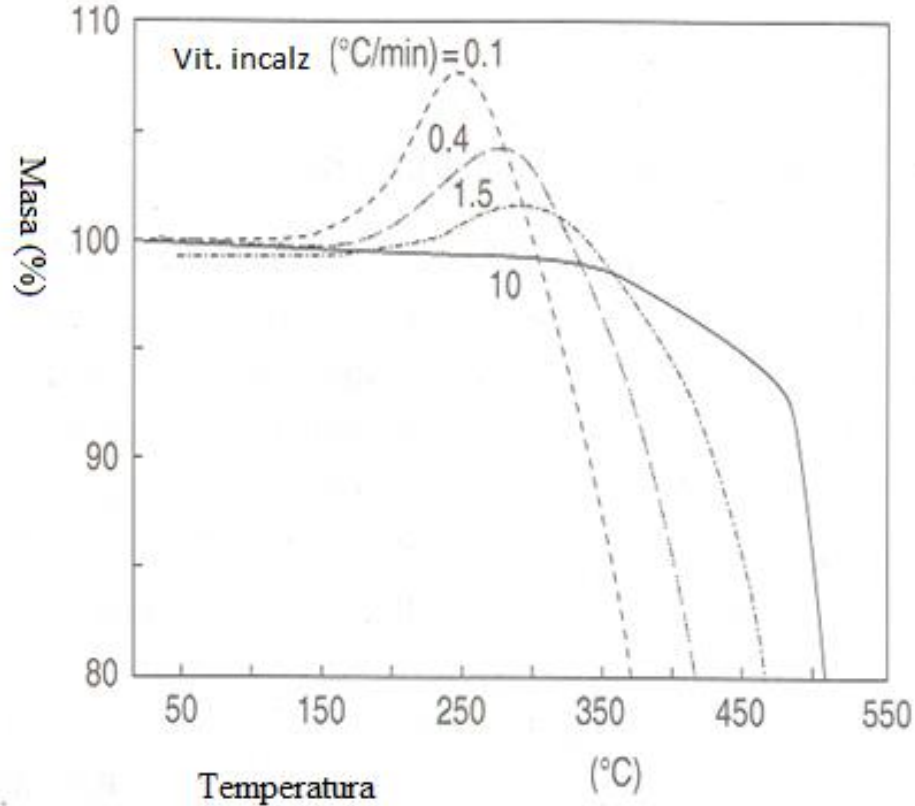


**Figura I.9** Termograma TG pentru PTFE la 2,5, 5 10 și 20 K/min  
Masa probelor a fost de 10 mg

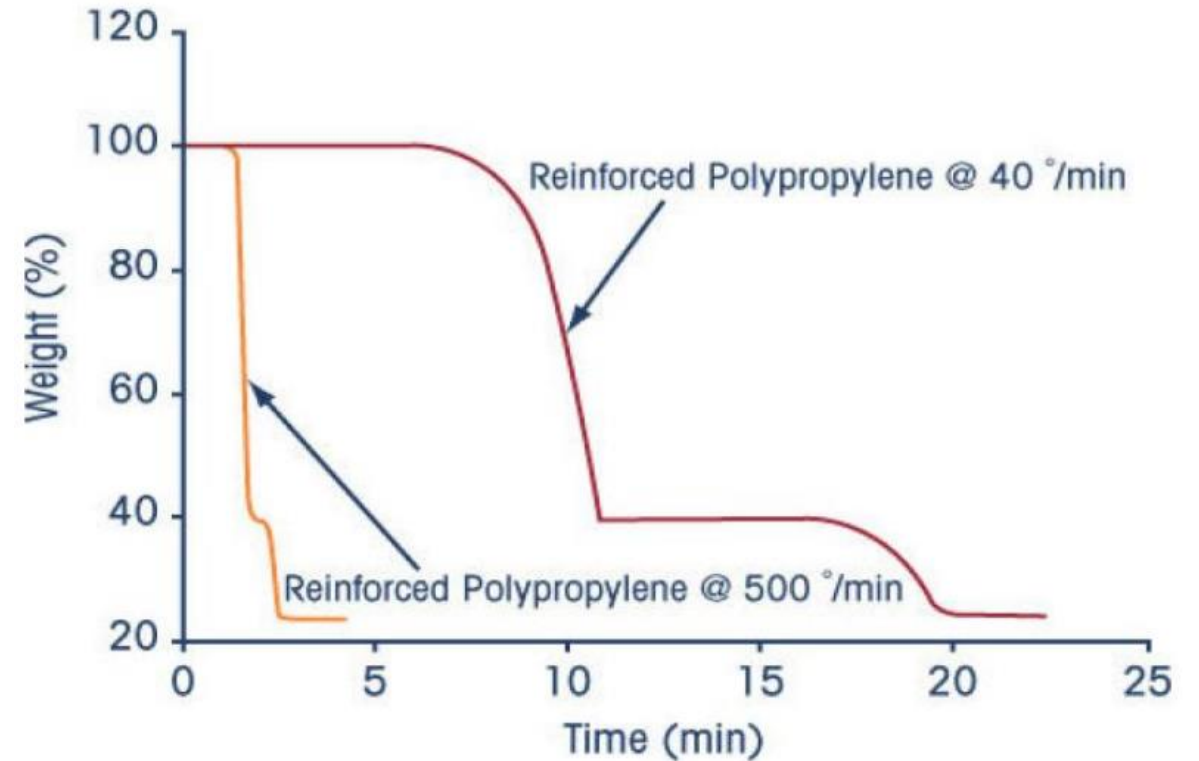
# Condiții de realizare a analizelor TG – factori instrumentali

## 1. Viteza de încălzire ( $\beta$ )

Scăderea vitezei de încălzire îmbunătățește rezoluția la pierderile de masa care se suprapun



**Figura I.10** Efectul vitezei de încălzire asupra diagramei TGA a benzociclobutenei



**Figura I.11** Efectul vitezei de încălzire asupra rezoluției termogramei

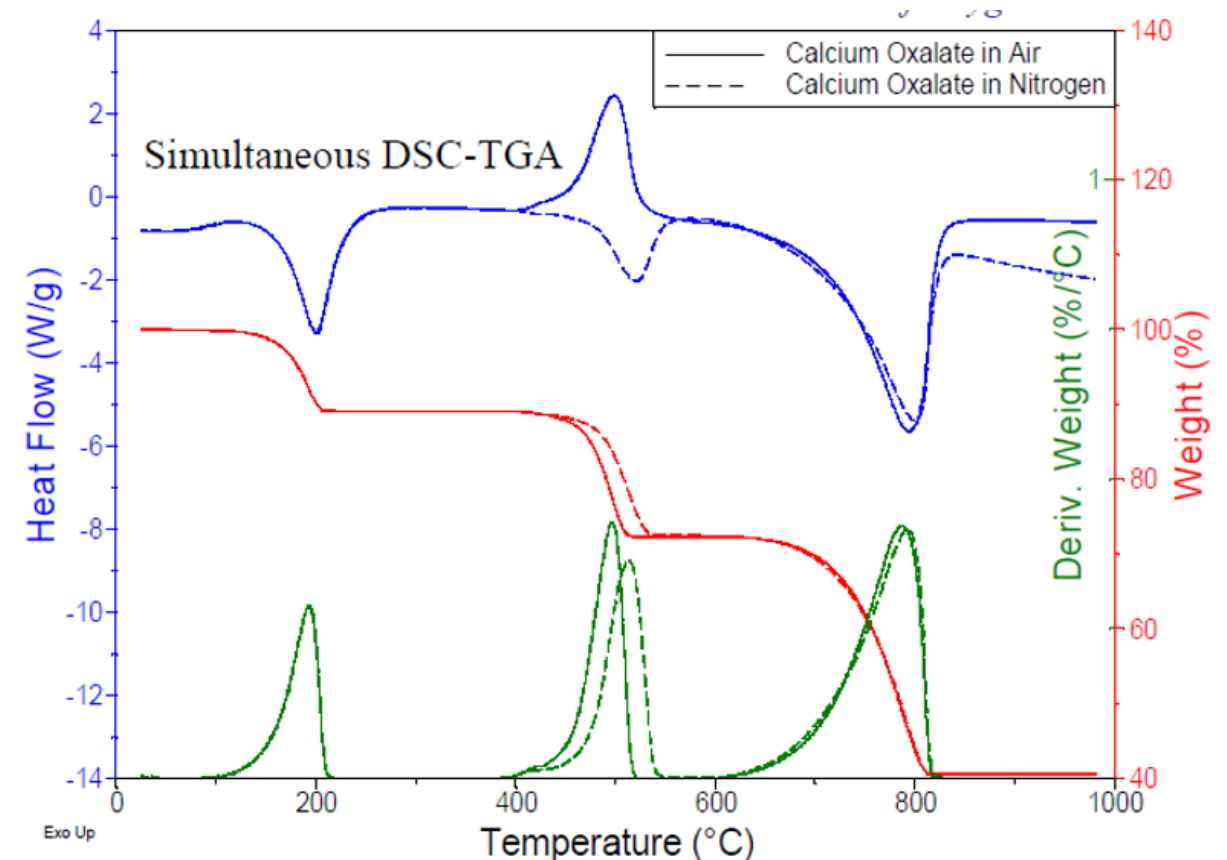
# Condiții de realizare a analizelor TG – factori instrumentali

## 2. Atmosfera

**Atmosfera** de realizare a determinării

- Azot
- Heliu
- Aer
- Vid

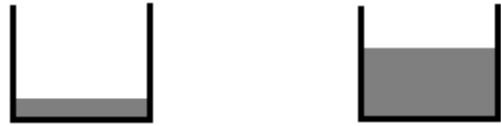
Gaz de purjare	Conductivitate termică W/(m•K)
Argon	0,018
Azot	0,023
Aer/oxigen	0,024
Dioxid de carbon	0,087
Heliu	0,138
Hidrogen	0,172



**Figura I.12.** Efectul atmosferei în modul de degradare a oxalatului de calciu

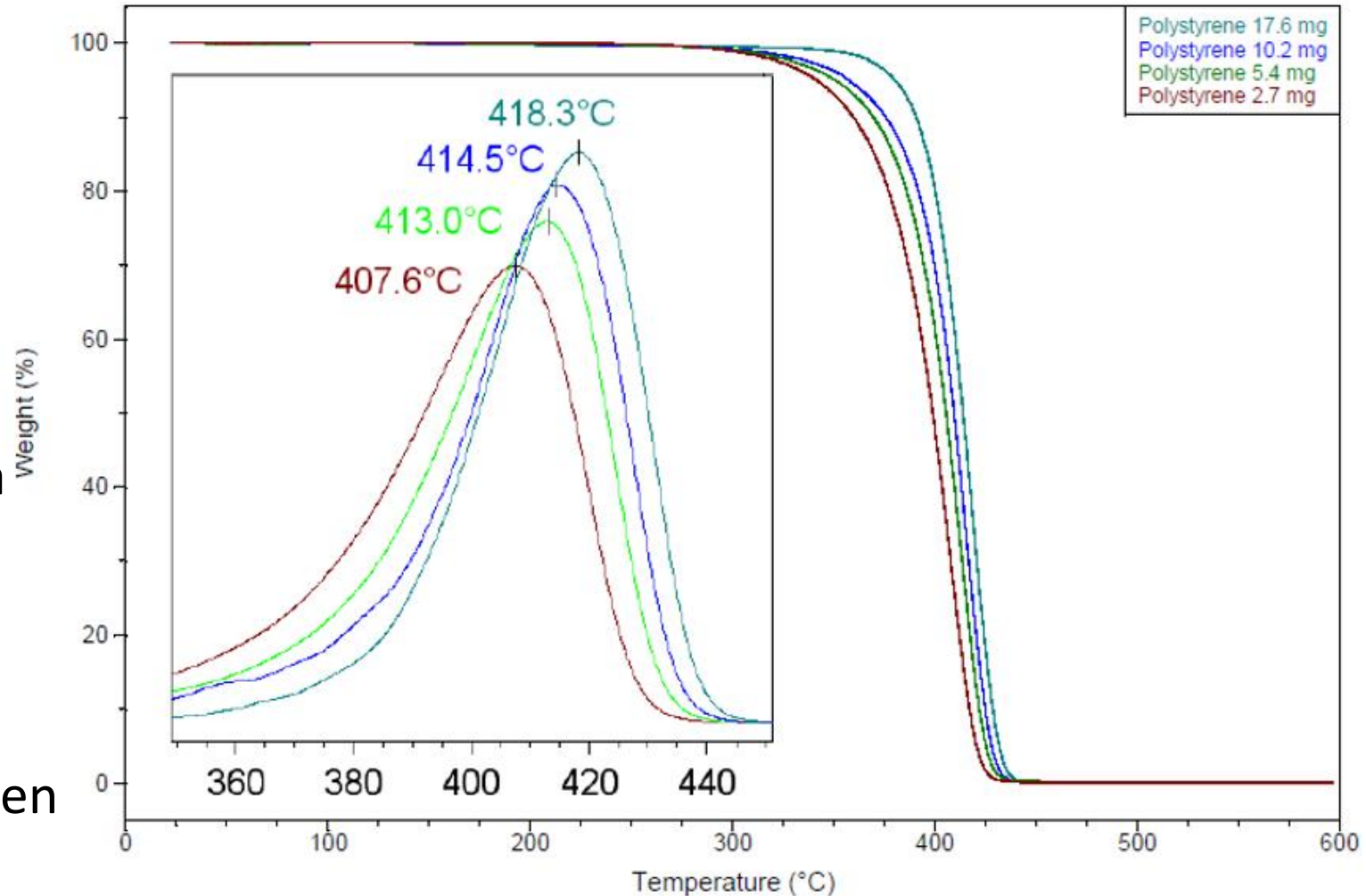
# Condiții de realizare a analizelor TG – factori de țin de probă

## 1. Masa probei



- Cantitate **mică**: probleme legate de rezoluția balanței
- Cantitate **mare**: determină apariția unui gradient termic pronunțat

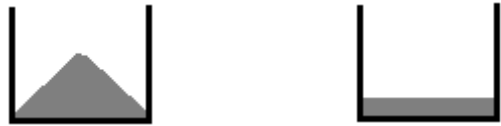
**Figura I.13** Analiza TG pentru polistiren masa probei între 2,7 și 17,6 mg



# Condiții de realizare a analizelor TG –

## 2. Mărimea și distribuția particulelor probei

- Maximizarea ariei suprafeței probei - mărirea particulelor



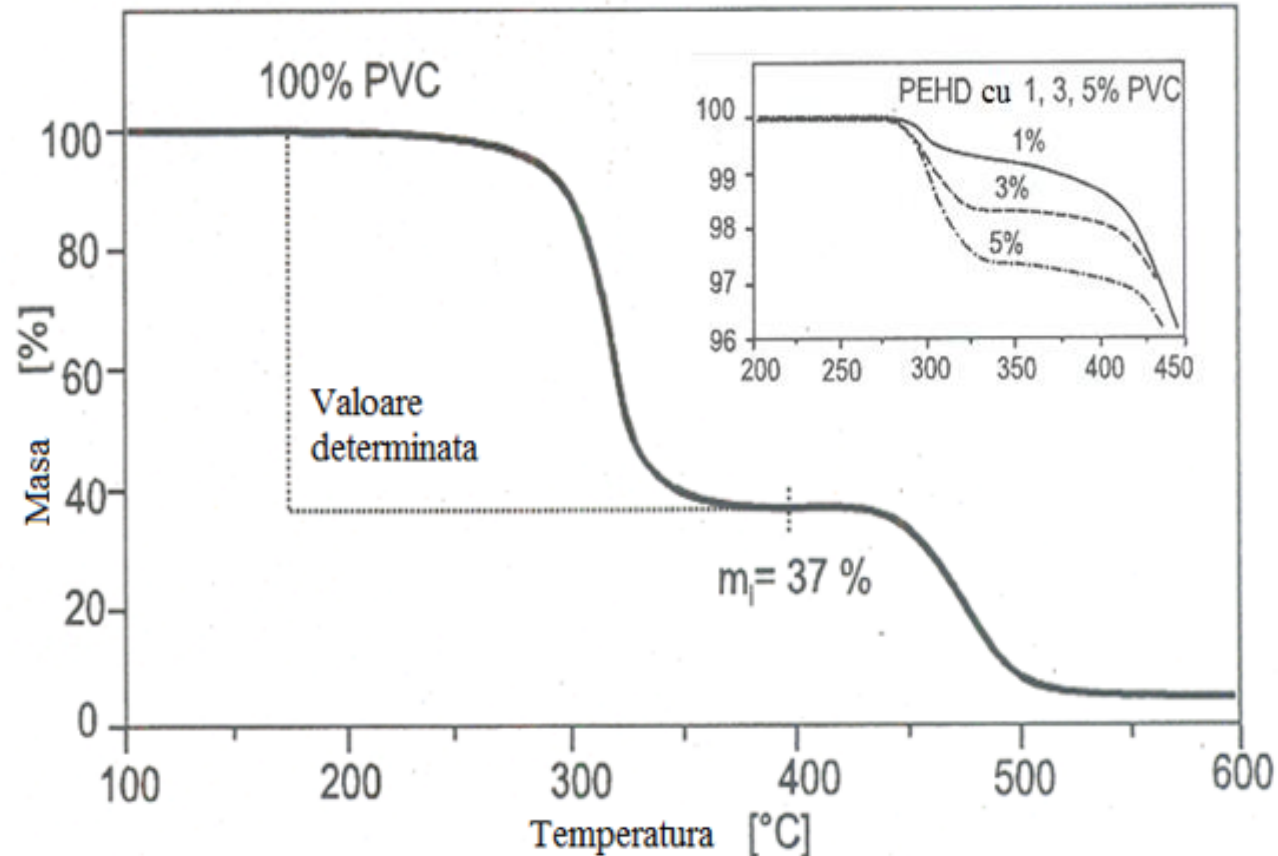
# Aplicațiile analizei termogravimetrice

- Determinarea compoziției sistemelor multicomponent – în aceste termograme vor apărea descompuneri în mai multe etape
- Determinarea stabilității termice a materialelor
- Determinarea stabilității oxidative a materialelor
- Evaluarea cineticii de descompunere a materialelor
- Evaluarea atmosferei corozive a materialelor
- Determinarea conținutului de umiditate sau de substanțe volatile



# Aplicațiile analizei termogravimetrice

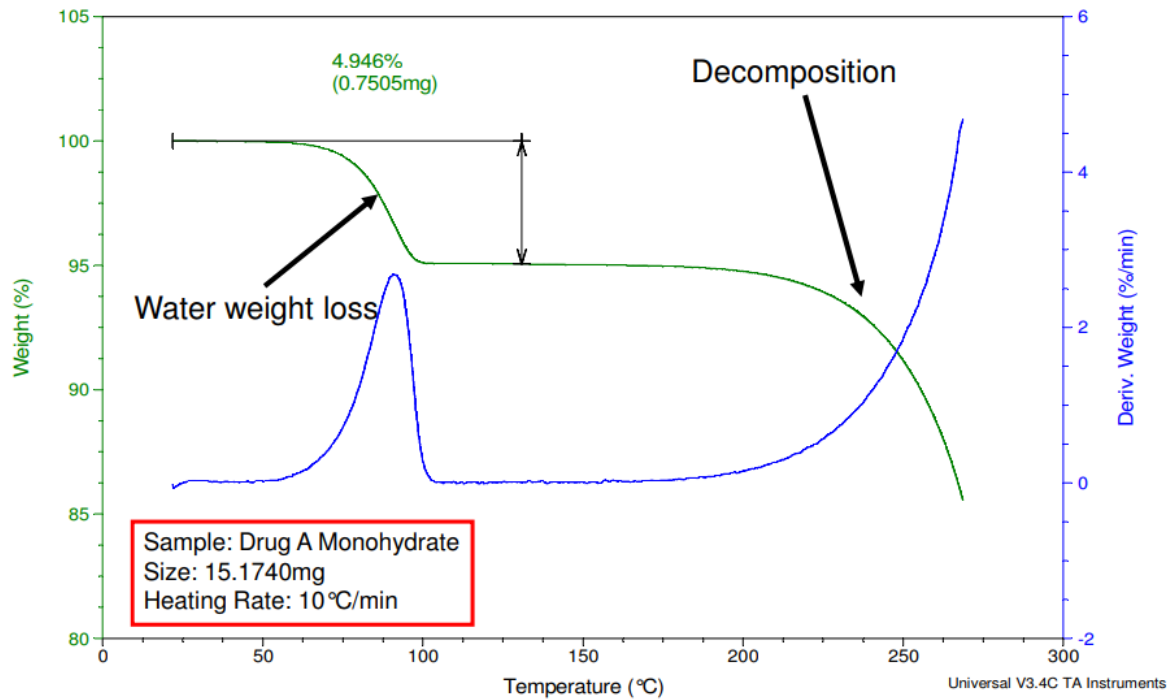
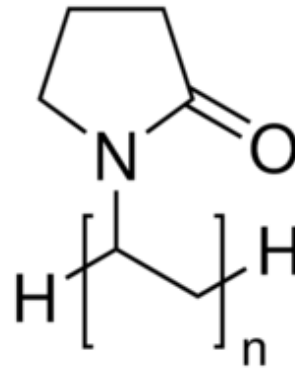
- Determinarea compoziției sistemelor multicomponent



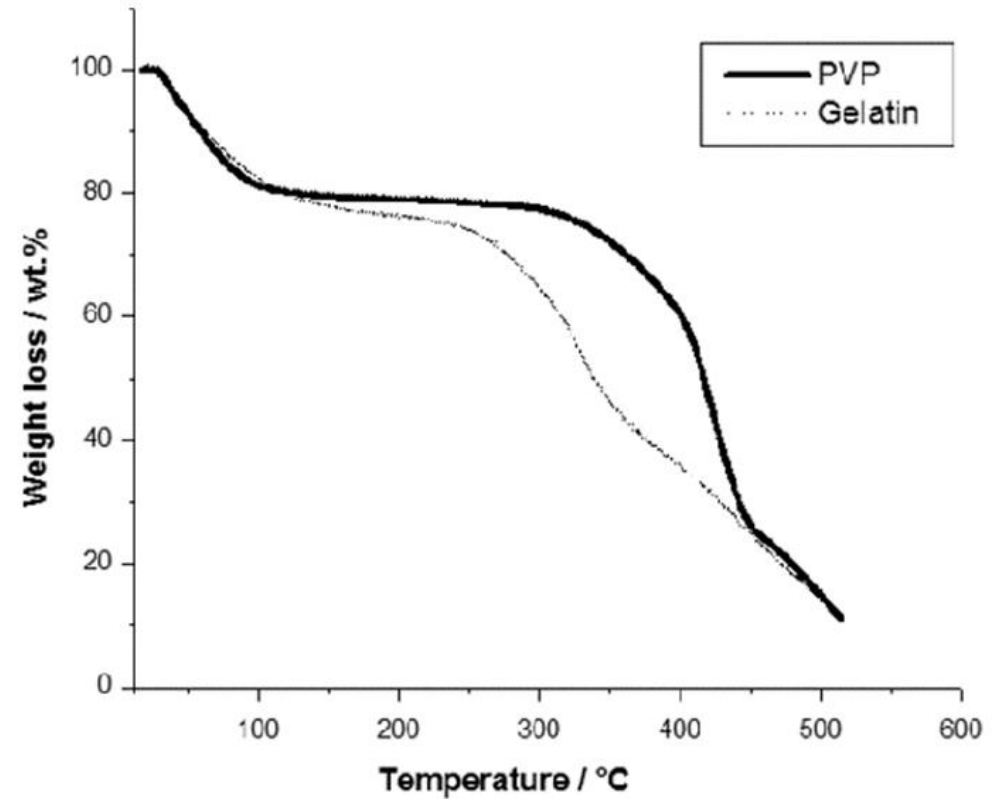
**Figura I.14.** Determinări TG pentru PVC pur și pentru amestecuri PEHD–PVC (dreapta sus), cu evaluarea pierderii de masă pentru prima treaptă a procesului,  
 $m_i$  = masa între două trepte ale procesului,  
viteza de încălzire 10 K/min

# Aplicațiile analizei termogravimetrice

- Determinarea umidității sau a materialelor volatile



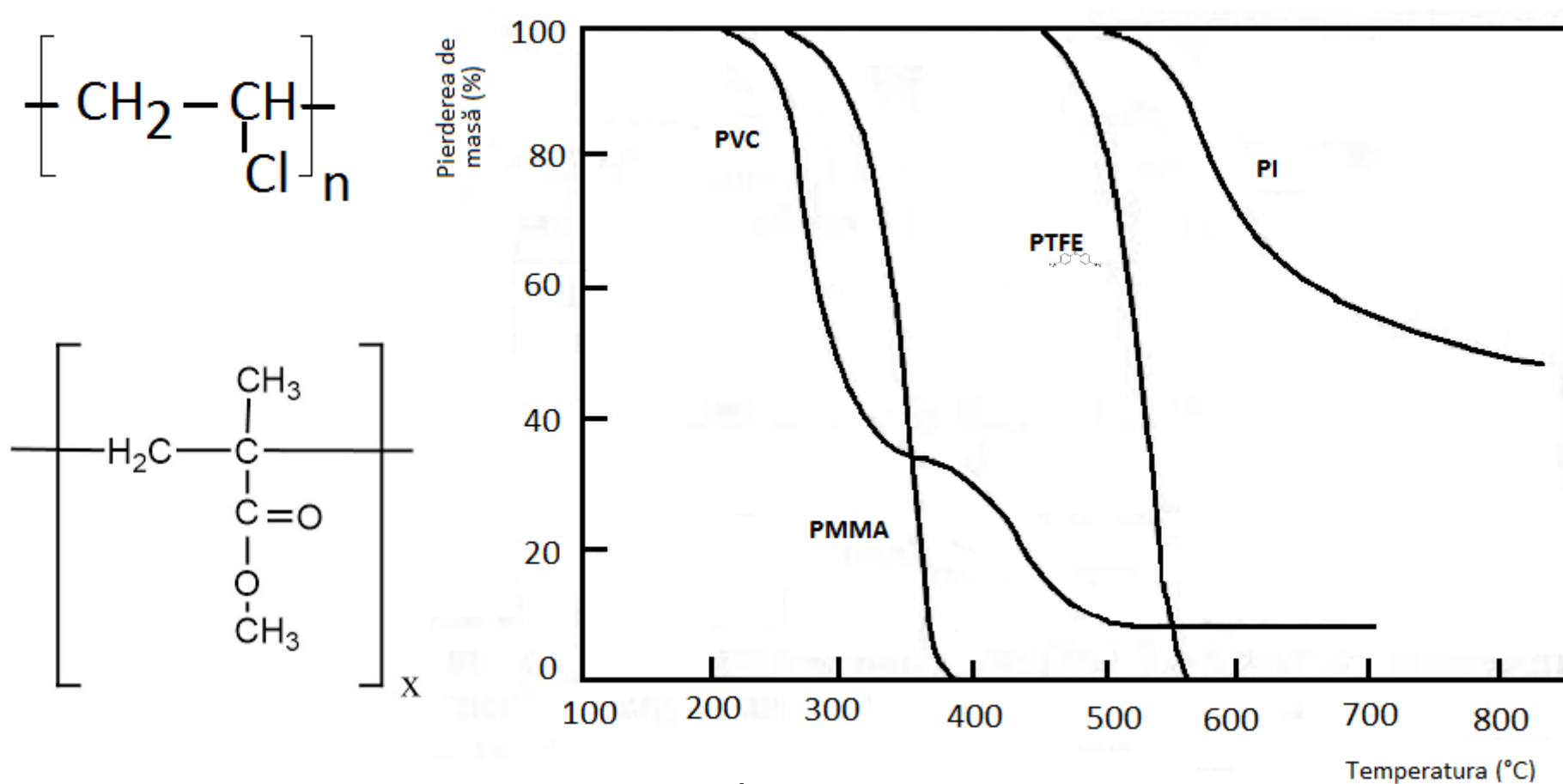
**Figura I.15** Pierderea de apă legată dintr-o substanță biologic activă



**Figura I.16** Pierderea de apă nelegată din PVP și gelatină

# Aplicațiile analizei termogravimetrice

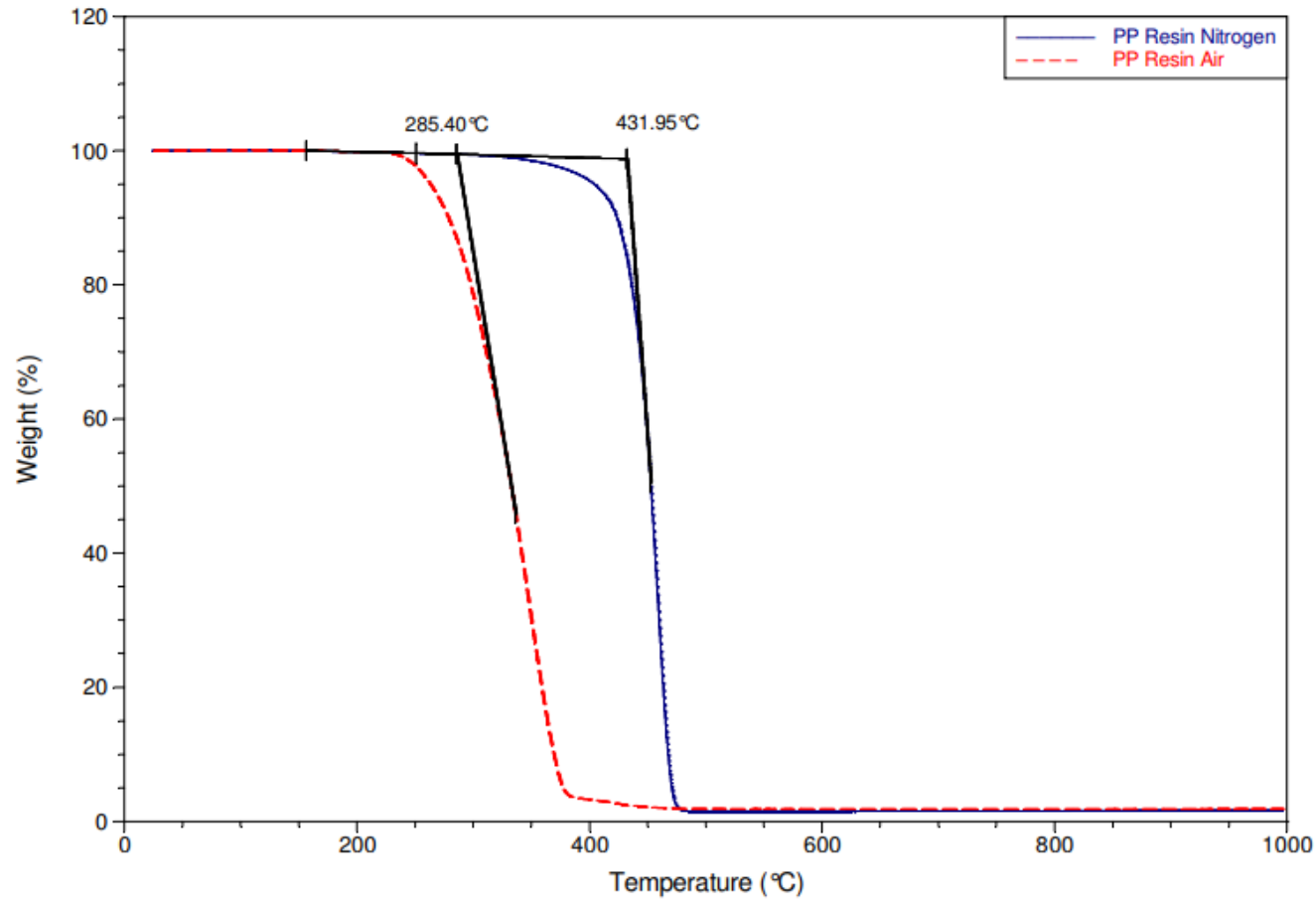
- Determinarea stabilității termice a materialelor



**Figura I.17** Termogramele PVC, PMMA, PTFE și PI

# Aplicațiile analizei termogravimetrice

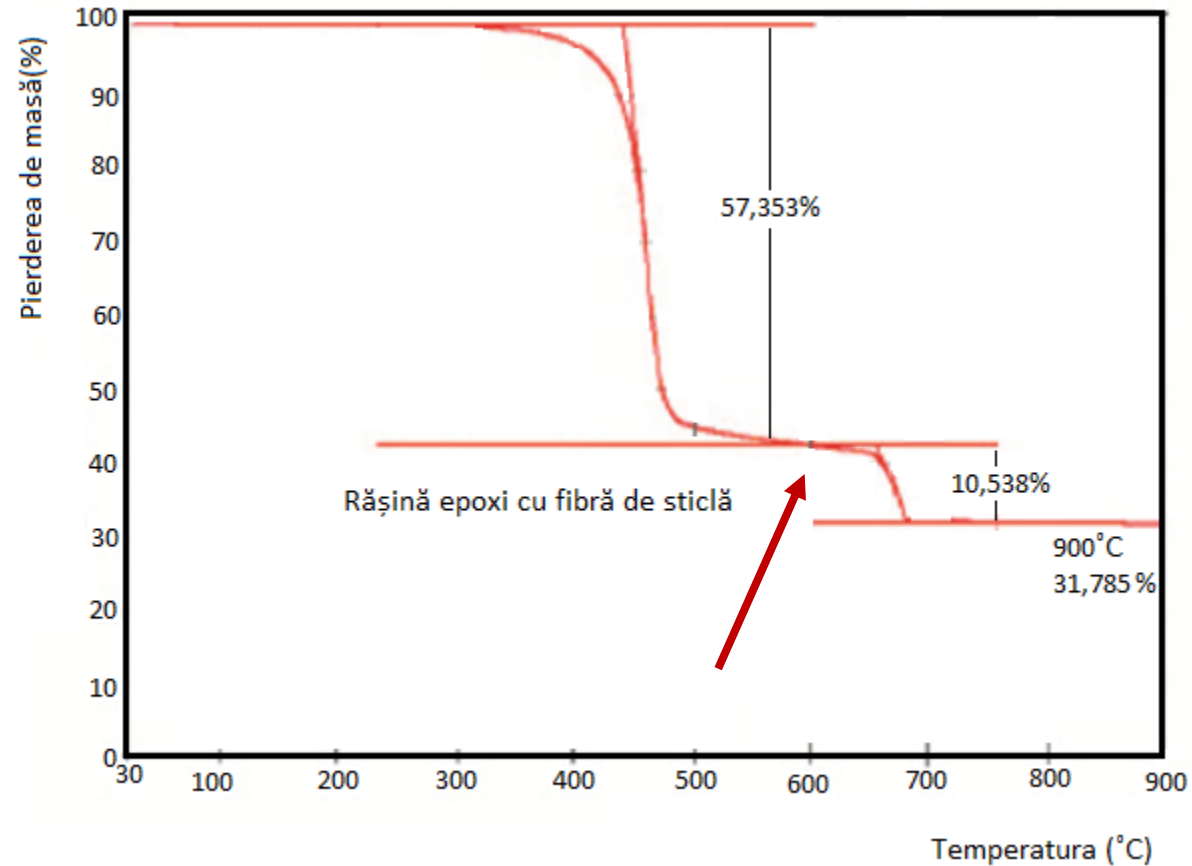
- Determinarea stabilității oxidative a materialelor



**Figura I.18** Termograma descompunerii PP in azot respectiv in aer

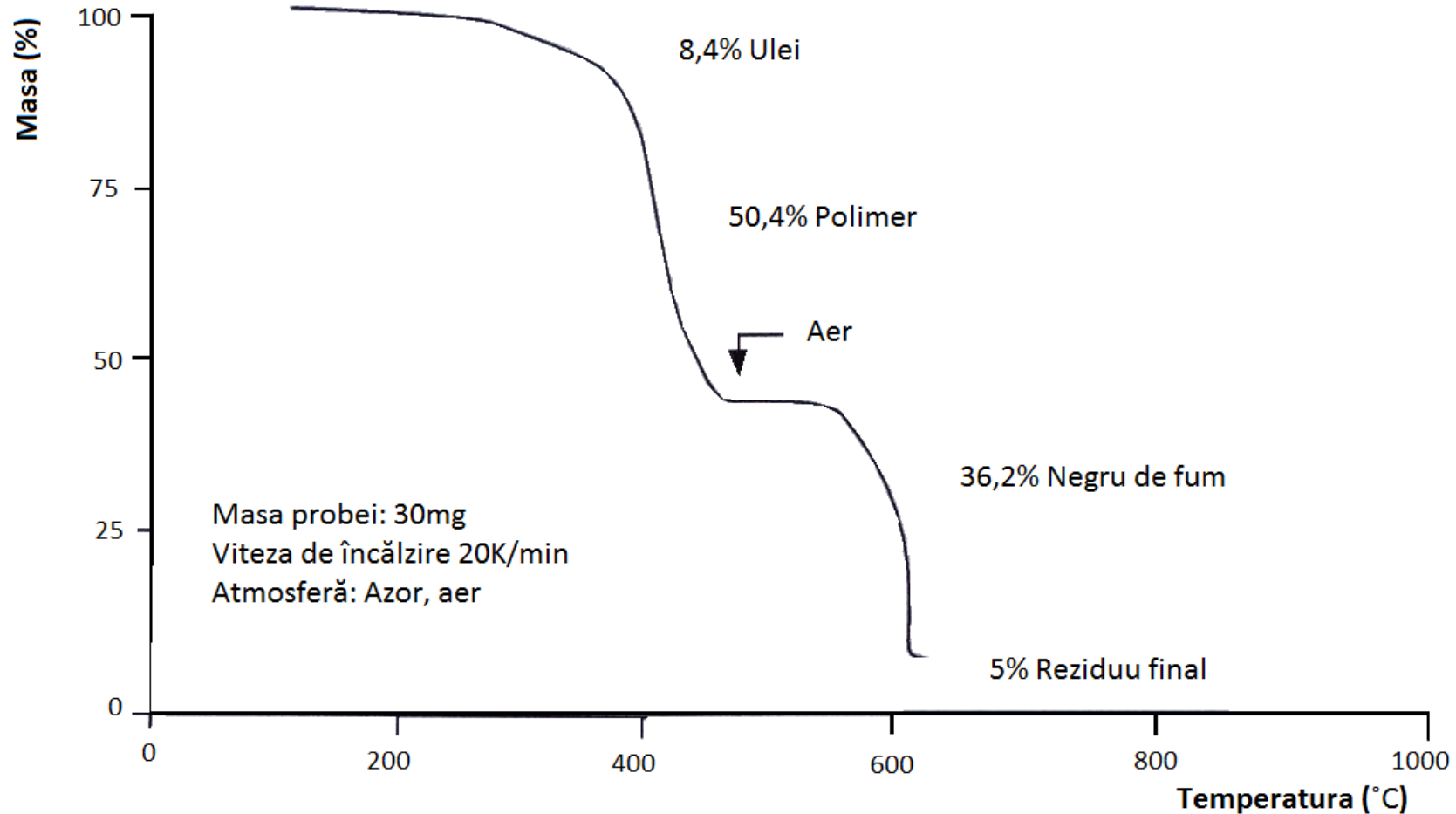
# Aplicațiile analizei termogravimetrice

- Determinarea conținutului de material de umplură



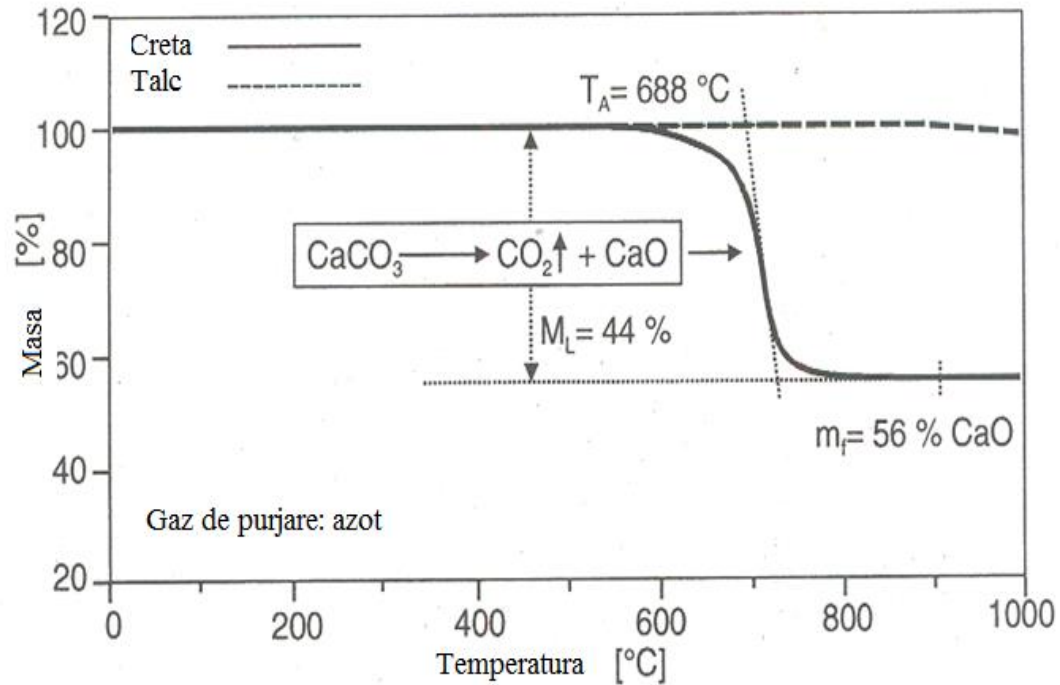
**Figura I.19** Termogramele pentru rășină epoxi armată cu fibră de sticlă

# Stabilirea conținutului de negru de fum



**Figura I.20** Termograma TG la descompunerea cauciucului SBR

# Stabilirea conținutului de material de umplură



**Figura I.21.** Termogramă cretă pură și talc pur

$T_A$  = temperatura de început,

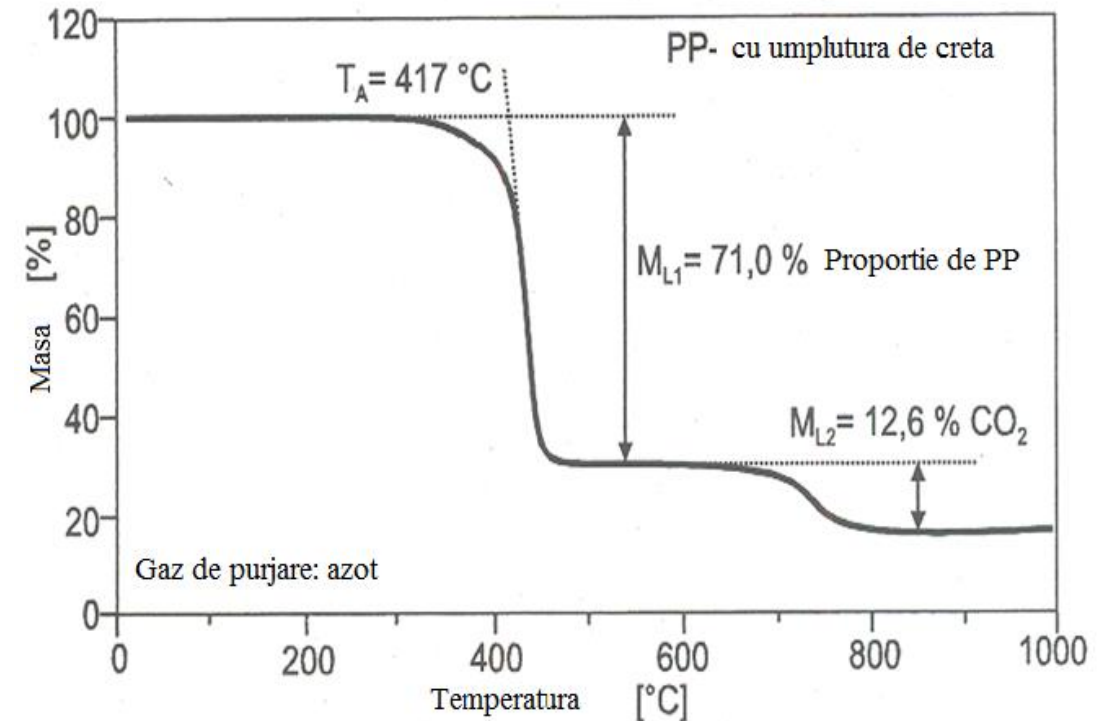
$M_L$  = pierderea de masă,

$m_f$  = masa la temperatura finală,

- viteza de încălzire 10 K/min,

- masa inițială aproximativ 10 mg,

- gaz de purjare azot.



**Figura I.22.** Termograma compozitului cretă – PP

$T_A$  = temperatura de început,

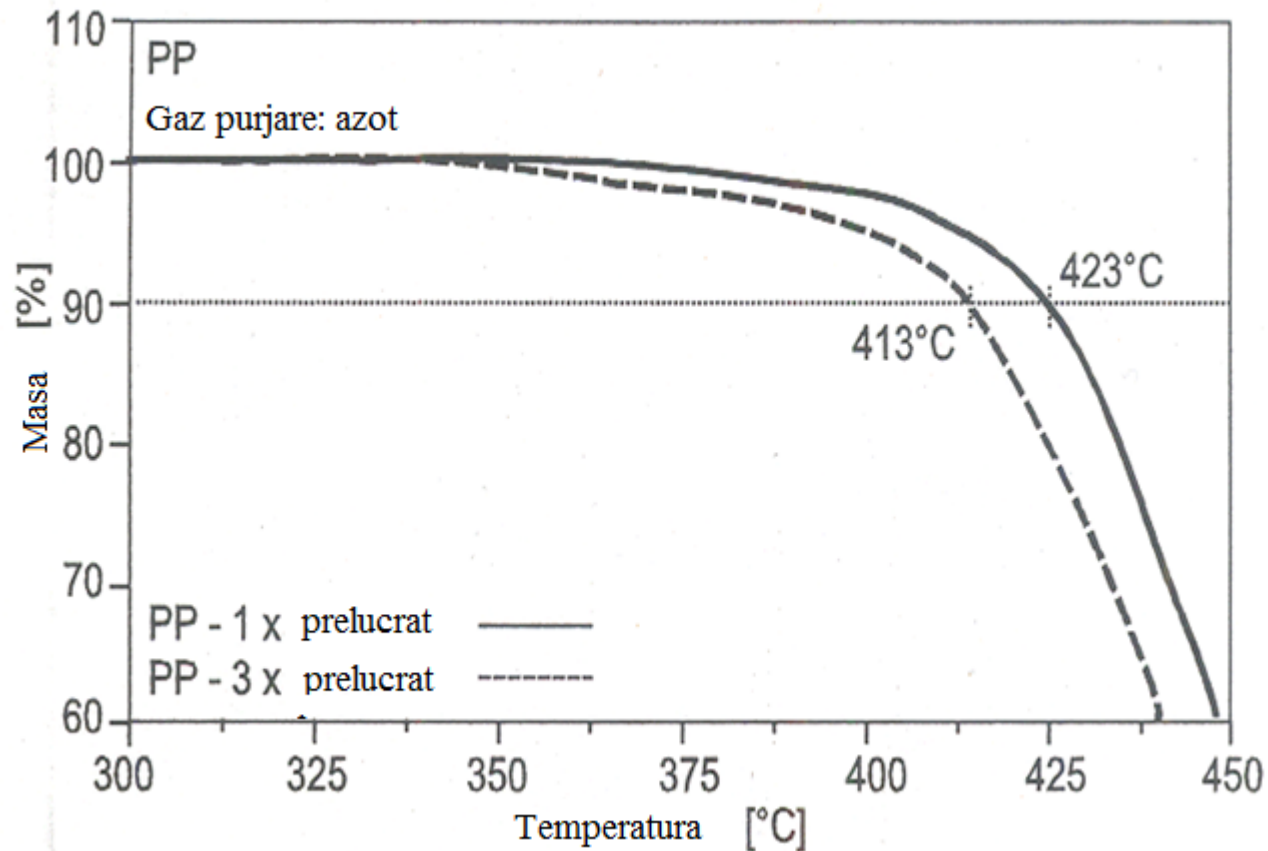
$M_{L1}$ ,  $M_{L2}$  = pierderile de masă,

- viteza de încălzire 10 K/min,

- masa inițială 17,7 mg,

- gaz de purjare azot.

# Influența prelucrării multiple asupra procesului de descompunere



**Figura I.23.** Termogrăma PP prelucrată o singură dată și respectiv de 3 ori.

- Viteza de încălzire 10 K/ min,
- masa inițială aproximativ 10 mg,
- gaz de purjare: azot