

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Metode toplinske analize

Interna skripta za studente poslijediplomskog studija
Kemijsko inženjerstvo i primijenjena kemija

Izv. prof. dr. sc. Jelena Macan

Zagreb, 2017.

Ova skripta namijenjena su studentima radionice Toplinske metode analize poslijediplomskog doktorskog studija Kemijsko inženjerstvo i primijenjena kemija Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije i svim drugim zainteresiranim čitateljima. Svrha im je pružiti uvod u skupinu metoda toplinske analize i dati pregled načina rada i primijene pojedinih metoda.

S obzirom da je ovo prvo izdanje skripata, svaka primjedba i ispravka je dobrodošla. Stoga molim čitatelje da sve primjedbe, nejasnoće i pogreške jave na jmacan@fkit.hr ili osobno autorici. Najljepše zahvaljujem!

Sadržaj

1. Pregled metoda toplinske analize	1
2. Termogravimetrijska analiza	14
Primjene	15
Eksperimentalni parametri	16
Izvedba instrumenta	18
2.1 Analiza oslobođenih plinova	23
3. Razlikovne metode: DTA i DSC	26
Primjene	28
Povijesni razvoj i izvedba instrumenta	32
Eksperimentalni parametri	36
Određivanje bazne linije	39
Kalibracija instrumenta	41
4. Termodilatometrija, TMA i DMA	43
4.1. Termodilatometrija	43
Eksperimentalni parametri i izvedba instrumenta	46
4.2 Termomehanička analiza	49
4.3 Dinamička mehanička analiza	54
Primjene	58
Eksperimentalni parametri i izvedba instrumenta	62
Tumač pokrata	65
Korištena literatura	66

1. Pregled metoda toplinske analize

Metode toplinske analize (TA) definiraju se kao skupina tehnika u kojima se proučava odnos svojstva uzorka i njegove temperature, dok se uzorak kontrolirano grije ili hladi. Navedena je definicija Međunarodne konfederacije za toplinsku analizu i kalorimetriju (ICTAC, engl. *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*), koja okuplja nacionalna ili regionalna društva za toplinsku analizu i kalorimetriju.¹

Ova definicija ispušta tri značajke nekih ranijih definicija:

1. ovisnost svojstava uzorka o vremenu grijanja ili hlađenja (što ukazuje na sve manju važnost izotermnih metoda, kod kojih se prati promjena svojstava uzorka dok je izložen stalnoj temperaturi)
2. rad u definiranoj atmosferi (iako atmosfera znatno utječe na rezultate mjerenja, to čine i drugi čimbenici poput oblika i mase uzorka, vrste lončića i sl.)
3. određeni temperaturni program (razvile su se tzv. uzorkom upravljane metode² kod kojih zagrijavanje uzorka ovisi o mjernom signalu tokom samog mjerenja).

No ICTAC-ova definicija ima svojih nedostataka. U stvarnosti sam uzorak ne grije se ni hladi kontrolirano, već samo pasivno prati kontroliranu temperaturu peći. Pri tom dolaze do izraza razni efekti prijenosa energije i temperaturno zaostajanje (engl. *thermal lag*) uzorka za temperaturom peći, koje se nastoji kompenzirati ili sasvim ukloniti odgovarajućom izvedbom instrumenata za toplinsku analizu. Pod općenitu definiciju toplinske analize bi također pripadale brojne klasične mjerne metode u kojima se neko svojstvo tvari mjeri u ovisnosti o temperaturi: određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta, vlažnosti zraka, viskoznosti, gustoće, toplinske i električne provodnosti itd. Stoga se pojam metoda toplinske analize u praksi ograničava samo na česte metode s komercijalno dostupnim instrumentima. Pritom se često zanemaruju „proširenja“ drugih poznatih instrumentalnih metoda dodacima za reguliranje temperature uzorka (npr. kod rendgenske difrakcije praha, spektroskopije u infracrvenom području ili Ramanove spektroskopije) koji također odgovaraju ICTAC-ovoj definiciji i koje se smatraju metodama toplinske analize.

Danas se metodama toplinske analize najčešće smatraju sljedeće:

1. Određivanje promjene mase ili oslobođenog plina
 - termogravimetrijska analiza (TGA)
 - analiza oslobođenih plinova (EGA, iz engl. *evolved gas analysis*)
 - emanacijska toplinska analiza (ETA)
 - analiza oslobođenih čestica
2. Određivanje toplinskih svojstava
 - diferencijalna (razlikovna) toplinska analiza (DTA)

¹ ICTAC je osnovan kao ICTA na 1. međunarodnom skupu o toplinskoj analizi, 1965. Sadašnje ime dobiva 1992. zbog velike povezanosti toplinske analize i kalorimetrije.

² SCTA (*sample-controlled thermal analysis*). Ako nije specificirano da je mjerenje SC (npr. SC-TGA), smatra se da slijedi određeni temperaturni program.

- diferencijalna (razlikovna) pretražna kalorimetrija (DSC, iz engl. *differential scanning calorimetry*)
- 3. Određivanje promjene dimenzija i mehaničkih svojstava
 - termodilatometrija (TD)
 - termomehanička analiza (TMA)
 - dinamička mehanička analiza (DMA)
- 4. Određivanje električnih i magnetskih svojstava
 - dielektrična toplinska analiza (DEA)
 - toplinski potaknuta struja (TSC, iz engl. *thermally stimulated current*)
 - termomagnetometrija
- 5. Određivanje optičkih svojstava
 - termooptometrija ili termooptička analiza (TOA)
 - termomikroskopija
 - termoluminiscencija (TL)
- 6. Određivanje akustičkih svojstava
 - termosonometrija (mjeri se zvuk kojeg emitira uzorak)
 - termoakustimetrija (mjeri se promjena / apsorpcija zvuka nakon prolaska kroz uzorak)
- 7. Spektrometrijske metode
 - termodifraktometrija (rendgenska difrakcijska analiza u ovisnosti o temperaturi)
 - termospektrometrija (određivanje spektra uzorka u UV, vidljivom ili IR području u ovisnosti o temperaturi)

Ova skripta detaljnije će obraditi prve tri skupine metoda.

Tu su i *simultane* metode (npr. DSC-TGA ili TMA-DTA) koje istovremeno mjere više svojstava istog uzorka, dok *kombinirane* metode analiziraju dva različita uzorka iz istog materijala. *Vezane simultane* metode imaju poveznicu između dva instrumenta, npr. TGA-FTIR EGA, dok *diskontinuirane simultane* metode hvataju produkt prve analize da bi se kasnije analizirao drugom (npr. DSC-GC EGA), pošto je i tu riječ o istom uzorku, iako ne o istovremenoj analizi. Simultane metode pišu se s crticom između kratica i veznikom „i“ kad se raspišu. Kod vezanih i diskontinuiranih simultanih, obavezno se prvo piše vremenski ranija metoda (npr. TGA-EGA).

Prednosti toplinskih metoda njihova je raznolika primjenjivost (znanost o materijalima, farmakologija, biologija i sl.) te rastuća kvaliteta i pristupačnost instrumenata. Razvojem instrumenata poboljšana je ne samo kvaliteta mjernih sustava, nego i lakoća rukovanja, brzina mjerenja, mogućnost kalibriranja i iscrpna obrada mjernih podataka. Neke metode toliko su brze i jednostavne za uporabu da mogu poslužiti kao osiguranje kvalitete u proizvodnji. No to lako dovodi korisnika do zabluda i krive interpretacije rezultata. Naime, rezultati metoda toplinske analize rijetko su jednoznačni, a dobivene krivulje mogu se pogrešno protumačiti. Uz to stalno treba imati na umu da to u pravilu nisu termodinamički ravnotežne metode, iako neka izotermna mjerenja to mogu i biti. Također su često destruktivne metode, tj. uzorak se zagrijavanjem uništava. Da bi se spriječile pogrešne interpretacije rezultata i za kvalitetnu primjenu metoda toplinske analize treba dobro poznavati njih same, utjecaje uvjeta mjerenja te

fizikalno-kemijska svojstva ispitivanih uzoraka. U suprotnom neće biti moguće dobiti pouzdane i korisne rezultate analize.

Pojedine metode toplinske analize bolje su ili lošije prilagođene određenim namjenama. Tablica 1.1 daje pregled prikladnosti pojedinih metoda za različite namjene. Neke od njih mogu biti djelomično prikladne (u tablici označeno kružićima), pa se rabe kada prikladnija metoda nije dostupna. Tako DSC nije baš pogodan za promjene kod kojih dolazi do promjene mase jer ona utječe na odziv instrumenta, a oslobođeni plinovi mogu izazvati koroziju DSC mjerne ćelije. Iako se kristalizacija i taljenje mogu pratiti s TMA, neprilike može izazvati lijepljenje rastaljenog uzorka za mjernu probu. Talište se s DMA može odrediti samo ako uzorak dovoljno dugo zadrži oblik.

Tablica 1.1 Prikladnost pojedinih metoda toplinske analize za različite namjene. Prikladno: + Djelomično prikladno: ° Nije prikladno: -

	DSC	DTA	TGA	TMA	DMA	TOA	TL	EGA
talište	+	°	-	°	°	+	-	-
kristalizacija i taljenje	+	°	-	°	-	+	-	-
fazni prijelazi čvrsto-čvrsto, polimorfizam	+	+	-	°	-	+	-	-
staklište	+	°	-	+	+	°	-	-
ispitivanje toplinske prošlosti	+	-	-	+	+	-	-	-
mekšište	-	-	-	+	°	-	-	-
toplinsko rastezanje/stezanje, bubrenje u otapalima	-	-	-	+	-	-	-	-
viskoelastično i prigušno ponašanje, modul elastičnosti	-	-	-	°	+	-	-	-
specifični toplinski kapacitet, entalpijske promjene	+	°	-	-	-	-	-	-
sastav	+	-	+	-	-	-	-	+
sadržaj punila	°	-	+	-	-	-	-	-
sublimacija, hlapljenje, desorpcija	+	°	+	-	-	+	-	+
toplinska postojanost/degradacija, piroliza	°	°	+	°	-	°	-	+
oksidacijska postojanost	+	+	+	°	-	-	+	-
reakcija (npr. polimerizacija)	+	°	°	+	+	-	°	-
čistoća kristalnih nepolimernih tvari	+	-	+	-	-	°	-	-
kinetika i modeliranje	+	°	+	-	-	-	-	°
osiguranje kvalitete, odabir proizvoda	+	°	+	°	°	+	°	+

Radi usporedivosti rezultata metoda toplinske analize uvijek je potrebno navoditi uvjete rada, tj. eksperimentalne parametre kao što su primjerice brzina zagrijavanja, ili pak vrsta opterećenja kod TMA. Potrebno je navesti i tip instrumenta, pošto sama izvedba instrumenta utječe na rezultate. Najvažniji parametri koji utječu na rezultate su:

- uzorak
- lončić
- brzina zagrijavanja ili hlađenja
- atmosfera

- masa i raspodjela uzorka.

U ovom poglavlju uglavnom su navedeni parametri koji jednako utječu na sve metode, a specifični utjecaji pojedinih parametara za neku metodu bit će dani u poglavljima za te metode.

I. Atmosfera

Vrsta atmosfere uvelike utječe na rezultate toplinske analize. Većinom se nastoji mjeriti u inertnoj atmosferi, koja neće djelovati na uzorak, no ponekad se namjerno rabi oksidacijska atmosfera da bi se ustanovila npr. otpornost materijala na oksidaciju, udio anorganske (negorive) komponente u materijalu i sl. Moguće je i programirano mijenjati atmosferu tijekom mjerenja, npr. kod karakterizacije kompozita s polimernom maticom prvo se pirolizira matica u redukcijskoj atmosferi, a zatim se prebaci u oksidacijsku atmosferu da bi se spalila ugljična vlakna koja su otporna na pirolizu. Oksidacijska atmosfera najčešća je podvrsta reakcijskih atmosfera koje reagiraju s uzorkom. Razlikuju se još i korozivne atmosfere, koje mogu reagirati s lončićem i mjernom ćelijom ili peći instrumenta i tako ih oštetiti. Naravno, izbjegava se rad u korozivnoj atmosferi.

Kao inertna atmosfera najčešće se rabi dušik. Nikad nije moguće u potpunosti ukloniti kisik, pošto i sam dušik iz boce može sadržavati do 10 ppm kisika. Stoga se govori o *uvjetima niske razine kisika*. Za neke uzorke je i zrak inertna atmosfera, pošto nije dovoljno jaki oksidans. Za mjerenja u zraku može se izravno pumpati zrak iz okoliša, no bolje je rabiti „sintetski zrak“ (smjesa 79 % dušika i 21 % kisika) u tlačnim bocama koji ne sadrži vlagu ni CO₂. Zrak je također pogodna atmosfera za kalibraciju instrumenta, pošto zbog visokog sadržaja dušika ima slična toplinska svojstva kao dušik, pa se ista kalibracija može rabiti za mjerenja u dušiku i u zraku. Dušik može biti i reaktivna atmosfera za metale, koji pri visokim temperaturama stvaraju nitride. Argon se kao inertna atmosfera rabi kod EGA detekcije plinova masenom spektroskopijom ako se ispituje udjel CO u plinu, pošto dušik ima jednaku molekulnu masu kao CO. Helij zbog svoje izvrsne toplinske provodnosti može poboljšati prijenos topline i time smanjiti vrijeme odziva instrumenta (tzv. vremensku konstantu), a veoma je prikladan i za niskotemperaturna mjerenja. No zbog visoke provodnosti teško ga je zagrijati iznad 1300 °C.

Kisik je najčešća reakcijska atmosfera, a ako se rabi za ispitivanje oksidacije i spaljivanja uzoraka ne mora biti jako čist. CO₂ je reakcijska atmosfera za reakcije karboksilacije. I vodena para može se rabiti kao reakcijska atmosfera, npr. za uplinjavanje ugljena. Otrovn i zapaljivi plinovi, kao što su CO, H₂, CH₄, NH₃, H₂S, SO₂, moraju se hvatati na izlazu iz instrumenta. Stoga upotreba tih reakcijskih atmosfera zahtijeva stručno i obučeno osoblje i instrumente s dodatnom opremom. Kad se vodik rabi kao reducirajuća atmosfera, npr. u termodilatometriji radi sprječavanja nastajanja oksida na površini uzorka ili u

TGA za redukciju oksida, najbolje je rabiti inertizirani vodik: 4 %-tnu smjesu vodika u argonu, tako da mu koncentracija bude ispod eksplozivne.

Atmosfera se većinom osigurava preko stalnog protoka plina kroz mjernu ćeliju ili peć instrumenta (engl. *purge gas*). Propuhivanje plina održava uvjete odvijanja reakcije jednolikim odnoseći produkte. Važno je protok održavati stalnim tijekom mjerenja pošto su neke metode (posebice TGA) osjetljive na fluktuacije u protoku. Pod uvjetom da nema fluktuacija, protok plina u rasponu 20 – 100 mL/min uglavnom ne utječe na rezultate mjerenja. Pretjerano veliki protok plina može ispuhati uzorak iz lončića ili hladiti mjernu ćeliju. Stoga se protok plinova mjeri rotametrom ili elektroničkim Thomasovim mjerilom³. Takvo mjerilo može biti dio sklopa za automatsko prebacivanje protoka plina (npr. iz inertnog u reaktivni), te omogućivati regulaciju protoka preciznošću od 1 mL/min, ali potrebno ga je kalibrirati za plin koji se rabi (obično je prethodno kalibriran za najčešće rabljene plinove). Treba imati na umu da će stvaran protok plina unutar instrumenta rasti s porastom temperature uslijed povećanja volumena s temperaturom.

Protok plina također štiti senzor i ćeliju ili peć od korozivnih ili onečišćujućih produkata raspada uzorka. Stoga se kod osjetljivih instrumenata, kao što je mikrovaga ili TMA ćelija, rabi dodatni **zaštitni plin** (engl. *protective gas*), koji se kroz instrument propuhuje i između i nakon mjerenja.

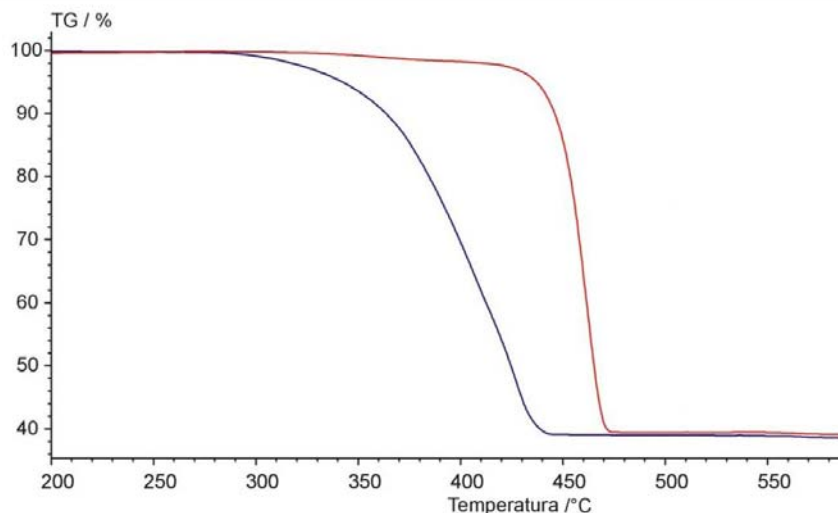
U slučaju da se kroz mjernu ćeliju ili peć ne propuhuje plin, radi se u tzv. vlastitoj atmosferi (engl. *self-generated atmosphere*) produkata reakcije, no takav način rada ne preporučuje se zbog mogućeg onečišćenja ili čak oštećenja ćelije. Ako je nužno radi praćenja utjecaja plinovitih produkata na odvijanje reakcije, vlastitu atmosferu može se stvoriti zatvaranjem lončića s uzorkom, o čemu je detaljnije pisano u odjeljku o lončićima. Neki instrumenti omogućuju rad s nadtlakovima (npr. do 10 MPa za HP-DSC, 15 MPa za HP-TGA, predmetak HP iz engl. *high pressure*), najčešće uz pomoć posebnih visokotlačnih ćelija. Tako se npr. mogu odrediti adsorpcijske izoterme plinova na različitim adsorbensima. Vakuum se pak primjenjuje za određivanje hlapivih tvari (npr. plastifikatora) odvojeno od plinovitih produkata reakcije, pošto se pod vakuumom temperatura njihovog hlapljenja pomiče naniže, dok je utjecaj na temperaturu reakcije puno manji ili nikakav. Posebni dodaci omogućuju rad pod vrlo visokim vakuumom (UHV, *ultra high vacuum*) od 10^{-4} Pa.

Vrijeme potrebno da se pri određenom protoku zaostali zrak u mjernoj ćeliji ili peći zamijeni željenom atmosferom može se procijeniti uz pretpostavku eksponencijalnog propuhivanja. Pri tom se smatra da je ćelija nepropusna za plinove i da u njoj nema „mrtvog volumena“, tj. odvojenih dijelova sustava koji nisu hermetički zatvoreni (npr. cijevi ili provodi koji se ne propuhuju novom atmosferom). Tako koncentracija plina u nekom vremenu, c , ovisi o početnoj koncentraciji plina c_0 , vremenu t , volumenu ćelije V i protoku $\frac{\Delta V}{\Delta t}$:

³ engl. *mass flow meter*, djeluje na osnovi preciznog mjerenja toplinske bilance, tj. promjene temperature plina zagrijavanog električnim grijačem.

$$c = c_0 \exp\left(-\frac{t \Delta V}{V}\right) \quad (1.1)$$

Ako se računa za kisik u ćeliji koja se propuhuje dušikom, dovoljno je samo 10 minuta da se koncentracija kisika s početnih 21 % spusti na nekoliko ppm. No uz „mrtvi volumen“ i nedovoljnu nepropusnost ćelije, ovaj račun zanemaruje i apsorpciju kisika na mjernoj ćeliji i njegovu difuziju iz zraka kroz dugačke plastične cijevi za dovod dušika u mjernu ćeliju. Stoga je kod rada u uvjetima niske razine kisika potrebno napraviti test prisutnosti kisika. Kod TGA to se radi izotermnim mjerenjem gubitka mase aktivnog ugljika pri 700 °C, maksimalna dozvoljena brzina izgaranja zbog zaostalog kisika je 10 µg/min. Kod DSC se u otvorenom lončiću zagrijava nekoliko miligrama nestabiliziranog polietilena (folija za zamatanje) brzinom 10 K/min od 100 do 300 °C – ako ima kisika javit će se egzotermni maksimum iznad 200 °C. Da se osigura potpuno uklanjanje kisika, potrebno je instrument prvo evakuirati a zatim ispuniti dušikom. Na slici 1.1 prikazana je razlika TGA krivulja degradacije polipropilena u dušikovoj atmosferi, u slučaju kad je instrument prije mjerenja propuhivan dušikom 30 min i u slučaju kad je evakuiran prije punjenja dušikom. Vidi se da je i nakon 30 min zaostalo dovoljno kisika da dođe do oksidativne razgradnje, dok je nakon evakuiranja postignuta čista piroliza ovog polimera.



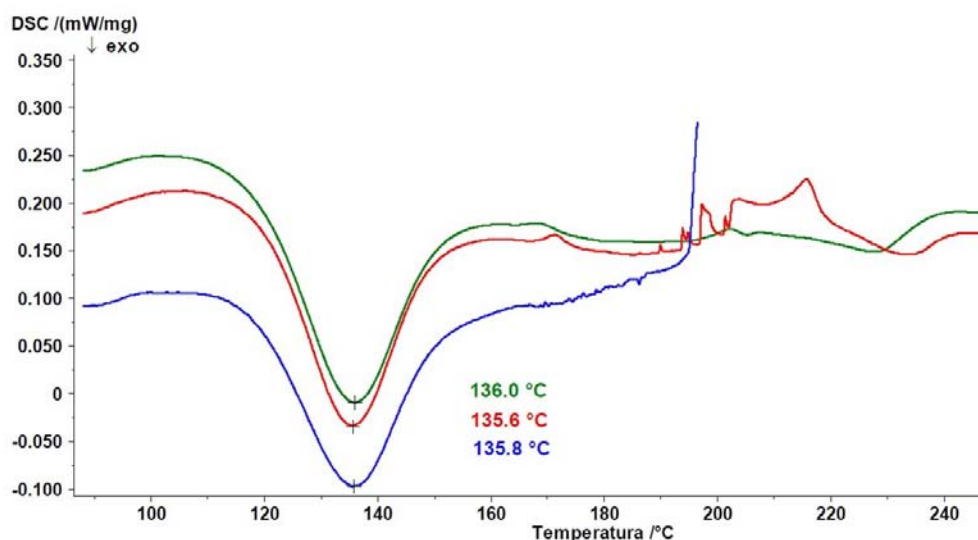
Slika 1.1 Termogravimetrijske krivulje razgradnje polipropilena u dušikovoj atmosferi, plava linija – propuhivanje instrumenta dušikom 30 min prije mjerenja, crvena linija – evakuiranje instrumenta prije punjenja dušikom

II. Lončić

Lončići se rabe samo u nekim metodama toplinske analize, npr. nisu primjenjivi kod određivanja mehaničkih svojstava. Ovdje navedeni utjecaji vrijede većinom za DSC i TGA metode.

Lončići na rezultate mjerenja mogu utjecati na nekoliko načina. Prvi je (ne)omogućavanje pristupa atmosfere uzorku. Duboki lončići mogu otežati razmjenu plinova između uzorka i atmosfere, plitki pak olakšati. Kod TGA instrumenata čak se rabe platforme za uzorke (bez bočnih stijenki) ili pak

mrežasti držači uzorka kroz koje plin može strujati, da bi se omogućio što bolji kontakt plina s uzorkom. Uzorak se može održavati u ravnoteži s produktima degradacije (tzv. vlastita atmosfera) ako se lončić poklopi poklopcem s dovoljno uskom rupicom (promjera 50 μm) koja ograničava difuziju plinova iz lončića i u lončić. Tako se, primjerice, eliminira hlapljenje vode iz uzorka, pa se DSC-om kod reakcija kod kojih se oslobađa voda vidi samo entalpija reakcije, a ne njezino preklapanje s endotermnom entalpijom isparavanja vode. U pravilu se izbjegava u potpunosti hermetičko zatvaranje lončića pošto bi oslobođeni plinovi doveli do prevelikog porasta tlaka i konačne deformacije lončića, a time i gubitka kontakta sa sensorima. Za slučajeve kad je to potrebno postoje posebni visokotlačni lončići, a na slici 1.2 uspoređene su DSC krivulje očvršćivanja fenolne smole, prilikom čega dolazi do nastajanja vode, u zatvorenom lončiću, tlačnom lončiću i visokotlačnom lončiću. Snimanjem istog uzorka poklopljenog na različite načine može se olakšati interpretacija toplinskih efekata.



Slika 1.2 DSC krivulje očvršćivanja fenolne smole u zatvorenom aluminijskom lončiću (do 5 bara, plava krivulja), tlačnom lončiću (do 20 bara, crvena krivulja) i visokotlačnom lončiću (do 100 bara, zelena krivulja)

Kod vlažnih uzoraka kod kojih je bitan točan udjel vlage, uzorci se prvo hermetički zatvore, a poklopci se probuše ili uklone neposredno prije početka mjerenja. Hermetički zatvoreni lončići rabe se kod određivanja tališta spoja s kristalnom vodom, ili kod određivanja staklišta materijala koji u sebi ima zarobljene hlapljive komponente (npr. plastifikatori u polimerima, koji porastom gibljivosti makromolekula lakše difundiraju iz materijala, što se vidi kao superponirani efekt na staklištu). Kod hermetičkog zatvaranja međutim treba uzeti u obzir i porast tlaka plina prisutnog u lončiću zagrijavanjem, stoga je u pravilu nužno bušenje poklopca za zagrijavanje iznad 200 °C, ili pak korištenje visokotlačnih lončića (slika 1.2). Poklopci također služe za sprječavanje gubitka uzorka (prejakim protokom plina ili pucanjem uzorka uslijed naprezanja), te za smanjenje radijacije infracrvenog zračenja s uzorka (i time mjerne nesigurnosti), pošto su poklopci većinom metalni i njihova zrcalna površina slabo emitira i

apsorbira zračenje. Kod DSC mjerenja korištenjem poklopaca se također ujednačuju gubici topline radijacijom kod mjernog i kod referentnog uzorka.

Oblik, masa, toplinska provodnost i toplinski kapacitet lončića mogu utjecati na oblik mjerne krivulje, ali to se većinom kompenzira izvedbom instrumenta ili njegovom kalibracijom. Lagane (tankostijene) aluminijske posudice rabe se u DSC mjerenjima za bolje razdvajanje toplinskih efekata i jače isticanje slabih efekata.

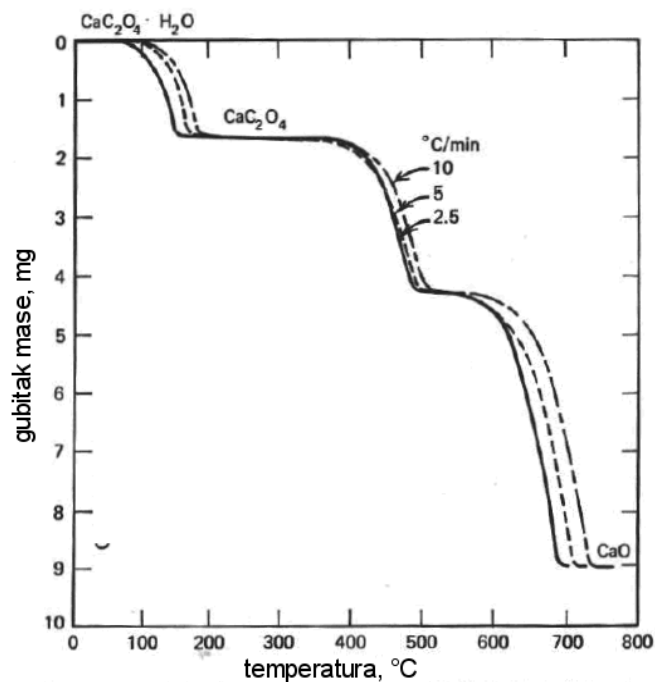
Sastav lončića može djelovati katalitički, pa se primjerice za određivanje vremena indukcije oksidacije koriste bakreni lončići. No odabir materijala lončića većinom ovisi o temperaturnom rasponu u kojem se mjeri – za temperature do 550 °C često se rabe jednokratni aluminijski lončići (talište aluminijske je pri 660 °C), dok se za mjerenja pri višim temperaturama najčešće rabe platinski ili korundni (Al_2O_3) lončići. Čišćenje takvih lončića nakon mjerenja može biti teško, pogotovo ako su namijenjeni DSC mjerenjima kod kojih radi što boljeg dodira s podlogom/termoparom dno lončića mora biti savršeno ravno.

III. Brzina zagrijavanja ili hlađenja, temperaturno područje rada

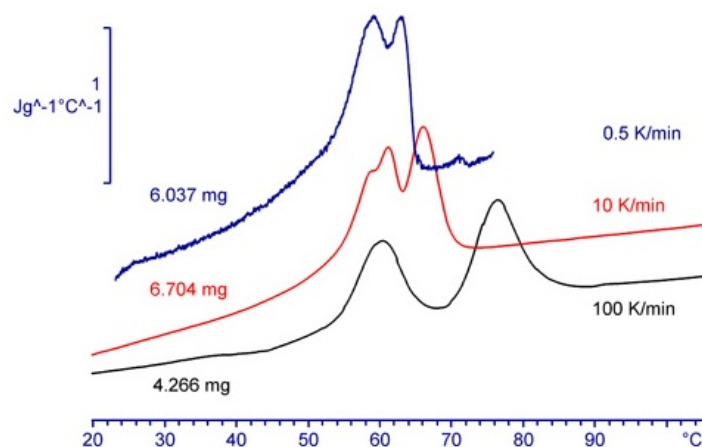
Klasične metode toplinske analize većinom rabe linearne brzine zagrijavanja ili hlađenja⁴ (oznaka β , u K/min). Pošto temperature na kojima se javljaju efekti većinom ovise o brzini zagrijavanja, da bi mjerenja bila međusobno usporediva treba ih raditi istom brzinom. Danas su standardne brzine zagrijavanja od 0,1 do 200 K/min, ali instrumenti mogu raditi u tzv. balističkom načinu čime se postižu nelinearne brzine zagrijavanja reda veličine 1000 K/min.

Primjer utjecaja brzine snimanja na pomak stupnjeva raspada kalcijevog oksalata monohidrata dan je na slici 1.3. Općenito, povećanje brzine zagrijavanja čini toplinske efekte (maksimume, staklišta) vidljivijim ali pogoršava razlučivanje, s obzirom da efekt „ne stigne“ završiti prije početka idućega. Presporo pak snimanje rezultira efektima vrlo slabog intenziteta koji se počinju gubiti u šumu instrumenta. Promjena brzine zagrijavanja također utječe na položaj maksimuma uzrokovanih kemijskom reakcijom, koji se pomiču na više temperature s povećanjem brzine zagrijavanja, što je posljedica kinetike. Temperatura početka faznih prijelaza (engl. *onset temperature*) ne ovisi pak o brzini zagrijavanja, te se rabi za kalibraciju instrumenta. Veća brzina stoga može poboljšati razlučivanje u slučaju da se uzorci (npr. polimeri) počinju raspadati istovremeno s taljenjem. Pri većoj brzini snimanja reakcija degradacije pomiče se prema višim temperaturama dok se talište ne mijenja, pa je moguće razdvojiti taljenje od degradacije (slika 1.4).

⁴ Ukoliko nije drukčije napomenuto, nadalje će se rabiti skraćeni izraz „brzina zagrijavanja“ i kad je riječ o hlađenju.



Slika 1.3 Utjecaj brzine snimanja na pomak stupnjeva raspada kalcijevog oksalata monohidrata u atmosferi helija



Slika 1.4 Razdvajanje taljenja i degradacije tonera za laserski printer povećanjem brzine zagrijavanja do 100 K/min

Materijal od kojeg se rade peći, grijači i termoparovi ovisi o temperaturnom rasponu u kojem instrument treba raditi. Za temperature do 1300 $^\circ\text{C}$ grijači se izrađuju iz nicroma (slitine 80 % nikla i 20 % kroma), do 1750 $^\circ\text{C}$ iz platine i njezinih slitina, a do 2000 $^\circ\text{C}$ iz molibdena. Ako je potrebno postići još više temperature, rabi se visokofrekvencijsko induksijsko zagrijavanje. Za temperature do 2000 $^\circ\text{C}$ rabi se termopar W/Mo, do 1750 $^\circ\text{C}$ Pt/Pt-10%Rh⁵ a do 1100 $^\circ\text{C}$ kromel/alumel⁶.

⁵ Slitina platine s 10 % rodija.

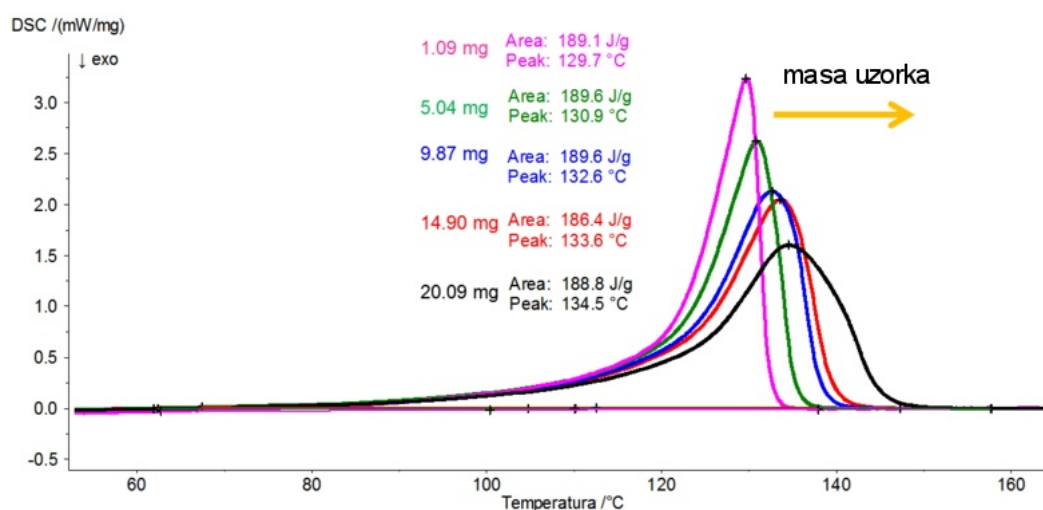
⁶ Slitine nikla: kromel sadrži ~10 % kroma, a alumel otprilike po 2 % mangana i aluminijsa te 1 % silicija.

Tablica 1.2 Usporedba brzina hlađenja za hlađenje od 550 °C do navedene donje granice

Brzina, K/min	donja granica		
	jednostupanjski 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

Instrumenti se na temperature ispod sobne najčešće hlade hladnjacima (na osnovi kompresije i ekspanzije plina) ili tekućim dušikom. Za hlađenje do sobne temperature postoje razni ventilacijski sistemi. U novije vrijeme sve su češći elektrotoplinski (Peltierovi) elementi za hlađenje. Hladnjaci nisu zahtjevni za rad pa se često rabe tamo gdje je skupo ili teško baratati drugim rashladnim sredstvima. Da bi se spriječilo skupljanje inja na površini mjerne ćelije, obično se radi s dodatnim pokrovom i u zaštitnoj suhoj atmosferi. Jednostupanjski hladnjaci rade u temperaturnom rasponu -40 – 400 °C, a dvostupanjski u rasponu -90 – 550 °C. Brzina hlađenja ovisi o željenoj najnižoj temperaturi (tablica 1.2), tako da se za postizanje najnižih temperatura ne može hladiti brže od 2 K/min, a primjerice do 300 °C se može hladiti s 100 K/min. Tekući dušik je najefikasniji i nafilksibilniji način hlađenja instrumenata, pošto može postići najnižu temperaturu (-180 °C) i najveće brzine hlađenja (140 K/min). U balističkom načinu rada instrument se tekućim dušikom može ohladiti s 550 °C na sobnu temperaturu za 5 minuta.

IV. Masa i raspodjela veličine čestica uzorka



Slika 1.5 Utjecaj mase uzorka na oblik i pomak maksimuma na DSC krivulji

Masa uzorka ima slično djelovanje kao brzina zagrijavanja. Slabi efekti bit će uočljiviji kad se mjeri veća količina uzorka baš kao i kod mjerenja velikim brzinama snimanja. Stoga se kod snimanja većim brzinama mogu rabiti manje odvage uzorka. Kad se radi s malom masom uzorka mogu se postići dovoljno tanki slojevi da brzina difuzije produkata ili reaktanata ne igra znatniju ulogu. Slaba toplinska provodnost u debelim uzorcima rezultira „rastegnutijim“ efektom, tj. i tu je isti utjecaj kao kod povećanja brzine zagrijavanja: smanjenje razlučivosti (slika 1.5).

Specifična površina uzorka, tj. raspodjela veličina čestica utječe na temperaturu reakcija koje imaju plinovite produkte ili reaktante (uslijed olakšane ili otežane difuzije plinovitih reaktanata i produkata do i od uzorka), dok ne bi trebala utjecati na reakcije u čvrstom stanju. No u komadnom uzorku dolazi do nekih faznih transformacija koje su posljedica nakupljanja naprezanja, pa se one neće javiti u praškastim uzorcima. Stoga treba biti oprezan kod izvođenja zaključaka o masivnom materijalu iz mjerenja izvedenog na praškastim uzorcima. Kod praškastih uzoraka i nasipna gustoća može utjecati na kinetiku reakcija i sastav vlastite atmosfere nastale reakcijom, te tako dovesti do velikih varijacija između naizgled jednakih uzoraka.

V. *Uzorak*

Kemijski sastav uzorka određuje koja će se atmosfera i koji lončići moći rabiti da se izbjegnu neželjeni efekti. Toplinska svojstva i fazni prijelazi uzorka određuju temperaturni raspon u kojemu će se mjerenje provoditi. Reaktivnost uzorka može odrediti brzinu zagrijavanja i količinu uzorka koja se karakterizira. Na rezultate utječe još topljivost razvijenih plinova u uzorku, te njegova topljinska vodljivost i toplina reakcije (koje mogu izazvati zagrijavanje/hlađenje uzorka van programiranog).

Bez obzira kojom se metodom toplinske analize služili, potrebno je obratiti pozornost na pripravu reprezentativnog uzorka i držati umu koji sve parametri mogu utjecati na svojstva koja se određuju (vanjski ili unutarnji dio materijala, orijentacija ojačavala u kompozitima ili vlakana u drvu, uvjeti i trajanje pohrane materijala prije mjerenja itd.).

VI. *Instrument*

Izvedba instrumenta također utječe na mjerne rezultate. Stoga je dobro poznavati neke osnove mjernih sustava u toplinskoj analizi.

Senzori ili osjetila mijenjaju mjerenu veličinu u električni, većinom analogni signal. Idealni odziv osjetila bio bi linearan, no ne smeta i ako je reproducibilno nelinearan, jer se takvo ponašanje senzora može lako softverski modelirati (npr. ovisnost napona termopara o temperaturi). Osjetljivost senzora (engl. *sensitivity*) njegov je odziv po mjerenoj jedinici (npr. za termopar V/K), no kako se danas i

jako slabi signali mogu pojačati nije više toliko važna. Važniji je šum (engl. *noise*) instrumenta, koji se sastoji od stvarnih fluktuacija mjerene veličine, slučajnih mjernih pogreški senzora te šuma pojačala i analogno-digitalnog pretvornika. Na šum se može utjecati nadzorom smještaja instrumenta, okolišnih uvjeta i sl.

Granica detekcije (engl. *detection limit*), koja se često pogrešno naziva osjetljivošću, najmanja je promjena mjernog signala koja se s nekom sigurnošću može detektirati i mora biti očito veća od pozadinskog šuma, npr. 10 puta veća od srednjeg odstupanja šuma. *Drift* je promjena mjernog signala s vremenom, koji do izražaja dolazi kod dugotrajnih mjerenja. Može se ublažiti npr. termostatiranjem (kod termovage), a reproducibilni drift može se snimiti kao korekcijska krivulja koja se oduzima od mjerenja.

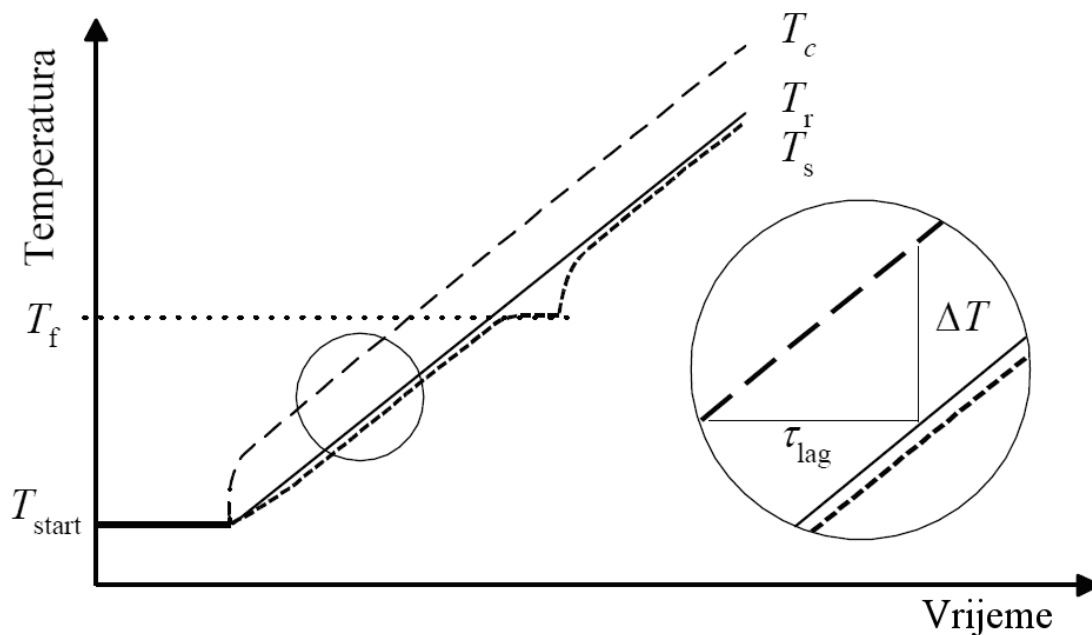
Vremenska konstanta senzora zove se još i vrijeme odziva (mjeri se u sekundama), a definira se kao:

$$\tau = R_{th}C \quad (1.2)$$

gdje R_{th} toplinski otpor spoja s mjerenom tvari a C toplinski kapacitet senzora (termopara). O veličini vremenske konstante ovisi hoće li sensor davati stvarne vrijednosti mjerene veličine, i nakon kojeg vremena. Ako mjerena veličina ostaje stalna, signal senzora se asimptotski približava njezinoj stvarnoj vrijednosti, a ako se linearno mijenja, signal kasni (engl. *lag*) za njom. Što je vremenska konstanta veća, treba dulje za postizanje prave vrijednosti i veće je kašnjenje signala. Dakle, za poboljšanje odziva (a time i razlučivosti) instrumenta, poželjno je smanjiti bilo R_{th} bilo C . To se može postići smanjivanjem mase spoja (npr. uklanjanjem viška materijala) i senzora. Ponekad se rabi izraz granična frekvencija (ω_g), koja je recipročna vrijednost vremenske konstante. Za događaje koji se zbivaju frekvencijom većom od granične pada razlučivost i smanjuje se intenzitet signala.

Temperaturni zaostatak kod dinamičkog načina rada može se kompenzirati programiranjem peći da bude za $\Delta T = \beta \cdot \tau$ toplija tako da bi temperatura uzorka doista odgovarala zadanom temperaturnom programu (slika 1.6).

Analogni signali senzora digitaliziraju se radi elektroničke obrade. Digitalna razlučivost ordinate bira se tako da je u posljednjoj znamenki donekle vidljiv šum, pošto se iz intenziteta šuma može vidjeti radi li sensor kako treba: nije dobar ni preveliki šum, niti potpuna odsutnost šuma – to znači da sensor ne radi! Interval „uzorkovanja“ (engl. *sampling interval*), koji definira koliko se često „uzima“ analogni signal za digitalizaciju, ovisi o vremenskoj konstanti. Što je ona kraća, mora i interval biti kraći da se ne izgubi informacija, pa se kao interval uzorkovanja obično bira 3 – 10 puta kraće vrijeme od vremenske konstante. Prekratki intervali pak daju nepotrebno velike datoteke. Stoga se, bez obzira na vremensku konstantu, za dugotrajna mjerenja kod kojih se ne očekuju nagle promjene mjerene veličine mogu odabrati dulji intervali uzorkovanja.



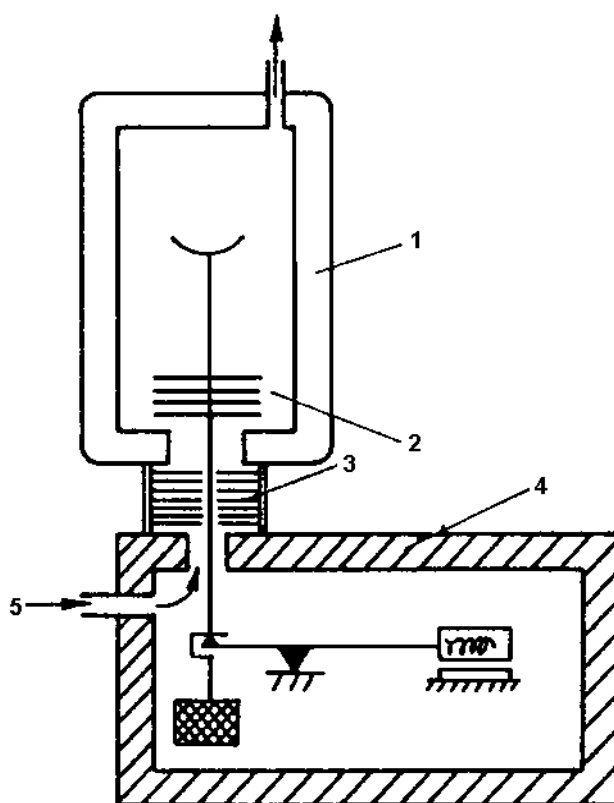
Slika 1.6 Razlika temperature peći, T_c i referentnog uzorka, T_r kod mjerenja stalnom brzinom zagrijavanja β (nagib pravaca); kod endoternog efekta pri T_f dolazi do odstupanja temperature mjernog uzorka, T_s , od one referentnoga

Senzori se moraju redovito kalibrirati da se provjeri je li im je mjerna pogreška/odstupanje u prihvatljivim granicama. Za to su potrebni su referentni materijali točno poznatih svojstava.

Razvoj metoda toplinske analize, kao i većine drugih instrumentalnih metoda, dodatni je zamah dobio razvojem računalne podrške i vođenja mjerenja. Uz mogućnost rada s raznovrsnim temperaturnim programima (stepeničasto ili sinusoidno zagrijavanje, vođenje zagrijavanja prema mjernom signalu) iznimno su proširene mogućnosti analize rezultata, uključujući kinetičko modeliranje. Rutinske analize, primjerice u osiguranju kvalitete proizvoda, mogu biti u potpunosti automatizirane, uključujući čak i evaluaciju rezultata. To lako može zavesti korisnike da uzimaju rezultate računalne analize zdravo za gotovo, bez razumijevanja načina na koji su dobiveni i pretpostavki koje su pritom uzete u obzir. Stoga je za upotrebu metoda toplinske analize u znanosti nužno dobro poznavati osnove rada metode, moguće utjecaje uvjeta mjerenja te uzorak s kojim se radi. Cilj ovih skriptata jest pružiti upravo te osnove.

2. Termogravimetrijska analiza

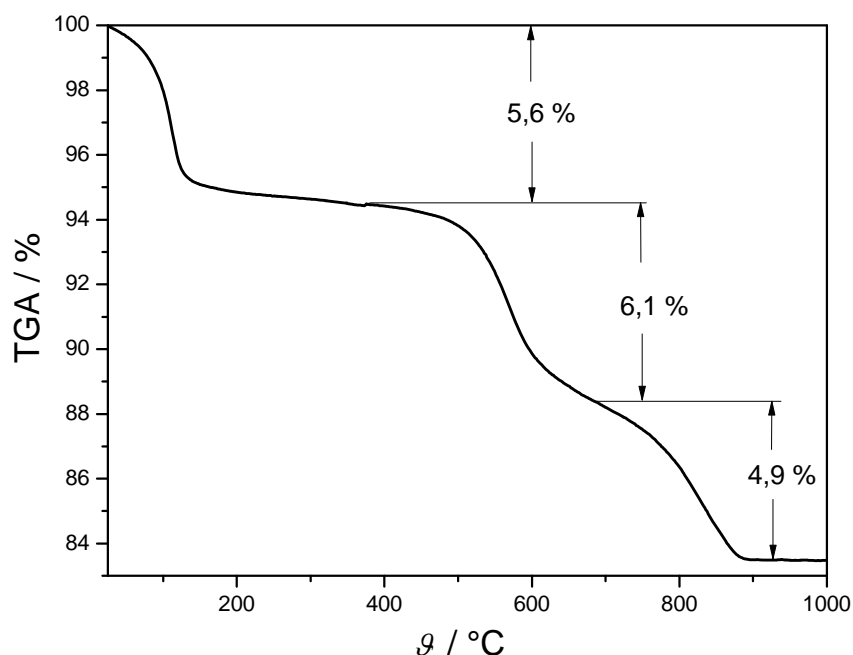
Termogravimetrijska analiza (TGA) prati promjenu mase u ovisnosti o temperaturi ili vremenu, a uređaj kojim se ta promjena prati naziva se termovagom. Naziva se još i termogravimetrijom (taj naziv je neko vrijeme bio i preporučen), ali se uporaba pokrate TG ne preporuča radi moguće zabune s oznakom staklišta, T_g . Derivacijska termogravimetrija (DTG) daje prvu derivaciju termogravimetrijske krivulje s vremenom. U početku je bila metoda za sebe, ali otkada računalna podrška omogućuje jednostavnu numeričku derivaciju svih mjernih podataka, sastavni je dio TGA. Termogravimetrijskom analizom mogu se dobiti informacije o svim promjenama koje rezultiraju promjenom mase: toplinskoj razgradnji (temperaturi početka toplinske razgradnje i gubitku mase tijekom razgradnje) u inertnoj ili reaktivnoj atmosferi, o oksidaciji metala (porast mase uzorka), udjelu vlage u uzorku i sl. Iz nesagorjelog ostatka može se odrediti udjel anorganskog punila u kompozitnim materijalima.



Slika 2.1 Shema termovage: (1) peć, (2) zdjelica za uzorak s toplinskim štitovima, (3) dodatna izolacija vage, (4) termostatirano kućište vage, (5) ulaz inertnog plina

Princip rada termovage je jednostavan: zdjelica na koju se stavlja uzorak uvlači se u peć gdje se uzorak kontrolirano zagrijava. Shema termovage dana je na slici 2.1. Termovage su vrlo precizne i imaju granicu detekcije nižu od 0,1 mg. Da bi se ta preciznost održala u svim uvjetima mjerenja, vaga je zaštićena toplinskim štitovima i propuhivanjem inertnog plina kroz kućište, a stalna temperatura se održava termostatiranjem. Može se regulirati i atmosfera u peći, tako da se reakcije provode u inertnoj ili reaktivnoj atmosferi, ili čak u vakuumu. Tipična

krivulja gubitka mase dana je na slici 2.2. Mogu se primijetiti tri odvojena koraka gubitka mase, koji se mogu kvantificirati. Da bi se olakšala identifikacija procesa koji uzrokuju promjenu mase, TGA metoda se većinom koristi u kombinaciji s DSC ili DTA metodama. Povezivanjem s odgovarajućim detektorom (spektrometrom u infracrvenom području ili masenim spektrometrom) također se mogu analizirati oslobođeni plinovi metodom analize oslobođenih plinova, EGA. Na slici 2.3 prikazane su tipične TGA krivulje za različite pojave koje se mogu određivati tom metodom.

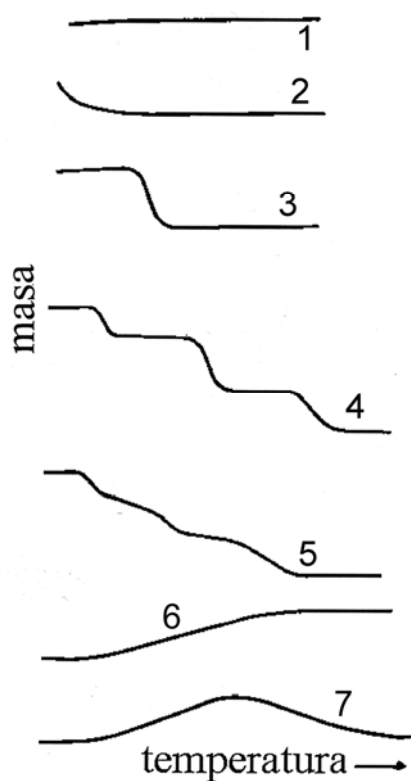


Slika 2.2 Primjer TGA krivulje s tri stupnja gubitka mase

Osim gubitka mase, iz TGA ili još jednostavnije iz DTG krivulja mogu se odrediti karakteristične temperature. Temperatura početka reakcije, T_i , obično se definira kao ona kod koje ukupna promjena mase dosegne granicu detekcije vage (tj. postane vidljiva). Konačna temperatura, T_f , jest ona kod koje je ukupna promjena mase postigla maksimum. Raspon između navedenih temperatura ponekad se naziva reakcijski interval.

Primjene

Termogravimetrijska analiza rabi se istraživanje svih vrsta reakcija kod kojih dolazi do promjene mase, tj. reakcija čvrsto-plinovito, gdje je jedan od produkata ili reaktanata plinovito. Najčešći primjeri su ispitivanje raspona toplinske postojanosti organskih tvari (lijekovi, polimeri), uvjeta degradacije polimera i oksidacije metala. Iz krivulja degradacija polimera može se procijeniti životni vijek polimera pri radnim temperaturama, ali to pretpostavlja da se degradacije pri povišenim temperaturama odvijaju jednakim mehanizmom kao pri sobnoj. To vjerojatno ne odgovara stvarnosti, pošto kod TGA ispitivanja polimer degradira pri temperaturama bliskim talištu, gdje su produkti i reaktanti znatno pokretljiviji, dok je pri nižim temperaturama difuzija plinovitih reaktanata i produkata vjerojatno usko grlo procesa.



Slika 2.3 Tipične TGA krivulje:

- (1) nema promjene,
- (2) desorpcija ili sušenje,
- (3) raspad u jednom stupnju,
- (4) raspad u više stupnjeva,
- (5) raspad kao u (4) bez međuprodukata ili uz prebrzo zagrijavanje,
- (6) reakcija s atmosferom,
- (7) reakcija s atmosferom uz raspad produkta pri višim temperaturama

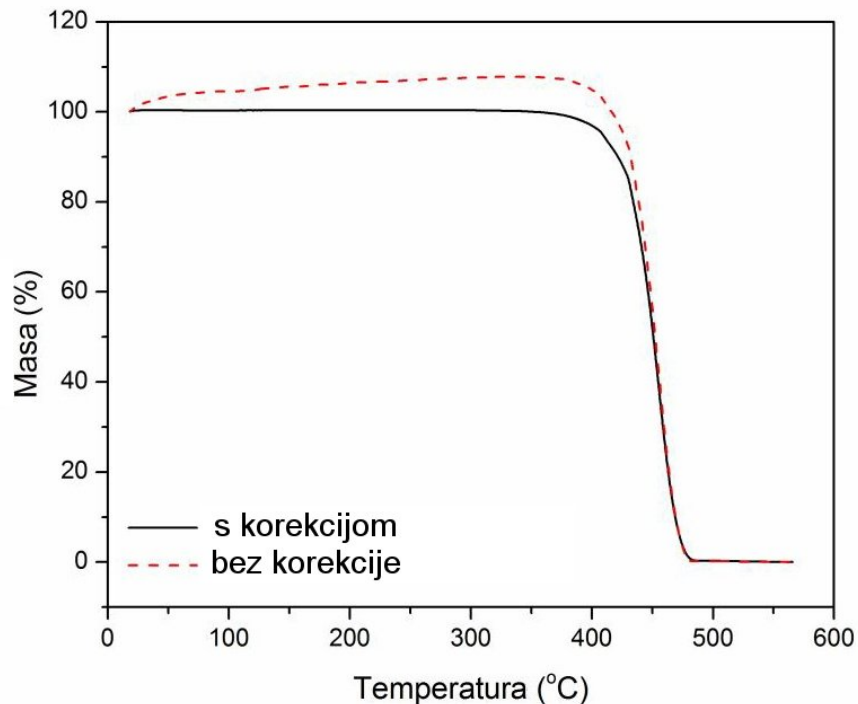
TGA se također rabi za specificiranje odgovarajućih uvjeta sušenja osjetljivih uzoraka, kao što su talozi kod analitičke gravimetrije, i određivanje udjela vlage u uzorku. Osim vlage, mogu se odrediti udjeli svih hlapivih komponenti u uzorku, ili udjeli gorivih komponenti u gorivima. Tako se u ugljenu udio hlapivih komponenti određuje pod atmosferom dušika, da bi se prebacivanjem na kisik odredio udio gorivih tvari.

TGA također može poslužiti za identifikaciju nepoznatih minerala ili polimera, najčešće u kombinaciji s DTA ili DSC, no kako rezultati toplinskih metoda ovise o brojnim eksperimentalnim parametrima, treba pri tome biti oprezan. Konačno, TGA je kvantitativna metoda i može poslužiti za određivanje udjela pojedinih otprije poznatih komponenti u smjesi, preko gubitaka mase vezanih uz njihov raspad. Ovom metodom se čak može pratiti i umreživanje fenolne smole, pošto je jedan od produkata hlapljiva voda, pa su DTG krivulje analogne DSC krivuljama reakcije umreživanja smola.

Eksperimentalni parametri

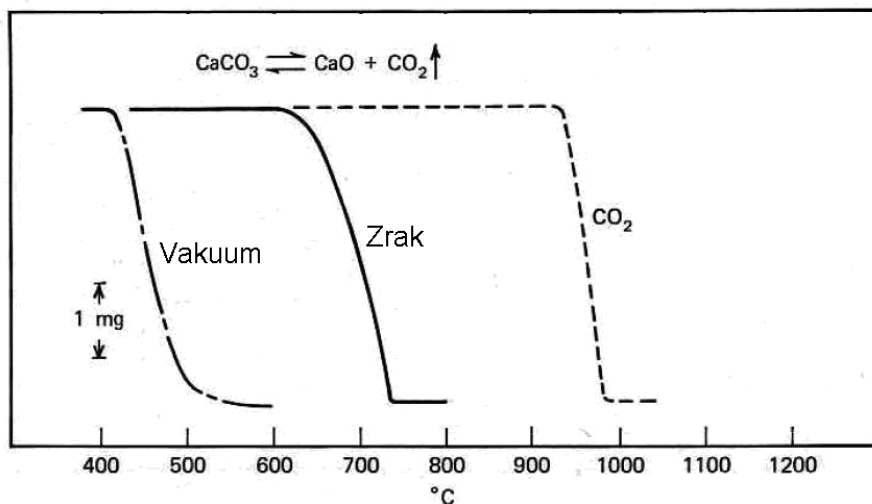
Uz utjecaje atmosfere, lončića te oblika i mase uzorka koji su već spomenuti u prvom poglavlju, kod rada s TGA instrumentima treba dodatno paziti na utjecaj uzgona i konvekcijskih strujanja atmosfere u peći. Uzgon djeluje na lončić s uzorkom tako da mu smanjuje masu za masu atmosfere jednakog volumena. Kako se zagrijavanjem tijekom mjerenja gustoća plina znatno smanjuje, smanjuje se i uzgon te dolazi do prividnog povećanja mase uzorka. Konvekcijska strujanja uslijed nehomogenog zagrijavanja atmosfere u peći imaju sličan utjecaj, no u

modernim instrumentima strujanja su manja zbog manjeg volumena peći i njezine bolje konstrukcije. Prividni porast mase uslijed ovih pojava najčešće se kompenzira snimanjem *korekcijske krivulje* s praznim lončićem, a u slučaju rada s većom količinom uzorka s lončićem ispunjenim inertom jednakog volumena kao što će imati uzorak s kojim se kani raditi. Ta se korekcijska krivulja zatim automatski oduzima od mjerne krivulje (slika 2.4). Korekcijska krivulja također kompenzira promjenu viskoznosti atmosfere, kao i utjecaj magnetskih polja i samog instrumenta na odstupanje temperature, pomak bazne linije i šum mjerenja.



Slika 2.4 TGA krivulja bez korekcije (crtkano) i nakon oduzimanja korekcijske krivulje (puna crta)

Upravo se kod TGA najčešće rabi reaktivna atmosfera. Plin ne mora biti samo reaktant – upotrebom atmosfere plinovitog produkta povratne reakcije ona se pomiče na više temperature, kako je prikazano na slici 2.5 za raspad CaCO_3 . U slučaju rada u vakuumu, plinoviti produkt (CO_2) se uklanja, te je ravnoteža pomaknuta prema produktima: reakcija počinje ranije (pri nižim temperaturama). Ako se pak mjeri u atmosferi CO_2 , prisutnost produkta pomiče ravnotežu prema reaktantu, te se raspad CaCO_3 pomiče prema višim temperaturama. Kod složenih sustava nije uvijek jednostavno odrediti koji su uvjeti optimalni: primjerice, kod degradacije kompozita na osnovi epoksidne smole i ugljičnih vlakana razlučivanje gubitaka mase matice i vlakana ponekad je bolje u zraku, a ponekad u čistom kisiku (kao posljedica kinetike degradacije).



Slika 2.5 Utjecaj atmosfere na reakciju raspada CaCO_3 ; sve krivulje snimljene s jednakom odvagom i brzinom snimanja

Analiza komadnih uzoraka može dovesti do naglog prividnog gubitka mase jer se dio uzorka „gubi“ mehanički, iskakanjem iz lončića, što može biti uzrokovano primjerice naglim oslobađanjem nakupljenog plinovitog produkta. Puknuće uzorka može uzrokovati i prividno povećanje mase uzorka zbog povratnog udara (engl. *recoil*) kod oslobađanja plina.

Oblik TGA krivulje također je pod utjecajem toplinske vodljivosti i gustoće atmosfere (zbog utjecaja na uzgon), a vrlo egzotermne reakcije (npr. oksidacije) mogu utjecati na krivulju lokalnim pregrijavanjem uzorka. Konačno, sama izvedba instrumenta (geometrija držača uzorka, raspored senzora, osjetljivost mjernog mehanizma) utječe na oblik krivulje.

Izvedba instrumenta

Danas TGA instrumenti podržavaju brzine zagrijavanja u rasponu 0,1 – 500 K/min, što se penje do preko 2000 K/min u tzv. *balističkom* načinu zagrijavanja, koje nije striktno linearno. Razvojem instrumentacije konstruirane su termovage s granicom detekcije do 0,1 μg . Mogu raditi u rasponu temperatura od –200 do 2000 $^\circ\text{C}$, ali rijetko u istoj peći. Temperaturni raspon za pojedinu peć ponajviše ovisi o grijačima, ali i o termoparovima (vidi 1. poglavlje). Uz kontrolu sastava atmosfere noviji instrumenti mogu regulirati i njezinu vlažnost generatorom vlažne atmosfere.

U upotrebi su dvije vrste termovaga: ravnotežna (engl. *null-point*) i s pomakom (engl. *deflection*). Izvedba vage s pomakom je robustnija i odgovara klasičnoj analitičkoj vagi, dok ravnotežne vage kompenziraju pomak nosača uzorka primjenom sile potrebne da se nosač vrati na početni položaj, a koja je mjera težine uzorka. Ravnotežne vage lako je prilagoditi radu u vakuumu.

Temperaturna kalibracija TGA provodi se pomoću feromagnetičnih materijala koji na Curievoj temperaturi naglo gube svoja feromagnetična svojstva. Mjerenje se provodi u magnetskom polju (npr. s magnetom postavljenim ispod peći ili

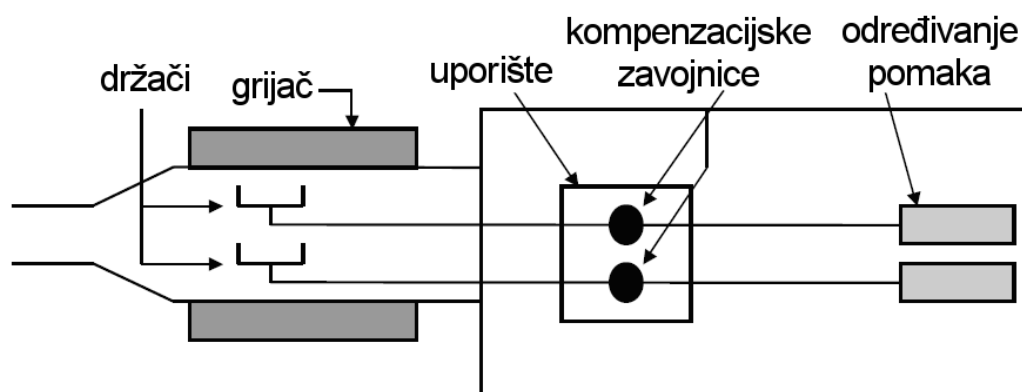
uključivanjem elektromagneta ugrađenog u instrument), pa se na Curievoj temperaturi očituje nagla promjena prividne mase standarda zbog prestanka djelovanja magnetskog polja na njega. Curieve temperature čestih standarada dani su u tablici 2.1.

Tablica 2.1 Curieve temperature nekih metala

	$t_c / ^\circ\text{C}$
alumel (Ni, 2 % Al, 2 % Mn, 1 % Si)	163
nikal	354
perkalloy (slitina Ni i Fe)	596
željezo	770
hisat (slitina Co i Fe, malo Ta)	1000

TGA metoda danas najčešće dolazi kao simultana TGA-DTA ili TGA-DSC, čime se olakšava identifikacija pojedinih koraka promjene mase. U tom slučaju potrebno je usporedno mjeriti dva uzorka, mjerni i referentni. Postoji okomita izvedba, gdje su oba lončića sa svojim termoparovima smješteni na vrhu nosača spojenog s vagom (slika 2.1), a sve je češća izvedba s paralelnim horizontalnim krakovima vage (slika 2.6). U tom se slučaju masa mjeri nezavisno za mjerni i referentni uzorak i kao TGA signal uzima se razlika u masama dva uzorka. Takvim diferencijalnim mjerenjem mase poništavaju se efekti toplinskog rastezanja kraka vage, konvekcije i uzgona atmosfere peći, pa se dobije visoka granica detekcije mjerenja mase.

Simultane metode također omogućuju dinamičko normaliziranje toplinskog toka (tj. DSC signala) trenutnom masom uzorka pri danoj temperaturi, dok se obične DSC krivulje normaliziraju početnom masom uzorka. U nekim izvedbama TGA-DSC instrumenta moguće je istovremeno voditi nezavisna TGA mjerenja dvaju uzoraka ako nije potrebno imati referentni uzorak, tj. ako se ne određuje DSC krivulja. Konačno, simultana metoda znatno proširuje raspon standarada za temperaturnu kalibraciju instrumenta, s obzirom da se mogu rabiti tališta tvari, kao kod kalibracije DTA i DSC uređaja.

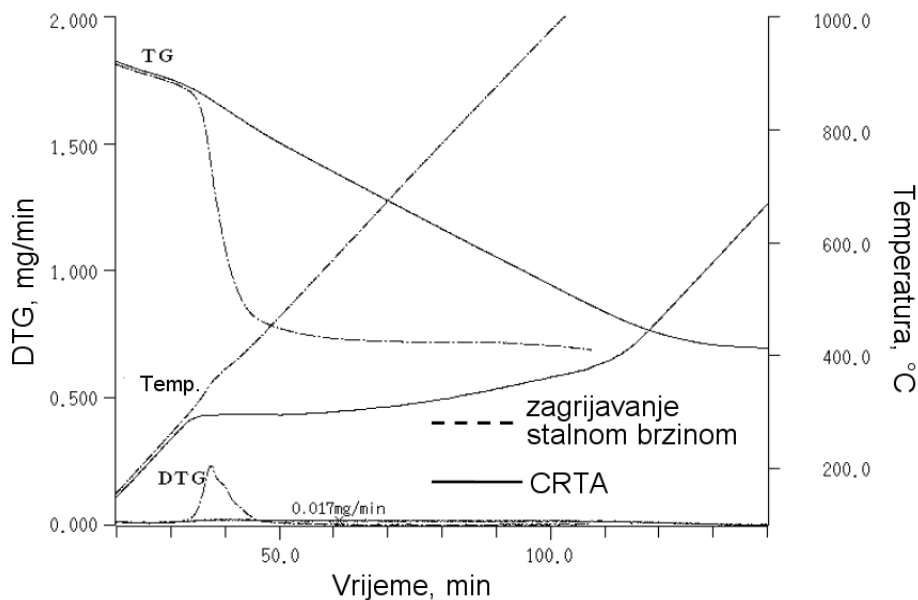


Slika 2.6 Izvedba TGA-DTA instrumenta s paralelnim horizontalnim krakovima

Postoje i TGA instrumenti koji omogućuju DTA analizu bez istovremenog mjerenja dvaju uzoraka. To je tzv. SDTA (engl. *single DTA*), kod koje se

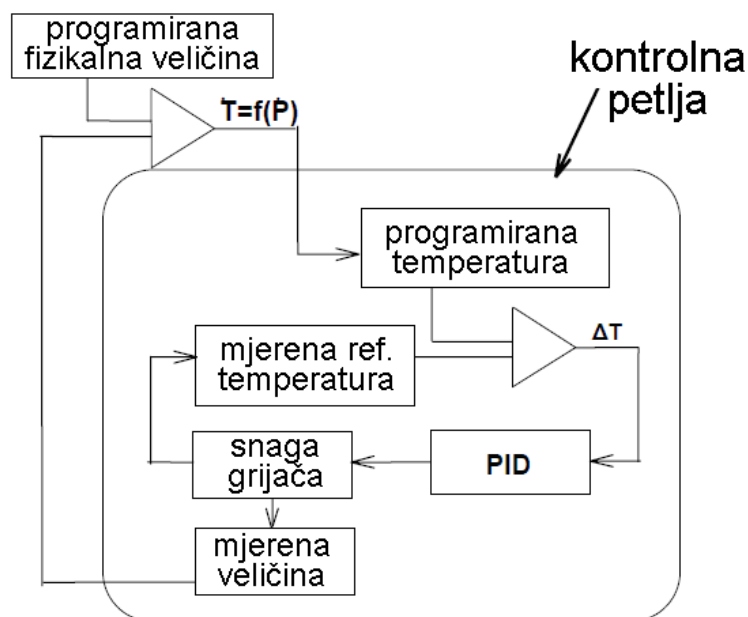
razlikovni signal za DTA krivulju dobiva odbijanjem prethodno pohranjene temperaturne krivulje slijepog uzorka.

TGA je prva metoda za koje su se počele razvijati SC-izvedbe (uzorkom upravljanje metode), u obliku CRTGA (engl. *controlled rate TGA*), koje se mogu naći i pod nazivom HR-TGA (engl. *high resolution TGA*). Kod metoda toplinske analize s reguliranom brzinom zagrijavanja, brzina zagrijavanja (tj. promjena temperature s vremenom) postavlja se tako da se održi odabrana stalna brzina promjene nekog svojstva tvari, što je kod CRTGA stalni gubitak mase (slika 2.7). U klasičnim metodama toplinske analize, snaga grijača određuje se prema razlici programirane i stvarne temperature, dok se u CRTA određuje prema razlici programirane i stvarne mase (ili neke druge mjerne veličine). U stvarnosti je teško kontrolirati grijač bez povratne informacije o temperaturi, pa je kontrolna petlja dvostruka (slika 2.8).



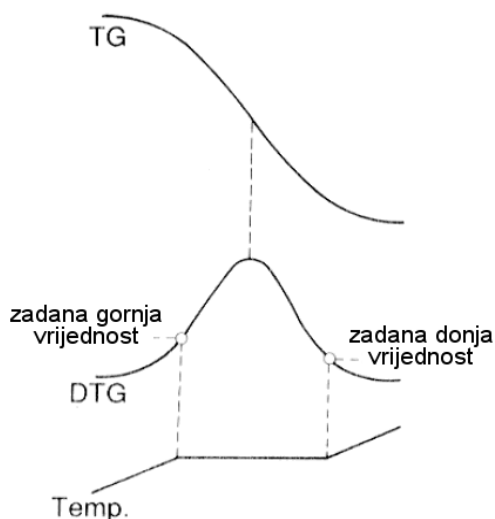
Slika 2.7 Usporedba TGA i DTG krivulja za CRTGA (puna linija) i TGA sa stalnom brzinom zagrijavanja (crtkana linija)

Moguća primjena CRTGA jest npr. simuliranje temperaturnog programa peći da bi se kontrolirala količina plina nastala spaljivanjem plastike. Slične su primjene i drugih CRTA metoda, npr. temperaturni program sinteriranja keramike kojim se postiže jednoliko stezanje, temperaturni program očvršćivanja smole kojim se postiže jednoliko oslobađanje topline i sl.

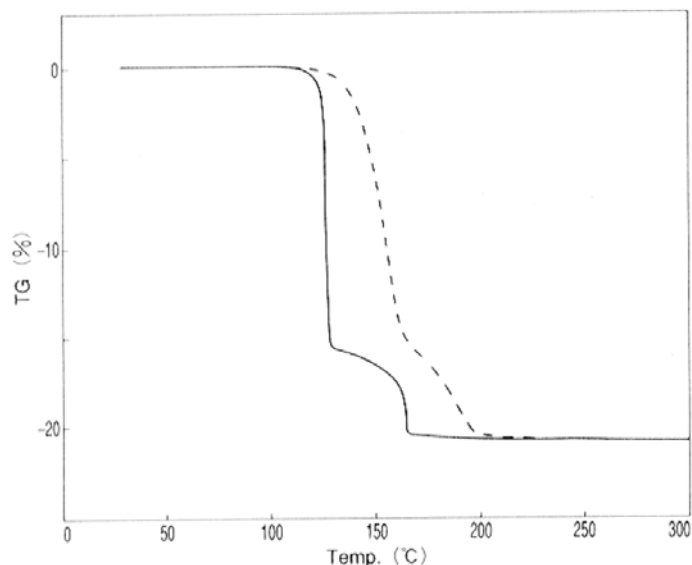


Slika 2.8 Kontrolna petlja metoda toplinske analize s reguliranom brzinom zagrijavanja

Jednostavnije varijante CRTA su kvaziizotermna analiza (QIA, engl. *quasi-isothermal analysis*) ili stepeničasta izotermna analiza (SIA, engl. *stepwise isothermal analysis*). Tu se ne održava stalni signal, već se prelazi u izotermni rad kad brzina promjene fizikalnog svojstva prijeđe zadanu gornju granicu, a grijanje programiranom brzinom ponovno započinje kad se brzina te promjene spusti ispod zadane donje granice (slika 2.9). QIA su prvo razvila braća Paulik upravo za TGA analizu, jer omogućuje bolje razdvajanje slijednih koraka gubitka mase (slika 2.10).

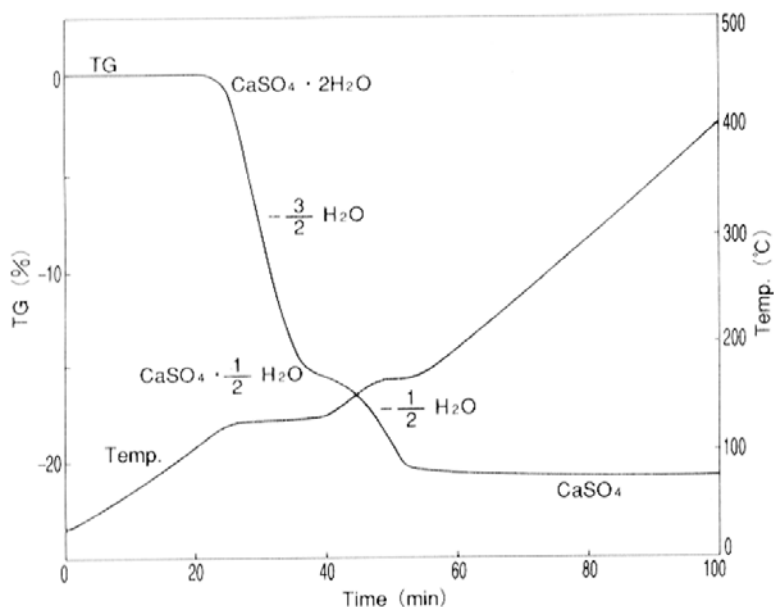


Slika 2.9 Princip rada QIA analize



Slika 2.10 Usporedba TGA krivulja istog uzorka snimljenih stalnom brzinom zagrijavanja (crtkana linija) i kvaziizotermnom TGA (puna linija)

Naime kod QIA je zaustavljen porast temperature dok ne završi korak raspada, pa je spriječen početak idućeg koraka prije završetka prethodnog. Najbolje ju je rabiti za uzorke poznatog termogravimetrijskog ponašanja, radi prikladnog definiranja graničnih vrijednosti ili programirane vrijednosti signala. Na slici 2.11 dan je primjer TGA krivulje i temperaturnog programa u kvaziizotermnom načinu rada kod dehidracije gipsa.



Slika 2.11 Dehidracija gipsa praćena kvaziizotermnom TGA – vidi se prelazak u izotermni režim pri temperaturama raspada hidrata

Razvijena je i temperaturno modulirana TGA, MT-TGA, kod koje je na konvencionalno linerano zagrijavanje superponirana sinusoidna promjena

temperature. Detaljnije o takvom načinu rada bit će riječi u 3. poglavlju, kod opisa MT-DSC metode.

2.1 Analiza oslobođenih plinova

Povezivanje TGA s metodom koja omogućuje identifikaciju plinovitih produkata degradacije vrlo je korisno za utvrđivanje mehanizma degradacije tvari. Tako je moguće istovremeno kvantitativno (TGA) i kvalitativno (EGA) karakteriziranje ispitivanog materijala. Razdvajanjem razvijenih plinova u pojedine komponente moguće je i razdvojiti preklapljene reakcije razgradnje, što omogućuje dublji uvid u reakcije degradacije. Ranija varijanta ove metode koja je određivala samo količinu oslobođenog plina bez identificiranja o kojim plinovima je riječ jest detekcija oslobođenih plinova (EGD, iz engl. *evolved gas detection*). Kad je riječ o analizi plina oslobođenog radioaktivnim raspadom uzorka, metoda se naziva emanacijska toplinska analiza (ETA).

Glavne primjene EGA su analiza plinovitih produkata raspada i malih količina plina koji se oslobađaju zagrijavanjem materijala. Ova druga primjena posebice je zanimljiva za analizu okoliša, analizu mirisa industrijskih proizvoda ili dijelova te analizu otrovnih plinova. Kod razvoja proizvoda ovom metodom može se pratiti ponašanje hlapivih aditiva, osiguravati kvaliteta gotovih proizvoda (otkrivanje možebitno zaostalih nečistoća) te analizirati proizvode konkurencije. EGA se rabi za strukturnu karakterizaciju svih vrsta polimera i polimernih mješavina, te za detekciju zaostalih monomera, otapala, aditiva i toksičnih produkata degradacije.

Kao detektori za identifikaciju plinovitih produkata rabe se spektrometar masa ili FTIR spektrometar (infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama), koji se povezuju s termovagom preko kapilare koja može biti metalna, od kvarcnog stakla ili u najmanju ruku obložena staklom. Kapilara i mjerna ćelija u instrumentu zagrijavaju se da bi se spriječila kondenzacija produkata raspada, ali se izbjegavaju previsoke temperature da ne dođe do toplinske degradacije nastalih plinova (radni raspon 200 – 300 °C). Kao detektori mogu se rabiti još i plinski kromatograf (GC) i spektrometar s pobudom u spregnutoj plazmi, no to nisu vezane EGA tehnike: plinovi se „hvataju“ na izlazu iz termovage za kasniju analizu, a ne vode se direktno u instrument za analizu. Ne smije se zanemariti mogućnost dodatnih reakcija kod odvođenja plinova do detektora.

FTIR spektrometar brzo i učestalo snima spektre plinova u mjernoj ćeliji i tako omogućuje povezivanje koraka degradacije s odgovarajućim plinovitim produktima identificiranima FTIR-om. Moguće je prikazati integrirani intenzitet odabranih vrpca ili raspona valnih brojeva u ovisnosti o temperaturi da bi se dobila ovisnost koncentracije plinovitog produkta o temperaturi i time još izravnija veza s krivuljom degradacije. Takve krivulje nazivaju se Gram-Schmidtovim krivuljama ili kemigramima (engl. *chemigram*). Za potpuno

rasvjetljivanje mehanizma poželjno bi bilo analizirati i čvrsti ostatak na nekoliko temperatura da bi se povezalo nastale plinove s promjenama koje se događaju u tvari. Nedostatak ove metode je da nije kvantitativna. Plin koji se propuhuje kroz termovagu služi kao noseći plin za produkte degradacije.

Spektrometar masa (MS) radi pod vakuumom, pa se oslobođeni plinovi „usisavaju“ iz termovage. Stoga se ulazni kraj kapilare postavlja blizu uzorku, a kapilara također služi za redukciju tlaka na vrlo niske tlakove prikladne za MS. MS redovito mjeri cijeli spektar masa, ili pak prati intenzitet određenih ioniziranih molekula. Postoji široki raspon TGA-MS instrumenata čija izvedba dijelom ovisi o karakteristikama uzorka i uvjetima provođenja njihove degradacije. TGA-MS sustav ima nisku granicu detekcije i visoku razlučivost, što omogućuje identifikaciju vrlo malih koncentracija razvijenih plinova, kao i kvalitativnu interpretaciju preklopljenih gubitaka mase. Nedostatak je što se dobivaju informacije samo o fragmentima molekula. Poteškoću u izvedbi predstavlja i poveznica između TGA na (najčešće) okolišnom tlaku i MS koji radi u vakuumu. Ovom tehnikom teško je analizirati složene plinske smjese, stoga se u takvim slučajevima rabi TGA-GC/MS, jer se složene smjese prethodno razdvajaju plinskom kromatografijom. No kako je riječ o diskontinuiranoj metodi, uzorci za EGA mogu se „hvatati“ samo pri nekoliko odabranih temperatura, a ne kontinuirano kao kod FTIR ili MS EGA. U tablici 2.2 dana je usporedba glavnih EGA tehnika.

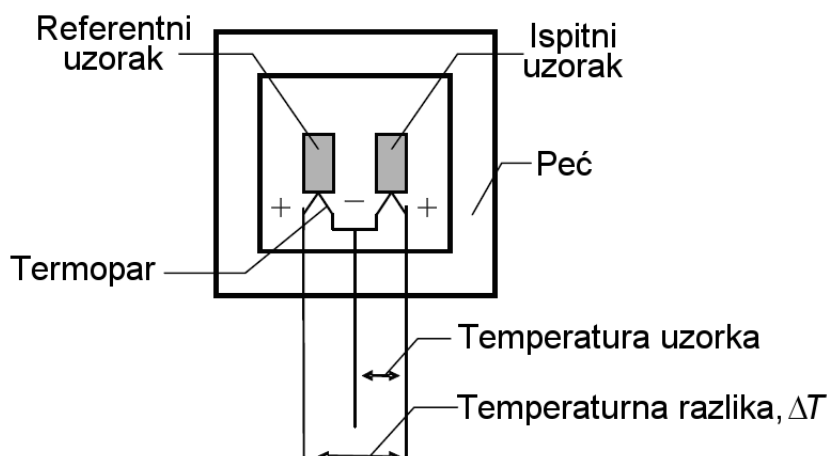
Tablica 2.2 Usporedba glavnih EGA tehnika

	FTIR	MS	GC/MS
istovremeno mjerenje	Da	Da	Ne
granica detekcije	normalna	visoka	vrlo visoka
uzorak	svi oslobođeni plinovi	djelomičan (rascijepljeni plinovi)	djelomičan (uhvaćeni plinovi)
identifikacija miješanih plinova: niskomolekulnih	Da (osim IR inertnih plinova)	Da	ponekad problem (zahtjeva skupljač plina)
visokomolekulnih	Da (identifikacija na položaju maksimuma)	Problematično (zbog sekundarnog razdvajanja ionizacijom)	Da (prikladno za separaciju, velika točnost)
noseći plin	bez ograničenja	helij	bez ograničenja
poveznica	kapilara	kapilara uz održavanje vakuuma u ionizacijskoj komori	mehanizam hvatanja plina i injektiranja uzorak u GC/MS
općenita ocjena	lako povezivanje, dobro za identificiranje svih nastalih plinova	pogodno za praćenje određenog poznatog nastalog plina	najbolja za identifikaciju plinske mješavine, dobra za mikroanalizu (npr. aditiva)

Za EGA važni su mali „mrtvi volumen“ u peći i kratki put plina od uzorka do izlaza, inače dolazi do razrjeđivanja uzorka i razvlačenja signala. U slučaju kad je važna dobra granica detekcije, može se koristiti i specijalizirana kvarcna peć ili mjerna ćelija za EGA, da bi se smanjila adsorpcija oslobođenih plinova na stijenke peći.

3. Razlikovne metode: DTA i DSC

Diferencijalna (razlikovna) toplinska analiza (DTA) i diferencijalna (razlikovna) pretražna kalorimetrija (DSC) srodne su metode zajedničkog porijekla. Kako im sam naziv govori, zasnivaju se na mjerenju razlika između ispitivanog uzorka i referentnog uzorka, koji u pravilu ne prolazi ni kroz kakve promjene u temperaturnom ili vremenskom intervalu mjerenja. Ovim metodama mogu se određivati fizikalne i kemijske promjene uzorka, tj. fazni prijelazi ili reakcije pri kojima dolazi do promjene entalpije. U kombinaciji s termogravimetrijskom analizom omogućuju kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzorka, a metode kao što su termomehanička analiza ili dilatometrija u novije se vrijeme kombiniraju s tzv. računatom DTA (c-DTA, detaljnije u poglavlju 4.). DTA je robusnija i dugo vremena jedino se njome moglo mjeriti pri visokim temperaturama (1200 – 1600 °C). Zbog toga su česti instrumenti za simultanu DTA-TGA analizu. DSC omogućuje izravno mjerenje entalpija reakcija te određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta tvari.



Slika 3.1 Shema DTA instrumenta

Diferencijalna toplinska analiza mjeri razliku temperature između ispitivanog uzorka i inertnog referentnog uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu, dok su oba podvrgnuta jednakom temperaturnom programu. Shema instrumenta dana je na slici 3.1. Iz DTA signala, dT/dt , mogu se odrediti fizikalne i kemijske transformacije u ispitivanom uzorku. Osnovni princip rada je sljedeći: oba uzorka, ispitivani i referentni, zagrijevaju se u jednakim uvjetima. S obzirom da referentni uzorak ne prolazi ni kroz kakve promjene, njegova temperatura uz malo zaostajanje (vidi poglavlje 1.) slijedi temperaturu peći. U mjernom uzorku pak dolazi do znatnijih odstupanja temperature uslijed faznih promjena ili reakcija. Uzmimo primjer taljenja – kako je riječ o endotermnom faznom prijelazu, toplina koja bi inače uzrokovala zagrijavanje tvari utroši se na njezino taljenje, te temperatura ispitivanog uzorka postaje niža od one referentnog uzorka. Kako se taljenje bliži kraju, temperatura ispitivanog uzorka ponovno se približava onoj referentnog, dok se napokon ne izjednače. To odstupanje temperatura daje tzv. endotermni maksimum na DTA krivulji. Analogno se događa kod egzotermnih promjena, primjerice reakcije umreživanja smola, samo

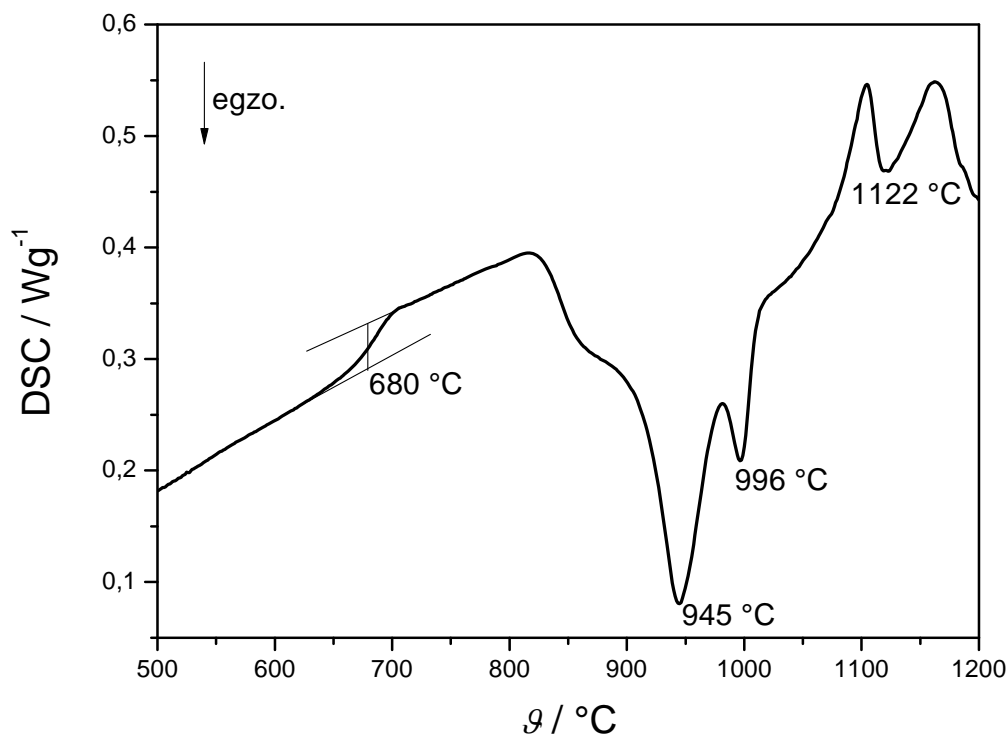
se tada ispitivani uzorak počinje zagrijavati uslijed oslobađanja topline i nastaje tzv. egzotermni maksimum.

Diferencijalna pretražna kalorimetrija izravno mjeri toplinu, dH/dt , potrebnu da se ispitivani i referentni uzorak održavaju na istoj temperaturi usprkos promjenama koje se događaju u ispitivanom uzorku. To znači da se oba uzorka uvijek griju jednakim brzinama, što nije slučaj kod DTA kod koje se uzorak zagrijava brže od referentnog kad prolazi kroz egzotermnu promjenu, a sporije kod endotermne promjene. Stoga se kod DSC kao referentni uzorak može rabiti i samo prazni lončić, pošto količina i vrsta materijala koju treba zagrijati ne utječe na temperaturu uzorka odnosno referentnog uzorka.

Postoje dvije izvedbe DSC instrumenata: na principu toplinskog toka (HF-DSC, engl. *heat flux DSC*) i na principu kompenzacije snage (PC-DSC, engl. *power compensation DSC*). Kod prvih se određuje toplinski tok između uzoraka koji se javlja zbog temperaturne razlike među njima¹, dok se kod drugih izravno mjeri razlika snaga mikrogrijača koji održavaju uzorke na istoj temperaturi. Za razliku od konvencionalnog DTA instrumenta, termoparovi u DSC instrumentima nisu u izravnom dodiru s uzorcima, a mase su uzoraka obično ispod 10 mg. Na slici 3.2 dan je primjer DSC krivulje, s tri egzotermna maksimuma i staklastim prijelazom, koji se očituje kao skok u baznoj liniji, uslijed promjene toplinskog kapaciteta materijala tokom staklastog prijelaza. Kao temperatura staklastog prijelaza obično se uzima točka infleksije krivulje, ali može se uzeti i sredina između ekstrapoliranih baznih linija prije i poslije prijelaza (engl. *midpoint*). Tijekom staklastog prijelaza nema promjene entalpije, riječ je o faznom prijelazu drugog reda, dok je npr. taljenje, kod kojeg dolazi do promjene entalpije, fazni prijelaz prvog reda.

Na grafičkom prikazu DTA i DSC krivulja nužno je označiti koji smjer ordinate odgovara egzotermnim odnosno endotermnim promjenama, kako je prikazano na slici 3.2. Kod endotermnih promjena u uzorku DTA bilježi negativan otklon signala pošto uzorak troši vlastitu energiju prilikom reakcije i time njegova temperatura pada u usporedbi s referentnim uzorkom. DSC, naprotiv, bilježi pozitivan otklon signala jer se uzorku dovodi toplina da bi mu se temperatura održala na jednakoj vrijednosti kao kod referentnog uzorka. ICTAC je propisala da se na grafičkom prikazu egzotermne reakcije prikazuju pozitivnim vrijednostima (kao kod DTA), ali s obzirom da to može varirati ovisno o instrumentu orijentacija se redovito dodatno naznačuje. Kako je riječ o razlici temperature, DTA signal se iskazuje u K, ali se ranije često prikazivao samo odziv termopara, u mV. DSC signal iskazuje se u W (J/s, toplinski tok), a u slučaju da instrument nije kalibriran i tu se može naći odziv termopara, mV. Uobičajeno je signal normalizirati, dijeleći ga s početnom masom uzorka. Stoga je često DSC signal iskazan u W g⁻¹.

¹ Energija u uzorku dolazi izmjenom topline s rezervoarom topline (engl. *heat sink*), pa se toplinski tok određuje mjerenjem razlike temperatura (koja je pogonska sila iza toplinskog toka). Kao rezervoar topline često služi sama mjerna ćelija.



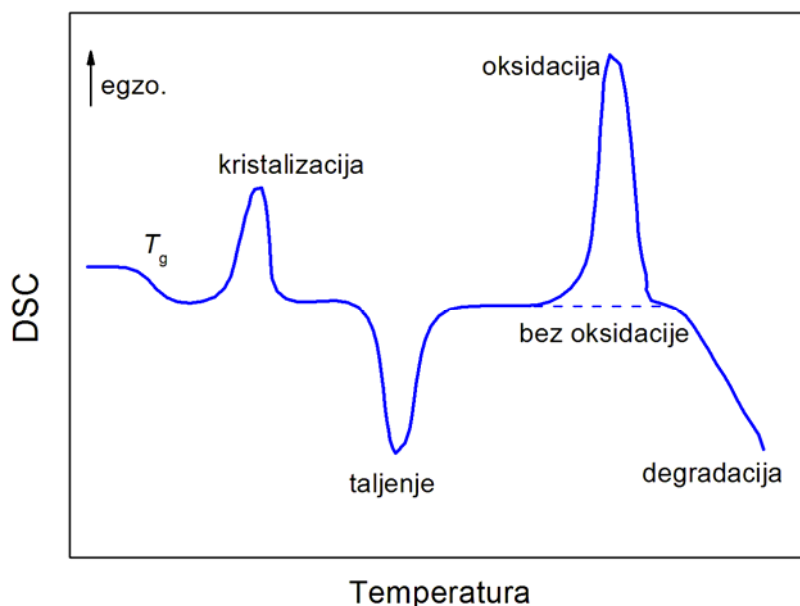
Slika 3.2 Primjer DSC krivulje uzorka sa staklastim prijelazom pri 680 °C i tri egzotermna maksimuma

Kao referentni uzorak najbolje je rabiti tvar koja ima jednaka fizikalna svojstva kao uzorak a koja ne prolazi ni kroz kakve transformacije tijekom zagrijavanja. Često se rabi korund, Al_2O_3 , pošto ne prolazi ni kroz kakve promjene u širokom temperaturnom rasponu (do 2000 °C), ali rabi se još i SiC, ili čak prazni lončić. Treba izbjegavati naziv inert ili inertni uzorak za referentni uzorak.

Kad se peć počne zagrijavati, temperature obaju uzoraka zaostaju za temperaturom peći, a zaostajanje ovisi o njihovim toplinskim kapacitetima. Stoga se na početku mjerenja razlika temperatura između uzoraka također mijenja dok se ne postigne stacionarno stanje koje je funkcija razlike njihovih toplinskih kapaciteta. Taj signal (razlika toplinskih kapaciteta) bazna je linija mjerenja.

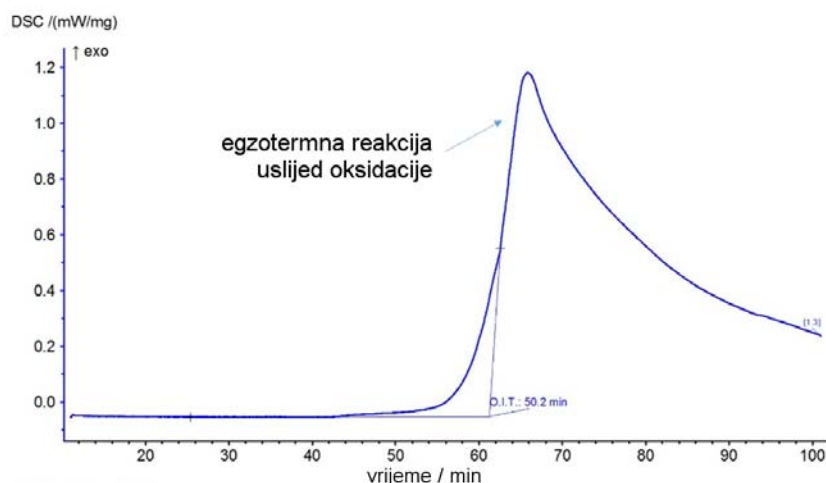
Primjene

DTA i DSC pogodne su za praćenje toplinske, oksidacijske i radijacijske degradacije i fizikalno-kemijskih promjena, te za proučavanje kinetike kemijskih reakcija. Neke tipične promjene prilikom na DSC krivulji prilikom zagrijavanja polimera prikazane su na slici 3.3. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom može se odrediti i specifični toplinski kapacitet materijala, što je pobliže opisano kasnije.



Slika 3.3 DSC krivulja polimera s karakterističnim promjenama, T_g – staklište, tj. temperatura staklastog prijelaza

Oksidativna stabilnost materijala određuje se izotermnim mjerenjem kod kojega se uzorak prvo stabilizira na željenoj temperaturi u inertnoj atmosferi, a zatim se atmosfera promijeni u oksidativnu. Kao mjera stabilnosti uzima se vrijeme indukcije oksidacije (OIT, prema engleskom *oxidation induction time*), tj. vrijeme koje prođe od promjene atmosfere do pojave egzotermnog efekta oksidacije (slika 3.4). Ovo mjerenje može se provoditi i pod povišenim tlakom, čime se reakcija dodatno ubrzava, tj. ravnoteža reakcije pomiče se prema produktima.



Slika 3.4 Određivanje vremena indukcije oksidacije polietilena pri 210 °C

Kod određivanja tališta čistih tvari DSC-om, kao reprezentativna uzima se temperatura početka taljenja (*onset temperature*, T_o) pošto ona, za razliku od temperature vrha maksimuma (T_{max}), ne ovisi o količini uzorka i brzini zagrijavanja. No kod polimera, koji se sastoje od makromolekula različitih masa, T_o više nije reprezentativna te se obično kao talište uzima T_{max} . Kako širina

maksimuma taljenja ovisi o veličini kristala (lamela), koristi se za računanje debljine lamela prema Gibbs-Thomsonovoj jednadžbi:

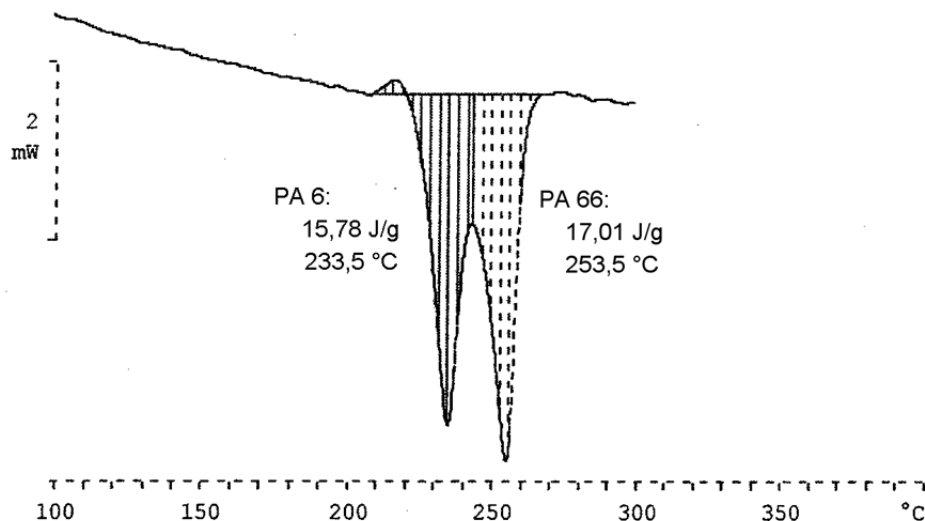
$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f L}\right) \quad (3.1)$$

Gdje je T_m talište, T_m^0 ravnotežno talište za beskonačno debele lamele, σ_e površinska energija lamele (povezana s energijom savijanja lanaca kod kristalizacije lamela), ΔH_f entalpija taljenja kristalne faze a L debljina lamele. Ovaj način određivanja debljine lamele razmjerno je jednostavan, ali s obzirom da brzina zagrijavanja može znatno utjecati na širinu maksimuma, nužno je rezultate usporediti s onima dobivenima izravnim mikroskopijskim tehnikama.

Kristalnost polimera može se odrediti iz površine maksimuma taljenja:

$$\alpha = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,f}} \quad (3.2)$$

gdje je $\Delta H_{m,f}$ literaturna vrijednost za u potpunosti kristalizirani polimer. Ako tijekom zagrijavanja uzorka dolazi do prethodne kristalizacije (mali egzotermni maksimum prije većeg maksimuma taljenja) treba povući baznu liniju tako da se uključi i taj maksimum i tako „odbije“ toplina taljenja takvog naknadno kristaliziranog dijela uzorka (slika 3.5). Stupanj kristalnosti može se vidjeti i iz razlike entalpija kristalizacije i taljenja polimera. Uzorak u staklastom stanju (ohlađen ispod staklišta) zagrijava se do iznad temperature tališta. Ako je uzorak kristaliziran, na krivulji se ne vidi staklasti prijelaz (koji je karakterističan samo za amorfne faze) već samo izraženi maksimum taljenja. Ali ako nije kristaliziran (npr. zbog naglog hlađenja), nakon izraženog staklastog prijelaza javlja se i maksimum kristalizacije, jer se pokretni polimerni lanci u viskoelastičnom stanju ispod tališta mogu složiti u kristalne lamele. Omjer površina maksimuma kristalizacije i taljenja pokazuje koliko je uzorka kristaliziralo tijekom mjerenja, tj. koliki je bio početni udjel amorfne faze. I promjena toplinskog kapaciteta tokom staklastog prijelaza (pomak bazne linije, dakle Δc_p) može se uzeti kao kvantitativna mjera amorfности: što je veća, materijal je amorfiji.



Slika 3.5 Primjer integriranja maksimuma taljenja kod naknadno kristaliziranog uzorka i odvajanje entalpija taljenja dva polimera u smjesi (poliamid 6 i 66)

Kompatibilnost polimernih mješavina također se može odrediti iz staklastog prijelaza. Kompatibilne mješavine imaju jedan široki staklasti prijelaz, dok nekompatibilne imaju dva koji više-manje odgovaraju staklastim prijelazima pojedinih komponenti. Za djelomično mješljive sustave javljaju se dva staklasta prijelaza koji se međusobno „približavaju“ dok se ne spoje u jedan za potpuno mješljive sustave.

Pojava endoternog maksimuma superponiranog na staklasti prijelaz posljedica je relaksacije polimernih lanaca koji su se tokom dugotrajnog stajanja na temperaturi ispod staklišta polako složili u energijski povoljniji raspored („starenje“). Zagrijavanjem do staklišta ta uređenost se razara, za što je potrebna toplina, pa se ta promjena može kvantificirati DSC-om. Slično vrijedi za pojavu kristalizacije polimera pod utjecajem naprezanja (engl. *strain crystallization*), koja se također može otkriti i kvantificirati DSC-om.

DSC-om se može određivati i čistoća uzorka (recimo za produkte organske sinteze u farmaceutskoj industriji). Naime talište neke tvari snizuje se proporcionalno udjelu nečistoća (analogno sniženju ledišta kod otopina). Stoga će onečišćene tvari imati širi maksimum taljenja koji će početi pri nižoj temperaturi u usporedbi s čistim spojem. Za farmaceutsku industriju također je važno odrediti uvjete pohrane farmaceutika kod kojih neće doći do njegove degradacije, kristalizacije i sl., što se također može odrediti DSC-om. DSC omogućuje i razlikovanje masti i voskova preko njihovog kristalizacijskog ponašanja. Naime, kristalizaciju voskova lako je nukleirati, pa kristaliziraju bez pothlađivanja, praktički pri istim temperaturama pri kojima su se talili.

DTA-om i DSC-om mogu se određivati fazni dijagrami različitih vrsta tvari i proučavati fazni prijelazi, ali pri tom treba paziti da se radi u ravnotežnim uvjetima. Mogu poslužiti i za identifikaciju anorganskih tvari koje se ne mogu razlikovati rendgenskom difrakcijom zbog vrlo slične kristalne strukture, kakvu npr. imaju neke gline. Gline se karakteriziraju u inertnoj atmosferi da se izbjegne oksidacija organskih onečišćenja, koja bi inače na krivulji dala široki egzotermni maksimum u rasponu 200 – 600 °C. Alternativno organske nečistoće može se prethodno oksidirati vodikovim peroksidom ili ukloniti odgovarajućim otapalom.

Pošto bazna linija kod DTA i DSC odgovara toplinskom kapacitetu, može se iskoristiti za njegovo određivanje. Manje je točna od klasičnih kalorimetrijskih metoda (ponovljivost je ~5 %), ali je brza i prikladna za preliminarna istraživanja. Većinom se koristi usporedbena tehnika, gdje se prvo mjeri uzorak poznatog toplinskog kapaciteta (u pravilu safir, tj. monokristalni Al₂O₃, čiji je specifični toplinski kapacitet precizno poznat u rasponu temperatura 0 – 1200 K), a zatim ispitivani uzorak (slika 3.6). Za određivanje toplinskog kapaciteta ovom tehnikom treba razmjerno mnogo uzorka (~50 mg) da bi signal bio dovoljno jak, te se stoga rabe sporije brzine zagrijavanja (ne brže od 5 K/min) da bi se smanjio gradijent temperature kroz uzorak. Specifični toplinski kapacitet računa se iz:

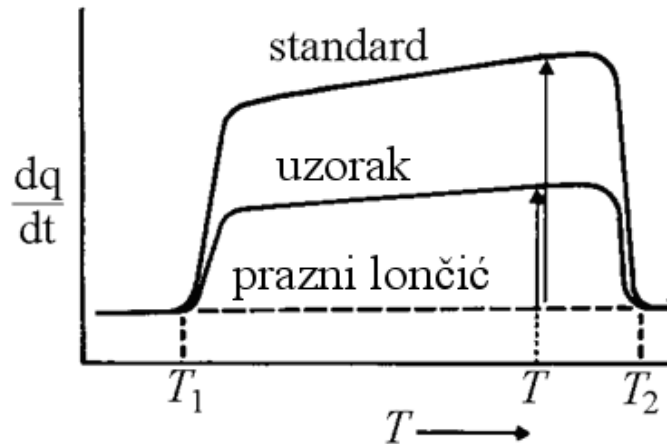
$$c_p = K \frac{y}{m \beta} \quad (3.3)$$

gdje je m masa uzorka, β brzina zagrijavanja, K kalibracijski faktor određen pomoću standarda (npr. safira), a y odmak krivulje od bazne linije (praznog

lončića): ΔT za DTA, a dh/dt za DSC. Ako se gornja jednačba podijeli s istom takvom za safir, dobiva se:

$$c_p = c_p(\text{safir}) \frac{y m(\text{safir})}{y(\text{safir}) m} \quad (3.4)$$

Treba imati na umu da uzorak prilikom mjerenja nije u termodinamičkoj ravnoteži pošto se radi razmjerno velikom brzinom zagrijavanja.

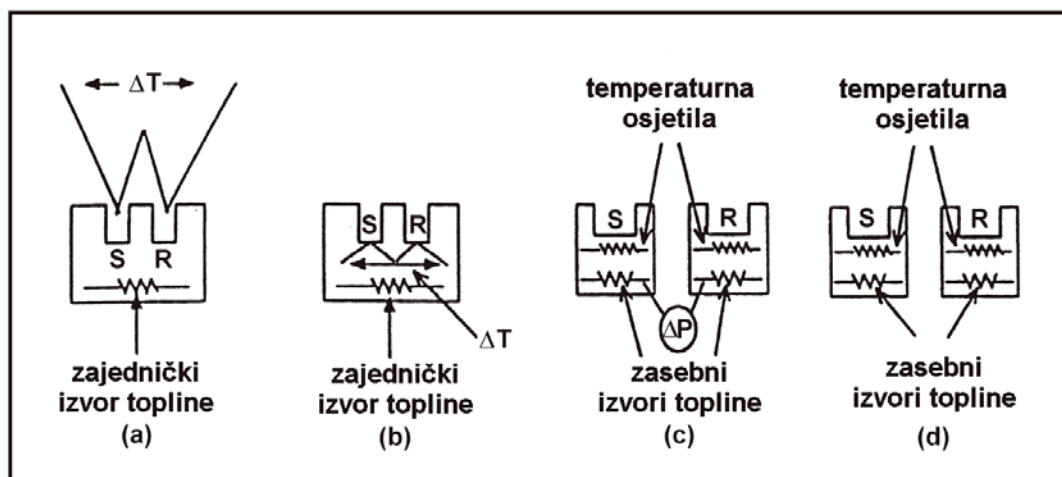


Slika 3.6 Određivanje toplinskog kapaciteta uzorka usporedbenom tehnikom

Povijesni razvoj i izvedba instrumenta

Diferencijalnu toplinsku analizu razvio je 1899. Roberts-Austen spajajući dva termopara u paralelu i zatim na galvanometar. Jedan termopar bio je stavljen u referentni uzorak (slitina bakra i aluminijska ili alumosilikatna glina), a drugi u čelični uzorak istog oblika i dimenzija kao referentni. Svrha pokusa bila je odrediti fazni dijagram čelika koji se rabio za željezničke pruge. Primjena inertnog referentnog uzorka riješila je problem gubitaka topline i kalibracija nužnih kod klasične kalorimetrije. DTA je tako u usporedbi s kalorimetrijom bila brza, ali približna metoda toplinske analize, dobivši na brzini na uštrb točnosti. Razvitkom metode poboljšana je njezina točnost i konačno postignuta mogućnost određivanja topline reakcije. Zanimljivo je da su najraniji instrumenti mjerili krivulju hlađenja, pošto je lakše bilo izvesti kontrolirano hlađenje nego zagrijavanje. Oko 50 godina nakon otkrića, DTA je napokon primijenjena i za kvantitativnu analizu materijala Boersminom modifikacijom Roberts-Austenova postava. Boersma je predložio da termoparovi, umjesto da se stavljaju u uzorke, budu postavljeni na lončice u koje će se stavljati uzorci. Tako više nije potrebno razrjeđivati ispitivani uzorak referentnim, i smanjio se utjecaj veličine uzorka. Velika većina današnjih DTA instrumenata zasniva se na Boersminu postavu tako da su im samo lončići u dodiru s termoparovima. Boersmin postav neki drže poveznicom između DTA i DSC metoda, a ponekad čak i DSC instrumentom, pošto se DSC ponekad jednostavno definira kao kvantitativna DTA pomoću koje je moguće odrediti toplinu reakcije. No ključna je razlika između DSC i DTA metoda to što u DSC metodi ispitivani i referentni uzorak imaju svaki svoj grijač i temperaturno osjetilo, dok u DTA metodi oba imaju zajednički grijač. David je 1964. razvio DTA kalorimetar koji se ponekad naziva i DSC-om. Riječ je o DTA instrumentu, jer se izravno mjeri razlika temperatura, i određuje se samo jedan kalibracijski koeficijent za cijelo mjerno područje. No, za razliku od klasičnog

DTA, mjerenja se provode u kvazi-ravnotežnim uvjetima, tj. s manje od 10 mg uzorka i sporom promjenom temperature. Tako se dobivaju kvantitativni podatci, no to po definiciji ostaje DTA instrument. Slika 3.7 ilustrira razliku između DTA i DSC instrumenata. Glavno poboljšanje koje je omogućilo vrlo široku primjenu DTA i DSC bila je primjena elektronike i računala za kontrolu temperature i obradu podataka.

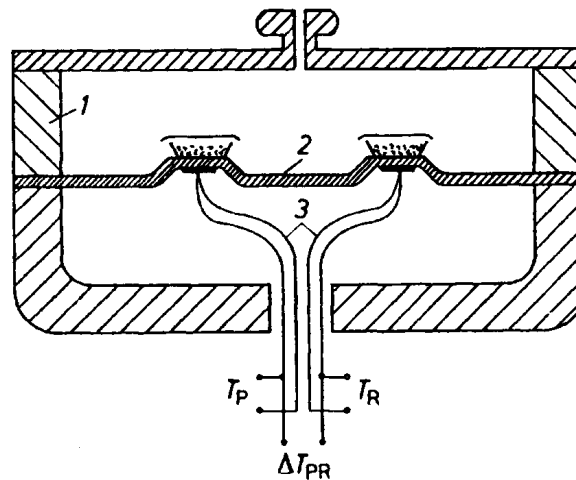


Slika 3.7 Shema instrumenata kojima se određuju toplinski efekti u uzorku: (a) klasični DTA, (b) Boersmin DTA, (c) DSC na principu kompenzacije snage i (d) DSC na principu toplinskog toka; S = ispitni uzorak, R = referentni uzorak

Obje vrste DSC instrumenata (na osnovi toplinskog toka i na osnovi kompenzacije snage) zasnovane su na metodi koju je razvio Sykes sredinom 1930-ih. Sykesova aparatura bila je zamišljena tako da temperatura metalnog bloka u kojem se nalazi uzorak bude nešto niža od temperature samoga uzorka, a uzorku se dovodi energija da bi se održavao na istoj temperaturi kao i blok. Glavni je nedostatak te aparature potreba za korekcijskim faktorom koji bi uzimao u obzir prijenos topline između bloka i okoline. U DSC instrumentima taj nedostatak uklonjen je mjerenjem razlike između dvaju uzoraka. Prvi komercijalni DSC instrument složili su 1964. Watson i suradnici u Perkin-Elmeru (model DSC-1, na osnovi kompenzacije snage), i upravo su oni tu vrstu instrumenta nazvali diferencijalnim pretražnim kalorimetrom. DSC na principu toplinskog toka zasniva se uglavnom na Tian-Calvetovu kalorimetru. Calvet je 1962. modificirao Tianov izvorni kalorimetar, koji se sastojao od jedne mjerne posude, u dvostruki, tj. diferencijalni kalorimetar.

U HF-DSC-u senzor se nalazi između mjernog i referentnog uzorka i rezervoara topline čija se temperatura regulira. Toplinski tok prolazi kroz senzor, a razlika toplinskog toka iz rezervoara prema mjernom i referentnom uzorku proporcionalna je izmjerenoj razlici temperatura. Stoga se ta razlika temperatura može uzeti kao DSC signal (slika 3.8). Prijenos topline (toplinski tok) prolazi prvenstveno kroz toplinski rezervoar koji je znatno vodljiviji od zraka. U PC-DSC-u u pravilu ne postoji toplinski rezervoar, nego se grijeje ili hladi samo neposredna okolina uzorka. To ga čini praktičnim za brzo grijanje i hlađenje te ima manju vremensku konstantu. No zato HF-DSC ima bolju kontrolu

temperature okoline (tj. temperature rezervoara) pa je bazna linija vrlo stabilna. Također je potrebno manje energije za kompenziranje endotermnih reakcija. Sličnost HF-DSC s „kvantitativnom“ DTA (u obje metode se entalpija reakcije određuje mjerenjem razlike temperatura, a faktor za preračunavanje dobiva se kalibracijom) lako može izazvati pomutnju. Toplinski tok u HF-DSC znatno je manji nego u DTA pošto su mjerni i referentni uzorak u dobrom toplinskom dodiru, povezani vodljivim rezervoarom topline, pa su i razlike temperatura male te se mjerni i referentni uzorak uistinu održavaju na istoj temperaturi, tj. razlike koje nastaju uslijed reakcije vrlo su male i brzo se kompenziraju.



Slika 3.8 Shematski prikaz ćelije instrumenta HF-DSC: 1 – mjerna ćelija, 2 – postolje za posudice s uzorcima, 3 – termoparovi; T_P – temperatura ispitivanog uzorka, T_R – temperatura referentnog uzorka, ΔT_{PR} – razlika temperatura ispitnog i referentnog uzorka

Obje vrste DSC instrumenata imaju svojih prednosti i nedostataka, ali naposljetku daju istu informaciju. Prednosti su instrumenata na principu toplinskog toka mogućnost rada s većim uzorcima, robusnost, visoka osjetljivost, dobra razlučivost i mogućnost rada na temperaturama iznad 800 °C, no s druge strane nisu upotrebljivi pri velikim brzinama zagrijavanja. Glavne su prednosti instrumenata na principu kompenzacije snage što ne zahtijevaju kalibraciju, jer se toplina može odrediti izravno iz električne energije dovedene mjernom ili referentnom uzorku, te što mogu raditi s velikim brzinama zagrijavanja. Nedostatci su im nužnost vrlo osjetljive elektronike (koja sprečava primjenu pri temperaturama iznad 800 °C) i iznimna osjetljivost na promjene u okolišu. U stvarnosti više ima utjecaja izvedba pojedinog instrumenta no to o kojem je mjernom principu riječ.

Standardni DSC određuje temperaturu s točnošću od 0,1 °C i preciznošću 0,05 °C, a entalpiju taljenja indija s ponovljivošću 1 % i preciznošću 0,1 %. Vrhunski pak DSC temperaturu određuju s preciznošću 0,01 %, a entalpiju s ponovljivošću i preciznošću od 0,05 %. Granica detekcije je 1 μW (0,2 μW za vrhunske instrumente). Mogu raditi s brzinama zagrijavanja 0,1 – 300 K/min.

Flash DSC® omogućuje vrlo brzo hlađenje/grijanje brzinama od 1000 K/min, što je nužno za karakteriziranje metastabilnih faza. Čak i najveće brzine klasičnih DSC izvedbi prespore su za analizu izvornog stanja polimera koji se reorganiziraju tijekom mjerenja. Naravno, radi se s vrlo malim, mikrogramskim masama uzoraka, inače uzorak ne bi stigao pratiti brzinu zagrijavanja. Ne rabi se lončić, već se uzorak izravno stavlja na jednokratni senzor.

Danas su sve češći DSC instrumenti koji mogu raditi s moduliranom (sinusoidnom) promjenom temperature tijekom mjerenja. Time se omogućuje razdvajanje povrativih (npr. toplinski kapacitet) i nepovrativih (kinetičkih) promjena tijekom zagrijavanja, tako da se primjerice može odrediti staklište prekriveno toplinskim efektom reakcije. Različite tvrtke plasirale su i zaštitile različite nazive i pokrate za ovakve DSC instrumente: oscilirajući DSC (ODSC), izmjenični DSC (*alternating DSC*, ADSC), modulirani DSC (MDSC). Kao neutralna pokrata ustalila se TMDSC, za temperaturno modulirani DSC, dok ICTAC preporučuje prefiks MT: MT-DSC. Raniji MT-DSC mogli su raditi samo sporijim brzinama zagrijavanja (maksimalno 4 K/min), no danas su dostignute „standardne“ brzine od 10 K/min. Ovi instrumenti kombiniraju razlučivost karakterističnu za niske brzine snimanja s dobrom detekcijom slabih efekata uslijed visoke lokalne brzine zagrijavanja. MT-DSC većinom se izvode na osnovi kompenzacije snage zbog bržeg odziva te izvedbe instrumenta. Ti instrumenti omogućuju i kvaziizotermni rad: izotermno mjerenje s jako malom temperaturnom modulacijom, što je posebno zgodno kod praćenja umreživanja.

Postoje i varijante kod kojih se temperatura ne mijenja sinusoidalno već stepeničasto (izotermni segmenti razdvojeni naglim zagrijavanjem na iduću temperaturu) ili stokastičkim pulsevima superponiranim na redoviti izotermni ili linearni dinamički temperaturni program (TOPEM®). Konačno, tu su SC-DSC mjerenja, gdje izotermni segment traje dok se ne ustali stacionarni toplinski tok, kad se zagrijava na iduću temperaturu. Ovakav način rada omogućuje točno određivanje energije aktivacije iz jednog mjerenja, te određivanje temperatura pri kojima dolazi do promjene mehanizma reakcije.

Prije razvoja komercijalnih DTA i DSC instrumenata, oni su izrađivani u pojedinim laboratorijima po mjeri istraživanja koja su se provodila. Kako je izvedba takvih instrumenata dosta zahtjevna, sredinom 20. stoljeća dosta su se rabile metode kojima se jednostavno mjerila promjena temperature uzorka s vremenom. Ovisno o tome mjeri li se uzorak sobne temperature postavljen u peć ili zagrijani uzorak izvađen na sobnu temperaturu, riječ je o krivuljama zagrijavanja ili hlađenja, a kako se mjeri temperatura uzorka obje metode se nazivaju termometrijom. Brzina hlađenja i zagrijavanja u pravilu ovisi o dimenzijama i sastavu lončića i volumenu uzorka, pa je potrebno rabiti standardne lončiće. Brzina može, ali ne mora biti kontrolirana. Derivirane krivulje zagrijavanja nazivaju se još *krivulje brzine zagrijavanja*, a postoje i *inverzne krivulje brzine zagrijavanja* koje prikazuju promjenu vremena s temperaturom.

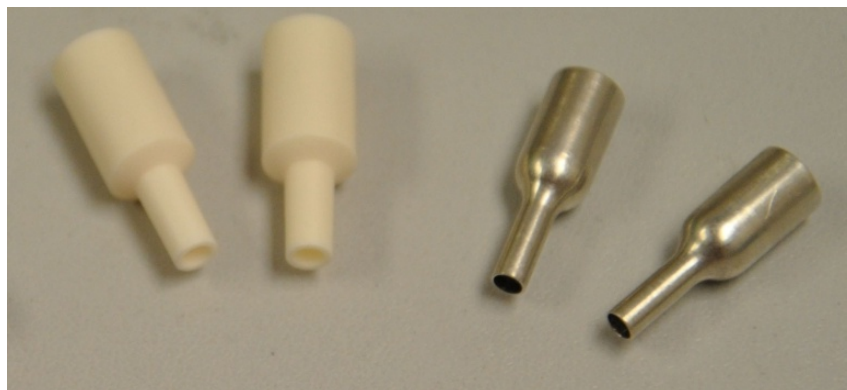
Iz krivulje hlađenja npr. rastaljenog metala mogu se odrediti prijelazi u faznom dijagramu (krivulje likvidusa i solidusa, eutektici), a ako je poznat fazni dijagram iz temperatura prijelaza može se odrediti sastav uzorka. Napredne tehnike rabe diferencijalne krivulje za određivanje „defekata“ ili uklopaka u materijalu, a granica detekcije je 0,01 – 0,03 % volumnog udjela. Iz veličine temperaturnog efekta (tj. odstupanja od standardnog uzorka) čak se može procijeniti koliki je udjel pojedine uklopljene faze. Usprkos ograničenjima, ova metoda bila je korisna za brzo određivanje sastava slitina.

Eksperimentalni parametri

Zbog sličnosti metoda, utjecaj većine radnih parametara jednak je za DTA i DSC.

Lončići za DTA i DSC mogu biti od aluminijskog, nikla, platine, slitine platine i rodija, nehrđajućeg čelika, srebra, korunda (Al_2O_3), SiO_2 , vatrootpornog stakla ili čak grafita, a odabir materijala ovisi prvenstveno o uvjetima mjerenja (temperatura i tlak) i kemijskoj kompatibilnosti s uzorkom (ne nagriza lončić i ne tvori slitine s njim). Tako se aluminijski lončići ne mogu upotrebljavati iznad $600\text{ }^\circ\text{C}$ (talište aluminijskog je $660\text{ }^\circ\text{C}$). Kako je posebno kod DSC nužan dobar toplinski dodir lončića s termoparom, koji se ostvaruje preko dna lončića, treba izbjegavati njegovu deformaciju – ako dno nije potpuno ravno, dodir se ne ostvaruje preko cijele površine nego samo djelomično ili čak u samo jednoj točki. Stoga se ne preporučuje mehaničko čišćenje lončića, a najbolje je rabiti jednokratne lončiće. Naravno, jednokratni lončići ne mogu se raditi od skupih materijala kao što je platina, riječ je najčešće o jeftinim aluminijskim lončićima.

Kod DTA instrumenta posebno je važan dobar smještaj termopara u uzorku. Stoga imaju posebne lončiće (slika 3.9) čija se šuplja nožica natakne na držač s termoparom. To omogućuje reproducibilno smještanje lončića na termopar i dobar toplinski dodir između uzorka i termopara, bez da termopar bude izravno postavljen u uzorak čime bi se skratio životni vijek termopara. U temperaturnom rasponu $-200 - 500\text{ }^\circ\text{C}$ problem je jednoliko odvođenje topline s uzorka. Kao rješenje rabi se plosnati termopar i tanki lončić s ravnim dnom, izrađen od aluminijske ili platinske folije, čime se omogućuje mnogo bolji toplinski dodir s termoparom. No radi reproducibilnosti mjerenja nužno je konzistentno jednako smještati lončić na termopar, što kod klasične izvedbe nije problem.



Slika 3.9 Korundni i platinski lončići za DTA

Da bi se osigurao dobar dodir između uzorka i lončića tokom DSC mjerenja, mekane uzorke ili one koji se zagrijavanjem šire treba dobro stisnuti uz dno lončića. Za to se rabe lagane aluminijske posudice u kojima se uzorak stisne u „sendvič“ lončića i obratno okrenutog poklopca. Vlakna se pak mogu zamotati u aluminijsku foliju prije stavljanja u lončić.

Kod odabira temperaturnog raspona u kojem će se mjeriti poželjno je izbjeći raspad organskih uzoraka (npr. biološki, polimerni) da ne dođe do zagađenja mjerne ćelije ili pećnice produktima raspada. Stoga se temperaturni raspon za mjerenje određuje iz prethodnog iskustva sa sličnim uzorcima ili uz konzultiranje literature. Čak i ako ne dolazi do raspada uzorka, mjerenje može nepotrebno dugo trajati ako se uzme preširoki temperaturni interval mjerenja. No preuski interval oko efekta koji se određuje onemogućuje dobro određivanje bazne linije uslijed artefakata početka i završetka mjerenja. Preporučuje se da snimanje traje barem 5 minuta prije pojave efekta, i da se nakon završetka snima barem još tri minute. Drugim riječima, početna temperatura je:

$$T_{\text{poč}} = T_{\text{ef,poč}} - 5 \cdot \beta / \text{K min}^{-1} \quad (3.5)$$

a konačna:

$$T_{\text{kon}} = T_{\text{ef,kon}} + 3 \cdot \beta / \text{K min}^{-1} \quad (3.6)$$

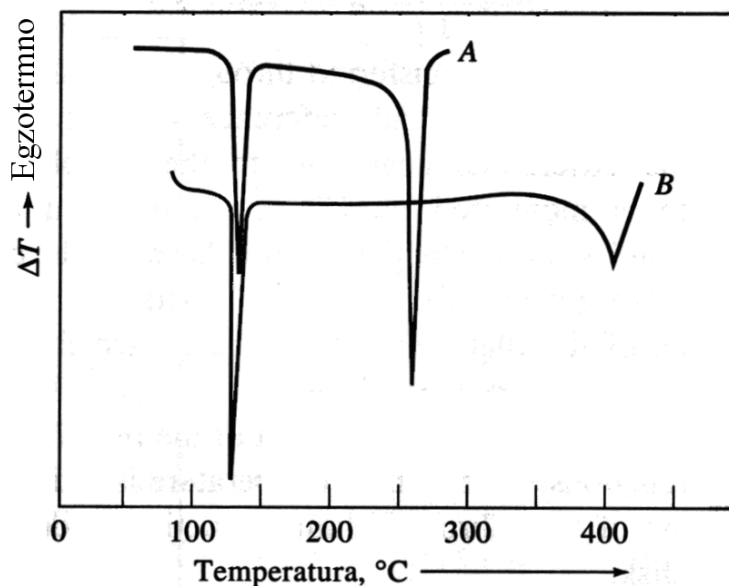
Kod određivanja temperatura faznih prijelaza vrijedi provjeriti jesu li neovisni o veličini uzorka, kakvi bi prema teoriji trebali biti. Ako dolazi do pomaka temperature prijelaza s veličinom uzorka, znači da postoje dodatni utjecaji na rezultat koje treba istražiti i ukloniti da bi se odredila stvarna temperatura faznog prijelaza (što je posebice važno npr. kod izrade faznih dijagrama).

Ako je uzorak vrlo reaktivan i reakcija brza, toplina se može oslobađati toliko brzo da „zasiti“ odziv instrumenta, pa se ne zabilježi ukupna toplina reakcije već samo njezin dio. Takvi uzorci mogu se razrijediti inertnim materijalom, ako je moguće istim koji služi kao referentni materijal. Ovo većinom vrijedi za DTA, koji u pravilu radi s većim volumenima uzoraka, dok se u DSC isti rezultat lakše postiže smanjenjem mase uzorka. Smanjenje mase uzorka također poboljšava razlučivost dok povećanje mase očekivano povećava intenzitet signala. Ovo djelovanje u potpunosti je analogno smanjenju odnosno povećanju brzine zagrijavanja, s jednakim manama.

Dodatno oslobađanje energije kod vrlo egzotermnih reakcija može dodatno zagrijati uzorak i time utjecati na oblik DSC maksimuma, ali ne i na njegovu ukupnu površinu. Taj efekt proporcionalan je toplinskom kapacitetu uzorka i brzini oslobađanja topline u uzorku (što uključuje ukupnu entalpiju reakcije, brzinu reakcije i brzinu zagrijavanja).

DTA instrument može biti prilagođen za rad pod visokim tlakovima, tako je u nekim instrumentalnim izvedbama moguće postići maksimalni tlak od 150 bar uz brzine zagrijavanja/hlađenja do 50 K/min. Rad pod povećanim tlakom utjecat će na temperaturu promjena koje su ovisne o tlaku, kao što je isparavanje. Na slici 3.10 prikazan je pomak maksimuma taljenja i isparavanja benzojeve kiseline pod

tlakom od 13,8 bar – talište se jedva pomaknulo, dok je vrelište gotovo 150 °C više.



Slika 3.10 Utjecaj promjene tlaka na fazne prijelaze benzojeve kiseline: talište i vrelište pri okolišnom tlaku (A) i 13,8 bar (B); obje DTA krivulje snimljene u zraku brzinom 10 K/min

Površina DTA ili DSC maksimuma ovisi o količini uzorka i entalpiji reakcije te toplinskoj provodnosti uzorka, λ :

$$A = \frac{n \Delta H_m}{g \lambda} \quad (3.7)$$

gdje je g faktor oblika maksimuma. Toplinska provodnost kod poroznih, prešanih i praškastih uzoraka ovisi o zraku prisutnom u porama, pa tako oblik uzorka može znatno utjecati na površinu maksimuma. Oslobođanje plinova kod reakcije isto mijenja provodnost okolne atmosfere u usporedbi s onom koja je bila tokom kalibracije, što također utječe na rezultate.

DSC instrumenti mogu biti opremljeni izvorom UV ili vidljive svjetlosti (valne duljine 250 – 650 nm) radi karakterizacije fotoreaktivnih materijala izlaganjem svjetlosti točno određene valne duljine i trajanja. Najčešće je riječ o polimerima koji se umrežuju ili polimeriziraju pod djelovanjem svjetlosti. Može se proučavati i osjetljivost hrane, farmaceutika i sl. na svjetlost, primjerice predobradom uzorka izlaganjem UV svjetlosti prije klasičnog DSC mjerenja. Svjetlost se do mjernog i referentnog uzorka redovito vodi dvostrukim svjetlovodom, tako da su oba uzorka osvijetljeni istim intenzitetom. Obično se ovo izvodi kao modul koji se postavlja na normalni DSC instrument.

I kad se ne radi vezana DTA-TGA ili DSC-TGA metoda, korisno je primijeniti gravimetriju, važući lončić s uzorkom i nakon mjerenja, da se vidi je li došlo do gubitka mase (0,04 mg smatra se granicom, gubitak mase manji od toga može se pripisati isključivo isparavanju vlage s uzorka). Spoznaja o mogućem gubitku mase može pomoći u interpretaciji krivulje. Gubitak mase uzorka utječe na baznu

liniju, jer se smanjuje ukupni kapacitet uzorka. Tako pomak bazne linije nakon toplinskog efekta ne mora ukazivati samo na fazni prijelaz ili reakciju (gdje produkti imaju drukčiji toplinski kapacitet od reaktanata) već i na gubitak mase. Smanjenje površine kontakta uzorka s lončićem uslijed gubitka mase ili deformacije uzorka (npr. kvrčenje polimernog filma) također može uzrokovati artefakte na DSC krivulji.

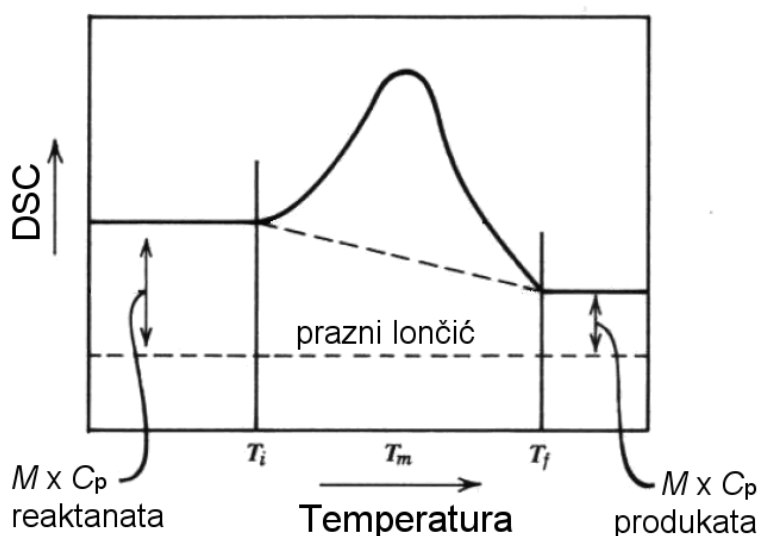
Određivanje bazne linije

Točno određivanje površine DSC ili DTA maksimuma važno je za dobivanje pouzdanih i ponovljivih iznosa entalpija. Stoga je ispravno povlačenje bazne linije jedan od prvih izazova s kojima se korisnici tih metoda suočavaju.

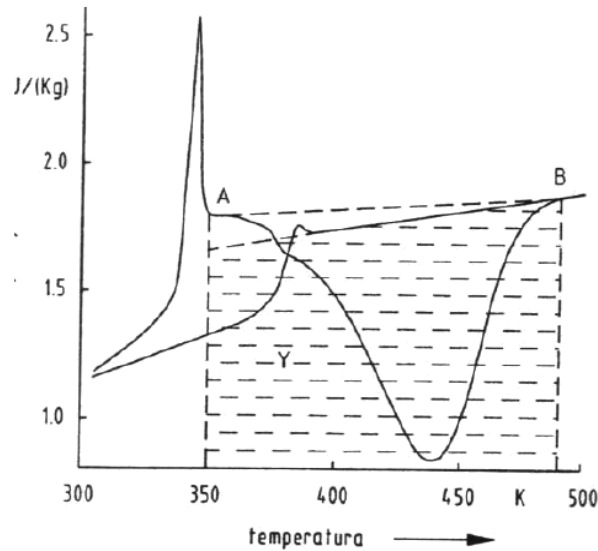
Bazna linija DSC i DTA mjerenja funkcija je toplinskog kapaciteta uzorka, C_p . Za uže temperaturne intervale može se smatrati linearnom iako C_p nije linearna funkcija temperature. Za integriranje površine ispod maksimuma radi određivanja entalpije vrlo često se jednostavno povuče pravac od početka maksimuma do njegovog kraja (slika 3.11). No takav način određivanja bazne linije nije pouzdan jer tokom faznih prijelaza i kemijskih reakcija dolazi do promjene toplinskog kapaciteta. Stoga je najpouzdaniji način povlačenja bazne linije ispod maksimuma iterativan: povuče se pravac kao bazna linija, integrira maksimum i izračuna konverzija kao funkcija vremena. Tako dobivena konverzija koristi se za računanje prve iteracije bazne, prema:

$$y(t) = y_0 + a(t) (y_1 - y_0) \quad (3.8)$$

gdje je y_0 vrijednost bazne linije na početku maksimuma, a y_1 na kraju. Uz tako izračunatu baznu liniju ponovno se integrira maksimum i dobiva nova $a(t)$, te se postupak ponavlja dok odstupanja između dvije iteracije ne postanu zanemariva (obično je jedan iteracijski korak dovoljan). Danas je taj pristup provlačenja bazne linije uklopljen u programske pakete za obradu podataka koji dolaze s instrumentom.



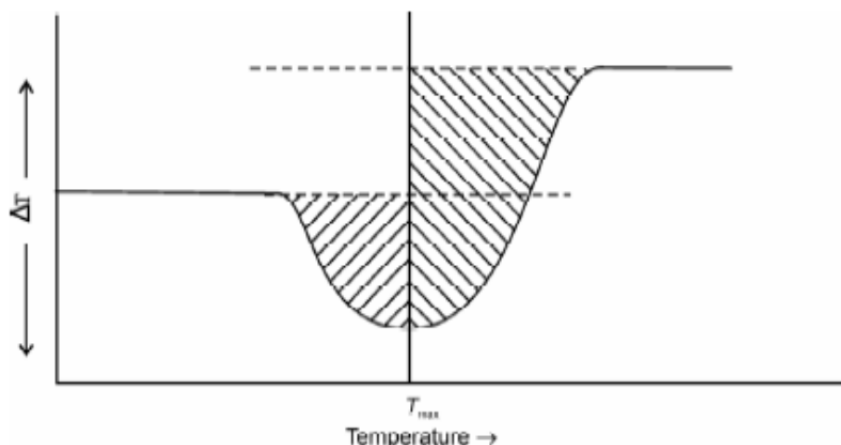
Slika 3.11 Primjer linearnog povlačenja bazne linije



Slika 3.12 Povlačenje bazne linije kod umrežavanja smole, ekstrapolacijom bazne linije nakon staklišta umrežene smole

U slučaju povlačenja bazne linije ispod maksimuma kemijske reakcije (npr. kod umreživanja smole) ponekad se primjenjuje pristup ponovnog snimanja lončića s izreagiranim uzorkom (umreženom smolom) u istom temperaturnom području te ekstrapoliranja tako dobivene bazne linije (slika 3.12). No tako se zapravo za cijeli raspon reakcije koristi C_p produkta, tj. u ovom primjeru umrežene smole, pa se to ne može primijeniti na reakcije s velikom razlikom toplinskih kapaciteta produkata i reaktanata.

Vrlo rijetko može se naći stepeničasto povlačenje bazne linije, kod kojega se pretpostavlja da se cijela transformacija odvija kod maksimalne brzine oslobađanja topline, pa se bazna linija prije i poslije reakcije ekstrapoliraju do okomice provučene kroz maksimum, kao što je prikazano na slici 3.13.



Slika 3.13 Stepeničasto provlačenje bazne linije

Kalibracija instrumenta

Tablica 3.1 Prikladnost kalibracijskih tvari za različite materijale lončića

lončić \ tvar	C ₃ H ₁₀	H ₂ O	Ga	In	Sn	Pb	Zn	Li ₂ SO ₄	Al	Ag	Au
korund, Al ₂ O ₃	□	□	+	+	+	+	+	+	+	+	+
BN	□	□	+	+	+	+	+	+	+	?	?
grafit, C	□	□	+	+	+	+	+	+	+	+	–
silikatno staklo	+	+	+	+	+	+	?	+	–	×	×
kvarcno staklo	+	+	+	+	+	+	+	+	–	+	+
aluminij, Al	+	°	–	+	–	+	–	+	×	×	×
oksidirani Al	+	+	+	+	+	+	+	+	×	×	×
srebro, Ag	+	+	–	–	–	–	–	?	–	×	×
zlato, Au	+	+	°	°	–	–	–	+	–	–	×
nikal, Ni	+	+	°	°	°	°	°	?	–	+	–
željezo, Fe	+	°	°	+	°	+	–	?	–	+	–
nehrđajući čelik	+	+	°	+	°	+	–	?	–	+	–
platina, Pt	+	+	°	°	–	–	–	+	–	–	–
molibden, Mo	+	+	°	?	°	?	°	?	?	?	–
tantal, Ta	+	+	?	+	?	?	?	+	–	+	–
volfram, W	□	□	°	?	?	°	+	?	°	+	+

+ ne očekuje se otapanje ni utjecaj na talište

– talina otapa materijal lončića, veliki utjecaj na talište

° moguće djelomično otapanje lončića uz zanemarivu promjenu tališta

× lončić se tali

? kompatibilnost nepoznata

□ neostvariva kombinacija

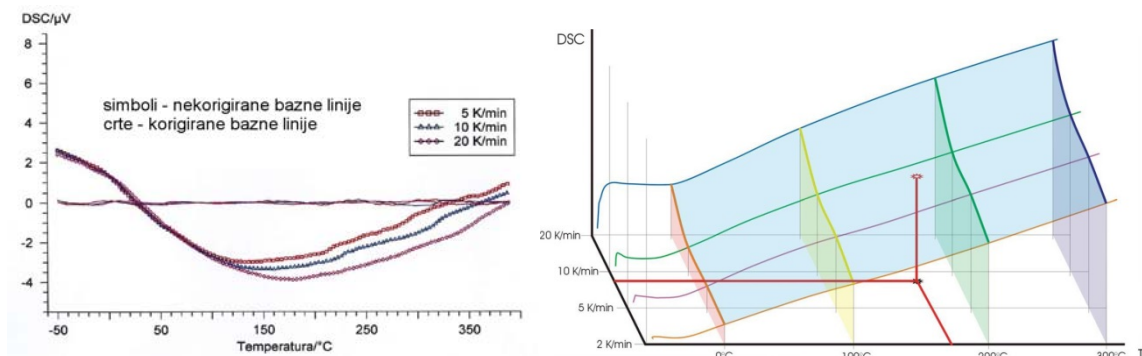
Kalibracija DSC i DTA instrumenata ključna je ponajprije radi određivanja temperature, a zatim i topline reakcije, pogotovo stoga što intenzitet signala ovisi i o brzini zagrijavanja. Iz toga slijedi da je točnost mjerenja u pravilu slabija od ponovljivosti. Postoje različite metode kalibracije, a najpopularnije su one pomoću Jouleova efekta i toplina taljenja. Jouleov efekt oslobađanja topline razmjerne struji koja teče kroz otpornik omogućuje jednostavan način kalibracije pomoću električnih grijača postavljenih u lončiće za mjerni i referentni uzorak koji šalju signal određenog intenziteta i trajanja. Usprkos mogućem gubitku topline u žicama grijača, točnost te kalibracije je unutar 0,2 %. Taljenje vrlo čistih tvari pak omogućuje usporednu kalibraciju temperature i toplinskog toka, jer se rabe tvari koje se tale pri dobro definiranim temperaturama i imaju poznatu toplinu taljenja. Najčešći standard za DSC je indij, čije je talište 156,6 °C a entalpija taljenja 28,5 J g⁻¹. Preporučljivo je kalibrirati s nekoliko tvari i uz nekoliko različitih brzina zagrijavanja, jer osjetljivost instrumenta osim o temperaturi ovisi i o brzini zagrijavanja. Kako toplinska vodljivost može utjecati na odziv instrumenta, poželjno je da masa tvari koja se rabi za kalibraciju bude što bliža masi uzorka. Glavni je nedostatak toga postupka potreba korištenja više standardnih tvari kod kalibracije šireg temperaturnog područja. Standardi su u pravilu čiste tvari (većinom metali), ali u posljednje vrijeme počelo se proučavati

taljenje slitina kao mogućih standarda za baždarenje entalpije. U Tablici 3.1 dan je pregled koji se standardi za kalibraciju mogu rabiti s kojim lončićima. Još jedan način kalibracije uporaba je radioaktivnih tvari (najčešće plutonija) koje radioaktivnim raspadom oslobađaju stalnu toplinu neovisno o temperaturi. Uz temperaturu i entalpiju, može se kalibrirati i vremenska konstanta senzora.

Kalibriranje vremenske konstante, odnosno zaostajanja temperature termometra za temperaturama uzoraka (engl. *temperature lag*) kao posljedice toga što termopar nije u izravnoj vezi s uzorkom, može se napraviti ekstrapoliranjem ovisnosti temperature faznog prijelaza (tj. tališta) o brzini zagrijavanja na nultu brzinu, kad nema zaostajanja.

Toplinski otpor cijelog mjernog sustava DSC također ovisi o temperaturi, ali to se instrumentalno kompenzira automatskim mijenjanjem pojačanja signala s temperaturom da se dobije gotovo konstantna kalorimetrijska osjetljivost.

Kalibracijom se može i dodatno poboljšati („izravnati“) bazna linija kod DSC mjerenja. Tako je razvijeno softversko rješenje kojim se na temelju stvarnih baznih linija snimljenih pri 3 – 4 brzine u cijelom temperaturnom rasponu može korigirati bazna linija za bilo koju brzinu i temperaturu, kako je prikazano na slici 3.14.



Slika 3.14 Softversko korigiranje baznih linija kod DSC mjerenja

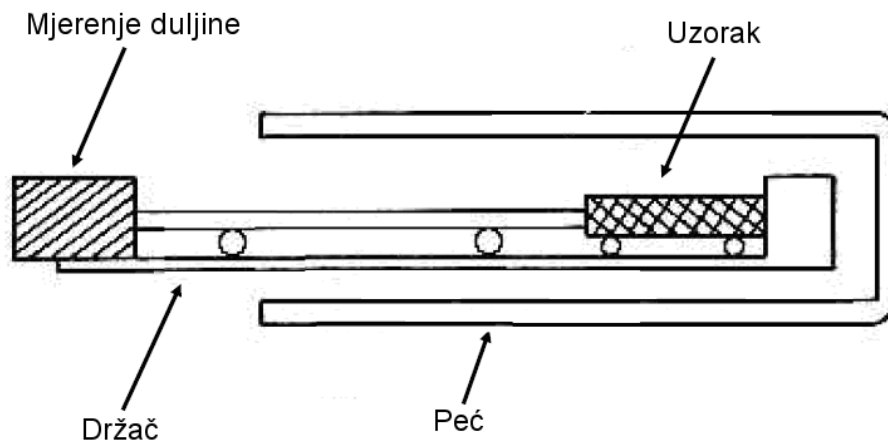
Bazne linije mogu se poboljšati i uzimajući u obzir otpor ćelije i toplinske kapacitete koji se redovito smatraju zanemarivima. Razlučivost toplinskog toka također se poboljšava izravnim mjerenjem razlike brzine zagrijavanja mjernog i referentnog uzorka i kompenziranjem utjecaja te razlike na toplinski tok. Vrlo ravna bazna linija nužna za dobro određivanje slabih i razvučenih efekata kao što je npr. staklište.

4. Termodilatometrija, TMA i DMA

Zajedničko ovim trima metodama jest da se zasnivaju na mjerenju promjene linearnih dimenzija (duljine) uzorka u ovisnosti o temperaturi: kod termodilatometrije uzorak je pod zanemarivim opterećenjem, kod termomehaničke analize (TMA) pod neoscilirajućim (konstantnim) opterećenjem, dok je kod dinamičke mehaničke analize (DMA) pod oscilirajućim dinamičkim naprezanjem.

4.1 Termodilatometrija

Kod termodilatometrije mjeri se jedna ili više dimenzija uzoraka pod zanemarivim opterećenjem. Ako se mjeri jedna dimenzija (duljina) riječ je o linearnoj termodilatometriji, dok je kod mjerenja svih triju dimenzija riječ o volumnoj termodilatometriji. Instrument se naziva termodilatometar ili češće samo dilatometar.

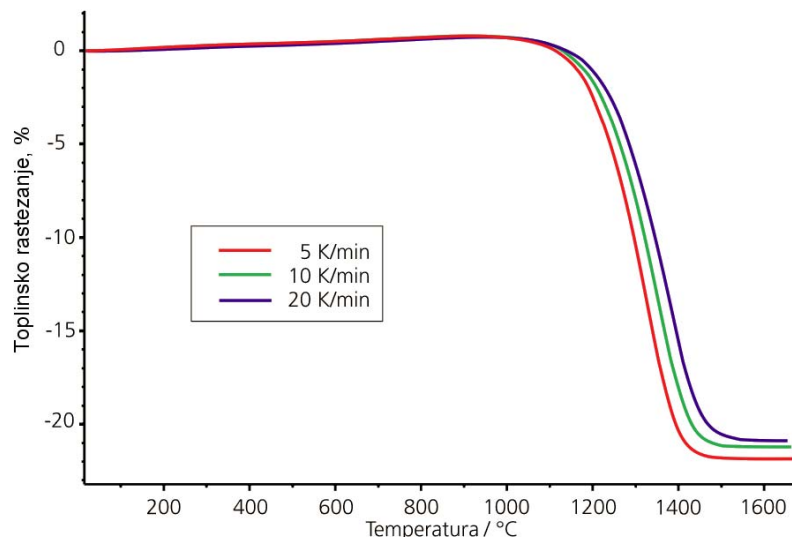


Slika 4.1 Štapni dilatometar

Promjena duljine čvrstih uzoraka mjeri se štapnim dilatometrom (slika 4.1), koji potisnim štapom (engl. *push rod*) prenosi promjenu dimenzije uzorka na detektor. Na osnovi promjene duljine s temperaturom može se odrediti toplinska rastezljivost (koeficijent toplinskog rastezanja, eng. *linear expansion coefficient*), prema izrazu:

$$\alpha(T)_{p=\text{konst}} = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\partial L}{\partial T} \quad (4.1)$$

Uz toplinsku rastezljivost, dilatometrom može se određivati stezanje keramike uslijed sinteriranja, fazni prijelazi, opuštanje naprezanja u uzorku i druge fizikalne i kemijske promjene koje dovode do promjene dimenzija uzoraka. Kao rezultat dobiva se termodilatometrijska krivulja (slika 4.2) koja prikazuje toplinsko rastezanje, dL/L_0 , s temperaturom. S obzirom da je opterećenje zanemarivo, jedini utjecaj na uzorak je promjena temperature.

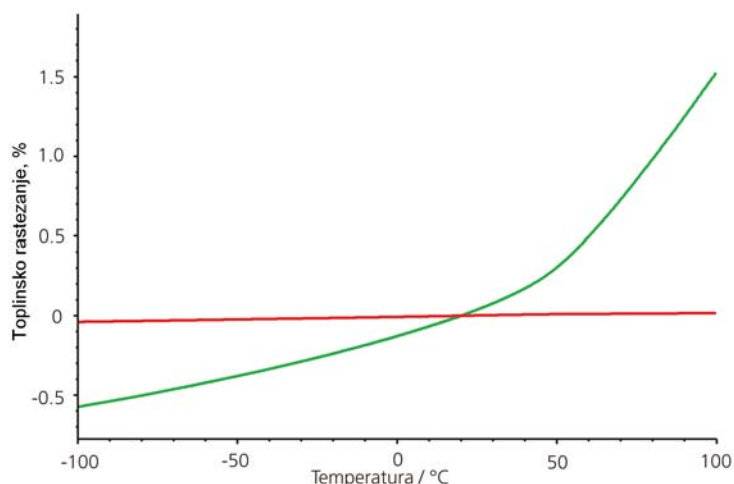


Slika 4.2 Termodilatometrijske krivulje sinteriranja „sirove“ ZrO_2 keramike pri različitim brzinama zagrijavanja – bolje zgušnjavanje (a time i mehanička svojstva) postiže se kod sporijeg zagrijavanja

Treba imati na umu da ciklusi faznih transformacija uslijed zagrijavanja i hlađenja uzorka mogu uzrokovati stalnu promjenu duljine, pa se prividna (mjerena) promjena duljine može mijenjati s brojem ciklusa iako nema stvarnih promjena u faznim transformacijama. Kod uzoraka slabe toplinske provodnosti treba paziti da uzorak ima vremena postići toplinsku ravnotežu u vremenu snimanja, tj. odabrati prikladnu brzinu zagrijavanja te dimenzije i geometriju uzorka. Također je nužno uzeti u obzir promjenu dimenzije nosača uzorka i potisnog štapa prilikom mjerenja, pošto i on ima svoju toplinsku rastezljivost. To se obično kompenzira kalibriranjem, tj. određivanjem termodilatometrijske krivulje za standardni materijal poznate toplinske rastezljivosti u istim uvjetima.

Iz termodilatometrijske krivulje temperature faznih prijelaza određuju se iz promjene toplinske rastezljivosti, tj. promjene nagiba toplinskog rastezanja. S obzirom da su ovakvi dilatometri razvijeni prvenstveno za potrebe ispitivanja ponašanja keramike i sirovih predkeramičkih masa tokom pečenja, jedna od osnovnih primjena jest određivanje koraka kod stezanja odnosno zgušnjavanja keramike. Ako se određuje toplinska širivost (koeficijent toplinskog širenja, eng. *volume expansion coefficient*), iz poznate gustoće pri sobnoj temperaturi lako je izračunati promjenu gustoće, te tako pratiti kinetiku sinteriranja. Računalni programi obično podržavaju matematičko modeliranje kinetike sinteriranja. Dilatometrom se može odrediti i temperatura raspada npr. organskog veziva u predkeramičkoj masi.

Kod ispitivanja nekih vrsta uzoraka treba paziti na anizotropiju svojstava u različitim smjerovima, te toplinsku rastezljivost treba određivati u više smjerova, kao na primjeru polimernog kompozitnog materijala ojačanog vlaknima (slika 4.3.). Kod dilatometrijske krivulje određivane poprečno na smjer vlakana vidljivo je staklište polimerne matice pri ~ 50 °C.



Slika 4.3 Termodilatometrijske krivulje kompozitnog materijala ojačanog vlaknima, u smjeru vlakana (crveno) i poprečno na smjer vlakana (zeleno)

Kako iz same termodilatometrijske krivulje nije lako odrediti o kojem je faznom prijelazu riječ (npr. je li staklište ili talište), poželjno je kombinirati termodilatometrijska mjerenja s DSC mjerenjima. Neki dilatometri stoga nude tzv. c-DTA ili SDTA (naziv ovisi o proizvođaču), gdje se DTA krivulja određuje iz razlike temperature uzorka i temperature peći ili modelirane temperature standarda koji prolazi jednaki temperaturni program. Preciznošću i točnošću ovakva se DTA krivulja ne može se mjeriti s klasičnim DTA ili DSC mjerenjima, ali služi svrsi identificiranja o kojoj je vrsti fazne promjene riječ bez potrebe za dodatnim mjerenjima drugim instrumentima.

Dilatometre je moguće povezati s FTIR-om ili MS-om radi određivanja oslobođenih plinova (EGA), što se koristi za proučavanje otparavanja aditiva, organskih veziva i degradacijskih produkata. Jedan od proizvođača nudi kombinirani instrument za termodilatometriju i određivanje toplinske provodnosti uzorka.

Toplinska širivost obično se iskazuje kao virijalna funkcija temperature, čiji je prvi član proporcionalan toplinskom kapacitetu pri stalnom volumenu, C_V . Kako je Curieov prijelaz u metalima povezan s anomalijom u C_V , temperatura tog prijelaza može se dilatometrijski odrediti iz promjene prvog virijalnog člana. No da bi to bilo moguće, promjena dimenzija ne smije se prenositi preko drugog materijala (potisnog štapa) čiji koeficijent istezanja utječe na rezultat, a takve konstrukcije dilatometra su rijetke.

Termodilatometrija može poslužiti određivanju točkastih defekata u kristalnim rešetkama metala u kombinaciji s određivanjem parametara rešetke rendgenskom difrakcijskom analizom. Udio vakancija u kristalnoj rešetki dan je izrazom:

$$c_v = 3 (\Delta l/l - \Delta a/a) \quad (4.2)$$

gdje l duljina a parametar kubične rešetke. Naime, prisutnost točkastih defekata utječe na volumen uzorka, ali ne i na parametar rešetke. Stoga se

promjena dimenzije rešetke, $\Delta a/a$, može uzeti kao korekcija za toplinsko širenje uzorka da bi ostao samo utjecaj točkastih defekata.

Dobar dio mogućih primjena dilatometra vrijedi i za TMA. Stoga nije uvijek lako reći gdje dilatometrija prestaje a TMA počinje. Dilatometri se obično izrađuju u vodoravnoj izvedbi a TMA u okomitoj, ali ima i okomitih dilatometara. Dilatometri obično pokrivaju mnogo šire temperaturno područje od TMA i omogućuju mjerenje razmjerno većih uzoraka od TMA. No glavna je razlika u tome da su dilatometri optimirani za ispitivanje keramike i predkeramičkih tijela, dok je TMA razvijen za polimere i srodne materijale.

Eksperimentalni parametri i izvedba instrumenta

Dilatometri se u pravilu konstruiraju za rad od sobne temperature do 1600 °C. Može se pokriti i šire temperaturno područje, od -180 do 2000 °C, no za to je potrebno imati nekoliko izmjenjivih peći, svaku za svoje temperaturno područje. Brzine zagrijavanja su do 30 K/min, a mogu postići i do 100 K/min kod balističkog (nelinearnog) zagrijavanja. Redovito se radi na uzorcima dugim ~5 cm i promjera ~1 cm. Može se mjeriti pomak do 2,5 cm apsolutnom razlučivosti 1,25 nm. Krajevi uzorka moraju biti ravni i paralelni da se izbjegne proklizavanje prilikom promjena dimenzija.

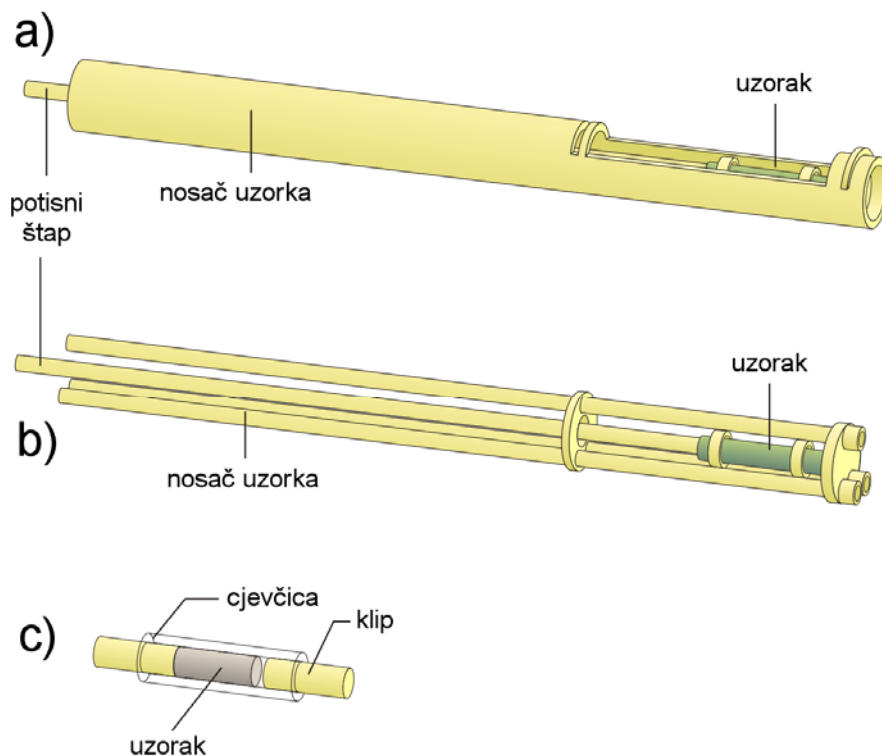
Za vrlo brzo zagrijavanje ili hlađenje uzoraka postoje posebne izvedbe dilatometara, ali i uzorci trebaju biti prilagođeni takvom mjerenju. Prilikom brzog zagrijavanja i hlađenja mogu nastati veliki toplinski gradijenti kroz uzorak. Stoga se radi sa šupljim uzorcima razmjerno tanke stijenke: vanjski promjer uzorka je 3 mm, unutarnji 1,5 mm, dok mu je duljina ograničena dimenzijama peći na ~3 cm. Stijenka uzorka ne smije biti pretanka, jer bi u tom slučaju površinski efekti znatno utjecali na kinetiku transformacije u uzorku. Da bi se spriječila površinska nukelacija, površina uzorka može se poniklati slojem debljine ~0,08 mm, a ukoliko treba spriječiti gubitak ugljika iz čeličnih uzoraka njihova se površina pobakri (pošto je ugljik je slabo topljiv u bakru, ali dobro topljiv u niklu). Da bi se izbjeglo zagrijavanje cijelog dilatometrijskog sustava, koji je zbog mase toplinski inertan, uzorak se može zagrijavati promjenjivim magnetskim poljem koje inducira struju u uzorku i time ga zagrijava. Uzorak je u tom slučaju smješten u kvarcnu cijev oko koje je omotana indukcijska zavojnica. Sama zavojnica ne zagrijava se toliko brzo kao uzorak i hlađena je vodom, pa odziv sustava ovisi samo o toplinskim svojstvima uzorka, ne i peći. Brzo hlađenje (do 5000 K/min) može se postići upuhivanjem visokotlačnog plina kroz središte šupljeg uzorka. Upuhuje se helij zato što je približno šest puta toplinski provodniji od dušika. Zbog toplinskih naprezanja kojima su izloženi, ovakvi dilatometri obično nisu dugo postojani, bilo mehanički bilo elektronski.

Dilatometri se većinom rade u vodoravnoj izvedbi. Time se postiže veća toplinska ujednačenost u peći i veća simetričnost od okomite izvedbe. Dugački uzorci mogu se mjeriti jedino u vodoravnim dilatometrima. Vodoravna izvedba također je prikladna za materijale koji su slabo toplinski provodni, kao što su polimeri. Kod mjerenja u temperaturnom rasponu -150 – 300 °C za takve uzorke rabi se

posebna peć u kojoj je uzorak u izravnom dodiru s grijaćom/hladećom površinom peći da bi se smanjilo zaostajanje temperature uzorka za programiranom.

Visokotemperaturni okomiti dilatometar (do 1650 °C) razvijen je za karakterizaciju keramičkih uzoraka. Okomita konfiguracija posebno je prikladna jer je kod keramike stezanje (uslijed sinteriranja) obično jače od toplinskog rastezanja. Naime, u vodoravnoj se izvedbi uzorak uslijed stezanja može odvojiti od potisnog štapa ili rubnika, osim ako se ne primjeni prilična sila na štap. U okomitoj izvedbi gravitacija osigurava stalni kontakt štapa, uzorka i rubnika. Sile na uzorak preko štapa reguliraju se setom utega koji kompenziraju težinu štapa tako da sila bude jako mala, ili se pak može narinuti određena sila da bi dilatometar radio kao TMA.

Nosači uzorka u dilatometru izrađuju se od kvarcnog stakla (za temperature do 1100 °C), korunda (do 1680 °C) ili grafita (do 2000 °C, ali nužan rad u vakuumu ili neoksidacijskoj atmosferi). Mogu biti u obliku cijevi (slika 4.4 a), štapičasti (slika 4.4. b), a za paste, praške, taline i sl. kao nosač se koristi cjevčica s klipom na kraju (slika 4.4 c), čime se određuje promjena volumena uzorka. Prednost štapičastog nad cijevnim nosačem jest bolja izmjena topline i plinova s peći i time puno veća točnost mjerenja. Automatsko isključivanje mjerenja kad se detektira mekšanje uzorka čuva nosač uzorka od zagađenja talinom.



Slika 4.4 Vrste nosača uzorka u vodoravnom štapnom dilatometru: a) cijevni, b) štapičasti, c) za paste i kaplevine

Promjena dimenzija uzorka mjeri se na nekoliko načina. Analogno mjerilo je tzv. LVDT (engl. *linear variable differential transformer*) koji se sastoji od dviju

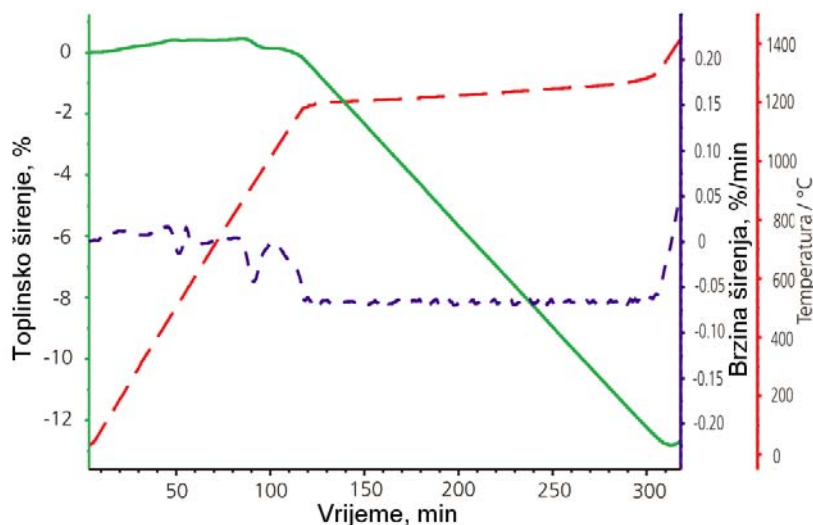
zavojnica koje čine transformator kad su pod izmjeničnom strujom. Pomak potisnog štapa prenosi se na jezgru transformatora, koji daje izlazni signal izravno proporcionalan promjeni dimenzija uzorka (stoga „linearni“ u nazivu transformatora). LVDT omogućuje mjerenja s nanometarskom osjetljivošću. Hibridni i bezkontaktni optički dilatometri (granica detekcije ispod 0,2 nm) umjesto LVDT-a rabe optičko mjerenje pomaka Michelsonovim interferometrom. Bezkontaktni tzv. laserski dilatometri mogu imati apsolutnu točnost mjerenja od ~150 nm. Bezkontaktni dilatometri rabe lasersku zraku umjesto potisnog štapa, ali u hibridnoj izvedbi štap je zadržan da bi se moglo raditi pri visokim temperaturama, što ne bi bilo moguće kod bezkontaktne izvedbe zbog žarenja peći u vidljivom području pri višim temperaturama. Dilatometri s optičkim mjerenjem pomaka moraju biti postavljeni na odgovarajuću podlogu da nema smetnji zbog vanjskih vibracija, te se zbog visoke osjetljivosti trebaju neko vrijeme stabilizirati prije početka mjerenja.

Dilatometar je potrebno kalibrirati da bi se odredila osjetljivost pretvornika pomaka i tako dobila točna vrijednost linearnog pomaka. To se radi mjerenjem toplinskog rastezanja standardnog uzorka poznatih svojstava (platine) u traženom temperaturnom intervalu. No tako se ne uzima u obzir rastezanje potisnog štapa. Zato se mikrometrom izmjeri stvarna promjena dimenzija uzorka, iz čega se zatim odredi doprinos kvarcnog dijela:

$$\Delta l = M [l(\text{Pt}) \alpha(\text{Pt}) + l(\text{kvarc}) \alpha(\text{kvarc})] \quad (4.3)$$

gdje je M osjetljivost pretvornika. Sustavne korekcije i kalibracije često su ugrađene u instrument (pretvornik).

Neke izvedbe instrumenata omogućuju paralelno mjerenje dvaju ispitaka, bilo radi istovremenog određivanja dviju krivulja za različite uzorke u garantirano istim uvjetima (npr. za keramiku i glazuru), bilo da se određuje razlikovna („diferencijalna“) dilatometrija, koja može detektirati i vrlo slabo rastezanje materijala s malom toplinskom rastezljivošću. Tako se može dobiti granica detekcije od 0,1 nm.

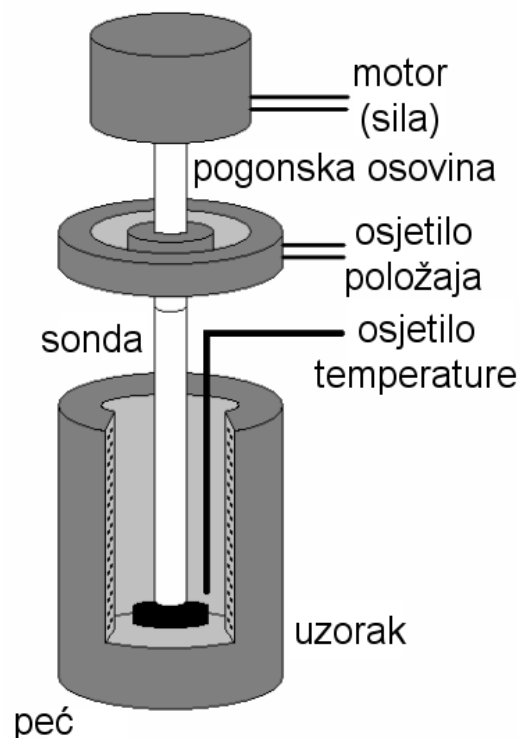


Slika 4.5 Sinteriranje s reguliranim zagrijavanjem, RTS

Kod dilatometara je dosta uobičajen način rada gdje se brzina zagrijavanja prilagođava promjeni dimenzije uzorka (uzorkom upravljana metoda). Ako se želi održati stalna brzina stezanja materijala, to se naziva sinteriranje s reguliranim zagrijavanjem (RTS, engl. *rate controlled sintering*), a najjednostavnije se postiže zaustavljanjem zagrijavanja kad stezanje prijeđe prethodno određenu maksimalnu vrijednost i ponovnim nastavljanjem zagrijavanja kad padne ispod te granice (slika 4.5).

4.2 Termomehanička analiza

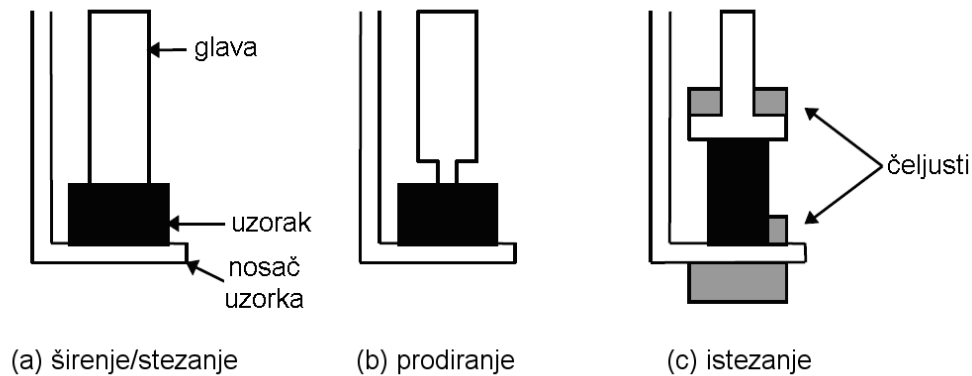
Kod termomehaničke analize (TMA) uzorak se izlaže stalnom (neoscilirajućem) napreznju, koje može biti tlačno, vlačno, savojno ili torzijsko, i mjeri se deformacija uzrokovana napreznjem. Nužno je navesti o kojoj se vrsti napreznja radi, radi odgovarajuće interpretacije rezultata.



Slika 4.6 Shema TMA instrumenta

Termomehaničkom analizom određuje se prvenstveno toplinska rastezljivost i fazni prijelazi (staklište, prijelazi čvrsto-čvrsto) materijala, zatim njegovo mekšanje, a može se odrediti i Youngov modul te toplinska postojanost materijala. Postoje različite vrste TMA mjernih glava (sondi), ovisno o tome što se želi mjeriti, a neke najvažnije prikazane su na slici 4.7. Najčešća je glava oblika (a), koja služi za određivanje promjene dimenzije uzorka s temperaturom kad je uzorak izložen stalnom tlačnom opterećenju (utegom ili, kod modernijih instrumenata, elektromagnetskim motorom). Njome se uz toplinsku rastezljivost može odrediti staklište i tlačni modul. Postoje i glave s proširenim dnom koje su prikladne za ispitivanje mekih ili nepravilnih ispitaka, prašaka i folija. Glava (b)

ima tanki vrh koji omogućuje prodiranje u uzorak i služi prvenstveno za određivanje mekšišta¹, staklišta i tališta. Također je prikladna za karakterizaciju prevlaka bez da ih se uklanja s podloge, pošto temperatura mekšanja daje informaciju o vrsti prevlake, a dubina prodiranja o debljini sloja. Glava (c) prilagođena je radu pod isteznim naprežanjem, i primjenjuje se prvenstveno za folije i vlakna. Uz modul mogu se odrediti sila stezanja, staklište, mekšište, umreživanje. Noviji instrumenti imaju i glavu za mjerenje pod savojnim opterećenjem. Toplinska širivost može se određivati tako da se uzorak stavi u posudu s inernim materijalom kao što je prašak Al_2O_3 ili silikonsko ulje.



Slika 4.7 Vrste mjernih glava za termomehaničku analizu

Zbog raznih mogućnosti mjerenja, TMA je pogodnija metoda od DSC-a za određivanje staklišta nekih vrsta uzoraka, npr. kompozita s velikim udjelom punila ili tankih prevlaka, gdje je jedna od najosjetljivijih metoda (prodiranje 1 – 3 μm tipično je za tanke prevlake).

TMA-om može se pratiti relaksacija istegnutih polimera (npr. polimernih folija i vlakana): oni se zagrijavanjem prvo stegnu radi opuštanja naprežanja prije nego što prevlada toplinsko širenje. Ako je uzorak uronjen u otapalo, može se određivati njegovo bubrenje, dok se određivanjem staklišta duromera može odrediti njihov stupanj umreženja. Prodiranjem šiljate sonde prati se očvršćivanje i sušenje premaza i lakova, te kvaliteta pjena i očvrsnute smole. Ukratko, TMA se može primijeniti svuda gdje dolazi do promjena dimenzija: taljenje, raspadanje (pjenjenje, delaminacija itd.). Kao i kod dilatometra, toplinska rastezljivost računa se iz nagiba krivulje, uz oduzimanje slijepe probe.

Glave se najčešće izrađuju od kvarcnog stakla, zatim od Al_2O_3 i od metala, ovisno o temperaturnom rasponu u kojem će se raditi i izvedbi glave. Koje će se svojstvo određivati ovisi i o opterećenju kojem je uzorak podvrgnut: manjom silom (0,01 N) mjeri se samo toplinsko širenje, dok veća sila (0,5 N) uzrokuje prodiranje glave u uzorak i služi određivanju mekšišta ili staklišta. Pomak glave najčešće se mjeri LVDT-om (vidi poglavlje 4.1). Mogu se koristiti i kondenzatorski (pomična i

¹ Dok su staklište i talište intrinzična svojstva materijala, mekšište je posljedica načina određivanja i obrade materijala.

fiksna ploča) ili optički mjerači pomaka. Mehanički dio mjerne ćelije termostata se da se što više smanje mogući pomaci i omogućiti što točnije određivanje pomaka.

TMA instrumenti imaju nekoliko standardnih načina rada: stalnom brzinom zagrijavanja uz stalnu silu da bi se odredila intrinzična svojstva (toplinska rastezljivost, staklišta), ili uz stalno istezanje da bi se odredila sila potrebna da se ono održi (za određivanje npr. sila stezanja u foliji). Osim toga može se linearno povećavati sila i mjeriti istezanje pri stalnoj temperaturi (procjena modula kao kod kidalice, uz mnogo bolje definiranu temperaturu). TMA također omogućuje određivanje puzanja i relaksacije materijala, tako da se prvo narine određena sila a onda se otpusti da se vidi oporavak materijala. Puzanje i relaksacija posljedica su postojanja umreženja u materijalu, bilo privremenih ili stalnih, fizikalnih ili kemijskih.

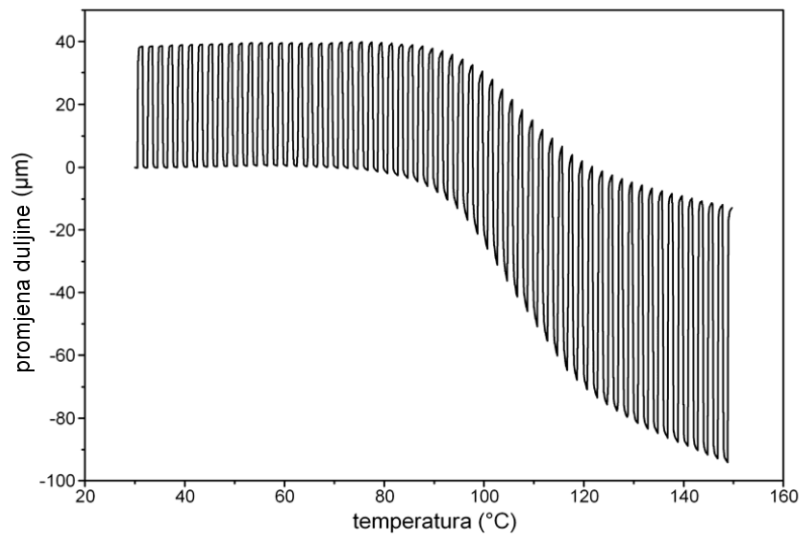
Moderni TMA instrumenti rade u temperaturnom rasponu $-150 - 1100$ °C, u rasponu sila $0,001 - 2$ N (uz razlučivost $0,001$ N), s granicom detekcije od 10 nm. S obzirom na znatno veću masu uzorka i postava za mjerenje u usporedbi s DSC i TGA, kod TMA se većinom rabe sporije brzine zagrijavanja (najviše 5 K/min). Kod nekih uzoraka poseban je problem nastajanje temperaturnog gradijenta između krajeva i sredine uzorka jer držač uzorka može predstavljati znatni ponor topline (engl. *heat sink*). Ispitci su dimenzija 25 mm \times 10 mm jer kod većih ispita nastaju i veći temperaturni gradijenti (za uzorak od 50 mm kod kvalitetne izvedbe instrumenta gradijent nije više od ± 3 °C).

Instrument se mora kalibrirati prije upotrebe, proizvođači i norme redovito navode preporučene metode kalibracije. Za temperaturnu kalibraciju obično se rabe isti metali kao kod kalibracije DSC-a (Ga, In, Sn, Bi, Pb), umetnuti između čeličnih ili keramičkih pločica. Kod tališta pojedinog metala dolazi do smanjenja dimenzije zbog taljenja i tečenja metala. Sila se često kalibrira uravnotežujući silu elektromotora uz pomoć utega poznate mase. Pomak je teže kalibrirati, najčešće se provjerava mjereći toplinsko rastezanje uzorka čije je ponašanje dobro poznato (npr. aluminij ili bakar).

Kao i dilatometri, TMA često dolaze s mogućnosti SDTA („virtualne“ DTA koja se računa iz temperature peći ili preko modela) i kombiniranja s EGA. Standardno je moguć rad u kontroliranoj atmosferi.

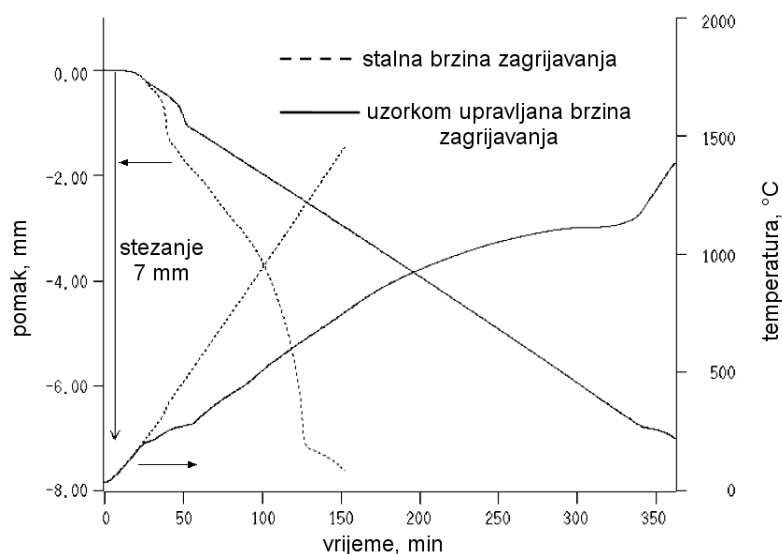
Današnji TMA instrumenti omogućuju i mjerenje s dinamičkom promjenom opterećenja (tzv. *dynamic load* ili *dynamic force TMA*, DLTMA) u vlačnom, tlačnom te savojnom (u tri točke) načinu mjerenja. To je analogno načinu rada DMA, pa se kao rezultat dobiju kompleksne vrijednosti modula elastičnosti i tangens kuta pomaka. Može se reći da je riječ o izvođenju DMA metode na TMA instrumentu, no pobuda ne mora nužno biti sinusoidna kao kod DMA – sličan efekt dobiva se ako sila oscilira između dvije vrijednosti. Tako se mogu odrediti elastična svojstva polimera, a na slici 4.8. može se vidjeti kako iznad staklišta dolazi do povećanja amplitude titranja materijala. Neki DMA instrumenti također imaju mogućnost provođenja TMA mjerenja, pa je moguće da će u budućnosti sve teže biti odrediti granicu te dvije metode. Osnovna razlika je u izvedbi instrumenata:

TMA je osjetljiv na male pomake jer je od kvarca, dok je DMA glava metalna da ima snage nametnuti jaču deformaciju uzorku. Stoga DLTMA ima slabije performanse od DMA ali ni to nije zanemarivo: može se mjeriti pomak od 15 nm.



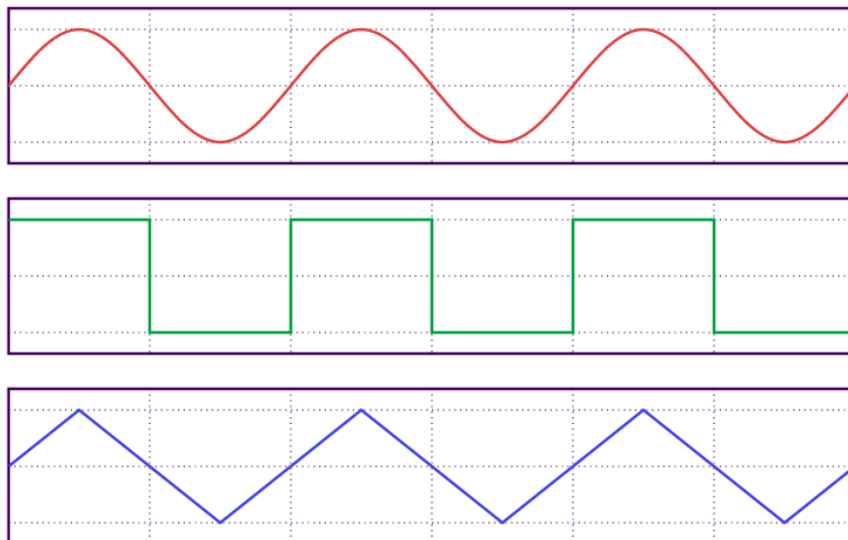
Slika 4.8 DLTMA krivulja kompozita epoksidne smole i ugljičnih vlakana u savojnom načinu rada snimljena brzinom 5 K/min u zraku; sila oscilira od 0,5 N do 1,5 N i natrag svakih 12 s

Kao i kod dilatometra, brzina zagrijavanja može biti upravljana uzorkom (tzv. CRTMA, iz engl. *controlled rate*), tako da se temperatura mijenja s vremenom da bi se stezanje uzorka održalo linearnim (slika 4.9). S obzirom da prebrzo zagrijavanje prilikom toplinske obrade materijala može dovesti do njegovog pucanja (npr. zbog prevelike brzine oslobađanja plina), ovaj način rada može poslužiti za određivanje optimalnog režima toplinske obrade u proizvodnji prilikom koje neće doći do pucanja.



Slika 4.9 Usporedba stezanja materijala i promjene temperature kod stalne brzine zagrijavanja i u slučaju uzorkom upravljano mjerenja (CRTMA)

TMA također može raditi s modulacijom temperature, MT-TMA, gdje je na linearni porast temperature superponirana njena sinusoidna oscilacija, što omogućuje razdvajanje povrativih i nepovrativih promjena u toplinskom rastezanju i drugim promjenama dimenzija materijala. Nepovratne promjene vezane su uz kinetičke procese, kao što je npr. relaksacija zaostalih napreznja u materijalu. S obzirom da preklapanje relaksacije ili puzanja s toplinskim rastezanjem otežava interpretaciju TMA krivulja, temperaturna modulacija elegantno rješava taj problem. No treba imati na umu da zbog nesavršenog prijenosa topline uzorak neće biti podvrgnut istoj temperaturnoj modulaciji kao peć, već će ona kasniti u fazi, δ , što treba uzeti u obzir odgovarajućom kalibracijom. Naime, povećanjem frekvencije sinusoidne modulacije dolazi do smanjenja amplitude temperaturne modulacije u uzorku uslijed slabog prijenosa topline, a to je izraženije u masivnijim uzorcima. Ista pojava javlja se i kod MT-DSC-a, no tamo nije toliko izražena zbog manjih odvaga uzorka. Uz sinusoidnu modulaciju može se primijeniti i trokutasta i kvadratična oscilacija temperature (slika 4.10).



Slika 4.10 Oblici temperaturne modulacije: sinusoidna, kvadratična i trokutasta

TMA način rada uspješno je primijenjen u mikroskopu atomske sile (AFM), tako da se mjerna sonda pritisne na površinu uzorka određenom silom i zagrijava puštanjem struje kroz nju. Time se može odrediti mekšišta (a time i sastav) različitih dijelova površine uzorka.

4.3 Dinamička mehanička analiza

Značajka dinamičke mehaničke analize (DMA) je što se za razliku od drugih metoda određivanja mehaničkih svojstava ne ograničava samo na elastično ponašanje uzorka, već određuje i neelastično, viskozno ponašanje materijala. Upravo je neelastično ponašanje važno za mnoga svojstva materijala, poput udarne žilavosti. Metoda je poznata i pod nazivom dinamička mehanička toplinska analiza (DMTA).

Viskoelastična svojstva materijala najčešće se određuju dinamičkim oscilacijskim ispitivanjem gdje se mjeri odziv uzorka na oscilirajuću (sinusoidnu) promjenu napreznja u vremenu, naravno u ovisnosti o temperaturi. Brzina deformacije definira se frekvencijom, f , ili kutnom frekvencijom, $\omega = 2\pi f$, a deformacija, ε , izražava se jednadžbom koja odgovara onoj za jednostavno harmonijsko gibanje:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (4.4)$$

gdje je ε_0 maksimalna vrijednost deformacije, tj. amplituda deformacije. Kod idealno elastičnog materijala napreznje, σ , izravno je ovisno o deformaciji, pa će se također mijenjati po sinusoidnoj funkciji:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (4.5)$$

odnosno:

$$\sigma = E\varepsilon_0 \sin \omega t \quad (4.6)$$

gdje je E Youngov modul elastičnosti. Iz jednadžbi (4.4) i (4.6) vidljivo je da su kod idealno elastičnog tijela napreznje i deformacija u fazi. Mehanička energija dovedena idealno elastičnom tijelu napreznjem akumulirat će se u materijalu, a pritom nastaje povrativa deformacija.

Kod idealno viskoznih tijela koja slijede Newtonov zakon napreznje će u slučaju cikličkog deformiranja biti razmjerno viskoznosti, η , te brzini deformiranja, $d\varepsilon/dt$:

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (4.7)$$

Kod idealno viskoznih materijala mehanička energija dovedena napreznjem u potpunosti se troši na svladavanje trenja pri tečenju, pa je nastala deformacija nepovrativa. Kad se viskozni materijal izloži cikličkom napreznju, deformacija i napreznje nisu u fazi, jer se napreznje troši na svladavanje trenja i „kasni“ za deformacijom. Za idealno viskozne materijale deformacija se mijenja po:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cos \omega t \quad (4.8)$$

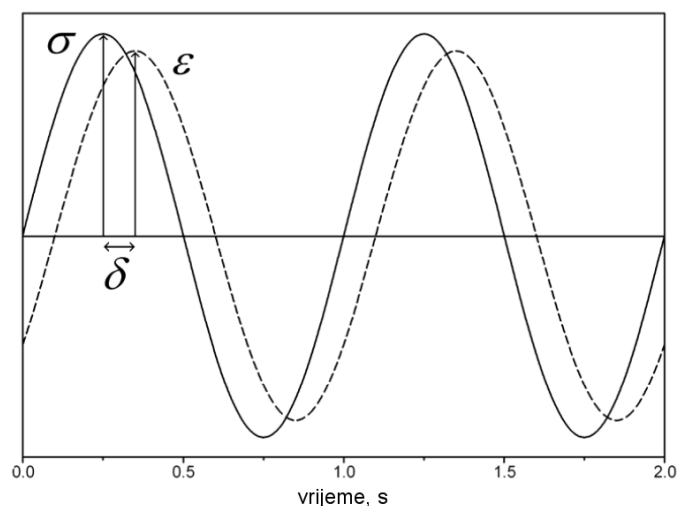
pa je otuda napreznje:

$$\sigma = \eta \varepsilon_0 \cos \omega t \quad (4.9)$$

Realne materijale može se opisati kombinacijom svojstava idealno viskoznih i idealno elastičnih materijala, te se stoga i nazivaju viskoelastičnim materijalima. Za linearne viskoelastične materijale napreznje se mijenja po sinusoidnoj funkciji uz fazni pomak, odnosno kut kašnjenja $0^\circ < \delta < 90^\circ$ ovisno o doprinosima elastične i viskozne komponente:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (4.10)$$

gdje je δ kut kašnjenja napreznja za deformacijom. Ta ovisnost prikazana je i na slici 4.11.



Slika 4.11 Sinusoidna promjena naprezanja i deformacije tijekom DMA mjerenja na realnom materijalu

Jednadžba (4.10) može se napisati i ovako:

$$\sigma = \sigma_0 \cos \delta \sin \omega t + \sigma_0 \sin \delta \cos \omega t \quad (4.11)$$

Iz gornje jednadžbe vidljivo je da se naprezanje sastoji od elastične komponente (naprezanje i deformacija su u fazi, $\sigma_0 \cos \delta$) i viskozne komponente (deformacija kasni za naprezanjem za 90° , $\sigma_0 \sin \delta$). Ako se jednadžba (4.11) podijeli s deformacijom, mogu se razdvojiti dvije komponente modula elastičnosti: realna komponenta (modul pohrane), E' , koja je u fazi s naprezanjem i vezana uz elastična svojstva viskoelastičnog materijala, i imaginarna komponenta (modul gubitka), E'' , koja je od naprezanja pomaknuta u fazi za 90° i razmjerna je izgubljenoj mehaničkoj energiji, odnosno energiji koja se pri deformaciji pretvara u toplinu zbog unutrašnjeg trenja (molekuskog gibanja) u materijalu:

$$\sigma = \varepsilon_0 (E' \sin \omega t + E'' \cos \omega t) \quad (4.12)$$

gdje je:

$$E' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \cos \delta \quad (4.13)$$

i

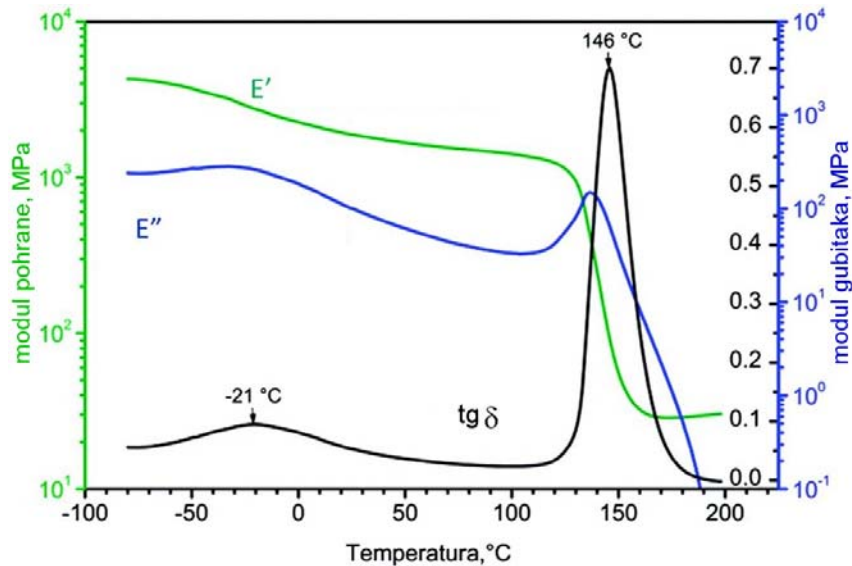
$$E'' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \sin \delta \quad (4.14)$$

DMA tako razdvaja viskoelastični odziv materijala na dvije komponente modula, modul pohrane (E') i modul gubitaka (E''), čime se opisuju dva neovisna procesa unutar materijala: elastičnost (pohranjena energija) i viskoznost (energija izgubljena na unutrašnja trenja). Modul pohrane sličan je Youngovom modulu, ali ne mogu se izjednačiti i imaju različite vrijednosti, osim kod idealno elastičnih materijala ($\cos \delta = 1$). Kut faznog pomaka, $\text{tg} \delta$, dan je omjerom modula gubitka i modula pohrane:

$$\text{tg} \delta = \frac{E''}{E'} \quad (4.15)$$

Kut faznog pomaka naziva se još i tangensom gubitka ili unutrašnjim trenjem (engl. *damping*) i omjer je energije izgubljene zbog trenja i maksimalne

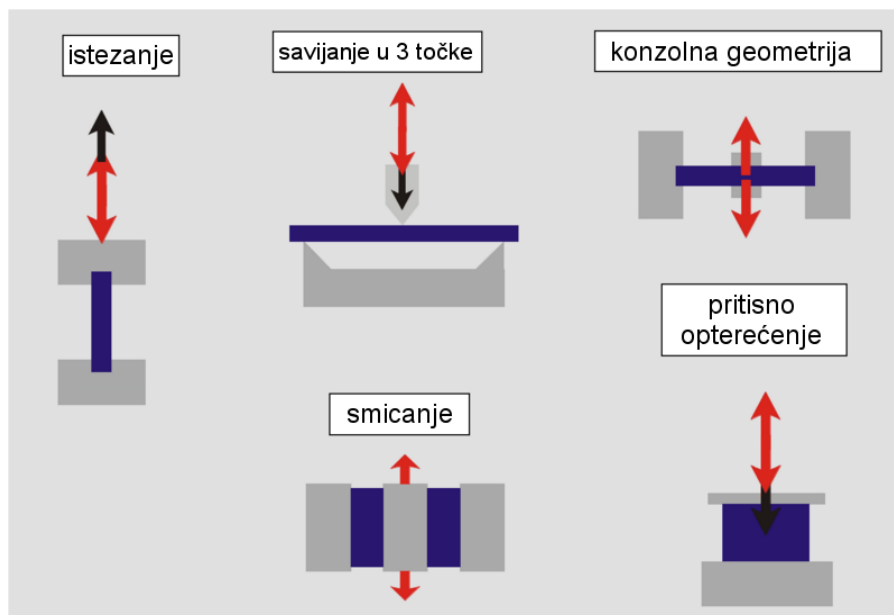
potencijalne energije očuvane u ispitivanom materijalu. Kod idealno elastičnih materijala (primjerice metala) taj kut je jednak 0, dok kod polimera, naročito u području prijelaza iz staklastog u viskoelastično stanje, može dostignuti i 30°. U praksi se DMA najčešće rabi upravo za karakterizaciju polimera. Na slici 4.12 prikazane su tipične krivulje koje se dobivaju DMA analizom.



Slika 4.12 Ovisnost modula pohrane, modula gubitaka i tangensa kuta faznog pomaka o temperaturi; maksimumi na $\text{tg } \delta$ i E'' krivulji odgovaraju točkama infleksije na E' krivulji

Slično kao TMA, DMA također može raditi s različitim vrstama napreznja (slika 4.13), najčešće isteznim, savojnim ili smičnim. Pod isteznim napreznjem obično se ispituju materijali koji se nalaze iznad temperature svoga staklišta ili polimerne folije i vlakna. Krti materijali koji lako pucaju prilikom takvog ispitivanja (npr. duromeri) mjere se pod savojnim napreznjem. Savijanjem u tri točke izbjegava se utjecaj stezaljki koji se javlja kod konzolne geometrije. Konzolna geometrija kod koje je uzorak učvršćen u jednom kraju dok drugi prisilno vibrira (engl. *single cantilever*) najpogodnija je za praćenje promjena u gumastom stanju. Ako je uzorak učvršćen na oba kraja dok mu sredina prisilno vibrira (engl. *dual cantilever*) može doći do deformacije uzorka uslijed njegovog toplinskog rastezanja. Pritisna napreznja prikladna su za materijale nižeg modula, poput pjena ili elastomera, te za određivanje toplinskog stezanja ili rastezanja. Kao rezultat dobiva se temperaturna i frekvencijska ovisnost modula gubitka i modula pohrane. Radi se ili uz promjenu frekvencije pri stalnoj temperaturi ili, češće, uz promjenu temperature pri stalnoj frekvenciji napreznja, pošto se ta dva utjecaja kompenziraju. Naime, povećanje temperature odgovara smanjenju vremena potrebnog za relaksaciju, pa prijelaz traje kraće što odgovara većim frekvencijama. Kad se radi sa stalnom frekvencijom u pravilu se biraju niske frekvencije, pošto kod viših frekvencija razlučenje pojava postaje manje izraženo (analogno radu pri većim brzinama zagrijavanja). Viskoelastična svojstva mogu se ispitivati i mjerenjem pužanja (mjerenje istezanja s vremenom kad je ispitak izložen stalnom napreznju) ili relaksacije (mjerenje napreznja potrebnog da se održi stalno istezanje ispitka).

Za viskozne kapljevite uzorke poput gelova, adheziva, viskoznih smola i sl. često se koristi tzv. oscilacijski reometar, gdje se kapljevina nanosi u tankom sloju između dvije paralelne ploče od kojih jedna miruje a druga rotira naprijed-natrag, podvrgavajući uzorak oscilirajućem smičnom naprežanju. Ovisno o viskoznosti uzorka koriste se i druge geometrije (koncentrični valjci ili stožac-ploča).



Slika 4.13 Načini rada DMA instrumenta

Za smično naprežanje vrijedi:

$$\tau = G \gamma \quad (4.16)$$

gdje je γ kut smicanja, a G smični modul. Iz G se uz poznavanje ili pretpostavljenu vrijednost Poissonova broja², ν , može izračunati modul elastičnosti prema:

$$E = 2(1 + \nu)G \quad (4.17)$$

Poissonov broj za polimere je u rasponu 0,3 – 0,45, dok je za elastomere i slične „mekane“ materijale 0,5, pa je E otprilike jednak $3 G$.

Ovisnost kuta pomaka o temperaturi ili frekvenciji još se naziva krivuljom prigušenja ili relaksacijskim spektrom materijala (stari naziv za DMA je mehanička relaksacijska spektroskopija). Kod polimernih materijala javlja se nekoliko maksimuma različitog intenziteta, vezanih uz relaksacijske procese pojedinih segmenata u polimeru (146 °C i –21 °C na slici 4.12). Naime, različitim segmentima potrebno je različito vrijeme da bi se reorganizirali pri stalnoj temperaturi (energiji), odnosno reorganiziranje se odvija različitim frekvencijama³. Pokretljivost segmenata ovisi o njihovoj veličini, i obično su

² Poissonov broj opisuje promjenu poprečnog presjeka uslijed duljinske deformacije.

³ To se može opisati Deborinom značajkom, De , koja je omjer relaksacijskog vremena i vremena trajanja pobude. Drugim riječima, svaki materijal će naposljetku poteći, ako se dovoljno dugo izlaže naprežanju. Za nisku De materijal viskozno teče, za visoku se ponaša kao elastična čvrsta tvar. Nazvana je po starozavjetnoj

vidljive četiri razine gibanja: $-\text{CH}_2-$ skupine, pobočne skupine sa 4 – 6 ugljikovih atoma, segmenti molekule s više od šest ugljikovih atoma te cijele makromolekule, odnosno cijeli polimerni sustav. Frekvencija segmenta je to manja što je segment veći. Kada na materijal djeluje cikličko naprezanje koje također ima određenu frekvenciju, kod poklapanja frekvencije naprezanja i frekvencije segmenta dolazi do ubrzanog gibanja segmenta i nastanka maksimuma na relaksacijskom spektru, koji je to veći što je segment veći. Ako se pak mjerenje provodi pri stalnoj frekvenciji, većim segmentima potrebno je dovesti više energije, tj. zagrijati ih na višu temperaturu da bi postigli tu frekvenciju gibanja. Temperature svih prijelaza osim tališta, koje je prijelaz prvog reda, ovise o frekvenciji pri kojoj su određivane.

Relaksacija u blizini staklišta vezana je uz kooperacijsko gibanje cijelih segmenata sustava i rezultira najvećim, tzv. α -maksimumom (kod kristalastih polimera α -maksimum je vezan uz talište). Sekundarni relaksacijski prijelazi redom se označuju s β , γ , itd. kako se ide prema nižim temperaturama, a kako su vezani uz gibanje manjih kinetičkih jedinica, manje su intenzivni od α -maksimuma. Stoga se rijetko mogu detektirati s TMA ili DSC, no uspješno se detektiraju s DEA. β -prijelaz obično se pripisuje kretanjima pobočnih skupina polimernog lanca (osciliranje u ravnini ili uvijanje), a kod amorfni je polimera širok i može se pojaviti kao rame α -maksimumu. No β -prijelaz može biti i staklišta sekundarne komponente u mješavini ili jednog bloka u blok-kopolimeru. Sekundarni prijelazi utječu na udarnu žilavost (uslijed rasipanja energije takvim gibanjem) i druga primjenska svojstva materijala povezana s pokretljivošću molekula (difuzija, reakcije u čvrstom stanju, puzanje, akustičko prigušenje i dr.). Aktivacijske energije tih pojava slične su onima sekundarnih relaksacijskih prijelaza (30 – 40 J/g). Materijali ispod temperature sekundarnih prijelaza ne pokazuju spomenuta svojstva, npr. dolazi do krtog loma, no to su empirijska zapažanja te ima iznimki. Na temperaturama iznad staklišta a ispod tališta kod plastomera može doći do dodatnih prijelaza koji se vezuju uz klizanje kristalita i koordinirano gibanje molekula u amorfnoj fazi koje vodi smanjenju viskoznosti, no ti prijelazi nisu općenito prihvaćeni. Postoji više modela gibanja segmenata kojima se tumače relaksacijski prijelazi u polimerima: model koljenastog vratila (engl. *crankshaft model*) koji makromolekulu promatra kao niz pokretnih segmenata koji imaju određenu slobodu gibanja, Doi-Edwardsov model itd. Kako raste slobodni volumen nekog segmenta (zagrijavanjem i širenjem materijala), raste i njegova sloboda gibanja i dolazi do relaksacijskih prijelaza. Viskoelastična svojstva polimera i molekulska gibanja, pogotovo kooperacijska, izravno su povezani jer svaka deformacija mijenja ravnotežnu konformaciju polimernih lanaca, koji stoga imaju entropijsku težnju da se vrate u izvorno stanje (elastični povrat materijala).

Primjene

Krivulje modula gubitaka i kuta faznog pomaka rabe se za određivanje staklišta i drugih relaksacijskih prijelaza. DMA tako služi za kvantitativno određivanje

proročici Debori (Knjiga o sucima 5:5, hrvatski prijevod: „Brda se tresla pred tobom, o Jahve“ na žalost u sebi ne sadrži viskoelastična svojstva kao engleski: „Brda potekoše pred Gospodom“).

viskoelastičnog ponašanja i međumolekulnih interakcija (npr. modifikacija bočnih skupina koja vodi do povišenja staklišta). Može se dobiti uvid u mehanizam molekularnih gibanja, a za polimerne smjese nemješljivih polimera (npr. za blok- i cijepljene kopolimere) dodatan uvid u sastav ili mješljivost sastavnica preko pomaka staklišta. DMA metodom određuju se toplinske i mehaničke granice upotrebljivosti materijala (starenje, toplinska razgradnja), prigušno ponašanje (engl. *damping*), otpornost na trošenje (npr. guma) i sl.

DMA je najosjetljivija od svih raspoloživih metoda za određivanje staklišta polimera, 10 – 100 puta je osjetljivija od DSC-a. Stoga je često upravo nemogućnost određivanja staklišta nekih vrsta uzoraka kao što su tanki filmovi ili vrlo umreženi materijali DSC-om (jako razvučene ili slabo intenzivne promjene u baznoj liniji) osnovni razlog da se nabavi DMA. Staklišta se iz DMA krivulja može određivati na nekoliko načina: najčešće iz maksimuma krivulja E'' ili iz maksimuma krivulje $\tan\delta$, ali te se vrijednosti često međusobno razlikuju i za desetak °C (vidi sliku 4.12). Osim toga uzimaju se i temperature početka (engl. *onset temperature*) ta dva maksimuma te temperatura početka pada u krivulji E' , pa je nužno napomenuti na koji je način staklišta određivano.

S obzirom da staklišta nije ravnotežni prijelaz, nije karakteristična temperatura sustava već ovisi o eksperimentalnim uvjetima (brzini zagrijavanja i frekvenciji mjerenja) i toplinskoj povijesti uzorka, te se mora raditi u jednakim uvjetima da bi rezultati bili usporedivi. Povišenje frekvencije, upravo kao i povišenje brzine zagrijavanja, pomiču staklišta na više. Temperiranje (engl. *annealing*) mijenja fizikalna svojstva stakla, pa tako uzorak koji je dulje vrijeme bio ispod staklišta zagrijavanjem može pokazati dodatni efekt preklopljen sa staklištem, slično kao kod DSC kod dugog stajanja na sobnoj temperaturi (str. 31). Energija aktivacije relaksacijskog prijelaza vezanog uz staklišta (300 – 400 J/g) obično je veća u usporedbi s ostalim relaksacijskim prijelazima (30 – 40 J/g), pa to olakšava identifikaciju je li neki relaksacijski prijelaz staklišta ili nije. Staklišta plastomera obično ovise o molekularnoj masi do određene granice iznad koje ona više ne utječe na staklišta (tzv. kritična molekularna masa i kritično staklišta). Kod duromera staklišta pak ovisi o stupnju umreženja i također postoji gornja vrijednost za potpuno umreženi duromer. Fox i Flory povezali su staklišta s molekularnom masom polimera, tj. stupnjem polimerizacije ili umreženja sljedećim izrazom, gdje je K konstanta karakteristična za pojedini polimer, $T_{g\infty}$ staklišta potpuno umreženog duromera ili plastomera beskonačne molarne mase, a $\langle M_n \rangle$ brojčani prosjek molarne mase:

$$T_g = T_{g\infty} - K/\langle M_n \rangle \quad (4.18)$$

Iz promjene staklišta može se pratiti međudjelovanje polimera s okolišem. Sniženje staklišta ukazuje na plastificiranje polimera npr. nečistoćama ili vlagom, dok porast staklišta može biti posljedica umreživanja pod djelovanjem UV ili temperature.

Točka geliranja duromera određuje se iz sjecišta krivulja G' i G'' krivulja (određenih pod smičnim naprezanjem, vidi jednadžbu 4.16). Općenito je takvo sjecište pokazatelj prijelaza iz kapljevito u čvrsto, jer u kapljevitom stanju $G'' > G'$. DMA (reometar) ima dodatnu prednost pred drugim metodama za

praćenje očvršćivanja smola jer uz kinetičke parametre daje i vrijednost viskoznosti.

Krivulja modula pohrane pada za nekoliko redova veličine kod staklišta polimera da bi se izravnala u tzv. gumasti plato (engl. *rubbery plateau*), tj. područje u kojem se polimer ponaša izrazito viskoelastično, poput gume. Gibanje makromolekula još je ograničeno, a porastom temperature ili smanjenjem frekvencije period oscilacije postaje dovoljno dug i omogućuje konfiguracijske promjene uz velike deformacije (tečenje), što je karakteristično za plastomere. Kod polimernih materijala umrežene građe, duromera i elastomera, krivulja E' u viskoelastičnom području usporedna je s temperaturnom osi, a veličina modula pohrane ovisi o stupnju umreženja. Gustoća umreženja stoga se može izračunati iz tog modula:

$$E' = \frac{\rho_r RT}{M_e} \quad (4.19)$$

gdje je ρ_r gustoća polimera u gumastom stanju, a M_e molarna masa između fizikalnih ili kemijskih mrežišta, koja je inverzno proporcionalna gustoći mreže, ν_e :

$$\nu_e = \frac{\rho_g N_A}{M_e} \quad (4.20)$$

gdje je ρ_g gustoća polimera u staklastom stanju.

Kod hladne kristalizacije dolazi do skoka E' u području gumastog platoa do vrijednosti koja može biti jednaka ili veća vrijednosti modula pohrane prije staklišta. Stoga se vrijednost E' nakon staklišta može povezati sa stupnjem kristalizacije polimera, iako je DSC mnogo pogodnija metoda za to.

Kod taljenja znatno se povećava $\text{tg}\delta$ i smanjuju oba modula. Ako pak dolazi do naknadnog umreživanja povećava se modul pohrane i ponovno smanjuje $\text{tg}\delta$. Baš kao i kod DSC, talište ne bi trebalo biti ovisno o brzini zagrijavanja ili frekvenciji DMA mjerenja. Proučavanje polimernih talina i posebice njihove elastičnosti bio je jedan od zamašnjaka razvoja komercijalnih DMA. Iako se viskoznost smanjuje s temperaturom, DMA-om se češće mjeri frekvencijska ovisnost ponašanja polimerne taline, s obzirom da je elastičnost polimerne taline vrlo važna u preradi polimera.

Na mjerenja izvedena pri različitim frekvencijama može se primijeniti Boltzmannovo načelo vremensko-temperaturne superpozicije (veća temperatura \rightarrow veća brzina gibanja molekulnih segmenata) da bi se dobila tzv. temeljna krivulja (engl. *master curve*) koja pokriva mnogo širi raspon frekvencija tj. vremena. Tako se može doznati mehaničko-toplinsko ponašanje materijala za frekvencije koje su premale za praktično određivanje jer bi mjerenje predugo trajalo. Faktor pomaka za tu superpoziciju, a_t , računa se polu-empirijskom Williams-Landel-Ferryjevom (WLF) jednadžbom, koja najbolje vrijedi blizu staklišta polimera, T_g :

$$\log a_t = -\frac{C_1(T-T_g)}{C_2+T-T_g} \quad (4.21)$$

Povišenje frekvencije za red veličine pomiče T_g oko 3 K na više. Umjesto T_g kao referentna se može odabrati i neka druga temperatura, do 50 K iznad staklišta. C_1 i C_2 su empirijske konstante, karakteristične za pojedine polimere i povezane sa slobodnim volumenom, a „univerzalne“ vrijednosti $C_1 = 17,44$ i $C_2 = 51,6$ daju dobre rezultate za mnoge polimere. U tablici 4.1 navedeni su primjeri WLF konstanti i staklišta za nekoliko polimera.

Tablica 4.1. Parametri William-Landel-Ferryjeve jednadžbe i staklišta za navedene polimere

	C_1	C_2	T_g / K
poliizobutilen	16,6	104	202
prirodni kaučuk	16,7	53,6	200
poliuretan (elastomeran)	15,6	32,6	238
polistiren	14,5	50,4	373
poli(etil-metakrilat)	17,6	65,5	335

U staklastom području WLF jednadžba prestaje vrijediti, bolje preklapanje dobiva se primjenom Arrheniusove jednadžbe:

$$\ln a_t = -\frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \quad (4.22)$$

gdje je T_{ref} odabrana referentna temperatura a ΔE potrebna promjena energije.

Načelo superpozicije vrijedi samo ako temperatura jednako utječe na sve relaksacijske procese, inače dolazi do „grananja“ temeljne krivulje. Hoće li do toga doći može se provjeriti Cole-Coleovim grafičkim prikazom ovisnosti E'' ili $\text{tg}\delta$ o E' – ako se dobije jedan lijepi polukrug pretpostavka o jedinstvenom relaksacijskom ponašanju drži („termoreološki jednostavan“ materijal), u suprotnom dolazi do promjene mehanizma relaksacije i načelo superpozicije ne vrijedi. Osim vremensko-temperaturnom superpozicijom, DMA krivulje može se preklapati i po drugim parametrima (količina punila, frekvencija, pH, polarnost, vlaga) pod uvjetom da pri tom ne dolazi do promjene mehanizma relaksacije.

Prigušno ponašanje materijala ($\text{tg}\delta$) zanimljivo je za više primjena. Tako materijali s visokim $\text{tg}\delta$ dobro apsorbiraju vibracije i mogu biti prigušni materijali u vozilima i drugim strojevima. Prikladnost materijala za neke primjene ne može se odrediti samim statičkim testom: čak i kad imaju jednaki modul i čvrstoću, materijali visokog $\text{tg}\delta$ brže će trošiti energiju i npr. slabije će se valjati od materijala niskog $\text{tg}\delta$.

Općenito se uz pomoć DMA mogu odrediti parametri važni za svojstva materijala:

- molekularna struktura (molekularna masa i njezina raspodjela, grananje, umreženost, sterička ometanja, faze, kristalnost, slobodni volumen, lokalizirana gibanja, mehanizmi relaksacije)
- uvjeti obrade i prerade materijala (naprezanje, istezanje, temperatura, toplinska prošlost, frekvencija, tlak)
- svojstva proizvoda (dimenzijska postojanost, udarna svojstva, dugoročna postojanost, otpornost na okolišne uvjete, ponašanje pri raznim temperaturama, adhezija, ljepljivost).

Eksperimentalni parametri i izvedba instrumenta

Nalik TMA, i kod DMA postoje izvedbe peći za različite temperaturne raspone, npr. od -190 do 600 °C, ili od sobne temperature do 1000 ili 1500 °C. Materijal od kojega se izrađuje peć i mjerne glave odabire se prema temperaturnom rasponu: mjerne glave su većinom od čelika, ali u visokotemperaturnoj izvedbi (do 1500 °C) izrađuju se od keramike. Radi se s brzinama zagrijavanja $0,1 - 20$ K/min, no tu je čak i više nego kod TMA važno da brzine budu dovoljno niske da se postigne toplinsko uravnoteženje uzorka, pa se obično radi pri $2 - 3$ K/min. Suvremeni instrumenti rade u rasponu primijenjene sile $10^{-4} - 40$ N, s razlučivosti 10^{-5} N, a istezanje se mjeri s razlučivosti od 1 nm, optičkim putem. Noviji instrumenti piezoelektričnim kristalom izravno mjere stvarnu silu primijenjenu na uzorak. Mogu se odrediti moduli u širokom rasponu ($10^3 - 10^{12}$ Pa) uz preciznost ± 1 %. Temperaturu i silu nužno je kalibrirati, što se radi slično postupku kalibriranja TMA, a proizvođači instrumenata redovito daju preporuke kako kalibrirati određeni instrument.

Instrumenti rade u rasponu frekvencija $0,001 - 1000$ Hz, pri čemu su više frekvencije posebno zanimljive jer ubrzavaju mjerenje. Donja granica frekvencije koja se može mjeriti određena je trajanjem mjerenja (obično je potrebno barem 10 ciklusa pri nekoj frekvenciji za pouzdano mjerenje), dok gornju granicu određuju mehanička svojstva mjernog postava. Poželjno je mjeriti pri više frekvencija da se ocijeni kako će se materijal ponašati u različitim uvjetima uporabe – dosta se često koristi stepeničasto zagrijavanje do određene stalne temperature pri kojoj se zatim provodi niz mjerenja različitim frekvencijama prije zagrijavanja na iduću temperaturnu „stepenicu“. Kompleksnija izvedba ovog principa je sumiranje nekoliko različitih frekvencija u kompleksni val tako da se sve istovremeno primjenjuju na uzorak, a softver razdvoji odziv u klasične krivulje za svaku od frekvencija (analogno načinu rada FTIR-a).

Kad veličine E' , E'' i $\text{tg}\delta$ ne ovise o apsolutnom iznosu amplitude deformiranja, ϵ_0 , govorimo o linearnom viskoelastičnom ponašanju. Da bi mjereni materijali pokazali linearno viskoelastično ponašanje, kod dinamičko mehaničkih mjerenja najčešće se radi s malim amplitudama, ~ 50 μm . Prilikom izlaganja materijala oscilacijama visokih frekvencija i amplituda također može doći do njegovog zagrijavanja zbog vibracija molekula, pa se i stoga prilikom DMA mjerenja rabe niske frekvencije i amplitude deformacija. Pri velikim amplitudama može doći i do trajne deformacije materijala, stvaranjem mikroskopskih pukotina ili popuštanjem uslijed zamora materijala.

S obzirom da se moduli izražavaju u Pa, tj. kao sila po površini, geometrija uzorka mora biti poznata, jednolika (posebice debljina) i precizno izmjerena. Geometrija uzorka također utječe na njegovu krutost – što je deblji to je krući, tj. što je tanji to je fleksibilniji. Stoga kod odabira dimenzija uzorka treba voditi računa o vrsti materijala, tj. njegovim očekivanim svojstvima, kao i vrsti naprezanja kojem se kani podvrgnuti. Npr. pri ispitivanju razmjerno čvrstih materijala kao što su kompozitni ili duromerni materijali, tipičan je ispitak u obliku duge i tanke pločice. Preporučene geometrije obično se navode u priručnicima o radu s instrumentom. Još uvijek ne postoji neki dogovor ili

standard za dimenzije uzorka, iako je poznato da i one primjetno utječu na svojstva određena DMA. Stoga će savjestan istraživač za svoje uzorke isprobati više kombinacija mjernih glava i dimenzija uzoraka da bi ustanovio koji način rada daje pouzdane rezultate. Obično je omjer duljine i debljine uzorka veći od 10, da bi se što više smanjio utjecaj učvršćivanja uzorka u mjernu glavu. Što je omjer veći, manja je pogreška u modulu (npr. za čvrste uzorke pada s 5 % za omjer 10:1 na 1 % za omjer 20:1). Uobičajene dimenzije uzoraka su duljina ili promjer u rasponu 5 – 50 mm, debljina u rasponu 2 – 10 mm i širina do 15 mm (širina ima najmanji utjecaj na rezultate mjerenja). Treba imati na umu da je zbog male veličine uzorka teško modul odrediti preciznošću kakvu ima npr. kidalica, jer je puno veći utjecaj načina učvršćivanja uzorka u instrument i krutosti mjernog postava.



Slika 4.14 Glave za DMA pod savojnim (lijevo) i isteznim (desno) naprežanjem

DMA može raditi pri različitim vrstama naprežanja (slika 4.14), te kod prikaza rezultata svakako treba napomenuti koja je vrsta naprežanja korištena i koji je iznos narinute sile. Mjerne glave izrađene su od krutih materijala da bi njihova mehanička svojstva što manje utjecala na mjerenu vrijednost modula (modul im mora biti znatno viši od modula ispitivanih materijala), te su niske mase radi što bržeg uravnoteženja temperature. Sila kojom se ispitak steže u mjernim čeljustima također utječe na izmjerene vrijednosti modula. Stoga je vrlo teško dobiti apsolutne vrijednosti modula iz DMA mjerenja, no uz pažljivi rad rezultati na istom instrumentu bit će usporedivi. S druge strane, temperature prijelaza mogu se rutinski određivati s velikom točnošću. Kako izbor načina rada ne utječe na trend promjene vrijednosti temperature prijelaza, svejedno je kojim će se služiti tijekom istraživanja, no mora se voditi računa da mjerenja rađena u različitim uvjetima ne moraju biti usporediva. Posebne izvedbe mjernih postava omogućuju praćenje ponašanja uzorka dok je uronjen u kapljevinu pri temperaturama do 80 °C, radi proučavanja bubrenja, korozije u kontaktu s kapljevnom, postojanosti premaza ili difundiranja npr. boje u vlakna. Radi lakšeg rukovanja i ubrzanja rada, postoji mogućnost da se mjerna glava izvadi iz instrumenta radi postavljanja uzorka, što također omogućava pripremu uzorka za jednu vrstu mjerenja dok je druga u toku.

Za torzijsko naprežanje obično se mora rabiti posebni instrument, pa je torzijska analiza zbog svoje specifičnosti smatrana posebnom metodom, tzv. torzijskom analizom na pletenici (TBA, engl. *torsional braid analysis*). Nazvana je po tome što se mekani ili kapljeviti uzorak (npr. kapljevita smola, ljepilo) nanosi na splet staklenih vlakana („pletenicu“), tkaninu ili tanku metalnu foliju. No tom

metodom ne može se odrediti stvarni modul uzorka jer je nemoguće razdvojiti doprinos podloge na koju je uzorak nanesen. Srodna metoda za čvrste uzorke je torzijsko klatno (engl. *torsional pendulum*), kod koje se mjeri prigušenje oscilacija polimernog uzorka, početno zakrenutog za oko 5°, uslijed unutrašnjeg trenja. Logaritam omjera amplituda osciliranja proporcionalan je $\tan \delta$, a iz logaritma može se izračunati modul sličan E .

Kako je spomenuto, instrument kojim se mjeri smični modul mekih ili kapljevutih uzoraka obično se naziva reometar, iako u osnovi nema razlike između načina rada reometra i DMA. Osim pod smičnim naprežanjem, reometrima se može mjeriti pod pritiskim opterećenjem (ispitivanje ljepljivosti premaza), pa čak i pod savojnim opterećenjem uz odgovarajuće nosače. Slično kao i kod razlike dilatometra i TMA, glavna razlika reometra i DMA je u porijeklu instrumenta: razvoj tih dviju metoda krenuo je s različitih polazišta, te se reometrija rijetko uvrštava u metode toplinske analize. Svaki instrument optimiran je za svoje osnovno područje rada pa su rezultati savojnih ispitivanja u reometru manje pouzdani od onih koji bi se dobili „pravim“ DMA mjerenjem.

Standardne sile u DMA mjerenjima neće dostajati ako se treba ispitati ponašanje materijala kod većih deformacija (npr. za vrlo elastične materijale), pratiti promjena modula vrlo krutih materijala u rasponu od staklastog do viskoelastičnog stanja, ili pak ispitati ponašanje heterogenih materijala (npr. kompozitni materijali punjeni vlaknima) čiji ispiti moraju biti većih dimenzija da bi bili reprezentativni. U tim slučajevima potreban je DMA instrument koji na uzorak može narinuti veću silu (do 2000 N uz oscilacije od 500 N) i linearnu deformaciju (do 60 mm uz oscilacije od 6 mm), HF-DMA (iz engl. *high force DMA*). Da se omogući istovremena primjena razmjerno velikih sila i deformacija i precizne oscilacije karakteristične za klasične DMA instrumente, HF-DMA ima dva izvora naprežanja (engl. *dual load*) – jaki statički i manji oscilacijski, kojima se upravlja neovisno ali usklađeno. Moguće je kombinirati različite vrste statičkog i dinamičkog naprežanja prilikom mjerenja ili između njih (npr. ako se prati puzanje materijala). Ako se koristi samo statičko naprežanje, DMA može služiti kao kidalica. Konačno, moguće je DMA koristiti za brzo očitavanje E' samim postavljanjem uzorka u instrument, što može poslužiti za kontrolu kvalitete.

Odgovarajući dodaci i izvedbe instrumenta omogućuju mjerenje uz izlaganje UV zračenju radi praćenja umreživanja ili degradacije, te uz izlaganje vlažnoj atmosferi radi određivanja higroskopskog širenja, relaksacije i starenja polimera pod različitim uvjetima temperature i vlažnosti i sl. U tim slučajevima često se primjenjuje izotermni način rada.

DMA se može kombinirati sa SDTA kako je opisano u poglavljima 4.1 i 4.2, a postoji i MT-DMA izvedba instrumenta.

Tumač pokrata

Često se iste pokrate rabe za metodu i za instrument, u tom slučaju navedene su samo metode.

- CR – s reguliranom brzinom zagrijavanja (tj. uzorkom upravljani), može biti početni dio pokrate metode
- CRTA – metoda toplinske analize s reguliranom brzinom zagrijavanja
- DEA – dielektrična toplinska analiza
- DLTMA – TMA s dinamičkom promjenom opterećenja
- DMA – dinamička mehanička analiza
- DMTA – dinamička mehanička toplinska analiza, isto što DMA
- DSC – diferencijalna (razlikovna) pretražna kalorimetrija
- c-DTA – računata DTA krivulja, vidi SDTA
- DTA – diferencijalna (razlikovna) toplinska analiza
- DTG – derivacijska termogravimetrija
- EGA – analiza oslobođenih plinova
- EGD – detekcija oslobođenih plinova
- ETA – emanacijska toplinska analiza
- FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama
- GC – plinska kromatografija
- HF-DMA – DMA s visokom silom
- HF-DSC – diferencijalni pretražni kalorimetar na principu toplinskog toka
- HP – visokotlačno (predmetak uz pokratu metode)
- HR – visoke razlučivosti (predmetak uz pokratu metode)
- ICTAC – Međunarodna konfederacija za toplinsku analizu i kalorimetriju
- LVDT – linearno mjerilo pomaka u izvedbi razlikovnog transformatora
- MT – temperaturno modulirani (predmetak uz pokratu metode)
- MS – spektrometrija masa
- OIT – vrijeme indukcije oksidacije
- PC-DSC – diferencijalni pretražni kalorimetar na principu kompenzacije snage
- QIA – kvaziizotermna analiza
- RTS – sinteriranje s reguliranim zagrijavanjem
- SC – uzorkom upravljani, može biti početni dio pokrate metode
- SDTA – računata DTA krivulja kao dodatni signal kod TGA, TD, TMA i sl.
- SIA – stepeničasta izotermna analiza
- TA – toplinska analiza
- TBA – torzijska analiza na pletenici
- TD – termodilatometrija
- TGA – termogravimetrijska analiza
- TL – termoluminiscencija
- TMA – termomehanička analiza
- TMDSC – temperaturno modulirana DSC, preporučeno MT-DSC
- TOA – termooptometrija ili termooptička analiza
- TSC – toplinski potaknuta struja
- UHV – vrlo visoki vakuum
- UV – ultraljubičasto
- WLF – Williams-Landel-Ferryjeva jednadžba

Korištena literatura:

Knjige i poglavlja u knjigama:

- M. E. Brown: *Introduction to Thermal Analysis, Techniques and Applications*, 2nd edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001
- W. F. Hemminger, H. K. Cammenga: *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg, 1989
- T. Hatakeyama, F. X. Quinn: *Thermal Analysis, Fundamentals and Applications to Polymer Science*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Chichester, 1999
- K. Pielichowski, J. Njuguna: *Thermal Degradation of Polymeric Materials*, Rapra Technology, Shawbury, Shrewsbury, 2005
- G. Kämpf: *Characterization of Plastics by Physical Methods; Experimental Techniques and Practical Application*, Hanser Publishers, Munich – Vienna – New York, 1986
- V. S. Ramachandran, R. M. Paroli, J. J. Beaudoin, A. H. Delgado: *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*, Noyes Publications / William Andrew Publishing, Norwich (SAD), 2002
- D. M. Price: *Modulated-temperature thermomechanical measurements, u: Material Characterization by Dynamic and Modulated Thermal Analytical Techniques*, ASTM STP 1402 (ur.: A. T. Riga i L. H. Judovits), American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2001, str. 103-114
- D. M. Price: *Thermomechanical, dynamic mechanical and dielectric methods, u: Principles of Thermal Analysis and Calorimetry* (ur.: P. Haines), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002, str. 94-125

IUPAC-ove preporuke vezane uz nazivlje:

- M. Hess, G. Allegra, J. He, K. Horie, J.-S. Kim, S. V. Meille, V. Metanomski, G. Moad, R. F. T. Stepto, M. Vert, J. Vohlídal: *Glossary of terms relating to thermal and thermomechanical properties of polymers (IUPAC Recommendations 2013)*, Pure Appl. Chem. **85** (5) (2013) 1017-1046
- Prijevod: J. Macan, *Glosar naziva vezanih uz toplinska i termomehanička svojstva polimera (IUPAC-ove preporuke 2013.)*, Kem. Ind. **64** (5-6) (2015) 263–282
- T. Lever, P. Haines, J. Rouquerol, E. L. Charsley, P. Van Eckeren, D. J. Burllett: *ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014)*, Pure Appl. Chem. **86** (4) (2014) 545–553
- Prijevod: J. Macan, *ICTAC-ovo nazivlje toplinske analize (IUPAC-ove preporuke 2014.)*, Kem. Ind. **64** (9-10) (2015) 513–524

Pregledni i znanstveni radovi:

F. Paulik, J. Paulik: *Kinetic studies of thermal decomposition reactions under quasi-isothermal and quasi-isobaric conditions by means of the derivatograph*, *Thermochim. Acta* **4** (1972) 189-198

J. Rouquerol: *Controlled transformation rate thermal analysis: the hidden face of thermal analysis*, *Thermochim. Acta* **144** (1989) 209-224

C. A. Wilkie: *TGA/FTIR: an extremely useful technique for studying polymer degradation*, *Polymer Degrad. Stabil.* **66** (1999) 301-306

K. G. H. Raemaekers, J. C. J. Bart: *Applications of simultaneous thermogravimetry-mass spectrometry in polymer analysis*, *Thermochim. Acta* **295** (1997) 1-58

H. Zhou, G. L. Wilkes: *Comparison of lamellar thickness and its distribution determined from d.s.c., SAXS, TEM and AFM for high-density polyethylene films having a stacked lamellar morphology*, *Polymer* **38** (1997) 5735-5747

H. K. Cammenga, A. G. Steer: *Experimental investigations on factors influencing the calibration of heat flux calorimeters*, *Thermochim. Acta* **229** (1993) 15-25

Priručnici i brošure proizvođača opreme:

M. Wagner: *Thermal Analysis in Practice*, Mettler Toledo Application Handbook, 2009.

Perkin Elmer: *Dynamic Mechanical Analysis Basics, Part 2 Thermoplastic Transitions and Properties*, Technical Note, 2007

Perkin Elmer: *Introduction to Dynamic Mechanical Analysis (DMA) – A Beginner's Guide*, 2008-2013

TA Instruments: *Thermal Analysis*, brošura, 2010.

Časopis *UserCom*, Mettler Toledo, **1 – 45** (1995 – 2015)

Časopis *OnSet*, Netzsch, **1 – 16** (2006 – 2016)

Slika 4.10: by Omegatron – Own work, CC BY-SA 3.0,

<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=343520>