

Analisi Termica

Tecniche analitiche in cui una proprietà del campione è monitorata contro il tempo o la temperatura, **mentre la temperatura del campione è programmata (comportamento termico di un materiale; trasformazioni in funzione della temperatura)**

Dilatometria

Termogravimetria

Analisi Termomeccanica

Analisi Termica Differenziale

Calorimetria

**Si valutano diverse
grandezze fisiche**

GRANDEZZA FISICA	TECNICA
Dimensioni	<i>Termodilatometria</i>
Massa	<i>Termogravimetria</i>
Proprietà meccaniche	<i>Analisi dinamico-meccanica</i>
Temperatura	<i>Analisi termica differenziale</i>
Entalpia, capacità termica	<i>Calorimetria differenziale a scansione</i>

Condizioni isoterme o dinamiche

C_p = capacità termica a pressione costante

$$H - H_0 = \int_0^T C_p dT$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,n}$$

La capacità termica è la quantità fondamentale derivabile da misure calorimetriche ed è utilizzabile per la valutazione delle grandezze termodinamiche

capacità termica =
calore specifico per la massa

$$C = m \cdot c$$

Calore specifico (Cp): Quantità di calore necessaria per aumentare di un grado centigrado un grammo di materiale.

$$\Delta Q = C_p \cdot \Delta T$$

Calore latente (λ): calore rilasciato o assorbito quando un materiale fonde o gela, bolle o si condensa.

Ad esempio: riscaldando il ghiaccio, una volta raggiunta la temperatura di 0°C, fonde e la sua temperatura non aumenterà fino a quando l'ultimo cristallo di ghiaccio non si è sciolto. Il ghiaccio assorbe calore per sciogliersi, ma anche se assorbe calore la sua temperatura rimane la stessa. Il calore necessario allo scioglimento viene definito calore latente.

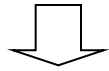
Transizione di primo ordine: transizione termica che coinvolge sia il calore latente sia un cambiamento di calore specifico

Transizione di secondo ordine: transizione termica che coinvolge solo un cambiamento di calore specifico. La transizione vetrosa (Tg) é considerata transizione di secondo ordine

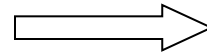
Calorimetria: Misura del calore attraverso l'utilizzo dei calorimetri

Calorimetro differenziale a scansione DSC permette con facilità di:

Misurare la temperatura in modo continuo

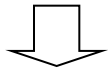


Valutare il comportamento di un sistema durante il riscaldamento e/o raffreddamento

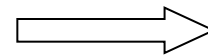


termometria

Misurare il flusso di calore in modo differenziale utilizzando un campione ed un riferimento



Valutare quantitativamente il calore associato a transizioni di fase o a reazioni chimiche



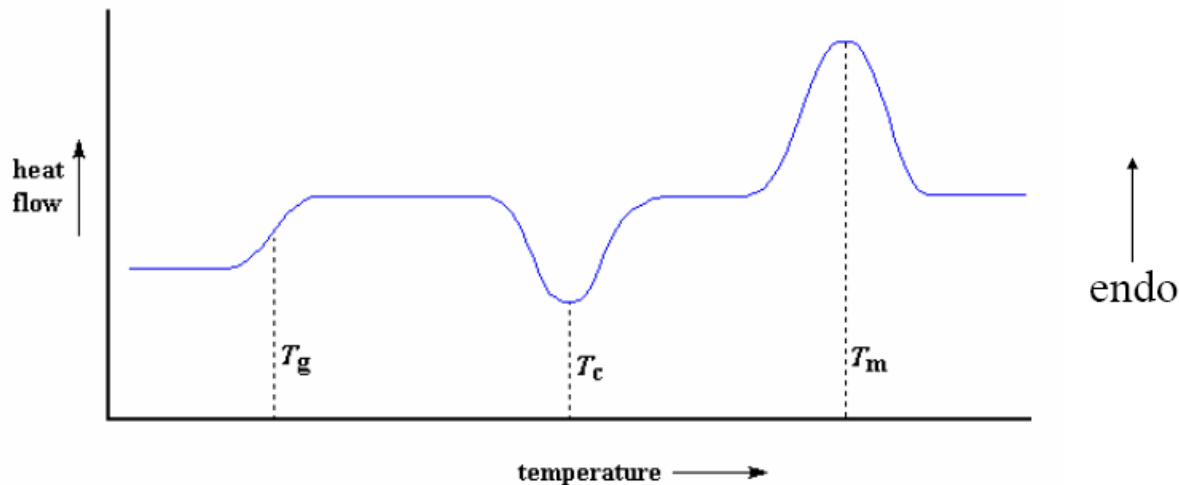
calorimetria

La calorimetria differenziale a scansione è una tra le più classiche tecniche d'analisi nell'ambito della determinazione delle proprietà termiche dei materiali.

Con la DSC si misura la differenza tra i flussi termici (dQ/dt) nel campione e nel riferimento mentre entrambi sono sottoposti ad un programma controllato di temperatura: nelle curve sperimentali il segnale differenziale viene registrato in funzione della temperatura, la quale normalmente varia in modo lineare con il tempo, o del tempo, se l'esperienza è condotta a temperatura costante.

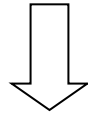
Le transizioni di fase e le reazioni chimiche appaiono in esse come picchi endo o esotermici, la cui area dipende dalla massa del campione e dal *calore in gioco*, mentre la transizione vetrosa (T_g) si manifesta come uno spostamento endotermo della linea di base.

T_c rappresenta la temperatura di cristallizzazione dello stato solido e T_m la temperatura di fusione dei cristalli formati.

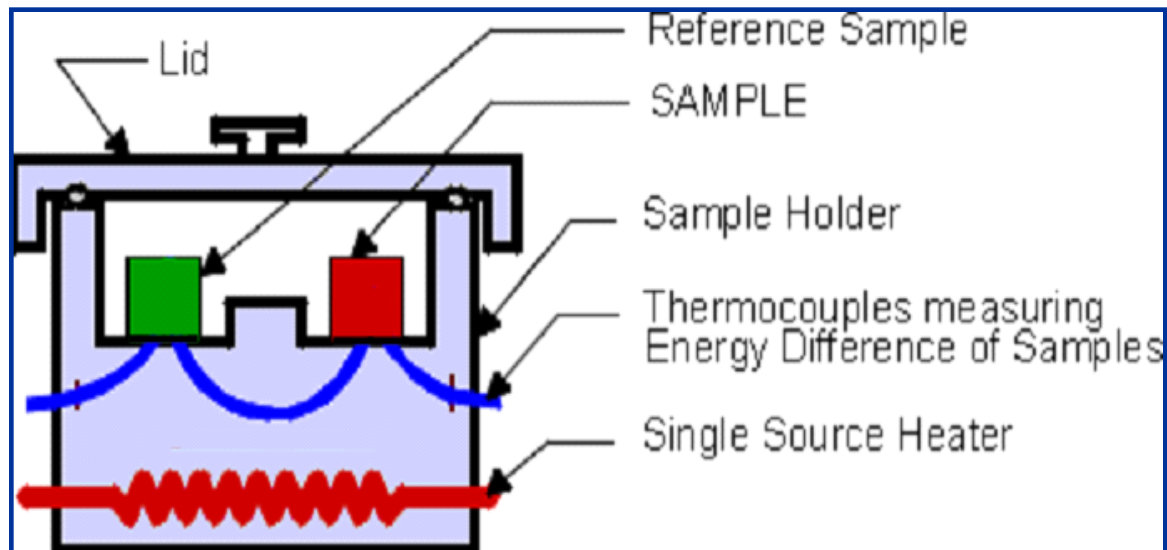


DSC

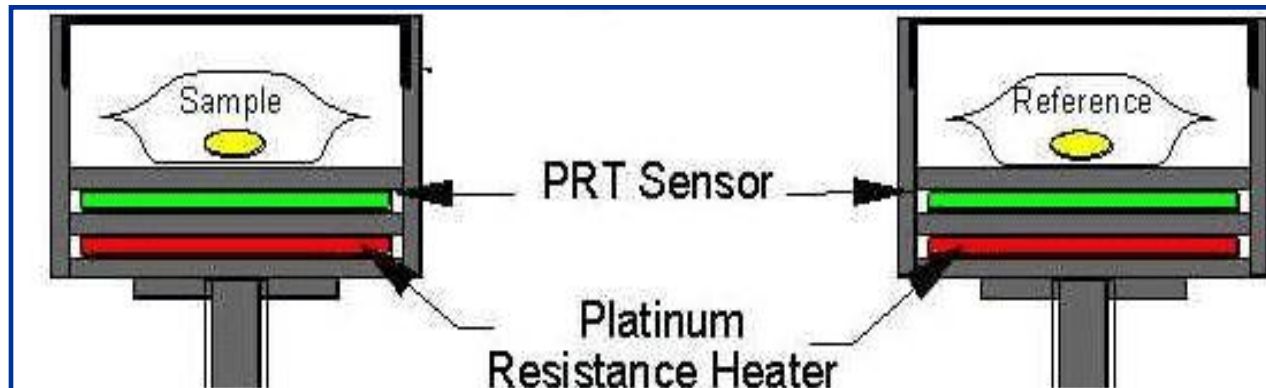
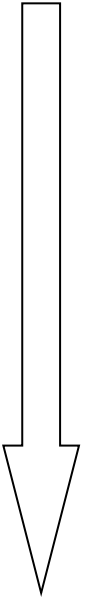
Esistono due tecniche per ottenere i dati calorimetrici



DSC a flusso di calore **NOSTRO!!**



DSC a compensazione di potenza



In entrambi i casi viene utilizzato un metodo differenziale di misura, in cui la risposta del campione è confrontata continuamente con quella di un materiale di riferimento termicamente inerte (in genere un **portacampione vuoto**) sottoposto allo stesso programma di temperatura del campione in esame

Strumentazione:

- DSC a compensazione di potenza
- DSC a flusso di calore

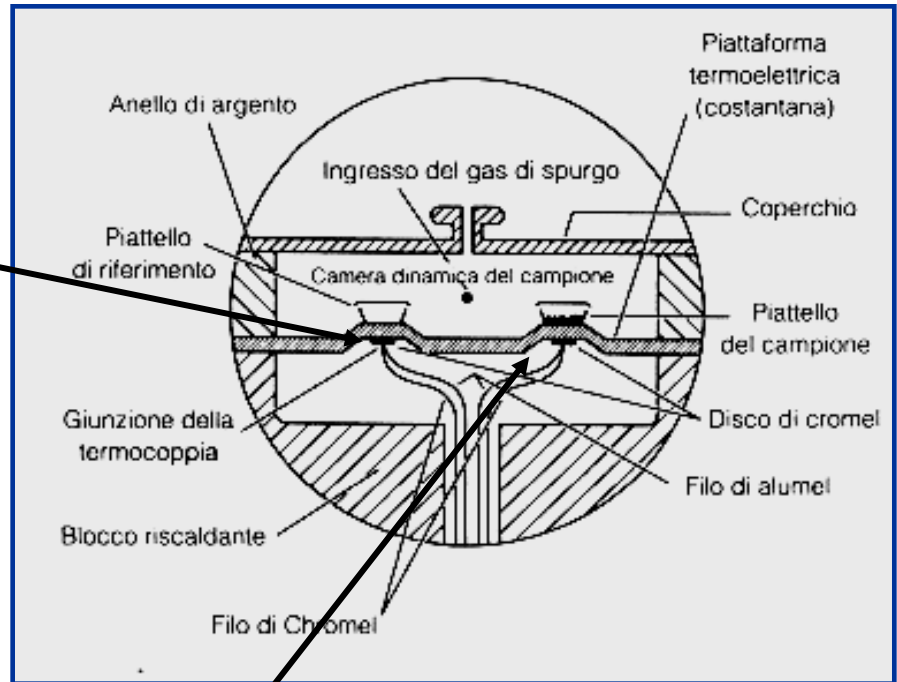
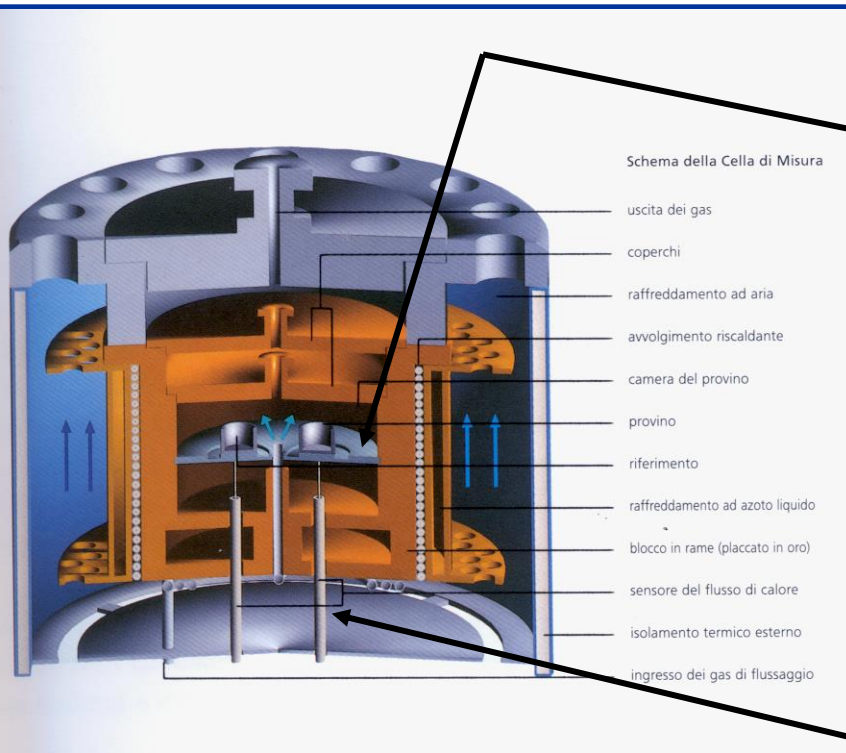
Forniscono le stesse
informazioni

flusso di calore
(dQ/dt) in funzione della T

DSC a flusso di calore

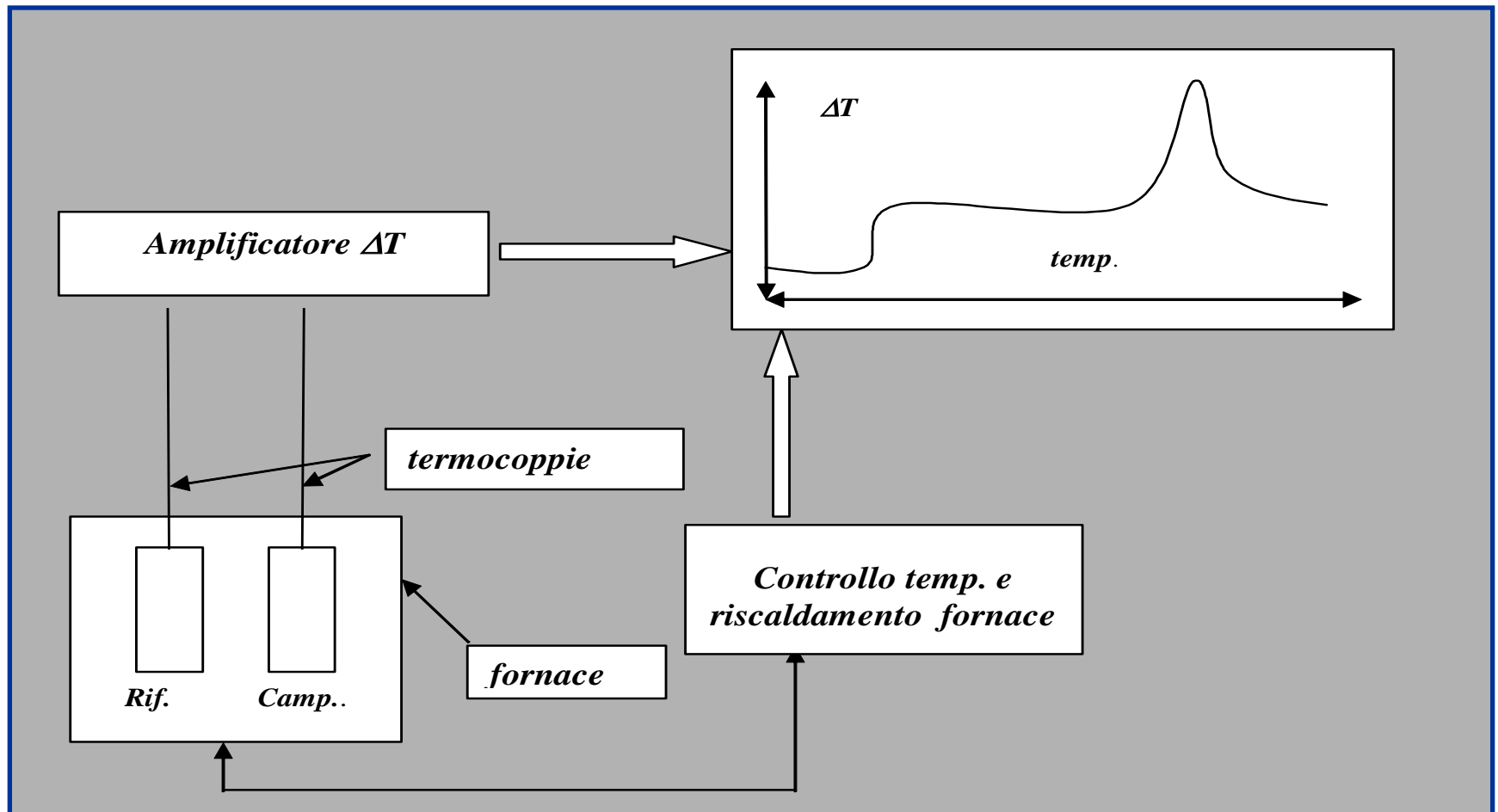
Viene misurata la differenza di temperatura fra il campione e il riferimento durante le rampe di temperatura

Il calore fluisce attraverso una piastra riscaldata



Il flusso differenziale di calore è proporzionale alla differenza dei segnali (differenza di potenziale) in uscita dalle termocoppie

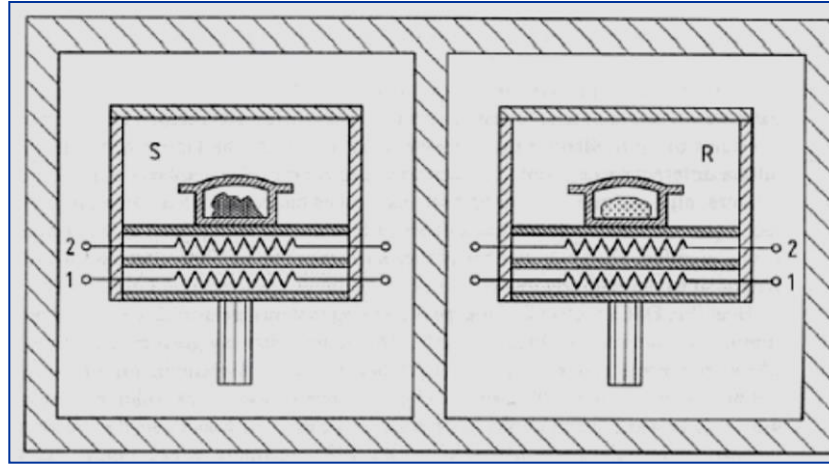
DSC a flusso di calore



Questo tipo di DSC è costituito da un **unico forno** all'interno del quale vi sono due alloggiamenti per il campione e il riferimento: i portacampioni sono appoggiati sopra un disco di materiale inerte, al di sotto del quale si trovano le termocoppie; il calore fluisce nel campione e nel riferimento attraverso il disco riscaldato. Le termocoppie misurano la differenza tra i flussi di calore del campione e del riferimento in termini di differenza di temperatura tra di essi, che è poi convertita in differenza di flusso di calore attraverso una costante strumentale

DSC a compensazione di potenza

Il campione ed il riferimento sono contenuti in due forni separati, ognuno provvisto di un proprio elemento riscaldante e vengono riscaldati separatamente in modo da mantenere uguali le loro temperature durante le variazioni programmate di temperatura



per ottenere termogrammi differenziali si utilizzano due circuiti di controllo:

- ❖ 1° circuito valuta la temperatura media del campione e del riferimento
- ❖ 2° circuito elabora i segnali provenienti dai due sensori e regola la potenza di alimentazione dei due forni in modo da eguagliare le temperature.

La potenza dei riscaldatori è modificata in continuazione al variare della temperatura al fine di tenere $\Delta T=0$

DSC a compensazione di potenza

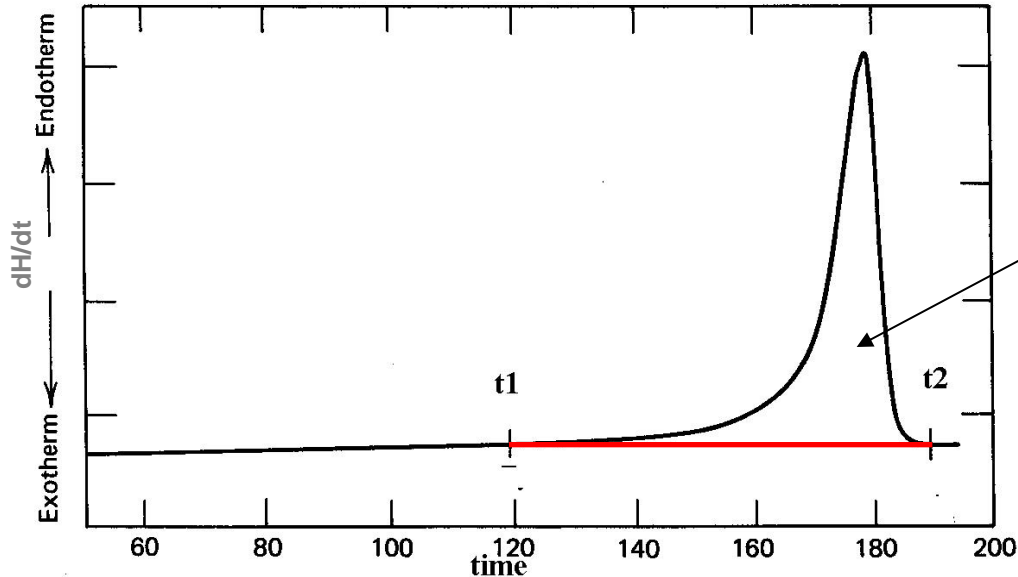
Quando nel corso della scansione si verifica nel campione un processo esotermico o endotermico, si ha uno squilibrio termico e la differenza di temperatura, viene utilizzata per controllare la potenza elettrica che deve essere fornita ai due microcalorimetri per ristabilire l'equilibrio (differenza di temperatura nulla tra campione e riferimento).

Con questo sistema si misura, quindi, l'energia necessaria per mantenere uguale la temperatura del campione e del riferimento, sottoposti allo stesso programma termico, e il segnale registrato deriva dalla differenza di energia fornita ai due calorimetri accoppiati: esso rappresenta una misura diretta dell'energia termica assorbita o ceduta dal campione rispetto al riferimento

La differenza di potenza espressa come dH/dt viene riportata come ordinate e il tempo-temperatura del campione come ascissa

o meglio:

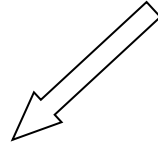
La risposta strumentale del DSC è un **segnale proporzionale** alla differenza dH/dt fra il calore fornito al campione e quello al riferimento.



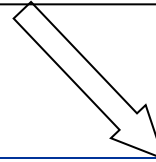
$$\Delta H = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dH}{dt} dt$$

area

Per evidenziare transizioni di piccola entità occorre aumentare la sensibilità dello strumento, ossia il rapporto segnale rumore

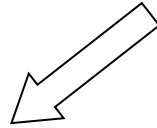


aumentare la massa del campione

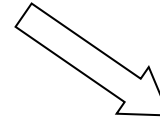


aumentare la velocità di scansione

Per avere una migliore risoluzione nella separazione di transizioni con temperature molto simili



piccole quantità di materiale



basse velocità di scansione

L'aumento di sensibilità strumentale va a discapito della risoluzione e viceversa

Analisi

L'intervallo di temperatura comunemente esplorabile con uno strumento DSC va da circa -250 a circa 600 °C; il campione (in piccola quantità: 5-15 mg) è contenuto in capsule a chiusura ermetica (per liquidi) e non (per solidi).

E' possibile operare in atmosfere controllate e con velocità di riscaldamento e raffreddamento variabili. Le analisi sono normalmente condotte in presenza di un flusso di gas (N_2 He) inerte per favorire la rimozione delle sostanze volatili e per impedire la condensazione di umidità quando l'intervallo di temperatura esaminato comprende valori inferiori a 20 °C.

Nelle curve sperimentali il segnale è riportato in funzione della T programmata o del t ad una T costante.

In una scansione calorimetrica effettuata a vel. di riscaldamento costante, in assenza di transizioni la curva varia in modo monotono con la T; in presenza di processi che avvengono con assorbimento o emissione di calore, il segnale mostra delle variazioni endo (ad es. direzione positiva della scala delle ordinate) o esotermiche (direzione opposta) rispetto alla linea di base, la cui entità dipende dalla quantità di materiale coinvolto nel processo. L'area di un picco rappresenta l'energia ceduta (eso) o assorbita (endo) durante la trasformazione.

I principali fattori che influenzano la natura, la precisione e l'accuratezza dei risultati calorimetrici sono legati a:

- parametri strumentali,
- condizioni operative
- caratteristiche del campione.

Per quanto riguarda i parametri strumentali, si deve tenere conto che le variazioni endo ed esotermiche registrate dalle curve DSC sono proporzionali al calore di transizione o di reazione attraverso una costante di calibrazione. E' necessario controllare il valore della costante, in quanto essa può variare nel tempo a causa dell'invecchiamento dei materiali delle sonde.

La **calibrazione** viene normalmente effettuata misurando il calore di fusione di sostanze pure aventi entalpia di fusione nota e con un picco di fusione netto, in condizioni analoghe (velocità di scansione, intervallo di temperatura esaminato...) a quelle delle esperienze successive.

Per quanto riguarda le **caratteristiche del campione**, la sua massa, come pure la granulometria e l'impaccamento, influenzano sia la forma che la posizione dei fenomeni esotermici ed endotermici (cristallizzazione e fusione).

Quindi, per evitare al massimo gradienti di temperatura ed avere un buon contatto termico, è opportuno usare piccole quantità e strati sottili di materiale.

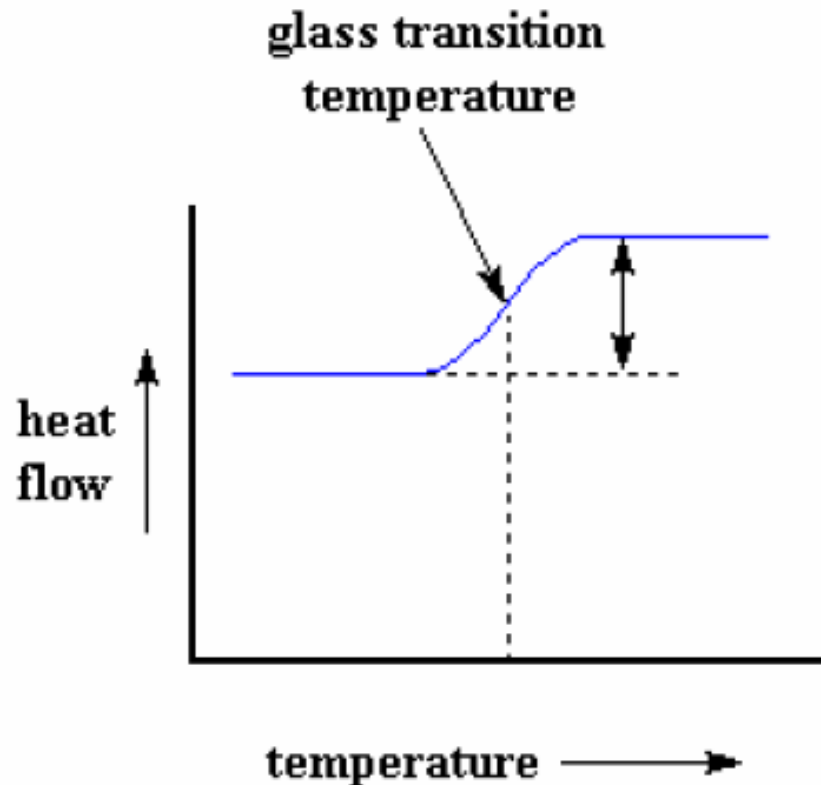
Applicazioni

Dai termogrammi si può valutare T_g , T_f , T_c , le entalpie delle transizioni di fase, i calori specifici, il grado di cristallinità.....

L'analisi DSC nel campo dei materiali polimerici viene utilizzata per valutare:

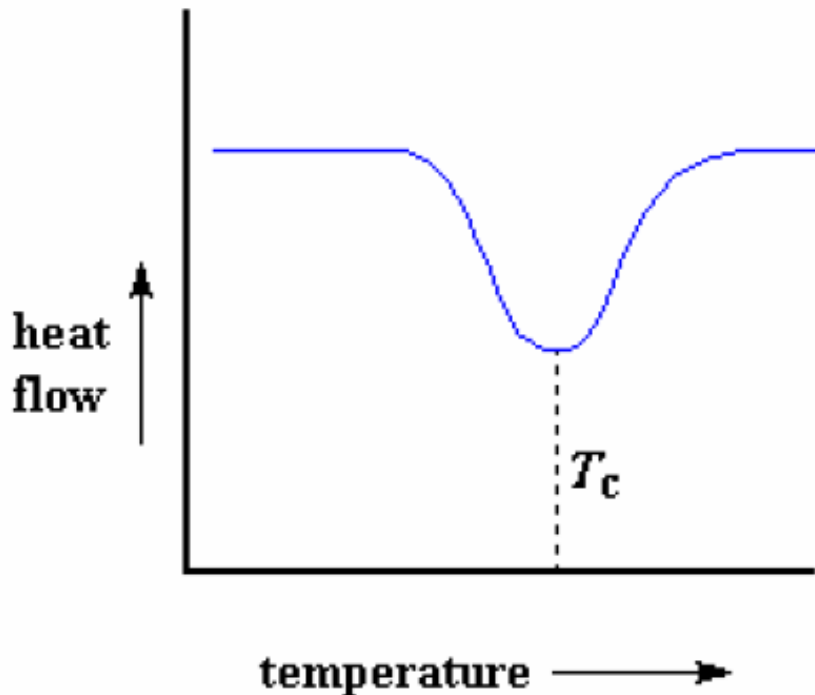
- La fusione di un prodotto puro (transizione endoterma)
- La cristallizzazione (transizione esoterma) e il grado di cristallinità di un materiale
- La transizione vetrosa, che è legata ad una variazione del calore specifico ΔC_p tra la fase vetrosa e la fase liquida
- Le reazioni chimiche (reticolazione)
- La presenza di polimorfismo
- La degradazione termica
- In presenza di sistemi polimerici a due componenti è possibile valutare il grado di miscibilità dei componenti, valutando le T_g
- Physical ageing: viene studiato in termini di rilassamento (o recupero) entalpico, ed è rivelato da un picco endotermico

Transizione vetrosa



Una variazione del grafico di questo tipo è dovuta alla variazione del C_p del polimero. Questa variazione avviene in occasione della temperatura di transizione vetrosa (T_g). I polimeri hanno un C_p maggiore al di sopra della T_g .

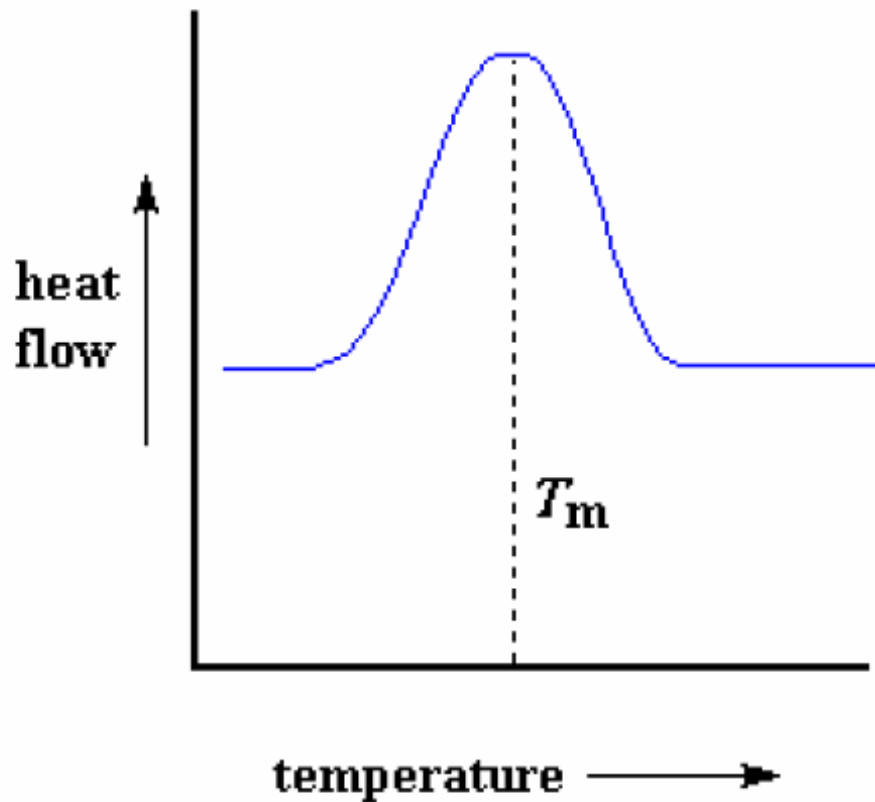
Cristallizzazione



Se il polimero tende a formare delle strutture ordinate (cristalliti) si ha una cessione di calore da parte del materiale (λ cristallizzazione) che si evidenzia con una diminuzione del flusso di calore, come mostrato in figura.

Eso down

Fusione



Oltre una certa temperatura l'agitazione molecolare è tale da vincere le forze di coesione nei cristalliti. Questi si rompono (fondono) assorbendo calore (λ fusione). Si osserva un aumento del flusso di calore

Eso down

Melting temperature and enthalpy (T_m , ΔH_m) values determination

Semi-crystalline polymers generally melt over a wide temperature range (imperfections in the crystallites and non-uniformity in their size)

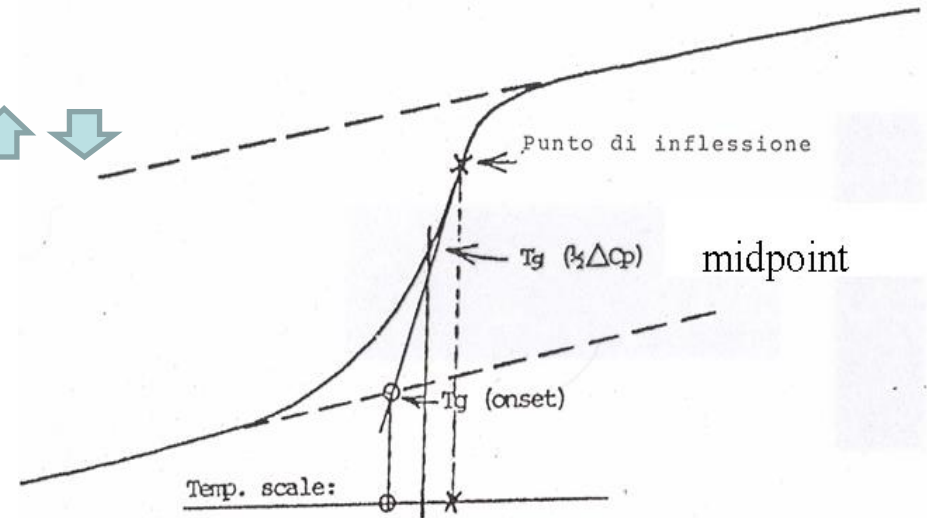
The endothermic fusion effect is indicated by:

- the temperature of the maximum heat flow (T_m)
- the total heat involved in the fusion process (ΔH_m , ΔH_f)

Parametri che influenzano il valore di Tg:

parametri strutturali del polimero:

- flessibilità della catena principale ↓
- presenza di sostituenti e catene laterali ↑ ↓
- interazioni intermacromolecolari ↑
- peso molecolare ↑
- reticolazione ↑
- cristallinità ↑



parametri fisici legati alle condizioni di misura:

- pressione
- velocità di raffreddamento

La Figura mostra tre modi in cui è possibile valutare dal termogramma la temperatura di transizione vetrosa:

- (i) come il punto di flesso della curva (inflection point),
- (ii) come la temperatura di inizio transizione estrapolata (**onset**)
- (iii) come il punto intermedio rispetto alla variazione di calore specifico (midpoint).

Thermal History of Thermoplastic materials

The internal structure of thermoplastics is strongly affected by the thermal history imparted during processing. In particular, the rate of cooling from the melt can result in either a crystalline (more ordered) or amorphous (more random) internal structure. The presence of a **glass transition** in DSC indicates that some **amorphous structure** exists, while the presence of an **endothermic melting peak** indicates that some **crystalline structure** exists.

Figure 2 shows the DSC heating profiles for two samples of a typical thermoplastic material, polyethylene terephthalate (PET), that were previously subjected to different thermal histories.

- The solid curve represents the material after quench cooling from the molten state.
- The broken curve represents the material after slow, controlled cooling.

The quenched material exhibits a totally amorphous internal structure (as indicated by a strong glass transition) which rearranges on heating to the more stable crystalline structure with an associated exothermic crystallization peak and subsequent melting peak. The slowly cooled material, on the other hand, yields a highly crystalline structure as evidenced by the presence of only a melting peak and a very weak glass transition on reheating. As these results indicate, DSC provides a convenient method for evaluating the effects of different processing conditions (thermal history) and is a valuable aid for choosing optimum processing conditions for obtaining a specific product.

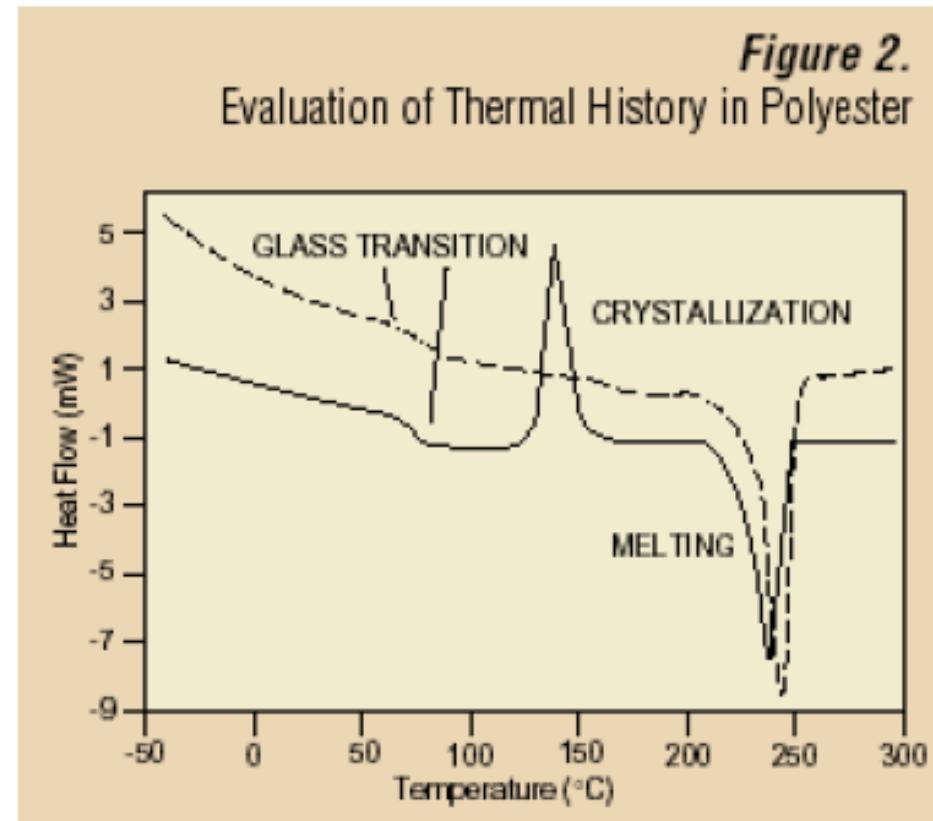
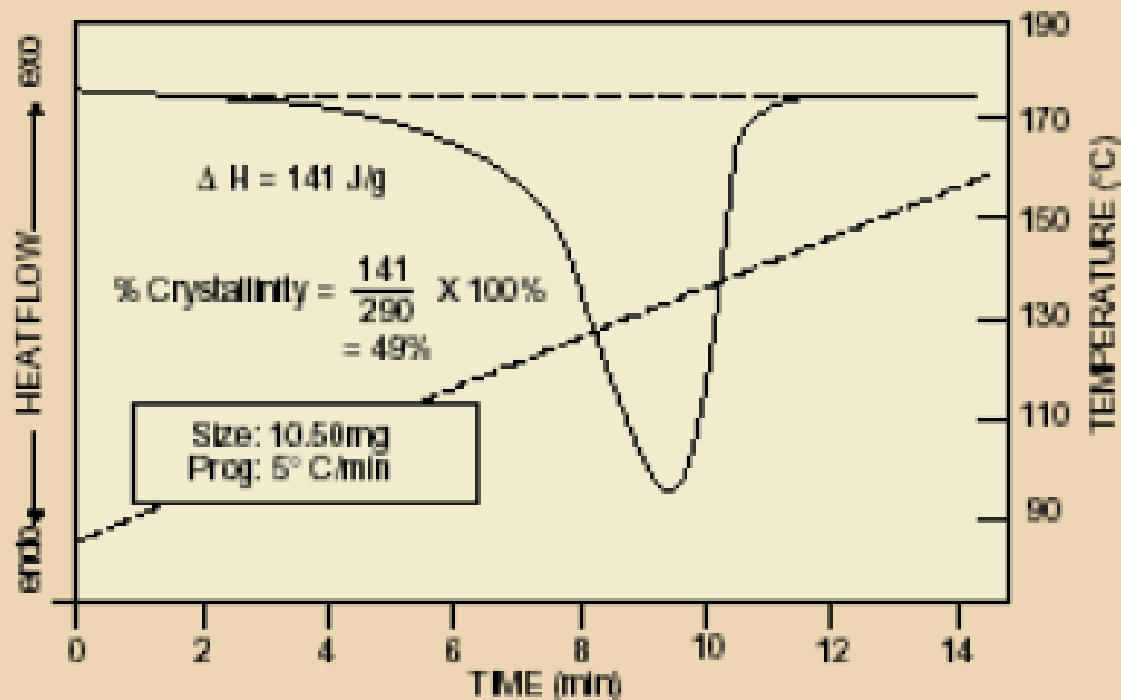


Figure 3.
Polymer Crystallization in Polyethylene

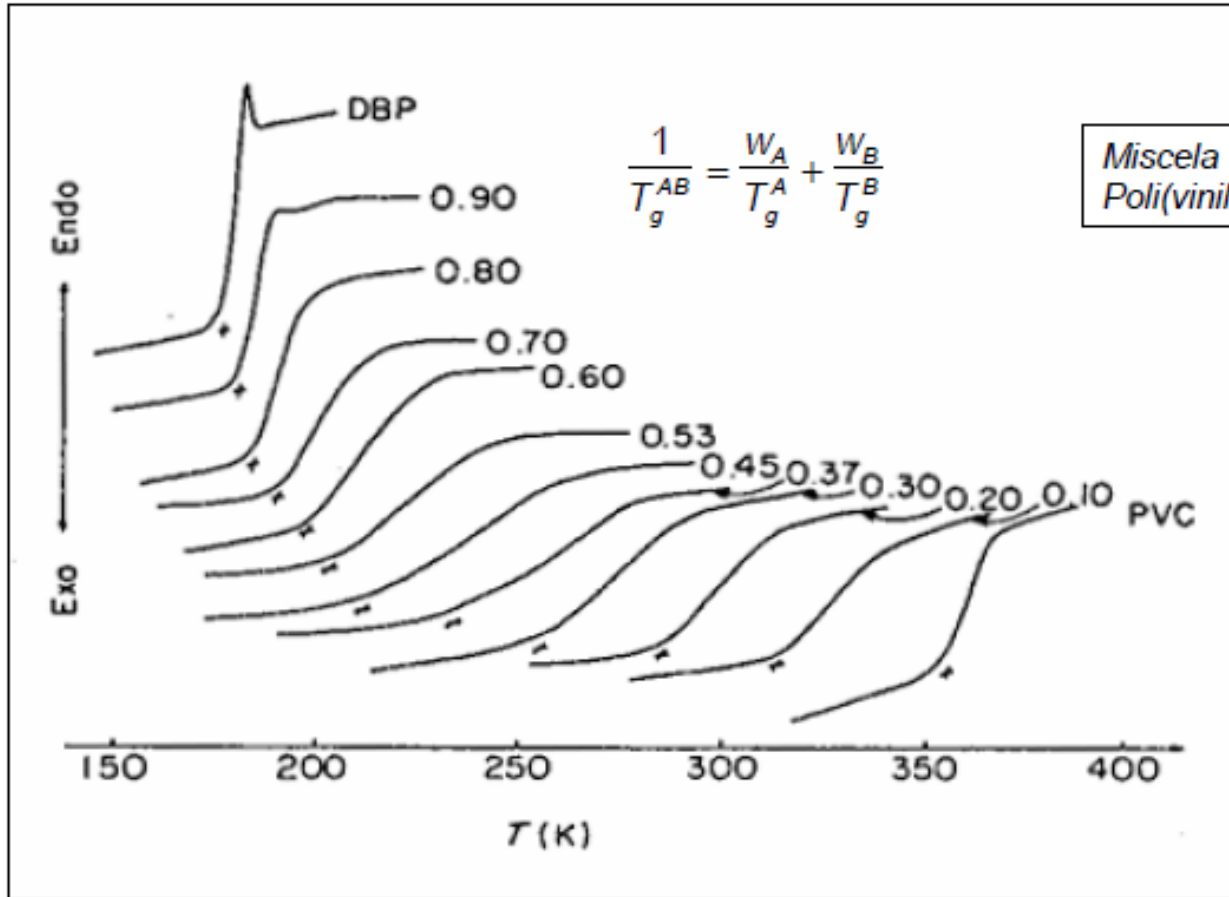


Thermal History of Thermoplastic materials

The amount of crystalline structure (% crystallinity) can be quantified directly from the DSC melting endotherm by comparing the measured heat of fusion with that for a standard of known crystallinity.

Typical results for polyethylene are shown in Figure 3.

Effetto su T_g : presenza di diluenti (plastificanti)



Miscela
Poli(vinil cloruro)(PVC) / Dibutilftalato (DBP)

V. Eq. Fox

Laboratorio

✓ Preparazione dei campioni

- ✓ i campioni vanno incapsulati in contenitori metallici (Al) e sigillati con apposita pressa, poi forati
- ✓ la superficie di contatto campione - capsula deve essere la maggiore possibile

PS (massa)

PMA PEA commerciale

PHS

PET

PS /PMA (PEA) 75/25; 50/50; 25/75

PHS/PMA (PEA) 75/25; 50/50; 25/75

Parametri da determinare?

Range di temperature?

Calcoli

Mix e % cristallinità