

# Szerokie spektrum możliwości analizy termicznej w badaniach i przemyśle

Mariusz NOWAK\*, Barbara CICHY – Instytut Nawozów Sztucznych, Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” w Gliwicach

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 3, 216–223

## Wstęp

Analiza termiczna obejmuje szereg technik pomiarowych umożliwiających rejestrację zmian właściwości analizowanego materiału w funkcji temperatury. Pomiaru mogą być prowadzone w warunkach izotermicznych (utrzymywanie próbki w określonej temperaturze w zadanym czasie) lub w warunkach założonego programu nagrzewania lub chłodzenia. Podstawowe techniki wchodzące w skład analizy termicznej, to:

- różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) – pomiar strumienia ciepła
- termogravimetria (TGA) – pomiar zmiany masy
- analiza termomechaniczna (TMA) – pomiar zmiany długości
- dynamiczna analiza mechaniczna (DMA) – pomiar modułu sprężystości.

Analiza termiczna jest uznaną metodą służącą do charakteryzowania właściwości fizycznych i chemicznych materiałów w wielu różnych dziedzinach nauki i przemysłu. W porównaniu do innych metod analitycznych posiada następujące zalety:

- łatwe przygotowanie próbki
- możliwy pomiar substancji w różnej formie: cieczy, żelów, proszków, litych ciał stałych
- bardzo małe próbki
- łatwe prowadzenie pomiaru
- krótki czas pomiaru.

Tablica I

Przegląd możliwych obszarów zastosowań analizy termicznej

Zastosowanie	Technika pomiarowa			
	DSC	TGA	TMA	DMA
<b>Właściwości fizyczne</b>				
Topnienie / krystalizacja	×		×	×
Entalpia krystalizacji	×			
Indeks fazy stałej w tłuszczu SFI	×			
Oznaczenie czystości	×			
Parowanie, suszenie	×	×		
Sorpcja i desorpcja		×		
Przemiana stanu szklatego	×		×	×
Ciepło właściwe	×			
Współczynnik rozszerzalności, kurczliwość			×	
Polimorfizm, przemiany w stanie krystalicznym	×		×	
Przemiany ciekłokrystaliczne	×			
Moduł sprężystości			×	×
<b>Przemiany chemiczne</b>				
Rozkład, rozpad, piroliza	×	×	×	
Utlenianie, trwałość	×	×	×	
Utwardzanie (sieciovanie), wulkanizacja, żelowanie	×			×
Dehydratacja	×	×		
Denaturacja	×			
Pęcznienie i spienienie			×	
Przebieg reakcji, entalpia reakcji, kinetyka	×	×		

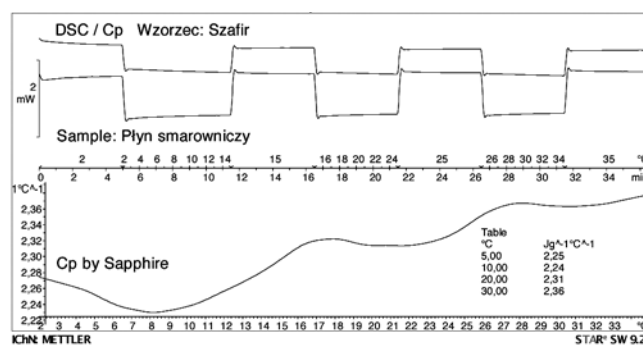
Autor do korespondencji:  
Mgr inż. Mariusz NOWAK, e-mail: mariusz.nowak@ichn.gliwice.pl

Analiza termiczna pozwala zarówno na określenie czysto fizycznych właściwości materii (temperatura topnienia, wrzenia, przemian fazowych oraz wartości entalpi tych procesów, ciepło właściwe itp.), jak i parametrów kinetycznych procesów zachodzących pod wpływem zmiany temperatury. Przeprowadzone pomiary dostarczają cennych informacji, które mogą być wykorzystane w badaniach naukowych, podczas realizacji prac rozwojowych oraz w ramach kontroli jakości w wielu dziedzinach, takich jak tworzywa sztuczne, materiały budowlane, surowce mineralne, farmaceutyki, środki spożywcze. Szczegółowe zestawienie możliwych obszarów zastosowań analizy termicznej przedstawiono w Tabelcy I [1].

W artykule zawarto skrótowy opis wybranych badań derywato-graficznych wykonywanych w ramach prac badawczych realizowanych w Instytucie Nawozów Sztucznych – Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” w Gliwicach.

## Opis badań

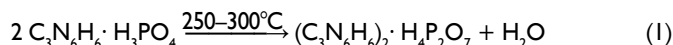
Poza charakterystyką cieplną i masową podstawowych przemian oznaczanych w badanych materiałach, analiza termiczna metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej pozwala na oznaczenie ciepła właściwego badanej substancji. W pomiarach zakłada się stabilność termiczną badanego materiału w rozpatrywanym zakresie temperatur. Pomiaru prowadzi się zgodnie z normą DIN 51007 poprzez porównanie pojemności cieplnej badanej substancji z substancją wzorcową (krystalicznym tlenkiem glinu – szafirem) z uwzględnieniem pojemności cieplnej naczynia. Przykładowy derywato-gram pomiaru ciepła właściwego w funkcji temperatury przedstawiono na Rysunku 1.



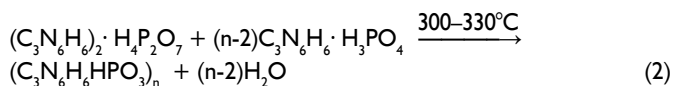
Rys. 1. Wyznaczanie ciepła właściwego metodą porównawczą

W INS, Oddziale Chemii Nieorganicznej prowadzone są badania w skali laboratoryjnej i przemysłowej nad opracowaniem technologii produkcji bezhalogenowych retardantów palenia [2 ÷ 4]. Środkami znajdującymi coraz szersze zastosowanie, jako dodatki obniżające palenie w różnych polimerach, są preparaty otrzymywane na bazie fosforanu melaminy o różnym stopniu polikondensacji. Surowcem wyjściowym jest w tym przypadku ortofosforan melaminy, który poddawany jest działaniu temperatury.

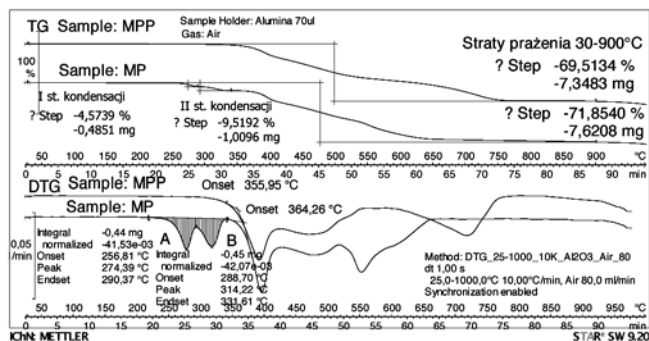
W zakresie 250–300°C następuje dehydratacja i kondensacja dwóch cząsteczek ortofosforanu (MP) melaminy do pirofosforan melaminy (MDP).



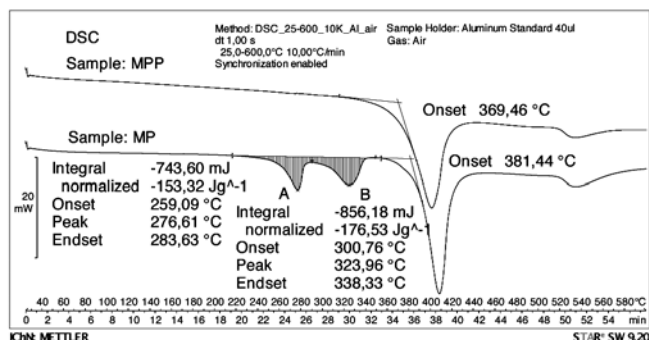
Dalsze ogrzewanie tego produktu prowadzi do postępu reakcji kondensacji:



Analiza termiczna umożliwia badania mechanizmu zachodzących w procesie reakcji oraz wyznaczenie stopnia polikondensacji produktu (Rys. 2, 3). Pozwala to na wyznaczenie parametrów produkcji i optymalizację technologii.



Rys. 2. Porównawcza analiza TG/DTG orto- i polifosforanu melaminy



Rys. 3. Porównawcza analiza DSC orto- i polifosforanu melaminy

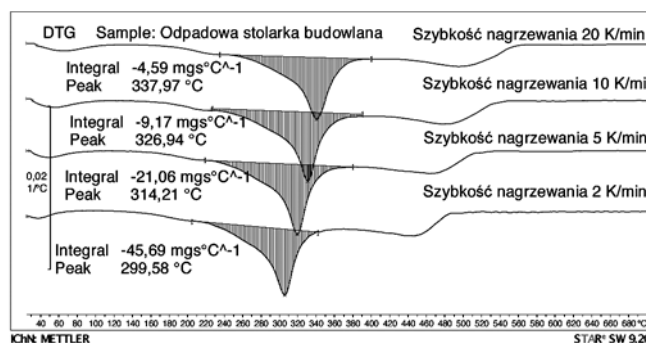
W ostatnich latach obserwuje się dynamiczny rozwój budownictwa opartego na wykorzystaniu płyt drewnopochodnych w trakcie realizacji prac remontowo-budowlanych. Fakt ten przyczynia się do generowania coraz większej ilości odpadów z tworzyw drzewnych, które negatywnie wpływają na środowisko. Odpady te mogą cechować odmienne właściwości, ze względu na różnorodność materiałów zastosowanych do wytworzenia produktów drewnopochodnych. Analiza termiczna pozwala na określenie stabilności termicznej stosowanych produktów oraz na opisanie poszczególnych etapów pirolizy [5]. Przeprowadzone badania miały na celu sprawdzenie, czy dodatek substancji wiążącej stosowany w płytach drewnopochodnych wpływa na charakter przebiegu procesu rozkładu termicznego. Dla celów porównawczych wykorzystano materiał drzewny. Odnotowane różnice mogą wynikać z zastosowanych dodatków substancji wiążących w postaci żywic.

Ponadto badania obejmowały wyznaczenie energii aktywacji pierwszego stopnia pirolizy. W tym przypadku do określenia wielkości energii aktywacji ( $E_a$ ) może być zastosowana metoda Kissingera, która pozwala na wyznaczenie uśrednionej energii aktywacji bez znajomości dokładnego mechanizmu reakcji [6, 7].

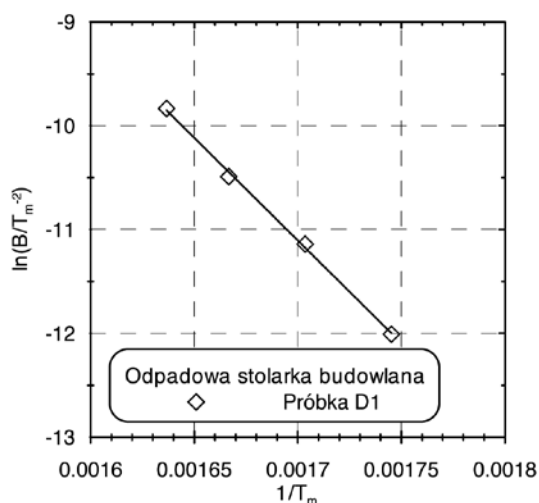
Metoda Kissingera bazuje na zależności wartości temperatury  $T_m$  odpowiadającej maksimum (ekstremum) sygnału DTG od szybkości nagrzewania  $\beta$ .

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \frac{-E_a}{RT_m} + const \quad (3)$$

Można zauważyć, że ze wzrostem szybkości nagrzewania rośnie temperatura maksymalnej intensywności sygnału DTG. Wyznaczenie energii aktywacji na podstawie metody Kissingera polega na wykreśleniu zależności w układzie  $\ln(\beta \cdot T_m^{-2}) \sim T_m^{-1}$ . Współczynnik kierunkowy otrzymanej prostej odpowiada wartości  $-E_a/R$  i pozwala na wyliczenie wartości energii aktywacji rozpatrywanej reakcji.

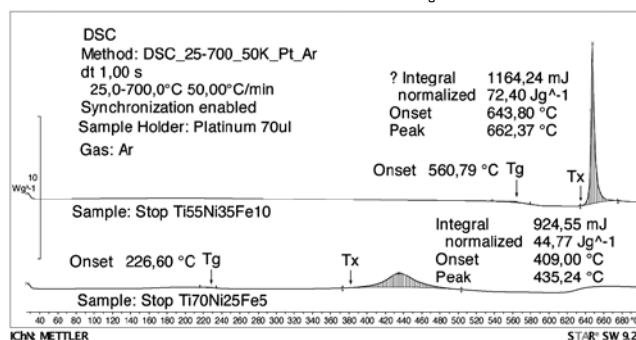


Rys. 4. Zależność temperatury maksimum intensywności procesu pirolizy od szybkości nagrzewania



Rys. 5. Graficzna interpretacja równania Kissingera

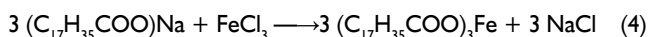
Amorficzne stopy metali (tzw. szkła metaliczne) są stosunkowo niedawno odkrytą, bardzo obiecującą pod względem zastosowań, grupą materiałów. Szkła metaliczne łączą w sobie cechy charakterystyczne dla kryształów z cechami – atrybutami cieczy. Połączenie to owocuje wieloma właściwościami mechanicznymi lub magnetycznymi pozwalającymi na zastosowanie otrzymanych substancji w nowych dziedzinach techniki. Jednym z podstawowych badań pozwalających na określenie właściwości testowanych szkieł metalicznych jest analiza termiczna. Pozwala ona na wyznaczenie wielkości ciepła krystalizacji  $\Delta H$  oraz temperatury zeszklenia –  $T_g$  (onset endotermicznego piku poprzedzającego efekt krystalizacji) oraz temperatury krystalizacji –  $T_x$  (onset ostrego egzotermicznego piku związanego z przejściem stopu w stan krystaliczny). Na podstawie tych wielkości określony jest obszar występowania cieczy przechłodzonej ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ).



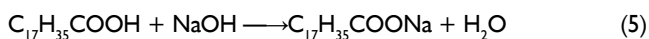
Rys. 6. Wyznaczanie temperatury zeszklenia i krystalizacji metodą DSC próbek szkieł metalicznych

Globalne zagrożenia środowiskowe związane z produkcją i stosowaniem tworzyw polimerowych skłaniają do poszukiwania nowych kierunków zarówno w technologii wytwarzania polimerów ulegających biodegradacji po określonym czasie użytkowania, jak i w obszarze ich aplikacji w przemyśle opakowaniowym. Stąd coraz większe znaczenie zyskuje rozwój metod produkcji dodatków stosowanych do tworzyw, umożliwiające ich szybszy rozkład. W rozwiązaniach takich stosowane są kompleksy lub sole metali o zmiennej wartościowości (Fe, Mn, Co), które zwiększają zdolność polimerów syntetycznych do rozkładu pod wpływem światła słonecznego i tlenu, a także w warunkach kompostowania, katalizując utleniającą degradację łańcucha polimerowego, a następnie biodegradację pod wpływem naturalnych czynników biologicznych. Zastosowanie znajdują tu między innymi stearynian żelaza(III), stearynian manganu(II) oraz mieszanina tych związków [8, 9].

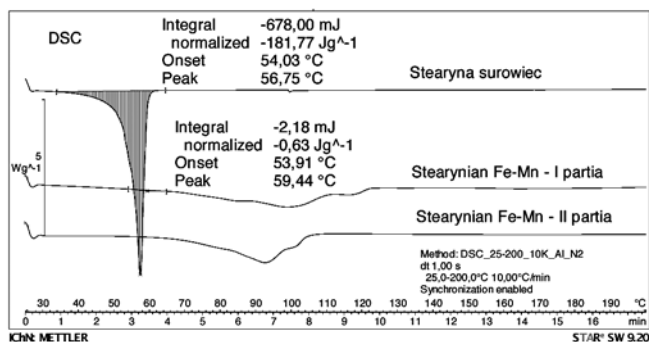
Stearyniany żelaza i manganu otrzymywane są w reakcji podwójnej wymiany pomiędzy stearynianem sodu i solą zawierającą jony danego metalu zgodnie z reakcją (4):



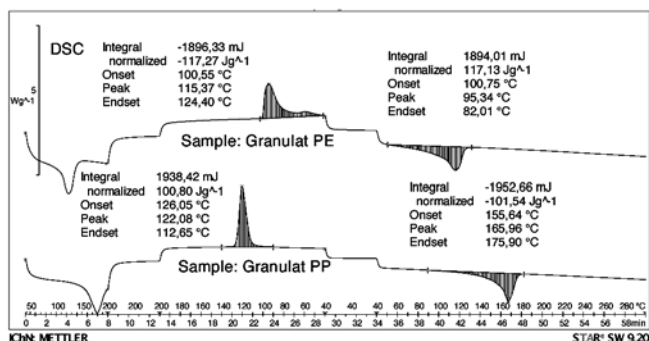
Proces podwójnej wymiany poprzedzony jest reakcją zmydlenia kwasu stearynowego ługiem sodowym według reakcji (5):



Stopień przereagowania kwasu stearynowego może być wyznaczony metodą DSC na podstawie wielkości pików odpowiadającego ciepłu topnienia kwasu. Entalpia analizowanego pików jest proporcjonalna do zawartości nieprzereagowanego kwasu (Rys. 7).



Rys. 7. Oznaczenie zawartości nieprzereagowanego surowca metodą DSC

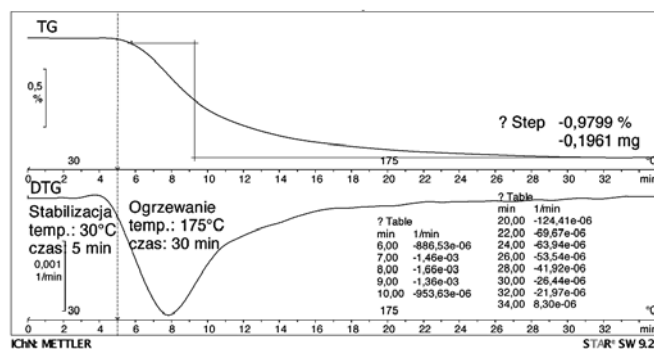


Rys. 8. Analiza DSC próbek granulatów polietylenu (PE) i polipropylenu (PP)

Analiza termiczna umożliwia również określanie właściwości fizykochemicznych tworzyw sztucznych, w tym wyznaczenie temperatur początku, końca i maksymalnej intensywności procesu topnienia i krystalizacji. Znajomość tych wartości pozwala na identyfikację substancji, określenie czystości i zawartości dodatków. Rysunek 8

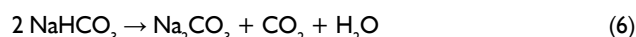
przedstawia krzywe DSC nagrzewania i chłodzenia polietylenu i polipropylenu. Na podstawie badań derywatograficznych określanych jest szereg cech charakteryzujących dany materiał.

Powszechnie stosowane są metody pośrednie określające przydatność badanych tworzyw do konkretnych zastosowań. Są to na przykład metody badań jakości izolacji kabli energetycznych. Metoda różnicowej kalometrii skaningowej (DSC) służy w tym przypadku do potwierdzenia stopnia odgazowania izolacji XLPE. Badanie zgodnie z normą BS 7912:2012 polega na analizie endotermicznych pików topnienia materiału surowego i próbek po łagodnym chłodzeniu umożliwiającym pełną rekrytalizację produktu. Do testów jakości stosowana jest również metoda badania usieciowania na podstawie koncentracji produktów zgodnie z normą BS 7912:2001. Pomiar przeprowadza się w analizatorze termogravimetrycznym (TGA). Próbkę należy wstępnie ustabilizować w temperaturze 30°C, a następnie temperaturę podwyższa się do temperatury badania z prędkością co najmniej 50°C/min. Analizę należy wykonać przez 30 min w temperaturze (175 ± 3)°C. Oceniane są trzy parametry: ogólna zmiana masy badanej próbki po czasie 30 min, prędkość zmiany masy uśredniona dla okresu pierwszych 5 min badania oraz średnia prędkość zmiany masy próbki w okresie od 15 min do 30 min. Materiał należy uznać za zgodny z normą jeśli spełnia łącznie wszystkie narzucone normą wymagania. Przykładowy derywatogram badania przedstawiono na Rysunku 9.

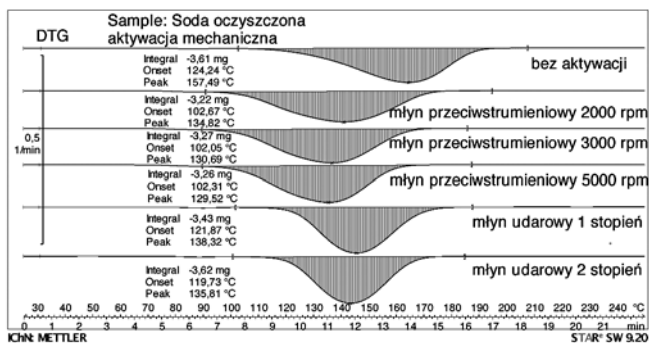


Rys. 9. Badanie usieciowania na podstawie koncentracji produktów metodą TG/DTG

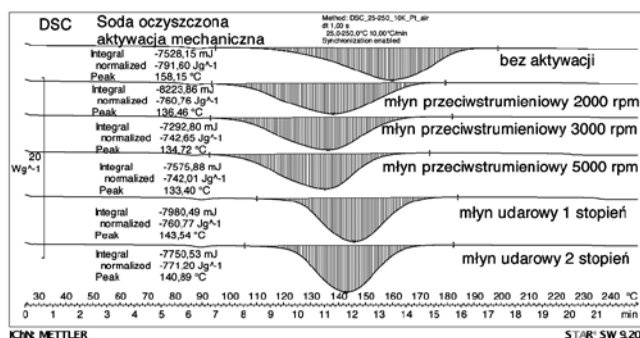
W ramach swojej działalności Instytut Nawozów Sztucznych, Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” w Gliwicach, prowadzi badania nad zastosowaniem wodorowęglanu sodu w procesie odsiarczania spalin [10, 11]. Podstawową zaletą proponowanego sorbentu jest jego wysoka reaktywność w temperaturach, w których powszechnie stosowane sorbenty wapniowe są niereaktywne. NaHCO<sub>3</sub> ulega rozkładowi w temperaturze spalin z wydzieleniem CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O zgodnie z reakcją (6).



W wyniku tej reakcji struktura cząstek sorbentu staje się bardziej porowata. Wzrost powierzchni właściwej sorbentu zwiększa jego możliwości sorpcyjne, co z kolei zapewnia wyższy stopień usuwania SO<sub>2</sub> z gazów odlotowych. Zastosowanie analizy termicznej pozwala na ocenę stopnia konwersji wodorowęglanu sodu w węglan sodu w warunkach procesu. Z użyciem badań termogravimetrycznych TGA oraz DSC określono zależność reaktywności modyfikowanego sorbentu od stopnia rozdrobnienia i techniki mikronizacji. Wyznaczono charakterystyczne temperatury początku, maksymalnej intensywności i końca rozkładu wodorowęglanu oraz energię aktywacji i entalpię badanej reakcji. Przykładowe derywatogramy TG/DTG oraz DSC rozkładu wodorowęglanu sodu przedstawiono odpowiednio na Rysunkach 10 i 11.



Rys. 10. Badanie termicznego rozkładu wodorowęglanu sodu metodą TG/DTG



Rys. 11. Badanie termicznego rozkładu wodorowęglanu sodu metodą DSC

### Podsumowanie i wnioski

Ze względu na swoje możliwości i stosunkowo proste wykonanie pomiarów analiza termiczna zyskuje coraz większe znaczenie w szeroko rozumianej analityce chemicznej umożliwiającej określenie fizykochemicznych właściwości wielu produktów o różnym stopniu złożoności. Metoda ta znalazła zastosowanie m.in. do identyfikacji składu fazowego substancji, do pomiarów entalpii różnych przemian, do badań kinetyki i mechanizmu reakcji. Umożliwia również analizę reaktywności ciał stałych i cieczy, a także badanie przebiegu ważnych procesów, jakim mogą one podlegać podczas zmiany temperatury.

### Literatura

1. Analiza Termiczna Excellence, Oprogramowanie Star Excellence, Materiały informacyjne firmy Mettler-Toledo.
2. Cichy B., Łuczowska D., Nowak M., Włodyka-Przybylak M.: *Polyphosphate Flame Retardants with Increased Heat Resistance*. Ind. Eng. Chem. Res.; 2003; **42** (13), 2897–2905.
3. Cichy B., Kuźdzał E.: *Kinetic Model of Melamine Phosphate Precipitation*. Ind. Eng. Chem. Res. 2012, **51** (51) 16531–16536.
4. Cichy B.: *Fosforany melaminy jako przyjazne ekologicznie, bezhalogenowe retardanty palenia materiałów polimerowych*. Chemik 2013, **67** (3), 214–219.
5. Kajda-Szczeniak M., Nowak M.: *Wpływ dodatku spoiw na rozkład termiczny płyt drewnopochodnych*, Przem. Chem. 2014, **93** (1) 120–122.
6. Kissinger H. E.: *Reaction kinetics in differential thermal analysis*, Anal. Chem. 1957, **11**, 1702–1706.
7. Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Perez-Maqueda L. A., Popescu C., Sbirrazzuoli N.: *ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data*. Thermochim. Acta 2011, **520**, 1–19.
8. Gibas E., Rymarz G., Cichy B., Kuźdzał E., Turkowska M.: *Badania wpływu karboksylanów metali przejściowych na przebieg procesu oksydacji folii polietylenowej PE-LD*. Przem. Chem. 2012, **91** (8), 1536–1540.
9. Cichy B., Kwiecień J., Piątkowska M., Kuźdzał E., Gibas E., Rymarz G.: *Polyolefin oxo-degradation accelerators – a new trend to promote environmental protection*. Polish Journal of Chemical Technology 2010, **12** (4), 44–52.
10. Nowak M., Gluzińska J., Paszek A., Waławska B., Szymanek A.: *Wpływ sposobu przygotowania sodowego sorbentu węglanowego na jego reaktywność*. Przem. Chem. 2014, **93** (1), 85–89.
11. Waławska B., Szymanek A., Pajdak A., Szymanek P.: *Wpływ temperatury rozkładu na powierzchnię właściwą wodorowęglanu sodu*. Przem. Chem. 2012, **91** (5), 1049–1052.

\* Mgr inż. Mariusz NOWAK w roku 1984 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. Jest zatrudniony w Instytucie Nawozów Sztucznych – Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” w Gliwicach. Specjalność – analiza termiczna, procesy membranowe.  
e-mail: mariusz.nowak@ichn.gliwice.pl

Dr inż. Barbara CICHY pracuje w Instytucie Nawozów Sztucznych – Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” w Gliwicach na stanowisku adiunkta – kierownika zakładu badawczego. Przedmiotem zainteresowań jest technologia nieorganiczna, w tym szczególnie technologie fosforanów i polifosforanów oraz odpady przemysłowe i ochrona środowiska.

## Broad spectrum of thermal analysis capabilities in research and industry

Mariusz NOWAK\*, Barbara CICHY – Fertilizers Research Institute, Inorganic Chemistry Division „IChN” in Gliwice, Poland

Please cite as: CHEMIK 2014, **68**, 3, 216–223

### Introduction

Thermal analysis includes number of measurement techniques that allow to record changes of analyzed material properties as a function of temperature. The measurements might be performed isothermally (maintaining given temperature of sample for selected time) or according to chosen heating or cooling program. Basic techniques of thermal analysis involve:

- Differential Scanning Calorimetry (DSC) – measurement of heat flux
- Thermogravimetric analysis (TGA) – measurement of mass change
- Thermomechanical analysis (TMA) – measurement of length change
- Dynamic mechanical analysis (DMA) – measurement of elastic modulus.

Corresponding author:  
Mariusz NOWAK – M.Sc., e-mail: mariusz.nowak@ichn.gliwice.pl

Thermal analysis is used to characterize physical and chemical properties of materials in many different scientific fields and industry sectors. In comparison to other analytic methods, it has following advantages:

- easy sample preparation
- possibility of measurement of materials in various forms: liquids, gels, powder, solids
- very small samples
- easy measurement
- short measurement time.

The thermal analysis allows both to determine purely physical matter properties (melting, boiling and phase transition points and enthalpies, specific heat, etc.) and kinetic parameters of processes