

# ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

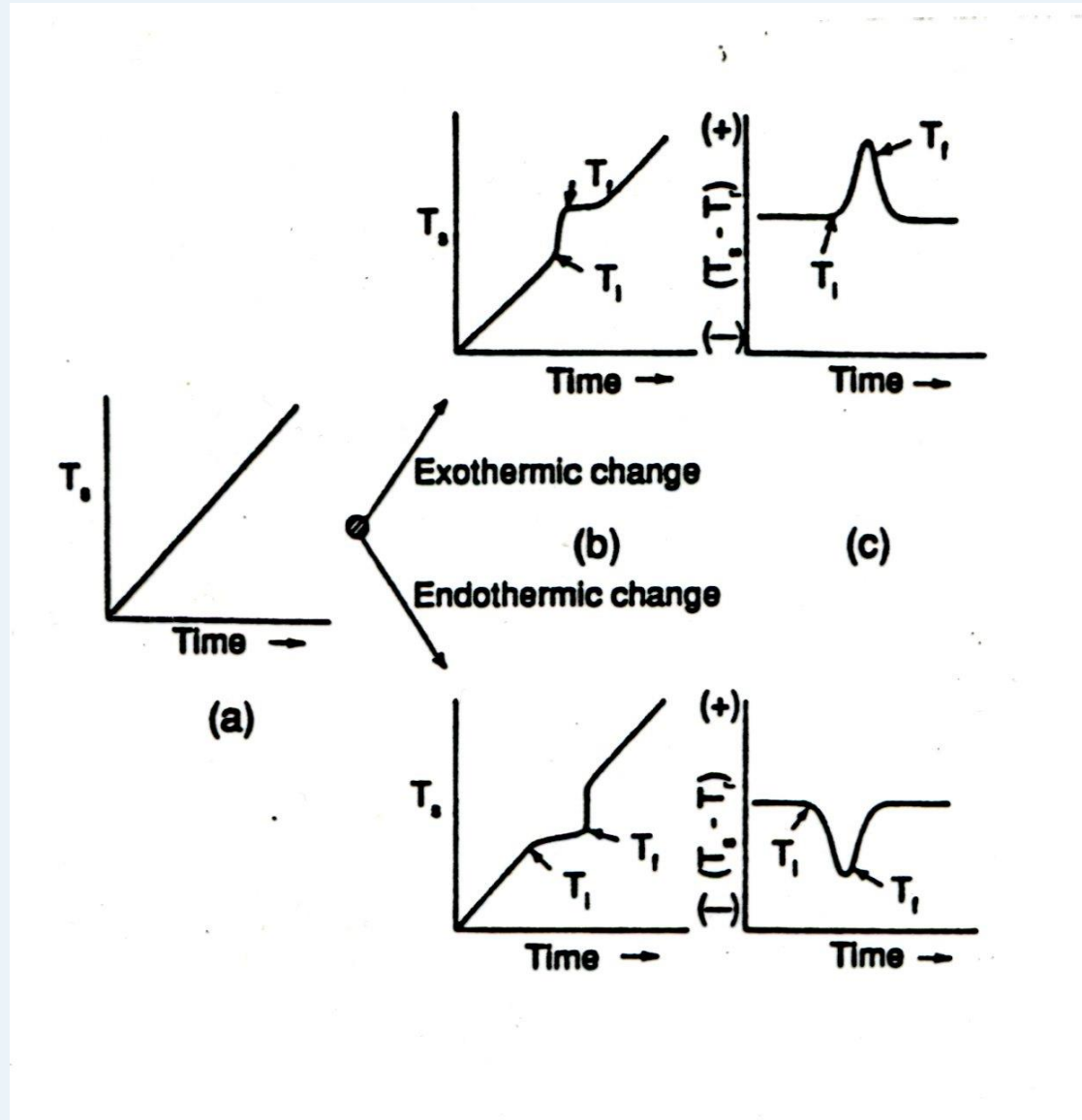
# Θερμικές Μέθοδοι Ανάλυσης

- Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA)
- Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)
- Θερμοσταθμική Ανάλυση (TG)
- Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMTA)
- Θερμική Οπτική Ανάλυση (TOA)
- Διηλεκτρική Θερμική Ανάλυση (DETA)

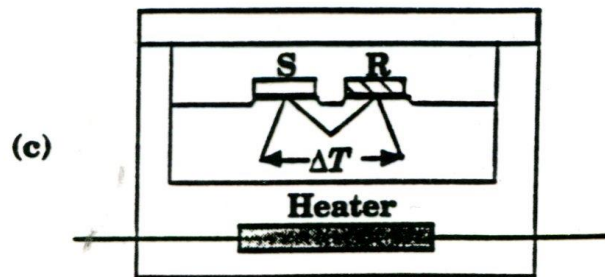
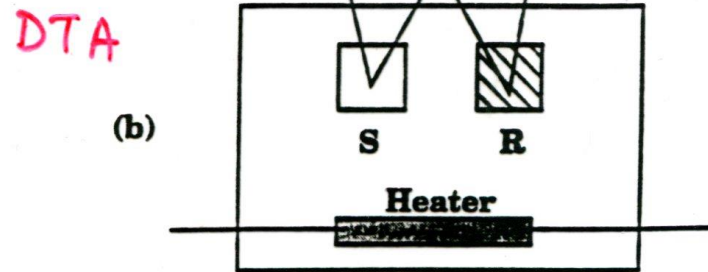
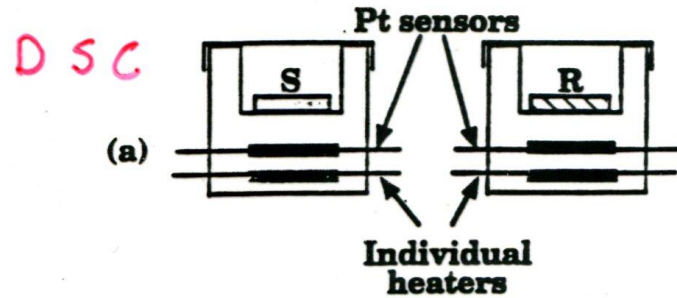
# Εφαρμογές DSC

- Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης
- Θερμοκρασία τήξης και κρυστάλλωσης
- Βαθμός κρυσταλλικότητας
- Θερμική σταθερότητα
- Κινητική κρυστάλλωσης

# Διαφορική Θερμική Ανάλυση



# DSC vs DTA



$$\Delta T = K \Delta(mC_p) R$$

$$\Delta T = T_S - T_R$$

$\Delta(mC_p)$  = ολική διαφορά στη θερμοχωρητικότητα

R = ταχύτητα θέρμανσης, °C/min

$$\Delta T = K m C_p R$$

$$dQ/dt = \Delta T / R_D$$

dQ/dt = ροή θερμότητας

$R_D$  = θερμική αντίσταση κωνσταντανίου (60% Cu, 40% Ni)

# Μέθοδοι Λειτουργίας Οργάνων

## 1. Σταθερός ρυθμός θέρμανσης

$$T(t) = T_0 + \beta_0 t$$

$T_0$  = αρχική θερμοκρασία θέρμανσης ή ψύξης

Isothermal mode:  $\beta_0 = 0$

Scanning mode:  $\beta_0 \neq 0$

$$\Phi(T, t) = \Phi_0(T) + \Phi_{cp}(T) + \Phi_r(T, t)$$

$\Phi_0$  = ασυμμετρία στο DSC

$\Phi_{cp}$  = διαφορά  $c_p$  μεταξύ δείγματος αναφοράς και αγνώστου

$\Phi_r$  = θερμική μετάπτωση

# Μέθοδοι Λειτουργίας Οργάνων

## 2. Μεταβλητός ρυθμός θέρμανσης (modulated temperature)

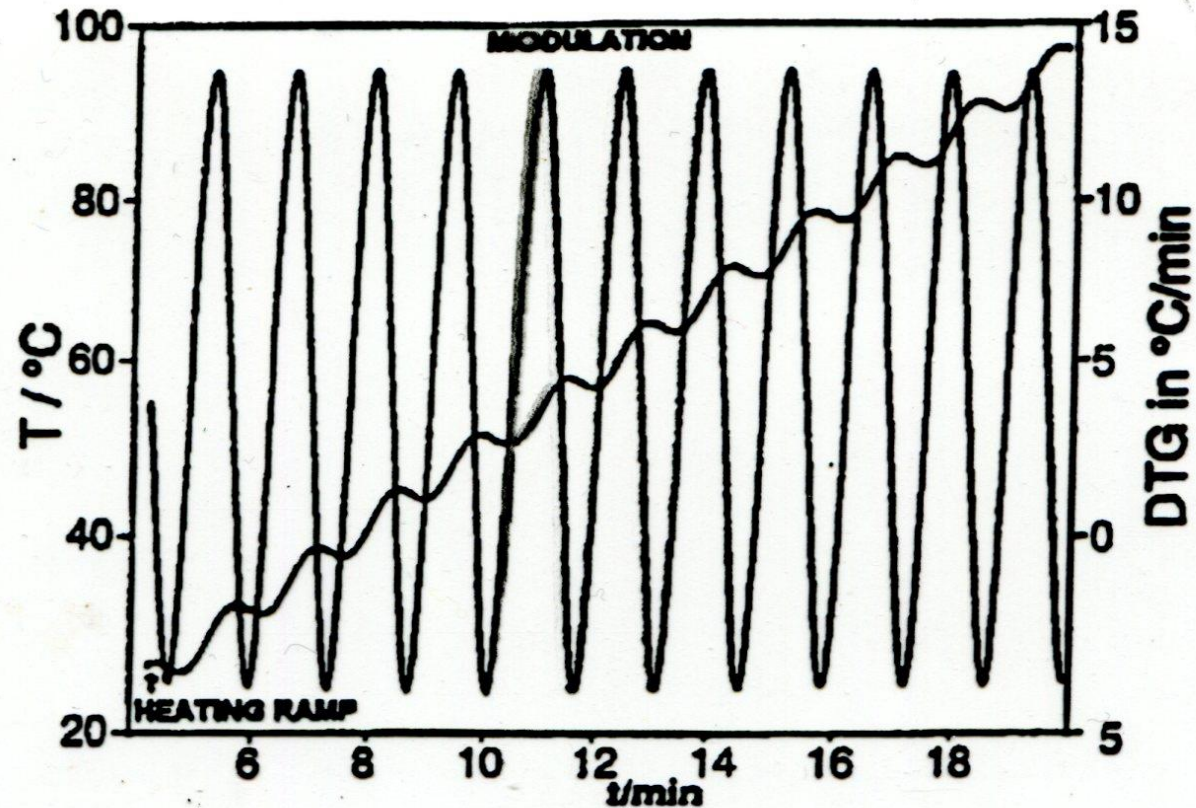
$$T(t) = T_0 + \beta_0 t + T_A \cdot \sin(\omega t)$$

$T_A$  = πλάτος διαμόρφωσης

$\omega$  = γωνιακή συχνότητα διαμόρφωσης

$$dT/dt = \beta_0 + T_a \cdot \omega \cdot \cos(\omega T)$$

# Μεταβλητός ρυθμός θέρμανσης (modulated temperature)







# Υποκατηγορίες μεταβλητού ρυθμού θέρμανσης

## 1. Quasi-isothermal mode

$\beta_0 = 0$ , η θερμοκρασία μεταβάλλεται περιοδικά γύρω από μία μέση τιμή.

Ρυθμός θέρμανσης ή ψύξης:  $\pm T_a \omega$

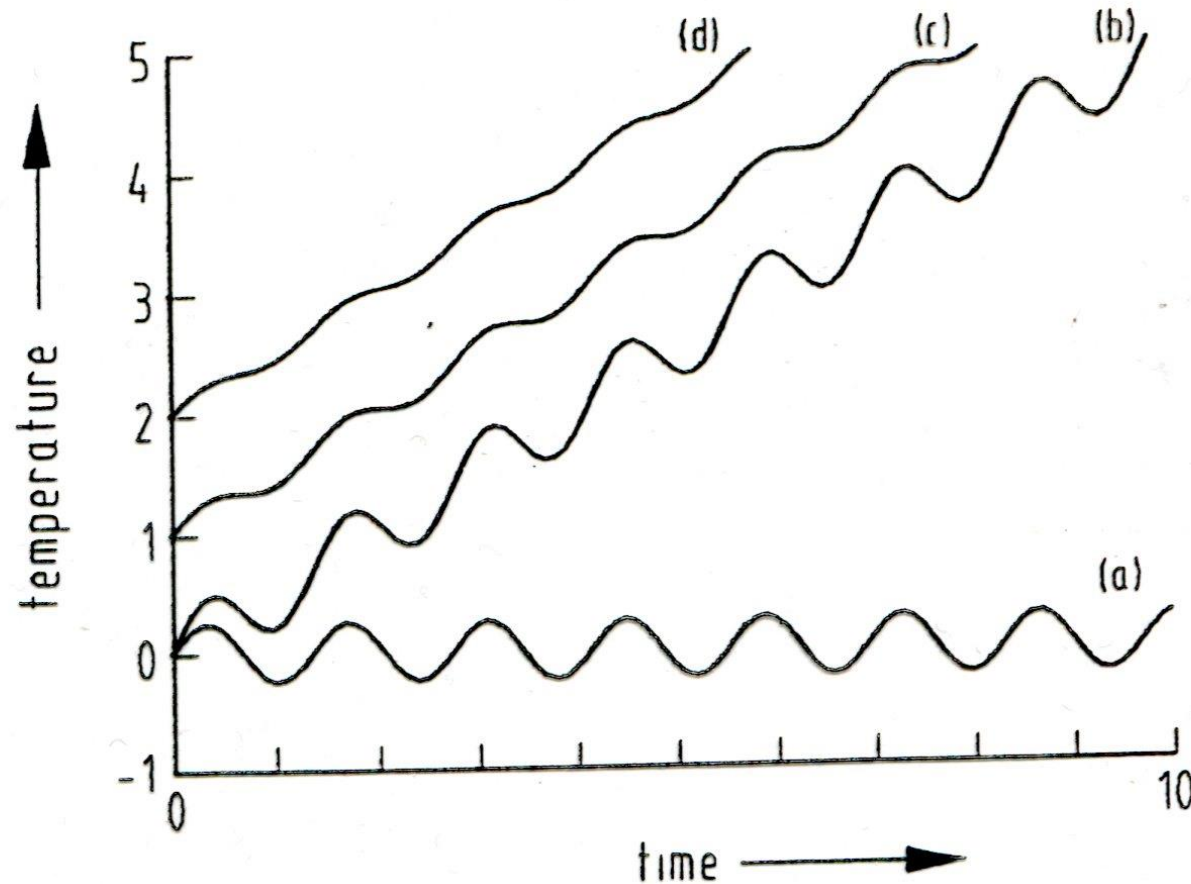
## 2. Heating-cooling mode

$T_A \omega > \beta_0$

Το δείγμα θερμαίνεται και ψύχεται περιοδικά

# Υποκατηγορίες μεταβλητού ρυθμού θέρμανσης

Fig. 2.9. Temperature-modulated modes of operation:  
(a) quasi-isothermal,  
(b) heating-cooling, (c) heating-iso,  
(d) heating-only



# Υποκατηγορίες μεταβλητού ρυθμού θέρμανσης

## 3. Heat only mode

$$T_A \omega < \beta_0$$

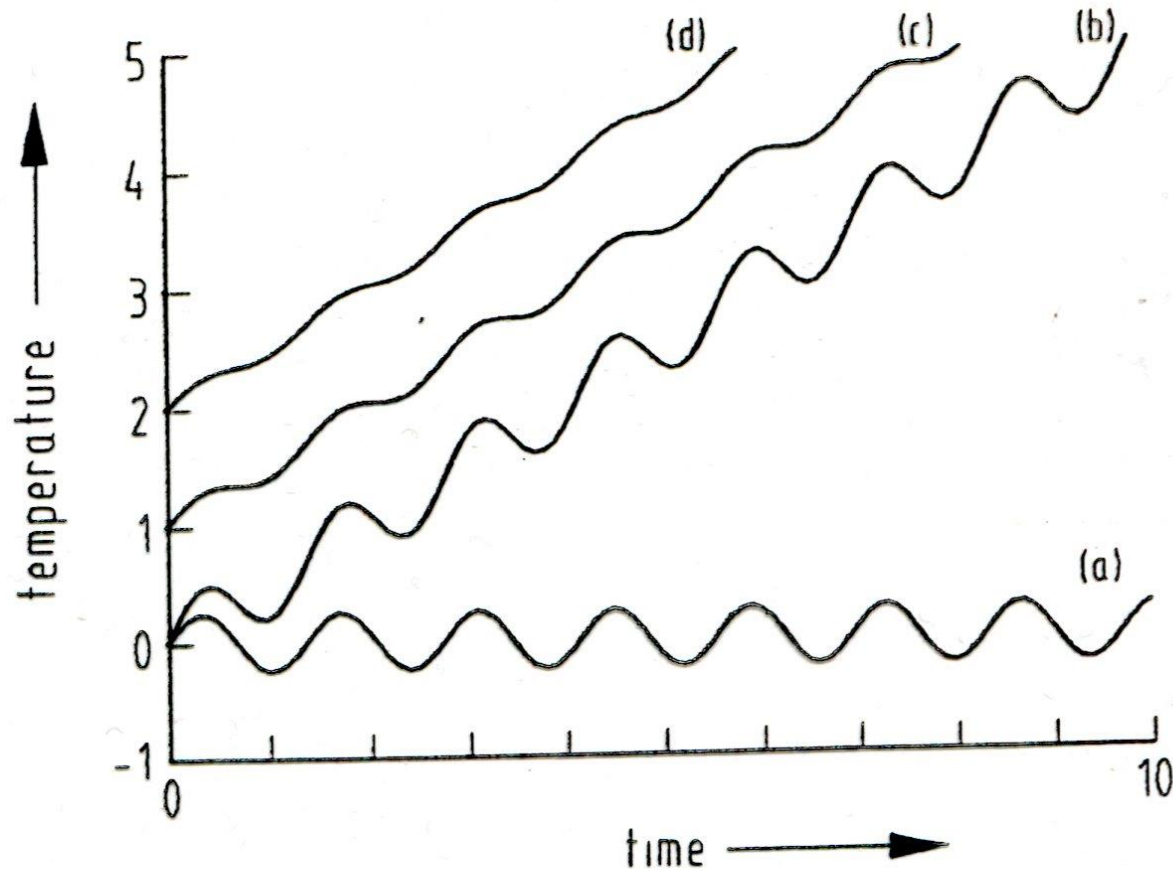
Το πλάτος είναι πολύ μικρό, ώστε πρακτικά το δείγμα θερμαίνεται μόνο.

## 4. Heating iso mode

$$T_A \omega = \beta_0$$

# Υποκατηγορίες μεταβλητού ρυθμού θέρμανσης

Fig. 2.9. Temperature-modulated modes of operation:  
(a) quasi-isothermal, (b) heating-cooling, (c) heating-iso, (d) heating-only



# Ειδικές μέθοδοι μεταβλητού ρυθμού θέρμανσης

## 1. Sawtooth mode

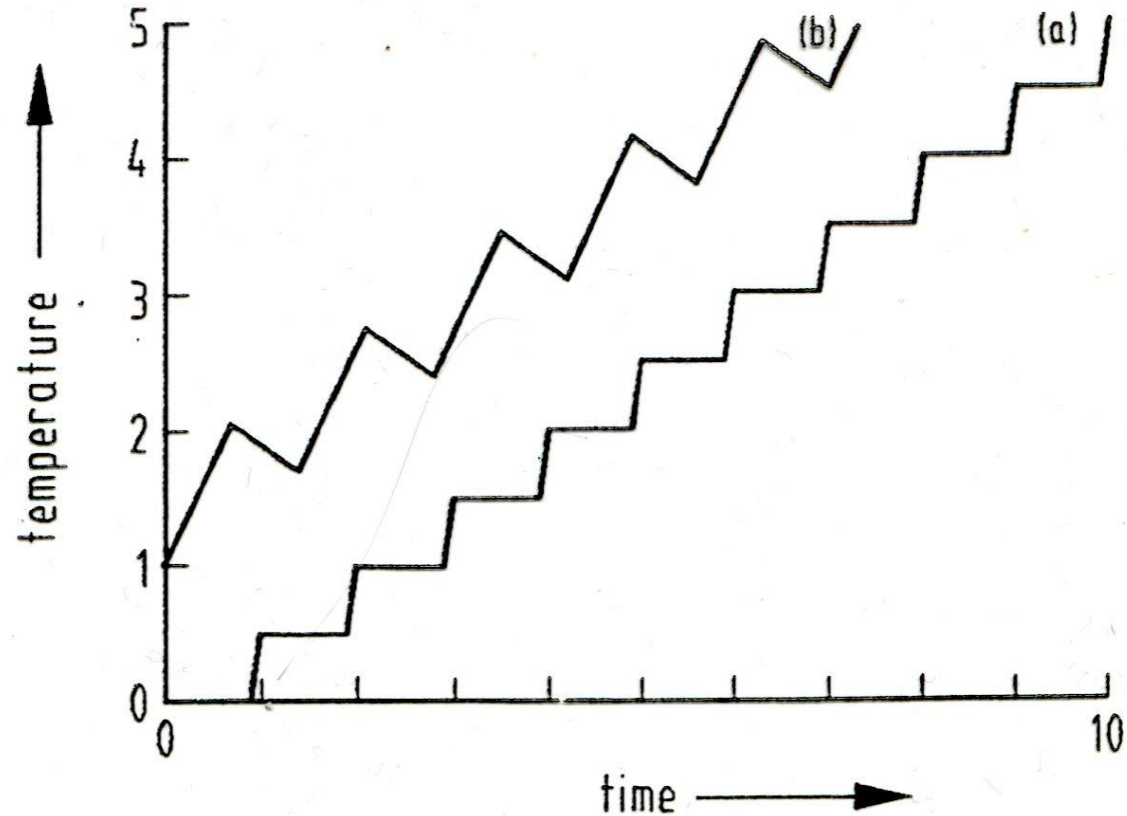
Περιοδικά μεταβαλλόμενοι γραμμικοί ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης

## 2. Step-scan mode

Διαδοχικά στάδια ισόθερμης και γραμμικής μεταβολής της θερμοκρασίας

# Ειδικές μέθοδοι μεταβλητού ρυθμού θέρμανσης

Fig. 2.10. Special temperature-modulated modes of operation: (a) step-scan, (b) sawtooth



# Πειραματική διαδικασία

## Βαθμονόμηση

- Γραμμή βάσης (χωρίς κάψουλες)
- Θερμοκρασία (ίνδιο,  $T_m=165^{\circ}\text{C}$ )
- Σταθερά κυψελίδας
- Θερμοχωρητικότητα (ζαφείρι)



# Πειραματική διαδικασία

## Παράμετρος

Μέγεθος δείγματος

Ρυθμός θέρμανσης

Μέγεθος σωματιδίων

## Μέγιστη Διαχωριστικότητα

Μικρό

Αργός

Μικρό

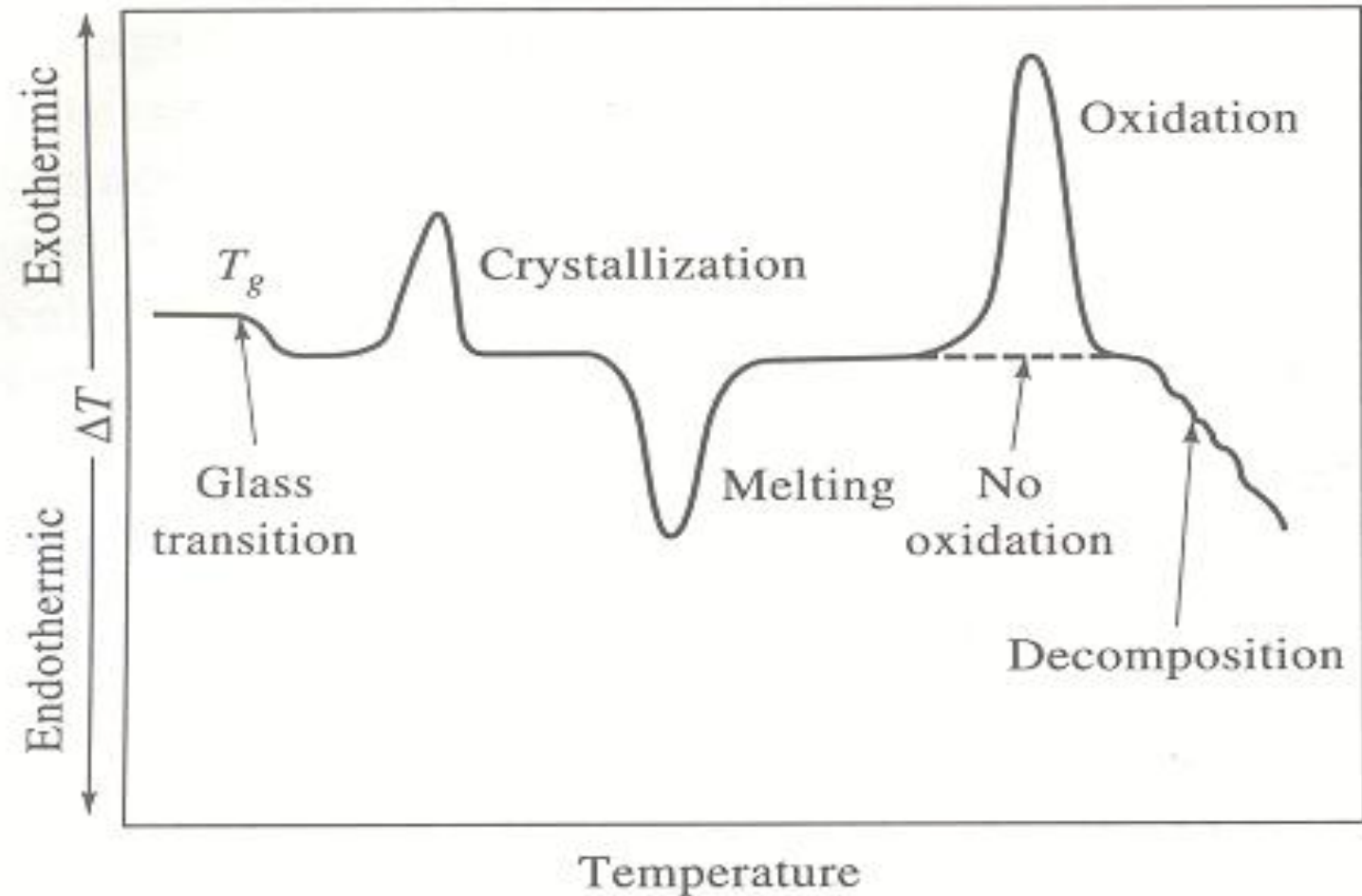
## Μέγιστη Ευαισθησία

Μεγάλο

Γρήγορος

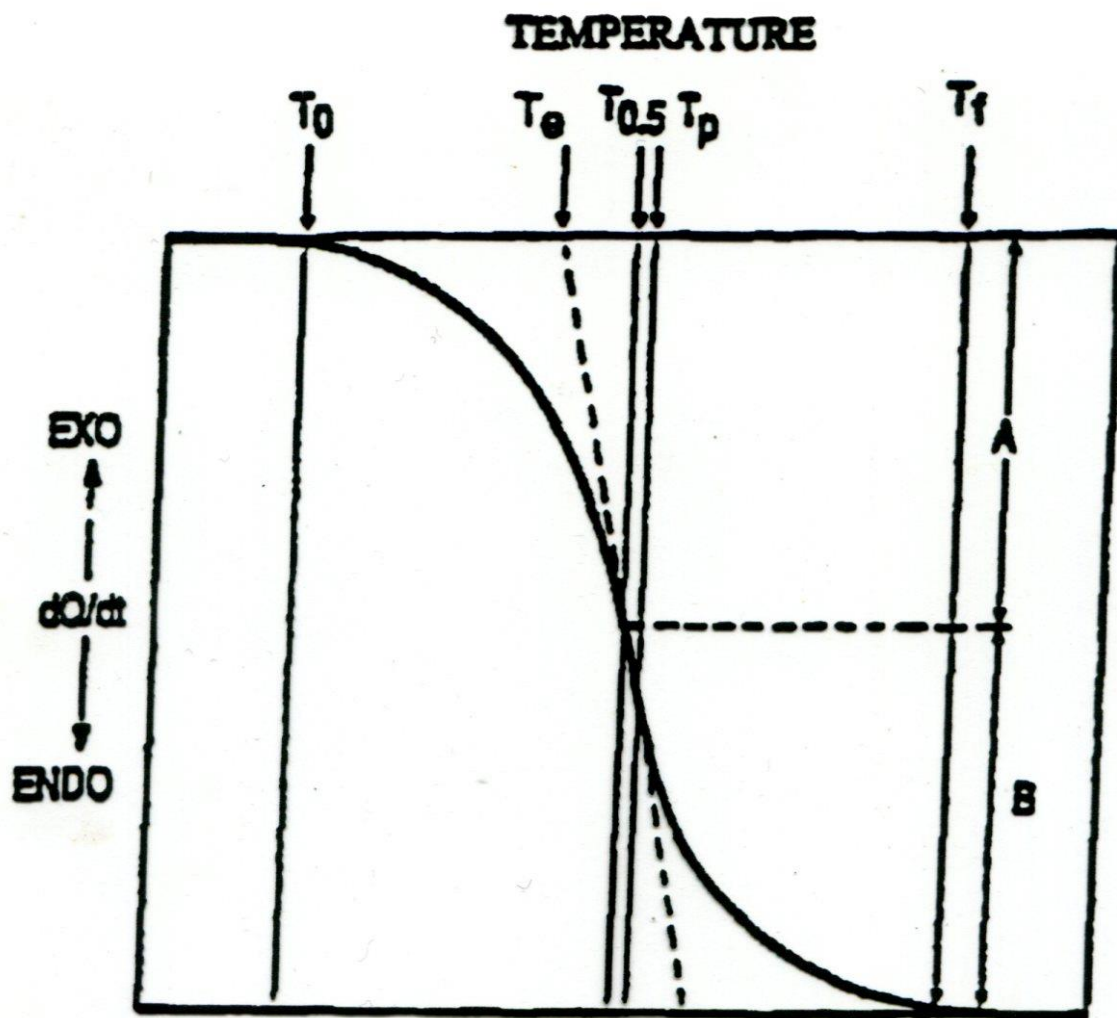
Μεγάλο

# Θερμικές Μεταπτώσεις



**Figure 31-7** Schematic differential thermogram showing types of changes encountered with polymeric materials.

# Προσδιορισμός $T_g$



$T_0$  = θερμοκρασία έναρξης μετάπτωσης

$T_f$  = θερμοκρασία ολοκλήρωσης μετάπτωσης

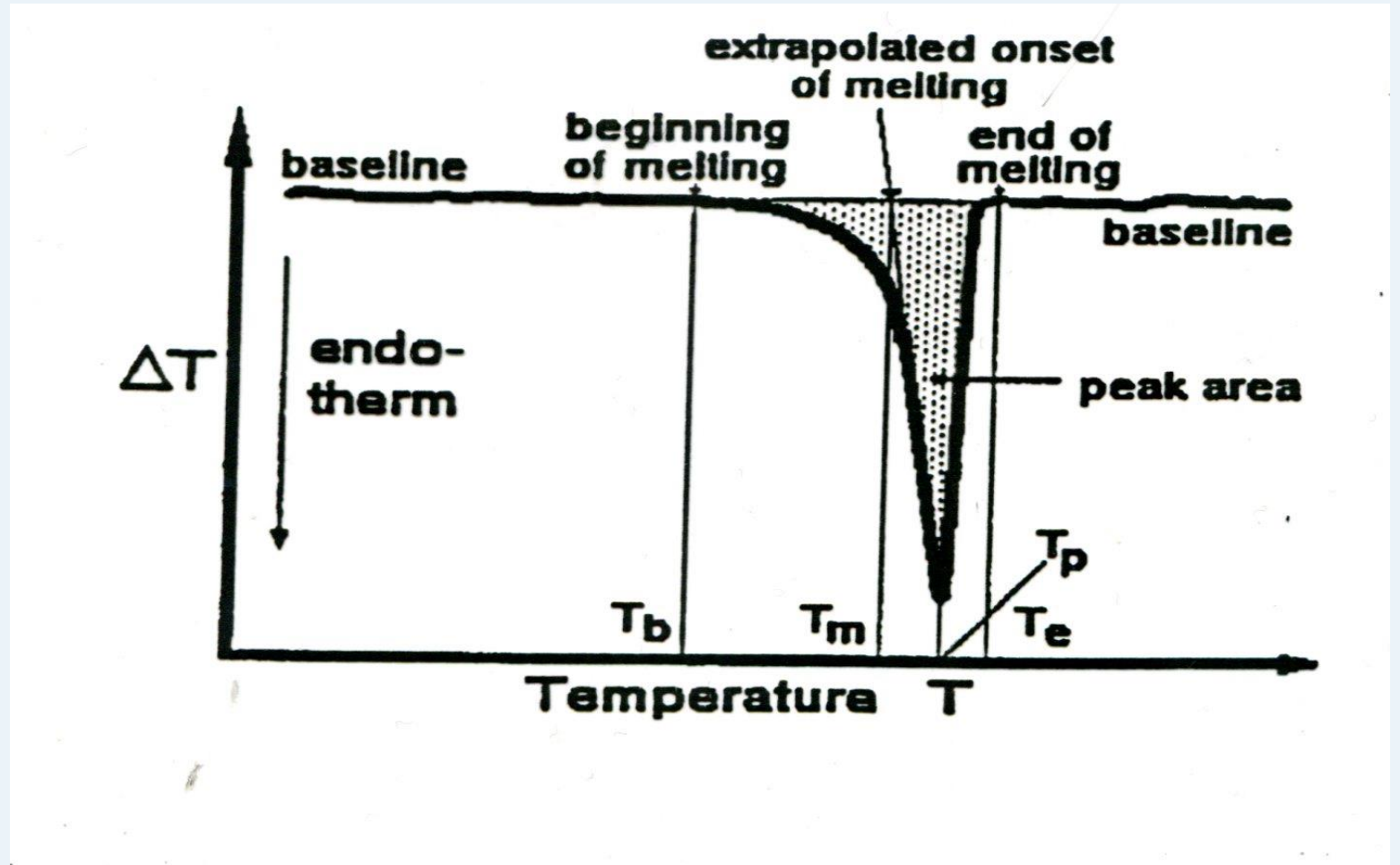
$T_e$  = θερμοκρασία στο σημείο τομής της προέκτασης της γραμμής βάσης και της εφαπτόμενης στη μέγιστη κλίση

$T_{0.5}$  = θερμοκρασία στο 50% της μετάπτωσης

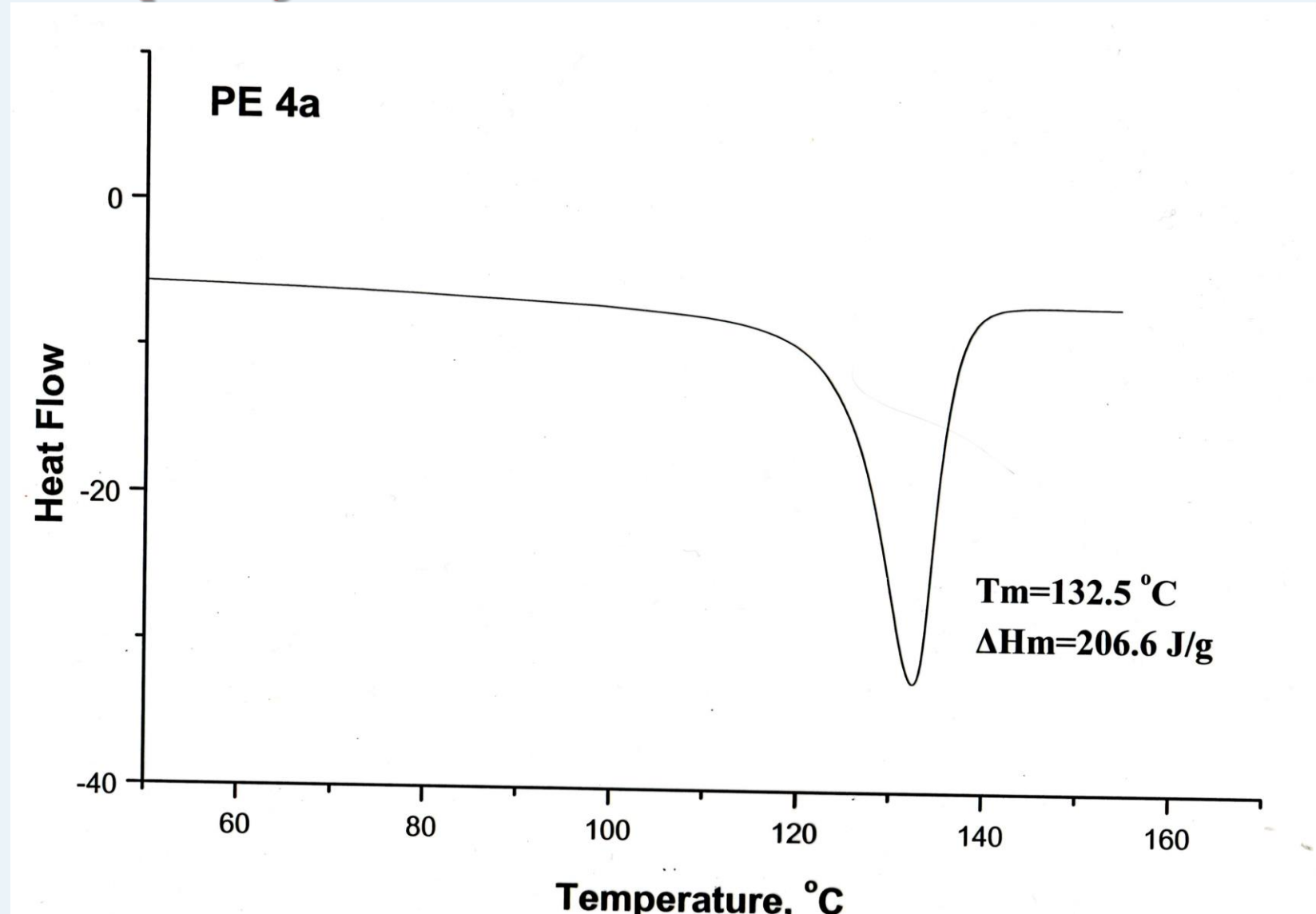
$T_p$  = θερμοκρασία στη μέγιστη κλίση

# Προσδιορισμός $T_m$ και βαθμού κρυσταλλικότητας

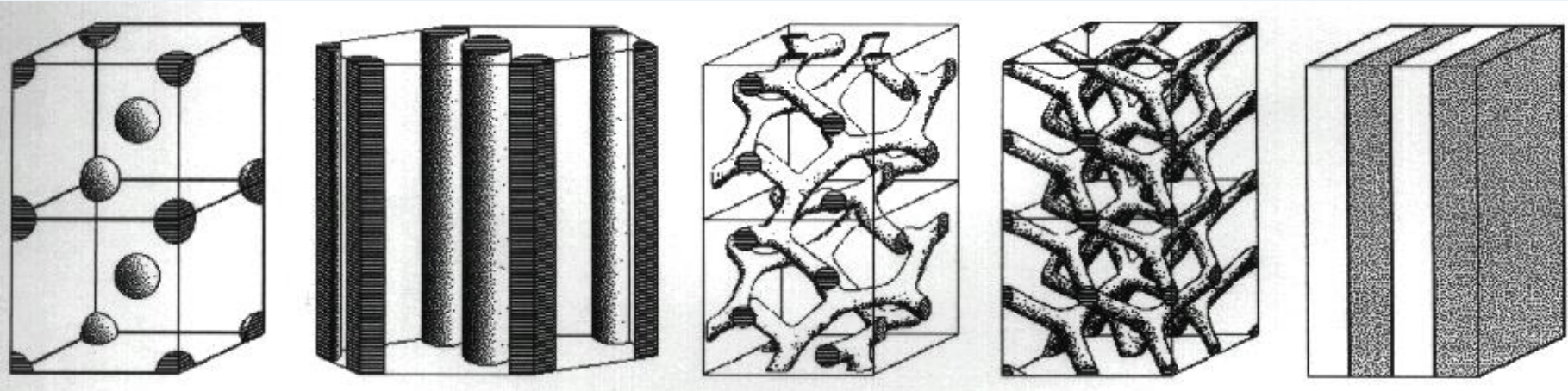
$$w_c = \Delta H_m / \Delta H_0$$



# Προσδιορισμός $T_m$ και βαθμού κρυσταλλικότητας



# Μορφολογίες ισορροπίας που παρατηρούνται σε συμπολυμερή του τύπου AB στο όριο ισχυρού διαχωρισμού



Σφαίρες

Κύλινδροι

Διπλό Γυροειδές

(Gyroid\*)

Διπλό Διαμάντι

(OBDD)

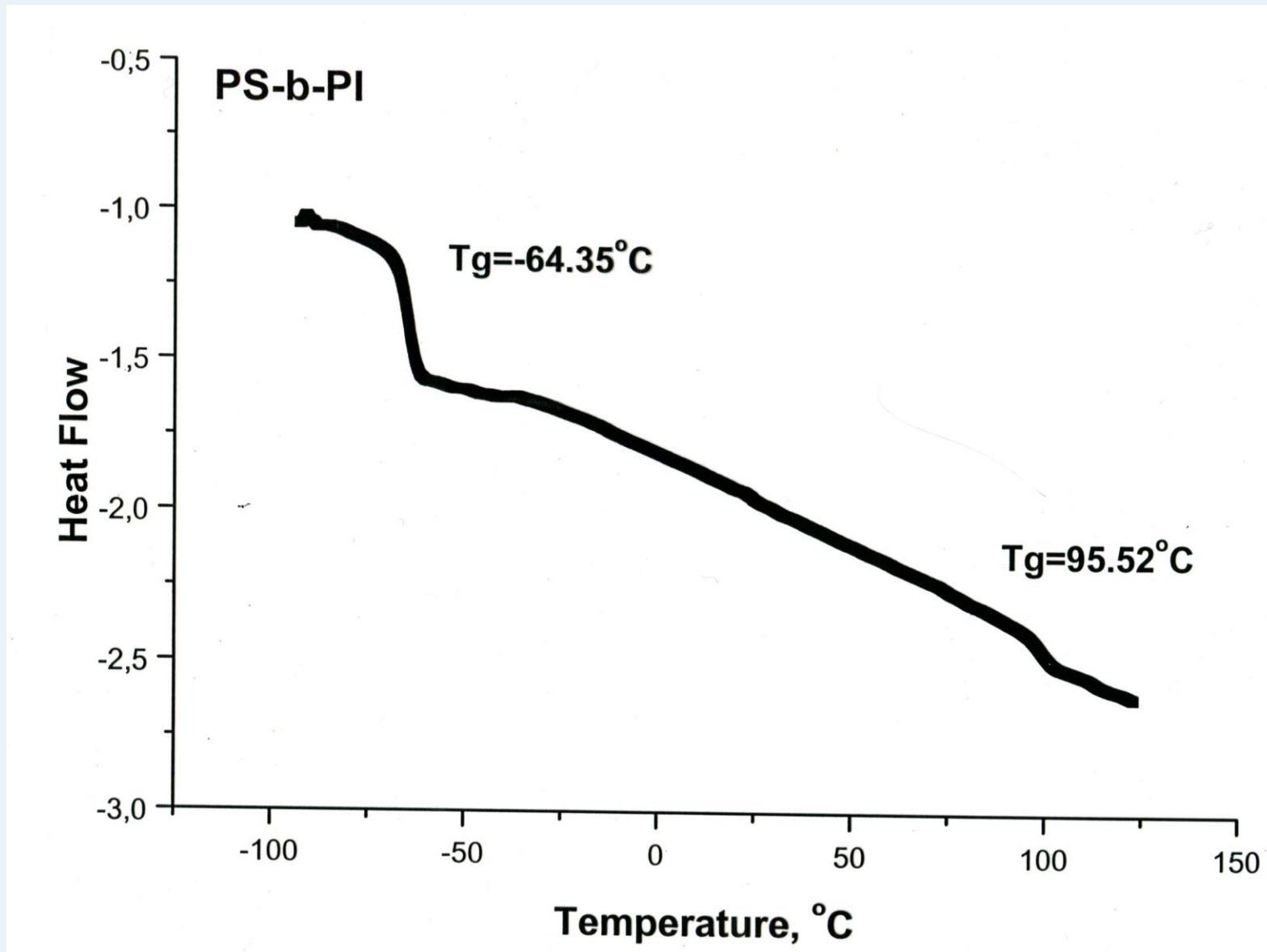
Φυλλοειδής



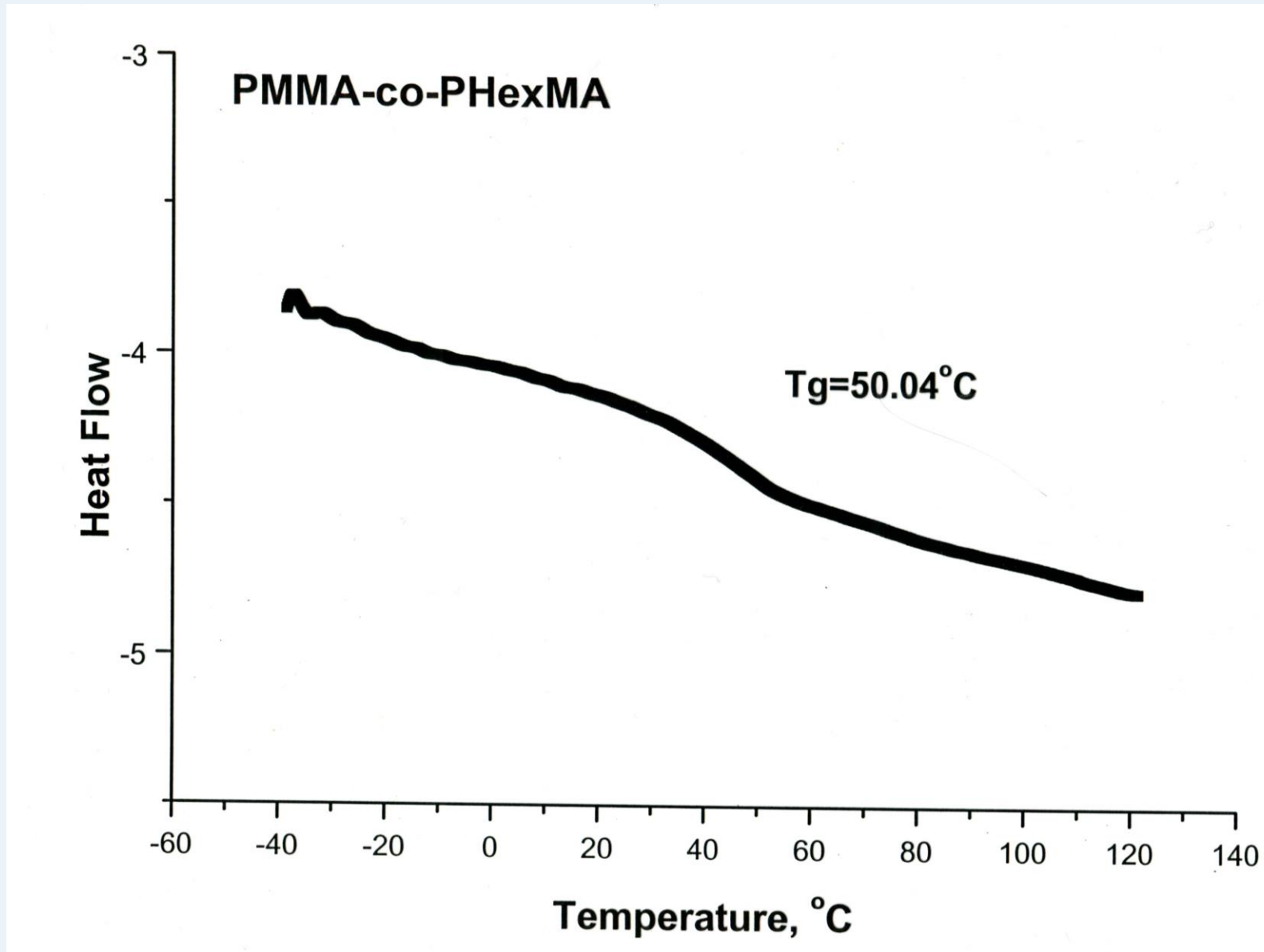
κλάσμα όγκου ( $\phi$ ) συστατικού  
σε μικρότερη αναλογία



# Tg σε κατά συστάδες συμπολυμερή



# T<sub>g</sub> σε στατιστικά συμπολυμερή





# Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης σε στατιστικά συμπολυμερή με τη μέθοδο Fox

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

## Εξίσωση Fox

$w_1, w_2$  : τα γραμμομοριακά κλάσματα  
των μονομερικών μονάδων της  
αλυσίδας

$T_{g1}, T_{g2}$  οι θερμοκρασίες υαλώδους  
μετάπτωσης του κάθε πολυμερούς  
αντίστοιχα.

# Θεωρητικός υπολογισμός $T_g$ με τη μέθοδο Di Marzio

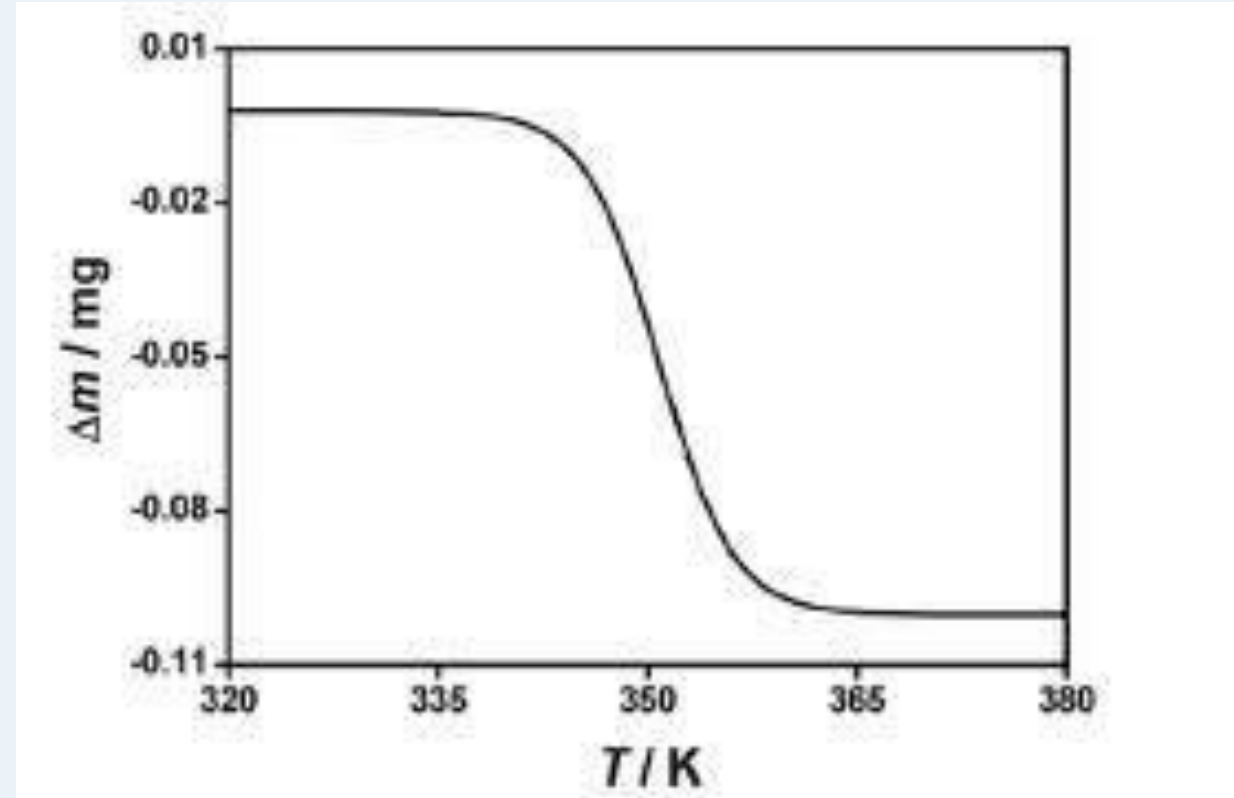
Di Marzio:

$$T_g = m_1 T_{g1} + m_2 T_{g2}$$

$m_1, m_2$ : τα μοριακά κλάσματα των αντίστοιχων μονομερικών μονάδων

$T_{g1}, T_{g2}$  οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης του κάθε πολυμερούς αντίστοιχα.

# Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis TGA)



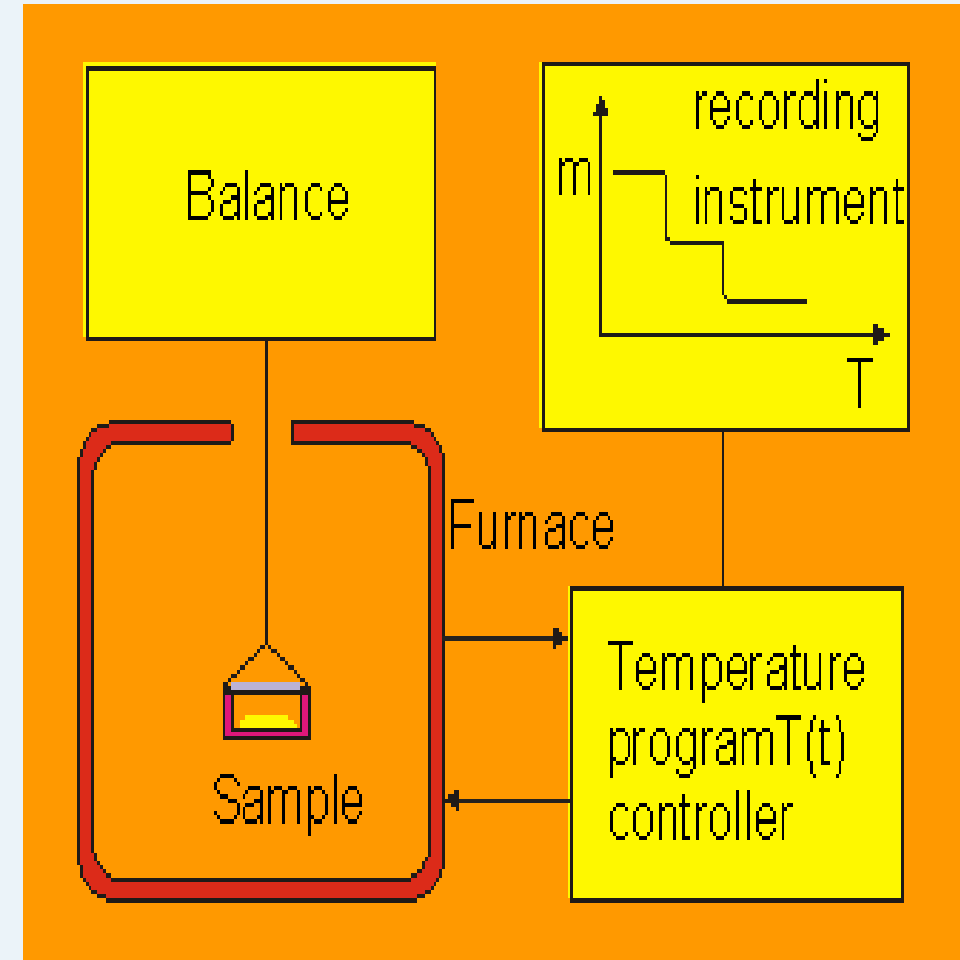
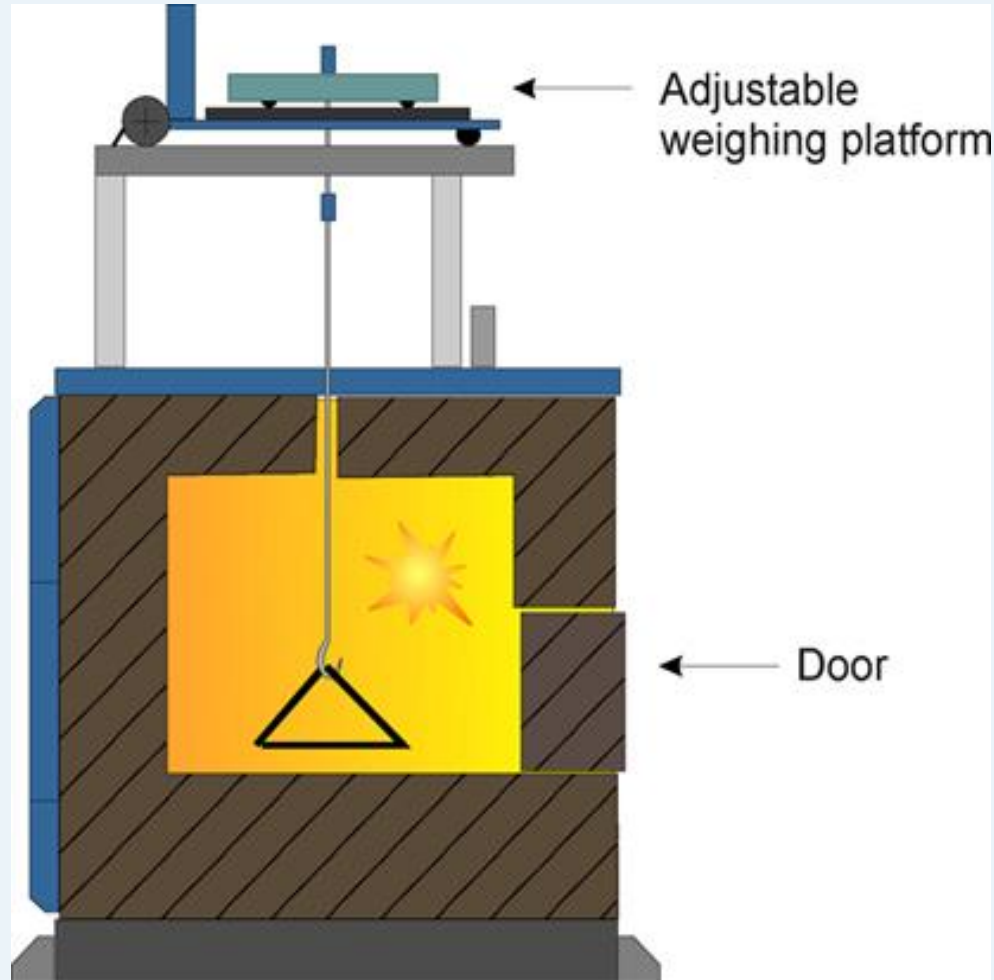
# Εφαρμογές TGA

- Μελέτη θερμικής σταθερότητας πολυμερών
- Μελέτη καθαρότητας πολυμερών
- Μελέτη σύστασης μιγμάτων
- Ποσοτικός προσδιορισμός ανόργανων συστατικών (πρόσθετα ή δομικά χαρακτηριστικά σε πολυμερή)
- Μελέτη κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης των πολυμερών

# Οργανολογία

- 1- Αναλυτικός ζυγός.
- 2- Φούρνος.
- 3- Σύστημα εισαγωγής αερίου για αδρανή ή οξειδωτική ατμόσφαιρα.
- 4- Υπολογιστικό σύστημα για καταγραφή και ανάλυση δεδομένων.
- 5- Σύστημα αλλαγής αερίων.

# Οργανολογία



# Εφαρμογές

**TGA for :**

**PVC = poly(vinyl chloride).**

**PMMA = poly(methyl methacrylate).**

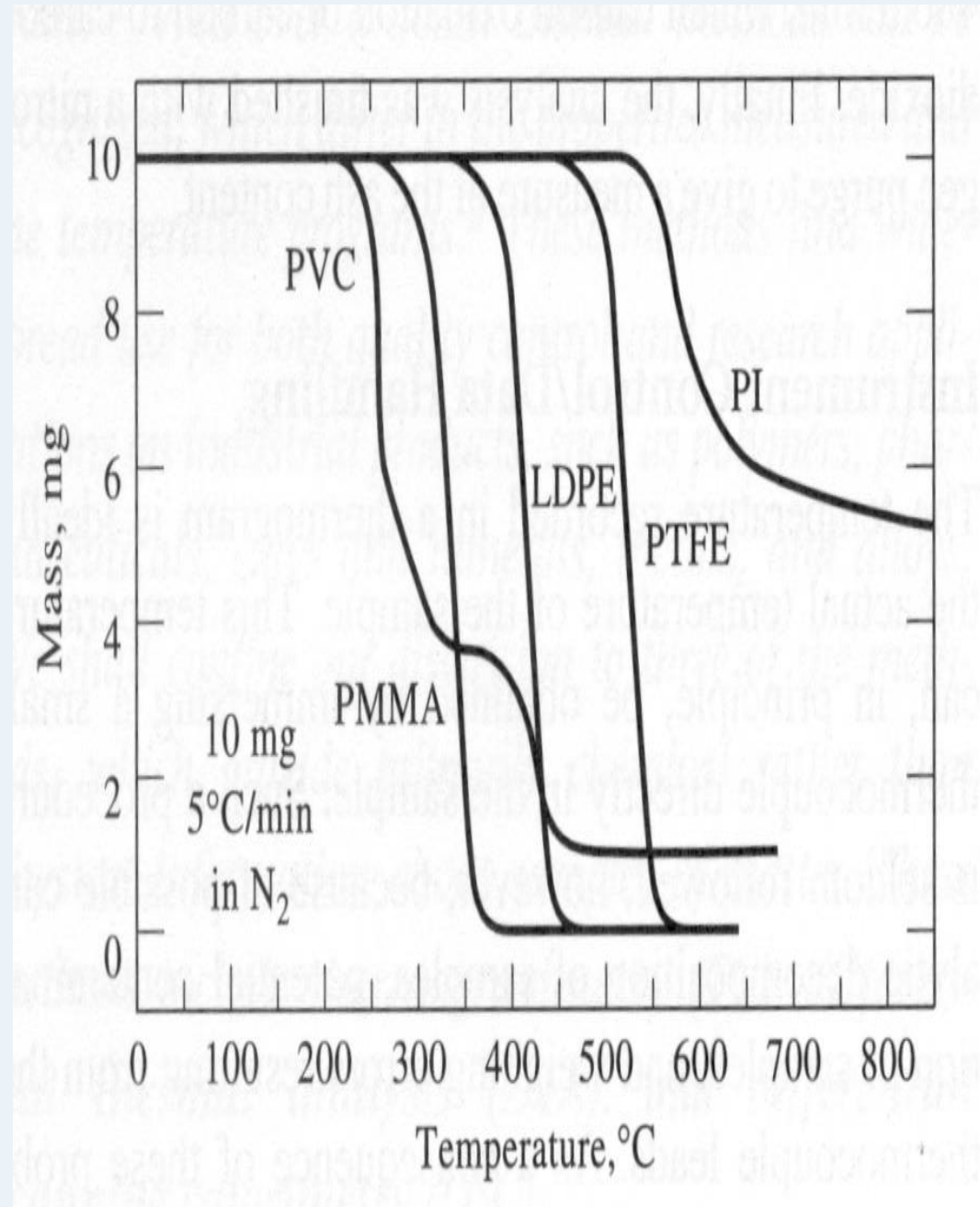
**LDPE = low density polyethylene.**

**PTFE = polytetrafluoroethylene.**

**PI = aromatic polypyromellitimide.**

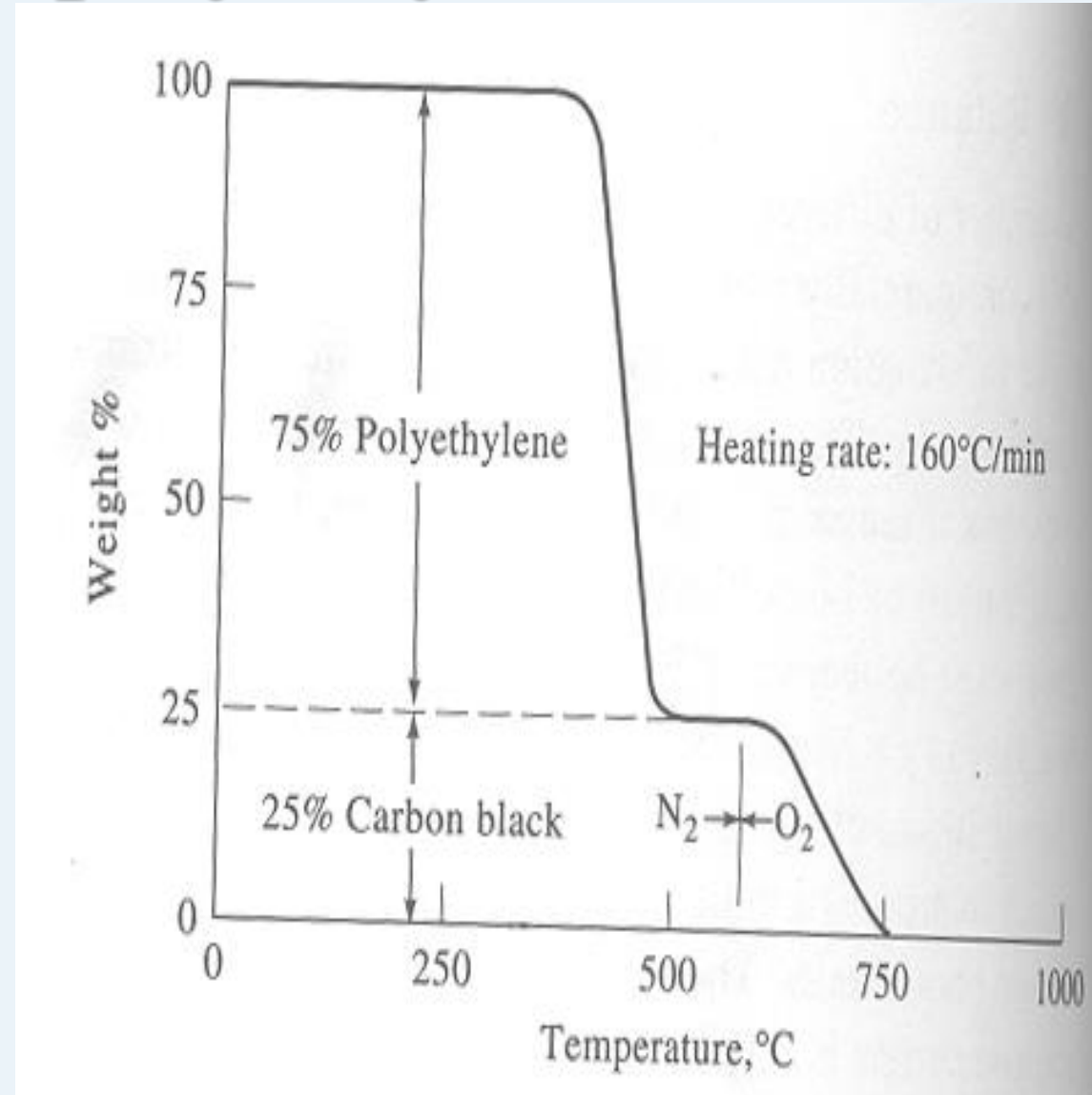
**Conditions:**

**10 mg, 5°C/min in N<sub>2</sub>**



# Θερμοσταθμικός προσδιορισμός carbon black σε polyethylene

Νανοσύνθετα PE με σωματίδια  
carbon-black για την αποφυγή  
φωτοχημικής αποικοδόμησης.





# Derivative thermogravimetry (DTG)

