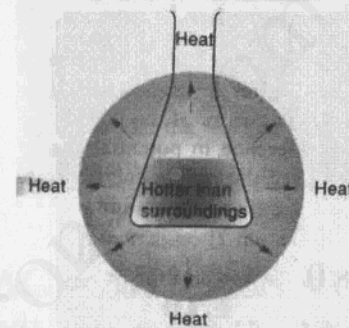


PHÂN TÍCH VẬT LIỆU BẰNG PHƯƠNG PHÁP DSC

Kiến thức cơ bản

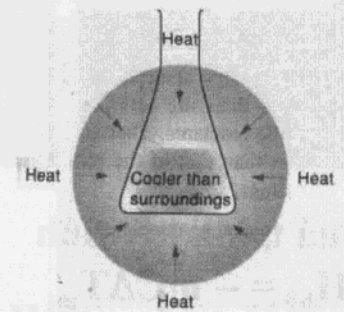
- Quá trình thu hay tỏa nhiệt???

Tỏa nhiệt
Exothermic



$$\Delta T = T_{\text{sau}} - T_{\text{đầu}} > 0$$

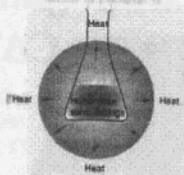
Thu nhiệt
Endothermic



$$\Delta T = T_{\text{sau}} - T_{\text{đầu}} < 0$$

Kiến thức cơ bản

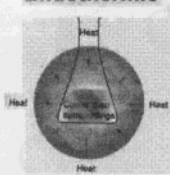
Tỏa nhiệt
Exothermic



$$\Delta T = T_{\text{sau}} - T_{\text{đầu}} > 0$$

$$\Delta H_{\text{hệ}} < 0$$

Thu nhiệt
Endothermic

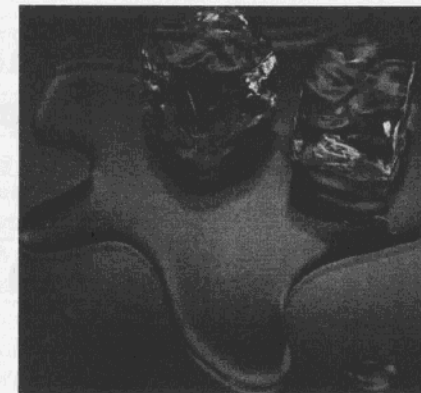


$$\Delta T = T_{\text{sau}} - T_{\text{đầu}} < 0$$

$$\Delta H_{\text{hệ}} > 0$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{hệ}} + Q_{\text{mt}} &= 0 \\ \Delta H_{\text{hệ}} &= -Q_{\text{mt}} \\ \Delta H_{\text{hệ}} &= -mC\Delta T_{\text{mt}} \end{aligned}$$

Các quá trình nhiệt



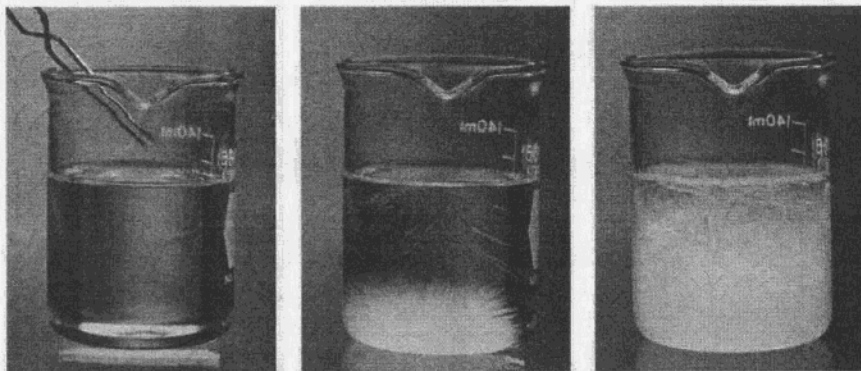
Quá trình nóng chảy

$$\Delta H_{\text{hệ}} = -mC\Delta T_{\text{mt}}$$

$$\Delta T_{\text{mt}} < 0$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{hệ}} &> 0 \\ \text{Endo} \end{aligned}$$

Các quá trình nhiệt



Quá trình kết tinh
 $\Delta H_{\text{hệ}} = -mC\Delta T_{\text{mt}}$

$$\Delta T_{\text{mt}} > 0 \quad \Delta H_{\text{hệ}} < 0$$

Exo

5

Các quá trình nhiệt



Quá trình sôi
 $\Delta H_{\text{hệ}} = -mC\Delta T_{\text{mt}}$

$$\Delta T_{\text{mt}} < 0 \quad \Delta H_{\text{hệ}} > 0$$

Endo

6

Các quá trình nhiệt



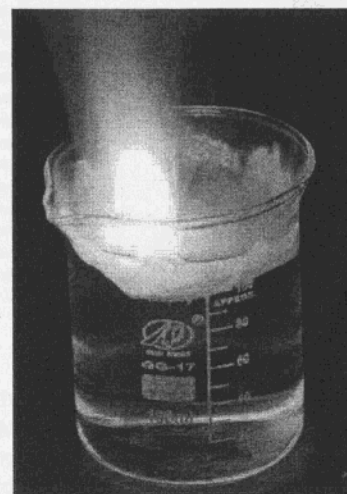
Quá trình ngưng tụ
 $\Delta H_{\text{hệ}} = -mC\Delta T_{\text{m}}$

$$\Delta T_{\text{mt}} > 0$$

$$\Delta H_{\text{hệ}} < 0: \text{Exo}$$

7

Các quá trình nhiệt



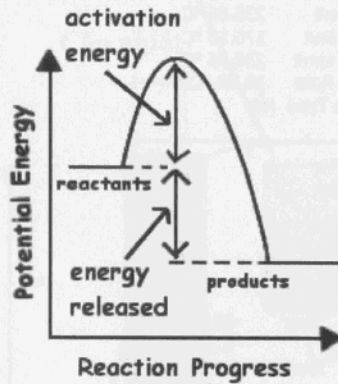
Quá trình (phản ứng) cháy
 $\Delta H_{\text{hệ}} = -mC\Delta T_{\text{mt}}$

$$\Delta T_{\text{mt}} > 0$$

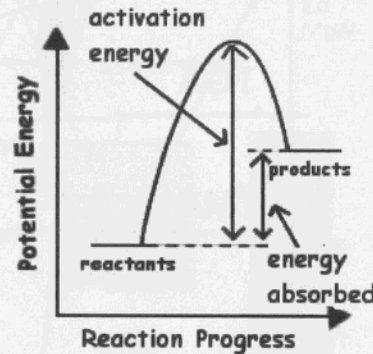
$$\Delta H_{\text{hệ}} < 0: \text{Exo}$$

8

Các quá trình nhiệt



Exothermic reaction



Endothermic reaction

9

Các quá trình nhiệt



Khi nào quá trình nóng chảy (endo) xảy ra?

Quá trình nóng chảy

$\Delta H > 0$: Endo

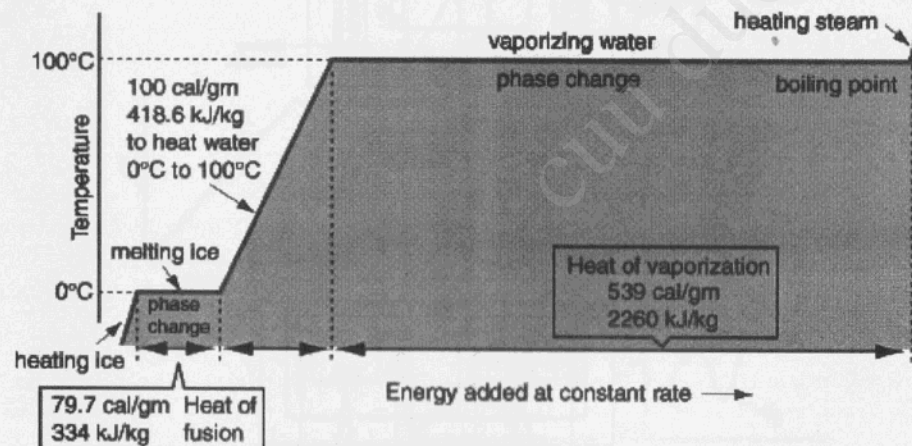
$\Delta S > 0$: Độ tự do tăng

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$:

Xảy ra tự nhiên khi $T > T_0 = \Delta H / \Delta S$: nhiệt độ cao

10

KIẾN THỨC CƠ BẢN



11

Kỹ thuật – Tiếng Anh (viết tắt)	Thông số xác định	Thiết bị
Phân tích nhiệt vi sai Differential Thermal Analysis (DTA)	ΔT	Máy DTA
Nhiệt lượng kế quét vi sai Differential Scanning Calorimetry (DSC)	dH/dt	Máy nhiệt lượng kế DSC
Nhiệt trọng lượng Thermogravimetry (TG)	Khối lượng	Cân nhiệt Thermobalance
Phân tích cơ nhiệt Thermomechanical Analysis (TMA)	dL/L	Dilatometer
Phân tích cơ lý động Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA)	G' , G'' và $tg\delta$	Máy DMA
Phân tích điện môi Dielectric Analysis (DEA)		

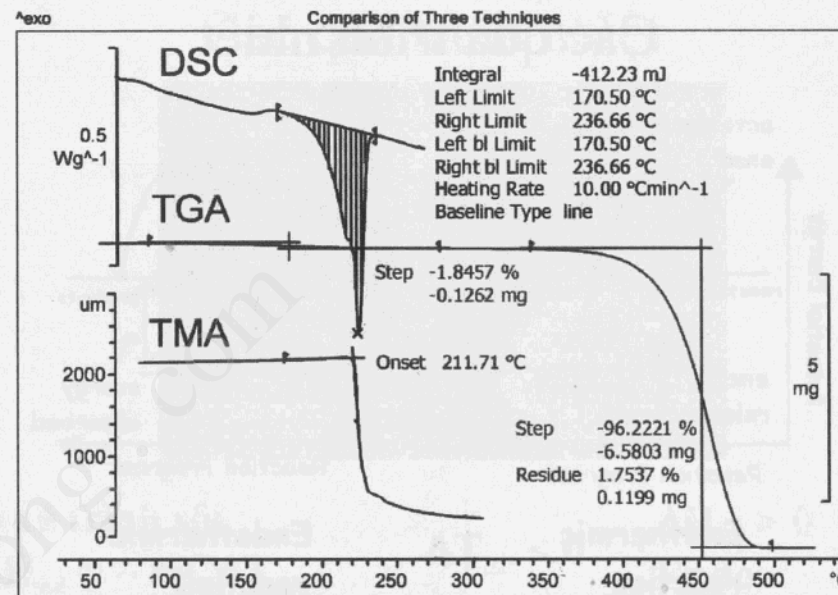
12

Các thông số xác định được từ phương pháp phân tích nhiệt

- Hiệu ứng nhiệt lượng: DSC, DTA
- Thay đổi khối lượng: TGA, TG/DTA
- Thay đổi kích thước: TMA, TMA/SS; SS: Stress-Strain: Ứng suất - Biến dạng
- Các tính chất đàn hồi nhớt: DM(T)A, DMS: Dynamic Mechanical Spectrometer

Các kỹ thuật khác hoặc phối hợp các kỹ thuật: Phân tích khí (EGA Evolved Gas Analyser), Nhiệt trọng lượng – Khối phổ (TG/MS Thermo Gravimetry/ Mass Spectroscopy), Nhiệt trọng lượng – Sắc ký khí – Khối phổ TG/GC/MS Thermo Gravimetry/Gas Chromatography/Mass Spectroscopy.

13

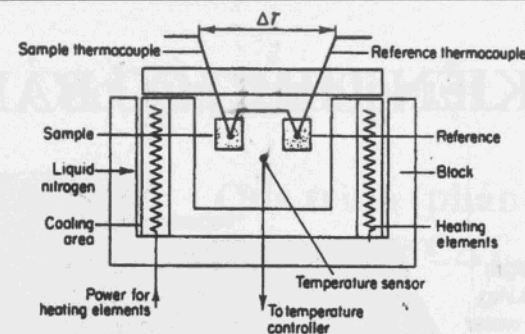


14

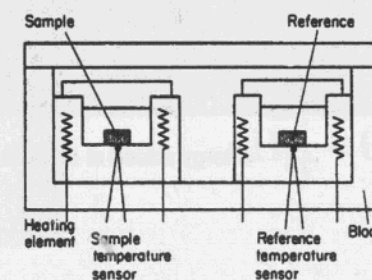
CHƯƠNG 1. PHÂN TÍCH NHIỆT VI SAI VÀ NHIỆT LƯỢNG KẾ VI SAI

Phân tích nhiệt vi sai (Differential Thermal Analysis - DTA) là kỹ thuật đo nhiệt độ của mẫu so với nhiệt độ của một chất trơ nhiệt (mẫu chuẩn hay quy chiếu) trong khi cả hai được xử lý cùng một chế độ nhiệt có kiểm soát.

15



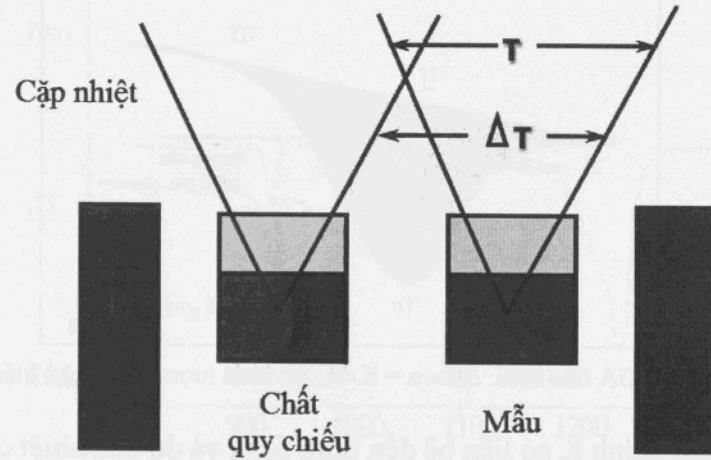
DTA



DSC

16

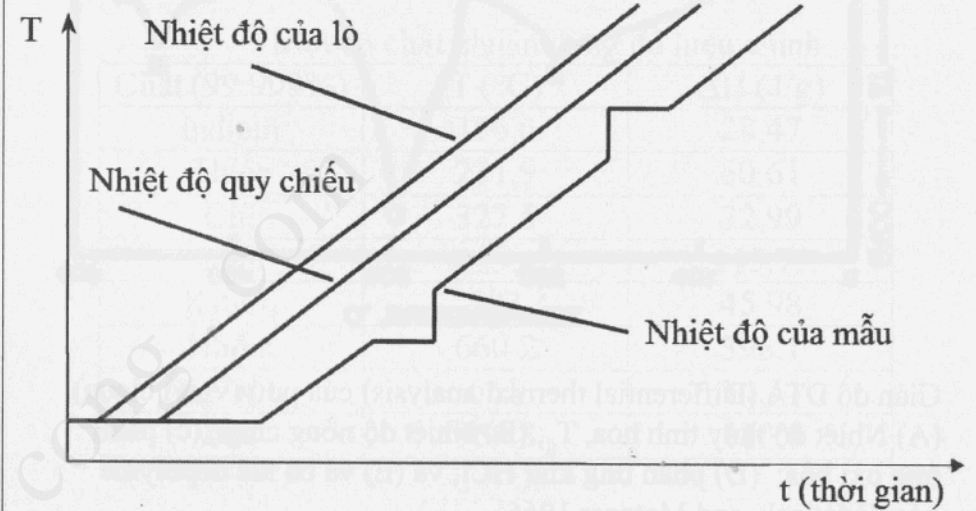
Differential Thermal Analyser



Hình 1 Hệ thống lò của thiết bị DTA.

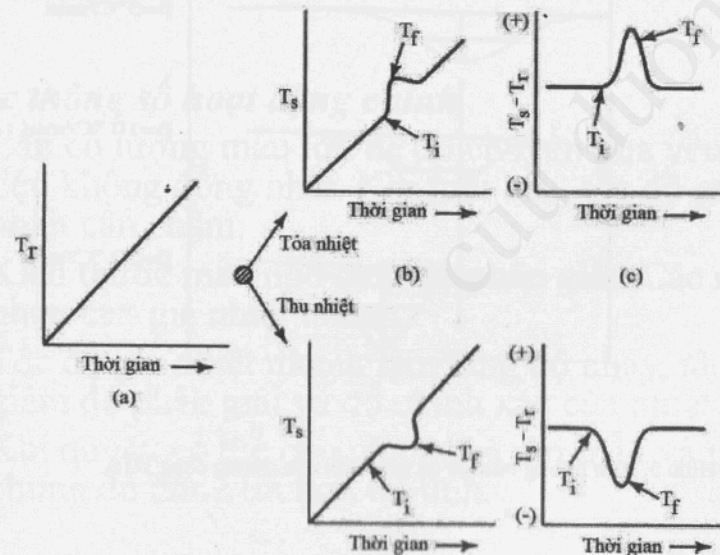
17

Differential Thermal Analyser



18

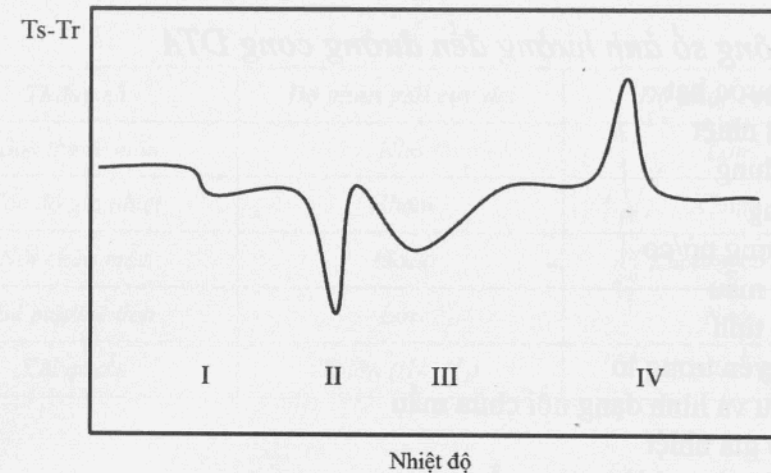
Differential Thermal Analyser



Hình 2 Nguyên tắc hoạt động của DTA và kết quả giản đồ phân tích DTA.

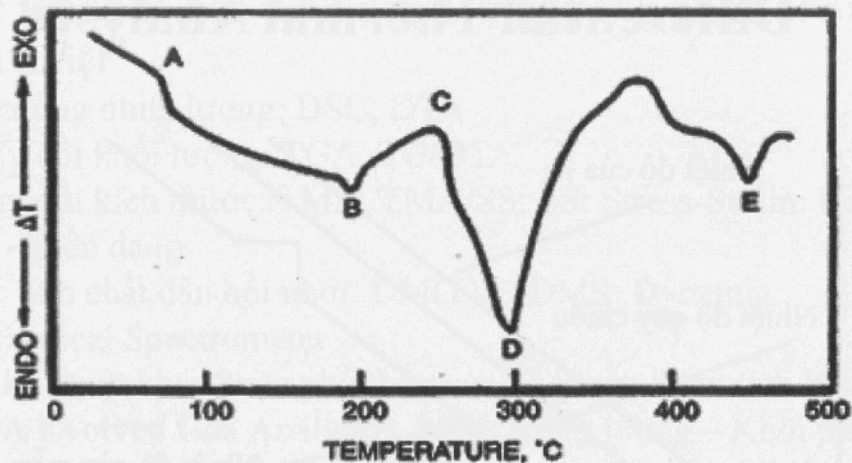
19

Đường cong DTA tổng quát



Hình 3. Giản đồ TGA tiêu biểu. I: Nhiệt độ chuyển pha thứ cấp (bậc hai); II: Mũi thu nhiệt do nóng chảy; III: Mũi thu nhiệt do phản ứng phân hủy hoặc phân ly, IV: Mũi tỏa nhiệt do thay đổi pha kết tinh.

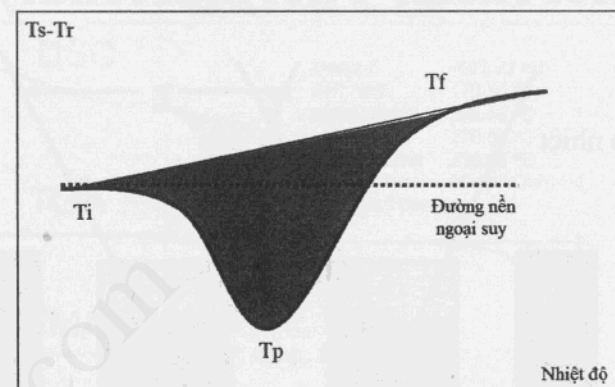
20



Giản đồ DTA (Differential thermal analysis) của poly(vinyl cloua):
 (A) Nhiệt độ thủy tinh hóa, T_g ; (B) Nhiệt độ nóng chảy; (c) phản ứng oxi hóa; (D) phản ứng khử HCl; và (E) và có thể depolyme hóa. [Matlack and Metzger, 1966]

21

Generalized DTA peak



Hình 4. Mũi TGA tiêu biểu. $\Delta H \times m = K \times A$; m: khối lượng, K: hệ số hiệu chỉnh, A: diện tích mũi.

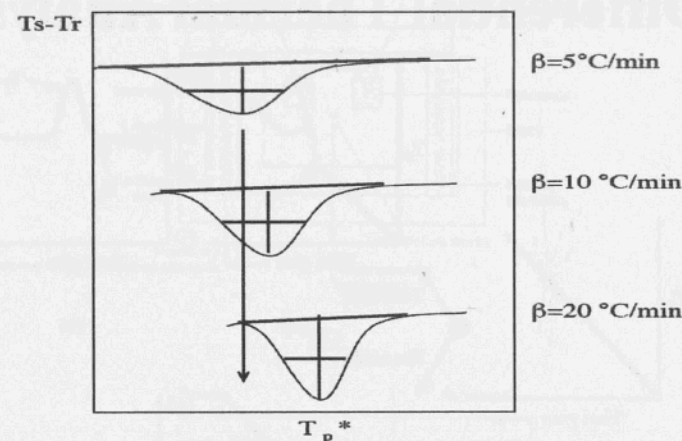
Hằng số hiệu chỉnh K có liên hệ đến hình dạng và độ dẫn nhiệt của nòng đựng mẫu và thường được xác định dựa vào các chất có nhiệt chuyển pha biết trước (xác định bằng thực nghiệm với máy thế hệ cũ)

22

Các thông số ảnh hưởng đến đường cong DTA

- Kích thước hạt
- Độ dẫn nhiệt
- Nhiệt dung
- Tỷ trọng
- Độ trương nở/co
- Lượng mẫu
- Độ kết tinh
- Khí quyển trong lò
- Vật liệu và hình dạng nòng chứa mẫu
- Tốc độ gia nhiệt
- Vị trí đặt cặp nhiệt trong mẫu

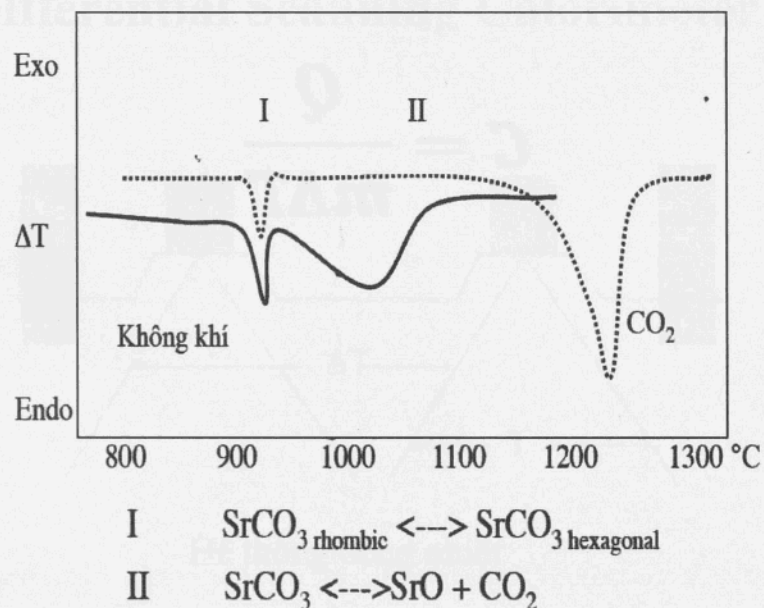
23



Hình 5. Ảnh hưởng của tốc độ gia nhiệt đến đường cong DTA.

24

Hình 6 Ảnh hưởng của khí quyển.



25

Một số chất chuẩn dùng để hiệu chỉnh

Chất (99.999%)	T (°C)	ΔH (J/g)
Indium	156,6	28,47
Thiếc	231,9	60,61
Chì	327,5	22,99
Kẽm	419.4	115.79
K ₂ SO ₄	583	45.98
Nhôm	660.2	398.1
K ₂ CrO ₄	665	54.34
Bạc	960.8	110.6

26

Các thông số hoạt động chính

- Cần có lượng mẫu lớn để đo chuyển pha yếu, vật liệu không đồng nhất. Khi mũi bầu, tốc độ gia nhiệt cần chậm.
- Kích thước mẫu nhỏ tăng độ phân giải. Các mũi nhọn cần gia nhiệt nhanh.
- Tốc độ gia nhiệt nhanh làm tăng độ nhạy, nhưng giảm độ phân giải và độ chính xác của nhiệt độ.
- Khí quyển có thể cho phản ứng với mẫu và nói chung đo động tốt hơn đo tĩnh.

27

Thông số	Độ phân giải cực đại	Độ nhạy cực đại
Kích thước mẫu	Nhỏ	Lớn
Tốc độ gia nhiệt	Chậm	Nhanh
Nồi chứa mẫu	block	Khoang cô lập
Bề mặt/thể tích	Lớn	Nhỏ
Khí quyển	K lớn (He, H ₂)	K nhỏ (chân không)

28

Một số ứng dụng của DTA và DSC trong phân tích vật liệu

- Khoảng nhiệt độ nóng chảy
- Tốc độ kết tinh và phản ứng
- Độ kết tinh
- Hiện tượng thủy tinh hóa
- Nhiệt dung
- Entalpy chuyển pha
- Định danh vùng vân tay
- Độ bền nhiệt và oxy hóa
- Phân tích copolyme và blend
- Hiện tượng tạo mầm
- Hồi phục biến dạng (Release of strains)
- Độ tinh chất
- Kiểm soát chất lượng
- Giản đồ pha
- Năng lượng tích
- Đánh giá mức độ nguy hại
- Chuyển pha meso (*Mesophase transitions*)
- Xúc tác
- Độ dẫn nhiệt

29

PHÂN TÍCH NHIỆT LƯỢNG KẾ QUÉT VI SAI (DSC)

$$C = \frac{Q}{m\Delta T}$$

30

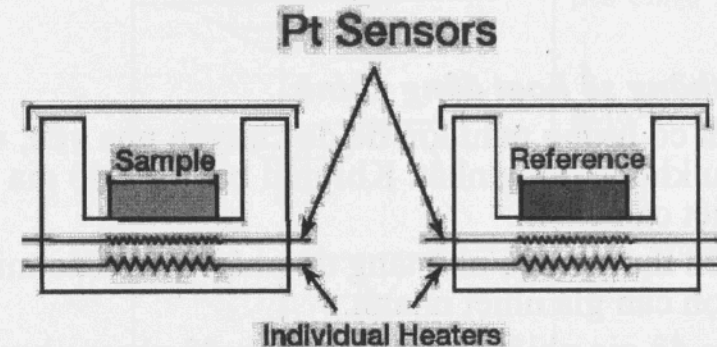
DSC

DSC bù công suất (power compensation) và DSC dòng nhiệt (heat flux).

- DSC bù công suất: giữ nhiệt độ của mẫu và chất chuẩn như nhau; đo dòng nhiệt cung cấp cho mẫu hoặc tỏa ra từ mẫu; có tốc độ gia nhiệt và làm nguội rất cao (tới 500°C/phút). Hoạt động giới hạn đến 750 °C
- DSC dòng nhiệt (heat flux): đo sự thay đổi nhiệt độ giữa mẫu đo và nồi chuẩn, như DTA → ΔT ; có tốc độ gia nhiệt và làm nguội chậm hơn (tối đa 30°C/phút). Hoạt động đến 1500 °C

31

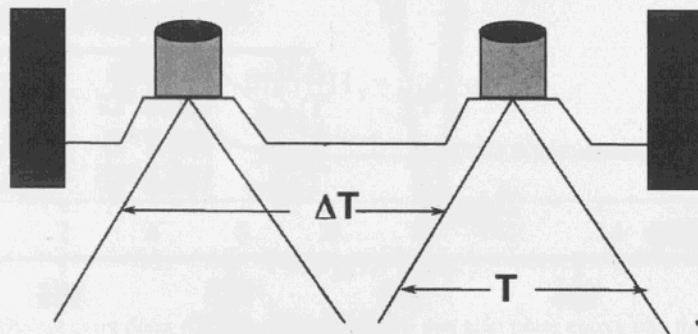
DSC Bù công suất



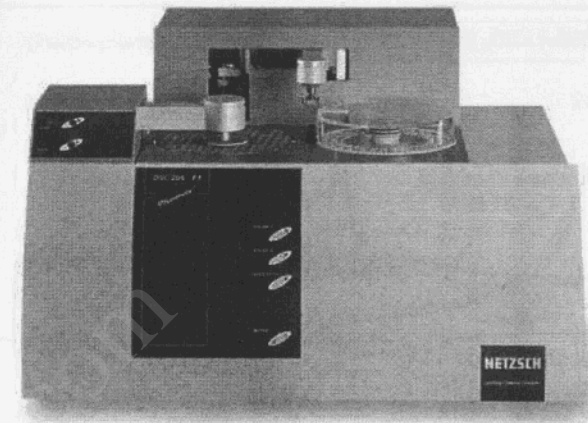
- Hai BP gia nhiệt độc lập; Đo trực tiếp ΔH ; Nhiệt kế Pt

32

Differential Scanning Calorimeter



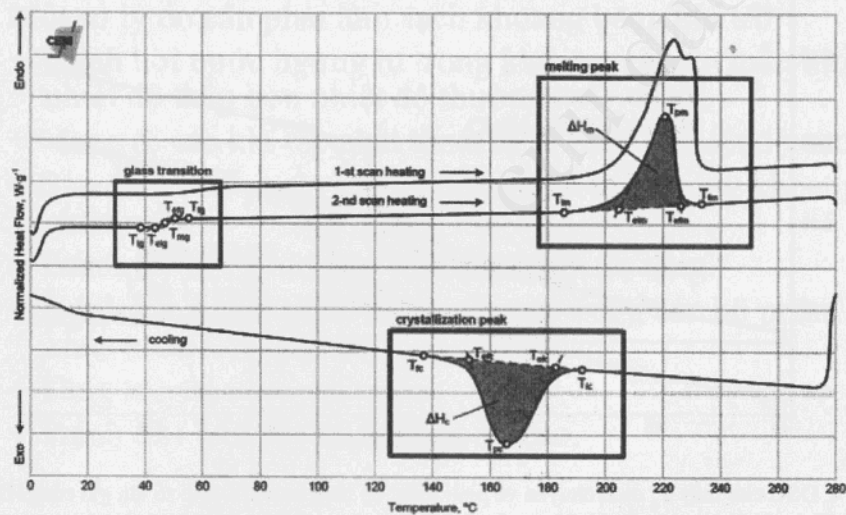
Hệ thống dòng nhiệt



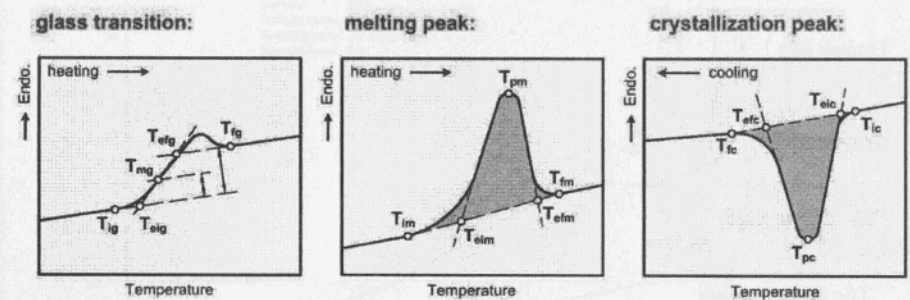
DSC 204 F1 Phoenix®

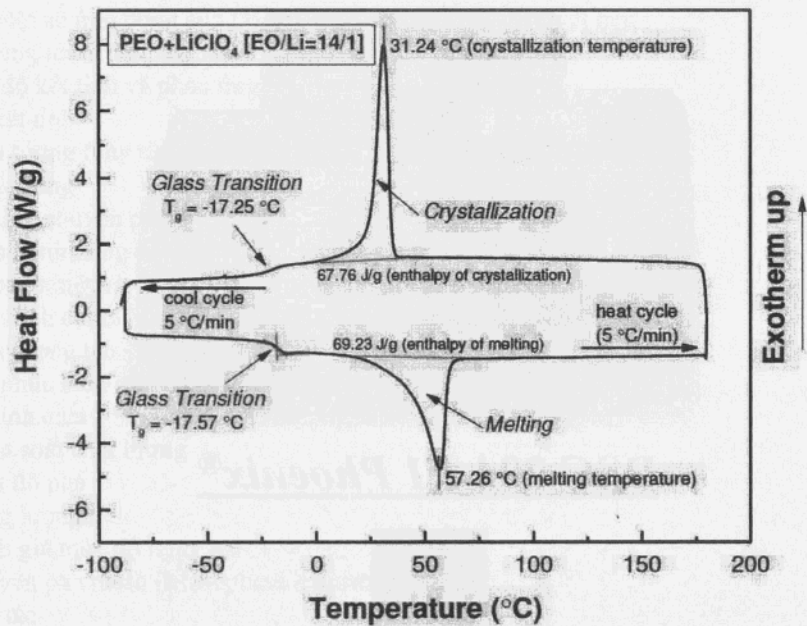


Kết quả từ phân tích DSC



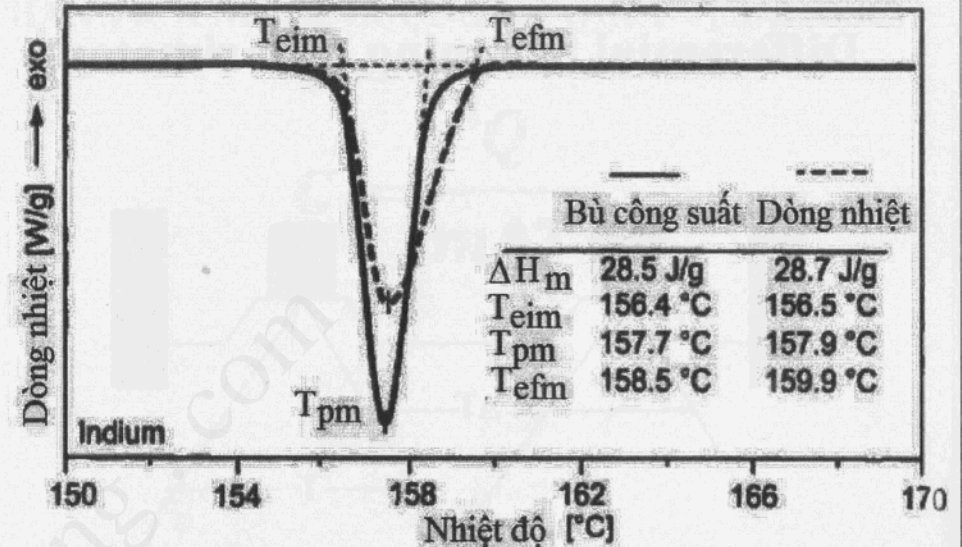
Kết quả từ phân tích DSC





<http://sites.psu.edu/jannamaranas/wp-content/uploads/sites/30040/2015/09/DSC.jpg>

37



Hình 11. Quá trình nóng chảy của kim loại Indium đo bằng DSC bù công suất và DSC dòng nhiệt. ΔH_m : nhiệt nóng chảy, T_{im}: nhiệt độ nóng chảy khởi điểm ngoại suy (extrapolated onset), T_{pm}: nhiệt độ nóng chảy tại đỉnh (peak), T_{fm}: nhiệt độ nóng chảy kết thúc điểm ngoại suy.

38

Các thông số hoạt động của DSC/DTA

Kích thước mẫu

Lai lịch nhiệt của mẫu

Đường nền

Truyền nhiệt

Tốc độ gia nhiệt

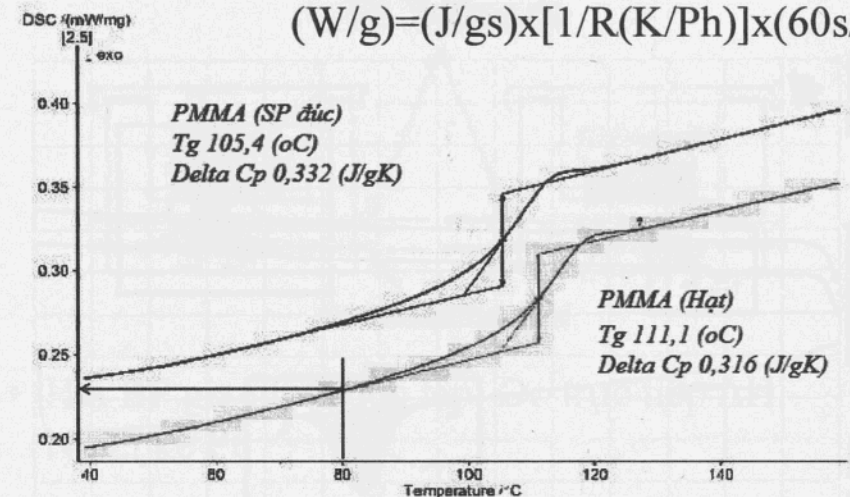
Tốc độ làm nguội

Khí làm sạch

39

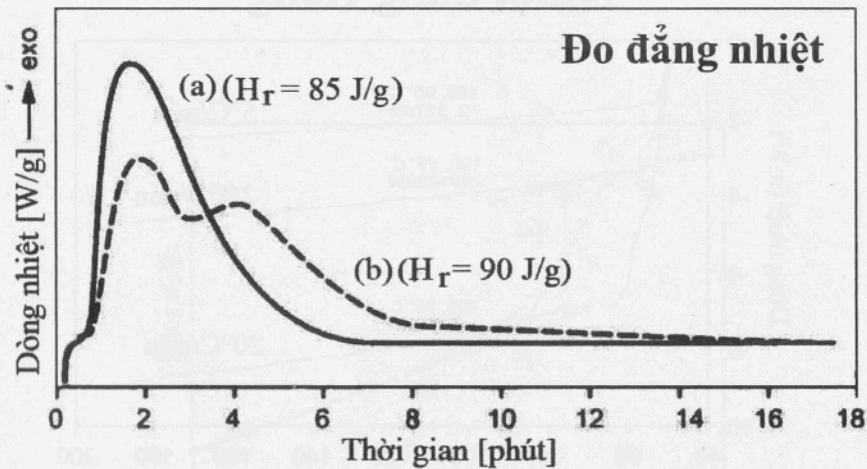
Lai lịch nhiệt của mẫu

$$(W/g) = (J/gs) \times [1/R(K/Ph)] \times (60s/ph)$$



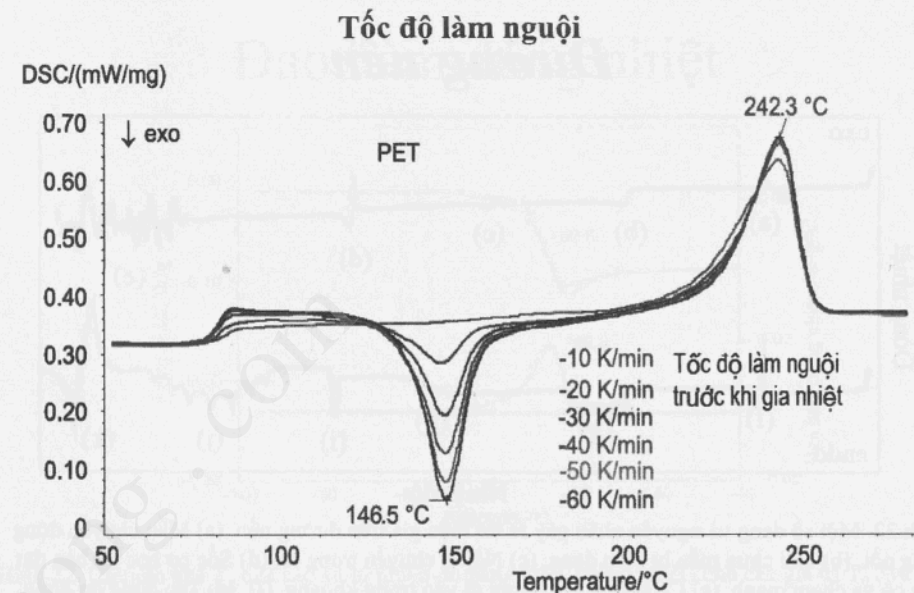
Hình 14. DSC cho thấy T_g dịch chuyển về phía nhiệt độ thấp hơn khi tăng số lần gia công. DSC 200 F3 Maia, khối lượng mẫu 11,54 mg (hạt), 12,5 mg (sp), tốc độ gia nhiệt 10K/phút

40



Hình 16. Đường cong đóng rắn đẳng nhiệt ở 140 °C của mẫu nhựa epoxy cho thấy (a) đường cong thông thường (đường liên tục) và (b) đường cong có vật liệu thoát khí nổi (đường đứt đoạn). Khối lượng mẫu khoảng 5 mg, khí làm sạch nitơ.

41



Hình 14. Chuyển hoá thủy tinh (75 – 85 °C), kết tinh nguội (146 °C), và nóng chảy (242 °C) phụ thuộc tốc độ làm nguội khác nhau – thay đổi độ kết tinh bằng DSC

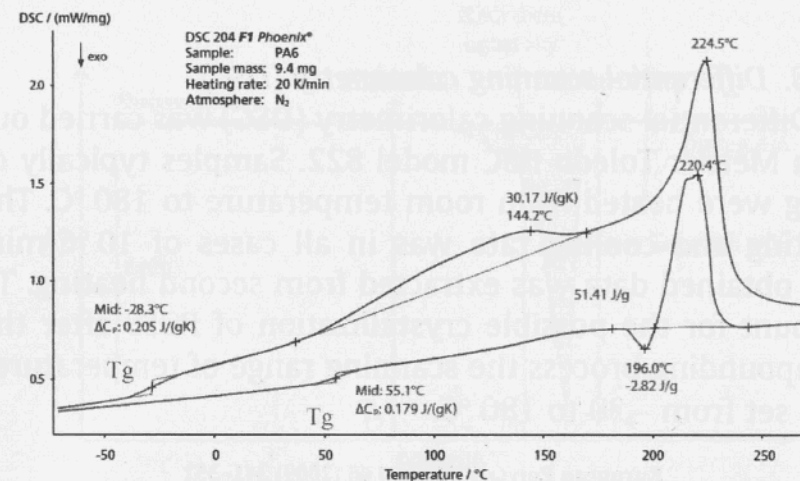
42

Khí làm sạch.

Một số lý do cần phải làm sạch khoang bằng khí trơ:

- + Tránh hơi nước ngưng tụ trong khoang và trên mẫu khi nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ thường.
- + Mang đi các khí tạp chất thoát ra từ mẫu ở nhiệt độ cao.
- + Bảo đảm khí quyển không đổi quanh mẫu trong khoang chứa mẫu.
- + Tránh tạo dòng khí xáo trộn khi nhiệt độ tăng.
- + Tránh sản phẩm giảm cấp ngưng tụ trong các bộ phận khác nhau của thiết bị.
- + Tăng truyền nhiệt vào mẫu.
- + Tránh oxy hóa khi đo ở nhiệt độ cao.

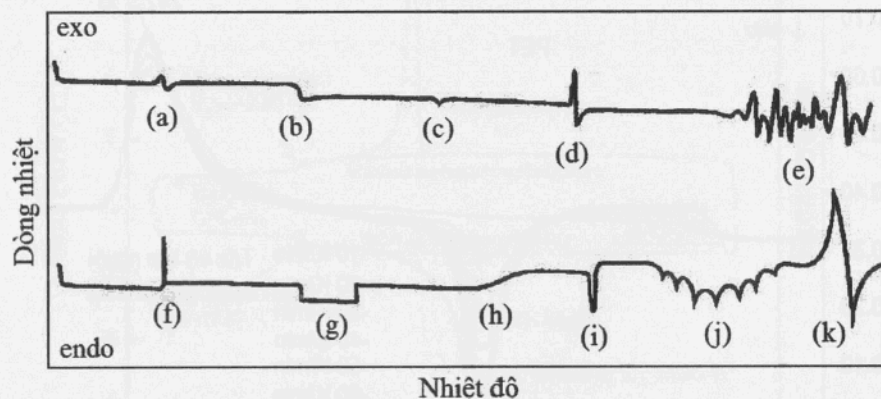
43



Hình 21. Quét nhiệt lần 1 (đường trên) và lần 2 (đường dưới) mẫu nylon-6 bằng DSC

44

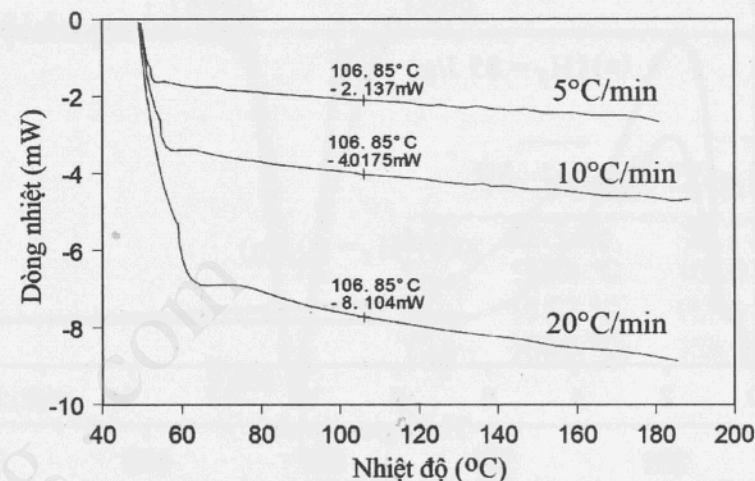
Đường nền



Hình 22. Một số dạng và nguyên nhân gây ra tín hiệu giả trên đường nền. (a) Mẫu chuyển động trong nồi, (b) Nồi chứa mẫu bị biến dạng, (c) Nồi di chuyển trong lò, (d) Sốc cơ học do búa đặt máy có va chạm mạnh, (e) Có không khí nguội đi vào trong khoang, (f), (g) Tác động do dòng điện không ổn định, (h) Thay đổi khí quyển, (i) Nắp nồi bị bật, (j) Lỗ thoát trên nồi đóng/mở do thăng hoa, (k) Đầu dò bị dơ.

45

Nhiệt dung riêng



Hình 23. Tốc độ gia nhiệt làm thay đổi dòng nhiệt.

$$C_p = \frac{E \times H \times 60(s/min)}{HR \times m}$$

C_p : Nhiệt dung riêng J/g°C
 E : hằng số hiệu chỉnh không có đơn vị.
 H : dòng nhiệt mW
 HR : tốc độ gia nhiệt °C/phút
 m : khối lượng mẫu (mg)

46

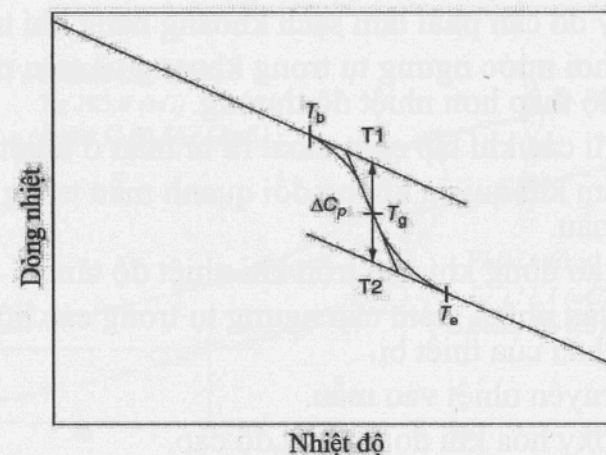
Thông tin về PP phân tích DSC

2.2.3. Differential scanning calorimetry (DSC)

Differential scanning calorimetry (DSC) was carried out on a Mettler Toledo DSC model 822. Samples typically of 4 mg were heated from room temperature to 180 °C. The heating and cooling rate was in all cases of 10 °C/min. The obtained data was extracted from second heating. To account for the possible crystallization of POSS after the compounding process the scanning range of temperatures was set from –30 to 180 °C.

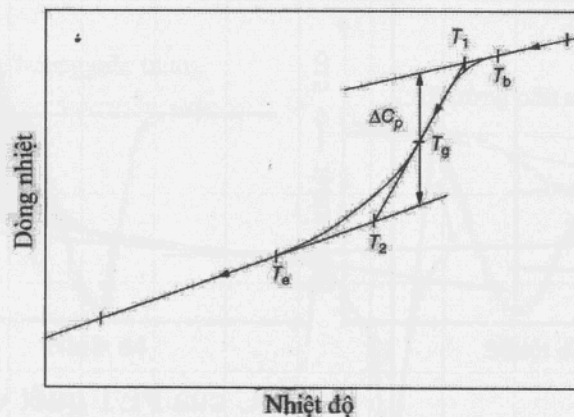
European Polymer Journal 45 (2009) 341–352

47



Hình 28. Xác định T_g trong thí nghiệm gia nhiệt từ một đường cong DSC lý tưởng (endo hướng xuống). Trong đường cong DSC này không có mũi trề, cũng là trường hợp ít khi gặp. Độ cao của mũi tên hai chiều tỷ lệ với nhiệt dung tăng tại chuyển pha thủy tinh.

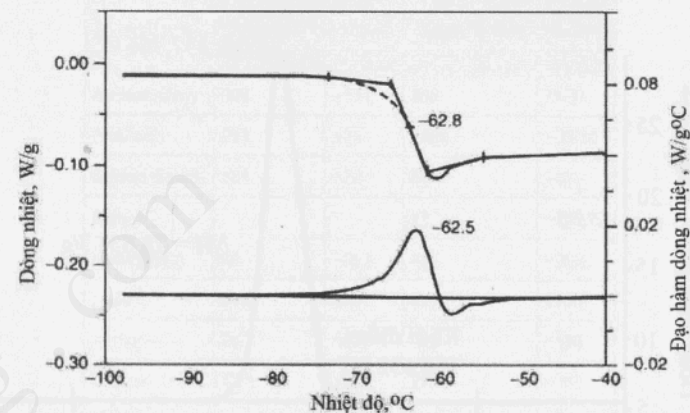
48



Hình 29. Xác định chuyển pha thủy tinh trong thí nghiệm làm nguội từ một đường cong DSC lý tưởng (endo hướng xuống).

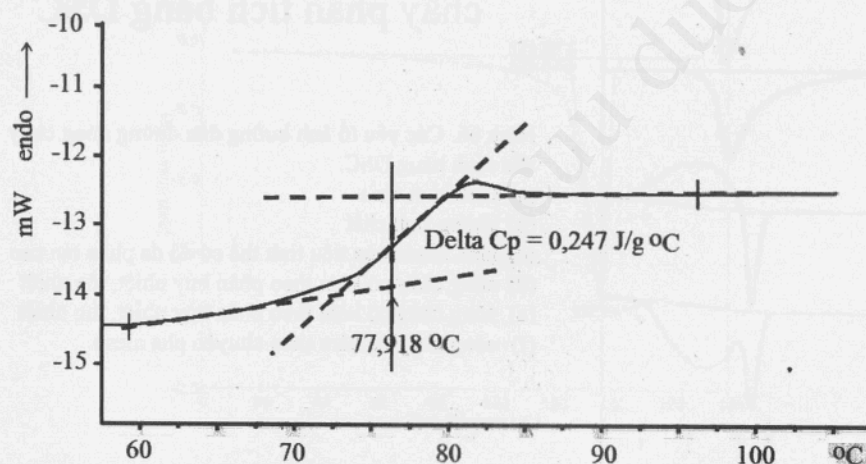
49

Đạo hàm dòng nhiệt



Hình 32. Chuyển pha T_g của cao su tự nhiên đo bằng DSC (dòng nhiệt) cho các giá trị $T_{0.5}$ và T_p . Tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$.

50

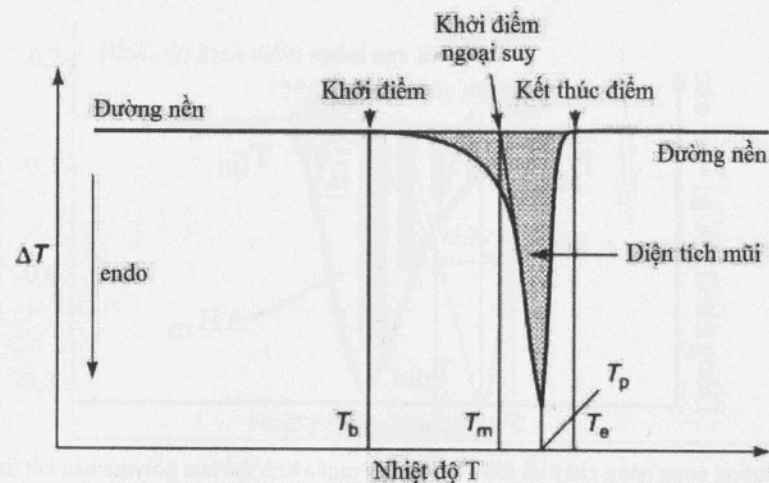


Hình 33. Đường cong nhiệt của PET sau khi làm nguội nhanh (tốc độ $200^\circ\text{C}/\text{phút}$) với T_g được xác định từ nửa độ cao (nửa C_p)

51

4.2. Quá trình nóng chảy, kết tinh

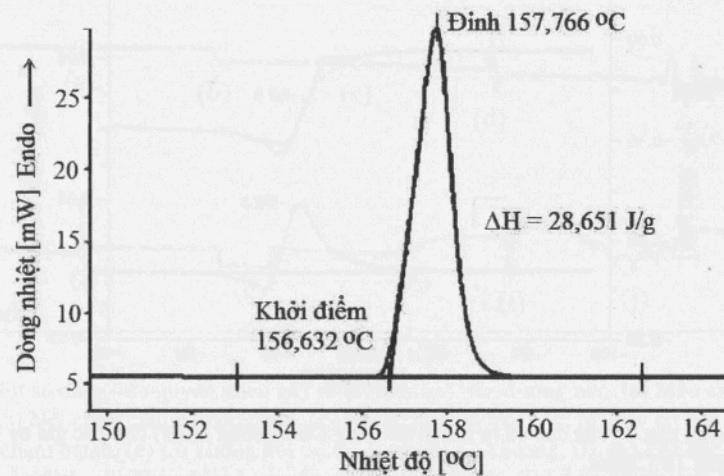
4.2.1. Nhiệt độ nóng chảy



Hình 62. Bốn nhiệt độ đặc trưng của quá trình nóng chảy. Ngoài ra còn có diện tích mũi (nhiệt chuyển pha) và thời gian thí nghiệm.

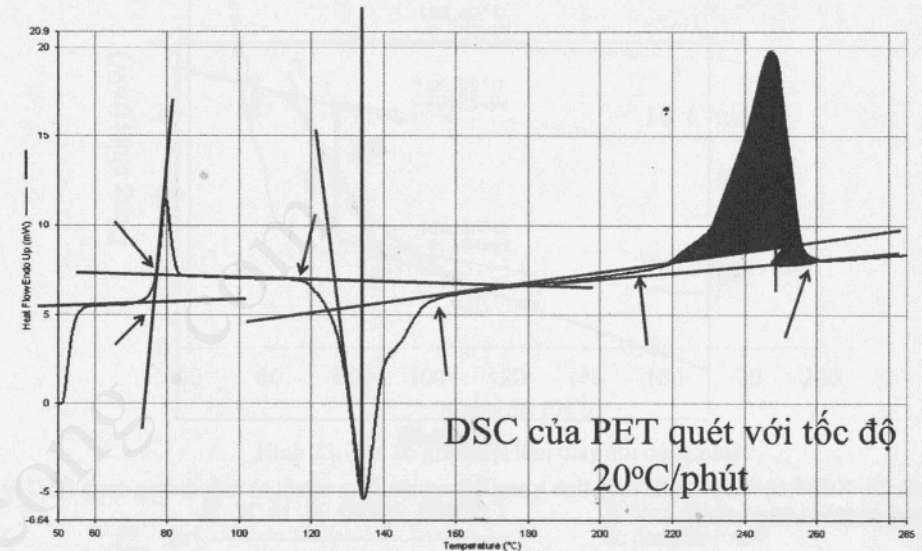
52

4.2.1. Nhiệt độ nóng chảy



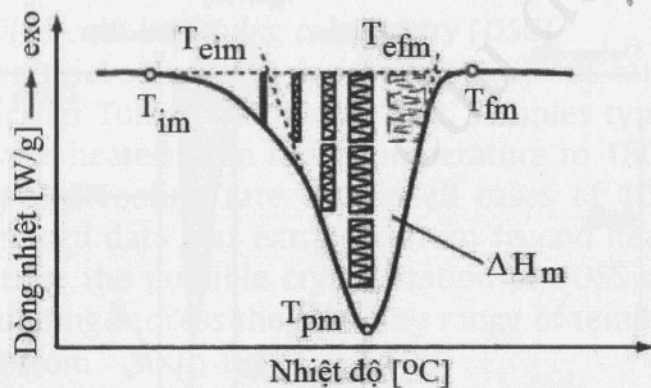
Hình 63. Đường cong nhiệt của quá trình nóng chảy của indium có tính diện tích mũi, nhiệt độ khởi điểm và nhiệt độ đỉnh.

4.2.1. Nhiệt độ nóng chảy



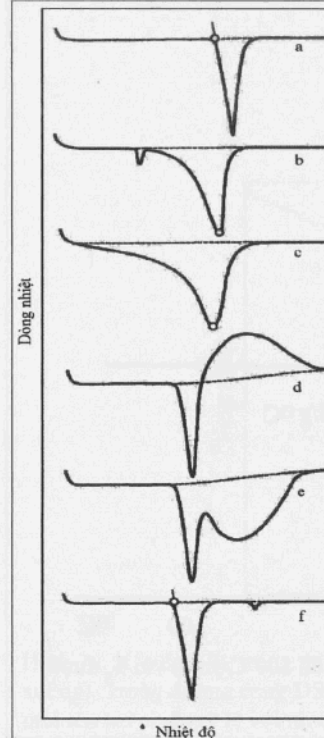
54

4.2.1. Nhiệt độ nóng chảy



Hình 64. Đường cong nóng chảy và phân bố độ dày phiên tinh thể của polyme bán kết tinh. T_{im} : nhiệt độ nóng chảy khởi điểm thực, T_{eim} : nhiệt độ nóng chảy khởi điểm ngoại suy, T_{pm} : nhiệt độ nóng chảy đỉnh, T_{efm} : nhiệt độ nóng chảy kết thúc điểm ngoại suy, T_{fm} : nhiệt độ nóng chảy kết thúc điểm thực, ΔH_m : nhiệt nóng chảy.

4.2.2. Cấu trúc ảnh hưởng đến hình dạng đường nóng chảy phân tích bằng DSC

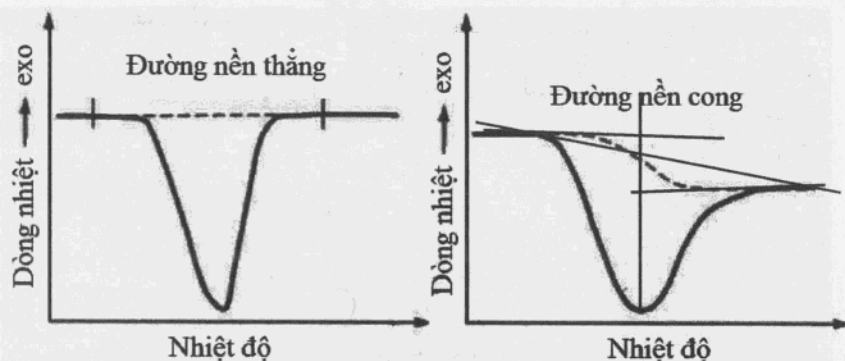


Hình 66. Các yếu tố ảnh hưởng đến đường nóng chảy xác định bằng DSC.

- (a) Chất tinh chất
- (b) không tinh chất
- (c) kích thước của tiểu tinh thể có độ đa phân tán cao
- (d) nóng chảy có kèm theo phân hủy nhiệt, tỏa nhiệt
- (e) nóng chảy có kèm theo phân hủy nhiệt, thu nhiệt
- (f) nóng chảy có kèm theo chuyển pha meso

56

4.2.3. Entalpy nóng chảy



$$\% \text{ Kết tinh } \chi = (\Delta H_m / \Delta H_u) \times 100\%$$

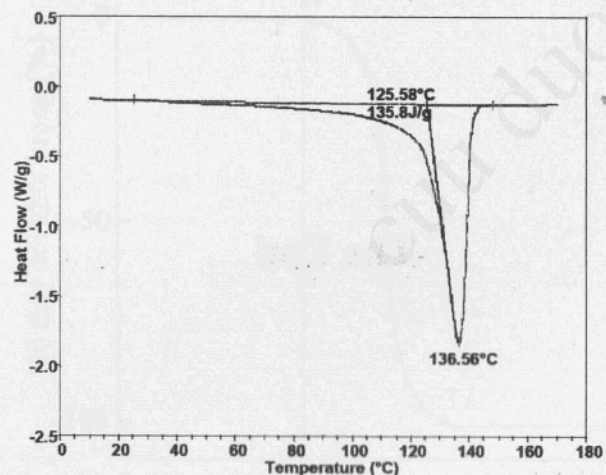
57

4.2.3. Entalpy nóng chảy

Substance	Latent Heat Fusion kJ/kg	Melting Point °C	Latent Heat Vaporization kJ/kg	Boiling Point °C
Alcohol, ethyl	108	-114	855	78.3
Ammonia	339	-75	1369	-33.34
Carbon dioxide	184	-78	574	-57
Helium			21	-268.93
Hydrogen(2)	58	-259	455	-253
Lead ^[4]	24.5	327.5	871	1750
Nitrogen	25.7	-210	200	-196
Oxygen	13.9	-219	213	-183
R134a		-101	215.9	-26.6
Toluene		-93	351	110.6
Turpentine			293	
Water	334	0	2260 (at 100°C)	100

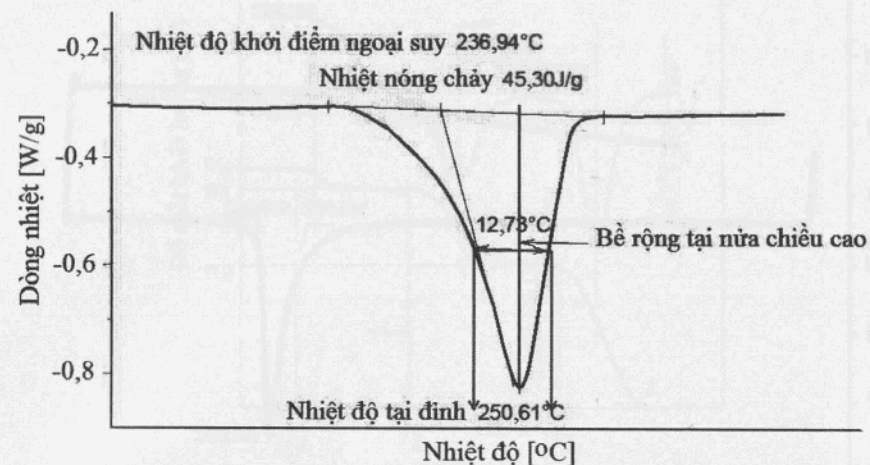
58

Một mẫu polyetylen được phân tích bằng DSC, gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến 180°C, tốc độ 10°C/phút trong khí quyển nitơ. Roger L. Blaine, Determination of Polymer Crystallinity by DSC, TA Instruments.



Với mẫu PE có độ kết tinh 100%, $\Delta H_u = 293 \text{ J/g}$, từ đó tính được độ kết tinh của mẫu này là $X(\%) = (135,8/293) \times 100\% = 46,3\%$, nhiệt độ nóng chảy khởi điểm là 125,58°C và nhiệt độ nóng chảy đỉnh là 136,56°C.

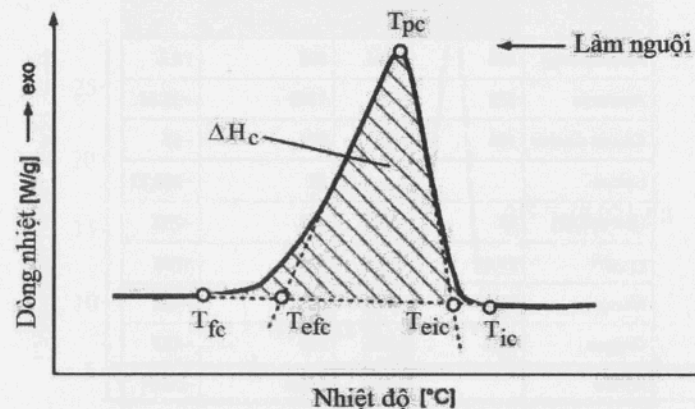
4.2.4. Bề rộng của nửa chiều cao mũi nóng chảy (hay kết tinh)



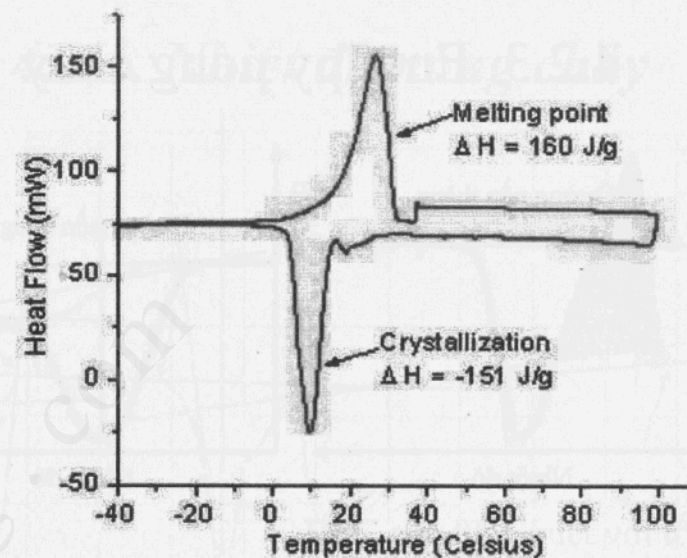
Hình 69. Bề rộng tại nửa chiều cao của mũi nóng chảy.

60

4.2.6. Xác định nhiệt độ tái kết tinh khi làm nguội



Hình 76. Các nhiệt độ đặc trưng của đường cong kết tinh theo ISO 11357-3 và ISO 11357-1. T_{ic} : Nhiệt độ khởi điểm: bắt đầu kết tinh, điểm bắt đầu lệch khỏi đường nền, giới hạn trên để lấy tích phân nhằm tính enthalpy. T_{eic} : khởi điểm ngoại suy, T_{pc} : nhiệt độ tại đỉnh, T_{efc} : kết thúc điểm ngoại suy, T_{fc} : kết thúc điểm, ΔH_c : nhiệt kết tinh.

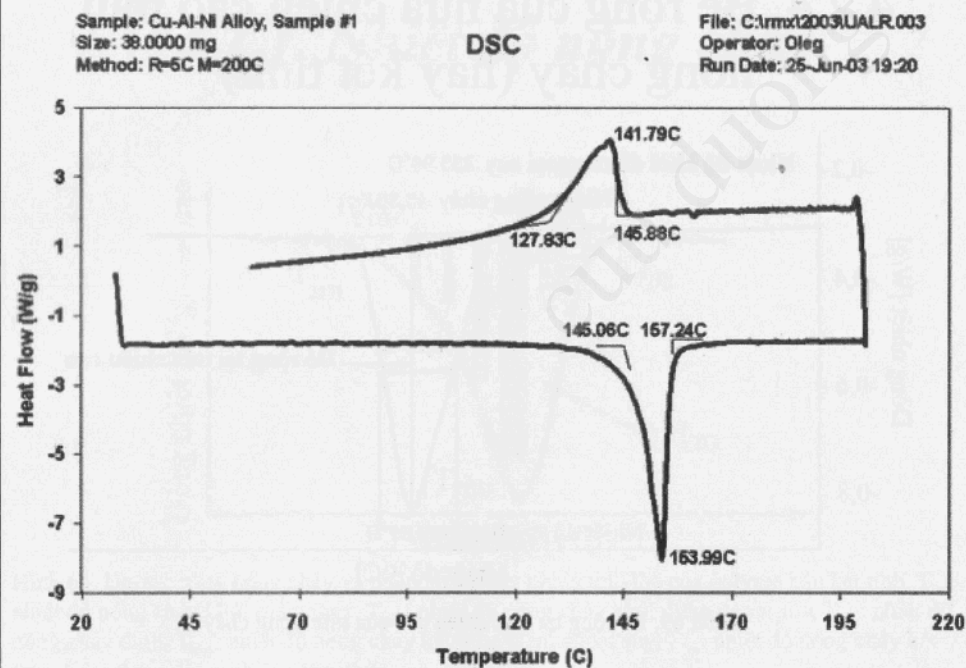


Sample 4: PEG 900 (polyethelyne glycol, molecular weight (MW) = 900 g/mole)

Measured Mass: 25.87 mg; Pan used: 50mL, vented (with holes)

1) Hold for 3.0 min at -40.00° C; 2) Heat from -40.00° C to 110.00° C at 10.00° C/min
3) Hold for 3.0 min at 110.00° C; 4) Cool from 110.00° C to -40.00° C at 10.00° C/min

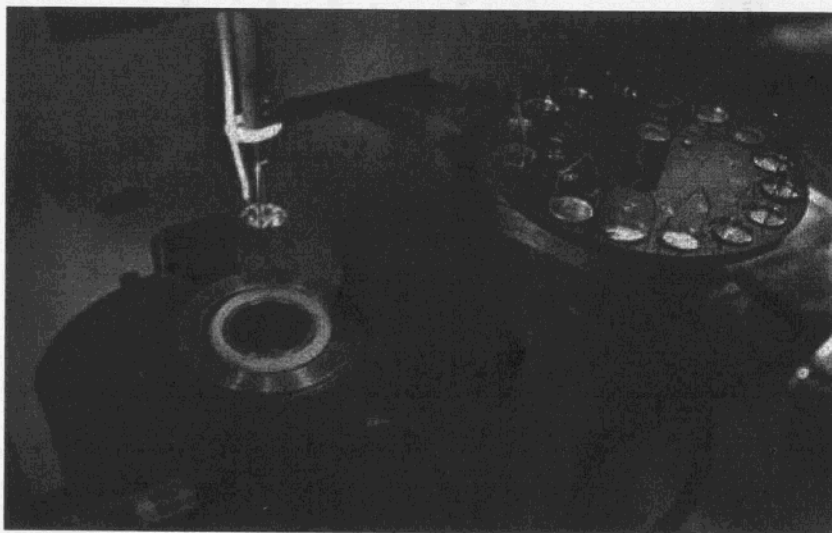
62



The End

64

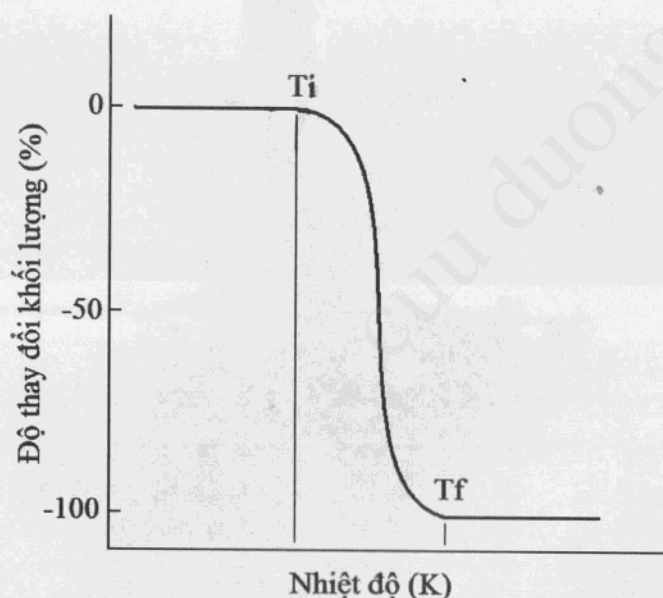
TGA ANALYSIS



Phân tích nhiệt trọng lượng

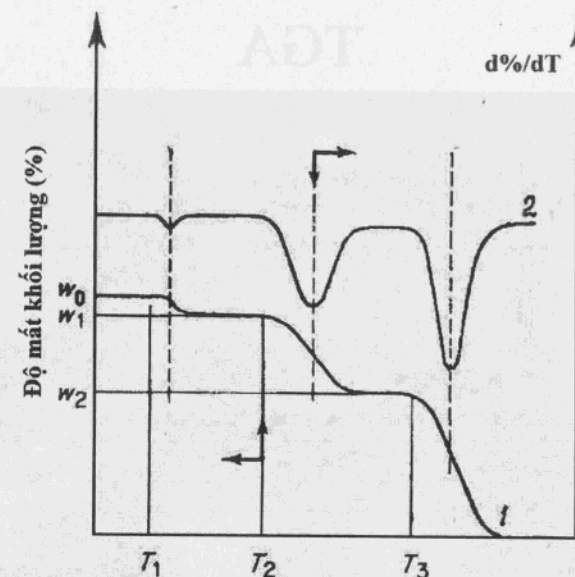
- Phân tích nhiệt trọng lượng (Thermogravimetric Analysis – TGA hoặc thermogravimetry - TG) là phương pháp đo liên tục độ thay đổi khối lượng và tốc độ thay đổi khối lượng của mẫu vật liệu theo nhiệt độ hoặc thời gian khi mẫu được gia nhiệt trong lò có môi trường được kiểm soát.

2



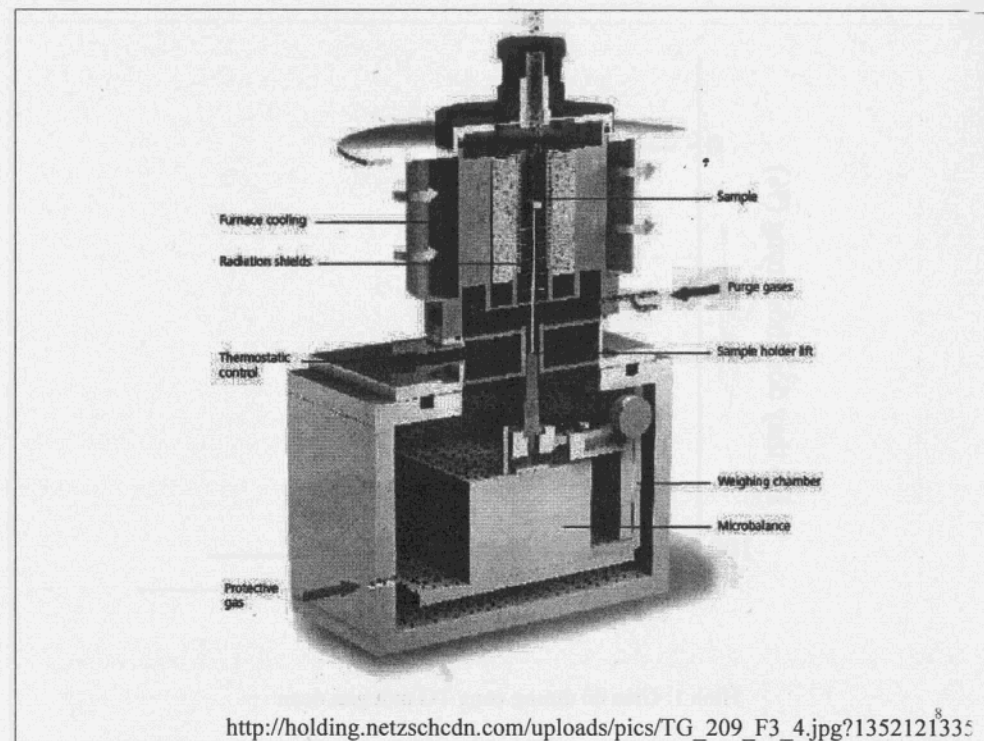
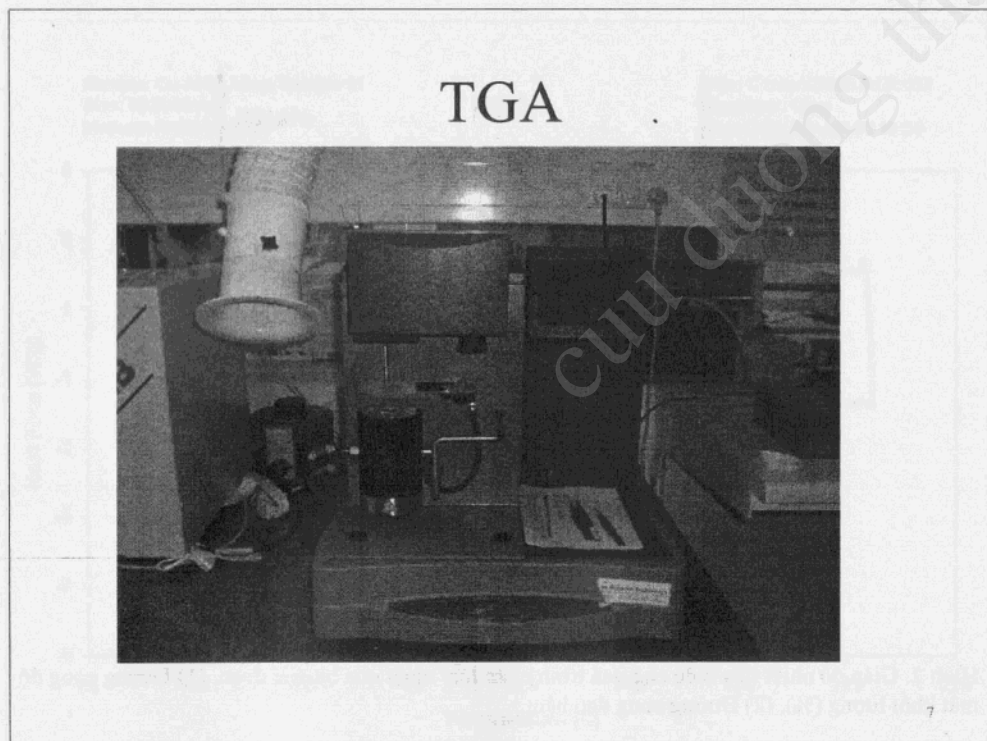
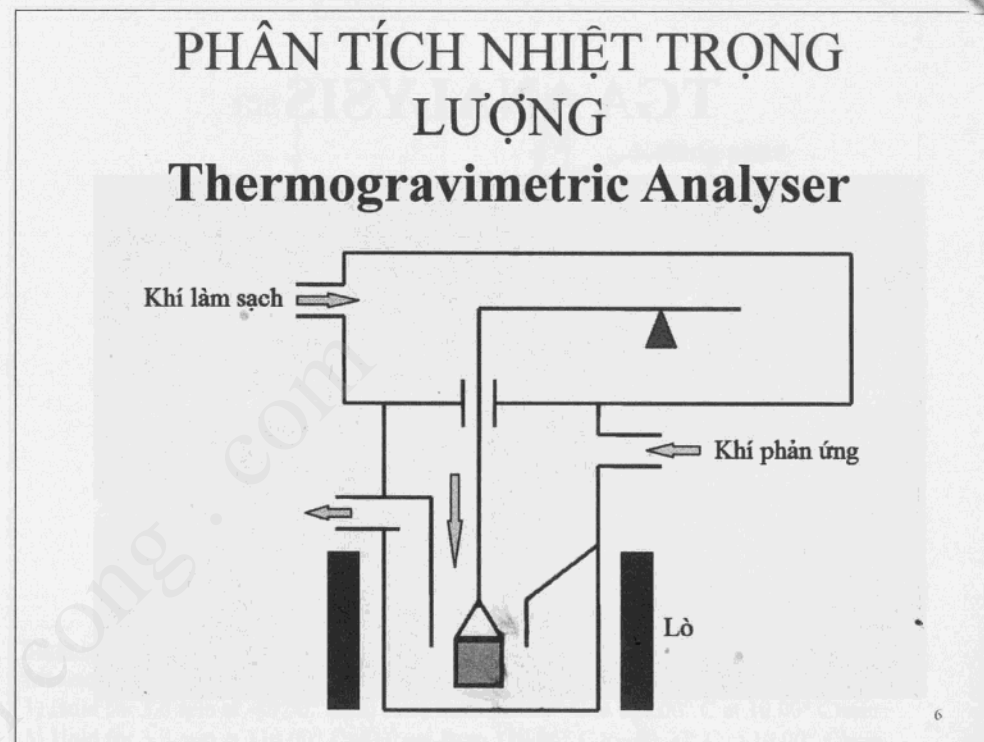
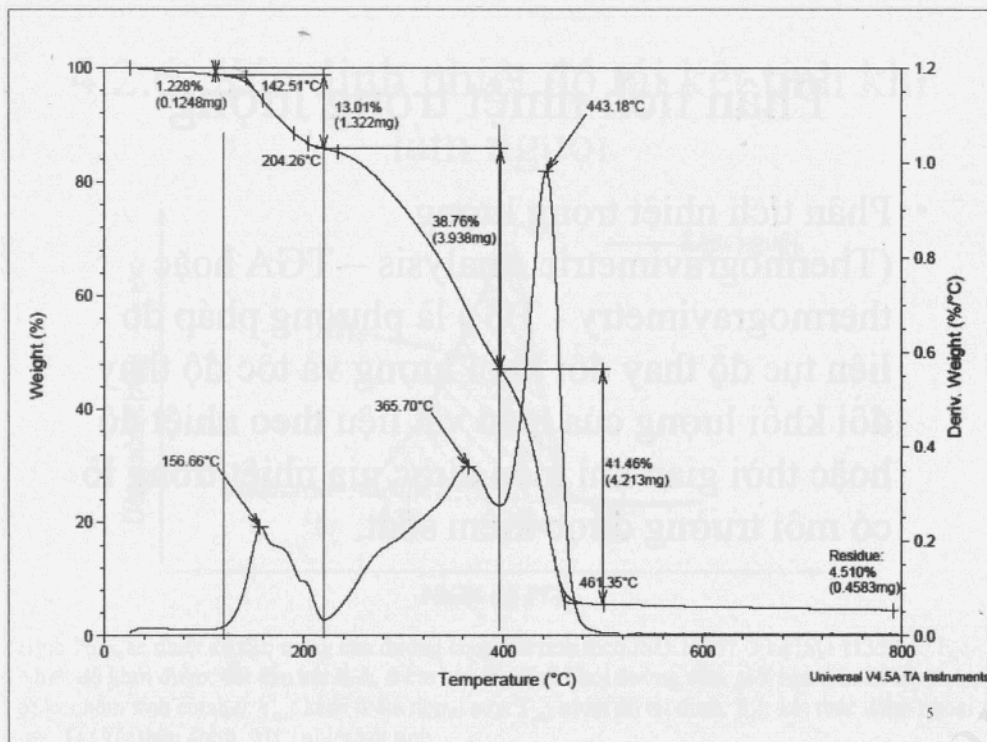
Hình 1. Giảm đồ đường cong TG một giai đoạn

3

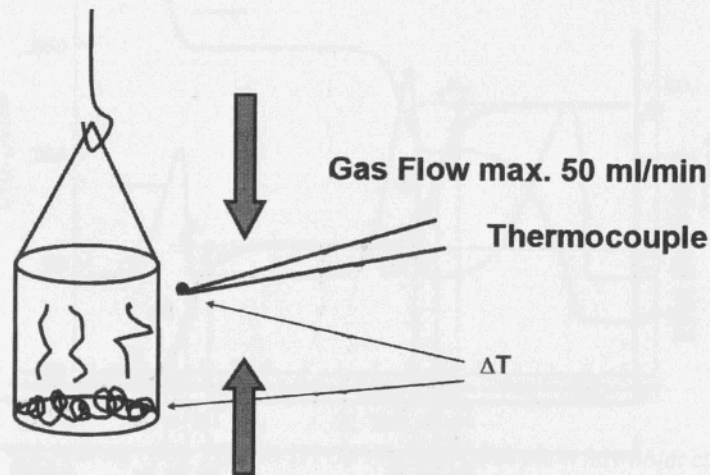


Hình 2. Giảm đồ nhiệt tiêu biểu cho quá trình phân hủy nhiệt qua ba giai đoạn. (1) Đường cong độ mất khối lượng (%), (2) Đường cong đạo hàm

4

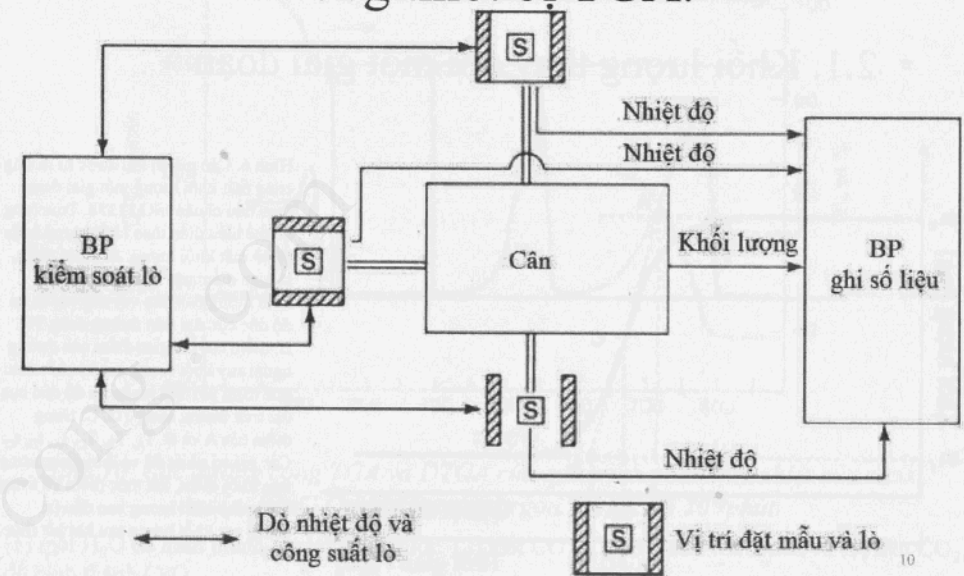


Thermogravimetric Analyser

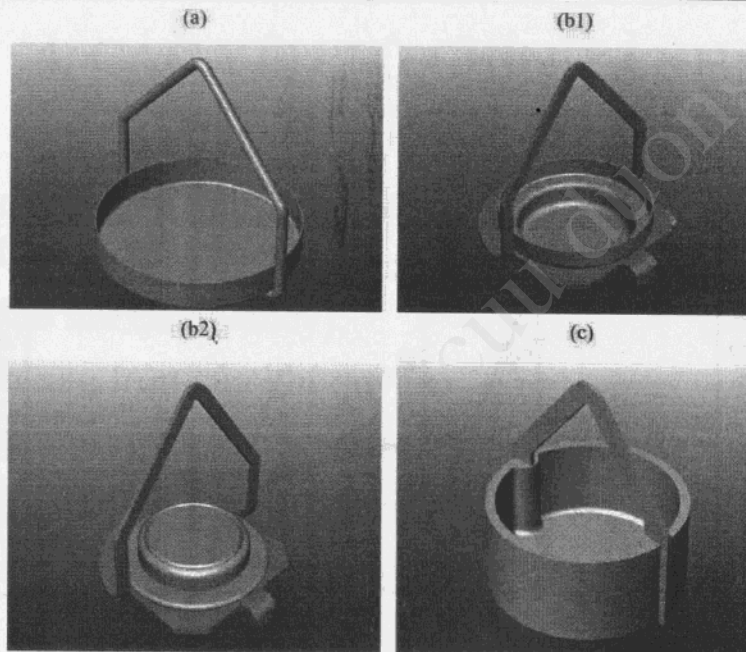


9

Hình 3. Sắp xếp tiêu biểu các bộ phận trong thiết bị TGA.



10



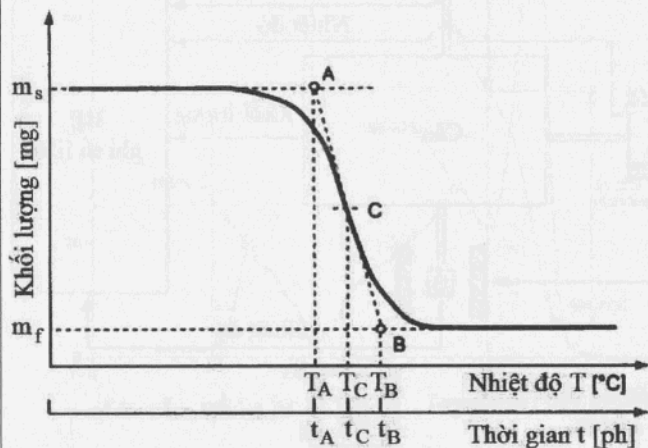
Hình 5. Các loại nồi chứa mẫu: (a) Platinum, 50 và 100 μ L; (b) Nhôm, 80 μ L, có thể để hở (b1), hay có nắp đậy (b2), hoặc có đóng kín; (c) ceramic, 250 μ L (TA Instruments).

- Nồi chứa mẫu bằng nhôm thường dùng khi nhiệt độ dưới 600 °C. Khi đo ở nhiệt độ cao hơn, cần dùng nồi bằng platin.
- Trong khoảng nhiệt độ 1500–1700 °C, cần dùng dây điện trở gia nhiệt là molybden disilica (molybdenum disilicide /Super Kanthal) hoặc silic cacbua (silicon carbide / Global) và nồi chứa mẫu bằng platin hoặc hợp kim của platin.

12

2. CÁC THÔNG SỐ XÁC ĐỊNH ĐƯỢC TỪ ĐƯỜNG CONG TGA VÀ DTG

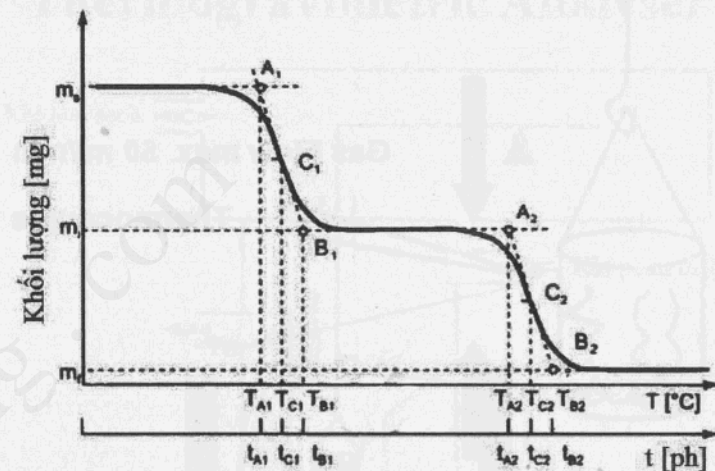
• 2.1. Khối lượng thay đổi một giai đoạn



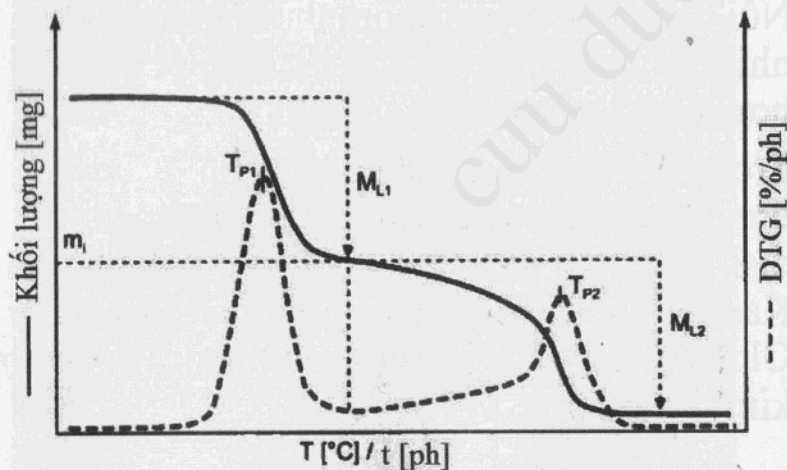
Hình 6. Các giá trị thu được từ đường cong mất khối lượng một giai đoạn theo tiêu chuẩn ISO 11358. Trục tung có thể biểu diễn theo khối lượng hoặc % độ mất khối lượng. A: Khởi điểm, là giao điểm của đường ngoại suy khối lượng ban đầu với tiếp tuyến tại độ dốc cực đại trên đường cong TG. B: điểm cuối là giao điểm của đường ngoại suy khối lượng sau khi kết thúc quá trình với tiếp tuyến tại độ dốc cực đại trên đường cong TG. C: trung điểm của A và B. T_A , T_B , T_C , t_A , t_B , t_C : Các giá trị nhiệt độ và thời gian tương ứng khởi điểm, kết thúc điểm và trung điểm. m_s : khối lượng ban đầu (s: start); m_f : khối lượng sau khi kết thúc.

13

2.2. Khối lượng thay đổi nhiều giai đoạn

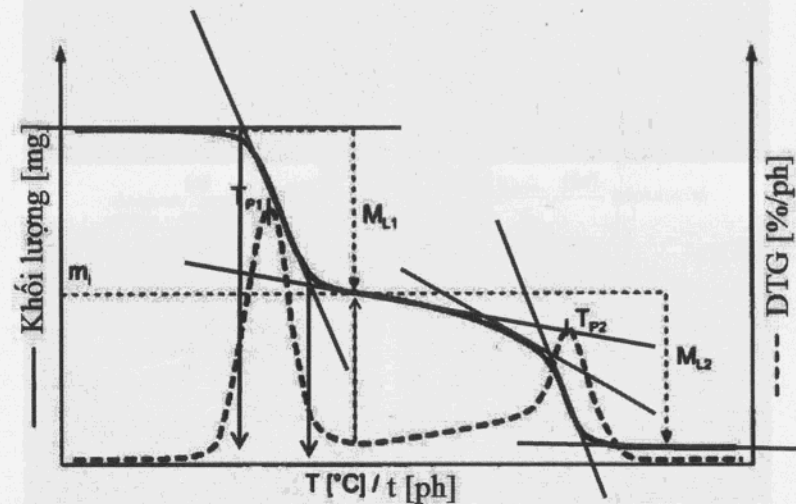


Hình 7. Các giá trị thu được từ đường cong mất khối lượng 2 giai đoạn theo tiêu chuẩn ISO 11358. Xem chú thích trên Hình 6.



Hình 9. Sử dụng đường DTG để xác định các thông số của hai quá trình mất khối lượng khác nhau.

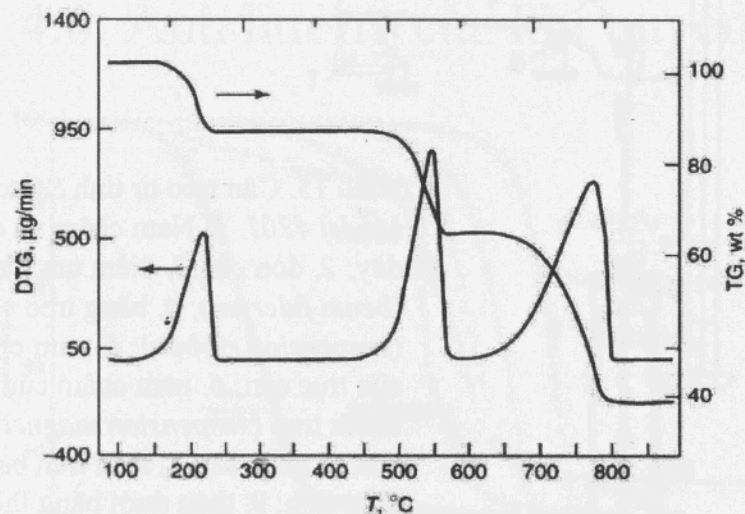
15



Hình 9. Sử dụng đường DTG để xác định các thông số của hai quá trình mất khối lượng khác nhau.

16

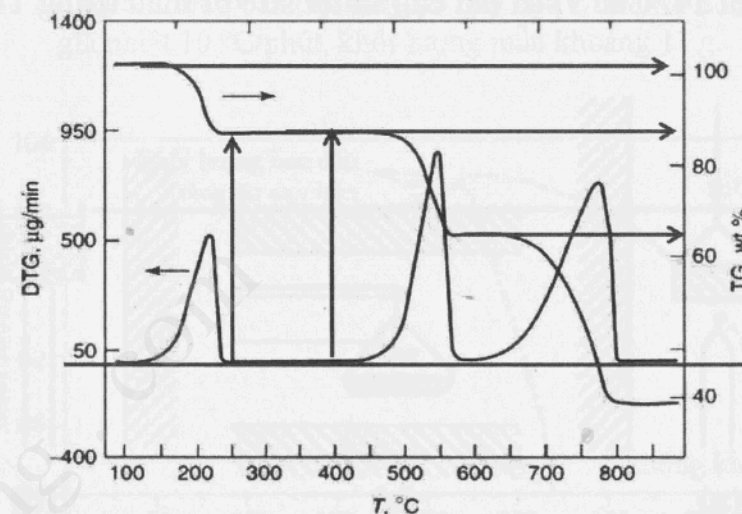
3.1. Hiệu chỉnh khối lượng



Hình 10. Các đường cong TGA và DTGA của quá trình phân hủy nhiệt của canxi oxalat ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) trong argon với tốc độ 20°/phút.

(1) mất H_2O để hình thành oxalat khan nước, (2) mất CO để hình thành cacbonat, và (3) mất CO_2 để hình thành CaO.

3.1. Hiệu chỉnh khối lượng



Hình 10. Các đường cong TGA và DTGA của quá trình phân hủy nhiệt của canxi oxalat ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) trong argon với tốc độ 20°/phút.

(1) mất H_2O để hình thành oxalat khan nước, (2) mất CO để hình thành cacbonat, và (3) mất CO_2 để hình thành CaO.

4. CÁC YẾU TỐ CHÍNH ẢNH HƯỞNG ĐẾN TG

Các thông số ảnh hưởng đến khối lượng đo được:

- tính nổi (Buoyancy),
- sự xáo trộn của khí quyển,
- sự ngưng tụ và phản ứng,
- lực tĩnh điện và từ trường,
- tính trôi điện (Electronic drift).

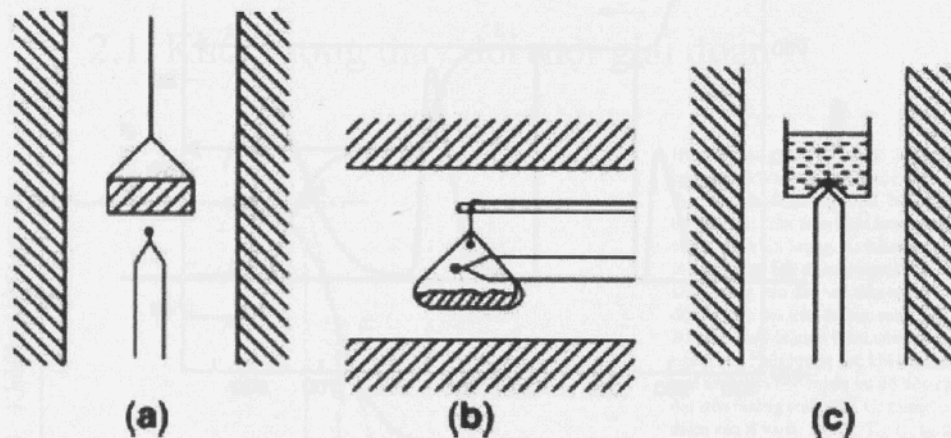
4. CÁC YẾU TỐ CHÍNH ẢNH HƯỞNG ĐẾN TG

Các thông số ảnh hưởng đến nhiệt độ đo được:

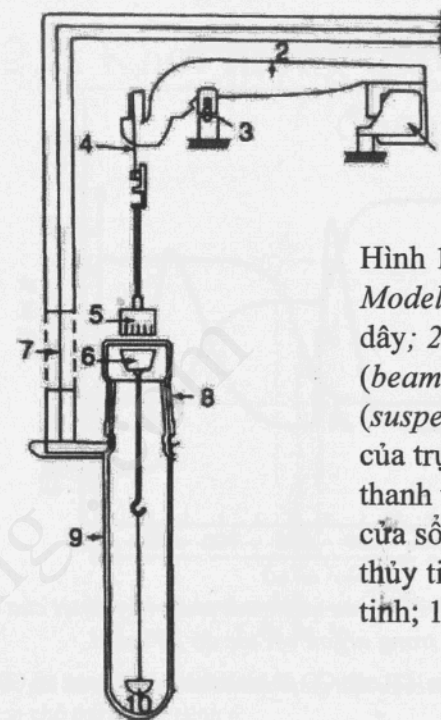
- tốc độ gia nhiệt,
- độ dẫn nhiệt,
- entalpy của quá trình,
- sắp xếp mẫu, lò và đầu dò,
- sai lệch điện.

Tuy nhiên để đo khối lượng chính xác sẽ dễ hơn đo nhiệt độ.

Hình 14. Các vị trí đặt cặp nhiệt so với mẫu trong TGA.



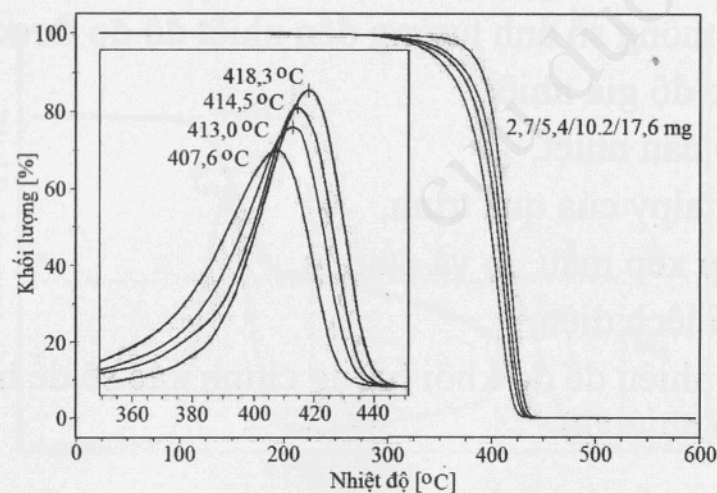
21



Hình 15. Cân treo từ tính *Sartorius Model 4201*. 1, Nam châm và cuộn dây; 2, đòn cân; 3, điểm tựa đòn cân (*beam fulcrum*); 4, băng treo (*suspension ribbon*); 5, nam châm của trục cân; 6, nam châm của thanh treo (*suspension magnet*); 7, cửa sổ quan sát; 8, thân trên bằng thủy tinh; 9, thân dưới bằng thủy tinh; 10, chén đựng mẫu.

22

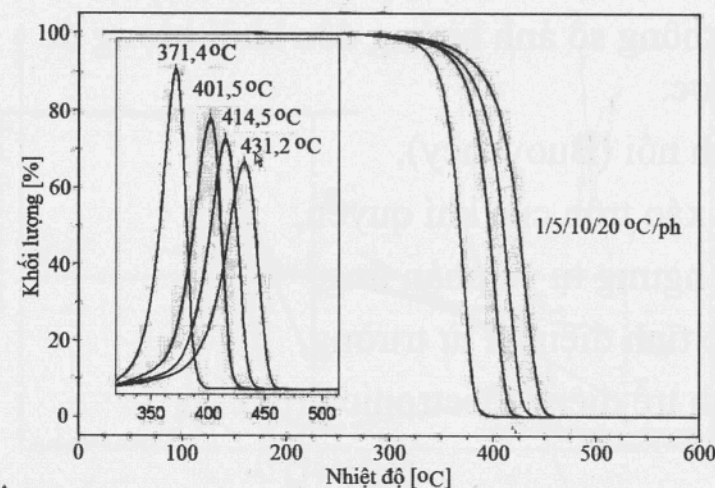
4.3. Ảnh hưởng của lượng mẫu



Hình 16. Ảnh hưởng của lượng mẫu đến kết quả đo TGA.

23

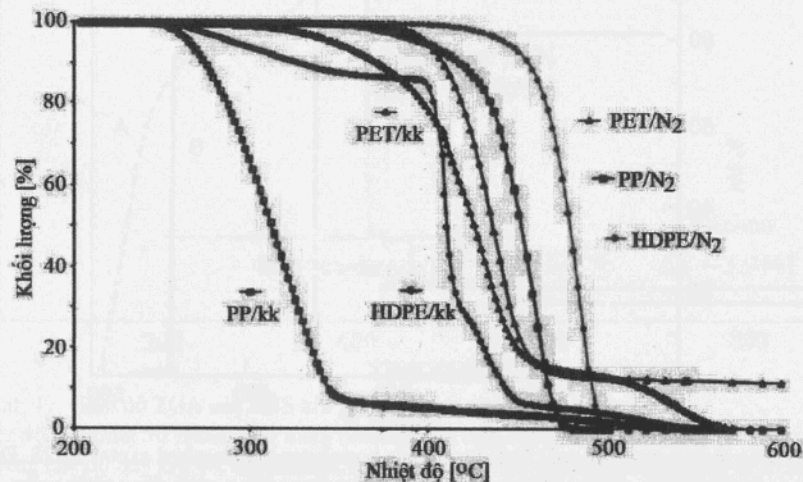
4.5. Ảnh hưởng tốc độ gia nhiệt



Hình 19. Ảnh hưởng của tốc độ gia nhiệt đến kết quả đo TGA.

24

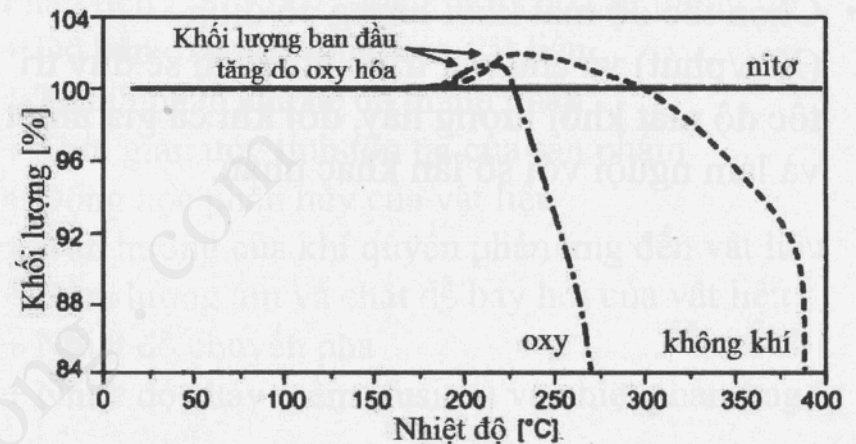
4.6. Ảnh hưởng của khí quyển



Hình 20. Ảnh hưởng của khí quyển đến độ bền nhiệt của các polyme. kk: không khí.

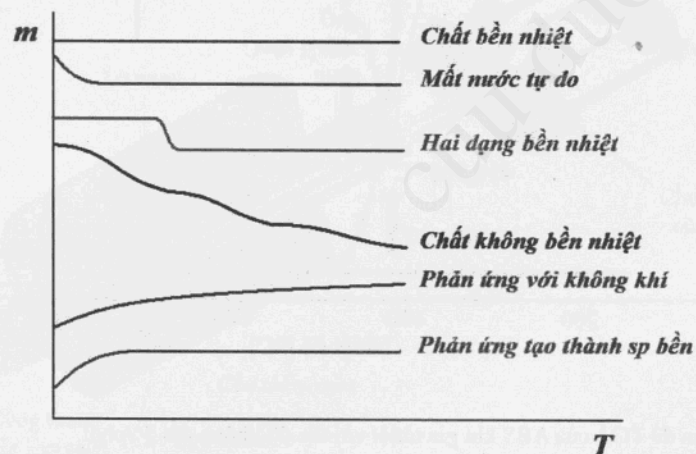
25

Hình 22. Khối lượng ban đầu tăng do oxy hóa UHMWPE. Tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút, khối lượng mẫu khoảng 11 g.



26

Một số đường nhiệt trọng lượng tiêu biểu



27

Các thông tin về kỹ thuật phân tích TGA

2.2.4. Thermal gravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetry (TGA) was done on a Mettler Toledo TGA model SDTA 851 in aluminium pans, with gas fluxes (nitrogen or oxygen) of 60 ml/min for sample. Weight loss was analysed having the samples heated at a rate of 10 °C/min from room temperature to 600 °C. The weight of the samples was typically in the range between 7 and 12 mg.

European Polymer Journal 45 (2009) 341–352

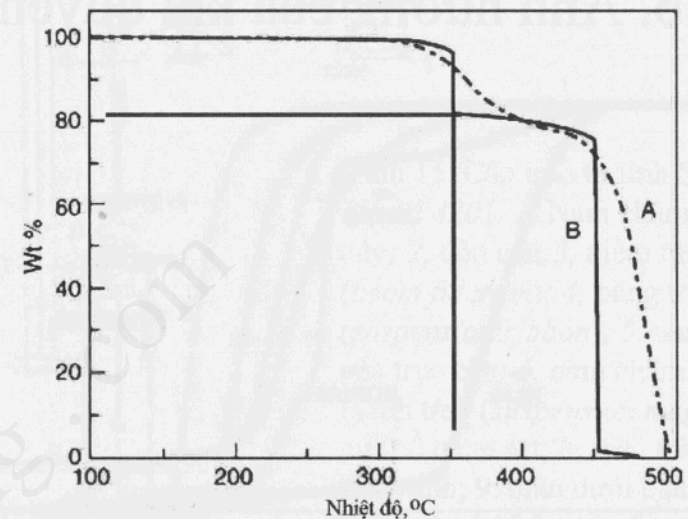
28

5. TG kiểm soát tốc độ

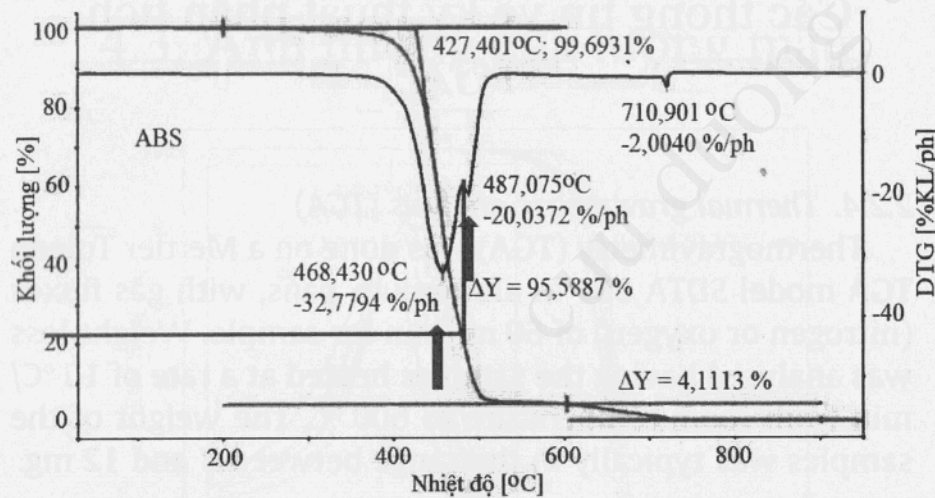
- Chọn tốc độ mất khối lượng cố định (X%/phút) và chương trình nhiệt độ sẽ duy trì tốc độ mất khối lượng này, đôi khi cả gia nhiệt và làm nguội với số lần khác nhau.

29

7. TG kiểm soát tốc độ

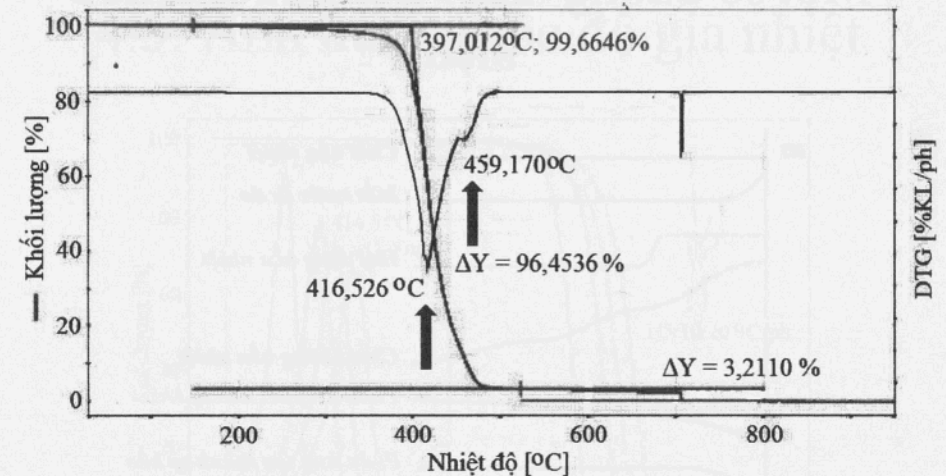


Hình 46. Các đường cong độ mất khối lượng của copolyme etylen/vinyl axetat 72:28. Đường A thu được với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút. Đường B thu được bằng cách dùng phần mềm Autostepwise, tự động giảm tốc độ gia nhiệt khi phát hiện có độ thay đổi nhanh khối lượng và tăng tốc độ khi khối lượng đo được có thay đổi ít.



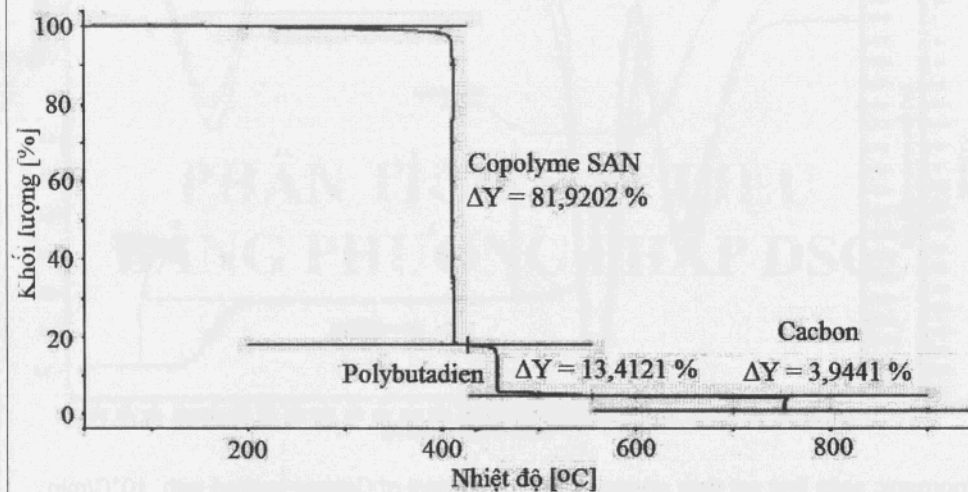
Hình 47. Giảm đồ TGA của ABS khi gia nhiệt với tốc độ không đổi 20°C/phút.

31



Hình 48. Giảm đồ TGA của ABS khi gia nhiệt với tốc độ không đổi 5°C/phút.

32



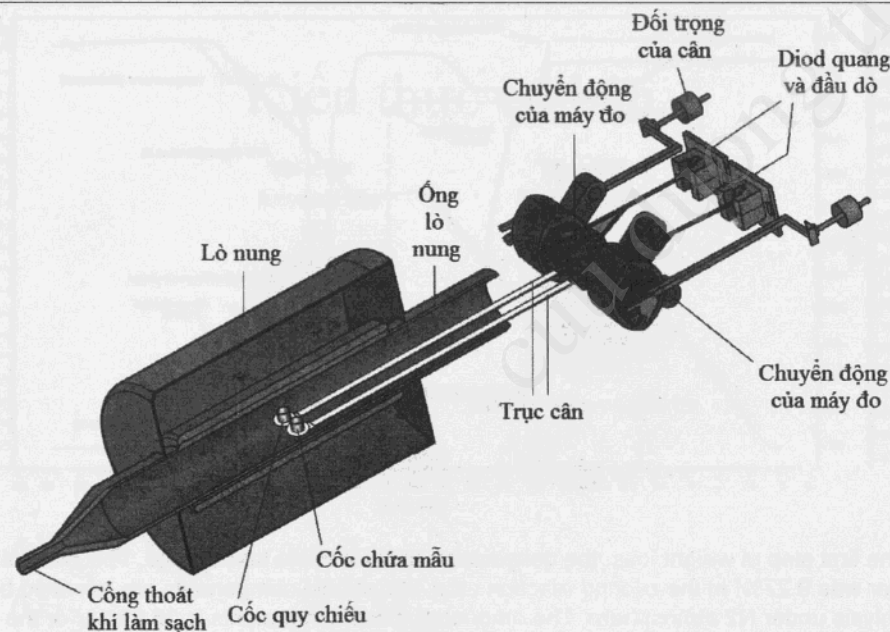
Hình 49. Giảm đồ TGA của ABS khi gia nhiệt với chế độ theo bậc.
Tốc độ gia nhiệt 50°/phút. Giữ đẳng nhiệt khi độ mất khối lượng vượt quá 1,25%/phút, ngưng chế độ này khi tốc độ chậm hơn 0,10%/phút, thời gian giữ đẳng nhiệt là 10 phút. Khí làm sạch nitơ đến 700 °C, oxy từ 700 đến 950 °C. Khối lượng mẫu khoảng 13 mg.

33

5. PHÂN TÍCH DSC – TGA ĐỒNG THỜI

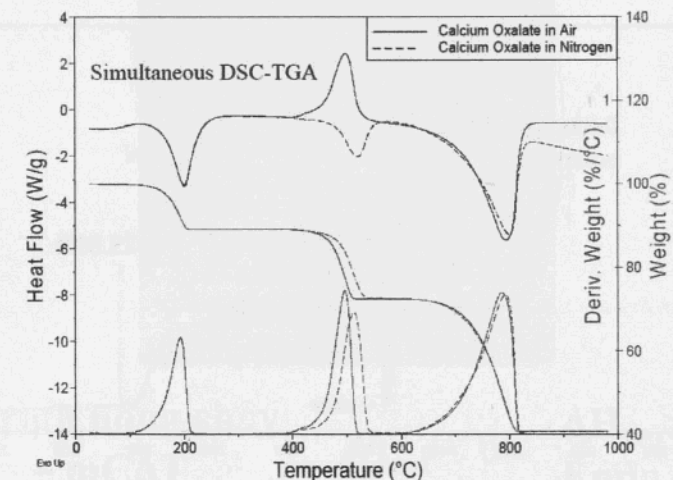
- Phân tích DSC-TGA đồng thời cho các thông tin
- + Độ bền oxy hóa/nhiệt của vật liệu
 - + Thành phần của hệ đa thành phần
 - + Thời gian ước tính tồn tại của sản phẩm
 - + Động học phân hủy của vật liệu
 - + Ảnh hưởng của khí quyển phản ứng đến vật liệu
 - + Hàm lượng ẩm và chất dễ bay hơi của vật liệu
 - + Nhiệt độ chuyển pha
 - + Nhiệt độ chảy mềm (fusion) và nhiệt phản ứng

34



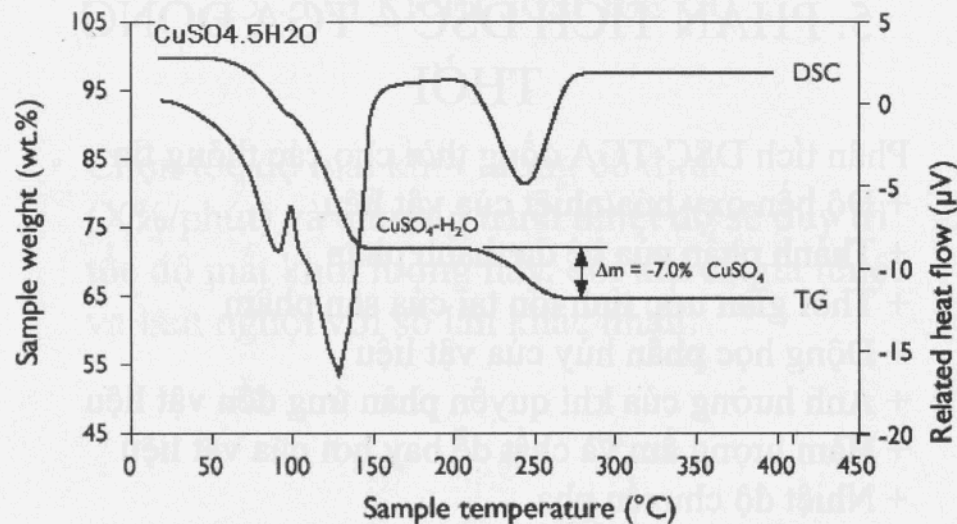
Sơ đồ thiết bị DSC-TGA đồng thời của hãng TA Instruments - SDT 2960.

35

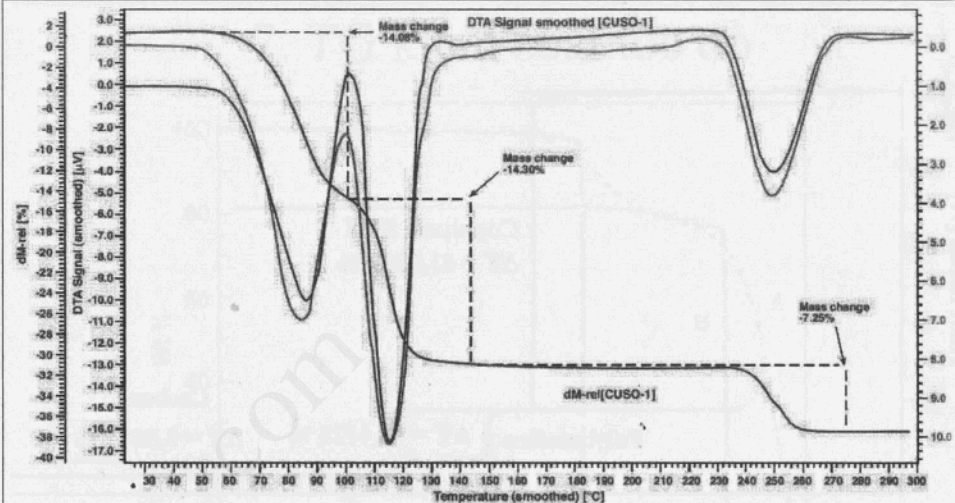


Hình 49. Phân hủy canxi oxalat phụ thuộc khí quyển phân tích bằng DSC/TGA đồng thời

36

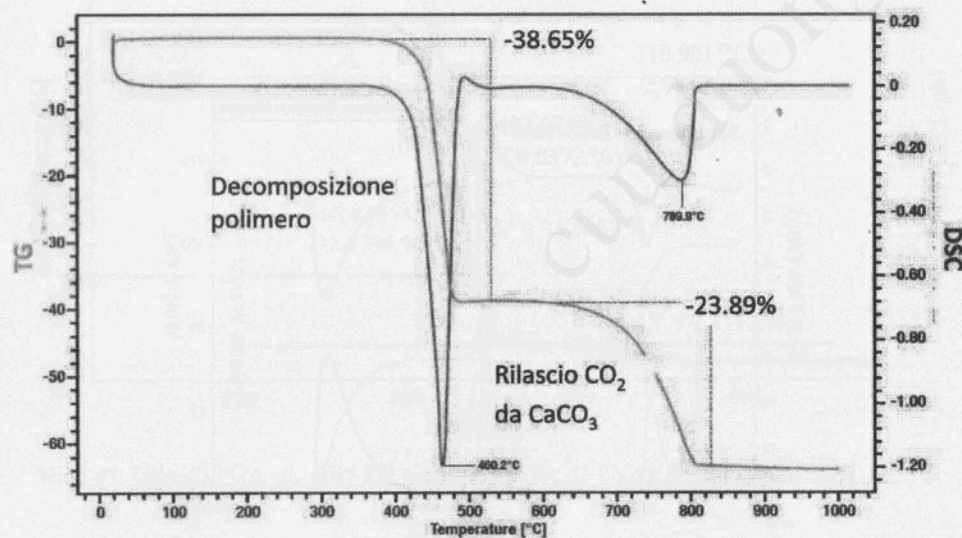


37

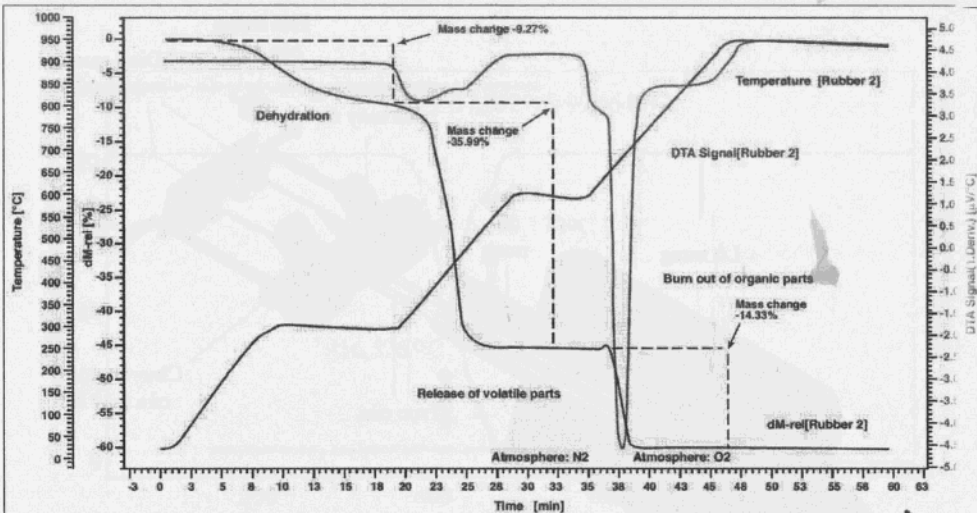


Inorganic salts first set their crystal water free. Vitriol of Copper heated with $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. results in a first TG stage, which corresponds to $4\text{H}_2\text{O}$. TG and DTA show that the curve is made up of two separate steps, one closely behind the other. At around 250°C the most strongly bound water evaporates.

38



39



In the first step of weight loss, the dehydration of the sample takes place. The amount of water was 9.27%. In the second reaction step, the volatile components are released by pyrolysis under N_2 atmosphere. The amount of these components is 35.99%. For the third reaction step, the atmosphere is changed to O_2 – all organic components are burned out. The loss in weight is 14.33%. The remaining rest of 40.41% are inorganic components like ashes, slake or fillers.

40