

# La calorimetria differenziale a scansione e l'analisi termogravimetrica nella caratterizzazione termica dei materiali polimerici

Paola Stagnaro, Giorgio Luciano, Roberto Utzeri  
Istituto per lo Studio delle Macromolecole del CNR, ISMAC-CNR sede di Genova  
Via De Marini 6, 16149 Genova  
stagnaro@ge.ismac.cnr.it

## 1. Introduzione

Quando si parla di analisi termica di un materiale, ci si riferisce convenzionalmente a un gruppo di tecniche (Tabella 1) nelle quali una proprietà fisica della sostanza in esame viene misurata in funzione della temperatura (o del tempo) mentre il campione è sottoposto a un trattamento termico controllato e programmato. L'analisi termica misura gli effetti dello scambio di energia tra l'ambiente e il materiale che si traducono in una variazione delle interazioni esistenti nella massa del campione in esame [1].

Tabella 1 - Principali tecniche di analisi termica

Tecnica	Basata su variazione di
Analisi Termica Differenziale (DTA)	Entalpia
Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC)	Entalpia
Termogravimetria (TGA)	Peso
Analisi termomeccanica (TMA)	Dimensioni
Dilatometria	Dimensioni

Alcune tecniche, quali la spettroscopia dinamico-meccanica (DMTA) e la spettroscopia dielettrica (DETA), evidenziano il comportamento di un materiale non solo in funzione della temperatura, ma anche in funzione della frequenza di sollecitazione meccanica o elettrica cui viene sottoposto.

Tra le tecniche elencate in Tabella 1, la calorimetria differenziale a scansione (DSC) [2] e l'analisi termogravimetrica (TGA) [3] sono quelle che sicuramente rivestono la maggiore importanza nella caratterizzazione termica dei polimeri e dei materiali polimerici in genere, sia nell'ambito della ricerca accademica che a livello industriale-applicativo.

L'analisi DSC, ampiamente utilizzata in molte aree di ricerca, di sviluppo e di controllo qualità, consente di studiare qualsiasi fenomeno che comporti una variazione della capacità termica di un materiale, esplorando un ampio intervallo di temperature e necessitando di piccole quantità di campione.

Anche l'analisi TGA, principalmente impiegata nello studio della stabilità termica e termo-ossidativa e dei relativi meccanismi di degradazione, è una tecnica molto diffusa e utilizza piccole quantità di campione. Essa misura i cambiamenti di peso di un materiale in funzione della temperatura e/o del tempo in un ambiente ad atmosfera controllata.

Questa lezione intende illustrare i principi delle due tecniche DSC e TGA, il loro utilizzo e le loro potenzialità nell'ambito dello studio delle macromolecole e dei materiali polimerici. Gli sviluppi recenti di maggior interesse e l'integrazione con altre tecniche analitiche saranno altresì brevemente descritti. Una bibliografia essenziale permetterà al lettore di approfondire tali argomenti.

## 2. La calorimetria differenziale a scansione (DSC)

### 2.1. Principi della calorimetria DSC

La calorimetria differenziale a scansione è una delle tecniche analitiche maggiormente impiegate per la caratterizzazione di polimeri e materiali polimerici in genere, prodotti alimentari e farmaceutici, vetri e ceramiche, macromolecole biologiche come le proteine, etc., grazie alla ricchezza di informazioni che può fornire e alla facilità con cui può essere svolta la misura sul campione di interesse.

Un calorimetro DSC misura i flussi di calore associati alle transizioni termiche che si verificano in un campione quando questo è riscaldato/raffreddato (condizioni dinamiche) o mantenuto a temperatura costante (condizioni isoterme) in maniera controllata. Ciò permette all'utilizzatore di determinare a quale temperatura – o intervallo di temperature – avvengono eventuali transizioni (processi di fusione, di cristallizzazione, etc.) nel campione e di misurare in maniera quantitativa le energie a esse associate.

Per poter misurare un flusso di calore, visto che non si tratta di una grandezza assoluta, abbiamo bisogno di un riferimento che, sollecitato termicamente in modo analogo al campione in esame ma rispondendo in modo differente, ci permetta di ottenere un segnale differenziale. La misura differenziale è importante sia dal punto di vista teorico che pratico perché il segnale risultante può essere studiato indipendentemente da tutti quegli effetti termici esterni al sistema che si ripercuotono in modo eguale sui due campioni permettendo di ottenere in uscita il comportamento proprio del materiale in esame.

Nel caso specifico dei polimeri e dei materiali polimerici in genere, la calorimetria DSC in condizioni dinamiche permette principalmente di determinare:

- temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ );
- temperatura di fusione ( $T_m$ );
- temperatura di cristallizzazione ( $T_c$ );
- entalpia di fusione ( $\Delta H_m$ ) e di cristallizzazione ( $\Delta H_c$ );
- grado di cristallinità ( $X_c$ ), nel caso di polimeri semicristallini;
- polimorfismo;
- transizioni solido-solido;
- comportamento di fase, nel caso di polimeri liquido-cristallini;
- temperatura di denaturazione delle proteine.

È importante sottolineare che in condizioni dinamiche i dati ottenuti (temperature, entalpie e grandezze correlate) sono influenzati dalla cinetica dei processi investigati, ne consegue che quanto più la velocità di scansione è elevata tanto più ci si discosta dalle condizioni di equilibrio termodinamico.

Mediante analisi DSC in condizioni isoterme vengono invece eseguiti test di stabilità termica o termo-ossidativa e possono essere studiate cinetiche di cristallizzazione e cinetiche di transizione di fase, in genere di polimerizzazione, reticolazione e *curing*, in tutti

i casi cinetiche di fenomeni che non comportino una variazione di massa del campione in esame.

La calorimetria DSC, oltre al vantaggio di utilizzare piccole quantità di campione (pochi mg), è una tecnica non distruttiva per cui, a patto di non superare la soglia di degradazione termica del materiale in esame, può essere sfruttata per determinare la reversibilità di un dato fenomeno a seguito di cicli termici successivi o per studiare fenomeni di invecchiamento (*aging*) naturale o accelerato mediante opportuni trattamenti termici.

## 2.2. Principali grandezze determinabili mediante DSC

Nel seguito sono brevemente descritte le principali grandezze che possono essere determinate grazie alla calorimetria DSC, con particolare riferimento ai materiali polimerici.

La capacità termica di un materiale è il prodotto del suo calore specifico per la sua massa. In termodinamica la capacità termica a pressione costante  $C_p$  è definita come la derivata parziale dell'entalpia rispetto alla temperatura. Mediante misure DSC si può determinare il calore specifico a pressione costante ( $C_p$ ) di un materiale. Per ottenere questa grandezza si devono confrontare tre tracce DSC, ovvero il termogramma di un riferimento, quello del campione in esame e quello del portacampione vuoto. Conoscendo la velocità di scansione utilizzata ( $\Delta T/t$ ) e il volume delle aree sottese dai termogrammi (corrispondente al flusso di calore  $q/t$ ) nella zona tra due temperature prescelte (in genere su un intervallo di 100°C) possiamo trovare il calore fornito diviso l'incremento di temperatura, cioè il valore di  $C_p$ , caratteristico del materiale – equazione (1). Particolare accortezza dovrà essere posta nel mantenere le stesse condizioni di misura per i tre termogrammi.

$$C_p = (q/t) / (\Delta T/t) = q/\Delta T \quad (1)$$

Una transizione tipicamente osservabile nei polimeri è la temperatura di transizione vetrosa, solitamente indicata col simbolo  $T_g$  (*glass transition*). Essa rappresenta il valore di temperatura a cui un materiale polimerico amorfo (ovvero la parte amorfa di un materiale polimerico semicristallino) passa dallo stato vetroso (stato solido disordinato non cristallino), tipicamente rigido e fragile, a quello di liquido altamente viscoso (o stato gommoso). Tale passaggio di fase avviene in realtà in un certo intervallo di temperature per cui si fa comunemente riferimento a valori medi. Al di sopra della  $T_g$  la diminuzione delle forze di coesione fra le macromolecole comporta un aumento del volume da esse occupato e diventano pertanto possibili movimenti conformazionali, cosiddetti cooperativi, che coinvolgono segmenti di catena lunghi fino a 30-40 legami. Tale transizione si manifesta con la variazione di alcune grandezze, quali il volume specifico, il modulo elastico, il calore specifico del materiale.

La transizione vetrosa non è un passaggio di stato vero e proprio, cioè una transizione del I ordine associata ad assorbimento o sviluppo di energia (calore latente), ma è una transizione di II ordine che comporta una discontinuità nella derivata seconda dell'energia libera di Gibbs rispetto alla temperatura. Alla temperatura di transizione vetrosa si ha una variazione del calore specifico ( $\Delta C_p$ ), rilevabile come un salto e un cambio di pendenza della curva DSC (Figura 1) più o meno pronunciati [1]. Convenzionalmente, la misura della  $T_g$  si esegue tracciando due linee che proseguono idealmente la linea di base prima e dopo la transizione e la tangente al punto di massima pendenza della curva (tratteggiate in Figura 1).

La temperatura di *onset* della transizione è definita come il punto in cui la curva inizia a deviare dalla linea di base, e, poiché è difficile da determinare con precisione, si preferisce usare una temperatura di *onset* estrapolata (più riproducibile), data dall'intersezione della linea di base estrapolata e della tangente al punto di massima pendenza (punto di inflessione, corrispondente a un picco nella derivata prima della curva  $C_p$  vs  $T$ ). Analogamente, sono definite la temperatura di fine transizione e la corrispondente temperatura estrapolata. I valori di  $T_g$  che si trovano in letteratura si riferiscono generalmente al punto in cui si raggiunge la metà dell'incremento di capacità termica (temperatura di *midpoint*): questa temperatura è la più riproducibile e di solito non si discosta significativamente dalla temperatura del punto di inflessione.

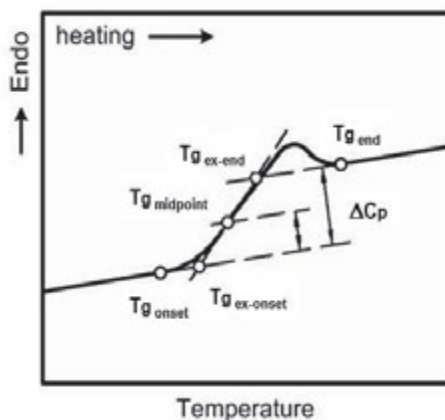


Figura 1 - Tipico aspetto della curva DSC di un polimero in corrispondenza della transizione vetrosa

Dal valore sperimentale di  $\Delta C_p$  misurato in corrispondenza della transizione vetrosa si può calcolare il grado di cristallinità ( $X_c$ ) (vedi anche nel seguito) di un polimero, se si conosce l'incremento di calore specifico del campione totalmente amorfo ( $\Delta C_{p_a}$ ) secondo l'equazione (2):

$$X_c = 1 - (\Delta C_p / \Delta C_{p_a}) \quad (2)$$

Il valore della  $T_g$  di un dato polimero dipende dalla sua natura molecolare e microstrutturale. In particolare, poiché la transizione vetrosa comporta un aumento della libertà conformazionale, quanto più la catena polimerica è flessibile tanto più basso sarà tale valore; viceversa, tutti i fattori che aumentano la rigidità della catena polimerica portano a un aumento della  $T_g$ . La miscelazione con altri polimeri, così come la presenza di additivi (cariche, plastificanti) sono tutti fattori in grado di influenzare la  $T_g$ . Inoltre, per un dato polimero i valori di transizione vetrosa dipendono dal gradiente di temperatura con il quale viene effettuato il riscaldamento (e il precedente raffreddamento) e più in generale dalla storia termica subita dal materiale, oltre che, fino a un certo limite massimo, dal grado di polimerizzazione e dalla distribuzione dei pesi molecolari.

In genere si riporta come  $T_g$  il valore ottenuto in secondo riscaldamento, cioè dopo raffreddamento controllato dal fuso.

Per determinare con precisione la temperatura di transizione vetrosa le due tecniche oggi maggiormente utilizzate sono la calorimetria DSC e l'analisi DMTA. Il confronto tra tali tecniche esula dagli scopi di questa lezione, tuttavia è da notare che per uno stesso materiale polimerico la tecnica DMTA fornisce valori di  $T_g$  che possono essere superiori di 10-20°C, o anche più, rispetto a quelli forniti dalla misura DSC [4].

La temperatura di fusione ( $T_m$ ) di un polimero semicristallino corrisponde al passaggio di stato della fase cristallina alla fase liquido viscosa. Anche se in questo caso si tratta di una transizione del I ordine (con assorbimento di calore latente), essa avviene in certo intervallo di temperature, perchè i polimeri non sono monodispersi ma presentano sempre una distribuzione dei pesi molecolari. La presenza di difetti (regio, stereo e composizionali) lungo la catena contribuisce ad allargare ulteriormente l'intervallo di fusione dei polimeri. Solitamente si indica come  $T_m$  di un materiale polimerico il valore di picco della endoterma di fusione (Figura 2a). Oltre che dalla natura del materiale, tale valore è influenzato sia dalle condizioni in cui si sono formati i cristalli (dal fuso polimerico, da soluzione, storia termo-meccanica, etc.) sia dalla velocità di riscaldamento.

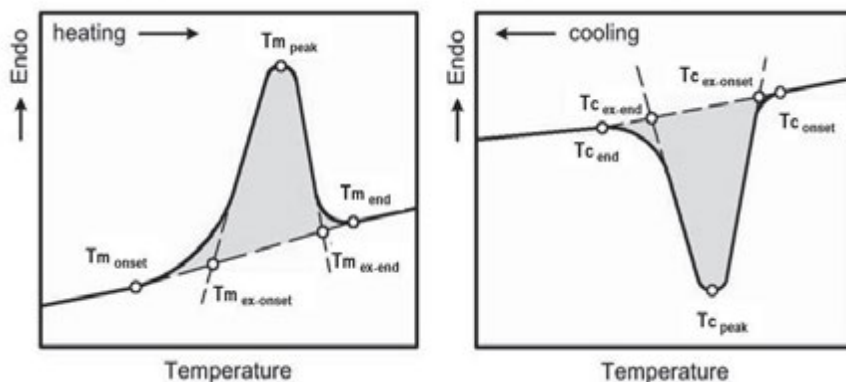


Figura 2 - Tipiche curve DSC di un polimero in corrispondenza: (a) della fusione e (b) della cristallizzazione

Un analogo ragionamento si può fare per il passaggio di fase opposto: la cristallizzazione. La temperatura di cristallizzazione ( $T_c$ ) che misuriamo sulla curva DSC è quella corrispondente al punto di minimo valore dell'esoterma nell'intervallo di temperature a cui avviene la cristallizzazione (Figura 2b). Per la loro natura macromolecolare i polimeri hanno più difficoltà a cristallizzare rispetto alle molecole a basso peso molecolare. Questo comporta non solo l'allargamento del picco di cristallizzazione, ma anche un sottoraffreddamento più marcato, con differenze di decine di gradi tra i valori di  $T_m$  e  $T_c$ . La temperatura di cristallizzazione dipende fortemente dalla velocità di raffreddamento: maggiore è tale velocità minore è la  $T_c$  osservata; per velocità di raffreddamento relativamente elevate le macromolecole possono non avere il tempo di cristallizzare, per cui si ottiene un materiale amorfo (vetro polimerico) che nel successivo riscaldamento potrà esibire il cosiddetto fenomeno di cristallizzazione a freddo a una temperatura, denominata  $T_{cc}$  (dal termine inglese *cold crystallization*), compresa fra  $T_g$  e  $T_m$ . In Figura 3 è riportato, a titolo di esempio, il termogramma di un PLA (acido polilattico) commerciale che presenta il

fenomeno della cristallizzazione a freddo dovuta a un raffreddamento veloce durante lo stampaggio a iniezione [5].

Conoscere le temperature caratteristiche di un materiale polimerico (transizione vetrosa, cristallizzazione, fusione, etc.) è molto importante sia per stabilire le condizioni ottimali di lavorazione e avere il controllo di processo sia per determinare l'intervallo di utilizzo del materiale finito in riferimento alle varie possibili sue applicazioni.

L'entalpia di un materiale è l'energia richiesta (da fornire o da sottrarre) per il passaggio da una determinata temperatura a un'altra. In particolare, l'entalpia di fusione ( $\Delta H_m$ ) è il calore necessario per portare una mole di sostanza dallo stato cristallino allo stato liquido o liquido-viscoso nel caso dei polimeri, viceversa l'entalpia di cristallizzazione ( $\Delta H_c$ ) è il calore sviluppato nel passaggio opposto. Mediante il calorimetro DSC da una semplice misura di area del picco di fusione (o di cristallizzazione, o transizione solido-solido, solido-cristallo liquido, cristallo liquido-liquido isotropo, etc.) si può misurare il calore latente associato alla transizione.

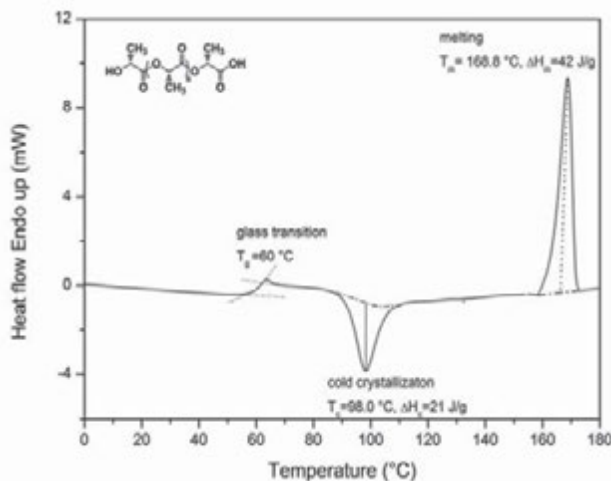


Figura 3 - Curva DSC in riscaldamento di un PLA commerciale raffreddato rapidamente [5]

Misurare l'entalpia di fusione ci permette di calcolare il grado di cristallinità di una sostanza. Nel caso di un polimero, a seconda che esso si trovi in uno stato totalmente amorfo o uno stato semicristallino con elevate quantità di fase ordinata, otterremo valori di entalpia di fusione significativamente differenti e di conseguenza potremo stimarne il grado di cristallinità ( $X_c$ ) secondo l'equazione (3):

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0 \quad (3)$$

dove  $\Delta H_m^0$  = entalpia di fusione di un cristallo perfetto privo di difetti.

È importante tener conto che il grado di cristallinità dei polimeri non può mai raggiungere il 100%, i valori massimi ottenibili sono del 70-80%; pertanto, anche quando si parla di polimeri cristallini, in realtà si tratta sempre di materiali semicristallini.

### 2.3. Il calorimetro DSC

In commercio sono disponibili due tipi di strumenti DSC: i calorimetri cosiddetti a compensazione di potenza (o di energia) e quelli denominati a flusso di calore. La parte centrale della DSC a compensazione (Figura 4a) è composta da due elementi riscaldanti separati: uno per il campione in esame e uno per il riferimento, costituito da un crogiolo vuoto (generalmente in alluminio). Entrambi gli elementi sono riscaldati (o raffreddati) e si stabilisce tra loro una potenza di compensazione per mantenere la velocità di riscaldamento (o raffreddamento) programmata in precedenza (ovvero mantenere la stessa temperatura). Tale energia non è altro che la misura delle variazioni di entalpia o di capacità termica del campione rispetto al riferimento.

Rispetto al modello a compensazione di potenza, nel calorimetro DSC a flusso di calore (Figura 4b) vi è una sola fornace al cui interno è posto un piatto in lega di rame e nichel (lega costantana) che fornisce (o sottrae) calore al campione e al riferimento. Uno o più sensori di temperatura rilevano la temperatura dei singoli crogioli, misurando quindi la differenza di temperatura tra il campione e il riferimento, poi convertita in energia equivalente.

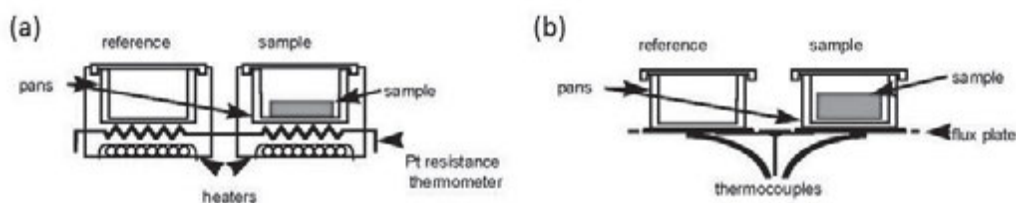


Figura 4 - Schema di strumenti DSC: (a) a compensazione di potenza e (b) a flusso di calore

I termogrammi DSC riportano un segnale espresso in mW in funzione della temperatura o del tempo (grandezze legate fra loro dalla velocità di scansione impostata). L'area sottesa dalla curva rappresenta l'energia coinvolta nella transizione e viene normalmente convertita dallo strumento in J/g a partire dal segnale in mW, nota la velocità di scansione e la massa del campione in esame.

La calorimetria DSC non fornisce grandezze assolute per cui è sempre necessaria una calibrazione dello strumento, sia per quanto riguarda la misura della temperatura che per la risposta calorimetrica nelle condizioni di analisi [2c,6].

La calibrazione della temperatura viene eseguita con un campione standard (tipicamente indio a elevata purezza, ma anche acido benzoico, stagno, zinco o altre sostanze) che presenti temperature di fusione nette e ben definite nell'intervallo da esplorare.

L'area ( $A$ ) di un picco DSC è solitamente espressa in J/g ed è data dall'equazione (4):

$$A = (m \Delta H) / (\lambda g) \quad (4)$$

dove  $m$  è la massa del campione,  $\Delta H$  la variazione di entalpia associata alla trasformazione,  $\lambda$  la conduttività termica del campione (considerata approssimativamente costante, date le piccole dimensioni del campione) e  $g$  un fattore geometrico strumentale.



Per la calibrazione del picco calorimetrico si usano sostanze (che possono essere le stesse citate sopra) con entalpia di fusione nota, determinata con i classici calorimetri adiabatici.

Come standard di riferimento per valutare il calore specifico di un materiale si devono invece utilizzare sostanze che non presentino transizioni in un ampio intervallo di temperature, come ad es. lo zaffiro.

La risoluzione (separazione tra segnali vicini) e la sensibilità (rapporto segnale/rumore) di una misura DSC sono principalmente influenzate dalla massa del campione e dalla velocità di scansione. L'aumento di un parametro va a discapito dell'altro: per migliorare la risoluzione occorrono piccole quantità di campione e basse velocità di scansione, mentre per aumentare la sensibilità bisogna operare con quantità di campione maggiori e a elevate velocità di scansione.

Esperimenti DSC diversi sono ben confrontabili se condotti con lo stesso programma di temperatura e su pesate simili di materiale.

Solitamente, l'accuratezza di una misura DSC è di 1-2°C sui valori di temperatura e di 5-10% per quanto riguarda i valori delle entalpie (ASTM D3418). In genere, è buona norma eseguire le misure in triplicato per verificare l'omogeneità del campione.

## 2.4. Alcuni esempi di applicazione della tecnica DSC

La calorimetria DSC dunque, come descritto sinora, misura le quantità di energia assorbita (fenomeni endotermici) o rilasciata (fenomeni esotermici) da un dato campione durante esperimenti in riscaldamento/raffreddamento continuo (condizioni dinamiche o non-isoterme) o a temperatura costante (condizioni isoterme). In Tabella 2 sono elencati alcuni processi/transizioni comunemente investigabili con la tecnica DSC e il relativo carattere endo- o esotermico. Da notare che i termogrammi forniti dagli strumenti DSC possono indifferentemente presentare i fenomeni endotermici rivolti verso l'alto (*endo up*) o viceversa (*exo up*), quindi occorre sempre fare attenzione all'indicazione posta sulla scala delle ordinate.

Tabella 2 - Carattere endo- e/o esotermico di processi/transizioni studiati al DSC

Processo/Transizione	Endotermico	Esotermico
Transizione solido-solido	x	x
Cristallizzazione		x
Fusione	x	
Isotropizzazione	x	
Rimozione solvente	x	
Decomposizione	x	x
Sublimazione	x	
Reazioni allo stato solido	x	x
Polimerizzazione		x
Curing		x

Il calorimetro DSC permette di determinare la temperatura termodinamica di fusione ( $T_m^0$ ) di un polimero mediante una semplice procedura di estrapolazione (metodo di Hoffmann-Weeks) che consiste nell'eseguire cristallizzazioni isoterme a temperature via via



crescenti. A temperature di cristallizzazione maggiori si formano cristalli più perfetti e più grandi che fondono a valori di  $T_m$  più elevati. Riportando in grafico i valori di  $T_m$  misurati in funzione di  $T_c$  possiamo costruire una retta, equazione (5).

$$T_m^0 - T_m = k (T_m^0 - T_c) \quad (5)$$

dove la pendenza  $k$  dipende dalla perfezione/dimensione dei cristalli formati.

All'equilibrio termodinamico per cristalli perfetti  $k = 1$ . Il valore di  $T_m^0$  estrapolato corrisponde al punto di intersezione della retta sperimentale con la retta ideale a pendenza 1 ( $T_m = T_c$ ) (come nell'esempio di Figura 5, relativo a un biopoliestere).

Anche l'entalpia di fusione di un cristallo perfetto ( $\Delta H_m^0$ ) può essere ottenuta estrapolando misure sperimentali DSC e di diffrazione dei raggi X ad alto angolo (WAXD). Riportando in grafico i valori di entalpia di fusione misurati per diversi campioni di uno stesso polimero in funzione della loro cristallinità ottenuta da misure WAXD (valori assoluti) possiamo ricavare il valore dell'entalpia di fusione di un campione con cristallinità del 100% (idealmente perfetto).

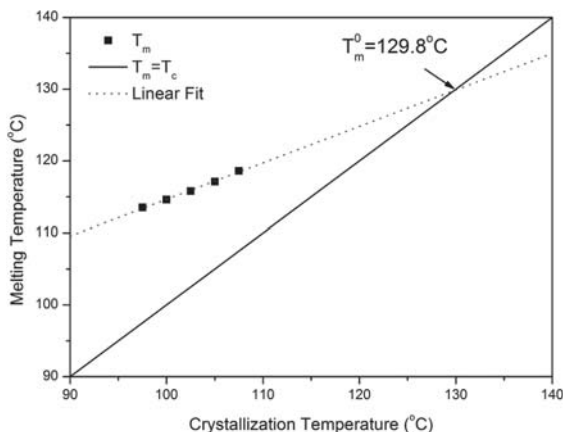


Figura 5 - Determinazione della temperatura termodinamica di fusione mediante Hoffman-Weeks [7]

La tecnica DSC può essere utile nello studio della microstruttura dei polimeri, come ad esempio la distribuzione delle ramificazioni corte ( $\alpha$ -olefina) nei copolimeri etilene/ $\alpha$ -olefine: la tecnica può essere usata in alternativa ai metodi classici di cristallizzazione frazionata da soluzione. I metodi di frazionamento termico mediante DSC risultano essere più pratici e veloci; tra essi, i più importanti sono la SC (*Step-Crystallization*) e la SSA (*Successive Self-nucleation and Annealing*) [8]. Tali metodi consentono, partendo dallo stato fuso, il frazionamento del campione in funzione della natura eterogenea delle catene polimeriche e si basano sull'applicazione successiva di stadi isotermi (Figura 6a) di cristallizzazione, sfruttando la diversa abilità che hanno le sequenze di catena a cristallizzare a diverse temperature in funzione della loro lunghezza e regolarità. In entrambe le metodiche sperimentali, la scansione termica finale (in Figura 6b il caso di un polibutadiene idrogenato, HPB) fornisce una serie di endoterme che rispecchiano la fusione di cristalli, a

differente spessore, che si sono formati, o che sono stabili, a una certa temperatura in relazione alla diversa lunghezza delle sequenze cristallizzabili.

La calorimetria DSC è molto utilizzata anche nello studio dell'efficienza degli antiossidanti con cui normalmente vengono additivati i materiali polimerici. La reazione di ossidazione è caratterizzata da un tempo di induzione (OIT, *oxygen induction time*) al termine del quale inizia la catena di reazioni radicaliche che portano alla degradazione del materiale. In pratica, si usano due differenti test, detti OIT dinamico e isoterma. Nel metodo dinamico, il campione è riscaldato a una velocità definita sotto atmosfera ossidante fino a inizio della reazione. La temperatura di induzione all'ossidazione (detta anche temperatura di *onset* ossidativo, OOT) è la temperatura di *onset* dell'effetto esotermico che viene registrato dal DSC. Nella modalità isoterma il campione viene prima riscaldato in atmosfera inerte, quindi mantenuto a temperatura costante per qualche minuto, in modo da stabilire un equilibrio, e infine sottoposto ad atmosfera di ossigeno o aria: il tempo di OIT è quello che intercorre tra il primo contatto con l'ossigeno e l'*onset* dell'esoterma di ossidazione (ASTM D3895; DIN EN 728; ISO 11357-6).

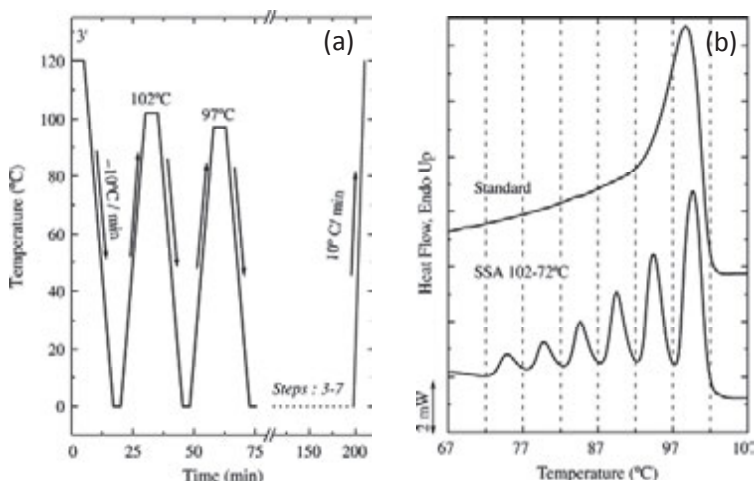


Figura 6 - (a) Rappresentazione schematica di un programma termico SSA e (b) curve DSC in riscaldamento ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) per un HBP prima (standard) e dopo frazionamento SSA [8]

## 2.5. Moderne tecniche DSC

Il progresso esponenziale dell'elettronica e dell'informatica così come la crescente importanza della scienza dei materiali e della tecnologia dei processi in molti settori produttivi ha promosso nuovi sviluppi della calorimetria DSC: essi non sono limitati alla strumentazione, ma coinvolgono anche la teoria di tale tecnica e ne ampliano le applicazioni [9]. Tra questi, oltre alla foto DSC, alla DSC modulata e ai calorimetri *ultrafast* illustrati nei paragrafi seguenti, possiamo ricordare calorimetri costruiti per operare a elevate pressioni (oltre 100 MPa) e/o elevate temperature (oltre  $1100^{\circ}\text{C}$ ) utilizzati nello studio del comportamento dei polimeri (o altri materiali) in condizioni estreme. Nel tempo si sono evoluti anche i microcalorimetri impiegati per lo studio di macromolecole biologiche [10], ma tale trattazione esula dagli scopi della presente lezione.

### 2.5.1. Foto DSC

La fotocalorimetria differenziale a scansione (DPC, *differential photocalorimetry*) è una speciale tecnica DSC che include l'uso di una sorgente di luce UV-visibile (come ad es. una lampada a mercurio) opportunamente guidata sulla fornace del calorimetro chiusa da un coperchio con finestre di quarzo (ovviamente i crogioli portacampione devono essere aperti) [9,11a]. I primi fotocalorimetri sono stati ottenuti da calorimetri DSC commerciali modificati con l'aggiunta di una sorgente UV-visibile. Gli strumenti attuali possono operare in un intervallo di temperature che va da  $-100$  a  $200^{\circ}\text{C}$ , a lunghezze d'onda da 280/320 a 500 nm (UV-B, UV-A, blu) per tempi di irraggiamento da 0.1 a 1000 s (con sequenza di impulsi programmabile). Tale tecnica permette quindi di studiare il comportamento di sistemi fotoreattivi e ha specifiche applicazioni nell'ambito dei rivestimenti (*coating*), film, inchiostri, adesivi, materiali per uso dentale, etc.

La fotocalorimetria DSC determina i cambiamenti di entalpia di un sistema fotoreattivo o di un materiale durante e dopo l'esposizione all'irraggiamento per diversi periodi di tempo e/o a diverse temperature. Analogamente a uno strumento DSC convenzionale permette di studiare la cinetica, in questo caso di reazioni fotochimiche, per mezzo di esperimenti eseguiti in condizioni isoterme, a diverse temperature, o in condizioni dinamiche a differenti velocità di riscaldamento. Variando i parametri sperimentali è quindi possibile studiare l'effetto dell'intensità della luce, della lunghezza d'onda, della concentrazione del fotoiniziatore, di altri additivi, etc. nelle reazioni fotochimiche, al fine di ottimizzare i processi di produzione e sviluppo di materiali fotoreattivi simulando le condizioni dei processi industriali, o per determinare in maniera rapida la stabilità dei materiali fotosensibili e gli effetti dell'irraggiamento in test di invecchiamento accelerato.

A titolo di esempio, in Figura 7 è riportato l'effetto della temperatura (a parità di condizioni di irraggiamento) sulla fotopolimerizzazione di una resina vinilestere commerciale [11b]. All'aumentare della temperatura la velocità della polimerizzazione aumenta, così come il grado di conversione raggiunto (valori di  $\Delta H$  via via più grandi).

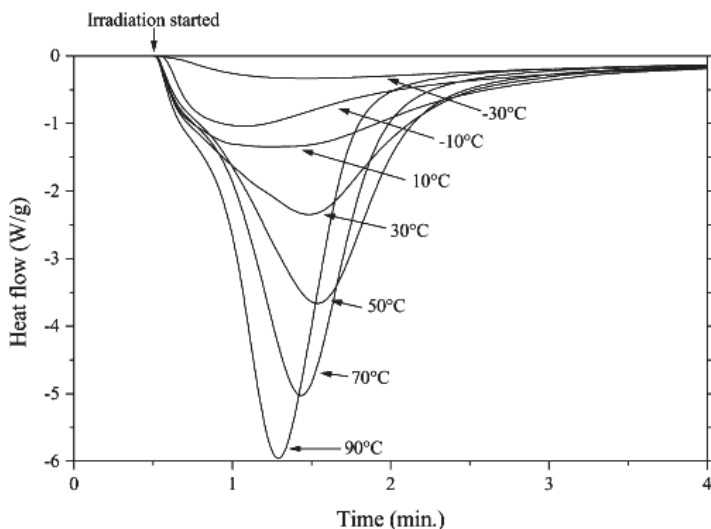


Figura 7 - Isoterme DSC della polimerizzazione della resina vinilestere Derakane 470-300 [11b]

### 2.5.2. DSC modulato

Nella calorimetria differenziale a scansione modulata (MDSC) [9,12] al convenzionale riscaldamento/raffreddamento lineare viene sovrainposta una modulazione sinusoidale in modo che la temperatura del campione cambi continuamente nel tempo in modo non lineare (Figura 8a). Si mantiene così una bassa velocità di riscaldamento/raffreddamento media, associata però a una velocità modulata istantanea elevata (Figura 8b). Rispetto a una normale DSC, la tecnica MDSC permette quindi di superare i problemi di risoluzione (separazione tra due segnali vicini), massima a basse velocità di scansione, e di sensibilità (rapporto segnale/rumore), ottimizzata per alte velocità di scansione.

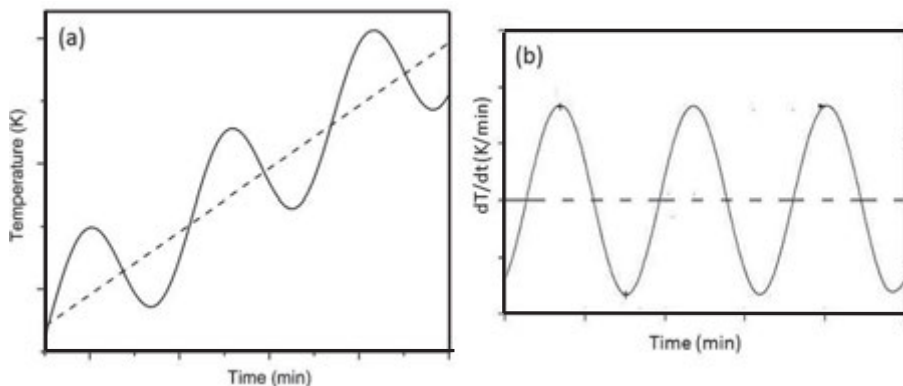


Figura 8 - Variazione (a) della temperatura e (b) della velocità di riscaldamento in un DSC convenzionale (linee tratteggiate) e in un DSC modulato (linee continue)

Nel calorimetro MDSC sono misurati due flussi di calore, uno necessario al riscaldamento/raffreddamento del campione e strettamente legato alla sua capacità termica, e l'altro associato a transizioni non reversibili che hanno luogo nel campione durante la scansione. Ciò permette di separare transizioni reversibili (fusione cristallina, transizione vetrosa) da fenomeni governati dalla cinetica (cristallizzazione a freddo sopra  $T_g$ , rilassamento entalpico, fusione e ricristallizzazione di cristalliti difettosi).

Un tipico caso in cui la DSC modulata permette di separare la componente termodinamica di un fenomeno da quella cinetica è quello della transizione vetrosa. Tale transizione è spesso accompagnata da un fenomeno, detto rilassamento entalpico (dovuto alle diverse velocità di raffreddamento e successivo riscaldamento), che appare come un picco endotermico sovrapposto all'aumento della capacità termica che il materiale presenta nel passare dallo stato vetroso a quello liquido-viscoso (o gommoso).

In Figura 9 è riportato l'esempio della determinazione della  $T_g$  di un campione di polistirene raffreddato velocemente mediante MDSC.

La DSC modulata può essere utile per una determinazione più precisa e accurata della cristallinità di un polimero, ottenuta separando la componente reversibile del calore di fusione da quella non reversibile di ricristallizzazione dei cristalliti difettosi. Nell'analisi di miscele polimeriche in cui la transizione vetrosa di un componente può sovrapporsi alla ricristallizzazione dell'altro componente, la tecnica MDSC permette di separare i due fenomeni.

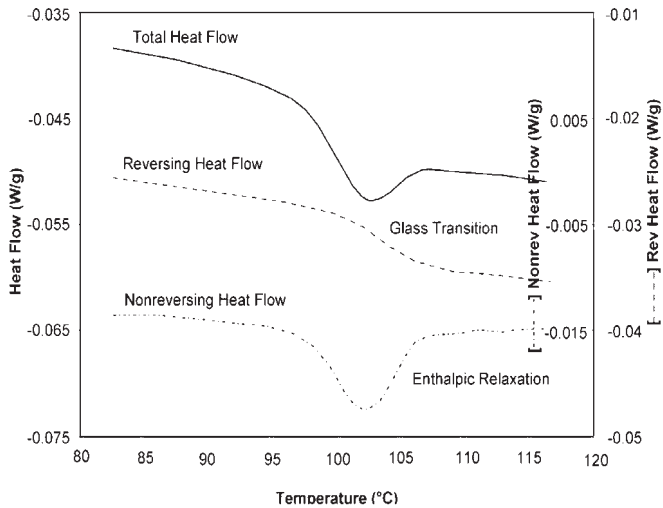


Figura 9 - Separazione delle componenti reversibile e irreversibile della transizione vetrosa mediante MDSC

### 2.5.3. DSC ultraveloce

Oltre a un aumento della precisione, l'evoluzione della componente elettronica degli strumenti ha reso possibile la costruzione di calorimetri ultraveloci (*ultrafast DSC*), detti anche *flash DSC* o calorimetri *microchip*, che utilizzano campioni di massa molto più piccola rispetto ai modelli convenzionali e possono regolare i parametri di analisi in tempo reale [9,13a].

A partire dai primi anni '90, si è cercato di ottenere negli strumenti basati su *microchip* un rapporto segnale/rumore basso per poter investigare campioni di massa sempre più piccola a velocità di riscaldamento/raffreddamento sempre più alte. Infatti, per raffreddare/riscaldare un campione molto velocemente con un'adeguata risposta, abbiamo bisogno di strumenti di dimensioni ridotte con una conduttività molto alta (Figura 10).

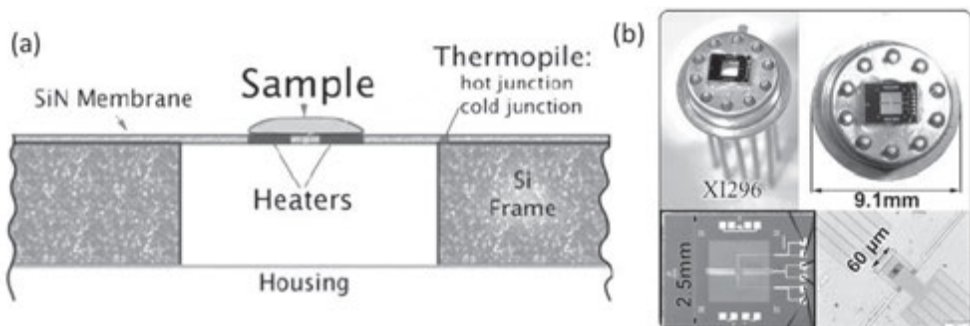


Figura 10 - (a) Schema e (b) immagini fotografiche di un calorimetro ultraveloce a microchip [13b]

Il calore passa per la sottile membrana a contatto con il campione, mostrata nello schema di Figura 10a e caratterizzata da una bassa resistenza termica. La differenza di temperatura è misurata da una termocoppia. A causa della differente dimensione laterale tra il supporto (il *microchip*) e il campione, circa due ordini di grandezza, dopo aver generato il vuoto nel sistema di misurazione, il calorimetro *microchip* può essere considerato adiabatico.

I vantaggi di un calorimetro ultraveloce sono una minore massa necessaria per analizzare i campioni (dell'ordine dei microgrammi), ma soprattutto la possibilità di effettuare misure in un ampio intervallo di temperature, impiegando velocità di riscaldamento e raffreddamento molto elevate (ad es. 30000 K/s) e con una precisione notevolmente superiore a quella di un calorimetro tradizionale. Tutto ciò grazie alla risposta molto veloce di questo tipo di calorimetri che hanno costanti di tempo (tempo di risposta del sistema) dell'ordine dei millisecondi.

La costante di tempo  $\tau$  di uno strumento DSC dipende dalla capacità apparente  $C$  del campione e del sistema calorimetro, da una parte, e dalla effettiva resistenza termica  $R_{th}$  tra l'elemento riscaldante e il campione, dall'altra, secondo l'equazione (6).

$$\tau = C R_{th} \quad (6)$$

Nel caso dei calorimetri *ultrafast*, la capacità termica è talmente piccola e le distanze su cui avviene lo scambio di calore sono talmente ridotte, che le costanti di tempo assumono valori dell'ordine dei millisecondi e il segnale risulta ben definito.

Il valore della velocità massima dello scambio di calore, definita come  $\beta_{max}$ , è dato dalla relazione (7):

$$\beta_{max} = \Delta T_{max} / \tau \quad (7)$$

Nel caso di calorimetri convenzionali si hanno valori di  $\Delta T_{max}$  dell'ordine di 1 K con un tempo di risposta (*thermal lag*) massimo accettabile di 1 secondo e di conseguenza possiamo ottenere velocità di riscaldamento massime di circa 1 K/s (o 60°C/min). In un calorimetro *ultrafast*, avendo invece costanti di tempo dell'ordine dei millisecondi o addirittura inferiori, possiamo raggiungere velocità di riscaldamento fino a 10<sup>5</sup> K/s. Per raggiungere alte velocità anche in raffreddamento, poiché le condizioni adiabatiche risultano sfavorevoli, è necessario utilizzare un gas con una elevata conduttività termica.

È importante sottolineare che a velocità di riscaldamento/raffreddamento così elevate è possibile superare tutti quei processi dipendenti dal tempo, quali ad esempio l'accrescimento cristallino, l'ordinamento (in riscaldamento) e le prime fasi di cristallizzazione (in raffreddamento), così da poterne studiare tutti gli effetti che ne sono correlati.

Ciò è particolarmente interessante nell'ambito dei materiali polimerici; grazie a questa tipologia di calorimetri, è stato possibile studiare il comportamento di cristallizzazione di polimeri di ampio uso industriale, quali polietilene, polietilentereftalato e polipropilene a velocità di raffreddamento fino a 30000 K/s dopo la fusione a diverse velocità di riscaldamento [9].

A titolo di esempio, in Figura 11 sono riportate le curve in raffreddamento ottenute addirittura a velocità attorno a 1 MK/s mediante un calorimetro ultrafast di un campione di polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE) [13c]. Come mostrato in Figura 11, è necessario arrivare a velocità di raffreddamento/riscaldamento di 1.6 MK/s per sopprimere completamente la cristallizzazione.

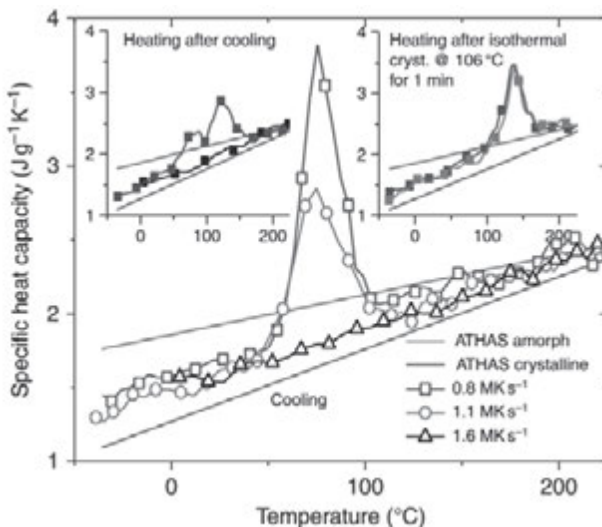


Figura 11 - Curve in raffreddamento ottenute mediante ultrafast DSC di un campione di UHMWPE [13c]

Gli svantaggi delle DSC ultraveloci riguardano il fatto che non potendo usare crogioli, a causa della loro dimensione e della loro massa, il posizionamento dei campioni può essere difficoltoso e non è possibile rimuoverli dopo l'analisi, il che richiede un nuovo *microchip* a ogni misura. Inoltre l'interpretazione dei dati risulta più complessa rispetto a quella di un calorimetro tradizionale perché, mentre in un calorimetro tradizionale il "sistema calorimetro" ha una massa molto maggiore e una capacità termica molto più elevata rispetto al campione in esame, in un calorimetro *microchip* la capacità termica del sistema è confrontabile con quella del campione e non possiamo quindi approssimare il flusso di calore con un modello monodimensionale.

### 3. L'analisi termogravimetrica (TGA)

#### 3.1. Principi della tecnica TGA

L'analisi termogravimetrica (TGA) consiste nella registrazione della variazione nel tempo della massa di un campione sottoposto a una scansione programmata di temperatura. Tale misura viene effettuata con una microbilancia, sensibile alle variazioni di massa dovute allo sviluppo o all'assorbimento di gas, mentre il campione è posto in una fornace che permette il controllo della temperatura e dell'atmosfera. Il risultato dell'esperimento è un termogramma che riporta in ascissa la temperatura (o il tempo) e in ordinata la variazione di



massa, come valore assoluto o percentuale. Tale grafico viene spesso definito curva di decomposizione termica.

L'analisi termogravimetrica può essere effettuata in atmosfere modificate, sia inerti che reattive, permettendo di ottenere informazioni sulla stabilità e sulla reattività dei materiali nelle diverse condizioni.

Con riferimento ai materiali polimerici, le informazioni ottenibili con la termogravimetria possono quindi essere molteplici:

- stabilità termica;
- stabilità termo-ossidativa (ad es. tempo di induzione all'ossigeno, OIT);
- composizione in sistemi multicomponente (ad es. informazioni sul contenuto di cariche inerti);
- stabilità in atmosfere corrosive o reattive;
- determinazione del contenuto di sostanze bassobollenti (residui di monomero, solventi o umidità).

Eventuali modificazioni chimiche o strutturali che non comportano variazioni di massa (ad es. modificazioni di fase senza passaggio allo stato gassoso) non sono evidenziabili dall'analisi TGA, così come non sono ottenibili informazioni dirette sui prodotti di degradazione e quindi sui meccanismi di quest'ultima. Entrambi questi limiti possono essere eventualmente superati con l'accoppiamento dello strumento con altre tecniche: nelle geometrie strumentali che lo consentono, un sistema TGA-DTA o TGA-DSC permette la determinazione delle transizioni termiche a peso costante; un sistema TGA-FTIR (spettroscopia infrarossa) o TGA-GC/MS (gascromatografia con rivelatore a spettrometria di massa) permette la determinazione qualitativa dei gas prodotti dalla degradazione (*Evolved Gas Analysis* o EGA) [3a].

### 3.2. Le temperature di degradazione

Le prove termogravimetriche in modalità dinamica sono in genere effettuate variando la temperatura con velocità di scansione fissa a 10 o 20 °C/min in atmosfera di gas a flusso controllato. Il risultato dell'analisi è un grafico detto termogramma (Figura 12) o curva TG, ove spesso è riportata anche la curva in derivata o curva DTG che consente di evidenziare meglio le variazioni di peso del campione.

Dalla curva TG è possibile determinare la temperatura di degradazione del polimero. In genere essa viene definita come la temperatura di *onset* iniziale,  $T_{\text{onset-i}}$  (intersezione delle tangenti al punto di scostamento dal peso iniziale e al punto di flesso della curva TG), è facilmente calcolabile in modo riproducibile ed è definita da metodi normati sia ASTM che ISO.

Talvolta sono anche indicate altre temperature come: a) la temperatura in cui si ha la degradazione del 10% del materiale,  $T_{10\%}$ , b) la temperatura a cui si ha la degradazione del 50% del materiale,  $T_{50\%}$ , c) la temperatura di *onset* di fine degradazione,  $T_{\text{onset-f}}$ .

Un'altra temperatura, che in genere viene calcolata per definire la degradazione, è la temperatura di massima velocità di degradazione ( $T_{\text{vmax}}$ ) determinata come punto di minimo della curva in derivata DTG e corrispondente quindi al punto di flesso della curva TG.

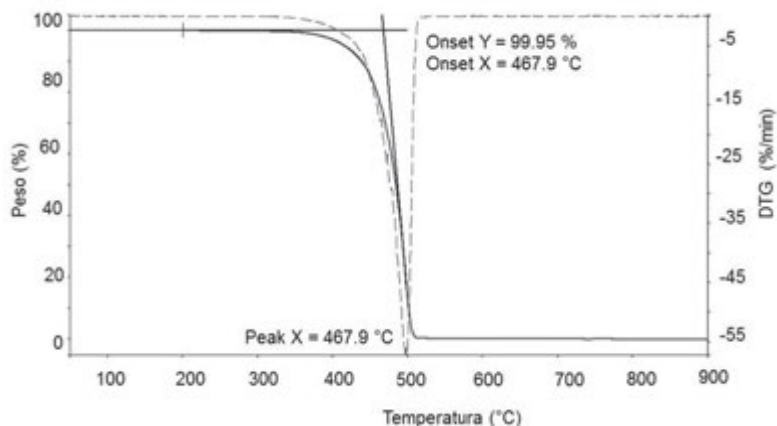


Figura 12 - Curva TG (linea continua) e DTG (linea tratteggiata), determinazione della temperatura di inizio degradazione e di massima velocità di degradazione di un polietilene commerciale

### 3.3. La termobilancia

La strumentazione dal punto di vista teorico è abbastanza semplice, ma costruttivamente risulta molto delicata e precisa, e necessita quindi di controlli e calibrazione periodici: sostanzialmente uno strumento TGA è una bilancia di estrema precisione in cui il campione viene riscaldato progressivamente dalla temperatura ambiente anche fino a oltre 1000 °C con rampe di salita in temperatura programmabili e in flusso di gas controllato.

I componenti principali sono:

- bilancia analitica con sensibilità dell'ordine del  $\mu\text{g}$  o del decimo di  $\mu\text{g}$ ;
- crogiolo portacampioni;
- fornace (programmabile con temperatura dai 25 ai 1500°C);
- sistema di flussaggio di gas di spurgo, programmabile sia dal punto di vista del flusso che del tipo di gas, capace di assicurare un'atmosfera inerte o reattiva e la diffusione del calore in ogni punto;
- elaboratore per il controllo dello strumento, l'acquisizione e la visualizzazione dei dati.

Il cuore dello strumento è costituito dunque dalla termobilancia che consiste in una bilancia a due bracci con uno dei due (quello su cui viene inserito il campione in analisi) posto all'interno di una fornace in grado di variare la propria temperatura con scansioni programmate e in atmosfera definita. In funzione della geometria costruttiva della fornace rispetto al braccio della bilancia, possiamo avere una bilancia a geometria orizzontale o verticale.

Nella termobilancia a geometria verticale (Figura 13) il braccio di supporto è in genere tenuto fuori dalla fornace e il campione è sospeso all'interno di quest'ultima dall'alto o dal basso. I vantaggi di questo tipo di geometria sono legati principalmente all'assenza di fenomeni di dilatazione del braccio di supporto che possono portare a derive nella misura; lo svantaggio è legato a una maggiore difficoltà di evacuazione dei gas svolti durante l'analisi, con formazione di un effetto camino dovuto ai moti convettivi dei gas caldi che tendono a muoversi verso l'alto.

Il vantaggio principale degli strumenti a geometria orizzontale è la possibilità di accoppiare misure di DTA o DSC alla misura termogravimetrica, evidenziando quindi anche transizioni termiche che avvengono senza perdita di peso e/o verificando se la reazione/transizione associata alla perdita di peso è esotermica o endotermica.

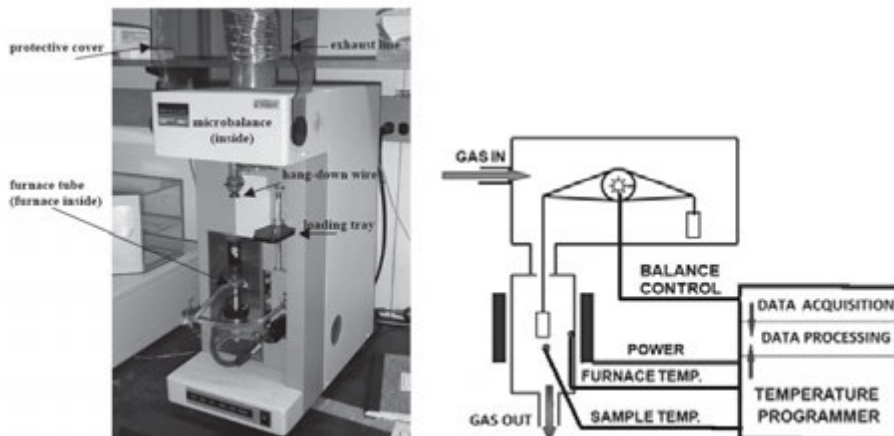


Figura 13 - Analizzatore TGA con termobilancia a geometria verticale

Inoltre, in funzione del meccanismo di misura della variazione di peso, la termobilancia può essere classificata come:

- bilancia a meccanismo “*null point*”: prevede che un sensore determini la variazione dalla posizione di equilibrio (*null point*) del campione e attivi un servomeccanismo per correggere questa deviazione. È la tipologia di meccanismo più utilizzata poiché consente al campione di rimanere nella stessa posizione all’interno della fornace quale che sia la variazione di peso;
- bilancia a deflessione con meccanismo ad asta, a *cantilever*, a torsione o a molla: in questo caso viene misurata, con diversi meccanismi, la deflessione dal punto di equilibrio dovuta alla variazione di peso.

In entrambi i casi è necessaria una calibrazione con pesi certificati per associare la variazione di posizione o la forza necessaria ad annullarla con la variazione di peso.

I crogioli portacampioni possono essere in alluminio, quarzo, ceramica o platino a seconda delle temperature da raggiungere e della tipologia di atmosfera in cui viene eseguita la misura.

All’interno della fornace, in genere costituita da materiale refrattario, è posizionata una termocoppia che registra l’andamento della temperatura reale del campione nel tempo (Figura 14). Questa termocoppia, generalmente in lega chromel/alumel, viene calibrata utilizzando campioni standard con punti di Curie (variazione delle proprietà magnetiche) ben definiti, nel caso di termobilance a geometria verticale, e campioni di metalli o composti puri con punti di fusione ben definiti, nel caso di termobilance a geometria orizzontale con sensori DTA.

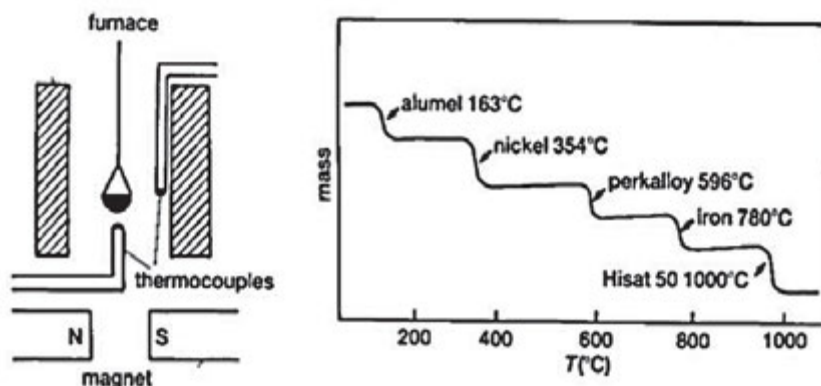


Figura 14 - Calibrazione termocoppia con standard mediante punto di Curie

Il sistema di flussaggio del gas di spurgo (*purge gas*) consente di gestire e programmare il tipo di gas (inerte, come ad es. azoto o argon, o reattivo, come ad es. ossigeno o aria) e il flusso dello stesso. Lavorare in flusso di gas, e non in atmosfera statica, ha il vantaggio di ridurre il deposito per condensazione dei prodotti di decomposizione sulle parti più fredde della termobilancia, nonché di rimuovere eventuali gas corrosivi e di ridurre la possibilità di eventuali reazioni secondarie.

Nonostante l'apparente semplicità della tecnica, diverse possono essere le fonti di errore nella termogravimetria. Una prima causa di errore è l'effetto di galleggiamento o *buoyancy*, dovuto al cambiamento di viscosità e di densità del gas di spurgo durante la scansione di temperatura; questo comporta in genere una deriva o *drift* del segnale che nella moderna strumentazione è stato quasi totalmente, ma non del tutto, corretto. Altre fonti di errore possono essere dovute a: (i) vibrazioni esterne che portano a variazioni inattese di peso (la termobilancia in genere misura il  $\mu\text{g}$  o il decimo di  $\mu\text{g}$ ), (ii) posizionamento della termocoppia rispetto al campione con sostanziale differenza tra la temperatura letta dal sistema e quella reale del campione stesso, (iii) reazioni fortemente esotermiche con rapido sviluppo di calore.

È importante sottolineare che il termogramma risultante da una misura termogravimetrica dipende fortemente dalle condizioni analitiche impostate, in particolare: peso e forma del campione, velocità di scansione della temperatura (Figura 15a), tipo e flusso di *purge gas* e/o condizioni di pressione del sistema (Figura 15b).

Per tutti i motivi sopra esposti può essere opportuno effettuare la determinazione in doppio o in triplo (pesando una quantità di campione il più simile possibile per le ripetute) ed esprimere il risultato come media dei dati, soprattutto nel caso di analisi di campioni caratterizzati da bassa omogeneità (miscele, composti).

Come abbiamo visto per la calorimetria DSC anche alla tecnica TGA può essere applicata una modulazione al profilo di temperatura programmato (TGA modulata o HiRes TGA) che permette di ottenere termogrammi con una risoluzione migliore [12].

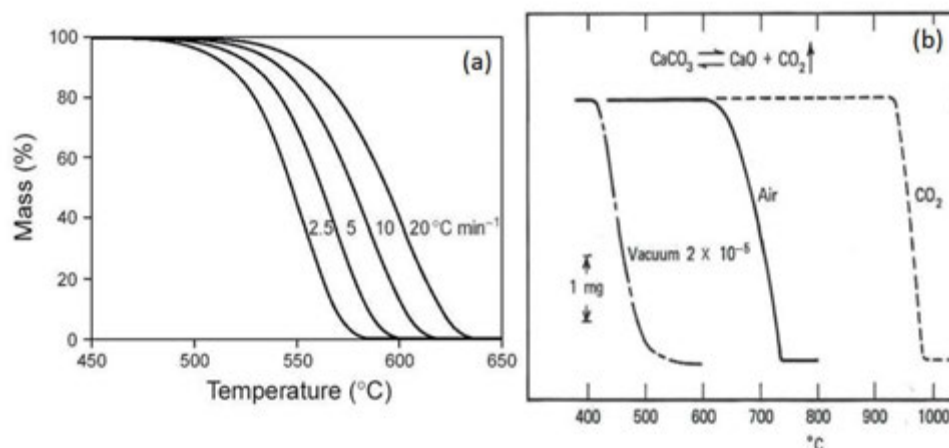


Figura 15 - Curve TGA di: (a) PTFE riscaldato a 2.5, 5, 10 e 20°C/min in flusso di azoto; (b) CaCO<sub>3</sub> in vuoto, in aria e in anidride carbonica

### 3.5. Esempi applicativi della tecnica TGA

Il termogramma riportato in Figura 12 mostra la curva di decomposizione in atmosfera inerte di un campione di polietilene commerciale non caricato. In questo caso si evidenzia unicamente la decomposizione completa del polimero ed è possibile ricavare le temperature caratteristiche di questo evento dalla curva TG (temperatura di onset iniziale  $T_{onset-i}$ ) e da quella in derivata DTG (temperatura di massima velocità di degradazione  $T_{vmax}$ ). Non essendo presenti cariche inerti, la curva termina sostanzialmente con lo 0% di residuo.

Nell'esempio di Figura 16 si riporta la curva di decomposizione termica di un campione di poliammide. Si possono notare due perdite di peso: una prima, al di sotto dei 200°C, dovuta all'evaporazione dell'acqua contenuta nel campione e una seconda, intorno ai 450°C, dovuta alla decomposizione termica della poliammide.

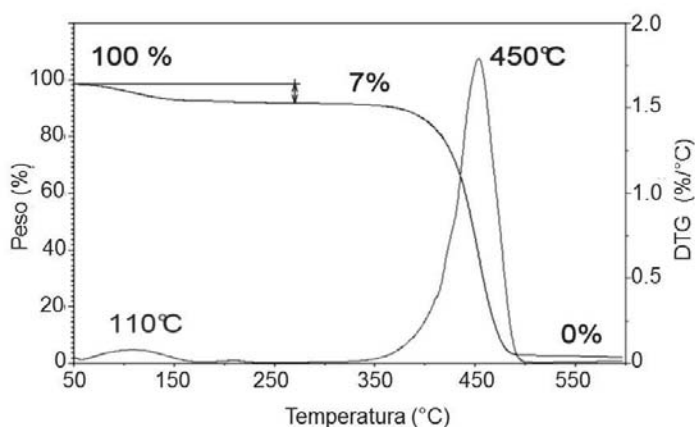


Figura 16 - Termogramma TGA di un campione di poliammide: curve TG e DTG

La tecnica TGA è molto utilizzata per determinare la composizione di miscele di polimeri e la presenza di cariche inerti in compositi a matrice polimerica, come nel caso di resine epossidiche o poliuretaniche caricate, o anche matrici più complesse come possono essere le gomme per pneumatici.

Nel caso di una gomma caricata (Figura 17) si può evidenziare una prima perdita di peso continua dovuta all'allontanamento delle sostanze oleose, quindi una perdita di peso più netta (in due *step* in questo caso, come evidenziato dalla curva DTG) dovuta alla degradazione della gomma. Il residuo che rimane è costituito da cariche inorganiche più *carbon black* (nerofumo). A questo punto, modificando l'atmosfera nella fornace da inerte ( $N_2$ ) a reattiva ( $O_2$ ), il *carbon black* viene bruciato, e quindi eliminato, e al termine dell'analisi rimane solo il residuo inorganico (silice e ossidi metallici). In questo modo siamo in grado di definire la percentuale delle varie componenti del campione in analisi.

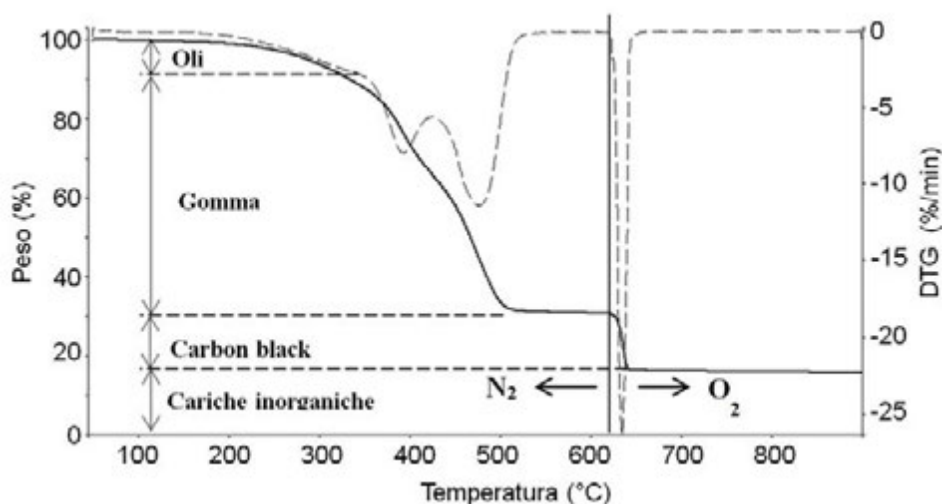


Figura 17 - Termogramma TGA di un campione di una gomma per pneumatico: curve TG e DTG

Il tempo di induzione all'ossidazione (OIT) già descritto al paragrafo 2.4 è determinabile anche mediante analisi TGA. Tale parametro è evidenziato da un iniziale aumento di peso dovuto alla somma di ossigeno (*oxygen uptake*). La prova viene in genere eseguita ai sensi della norma ASTM D3895-14 e consente di determinare, in maniera qualitativa, il grado di stabilizzazione di un materiale. Il campione è posto all'interno dello strumento e portato alla temperatura scelta per la prova in condizioni isoterme in atmosfera inerte; dopo averlo mantenuto a tale temperatura per stabilizzare il peso, è immessa (tempo zero) una atmosfera ossidativa ( $O_2$  o aria) e viene controllato l'andamento del peso in funzione del tempo [14]. In Figura 18 possiamo vedere le curve TG isoterme per la determinazione dell'OIT di una serie di campioni di polietilene a bassa densità (LDPE) additivati con diversi composti antiossidanti.

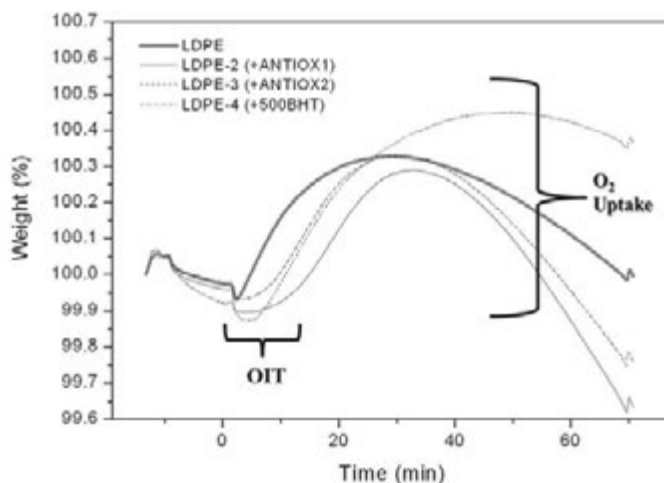


Figura 18 - Curve TG a 180° C di un LDPE additivato con diversi antiossidanti

### 3.4. Analisi dei prodotti di decomposizione

L'analisi dei gas prodotti dalle reazioni di decomposizione/evaporazione, Evolved Gas Analysis (EGA), può essere di fondamentale importanza per capire sia la composizione di un materiale che i meccanismi di degradazione nel contesto delle condizioni sperimentali. Per effettuare il riconoscimento dei gas svolti la termobilancia viene in genere accoppiata con tecniche analitiche specifiche per l'analisi qualitativa come la spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (TGA/FT-IR) o la spettrometria di massa con o senza separazione gascromatografica (TGA/GC-MS o TGA/MS) [15]. Quando più tecniche di analisi vengono accoppiate si parla di tecnica ipenata.

#### 3.4.1. TGA/FT-IR

L'accoppiamento della tecnica TGA con lo strumento FT-IR [16] viene effettuato mediante l'uso di una linea di trasferimento (*transfer line*) in grado di convogliare i gas svolti a una speciale cella posta all'interno dello strumento FT-IR per la loro analisi in continuo. La linea di trasferimento deve essere in materiale inerte e riscaldata con un controllo di temperatura accurato per evitare fenomeni di condensazione. La tecnica TGA/FT-IR consente di accoppiare le informazioni quantitative della perdita di peso, ottenute mediante lo strumento TGA, con le informazioni qualitative e di riconoscimento molecolare ottenibili con la tecnica FT-IR. In Figura 19 è riportato come esempio l'analisi TGA/FT-IR, in atmosfera inerte, di un copolimero etilene-vinilacetato (EVA). Il termogramma riporta anche le curve di ricostruzione di Gram-Schmidt per il segnale di assorbimento IR totale e per gli intervalli di frequenza relativi allo stretching dei legami C-H ( $3100-2800\text{ cm}^{-1}$ ) e dei legami C=O ( $1850-1700\text{ cm}^{-1}$ ) che permettono di attribuire con certezza la prima perdita di peso (massima intorno ai  $350^{\circ}\text{C}$ ) alla decomposizione dei blocchi di vinilacetato (contenenti i legami C=O) e la seconda (massima intorno ai  $470^{\circ}\text{C}$ ) alla decomposizione della parte etilenica [17].



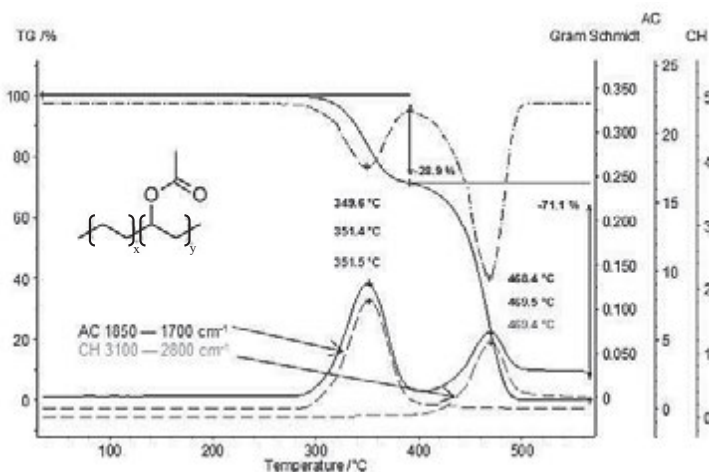


Figura 19 - Analisi TGA/FT-IR di un copolimero EVA

I parametri critici nell'accoppiamento delle due tecniche sono legati principalmente ai possibili fenomeni di condensazione in zone fredde (*cold spots*) e alla variazione di viscosità del *carrier gas* nell'ampio intervallo di temperature raggiunto durante l'analisi (20-1000°C). Infatti, durante l'analisi FT-IR, la cella di analisi dovrebbe idealmente mantenere costante sia la frequenza di campionamento IR che temperatura, pressione e velocità lineare del gas. In genere vengono utilizzati sistemi di estrazione dei gas con *mass flow controller* che modificano istantaneamente la portata per mantenere la velocità di flusso costante all'interno della cella di misura. Anche la geometria del flusso all'interno della cella di misura viene in genere studiata per minimizzare gli effetti di condensazione ed eventuali fenomeni di contaminazione.

### 3.4.2. TGA/GC-MS e TGA/MS

L'accoppiamento della TGA con tecniche di spettroscopia di massa [18], con o senza separazione gascromatografica a seconda della complessità delle miscele gassose che si formano, è molto utile poiché lo spettrometro di massa consente di evidenziare anche composti secondari presenti in basse concentrazioni. La spettrometria di massa caratterizza le sostanze identificando e misurando i frammenti ionici in funzione del loro rapporto massa/carica  $M/Z$ . I gas prelevati dalla fornace TGA vengono ionizzati per bombardamento elettronico da una sorgente ionica. Gli ioni molecolari e i frammenti ionici positivi vengono quindi separati mediante un campo elettromagnetico oscillante all'interno di un quadrupolo e rilevati. Lo spettro di massa registrato viene ottenuto scansionando le condizioni del campo elettromagnetico in modo da far uscire dal quadrupolo tutti i frammenti con rapporto  $M/Z$  via via crescente.

Anche nel caso dell'accoppiamento TGA/MS il trasferimento del gas viene fatto mediante una *transfer line* che deve essere in materiale inerte e riscaldata: in questo caso l'elevata sensibilità dello spettrometro permette di poter analizzare anche solo l'1% dei gas

svolti, mentre per l'accoppiamento TGA/FT-IR è necessario portare tutto il campione alla cella di lettura.

In Figura 20 è riportato un esempio applicativo di analisi TGA/MS in cui è mostrato il termogramma TGA che indica la perdita di peso attribuita all'evaporazione di due solventi e il corrispondente spettro di massa in estrazione di ioni con rapporto  $M/Z = 31$  (tipico del metanolo) e  $M/Z = 43$  (tipico dell'acetone).

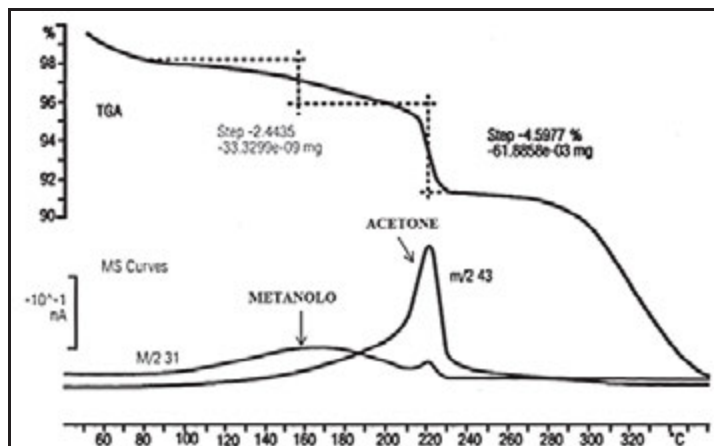


Figura 20 - Accoppiamento TGA/MS: determinazione della presenza di solvente

Anche impiegando la tecnica di TGA/MS, separazione e riconoscimento dei composti che si formano durante un evento di decomposizione termica possono essere tutt'altro che facili da ottenere quando vi siano eventi concomitanti e/o la miscela di composti che si forma contiene sostanze in rapporti molto diversi. In questi casi può essere molto utile l'inserimento di un sistema gascromatografico, tra la TGA e lo spettrometro di massa, in modo da separare i diversi composti formati a seguito della decomposizione. Il sistema di analisi TGA/GC-MS è quindi in grado di quantificare e riconoscere anche sostanze formatesi in piccole quantità all'interno di una miscela complessa di gas svolti, permettendo una migliore e più reale comprensione dei meccanismi di decomposizione di un materiale e/o una più approfondita conoscenza della composizione o della presenza di impurezze.

#### 4. Considerazioni conclusive

In questa lezione si è voluto mettere in evidenza l'importanza delle tecniche DSC e TGA nella caratterizzazione termica dei polimeri e dei materiali polimerici in genere. Il successo e la diffusione di entrambe le tecniche è dovuto a molti fattori, quali la rapidità di analisi, la facilità di preparazione del campione di cui bastano quantità molto piccole, gli ampi intervalli di temperatura esplorabili in condizioni ben controllate, la possibilità di introdurre altre variabili (irraggiamento, pressione, ambiente gassoso) oltre la temperatura (e il tempo) e la possibilità di accoppiamento con altre tecniche analitiche.

Tutto ciò permette di sfruttare tali tecniche per ottenere numerose informazioni sui campioni in esame imponendo condizioni che simulano quelle effettive di processo dei materiali o di utilizzo dei manufatti finali.

Quanto riportato non ha pretesa di essere esaustivo, ma vuole fornire al lettore un quadro introduttivo sui principi base delle due tecniche ed esemplificativo delle loro potenzialità; per maggiori approfondimenti si rimanda a testi specifici, alcuni dei quali sono riportati nel seguito.

## **Riferimenti bibliografici**

1. a) B. Wunderlich, *Thermal Analysis*, Academic Press, San Diego (1990); b) AA.VV. *Atti delle Giornate Didattiche su Caratterizzazione termica di materiali polimerici*, Pacini Editore, Pisa (2005)
2. a) G.W.H. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calimetry: An Introduction for Practitioners*, Springer-Verlag Berlin (1996); b) Idem, *Differential Scanning Calorimetry 2<sup>nd</sup> Edition*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2003); c) S. M. Sarge, G.W. H. Höhne, W. Hemminger, *Calorimetry: Fundamentals, Instrumentation and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, Germany (2014)
3. a) T.C. Vaimakis, *Thermogravimetry (TG) or Thermogravimetric Analysis (TGA)*, Introduction edn, Summer School for Thermal Analysis Techniques, Faculty of Science, Aristotle University of Thessaloniki, 2013; b) AA.VV., *Atti del XVIII Convegno-Scuola AIM su Degradazione e Stabilizzazione dei Materiali Polimerici*, Pacini Editore, Pisa (1996)
4. M. Pizzoli, *XIII Tecniche di caratterizzazione: analisi termica*, in *Atti del XVIII Convegno-Scuola AIM su Materiali Polimerici Cristallini e Liquido Cristallini*, Gargnano (BS), Pacini Editore, Pisa (1999)
5. A. Gregorova, *Application of Differential Scanning Calorimetry to the Characterization of Biopolymers*, *Applications of Calorimetry in a Wide Context - Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry*, A. A. Elkordy (Ed.), InTech, Rijeka, Croatia (2013)
6. E. Gmelin, S. M. Sarge, *Calibration of differential scanning calorimeters*, *Pure & Appl. Chem.*, 67, 1789-1800 (1995)
7. V. Tsanaktis, D. N. Bikiaris, et al., *Synthesis, properties and thermal behavior of poly(decylene-2,5-furanoate): a biobased polyester from 2,5-furan dicarboxylic acid*, *RSC Adv.*, 5, 74592-74604 (2015)
8. A. J. Müller, M. L. Arnal, *Thermal fractionation of polymers*, *Prog. Polym. Sci.*, 30, 559-603 (2005)
9. S. M. Sarge, G.W. H. Höhne, W. Hemminger, *Recent Developments*, in Ref. 2c, Cap. 8, pp. 213-228
10. P. Gill, T. T. Moghadam, B. Ranjbar, *Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience*, *J. Biomol. Tech.*, 21, 167-193 (2010)
11. a) M. Schubnell, *Light curing of adhesives using DSC-photocalorimetry*, in Ref. 1b; b) T. F. Scott, W. D. Cook, J. S. Forsythe, "Photo-DSC cure kinetics of vinyl ester resins. I. Influence of temperature", *Polymer*, 43, 5839-5845 (2002)

12. M. Baiardo, Recenti sviluppi dell'analisi termica: velocità di riscaldamento dinamica. Esempi di applicazione, in Atti del XXVI Convegno-Scuola AIM su Tecniche Avanzate e Nuovi Sviluppi nella Caratterizzazione dei Materiali Polimerici, Pacini Editore (2004)
13. a) V. Mathot, M. Pyda et al., The Flash DSC 1, a power compensation twin-type, chip-based fast scanning calorimeter (FSC): First findings on polymers, *Thermochimica Acta*, 522, 36–45 (2011); b) C. Schick, Flash-DSC, a new technique for thermal analysis, 18<sup>th</sup> International Symposium & Workshop on Thermal Analysis (THERMANS-2012), Homi Bhabha National Institute, Anushakti Nagar, Mumbai 400094, India., 2012; c) C. Schick, Calorimetry, in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, K. Matyjaszewski, M Möller Eds., 2.31, pp. 793-823, Elsevier, USA (2012)
14. S.A. Kyriakou et al., Oxidative induction time method based on thermogravimetry for monitoring the restabilization of post-use LDPE, *Polym. Degrad. Stab.*, 66, 49-53 (1999)
15. Application Note, TGA with Evolved Gas Analysis, ME-51724326 11/2002.
16. C.A. Wilkie, TGA/FTIR: an extremely useful technique for studying polymer degradation, *Polym. Degrad. Stab.*, 66, 301-306 (1999)
17. <https://www.netzsch-therma-analysis.com/it/materiali-applicazioni/polimeri/analysis-of-ethylene-vinyl-acetate-eva-tga-ft-ir/> data ultimo accesso: 10 marzo 2016
18. S. Materazzi, S. Vecchio, Evolved Gas Analysis by Mass Spectrometry, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 46, 261-340 (2011)