

# Μονάδα Θερμικής Ανάλυσης

## Γενικά

Η Μονάδα Θερμικής Ανάλυσης (ΜΘΑ) χρησιμοποιεί μια σειρά τεχνικών με τις οποίες είναι δυνατόν να μετρηθεί η μεταβολή ορισμένων φυσικών ιδιοτήτων των σωμάτων όταν αυτά θερμαίνονται ή ψύχονται είτε με σταθερό ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας είτε σε σταθερή θερμοκρασία, ή όταν έλθουν σε επαφή μεταξύ τους (αντίδραση, διαλυτοποίηση, προσρόφηση κλπ). Οι κυριότερες τεχνικές που χρησιμοποιεί η ΜΘΑ καθώς και οι μετρούμενες ιδιότητες των υλικών δίνονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Οι τεχνικές της ΜΘΑ

| Τεχνική  | Μετρούμενη Ιδιότητα                      |
|--|--|
| Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetry, TGA)                            | Μάζα                                     |
| Παραγοντική θερμοσταθμική ανάλυση (Derivative thermogravimetry, DTG)     | >>                                       |
| Διαφορική θερμική ανάλυση (Differential thermal analysis, DTA)           | Θερμοκρασία                              |
| Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential scanning calorimetry, DSC) | Ενθαλπία                                 |
| Θερμοδιαστολομετρία (Thermodilatometry, TD)                              | Διαστάσεις                               |
| Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (Dynamic Mechanical Analysis, DMA)             | Παραμόρφωση/<br>Βισκοελαστικές ιδιότητες |

## Υποδομή-Εξοπλισμός

Η Μονάδα περιλαμβάνει τις παρακάτω διατάξεις:

- Συσκευή STA 449C JURITER του οίκου NETZSCH (Σχ. 1), η οποία συνδυάζει τις τεχνικές TG/DTG, DTA και DSC και λειτουργεί σε περιοχή θερμοκρασιών από -120 έως 1500°C. Η τεχνική TG/DTG καταγράφει τη μεταβολή βάρους (TG) που συμβαίνει στα υλικά κατά τη θέρμανση ή ψύξη τους. Παράλληλα είναι δυνατόν να εξαχθεί η πρώτη παράγωγος της καμπύλης της μεταβολής του βάρους (DTG). Οι καμπύλες TG και DTG δίνουν πληροφορίες για την περιοχή θερμοκρασιών που συμβαίνουν τα παραπάνω φαινόμενα και το ποσό της μεταβολής του βάρους, ενώ μπορεί να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για την κινητική αυτών. Είναι δυνατόν να μελετηθούν η πορεία και η κινητική της αφυδάτωσης, ή διάσπαση των υλικών, η μελέτη της θερμικής σταθερότητας αυτών, η αξιολόγηση των καταλυτικών και αντιοξειδωτικών σωμάτων, η πορεία παρασκευής κεραμικών και άλλων συνθετικών υλικών κ.λ.π.



Σχ. 1. Συσκευή STA 449C JURITER του οίκου NETZSCH η οποία συνδυάζει τις τεχνικές TG/DTG, DTA και DSC (δεξιά) και θερμιδομετρο, μοντέλο C80 του οίκου SETARAM (αριστερά).

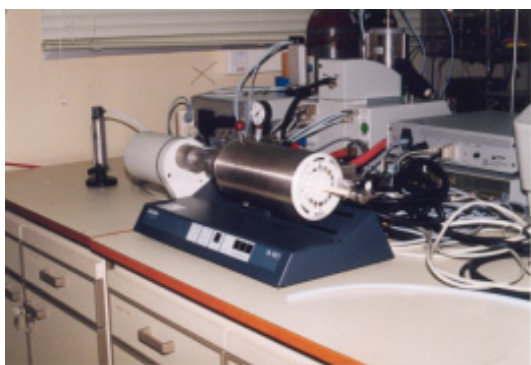
Η τεχνική DTA καταγράφει τη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του υπό μελέτη υλικού και ενός αδρανούς υλικού (υλικό αναφοράς), όταν αυτά θερμαίνονται ή ψύχονται. Η καμπύλη DTA δίνει πληροφορίες για την περιοχή θερμοκρασιών που συμβαίνουν τα φαινόμενα και το ποσό της μεταβολής της ενθαλπίας, ενώ παράλληλα εξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα για την κινητική αυτών.

Η τεχνική DSC καταγράφει τη διαφορά του ενεργειακού περιεχομένου μεταξύ του υπό μελέτη υλικού και ενός αδρανούς υλικού (υλικό αναφοράς), όταν αυτά θερμαίνονται ή ψύχονται. Η τεχνική διαφορικής θερμιδομετρικής διερεύνησης έχει τη δυνατότητα να καταγράφει το ποσό της ενέργειας (θερμότητας) που απαιτείται ή αποδίδεται στο περιβάλλον σε κάθε μετατροπή που συμβαίνει στο υπό εξέταση υλικό. Δίνει παρόμοιες πληροφορίες με την τεχνική DTA, όμως με μεγαλύτερη ακρίβεια. Με την τεχνική αυτή είναι δυνατόν να μετρηθεί ακόμη η θερμοχωρητικότητα και η καθαρότητα των υλικών, βρίσκει δε ευρείες εφαρμογές σε πολλές περιοχές της επιστήμης, όπως βιοτεχνολογία και βιομηχανίες τροφίμων (π.χ. μελέτη της μετουσίωσης των πρωτεϊνών, μέτρηση του ελεύθερου και δεσμευμένου νερού στα τρόφιμα, μέτρηση των λιπαρών ενώσεων στα στερεά τρόφιμα), στα υψηλού μοριακού βάρους πολυμερή (π.χ. μέτρηση της υαλώδους μετατροπής, μελέτη της κρυστάλλωσής τους, ανάλυση των ιδιοτήτων των συμπολυμερών, μελέτη της επίδρασης των προσθέτων υλών), στα ανόργανα και μεταλλικά υλικά (π.χ. προσδιορισμός του σημείου Curie, μέτρηση του λόγου των συστατικών στα κράματα, προσδιορισμός του σημείου τήξεως) και στα φαρμακευτικά υλικά (π.χ. μέτρηση της



καθαρότητας, ανάλυση των κρυσταλλικών πολυμορφικών συστατικών, προσδιορισμός του προσροφημένου και του ένυδρου νερού).

- Συσκευή Θερμοδιαστολομετρίας (Thermo-dilatometry TD) μοντέλο DIL 402 C του οίκου NETZSCH η οποία καταγράφει κυρίως τη μεταβολή των διαστάσεων του υπό μελέτη υλικού όταν αυτό θερμαίνεται ή ψύχεται (Σχ. 2). Επίσης είναι δυνατόν να μελετηθεί η πυροσυσσωμάτωση (sintering) των κεραμικών και άλλων υλικών.



Σχ. 2. Συσκευή Θερμοδιαστολομετρίας (Thermo-dilatometry TD), μοντέλο DIL 402 C του οίκου NETZSCH.

- Θερμιδόμετρο, μοντέλο C80 του οίκου SETARAM, το οποίο καταγράφει τη μεταβολή της θερμότητας κατά την αλληλεπίδραση διαφόρων σωμάτων όταν αυτά έλθουν σε επαφή. Το θερμιδόμετρο έχει το πλεονέκτημα ότι μελετά τα φαινόμενα ανάμιξης, διάλυσης, τήξης, κρυστάλλωσης, προσρόφησης και αντίδρασης σε μια ποικιλία συστημάτων κυρίως στερεών/υγρών, στερεών/αερίων και υγρών/υγρών. Έχει εφαρμογές σε ένα ευρύτατο φάσμα περιοχών έρευνας όπως πολυμερισμού, παρασκευής πηγμάτων (gels) και γαλακτωμάτων στα τρόφιμα, μελέτης αντιδράσεων στη χημική βιομηχανία, ζυμώσεων στη βιοτεχνολογία, δράσης ενζύμων στη βιοχημεία, μπαταριών στην ηλεκτροχημεία, ενυδάτωσης τσιμέντου, γύψου και ασβεστοκονιαμάτων κ.λ.π.

Οι τρεις ανωτέρω συσκευές συνδέονται με κεντρική μονάδα συλλογής και επεξεργασίας δεδομένων, εφοδιασμένη με κατάλληλο λογισμικό SW/STA/652.01 το οποίο έχει τη δυνατότητα, πέραν της καταγραφής και επεξεργασίας των αντιστοιχών καμπυλών, να διεξάγει την κινητική ανάλυση αυτών.

- Συσκευή Μηχανικής Δυναμικής Ανάλυσης (Dynamic Mechanical Analysis DMA) μοντέλο DMA 242 C του οίκου NETZSCH με την βοήθεια της οποίας είναι δυνατός ο ποσοτικός προσδιορισμός των μηχανικών ιδιοτήτων ενός δοκιμίου κάτω από την επίδραση ταλαντούμενου φορτίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, του χρόνου και της συχνότητας (DIN 53513, DIN 53440, DIN-IEC 1006, ASTM D 4065, ASTM D 4092, ASTM D 4473, ASTM D 5023, ASTM D

5024, ASTM D 5026, ASTM D 5418). Δομικές μεταβολές, όπως θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, δευτερεύουσες μεταβάσεις, σταυροειδής δεσμοί κλπ είναι δυνατόν να προσδιοριστούν με την βοήθεια της DMA. Η DMA είναι πολύ πιο ευαίσθητη σε σχέση με την DSC, ειδικά για μελέτη διεργασιών χαλάρωσης των υλικών. Η DMA μπορεί να εφαρμόσει παραμόρφωση σε κάμψη, μονόπακτη/αμφίπακτη δοκό, διάτμηση, θλίψη/διάτρηση, εφελκυσμό, ερπυσμό/χαλάρωση, και σάρωση τάσης/παραμόρφωσης. Μπορεί να μετρήσει το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας υλικών ( $E'$ ) στην περιοχή των  $10^{-3}$  -  $10^6$  MPa. Η περιοχή συχνοτήτων της διάταξης είναι 0.01 Hz - 100 Hz. Η περιοχή μέτρησης του  $\tan \delta$  0.00006 - 10. Η συσκευή λειτουργεί μεταξύ  $-170^\circ\text{C}$  και  $600^\circ\text{C}$ , με δυνατότητα ψύξης από  $20^\circ\text{C}$  έως  $-150^\circ\text{C}$  σε 10 min (με την βοήθεια υγρού αζώτου). Ο ρυθμός θέρμανσης είναι 0.1 - 20 K/min.

Το πεδίο εφαρμογών των τεχνικών της ΜΘΑ που είναι ιδιαίτερα ευρύ, δεν περιορίζεται στο επίπεδο της βασικής επιστήμης μόνον, αλλά και σε ποικίλες εφαρμογές (βιομηχανία, νέα υλικά, περιβάλλον, ιατρική, κλπ). Πρόκειται, δηλαδή, για μια οριζόντια (διεπιστημονική) τεχνολογία που βρίσκεται στη βάση της σύγχρονης ανάπτυξης του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και ολόκληρης της περιοχής παρέχοντας τη δυνατότητα για υπηρεσίες υψηλών απαιτήσεων σε ενδιαφερόμενες παραγωγικές μονάδες.

## Προσφορά Υπηρεσιών

Αναλυτικότερα οι τομείς δραστηριότητας, όπου άμεσα αναμένονται οφέλη είναι:

### Πανεπιστημιακή ερευνητική δραστηριότητα

#### α) Τμήμα Χημείας

- Εργ. Βιομηχανικής Χημείας (μελέτη νέων καταλυτών, πολυμερών, ορυκτών, χαρακτηρισμός υλικών κλπ).
- Εργ. Ανόργανης Χημείας (μελέτη συμπλόκων ενώσεων, ζεόλιθων, κραμάτων, χαρακτηρισμός υλικών κλπ)
- Εργ. Φυσικοχημείας (μελέτη κρυστάλλων, πολυμερών, κολλοειδών συστημάτων κλπ).
- Εργ. Χημείας Τροφίμων (διαγνωστικές τεχνικές, ποιοτικός έλεγχος κ.λ.π.).

#### β) Τμήμα Φυσικής

Εργ. Επιστήμης Υλικών (μελέτη υλικών, θερμική συμπεριφορά υπεραγωγών, ημιαγωγών, κλπ).

#### γ) Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών

Μελέτη υλικών, παρασκευή και ιδιότητες υλικών κ.λ.π.

### Βιομηχανική δραστηριότητα

- Ταυτοποίηση & χαρακτηρισμός προϊόντων.
- Θερμική σταθερότητα δομικών υλικών, κραμάτων, υάλων και υλικών συσκευασίας.

- iii. Καθαρότητα φαρμακευτικών προϊόντων και μετάλλων.
- iv. Θερμική συμπεριφορά υλικών (τήξη, μετατροπή φάσεως, κρυστάλλωση, διαστολή κ.λ.π.).
- v. Οξειδωση μεταλλικών αντικειμένων.
- vi. Θερμοκρασιακό παράθυρο επεξεργασίας και εφαρμογής των υλικών (ψαθυρότητα, έναρξη μαλάκυνσης, θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης).
- vii. Δεδομένα σχεδιασμού όπως η δυσκαμψία και οι ιδιότητες απόσβεσης των υλικών.
- viii. Σύσταση και την δομή των πολυμερών, πολυμερικών μιγμάτων και συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας (συμβατότητα).
- ix. Σκλήρυνση, βουλκανισμός, και γήρανση των υλικών.

### Προσωπικό της Μονάδας

Το προσωπικό της Μονάδας αποτελείται από Επιστημονική Επιτροπή μελών ΔΕΠ του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, που είναι υπεύθυνη για την εύρυθμη λειτουργία της Μονάδας, την οργανολογική βελτίωσή του, καθώς και για την βελτίωση της παροχής υπηρεσιών. Η Επιτροπή αυτή αποτελείται από τους:

1. Τιβέριο Βαϊμάκη, Αναπλ. Καθηγητή Τμήματος Χημείας, Πρόεδρο της Επιτροπής και Επιστημονικό Υπεύθυνο της Μονάδας
2. Φίλιππο Πομώνη, Καθηγητή Τμήματος Χημείας
3. Μιχαήλ Καρακασίδη, Αναπλ. Καθηγητή Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών
4. Δημήτριο Γουρνή, Αναπλ. Καθηγητή Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών
5. Απόστολο Αυγερόπουλο, Αναπλ. Καθηγητή Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών
6. Νικόλαο Ζαφειρόπουλο, Επίκ. Καθηγητή Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών
7. Νεκταρία Μπάρκουλα, Λέκτορα Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών.

### Αντιπροσωπευτικές δημοσιεύσεις

1. G.C. Koumoulidis, C.C. Trapalis, and T.C. Vaimakis, “**Sintering of Hydroxyapatite Lath-like Powders**”, *J. Thermal Anal. Calorim.*, **84**, 165 (2006).
2. T.C. Vaimakis, E.D. Economou, and C.C. Trapalis, “**Calorimetric Study of Dissolution Kinetics of Phosphorite in Diluted Acetic Acid**”, *J. Thermal Anal. Calorim.*, **92**, 783 (2008).
3. N. Todorova, T. Giannakopoulou, T. Vaimakis, G. Romanos and J. Yu, C. Trapalis, “**Preparation of fluorine doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts with controlled crystalline**

**structure**” *Inter. J. Photoenergy*, Art. No. 534038 2008

4. A. Giannakas, C. G. Spanos, N. Kourkoumelis, T. Vaimakis and A. Ladavos, “**Structure and Thermal Stability of Polystyrene/Layered Silicate Nanocomposites**”, *Composite Interfaces* **16**, 237 (2009)
5. Anastasios I. Mitsionis, Tiverios C. Vaimakis, “**A Calorimetric Study of the temperature effect on Calcium Phosphate precipitation**”, *J. Thermal Anal. Calorim.*, **99**, 785 (2010).
6. A.J. Mitsionis, T.C. Vaimakis, and C.C. Trapalis, « **The effect of citric acid on the sintering of the calcium phosphate bioceramics**”, *Ceramic International*, **36**, 623 (2010).
7. G.I. Chilas, N. Lalioti, T. Vaimakis, M. Kubicki, and Th. Kabanos, “**Hydrothermal syntheses, crystal structures and physicochemical properties of 2-D and 3-D inorganic coordination cobalt(II)-sulfite polymers**”, *Dalton Trans.*, (2010), (*accepted*).
8. K. Mahmud, T.C. Vaimakis, A.J. Mitsionis, and C.C. Trapalis, “**The Threonine Effect on Calcium Phosphate Preparation from a Solution Containing Ca/P=1.33 Molar Ratio**”, *Ceramic International*, (2010), (*accepted*).