

Термічний аналіз на основі оптичних вимірювань (TORC)

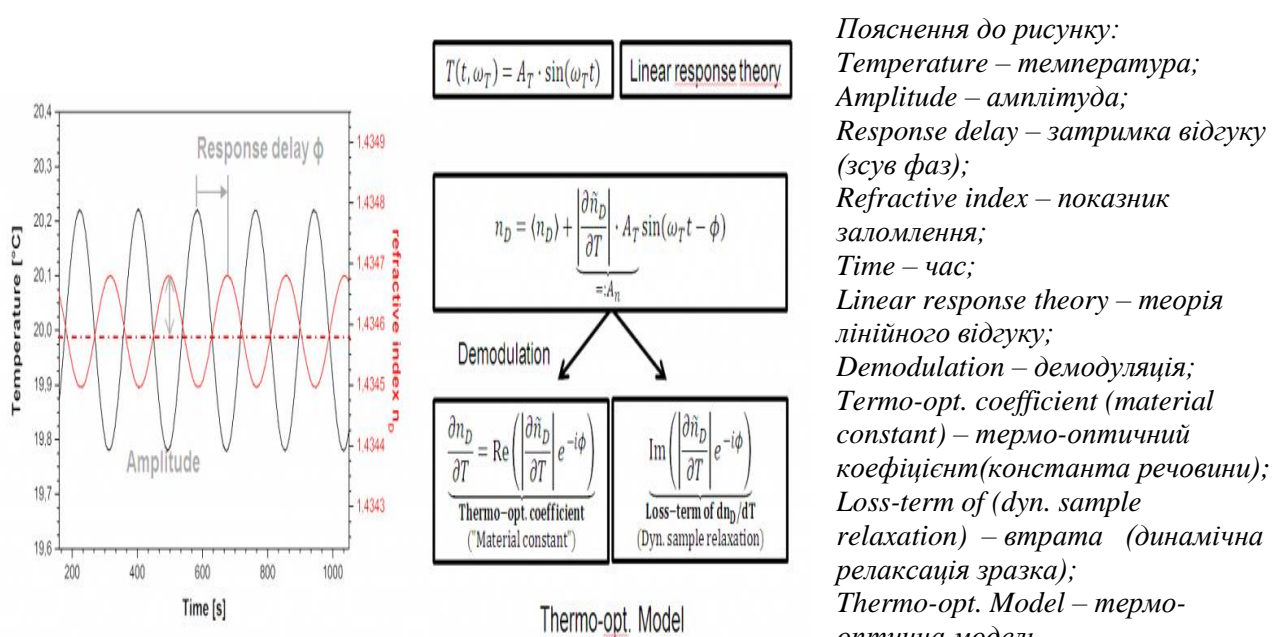
TORC (англ. Thermo-optical Oscillating Refraction Characterization) – метод термооптичної осцилюючої рефракції – новий метод термічного аналізу, який базується на оптичних вимірюваннях. Цей метод було розроблено компанією Anton Paar у співпраці із науковою групою професора Крюгера в Люксембургському університеті. Метод TORC дозволяє вимірювати показник заломлення та досліджувати фазові переходи, що спричинені зміною температури, крім того, використовуючи певні математичні моделі можна визначати коефіцієнт теплового розширення.

Принцип вимірювань

Даний метод термічного аналізу базується на вимірюванні зміни оптичного відгуку, який викликаний термічним збудженням.

Термічне збудження – оптичний відгук

У методі термооптичної осцилюючої рефракції використовується мінімальна синусоїдальна модуляція температури. Температура коливається в околі 0,5 К. Такі невеликі збудження викликають зміну густини і, відповідно, об'єму. При чому оптичний відгук, який виражається через показник заломлення теж показує зміну температури. Це надає доступ до аналізу нових параметрів, таких як амплітуда показника заломлення та зсуву фаз (затримки відгуку показника заломлення на зміну температури) осцилюючої рефракції.



Пояснення до рисунку:
 Temperature – температура;
 Amplitude – амплітуда;
 Response delay – затримка відгуку (зсув фаз);
 Refractive index – показник заломлення;
 Time – час;
 Linear response theory – теорія лінійного відгуку;
 Demodulation – демодуляція;
 Thermo-opt. coefficient (material constant) – термо-оптичний коефіцієнт (константа речовини);
 Loss-term of dn_D/dT (Dyn. sample relaxation) – втрата (динамічна релаксація зразка);
 Thermo-opt. Model – термо-оптична модель.

Рис. 1. Термічний аналіз за допомогою методу термооптичної.

Зсув фаз

Вимірювання зсуву фаз між синусоїдою термічного збудження (зміною температури) та синусоїдою оптичного відгуку (зміною показника заломлення) використовується для визначення змін у зразку (наприклад, фазові переходи). Коли немає жодних змін у зразку, зсув фаз в основному приймає значення в околі 180° . Фазові переходи у досліджуваних матеріалах, до прикладу, супроводжуються зростанням зсуву фаз. Максимальний зсув фаз відповідає температурі плавлення. Даний параметр є основою для розрахунку втрат.

Амплітуда

Інтенсивність зміни показника заломлення (амплітуда) спричинена температурною залежністю матеріалу. Параметр, який вимірюється є температурною залежністю показника заломлення $-\frac{\partial n}{\partial T}$. Його використовують для обчислення коефіцієнта термічного розширення.

Коефіцієнт термічного розширення

Коефіцієнт термічного розширення є мірою збільшення або зменшення об'єму при зміні температури. Метод термооптичної осцилюючої рефракції використовує математичну модель, яка встановлює зв'язок між показником заломлення та густиною речовини. Це дозволяє розрахувати коефіцієнт термічного розширення. Зв'язок між густиною та показником заломлення виражається за допомогою формули Лорентц-Лоренца.

Об'ємний коефіцієнт термічного розширення для різних речовин

Таблиця 1

Речовина	Коефіцієнт термічного розширення [$10^{-4}/\text{K}$] при 20°C
Вода	2,07
Полістирен	2,1
Поліетилен (аморфний)	8,7
Парафінове масло (низька в'язкість)	7,01
N-додекан	7,19

Формула Лорентц-Лоренца

$$|\widetilde{Y}_{LL}| = \frac{6 \cdot \langle n_D \rangle}{(\langle n_D \rangle^2 - 1) \cdot (\langle n_D \rangle^2 + 2)} \cdot \left| \frac{d\widetilde{n}_D}{dT} \right|$$

Модель Бейенса

Ця математична модель є удосконаленням формули Лорентц-Лоренца, яку використовують для досліджень зазвичай використовуваних речовин

$$|\widetilde{Y}_{LL}| = \frac{6 \cdot \langle n_D \rangle}{(\langle n_D \rangle^2 - 1) \cdot (\langle n_D \rangle^2 + 2)} \cdot \left(1 - \frac{7}{8} \cdot \frac{(\langle n_D \rangle^2 - 1)^2}{(\langle n_D \rangle^2 + 2)^2} \right)^{-1} \left| \frac{d\widetilde{n}_D}{dT} \right|$$

Графік результатів

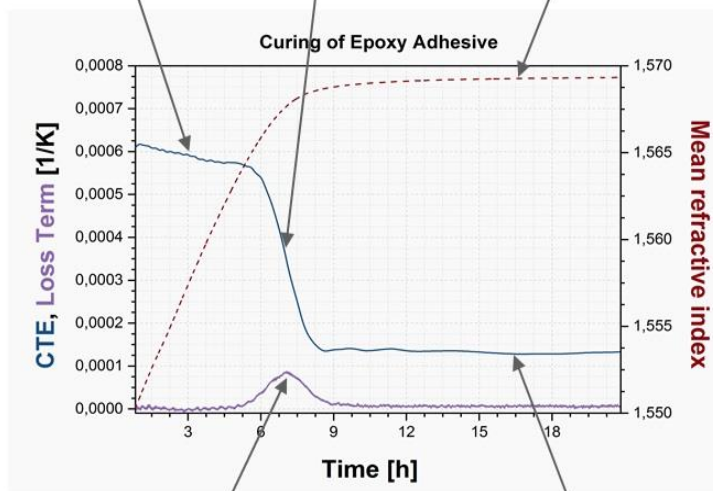
Типовий графік температурної або часової залежності показує значення коефіцієнта теплового розширення, втрати та середнє значення показника заломлення.

Графік часової залежності

Даний графік використовується під час вимірювань часової залежності (квазіізотермічної). Застосовується при дослідженні процесів старіння, полімеризації, затвердіння пластмас тощо.

Зміна показника заломлення (червона пунктирна лінія) може бути використана для визначення реакцій конверсії або ж для розрахунку об'ємної усадки. Максимум на кривій дисипації (втрат) визначає, наприклад, точку затвердіння. Коефіцієнт термічного розширення і його зміни можуть бути вимірними протягом усього процесу. (Рис.2)

Large CTE in the fluid phase before reaction Step in CTE indicates curing phase transition Increase of refractive index shows conversion and volume shrinkage



Maximum in response delay indicates curing point

Small CTE in the solid phase after curing

Пояснення до рисунку:
CTE (англ. coefficient of thermal expansion) – коефіцієнт термічного розширення;
Large CTE in the fluid phase before reaction – великий коефіцієнт термічного розширення у флюїді перед реакцією.
Step in CTE indicates curing phase transition – сходинка на кривій часової залежності коефіцієнта термічного розширення, що вказує на фазовий перехід;
Increase of refractive index shows conversion and volume shrinkage – зростання показника заломлення вказує на наявність перетворень та об'ємної усадки;
Loss term – дисипації, втрати;
Mean refractive index – середній показник заломлення;

Maximum in response delay indicates curing point – максимальне значення затримки відгуку ідентифікує точку затвердіння;

Small CTE in the solid phase after curing – малий коефіцієнт термічного розширення в твердій фазі після затвердіння;

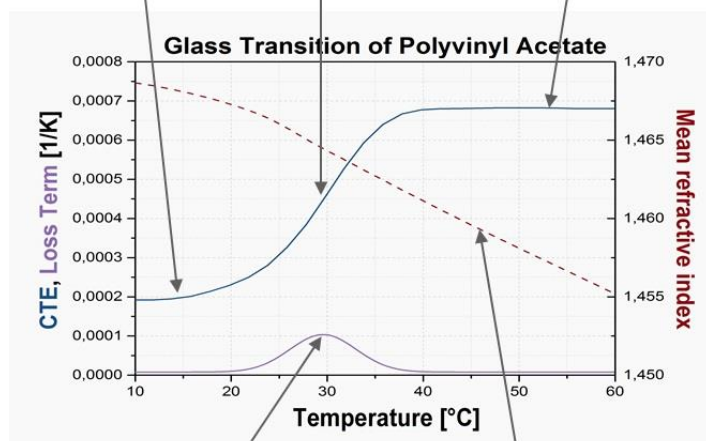
Time – час.

Рис.2. Результуюча крива часової залежності. Затвердіння епоксидного клею.

Графік температурної залежності

Даний графік використовується для вимірювань методом термооптичної осцилюючої рефракції із поступовою зміною температури. Використовується для досліджень таких фазових переходів, як плавлення, кристалізація та склування. Максимум на кривій дисипацій вказує точку фазового переходу. Коефіцієнт термічного розширення і його зміни можуть бути вимірними протягом усього процесу. Так само можна вимірювати, наприклад, температуру склування, тощо.(Рис.3)

Small CTE in the solid phase before glass transition Step in CTE indicates glass transition Large CTE in the soft phase after glass transition



Maximum response delay determines glass transition (T_g) Decrease of refractive index caused by heating

Пояснення до рисунку:
 CTE (англ. coefficient of thermal expansion) – коефіцієнт термічного розширення;
 Loss term – дисипації, втрати;
 Temperature – температура;
 Small CTE in the solid phase before glass transition – малий коефіцієнт термічного розширення в твердій фазі перед склуванням;
 Step in CTE indicates glass transition – сходи́нка на кривій, яка вказує на фазовий перехід (склування);
 Large CTE in the soft phase after glass transition – великий коефіцієнт термічного розширення у м'якої матерії, що утворилася у результаті процесу склування;

Mean refractive index – середній показник заломлення;
 Maximum in response delay determined glass transition – максимальне значення затримки відгуку визначає температуру склування;
 Decrease of refractive index caused by heating – зменшення показника заломлення, спричинене нагріванням.

Рис. 3. Результуюча крива температурної залежності. Склування полівінілацетату (ПВА).

Практичне застосування

Новий метод термооптичної осцилюючої рефракції (TORC) зазвичай використовується для досліджень температурної та часової залежностей у термічному аналізі. Найбільш застосовний у харчовій галузі, дослідженнях полімерів та клеїв.

Дослідження полімерів та клеїв:

- Контроль якості сировини, проміжної та кінцевої продукції;
- Визначення коефіцієнта змішування багатокомпонентних адгезивів (клеїв);
- Визначення температури склування затверділих адгезивів та полімерів;
- Дослідження впливу вологості, температури та змішування на процес затвердіння;
- Дослідження впливу температури та зовнішніх умов на старіння
- Контроль над процесом полімеризації;

- Дослідження об'ємної усадки, яка спричинена затвердінням або полімеризацією.

Харчова промисловість

- Визначення температури плавлення жирів та восків;
- Контроль якості харчових олій;
- Визначення модифікації кристалів жирів після температури плавлення;
- Визначення температури склування в залежності від вмісту води у солодошах.

Список використаної літератури

1. Müller, U., Philipp, M., Thomassey, M., Sanctuary, R., & Krüger, J. K. (2013). Temperature modulated optical refractometry: A quasi-isothermal method to determine the dynamic volume expansion coefficient. *Thermochimica Acta*, 555, 17-22.
2. Lorentz, H. A. (1880). Ueber die Beziehung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und der Körperdichte. *Annalen der Physik*, 245(4), 641-665.
3. Lorenz, L. (1880). Ueber die Refractionsconstante. *Annalen der Physik*, 247(9), 70-103.
4. Beysens, D., and P. Calmettes. "Temperature dependence of the refractive indices of liquids: deviation from the Lorentz–Lorenz formula." *The Journal of Chemical Physics* 66.2 (1977): 766-771.

Посилання

- [TORC 5000 thermo-optical analyzer](#)
- [More information on TORC 5000](#)
- [Definition of "Coefficient of thermal expansion" on ChemEurope.com](#)
- [Defintion of "Thermal analysis" on Wikipedia](#)
- [Definition of "Refractometer" on Wikipedia](#)

Данна стаття є перекладом на українську оригінальної статті (<https://wiki.anton-paar.com/en/thermal-analysis-based-on-an-optical-measurement-torc/>)

Anton Paar GmbH <https://www.anton-paar.com>

Переклад виконаний Донау ЛАБ УКРАЇНА
<http://dlu.com.ua> - ексклюзивного дистриб'ютора
продукції Anton Paar GmbH в Україні та Молдові



03028 Україна, м. Київ,
вул. Стратегічне шосе, 16

<http://dlu.com.ua>

Тел: +38 (044) 229-15-31

Факс: +38 (044) 229-15-30

e-mail: sale@dlu.com.ua