

Laboratorium aplikacyjne sekcji Analizy Termicznej

Określenie zakresu stabilności termicznej na podstawie badań procesu dekompozycji oraz analizy wydzielanych gazów - warstwy produktu KTX 30.



dr inż. Hilary Smogor
12.03.2018

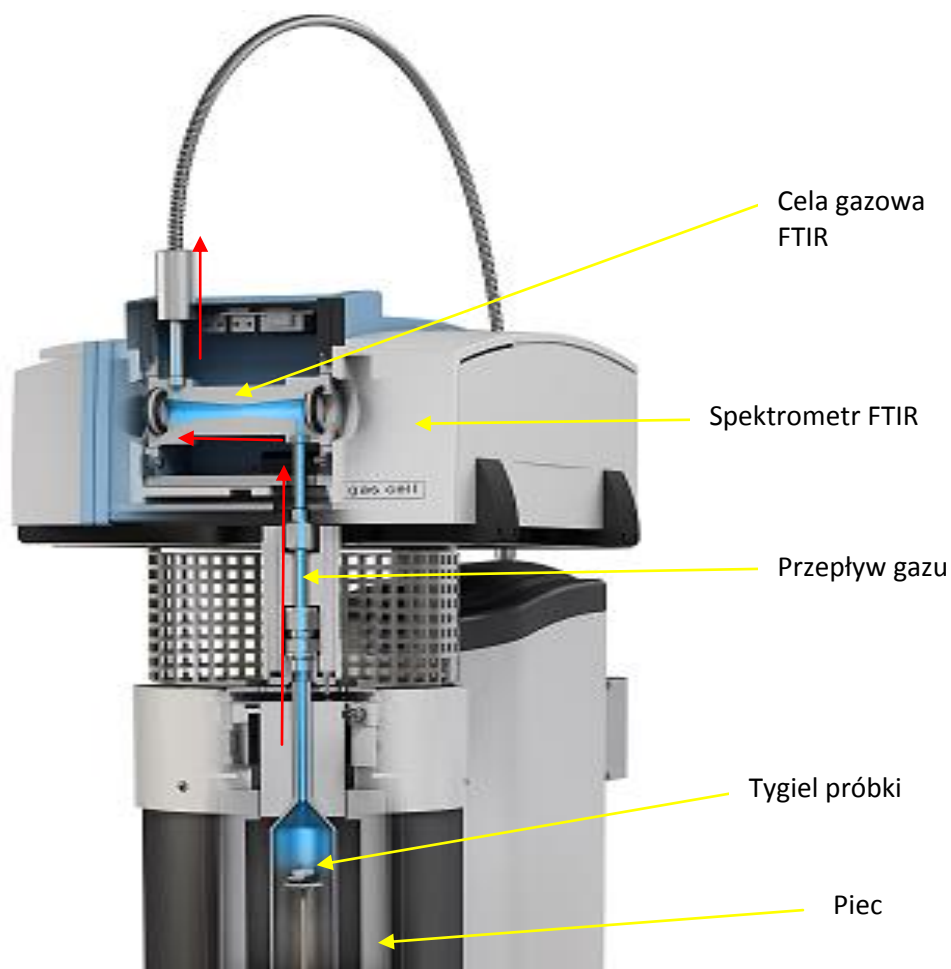
Laboratorium Aplikacyjne Netzsch Instrumenty Sp. z o.o.
31-036 Kraków, ul. Halicka 9
Tel. +48 12 4240931
Fax. +48 12 4240939
Mobile: +48 664 084 020
e-mail: Hilary.Smogor@netzsch.com

Wstęp

Sekcja Analizy Termicznej, Laboratorium Aplikacyjnego, Netzsch Instrumenty Polska z siedzibą w Krakowie otrzymała próbkę produktu KTX 30 od firmy PHSC Chemicals Sp. z o.o. z Poznania w celu eksperymentalnego określenia jej zakresu stabilności termicznej na podstawie badań procesu dekompozycji oraz analizy wydzielanych gazów FTIR.

Model NETZSCH STA 449 F1 Jupiter[®] do równoczesnej Analizy Termicznej może służyć do pomiaru zmian masy i transformacji energetycznych szerokiego zakresu materiałów. Ładowany (próbka) z góry instrument STA może być wyposażony w różne łatwe do wymiany czujniki TG, TG-DTA lub czujniki TG-DSC również do pomiaru ciepła właściwego. Przyrząd pracuje z różnymi piecami pomiarowymi w celu dostosowania do różnych obszarów zastosowań - zakres temperatur od -150°C do 2400°C. System zastosowany do tej pracy został wyposażony w piec z węgla krzemu SiC zdolny do pracy w temperaturze od 25°C do 1600°C. System jest próżno szczelny, co pozwala na prowadzenie pomiarów w czystych, obojętnych, redukujących lub utleniających atmosferach gazowych. Można zastosować szybkości ogrzewania do 50K/min, a cyfrowa rozdzielczość układu wagowego wynosi 25 ng/cyfra. Pozyskiwanie i ocena danych, a także kontrola instrumentu odbywa się za pomocą pakietu oprogramowania Proteus Software[®] pracującego pod kontrolą MS-Windows. Oprogramowanie pozwala na obliczenie szybkości zmiany masy, etapów zmiany masy, temperatury początku i temperatury szczytowej, punktów przegięcia, integracji powierzchni piku itp.

Gazy wydzielane przez próbkę w czasie rozkładu są bezpośrednio wprowadzane do spektrometru FT-IR firmy Bruker Optics. Ogrzewana do temperatury 200°C cela gazowa, ma objętość 5,8 ml. Detektor DTGS spektrometru podczerwieni FT pokrywa zakres widmowy od 600 cm⁻¹ do 6000 cm⁻¹. Każde spektrum jest uśredniane z 16 skanów. Jeden skan trwa około jednej sekundy. Wymiana danych pomiędzy oprogramowaniem NETZSCH PROTEUS[®] i oprogramowaniem Bruker Optics OPUS[®] odbywa się online podczas pomiaru. To gwarantuje jednoczesny start i stop obu programów oraz łatwą wymianę danych między nimi.



NETZSCH *Perseus*: Schemat sprzężenia analizatora **NETZSCH STA 449 F1 Jupiter**[®] ze spektrometrem FT-IR firmy Bruker Optics.

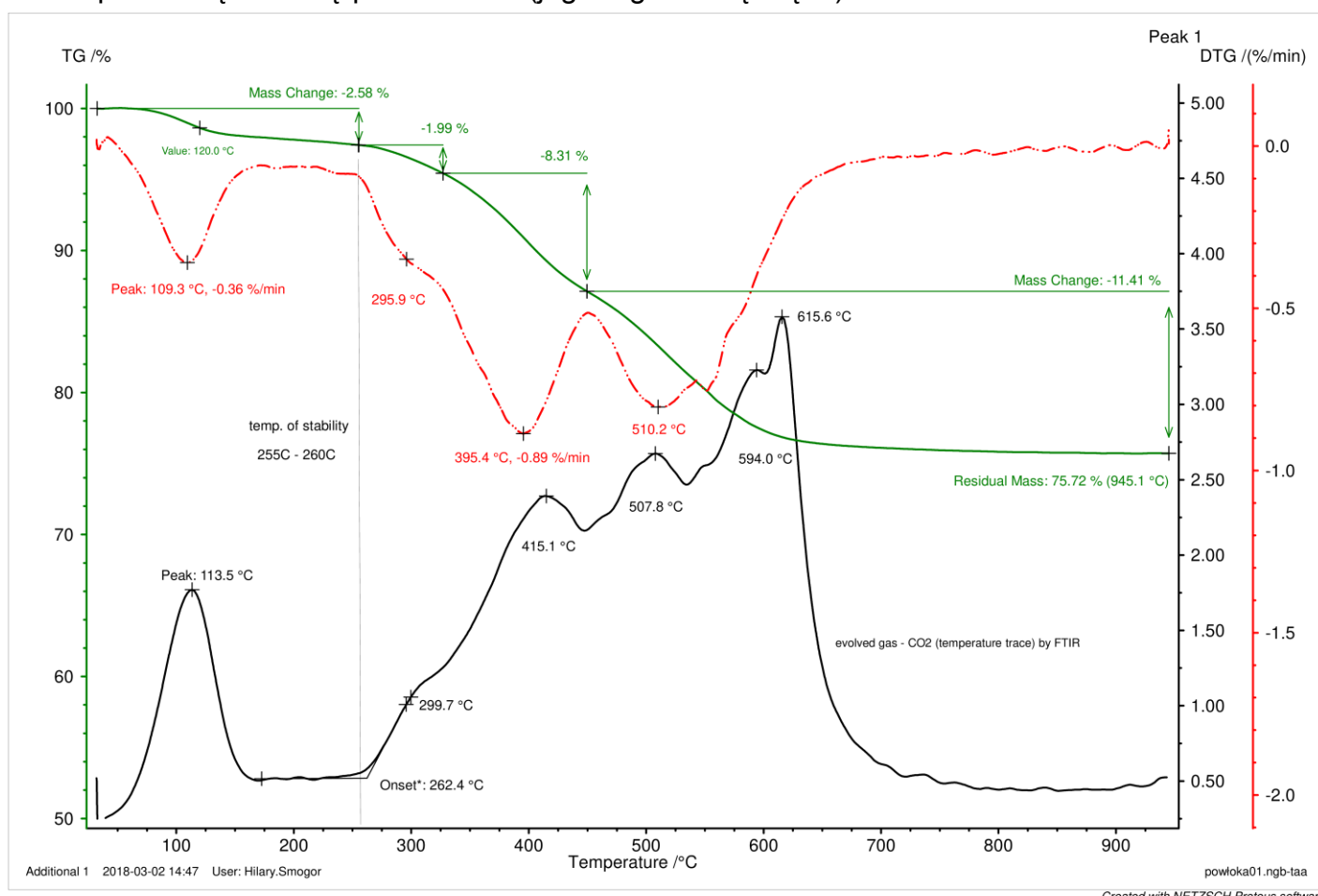
Warunki i parametry eksperymentu

Piec:	SiC (węgiel krzemu do 1600C)
Uchwyt próbki:	TG/DSC (1750C)
Tygiel pomiarowy:	ceramika Al ₂ O ₃ pojemność; 85 ul średnica 5,2 mm
Termopara uchwytu :	Type S
Gas płuczący:	powietrze syntetyczne (50 ml/min)
Gas ochronny:	powietrze syntetyczne (20 ml/min)
Program temperaturowy:	30°C – 950 °C
Szybkość grzania:	10 K/min
Masa próbki:	26,63 mg (po odparowaniu części lotnych)

Opis i wyniki

Przygotowanie próbki:

Ciekły produkt KTX 30 został zakroplony do czystego ceramicznego (Al_2O_3 tlenek glinu) tygla pomiarowego. Tygiel pozostawiono do wyschnięcia w temperaturze pokojowej (około 25°C) przez czas 8h. Po odparowaniu części lotnych (rozpuszczalnik w tym wypadku octan butylu często stosowany przy tworzeniu warstw i dyspersji), pozostała masa osadzonej na ściankach tygla warstwy, została określona przy pomocy precyzyjnej mikrowagi z dokładnością 0,01 mg. W ten sposób przygotowana próbka została poddana kontrolowanemu grzaniu w piecu jednoczesnego analizatora termicznego Netzsch STA 449 F1 z szybkością 10K/min w atmosferze utleniającej – powietrza syntetycznego. Próbka została wysuszona – pozbawiona rozpuszczalnika celowo: po pierwsze dlatego, że silny endotermiczny efekt parowania rozpuszczalnika mógł przesłonić początek procesu dekompozycji samego polisalazanu organicznego, po drugie w tych warunkach lotne pary rozpuszczalnika mogły ulec zapaleniu w powietrzu, co mogło wstępnie zdegradować pozostałą warstwę polisalazanu (jego organiczną część).



Rys. 1 - zależność krzywych TG, DTG oraz integracji pasm dla CO_2 od temperatury

Dodatkowo taki sposób przygotowania próbki symuluje proces osadzania i tworzenia warstwy stałej produktu na powierzchni – tak jak to się dzieje przy realnej aplikacji produktu.

Rysunek 1 przedstawia zależność **krzywej ubytku masy TG**, **krzywej szybkości ubytku masy DTG (pierwsza pochodna TG)**, oraz analizy pasma FTIR, dla CO₂ zintegrowanego z pomiarów spektrometrem w zależności od temperatury w skali stopni Celsjusza. **Krzywa TG** obrazuje proces dekompozycji próbki w postaci rejestracji jej ubytków masy w miarę wzrostu temperatury. Ogrzewana próbka zaczyna tracić masę w różnych zakresach temperatur, charakterystycznie dla danego procesu dekompozycji (produkt ciekły lub stały przechodzi do fazy gazowej). W wielu przypadkach proces taki może być wieloetapowy, dokładnie tak jak dla badanej próbki. Gazowe produkty rozkładu mogą być analizowane i identyfikowane przez metody spektroskopowe między innymi spektrometrię fourierowską w podczerwieni FT-IR. W przypadku badanej próbki możemy obserwować kilka wyraźnych ubytków masy: -2.58%, -1.99%, -8.31% oraz ostatecznie -11.41%. Masa pozostała w temperaturze 945°C wyniosła 75,72% masy początkowej próbki.

Krzywa DTG pokazuje szybkość zmiany masy dla danych stopni dekompozycji. Innymi słowy jak szybko próbka traci masę w danym zakresie temperatur. Jak widać na początku szybkość ta rośnie, osiąga maksimum i ostatecznie maleje po zakończeniu danego etapu dekompozycji. W zakresach temperatur gdzie wartość DTG zbliża się do 0 (wykres jest płaski) próbka wykazuje stabilność termiczną – jej masa jest stała i jesteśmy przed, między lub po kolejnym procesie dekompozycji.

W naszym przypadku pierwszy ubytek masy -2.58% jest zapewne związany z odparowaniem resztki rozpuszczalnika oraz dodatkowej polimeryzacji i dosięgnięcia polislazanu organicznego. Nawet mocno lotny rozpuszczalnik, jakim jest octan butylu, mógł niezupełnie odparować z wnętrza tygla w czasie suszenia. Odparowanie z wnętrza dość małego tygla pomiarowego (przy jego geometrii), może być trudniejsze niż z płaskiej powierzchni w przypadku normalnej aplikacji produktu.

Maksymalna szybkość opisywanych wyżej procesów następuje w temperaturze 109.3°C, na co wskazuje pierwsze maksimum na **krzywej DTG**.

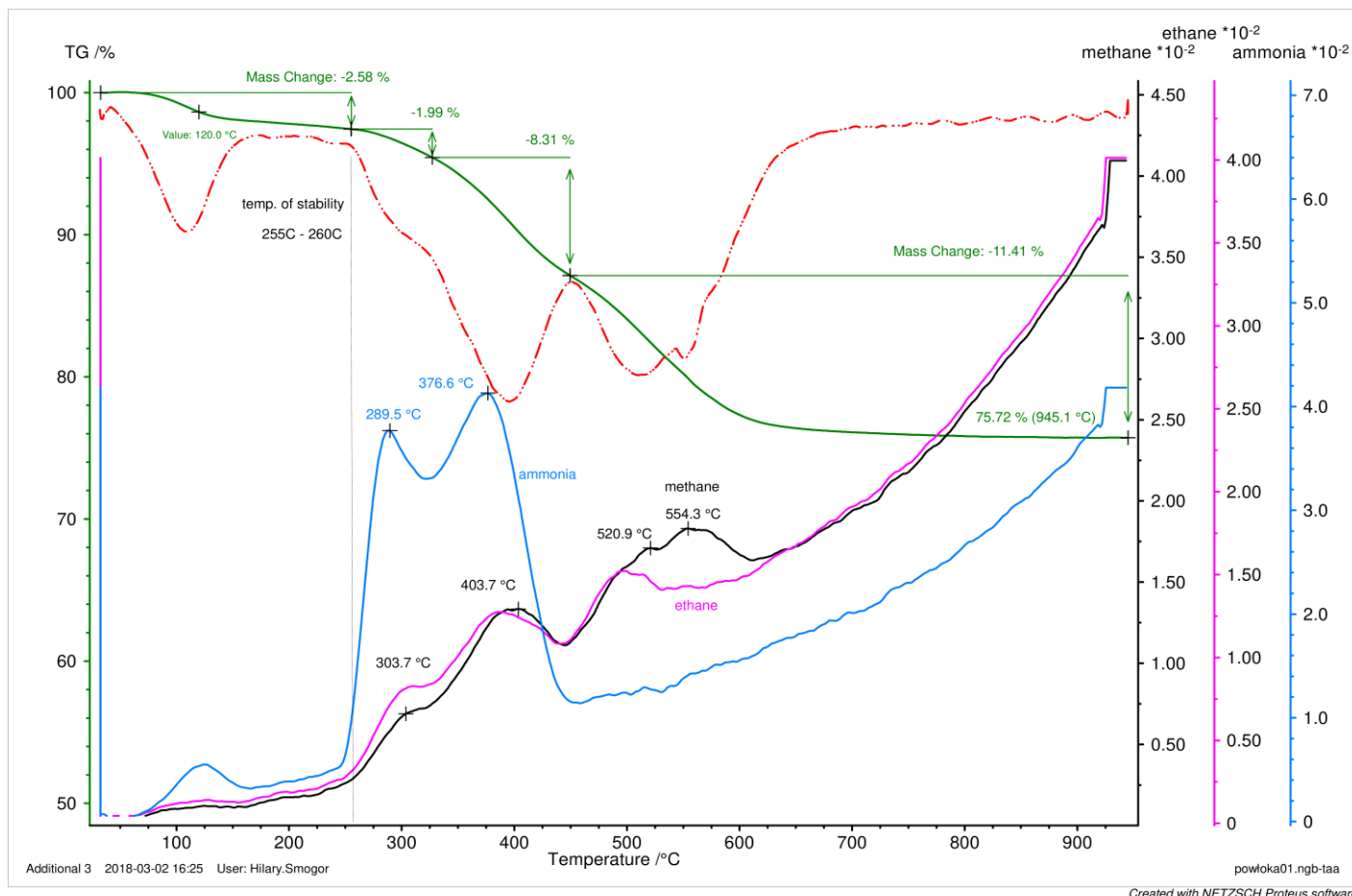
Powyżej temperatury opisywanych efektów stan próbki zaczyna być stabilny, aż do temperatury wystąpienia kolejnego wieloetapowego efektu ubytku masy, który zaczyna się powyżej temperatury około 255°C - 260°C. Powyżej tego zakresu

możemy zaobserwować początek procesu dekompozycji, który zawiera się, w co najmniej trzech wyraźnych ubytkach masy -1.99%, -8.31% oraz ostatecznie -11.41%. Proces ten obrazuje również dość wyraźnie **krzywa DTG** ze swoimi kolejnymi maksimumami.

Zgodnie ze specyfikacją produktu KTX30 jej główny – funkcjonalny składnik stanowi spolimeryzowany organiczny polisalazan – tworzący odpowiednią warstwę po usieciowaniu. W naszym przypadku widoczny kompleks, co najmniej trzech ubytków masy powyżej temperatury około 260°C reprezentuje dekompozycję organicznej części polisalazanu oraz ostatecznie redukcję jego własności polimerowych oraz usieciowania (tzw. cross linking), jak w przypadku innych żywic. Powyżej temperatury 700°C część ogamiczna ulega zupełnej dekompozycji, a sama warstwa ulega depolimeryzacji (nie ma już łańcuchowej struktury molekularnej). Nie obserwujemy dalszych ubytków masy, a pozostała masa próbki pozostaje na poziomie 75,72%. Pozostałe struktury salazanowe według literatury mogą zachować stabilność termiczną (chemiczną) nawet do temperatury 1200°C dzięki silnym wiązaniom krzemu i wodoru. Dalszy wzrost temperatury zgodnie z wynikami literaturowymi, powoduje krystalizację amorficznych struktur salazanowych i wytworzenie azotku krzemu, węgla krzemu oraz węgla.

Proces dekompozycji warstwy z organicznego polisalazanu można również zobrazować analizując dane dostarczone przez spektrometr w podczerwieni FTIR (na rysunku 1 krzywa czarna). Spektrometr analizuje wytworzone w czasie rozkładu próbki gazy dla całego procesu jej nagrzewania. Na rysunku 1 przedstawiono temperaturową ewolucję intensywności wydzielanego dwutlenku węgla CO₂. Pomiar celowo wykonywano w atmosferze utleniającej (powietrze syntetyczne) tak, aby zasymulować realne warunki nagrzewania zaaplikowanej warstwy produktu. Dwutlenek węgla powstaje na skutek częściowego utleniania produktów gazowych wydzielanych z próbki. Widzimy, że początkowe wydzielanie CO₂ w skutek utleniania resztek rozpuszczalnika ustaje w okolicach temperatury 150°C, powyżej ilość dwutlenku węgla maleje próbka staje się stabilna. Dopiero powyżej około 260°C organiczna część polisalazanu ulega wielostopniowej dekompozycji oraz następuje wzrost koncentracji CO₂ w skutek częściowego utlenienia gazowych produktów tego procesu. Dane ze spektrometrii FTIR potwierdzają zakres stabilności temperaturowej, który wynika z krzywych TG i DTG dla klasycznych technik Analizy Termicznej. Widać także, że powyżej około 700°C ilość wydzielanego CO₂ znowu

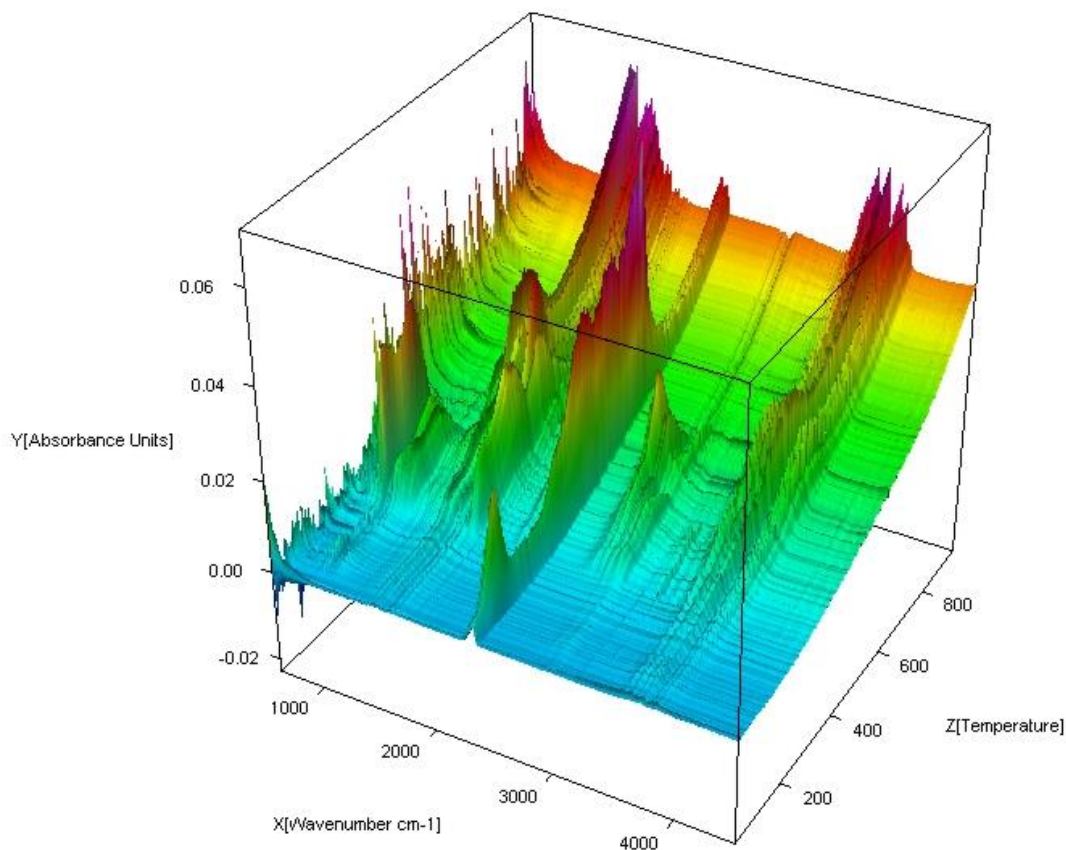
spada, co świadczy o kompletnym spaleniu (wypaleniu) organicznej części polisalazanu.



Rys. 2 - zależność krzywych TG, DTG oraz integracji pasm IR dla metanu, etanu i amoniaku od temperatury

Rysunek 2 jest modyfikacją rysunku 1. Zwrócono na nim głównie uwagę na wynik danych pochodzących bardziej szczegółowej analizy FTIR wydzielanych gazów. Zgodnie z literaturą powyżej około 100°C dla organicznych polisalazanów następuje dodatkowa ich polimeryzacja oraz sieciowanie między łańcuchami molekuł, czemu towarzyszy wydzielanie wodoru i amoniaku, co również potwierdza wynik naszego badania. Przy dalszym zwiększaniu temperatury, w naszym przypadku powyżej około 260°C, grupy organiczne polisalazanu (część organiczna) zaczynają dekomponować, czemu towarzyszy wydzielania lekkich węglowodorów takich, jak na przykład metan czy etan. Takiej dekompozycji towarzyszy również jak poprzednio dalsze wydzielanie amoniaku, wodoru oraz ostatecznie pewnej ilości wody. Rysunek 2 jest eksperymentalnym potwierdzeniem opisywanego powyżej procesu rozkładu. Na ostatnim rysunku 3 zaprezentowana jest bezpośrednią wizualizacją danych

zebranych przez spektrometr FTIR w zależności od liczby falowej oraz temperatury. Przy takiej prezentacji 3D widać jak ogólnie zmienia się charakter widm w podczerwieni wraz z rosnącą temperaturą i kolejnymi procesami rozkładu.



Rys. 3 wizualizacją danych zebranych przez spektrometr FTIR w zależności od liczby falowej oraz temperatury w zakresie od 30°C do 950°C.




Zdjęcie 1. – tygiel Al₂O₃ po dekompozycji organicznej części polisalazanu, masa pozostała w około 950°C - 75,72%. Amorficzne struktury salazanu.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania technikami Analizy Termicznej oraz spektrometrii fourierowskiej w podczerwieni FTIR pokazały, że pozbawiona rozpuszczalnika warstwa organicznego polizalazanu (głównego składania produktu KTX 30) zachowuje stabilność termiczną w powietrzu do temperatury około 260°C. Powyżej tej temperatury następuje wieloetapowa dekompozycja organicznej części polizalazanu oraz rozbięcie polimerowej struktury badanej warstwy.

Dodatkowo podniesienie i utrzymanie temperatury około 110°C odparowanej z rozpuszczalnika warstwy produktu, może spowodować poprawę polimeryzacji i dodatkowego jej usieciowa. Taki proces wygrzewania powstałej warstwy KTX 30 może się przyczynić do poprawy jej własności mechanicznych, a w skutek tego dodatkowej mechanicznej odporności i trwałości.

Laboratorium Aplikacyjne Netzsch Instrumenty sp. z o.o.
31-036 Kraków, ul. Halicka 9


(dr inż. H. Smogór)

(<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/pl/>)

Applications Laboratory Thermoanalytical Section

Thermal stability and decomposition behavior by mass changes and evolved gas analysis for KTX 30 product.



by
Dr ing. Hilary Smogor
02.03.2018

Laboratorium Aplikacyjne Netzsch Instrumenty Sp. z o.o.
31-036 Kraków POLAND , ul. Halicka 9
Tel. +48 12 4240931
Fax. +48 12 4240939
Mobile: +48 664 084 020
e-mail: Hilary.Smogor@netzsch.com

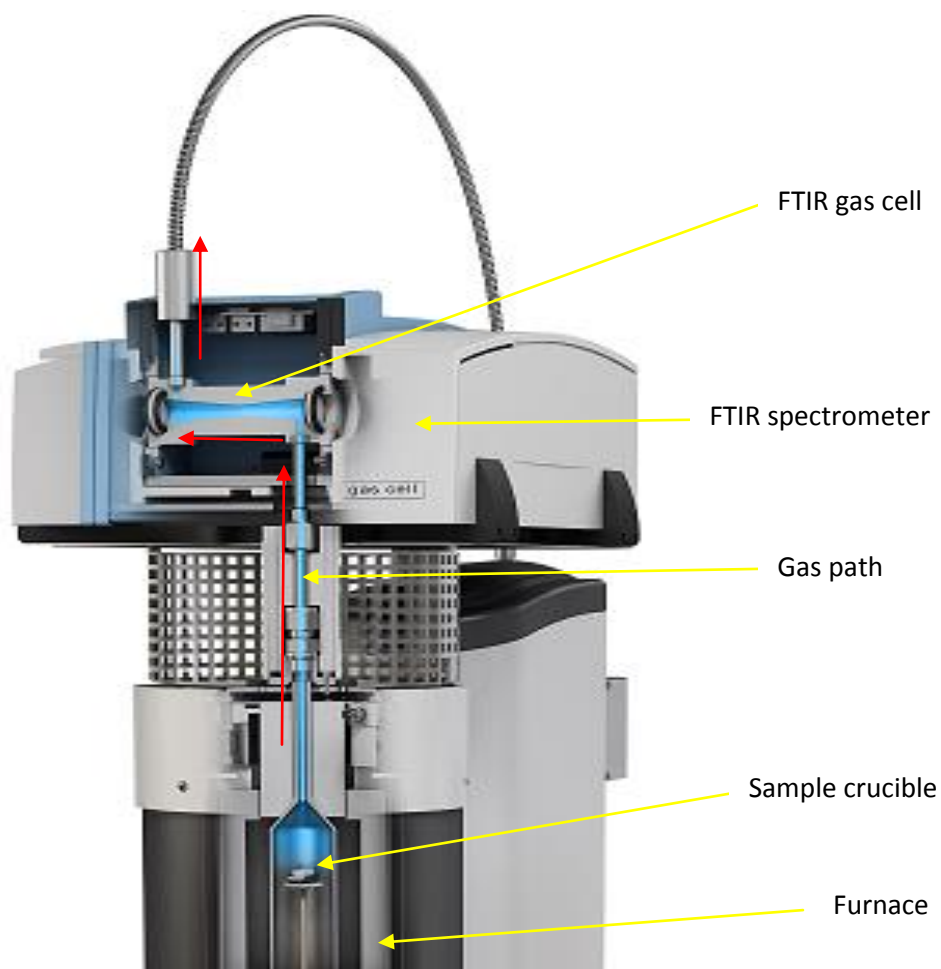
Introduction

The Thermoanalytical Section of the NETZSCH Applications Laboratory received KTX30 product sample from PHSC Chemicals Sp. z o.o. Poznań (Poland), for the measurement of the temperature dependent mass changes and evolved gas analysis.

The NETZSCH model STA 449 *F1 Jupiter*[®] simultaneous thermal analyzer can be used to measure the mass change and transformation energetics of a wide range of materials. The top-loading STA can be equipped with various easy exchangeable TG, TG-DTA or true TG-DSC sensors and with different furnaces to accommodate different application areas. The system employed for this work was equipped with a rhodium furnace capable of operation from 25 to 1650 °C. The system is vacuum tight, allowing measurements to be conducted under pure inert, reducing or oxidizing atmospheres. Heating rates of up to 50 K/min can be employed and the digital resolution of the balance is 25 ng/digit. Data acquisition and evaluation, as well as instrument control, are carried out using a MS-Windows[™] software package. The software allows the computation of the rate of mass change, mass change steps, onset and peak temperatures, inflection points, peak area integration, etc.

The gases evolved by thermal analysis are directly injected into the FT-IR spectrometer from Bruker Optics. The gas cell is heated to 200 °C and possesses a volume of 5.8 mL. The DTGS detector of the FT infrared spectrometer covers a range of 600 cm⁻¹ to 6000 cm⁻¹. Every spectrum is averaged from 16 scans. One scan takes around one second.

Data exchange between NETZSCH *PROTEUS*[®] software and Bruker *OPUS*[™] software is done online during the measurement. This guarantees simultaneous start and stop of the measurement as well as data exchange during the measurement.



NETZSCH *Perseus*: Coupling of the NETZSCH STA 449 *F1 Jupiter*[®] with the FT-IR spectrometer from Bruker Optics (scheme).

Experimental

Furnace:	SiC (1600C)
Sample Carrier:	TG/DSC (1750C)
Crucibles:	ceramic Al ₂ O ₃ crucible; 85ul 5,2 mm diameter
Sample Thermocouple:	Type S
Purge Gas:	oxidizing synthetics air (50 ml/min)
Protective Gas:	oxidizing synthetics air (20 ml/min)
Temperature Program:	30°C – 950 °C
Heating rate:	10 K/min
Sample Mass:	26,63 mg (after drying the solvent)

Results and Discussion

Sample preparation:

The liquid product KTX 30 was deposited in clean Al₂O₃ crucible. The crucible was left to dry in room temperature (about 25°C) for time about 8h. After solvent evaporation the solid thin layer of the product on crucibles walls was detected. Mass of the deposited layer of the resin was terminated by the very precise microbalance with accuracy of 0,01mg. The sample prepared in this way was subjected to controlled heating in the Netzsch STA 449 F1 device. The sample was deprived of the solvent on purpose, because a strong endothermic evaporation process of solvent could override the temperature range in which the sample is going to decompose. In addition, a large amount of solvents could ignite during heating in air, which could cause additional degradation of the tested resin layer. Therefore, the sample was measure in such a form as it occurs after depositing on a given surface under real conditions.

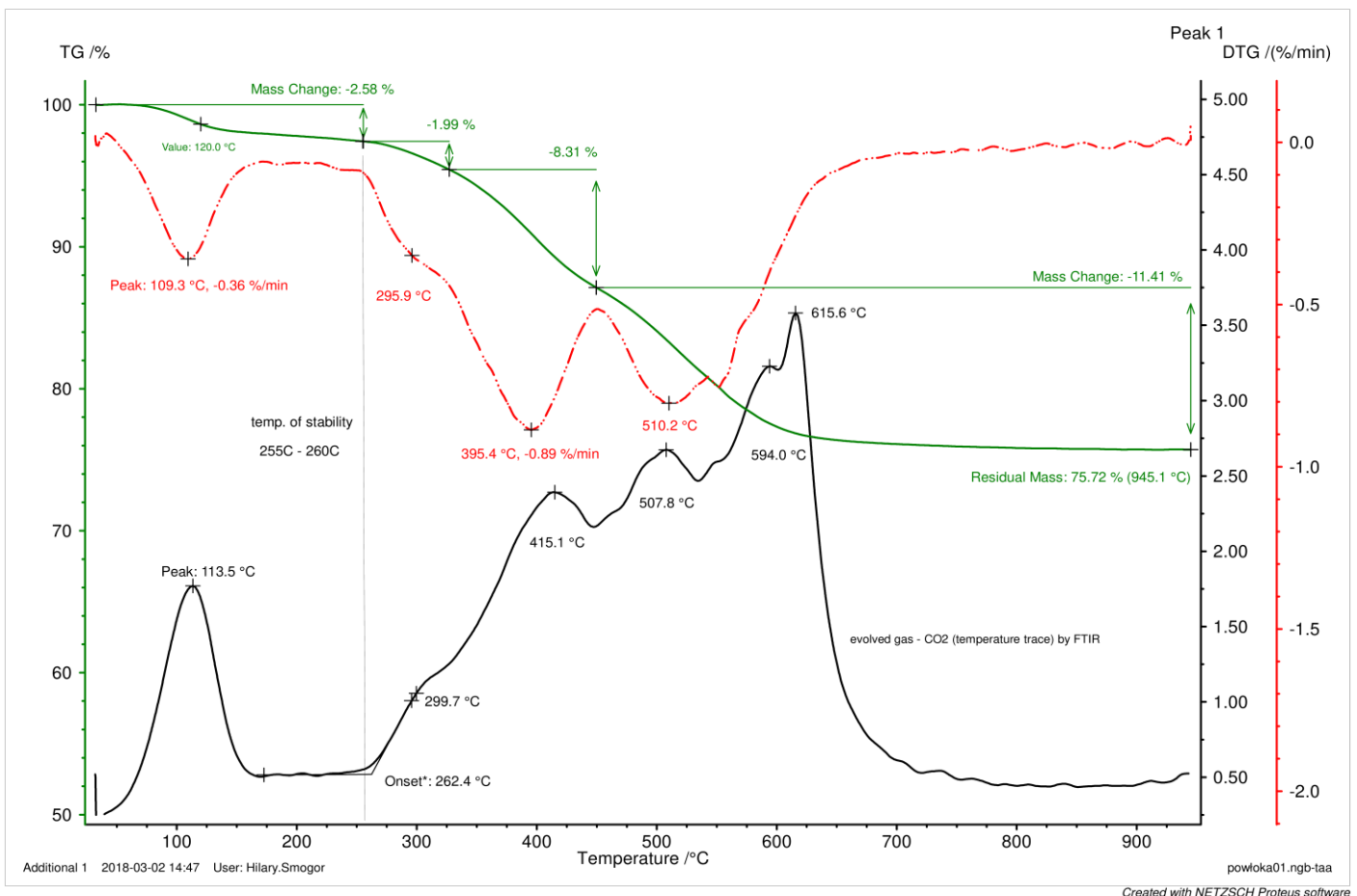


Figure 1 depicts the TG/DTG - FTIR results of sample.

The figure 1 presents - dependence of the TG curve (green), DTG (red) and intensity of evolved gas – CO₂ trace (black) on temperature in Celsius scale.

TG curve depicts decomposition behavior of measured sample, we can observe that in accordance with the temperature increase, the sample begins to lose on the mass, it can be seen that the decomposition process follows in many stages in the temperature scale. Subsequent components of the sample begin to decompose and transform into the gas phase. The decomposition gas product can be measured by the FTIR spectrometer for identification. We can see several mass loss steps: -2.58%, -1.99%, -8.31% and finally -11.41%. DTG curve depicts the rate of mass change over the time. In other words how fast the sample loss of the weight, it means in this temperature regions where the DTG (first derivative of TG) is nearby 0 the sample becomes to be stable in temperature and time – no mass change. So the first mass loss step -2.58% is related to evaporation process of residual solvent content. Probably the butyl acetate in this case did not evaporate completely in this complicated (compared to a flat surface, for example wall) geometry of measuring crucible. The evaporation of solvent process has maximum speed in 109.3°C temperature DTG. After that the sample behavior is stable until the next decomposition process. The next decomposition process begins at a temperature above approximately 255°C - 260°C. Above this limiting stability temperature a multi-stage decomposition process begins, at least three stages -1.99%, -8.31% and finally -11.41%. According with the product specification the main compound is the organics polysilazane resin (main component of the embedded layer of KTX 30 product), so in this case above 260°C the organics parts of the polysilazane starting to decompose in several different steps. Above the 700°C the organics part is completely decomposed and the depolymerization (no more molecular chains structure) in polysilazane is done – no more mass loss steps. The residual mass about 75,72% contain only silazane molecules which are according to the literature very stable until even 1200°C mostly by the strong silicon (Si) and Hydrogen (H) bonding. A further temperature increase can result in crystallization of the amorphous material and the formation of silicon nitride, silicon carbide and carbon. The decomposition process can be described also by the data from FTIR spectrometer (black curve). On the picture we can see the evolving gas released from the sample – in this graph is CO₂ carbon dioxide. The decomposition gas product from the sample can partly burn in oxidizing atmosphere forming the carbon

dioxide. So as we can see above 150°C is no CO₂ released from sample until about 260°C when the organic part of the resin can be released and partly burn, so we have an increase of CO₂ content again. It is the next proof that the organics polysilazane resin compound is stable until 260°C in this case.

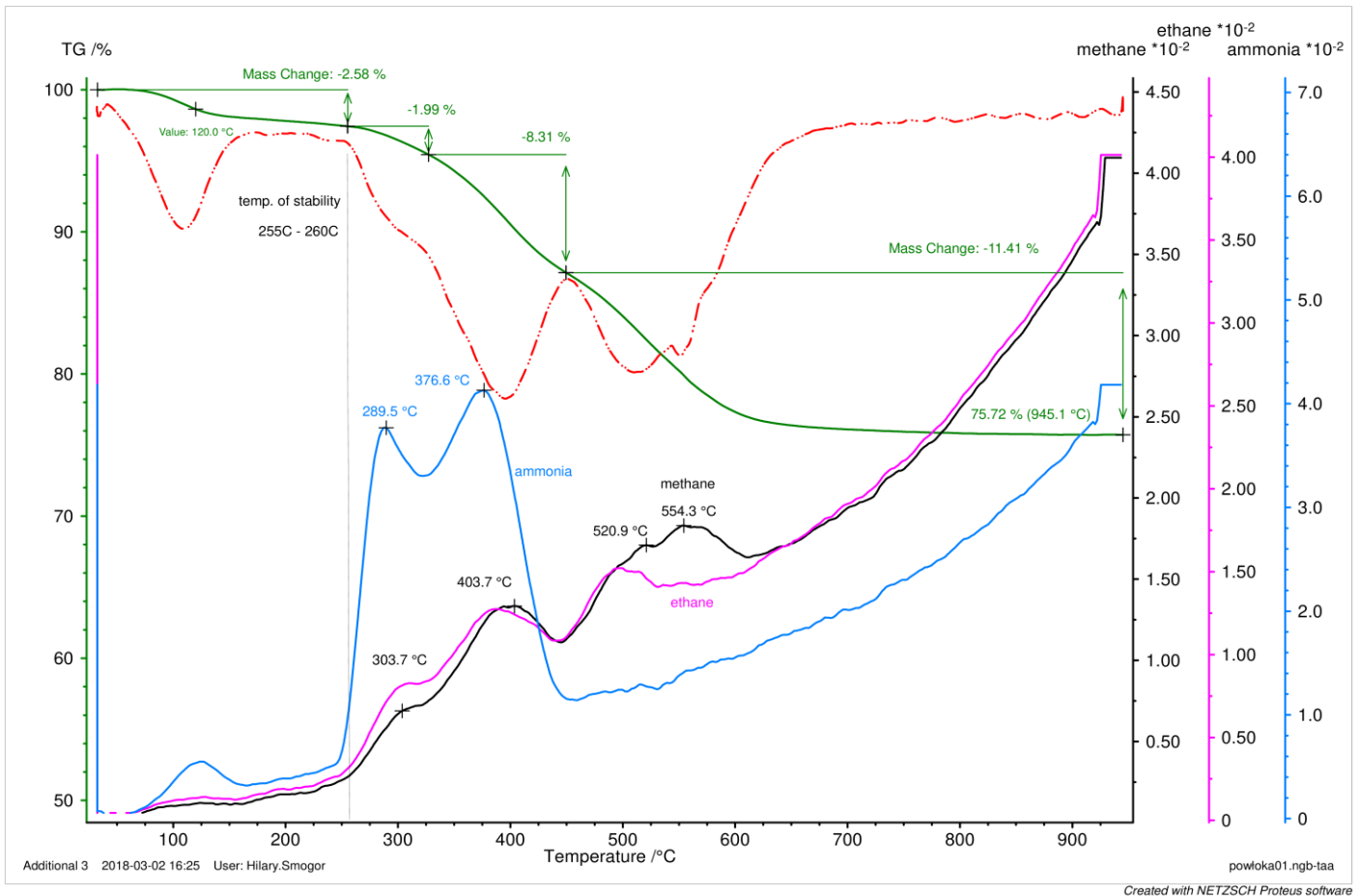


Figure 2 depicts the TG/DTG - FTIR results of sample.

The figure 2 is a modification of figure 1 and depicts mostly the FTIR spectrometer data. In order to decompose organics polysilazane according to the literature above 100°C, further crosslinking of the molecules takes place with the evolution of hydrogen and ammonia. In our case above 260°C, the organic groups (parts) of polysilazane decompose with the evolution of small hydrocarbon molecules (like ethane or methane for example), ammonia, hydrogen and trace of water. The figure 2 is an experimental depiction of the described situation. In the last figure the correlation of “thermal data” and spectrometer data are connected in one 3D cube.

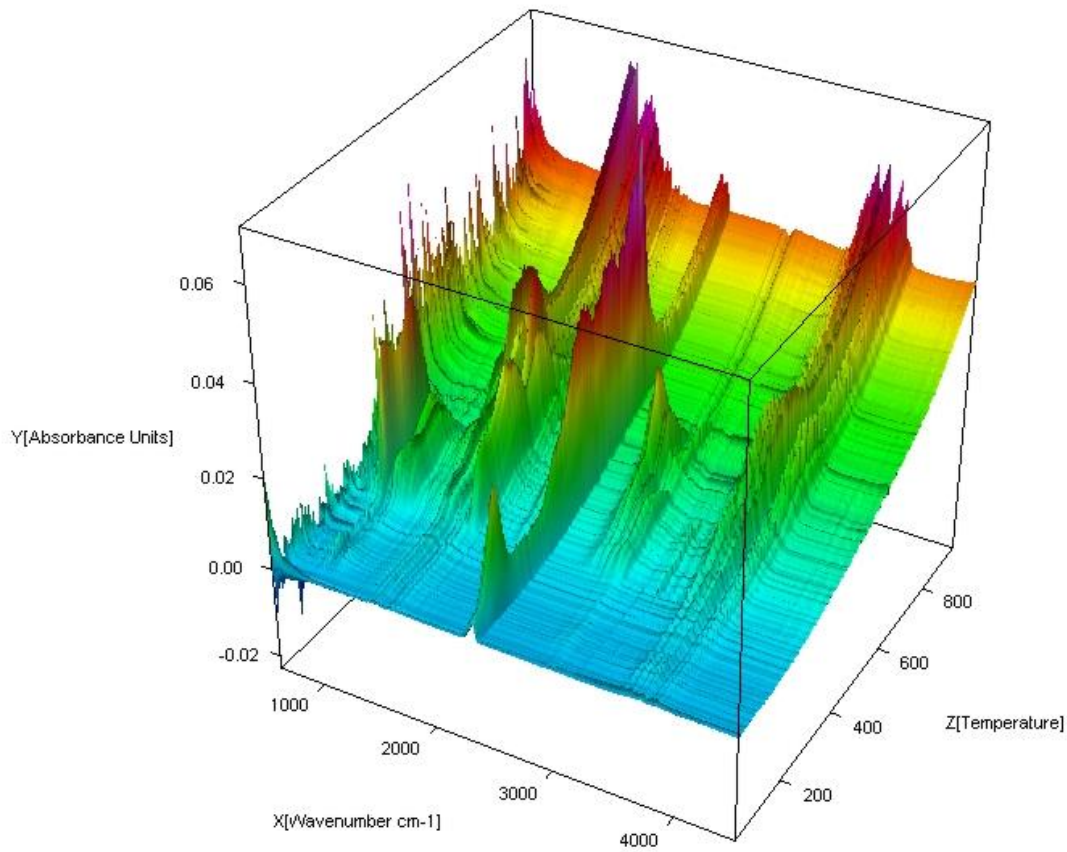


Figure 3: 3D plot of all detected IR spectra of sample in the temperature range 30°C to 950°C.

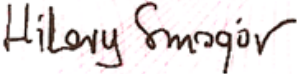


Picture 1 – Crucible after the measurements the residual mass in 950°C above 75% of initial mass.

Summary

The performed tests using the methods of Thermal Analysis and Infrared Spectrometry FTIR show that the embedded product KTX 30 based on organics polysilazane retains the complete thermal stability to temperatures around 260°C. Above this temperature decomposes the organic part of polysilazane - the main component of the test product mixture. In addition, increasing and maintaining the temperature above 110°C may resulting in an additional improvement in polymerization of the layer and additional cross-linking of the polysilazane resin - improving the consistency of the applied product layer.

Laboratorium Aplikacyjne Netzsch Instrumenty sp. z o.o.
31-036 Kraków POLAND, ul. Halicka 9


(Dr ing. H. Smogór)

(<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/>)