

# Primjena razlikovne pretražne kalorimetrije u karakterizaciji organskih spojeva

---

Šofić, Karla

Master's thesis / Diplomski rad

2021

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:430257>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-21**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku  
Odjel za kemiju  
Diplomski studij kemije

Karla Šofić

**Primjena razlikovne pretražne kalorimetrije u  
karakterizaciji organskih spojeva**

Diplomski rad

Osijek, 2021.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku  
Odjel za kemiju  
Diplomski studij kemije

Karla Šofić

**Primjena razlikovne pretražne kalorimetrije u  
karakterizaciji organskih spojeva**

Diplomski rad

Mentor: doc.dr.sc. Tomislav Balić

Osijek, 2021.

## Zahvala

*Zahvaljujem se mentoru, doc. dr. sc. Tomislavu Baliću na strpljenju, razumijevanju, na spremnosti za odgovore i dogovore kao i na velikoj pomoći oko izrade diplomskog rada.*

*Zahvaljujem svojoj obitelji, mami i tati što su mi omogućili studiranje i što su postavili prvi kamen u izgradnji svega što danas imam i što ću ikada imati. Želim zahvaliti svom mlađem bratu Krešimiru što mi je uvijek bio uzor, zbog njega se uvijek trudim znati više i biti bolja verzija sebe.*

*Zahvaljujem svojim curama iz Vinogorja što smo sve najljepše životne trenutke obilježile i proslavile zajedno. Želim im zahvaliti što su slušale sve moje probleme i bez iznimke pružale riječi podrške i utjehe. Želim zahvaliti i svojoj ekipi s fakulteta, mojim „Snobićima“ zbog kojih će mi studiranje zauvijek ostati u prelijepom sjećanju.*

*Zahvaljujem svojoj porodici što sam u najvećim trenucima stresa uvijek mogla otići u njihovo društvo i zaboraviti na sve što me muči (vjerojatno jer su uvijek toliko glasni i veseli da čovjek ne može čuti vlastite misli). Zahvaljujem svojim žutim dječacima Neu i Valu i njihovim žutim roditeljima na svakom izletu, roštilju i prijeko potrebnoj kavi u dvorištu, kao i na svakom savjetu, razgovoru i zajedničkom veselju.*

*Najviše od svega želim zahvaliti svom dečku Svenu, koji mi je uvijek bio najveća podrška, što me još kao brucosiću naučio kako uspješno i bezbrižno završiti fakultet, što je dio svakog mog uspona i svakog mog pada, što bezuvjetno vjeruje u mene (pogotovo onda kada ja sama ne vjerujem), što me uvijek diže s poda i gura prema naprijed i što mi svaki dan iznova pokazuje da za mene uvijek ima vremena i načina.*

*Hvala Vam!*

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

**PRIMJENA RAZLIKOVNE PRETRAŽNE KALORIMETRIJE U  
KARAKTERIZACIJI ORGANSKIH SPOJEVA**

Karla Šofić

**Rad je izrađen na:** Odjelu za kemiju

**Mentor:** doc. dr. sc. Tomislav Balić

**Sažetak:** Fizikalna svojstva (talište) organskih spojeva iz skupine aromatskih alkohola u kojima su dvije aromatske jezgre povezane alifatskim lancima različitih duljina ispitivana su termogravimetrijskom analizom i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom. Pomoću krivulja snimljenih TGA/DSC instrumentom utvrđeno je da duljina alifatskog lanca i njegova planarnost utječu na tališta organskih spojeva. Rezultati su pokazali da spojevi s dužim alifatskim lancima imaju niža tališta zbog većeg broja alifatskih skupina koje su hidrofobne i uzrokuju međusobne odbojne interakcije zbog kojih dolazi do destabilizacije kristalne strukture molekule. Rezultati također pokazuju da nepravilnosti kao što su odstupanje od planarnosti kod molekula s neparnim brojem  $\text{CH}_2$  skupina uzrokuju niže talište.

**Diplomski rad obuhvaća:** 46 stranica, 32 slike, 29 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Ključne riječi:** alkohol, razlikovna pretražna kalorimetrija, termogravimetrija

**Rad je prihvaćen:**

**Stručno povjerenstvo za ocjenu:**

1. doc. dr. sc. Olivera Galović, predsjednica
2. doc. dr. sc. Tomislav Balić, mentor i član
3. Izv. prof. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović, članica
4. doc. dr. sc. Martina Šrajer Gajdošik, zamjena člana

**Rad je pohranjen:** u Knjižnici Odjela za kemiju, Franje Kuhača 20, Osijek

**Josipa Jurja Strossmayera University of Osijek****Department of Chemistry****Graduate Study of Chemistry****Scientific Area: Natural Sciences****Scientific Field: Chemistry****APPLICATION OF DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY IN THE  
CHARACTERIZATION OF ORGANIC COMPOUNDS**

Karla Šofić

**Thesis completed at:** Department of Chemistry**Mentor:** Assist. prof. Tomislav Balić

**Abstract:** The physical properties (melting points) of organic compounds from the group of aromatic alcohols in which two aromatic nuclei are connected by aliphatic chains of different lengths were examined by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. Using curves recorded with a TGA / DSC instrument, it was determined that the length of the aliphatic chain and its planarity affect the melting points of organic compounds. The results showed that compounds with longer aliphatic chains have lower melting points due to a larger number of aliphatic groups that are hydrophobic and cause mutual repulsive interactions which lead to destabilization of the crystal structure of the molecule. The results also show that irregularities such as deviations from planarity in molecules with an odd number of CH<sub>2</sub> groups cause lower melting point.

**Thesis includes:** 46 pages, 32 figures, 29 references**Original in:** Croatian**Keywords:** alcohol, differential scanning calorimetry, thermogravimetry**Thesis accepted:****Reviewers:**

1. Assist. prof. Olivera Galović, president
2. Assist. prof. Tomislav Balić, mentor and member
3. Assoc. prof. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović, member
4. Assist. Prof. Martina Šrajer Gajdošik, substitution member

**Thesis deposited:** at the Library of Department of Chemistry, Franje Kuhača 20, Osijek

## Sadržaj

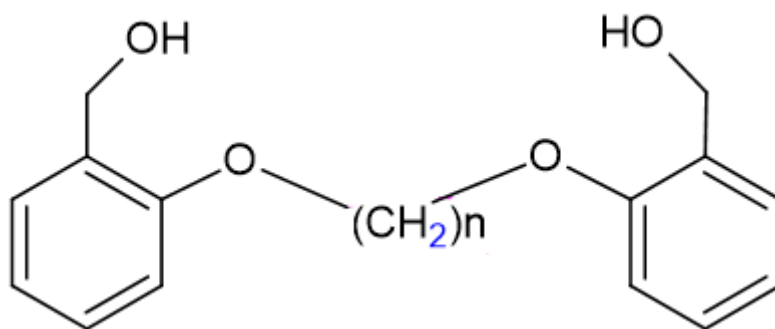
1. UVOD .....	1
2. LITERATURNI PREGLED .....	2
2.1. Termička analiza (TA) .....	2
2.1.1 Definicija termičke analize.....	2
2.1.2. Odabir metode termičke analize.....	5
2.1.3. Faktori koji mogu utjecati na rezultate termičke analize.....	6
2.2. Termogravimetrijska analiza (TGA) .....	13
2.2.1. TGA instrument.....	13
2.2.2. Termogravimetrijska krivulja.....	15
2.2.3. Faktori koji mogu utjecati na izgled krivulje .....	18
2.2.4. Računanje brzina promjene mase.....	19
2.3. Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC).....	22
2.3.1. Snagom kompenzirana DSC tehnika.....	23
2.3.2. DSC s toplinskim tokom .....	24
2.3.3. Termogram .....	24
2.4. DSC analiza organskih spojeva – na primjeru polimera .....	26
2.4.1. Određivanje staklišta .....	26
2.4.2. Određivanje tališta.....	27
2.4.3. Toplina taljenja i toplina kristalizacije .....	29
2.5. Alkoholi.....	30
2.5.1. Sinteza alkohola .....	30
2.5.2. Dialdehidi .....	31
2.5.3. Sinteza alkohola s n-dugim lancima.....	31
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	32
3.1. Instrumentalne metode .....	32
3.1.1. Termička ispitivanja.....	32
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	32
4.1. Rezultati termičke analize .....	33
4.2. Završna rasprava .....	41
5. ZAKLJUČAK .....	42
6. LITERATURA.....	43
7. ŽIVOTOPIS .....	46

## 1. UVOD

Termička analiza predstavlja jednu od najstarijih analitičkih tehnika. U metode termičke analize ubrajaju se termogravimetrijska analiza i razlikovna pretražna kalorimetrija. Termogravimetrijska analiza omogućava kontinuirano praćenje promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i/ili vremenu tijekom programirane promjene temperature uzorka, a razlikovna pretražna kalorimetrija mjeri razliku između toplinskog toka uzorka i referentnog materijala tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi i analitičaru daje informacije o staklištu, talištu i kristalištu uzorka.

Cilj ovog rada jest karakterizacija organskih spojeva pomoću termogravimetrijske analize i razlikovne pretražne kalorimetrije.

U ovom radu razlikovnom pretražnom kalorimetrijom ispitivani su organski spojevi iz skupine aromatskih alkohola u kojima su dvije aromatske jezgre povezane alifatskim lancima različitih duljina (Don-OH) čija je općenita struktura prikazana **Slikom 1**. Pretpostavka je da će analiza Don-OH pokazati da duljina lanca i položaj –OH skupina utječu na talište spojeva. Također se pretpostavlja da će broj C atoma u alifatskom lancu imati utjecaj na talište alkohola s obzirom na to da alkoholi s parnim brojem C atoma u alifatskom lancu imaju planarnu građu, dok je spojevi s neparnim brojem C atoma nemaju.



**Slika 1.** Općenita shema ispitivanih spojeva Don-OH.



## **2. LITERATURNI PREGLED**

### **2.1. Termička analiza (TA)**

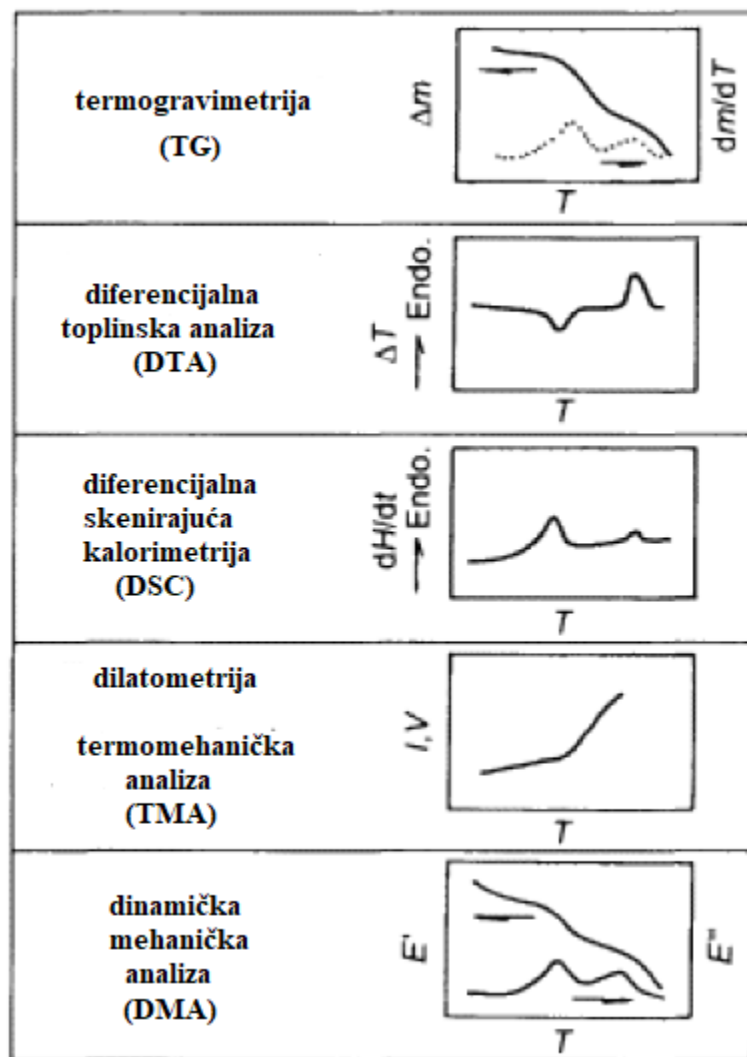
Termička analiza jedna je od najstarijih analitičkih tehnika. Ljudi su se kroz povijest koristili jednostavnim toplinskim testovima kako bi se utvrdilo jesu li materijali pravi ili lažni. Godina 1887. smatra se početkom korištenja termičke analize. Tada je Henri Le Chatelier, poznati francuski znanstvenik, izvršio prva termometrijska mjerenja na glinama. Samo nekoliko godina kasnije, 1899. godine, britanski je znanstvenik Roberts-Austen izveo prvo diferencijalno temperaturno mjerenje i tako pokrenuo razvoj diferencijalne termičke analize (DTA). Komercijalni instrumenti pojavili su se tek 1960-ih. Od tada je prošlo pedeset godina intenzivnog razvoja termičkih analiza. Kao rezultat toga, upotreba toplinske analize proširila se na mnoga nova područja istraživanja i primjene u različitim industrijama i znanosti [1].

#### **2.1.1 Definicija termičke analize**

Termička se analiza definira kao skupina tehnika koje prate fizikalna i kemijska svojstva uzorka (uzorak može biti tvar ili smjesa tvari) u funkciji vremena i/ili temperature, pri tome je uzorak podvrgnut programiranim promjenama temperature u kontroliranoj atmosferi [2]. Termička se analiza u svojim raznim oblicima široko koristi u znanstvenim i industrijskim domenama. Mogućnost korištenja ove tehnike za kvantitativnu i kvalitativnu karakterizaciju materijala u širokom temperaturnom rasponu presudna je za njeno prihvaćanje kao analitičke tehnike. U normalnim uvjetima, za upravljanje instrumentima nije potrebna prevelika obuka osoblja što uz činjenicu da se rezultati mogu dobiti relativno brzo, znači da se TA koristi u sve većem rasponu primjena [3].

Ispitivana se tvar pri snimanju podvrgava programiranoj promjeni temperature. Programirana promjena temperature najčešće podrazumijeva zagrijavanje ili hlađenje uzorka brzinom promjene temperature koja je konstantna, podrazumijevaju se i izotermički programi koji prate svojstva tvari pri konstantnoj temperaturi. Treba spomenuti i tzv. program izotermičkih koraka u kojemu se temperatura mijenja više puta, a svaka se drži stalnom u vremenskom periodu koji je unaprijed određen [4].

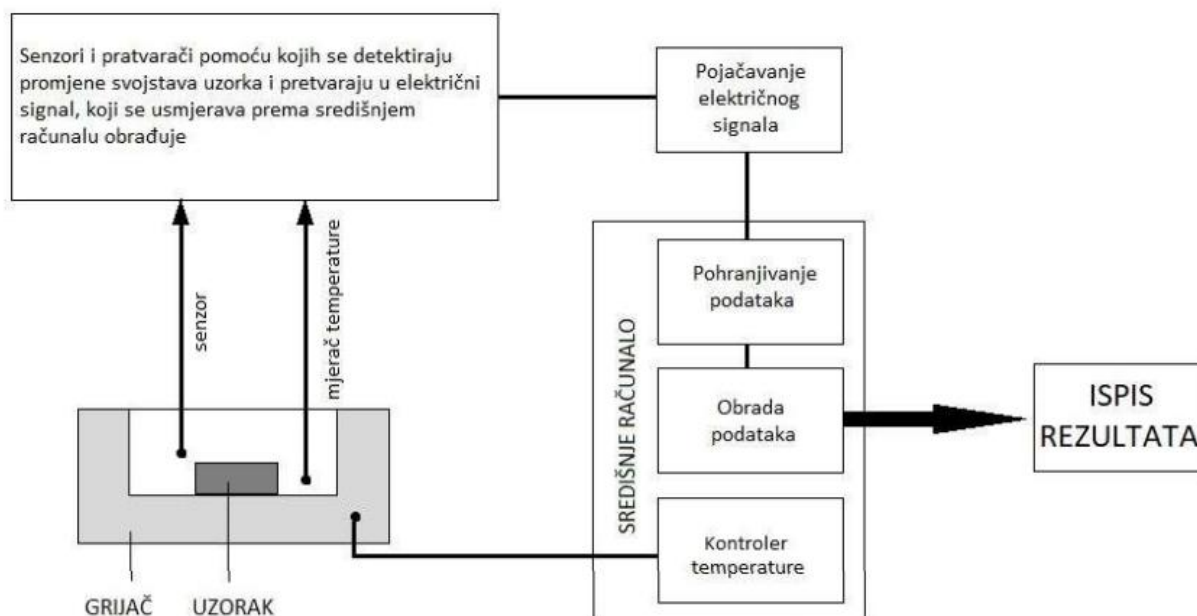
Promjenom temperature u uzorku dolazi do promjene fizičkih i/ili kemijskih svojstava. Takva se promjena prati mjerenjem promjene različitih fizičko-kemijskih veličina, a detektira se pomoću odgovarajućih senzora, zatim se prevode u električki signal i prenose u računalo koje obrađuje i ispisuje dobivene podatke. Kao rezultat termičke analize dobiva se graf, on prikazuje ovisnost promatranog svojstva o temperaturi ili vremenu i naziva se termoanalitička krivulja.



**Slika 2.** Mogući izgledi termoanalitičkih krivulja [3].

Svi instrumenti za termičku analizu imaju zajedničke značajke. One su prikazani na **Slici 3**. Uzorak koji se nalazi u prikladnoj posudi ili loncu za uzorke stavlja se u peć i podvrgava nekom željenom temperaturnom programu. Tijekom ovog postupka prati se jedno ili više svojstava uzorka pomoću prikladnih pretvarača koji pretvaraju promjene svojstva u električne veličine poput napona ili struje. Raznolikost termičkih analiza proizlazi iz različitih fizikalnih svojstava koja mogu biti izmjerena i raznolikosti pretvarača

koji se mogu koristiti. Mjerenja su obično kontinuirana i brzina zagrijavanja je često, ali ne nužno, linearna s vremenom. Rezultati takvih mjerenja su već spomenute, termoanalitičke krivulje, značajke ovih krivulja (vrhovi, diskontinuiteti, promjene nagiba itd.) povezane su s toplinskim događajima u uzorku [4].



**Slika 3.** Shematski prikaz sustava instrumenata za termičku analizu [5].

Termička analiza ima određene prednosti u odnosu na druge analitičke metode:

1. Uzorak može biti proučavan u širokom temperaturnom rasponu pomoću različitih temperaturnih programa
2. Gotovo bilo koji fizički oblik uzorka (kruti, tekući ili gel) može se analizirati pomoću različitih prilagodba i posuda za uzorke
3. Potrebna je mala količina uzorka (0,1 µg-10 mg)
4. Atmosfera u blizini uzorka može se standardizirati
5. Vrijeme potrebno za provođenje eksperimenta je u rasponu od nekoliko minuta do nekoliko sati
6. TA instrumenti imaju prihvatljive cijene [3]

Na primjer kod polimernih materijala, preliminarno ispitivanje temperaturnih prijelaza uzorka i karakteristika razgradnje rutinski se izvodi pomoću TA prije početka spektroskopskih analiza, ali TA podaci nisu dovoljno precizni i moraju se usporediti s rezultatima spektroskopskih mjerenja (nuklearna magnetska rezonancija (NMR),

Fourierova infracrvena spektroskopija (FTIR), rendgenska difraktometrija) prije nego što mogu razjasniti molekularne procese odgovorne za promatrano ponašanje. Na zabilježene podatke utječu eksperimentalni parametri poput dimenzije i mase uzorka, brzine zagrijavanja / hlađenja, prirode i sastava atmosfere u okolini uzorka, kao i toplinska i mehanička povijest uzorka. Precizna temperatura uzorka nije poznata tijekom TA mjerenja zato što je termoelement koji mjeri temperaturu uzorka rijetko u izravnom kontaktu s uzorkom, a čak i kad je u izravnom kontaktu s uzorkom, termoelement ne može izmjeriti veličinu toplinskih gradijenata u uzorku, koji su određeni eksperimentalnim uvjetima i dizajnom instrumenta. Osjetljivost i preciznost TA instrumenata na fizikalno-kemijske promjene u uzorku relativno su male u usporedbi sa spektroskopskim tehnikama. TA nije dobra eksperimentalna metoda za određivanje struktura visokog reda uzorka (na primjer kristaliničnost, umreženost, morfologija) zato što se one mogu mijenjati tijekom mjerenja. S druge strane, uzorci se mogu žariti, odležavati ili stvrdnjavati, a može im se i izbrisati prethodna toplinska povijest pomoću ovih instrumenata [3].

### **2.1.2. Odabir metode termičke analize**

Za praćenje svakog temperaturno ovisnog svojstva postoji odgovarajuća termoanalitička tehnika. Tehnika termičke analize koja se može koristiti za mjerenje određenog svojstva ovisi o učinku ili svojstvu koje se treba izmjeriti. **Tablica 1.** daje pregled najboljih i alternativnih tehnika za neka od svojstava. U **Tablici 1.** spominju se slijedeće metode: razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC-differential scanning calorimetry), termogravimetrijska analiza (TGA), termomehanička analiza (TMA) i dinamička mehanička analiza (DMA) [1]. U nastavku ovog rada detaljnije su opisane metode termogravimetrijske analize (TGA) i razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC). Prije detaljnog opisivanja ovih tehnika potrebno je navesti i objasniti niz faktora koji mogu utjecati na rezultate termičkog eksperimenta.

**Tablica 1.** Prikaz najboljih i alternativnih tehnika za termičku analizu odabranih svojstava: razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC), termogravimetrijska analiza (TGA), termomehanička analiza (TMA) i dinamička mehanička analiza (DMA) [1].

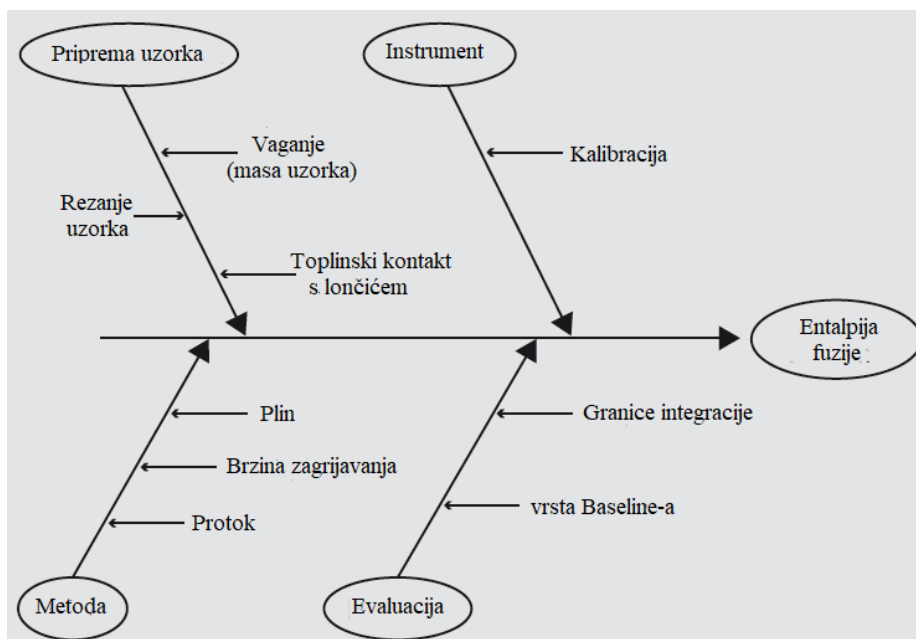
	DSC	TGA	TMA	DMA
<b>Fizikalna svojstva</b>				
Specifični toplinski kapacitet	■	■	–	–
Koeficijent ekspanzije	–	–	■	■
Youngov modul	–	–	■	■
<b>Fizički prijelazi</b>				
Topljenje i kristalizacija	■	–	■	■
Isparavanje, sublimacija, sušenje	■	■	–	–
Prijelaz stakla, omekšavanje	■	–	■	■
Polimorfizam (prijelazi čvrsto-čvrsto)	■	–	■	–
Tekući kristali	■	–	–	–
Analiza čistoće	■	■	–	–
<b>Kemijska svojstva</b>				
Razgradnja, razgradnja, piroliza, oksidacija, stabilnost	■	■	–	–
Sastav, sadržaj (vlaga, punila, pepeo)	■	■	–	–
Kinetika, entalpije reakcija	■	■	■	■
Umrežavanje, vulkanizacija (procesni parametri)	■	–	■	■

■ Najbolja tehnika za analizu odabranog svojstva

■ Alternativna tehnika za analizu odabranog svojstva

### 2.1.3. Faktori koji mogu utjecati na rezultate termičke analize

Ukupnu mjernu nesigurnost čine sve moguće pogreške uključene u pojedine korake analize. Na primjer, čimbenici utjecaja prikazani na dijagramu uzroka i posljedica (Slika 4.) igraju ulogu u mjerenju entalpije fuzije DSC-om [1].



**Slika 4.** Shematski prikaz svih mogućih pogrešaka koje mogu biti uključene u pojedine korake analize [1].

### 2.1.3.1. Uzorak

Metodom termičke analize najčešće se analiziraju tvari u čvrstom stanju. Analiza uzoraka u plinovitom i tekućem stanju je također moguća, ali se takve analize, kao posljedica nestabilnosti uzoraka u plinovitom i tekućem stanju pri višim temperaturama, rijetko izvode. Pri zagrijavanju čiste tvari u čvrstom stanju u inertnoj atmosferi dolazi do povećanog gibanja atoma unutar molekule, pri čemu može doći do promjena kristalne strukture molekule, kao i do taljenja, sublimacije, isparavanja ili sinteriranja ( pojava kada sitan zrnati talog okrupnjava). Ukoliko uslijed povišene temperature i povećanja energije sustava dođe do kidanja kemijskih veza analizirani se uzorak termički raspada i dolazi do nastanka nove tvari koja je obično stabilnija od polazne. Termička razgradnja tvari puno je brža kada je ona u tekućem nego kada je u krutom stanju [4]. **Tablica 2.** Prikazuje procese do kojih može doći zagrijavanjem čvrstih tvari. Navedene promjene mogu biti praćene promjenom mase i/ili entalpije [5].

**Tablica 2.** Termički procesi čvrstih tvari uzrokovani zagrijavanjem u inertnoj atmosferi [5].

Proces	jednadžba procesa	promjena mase	promjena entalpije
fazna transformacija	$A (s), \text{struktura 1} \rightarrow A (s), \text{struktura 2}$	ne	da
Taljenje	$A (s) \rightarrow A (l)$	ne	da
staklasti prijelaz	$A (\text{staklo}) \rightarrow A (\text{guma})$	ne	ne
Sublimacija	$A (s) \rightarrow A (g)$	da	da
termička razgradnja	$A (s) \rightarrow B (s) + C (g)$	da	da

Uzorci istog kemijskog sastava u čvrstom stanju mogu imati sasvim različito ponašanje tijekom promjene temperature. Razlike u ponašanju takvih uzoraka mogu biti posljedica njihovih strukturnih razlika, na primjer razni strukturni defekti ili jednostavno razlika u veličini čestica ispitivane tvari. Takva i slična svojstva ovise o načinu na koji je uzorak pripremljen i obrađen nakon pripreme. Za primjer se mogu uzeti kristal i fino mljeveni prah istog kemijskog sastava koji se pri promjeni temperature posve različito ponašaju, sitniji uzorak će dehidrirati brže i pri nižoj temperaturi od kristaličnog uzorka iste tvari [4]. Masa uzorka koja je predviđena za eksperiment također bitno utječe na njegov ishod. Uzme li se prevelika količina za provođenje analize promjena temperature neće biti jednolika kroz cijelu masu uzorka. Otežana je i izmjena plinova. Plin ne može prodrijeti do svih dijelova uzorka na isti način. Navedeni faktori mogu dovesti do pogrešaka u mjerenjima, a na taj način i do krivih rezultata i zaključaka. Karakteristike ispitivane tvari odlučuju kolika će masa biti potrebna za njenu analizu. Bitno je i da se masa uzorka prilagodi metodi koja se koristi u analizi, ona ovisi o osjetljivosti pojedinih tehnika i samih instrumenata [4,5]. Tako je masa koja se uzima kod TGA mjerenja između 1 mg i 30 mg, a najčešće iznosi 10 mg. Mase naravno mogu biti i veće i manje od preporučenih, ali je kvaliteta analize slabija. Kod masa manjih od preporučenih dobiveni signal će biti slab [1,2]. U **Tablici 3.** prikazane su preporučene vrijednosti za različite uzorke pri primjeni DSC metode.

**Tablica 3.** Preporučene količine uzoraka za DSC mjerenja [1].

Organski uzorci	2 - 10 mg	<b>Upotrijebiti veće količine uzoraka:</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• za otkrivanje slabih učinaka</li><li>• za napunjene ili razrijeđene uzorake</li><li>• za mjerenja pri malim brzinama grijanja</li></ul>
Anorganski uzorci	5 - 50 mg	
Uzorci s jakim egzotermnim učincima	0.5 - 1 mg	<b>Upotrijebiti manje količine uzoraka:</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• za mjerenja pri velikim brzinama grijanja</li></ul>
Nepoznati uzorci	0.5 - 1 mg	

Prije nego što se započne bilo kakva analiza, analitičar se mora uvjeriti da uzorak zadovoljava sve potrebne kriterije. Uzorak mora biti reprezentativan, mora sadržavati sve komponente tvari koju se želi analizirati [1,4]. Sastav uzorka između prikupljanja i analize treba ostati nepromijenjen (vlaga, nečistoće, oksidacija). Uzorak ne bi trebao reagirati tijekom priprema (stvrđnjavanje tijekom skladištenja, npr. induciran svjetlošću). Uzorak se ne smije mijenjati termički ili mehanički, osim u slučaju kada je uzorak u pitanju nehomogen, mora se usitniti u homogeni prah te se na taj način dobiva reprezentativan uzorak [1,4].



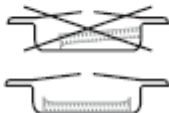
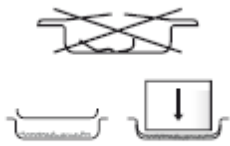



Tijekom mjerenja potrebno je koristiti pravu atmosferu. Mogu se koristiti inertni plinovi (dušik, helij, argon itd.) ili reaktivni plinovi (zrak, kisik itd.). Interakcija između plina i uzorka mora biti dobra i ne smije biti izmjene plinova s uzorkom. Treba paziti da postoji dobar kontakt između uzorka i posude u kojoj se uzorak nalazi i uzorak se ne smije pomicati tijekom mjerenja kako ne bi došlo do nastanka interferencija [1].

Nakon mjerenja uzorak treba izvagati i usporediti s odvagom koja je prethodila mjerenje kako bi se provjerilo je li došlo do gubitka hlapivih komponenti ili do razgradnje. Treba vizualno pregledati uzorak kako bi se provjerila ispravnost krivulje. Na primjer ako se uzorak istopio na krivulji će se vidjeti topljenje ili ako se uzorak obezbojio na krivulji mora biti vidljiva razgradnja. Također se treba provjeriti posudica koja je držala uzorak u slučaju da je došlo do deformacije ili širenja jer bi to moglo indicirati eksploziju uzorka i njegovu kontaminaciju. Nakon svih navedenih provjera potrebno je ponovno procijeniti rezultate i pripremiti moguća druga mjerenja s različitim parametrima [1].

Pri pripremi uzorka bitno je odabrati i odgovarajuću posudicu ili lončić za analizu. Treba paziti da se uzorak u procesu pripreme ne kontaminira, stoga je potrebno odabrati prikladan način da se uzorak stavi u posudicu i pripremi za daljnju obradu. Prikaz pravilnog stavljanja uzorka u posudice kako bi analiza bila optimalna dan je u **Tablici 4.**



**Tablica 4.** Najbolji načini za umetanje različitih vrsta uzoraka u posudicu / lončić [1].







<b>Vrsta uzorka</b>	<b>Priprema uzorka</b>	<b>Primjer</b>
<b>Fini prašci i tekućine</b>	Uzorak rasporedite što je moguće ravnomjernije po dnu lonca. Prašci: upotrijebite lijevak dobiven uz DSC instrument za sprečavanje da zrna praha zaprljaju rub lonca Tekućine: prenesite uzorak pomoću lopatice, šprice ili igle, dobro protresti	
<b>Ravni diskovi</b>	Staviti ravni disk na dno lonca	
<b>Uzorci hrapavih rubova</b>	Umetnuti uzorak ravnom stranom prema dolje kako bi se osigurao optimalan kontakt s lončićem	
<b>Filmovi Vlakna Ostali mekani ili lagani uzorci</b>	Kretanje laganog uzorka u loncu može biti ograničeno postavljanjem poklopcu na vrh laganog aluminijskog lonca od 20 µL Poklopac će učvrstiti uzorak na mjestu	
<b>Vlakna Filmovi</b>	Izrezati film ili vlakno na male komadiće i staviti ih na dnu lonca Namotati vlakno oko pincete, zamotati dobivenu zavojnicu od vlakana u komad aluminijske folije i lagani aluminijski lončić i poklopac za utiskivanje uzorka dno lonca	
<b>Tvrđi i grubi uzorci</b>	Grube uzorke sameljati u fini prah u tarioniku Paziti da mehanička sila ne izaziva nikakve promjene u uzorku (npr. polimorfne prijelaze)	
<b>Egzotermni uzorci (npr. eksplozivi)</b>	Razrijedite uzorak inertnom tvari kao što je Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> prašak kako bi spriječili automatsko ubrzanje i upijanje energije koja se oslobađa tijekom egzotermne reakcije	





### 2.1.3.2. Odabir posudice

Odabir posudice za određenu termičku analizu ovisi o zahtjevu samog eksperimenta. Materijal od kojeg je posudica načinjena mora biti inertan, odnosno ne smije ulaziti u reakciju s uzorkom. Reakcija uzorka i posudice može prouzročiti značajnu štetu na uređaju zato što se reakcija može nastaviti na nosaču posudice. U rijetkim je slučajevima, radi proučavanja učinka katalize, reakcija između uzorka i posudice poželjna, u takve se svrhe često koriste posudice od bakra i platine. Materijal posudica za termičku analizu mora imati dobru termičku vodljivost. Temperatura do koje se treba zagrijati

uzorak također je vrlo važan parametar prema kojemu se odabire vrsta i materijal posudice. Talište posudice mora biti veće od temperature koja se treba primijetiti u uzorku. Uzorci koji ne sadrže hlapive sastojke obično se mjere u 40- $\mu$ L standardnom aluminijskom lončiću s probušenim poklopcem (to se također može koristiti za TGA / DSC mjerenja do 640 ° C). Nakon mjerenja treba provjeriti težinu prije i nakon mjerenja. Ako je razlika manja od 30  $\mu$ g, lončići su se čvrsto držali. U mjerenjima TGA, odnos visine i širine lončića utječe na difuziju [1,6,7].

**Tablica 5.** Daje pregled pojedinačnih DSC i TGA posudica/lončića [1].

Vrsta posudice	Opaske	Slika
Standardni aluminijski lončić max temp: 640 ° C 40 $\mu$ L (25, 100 i 160 $\mu$ L) (DSC, TGA, TMA, npr. Za stvrđnjavanje tekućina)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ovo je najčešće korišteni lončić</li> <li>Dostupno sa ili bez igle</li> <li>Može se hermetički zatvoriti, dostupan s 50 <math>\mu</math>m rupom ili većom rupom na poklopcu</li> </ul>	
Lagani aluminijski lončić max temp: 640 ° C 20 $\mu$ L (DSC, TGA)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ovaj lončić ima najkraću vremensku konstantu</li> <li>Može se koristiti s poklopcem za komprimiranje fleksibilnih uzoraka (filmovi, vlakna, prašci)</li> <li>Stvara se vlastita atmosfera sa zatvorenim poklopcem, ali lončić nije hermetički zatvoren</li> <li>Poklopac se također može probušiti kako bi se poboljšao kontakt s plinom</li> </ul>	
Bakreni lončić max temp: 750 ° C 40 $\mu$ L (DSC)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Može se koristiti za pružanje katalitičkog učinka za proučavanje oksidacije</li> <li>Nema dostupnog poklopca</li> </ul>	
Zlatni lončić max temp: 750 ° C Pozlaćeni lončić max temp: 350 ° C 40 $\mu$ L (DSC)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ovo je vrlo inertan lončić</li> <li>Hladno zavarivanje teže je nakon dugog skladištenja - zagrijati na 500 ° C prije potrebe</li> <li>Uzorci rastaljenog metala mogu stvarati legure i stvarati rupe u loncu.</li> </ul>	
Platinasti višekratni lončić max temp: 1600 ° C 30, 70, 150 $\mu$ L (TGA, DSC)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Koristiti za mjerenje kvalitete protoka topline na temperaturama iznad 640 ° C.</li> <li>Može se koristiti i za promicanje katalitičkih učinaka</li> <li>Za kontakt platine i platine koristite safirne distančne diskove iznad ~ 1000 ° C kako bi se izbjeglo zavarivanje ili topljenje</li> <li>Rastopljeni metali mogu stvarati legure i stvarati rupu u loncu</li> <li>Redukcija soli u metale pri visokim temperaturama stvara platinske otrove</li> </ul>	
Lončić za srednji pritisak od nehrđajućeg čelika Max temp: 250 ° C	<ul style="list-style-type: none"> <li>Potrebne su posebne matrice (muško-ženske) za brtvljenje lonca</li> </ul>	

Vrsta posudica	Opaske	Slika
<b>Visokotlačni lončić izrađen od pozlaćenog čelika</b> <b>Max temp: 400 ° C</b> <b>25, 40 µL</b> <b>(DSC)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Koristi se za sigurnosna mjerenja i za suzbijanje preklapajućih učinaka (npr. isparavanje)</li> <li>• Za matricu je potreban poseban prekidač</li> <li>• Poklopac se utisne u lončić snagom od oko 1 metričke tone, tako da membrana koja služi za brtvljenje i pucanje diska, čvrsto zatvara lončić (izvagati lončić prije i nakon mjerenja kako bi se provjerilo je li ostao čvrsto)</li> </ul>	
<b>Lončić od aluminijevog oksida</b> <b>Max temp: 2000 ° C</b> <b>30, 70, 150, 300, 600, 900 µL</b> <b>(TGA, DSC)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Najčešće korišteni lončić za mjerenje TGA i dostupan je u različitim veličinama</li> <li>• Može se koristiti s probušenim poklopcem od glinice</li> <li>• Aluminijski poklopci dostupni su za nestabilne uzorke</li> <li>• Višekratna upotreba</li> <li>• Može se koristiti u cijelom temperaturnom rasponu, uz mogućnost interakcija na vrlo visokim temperaturama</li> </ul>	
<b>Sapphire / PCA lončić</b> <b>Max temp: 2000 ° C</b> <b>70 µL (TGA, DSC)</b> <b>(TGA, DSC)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Za topljenje metala (Fe, Ni)</li> <li>• Neporozne</li> <li>• Višekratna upotreba</li> </ul>	
<b>Oksidacijski keramički nosač u 3 točke</b> <b>Max temp: 2000 ° C</b> <b>(TGA)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Samo za uporabu s čvrstim uzorcima</li> <li>• Idealno za izlaganje maksimalne površine peći atmosferi (npr. u studijama oksidacije)</li> </ul>	

Najčešće se koriste aluminijske posudice. Njihove prednosti uključuju relativno nisku cijenu i visoku čistoću elementarnog aluminija. Maksimalna temperatura na koju se može zagrijati takva posudica iznosi 600°C što je dovoljno visoka temperatura za analizu većine tvari [7]. Osim odabira odgovarajuće posudice od velike je važnosti pobrinuti se da je posudica čista. Posudica može, kao posljedica tvorničke greške, doći već onečišćena (npr. strojnim uljem). Takva se onečišćenja mogu zbrinuti zagrijavanjem prazne posudice na temperaturu od 300° C. Ukoliko su uzorci za analizu u tekućem stanju, njih je potrebno analizirati u hermetički zatvorenim posudicama koje mogu podnijeti visok unutarnji tlak. Posudica također ne smije biti previše napunjena kako se ne bi onemogućilo zapečaćivanje koje štiti uzorak od curenja tijekom analize. U slučaju da je uzorak vrlo stabilan može se analizirati i van posudice, a to su najčešće metali s talištem puno većim od temperature mjerenja [6].

### 2.1.3.3. Atmosfera

Pri izvođenju termičke analize postoji opcija regulacije atmosfere što omogućava analitičaru odabir uvjeta u kojima želi provesti reakciju. Eksperimenti se najčešće izvode uz propuštanje inertnog plina koji služi kao plin nosilac ili za ispiranje. Korištenje inertnog plina sprječava uzorak da reagira sa česticama iz zraka, odnosno najčešće s kisikom [2,4].

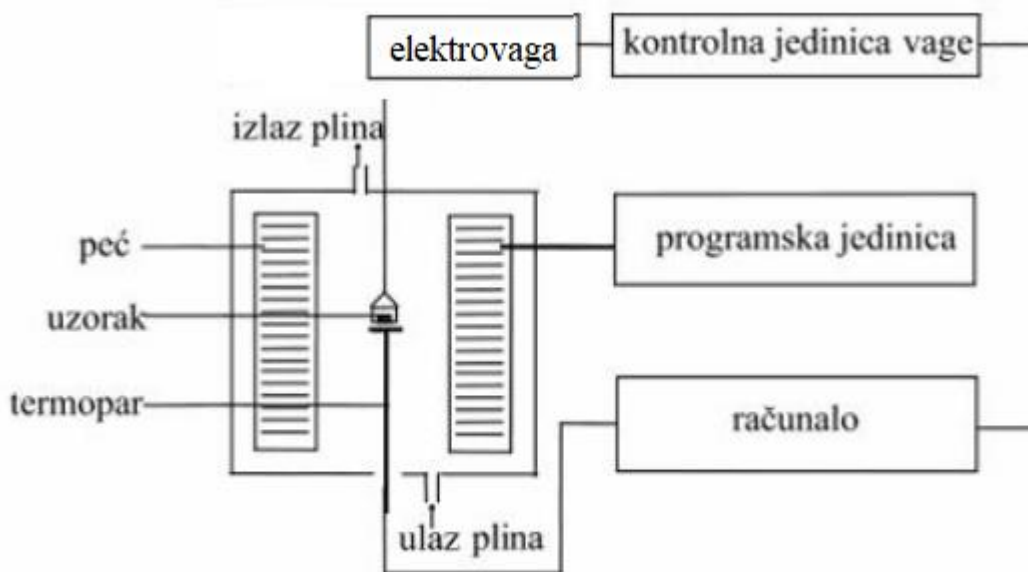
Za postizanje takvih inertnih uvjeta najčešće se koriste dušik i helij koje odlikuju odlična stabilnost i inertnost. Ukoliko se ipak želi postići reaktivna atmosfera koriste se najčešće kisik, zrak, ugljikov dioksid, amonijak ili vodik. Uređaji koji se koriste danas omogućuju i primjenu više različitih plinova tijekom jedne analize. Osim što regulira atmosferu, plin nosilac služi i za prenošenje topline u sustavu kao i za odvođenje plinova koji nastaju u procesu termičkog raspada uzorka. S obzirom da se plinovi razlikuju po svojoj toplinskoj vodljivosti, postoji i mogućnost regulacije prijenosa topline odabirom različitih plinova nosilaca. Vodik i helij su dobri toplinski vodiči, dok dušik i ugljikov dioksid imaju slabije svojstvo toplinske vodljivosti. Za analizu je također važna i brzina protoka plina kroz sustav. Ako plin nosilac sudjeluje u kemijskoj reakciji kontrolom brzine njegovog protoka može se kontrolirati i brzina same reakcije. Veći protok plina brže odnosi plinovite produkte koji nastaju u procesu raspadanja uzorka [4,5].

## **2.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)**

Analitička tehnika pomoću koje se mogu pratiti kontinuirane promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i/ili vremenu tijekom programirane promjene temperature uzorka uz uvjete kontrolirane atmosfere naziva se termogravimetrijska analiza (TGA). TGA detektira promjenu mase uzorka (smanjenje ili povećanje) i daje analitičaru informacije o termičkoj stabilnosti i sastavu uzorka, međuprodukata i produkata razgradnje uzorka [8,9]. Detektirana promjena mase omogućuje kvantitativnu i kvalitativnu analizu uzorka. Tijekom analize bitno je odrediti korak u kojemu dolazi do promjene mase i odrediti njemu karakterističnu temperaturu. Izmjerena promjena mase izražava se kao postotni udio mase početnog uzorka [5]. S obzirom na način rada razlikuju se izotermalna termogravimetrija u kojoj se masa uzorka bilježi kao funkcija vremena pri konstantnoj temperaturi, kvazi-izotermna termogravimetrija u kojoj se uzorak zagrijava na konstantnu masu pri svakoj od niza rastućih temperatura i dinamička termogravimetrija u kojoj se uzorak zagrijava u okolišu čija se temperatura mijenja na unaprijed određeni način, po mogućnosti linearnom brzinom [10].

### **2.2.1. TGA instrument**

Shema instrumenta za termogravimetrijska mjerenja, takozvana termovaga prikazana je na **Slici 5**.



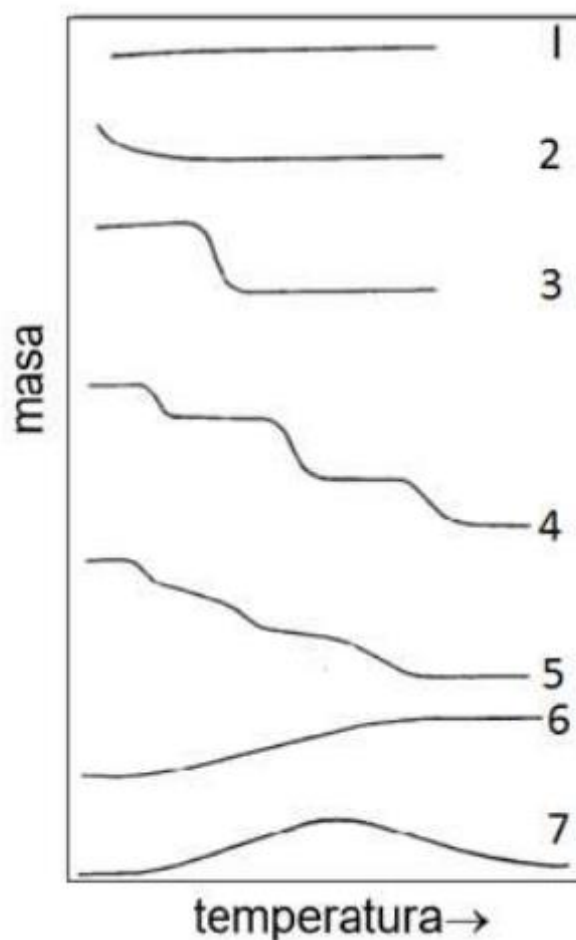
**Slika 5.** Shema TGA instrumenta, tzv. termovaga [11].

Princip rada TGA instrumenta je jednostavan. Uzorak se stavlja u posudicu koja se zatim uvlači u peć i kontrolirano zagrijava. Na shematskom prikazu TGA uređaja (Slika 5.) vidi se kako je jedan od krakova vage na kojemu se nalazi uzorak umetnut u termopec. Promjenom mase uzorka dolazi do otklona vage iz ravnotežnog položaja koji se zatim automatski kompenzira uz pomoć električnog modulatora. Na taj je način promjena jakosti struje izravno proporcionalna promjeni mase ispitivanog uzorka. Tijekom analize kroz peć teče inertan ili reaktivan plin [12]. Elektrovaga i peć su dalje povezane s računalom i odgovarajućim programom koji služe za prikupljanje i obradu dobivenih podataka [4]. Ovakvi su instrumenti vrlo precizni, imaju odličnu osjetljivost od 0,1 mg ili manje. Kako bi se takva preciznost održala u svim mjernim uvjetima vaga je obložena toplinskim štitovima i zaštićena propuhivanjem inertnog plina kroz kućište [8]. Kako tijekom mjerenja sastav i tlak ne bi utjecali na točnost dobivenih podataka, vaga se također nalazi i u uvjetima kontrolirane atmosfere. Ovakav instrument ima sposobnost zagrijavanja uzorka i do 2000° C, ovisno o peći koja se koristi i može se koristiti u kombinaciji s masenom spektroskopijom (MS) ili infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR). Porastom temperature tijekom TGA analize uzorak napuštaju razne hlapljive komponente koje se onda uz pomoć MS ili FTIR detektora mogu specifično odrediti [12, 13]. Osim što uređaj može mjeriti promjenu mase uzorka u odnosu na temperaturu ili vrijeme, može bilježiti i prvu derivaciju mase uzorka po temperaturi

$dm/dT$ , ili po vremenu,  $dm/dt$ . Takvim se mjerenjem dobiva diferencijalna dinamička, odnosno izotermna krivulja [14].

### 2.2.2. Termogravimetrijska krivulja

Rezultati termogravimetrijske analize opisuju se termogravimetrijskom krivuljom. Na temelju takvih krivulja može se zaključiti do kakvih je promjena mase došlo promjenom temperature. Oblici krivulja koje se mogu dobiti TGA analizom prikazani su na **Slici 6**.



**Slika 6.** Prikaz najčešćih mogućih oblika termogravimetrijskih krivulja [4].

Moguće interpretacije krivulja prikazanih **Slikom 6**. su sljedeće:

Krivulja tipa 1.:

Uzorak se ne razgrađuje s gubitkom hlapljivih proizvoda u prikazanom temperaturnom područje. Ne dobivaju se podaci o prijelazima čvrste faze, o njenom

taljenju, polimerizaciji ili drugim reakcijama koje ne uključuju hlapljive spojeve. Potrebno je ukloniti hlapljive spojeve. Pod pretpostavkom da su hlapljivi spojevi uklonjeni, uzorak bi se tada smatrao stabilnim u razmatranom temperaturnom području. S obzirom da ovaj tip krivulje pokazuje da u ispitivanom temperaturnom području ne dolazi do reakcije, ovakva bi krivulja bila dobra vijest kad bi se tražio materijal otporan na visoku temperaturu ili loša vijest ako su se ispitivali potencijalni eksplozivi. Zaključno, oblik krivulje 1 ukazuje na to da tijekom zagrijavanja ne dolazi do raspada koji je praćen gubitkom mase.

Krivulja tipa 2.:

Na krivulji 2 jasno se vidi brzi početni gubitak mase koji je karakterističan za desorpciju ili sušenje. Ovakva se krivulja također može dobiti kod rada pri smanjenim tlakovima od učinaka kao što su termomolekularni protok ili konvekcija. Da bi se provjerilo je li gubitak mase stvaran ili samo rezultat pada tlaka preporučljivo je ponoviti postupak analize istog tog uzorka koji bi nakon druge obrade trebao dati krivulju tipa 1, osim ako plin nosač nije bio vlažan ili ako se lako apsorbira u uzorak pri nižim temperaturama. Zaključno, oblik krivulje 2 ukazuje na činjenicu da pri niskim temperaturama dolazi do brzog gubitka mase.

Krivulja tipa 3.:

Krivulje u obliku 3 predstavljaju razgradnju uzorka u jednom stupnju. Takva se krivulja može koristiti se za određivanje granica stabilnosti reaktanta, za određivanje stehiometrije reakcije i istraživanje kinetike reakcije.

Krivulja tipa 4.:

Ovakav oblik krivulje ukazuje na višestupanjsku razgradnju s relativno stabilnim međuproduktima. Mogu se odrediti temperaturne granice stabilnosti reaktanta i međuprodukata, zajedno sa složenijom stehiometrijom reakcije.

Krivulja tipa 5.:

Ovakve krivulje također predstavljaju višestupanjsku razgradnju, ali u ovom se primjeru ne formiraju stabilni intermedijeri. Mogu se dobiti isključivo podatci o stehiometriji ukupne reakcije. Važno je provjeriti učinak brzine zagrijavanja na razlučivost takvih krivulja. Pri nižim brzinama zagrijavanja, krivulje tipa 5 mogu nalikovati krivuljama tipa 4, dok pri visokim brzinama zagrijavanja i tip 5 i tip 4 krivulje mogu

nalikovati krivulji tipa 3 i time se gube detalji složene razgradnje. Zaključno, krivulja tipa 5 prikazuje višestupanjski raspad uz nastajanje nestabilnih međuprodukata, bolja razlučivost ove krivulje ponekad se može postići ponavljanjem analize uz manju brzinu zagrijavanja.

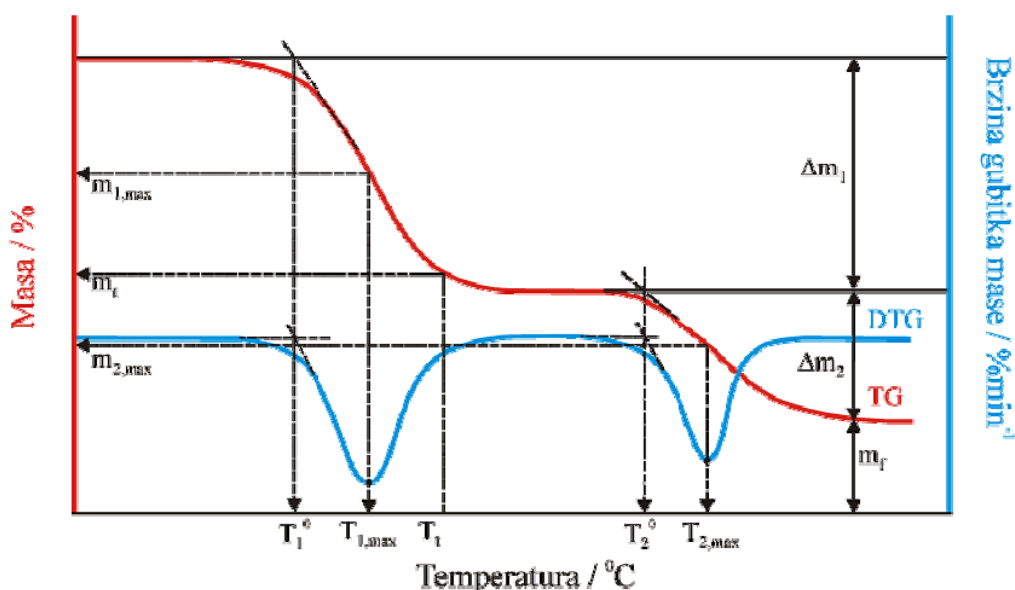
Krivulja tipa 6.:

Krivulja tipa 6 ukazuje na porast mase kao rezultat reakcije uzorka s okolnom atmosferom. Tipičan primjer bila bi oksidacija uzorka metala.

Krivulja tipa 7.:

Ovakve se krivulje ne susreću često, a ukazuju na povećanje mase kao posljedica kemijske reakcije nakon koje slijedi raspad dobivenog spoja pri višim temperaturama [4].

Gore opisane krivulje, termogravimetrijske krivulje, dobivene su neizotermalnom TGA analizom i jasno pokazuju niz gubitaka mase koji su međusobno odvojeni platoima konstantne mase i predstavljaju promjenu mase uzorka ovisno o temperaturi. Ponekad u TGA analizi može doći do preklapanja reakcija koje je onda teško analizirati. Takve se reakcije mogu jasnije analizirati deriviranjem TGA krivulje. Derivacijom TGA krivulja dobivaju se DTG krivulje koje prikazuju ovisnost brzine promjene mase o temperaturi i/ili vremenu i pokazuju seriju pikova koji pojedinačno predstavljaju stupnjeve razgradnje uzorka [3,11,15].



Slika 7. Prikaz TGA i DTG krivulja i njihovih značajki [11].



Najvažnije značajke koje se mogu iščitati iz TG i DTG krivulja su:

$T^\circ$  - temperatura karakteristična početku razgradnje, tzv. *onset* temperatura - određuje se kao točka u kojoj se tangente linija povučenih uz baznu liniju i uz silazni dio DTG krivulje u točki minimuma sijeku / °C

$T_{\max}$  – temperatura karakteristična maksimalnoj brzini razgradnje - određuje se kao temperatura minimuma DTG krivulje / °C

$\alpha_m$  - konverzija pri maksimalnoj brzini razgradnje

$m_f$  - konačna masa uzorka / g

$R_{\max}$  – brzina gubitka mase uzorka / %

$\Delta m$  – gubitak mase uzorka / g [11]

### 2.2.3. Faktori koji mogu utjecati na izgled krivulje

Osim o prirodi samog uzorka izgled TGA krivulje ovisi i o uvjetima u kojima se eksperiment provodi kao i o mnogim drugim faktorima. Faktori se mogu podijeliti na instrumentalne i na karakteristike uzorka i prikazani su **Tablicom 6** [16].

**Tablica 6.** Podjela faktora koji utječu na izgled termogravimetrijske krivulje [5].

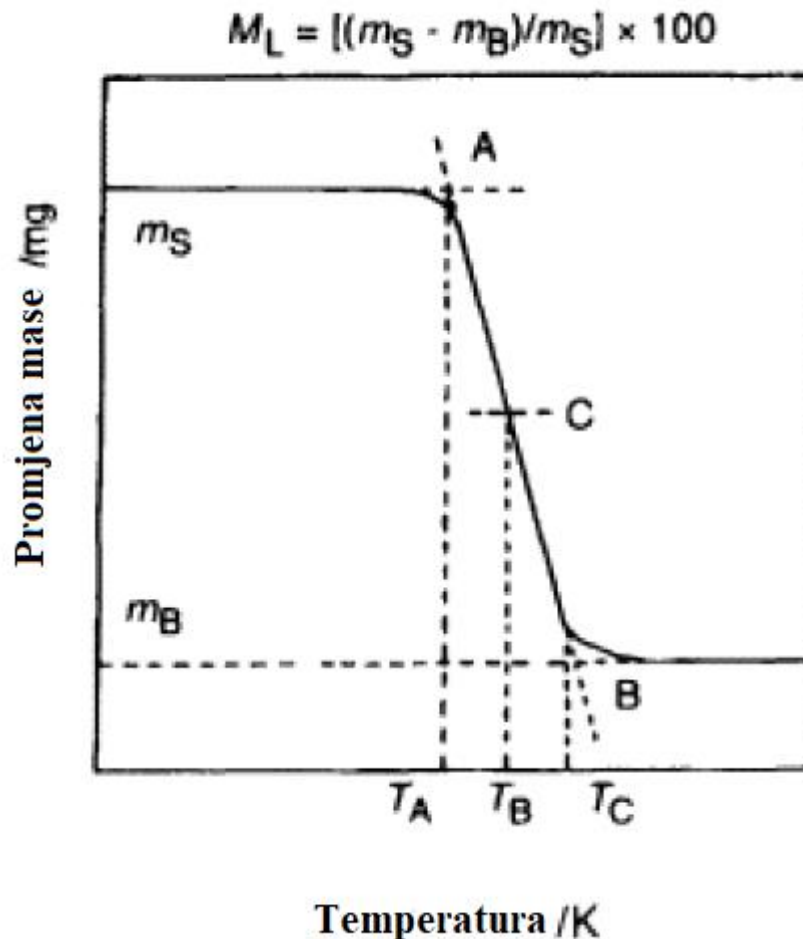
INSTRUMENTALNI FAKTORI	brzina zagrijavanja ili hlađenja peći
	brzina bilježenja podataka
	atmosfera unutar peći
	geometrija peći i nosača uzorka
	osjetljivost mehanizma bilježenja podataka
	materijal posudice za uzorak
KARAKTERISTIKE UZORKA	masa uzorka
	veličina čestica
	rastresitost uzorka
	priroda uzorka
	topljivost razvijenih plinova u uzorku
	toplinska vodljivost

Instrumentalni su faktori povezani s vrstom TGA instrumenta koji se koristi. Što sam instrument ima veću osjetljivost, brzinu i preciznost, to krivulja bolje odgovara mehanizmima termičkog raspada mjernog uzorka. Na varijabilne faktore, kao što su masa uzorka ili veličina čestica, brzina protoka plina, atmosfera i ostali, utječe sam analitičar. Masa uzorka bi se trebala prilagoditi osjetljivosti svakog pojedinog instrumenta. Ako se analiziraju veće mase uzoraka u obzir treba uzeti i da će zagrijavanje duže trajati te da će temperatura u konačnici biti viša. Osim instrumentu, masa uzorka treba se prilagoditi i ciljanim mjerenjima analize. S obzirom na to, ako je potreba analitičara da detektira manji udio neke komponente, treba se koristiti veća masa uzorka kako bi se tvar mogla odrediti, imajući to na umu masa uzorka i dalje mora biti dovoljno mala kako bi se cijela masa uzorka jednoliko zagrijavala. Brzina zagrijavanja uzorka utječe na početnu i krajnju temperaturu termičkog događaja, odnosno utječe na temperaturni interval u kojemu se uzorak termički raspada. Kada su u pitanju male brzine zagrijavanja (spora brzina temperaturnog porasta) temperaturni interval je kraći, dok je kod većih brzina zagrijavanja duži. Niske brzine zagrijavanja osiguravaju uspostavu termičke ravnoteže i apsolutnu difuziju plinovitih međuprodukata raspada pa se smanjenjem brzine zagrijavanja omogućava lakše razlučivanje teško razlučivih koraka. Svaku zabilježenu promjenu mase definiraju početna i završna temperatura. Zahvaljujući brojnim faktorima koji utječu na izgled TGA krivulje, povremeno nije moguće u potpunosti usporediti krivulje istog uzorka koje su dobivene upotrebom različitih instrumenata. Kao posljedica toga prilikom prikaza prikupljenih podataka obavezno je navesti vrstu, oblik, veličinu i način pripreve čestica, kao i masu samog uzorka i ostale karakteristike bitne za analizu. Uz sve te parametre, mora se navesti materijal koji izgrađuje posudicu, brzinu promjene temperature (zagrijavanje ili hlađenje) kao i brzinu protoka plina i atmosferu u kojoj se provodi analiza [16,17].

#### **2.2.4. Računanje brzina promjene mase**

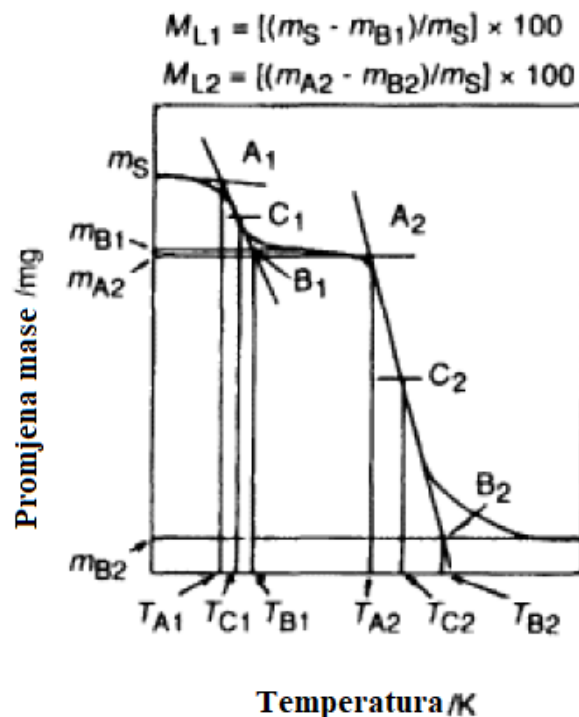
Međunarodna organizacija za norme (ISO-International Organization for Standardization) preporučuje slijedeću nomenklaturu i postupke za određivanje karakterističnih temperatura i masa TGA krivulja. U slučaju smanjenja mase u jednom stupnju (krivulja tipa 3) ISO definira sljedeće: Početna točka *A* nalazi se u presjeku između početne linije mase i maksimalnog gradijenta tangente na TGA krivulju. Krajnja točka, *B*, iščitava se iz točke presjeka minimalne tangente gradijenta nakon završnog koraka smanjenja mase i maksimalnog gradijenta tangente na TGA krivulju. Sjecište

između TGA krivulje i crte povučene paralelno s vodoravnom osi kroz središnju točku  $A$  i  $B$  definira se kao srednja točka  $C$ . Mase  $m_s$  i  $m_B$ , temperature  $T_A$ ,  $T_B$  i  $T_C$  povezane s točkama  $A$ ,  $B$  i  $C$  procjenjuju se kao na **Slici 8**. Brzina gubitka mase,  $M_L$ , dobiva se jednadžbom sa **Slike 8** [4].



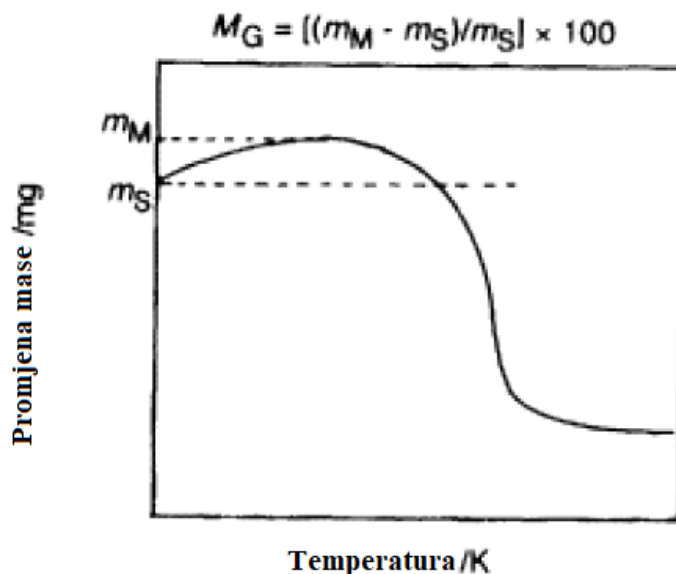
**Slika 8.** Karakteristične temperature i mase za krivulju s jednostrukim gubitkom mase.

U slučaju višestupanjske razgradnje, karakteristične mase i temperature procjenjuju se kao na **Slici 9**. gdje termovaga ne bilježi područje konstantne mase između uzastopnih faza razgradnje. Potrebno je povući dvije minimalne tangente, prvu nakon završetka primarnog stupnja, a drugi prije početka sekundarnog stupnja. Stopa gubitka mase kod svakog stupnja, daju jednadžbe prikazane na **Slici 9** [3].



**Slika 9.** Karakteristične temperature i mase za višestupanjski gubitak mase [3].

U slučaju povećanja mase, **Slika 10.** prikazuje postupak izračuna maksimalne dobivene mase i brzinu porasta mase. Stopa ostatka  $R = (m_f / m_s) \times 100$ , gdje su  $m_f$  i  $m_s$  mase uzorka prije zagrijavanja, odnosno nakon kraja završne faze. [3] Brzina povećanja mase,  $M_G$ , računa se jednažbom prikazanom na **Slici 10** [3].



**Slika 10.** Karakteristične temperature i mase za krivulje s jednostupanjskim porastom mase [3].

### 2.3. Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC)

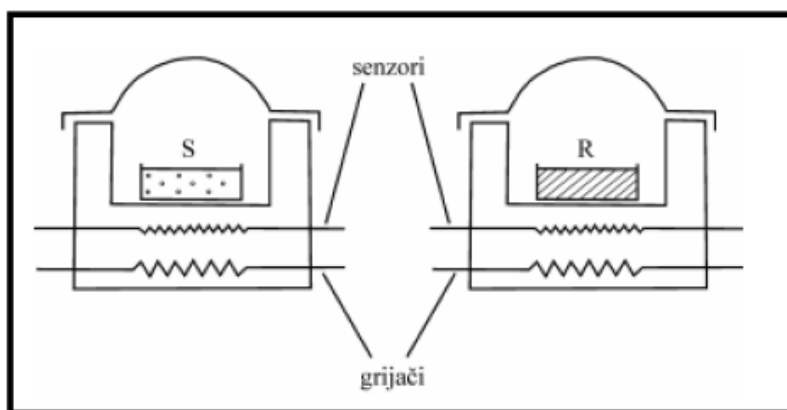
Toplinska metoda koja mjeri razliku između toplinskog toka uzorka i referentnog materijala tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi naziva se razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Analiza ovom metodom se brzo odvija, priprema uzorka je jednostavna i za rad su potrebne vrlo male količine uzorka od svega nekoliko miligrama. Ova se metoda temelji na istovremenom zagrijavanju ili hlađenju uzorka i inertnog referentnog materijala programiranom brzinom. Uređaj mjeri razliku u energiji koja je dovedena u ispitivani i referentni uzorak kao funkciju temperature pri izlaganju kontroliranom temperaturnom programu. Tijekom DSC analize ne postoji temperaturna razlika između uzorka i referenta ( $\Delta T=0$ ), a kako bi to bilo moguće uzorku je potrebno dovesti ili odvesti određenu količinu energije, odnosno temperature. Pri zagrijavanju ili hlađenju uzorka dolazi do pojave toplinskih prijelaza kao što su npr. taljenje ili kristalizacija, kao rezultat toga dolazi do egzotermnih ili endotermnih promjena. Količina topline koja se uzorku dovodi ili odvodi kako bi razlika temperatura između uzorka i referenta ostala konstantna registrira se kao pik na dobivenoj DSC krivulji i ta je vrijednost ekvivalent brzini apsorpcije ili oslobađaju energije u uzorku konstantna u svakom trenutku. Endotermni prijelaz, koji odgovara porastu entalpije, na grafu se pojavljuje kao pik usmjeren prema gore (kao posljedica toga što uzorak prima energiju), dok je egzotermni prijelaz, koji odgovara smanjenju entalpije prikazan kao negativan pik, odnosno usmjeren prema dolje (kao posljedica toga što uzorak otpušta energiju). Pomoću površine ispod dobivenih pikova na grafu može se odrediti entalpija pojedinih zabilježenih promjena [11,12,13,18].

Opisanom DSC metodom mogu se okarakterizirati i izmjeriti toplinska svojstva tvari, što uključuje: temperature faznih prijelaza (talište  $T_t$ , temperatura kristalizacije  $T_c$ , staklište,  $T_g$ ), specifični toplinski kapacitet  $C_p$ , kao i njegova promjena  $\Delta C_p$ , temperature faznih prijelaza (toplina taljenja  $\Delta H_t$ , toplina kristalizacije  $\Delta H_c$ ) kao i podatci o kemijskim reakcijama (razgradnja, polimerizacija, taljenje, isparavanje, temperature promjene kristalne strukture, mehanizam skrućivanja legura, oksidacijski i reduksijski procesi, rekristalizacija, čistoća materijala) [11,19].

Razlikuju se dvije vrste razlikovne pretražne kalorimetrije, odnosno dvije izvedbe DSC uređaja: DSC toplinskog toka i snagom kompenzirana DSC.

### 2.3.1. Snagom kompenzirana DSC tehnika

DSC uređaj, prikazan na **Slici 11.** s kompenzacijom snage sastoji se od dvije jednake mjerne ćelije, jedna služi kao držač uzorka *S*, a druga kao držač referentnog uzorka *R*. Osim ćelija uređaj se sastoji i od preciznih grijača i računala koje registrira razliku u temperaturi koju je potrebno dovesti pojedinim komorama kako bi se temperatura održala jednakom u obje komore. Ćelije se zagrijevaju odvojeno slijedeći zadani temperaturni program i njihove se temperature mjere odvojenim sensorima. Po osnovnom principu ove metode, temperature uzorka i referentne tvari moraju se održavati jednakima ( $\Delta T=0$ ). Kada instrument detektira pojavu razlike u temperaturi, uzrokovanu nekim endotermnim ili egzotermnim procesom u uzorku, to mu služi kao mjerni signal i on tada kompenzira toplinski tok doveden ili odveden iz materijala tako što povećava ili smanjuje snagu grijača. Ono što se mjeri u ovoj DSC metodi je snaga grijača potrebna da sustav održi ravnotežu, a mjerena snaga  $\Delta P$  proporcionalna je promjeni energije u materijalu. Ovakav način DSC mjerenja osigurava kratak put prijenosa topline kondukcijom, brzu reakciju uređaja na fazne promjene materijala, a samim time i dobru brzinu promjene i kompenzaciju toplinskog toka. Snagom kompenziran DSC instrument ima najbrži odziv instrumenta, a osim brzine kao prednost nad ostalim DSC instrumentima treba spomenuti da su mase mjernih ćelija vrlo male i da ovakav instrument odlikuju velike brzine zagrijavanja/hlađenja materijala, čak i do 500 °C/min [13,19,20].

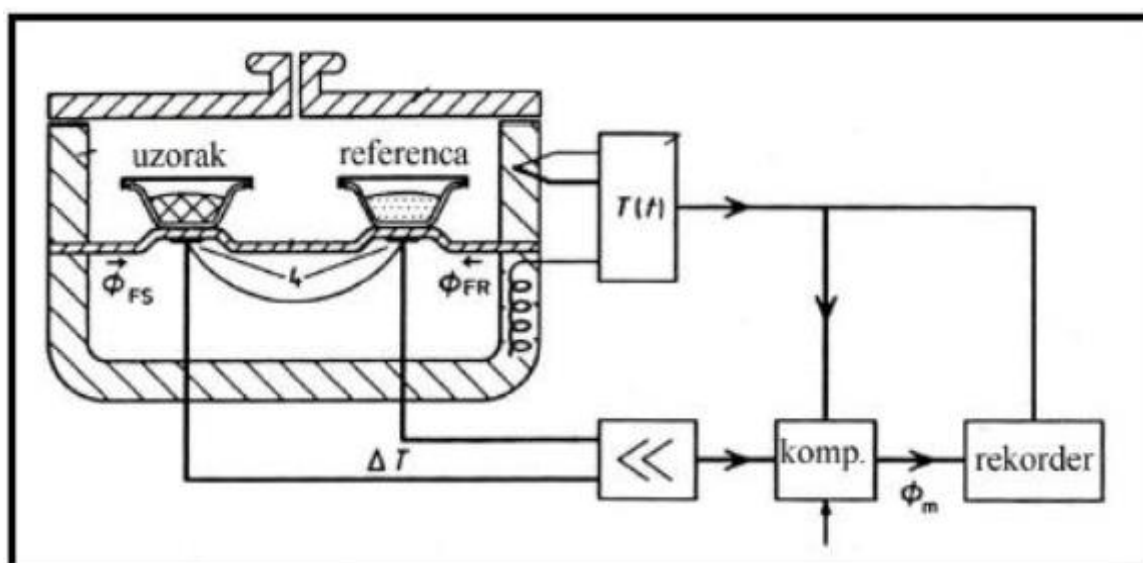


**Slika 11.** Shematski prikaz DSC uređaja s kompenzacijom snage [20].

*S*- ćelija s držačem uzorka, *R*- ćelija s držačem referenta.

### 2.3.2. DSC s toplinskim tokom

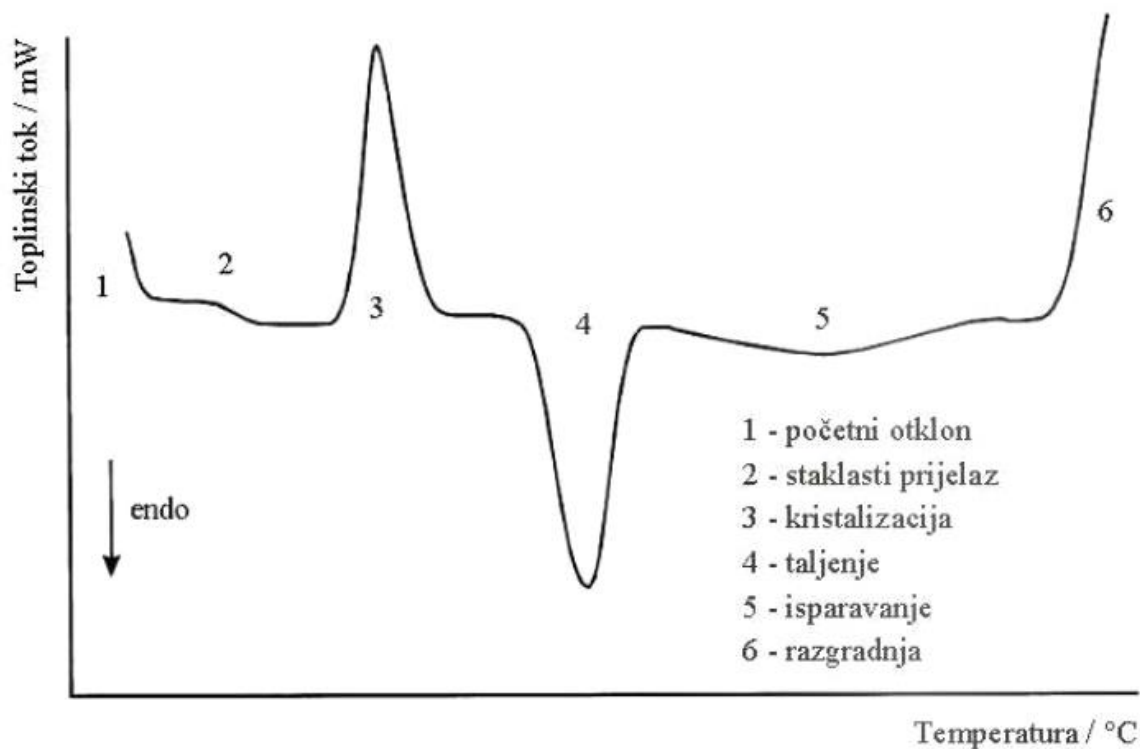
DSC uređaj s toplinskim tokom prikazan je shematski na **Slici 12**. On se sastoji od jednog grijača koji zagrijava obje ćelije. Uređaj radi na principu istovremenog dovođenja topline uzorku i referentu pomoću vodljivog diska, pri čemu se promatra promjena toplinskog toka nastala kao posljedica promjene temperatura između uzorka i referentnog materijala tijekom mjerenja. Kao referentni materijal pri ovakvoj analizi važno je koristiti materijal koji ne prolazi nikakve fazne promjene tijekom cijelog temperaturnog područja mjerenja. Najčešće se koriste  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [12].



**Slika 12.** Shematski prikaz DSC uređaja s toplinskim tokom [19].

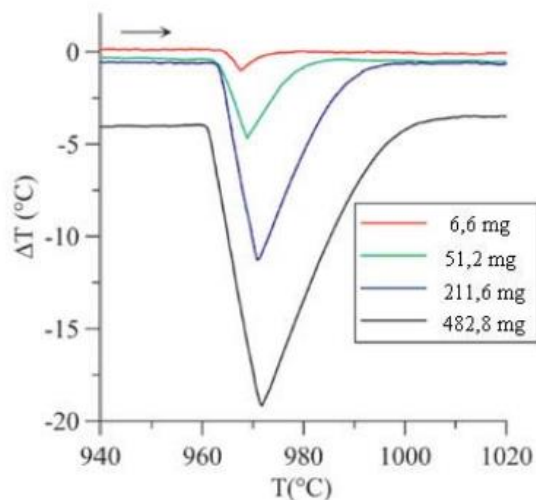
### 2.3.3. Termogram

Rezultat DSC analiza ispisuje se u obliku termograma. **Slika 13.** prikazuje opći oblik termograma koji uključuje sve moguće toplinske promjene u ispitivanom uzorku. S termograma se može očitati temperatura uzorka, toplinski tok u ili iz uzorka ( $dH/dt$ ), kao i djelomična ili ukupna entalpija ( $\Delta H$ ). Ukoliko postoji odstupanje od bazne linije, ono označava diskontinuiranu promjenu druge derivacije Gibbsove energije  $G$ , entalpije,  $E$ , i entropije,  $S$ , odnosno specifični toplinski kapacitet,  $c_p$ . Entalpijske promjene u uzorku mogu se iščitati na termogramu kao maksimum ili minimum krivulje. Površina ispod signala, odnosno pika, definira entalpiju reakcije. Iz entalpijske promjene prilikom taljenja ili kristalizacije mogu se definirati talište i kristalište i to kao temperaturu u maksimumu krivulje ili kao temperaturu u sjecištu pravaca na početku entalpijske promjene [20].



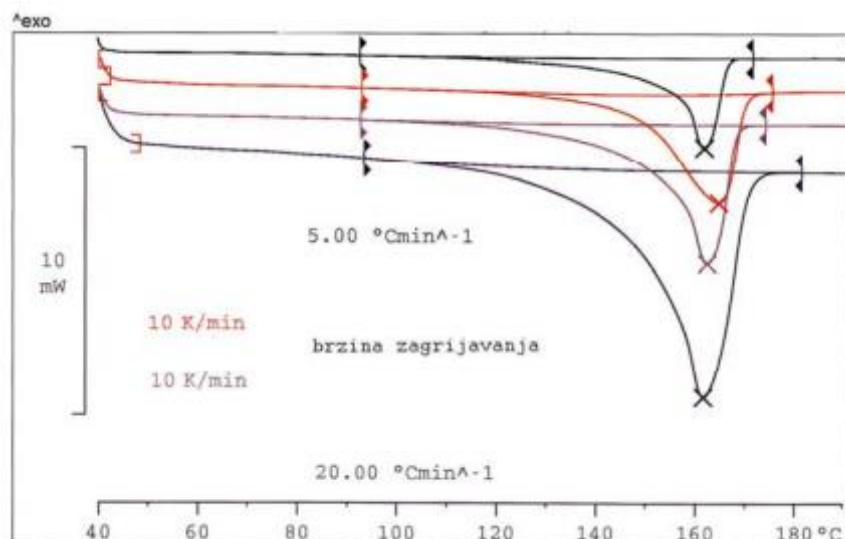
**Slika 13.** Prikaz općeg DSC termograma [20].

Uvjeti u kojima se analiza provodi također imaju utjecaj na konačan rezultat mjerenja. Masa uzorka i brzina njegovog zagrijavanja imaju utjecaj na intenzitet prijelaza i na pomak temperature. Što je masa ispitivanog uzorka veća, to je jači i intenzitet signala DSC termograma (prikazano na **Slici 14.**), no istovremeno može doći do usporavanja odziva između uzorka i posudice. Brzina zagrijavanja uzorka utječe na pomak temperatura maksimalnog intenziteta prijelaza prema nižoj temperaturi, prikazano na **Slici 15** [19].



**Slika 14.** Utjecaj mase uzorka na izgled termograma [19].





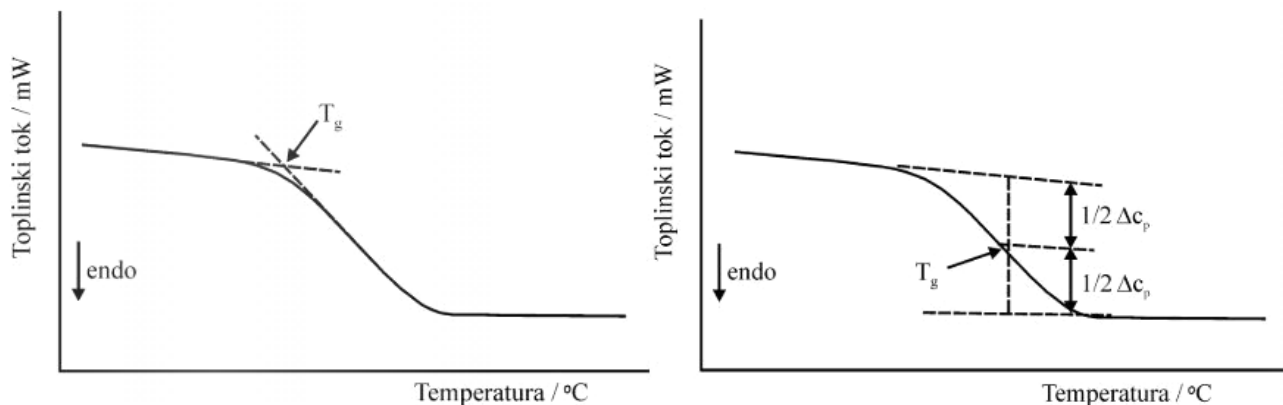
**Slika 15.** Utjecaj brzine zagrijavanja uzorka na izgled termograma [19].

## 2.4. DSC analiza organskih spojeva – na primjeru polimera

DSC analizom organskih spojeva mogu se dobiti informacije o termodinamičkim prijelazima prvog i drugog reda. Pomoću DSC termograma mogu se dobiti informacije o staklištu ( $T_g$ ), talištu ( $T_m$ ), kristalištu, toplini taljenja i kristalizacije organskog spoja, a može se pratiti i svaka kemijska reakcija koja je praćena promjenom entalpije [21].

### 2.4.1. Određivanje staklišta

Staklište ( $T_g$ ) je termodinamički prijelaz drugog reda. Opaža se kao diskontinuirana promjena specifičnog toplinskog kapaciteta. Ispitivanje staklišta obavlja se kroz dva uzastopna zagrijavanja uzorka. Zagrijavanja su programirana. Staklište se očitava pomoću termograma, dobivenog drugim zagrijavanjem, kao temperatura u sjecištu produžetaka pravaca staklastog stanja i prijelaznog područja ili kao temperatura koja se očitava na polovini visine ukupne promjene  $c_p$  u prijelaznom području. Primjeri termograma za određivanje staklišta organskih spojeva (polimera) prikazani su **Slikom 16** [20].

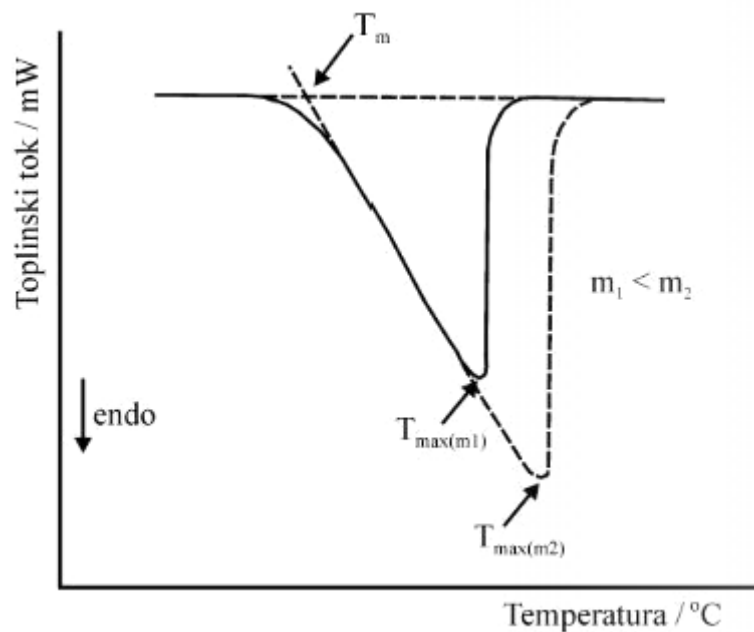


**Slika 16.** Određivanje staklišta organskih spojeva DSC krivuljom [20].

Razlika u površini krivulja dvaju uzastopnih zagrijavanja prikazuje entalpiju relaksacije i ona predstavlja iznos mehaničkog naprezanja kojemu je uzorak izložen tijekom svoje povijesti [20].

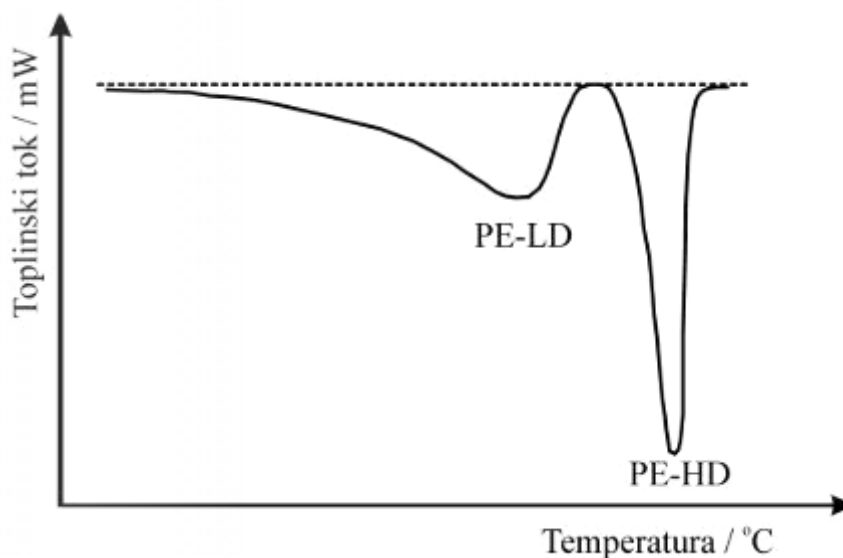
#### 2.4.2. Određivanje tališta

Talište ( $T_m$ ) je termodinamički prijelaz prvog reda. Fazni prijelazi prvog reda čistih tvari vrlo je oštar, stoga se talište iščitava kao temperatura u maksimumu krivulje. S obzirom na to da kristalinični polimeri većinom sadrže i amorfne supramolekulske strukture njihove krivulje tališta su široke, a temperatura maksimuma krivulje raste proporcionalno s povećanjem mase uzorka (**Slika 17.**). S obzirom na to da je fazni prijelaz prvog reda izotermno svojstvo (temperatura tvari se ne mijenja dok traje fazni prijelaz) temperatura tališta se može očitati iz prve detektirane promjene temperature pri faznom prijelazu, odnosno iz početne temperature pika [20,21].



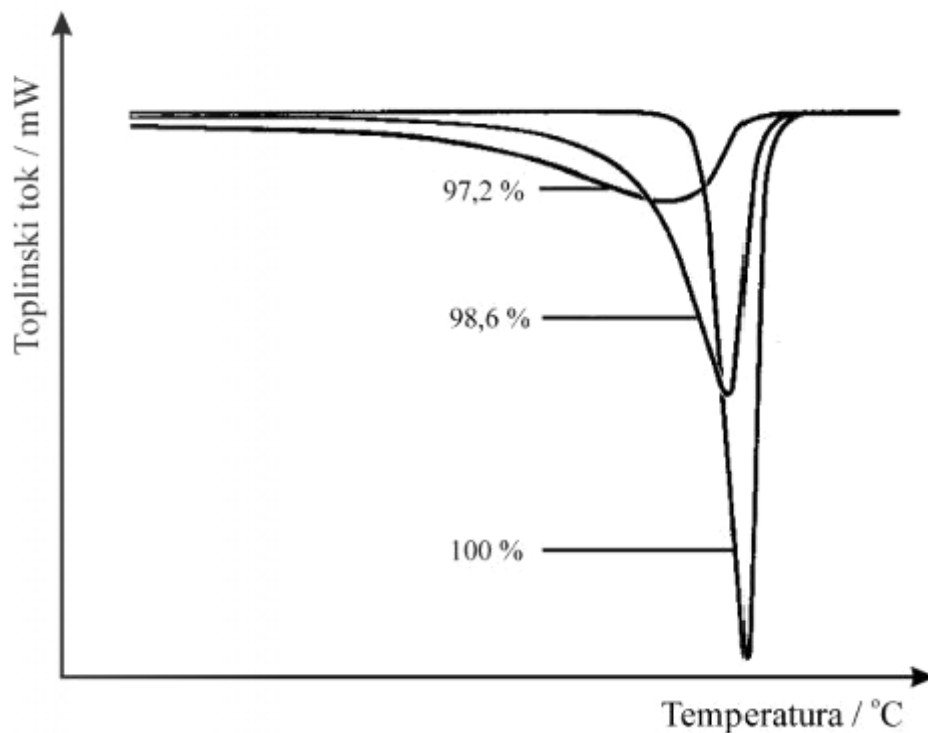
**Slika 17.** Termogram i određivanje tališta organskih spojeva [20].

Na temelju dobivene vrijednosti tališta mogu se klasificirati kristalinični polimeri, kvalitativno analizirati mješavine kristaliničnih polimera i doći do spoznaje o tome je li mješavina nemješiva ili mješiva. U nemješivoj mješavini svaki polimer zadržava svoju individualnost, posljedično zadržava i svoje talište (**Slika 18.**), dok je talište mješive mješavine drugačije od pojedinačnih tališta polimera [20].



**Slika 18.** DSC krivulja nemješive mješavine polietilena visoke i niske gustoće [20].

Oštrina pika  $T_m$  ovisna je o čistoći uzorka i savršenosti kristala. Talište niskomolekulskih tvari snižava se s prisustvom nečistoća. Osim što snižavaju talište, nečistoće ujedno i proširuju temperaturno područje taljenja na krivulji (Slika 19.) [20].



**Slika 19.** Utjecaj kemijske čistoće na oštrinu DSC pika taljenja na primjeru benzojeve kiseline [20].

### 2.4.3. Toplina taljenja i toplina kristalizacije

Površina ispod pika na DSC krivulji predstavlja izravnu mjeru topline taljenja  $\Delta H_m$ . Tvar koja se tali nakon zagrijavanja, kristalizira nakon hlađenja što se na DSC krivulji prikazuje kao oštar egzoterman pik. S obzirom na to da je brzina kristalizacije uvijek veća od brzine taljenja (zato što se tvari ispod točke smrzavanja pothlađuju, ali ne smrzavaju) temperatura kristalizacije može biti niža od temperature taljenja. Ako tvar potpuno kristalizira, tada će površine ispod pikova taljenja i kristalizacije biti jednake. Poteškoće u proučavanju kristalizacije pojavljuju se iz razloga što mnoge tvari ne kristaliziraju potpuno. Stupanj, odnosno postotak kristalnosti može se odrediti izrazom:

$$\text{stupanj kristalnosti} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0}}$$

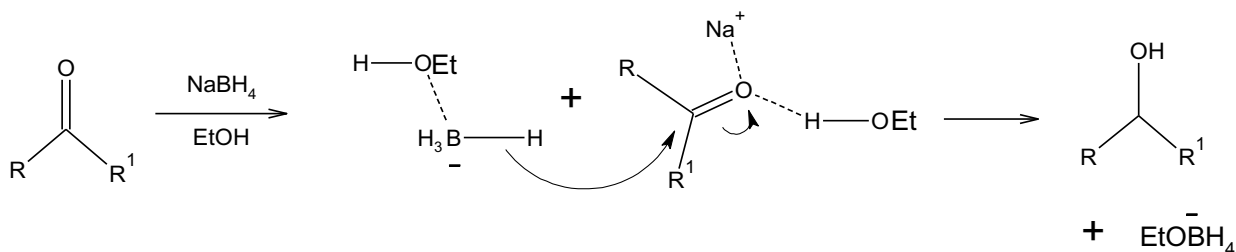
gdje  $\Delta H_m$  označava izmjerenu entalpiju taljenja i  $\Delta H_{mo}$  entalpiju taljenja potpuno kristalnog uzorka [20,22 ].

## 2.5. Alkoholi

Alkoholima se nazivaju organski spojevi koji sadrže hidroksilnu skupinu (-OH) vezanu na atom ugljika  $sp^3$  hibridizacije. Alkohole se može dijeliti prema broju hidroksilnih skupina (jednovalentni, dvovalentni, trovalentni ili viševalentni) i prema položaju ugljikovog atoma na koji je vezana hidroksilna skupina (primarni, sekundarni ili tercijarni). Zbog svoje -OH skupine alkoholi lako ostvaruju vodikove veze. Kao posljedica prisutnosti takvih međumolekulskih sila alkoholi imaju viša vrelišta od odgovarajućih alkana. Alkohol sadrži alkilni lanac čije su karakteristične osobine nepolarnost i hidrofobnost. Kao posljedica toga s porastom ugljikovodičnog lanca smanjuje se topljivost alkohola [23,24,25].

### 2.5.1. Sinteza alkohola

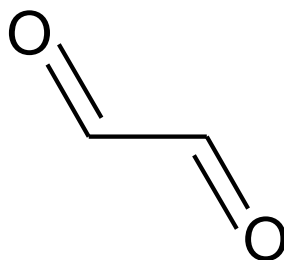
Alkoholi se mogu dobiti reakcijom nukleofilne supstitucije drugog stupnja ( $S_N2$ ) iz odgovarajućeg alkil halogenida uz pomoć jakih nukleofila. Kada je u pitanju sinteza alkohola, u ulozi hidroksidnog nukleofila često se nalaze NaOH i KOH soli, budući da su lako dostupne i relativno jeftine. Alkoholi se također mogu pripremiti i redukcijom karbonilnih spojeva, aldehida i ketona. Karbonilna se skupina može reducirati pomoću kompleksnih metalnih hidrida kao što su  $LiAlH_4$  ili  $NaBH_4$ .  $LiAlH_4$  je jak reducens i on će reducirati sve karbonilne spojeve, dok će  $NaBH_4$  reducirati samo aldehide i ketone. Mehanizam redukcije aldehida ili ketona u alkohol prikazan je **Slikom 20** [25,26].



**Slika 20.** Mehanizam redukcije pomoću  $NaBH_4$  [26].

### 2.5.2. Dialdehidi

Dialdehidi su organski spojevi koji u svojoj strukturi imaju dvije aldehidne skupine. Nastaju reakcijama polimerizacije ili intermolekularne kondenzacije. Dialdehid se može dobiti reakcijom aldehida i dugolančanog alkilhalogenida uz specifične uvjete i katalizatore. Najjednostavniji dialdehid molekulske formule  $C_2H_2O_2$ , prikazan **Slikom 21**, zove se glioksal.

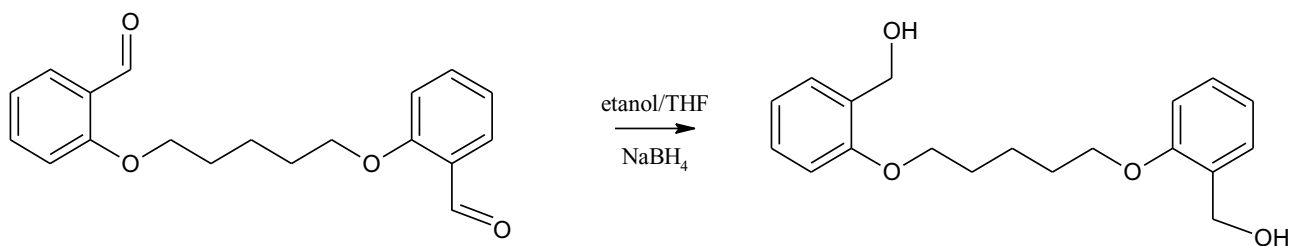


**Slika 21.** Struktura dialdehida - glioksala [27].

### 2.5.3. Sinteza alkohola s n-dugim lancima

Reakcija redukcije dialdehida odličan je način za sintezu odgovarajućih alkohola. Na slijedećem primjeru redukcije 2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehida (Do5) u 2-[5-{{(2-hidroksimetil)fenoksi}}pentoksi]fenilmetanol (Do5-OH) može se zaključiti da su reakcije redukcije dialdehida odličan način za sintezu odgovarajućih alkohola.

2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehid (Do5) može se reducirati u 2-[5-{{(2-hidroksimetil)fenoksi}}pentoksi]fenilmetanol (Do5-OH) uz pomoć  $NaBH_4$  koji služi kao redukcijsko sredstvo. Smjesi Do5, koji je u okrugloj tikvici pomiješan u smjesi otapala etanola i THF, polako se dodaje  $NaBH_4$  (dodaje se u istoj količini više puta). Smjesa se zatim miješa na magnetnoj mješalici i zatim refluksira. Nakon završetka reakcije, otapalo se uklanja iz reakcijske smjese rotacijskim isparivačem, te se dodaje voda. Dobiveni produkt (Do5-OH) identificira se TLC kromatografijom u sustavu otapala etanol:heksan (1:2). Prije identifikacije instrumentalnim metodama, produkt se pročišćava ekstrakcijom u diklormetanu i suši u bezvodnom  $MgSO_4$  [27].



**Slika 22.** Shema sinteze alkohola Do5-OH [27].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Instrumentalne metode

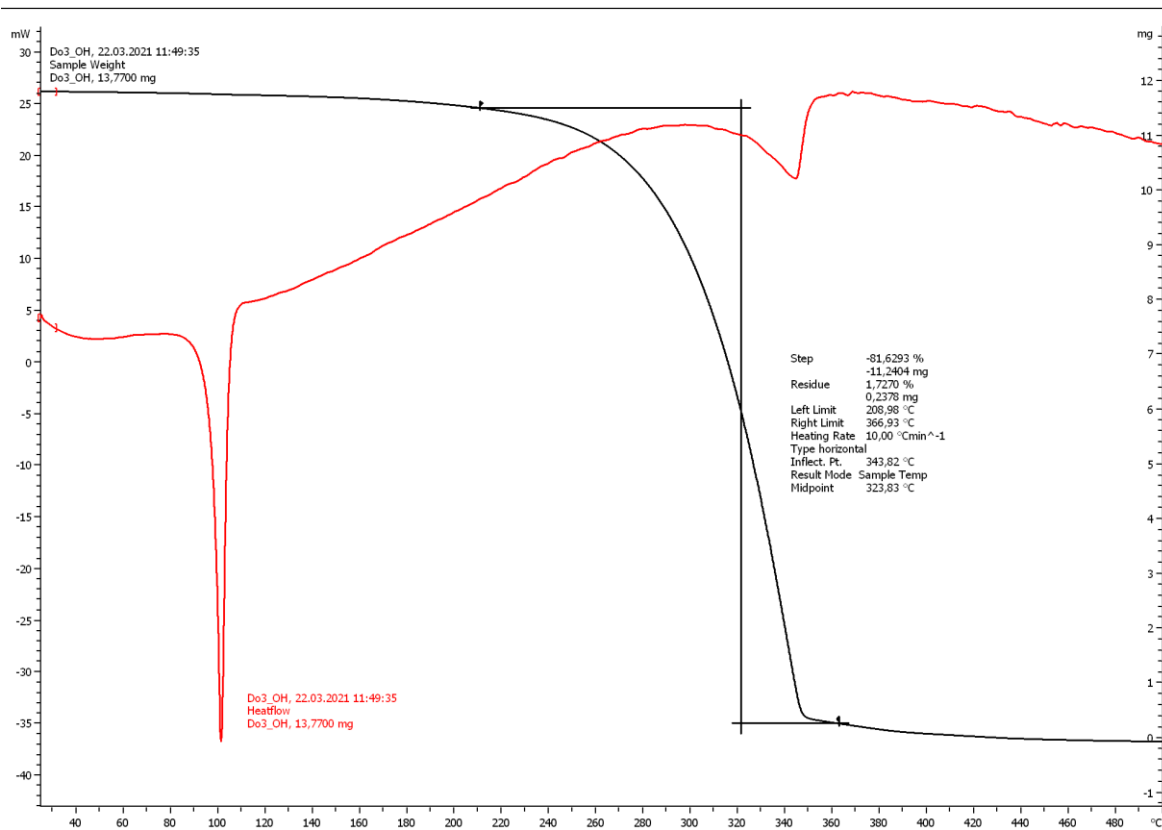
##### 3.1.1. Termička ispitivanja

Termička ispitivanja dobivenih spojeva provedena su na simultanom TGA-DSC uređaju, TGA/DSC 1 model, proizvođača Mettler Toledo. Uzorci su ispitivani u inertnoj atmosferi dušika u temperaturnom rasponu od 30 do 500 °C uz brzinu protoka plina od 200 cm<sup>3</sup> po minuti i brzinama zagrijavanja od 10°C/min, 5°C/min i 2°C/min u aluminijskim posudicama. Dobiveni rezultati su obrađeni uz pomoć računalnog programa STARe Software. Prikazi TGA/DSC krivulja prikazani su u dodatku. Prije početka snimanja uzoraka napravljena je korekcija bazne linije. Korekcija je napravljena snimanjem prazne posudice u istim uvjetima u kojima su se zagrijavali i uzorci.

### 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom su istraživanju provedena termička ispitivanja molekula vrlo sličnog kemijskog sastava koje su lančani izomeri (duljina lanca alifatske skupine). Istraživanjem smo htjeli saznati kako duljina alifatskog lanca te brzina zagrijavanja utječu na fizikalna svojstva (talište) aromatskih alkohola u kojima su dvije aromatske jezgre povezane alifatskim lancima različitih duljina (Don-OH).

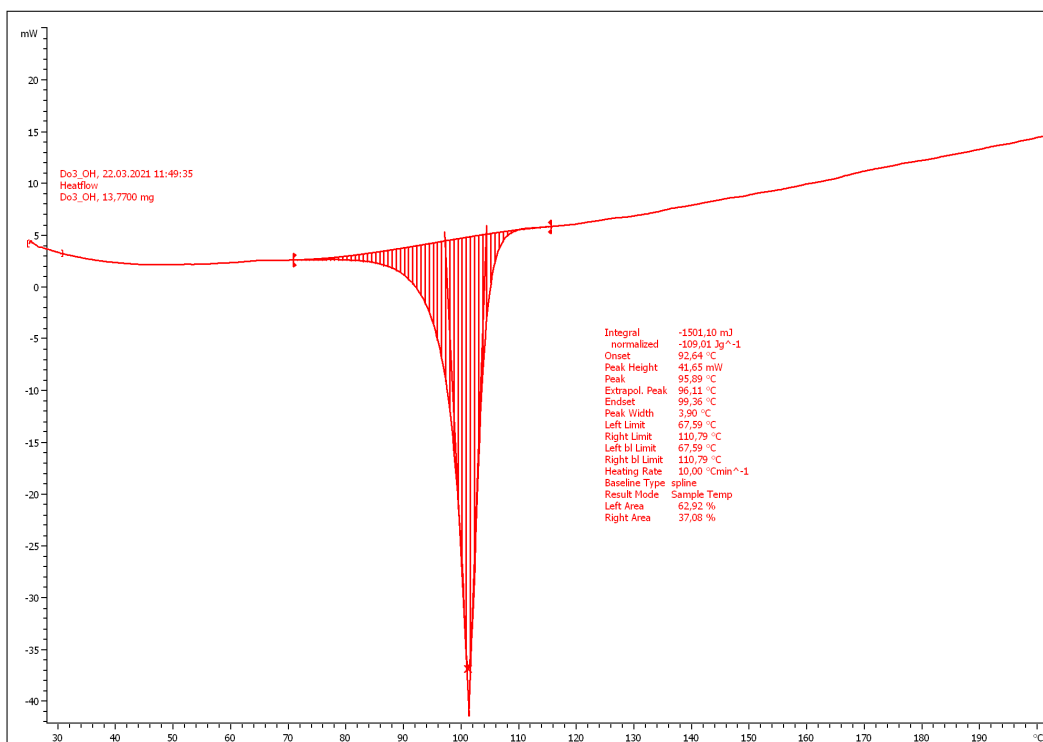
## 4.1. Rezultati termičke analize



**Slika 23.** TG (crno) i DSC (crveno) krivulje alkohola Do3-OH.

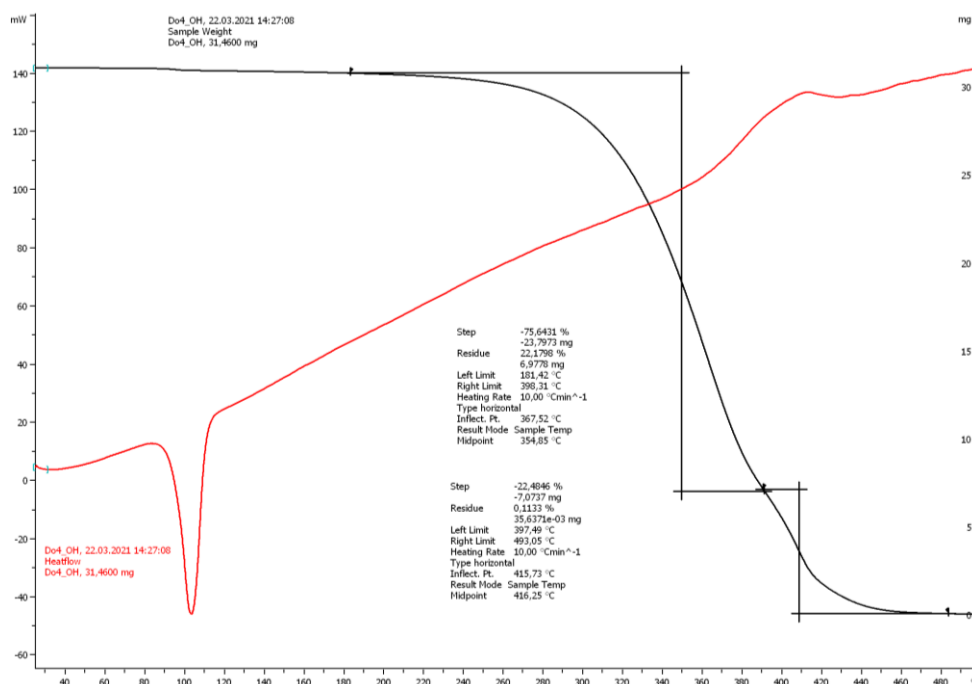
TG krivulja spoja Do3-OH prikazuje termički raspad koji započinje pri 208,98°C, a završava pri 366,93°C te se odvija u jednom koraku (**Slika 23.**). Ukupni gubitak mase u ovom koraku je 81,63%.





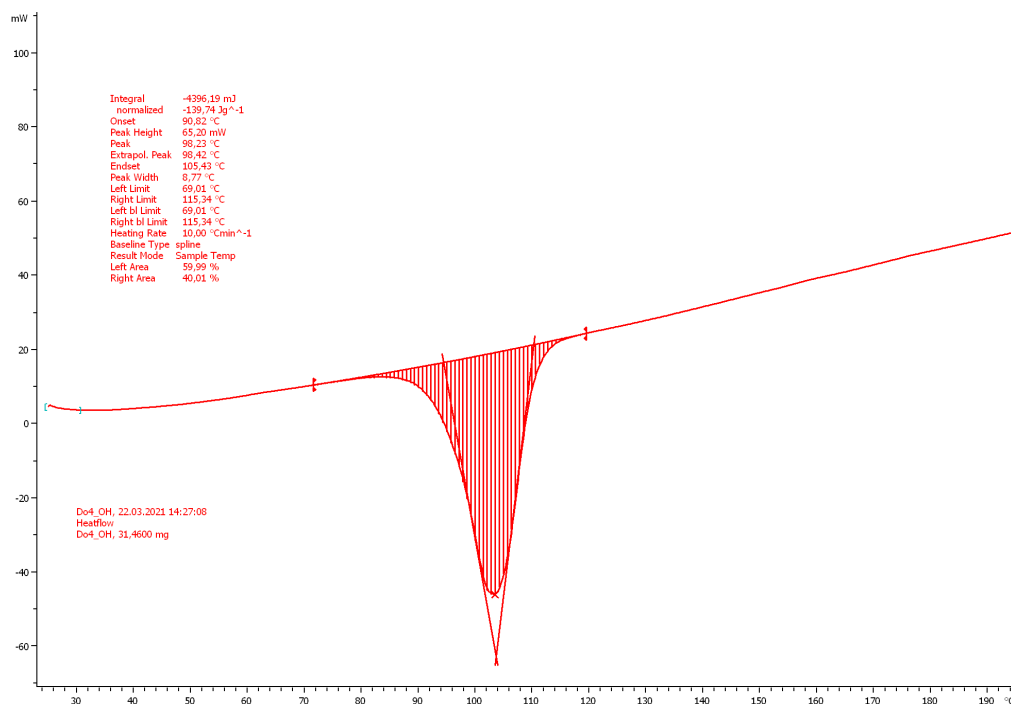
Slika 24. DSC krivulja alkohola Do3-OH.

DSC krivulja na Slici 24. prikazuje endotermni maksimum pri 96,11°C s entalpijom taljenja 109,01 J·g<sup>-1</sup>, koji se može tumačiti kao talište spoja.



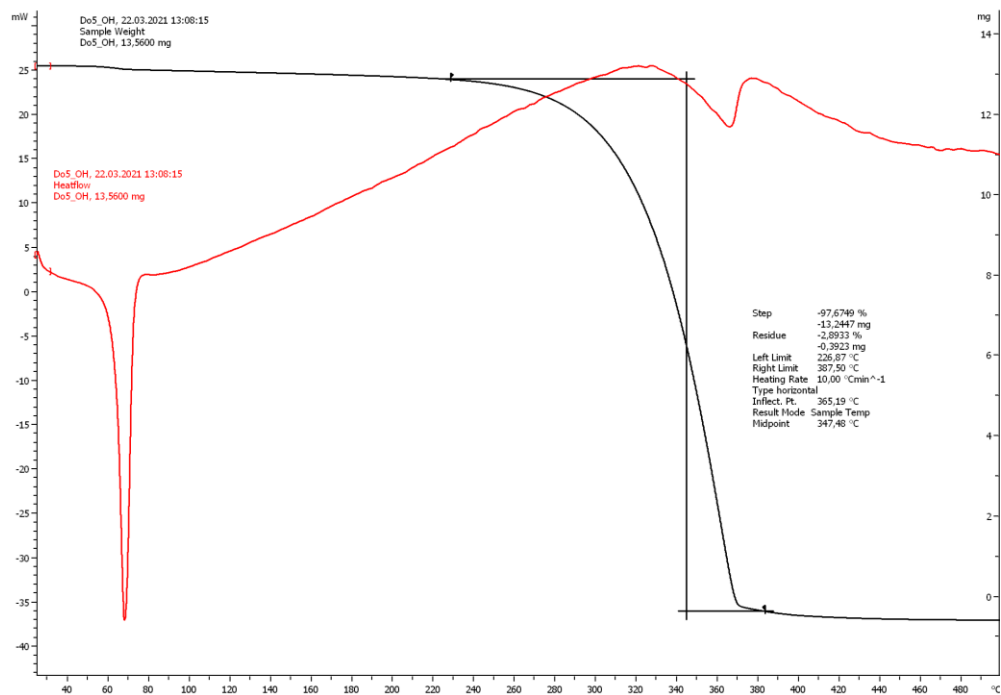
Slika 25. TG (crno) i DSC (crveno) krivulje alkohola Do4-OH.

TG krivulja spoja Do4-OH prikazuje termički raspad koji započinje pri 181,42°C, a završava pri 493,05°C te se odvija u dva koraka (**Slika 25**). Ukupni gubitak mase u prvom koraku je 75,64%, a u drugom 22,48%.



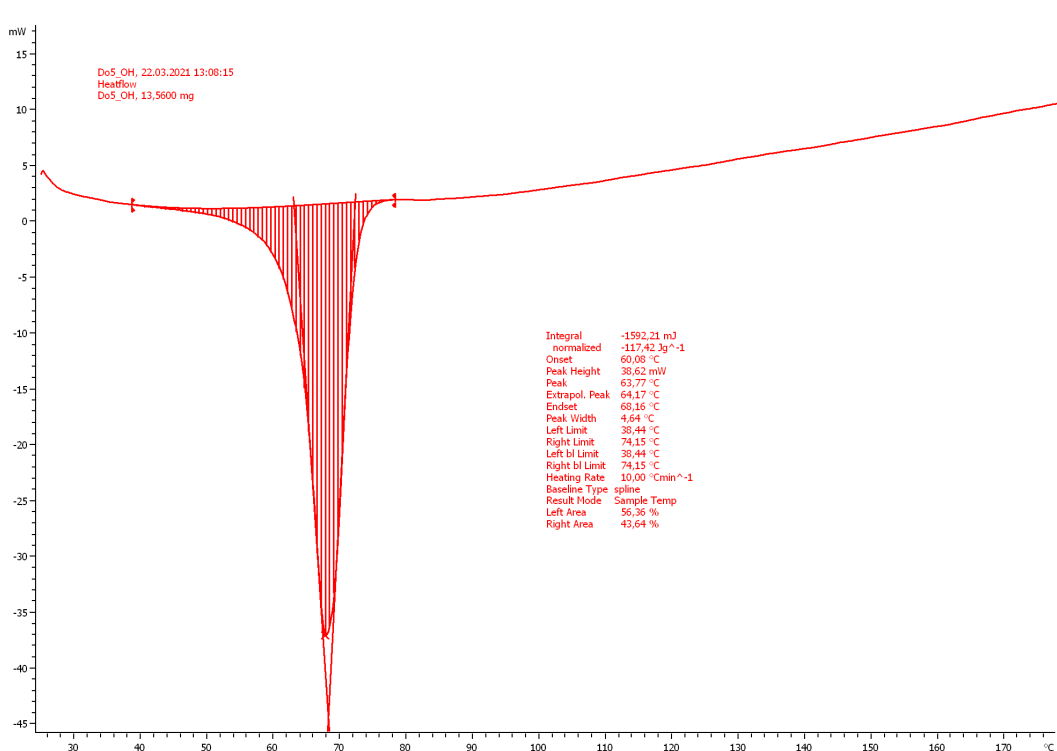
**Slika 26.** DSC krivulja alkohola Do4-OH.

DSC krivulja na **Slici 26**. prikazuje endotermni maksimum pri 98,42°C s entalpijom taljenja 139,74 J·g<sup>-1</sup>, koji se može tumačiti kao talište spoja.



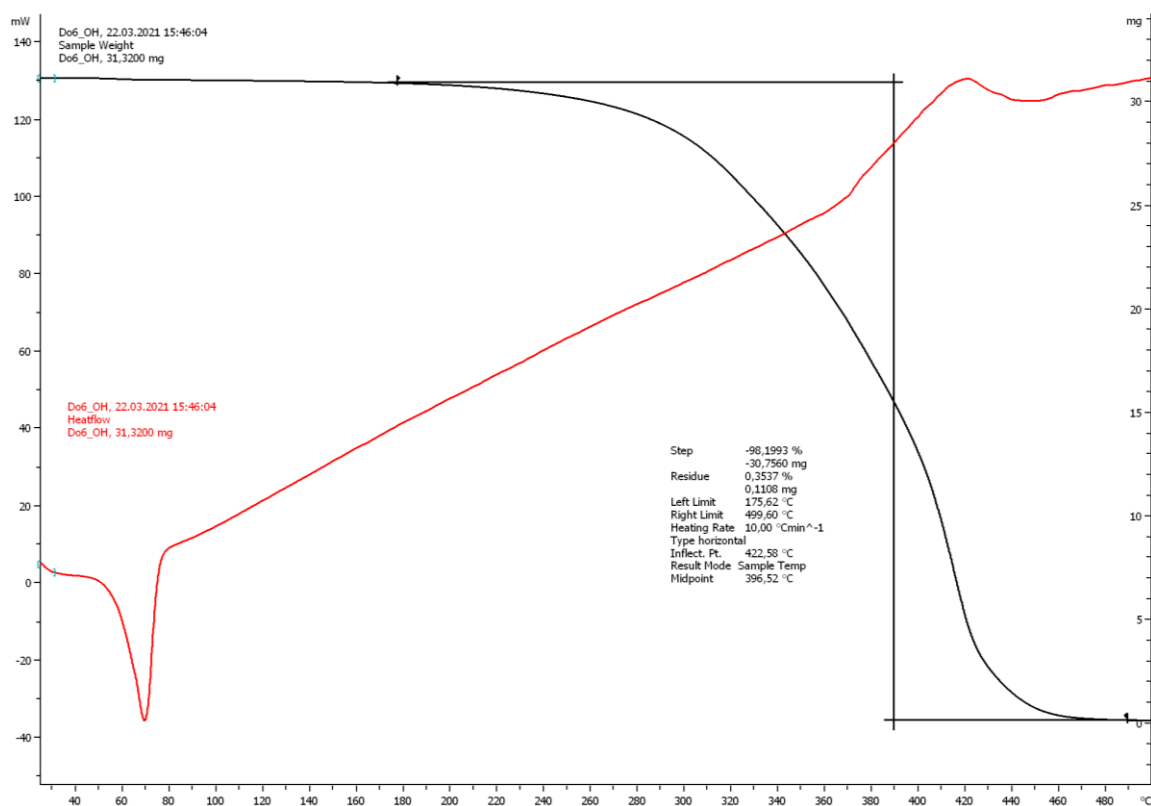
Slika 27. TG (crno) i DSC (crveno) krivulje alkohola Do5-OH.

TG krivulja spoja Do5-OH prikazuje termički raspad koji započinje pri 226,87°C, a završava pri 387,50°C te se odvija u jednom koraku (Slika 27.). Ukupni gubitak mase u ovom koraku je 97,67%.



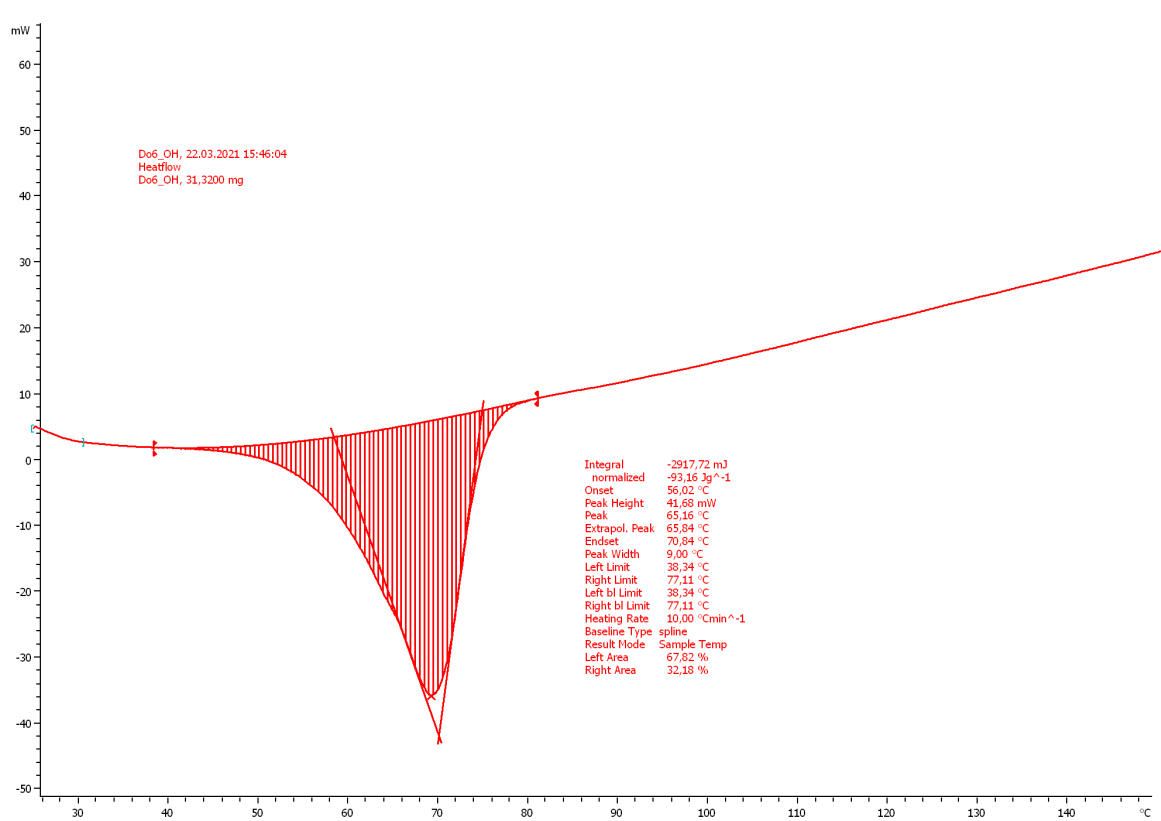
Slika 28. DSC krivulja alkohola Do5-OH.

DSC krivulja na **Slici 28.** prikazuje endotermni maksimum pri 64,17°C s entalpijom taljenja 117,42 J·g<sup>-1</sup>, koji se može tumačiti kao talište spoja.



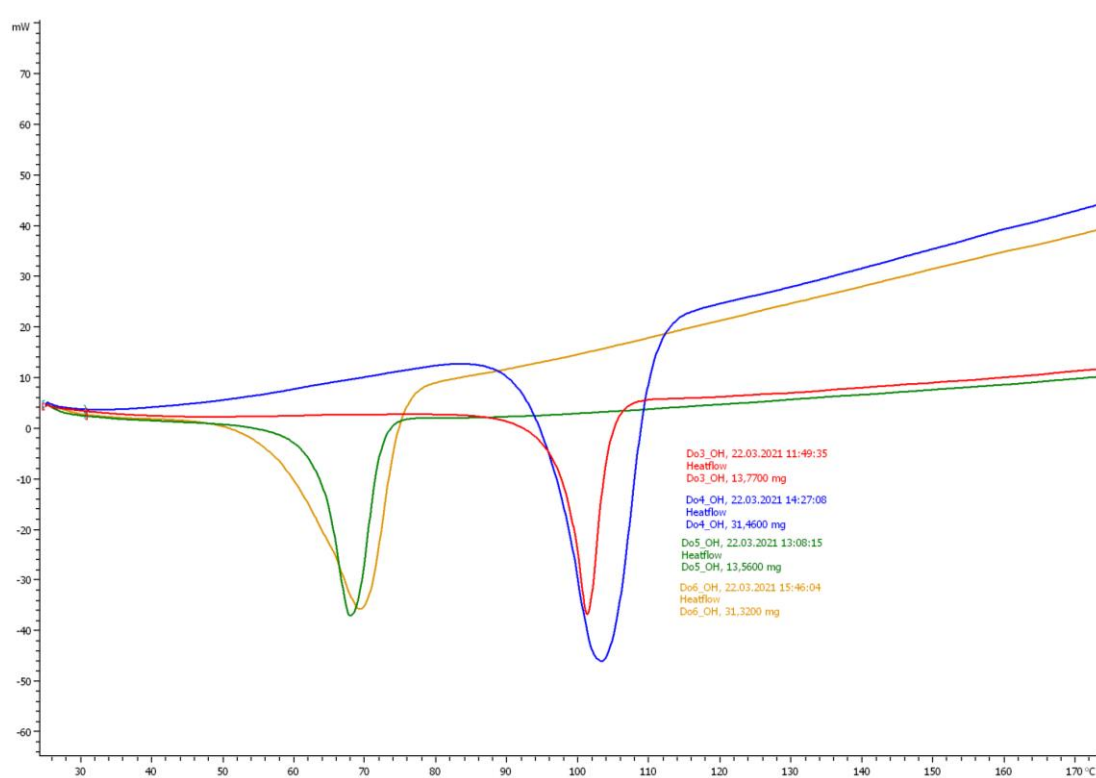
**Slika 29.** TG (crno) i DSC (crveno) krivulje alkohola Do6-OH.

TG krivulja spoja Do6-OH prikazuje termički raspad koji započinje pri 175,62°C, a završava pri 499,60°C te se odvija u jednom koraku (**Slika 29.**). Ukupni gubitak mase u ovom koraku je 98,19%.



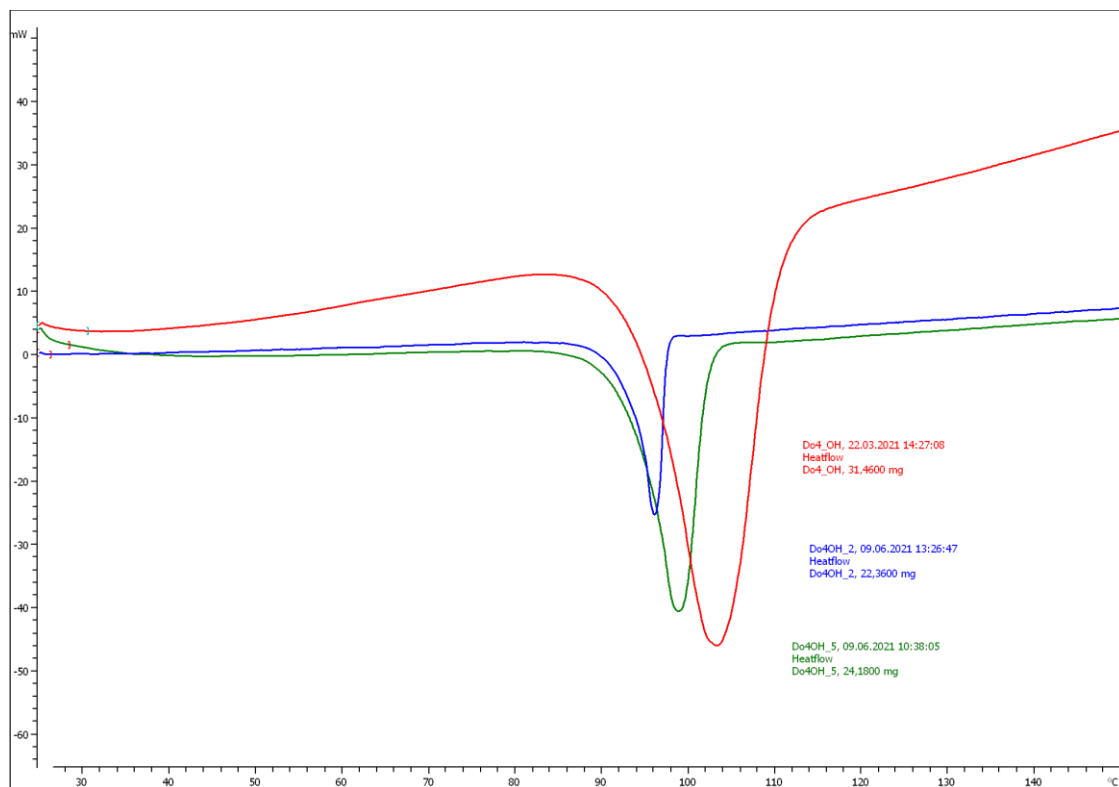
**Slika 30.** DSC krivulja alkohola Do6-OH.

DSC krivulja na **Slici 30.** prikazuje endotermni maksimum pri 65,84°C s entalpijom taljenja 93,16 J·g<sup>-1</sup>, koji se može tumačiti kao talište spoja.



**Slika 31.** DSC krivulje Do3-OH (crveno), Do4-OH (plavo), Do5-OH (zeleno) i Do6-OH (žuto).

Na **Slici 31.** prikazane su DSC krivulje Don-OH spojeva s 3, 4, 5 i 6 C atoma u alifatskom lancu. Na DSC krivuljama mogu se uočiti endotermni maksimumi pri odgovarajućim temperaturama koji označavaju tališta spojeva. Iz ovog prikaza može se vidjeti da tališta spojeva rastu u nizu Do5-OH, Do6-OH, Do3-OH, Do4-OH.



**Slika 32.** DSC krivulje alkohola Do4-OH snimljene pri brzinama zagrijavanja od 10°C/min (crvena), 5°C/min (zelena) i 2°C/min (plava).

Na **Slici 32.** prikazane su DSC krivulje alkohola Do4-OH snimljene pri različitim brzinama zagrijavanja koje iznose 10°C/min, 5°C/min i 2°C/min. Iz ovog prikaza može se vidjeti da talište raste s povećanjem brzine zagrijavanja, pa tako talište raste u nizu 2°C/min, 5°C/min, 10°C/min. Ujedno, ovakav se eksperiment provodi kao dodatna potvrda da se radi o talištu nekog spoja. Kako je uočeno na brojnim primjerima, promjena u brzini zagrijavanja uzrokuje pomak u talištu spoja (manja brzina zagrijavanja uzrokovati će niže talište).

Iz rezultata termičke analize moguće je utvrditi slijedeće pretpostavke:

1. Molekule s parnim brojem C atoma imaju veće talište
2. Talište opada s povećanjem broja CH<sub>2</sub> skupina u alifatskom lancu

## 4.2. Završna rasprava

Iz rezultata termičke obrade spojeva i određivanja njihovih tališta može se utvrditi razlog zbog kojega određeni spoj ima veće talište od strukturnih izomera (izomeri lanca). Analizom dobivenih rezultata može se zaključiti da s povećanjem duljine lanca dolazi do destabilizacije u kristalnoj strukturi spoja što uzrokuje niže talište. Može se pretpostaviti da veći broj hidrofobnih alifatskih ( $\text{CH}_2$ ) skupina izaziva više međusobnih odbojnih djelovanja između molekula u kristalnom stanju. Također se može uočiti da unutar pojedinih spojeva postoje nepravilnosti koje snižavaju talište. Alkoholi s parnim brojem  $\text{CH}_2$  skupina u alifatskom lancu su planarne molekule, dok kod spojeva s neparnim brojem  $\text{CH}_2$  skupina u alifatskom lancu postoji odstupanje u planarnosti [28, 29]. Tako je talište spoja Do5-OH niže od tališta spoja Do6-OH. Uzrok tome je odstupanje molekule Do5-OH od planarnosti, odnosno planarnost molekule Do6-OH. Talište spoja Do3-OH niže je od tališta spoja Do4-OH iz istog razloga. Prema dobivenim rezultatima također se može zaključiti da manja brzina zagrijavanja uzorka utječe na pomak temperatura maksimalnog intenziteta prijelaza prema nižoj temperaturi.



## 5. ZAKLJUČAK

U ovom su radu provedena termička ispitivanja molekula vrlo sličnog kemijskog sastava koje su lančani izomeri (duljina lanca alifatske skupine). Termička istraživanja su uključivala termogravimetrijsku analizu i analizu razlikovnom pretražnom kalorimetrijom. Rezultati TGA/DSC krivulja pokazali su da na tališta ispitivanih spojeva utječu duljina alifatskog lanca. Povećanjem duljine alifatskog lanca dolazi do destabilizacije kristalne strukture spoja što uzrokuje niže talište. Rezultati također pokazuju da spojevi s parnim brojem C atoma u alifatskom lancu, zbog svoje planarne strukture, imaju veća tališta od spojeva s neparnim brojem C atoma u alifatskom lancu koji odstupaju od planarnosti. Smanjenje brzine zagrijavanja spojeva pri TGA/DSC analizi utječe na izmjereno talište. Što je brzina zagrijavanja spoja manja, kao rezultat se dobiva niže talište.

## 6. LITERATURA

- [1] [https://www.mt.com/int/en/home/products/Laboratory\\_Analytics\\_Browse/TA\\_Family\\_Browse/DSC.html?cmp=sea\\_06010123&SE=GOOGLE&Campaign=MT\\_ANA-TA\\_EN\\_ROW&Adgroup=DSC&bookedkeyword=mettler%20toledo%20dsc&matchtype=e&adtext=335107289241&placement=&network=g&kclid=\\_k\\_CjwKCAiAu8SABhAxEiwAsodSZBna-wnKQ14ZHHHpla1x9tRurROpyI8imUP\\_4FUoJl0N3Lw2-mqvJBoCl0IQAvD\\_BwE\\_k\\_&gclid=CjwKCAiAu8SABhAxEiwAsodSZBna-wnKQ14ZHHHpla1x9tRurROpyI8imUP\\_4FUoJl0N3Lw2-mqvJBoCl0IQAvD\\_BwE](https://www.mt.com/int/en/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/DSC.html?cmp=sea_06010123&SE=GOOGLE&Campaign=MT_ANA-TA_EN_ROW&Adgroup=DSC&bookedkeyword=mettler%20toledo%20dsc&matchtype=e&adtext=335107289241&placement=&network=g&kclid=_k_CjwKCAiAu8SABhAxEiwAsodSZBna-wnKQ14ZHHHpla1x9tRurROpyI8imUP_4FUoJl0N3Lw2-mqvJBoCl0IQAvD_BwE_k_&gclid=CjwKCAiAu8SABhAxEiwAsodSZBna-wnKQ14ZHHHpla1x9tRurROpyI8imUP_4FUoJl0N3Lw2-mqvJBoCl0IQAvD_BwE) (dan pristupa: 21.6.2021.)
- [2] M. Rajić, Termička analiza i kinetika termičkih procesa u kemiji čvrstog stanja, Kemijski seminar I, PMF, Zagreb, 1998.
- [3] T.Hatakeyama, F.X.Quinn, Thermal analysis: Fundamentals and applications to polymer science, Otsuma Women's University, Faculty of Home Economics, Tokyo, Japan, 1999.
- [4] M. E. Brown, Introduction to Thermal Analysis, Kluwer academic publishers, New York, 2004.
- [5] M. Jandrić: Metode termičke analize u kemiji čvrstog stanja, Završni rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2017.
- [6] P. Gabbott, Principle and Applications of Thermal Analysis, Blackwell, Oxford, 2008
- [7] [https://www.mt.com/dam/Analytical/ThermalAnalysis/TAPDF/30208680C\\_V06.16\\_Tiegel\\_Broch\\_en\\_LR.pdf](https://www.mt.com/dam/Analytical/ThermalAnalysis/TAPDF/30208680C_V06.16_Tiegel_Broch_en_LR.pdf) (dan pristupa 28.5.2021.)
- [8] M.Vrdoljak: Kapacitivna svojstva grafena dobivenog upotrebom ekološki prihvatljivog reducensa, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [9] R. F. Speyer, Thermal Analysis of Materials, Marcel Dekker, New York, 1994.
- [10] W.Wm.Wendlandt, Thermal Analysis, 3rd Edition, Wiley-Interscience, New York, 1986.
- [11] A.Paić: Određivanje toplinskih karakteristika mješavina poli(3-hidroksibutirat)/poli(etilen-oksida), Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.

- [12] M.Šuman: Toplinske analize polimernih materijala, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
- [13] V.Tomljanović: Termogravimetrijska analiza uzoraka titanijevog dioksida i cinkovog oksida, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Osijek, 2015.
- [14]P.J. Henies, Thermal Methods of Analysis, Chapman & Hall, Glasgow, 1995.
- [15] B. Wunderlich, Thermal Analysis of Polymeric Materials, Springer, New York, 2005.
- [16] D. Matak, Termalna analiza, Zagreb, (1994), 2-13.
- [17] H.R. Oswald, H.G. Wiedemann, Journal of Thermal Analysis 12, (1977), 147.
- [18] V.S. Ramachandran, R.M. Haber, J. J. Beaudoin, A. H. Delgado, Handbook Of Thermal Analysis Of Construction Materials, Noyes Publications William Andrew Pub , Ottawa, 2003.
- [19]<https://www.simet.unizg.hr/hr/nastava/predavanja/diplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/1-godina-diplomskog-studija/eksperimentalne-tehnike-u-termodinamici-materijala> (pristupljeno 4.6.2021.)
- [20] T. Kovačić, Struktura i svojstva polimera, Udžbenici sveučilišta u Splitu, Split, 2010.
- [21] S. El-Sayed, K.H.Mahmouda, A.A.Fatah, A. Hassen, DSC, TGA and dielectric properties of carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol blends, Physica B, 406 (2011), 4068–4076.
- [22] C. McGregor, E. Bines, The use of high-speed differential scanning calorimetry (Hyper-DSCTM) in the study of pharmaceutical polymorphs, International Journal of Pharmaceutics 350 (2008), 48–52.
- [23] J. G. Smith, Organic Chemistry, 3rd ed., McGraw Hill, New York, 2011.
- [24]L. G. Wade, Organic Chemistry, 7. izd. , Prentice Hall, 2012.
- [25]S. H. Pine, Organska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1994.
- [26] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, Organic Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 2000.

[27] A. Poplašen, Redukcija aldehida u alkohole, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Osijek, 2020.

[28] T. Balic, B. Markovic, I. Balic, *Acta Cryst.* E68 (2021), 2664.

[29] T. Balić, B. Marković, Crystal structure of 2,2'-[pentane-1,5-diylbis(oxy)]dibenzaldehyde,  $C_{19}H_{20}O_4$ , *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*, vol. 231, no. 2, (2016) 619-621.

## 7. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Adresa: Vinogorska 47, 35 000 Slavonski Brod

karla.sofa@gmail.com

099/327-1033

Datum i mjesto rođenja: 26. 9. 1997., Slavonski Brod

Obrazovanje:

2019. – 2021. Sveučilišni diplomski studij kemije na Odjelu za kemiju, istraživački smjer: Biokemija i Organska kemija i Analitička kemija, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

2016. – 2019. Sveučilišni preddiplomski studij kemije na Odjelu za kemiju, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

2012. – 2016. Srednja škola Gimnazija „Matija Mesić“, smjer: matematički

2004. – 2012. Osnovna škola „Đuro Pilar“, Slavonski Brod

Ostale aktivnosti:

2020. Sudjelovanje na projektu „masKEMbal“ na Odjelu za kemiju.

Tijekom osnovnoškolskog i srednjoškolskog obrazovanja aktivno sam se bavila baletom, glumom, skijanjem i ronjenjem. Sudjelovala sam na natjecanjima iz matematike, tehničkog, likovnog, astronomije. Sudjelovala sam na državnim natjecanjima iz glume, LiDraNo 2010., 2011. i 2012. godine. Iz astronomije sam 2014. godine sudjelovala na državnom natjecanju na kojemu sam ostvarila 5. mjesto.

Materinski jezik mi je hrvatski. Govorim još i engleski jezik, koji učim od prvog razreda osnovne škole. U srednjoj sam školi 4 godine učila njemački jezik i 2 godine latinski jezik.

Komunikacijske i međuljudske vještine izgradila sam kroz godine seminarskih radova i timskog rada u laboratorijima na fakultetu.

Posjedujem vozačku dozvolu kategorije B.