

Analiza termiczna polimerów metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC)

I. Wstęp teoretyczny

Analiza termiczna to zespół różnorodnych technik i metod badawczych rejestrujących zmiany właściwości fizycznych substancji zachodzące pod wpływem narzuconych zmian jej temperatury.

Techniki i metody termiczne w zależności od sposobu zmiany temperatury badanej próbki w czasie pomiaru możemy podzielić na statyczne i dynamiczne.

W statycznej analizie termicznej temperatura próbki zmieniana jest skokowo i utrzymywana na danym poziomie aż do osiągnięcia przez składniki próbki stanu równowagi, swoistej dla danej temperatury.

Z kolei w dynamicznej analizie termicznej temperatura próbki zmieniana jest w sposób liniowy (wzrost lub obniżanie temperatury).

Zasadniczym kryterium klasyfikacyjnym technik i metod termoanalitycznych jest rodzaj właściwości, której zmiana jest badana (mierzona) (tabela 1).

Tabela 1. PODSTAWOWE TECHNIKI I METODY ANALIZY TERMICZNEJ

WŁAŚCIWOŚĆ	TECHNIKI ANALIZY TERMICZNEJ	METODY ANALIZY TERMICZNEJ	Skrót
Temperatura	Termometria	Analiza krzywych ogrzewania i chłodzenia	
Różnica temperatur	Termometria różnicowa	Różnicowa analiza termiczna	DT i DTA
Różnica przepływu ciepła	Różnicowa kalorymetria skaningowa		DSC
Masa	Termograwimetria	Analiza termograwimetryczna	TG i TGA
Wymiary lub własności mechaniczne	Termomechanometria	Analiza termomechaniczna	TM i TMA
Ciśnienie	Termomanometria	Analiza termomanometryczna	
Własności elektryczne	Termoelektrometria	Analiza termoelektryczna	TE i TEA
Własności magnetyczne	Termomagnetometria	Analiza termomagnetyczna	
Własności optyczne	Termooptometria	Analiza termooptyczna	TO i TOA
Własności akustyczne	Termoakustometria	Analiza termoakustyczna	TAA
Produkty gazowe	Badanie uwalnianych produktów gazowych	Analiza produktów gazowych	EGM i EGA

Różnicowa kalorymetria skaningowa (*DSC - differential scanning calorimetry*) to obecnie najpowszechniej wykorzystywana technika termoanalityczna.

W technice tej mierzy się różnice w przepływie strumieni cieplnych*, Φ_m między piecem a substancją badaną (*sample, S*), Φ_S i między piecem a substancją odniesienia (*reference sample, R*), Φ_R , występujące pod wpływem narzuconego tym próbkom reżimu temperaturowego:

$$\Phi_m = \Phi_S - \Phi_R$$

Φ_m – różnica strumieni cieplnych (rejestrowany sygnał)

Φ_S – strumień ciepła (prędkość przepływu ciepła) między piecem a substancją badaną

Φ_R – strumień ciepła przepływający między piecem a substancją odniesienia

Podstawą klasyfikacji różnicowych kalorymetrów skaningowych jest metoda wykorzystywana do wyznaczania efektów cieplnych (metoda kompensacyjna lub przepływu ciepła), która wymusza różnice w rozwiązaniach konstrukcyjnych tych urządzeń. Stąd wyróżniamy dwa typy różnicowych kalorymetrów skaningowych:

- przepływowe (*heat flux DSC; hf-DSC*)
- kompensacyjne (*power compensation DSC; pc-DSC*)

W **różnicowych kalorymetrach skaningowych typu przepływowego** obie próbki (S i R) umieszczone są w jednakowych naczynkach pomiarowych symetrycznie we wspólnym piecu, którego temperatura jest regulowana w sposób niezależny od zmian właściwości próbek w czasie pomiaru, zgodnie z założonym programem temperaturowym. Mierzona jest różnica temperatur między próbkami: $\Delta T = T_S - T_R$.

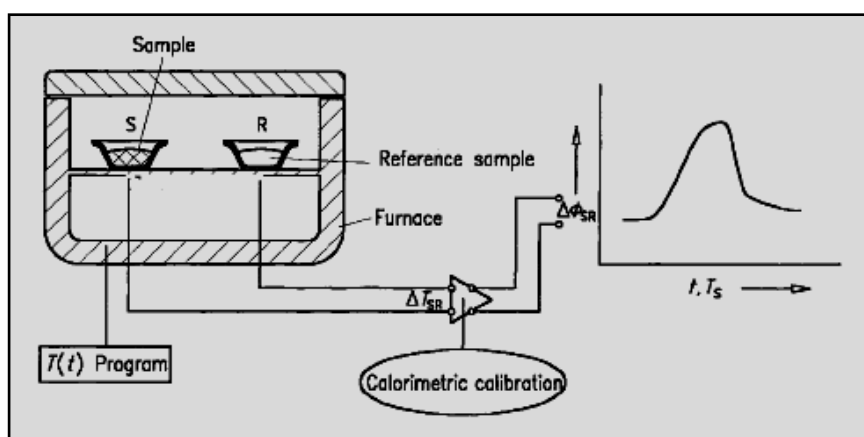
Gdy piec kalorymetru jest ogrzewany, a układ jest symetryczny cieplnie, do obu próbek płynie taki sam strumień ciepła, różnica ich temperatur wynosi wówczas zero.

Gdy ten stan równowagi dynamicznej zostaje zakłócony przemianą w próbce lub gdy istnieje asymetria cieplna układu powodowana różnicą pojemności cieplnej próbek, obserwujemy różnicę temperatur, $\Delta T \neq 0$, proporcjonalną do różnicy strumieni cieplnych do próbki i do próbki odniesienia: $\Delta \Phi_m = -k' \cdot \Delta T$. Stała proporcjonalności k' (będąca często funkcją temperatury), wyznaczana jest doświadczalnie.

Wyróżniamy dwa rodzaje kalorymetrów skaningowych typu przepływowego:

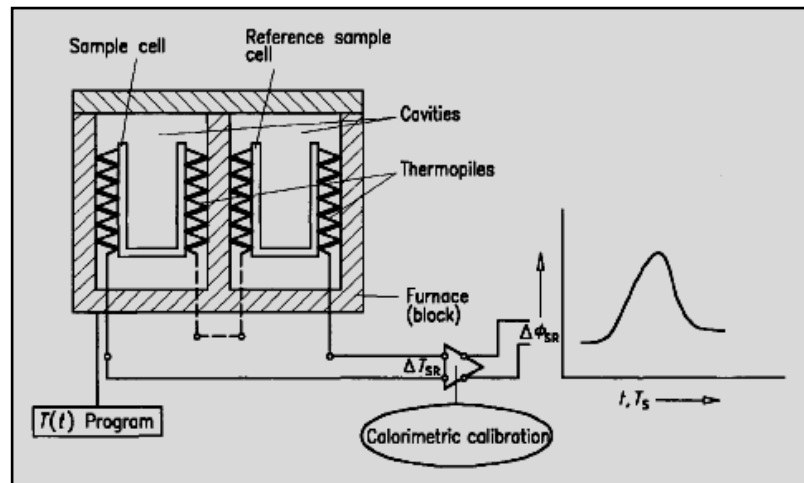
- kalorymetry z dyskowym czujnikiem termoelektrycznym (rys. 1)
- kalorymetry z cylindrycznym czujnikiem termoelektrycznym (rys. 2)

Rys. 1. Kalorymetr DSC typu przepływowego z dyskowym czujnikiem termoelektrycznym



* Strumień ciepła, Φ jest definiowany jako ilość ciepła przepływającego w jednostce czasu ($\Phi = dQ/dt$) i wyrażamy go w jednostkach mocy (watach).

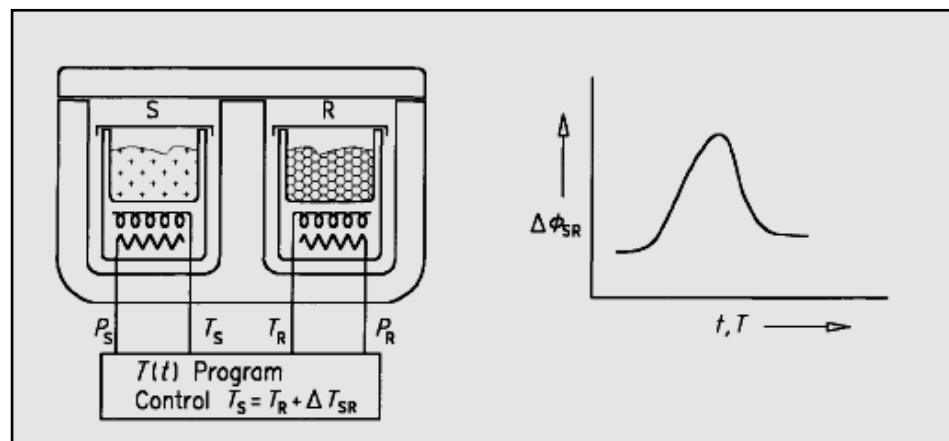
Rys. 2. Kalorymetr DSC typu przepływowego z cylindrycznym czujnikiem termoelektrycznym



System pomiarowy **różnicowych kalorymetrów skaningowych typu kompensacyjnego** składa się z dwóch identycznych mikropieców, w których umieszczone są próbki S i R, wyposażonych w grzejniki elektryczne, oddzielonych od siebie i umieszczonych w osłonie o stałej lub programowo zmiennej temperaturze (rys. 3).

W czasie pomiaru do grzejników obu pieców dostarczana jest taka moc, aby zmieniać ich temperaturę zgodnie z założonym programem (szybkością) ogrzewania. Jeżeli występuje idealna symetria cieplna układu, temperatura obu pieców (próbek) jest jednakowa i różnica mocy dostarczanej do ich grzejników wynosi zero. Asymetria wywołwana przemianą próbki lub powodowana różnicą pojemności cieplnej próbek S i R generuje różnicę temperatur między piecami. Układ pomiarowy usiłuje ją wówczas sprowadzić do zera (skompensować) odpowiednią zmianą mocy elektrycznej dostarczanej do grzejnika pieca próbki. Ta dodatkowa moc jest mierzona i rejestrowana jako Φ_m .

Rys. 3. Kalorymetry skaningowe typu kompensacyjnego

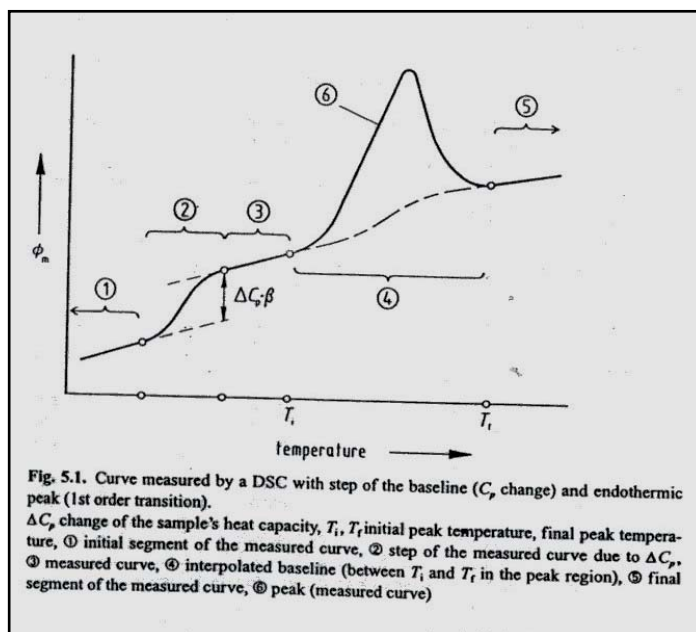


Wynikiem pomiaru realizowanego techniką DSC jest krzywa DSC – zależność mierzonej różnicy strumieni cieplnych, Φ_m od temperatury (lub czasu).

Elementy krzywej DSC przedstawione są schematycznie na rysunku 4.

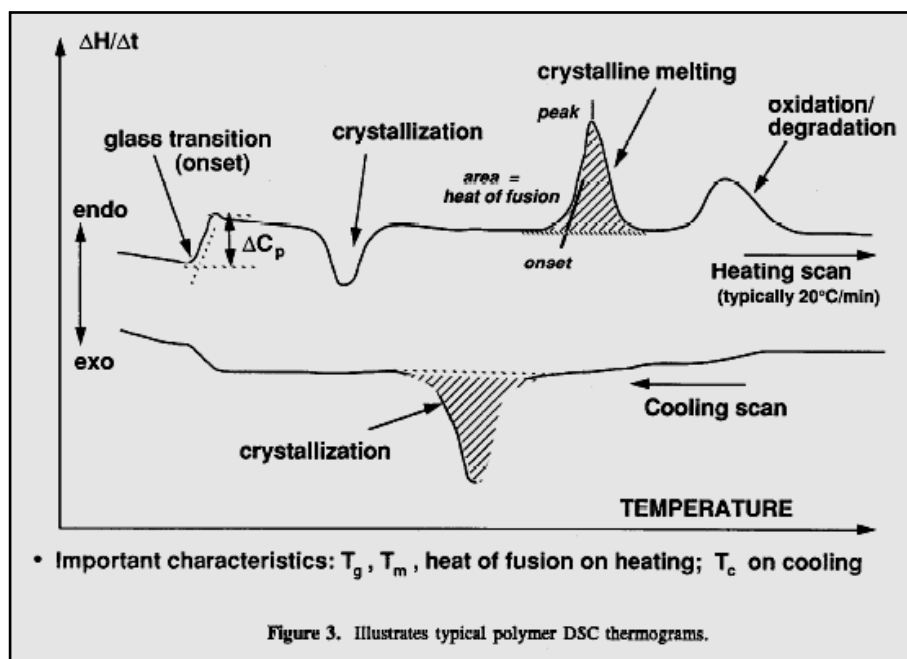
Rys. 4. Elementy krzywej DSC

- ⑤③① - odcinki quasi-liniowe (linie bazowe)
- ② - stopnie
- ⑥ - piki



Rys. 5. Typowa krzywa DSC polimeru

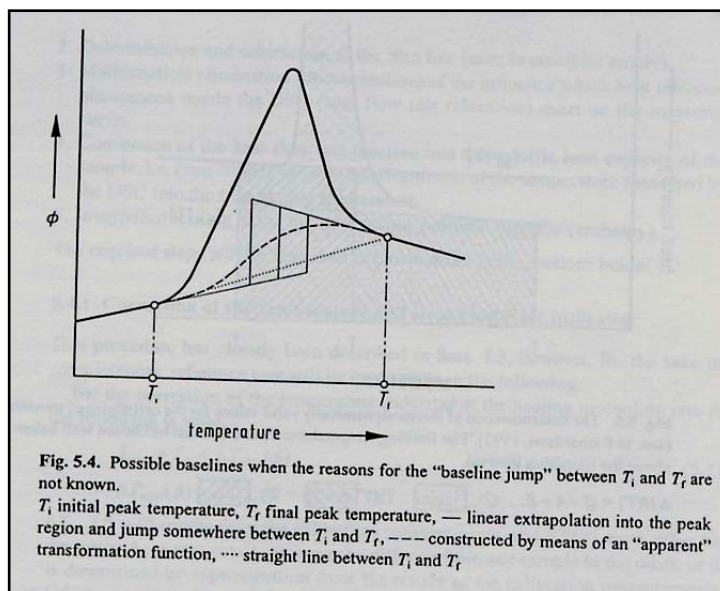
Krzywa DSC dla polimeru charakteryzuje się kilkoma typowymi efektami termicznymi: temperaturą zeszklenia, topnienia, początku rozkładu, przemian fazowych, utleniania, krystalizacji.



Rys. 6. Możliwe linie bazowe w obrębie piku DSC

(od temperatury początku piku, T_i do temperatury jego końca, T_f)

Ciepła przemian wyznacza się na podstawie określenia pola powierzchni odpowiednich efektów, przy czym ważna jest poprawna konstrukcja linii bazowej.



Polimery to związki wielkocząsteczkowe o strukturze łańcuchowej, zbudowane z powtarzających się, choć niekoniecznie identycznych, jednostek strukturalnych – **merów**.

Monomery to związki chemiczne o małej masie cząsteczkowej, zdolne do wielokrotnej reakcji z identycznymi lub innymi cząstkami dzięki obecności w nich reaktywnych ośrodków, takich jak wiązania nienasycone, reaktywne grupy chemiczne lub nietrwały pierścień monomeru. Podstawowymi źródłami surowców do otrzymywania monomerów są: ropa naftowa, gaz ziemny, węgiel kamienny.

Otrzymywanie syntetycznych związków wielkocząsteczkowych polega na łączeniu się ze sobą cząstek monomerów z wytworzeniem makrocząsteczek polimeru.

Budowa makrocząsteczek polimerów uzależniona jest od ilości grup funkcyjnych w monomerach biorących udział w ich syntezie. Z monomerów dwufunkcyjnych powstają długie, nie rozgałęzione łańcuchy polimerowe. W przypadku obecności większej ilości grup reaktywnych tworzą się polimery o łańcuchach rozgałęzionych lub nawet usieciowane, o strukturze trójwymiarowej.

Jeżeli makrocząsteczki w polimerach ułożone są w sposób chaotyczny, to tworzy się faza amorficzna o strukturze nieuporządkowanej skłębionej i słabej energii oddziaływań. Nie rozgałęzione łańcuchy polimerowe mogą się układać się w postaci uporządkowanych, równoległych wiązek, tworząc fazę krystaliczną. Lokują się wtedy one blisko siebie, stąd faza krystaliczna charakteryzuje się większą gęstością niż amorficzna.

Poszczególne fazy często przenikają się wzajemnie, co jest związane z tym, że fragmenty struktury polimerów różnią się stopniem uporządkowania makrocząsteczek.

Uporządkowanie łańcuchów polimerowych nie ma istotnego wpływu na właściwości chemiczne tworzyw, wyraźnie zaś odbija się na ich cechach fizycznych (mechanicznych, cieplnych i optycznych). Materiały polimerowe o wyższej krystaliczności charakteryzują się lepszymi właściwościami mechanicznymi, większą wytrzymałością i twardością, mają wyższą temperaturę topnienia i mniejszą odkształcalność. Stąd w tworzywach o znaczeniu konstrukcyjnym dąży się do uzyskiwania wysokiej zawartości fazy krystalicznej i istotne jest dokładne określenie jej udziału w badanym materiale.

Dlatego jednym z podstawowych parametrów charakteryzujących strukturę polimeru jest **stopień krystaliczności, czyli masowa zawartość fazy krystalicznej w próbce polimeru**.

Znanych jest szereg metod oznaczania tej wielkości, m.in. poprzez badanie gęstości próbki lub wykorzystanie zaawansowanych technik analitycznych, jak mikroskopia w świetle spolaryzowanym, spektrometria w podczerwieni, rentgenografia szerokopasmowa WAXS, rentgenografia małokątowa SAXS, spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego NMR oraz skaningowa kalorymetria różnicowa DSC.

II. Przebieg zajęć

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studentów z najpowszechniej obecnie wykorzystywaną techniką termoanalityczną – różnicową kalorymetrią skaningową (DSC).

W czasie spotkania zostanie omówiona budowa i zasada działania różnicowych kalorymetrów skaningowych oraz przeprowadzona zostanie analiza termiczna materiału polimerowego przekazanego przez osobę prowadzącą zajęcia.

W ramach zajęć zaplanowano:

- otrzymywanie i analizę termogramów DSC badanego materiału
- interpretację danych doświadczalnych w obszarze przejść topnienie/kryształizacja oraz przejść amorficznych
- określenie stopnia krystaliczności badanego materiału polimerowego

A. Przygotowanie próbki do badań

- A1) Wyciąć niewielki fragment (ok. 1 cm²) tworzywa polimerowego z materiału przekazanego przez prowadzącego, pociąć jego część na bardzo drobne kawałki
- A2) Odważyć ok. 10 mg badanej próbki z dokładnością do 0.01 miligrama z wykorzystaniem mikrowagi
- A3) Umieścić badane tworzywo w naczynku kalorymetrycznym, przykryć wieczkiem oraz zamknąć przy użyciu specjalnej prasy

DO EKSPERYMENTU WYKORZYSTUJEMY JEDNORAZOWE NACZYNNKA ALUMINIOWE

B. Przebieg eksperymentu i analiza otrzymanych wyników

- B1) Umieścić naczynko kalorymetryczne z badaną substancją (S) w piecu kalorymetru
- B2) Umieścić puste naczynko (próbka referencyjna, R) w piecu kalorymetru
- B3) Zamknąć piec kalorymetru, podłączyć metalowe przewody doprowadzające i odprowadzające gaz
- B4) Doprowadzić gaz obojętny (argon/azot) z butli do komory pieca kalorymetrycznego i ustalić odpowiednią prędkość jego przepływu
- B5) Ustalić warunki prowadzenia eksperymentu, tj. temperaturę początkową, końcową oraz szybkość jej zmian

Zazwyczaj badania przeprowadza się przy szybkości ogrzewania 10°C/min, natomiast początek i koniec pomiaru (zakres temperaturowy eksperymentu) zależny jest od badanego materiału i oczekiwanych wyników. Badany materiał z reguły ogrzewa się do stopienia, ochładza do wykrystalizowania i ponownie ogrzewa.

- B6) Zainicjować uprzednio zaprogramowany eksperyment

Po zakończeniu pomiaru otrzymuje się wykres zmiany sygnału DSC w mW/mg w funkcji czasu lub temperatury.

Dalszy proces obróbki i analizy termogramu DSC przeprowadza się przy wykorzystaniu tego samego oprogramowania, które steruje pracą urządzenia.

III. Sprawozdanie

Po zajęciach należy sporządzić sprawozdanie, które powinno zawierać następujące punkty:

- 1) nazwisko wykonawcy, datę i tytuł przeprowadzonego ćwiczenia
- 2) krótkie omówienie zastosowanej metody termooanalitycznej (maksymalnie 1 strona formatu A4)
- 3) opis sposobu przygotowania próbki, masę próbki
- 4) parametry pomiaru (zakres temperatury, szybkości ogrzewania i schładzania)
- 5) otrzymane termogramy DSC i ich analizę, tj.:
 - wyznaczenie temperatur charakterystycznych (topnienia, krystalizacji)
 - określenie stopnia krystaliczności badanego polimeru (patrz poniżej)
- 6) wnioski i uwagi z przeprowadzonych badań

WYZNACZANIE STOPNIA KRystaliczności POLIMERU

Obserwowany na krzywej DSC efekt topnienia pojawia się w wyniku zmniejszania się stopnia krystaliczności badanego materiału polimerowego na skutek przejścia fazy krystalicznej w fazę bezpostaciową. Z efektem tym wiąże się ciepło topnienia, a jego znajomość pozwala na określenie stopnia krystaliczności polimeru, pod warunkiem, że znana jest wartość entalpii topnienia polimeru całkowicie krystalicznego.

Zawartość fazy krystalicznej w_c wyznaczamy z zależności:

$$w_c = \frac{\Delta h_t}{\Delta h_{t,100\%}} \times 100 \%$$

gdzie:

Δh_t – wyznaczone z termogramu ciepło topnienia próbki polimeru w J/g

$\Delta h_{t,100\%}$ – ciepło topnienia polimeru całkowicie krystalicznego

Wartości ciepła topnienia polimeru całkowicie krystalicznego $\Delta h_{t,c}$ mają charakter stałych materiałowych i są podane w literaturze. W tabeli 1 podano wartości $\Delta h_{t,100\%}$ dla kilku wybranych polimerów.

Tabela 2. Wartości ciepła topnienia dla polimerów zawierających 100% fazy krystalicznej
(D.W. van Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier, Amsterdam 1990)

polimer	$\Delta h_{t,100\%} / \text{J g}^{-1}$
PE	290
PP	207
PET	140

Zagadnienia do kolokwium:

- 1) Zasada pomiaru metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), rodzaje kalorymetrów skaningowych.
- 2) Interpretacja danych doświadczalnych (termogramów) DSC w obszarze przejść topnienie/kryształizacja oraz przejść amorficznych.
- 3) Stopień krystaliczności polimerów i metody jego określania.

Literatura

1. Instrukcja do ćwiczenia
2. Jan F. Rabek, „Współczesna wiedza o polimerach”, PWN W-wa 2009

Instrukcja przygotowana na podstawie:

- 1) „Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications”, M.E.Brown (Ed.), Kluwer Academic Publisher, 2001
- 2) G.W.H. Hohne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, „Differential Scanning Callorimetry. An Introduction for Practitioners”, Springer-Verlag, 2003
- 3) T. Rydzikowski, Teka Kom. Bud. Ekspł. Masz. Elektrotech. Bud. – OL PAN, 2008, 143–148
- 4) Jan F. Rabek, „Współczesna wiedza o polimerach”, PWN W-wa 2009