

Analiza termiczna - Interpretacja krzywych (cz. VII)

DMA w połączeniu z wynikami badań uzyskanych innymi technikami analizy termicznej

Dr Jürgen Schawe

Pomiary DMA stwarzają wiele różnych możliwości, jeśli chodzi o charakteryzowanie materiałów. Pomiary DMA z połączeniu z badaniami wykonywanymi przy pomocy innych technik analizy termicznej pozwalają kompleksowo charakteryzować materiały. Przedstawiono to w niniejszym artykule na przykładzie próbek różnych polimerów.

Wstęp

Materiały można charakteryzować, badając ich właściwości mechaniczne. Pod tym względem, ważną rolę odgrywa dynamiczna analiza mechaniczna (DMA). Ponieważ właściwości mechaniczne są bardzo wrażliwe na zmiany strukturalne, technikę DMA można wykorzystywać do ilościowego badania zmian w strukturze. W wielu reakcjach i przemianach dochodzi do znaczących zmian właściwości mechanicznych. Na przykład, moduł zachowawczy polimeru bez wypełniacza zmienia się o kilka rzędów wielkości, gdy polimer mięknie. Zmianę tą można wykrywać do detekcji przemian szklistych z dobrą rozdzielczością, nawet w przypadku materiałów o dużej zawartości wypełniaczy. W niniejszym artykule skupimy się na dynamicznej analizie mechanicz-

nej polimerów i materiałów kompozytowych zawierających składniki polimerowe. Po krótkim opisie pomiaru, zaprezentujemy sposoby wykorzystania innych metod badawczych w celu uzyskania dodatkowych informacji o badanych materiałach.

Połączenie pomiarów DMA z innymi metodami analizy termicznej

Podstawowe zasady pomiaru DMA opisano w [1, 2]. W trakcie pomiaru DMA można dokonywać zmian częstotliwości, amplitudy i temperatury. Umożliwia to bardzo szczegółowe charakteryzowanie materiału. Pomiary można wykonywać również w różnych kierunkach przestrzennych lub korzystać z różnych trybów pomiarowych. Można dzięki temu uzyskać dodatkowe informacje, szczególnie w przypadku materiałów

kompozytowych. Pomiary DMA dość często wykonuje się w połączeniu z innymi metodami analizy termicznej. Celem jest uzyskanie dodatkowych informacji lub dokonanie prawidłowej interpretacji krzywych DMA. W kolejnych rozdziałach omówimy kilka typowych przykładów.

Pomiary DMA i DSC

Połączenie techniki DSC z techniką DMA jest często wykorzystywane do korelowania krzywych DMA z właściwościami takimi jak krystaliczność lub konwersja reakcji chemicznej. Gdy entalpia reakcji jest bardzo mała, co na przykład ma miejsce w przypadku reakcji dotwardzania, zmiana właściwości mechanicznych jest wyraźniejsza niż zmiana właściwości cieplnych. Detekcja szerokich i słabych przemian szklistych w materiałach o dużej zawartości wy-

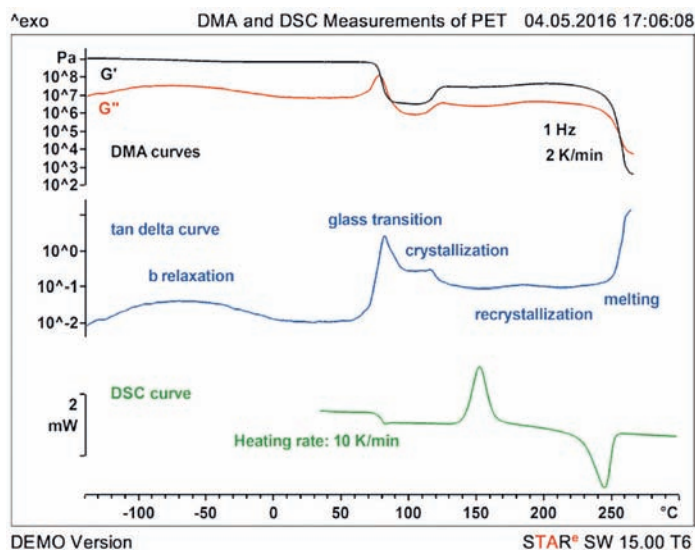
pełniaczy przy pomocy techniki DSC nie zawsze jest łatwa. W takich przypadkach technika DMA jest bardziej czuła od techniki DSC.

Politereftalan etylenu (PET)

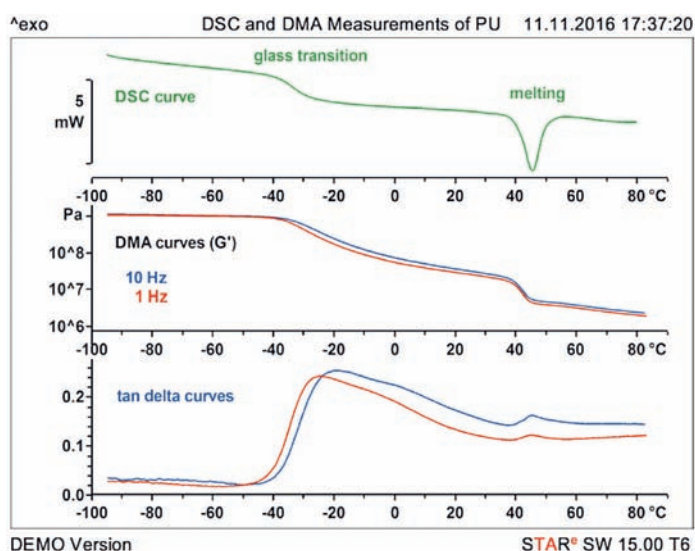
Politereftalan etylenu jest polimerem półkryształicznym o stosunkowo niskiej szybkości krystalizacji. Na rysunku 1 przedstawiono krzywą przepływu ciepła DSC (użytkowaną dla szybkości grzania 10 K/min) oraz krzywe modułu zachowawczego, modułu stratności i współczynnika stratności ($\tan \delta$) amorficznego politereftalanu etylenu badanego w trybie ścinania przy częstotliwości 1 Hz i szybkości grzania 2 K/min. Krzywa przepływu ciepła DSC wskazuje na przemianę szklistą (w temperaturze około 80°C), zimną krystalizację (w zakresie temperatur od 140 do 170°C) i topnienie



(w zakresie temperatur od 220 do 260°C). Krzywe DMA (właściwości mechaniczne) wskazują na relaksację wtórną w zakresie niskich temperatur. Można to zaobserwować jako lekki spadek modułu zachowawczego i szeroki pik modułu stratności oraz współczynnika stratności. Proces relaksacji beta nie wykazuje mierzalnego wpływu na pojemność cieplną, a zatem nie można go badać techniką DSC. Podczas przemiany szklistej moduł spada o ponad 2,5 rzędów wielkości. Na krzywych DMA przemiana szklista wydaje się szersza niż na krzywej DSC. Po przemianie szklistej krzywa DSC wskazuje na występowanie egzotermicznej zimnej krystalizacji. W procesie tym powstają kryształy, czego konsekwencją jest wzrost modułu. Ponieważ pomiary DSC i DMA są wykonywane przy różnych szybkościach grzania, zimna krystalizacja podczas pomiaru DSC pojawia się przy wyższej temperaturze. Kryształy, które uformowały się w stosunkowo niskich temperaturach podczas zimnej krystalizacji, nie są stabilne. Po ogrzaniu następuje ich reorganizacja, w następstwie której powstają większe kryształy o bardziej doskonałej strukturze. Temperatura punktu topnienia wzrasta [3, 4]. Podczas reorganizacji procesy egzotermiczne i endotermiczne zachodzą jednocześnie, stąd krzywa przepływu ciepła nie ma wyraźnej struktury. Na krzywej modułu zachowawczego reorganizacja prowadzi do wzrostu modułu w temperaturze około 170°C. Po topnieniu moduł



Rysunek 1. Pomiar DMA w trybie ścinania przy częstotliwości 1 Hz i pomiar DSC politereftalanu etylenu w funkcji temperatury



Rysunek 2. Pomiary DSC i DMA elastomeru poliuretanowego (PU)

spada o kilka rzędów wielkości. W temperaturze około 260°C krzywe modułu zachowawczego i modułu stratności przecinają się. Wskazuje to na powstanie ciekłego polimeru.

Porównanie pomiarów DSC i DMA poliuretanu

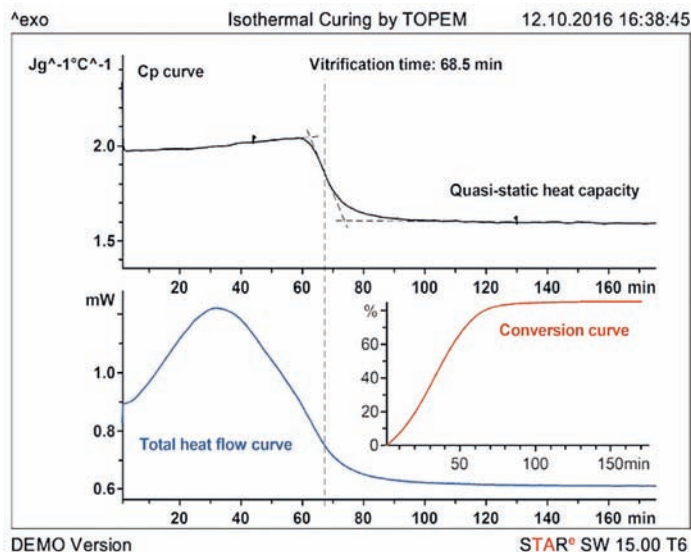
Elastomer poliuretanowy (PU) badano techniką DSC przy szybkości grzania 10 K/min

oraz techniką DMA w trybie ścinania przy szybkości grzania 2 K/min oraz częstotliwości 1 i 10 Hz (rysunek 2). Krzywa DSC wskazuje na występowanie przemiany szklistej w temperaturze około -32°C i pik topnienia w temperaturze 45°C (materiał jest półkryształiczny). Początek zależnego od częstotliwości skoku modułu zachowawczego na krzywej G'

w temperaturze około -38°C pokrywa się dość dobrze z przemianą szklistą na krzywej DSC. Modułu zachowawczego zmienia się o około dwa rzędy wielkości w stosunkowo szerokim zakresie temperatur około 60 K. W zakresie tym współczynnik stratności tan delta daje szeroki pik zależny od częstotliwości z maksimum w zakresie temperatur od -10 do 0°C. Wysok ten wskazuje, że dochodzi do rozdziału fazowego segmentów twardych i miękkich. Wysok ten koreluje się z przemianą szklistą twardych segmentów. Uzyskanie tych informacji z krzywej DSC jest niemożliwe. W temperaturze 40°C dochodzi do topnienia kryształów. Daje się to zaobserwować jako niezależny od częstotliwości skok na krzywej G'. Na krzywej tan delta topnienie powoduje pojawienie się małego piku, którego temperatura jest również niezależna od częstotliwości.

Analiza izotermicznych reakcji twardnienia żywicy epoksydowej

W tym przykładzie zaprezentowano izotermiczne twardnienie materiału termoutwardzalnego, wykorzystując żywicę epoksydową (DGEBA z czynnikiem utwardzającym DDM). Próbkę umieszczono w piecu DSC w temperaturze reakcji wynoszącej 90°C i badano przez 150 min. Po upływie tego czasu próbkę szybko schłodzono do temp. -20°C, po czym grzano z szybkością 10 K/min w celu określenia entalpii dotwardzania. Wykonano pomiar izotermiczny, wykorzystując technikę DSC



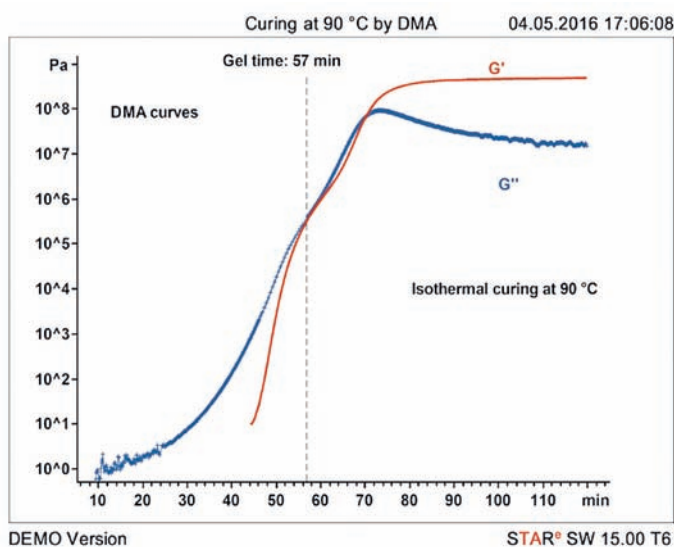
Rysunek 3. Krzywe TOPEM® (quasi-statyczna pojemność cieplna i całkowity przepływ ciepła) dla izotermicznej reakcji utwardzania w temperaturze 90°C. Wstawiony wykres przedstawia krzywą konwersji

z modulacją temperatury (TOPEM®) [5–8], aby jednocześnie zmierzyć quasi-statyczną pojemność cieplną. Na rysunku 3 przedstawiono quasistatyczną pojemność cieplną (powyżej) i całkowity przepływ ciepła (poniżej). Na początku reakcji odnotowuje

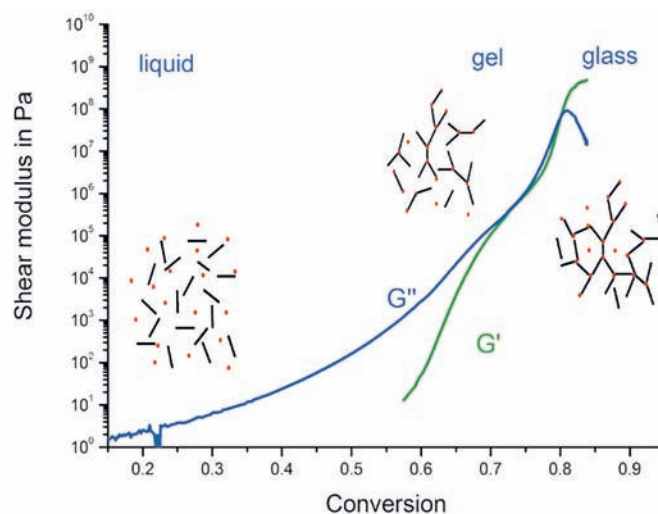
się wzrost pojemności cieplnej wraz z upływem czasu reakcji, ponieważ pojemność cieplna produktu reakcji jest nieco większa od pojemności cieplnej mieszaniny początkowej. Wraz ze wzrostem sieciowania następuje wzrost temperatury przemiany szklistej

i osiąga ona poziom temperatury reakcji po 68,5 minutach. Dochodzi do zeszklenia próbki [9–11]. Następnie, całkowity przepływ ciepła praktycznie nie ulega zmianie, ponieważ przegrupowania cząsteczkowe dalekiego zasięgu ulegają zamrożeniu. W związku z tym, dyfuzja jest w znacznym stopniu ograniczona, natomiast reakcja praktycznie ulega zatrzymaniu. Badanie reakcji dotwardzania wskazuje, że konwersja przy końcu reakcji izotermicznej wynosi tylko około 80%. Krzywą konwersji wyznacza się z całkowitego przepływu ciepła, biorąc pod uwagę maksymalną konwersję [11] (wstawiony wykres na rysunku 3). Możliwość zewnętrznego przygotowania próbki w dynamicznym analizatorze mechanicznym DMA861e jest szczególnie ważna w przypadku badania reakcji izotermicznych w DMA. Próbki instalowano w zaciskach ścinających, po czym

umieszczano je we wstępnie ogrzanym piecu. Zajmuje to zaledwie kilka sekund. Izotermiczny proces utwardzania można zatem badać bez żadnego opóźnienia czasowego. Na rysunku 4a przedstawiono krzywe DMA uzyskane dla częstotliwości 1 Hz. Dla czasów reakcji krótszych niż 45 minut moduł stratności G'' wzrasta wraz ze wzrostem czasu reakcji. Próbka jest ciekła i lepkość jej wzrasta w miarę postępu reakcji. W czasie od 45 do 55 minut moduł zachowawczy G' wykazuje znaczący wzrost. Punkt przecięcia G' i G'' jest niezależny od częstotliwości. Krzywe wskazują temperaturę punktu żelowania. Następnie, na krzywej G' pojawia się skok i pik G' . Odpowiada to procesowi zeszkliwania dla częstotliwości 1 Hz. Zeszkliwanie jest niezależne od częstotliwości i polega na chemicznie wywołanej przemianie fazy ciekłej w stan szklisty [7]. Na rysunku 4b,



Rysunek 4a. Krzywe modułu zachowawczego (G') i modułu stratności (G'') zarejestrowane w trakcie izotermicznego utwardzania żywicy epoksydowej w temperaturze 90°C i przy częstotliwości 1 Hz



Rysunek 4b. Krzywa pomiarowa z rysunku 4a w funkcji konwersji



krzywe DMA z rysunku 4a wykreślono w funkcji konwersji wyznaczonej z poprzednich pomiarów DSC (rysunek 3).

Pomiary DMA i TMA

Pomiary TMA są wykorzystywane w badaniach mięknięcia materiałów, pozwalając również na wyznaczenie liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej. Ma to ogromne znaczenie praktyczne. Zmiana tej właściwości może również dostarczyć informacji o przemianach fazowych. Rozdzielczość przemian szklistych badanych techniką TMA jest często wyższa w porównaniu z techniką DSC. Ponadto, TMA dostarcza informacje o zmianach strukturalnych, które następują w próbce takich jak efekty pamięci, pęcznienie lub kurczenie.

Przemiany fazowe politetrafluoroetylen (PTFE)

Na krzywej DSC politetrafluoroetylen również pojawia się kilka przemian. Krzywą przepływu ciepła na rysunku 5 uzyskano przy szybkości grzania 10 K/min. Przemiana szklista następuje w temperaturze około -100°C . Endotermiczny podwójny pik w temperaturze pokojowej charakteryzuje przemianę fazową ciało stałe - ciało stałe. Krystalicy topią się w temperaturze powyżej 300°C . Zielona krzywa TMA przedstawia liniową rozszerzalność próbki. Krzywa w sposób jednoznaczny wskazuje na przemianę szklistą w temperaturze około -100°C oraz przemiany fazowe. Krzywa przedstawia również inne efekty w zakresie temperatur od 100 do 170°C .

Są to efekty pamięciowe związane z procesem produkcji. Próbkę w końcu mięknie, poczynając od temperatury 220°C w górę. Dolne dwie krzywe są krzywami modułu zachowawczego i współczynnika stratności (tan delta) uzyskanymi techniką DMA przy szybkości grzania 2 K/min w trybie rozciągania przy częstotliwości 1 Hz. Pomiar zatrzymano przed topnieniem. Można dostrzec, że przemianie szklistej i przejściu fazowemu towarzyszy spadek modułu zachowawczego oraz piki we współczynniku stratności. Na krzywej DSC nie pojawiają się żadne efekty cieplne w zakresie temperatur od 50 do 200°C . Na krzywych DMA w tym rejonie pojawia się szeroka przemiana relaksacyjna.

Pomiary DMA i TGA

Analiza termogravimetryczna polega na ogrzewaniu próbki. Wykreślana jest krzywa straty masy będącej konsekwencją uwalniania lotnych składników lub reakcji rozkładu. Technika ta umożliwia badanie rozkładu materiałów, na przykład oznaczanie zawartości wilgoci lub plastyfikatora w próbce. Oznaczyć można zawartość włókien węglowych lub sadzy, wykonując eksperyment spalania próbki w atmosferze utleniającej. Analiza pozostałości popiołu niesie ze sobą informacje o wypełniaczach nieorganicznych. Zawartość tych różnych składników ma bezpośredni wpływ na własności mechaniczne materiałów. Techniki TGA i DMA można wykorzystać do badania tych zależności.



Pomiary w laboratorium chemicznym

Rozwiązania METTLER TOLEDO do laboratorium obejmują automatyczne pomiary analityczne, wydajne opracowywanie procesów chemicznych oraz automatyzację pomiarów laboratoryjnych i procesów produkcyjnych. Dodatkowe usługi gwarantują zgodność z oficjalnymi normami oraz spójne i dokładne dane pomiarowe.

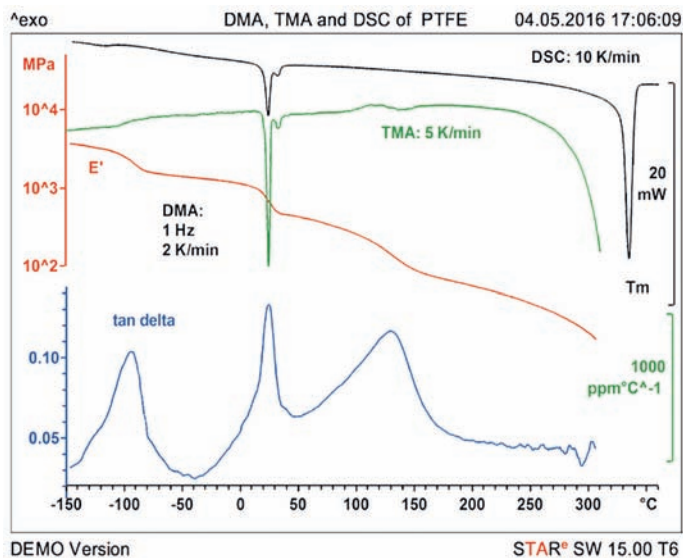
Produkty i rozwiązania

Automatyzacja badań chemicznych
Wagi, ważenie laboratoryjne
Instrumenty analityczne
Pipety i końcówki
Analiza termiczna

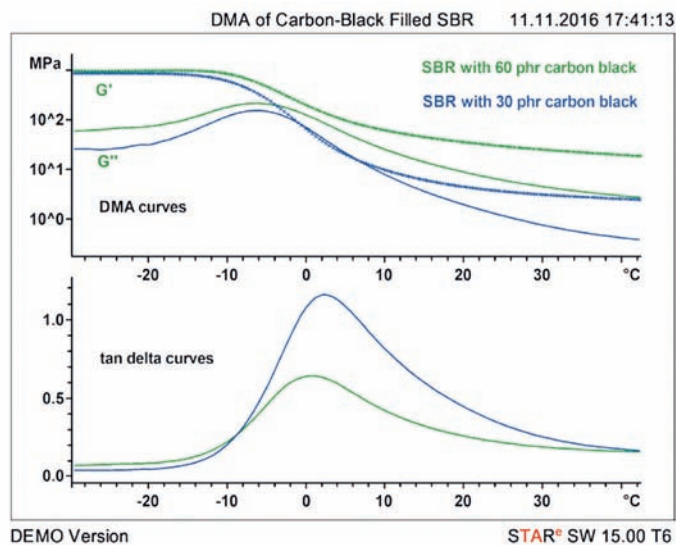


www.mt.com

METTLER TOLEDO



Rysunek 5. Krzywa DSC przepływu ciepła, krzywa TMA współczynnika rozszerzalności i krzywa DMA dla rozciągania PTFE. Szczegóły można znaleźć w tekście



Rysunek 7. Pomiarzy DMA w trybie ścinania dwóch próbek użytych do pomiarów przedstawionych na rysunku 6 w zakresie liniowym dla częstotliwości 1 Hz. TGA gumy styrenowo-butadienowej zawierającej 30 i 60 phr sadzy

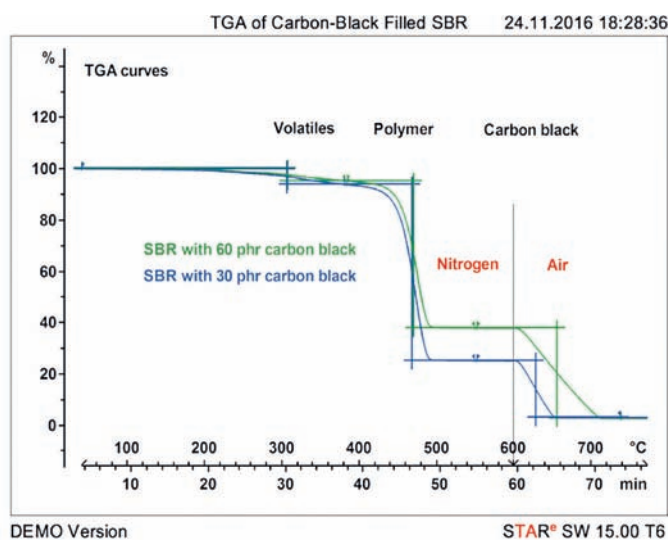
Oddziaływanie polimeru i sadzy

W tym przykładzie zbadaliśmy wpływ sadzy na właściwości mechaniczne gumy styrenowo-butadienowej (rysunek 6). Dwie próbki zawierające różne ilości sadzy badano techniką TGA. W tym badaniu dokonywano przełączenia gazu reakcyjnego z azotu na powietrze w temperaturze 600°C. Analiza pierwszego skoku straty masy w temperaturze 300°C dała zawartość lotnych składników, w tym przypadku było to około 5% dla obydwu próbek. Drugi skok w temperaturze około 450°C jest wynikiem pirolizy polimeru i dał skoki straty masy 70,0% i 57,8%. Ocena etapu spalania sadzy powyżej 600°C dała wyniki straty masy 21,0% i 34,8%. Odpowiada to zawartości sadzy 30 phr i 60 phr (części na 100 gumy). Na rysunku 7 przedstawiono wyniki pomiarów zależnych od temperatury w trybie ścinania wykona-

nych w liniowym zakresie dla tych samych dwóch próbek wykorzystanych w pomiarach zaprezentowanych na rysunku 6. W stanie szklistym sadza ma tylko niewielki wpływ na moduł zachowawczy. Większe zmiany można zaobserwować na gumowatym plateau po przemianie szklistej. Moduł zachowawczy próbki z więk-

szą zawartością sadzy jest większy. Temperatura pików modułu stratności jest niezależna od zawartości sadzy. Zastosowana sadza nie ma zatem znaczącego wpływu na temperaturę przemiany szklistej. Wysokość pików i temperatura pików na krzywych współczynnika stratności spadają wraz ze spadającą zawarto-

ścią sadzy. Przesunięcie pików tan delta nie jest spowodowane przesunięciem temperatury przemiany szklistej, lecz spadkiem wysokości skoku modułu zachowawczego. Aktywność sadzy, tzn. wpływ wypełniacza na właściwości mechaniczne można badać, wykonując pomiary w trybie ścinania i stosując różne amplitudy przemieszczania. Na rysunku 8 przedstawiono krzywe DMA modułu zachowawczego i modułu stratności, G' i G''. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej powyżej przemiany szklistej, stosując te same próbki użyte na rysunku 6. Przy małych amplitudach przemieszczania moduł jest stały (zakres liniowy). Przy większych amplitudach przemieszczania moduł zachowawczy spada, natomiast moduł stratności najpierw wzrasta. Przy wyższej zawartości sadzy moduł zachowawczy wzrasta, natomiast górna wartość pro-



Rysunek 6. Pomiarzy TGA gumy styrenowo-butadienowej zawierającej 30 i 60 phr sadzy



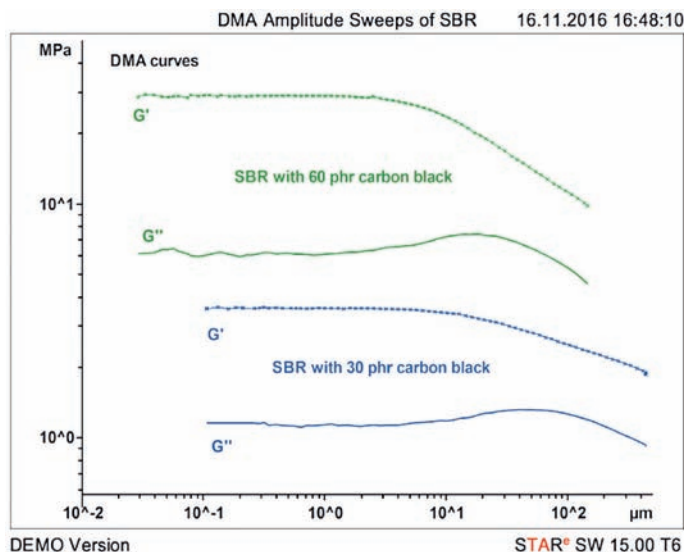
gowa zakresu liniowego ulega przesunięciu w kierunku mniejszych amplitud przemieszczania. Przy wyższych amplitudach przemieszczania G'' osiąga maksimum. Wpływ wypełniacza na właściwości mechaniczne wzrasta wraz z jego aktywnością.

Wnioski

Technikę DMA można z powodzeniem wykorzystywać do wykonywania różnych badań. Technika ta dostarcza zatem dużych ilości informacji o materiałach. Informacje pozyskane z pomiarów DMA można w istotnym stopniu poszerzyć, stosując tą technikę w połączeniu z innymi metodami pomiarowymi.

Literatura

- [1] G. Widmann, J. Schawe, R. Riesen, Interpretacja krzywych DMA, Część 1, UserCom 15, 1–6.
 [2] J. Schawe, Interpretacja krzywych DMA, Część 2, UserCom 16, 1–5.



Rysunek 8. Krzywe pomiarowe DMA przedstawiające nieliniowe zachowanie próbek użytych w pomiarach przedstawionych na rysunku 6

- [3] J. Schawe, Ocena i interpretacja temperatur pików na krzywych DSC. Część 2: przykłady, UserCom 24, 11–15.
 [4] J.E.K. Schawe, Analiza niezotermicznej krystalizacji podczas chłodzenia i reorganizacji w trakcie grzania polipropylenu izotaktycznego techniką DSC z szybkim skanowaniem, Thermochim. Acta 603 (2015) 85–93.
 [5] J.E.K. Schawe, T. Hütter, C. Heitz, I. Alig, D. Lellinger, Stochastyczna modulacja temperatury: nowa technika w DSC z modulacją temperatury, Thermochimica Acta 446 (2006) 147–155.
 [6] J. Schawe, Oddzielanie jawnego i utajonego przepływu

ciepła przy pomocy TOPEM®, UserCom 22, 16–19.

[7] I. Fraga, S. Montserrat, J.H. Hutchinson, Zeszklivianie podczas izotermicznego utwardzania materiału termoutwardzalnego badane przy pomocy TOPEM®, UserCom 29, 17–20.

[8] J.E.K. Schawe, o zmianach pojemności cieplnej, temperaturze przemiany szklistej i czasie relaksacji podczas reakcji polimeryzacji układów termoutwardzalnych, Thermochimica Acta 391 (2002) 279–295.

[9] J. Schawe, Badania kinetyczne złożonych reakcji, Część 1: kinetyka bezmodelowa, UserCom 18, 13–16.

[10] J. Schawe, Badania kinetyczne złożonych reakcji, Część 2: opis kontroli dyfuzji, UserCom 19, 8–10.

[11] J.E.K. Schawe, Opis kontroli chemicznej i dyfuzji w izotermicznej kinetyce kinetyki utwardzania, Thermochimica Acta 388 (2002) 299–312.

Mettler-Toledo zaprasza na prezentacje internetowe dotyczące analizy termicznej



Przyszłość analizy termicznej

- Innowacyjna technologia • Uniwersalna budowa modułowa • Szwajcarska jakość

Oferujemy seminaria internetowe poświęcone różnym tematom.

Po zarejestrowaniu się na seminarium internetowe otrzymasz informacje dotyczące sposobu uczestnictwa.

Do wzięcia udziału niezbędny będzie telefon oraz połączenie z internetem.

Po prezentacji przeprowadzonej przez specjalistę będzie okazja do wzięcia udziału w dyskusji z prowadzącym oraz innymi uczestnikami seminarium.

Więcej informacji na stronie:

www.mt.com/pl/pl/home w zakładce Wydarzenia i wiedza fachowa