

Analiza termiczna – Interpretacja krzywych (cz. II)

Zmiany szybkości nagrzewania i chłodzenia

dr Jürgen Schawe

W praktyce pomiary z ogrzewaniem są często wykonywane przy tylko jednej szybkości nagrzewania. Właściwości wielu substancji zależą jednak od sposobu ich produkcji i warunków, w jakich są przechowywane. W takich przypadkach można uzyskać dodatkowe informacje zmieniając po prostu szybkości nagrzewania i chłodzenia. Możliwości te zostały zilustrowane przy pomocy typowych przykładów.

Wprowadzenie

Metody analizy termicznej są obecnie dobrze wdrożone jako standardowe metody analityczne w przemyśle i badaniach, ponieważ w stosunkowo krótkim czasie dostarczają pełnych i rzetelnych informacji o materiałach lub substancjach. Całkowity potencjał tych metod jest jednak często nie w pełni wykorzystany, ponieważ analizy oparte są na pomiarach wykonywanych przy jednej szybkości nagrzewania. Na przykład, w różnicowej kalorymetrii skaningowej jest to 10 K/min. Niniejsza seria artykułów opisuje podejście analityczne, które w dużym stopniu zwiększa ilość informacji uzyskiwanych z krzywych z pomiarów analizy termicznej i które poprawia jakość ich oceny i interpretacji.

W części 1 [1] pokazaliśmy, w jaki sposób można uzyskać więcej informacji o próbce przez zmianę warunków eksperymentu, jak zakres tempe-

ratury lub atmosferę pomiaru. W części 2 artykułu dyskutujemy o dodatkowych informacjach, które mogą być otrzymane poprzez zmianę szybkości nagrzewania i chłodzenia.

Skupimy się tutaj głównie na konwencjonalnym DSC, DSC z modulacją temperatury (TMDSC) oraz szybkim DSC (Flash DSC). Analiza kinetyki reakcji przedstawiona jest na podstawie pomiarów termogravimetrycznych (TGA).

Zmiana szybkości chłodzenia między dwoma pomiarami z nagrzewaniem

Jeśli substancja tworzy struktury metastabilne, na przykład fazy polimorficzne, informacja o występującej strukturze może zostać uzyskana na drodze zmiany szybkości chłodzenia między pomiarami z nagrzewaniem. Podczas chłodzenia stopu często zachodzi krystalizacja lub częściowa krystalizacja. Przy wysokich szybkościach chłodzenia proces krystalizacji przesuwają się

w kierunku niższej temperatury. Mogą tworzyć się wtedy różne struktury, różniące się stabilnością. Przy wystarczająco wysokiej szybkości chłodzenia może także wystąpić witrifikacja (zeszklenie). Próbka może być chłodzona zewnętrznie lub w urządzeniu. Szybkość chłodzenia można kontrolować lub pozwolić na swobodne chłodzenie próbki w kontakcie z medium chłodzącym.

Gwałtowne chłodzenie balistyczne

Przez chłodzenie balistyczne rozumiemy proces swobodnego chłodzenia próbki, podczas którego jest ona szybko przenoszona ze środowiska cieplejszego (w temperaturze T1) do zimniejszego (w temperaturze T2). Szybkość chłodzenia nie jest stała, lecz jest proporcjonalna do różnicy temperatury próbki i środowiska oraz do pojemności cieplnej chłodzonej próbki. W konwencjonalnych pomia-

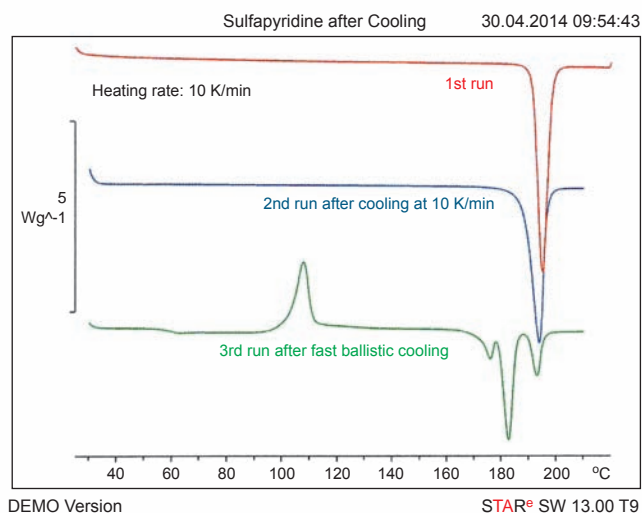
rach DSC używa się trzech głównych typów chłodzenia balistycznego.

1. Chłodzenie od temperatury wyższej do temperatury pokojowej: próbka jest gwałtownie wyciągana z gorącego pieca DSC i umieszczana na płycie metalowej w temperaturze pokojowej. Wykonywane jest to automatycznie, jeśli po zakończeniu pomiaru robot wyciąga próbkę z pieca DSC.

2. Chłodzenie od temperatury pokojowej do niższej temperatury: próbka zostaje umieszczona w piecu DSC, który został ochłodzony do temperatury T2. Czynność tę także może wykonać robot.

3. Chłodzenie od temperatury wyższej niż pokojowa do temperatury niższej niż pokojowa: próbka zostaje ogrzana do T1 na płycie grzewczej obok DSC i następnie szybko wprowadzona do wcześniej ochłodzonego pieca DSC.

W poniższych rozdziałach dyskutujemy przykład dla każdego z dwóch pierwszych typów.



Rys. 1. Krzywe DSC z nagrzewania sulfapirydyny czerwona: pierwszy przebieg nagrzewania niebieska: pomiar po chłodzeniu z szybkością 10 K/min zielona: pomiar po gwałtownym chłodzeniu

Wpływ szybkości chłodzenia na tworzenie substancji polimorficznej (sulfapirydyna)

Czerwona krzywa na rysunku nr 1 pokazuje pierwszy przebieg nagrzewania próbki sulfapirydyny. Niebieska krzywa zmierzona została po nagrzewaniu z szybkością 10 K/min po ochłodzeniu z postaci stopionej w temperaturze 220°C. Podczas tego drugiego przebiegu nagrzewania pik topnienia pojawia się przy nieco niższej temperaturze i jest trochę szerszy. Próbkę, dla której wykonano pierwszy pomiar z pierwszego przebiegu nagrzewania, została skryształowana z roztworu, co doprowadziło do powstania kryształów o najbardziej stabilnej formie. Przed drugim przebiegiem nagrzewania próbka krystalizowała podczas chłodzenia z postaci stopionej. W tym przypadku powstała modyfikacja kryształów, które topią się w niższej temperaturze. Przed trzecim

pomiarem (krzywa zielona) próbka była chłodzona balistycznie od 210°C do temperatury pokojowej. Została wyjęta z gorącego pieca DSC przez automatycznego robota i umieszczona na obrotowym podajniku próbek. Krzywa pomiarowa pokazała, że szybkość chłodzenia była tak wysoka, że próbka nie miała czasu na krystalizację podczas tego procesu, lecz zestaliła się w postaci szkła (zeszklila się). Sygnał zeszklenia możemy obserwować przy temperaturze około 60°C. Podczas dalszego ogrzewania, między 90 a 110°C, pojawia się pik krystalizacji egzotermicznej. Próbka krystalizuje przy wysokim stopniu przechłodzenia około 100 K. Tworząca się faza krystaliczna nie jest bardzo stabilna i dlatego topi się w stosunkowo niskiej temperaturze. Przy dalszym ogrzewaniu następuje reorganizacja. Powyżej 160°C obserwuje się trzy piki topnienia; powstały trzy mezofazy o różnej stabilności.

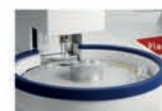


Pomiary w laboratorium chemicznym

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

Powstanie i reorganizacja mezofaz w substancjach polimorficznych mogą więc być badane przez zmianę szybkości chłodzenia.

Wpływ szybkości chłodzenia na tworzenie struktury mieszaniny metastabilnej (sacharoza i woda)

Wiele mieszanin tworzy różne fazy stałe zależnie od szybkości chłodzenia. Przykładami o dużym znaczeniu praktycznym są mieszaniny węglowodanów i wody. W tym przykładzie badamy układ sacharozy i wody. W równowadze termodynamicznej jest to system eutektyczny. Oznacza to, że oba składniki doskonale mieszają się w fazie ciekłej i nie mieszają się w fazie stałej. Między cząsteczkami cukru i wody w fazie ciekłej występuje jednak wiązanie wodorowe, co prowadzi do tworzenia układów metastabilnych. Ponieważ asocjaty te nie krystalizują, lecz ulegają zeszkleniu, mieszanina tworzy struktury metastabilne, które zależą od szybkości chłodzenia. Szcze-

gółowe badania tego konkretnego układu można znaleźć w pozycji [2]. W tym miejscu skupimy się na pomiarach dla mieszaniny o frakcji sacharozy 0,664. Próbkę była chłodzona gwałtownie (balistycznie) z szybkością 2 K/min. W eksperymentach z chłodzeniem balistycznym próbka z temperatury pokojowej była wprowadzana za pomoc robota do pieca DSC, który został wcześniej ochłodzony do -100°C . Następnie wykonano pomiary z nagrzewaniem do 30°C przy szybkości 5 K/min (rys. nr 2). Krzywa uzyskana po gwałtownym chłodzeniu (niebieska) pokazuje zeszklenie przy około -75°C . Wolna woda w próbce, która staje się wtedy cieczą, krystalizuje między -40 a -25°C . Lód natychmiast potem topi się. Krzywa uzyskana po wolnym chłodzeniu (czerwona) pokazuje zeszklenie nie przy -45°C , po którym występuje proces topnienia od około -30°C . Powodem różnego zachowania się próbki po wolnym i gwałtownym chłodzeniu jest oddziaływanie

między cząsteczkami wody i węglowodanu. Podczas gwałtownego chłodzenia nie ma wystarczająco dużo czasu na rozdzielanie na dwie fazy. Pierwotny roztwór homogeniczny ochładza się gwałtownie bez krystalizacji i tworzy homogeniczne szkło. Temperatura zeszklenia w tym przypadku zależy od składu. Przy wyższych stężeniach wody zmniejsza się. W tym przykładzie temperatura zeszklenia wynosi -75°C (niebieska krzywa na rys. nr 2). Przy dalszym ogrzewaniu powstają kryształy lodu, które następnie topią się natychmiast. Przy chłodzeniu z szybkością 2 K/min lód tworzy się już podczas chłodzenia. Zmniejsza to stężenie wody w ciekłej mieszaninie woda-sacharoza. Jednak ze względu na wiązania wodorowe między cząsteczkami wody i węglowodanu (asocjacja) cała ilość wody nie może krystalizować w lód. Powstaje mieszanina zeszkłonego asocjatu woda-sacharoza oraz lód. Temperatura zeszklenia asocjatu zależy od zawartości wody. Czerwona krzywa na rys. nr 2 pokazuje, że występuje to około -45°C . Przy dalszym ogrzewaniu kryształy lodu, które powstały podczas wolnego chłodzenia, topią się.

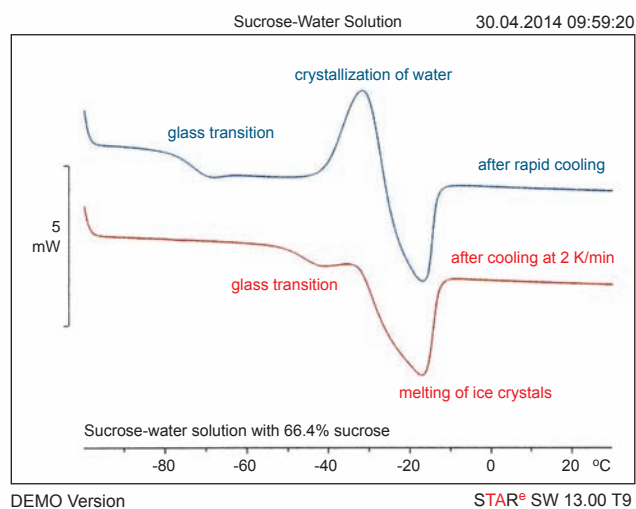
Chłodzenie ze zdefiniowanymi zmianami szybkości

Szybkość chłodzenia może także zmieniać się w zdefiniowany sposób, zależnie od możliwości chłodzenia używanego urządzenia. Pozwala to na otrzymywanie dalszych informacji na temat kinetyki tworzenia faz. Konwencjonal-

ne przyrządy DSC pozwalają na chłodzenie z szybkością w zakresie od 0,01 do 100 K/min. Jest to odpowiednie dla stosunkowo wolnego tworzenia struktur. W wielu procesach technicznych występują jednak dużo wyższe szybkości. Ponadto w wielu materiałach procesy tworzenia struktur są także znacznie szybsze, więc szybkość chłodzenia kilkuset K/min nie jest dostatecznie wysoka dla systematycznych badań. W szczególności należy także wziąć pod uwagę fakt, że kinetyka procesów często opisywana jest równaniami eksponencjalnymi, więc odpowiednie szybkości chłodzenia muszą być różne o rzędy (kilka rzędów).

Flash DSC1 został opracowany [3-5] w celu badań kinetyki tworzenia struktur w przypadkach takich, jak ten. Urządzenie oferuje szybkość chłodzenia od kilku Kelvinów na minutę do kilku tysięcy na sekundę. Łącząc wyniki z DSC1 i Flash DSC1 szybkość chłodzenia może efektywnie zmieniać się o więcej niż siedem rzędów. Izotaktyczny polipropylen (iPP) jest polimerem, który krystalizuje stosunkowo szybko, lecz pozostaje amorficzny przy chłodzeniu z szybkościami począwszy od 1000 K/s wzwyż [5, 6].

Na rysunku nr 3 pokazano dwie krzywe nagrzewania próbki iPP, które otrzymano przy użyciu Flash DSC1. Szybkość ogrzewania wynosiła 1000 K/s. Przed przebiegami próbka była chłodzona ze stanu stopionego w 200°C do -80°C z szybkością 1000 K/s (niebieska krzywa) oraz 10 K/s (krzywa czerwona).



Rys. 2. Krzywe DSC z nagrzewania mieszaniny sacharoza-woda uzyskane po chłodzeniu z różnymi szybkościami

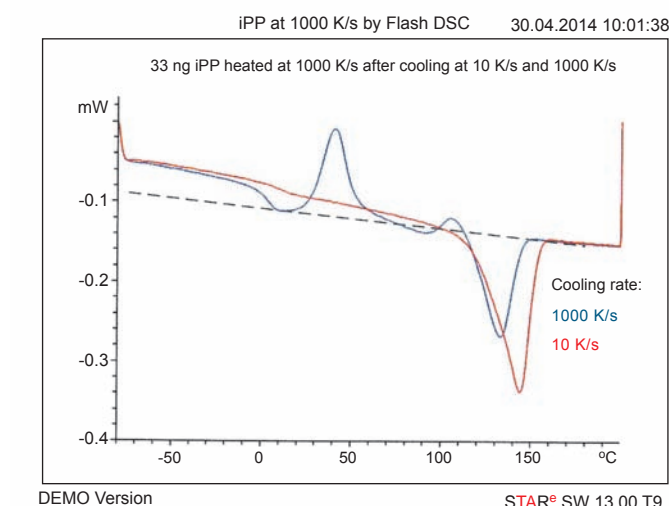
Na niebieskiej krzywej widać, że po chłodzeniu z szybkością 1000 K/s próbka jest amorficzna. Zeszklenie obserwuje się jako skok przy około 0°C. W około 40°C próbka krystalizuje. Ze względu na wysoki stopień przechłodzenia, tworzy się tzw. mezofaza [7]. Nie wielki pik endotermiczny przy 90°C odpowiada topnieniu mezofazy.

Jako kolejny etap występuje rekrytalizacja do monotropowej formy (110°C), która następnie topi się przy 130°C. Porównanie entalpii topnienia i krystalizacji pokazuje, że że próbka była amorficzna przed pomiarem z nagrzewaniem (suma entalpii topnienia i krystalizacji jest praktycznie równa zero). Po chłodzeniu z szybkością 10 K/s (krzywa czerwona) próbka jest semikrystaliczna. W porównaniu do krzywej niebieskiej zeszklenie przesunięte jest w kierunku nieco wyższej temperatury i ma niższą wysokość skoku. Podczas ogrzewania nie występuje krystalizacja ani reorganizacja. Pik topnienia przesunięty jest do wyższej temperatury (145°C). W porównaniu do wcześniejszego przykładu krystalizacji, które się topią, są bardziej doskonałe.

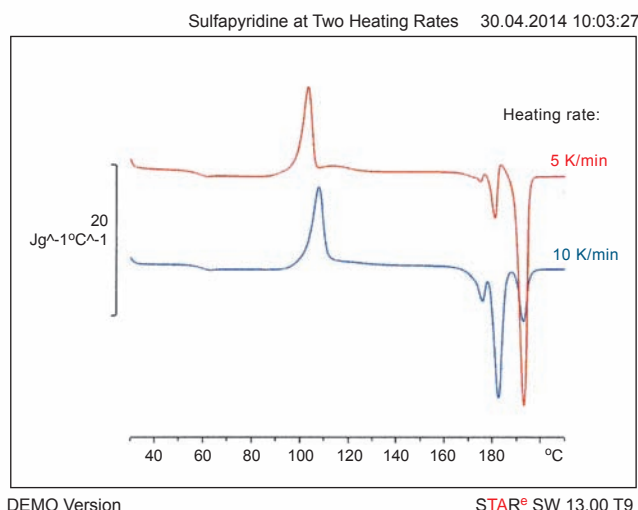
Zmiany szybkości nagrzewania po zdefiniowanym chłodzeniu

Reorganizacja podczas nagrzewania

Reorganizacja próbki podczas nagrzewania zależy od szybkości nagrzewania i pierwotnej struktury próbki. Określoną strukturę można uzyskać wybierając konkretną szybkość chłodzenia. Można wtedy



Rys. 3. Krzywe Flash DSC z nagrzewania izotaktycznego polipropylenu (iPP) uzyskane po chłodzeniu z szybkością 1000 K/s oraz 10 K/s. Szybkość nagrzewania: 1000 K/s.



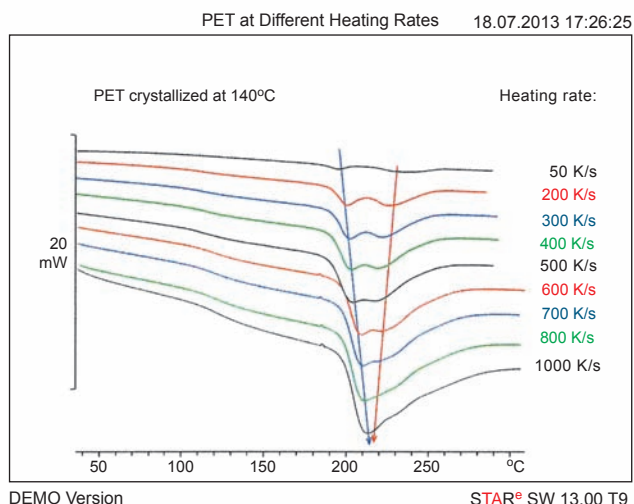
Rys. 4. Krzywe DSC z nagrzewania amorficznej sulfapyridyny uzyskane dla szybkości 5 K/min oraz 10 K/min

badać kinetykę reorganizacji przez zmianę szybkości nagrzewania. Zilustrowano to na rys. nr 4, gdzie pokazano pomiar DSC sulfapyridyny. Krzywe zostały uzyskane dla dwóch różnych szybkości nagrzewania oraz dla lepszego porównania były normalizowane ze względu na masę i szybkość nagrzewania. Przed pomiarem próbki były chłodzone balistycznie po uprzednim stopieniu ich w piecu DSC i wyjęciu przy

wykorzystaniu robota. Taka procedura pozwoliła uzyskać próbki amorficzne. Przebiegi nagrzewania wykonywane były przy szybkości 5 K/min (krzywa czerwona) i 10 K/min (krzywa niebieska). Dla lepszego porównania krzywe były normalizowane ze względu na masę próbki oraz szybkość nagrzewania. Piki krystalizacji pokazały, że temperatura krystalizacji zwiększa się ze wzrostem szybkości nagrzewania.

W zakresie topnienia od 165 do 200°C obserwuje się kilka różnych form polimorficznych. Formy mniej stabilne topią się w niższej temperaturze. Różnice względnej wielkości pików spowodowane są różnymi proporcjami fazy monotropowej w próbce oraz różnymi procesami reorganizacji, które zachodzą podczas nagrzewania. Na krzywej dla szybkości nagrzewania 5 K/min przy około 183°C można zobaczyć egzotermiczną rekrytalizację do następnej fazy stabilnej. Pik topnienia fazy najbardziej stabilnej mierzony przy 193°C jest większy w próbce nagrzewanej z szybkością 5 K/min niż w pomiarze przy szybkości 10 K/min. Przy wyższej szybkości nagrzewania próbka miała mniej czasu na utworzenie tej modyfikacji poprzez reorganizację. Reorganizacja podczas pomiaru DSC znana jest także w polimerach. Pokazano to na rys. nr 5, który jest obrazem pomiaru dla PET 5 z wykorzystaniem Flash DSC [3,8]. Przed każdym pomiarem próbka amorficzna krystalizowała w 140°C przez 10 minut a następnie wykonano pomiar dla różnych szybkości nagrzewania. Widoczne są dwa czyste piki na krzywej przy stosunkowo niskiej szybkości nagrzewania 50 K/s. Dla wyższych szybkości pik występujący przy niższej temperaturze przesuwa się w kierunku wyższej temperatury a występujący przy wyższej temperaturze w kierunku niższej temperatury.

Przy szybkości 1000 K/s oba piki pokrywają się. Pik o niższej temperaturze związany jest z topnieniem kryształów



Rys. 5. Krzywe Flash DSC z nagrzewania próbki PET uzyskane dla różnych szybkości nagrzewania. Przed pomiarem próbka krystalizowała przy 140°C przez 10 minut

powstałych podczas procesu izotermicznej krystalizacji. Jego niewielkie przesunięcie w kierunku wyższej temperatury jest wynikiem opóźnienia czasowego wynikającego z przewodności cieplnej. Struktury krystaliczne, które są odpowiedzialne za drugi pik, utworzyły się poprzez reorganizację podczas ogrzewania. Im mniejsza szybkość nagrzewania, tym jest więcej czasu na ich powstanie. Wynika z tego, że kryształy powstałe przy najniższej szybkości nagrzewania są najbardziej doskonałe i dlatego topią się w wyższej temperaturze. Pomiar pokazuje, że próbka musi być ogrzewana co najmniej z szybkością 1000 K/min, aby zahamować reorganizację zachodzącą podczas pomiaru. Tylko wtedy proces topnienia odpowiada strukturze pierwotnej próbki. Flash DSC jest niezbędne dla tego typu badań.

Kinetyka reakcji

Analizując wyniki pomiarów wykonanych dla różnych

szybkości nagrzewania można także badać kinetykę reakcji chemicznych. Dla każdego przebiegu z nagrzewaniem potrzebna jest świeża próbka. Na rys. nr 6 zebrano analizy kinetyki rozkładu polistyrenu wykonane przy pomocy TGA. Krzywe uzyskane zostały w pomiarach przy szybkościach nagrzewania 2, 5 oraz 10 K/min. Sygnał związany z reakcją jest przesunięty w kierunku wyższej temperatury dla wyższych szybkości nagrzewania. Przesunięcie to pozwala uzyskać dane potrzebne do wyznaczenia kinetyki reakcji. Ocenę wykonano przy użyciu oprogramowania Model Free Kinetics (MFK) [9]. Ważnym wynikiem jest występowanie pozornej energii aktywacji jako funkcji konwersji. Krzywa ta pozwala na uzyskanie informacji o kinetyce reakcji oraz na przewidywanie kierunku jej przebiegu w różnych warunkach. Krzywa w dolnym prawym narożniku wykresu na rysunku 6 pokazuje przewidywania dla kierunku przebiegu reakcji

izotermicznej w 325, 350 i 375 °C. Takie wyniki mogą być wykorzystywane do porównywania stabilności termicznej różnych materiałów.

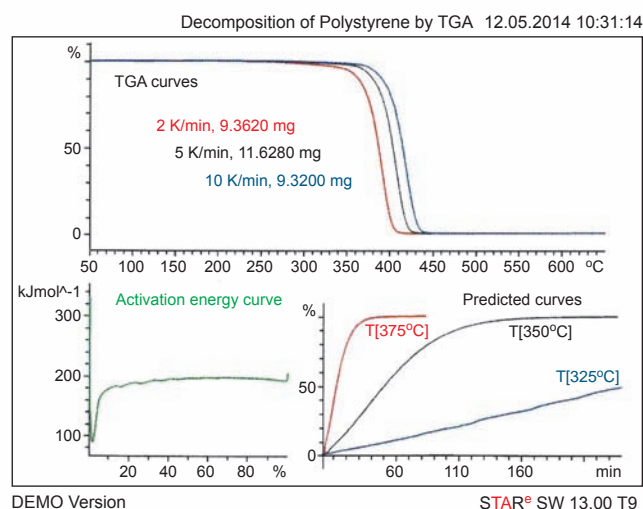
DSC z modulacją temperatury

DSC z modulacją temperatury (TMDSC) jest nazwą grupy technik pomiarowych, w których na konwencjonalny program temperaturowy (składający się z nagrzewania, chłodzenia lub segmentów izotermicznych) nakłada się funkcję niewielkich modulacji. Funkcja modulacji może być skokiem temperatury (IsoStep [10]), sinusoidalnymi zmianami temperatury (ADSC [11]) lub stochastycznymi fluktuacjami temperatury (TOPEM® [12, 13]). W eksperymentach cieplnych TMDSC rzeczywista szybkość nagrzewania zmienia się, podczas gdy średnia szybkość nagrzewania pozostaje stała. Techniki te pozwalają rozdzielić strumień ciepła na kilka różnych składowych.

- Całkowity strumień ciepła odpowiada strumieniowi cie-

pła związanemu ze średnią szybkością nagrzewania. Ta składowa strumienia ciepła odpowiada krzywej konwencjonalnego DSC.

- Odwrócony strumień ciepła związany jest z modulacjami temperatury. Ta składowa odpowiada strumieniowi ciepła związanego z zewnętrznymi zmianami temperatury będącymi wynikiem funkcji modulacji. Musi być ona związana z udziałem pojemności cieplnej.
- Nieodwracalny strumień ciepła nie podąża za modulacją temperatury. Ta składowa odpowiada za procesy wewnętrzne w próbce, na przykład reakcjom chemicznym i procesom krystalizacji. TOPEM® różni się od pozostałych dwóch technik modulacyjnych kilkoma aspektami:
 - jest bardziej odporny, ponieważ funkcja modulacji nie wymaga określonej formy;
 - składowe strumienia ciepła są lepiej i bardziej dokładnie rozdzielone dzięki opatentowanej procedurze oceny;
 - jest analizą o wielu częstotliwościach, w której strumienie



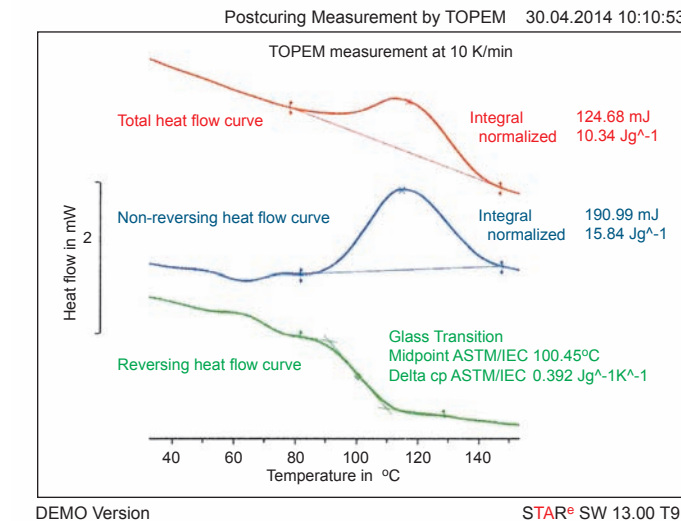
Rys. 6. Ocena kinetyki rozkładu polistyrenu z krzywych z nagrzewania TGA



ciepła mogą być przypisane warunkom quasi-statycznym. Zależność częstotliwości zdarzenia termicznego może więc być wyznaczana w tym samym eksperymencie.

Pomiary przy wykorzystaniu modulowanego DSC są często stosowane do badań reakcji dotwardzania. Podczas tych reakcji materiał jest częściowo utwardzony na skutek procesu produkcji lub w wyniku swojej historii termicznej. Ogólnie mówiąc, temperatura zeszklenia materiału wzrosła w takim zakresie, iż jest powyżej temperatury otoczenia. Szybkość reakcji drastycznie spada ze względu na ograniczenie ruchliwości cząsteczek [14].

Podczas ponownego ogrzewania materiału, gdy osiągnięta jest temperatura zeszklenia, a następnie przekraczana, ruchliwość cząsteczek zwię-



Rys. 7. Reakcja dotwarzania mierzona przy pomocy TOPEM[®] z podstawową szybkością nagrzewania 10 K/min

sza się i rozpoczyna się reakcja dotwardzania. Bardzo często skok zeszklenia i pik reakcji nakładają się i oba efekty nie mogą być poprawnie ocenione. Zilustrowano to na rys. nr 7, który pokazuje krzywe otrzy-

mane z typowego pomiaru TOPEM[®]. Krzywa całkowitego strumienia ciepła (czerwona) odpowiada krzywej konwencjonalnego DSC. Ocena piku reakcji daje wartość pozornej entalpii reakcji 10 J/g. Nie wy-

stępuje sygnał związany z zeszkleniem. Zeszklenie może jednak być widoczne jako skok na krzywej odwracalnego strumienia ciepła (czerwona) z punktem środkowym przy 100,4°C. Krzywa nieodwracalnego strumienia ciepła (niebieska) wykazuje (oddzielony) pik reakcji z prawdziwą entalpią reakcji 16 J/g. Porównanie obu krzywych pomiarowych pokazuje, że konwencjonalny pomiar DSC (krzywa całkowitego strumienia ciepła) nie wykazuje procesu zeszklenia oraz że wyznaczona entalpia reakcji jest błędna o więcej niż 50%. Ponadto porównanie krzywych odwracalnego i nieodwracalnego strumienia ciepła wskazuje, że reakcja dotwardzania rozpoczyna się na początku procesu zeszklenia. W tym przypadku do zainicjowania reakcji dotwardzania



Zostań członkiem

Klubu

Polskich Laboratoriów
Badawczych

www.pollab.pl

wystarczająca jest minimalna ruchliwość. Dalszą konsekwencją jest to, że pomiary nie mogą być wykonywane z niską podstawową szybkością nagrzewania, ponieważ podczas pomiaru proces zeszklenia przesuwają się w kierunku wyżej temperatury. Eksperymenty wykonywane przy podstawowej szybkości nagrzewania 1, 2 i 5 K/min pokazały, że proces zeszklenia zawsze występował przy około 140°C, co jest temperaturą zeszklenia materiału w pełni utwardzonego. Z tego powodu pomiary muszą być wykonywane przy szybkości nagrzewania 10 K/min. Jest to stosunkowo wysoka szybkość dla pomiarów TMDSC, jeśli celem jest prawidłowe, ilościowe zmierzenie takich wartości, jak entalpia reakcji. Trudne do osiągnięcia jest to także przy zastosowaniu innych technik modulacyjnych. Solidność techniki TOPEM® pozwala na używanie szybkości nagrzewania do około 25 K/min dla pomiarów takich reakcji. Techniki TMDSC mogą być stosowane do uzyskiwania dodatkowych informacji o kinetyce procesów w próbkach przez zmiany funkcji modulacji (np. amplitudy lub częstotliwości).

Inne metody

Wiele efektów termicznych występujących w próbkach może być zidentyfikowanych i ocenianych przez zmiany warunków pomiarowych, jak opisano to do tej pory w niniejszym artykule oraz w części 1 tej serii. W praktyce stosowanych jest znacznie więcej możliwości zmian. Obejmują one:

1. Zmiany wymiany gazowej między próbką i otoczeniem: Jest to zawsze korzystne w zastosowaniach, gdzie składniki gazowe mają znaczący wpływ na zachowanie się próbki. Najprostszą metodą jest zmiana wymiany gazowej przez pokrywkę tygla. W DSC standardowe tygły 40 µl mogą być hermetycznie zamknięte lub można zdefiniować wymianę gazową poprzez otwór w pokrywce. Występuje kilka możliwości realizacji tego zadania:

- użycie hermetycznie zamkniętych pokrywek,
- użycie pokrywki ze zdefiniowanym otworem 50 µm,
- przebicie pokrywki cienką igłą (0,35 mm),
- przebicie pokrywki grubą igłą (około 1 mm),
- stosowanie tygla bez pokrywki.

Możliwości te pozwalają na zmianę ciśnienia parcjalego nad próbką. Powoduje to przesunięcie temperatury parowania lotnych składników, jak woda lub plastyfikatory. Poza tym może także znacząco wpływać na kinetykę reakcji chemicznych.

2. Próbką może wchodzić w reakcje z tygłem lub materiałem tygla może działać jako katalizator dla reakcji zachodzących w próbce. Stosowanie różnych tygli może prowadzić do uzyskania dodatkowych informacji.

3. Ciśnienie wywierane na próbkę może być zwiększane przez stosowanie hermetycznie zamykanych tygli lub tygli do średnich albo wysokich ciśnień. Ciśnienie może się zmieniać lub może zostać ustalone na zdefiniowaną

wartość w wysokociśnieniowym DSC (HP DSC1).

W przypadku reakcji, w których gazowe składniki odgrywają istotną rolę, pozwala to na badanie ich przebiegu w różnych warunkach. Próbki mogą być wystawione na działanie reaktywnych gazów o różnym stężeniu (np. tlenu) lub gazów działających jak plastyfikatory (np. dwutlenek węgla) dzięki stosowaniu różnych ciśnień. Daje to możliwość badania ich wpływu na efekty termiczne.

Wnioski

W praktyce metody analizy termicznej są często stosowane tylko do pojedynczego pomiaru termicznego. Zawartość informacji uzyskiwanych z takiego pomiaru, rzetelność interpretacji oraz, co nie mniej ważne, dokładność otrzymywanych wyników może być jednak znacznie zwiększona przez stosowanie serii różnych cykli nagrzewania i chłodzenia oraz inteligentnych zmian warunków pomiarowych. Zapobiega to błędom i oszczędza czas na analizy.

Literatura

- [1] J. Schawe, Curve interpretation, Part 1: Variation of experimental conditions, UserCom 28, 1-7
- [2] J.E.K Schawe, A quantitative DSC analysis of the metastable phase behavior of the sucrose-water system, Thermochemica Acta. 451 (2006) 115-125
- [3] J. Schawe, The revolutionary New Flash DSC 1: Optimum performance for metastable materials, UserCom 32, 12-16

[4] J. Schawe, Practical aspects of the Flash DSC 1: Sample preparation for measurements of polymers, UserCom 35, 17-24

[5] J.E.K Schawe, Influence of processing conditions on polymer crystallization measured by fast Canning DSC, J. Them. Anal. Calorim. DOI 10.1007/s10973-013-3563-8.

[6] F. De Santis, S. Adamovsky, G. Titomanilo, C. Schick, Scanning Nanocalorimetry at High Cooling Rate of Isotactic Polypropylene, Macromolecules 39 (2006) 2562- 2567

[7] D. Mileva, R. Androsch, E. Zhuravlev, C. Schick, The temperature of melting of the mesophase of isotactic polypropylene, Macromolecules 42 (2009) 7275-7278

[8] J. Schawe, D. Neff, Kunststoffanalytik für Materialien der Zukunft, Plastverarbeiter 09 (2011) 70-72

[9] Tips on model free kinetics, UserCom 8, 1-3

[10] IsoStep, UserCom 15, 8

[11] S. Montserrat, F. Roman, P. Colomer, Investigation of the cold crystallization and melting of amorphous linear polymers by ADSC, UserCom 16 (2002) 13-15

[12] J.K.E. Schawe, T. Hütter, C. Heitz, I. Alig, D. Lellinger, Stochastic temperature modulation: A new technique in temperature-modulated DSC, Thermochemica Acta, 446, (2006) 147-155

[13] TOPEM® - The new multi-frequency temperature-modulated technique, UserCom 22, 6-8

[14] J. Schawe, Kinetic studies of complex reactions, Part 1: model free kinetics, UserCom 181, 13-16