

## ANALIZA TERMO-OPTYCZNA (TOA) JAKO NARZĘDZIE BADAŃ ZJAWISK TOPNIENIA

### THERMO-OPTICAL ANALYSIS (TOA) AS A TOOL OF MELTING PHENOMENA INVESTIGATIONS

**Zbigniew Galewski\*<sup>1</sup>, Izabela Korbecka<sup>1</sup>,  
Natalia Osiecka-Drewniak<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski  
ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

\*e-mail: [zbigniew.galewski@chem.uni.wroc.pl](mailto:zbigniew.galewski@chem.uni.wroc.pl)

<sup>2</sup> Instytut Fizyki Jądrowej PAN  
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków

---

*Praca dedykowana Profesorowi Aleksandrowi Kollowi z okazji 80. rocznicy urodzin*

---

Wprowadzenie – Topnienie jako najbardziej złożony rodzaj przemiany fazowej

1. Metody kalorymetryczne w badaniach przemian fazowych
  - 1.1. Metoda kalorymetrii adiabatycznej
  - 1.2. Metoda różnicowej analizy termicznej DTA
  - 1.3. Metoda kalorymetrii skaningowej DSC z kompensacją ciepła
  - 1.4. Metoda kalorymetrii skaningowej DSC z przepływem ciepła
  - 1.5. Metoda kalorymetrii skaningowej DSC z modulacją temperatury
2. Metoda optycznej mikroskopii polaryzacyjnej w badaniach przemian fazowych
  - 2.1. Zasady pomiarów metodą analizy termooptycznej
  - 2.2. Zastosowanie metody TOA w badaniach procesów topnienia

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

---

**Dr hab. Zbigniew Galewski** urodził się w Żaganu w roku 1953. W latach 1972–1977 odbył studia magisterskie a w latach 1977–1982 studia doktoranckie na Uniwersytecie Wrocławskim. W roku 1982 obronił pracę doktorską, a w 1999 habilitował się. Zainteresowanie naukowe: synteza ciekłych kryształów, badania przejść fazowych i polimorfizmu mezogenów oraz właściwości optycznych, elektrooptycznych, dielektrycznych, kalorymetria, kinetyka izomeryzacji azobenzenów. Wypromował 7 doktorów, 31 magistrów (spośród których 14 uzyskało stopień doktora nauk chemicznych). Jest współautorem 92 publikacji, w tym 71 w czasopismach z listy filadelfijskiej. W latach 1990–1992 odbył staż w laboratorium profesora H.J. Coles’a na Wydziale Fizyki i Astronomii Uniwersytetu w Manchester. Od 1985 roku pracuje na Uniwersytecie Wrocławskim jako adiunkt a od roku 2005 jako profesor nadzwyczajny. Jest współorganizatorem i członkiem zarządu Polskiego Towarzystwa Ciekłokrystalicznego (PTC).



 <https://orcid.org/0000-0001-7431-0149>

**Mgr Izabela Korbecka** urodziła się we Wrocławiu. W latach 2008-2013 studiowała Chemię Środowiska na Uniwersytecie Wrocławskim, a od 2013 jest doktorantką na Wydziale Chemii U.Wr. Pracę doktorską wykonuje pod kierunkiem prof. Galewskiego i poświęcona jest syntezie i badaniom polimorfizmu ciekłokrystalicznych estrów azobenzenu. Jest współautorką 15 publikacji z listy filadelfijskiej.



 <https://orcid.org/0000-0002-6539-9468>

**Dr Natalia Osiecka-Drewniak** urodziła się w Legnicy. Jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, który ukończyła w 2010 roku. Doktorat obroniła w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie w 2014 roku. W 2015/16 roku odbyła staż w firmie Rigaku. Jej badania skupiają się na polimorfizmie kryształów molekularnych. W badaniach wykorzystuje różne metody komplementarne tj. dyfrakcję promieni rentgenowskich, spektroskopię w podczerwieni, spektroskopię dielektryczną, optyczną mikroskopie polaryzacyjną, obliczenia kwantowo-mechaniczne. Jest współautorem 19 publikacji z listy filadelfijskiej.



 <https://orcid.org/0000-0001-8275-5420>

## ABSTRACT

In the work, after preliminary discussion of the complexity of the phenomenon of melting chemical compounds, two basic research methods are presented: calorimetric methods and thermo-optical method. The physical basis of the five main calorimetry techniques is now detailed (adiabatic calorimetry, differential thermal analysis – DTA, differential scanning calorimetry with heat compensation – DSC heat compensated, differential scanning calorimetry with heat flow – DSC heat flux and differential scanning calorimetry with temperature modulation – MDSC) and thermo-optical techniques used in phase transitions investigations. The advantages and disadvantages of these methods are shown in numerous examples and the accuracy attainable by the individual measuring techniques is compared.

Keywords: adiabatic calorimetry, DSC calorimetry with heat compensation, DSC calorimetry with heat flow, MDSC modulation calorimetry, differential thermal analysis DTA, liquid crystals, mesogens, rotational phases

Słowa kluczowe: kalorymetria adyabatyczna, kalorymetria DSC z kompensacją ciepła, kalorymetria DSC z przepływem ciepła, modulacyjna kalorymetria MDSC, różnicowa analiza termiczna DTA, ciekłe kryształy, mezogeny, fazy rotacyjne

---

---

## WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

DTA	- różnicowa analiza termiczna
DSC heat compensated	- różnicowa kalorymetria skaningowa z kompensacją ciepła
DSC heat flux	- różnicowa kalorymetria skaningowa z przepływem ciepła
MDSC	- modulacyjna różnicowa kalorymetria skaningowa
TOA	- analiza termooptyczna
XRD	- dyfrakcja promieni Roentgena
POM	- polaryzacyjna mikroskopia optyczna
SmB <sub>Cr</sub>	- krystaliczna faza smektyczna B
SmA <sub>d</sub>	- faza smektyczna A typu d
KI	- pierwsza faza krystaliczna
KII	- druga faza krystaliczna
KIII	- trzecia faza krystaliczna
SETARAM SetSys.	- przyrząd do badań termograwimetrycznych firmy SETARAM
METTLER TOLEDO DSC3	- przyrząd do badań kalorymetrycznych metodą DSC z przepływem ciepła firmy Mettler Toledo
MIT	- Instytut Technologiczny w Massachusetts
AC kalorymetria	- metoda kalorymetryczna z modulacją grzania
XEN-LCM2506	- chip realizujący nanokalorymetr metodą kalorymetrii AC
LINKAM	- firma produkująca mikroskopowe stoliki grzewcze z regulatorem temperatury
METTLER	- firma produkująca mikroskopowe stoliki grzewcze z regulatorem temperatury
INTEC	- firma produkująca mikroskopowe stoliki grzewcze z regulatorem temperatury
OSRAM BPW 21	- fotodioda
Onset	- metoda wyznaczania temperatury przemiany fazowej z przecięcia linii odcinkami stycznych do krzywej termograficznej
EPR	- elektronowy rezonans paramagnetyczny
SmA	- faza smektyczna A
SmC	- faza smektyczna C

## WPROWADZENIE – TOPNIENIE JAKO NAJBARDZIEJ ZŁOŻONY RODZAJ PRZEMIANY FAZOWEJ

Wszystkie opisane w literaturze związki chemiczne występują w trzech stanach skupienia: w fazie stałej, fazie ciekłej i fazie gazowej [1]. Jeśli obserwujemy brak którejś z tych faz, to jest to rzadki przypadek związany z brakiem trwałości tego związku w zakresie temperatur, w którym spodziewamy się występowania tej fazy.

Przemiany fazowe z termodynamicznego punktu widzenia najczęściej opisujemy korzystając z teorii Ehrenfesta [2]. Zgodnie z tą teorią w pierwszym przybliżeniu możemy wszystkie przemiany fazowe podzielić na dwie grupy: przemiany pierwszego (I) rodzaju oraz drugiego (II) rodzaju. Przewidywanych przez tę teorię przemian fazowych wyższych rzędów nie zaobserwowano, a nawet pokazano w literaturze, że nie mogą występować [3]. Natomiast w najprostszym energetycznym opisie problem przemian fazowych pierwszego rodzaju jest bardziej złożony. Przez przemiany te rozumiemy takie przejścia fazowe, którym towarzyszy niezerowe ciepło przemiany fazowej oraz niezerowa zmiana objętości. Parametrem, który ilościowo różnicuje te przejścia fazowe najczęściej jest wielkość towarzyszącej entalpii, nazywanej od czasów Blacka *ciepłem utajnionym* (ang. *laten heat*) [4]. Spośród obserwowanych procesów największą wartością ciepła przemiany fazowej charakteryzuje się proces parowania. Niemniej ze względu na dużą jednorodność tego procesu oraz fakt, że ilościowo proces ten możemy opisać teorią Troutona [1], badania procesów parowania pozostały już tylko domeną inżynierów. Natomiast najbardziej interesującym problemem badawczym i wciąż nie w pełni zrozumianym okazuje się proces topnienia. Jest to najbardziej energetyczna przemiana fazowa, nie wliczając w to oczywiście procesu parowania.

Topnienie jest procesem niezwykle złożonym. W jego wyniku wszystkie molekuły fazy stałej zyskują 3 stopnie swobody translacji oraz 3 stopnie swobody rotacji (bardziej poprawnie nazwanych reorientacjami [5]). Oczywiście tak jest w przypadku klasycznym. Problemem otwartym pozostaje fakt jak rozumiemy fazę stałą oraz czy wszystkie stopione ciecze są jednakowe pod względem dynamiki molekuł je tworzących. Oba zagadnienia są złożone.

Przez ciało stałe będziemy rozumieć fazę krystaliczną o ściśle określonej strukturze najczęściej opisywanej za pomocą symetrii grupy przestrzennej oraz wymiarów komórki elementarnej. W ramach fazy stałej możliwy jest polimorfizm, czyli możliwość tworzenia faz krystalicznych o różnych strukturach co objawia się najczęściej zmianą właściwości fizycznych i najczęściej zapisujemy ten fakt jako zmianę grupy przestrzennej. Takim przemianom fazowym często towarzyszy ciepło przemiany fazowej. Te przemiany fazowe nazywamy również przemianami typu porządek-nieporządek. Różnią się więc one stopniem uporządkowania molekuł w sieci krystalicznej. Właściwsze wydaje się nazywanie tych pośrednich faz krystalicznych *mezofazami* zgodnie z nomenklaturą Friedela [6] wprowadzoną prawie sto lat temu w 1922 roku. Przemiany takie charakteryzują się temperaturą przemiany fazowej, ciepłem przemiany fazowej oraz często zmianą właściwości optycznych (np. krysz-

tału optycznie dwuosiowego na jednoosiowy czy zmianą kierunku osi optycznych). Trudnym problemem jest kinetyka tego procesu. Bardzo często takie przemiany pomiędzy dwoma formami krystalicznymi, zwykle nazywanymi *polimorfami*, nie zachodzą do końca, co znacząco obniża dokładność wyznaczania ciepła przemian fazowych. Poza tym możliwa jest histereza temperatury, która jest źródłem niedokładności w opisie temperatury przemian fazowych podczas cyklu schładzania. Oczywiście właściwe, termodynamiczne, parametry przemian fazowych otrzymujemy jedynie w procesie ogrzewania podczas topnienia, lecz nie wszystkie mezofazy są tam widoczne. Dzięki procesowi histerezy temperatury topnienia, jej wartość można obniżyć nawet o 20 K. W ten sposób odsłania się obszar, w którym mogą wystąpić przejścia fazowe do dodatkowych mezofaz, widocznych tylko podczas procesu chłodzenia. Fazy takie nazywamy *monotropowymi*.

Dodatkowym problemem podczas obserwacji procesów topnienia i krzepnięcia są procesy *zeszklania*. Te procesy są najbardziej charakterystyczne dla cieczy utworzonych przez makromolekuły. Proces ten jest również obserwowany wśród molekuł o małej masie molowej, w szczególności o rozbudowanej strukturze. Procesy zeszklenia mogą dotyczyć nie tylko normalnej izotropowej cieczy, ale również tych częściowo nieuporządkowanych faz krystalicznych. Te rodzaje amorficznej fazy stałej są obecnie niezwykle intensywnie badane [7–9].

Pojęcie fazy ciekłej również wymaga uściślenia. Faza ciekła powstaje po uruchomieniu ruchów *translacyjnych* oraz *rotacyjnych* (*reorientacyjnych*) w molekułach tworzących fazę krystaliczną. Natomiast natura oddziaływań molekularnych, która była źródłem sił odpowiedzialnych za stabilność sieci krystalicznej, pozostawała w fazie ciekłej. Dlatego trudno porównywać właściwości soli stopionych (czyli tzw. *cieczy jonowych*), ciekłych metali (np. rtęci) z ciekłymi węglowodorami. Wg Ubellode [10] bardziej właściwsze niż nazwa ciecz byłoby używanie określenia *stopiony stan materii* (the molten state of matter) co oddaje podobieństwo w sensie natury oddziaływań do stanu krystalicznego. Mówiąc o ciekłach spotykamy się również w literaturze z pojęciem *cieczy anizotropowych*. Są nimi fazy utworzone przez molekuły, które posiadają pełną (lub częściowo ograniczoną) swobodę translacji, natomiast występuje pewne ograniczenie w ich reorientacji. Preferowany jest pewien kierunek ułożenia molekuł, zwany *directorem*. Faza taka odkryta przez Reinitzera w 1888 roku [11] została nazwana przez Lehmana *ciekłym kryształem* [12] ze względu na płynność i jednocześnie anizotropię właściwości optycznych. Nazwę tę możemy utożsamiać, z pewnymi wyjątkami, z pojęciem *mezofazy*. Natomiast nomenklatura IUPAC [13] wyraźnie pokazuje występujące pomiędzy nimi różnice. Bardziej ogólna jest nazwa mezofaza, obejmuje ona również kryształy ze swobodą rotacji (reorientacji), czyli *fazy rotacyjne*. Mezofaza to faza pośrednia, w której molekuły posiadają przynajmniej jeden stopień uporządkowania i przynajmniej jeden stopień nieuporządkowania (translacyjnego lub rotacyjnego). Natomiast pojęcie fazy ciekłokrystalicznej wyklucza przypadek pełnego uprządkowania translacyjnego, z zachowaniem nieuporządkowania rotacyjnego. W pozostałych przypadkach jest synonimem wyrażenia mezofaza.

## 1. METODY KALORYMETRYCZNE W BADANIACH PRZEMIAN FAZOWYCH

Badania procesu topnienia jak również innych przejść fazowych przeprowadza się przede wszystkim metodami kalorymetrycznymi. Nie tylko przemiany fazowe I rodzaju są tam wyraźnie widoczne. Również metody te często umożliwiają badanie przejść fazowych II rodzaju dla tych przypadków, gdy w temperaturze przemiany fazowej dochodzi do mierzalnej zmiany pojemności cieplnej badanego materiału. W praktyce możemy stosować różne metody i techniki badawcze. Świętosławski w swoim podręczniku z roku 1928 „Chemja Fizyczna” [14, 15] wyróżnia 3 rodzaje kalorymetrów: izotermiczne, adiabatyczne oraz zwykłe (obecnie za Kubaschewskim [16] nazywane izoperibolicznymi). Bardzo szczegółowo ten problem dyskutował Zielenkiewicz w swoich licznych publikacjach [17, 18].

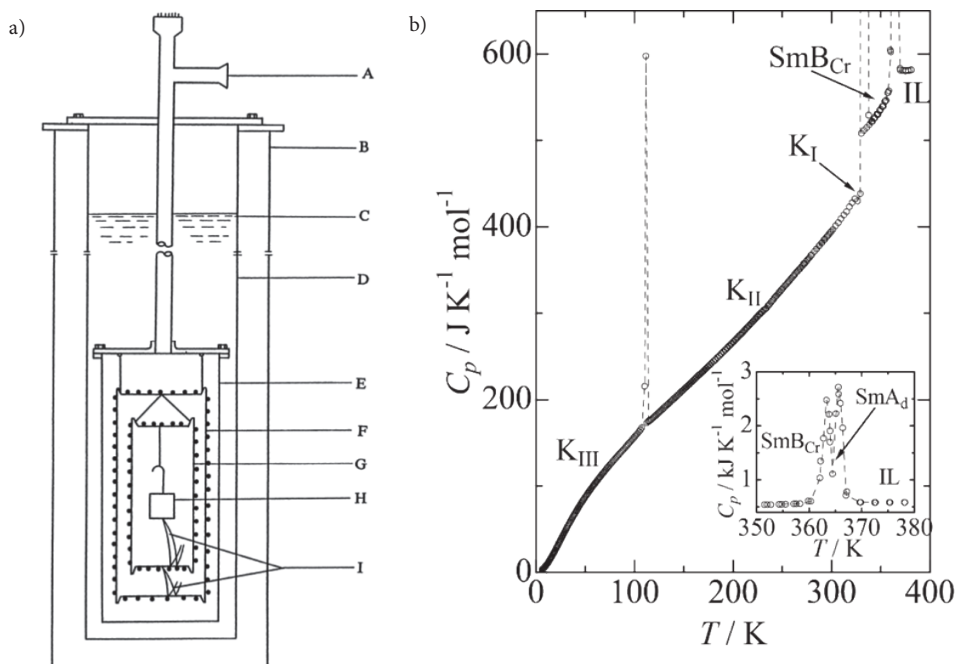
Z dzisiejszego punktu widzenia w badaniach kalorymetrycznych przejść fazowych za najczęściej stosowane (i być może najważniejsze) należy wyróżnić dwie podstawowe techniki. Metodę kalorymetrii adiabatycznej oraz metodę kalorymetrii skaningowej z modyfikacjami takimi jak: różnicowa analiza termiczna (DTA), różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) z kompensacją ciepła (*heat compencated* DSC), różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) z przepływem ciepła (*heat flux* DSC) oraz modulacyjna różnicowa kalorymetria skaningowa (MDSC).

### 1.1. METODA KALORYMETRII ADIABATYCZNEJ

Metoda ta obecnie uchodzi za najdokładniejszą, mierzącą w sposób bezpośredni pojemności cieplne badanych materiałów, entalpie przemian fazowych oraz ich temperatury. Jej wadami są: bardzo długi czas pomiaru (obecnie mierzony w dniach i tygodniach) oraz duża ilość substancji (około 2 g) niezbędna do precyzyjnego wyznaczenia parametrów termicznych. Metodę tę wynalazł Richards w roku 1905 [19, 20], pomimo iż najczęściej metodę tę kojarzymy z niskotemperaturowymi badaniami pojemności cieplnej metali w laboratorium Nernsta [21]. Należy tu podkreślić, że kalorymetr adiabatyczny został zbudowany już w pierwszym okresie działalności profesora Świętosławskiego w Warszawie w latach 20. ubiegłego wieku [15]. Większość stosowanych kalorymetrów adiabatycznych są konstrukcjami własnymi, zaprojektowanymi na potrzeby własnych specyficznych badań. W Polsce jest wiele takich konstrukcji. Do bardziej znanych należą kalorymetry w Zakładzie Badania Materii Miękkiej IFJ PAN w Krakowie [22, 23] oraz w Oddziale Niskich Temperatur i Nadprzewodnictwa INTiBS PAN we Wrocławiu [24, 25].

Najważniejszą cechą tego urządzenia jest minimalizacja straty ciepła związana z jej ucieczką poprzez ścianki naczynia pomiarowego. Praktycznie realizuje się to poprzez wprowadzenie szeregu warstw pośrednich (ekranów), odizolowanych cieplnie, których temperatura nadąża za temperaturą komory pomiarowej. Dodatkowo obniża się możliwość ucieczki ciepła poprzez wprowadzenie próżni pomiędzy ekra-

nami. Bardzo wiele takich konstrukcji zostało opisanych w literaturze. Rysunek 1a pokazuje przykładową budowę prostego kalorymetru adiabaticznego, który jednak zawiera wszystkie niezbędne elementy [26]. Są nimi: pompa wysokiej próżni (A), stalowa rama naczyń Dewara (B), zbiornik ciekłego azotu (C), naczynie Dewara (D), naczynie próżniowe (E), zewnętrzny płaszcz adiabaticzny (F), wewnętrzny płaszcz adiabaticzny (G), naczynie pomiarowe z próbką (H), termopary (I).



Rysunek 1. a) Schemat budowy typowego kalorymetru adiabaticznego (opis w tekście) [26]. b) Molowa pojemność cieplna 4-pentyloksybenzylideno-4'-chloroaniliny uzyskana metodą kalorymetrii adiabaticznej [27]

Figure 1. a) Construction diagram of a typical adiabatic calorimeter (description in the text) [26]. b) Molar heat capacity of 4-pentyloxybenzylidene-4'-chloroaniline obtained by adiabatic calorimetry [27]

Oczywiście urządzenia te są bardziej skomplikowane jeśli mają pracować w temperaturach „helowych”. Istotą współczesnych konstrukcji jest możliwość automatycznego śledzenia warunków równowagi termicznej za pomocą licznych czujników temperatury. Należy tu zaznaczyć, że obecnie pomiarem sterują komputery, co dodatkowo pokazuje niezwykłą pracowitość osób mierzących pojemności cieplne tą metodą w okresie przed automatyzacją procesu zbierania danych. Typowy wynik uzyskany tą techniką pokazuje Rysunek 1b. Przedstawia on temperaturową zależność molowej pojemności cieplnej 4-pentyloksybenzylideno-4'-chloroaniliny [27]. Wykres ten przedstawia przede wszystkim typowy kształt zależności temperaturowej pojemności cieplnej fazy stałej wyjaśniony ilościowo przez Debye'a [28].



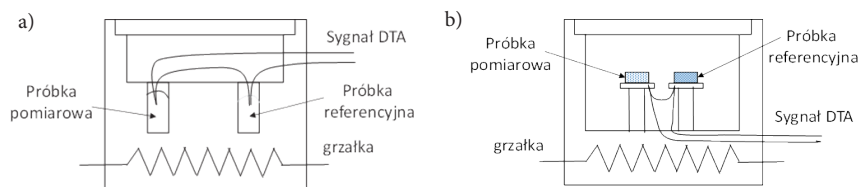
Natomiast z dzisiejszego punktu widzenia najbardziej istotne są te fragmenty, które odbiegają od zachowania klasycznego, czyli nieciągłości zmian pojemności cieplnej w pobliżu temperatury przemiany fazowej. Zaprezentowane pomiary pozwalają również bardzo precyzyjnie wyznaczyć entalpie przemian fazowych oraz ich temperatury. W tym eksperymencie zaobserwowano dwie mezofazy ( $SmB_{C_2}$ ,  $SmA_d$ ), trzy fazy krystaliczne (KI, KII i KIII) oraz oczywiście fazę izotropową. Identyfikację tych faz przeprowadzono na drodze rentgenografii (XRD) oraz optycznej mikroskopii polaryzacyjnej (POM) co zostało precyzyjnie udokumentowane w cytowanej pracy [27].

## 1.2. RÓŻNICOWA ANALIZA TERMICZNA (DTA)

Metoda ta jest modyfikacją analizy termicznej opisanej po raz pierwszy w literaturze przez Le Chatelier'a [29] i polegającej na pomiarze zmian temperatury w czasie dla próbki podgrzanej wstępnie do wysokiej temperatury, a następnie schładzanej. Ta technika była powszechnie stosowana do badania diagramów fazowych. Jej rozwinięciem i udokładnieniem było wprowadzenie drugiego pustego naczynka porównawczego i pomiar różnicy temperatur pomiędzy nimi, w warunkach umieszczenia ich w sposób symetryczny w piecu o regulowanej temperaturze. Technikę tę nazywamy dziś różnicową analizą termiczną (DTA). Wprowadził ją do literatury Robert-Austen w roku 1899 [30]. Typowy schemat budowy głowicy DTA przedstawia Rysunek 2a.

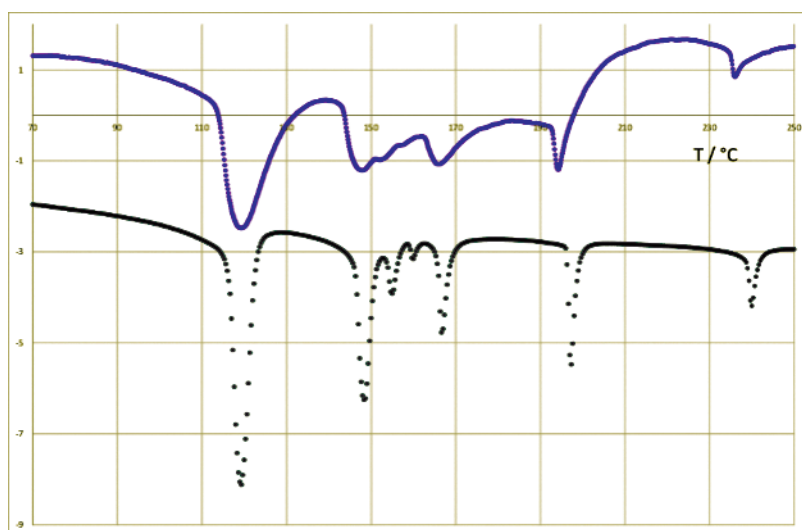
Dużym postępowaniem było rozseparowanie obu bliźniaczych naczyń pomiarowych oraz umieszczenie termopary pomiarowej pod stolikami na których umieszczano badane próbki [30]. Przedłużyło to czas „życia” termopar pomiarowych oraz umożliwiło właściwą ich kalibrację. Schemat budowy takiej głowicy przedstawia Rysunek 2b. Ta modyfikacja konstrukcji dała początek technice DSC z przepływem ciepła (*heat flux*).

Technika DTA nadaje się do pomiarów wstępnych, jak również do pomiarów w temperaturach bardzo wysokich. Jej głównym problemem jest szerokość powstających „pików” w punktach anomalii termicznych, które nie zanikają zbyt szybko ze względu na użycie materiałów o małym przewodnictwie cieplnym, którymi najczęściej są ceramiki.



Rysunek 2. a) Schemat klasycznego przyrządu DTA. Termopary umieszczone są w próbce pomiarowej oraz referencyjnej. b) Schemat urządzenia DTA typu Boersma [31] z termoparami umieszczonymi pod dnem rozseparowanych naczyń pomiarowych (wg [32])

Figure 2. a) Diagram of a classic DTA instrument. Thermocouples are placed in the measuring and reference sample. b) Diagram of a Boersma type DTA [31] with thermocouples located under the bottom of separated measuring vessels (according to [32])



Rysunek 3. Termogram DTA (górny wykres) oraz DSC z przepływem ciepła (heat flux) substancji mezogennej bis-(4'-heptyloksybenzal)-1,4-fenyldiaminy

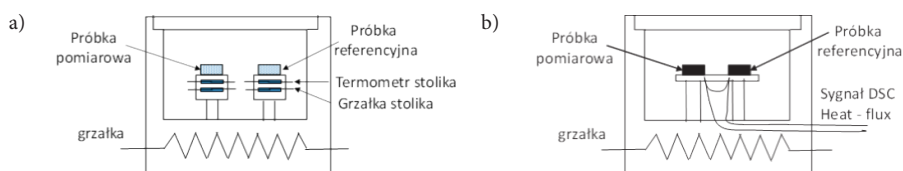
Figure 3. DTA thermogram (upper graph) and DSC with heat flux of mesogenic Bis-(4'-heptyloxybenzal)-1,4-phenyldiamine

Jakość otrzymywanych wyników klasyczną metodą DTA ilustruje Rysunek 3. Przedstawiono na nim dwa termogramy tej samej substancji, bis-(4'-heptyloksybenzal)-1,4-fenyldiaminy. Wykres górny został otrzymany w pomiarze na klasycznym DTA, który w sprzężeniu z termowagą stanowi zestaw SETARAM SetSys. Drugi, dolny wykres, otrzymano z pomiaru na przyrządzie Mettler Toledo DSC3 metodą DSC z przepływem ciepła (*heat-flux*). Z tych wykresów wynika, że obie metody identyfikują wszystkie 7 przejść fazowych I rodzaju, jak również iż temperatury tych przejść fazowych są podobne. Na wykresie widać również podstawowe wady metody DTA: dużą szerokość „pików” oraz nakładanie się blisko siebie znajdujących się przemian fazowych co uniemożliwia oszacowanie ich entalpii.

### 1.3. RÓŻNICOWA KALORYMETRIA SKANINGOWA (DSC) Z KOMPENSACJĄ CIEPŁA (ANG. *HEAT COMPENSATED*)

Metoda ta jest podobna do metody DTA, ale w przeciwieństwie do niej celem głównym nie jest pomiar pojawiającej się różnicy temperatur między próbką pomiarową a próbką referencyjną, natomiast metoda ta wykorzystuje tę różnicę temperatur do sterowania mocą podawaną na próbkę, aby „wyzerować” mierzalny gradient temperatur. Czyli jest mierzony rzeczywisty efekt cieplny dostarczony do próbki, aby obie próbki (pomiarowa i referencyjna) miały przez cały czas tę samą temperaturę. W ten sposób mierzone dodatkowe ciepło jest miarą pojemności cieplnej oraz ciepła przemian fazowych I rodzaju. Schemat budowy głowicy kalorymetru typu DSC z kompensacją ciepła przedstawia Rysunek 4a. Istotną cechą budowy jest obecność, w obu platynowych podstawkach, dwóch izolowanych taśm platynowych, z których jedna jest czujnikiem temperatury, a druga jest grzałką. Dzięki takiej konstrukcji gradient temperatury możemy kompensować podgrzewając każdą z podstawek, co umożliwia pomiar mocy cieplnej podczas grzania i chłodzenia oraz dla procesów egzo i endotermicznych.

Metoda ta powstała w laboratoriach firmy Perkin Elmer i za jej twórcę uznajemy O'Neill'a [33–35]. Technika ta jest prawdziwą metodą kalorymetryczną, gdyż mierzy rzeczywiste efekty cieplne.



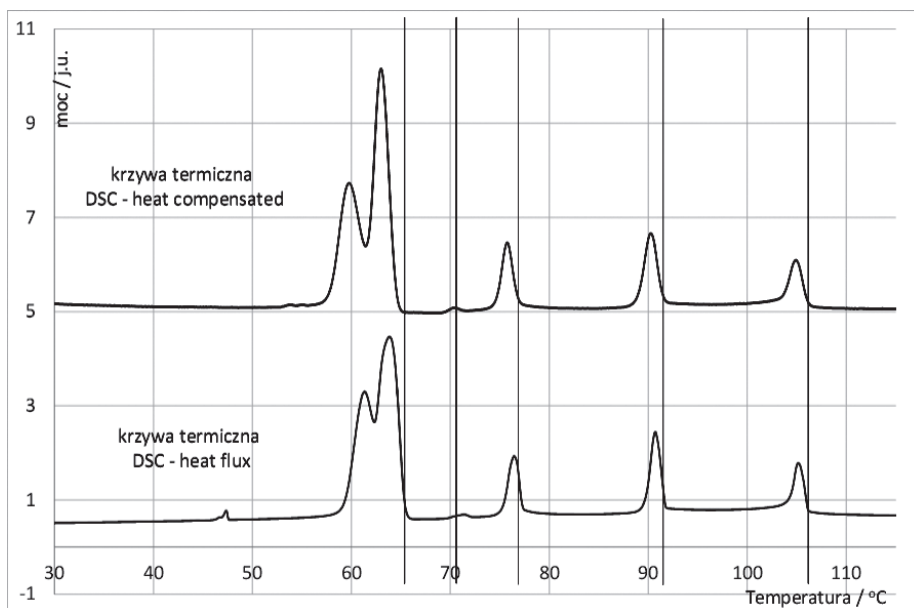
Rysunek 4. a) Schemat budowy głowicy pomiarowej kalorymetru skaningowego DSC z kompensacją ciepła (heat compensated). b) Schemat budowy głowicy pomiarowej kalorymetru skaningowego DSC z przepływem ciepła (ang. *heat-flux*)

Figure 4. a) Construction scheme of DSC scanning calorimeter with heat compensated. b) Schematic diagram of the DSC scanning calorimeter measuring head with heat flow (heat-flux)

### 1.4. RÓŻNICOWA KALORYMETRIA SKANINGOWA (DSC) Z PRZEPLYWEM CIEPŁA (ANG. *HEAT FLUX*)

Metoda ta rozwinęła się w oparciu o technikę DTA, którą po pewnych udoskonaleniach konstrukcyjnych oraz dzięki rozwojowi elektroniki oraz informatyki udało się doprowadzić do poziomu zapewniającego konkurencyjność w stosunku do metody DSC z kompensacją ciepła. Schemat głowicy tego urządzenia przedstawia Rysunek 4b. Najważniejszą zmianą, jest to iż obie platynowe podstawki umieszczone są na wspólnym metalowym podłożu dającym możliwość w miarę szybkiego przepływu ciepła, co zapewnia znaczące zmniejszenie szerokości połówkowej „pików” termicznych. Grubość tego podłoża nie może jednak być zbyt duża, aby

nie zlikwidować sygnału gradientu temperatury. Z głowicy wychodzi tylko jeden sygnał, który jest poddany obróbce cyfrowej zgodnie z parametrami kalibracji. Wykorzystuje się tu efekt zależności tego sygnału kalorymetrycznego ( $\Delta T$ ) od masy próbki, ciepła przemiany fazowej oraz aktualnej temperatury. Wszystkie nieliniowości korygowane są numerycznie. Dzięki temu wyniki tą metodą w pełni przypominają wyniki otrzymane techniką DSC z kompensacją ciepła. Wniosek ten ilustruje Rysunek 5, na którym przedstawiono wyniki pomiarów nonanolanu 4-oktyloksy-4'-hydroksyazobenzenu (MP-8-9) obu metodami DSC. Wykres górny otrzymano za pomocą techniki DSC z kompensacją ciepła na przyrządzie PERKIN ELMER DSC7, a dolny zmierzony został techniką DSC z przepływem ciepła na przyrządzie METTLER TOLEDO DSC3. Praktycznie nie widać różnicy w jakości otrzymanych wyników. Obie metody identyfikują 6 przemian fazowych o tych samych parametrach (temperaturze oraz entalpii).



Rysunek 5. Termogramy nonanolanu 4-oktyloksy-4'-hydroksyazobenzenu (MP-8-9) otrzymane metodą kalorymetrii DSC z kompensacją ciepła (krzywa górna) oraz metodą kalorymetrii DSC z przepływem ciepła (krzywa dolna)

Figure 5. Thermograms of 4-octyloxy-4'-hydroxyazobenzene nonanoate (MP-8-9) obtained by DSC calorimetry with heat compensation (upper curve) and DSC calorimetry with heat flow (bottom curve)

### 1.5. RÓŻNICOWA MODULACYJNA KALORYMETRIA SKANINGOWA (MDSC)

Metoda ta jest najnowszą modyfikacją aparaturową ale również software-ową jaka przeniknęła w obecnym wieku do klasycznej aparatury DSC. Jej źródłem jest tzw. kalorymetria AC, którą wprowadził do współczesnej metodologii pomiarowej

Kraftmakher [36]. W swoich publikacjach przeglądowych [37, 38] podkreśla, że pomysł tych pomiarów powstał jeszcze w latach 20. w laboratorium Corbino [39], natomiast ze względu na ówczesny stan elektroniki rozwijanie tej metodologii nie było możliwe. Dopiero w latach 70. ubiegłego wieku w MIT, w oparciu o wcześniejsze wyniki Kraftmakhera, skonstruowano aparaturę pozwalającą tą techniką badać zagadnienia związane z krytycznością przemian fazowych [40–42]. W technice tej można było bardzo precyzyjnie mierzyć temperaturę oraz pojemności cieplne w pobliżu przemian fazowych co jest warunkiem niezbędnym do opisu przejść fazowych za pomocą indeksów krytycznych.

Istota metody jest następująca. Do bardzo cienkiej próbki (np. w postaci pastylki) przymocowuje się z jednej strony małą grzałkę, a z drugiej strony czuły termometr. Następnie do grzałki podłącza się sygnał zmienny o ściśle określonej częstotliwości. Eksperyment polega na pomiarze amplitudy zmian temperatury oraz jej fazy względem podawanego sygnału napięciowego. Z tych danych możemy precyzyjnie wyznaczyć pojemność cieplną tej próbki. Niestety dokładność zmniejsza się wraz z przybliżeniem się ku temperaturze przemiany fazowej, gdyż amplituda zmian temperatury jest odwrotnie proporcjonalna do pojemności cieplnej. Dlatego niekiedy w najbliższym otoczeniu przemiany fazowej zmienia się technikę pomiaru na podawanie ściśle określonej porcji energii i pomiarze przyrostu temperatury, podobnie jak w pomiarach kalorymetrii adiabatycznej [43]. W metodzie kalorymetrii AC częstość sygnału na grzałce dobiera się doświadczalnie, aby straty ciepła były minimalne. Aparatura pomiarowa w kalorymetrii AC była wytwarzana w wielu laboratoriach i nie jest komercyjną.

Technikę tę firmy komercyjne przeniosły do aparatury DSC tworząc tzw. metodę MDSC. Praktycznie wszystkie aparaty DSC mogłyby stosować tę technikę. Polega to na nałożeniu na liniowy wzrost temperatury głowicy sygnału zmiennego o małej amplitudzie. Wyniki uzyskiwane w tych pomiarach są bardzo mocno uzależnione od dodatkowego oprogramowania, co powoduje, że ta technika jest wciąż bardzo mało popularna [44].

Postęp w elektronice jest tak olbrzymi, iż obecnie produkowane są komercyjnie chipy, np. XEN-LCM2506, które są głowicą pomiarową do metody kalorymetrii AC znanej pod nazwą nanokalorymetrii. Dzięki temu można samemu skonstruować aparat do badań kalorymetrycznych w skali nano [45].

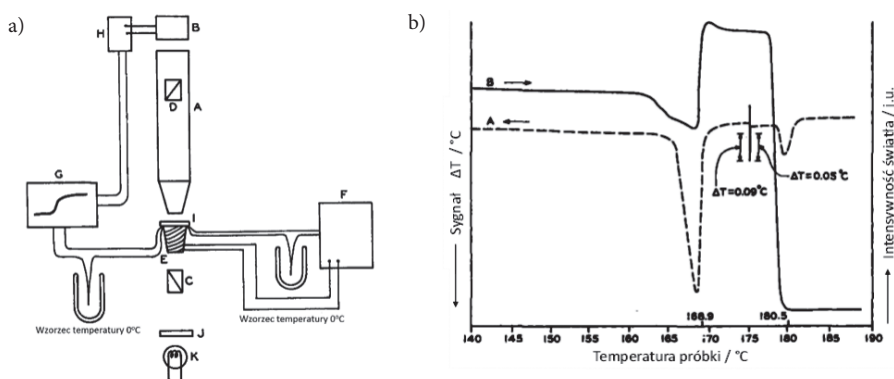
## 2. METODA OPTYCZNEJ MIKROSKOPII POLARYZACYJNEJ W BADANIACH PRZEMIAN FAZOWYCH

Jak już było wspomniane powyżej przemianom fazowym towarzyszą nie tylko anomalie termiczne, ale również zmiana struktury krystalicznej, która szczególnie dobrze widoczna jest w świetle spolaryzowanym. Obrazy takich tekstur można spotkać już w literaturze XIX-wiecznej. Przykładem może być zestaw dla ogromnej grupy kryształów związków organicznych opublikowany przez Lehmana

w 2-tomowym dziele *Molekular Physik* wydanym w latach 1988–1989, czyli przed erą badań rentgenowskich [46]. Wynika z nich, iż śledzenie zmian obrazów tekstur jest również dobrą metodą badania przemian fazowych. Wciąż najlepszym przyrządem optycznym jest oko ludzkie i stąd najczęściej stosowane obserwacje procesów topnienia za pomocą powszechnie stosowanego stolika Boetiusa. Jest to bardzo żmudna praca wymagająca cierpliwości i nie zawsze pozwalająca precyzyjnie wyznaczyć temperaturę przejścia fazowego. Dlatego gdy tylko rozwój elektroniki osiągnął pewien poziom rozpoczęto poszukiwanie metod zastąpienia obserwacji pomiarami aparaturowymi.

### 2.1. ZASADY POMIARÓW METODĄ ANALIZY TERMOOPTYCZNEJ (TOA)

Automatyzację obserwacji procesów topnienia wprowadził Barrall II w latach 60-tych, w okresie powstawania metody DSC – z kompensacją ciepła [47–49]. Stosowana metoda była bardzo prosta i została przedstawiona na Rysunku 6a [47, 48]. Stolik grzewczy z regulacją temperatury oraz czujnikiem temperatury umieszczano w świetle mikroskopu polaryzacyjnego. Dodatkowo w wiązce światła wychodzącej z obiektywu mikroskopowego umieszczano fotodiodę. Oba sygnały wprowadzano na rejestrator x-y uzyskując termogram, czyli zależność temperaturową intensywności światła wychodzącego z próbki, opisujący procesy przejść fazowych. Taki termogram ilustruje Rysunek 6b [49].

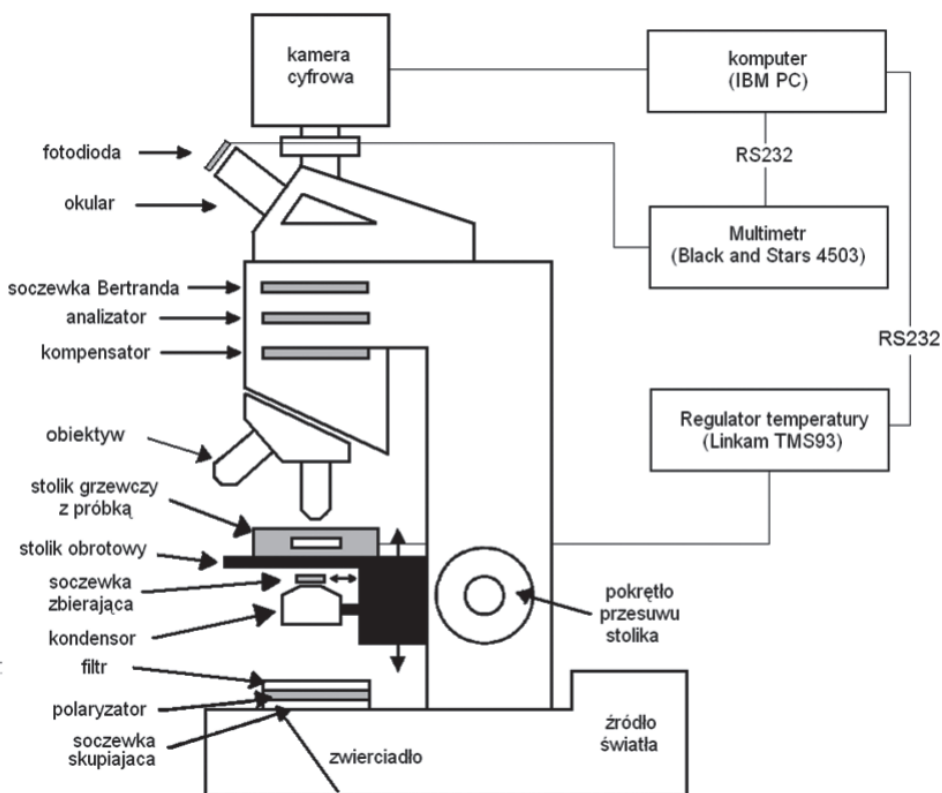


Rysunek 6. (a) Schemat aparatury Baralla II do badań termooptycznych (TOA). Mikroskop (A), fotokomórka (B), polaryzator (C), analizator (D), stolik grzewczy (E), regulator temperatury (F), rejestrator x-y (G), wzmacniacz fotokomórki (H), próbka (I), filtr (J), źródło światła (K) [49]. (b) Termogram TOA anizaldazyny wraz termogramem DTA wg Baralla II [49]

Figure 6. (a) Diagram of Barall II' apparatus for thermo-optic research (TOA). Microscope (A), photocell (B), polarizer (C), analyzer (D), heating table (E), temperature controller (F), recorder xy (G), photocell amplifier (H), sample (I), filter (J), the light source (K) [49]. (b) Thermogram of TOA anizaldazine with a DTA thermogram according to Barall II [49]

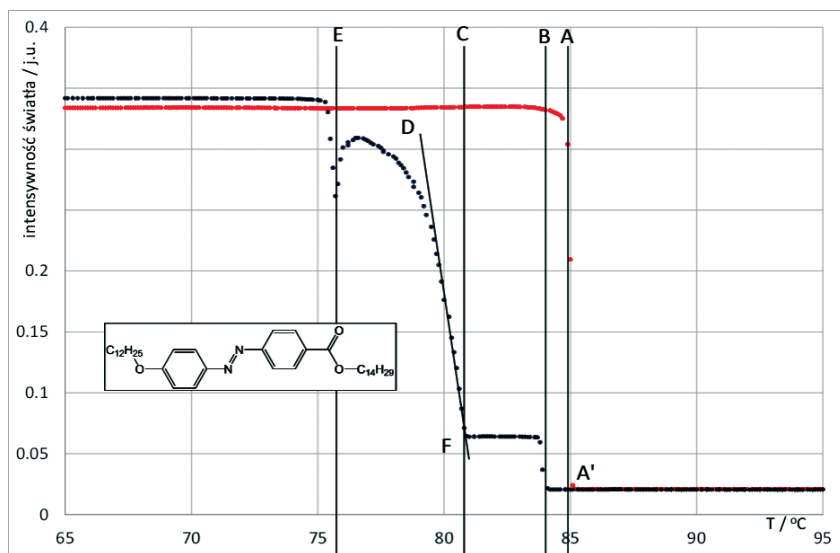
Postęp elektroniki pozwolił zastąpić rejestrator x-y komputerem, co w sposób radykalny ułatwiło rejestrację cyfrową wyników oraz umożliwiło stosowanie metod statystycznych do interpretacji obserwowanych procesów. Urządzenie do takich obserwacji było nawet produkowane komercyjnie jako dodatkowy osprzęt do stolika grzewczego typu Mettler F80. Metoda ta została również uznana za jedną z metod analizy termicznej i opisana w klasycznym dziele „Handbook of Calorimetry Vol. I” [50].

Obecnie technika ta jest stosowana w bardzo wielu laboratoriach ciekłokrystalicznych [52–55]. W szczególności w badaniach efektów elektrooptycznych faz ciekłokrystalicznych. Wiele takich pomiarów wykonano np. w laboratorium prof. Coles’a na Uniwersytecie w Manchester [51]. Obecnie w Polsce powszechnie tę technikę stosuje, jako metodę podstawową i komplementarną do DSC, laboratorium prof. Chruściela na Uniwersytecie Podlaskim [55] oraz Laboratorium Ciekłokrystaliczne na Uniwersytecie Wrocławskim [53].



Rysunek 7. Schemat budowy aparatury TOA stosowane w Laboratorium Ciekłych Kryształów na Uniwersytecie Wrocławskim [53, 62]

Figure 7. Construction diagram of TOA equipment used in the Laboratory of Liquid Crystals at the University of Wrocław [53, 62]



Rysunek 8. Termogram TOA (E)-4-((4'-dodecyloksyfenylo)diazenylo)benzoesu tetradecylu  
 Figure 8. TOA thermogram (E) tetradecyl 4-((4'-dodecylphenyl)diazenyl)benzoate

W dzisiejszych czasach zestaw do pomiarów TOA można zbudować w niezwykle prosty sposób (Rys. 7). Wymagany jest optyczny mikroskop polaryzacyjny (POM), stolik grzewczy z regulatorem temperatury oraz multimetr. Stolik grzewczy może być własnej konstrukcji lub komercyjny (np. LINKAM, METTLER, INSTEC). W światło mikroskopu możemy wprowadzić fotodiody (np. OSRAM BPW 21), którą podłączamy do multimetru cyfrowego. Multimetr ten jak również regulator temperatury stolika grzewczego łączymy z komputerem i za pomocą odpowiedniego oprogramowania rejestrujemy zależność temperaturową intensywności światła przechodzącego przez mikroskop. Schemat takiego zestawu stosowanego na Uniwersytecie Wrocławskim przedstawia Rysunek 7 [53], a typowy termogram Rysunek 8. Przedstawia on właściwości termiczne (E)-4-((4'-dodecyloksyfenylo)diazenylo)benzoesu tetradecylu.

Rysunek 8 wyraźnie opisuje właściwości termiczne związku ciekłokrystalicznego o stosunkowo prostej budowie. Przede wszystkim wyraźnie widać, że występujące dwie mezofazy są monotropowe. Punkty czerwone opisują proces topnienia. Tylko 3 punkty przedstawiają moment współistnienia dwóch faz: krystalicznej i izotropowej. Ta zależność jest jedną z najważniejszych cech tej metody badawczej (TOA) i pozwala potwierdzić czystość badanego związku, w tym również brak śladów rozpuszczalnika. W metodzie tej możemy przyjąć, że związek jest rzeczywiście czysty, gdy różnica temperatur pomiędzy punktami A i A' zawiera się w przedziale 0,3 K. Najważniejszą cechą tej metody jest to, że te pomiary możemy przeprowadzać bez utraty dokładności mierzonego sygnału nawet przy niezwykle małych szybkościach „skanu temperatury” np. 0,2 K/min eliminując w ten sposób problemy



przewodnictwa ciepła. W technice tej jest możliwe również automatyczne wyznaczenie temperatury topnienia w postaci tzw. „onset”-u, powszechnie stosowanego w metodach DSC. Podczas chłodzenia (niebieskie punkty) wyraźnie widać, że około 1 K poniżej temperatury topnienia pojawia się pierwsza mezofaza, która została jednoznacznie zidentyfikowana metodą tekstur ciekłokrystalicznych (POM) jako faza smektyczna A. W tym przypadku niska wartość intensywności światła jest związana z powstaniem tzw. tekstury homeotropowej, czyli prostopadłego ułożenia molekuł względem powierzchni stolika, a równoległego względem padającej wiązki światła. Około 82°C pojawia się faza smektyczna C. Jest to bardzo często przejście II rodzaju, niewidoczne metodą DSC. Natomiast w tej geometrii pomiaru przemiana fazowa jest widoczna niezwykle wyraźnie. Liniowy wzrost intensywności jest związany z powstaniem tekstury smugowej, w miejsce homeotropowej, z pojawieniem się coraz większego kontrastu. Ten proces jest prawie liniowy i dobrze opisany linią DF na rysunku. Linia E przedstawia proces krystalizacji. Bardzo często ten proces nie jest tak ostry, ale zachodzi w pewnym zakresie temperatur. Widać wtedy wyraźnie tzw. front fazowy. Natomiast w przypadku faz przechłodzonych, będących w stanie metatrwałym, przejście do fazy krystalicznej, stabilnej termodynamicznie, odbywa się bardzo szybko co widzimy jako ostrą przemianę fazową.

W pomiarach tych nie jest istotna wartość obserwowanej intensywności światła, ale jej zmiana. Dlatego być może lepszym opisem byłoby rejestrowanie temperaturowej zależności pochodnej intensywności po temperaturze (podobnie jak w metodzie EPR). Nie wnosi to jednak istotnych danych w badaniu przemian fazowych. Nawet rejestracja zwykłej intensywności światła przechodzącego przez mikroskop polaryzacyjny jest wystarczająca do właściwej interpretacji sytuacji fazowej.

Należy jednak zauważyć, że dzięki powszechnemu zastosowaniu kamer cyfrowych w badaniach ciekłokrystalicznych przemian fazowych w literaturze obserwujemy próby stosowania technik statystycznej obróbki obrazu [56–59]. Bardzo ciekawe jest sprzężenie pomiaru termooptycznego (TOA) z jednoczesnym użyciem orientującego zmiennego pola elektrycznego. Taki eksperyment może być wykorzystany do badania polimorfizmu mezofaz [60, 61].

## 2.2. ZASTOSOWANIE METODY TOA W BADANIACH PROCESÓW TOPNIENIA

Metoda TOA charakteryzuje się następującymi właściwościami:

- Pozwala dokładnie wyznaczyć temperaturę przemiany fazowej zarówno I rodzaju jak i II rodzaju pod warunkiem występowania wyraźnych zmian tekstury w świetle spolaryzowanym. Daje również możliwość automatyzacji tej procedury.
- Umożliwia badanie przemian fazowych przy bardzo małych szybkościach grzania i chłodzenia (w metodzie DSC ta procedura znacząco obniża wartość sygnału kalorymetrycznego).

- Umożliwia dokładnie wyznaczać zakres występowania faz wąskozakresowych (np.  $\Delta T=1^\circ\text{C}$ ) poprzez obniżenie szybkości skanu do  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  oraz niżej. Nie jest to możliwe w metodzie DSC.
- Daje możliwość badania (przy odpowiedniej geometrii tekstury) mezogenych przejść fazowych, również tych II rodzaju, niewidocznych metodami kalorymetrii DSC (np. SmA-SmC przy teksturze homeotropowej).
- Pozwala dokładnie wyznaczyć zakres obszaru dwufazowego, co umożliwia automatyzację określania rzeczywistej temperatury przemiany fazowej jak również określenia czystości badanego związku.
- Podstawową wadą tej metody jest brak powtarzalności wartości sygnału (intensywność przechodzącego światła) dla tej samej substancji w innej celce pomiarowej.

## PODSUMOWANIE

Metoda termooptyczna (TOA) jest niezwykle przydatną metodą szybkiej rejestracji (i często identyfikacji) przemian fazowych w fazie skondensowanej. Przy codziennym, rutynowym jej stosowaniu staje się niezwykle cenna, w szczególności w badaniach faz ciekłokrystalicznych. Najważniejsze, że jest to metoda komplementarna do stosowanych powszechnie w tym celu metod kalorymetrycznych (głównie metod DSC). Ponieważ w badaniach przemian fazowych najczęściej dany proces chcielibyśmy zrozumieć pod kątem mechanizmu pojawiającego się zjawiska, dlatego tę metodę (TOA) możemy traktować jako komplementarny do metody kalorymetrycznej DSC sposób potwierdzenia obecności przemiany fazowej. Na podstawie tych dwóch metod możemy projektować dalsze metody badań, często dużo bardziej czasochłonne lub wymagające znacznie większej ilości badanego materiału.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P.W. Atkins, *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 2003.
- [2] P. Ehrenfest, Proc. Acad. Sci. Amsterdam., 1933, **36**, 153.
- [3] I.P. Bazarow, W.W. Kondarenko, Zh. Phys.Khim., 1996, **70(7)**, 1198.
- [4] K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna I*, PWN, Warszawa 2005.
- [5] *Fizyka chemiczna*, J. Janik (Red.), PWN, Warszawa 1989.
- [6] G. Friedel, Ann. de Phys. 1922, **18**, 273.
- [7] G. Floudas, M. Paluch, A. Grzybowski, K.L. Ngai, *Molecular dynamics of glass-forming systems. Effects of pressure*, Springer Verlag, Berlin 2011.
- [8] J.V. Selinger, *Introduction to the theory of soft matter. From ideal gases to liquid crystals*, Springer Verlag, Berlin 2016.
- [9] J. Šesták, J.J. Mareš, P. Hubík, *Glassy, amorphous and nano-crystalline materials*, Vol. 8., *Thermal physics, analysis, structure and properties*, Springer, Dordrecht 2011.
- [10] A.R. Ubbelohde, *Molten state of matter: Melting and crystal structure*, Wiley, Chichester 1978.

- [11] F.O. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, 1888, **9**, 421.
- [12] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.*, 1889, **4**, 462.
- [13] M. Barón, *Pure Appl. Chem.*, 2001, **73**, 845.
- [14] W. Świętosławski, *Chemija fizyczna*, T. 3, *Termochemija*, Trzaska, Evert & Michalski, Warszawa 1928.
- [15] W. Świętosławski, *Microcalorimetry*, Reinhold Publ. Corp., New York 1946.
- [16] O. Kubaschewski, E.L.I. Evans, C.B. Alock, *Metallurgical thermochemistry*, 4th ed., rev., Pergamon Press, Oxford 1967.
- [17] W. Zielenkiewicz, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2008, **91(2)**, 663.
- [18] W. Zielenkiewicz, E. Margas, *Theory of calorimetry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2002.
- [19] T.W. Richards, L.J. Henderson, G.S. Forbes, *Proc. Am. Acad. Soc.*, 1905, **41**, 11.
- [20] T.W. Richards, L.J. Henderson, G.S. Forbes, *Z. Phys. Chem.*, 1905, **52**, 560.
- [21] W. Nernst, *Ann. Phys.*, 1911, **341**, 395.
- [22] J. Mayer, T. Waluga, Report No 750.PL, IFJ, Kraków, 1971.
- [23] T. Grzybek, J.A. Janik, J. Mayer, G. Pytasz, M. Rachwalska, T. Waluga, *Phys. Status Solidi A*, 1973, **16**, K165.
- [24] Z. Biegański, B. Staliński, *Fizyka i chemia ciała stałego: wybrane zagadnienia*, (Red. B. Staliński), Zakład Narodowy im. Ossolinskich, Wrocław 1977.
- [25] Z. Biegański, *Phys. Chem.*, 1972, **76(11)**, 1183.
- [26] Z.-C. Tan, G.-Y. Sun, Y.-J. Song, L. Wang, J.-Rn. Han, Y.-S. Liu, M. Wang, *D. Thermochim. Acta*, 2000, **352-353**, 247.
- [27] Y. Yamamura, T. Murakoshi, S. Iwagaki, N. Osiecka, H. Saitoh, M. Hishida, Z. Galewski, M. Masalska-Arodź, K. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 19434.
- [28] P. Debye, *Ann. Phys.*, 1912, **39**, 789.
- [29] H.L. Le Chatelier, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1887, **104**, 1443.
- [30] W.C. Roberts-Austen, *Proc. Inst. Mech. Engn.*, 1899, 35.
- [31] S.L. Boersma, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1955, **38**, 281.
- [32] M. Wagner, *Thermal Analysis in Practice*, Mettler, Toledo 2009.
- [33] E.S. Watson, M.J. O'Neill, J. Justin, N. Brenner, *Anal. Chem.*, 1964, **36(7)**, 1233.
- [34] M.J. O'Neill, *Anal. Chem.*, 1964, **36(7)**, 1238.
- [35] M.J. O'Neill, *Anal. Chem.*, 1966, **38(10)**, 1331.
- [36] Y.A. Kraftmakher, *Zh. Prikl. Mekhan. Tekhn. Fiz.*, 1962, **5**, 176.
- [37] Y.A. Kraftmakher, *Modulation calorimetry: theory and applications*, Springer, Berlin 2004.
- [38] Y.A. Kraftmakher, *Modulation calorimetry and related techniques*, Elsevier, Amsterdam 2002.
- [39] O.M. Corbino, *Phys. Z.*, 1910, **4**, 13.
- [40] P.F. Sulliva, G. Seidel, *Phys. Rev.*, 1968, **173**, 679.
- [41] J.D. Baloga, C.W. Garland, *Rev. Sci. Instrum.*, 1977, **48**, 105.
- [42] J.M. Viner, D. Lamey, C.C. Huang, *Phys. Rev.*, 1983, **A28**, 2433.
- [43] H. Yao, K. Ema, C.W. Garland, *Rev. Sci. Instrum.*, 1998, **69(1)**, 172.
- [44] B. Wunderlich, *Thermal analysis of polymeric materials*, Springer Verlag, Berlin 2005.
- [45] J. Lerchner, A. Wolf, G. Wolf, V. Baier, E. Kessler, M. Nietzsche, M. Krugel, *Thermochim. Acta*, 2006, **445**, 144.
- [46] O. Lehmann, *Molekular Physik*, 2 Bde, Leipzig, 1888-89.
- [47] E.M. Barrall II, E.J. Gallegos, *J. Polym. Soc.*, 1967, **A-2(5)**, 113.
- [48] E.M. Barrall II, J.F. Johnson, *Thermochim. Acta*, 1972, **5(1)**, 41.
- [49] E.M. Barrall II, R.S. Porter, J.F. Johnson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1967, **3**, 103.
- [50] H.G. Wiedemann, S. Felder-Casagrande, *Handbook of thermal analysis and calorimetry*, Vol. 1, M.E. Brown (Red.), Elsevier, Amsterdam 2003.

- [51] H.J. Coles, R. Simon, *Recent Advances in Liquid Crystals*, L.L. Chapoy (Red.), Elsevier, Amsterdam 1984.
- [52] A. Saipa, F. Giesselmann, *Liq. Cryst.*, 2002, **29**, 347.
- [53] J. Godzwon, Z. Galewski, *Metody komplementarne w badaniach faz skondensowanych*, J. Chruściel, A. Szytuła, W. Zając (Red.), Wydawnictwo Akademii Podlaskiej, Siedlce 2008.
- [54] Z. Galewski, H.J. Coles, *J. Mol. Liq.*, 1999, **79**, 77.
- [55] J. Chruściel, S. Zalewski, M.D. Ossowska-Chruściel, A. Filiks, A. Rudzki, *Komplementarne metody badań przemian fazowych*, E. Mikuli, A. Migdał-Mikuli (Red.), Wyd. Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2006.
- [56] S. Sreehari Sastry, K. Mallika, B. Gouri Shankara Eao, Ha Sie Tiong, S. Lakshminarayana, *Liq. Cryst.*, 2012, **39**, 695.
- [57] S. Sreehari Sastry, K. Mallika, B. Gouri Shankara rao, Ha Sie Tiong, S. Lakshminarayana, *Liq. Cryst.*, 2012, **39**, 415.
- [58] J. Strauss, A. Hoischen, H.S. Kitzerow, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2005, **439**, 281.
- [59] N. Osiecka, Z. Galewski, M. Massalska-Arodź, *Thermochim. Acta*, 2017, **655**, 106.
- [60] H. Orlikowska, S. Bartkiewicz, *Aparatura Badawcza i Dydaktyczna*, 2016, **3**, 135.
- [61] H. Orlikowska, A. Sobolewska, A. Miniewicz, S. Bartkiewicz, *Liq. Cryst.*, 2017, **44(7)**, 1157.
- [62] I. Dierking, *Textures of liquid crystals*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2003.

Praca wpłynęła 8 kwietnia 2019 roku