

Analiza termiczna – interpretacja krzywych (cz. III)

Krzywe DSC i krzywe otrzymywane za pomocą innych technik analizy termicznej

Dr Markus Schubnell

W przypadku wielu praktycznych badań wykonanie pojedynczego pomiaru DSC nie wystarczy, aby ocenić właściwości cieplne próbki. Wykonanie dodatkowych pomiarów przy pomocy innych technik analizy termicznej takich jak analiza termogravimetryczna (TGA), analiza termomechaniczna (TMA) i dynamiczna analiza mechaniczna (DMA) pozwala uzyskać bardziej szczegółowe informacje. W niniejszym artykule omówiliśmy kilka praktycznych przykładów.

Wprowadzenie

Technika DSC jest sprawdzoną metodą, która jest powszechnie wykorzystywana w przemyśle i w badaniach naukowych. Badania DSC dostarczają wiele ważnych informacji o materiałach w stosunkowo krótkim czasie, praktycznie bez żadnego znaczącego wysiłku. Czasami podczas interpretacji krzywych DSC materiałów mogą pojawiać się wątpliwości. Na przykład, co dokładnie oznaczają różne schodki i piki? W takich sytuacjach do prawidłowej interpretacji wyników i wyciągnięcia właściwych wniosków potrzebne są dodatkowe informacje. Istnieją dwie główne strategie.

• Wykonanie dodatkowych pomiarów DSC z różnymi parametrami eksperymentalnymi, na przykład wykorzystując inne warunki grzania i chłodzenia, DSC z modulacją temperatury

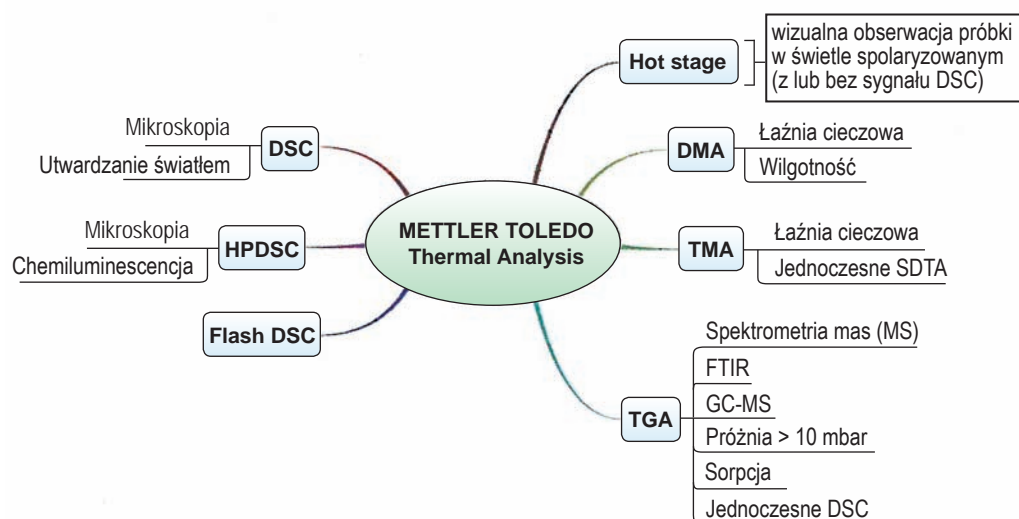
(TOPEM®, ADSC), inne gazy, inne tygielki lub tygielki uszczelniane w różny sposób, itp.).

• Przeprowadzenie badań z wykorzystaniem innych technik analizy termicznej (TA), na przykład, analizy termogravimetrycznej (TGA), analizy termomechanicznej (TMA), dyna-

micznej analizy mechanicznej (DMA), Flash DSC, wysokociśnieniowej DSC lub mikroskopii wysokotemperaturowej.

We wcześniejszych artykułach UserCom opisano i omówiono różne możliwości i przykłady pierwszej z powyższych strategii [1, 2]. W niniejszym

artykule naszym celem jest pokazanie w jaki sposób można poprawić interpretację pomiarów DSC dzięki wykorzystaniu innych technik analizy termicznej. Rysunek 1 zawiera wykaz technik analizy termicznej będących w tej chwili w ofercie METTLER TOLEDO.



Rys. 1. Przegląd technik analizy termicznej oferowanych przez METTLER TOLEDO



Kiedy zaleca się stosować inne techniki analizy termicznej do interpretacji krzywych DSC?

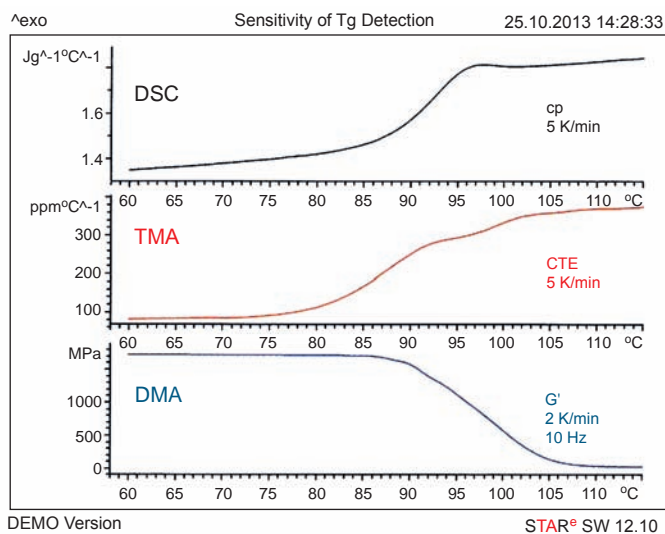
Inne techniki analizy termicznej mogą pomóc w interpretacji krzywych DSC w czterech sytuacjach:

1. Jeśli czułość DSC jest zbyt niska, aby umożliwić pomiar niektórych efektów. Sytuacja taka ma miejsce na przykład w przypadku przemiany szklistej.
2. Jeśli próbka nie jest stabilna.
3. Jeśli na krzywej DSC pojawiają się efekty, których nie można w jednoznaczny sposób przypisać do konkretnych procesów.
4. Jeśli DSC nie jest odpowiednią techniką, która może udzielić odpowiedzi na konkretne pytanie. Przykładem może być oznaczanie temperatury punktu żelowania. Temperatura punktu żelowania występuje w reakcjach utwardzania i odpowiada stopniowi stwardnienia, w którym dana żywica ulegająca zmianom

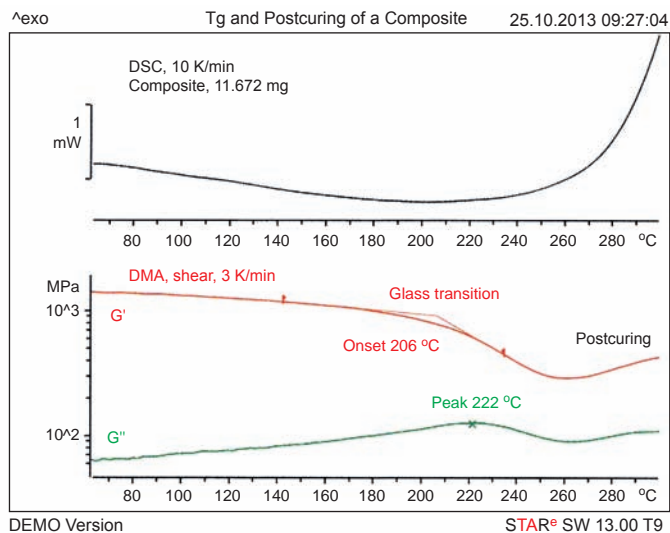
przechodzi ze stanu „ciekłego” do stanu „stałego”. Parametr ten oznaczyć można, korzystając z technik DMA i TMA.

Przypadek 1: technika DSC nie jest wystarczająco czuła

Przemiany szkliste można mierzyć, korzystając z techniki DSC, analizy termomechanicznej (TMA) oraz dynamicznej analizy mechanicznej. Na rysunku 2 przedstawiono najważniejsze właściwości fizyczne, które można oznaczać przy pomocy tych technik w przypadku przemiany szklistej polistyrenu. Krzywe pomiarowe można wykorzystać do określenia względnej czułości tych trzech metod. Na górnym wykresie przedstawiono krzywą ciepła właściwego. Na wykresie przemiana szklista jest obserwowana jako schodkowy wzrost ciepła właściwego w zakresie temperatur od 80 do 100°C. Wzrost ten wynosi około 0,35 J/(g K) lub około 25% w stosunku do ciepła właściwego w stanie szklistym.



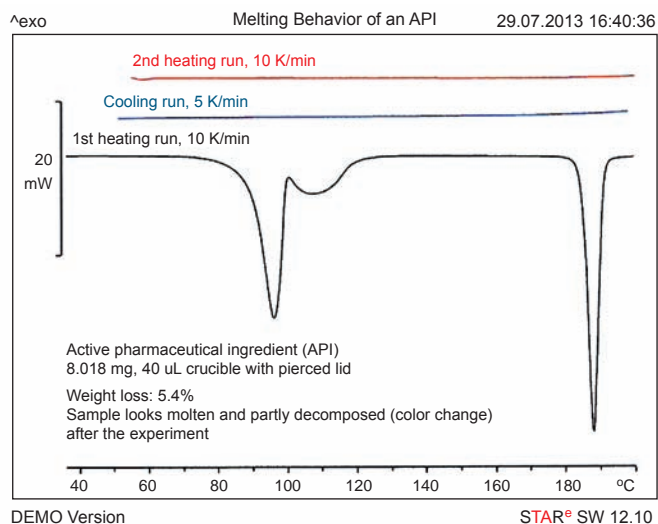
Rys. 2. Przemiana szklista polistyrenu badanego techniką DSC, TMA i DMA



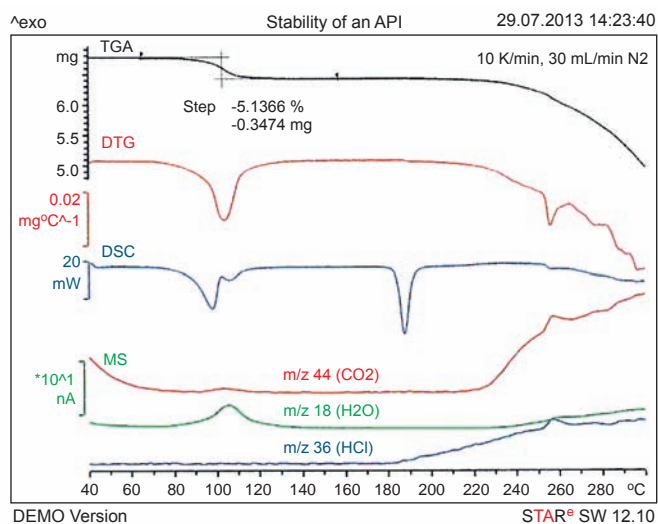
Rys. 3. Krzywe pomiarowe DSC i DMA żywicy epoksydowej wzmocnionej włóknem węglowym. Przemiana szklista na krzywej pomiarowej DSC nie jest wyraźna. Można ją jednak jednoznacznie zidentyfikować i dokonać jej oceny na krzywej DMA

Podczas przemiany szklistej ulega zmianie również współczynnik rozszerzalności cieplnej (CTE) i moduł (G'). Zmiany współczynnika rozszerzalności można oznaczyć przy pomocy techniki TMA. Z krzywej TMA na środkowym wykresie wynika, że CTE wzrasta z około 100 ppm w stanie szklistym do około 350 ppm w ustabilizowanym stanie sprężystym (gumowatym). Odpowiada to względnemu przyrostowi 350%. Z krzywej DMA na dolnym wykresie wynika, że moduł ścinania spada podczas przemiany szklistej z około 1700 MPa do zaledwie około 100 MPa, co oznacza spadek o kilka rzędów wielkości. Przykład ten ilustruje fakt, że technika DMA pozwala wykrywać przemiany szkliste ze znacznie wyższą czułością w porównaniu z techniką DSC lub TMA. Żywice epoksydowe wzmocnione włóknem węglowym są w tej chwili wykorzystywane w wielu apli-

kacjach technicznych. Materiały te posiadają właściwości mechaniczne zbliżone do właściwości metali, a przy tym są znacznie lżejsze. Są one zatem powszechnie stosowane w przemyśle samochodowym i lotniczym. Ważną kwestią jest zakres temperatur, w którym można je stosować. Stąd tak ważna jest temperatura przemiany szklistej tych materiałów. Górny wykres na rysunku 3 przedstawia krzywą DSC żywicy epoksydowej wzmocnionej włóknem węglowym. Egzotermiczny wzrost przepływu ciepła powyżej około 200°C wskazuje, że materiał ten zaczyna się rozkładać w tej temperaturze. Temperatura przemiany szklistej dla tego materiału nie jest wyraźna. Niższy wykres na rysunku 3 przedstawia wyniki pomiaru DMA. Próbkę (grubość 0,42 mm, powierzchnia przekroju poprzecznego 4,3 mm) badano w trybie ścinania przy częstotliwości 1 Hz.



Rys. 4. Krzywe DSC aktywnego farmaceutyku. Czarna krzywa: pierwszy cykl grzania, niebieska krzywa: cykl chłodzenia, czerwona krzywa: drugi cykl grzania. Szybkość grzania i chłodzenia wynosiła 10 K/min



Rys. 5. Krzywe pomiarowe TGA-MS i DSC aktywnego farmaceutyku. Szybkość grzania wynosiła 10 K/min

Krzywe dwóch składników modułu ścinania przedstawiono dla pierwszego cyklu. Krzywa modułu zachowawczego (G') wykazuje krokowy spadek w temperaturze około 206°C. Na krzywej modułu stratności (G'') pojawia się pik w temperaturze około 222°C. Zachowanie takie jest typowe dla przemiany szklistej. Należy również zauważyć, że następuje wzrost modułu za-

chowawczego po przemianie szklistej. Jest to spowodowane stwardnieniem materiału. Technika DSC nie pozwala zidentyfikować ani przemiany szklistej, ani reakcji stwardnienia materiału. Technika DMA nadaje się znacznie lepiej niż technika DSC do oznaczania temperatury przemiany szklistej gęsto upakowanych żywic wzmocnionych włóknem węglowym.

Przypadek 2: próbka nie jest stabilna

W tym przykładzie badano proces topnienia aktywnego farmaceutyku, Na rysunku 2 przedstawiono najważniejsze właściwości fizyczne, które można oznaczać przy pomocy tych technik w przypadku przemiany szklistej polistyrenu. Krzywe pomiarowe można wykorzystać do określenia względnej czułości tych trzech metod. Na górnym wykresie przedstawiono krzywą ciepła właściwego. Na wykresie przemiana szklista jest obserwowana jako schodkowy wzrost ciepła właściwego w zakresie temperatur od 80 do 100°C. Wzrost ten wynosi około 0,35 J/(g K) lub około 25% w stosunku do ciepła właściwego w stanie szklistym. Podczas przemiany szklistej ulega zmianie również współczynnik rozszerzalności cieplnej (CTE) i moduł (G'). Zmiany współczynnika rozszerzalności można oznaczyć przy pomocy techniki TMA. Z krzywej TMA na środkowym wykresie wynika, że CTE wzrasta z około 100 ppm w stanie szklistym do około 350 ppm w ustabilizowanym stanie sprężystym (gumowatym). Odpowiada to względnemu przyrostowi 350%. Z krzywej DMA na dolnym wykresie wynika, że moduł ścinania spada podczas przemiany szklistej z około 1700 MPa do zaledwie około 100 MPa, co oznacza spadek o kilka rzędów wielkości. Przykład ten ilustruje fakt, że technika DMA pozwala wykrywać przemiany szkliste ze znacznie wyższą czułością w porównaniu z techniką DSC lub TMA. Żyvice epoksydo-

we wzmocnione włóknem węglowym są w tej chwili wykorzystywane w wielu aplikacjach technicznych. Materiały te posiadają właściwości mechaniczne zbliżone do właściwości metali, a przy tym są znacznie lżejsze. Są one zatem powszechnie stosowane w przemyśle samochodowym i lotniczym. Ważną kwestią jest zakres temperatur, w którym można je stosować. Stąd tak ważna jest temperatura przemiany szklistej tych materiałów. Górny wykres na rysunku 3 przedstawia krzywą DSC żywicy epoksydowej wzmocnionej włóknem węglowym. Egzotermiczny wzrost przepływu ciepła powyżej około 200°C wskazuje, że materiał ten zaczyna się rozkładać w tej temperaturze. Temperatura przemiany szklistej dla tego materiału nie jest wyraźna. Niższy wykres na rysunku 3 przedstawia wyniki pomiaru DMA. Próbkę (grubość 0,42 mm, powierzchnia przekroju poprzecznego 4,3 mm) badano w trybie ścinania przy częstotliwości 1 Hz. Krzywe dwóch składników modułu ścinania przedstawiono dla pierwszego cyklu. Krzywa modułu zachowawczego (G') wykazuje krokowy spadek w temperaturze około 206°C. Na krzywej modułu wykonując badanie grzania chłodzenia - grzania. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 4. W pierwszym cyklu grzania (czarna krzywa) pojawiają się trzy piki endotermiczne. W cyklu chłodzenia (niebieska krzywa) i w drugim cyklu grzania (czerwona krzywa) w badanym przedziale temperatur występują trudne



do rozpoznania zdarzenia termiczne. Po pomiarze próbka była lepka ciecżą, która straciła 5,4% swojej początkowej masy i była lekko zabarwiona. Próbka była wyraźnie niestabilna. Nasuwa się pytanie: czym są te trzy piki pojawiające się w pierwszym cyklu grzania? Aby uzyskać więcej informacji o substancji, wykonano badania z wykorzystaniem analizatora TGA sprzężonego ze spektrometrem masowym. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 5. Krzywa TGA wskazuje na stratę masy wynoszącą 5,1% w temperaturze około 100°C. Porównanie z krzywymi MS wskazuje, że efekt ten jest spowodowany głównie utratą wody. Powyżej temperatury 187°C próbka zaczyna ulegać rozkładowi, czego efektem jest eliminacja chlorowodoru (HCl). Otrzymane wyniki wskazują, że substancja jest uwodnioną solą chlorkową. Eliminacja HCl rozpoczyna się praktycznie w tej samej temperaturze, w której pojawia się duży pik endotermiczny na krzywej DSC i trwa nadal za pikiem. Naszym zdaniem pik ten pojawia się w następstwie topnienia substancji. Poczynając od temperatury około 225°C następuje uwalnianie dużych ilości dwutlenku węgla.

Porównanie krzywej DSC z krzywą DTG (pierwsza pochodna krzywej TGA) w przedziale temperatur od 80 do 120°C wskazuje na wyraźne różnice. Wydaje się, że w tym zakresie temperatur zachodzą trzy różne procesy, a mianowicie odparowanie wody, topnienie hydratu i krystalizacja bezwodnika. Efekty te mają

związek z pseudopolimorfizmem. Hipotezę tą sprawdzono, wykonując badania z wykorzystaniem mikroskopii DSC. Obrazy próbki rejestrowano w trybie ciągłym przy pomocy kamery w różnych temperaturach w trakcie trwającego cyklu grzania. Zdjęcia pozwoliły przypisać zmiany w wyglądzie próbki do poszczególnych pików na krzywej DSC. Na rysunku 6 przedstawiono niektóre obrazy uzyskane dla próbki w konkretnych temperaturach przy pomocy mikroskopii DSC. Czerwone okręgi służą jedynie orientacji. Obecne na początku kryształy zaczynają się topić w temperaturze około 80°C. Próbka kurczy się. Woda krystalizacyjna jest jednocześnie eliminowana i odparowuje. Bezwodnik, który teraz występuje w stanie ciekłym i jest otoczony cienką warstwą wody, zaczyna krystalizować, podczas gdy woda nadal odparowuje. Topnienie, odparowanie/parowanie i krystalizacja są procesami, które zachodzą jednocześnie. Wszystkie procesy dobiegają końca zanim temperatura osiągnie 120°C. Próbka jest obecna w stanie krystalicznego bezwodnika, który topi się i ulega rozkładowi, gdy temperatura wzrasta powyżej 185°C.

Przypadek 3: wyniki DSC nie są rozstrzygające

Przykład 1: kontrola jakości dwustronnej taśmy klejącej

Próbkę stanowiła dwustronna taśma klejąca o grubości około 30 μm . W ramach kontroli jakości oznaczano temperaturę przemiany szklistej dwóch warstw klejących.



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.

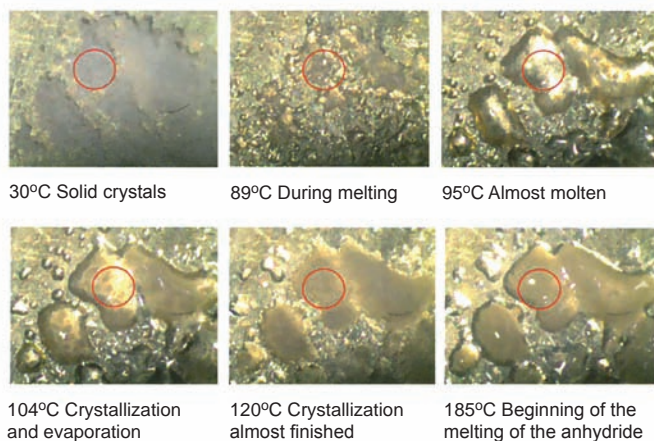
Produkty i rozwiązania

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

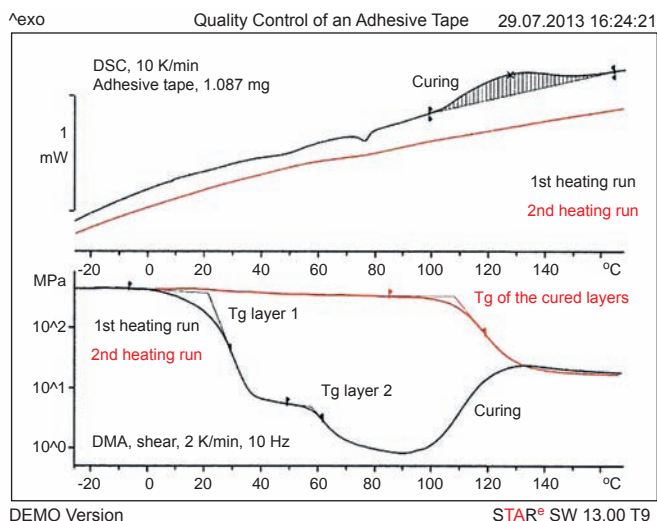


www.mt.com

METTLER TOLEDO



Rys. 6. Zdjęcie mikroskopii DSC prezentujące zachowanie substancji aktywnej w cyklu grzania. Czerwone okręgi służą wyłącznie orientacji. Szczegóły w tekście



Rys. 7. Pomiary kontroli jakości dwustronnej taśmy klejącej. Detekcja przemian szklistych dwóch warstw klejących w stanie częściowego lub całkowitego utwardzenia techniką DSC nie była możliwa. Jedynie technika DMA dawała taką możliwość. Pomiary DSC wykonano przy szybkości grzania 10 K/min, natomiast pomiary próbek techniką DMA wykonano przy częstotliwości 10 Hz i szybkości grzania 2 k/min

Górny wykres na rysunku 7 przedstawia pierwszy i drugi cykl grzania DSC próbki badanej przy szybkości grzania 10 K/min. W pierwszym cyklu grzania występuje kilka słabych efektów do temperatury około 70°C, po których pojawia się niewielki pik endotermiczny tuż po-

nżej temperatury 80°C oraz szeroki pik egzotermiczny powyżej temperatury 100°C. Te dwa piki nie pojawiają się w drugim cyklu grzania – pozostaje jedynie szeroki próg w temperaturze około 80°C. Spodziewanych przemian szklistych nie wykryto. Dolny wykres na rysunku 7 przed-

stawia krzywe pomiarowe DMA modułu zachowawczego tego samego materiału badanego w trybie ścinania przy szybkości grzania 2 K/min i częstotliwości 10 Hz. Próbka składała się z dwóch kałków cienkich warstw 1,5 na 1,5 mm, które badano w trybie ścinania. Pierwszy cykl grzania ujawnia przemiany szkliste dwóch różnych wstępnie utwardzonych warstw klejących w temperaturze około 22°C i 59°C. Po nich następuje wzrost modułu zachowawczego, poczynając od temperatury 100°C. Naszym zdaniem, wzrost ten jest spowodowany reakcją utwardzania dwóch warstw klejących, co jest zgodne z wynikami uzyskanymi w pierwszym cyklu grzania DSC. Drugi cykl grzania TMA pokazuje przemianę szklistą całkowicie utwardzonych warstw samoprzylepnych w temperaturze około 110°C.

Przykład 2: zachowanie się substancji farmaceutycznej podczas topnienia

Na rysunku 8 przedstawiono krzywą grzania DSC próbki sulfapirydyny, która została wcześniej gwałtownie schłodzona ze stanu ciekłego. Sulfapirydyna może występować w różnych formach polimorficznych. Krzywa DSC wskazuje na przemianę szklistą w temperaturze około 60°C, po której pojawia się pik silnie egzotermiczny będący konsekwencją zimnej krystalizacji tego materiału. Następnie pojawia się szeroki pik egzotermiczny w temperaturze około 120°C. Powyżej temperatury 180°C można

zaobserwować dwa piki topnienia, pomiędzy którymi pojawia się mały egzotermiczny pik krystalizacji. Wyniki te potwierdzają właściwości polimorficzne oczekiwane dla sulfapirydyny.

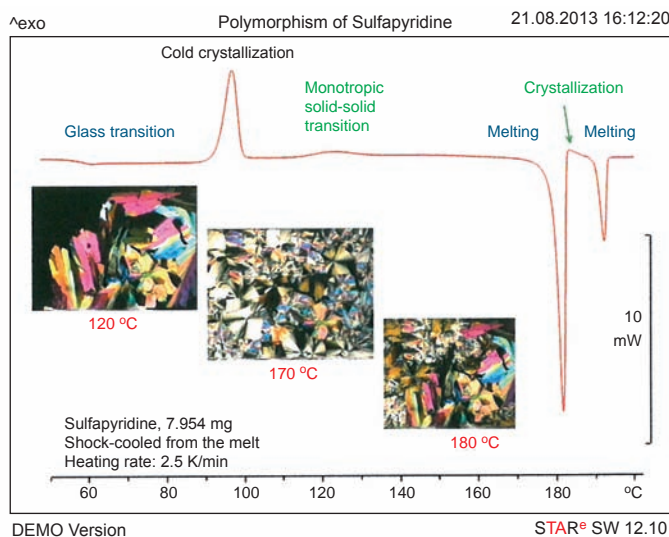
Ale czego tak naprawdę możemy się dowiedzieć z krzywej?

Odpowiedź może rozczarować: „niczego”, poza założeniem, że te piki są konsekwencją zachowania polimorficznego. Aby uzyskać dodatkowe informacje, musimy użyć mikroskopii wysokotemperaturowej. Technika ta pozwala obserwować zachowanie próbki wizualnie przy pomocy kamery wideo podczas kontrolowanego grzania próbki. W dolnej części rysunku 8 zaprezentowano kilka zdjęć uzyskanych w konkretnych temperaturach. Różne barwy i kształty dowodzą, że po zimnej krystalizacji obecne są różne formy krystaliczne. Wszystkie te formy mają różną stabilność – po przemianie ciało stałe – ciało stałe w temperaturze około 120°C niektóre krystalizaty znikły, powstały natomiast inne większe kryształy. Po pierwszym pik topnienia w temperaturze około 180°C pewna część substancji pozostaje stopiona, co potwierdzają ciemne obszary na zdjęciu. Reszta przywarła do większych, już obecnych kryształów, które tworzą się w procesie. Kryształy te uległy ostatecznie stopieniu powyżej temperatury 186°C. Zdjęcia te zapewniają bezpośredni wgląd w procesy reorganizacji, które występują w sulfapirydynie.

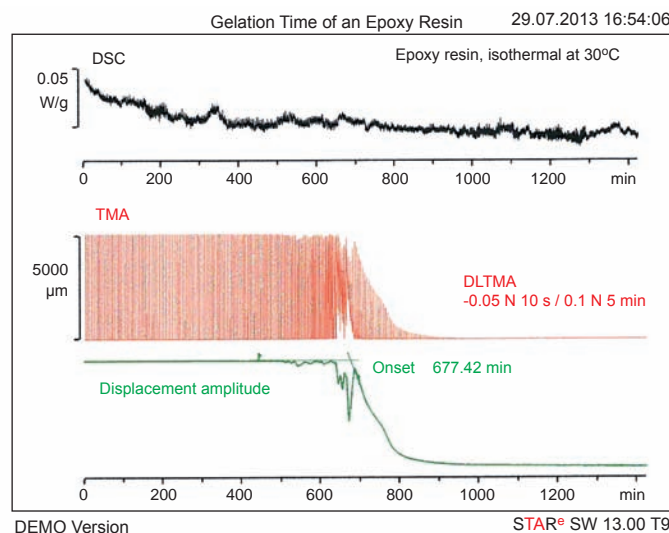


Przypadek 4: DSC jest niewłaściwą techniką

Celem badania było określenie czasu żelowania lub temperatury punktu żelowania ciekłej żywicy epoksydowej w temperaturze 30°C. W tej temperaturze żywica ulega zmianie w miękką, gumową strukturę i do tego czasu żywicę można nadal poddawać obróbce. Górny wykres na rysunku 9 przedstawia krzywą izotermicznego pomiaru DSC żywicy w temperaturze 30°C. Brak jest dowodów wskazujących na występowanie reakcji utwardzania. Próbkę badano następnie techniką TMA w trybie DLTMA (analiza termomechaniczna z obciążeniem dynamicznym). Proces twardnienia staje się wyraźnie widoczny. W trybie DLTMA siła przyłożona do próbki przez sondę pomiarową ulega okresowym zmianom. W tym eksperymencie sonda działała na próbkę z siłą ściskającą 0,1 N, po czym była odciągana ku górze od próbki przez siłę rozciągającą 0,05 N działającą przez 10 sekund. Środkowa krzywa (czerwona) przedstawiona na rysunku 9 jest krzywą pomiarową DLTMA, natomiast dolna krzywa (zielona) jest amplitudą przemieszczenia modulowanego siłą sygnału TMA. Dopóki próbka pozostaje w stanie ciekłym, sonda może swobodnie zbliżać się do próbki i się od niej



Rys. 8. Polimorfizm sulfapirydyny. Próbkę gwałtownie schłodzono ze stanu stopionego przed pomiarem, po czym grzano z szybkością 5 K/min



Rys. 9. Utwardzanie żywicy epoksydowej przy pomocy DLTMA. Czas żelowania to czas, w którym próbka staje się „lepka”. Po tym amplituda sygnału TMA spada. Czasu żelowania nie można oznaczyć techniką DSC

oddalać, co prowadzi do dużej amplitudy przemieszczenia. W miarę wzrostu usieciowienia próbka staje się lepka.

Sonda nie może już być wyciągana z próbki. Następuje gwałtowny spadek amplitudy sygnału TMA. Po dalszym

twardnieniu sonda zostaje uwięziona w próbce. Amplituda przemieszczenia spada praktycznie do zera. Czas żelowania jest czasem, w którym amplituda przemieszczenia zaczyna spadać. W tym przykładzie czas ten wyniósł 677 minut. Czas żelowania można oznaczyć wyłącznie przy pomocy techniki TMA lub DMA.

Wnioski

Jeden pomiar często nie wystarczy, aby zbadać właściwości termiczne próbki techniką DSC. Więcej informacji o procesach zachodzących w próbce można uzyskać, zmieniając metodologię pomiaru i stosując inne techniki analizy termicznej. Aby dokładnie dowiedzieć się co dzieje się z próbką, pomiary DSC są często uzupełniane eksperymentami, w których stosowany jest mikroskop z DSC lub stolik grzewczy. TGA, którą można łączyć z technikami analizy gazów uwolnionych (MS, FTIR, GC/MS), dostarcza cennych informacji dodatkowych w przypadku próbek niestabilnych lub próbek, które ulegają rozkładowi. Techniki DMA i TMA można stosować do badania efektów, których detekcja przy pomocy DSC jest niemożliwa w przypadkach, gdzie czułość techniki DSC nie jest wystarczająca.