

KRZYSZTOF PIELICHOWSKI, KINGA FLEJTUCH

Politechnika Krakowska
Samodzielna Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

Zastosowanie modulowanej różnicowej kalorymetrii skaningowej (MDSC) w badaniach właściwości polimerów

APPLICATION OF MODULATED DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (MDSC) FOR POLYMERS CHARACTERIZATION

Summary — A review concerning principles and application of modulated differential scanning calorimetry (MDSC), based on the literature data of the years mainly 1996—2000. MDSC method, being a variety of DSC one, uses a sinusoidal programme of temperature rising for the polymer property investigations. Data obtained, after the proper mathematical treatment (using Fourier transformation) allow to: separate the reversible and irreversible components of thermal transitions, measure the specific heat directly, improve the resolution of adjacent and overlapping phenomena, analyze the subtle transitions. Examples of practical application of MDSC method for: specific heat determination, investigation of kinetics, especially taking into consideration the processes of thermosetting polymers crosslinking, analyses of glass transition and relaxation processes as well as for the assessment of processes courses of polymer melting and crystallization, are presented.

Key words: modulated differential scanning calorimetry (MDSC), results interpretation, kinetics, crosslinking, glass transition, melting and crystallization of polymers.

Różnicowa kalorymetria skaningowa (*Differential Scanning Calorimetry* — DSC), stanowi jedną z podstawowych metod analizy termicznej. Znalazła ona szerokie zastosowanie w badaniach polimerów, mianowicie do wyznaczania temperatury topnienia i przemian polimorficznych, temperatury zeszklenia i rozkładu oraz ciepła: właściwego, topnienia, krystalizacji, przemian polimorficznych i reakcji chemicznych, a także do określania entropii przemian i stopnia krystaliczności oraz opisu „historii termicznej” związków wielkocząsteczkowych [1—5].

Podstawy metody różnicowej kalorymetrii skaningowej z modulowanym programem temperatury (*Modulated Differential Scanning Calorimetry* — MDSC) opracował M. Reading i w 1992 r. opatentował wraz z B. Hahnem oraz B. Crowe. Aparat MDSC już w roku 1994 został wprowadzony do produkcji przemysłowej przez firmę TA Instruments [6—11].

MDSC jest odmianą metody DSC, w której program liniowego wzrostu temperatury został zastąpiony programem sinusoidalnym. Otrzymane za jej pomocą dane, po odpowiedniej obróbce matematycznej z wykorzystaniem transformacji Fouriera, pozwalają na rozróżnienie składowych (odwracalnych i nieodwracalnych) prze-

mian cieplnych, a także bezpośredni pomiar ciepła właściwego. Metoda ta charakteryzuje się zwiększoną rozdzielczością rejestracji przemian przebiegających w zbliżonej temperaturze lub nakładających się i jest bardziej czuła w badaniach przemian „subtelnych”. Metoda MDSC może być bardzo przydatna do wyznaczania ciepła właściwego i temperatury zeszklenia polimerów oraz do charakteryzowania heterogenicznych układów polimerowych, do analizy procesów sieciowania polimerów termoutwardzalnych, a także do badania procesów topnienia i krystalizacji związków wielkocząsteczkowych.

W niniejszym artykule omówiono podstawy teoretyczne wraz ze zwięzłym opisem matematycznym oraz przedstawiono wybrane przykłady zastosowań metody MDSC do badania konkretnych układów polimerowych.

PODSTAWY TEORETYCZNE

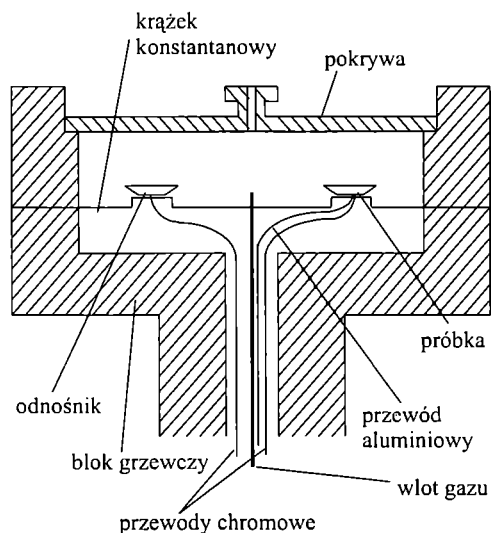
W klasycznym aparacie DSC układ komory pomiarowej przedstawia się następująco: próbkę zamkniętą w metalowym naczynku oraz odnośnik (puste naczynko) umieszcza się na platformach w postaci termoelek-

trycznych dysków, które służą do przekazywania ciepła pomiędzy próbką i odnośnikiem a piecem zgodnie z ustalonym programem zmiany temperatury. W aparacie tym (typu przepływowego) temperatura pieca rośnie lub opada liniowo, a różniczka przepływu ciepła pomiędzy próbką i odnośnikiem jest rejestrowana za pomocą termopary umieszczonej w podstawie dysków. Mierzona różniczkę przepływu ciepła można wyrazić za pomocą termicznego odpowiednika prawa Ohma:

$$dQ = dT / R \quad (1)$$

gdzie: dQ — różnica przepływu ciepła pomiędzy próbką a odnośnikiem, dT — mierzona różnica temperatury, R — rezystancja termiczna komory.

W metodzie MDSC stosuje się podobny układ komory jak w DSC (rys. 1).



Rys. 1. Schemat budowy komory aparatu MDSC
Fig. 1. Scheme of MDSC apparatus cell construction

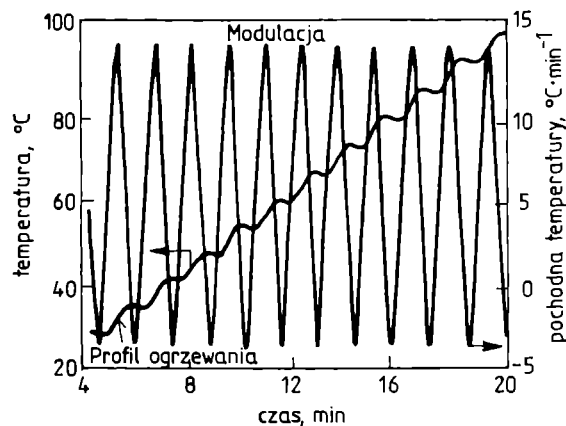
Standardowa odpowiedź kalorymetru w warunkach, gdy nie występują istotne gradienty temperatury w badanej próbce, stanowi kombinację dwóch składowych zmierzonego ciepła. Pierwsza z nich zależy od szybkości zmiany temperatury i pojemności cieplnej, natomiast druga — od wartości temperatury bezwzględnej, która determinuje szybkość termicznej aktywacji procesów zachodzących w badanej próbce. Procesy tego typu są często procesami odwracalnymi. Matematycznie można to ująć w postaci równania:

$$dQ/dt = C_p \cdot dT/dt + f(t,T) \quad (2)$$

gdzie: Q — ilość ciepła absorbowanego przez próbkę; C_p — termodynamiczna pojemność cieplna ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) definiowana jako energia drgań oscylacyjnych, rotacyjnych i translacyjnych w próbce pod stałym ciśnieniem i wyrażana za pomocą sumy $mc_p + C'$, gdzie m — masa próbki (g), c_p — ciepło właściwe próbki ($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$), C' — pojemność cieplna odnoś-

nika (puste naczynko); T — temperatura bezwzględna; t — czas, $f(t, T)$ — funkcja czasu i temperatury, zależna od procesów fizycznych i chemicznych zachodzących w próbce [12—15].

Względny efekt obu tych składowych jest uwarunkowany charakterem procesu zachodzącego w próbce. Składowa pierwsza jest większa, gdy pod wpływem cyklicznego ogrzewania i chłodzenia badanego układu występują procesy odwracalne (np. przemiany szkliste), natomiast składowa druga dominuje jeśli zachodzą procesy nieodwracalne, na które nie wywierają wpływu cykliczne zmiany temperatury. W przypadku polimerów do procesów nieodwracalnych zalicza się sieciowanie, rozkład, relaksację i zimną krystalizację. Większość zjawisk zachodzących pod wpływem temperatury w układach polimerowych ma charakter złożony i można w nich wyróżnić składowe zarówno odwracalne, jak i nieodwracalne. Składowych tych nie można jednak rozdzielić przy użyciu konwencjonalnej metody DSC [16, 17], a staje się to dopiero możliwe za pomocą MDSC. Rozdzielenie obu efektów cieplnych stwarza nowe możliwości w badaniach polimerów.



Rys. 2. Przykład modulacji temperatury stosowanej w metodzie MDSC [3]

Fig. 2. Example of temperature modulation used in MDSC method [3]

W metodzie MDSC stosuje się sinusoidalny program wzrostu temperatury (rys. 2), czyli modulację temperatury $[T(t)]$, wyrażoną jako:

$$T(t) = T_0 + qt + A_T \cdot \sin(\omega t) \quad (3)$$

gdzie: T — temperatura; T_0 — temperatura początkowa, przy czym w chwili rozpoczęcia pomiaru $T_0 = T_s = T_r = T_b$, gdzie T_s , T_r , T_b odpowiednio temperatura próbki, odnośnika i bloku; ω — częstotliwość modulacji równa $2\pi/p$ (1/s), gdzie p — czas trwania jednego cyklu (s); A_T — amplituda modulacji temperatury (K); q — szybkość ogrzewania (K/min).

W warunkach izotermicznych q jest równe 0, a po nałożeniu modulacji sinusoidalnej staje się funkcją czasu i wynosi:

$$q(t) = dT/dt = q + A_T \omega \cdot \cos(\omega t) \quad (4)$$

gdzie: q — podstawowa liniowa szybkość ogrzewania.

Różnica temperatury $T_r - T_s = \Delta T$ jest proporcjonalna do mierzonego strumienia ciepła $HF(t)$ (w W). Podczas pomiaru obserwuje się przesunięcie fazowe temperatury próbki, odnośnika i bloku grzewczego, wynikające z ich odmiennego przewodnictwa cieplnego.

Na wyniki pomiarów metodą MDSC wpływają trzy podstawowe parametry, mianowicie szybkość ogrzewania, amplituda modulacji i jej częstotliwość [18—22].

Jeśli założymy, że amplituda modulacji temperatury jest mała oraz przypadająca na okres modulacji odpowiedź kinetyczna procesu może być aproksymowana jako liniowa, to równanie (2) przybiera postać:

$$dQ/dt = C_p[q + A_T \omega \cos(\omega t)] + f'(t, T) + F \sin(\omega t) \quad (5)$$

gdzie: $f'(t, T)$ — uśredniona podstawowa funkcja kinetyczna po odjęciu efektu sinusoidalnej modulacji, F — amplituda kinetycznej odpowiedzi na modulację sinusoidalną.

Można zauważyć, że strumień ciepła zawiera cykliczną składową zależną od wartości A_T , ω i F [23, 24].

Pomimo, że założenie liniowości odpowiedzi kinetycznej jest w metodzie MDSC niezalecane, to daje ono właściwy wykładniczy stosunek pomiędzy szybkością reakcji i wartością $-1/T$. Wąski badany przedział zmian temperatury — rzędu kilku dziesiątych stopnia — pozwala na przybliżenie przebiegu większości procesów chemicznych [25—30].

W celu interpretacji danych otrzymanych przy użyciu metody MDSC dokonuje się w pierwszej kolejności oddzielenia efektu modulacji od zarejestrowanego sygnału na drodze transformacji Fouriera lub dekonwolucji (rozdzielenie sygnału wyjściowego otrzymywanego w postaci splotu funkcji na funkcje istotne w dalszej interpretacji procesów zachodzących w próbce). Dekonwolucji dokonuje się za pomocą ciągłego całkowania, uśredniania i wygładzania sygnału z kilkunastu cykli, co w zapisie oznacza się umownie znakiem $\langle \rangle$. Typowa postać danych wyjściowych po czasie t_a przedstawia się następująco:

— pojemność cieplna:

$$C_p(t_a) = [K_{C_p} \cdot \langle A_{HF}(t_a) \rangle / \langle A_T(t_a) \rangle \cdot \omega], \quad (mJ/K) \quad (6)$$

— odwracalny strumień ciepła:

$$C_p(t_a) \cdot \langle q(t_a) \rangle, \quad (mW) \quad (7)$$

— nieodwracalny strumień ciepła:

$$\langle HF(t_a) \rangle - C_p(t_a) \langle q(t_a) \rangle, \quad (mW) \quad (8)$$

gdzie: A_{HF} — maksymalna amplituda strumienia ciepła, K_{C_p} — stała kalibracji pojemności cieplnej [31—37].

Podobnie jak w przypadku DSC, przed przystąpieniem do właściwych pomiarów konieczna jest kalibracja temperatury i strumienia ciepła. Kalibrację pojemności cieplnej przeprowadza się za pomocą wzorca o znanej pojemności cieplnej.

Uzyskane metodą MDSC dane pozwalają na szczegółową analizę procesów zachodzących w polimerach pod wpływem ogrzewania, a wywierających decydujący wpływ ich właściwości i przebieg przetwarzania [23—38].

ZASTOSOWANIE METODY MDSC W BADANIACH UKŁADÓW POLIMEROWYCH

Pomiar ciepła właściwego

Ciepło właściwe c_p — jeden z podstawowych parametrów termodynamicznych — pozwala na obliczanie innych parametrów, mianowicie wartości energii swobodnej Gibbsa i zmiany entropii, a w dalszej kolejności również na określenie stopnia uporządkowania makrocząstek.

Klasyczną metodą DSC można wyznaczyć ciepło właściwe materiału w tych przedziałach temperatury, w których nie występują żadne przemiany fizyczne i chemiczne, a zmiana ciepła właściwego następuje w funkcji temperatury.

W celu oznaczenia c_p klasyczną metodą DSC należy wyznaczyć trzy krzywe DSC w wyniku trzech różnych pomiarów dotyczących pustego naczynka (linia podstawowa), badanej próbki polimeru (pomiar w tym samym naczynku) oraz odnośnika, którym najczęściej jest syntetyczny szafir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Z odpowiednich zależności oblicza się następnie wartość c_p . Dokładność oznaczania ciepła właściwego konwencjonalną metodą DSC wynosi $\pm 2\%$ [38].

Zastosowanie MDSC umożliwia określenie ciepła właściwego badanego materiału w wyniku pojedynczego, bezpośredniego pomiaru. Jeden ze sposobów interpretacji danych MDSC w celu wyznaczenia wartości c_p został zaproponowany przez J. E. K. Schawe [39, 40]. Mianowicie, w układzie fizycznym znajdującym się w stanie równowagi klasyczna termodynamika opisuje pojemność cieplną w postaci funkcji niezależnej od czasu. Związek pomiędzy entalpią i temperaturą można wówczas wyrazić jako:

$$\partial H(T) = C_p(T) \partial T \quad (9)$$

gdzie: $C_p(T)$ — pojemność cieplna opisująca zachowanie materiału.

W przypadku stałej szybkości ogrzewania q , szybkość przepływu strumienia ciepła w próbce (Φ) wynosi:

$$\Phi(T) = C_p(T)q \quad (10)$$

Jeżeli proces termiczny zachodzący w próbce zależy od czasu, to takie zjawisko zapisuje się za pomocą pojemności cieplnej zależnej od czasu $C_p(t)$.

Gdy podczas pomiaru zakłócenia w układzie są niewielkie, a układ jest zamknięty oraz znajduje się w stanie równowagi, wówczas dopuszcza się opis przy użyciu tzw. teorii liniowej odpowiedzi. Wówczas związek

pomiędzy entalpią (wielkość zależna od czasu) a temperaturą jest dany jako spłot funkcji (konwolucja):

$$\partial H(t) = \int_{-\infty}^t \dot{C}_p(t-t') \partial T(t') dt' \quad (11)$$

gdzie: $\dot{C}_p(t) = \frac{dC_p(t)}{dt}$

Po zastosowaniu do równania (11) transformacji Fouriera przybiera ono postać następującego wyrażenia algebraicznego:

$$H(\omega) = C(\omega) \cdot T(\omega) \quad (12)$$

W wyrażeniu (12) występuje zależna od częstotliwości zespolona pojemność cieplna

$$C(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega) \quad (13)$$

która jest związana z $C_p(t)$ poprzez transformację Fouriera:

$$C(\omega) = C_{\infty} + i\omega \int_0^{\infty} [C_p(t) - C_{\infty}] e^{-i\omega t} dt \quad (14)$$

gdzie: i — jednostka urojona, ω — częstotliwość kątowa.

Rzeczywista składowa pojemności cieplnej (C') opisuje ruchy cząsteczek i odpowiada pojemności cieplnej w stanie równowagi układu $C_p(t)$, natomiast składowa urojona (C'') wiąże się z procesami rozpraszania.

W pomiarach za pomocą konwencjonalnego DSC wielkością mierzoną jest strumień ciepła w próbce (Φ):

$$\Phi = \left(\frac{dQ}{dt} \right)_p = \frac{dH}{dt} \quad (15)$$

Podstawiając równanie (11) do (15) otrzymuje się zależność dotyczącą mierzonego sygnału:

$$\Phi(t) = \int_0^t \dot{C}_p(t-t') \cdot q(t') dt' \quad (16)$$

W metodzie MDSC na liniowy profil wzrostu temperatury nakładają się sinusoidalne zmiany wyrażone równaniem (4). Przekształcenie polegające na podstawieniu równania (4) do (16) prowadzi do następującego wyrażenia na strumień ciepła w próbce:

$$\Phi[T(t)] = C_q(T)q + \omega A_T |C(T, \omega)| \cos(\omega \cdot t - \phi) \quad (17)$$

gdzie: $|C| = \sqrt{C'^2 + C''^2}$, ϕ — przesunięcie fazowe pomiędzy oscylacyjnym strumieniem ciepła i zmianą temperatury.

W przypadku zjawisk zależnych od czasu, C_q odpowiada pojemności cieplnej, która w pomiarach DSC powinna być wyznaczana w warunkach stałej szybkości ogrzewania q , która może być powiązana z pewną średnią częstotliwością ω_q . Jeżeli podstawowa szybkość ogrzewania q jest niewielka, uzasadnione jest założenie: $\omega_q \ll \omega$ i wtedy: $C_q(T) = |C(T, \omega_q)|$.

Zakładając, że doświadczenie prowadzi się z małą szybkością ogrzewania q i niewielką amplitudą modulacji temperatury ΔT , otrzymuje się krzywą będącą złożeniem dwóch niezależnych sygnałów — pierwszego pochodzącego od podstawowego strumienia ciepła (identycznego z sygnałem DSC) i drugiego pochodzącego od

oscylującego strumienia ciepła. Jeśli Φ_a jest amplitudą składowej oscylacyjnej równania (17), to otrzymuje się następujące wyrażenie na moduł zespolonej pojemności cieplnej (inaczej cykliczną pojemność cieplną mającą również symbol C):

$$|C(T, \omega)| = \frac{\Phi_a(T, \omega)}{A_T \omega} = \frac{A_{HF}}{A_{HR}} \quad (18)$$

gdzie: A_{HF} — maksymalna amplituda strumienia ciepła, A_{HR} — maksymalna amplituda szybkości ogrzewania.

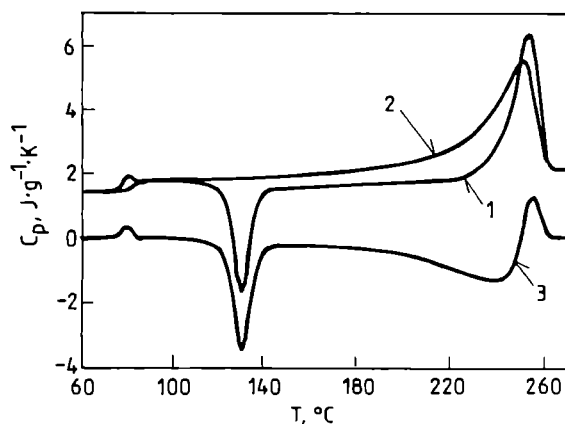
Znając wartości modułu zespolonej pojemności cieplnej i przesunięcia fazowego ϕ , można obliczyć rzeczywistą [w fazie ze zmianą temperatury, lub inaczej odwracalną pojemność cieplną, określaną także symbolem C_{pR} — równanie (19)] i urojoną [poza fazą, lub inaczej kinetyczną, nieodwracalną pojemność cieplną, określaną także symbolem C_{pK} — równanie (20)] składową pojemność cieplną:

$$C'(\omega) = |C(\omega)| \cos \phi \quad (19)$$

$$C''(\omega) = |C(\omega)| \sin \phi \quad (20)$$

Obie składowe są więc zależne od częstotliwości ω . W przypadku procesów zależnych od czasu, pojemności cieplne z sygnału podstawowego C_q i z sygnału oscylacyjnego $|C(\omega)|$ są wyraźnie różne. Tylko w przypadku pomiaru zjawisk termicznych (niezależnych od czasu) C_q , $|C(\omega)|$ i $C'(\omega)$ mają identyczne wartości, a $C''(\omega) = 0$. Zatem składowa pochodząca od procesów nieodwracalnych przybiera postać różnicy $C_q - C$ [40, 41].

Przykłady krzywych MDSC obrazujących zmiany pojemności cieplnej poli(tereftalanu etylenu) (PET) w funkcji temperatury zawiera rys. 3.



Rys. 3. Krzywe MDSC PET: 1 — podstawowy strumień ciepła, 2 — składowa odwracalna pojemności cieplnej, 3 — składowa nieodwracalna pojemności cieplnej [39]

Fig. 3. MDSC curves of PET: 1 — basic heat flow, 2 — reversible component of heat capacity, 3 — irreversible component of heat capacity [39]

Krzywa (1) odpowiada sygnałowi C_p pochodzącemu od podstawowego strumienia ciepła, identycznego

z sygnałem uzyskiwanym klasyczną metodą DSC. Krzywa (2) przedstawia zmianę składowej pojemności cieplnej pochodzącej od procesów odwracalnych zachodzących w badanej próbce pod wpływem temperatury (tu przemiany szklistej), natomiast krzywa (3) — zmiany pojemności cieplnej wynikające z nieodwracalnych procesów zachodzących w próbce (tu relaksacji, zimna krystalizacja) [42, 43].

Wszystkie błędne sygnały i częstotliwości inne niż ω są eliminowane. Jak już wspomnieliśmy, sygnał składowej nieodwracalnej dostarcza informacji na temat powolnych reakcji chemicznych, m.in. utleniania, sieciowania, odparowywania. MDSC umożliwia ponadto rozdzielanie złożonych sygnałów pochodzących od procesów przebiegających równocześnie, np. topnienia, przemiany szklistej i relaksacji [44].

Badanie kinetyczne przemian termicznych

Metoda MDSC znajduje zastosowanie także w badaniach kinetyki reakcji chemicznych, procesów dyfuzyjnych oraz przemian fazowych. Szybkość przepływu strumienia ciepła w danym procesie zależy od szybkości tego procesu, zgodnie z równaniem:

$$\frac{dQ}{dt} = D \frac{d\alpha}{dt} = Df(\alpha)Ae^{-E/RT} \quad (21)$$

gdzie: D — stała proporcjonalności, α — stopień przemiany, A — stała przedwykładnicza, E — energia aktywacji, R — uniwersalna stała gazowa.

Po uwzględnieniu udziału pojemności cieplnej w całkowitym strumieniu ciepła otrzymuje się:

$$\frac{dQ}{dt} = qC_p + Df(\alpha)Ae^{-E/RT} \quad (22)$$

a po uwzględnieniu modulacji sinusoidalnej:

$$\frac{dQ}{dt} = qC_{pR} + \left\langle Df(\alpha)Ae^{-E/RT} \right\rangle + C_{pR} A_T \omega \cos \omega + F \sin(\omega t) \quad (23)$$

W przypadku pomijalnie małych wartości F (czyli amplitudy kinetycznej odpowiedzi na modulację sinusoidalną), odpowiedź na modulację jest całkowicie zdominowana przez pojemność cieplną próbki, co zapisuje się jako:

$$\left\langle \frac{dQ}{dt} \right\rangle = qC_{pR} + \left\langle Df(\alpha)Ae^{-E/RT} \right\rangle \quad (24)$$

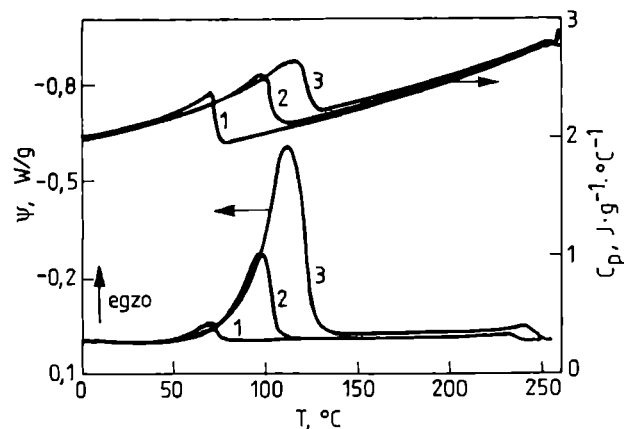
Tak więc:

$$\left\langle \frac{dQ}{dt} \right\rangle - qC_{pR} = \left\langle Df(\alpha)Ae^{-E/RT} \right\rangle \quad (25)$$

i jest sygnałem pochodzącym od procesów nieodwracalnych [37].

W ten sposób różne składowe całkowitego strumienia ciepła pochodzące od pojemności cieplnej i reakcji nieodwracalnych mogą być rozdzielone i wykorzystane do przeprowadzenia analizy kinetycznej procesu. Analiza zmiany oscylacyjnej pojemności cieplnej jest wyjątko-

wo przydatna w badaniu kinetyki procesów sieciowania. Poniżej przedstawiamy to na przykładzie sieciowania żywic epoksydowych (rys. 4) [37].



Rys. 4. Zależność nieodwracalnego strumienia ciepła (ψ) i pojemności cieplnej (C_p) od temperatury (T) w procesie sieciowania żywicy epoksydowej; krzywe 1, 2 i 3 — szybkość ogrzewania odpowiednio 1, 3 i 9 K/min [37]

Fig. 4. Dependence of irreversible heat stream (ψ) and heat capacity (C_p) on temperature (T) for the process of epoxy resin crosslinking; curves 1, 2 and 3 — heating rate 1, 3 and 9 K/min, respectively [37]

Sygnał nieodwracalny pokazuje postęp chemicznej reakcji sieciowania, podczas gdy zmiana pojemności cieplnej (C_{pR}) ilustruje przemianę szklistą jako miarę postępu tej reakcji na określonym jej etapie. Wynika to z faktu, że temperatura zeszklenia rośnie wraz ze zwiększaniem się gęstości usieciowania układu aż do chwili wyrównania się z temperaturą sieciowania; wówczas to następuje gwałtowne zmniejszenie się szybkości sieciowania wskutek jednoczesnego zwiększenia się gęstości środowiska reakcyjnego. Następuje wtedy zmniejszenie oscylacyjnej pojemności cieplnej, czyli układ ulega witrifikacji (zeszkleniu). Można również zauważyć, że modulacja temperatury nie wywiera wpływu na szybkość zachodzącej reakcji, co świadczy o jej autokatalitycznym charakterze. Wraz ze wzrostem temperatury (zgodnie z profilem temperaturowym pomiaru) zwiększa się energia i ruchliwość cząsteczek, powodując wzrost szybkości reakcji, a tym samym podwyższenie temperatury zeszklenia układu. Na końcowym etapie proces przebiega już powoli i jest kontrolowany mechanizmem dyfuzyjnym [45].

Metoda MDSC ze względu na możliwość równoczesnego pomiaru strumienia ciepła i pojemności cieplnej umożliwia również badania zmiany stopnia konwersji oraz wyznaczanie współczynnika dyfuzji [46—48] (tabela 1).

Podczas izotermicznego sieciowania, ruchliwość segmentów łańcuchów polimerowych jest stopniowo ograniczana z powodu wzrostu udziału wiązań międzyczas-

Tabela 1. Wyniki badania izotermicznego procesu sieciowania układów epoksydowych w temperaturze T_{izo} [45]^{*)}

T a b e 1. Results of the isothermal investigation of the process of epoxy systems crosslinking at temperature T_{izo} [45]^{*)}

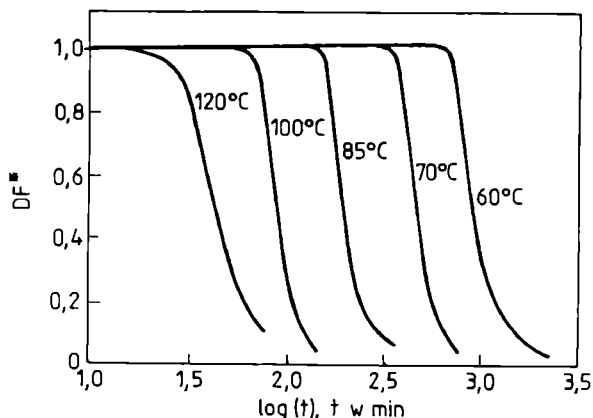
Utwardzacz	T_{izo} °C	$t_{0,5\Delta C_p}$ min	x_{vit}	$(dx/dt)_{vit}$ $10^{-5} s^{-1}$	(dx/dt) $10^{-5} s^{-1}$	r	x_{izo}	$T_{g,izo}$ °C
Amina	70	97	0,53	6,3	9,1	1:1,4	0,60	103
Bezwodnik kwa-sowy	70	470	0,76	0,6	2,7	1:4,5	0,80	85
	85	200	0,82	1,4	7,0	1:5	0,86	105
	100	89	0,89	1,5	17,0	1:11	0,90	11
	120	50	0,97	0,6	32,0	1:53	0,97	128

^{*)} $t_{0,5\Delta C_p}$ — czas połowkowego wzrostu C_p (witryfikacji), x_{vit} i $(dx/dt)_{vit}$ — konwersja i szybkość reakcji podczas witryfikacji, (dx/dt) — średnia szybkość reakcji przed witryfikacją, r — stosunek $(dx/dt)_{vit}$ do (dx/dt) , x_{izo} i $T_{g,izo}$ — konwersja i temperatura zeszklenia na końcu pomiaru izotermicznego.

teczkowych w tworzącej się sieci. Maleje zatem liczba możliwych konformacji i stanów oscylacyjnych. Mniejsza ruchliwość segmentów powoduje również spadek pojemności cieplnej materiału. W warunkach początkowych procesu sieciowania (czemu odpowiada C_{pl}) brak jest ograniczeń ruchliwości segmentów, a w warunkach końcowych (stan szklisty, któremu odpowiada C_{pg}) ruchliwość ta zanika. Zależność pomiędzy ruchliwością segmentalną a pojemnością cieplną opisuje współczynnik dyfuzji DF^* :

$$DF^*(t, T) = \frac{C_p(t, T) - C_{pg}(T)}{C_{pl}(t, T) - C_{pg}(T)} \quad (26)$$

Współczynnik dyfuzji DF^* przybiera wartości od jedności w warunkach początkowych do zera w końcowym stanie szklistym i może być wyznaczony w wyniku po-



Rys. 5. Zależność współczynnika dyfuzji (DF^*) od czasu w izotermicznej reakcji sieciowania żywicy epoksydowej w określonej temperaturze [45]

Fig. 5. Dependence of diffusion coefficient (DF^*) on time for isothermal reaction of epoxy resin crosslinking at defined temperature [45]

miaru zmiany pojemności cieplnej C_p w warunkach izotermicznego sieciowania w określonej temperaturze T [49—51]. Wartość DF^* można metodą MDSC (rys. 5) otrzymać bezpośrednio, podczas gdy w przypadku stosowania DSC konieczne jest wcześniejsze wyznaczenie modelu kinetycznego [45, 52—54].

Przemiana szklista

Temperatura zeszklenia (T_g) jest jednym z najważniejszych parametrów charakteryzujących polimery zawierające fazę amorficzną.

Zmianę pojemności cieplnej podczas przemiany szklistej można przedstawić następująco:

$$\frac{d\eta}{dt} = \exp\left[\frac{\Delta h^*}{RT_g^*} \cdot (T - T_g^*)\right] \frac{T\Delta C_p - \eta}{\tau_g} \quad (27)$$

gdzie: $\eta = \delta + T\Delta C_p$, δ — nadmiarowa entalpia w stosunku do stanu równowagi, ΔC_p — zmiana pojemności cieplnej podczas przemiany szklistej, Δh^* — pozorna energia aktywacji, τ_g — czas relaksacji w stanie równowagi w T_g .

Sygnały pochodzące od odwracalnej (C_{pR}) i kinetycznej (C_{pK}) pojemności cieplnej można zapisać w poniższej postaci:

$$C_{pR} = \frac{\Delta C_p [1 - \exp(-\Delta h^* T / RT_g^*)]}{1 + \omega^2 \tau_g^2 \exp[-2\Delta h^* / RT_g^* (T - T_g^*)]} \quad (28)$$

$$C_{pK} = \frac{\Delta C_p \omega \tau_g \exp\left[\frac{-\Delta h^* T}{RT_g^* (T - T_g^*)}\right] \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta h^* T}{RT_g^* (T - T_g^*)}\right)\right]}{\left[1 + \omega^2 \tau_g^2 \exp\left(\frac{-2\Delta h^* T}{RT_g^* (T - T_g^*)}\right)\right]} \quad (29)$$

Strumień ciepła po uwzględnieniu modulacji opisuje wyrażenie:

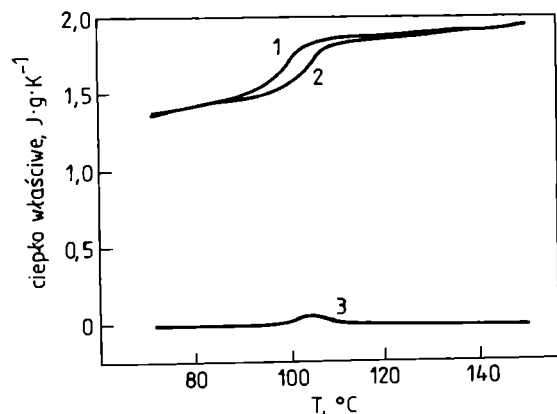
$$\frac{dQ}{dt} = qC_{pq} + \langle f(t, T) \rangle + C_{p\omega} A_r \omega \cos(\omega t) + F \sin(\omega t) \quad (30)$$

gdzie: $C_{p\omega}$ — odwracalna pojemność cieplna odpowiadająca częstotliwości ω , C_{pq} — odwracalna pojemność cieplna zależna od szybkości ogrzewania i chłodzenia q .

Nieodwracalny strumień ciepła jest równy $q(C_{pq} - C_{p\omega}) + \langle f(t, T) \rangle$ [37].

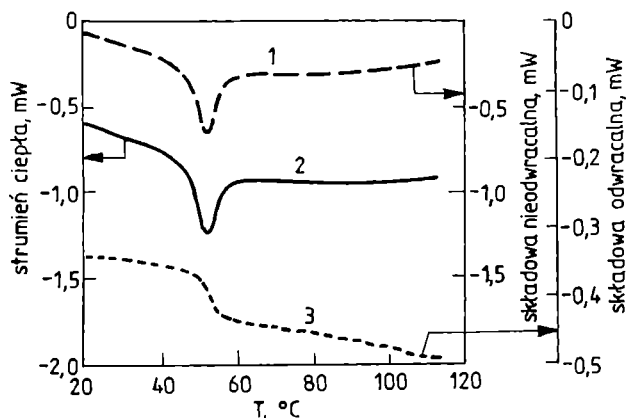
Przykład przebiegu przemiany szklistej próbki polistyrenu przedstawia rys. 6.

Urojona składowa pojemności cieplnej (krzywa 3) odpowiadająca kinetycznej pojemności cieplnej wykazuje maksimum pików w obszarze temperatury, w którym na krzywej rzeczywistej składowej pojemności cieplnej (krzywa 2) obserwuje się punkt przegięcia. Przemiana szklista występuje na krzywej C_{ω} (krzywa 1) w zakresie niższej temperatury niż na krzywej C_{pR} (C' — krzywa 2). Zmiana C_{ω} jest spowodowana stopniowym zmniejszaniem się liczby możliwych drgań segmentów i drgań molekularnych w wyniku chłodzenia układu. Wyodrębniony sygnał pochodzi od procesów kinetycznych, co pozwala na badanie kinetyki przemiany szklis-



Rys. 6. Krzywe MDSC w obszarze przemiany szklistej polistyrenu (chłodzenie w przedziale temperatury od 150°C do 70°C): 1 — całkowita pojemność ciepła odpowiadająca częstotliwości ω (C_ω), 2 — rzeczywista składowa pojemności ciepłej (C' lub C_{pR}), 3 — urojona składowa pojemności ciepłej (C'' lub C_{pK}) [55]

Fig. 6. MDSC curves in the glass transition region of polystyrene (cooling at temperature range from 150°C to 70°C): 1 — entire heat capacity meeting ω frequency (C_ω), 2 — real component of heat capacity (C' or C_{pR}), 3 — imaginary component of heat capacity (C'' or C_{pK}) [55]



Rys. 7. Przykład rozdzielania za pomocą metody MDSC sygnałów przemiany szklistej od relaksacji w procesie sieciowania żywicy epoksydowej: 1 — nieodwracalny strumień ciepła (proces relaksacji), 2 — podstawowy strumień ciepła, 3 — odwracalny strumień ciepła (przemiana szklista) [1]

Fig. 7. Example of separation, by MDSC method, of glass transition signals from relaxation ones in the process of epoxy resin crosslinking: 1 — irreversible heat flow (relaxation process), 2 — basic heat flow, 3 — reversible heat flow (glass transition) [1]

tej, jak również na ocenę wpływu „historii termicznej” na temperaturę zeszklenia [55].

Użycie metody MDSC do badania przemiany szklistej umożliwia też wydzielenie pików pochodzących od endotermicznego procesu relaksacji. Sygnał składowej rzeczywistej pojemności ciepłej w funkcji częstotliwości

(C' , C_{pR}) odpowiada przejściu szklistemu, natomiast sygnał pochodzący od nieodwracalnej pojemności ciepłej (C'' , C_{pK}) odpowiada procesowi relaksacji (rys. 7). Stwarza to możliwość jednoznacznego poznania prawdziwego charakteru obu tych zjawisk, jak również wyznaczenia efektu cieplnego towarzyszącego relaksacji [1].

Zastosowanie metody MDSC do badania przemiany szklistej jest korzystne pod wieloma względami. Po pierwsze, powoduje ono zwiększenie czułości pomiarów, ponieważ wykorzystanie transformacji Fouriera do przetwarzania danych pomiarowych eliminuje wszelkie szumy nie pochodzące od częstotliwości modulacji. Po drugie pojawia się wyraźny sygnał pochodzący od pojemności ciepłej, który jest efektem szybkich zmian temperatury na drodze modulacji, oraz uzyskuje się dużą rozdzielczość wynikającą z małej szybkości ogrzewania. Kolejną zaletą jest większa dokładność pomiarów dzięki możliwości rozdzielania procesów odwracalnych i nieodwracalnych. Wreszcie MDSC pozwala na dokładniejsze wyznaczenie udziału fazy amorficznej [56—60].

Topnienie i krystalizacja

Zjawiska topnienia i zestalania polimerów mają znacznie bardziej złożony przebieg niż analogiczne zjawiska dotyczące związków małowczątkowych. Większość polimerów w stanie stałym stanowi układy, w których wyróżnia się obszary amorficzne i krystaliczne.

Dobrze wykształcone kryształy polimerów ulegają topnieniu w sposób nieodwracalny, ponieważ do ponownej ich krystalizacji konieczna jest nukleacja, natomiast silnie zdefektowane kryształy frakcji małowczątkowej tworzą obszary metastabilne pomiędzy obszarami stopionego i krystalicznego polimeru. Od obszarów tych pochodzi odwracalna składowa strumienia ciepła, wówczas gdy szybkość modulacji uniemożliwia rekrytalizację.

Polimery o wystarczająco dużych ciężarach cząsteczkowych charakteryzują się niewielkim stopniem odwracalności topnienia, wynikającym jedynie z lokalnego topnienia pojedynczych makrocząsteczek. Ostatnie badania prowadzone przez Wunderlicha i Okazaki [61—63] wykazały jednak pewien udział odwracalnego topnienia wywołanego nukleacją cząsteczkową, która występuje w przypadku topnienia łańcuchów lub segmentów łańcuchów w sąsiedztwie wysokotopliwych kryształów. Kryształy te mogą ulegać nukleacji i rekrytalizacji na istniejących niestopionych kryształach. Stan taki obserwuje się w warunkach izotermicznych, gdy amplituda modulacji wynosi ok. 1°C. Całkowitemu stopnieniu polimeru będzie odpowiadała składowa nieodwracalna sygnału wyjściowego [64—68].

Ogólne równanie opisujące strumień ciepła towarzyszący procesom topnienia i krystalizacji można zapisać jako:

$$\frac{dQ}{dt} = q[C_p + g(t, T)] \quad (31)$$

gdzie: $g(t, T)$ — funkcja czasu i temperatury obrazująca udział w strumieniu ciepła procesów topnienia i krystalizacji [69—73].

Po uwzględnieniu modulacji temperatury równanie (31) można zapisać za pomocą trzech następujących wyrażań:

$$\frac{dQ}{dt} = q[C_p + \langle g(t, T) \rangle] + A_T \omega (C_p + E) \cos(\omega t) + F \sin(\omega t) \quad (32)$$

$$C' = C_{p\omega} + E \quad (33)$$

$$C'' = C/\omega A_T \quad (34)$$

gdzie: E — stała uwzględniająca niecałkowite topnienie kryształów wynikające z występowania efektów przechłodzenia [74—77].

Sauer i współpr. [64] sformułowali poniższe główne wytyczne wykorzystywane do prawidłowej interpretacji danych MDSC procesów topnienia i krystalizacji polimerów:

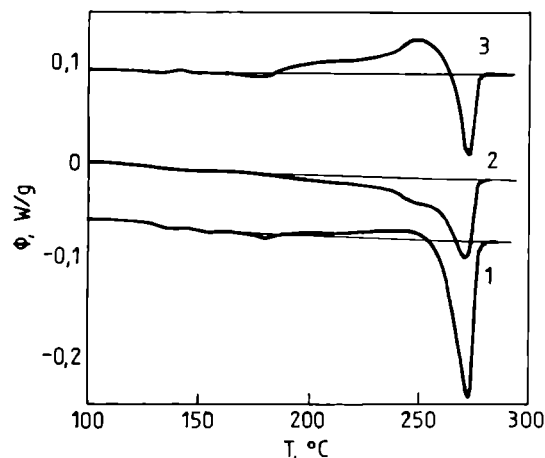
— Nieodwracalny sygnał o charakterze endotermicznym charakteryzuje całkowicie stopiony polimer. W niektórych przypadkach idealnych kryształów, które topią się w pobliżu równowagowego punktu topnienia, rekrytalizacja nie przebiega dość szybko z powodu małego stopnia przechłodzenia. Taka powolna rekrytalizacja prowadzi do znacznego udziału nieodwracalnego topnienia w warunkach standardowej szybkości ogrzewania (2 K/min).

— Odwracalny endotermiczny sygnał jest wynikiem częściowego topnienia lameli. Są one zdolne do szybkiej rekrytalizacji po stopieniu, ponieważ rolę zarodków w rekrytalizacji stopionych łańcuchów pełnią istniejące w układzie kryształy o wyższej temperaturze topnienia. Rekrytalizacja występuje także wówczas, gdy program wzrostu temperatury w danej chwili nie wymusza chłodzenia, ponieważ ciepło rekrytalizacji jest odbierane przez istniejące w układzie kryształy.

— Krystalizację opisuje egzotermiczny sygnał nieodwracalny, dzięki czemu można oddzielić ją od przemiany szklistej, odwracalnego topnienia oraz innych zjawisk zależnych od pojemności cieplnej. Jednak gdy egzotermiczne i endotermiczne zjawiska nieodwracalne przebiegają równocześnie, to interpretacja termogramów jest znacznie utrudniona, ponieważ należy także uwzględnić skalę zachodzących w układzie zjawisk.

Wynika z tego, że interpretacja wyników badań zjawisk topnienia i krystalizacji polimerów metodą MDSC jest złożona, zwłaszcza w przypadku polimerów wykazujących tendencję do rekrytalizacji w warunkach pomiaru.

Rysunek 8 ilustruje przebieg krzywych MDSC w procesie topnienia poli(naftaleno-2,6-dikarboksylanu etylu) (PEN).



Rys. 8. Krzywe MDSC topnienia poli(naftaleno-2,6-dikarboksylanu etylu) (PEN): 1 — podstawowy strumień ciepła, 2 — odwracalny strumień ciepła, 3 — nieodwracalny strumień ciepła [64]

Fig. 8. MDSC curves of poly(naphthalene-2,6-diethylcarboxylate) (PEN) melting: 1 — basic heat flow, 2 — reversible heat flow, 3 — irreversible heat flow [64]

Przebieg sygnału nieodwracalnego potwierdza występowanie procesu rekrytalizacji w postaci silnego efektu egzotermicznego, widocznego w temp. ok. 180°C, zaraz po niewielkiej zmianie linii bazowej typu endo. W temp. ok. 245°C występuje natomiast na krzywej odwracalnego topnienia PEN stosunkowo niewielki pik, który zidentyfikowano jako efekt topnienia pierwotnych kryształów obecnych w układzie [64].

Metoda MDSC umożliwia kalorymetryczną obserwację częściowego topnienia makrocząsteczek. Dostarcza ona ponadto informacji o obszarach wzajemnego oddziaływania faz stopionej i stałej oraz, pośrednio, danych na temat morfologii fazy krystalicznej. Umożliwia także wykrycie separacji faz i określenie ich składu w mieszaninach, nanokompozytach lub wzajemnie przenikających się sieciach polimerowych [78—82].

PODSUMOWANIE

Różnicowa kalorymetria skaningowa z modulacją temperatury jest techniką pozwalającą na wnikliwe badanie zachodzących w układach polimerowych zjawisk wywołanych zmianą temperatury. Informacje uzyskane przy użyciu metody MDSC znacznie ułatwiają interpretację wielu efektów obserwowanych w takich układach. Wśród licznych korzyści jakie daje MDSC w porównaniu z konwencjonalną metodą DSC, podstawową jest możliwość rozdzielenia odwracalnych i nieodwracalnych procesów zachodzących w polimerach pod wpływem ogrzewania i chłodzenia, jak również bezpośredni pomiar ciepła właściwego.

Zatem wyrażane przez wielu autorów przekonanie, że metoda MDSC stanowi przełom ostatniej dekady

w grupie badań wykorzystujących analizę termiczną, należy uznać za uzasadnione.

LITERATURA

- [1] Reading M.: *Trends Polym. Sci.* 1993, **1**, 248. [2] Pat. USA 5 224 775 (1992). [3] Gill P. S., Sauerbrunn S. R., Reading M.: *J. Therm. Anal.* 1993, **40**, 931. [4] Reading M., Luget A., Wilson R.: *Thermochim. Acta* 1994, **238**, 295. [5] Reading M., Elliott D., Hill V. L.: *J. Therm. Anal.* 1993, **40**, 949. [6] www.tainst.com [7] Gill P. S., Sauerbrunn S. R., Reading M.: *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1993, **68**, 269. [8] Gmelin E.: *Thermochim. Acta* 1997, **304/305**, 1. [9] Mathot V. B. F.: *Thermochim. Acta* 2000, **355**, 1. [10] Mathot V. B. F.: *Thermochim. Acta* 1994, **238**, 155.
- [11] Rudnik E., Dobkowski Z., Winiarska A.: *Polimery* 1997, **42**, 327. [12] Wunderlich B., Jin Y., Boller A.: *Thermochim. Acta* 1994, **238**, 277. [13] Wunderlich B.: *J. Therm. Anal.* 1987, **32**, 1949. [14] Jin Y., Wunderlich B.: *J. Therm. Anal.* 1990, **36**, 765. [15] Jin Y., Wunderlich B.: *J. Therm. Anal.* 1992, **38**, 2257. [16] Wunderlich B., Jin Y.: *Thermochim. Acta* 1993, **226**, 155. [17] Wunderlich B., Boller A. i in.: *Thermochim. Acta* 1999, **330**, 21. [18] Wunderlich B., Boller A., Okazaki I., Ishikiriyama K.: *Thermochim. Acta* 1997, **304/305**, 125. [19] Boller A., Schick C., Wunderlich B.: *Thermochim. Acta* 1995, **266**, 97. [20] Okazaki I., Wunderlich B.: *J. Polym. Sci.* 1996, **34**, 2941.
- [21] Boller A., Okazaki I., Wunderlich B.: *Thermochim. Acta* 1996, **284**, 1. [22] Wunderlich B., Okazaki I.: *J. Therm. Anal.* 1997, **49**, 57. [23] Okazaki I., Wunderlich B.: *Macromolecules* 1997, **30**, 1758. [24] Höhne G. W. H.: *Thermochim. Acta* 1999, **330**, 93. [25] Höhne G. W. H.: *Thermochim. Acta* 1997, **304/305**, 209. [26] Höhne G. W. H.: *Thermochim. Acta* 1999, **330**, 45. [27] Schawe J. E. K.: *Thermochim. Acta* 1996, **271**, 127. [28] Höhne G. W. H., Schawe J. E. K.: *Thermochim. Acta* 1993, **229**, 27. [29] Schawe J. E. K., Schick C., Höhne G. W. H.: *Thermochim. Acta* 1993, **229**, 37. [30] Schawe J. E. K., Schick C., Höhne G. W. H.: *Thermochim. Acta* 1994, **244**, 49.
- [31] Schawe J. E. K.: *Thermochim. Acta* 1993, **229**, 69. [32] Ozawa T., Kanari K.: *Thermochim. Acta* 1995, **253**, 183. [33] Cao J.: *Thermochim. Acta* 1999, **329**, 89. [34] Cao J.: *Thermochim. Acta* 1999, **325**, 101. [35] Cao J.: *Polymer* 1992, **33**, 3520. [36] Cao J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, **49**, 1759. [37] <http://www.anasys.co.uk> [38] Przygodzki W.: „Metody fizyczne badań polimerów”, PWN, Warszawa 1990. [39] Schawe J. E. K.: *Thermochim. Acta* 1995, **260**, 1. [40] Schawe J. E. K.: *Thermochim. Acta* 1997, **304/305**, 111.
- [41] Merzlyakov M., Schick C.: *Thermochim. Acta* 1999, **330**, 55. [42] Merzlyakov M., Schick C.: *Thermochim. Acta* 1999, **330**, 65. [43] Wunderlich B., Boller A., Okazaki I., Kreitmeier S.: *Thermochim. Acta* 1996, **282/283**, 143. [44] Alig I.: *Thermochim. Acta* 1997, **304/305**, 35. [45] Van Assche G., Van Hemelrijck A., Rahier H., Van Mele B.: *Thermochim. Acta* 1995, **268**, 121. [46] Van Assche G., Van Hemelrijck A., Rahier H., Van Mele B.: *Thermochim. Acta* 1996, **286**, 209. [47] Van Hemelrijck A., Van Mele B.: *J. Therm. Anal.* 1997, **49**, 437. [48] Van Assche G., Van Hemelrijck A., Van Mele B.: *J. Therm. Anal.* 1997, **94**, 57. [49] Gillham J. K., Enns J. B.: *Trends Polym. Sci.* 1994, **2**, 406. [50] Wisanrakkit G., Gillham J. K.: *J. Coat. Technol.* 1990, **62**, 35.
- [51] Aronhime M. T., Gillham J. K.: *Adv. Polym. Sci.* 1986, **78**, 83. [52] Rosenberg B. A.: *Adv. Polym. Sci.* 1986, **75**, 75. [53] Schutz H., Mertes J.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1993, **31**, 2031. [54] Scherrenberg R., Mathot V., Van Hemelrijck A.: *Thermochim. Acta* 1999, **330**, 3. [55] Schawe J. E. K.: *Thermochim. Acta* 1995, **261**, 183. [56] Song M., Hammiche A., Pollock H. M., Hourston D. J., Reading M.: *Polymer* 1995, **36**, 3313. [57] Hensel A., Dobbertin J., Schawe J. E. K., Boller A., Schick C.: *J. Therm. Anal.* 1996, **46**, 935. [58] Hutchinson J. M., Monserrat S.: *Thermochim. Acta* 1996, **286**, 263. [59] Hourston D. J., Song M., Hammiche A., Pollock H. M., Reading M.: *Polymer* 1996, **37**, 243. [60] Ishikiriyama K., Wunderlich B.: *Macromolecules* 1997, **30**, 4126.
- [61] Wunderlich B., Okazaki I., Ishikiriyama K., Boller A.: *Thermochim. Acta* 1998, **324**, 77. [62] Wunderlich B.: *Thermochim. Acta* 1997, **300**, 43. [63] Wunderlich B.: *J. Therm. Anal.* 1997, **49**, 7. [64] Sauer B. B., Kampert W.G., Blanchard E. N., Threefoot S. A., Hsiao B. S.: *Polymer* 2000, **41**, 1099. [65] Toda A., Arita T., Tomita C., Hikosaka M.: *Polymer* 2000, **41**, 8941. [66] Toda A., Oda T., Hikosaka M., Saruyama Y.: *Polymer* 1997, **38**, 231. [67] Toda A., Tomita C., Hikosaka M.: *J. Therm. Anal.* 1998, **51**, 623. [68] Toda A., Tomita T. C., Hikosaka M., Saruyama Y.: *Polymer* 1997, **38**, 2849. [69] Toda A., Tomita T. C., Hikosaka M., Saruyama Y.: *Polymer* 1998, **39**, 1439. [70] Toda A., Arita T., Tomita C., Hikosaka M.: *Thermochim. Acta* 1999, **330**, 75.
- [71] Schawe J. E. K., Bergmann E.: *Thermochim. Acta* 1997, **304/305**, 179. [72] Alsleben M., Schick C.: *Thermochim. Acta* 1994, **238**, 203. [73] Toda A., Arita T., Hikosaka M.: *J. Mater. Sci.* 2000, **35**, 5085. [74] Schawe J. E. K., Winter W.: *Thermochim. Acta* 1999, **330**, 85. [75] Schick C., Merzlyakov M., Wunderlich B.: *Polym. Bull.* 1998, **40**, 297. [76] Saruyama Y.: *Thermochim. Acta* 1997, **271**, 171. [77] Schawe J. E. K., Strobl G. R.: *Polymer* 1998, **39**, 3745. [78] Schawe J. E. K., Bergmann E., Winter W.: *J. Therm. Anal.* 1998, **54**, 565. [79] Li J., Shanks R. A., Olley R. H., Greenway G. R.: *Polymer* 2001, **42**, 7685. [80] Song M., Hourston D. J., Pollock H. M., Schäfer F. U., Hammiche A.: *Thermochim. Acta* 1997, **304/305**, 335.
- [81] Song M., Hammiche H., Pollock H. M., Hourston D. J., Reading M.: *Polymer* 1995, **36**, 3343. [82] Hourston D. J., Schäfer F. U.: *Polym. Adv. Technol.* 1995, **7**, 273.