

MIROŚLAWA EL FRAY

Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

Zastosowanie analizy mikrotermicznej do badań materiałów polimerowych

APPLICATION OF MICRO-THERMAL ANALYSIS FOR POLYMERIC MATERIALS INVESTIGATIONS

Summary — A review of the newest achievements in micro-thermal analysis (micro-TA) has been presented on the basis of literature data of the years 1995—2001. Micro-TA is a combination of thermal analysis with scanning microscopy and consists in replacing a passive scanning probe used in atomic force microscopy (AFM) with ultraminiature heating probe placed at the point of contact with sample surface. Some methods being variants of micro-TA technique were characterized: scanning thermal microscopy (SThM), scanning thermal expansion microscopy (SThEM), localized thermal analysis (L-TA), localized thermomechanical analysis, localized chromatography coupled with mass spectroscopy, and infrared photothermal spectroscopy. The construction as well as principles of suitable devices and examples concerning practical application of methods discussed for analysis of polymers, their blends and composites were presented.

Key words: microthermal analysis, related methods, instrumentation, principles, construction, polymer analysis.

Analiza mikrotermiczna (mikro-TA), stanowiąca połączenie metod analizy termicznej i mikroskopii skaningowej, stanowi niezwykle ważne osiągnięcie ostatnich lat w dziedzinie analizy termicznej. Klasyczna, bierna sonda skanująca stosowana w mikroskopii sil atomowych (AFM) [1—5] została zastąpiona w termicznej mikroskopii skaningowej (*Scanning Thermal Microscopy*, SThM) ultraminiaturową sondą grzewczą umieszczaną lokalnie w punkcie styku z powierzchnią próbki. Uzyskiwane w taki sposób obrazy odzwierciedlają właściwości termiczne próbki, w szczególności przewodnictwo cieplne; na podstawie tych obrazów można wybierać pojedyncze punkty do tzw. zlokalizowanej analizy termicznej.

TERMICZNA MIKROSKOPIA SKANINGOWA

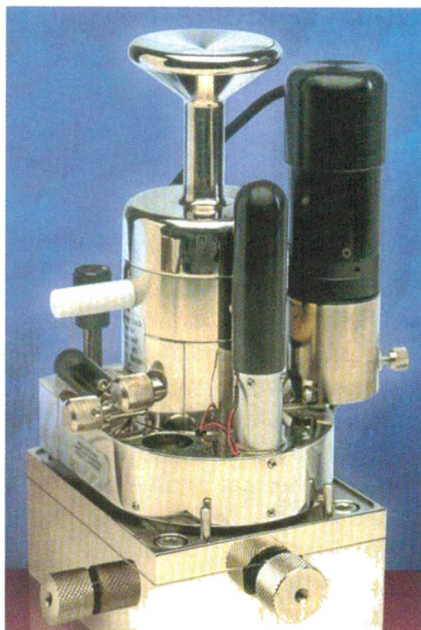
Zmiany właściwości materiału, np. takich jak pojemność cieplna lub przewodnictwo cieplne, mogą być w funkcji temperatury mierzone różnymi technikami analizy termicznej. Najczęściej stosowane spośród nich to różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), analiza termogravimetryczna (TGA) i dynamiczna analiza termomechaniczna (DMTA). Metody te, ogólnie biorąc, nadają się do pomiaru właściwości materiału w całej jego masie, wynoszącej kilka mm^3 . W wielu przypadkach

zachodzi jednak potrzeba analizy tylko wierzchnich warstw materiału lub jego specyficznych obszarów o wymiarach mikroskopowych, na przykład w mieszaninach polimerowych albo w materiałach o strukturze charakteryzowanej w skali nanometrów.

Pierwsze próby obrazowania różnic temperaturowych powierzchni materiału bądź też przewodnictwa cieplnego obszarów powierzchniowych zrealizowano na początku lat 90. z zastosowaniem techniki wykorzystującej miniaturową termiczną sondę skanującą [6, 7]. Późniejsze badania zespołu Hammiche [8, 9] doprowadziły do opracowania systemu łączącego analizę kalorymetryczną z mikroskopią skaningową (*Calorimetric Analysis with Scanning Microscopy*, CASM) jako nowego narzędzia do obrazowania cieplnych właściwości powierzchni materiału.

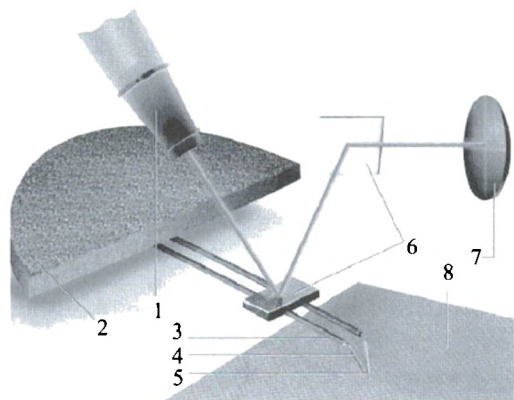
CASM pozwalała na wykonywanie zlokalizowanej przestrzennie analizy kalorymetrycznej precyzyjnie zdefiniowanych obszarów materiału. Sonda skanująca była sama w sobie źródłem ciepła. Rozdzielczość kilku mikronów i wymagana objętość analizowanego materiału wynosząca zaledwie kilka μm^3 umożliwiła analizę termiczną aktywowanych powierzchniowo procesów, takich jak temperatura zeszklenia, topnienie, reakcje sieciowania, rekrytalizacja, degradacja itp. [10]. Technika CASM stała się podstawą do opracowania analizy mi-

krotermicznej jako metody łączącej mikroskopię ze zlokalizowaną charakterystyką lub analizą powierzchni za pomocą sondy termicznej. W roku 1998 odpowiednie urządzenie zostało wprowadzone na rynek jako „ μ TATM Microthermal Analyser” (TA Instruments, Inc.) (rys. 1).



Rys. 1. Analizator mikrotermiczny μ -TA 2990TM (prospekt reklamowy TA Instruments, Inc.)

Fig. 1. The μ -TA 2990TM microthermal analyzer (product folder of TA Instruments, Inc.)



Rys. 2. Schemat głowicy skanującej μ -TA 2990TM (prospekt reklamowy TA Instruments, Inc.): 1 — laser, 2 — zamocowanie dźwigni, 3 — drut Wollastana, 4 — włókno platynowe, 5 — ostrze pomiarowe, 6 — lustro, 7 — fotodetektor, 8 — próbka

Fig. 2. Scheme of scanning head of μ -TA 2990TM: 1 — laser, 2 — cantilever mount, 3 — Wollaston wire, 4 — platinum fibre, 5 — probe tip, 6 — mirrors, 7 — photodetector, 8 — sample (product folder of TA Instruments, Inc.)

W termicznej mikroskopii skaningowej sonda skanująca pełni zarazem rolę detektora i źródła ciepła (rys. 2).

Zastosowanie przewodzącego drucika wygiętego w kształt litery V pozwala na pomiar temperatury na powierzchni kontaktu sondy z próbką, a równocześnie sonda ta może działać jako zlokalizowane źródło ciepła. Przetwornik siłowy ma postać ramienia (dźwigni), którego wychylenie odzwierciedla wartość siły działającej pomiędzy termiczną sondą a powierzchnią materiału. Układ jest zaopatrzony w co najmniej jeden system sprzężenia zwrotnego (siłowego lub termicznego), jaki stosuje się w mikroskopie sił atomowych (AFM).

W mikroskopie termicznym położenie sondy nad skanowaną powierzchnią jest kontrolowane poprzez wspomniany system sprzężenia zwrotnego, który utrzymuje stałą wartość siły oddziaływania pomiędzy sondą a powierzchnią; na podstawie położenia sondy uzyskuje się informacje o różnicach w topografii powierzchni. Równocześnie ta sama sonda wysyła sygnał temperatury, na podstawie którego powstaje obraz termiczny.

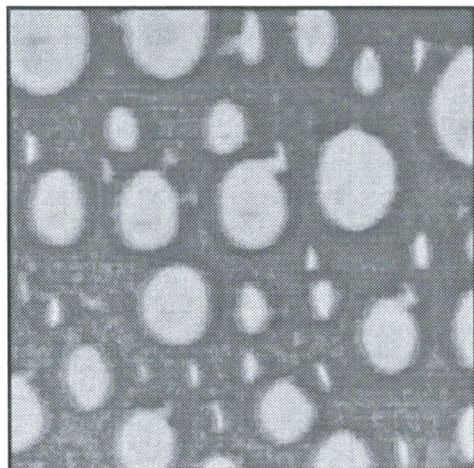
Spośród szeregu sond termicznych [6, 11, 12] największe znaczenie użytkowe uzyskały sondy opornikowe [13, 14]. Ich zasadniczą zaletą jest możliwość pracy w tzw. systemie aktywnym (*active mode*) — sonda stanowi urządzenie będące zarówno źródłem ciepła, jak i termometrem. Zasadniczym elementem grzewczo-pomiarowym jest drucik Pt średnicy 5 μ m wygięty w kształt litery V, zawierający 10-proc. domieszkę rodu. Jego działanie polega na wytworzeniu pola sił przyciągania na powierzchni próbki; działa on również jako wysoce zlokalizowane źródło ciepła (stałego lub zmiennego) oraz mierzy przepływ ciepła. Aktywne sondy mogą być stosowane w dwóch wariantach pracy [13, 14]: stałej temperatury (*constant temperature mode*), który wymaga temperaturowego sprzężenia zwrotnego i któremu towarzyszy samorzutne samonagrzewanie się sondy, albo stałego prądu (*constant current mode*), gdy przez sondę przepływa prąd elektryczny o małym natężeniu, a sonda działa wtedy jako termometr.

W samorzutnie ogrzewającym się systemie aktywny element termiczny jest stosowany jako grzałka opornikowa i stanowi część mostka Wheatstone'a. Gdy sonda skanuje kolejne obszary próbki, które mogą różnić się właściwościami termicznymi, różne ilości ciepła przepływają od sondy do próbki. Obwód grzewczy sondy zawiera pętlę sprzężenia zwrotnego w celu dopasowania natężenia prądu sondy, tak aby jej oporność, a tym samym temperatura, była stała. Wartość napięcia dobiera się w taki sposób, by stworzyć kontrast w obrazach termicznych. Moc można obliczać na podstawie wartości napięcia wyjściowego z mostka Wheatstone'a; zależy ona od kilku czynników, takich jak pole kontaktu sondy z próbką, różnica temperatury pomiędzy sondą i próbką oraz lokalne różnice w przewodnictwie cieplnym rozmaitych powierzchniowych obszarów próbki.

Zaletą stosowania aktywnej sondy jest możliwość superpozycji modulacji temperatury i prądu grzania. Ze względu na bardzo małe wymiary sondy oraz małą objętość ogrzewanego w danym punkcie materiału, war-

tości szybkości ogrzewania i ochładzania mogą być bardzo duże (5–25°C/s). Częstotliwość modulacji temperatury może wynosić do kilkuset kiloherców, a typowe wartości modulacji amplitudy wahają się w przedziale 1–10°C.

Metoda SThM doskonale nadaje się do odwzorowywania obrazów termicznych złożonych z dwóch lub większej liczby składników mieszanin polimerowych [9, 10]. Na rysunku 3 przedstawiono obraz termiczny mie-

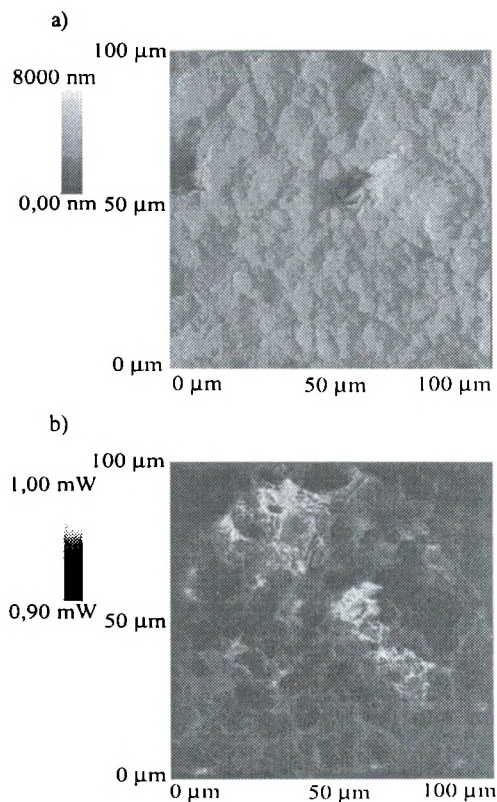


Rys. 3. Obraz termiczny (100×100 μm) niemieszalnego układu poli(chlorek winylu) (PVC) + polibutadien (PB) (temperatura sondy 40°C). PB, który wykazuje większe przewodnictwo cieplne (temperaturowe) niż PVC, tworzy jasne domeny rozproszone w ciemnej matrycy PVC (wg [8], prawa autorskie 1996 American Vacuum Society)

Fig. 3. Thermal image (100×100 μm) of a poly(vinyl chloride)(PVC)/polybutadiene (PB) immiscible blend (probe temperature 40°C). PB, showing a higher thermal conductivity than PVC, creates bright domains scattered in the dark PVC matrix. (from [8], copyright by American Vacuum Society 1996)

szaniny poli(chlorku winylu) z polibutadieniem [9]. Kontrast w obrazie odzwierciedla różnice w przewodnictwie cieplnym materiału. W wyraźny sposób wyodrębniają się dwie fazy: polibutadienowa o większym przewodnictwie (jasne domeny) oraz ciemniejsza o mniejszym (matryca PVC) (wartości przewodnictwa cieplnego wynoszą odpowiednio 0,24 oraz 0,14 J · s⁻¹ · m⁻¹ · K⁻¹ [9]).

Rysunek 4 ilustruje przykład zastosowania SThM do odwzorowywania powierzchni materiałów farmaceutycznych na podstawie różnic w przewodnictwie cieplnym odmiennych faz [15–17]. Obraz topograficzny powierzchni paracetamolu (4-acetoamidofenolu) (rys. 4a) wskazuje na dosyć jednolitą, choć nierówną powierzchnię, jednak obraz przewodnictwa termicznego (rys. 4b) świadczy o występowaniu dwóch różnych pod względem właściwości termicznych składników (obszary o większych i mniejszych wartościach przewodnictwa cieplnego).



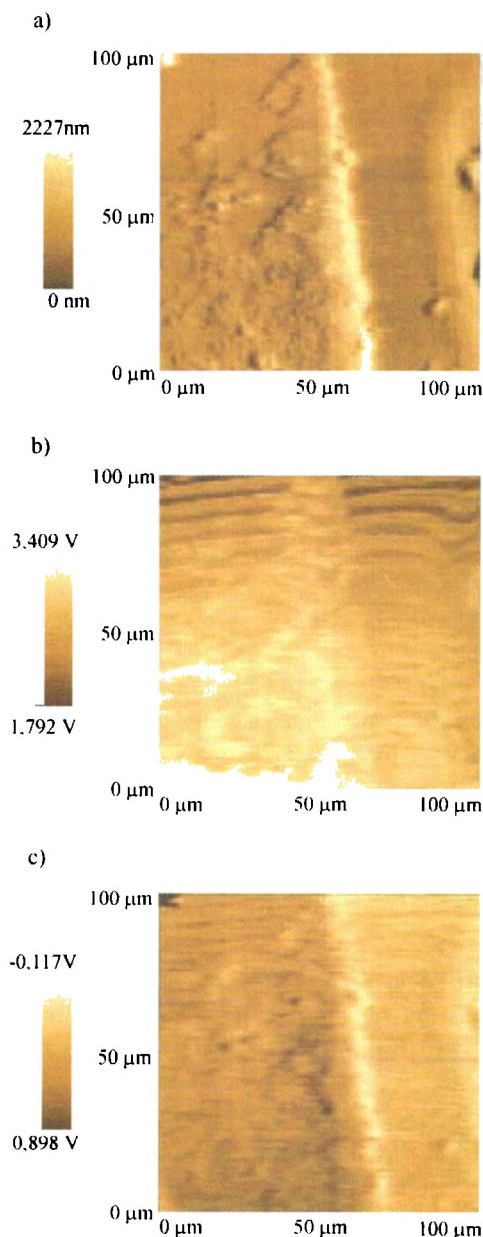
Rys. 4. Obraz topograficzny (a) i termiczny DC (b) powierzchni tabletki paracetamolu (przedrukowano z *Int. J. Pharm.*, t. 192, Nr 1, 1999, str. 85–96, Price i in.: „Micro-thermal analysis: scanning...”, prawa autorskie 1999, za zgodą Elsevier Science)

Fig. 4. Topographic (a) and DC thermal (b) images of the surface of a paracetamol tablet. (reprinted, with permission of Elsevier Science from *Int. J. Pharm.* 1999, vol. 192, No 1, pp. 85–96, Price et al.: „Micro-thermal analysis: scanning ...”)

TERMICZNA ROZSZERZALNOŚCIOWA MIKROSKOPIA SKANINGOWA

Modyfikacją termicznej mikroskopii skaningowej (SThM) jest termiczna rozszerzalnościowa mikroskopia skaningowa (*Scanning Thermal Expansion Microscopy*, SThEM) [18, 19]. Zasada działania obu jest, ogólnie biorąc, taka sama, z tą różnicą, że w metodzie SThEM nie wymaga się, aby próbka wykazywała przewodnictwo elektryczne; aktywna opornikowa sonda temperaturowa jest tu stosowana wyłącznie jako lokalne źródło ciepła. W wyniku modulacji temperatury i w konsekwencji zmian rozszerzalności cieplnej następuje generowanie kontrastu obrazu. Wykorzystywanie takiego właśnie sposobu obrazowania wynika z faktu, że wiele materiałów wykazuje większe efekty termiczne, wyrażone większymi wartościami współczynnika rozszerzalności temperaturowej i modułu Younga, niż przewodnictwo cieplne lub pojemność cieplna. W SThEM stosuje się zewnętrzne źródło prądu o zmiennym natężeniu i zadanej częstotliwości, przyłożone do sondy skanującej po-

wierzchnię w warunkach stałej wartości siły. Prąd o zadanej częstotliwości wywołuje przepływ ciepła od wierzchołka sondy do próbki; w wyniku zjawiska rozszerzalności termicznej powierzchni następuje wówczas modulowane odchylenie się wysokości sondy monitorowane przez system sprzężenia zwrotnego osi z mikroskopu sił atomowych. Rejestrowanie przesunięcia fazy i amplitudy (w odniesieniu do prądu ogrzewania) zlo-



Rys. 5. Obraz próbki materiału kompozytowego PET/żywica zarejestrowany metodą SThEM (sonda Wollastona): (a) topografia, (b) amplituda ekspansji cieplnej, (c) faza ekspansji cieplnej (wg [18], prawa autorskie 2000, The Royal Microscopical Society)

Fig. 5. SThEM (Wollaston wire) image of PET/resin composite sample: (a) topography, (b) thermal expansion amplitude, (c) thermal expansion phase (from [18], copyright by The Royal Microscopical Society, 2000)

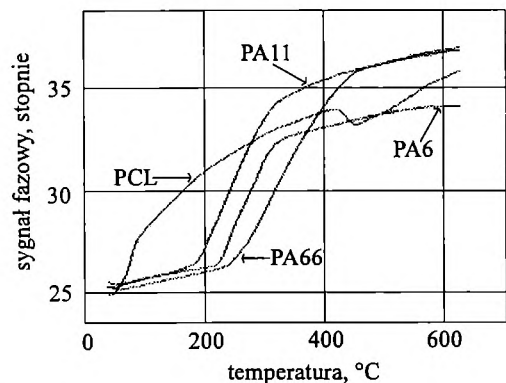
kalizowanego zjawiska ekspansji cieplnej służy do tworzenia obrazów. Równocześnie zostają zarejestrowane trzy obrazy: topografia powierzchni oraz amplituda i faza ekspansji cieplnej powierzchni.

Metodę SThEM zastosowano do rejestrowania kontrastu obrazów materiału kompozytowego typu żywica/poli(tereftalan etylenu) (rys. 5) [18]. Obrazy pokazują przekrój próbki na granicy żywica (lewa strona) i PET (prawa strona). Żywica wykazuje jaśniejszy kontrast amplitudowy (rys. 5b), co potwierdza, że jej współczynnik rozszerzalności termicznej jest większy niż PET. Obrazy amplitudowe dają lepszy kontrast niż obrazy fazowe (rys. 5c); świadczy to o fakcie, że amplituda ekspansji żywicy przekracza ekspansję PET (to również wskazuje na większy współczynnik rozszerzalności cieplnej). Grubość warstwy materiału, do której odnosi się pomiar ekspansji cieplnej, została określona na podstawie wartości amplitudy ekspansji cieplnej odpowiadającej najmniejszym wartościom częstotliwości modulacji (15 Hz lub mniej) i wynosiła 2,0 nm w przypadku PET oraz 4,5 nm w przypadku żywicy. Posługując się zmierzonymi wartościami współczynnika rozszerzalności cieplnej tych dwóch materiałów obliczono, że efektywna grubość warstwy materiału poddawanego w takim doświadczeniu zlokalizowanej analizie termicznej mieściła się w przedziale 2,5—3,2 μm.

ZLOKALIZOWANA ANALIZA TERMICZNA

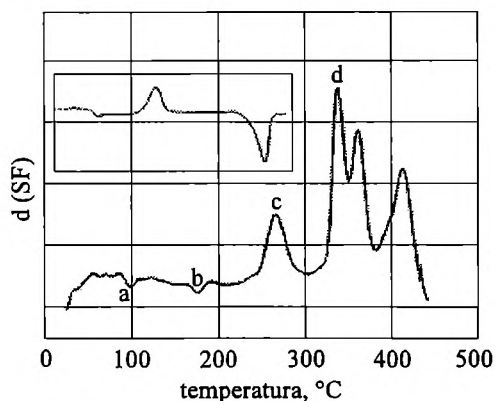
W konwencjonalnych metodach analizy termicznej wszelkiego rodzaju przemiany fazowe, np. zeszklenie lub topnienie obszarów krystalicznych, wykrywa się na podstawie pomiaru właściwości fizycznych materiału w warunkach zadanych wartości szybkości ogrzewania i ochładzania. Informacje, jakie uzyskuje się takimi metodami jak DSC bądź DMTA dotyczą właściwości całej masy polimeru i wszystkich jego składników. Opracowanie techniki zlokalizowanej analizy termicznej (*Localized Thermal Analysis* — L-TA) pozwoliło na badanie właściwości termicznych materiału w selektywnie wybranych obszarach. Technika ta jest podstawowym składnikiem analizy mikrotermicznej. Na podstawie uprzednio uzyskanych obrazów powierzchni próbki wybiera się jej ściśle zdefiniowane obszary lub punkty, w których wykonuje się zlokalizowaną analizę termiczną [19]. Tą samą aktywną sondę skanującą, która służy do rejestrowania obrazów powierzchni, stosuje się w pomiarze właściwości termicznych, bez potrzeby używania oddzielnych urządzeń ogrzewających próbkę; sonda skanująca jest tu bowiem jednocześnie źródłem ciepła.

Technika pomiaru polega na umieszczeniu sondy w wybranym punkcie i następnie ogrzewaniu jej od zadanej temperatury początkowej do temperatury końcowej w sposób podobny jak w konwencjonalnej technice, lecz z bardzo dużą szybkością grzania (5—25°C/s). Próbkę ogrzewa się tylko w miejscu zetknięcia się z sondą, pozostały zaś obszar ma niezmienną historię ter-



Rys. 6. Wykresy fazowe otrzymane metodą zlokalizowanej analizy termicznej (L-TA) trzech rodzajów PA oraz polikaprolaktonu (PCL); szybkość grzania $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, częstotliwość sygnału AC 10 kHz (wg [8], prawa autorskie 1996 American Vacuum Society)

Fig. 6. Phase diagrams of three types of nylons and of polycaprolactone (PCL) obtained by localized thermal analysis; heating rate $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, AC signal frequency 10 kHz. (from [8], copyright by American Vacuum Society, 1996)

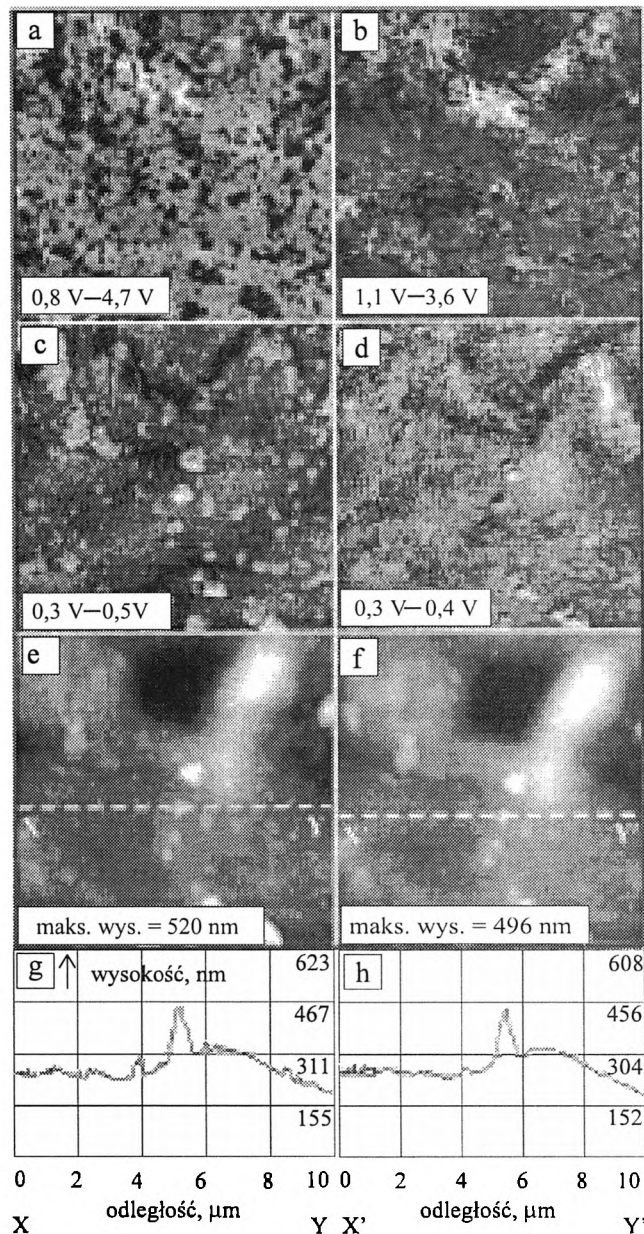


Rys. 7. Przebieg pierwszej pochodnej sygnału fazowego $[d(SF)]$ podczas badania próbki poli(tereftalanu etylenu) (PET) metodą L-TA; wartości temperatury: (a) — zeszklenia, (b) — rekrytalizacji, (c) — topnienia, (d) — rozkładu. Wykres wewnętrzny to wyniki tradycyjnej metody DSC (wg [8], prawa autorskie 1996 American Vacuum Society)

Fig. 7. Plot of the first derivative of the phase signal $[d(SF)]$ of poly(ethylene terephthalate) (PET) sample by localized thermal analysis; values of temperature: a — glass transition, b — recrystallization, c — fusion, d — decomposition; internal plot — the results of traditional DSC method application (from [8], copyright by American Vacuum Society, 1996)

miczną i morfologię. Pomiar taki jest o wiele szybszy niż w przypadku stosowania stolika grzejnego, ponieważ ten drugi wariant wymaga zawsze dłuższego czasu ustalania się równowagi termicznej.

Na wykresach zamieszczonych na rys. 6 ostre zmiany sygnału są związane z topnieniem; w wysokiej temperaturze innego rodzaju ostre zmiany przebiegu sygnału mogą wskazywać na degradację.



Rys. 8. Oryginalne, uzyskane metodą mikroskopii sił pulsacyjnych (PFM) obrazy próbki segmentowego poliuretanu (przedrukowano za zgodą wg [20], prawa autorskie 2000 American Chemical Society); objaśnienia w tekście

Fig. 8. Original, obtained by Pulsed Force Microscopy (PFM), scans of segmented polyurethane; explanation in the text (reprinted with permission from [20], copyright by American Chemical Society, 2000)

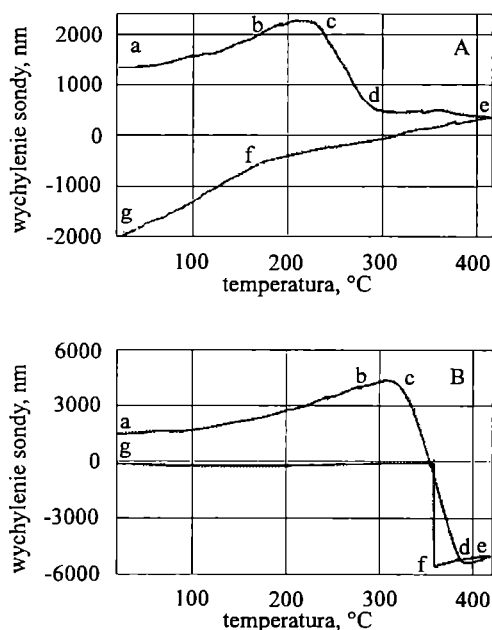
Rysunek 7 przedstawia porównanie rejestracji przemian fazowych poli(tereftalanu etylenu) tradycyjną metodą DSC (wykres wewnętrzny z zachowaniem takiej samej skali temperaturowej) oraz metodą L-TA [8, 9]; szybkość ogrzewania w obydwu przypadkach wynosi $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a częstotliwość sygnału AC w metodzie L-TA jest równa 10 kHz. Zaobserwowane w temp. $<300^{\circ}\text{C}$ zjawiska zostały przypisane przemianom zeszklenia, rekrytalizacji i topnienia. W obszarze wyższej temperatu-

ry obserwuje się zjawiska związane z degradacją. Przemiana topnienia próbki PET rejestrowana tymi dwiema metodami zachodzi więc w tym samym przedziale temperatury (ok. 260°C), podczas gdy temperatura zeszklenia i temperatura rekrytalizacji mają wyższe wartości w przypadku L-TA (odpowiednio 90 i 175°C) niż w wyniku pomiaru całej masy próbki metodą DSC (65 i 120°C). W pomiarach przemian fazowych przebiegających w niskiej temperaturze, np. przemiany zeszklenia materiałów elastomerowych, konieczne jest stosowanie stolika chłodzącego próbkę.

Możliwość kontroli temperatury została skutecznie wykorzystana w zastosowaniu tradycyjnej sondy AFM w mikroskopii sił pulsacyjnych (*Pulsed Force Microscopy*, PFM) [17], co umożliwiło dostarczenie informacji dotyczących topografii powierzchni oraz różnic w adhezji odmiennych faz w różnej temperaturze, np. w segmentowych poliuretanach o mikroseparatorowanej morfologii (rys. 8). Wymiary skanów tej samej powierzchni próbki obserwowanej w temperaturze pokojowej (lewa strona) i w temp. -50°C (prawa strona) wynoszą 10×10 μm. Fotografie (a) i (b) przedstawiają różnice w tzw. „pull-off force” (siłach odciągania) w danej temperaturze, (c) i (d) to obrazy uzyskane z badań indentacyjnych, (e) i (f) ilustrują topografię zaś (g) i (h) obrazują przekroje topograficzne. Ciemne obszary dotyczą we wszystkich przypadkach małych wartości sił odciągania.

ZLOKALIZOWANA ANALIZA TERMOMECHANICZNA

Zlokalizowana analiza termiczna została zmodyfikowana w celu uzyskania informacji podobnych do tych, jakie dostarcza konwencjonalna dynamiczna analiza termomechaniczna (DMTA) [18, 21, 22]. W zlokalizowanej analizie termomechanicznej sonda działa z określoną siłą na wybrany obszar próbki, powodując odchylenie



dźwigni o określoną wartość siły początkowej. Sonda temperaturowa jest ogrzewana i ochładzana w zdefiniowanych cyklach, a rejestruje się jej odchylenie wzdłuż osi z (prostopadłej do powierzchni próbki). Gdy w materiale następuje przemiana fazowa, a w związku z tym zmieniają się jego właściwości mechaniczne (materiał staje się np. miękki), sonda penetruje w głąb materiału i zmienia się wartość jej wychylenia. Ta zmiana wychylenia jest rejestrowana również wzdłuż osi z. Obserwacje wychylenia sondy dostarczają więc informacji na temat przemian fazowych.

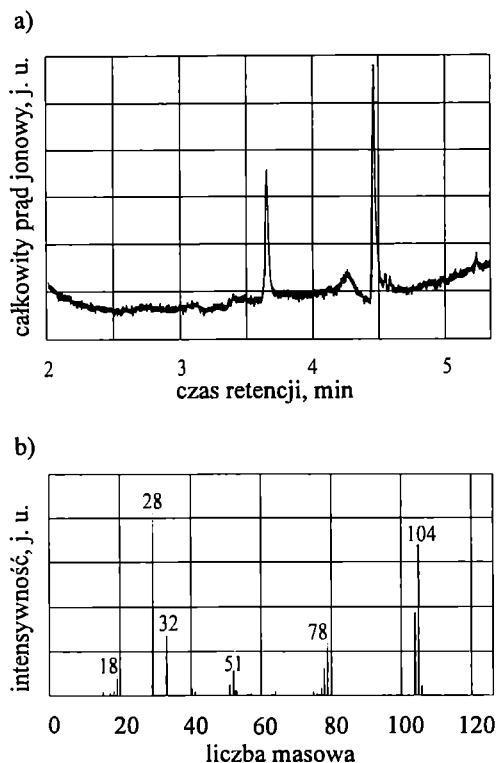
Rysunek 9 przedstawia krzywe wychylenia sondy skanującej materiał kompozytowy zawierający PET (A) i żywicę (B) [22]. Jak wynika z analizy rys. 9, sonda, kontaktując się z powierzchnią polimeru ulega wychyleniu, gdy jej temperatura jest podwyższana i obniżana. Rozpatrzmy to bardziej szczegółowo na przykładzie rys. 9A. Znajdujący się pod sondą materiał (PET) jest ogrzewany i ze względu na swą rozszerzalność objętościową podnosi sondę w górę (odcinek *ab* na krzywej). Następnie polimer mięknie, a sonda powoduje jego odkształcenie plastyczne (odcinek *bc*), po czym próbka ulega stopieniu (w obszarze temperatury 230–260°C, podobnie jak rejestruje to klasyczna metoda DSC) i sonda penetruje w głąb materiału (odcinki *cd* oraz *de*). Podczas cyklu ochładzania materiał kurczy się (fragment *ef*, na którym sonda opada) i ulega rekrytalizacji w punkcie *f*. Zestalenie się polimeru powoduje jeszcze szybsze opadanie sondy (odcinek *fg*).

ZLOKALIZOWANA CHROMATOGRAFIA GAZOWA POŁĄCZONA ZE SPEKTROMETRIĄ MASOWĄ (GC-MS)

Doniesienia literaturowe z ostatnich lat dostarczają informacji o nowej technice opracowanej na podstawie analizy mikrotermicznej, jaką jest zlokalizowana chromatografia gazowa połączona ze spektrometrią masową [23–27]. Rozszerza ona możliwości zlokalizowanej analizy termicznej o analizę chemiczną materiału (umożliwiając zbadanie składu oraz zanieczyszczeń). Sondę Wollastona umieszcza się w wybranym punkcie próbki i następnie gwałtownie ogrzewa do temp. 600–800°C, w której próbka ulega rozkładowi. Powstały obłoczek

←
Rys. 9. Wykresy zlokalizowanej analizy termomechanicznej próbki materiału kompozytowego PET (A)/żywica (B) (początkowa siła nacisku sondy 10 mN, szybkość grzania 8°C/s). Krzywe (a)–(e) — ogrzewanie, krzywe (e)–(g) — chłodzenie; dalsze objaśnienia w tekście (wg [22], prawa autor-skie 2000 American Vacuum Society)

Fig. 9. Images of PET (A)/resin (B) composite sample by localized thermomechanical analysis (starting pressing force 10 mN and heating rate 8°C/s); curves (a)–(e) — heating, curves (e)–(g) — cooling; further explanations in the text (from [22], copyright by American Vacuum Society, 2000)

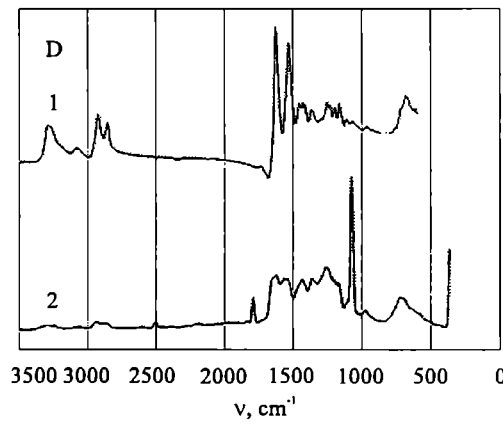
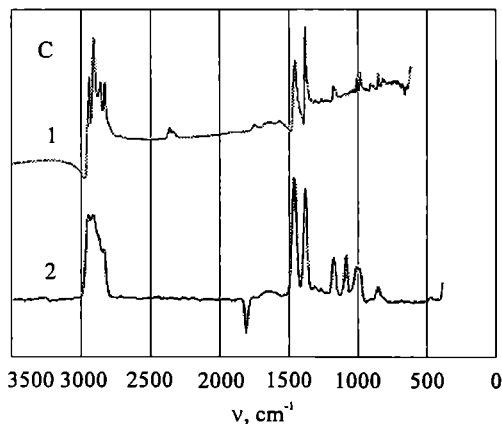
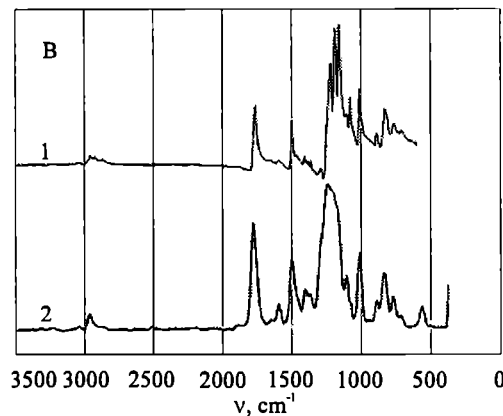
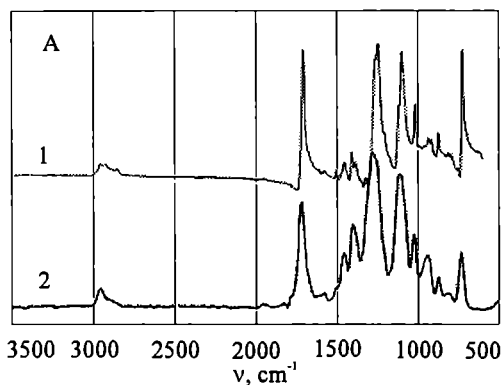


Rys. 10. Wyniki pomiarów GC-MS: (a) chromatogram jonowy gazów uwolnionych z powierzchni próbki polistyrenu podczas jej pirolizy; (b) widmo masowe monomerycznego styrenu odpowiadające czasowi retencji 4,5 min (przedruk. z *Int. J. Pharm.*, tom 192, Nr 1, 1999, str. 85—96, Price i in.: „Microthermal analysis: scanning...”; prawa autorskie 1999, za zgodą Elsevier Science)

Fig. 10. GC-MS data: (a) ion chromatogram of gases evolved from the surface of polystyrene during its pyrolysis; (b) mass spectrum of styrene monomer at retention time 4.5 min (reprinted, with permission of Elsevier Science, from *Int. J. Pharm.* 1999, vol. 192, No 1, pp. 85—96, Price et al.: „Microthermal analysis: scanning ...”)



gazu jest zasysany do rurki napełnionej odpowiednim sorbentem i umieszczonej tuż w pobliżu sondy. Następnie rurkę tę wprowadza się do modułu desorpcji termicznej w celu rozdzielania i identyfikacji wytworzonych gazów. Rysunek 10 przedstawia chromatogram GC-MS uzyskany w wyniku pirolizy próbki polistyrenu (powierzchnia poddana pirolizie wynosiła zaledwie $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) [15].



Rys. 11. Porównanie widm uzyskanych tradycyjną metodą FT-IR z zastosowaniem przystawki ATR (1) oraz metodą spektrofotometrii termicznej w podczerwieni (2); A — poli(tereftalan butylenu), B — poliwęglan, C — polipropylen, D — poliamid (wg [28], prawa autorskie 1999 Society for Applied Spectroscopy)

Fig. 11. Comparison of the spectra obtained by traditional ATR/FT-IR method (1) and by photothermal IR spectroscopy (2); A — poly(butylene terephthalate), B — polycarbonate, C — polypropylene, D — polyamide (from [28], copyright by Society for Applied Spectroscopy, 1999)

FOTOTERMICZNA SPEKTROSKOPIA W PODCZERWIENI

Analizę mikrotermiczną wykorzystano do rejestrowania widma absorpcji w podczerwieni materiałów polimerowych. Jest to możliwe dzięki zastosowaniu aktywnej sondy skanującej, która rejestruje fototermicznie indukowane fluktuacje temperaturowe na powierzchni próbki. Zastosowanie sondy temperaturowej pozwala na uzyskanie interferogramu „termicznego”, który zastępuje tradycyjny interferogram otrzymywany na drodze bezpośredniej rejestracji widma promieniowania IR przekazywanego przez dany materiał [28]. Spektrofotometria termiczna dokonuje bezpośredniego pomiaru widma w obszarze IR dzięki odczytowi ciepła próbki indukowanego w wyniku absorpcji promieniowania. Sonda termiczna rejestruje w zlokalizowanych punktach na powierzchni próbki zmiany temperatury w funkcji długości fali.

Porównanie widm uzyskanych tradycyjną techniką FT-IR z wynikami metody fototermicznej uzyskanymi z zastosowaniem sondy temperaturowej przedstawia rys. 11 [23]. Wyniki badań fototermicznych dobrze korelują z tradycyjnymi widmami FT-IR, wykazując wyraźnie wykształcone piki pasm charakterystycznych.

UWAGI KOŃCOWE

Analiza mikrotermiczna, stanowiąca nowoczesną technikę termiczno-mikroskopową, jest już dość powszechnie wykorzystywana do badań polimerów, mieszanin polimerowych, materiałów kompozytowych, środków farmaceutycznych, a w przyszłości może być rozszerzona na inne materiały, takie jak ceramika lub biomateriały. Ogromny potencjał rozwoju tej dziedziny tkwi w możliwości konstruowania układów analizy mikrotermicznej sprzężonych z instrumentami do badań chromatograficznych, w podczerwieni bądź też badań reologicznych. Coraz częściej metodę analizy mikrotermicznej wykorzystuje się nawet do rutynowych laboratoryjnych analiz jakości materiałów, chociaż odpowiednie urządzenia ciągle jeszcze nie są szeroko dostępne.

LITERATURA

- Magonov S. N., Whangho M. H.: „Surface Analysis with STM and AFM”, VCH Weinheim 1996.
- Żenkiewicz M., Polański J.: *Polimery* 1999, 44, 520.
- Żenkiewicz M.: *Polimery* 1999, 44, 571.
- Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
- Dobkowski Z., Zielecka M.: *Polimery* 2001, 46, 835.
- Majumdar A., Carrejo J. P., Lai J.: *Appl. Phys. Lett.* 1993, 62, 2501
- Majumdar A., Lai J., Chandrachud M., Nakabeppu O., Wu Y., Shi Z.: *Rev. Sci. Instrum.* 1995, 66, 3584,
- Hammiche A., Hourston D. J., Pollock H. M., Reading M., Song M.: *J. Vac. Sci. Technol. B* 1996, 14, 1486.
- Hammiche A., Reading M., Pollock H. M., Song M., Hourston D. J.: *Rev. Sci. Instrum.* 1996, 67, 4268.
- Pollock H. M., Hammiche A., Song M., Hourston D. J., Reading M.: *J. Adhes.* 1998, 67, 217.
- Nonnenmacher M., Wickramasinghe H. K.: *Appl. Phys. Lett.* 1992, 61, 168.
- Luo K., Shi Z., Majumdar A.: *Appl. Phys. Lett.* 1996, 68, 325.
- Dinwiddie R. B., Pylkki R. J., West P. E.: „Thermal Conductivity” (red. Tong T. W.), Technomics, Lancaster, PA 1994, str. 668.
- Hammiche A., Pollock H. M., Song M., Hourston D. J.: *Meas. Sci. Technol.* 1996, 7, 142.
- Price D. M., Reading M., Hammiche A., Pollock H. M.: *Int. J. Pharm.* 1999, 192, 85.
- Murray A., Lever T., Reading M., Price D.: *Mater. World* 1998, 6, 615.
- Royall P., Craig D. Q. M., Price D. M., Reading M., Lever T. J.: *Int. J. Pharmaceutics* 1999, 190, 97.
- Hammiche A., Price D. M., Dupas E., Mills G., Kulik A., Reading M., Weaver J. M. R., Pollock H. M.: *J. Microsc.* 2000, 199, 180.
- Pollock H. M., Hammiche A.: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001, 34, R23.
- Grandy D. B., Hourston D. J., Price D. M., Reading M., Goulart Silva G., Song M., Sykes P. A.: *Macromolecules* 2000, 33, 9348.
- Price D. M., Reading M., Hammiche A., Pollock H. M., Branch M. G.: *Thermochim. Acta* 1999, 332, 143.
- Hammiche A., Bozec L., Conroy M., Pollock H. M., Mills G., Weaver J. M. R., Price D. M., Reading M., Hourston D. J.: *J. Vac. Sci. Technol. B* 2000, 18, 1322.
- Price D. M., Reading M., Lever T. J.: 27th Conference of the North American Thermal Analysis Society, 20—22 września 1999, Savannah, Georgia, materiały, str. 420—425.
- Price D. M., Reading M., Smith R. M.: 28th Conference of the North American Thermal Analysis Society, 4—6 października 2000, Orlando, Florida, materiały, str. 705—709.
- Price D. M., Reading M., Hammiche A., Pollock H. M.: *J. Thermal Anal. Calorim.* 2000, 60, 723.
- Reading M., Price D. M., Grandy D. B., Smith R. M., Bozec L., Conroy M., Hammiche A., Pollock R. M.: *Macromol. Symp.* 2001, 167, 45.
- Price D. M., Reading M., Smith R. M., Hammiche A.: *J. Thermal Anal. Calorim.* 2001, 64, 309.
- Hammiche A., Pollock H. M., Reading M., Claybourn M., Turner P. H., Jewkes K.: *Appl. Spectroscopy* 1999, 53, 810.

Otrzymano 10 IX 2001 r.