

Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Θετικών Επιστημών,
Τμήμα Επιστήμης των Υλικών

Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Χαρακτηρισμός Πολυμερών

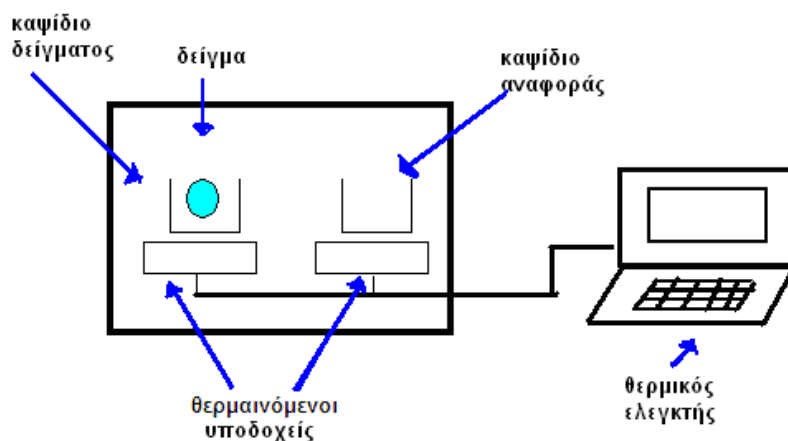
Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Εργαστηριακός εξοπλισμός: διάταξη διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry-DSC), καψίδια αλουμινίου, μικρο-πρέσα, κατάλληλο λογισμικό για την συλλογή των πειραματικών δεδομένων, ηλεκτρονικός υπολογιστής, ηλεκτρονικός ζυγός.

1. Εισαγωγή

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) είναι μια εξελιγμένη τεχνική θερμικής ανάλυσης. Η τεχνική αυτή παρέχει τη δυνατότητα μελέτης των θερμικών μεταβάσεων και φαινομένων, που συντελούνται στα υλικά, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του χρόνου, μέσω της μέτρησης της ροής θερμότητας σε ένα δείγμα, το οποίο βρίσκεται σε ένα ελεγχόμενο, ως προς τη θερμοκρασία, περιβάλλον. Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης αναπτύχθηκε στα τέλη της δεκαετίας του '60 και από τότε παρατηρείται μια συνεχής βελτίωσή της ως αναλυτικής μεθόδου, που πιθανότατα εκφράζει τη σημασία που έχει για την επιστήμη των πολυμερών.

Με την πάροδο των ετών έχουν αναπτυχθεί δύο διαφορετικές οργανολογίες DSC, η ροή θερμότητας και η αντιστάθμιση ισχύος (power compensation), ανάλογα με τον τρόπο που το όργανο συγκεντρώνει τα δεδομένα ροής θερμότητας. Η DSC με ροή θερμότητας είναι αυτή που χρησιμοποιείται συνήθως και μετρά τη διαφορά της ροής θερμότητας ανάμεσα στο δείγμα και σε μια περιοχή αναφοράς, διαμέσου θερμοζευγών.



Σχήμα 1: Απλοποιημένη διάταξη DSC.

2. Θεωρία

Μια τυπική συσκευή DSC (Σχήμα 1) αποτελείται από την κύρια μονάδα στην οποία βρίσκεται ο θάλαμος μετρήσεων καθώς και το σύστημα θέρμανσης-ψύξης. Ο θάλαμος μετρήσεων αποτελείται από δύο υποδοχείς, πάνω στους οποίους τοποθετούνται τα δύο καψίδια από αλουμίνιο. Το ένα από αυτά περιέχει το δείγμα που πρόκειται να μελετηθεί και το άλλο είναι το καψίδιο αναφοράς. Τα καψίδια σφραγίζονται με ειδική πρέσα, αφού

πρώτα προσδιοριστεί με ζυγό ακριβείας, η μάζα του υπό εξέταση δείγματος. Οι υποδοχείς αποτελούν μέρος μιας βάσης από αλουμίνιο η οποία περιέχει έναν θερμαντήρα και τον αισθητήρα της θερμοκρασίας. Η βάση έρχεται σε επαφή με υγρό άζωτο, ενώ αδρανές αέριο υπάρχει στο χώρο που βρίσκονται οι υποδοχείς. Η ποιοτική εμφάνιση του θερμογραφήματος εξαρτάται από τον τρόπο που είναι τοποθετημένο το δείγμα μέσα στο καψίδιο, χωρίς να αλλάζει το εμβαδόν της επιφάνειας της κορυφής. Μπορούμε να βελτιώσουμε το θερμογράφημα αυξάνοντας την επιφάνεια επαφής ανάμεσα στο δείγμα και στη βάση του καψιδίου. Η μονάδα ελέγχου προγραμματίζει το θερμοκρασιακό εύρος σάρωσης της μέτρησης και ελέγχει το ρυθμό θέρμανσης-ψύξης. Ο ρυθμός θέρμανσης είναι συνήθως 10 με 20 °C/min. Η μονάδα ελέγχου πρέπει να εξασφαλίζει τον ίδιο ρυθμό θέρμανσης των καψιδίων. Αυτά έχουν διαφορετικό περιεχόμενο, οπότε το καψίδιο που περιέχει το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς.

Η ροή θερμότητας μετράται με τη σχέση:

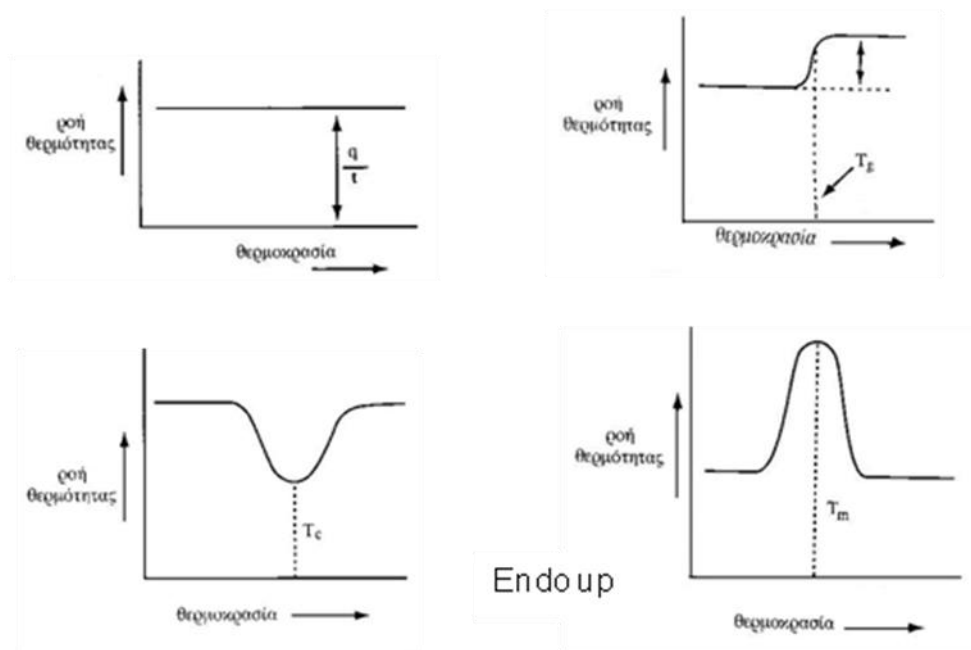
$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R_D} \quad (1)$$

Όπου $\frac{dQ}{dt}$ είναι η ροή θερμότητας, ΔT η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του καψιδίου αναφοράς και του αντίστοιχου με το δείγμα και R_D η θερμική αντίσταση του δίσκου. Σε ένα όργανο αντιστάθμισης ισχύος με τη χρήση δύο ηλεκτρονικών συστημάτων ελέγχου, επιτυγχάνεται η διατήρηση της θερμοκρασίας του δείγματος ίση με αυτήν του καψιδίου αναφοράς. Το ένα από τα συστήματα αυτά διατηρεί την προγραμματισμένη θερμοκρασία του δείγματος, π.χ. υπό τη μορφή ράμπας θερμοκρασίας και το άλλο παρέχει τη θερμότητα που απαιτείται είτε στο δείγμα, είτε στο καψίδιο αναφοράς, ώστε οι θερμοκρασίες τους να παραμένουν ίσες.

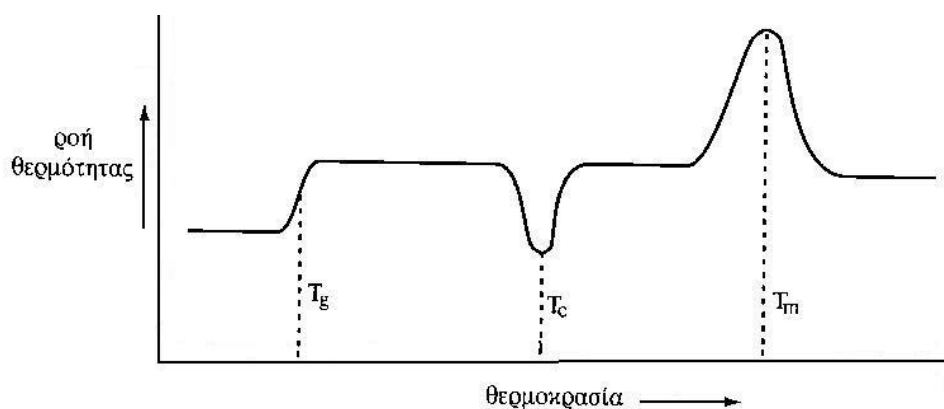
Η τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) χρησιμοποιείται, όπως προαναφέρθηκε, για τη θερμική μελέτη πολυμερών δειγμάτων. Αναλύοντας θερμικά ένα δείγμα πολυμερούς θα πάρουμε το διάγραμμα του Σχήματος 2(α). Συνεχίζοντας τη θέρμανση του δείγματος παρατηρείται απότομη αύξηση της ροής θερμότητας που οφείλεται σε αύξηση της ειδικής θερμότητας του πολυμερούς. Ως θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), θεωρείται η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο σημείο καμψής, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2(β). Αν το εξεταζόμενο πολυμερές είναι κρυσταλλώσιμο, συνεχίζοντας τη θέρμανση των υποδοχέων, το δείγμα θα αποκτήσει την κατάλληλη ενέργεια ώστε από άμορφο να γίνει κρυσταλλικό ή ημικρυσταλλικό. Η κρυστάλλωση είναι εξώθερμη διεργασία οπότε το δείγμα απελευθερώνει θερμότητα καθώς κρυσταλλώνεται και ο υποδοχέας του θα χρειάζεται μικρότερη εξωτερική ροή θερμότητας για να διατηρηθεί σταθερός ο ρυθμός θέρμανσής του, Σχήμα 2(γ). Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c) είναι η θερμοκρασία στο κατώτερο σημείο της κοιλότητας και το εμβαδόν είναι η λανθάνουσα θερμότητα κρυστάλλωσης. Με θέρμανση των υποδοχέων άνω της T_c εμφανίζεται μια θερμική μετάπτωση, η τήξη του πολυμερούς. Η τήξη είναι ενδόθερμη διεργασία και ο υποδοχέας του πολυμερούς θα χρειάζεται να απορροφήσει περισσότερη θερμότητα έτσι ώστε να διατηρήσει σταθερό το ρυθμό θέρμανσης. Η θερμοκρασία στο ανώτερο σημείο της κορυφής

θεωρείται ως η θερμοκρασία τήξης του πολυμερούς (T_m) και το εμβαδόν αυτής είναι η λανθάνουσα θερμότητα τήξης, Σχήμα 2(δ).

Στο Σχήμα 3 φαίνεται η συνολική καμπύλη του θερμοδιαγράμματος για το πολυμερές. Αν το πολυμερές είναι άμορφο, το διάγραμμα DSC θα μοιάζει με το πρώτο τμήμα της συνολικής καμπύλης. Από τα προηγούμενα γίνεται φανερό ότι σε ένα θερμοδιάγραμμα DSC απεικονίζονται οι μεταβάσεις φάσεων του πολυμερούς και έτσι μπορούν να προσδιορισθούν οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες αυτών των μεταβάσεων.



Σχήμα 2: Διαδοχικές φάσεις θερμοδιαγράμματος DSC ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς



Σχήμα 3: Συνολική καμπύλη θερμοδιαγράμματος DSC ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς

3. Πειραματικό μέρος

Επιλέξτε δύο καψίδια κατάλληλου μεγέθους. Τοποθετήστε το ένα από αυτά στον ηλεκτρονικό ζυγό και στην συνέχεια τοποθετήστε στο εσωτερικό του τεμάχια από το εξεταζόμενο πολυμερές. Σημειώστε την μάζα του δείγματος (υλικού). Σφραγίστε το καψίδιο με το πολυμερές και ένα κενό που θα χρησιμοποιηθεί ως δείγμα αναφοράς. Τοποθετήστε τα καψίδια στους υποδοχείς στον θάλαμο μετρήσεων. Με την βοήθεια του ηλεκτρονικού υπολογιστή και κατάλληλου λογισμικού προσδιορίστε τον κύκλο θερμικής φόρτισης που θα ασκηθεί.

4. Δεδομένα/Υπολογισμοί/Ερωτήσεις

Δεδομένα: Το υλικό της μέτρησης είναι το PVDF, **Μάζα δείγματος : 7.5mg**
Exotherm DOWN

1. Από τα δεδομένα σας κατασκευάστε διάγραμμα της ροής θερμικής ισχύος ανά μονάδα μάζας (Heat Flow W/g) του εξετασθέντος δοκιμίου, συναρτήσει της θερμοκρασίας.
2. Αναγνωρίστε τα θερμικά φαινόμενα που καταγράφηκαν στο προηγούμενο διάγραμμα και συσχετίστε τα με διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο πολυμερές.
3. Προσδιορίστε το εμβαδόν των κορυφών που παρατηρήθηκαν. Ποια η φυσική σημασία του εμβαδού αυτού;
4. Ποιές χαρακτηριστικές θερμοκρασίες προσδιορίζετε;
5. Γιατί κατά τη γνώμη σας η παρατηρούμενη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) μπορεί να επηρεαστεί από το ρυθμό θέρμανσης;
6. Ποια η χρησιμότητα των πλαστικοποιητών στα πολυμερή;

Βιβλιογραφία

1. Κ. Παναγιώτου, Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών, Πήγασος, Θεσσαλονίκη, 2000.
2. J. D. Menczel, R. Bruce Prime editors, Thermal Analysis of Polymers, Wiley, 2009.
3. M. J. Parker, Test methods for physical properties, in Comprehensive Composite Materials, chapter 5.09, Elsevier, 2000.