Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry)

Γ. Χ. Ψαρράς

Τμήμα Επιστήμης των Υλικών,
Σχολή Θετικών Επιστημών,
Πανεπιστήμιο Πατρών,
Πάτρα 26504

E-mail: G.C.Psarras@upatras.gr

http:// smatlab.upatras.gr/

Smart materials & nanodielectrics-lab

smatlab.upatras.gr

Θερμική Ανάλυση

Η **θερμική ανάλυση** περιλαμβάνει μία οικογένεια πειραματικών τεχνικών (τεχνικών μετρήσεων) με ένα κοινό χαρακτηριστικό, μετρούν την απόκριση ενός υλικού όταν αυτό θερμαίνεται ή ψύχεται (και σε κάποιες περιπτώσεις σε ισόθερμες συνθήκες). Στόχος είναι η εύρεση μιας σχέσης ανάμεσα στην θερμοκρασία και σε συγκεκριμένες ιδιότητες του υλικού.

Στην περίπτωση των πολυμερών η θερμική ανάλυση δεν χρησιμοποιείται μόνο για την μέτρηση κάποιων φυσικών ιδιοτήτων τους, αλλά και για την διευκρίνιση της θερμικής και μηχανικής τους ιστορίας, για τον χαρακτηρισμό και σχεδιασμό διαδικασιών βιομηχανικής παραγωγής και για την εκτίμηση του χρόνου ζωής τους σε διάφορα περιβάλλοντα.

Έτσι, η θερμική ανάλυση έχει πολύ μεγάλη σημασία τόσο στην έρευνα όσο και στον ποιοτικό έλεγχο.

Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry-DSC)

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης μετρά τις **θερμοκρασίες** και τις **ροές θερμότητας** που σχετίζονται με μεταβάσεις σε υλικά ως συνάρτηση του χρόνου και της θερμοκρασίας σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (συνήθως αδρανή).

Οι μετρήσεις αυτές προσφέρουν ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για φυσικές και χημικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα και που εκφράζονται με ενδόθερμες ή εξώθερμες διεργασίες ή μεταβολές στην θερμοχωρητικότητα.

.

Ορισμοί:

•Ένα **θερμιδόμετρο** μετρά την θερμότητα που ρέει προς ή από ένα δοκίμιο.

•Ένα διαφορικό θερμιδόμετρο μετρά την θερμότητα ενός δοκιμίου σε σχέση με ένα δείγμα αναφοράς.

•Ένα διαφορικό θερμιδόμετρο σάρωσης εκτελεί όλα τα παραπάνω και θερμαίνει το δείγμα με μία γραμμική μεταβολή της θερμοκρασίας.

•Σε μία **ενδόθερμη διεργασία** η θερμότητα ρέει προς το δείγμα.

•Σε μία **εξώθερμη διεργασία** η θερμότητα ρέει από το δείγμα.

Στοιχεία Θερμοδυναμικής (χρήσιμα στην τεχνική DSC)

Η θερμοδυναμική μελετά δύο τύπους μεταφοράς ενέργειας: την θερμότητα και το έργο.

Η θερμότητα μπορεί να οριστεί ως η ενέργεια που μεταφέρεται εξ αιτίας της διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ δύο συστημάτων.

Η θερμότητα μεταφέρεται αυθόρμητα από το θερμό προς το ψυχρό σύστημα.

Οι τέσσερεις νόμοι της θερμοδυναμικής:

1.Ο μηδενικός νόμος της θερμοδυναμικής εισάγει την έννοια της θερμοκρασίας.
2.Ο πρώτος νόμος εκφράζει την αρχή διατήρησης της ενέργειας και δηλώνει ότι η μεταβολή στην εσωτερική ενέργεια ενός θερμοδυναμικού συστήματος ισούται με την θερμότητα που προστίθεται στο σύστημα και το συνολικό έργο που γίνεται από το σύστημα.

$$\Delta U = Q + W$$

3.Ο δεύτερο νόμος της θερμοδυναμικής δηλώνει ότι δεν μπορεί να ρέει αυθόρμητα θερμότητα από ένα ψυχρό σώμα προς ένα θερμό σώμα. Εναλλακτικά διατυπώνεται ότι η θερμότητα δεν μπορεί να μετατραπεί πλήρως σε έργο.
4.Ο τρίτος νόμος της θερμοδυναμικής δηλώνει πως η εντροπία ενός τέλεια κρυσταλλικού υλικού είναι μηδέν σε θερμοκρασία 0K.

Θερμοκρασία:

Ουσιαστικά είναι η μόνη μετρούμενη ποσότητα στην τεχνική DSC. Όλες οι άλλες ποσότητες υπολογίζονται από την μεταβολή της θερμοκρασίας και την διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ δείγματος και αναφοράς. Ορίζουμε την θερμοκρασία ως την θεμελιώδη θερμοδυναμική παράμετρο ενός συστήματος και είναι το μέτρο της μέσης κινητικής ενέργειας των ατόμων ή των μορίων του συστήματος. Δύο ή περισσότερα συστήματα σε θερμική ισορροπία χαρακτηρίζονται από ίσες θερμοκρασίες.

Θερμότητα:

Η θερμότητα είναι η μορφή ενέργειας που σε μία αυθόρμητη διεργασία ρέει από το σώμα υψηλότερης θερμοκρασίας προς το σώμα χαμηλότερης θερμοκρασίας. Η **ροή θερμότητας** ορίζεται ως η διεργασία κατά την οποία δύο θερμοδυναμικά συστήματα ανταλλάσσουν ενέργεια. Η ροή θερμότητας συνεχίζεται έως ότου τα δύο συστήματα ή σώματα αποκτήσουν κοινή θερμοκρασία, οπότε βρίσκονται σε θερμική ισορροπία.

Λανθάνουσα θερμότητα:

Η λανθάνουσα (κρυμμένη) θερμότητα είναι το ποσό της θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται από ένα υλικό κατά την διάρκεια μιας μετάβασης (αλλαγής) φάσης. Συχνά χρησιμοποιείται και ο όρος **θερμότητα μετάβασης**.

Ενθαλπία:

Η πλειοψηφία των πραγματικών διεργασιών λαμβάνει χώρα υπό σταθερή πίεση, ειδικά για τα πολυμερή, καθώς τα στερεά και τα υγρά είναι κατ' ουσίαν ασυμπίεστα. Ο Gibbs εισήγαγε μία καινούργια καταστατική συνάρτηση την ενθαλπία *H*

$$H = U + pV$$

Η ενθαλπία είναι καταστατική συνάρτηση παρόμοια με την εσωτερική ενέργεια περιέχοντας μια διόρθωση από το έργο όγκου. Επειδή όμως η μεταβολή όγκου στα στερεά και υγρά με την θερμοκρασία είναι μικρή, είμαι μικρή και η διαφορά μεταξύ ενθαλπίας και εσωτερικής ενέργειας.

Εντροπία:

Η εντροπία είναι η καταστατική συνάρτηση που χαρακτηρίζει την αταξία του συστήματος.

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Το σύμβολο > αναφέρεται σε μη αντιστρεπτές διεργασίες, ενώ το σύμβολο = αναφέρεται σε αντιστρεπτές. Σε ένα απομονωμένο σύστημα οι μη αντιστρεπτές διεργασίες προχωρούν αυθόρμητα εάν η εντροπία του συστήματος αυξάνει.

Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz και Gibbs:

Καταστατικές συναρτήσεις που υποδηλώνουν ποιο μέρος της εσωτερικής ενέργειας ή ενθαλπίας μπορεί να μετατραπεί σε έργο υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση ή όγκο, αντίστοιχα:

$$F \equiv U - TS$$

$$G \equiv U - TS + pV = H - TS$$

Θερμοχωρητικότητα:

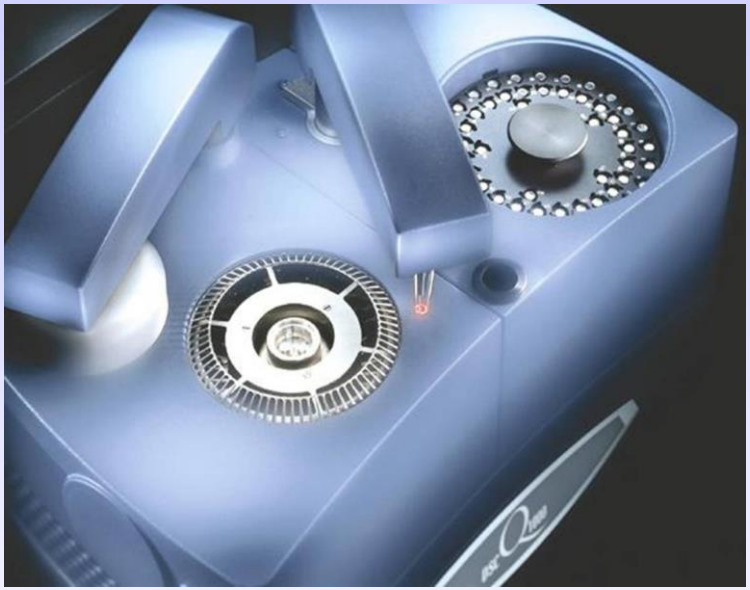
Η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση (C_p) και όγκο (C_v) είναι μία εξαιρετικά σημαντική καταστατική συνάρτηση στην Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης, επειδή απουσία χημικών αντιδράσεων ή μετασχηματισμών φάσεων, το πλάτος της καμπύλης DSC είναι ανάλογο της θερμοχωρητικότητας του δείγματος σε σταθερή πίεση.

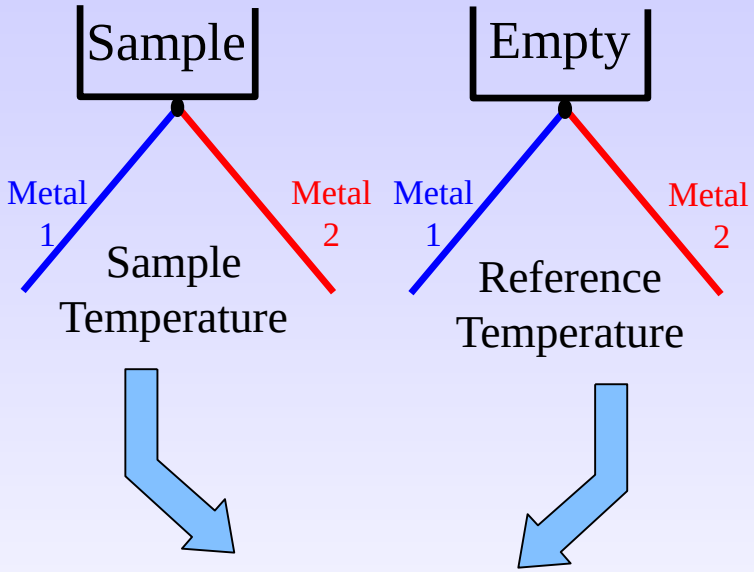
Η θερμοχωρητικότητα υποδηλώνει πόση θερμότητα χρειάζεται για να ανυψωθεί η θερμοκρασία του δείγματος κατά 1°C. Η θερμοχωρητικότητα ανά μονάδα μάζας καλείται ειδική θερμοχωρητικότητα.

$$C_V \equiv \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad C_P \equiv \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

Η τεχνική DSC προσδιορίζει πάντα το C_p καθώς είναι αδύνατο να διατηρηθούν τα δείγματα υπό σταθερό όγκο όταν αυξάνεται η θερμοκρασία.

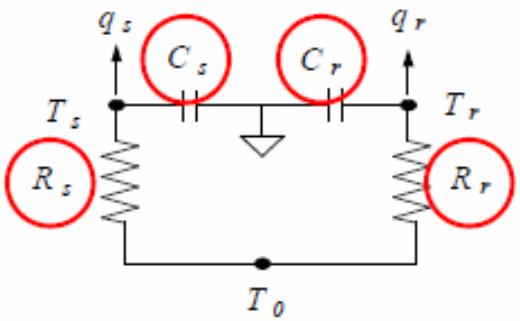
Τυπική διάταξη DSC





Διαφορά δυναμικού ΔU,
Διαφορά θερμοκρασίας,
Ροή θερμότητας dQ/dt

Heat Flow Sensor Model

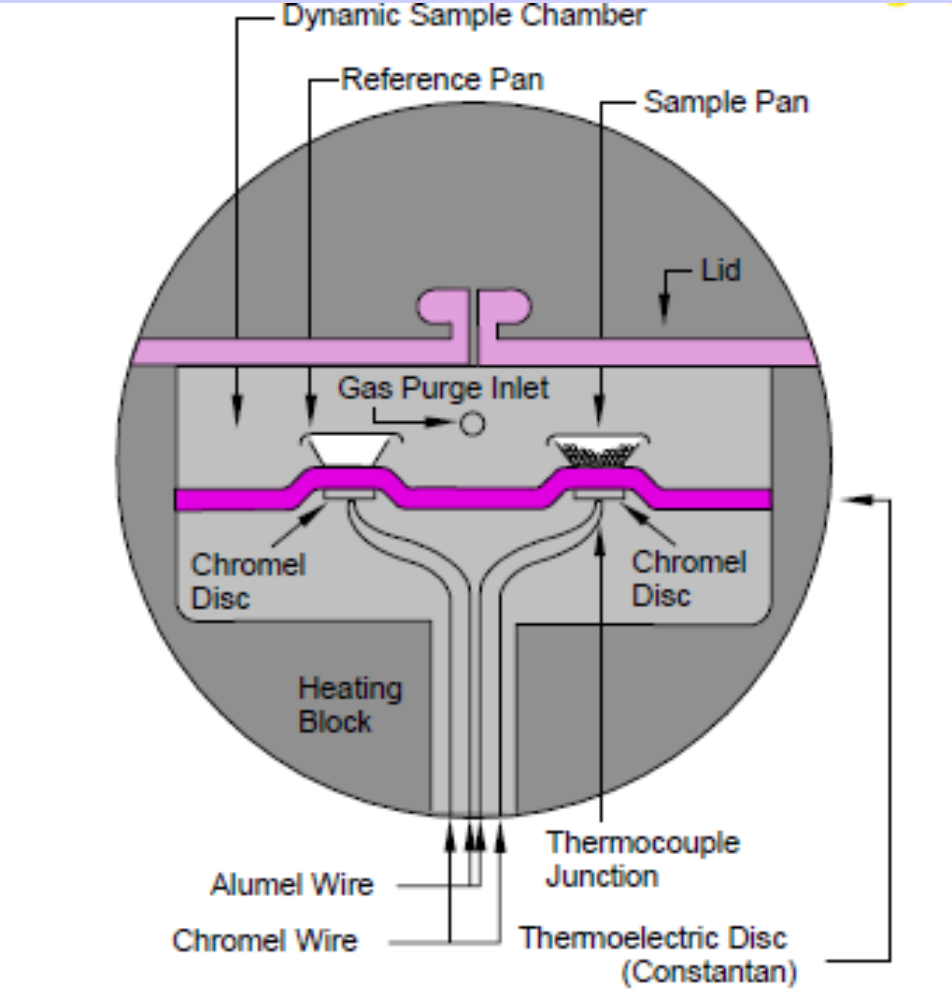


Besides the three temperatures (T_s, T_r, T_0); what other values do we need to calculate Heat Flow?

How do we calculate these?

$$q = -\frac{\Delta T}{R_r} + \Delta T_0\left(\frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_r}\right) + (C_r - C_s)\frac{dT_s}{d\tau} - C_r\frac{d\Delta T}{d\tau}$$

Σχηματική απεικόνιση κελιού DSC



DSC: βασικές πηγές λάθους

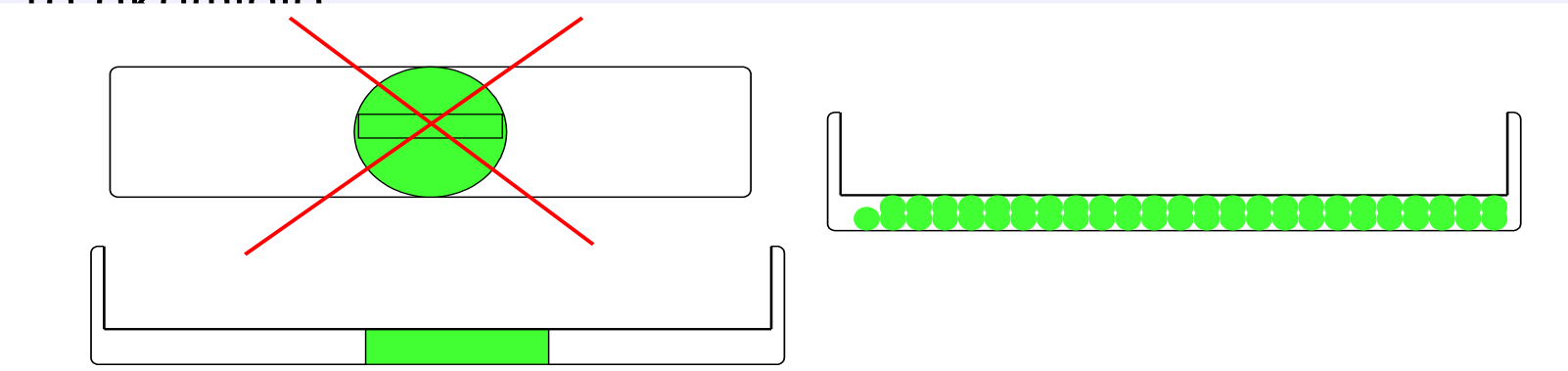
- Βαθμονόμηση (calibration)
- Μόλυνση του δείγματος
- Προετοιμασία του δείγματος – τρόπος εναπόθεσης του δείγματος στο σκαφίδιο
- Παραμένοντες διαλύτες και υγρασία
- Θερμική υστέρηση
    - Ρυθμοί θέρμανσης/ψύξης
    - Μάζα του δείγματος
    - Σφάλματα επεξεργασίας δεδομένων

DSC: προετοιμασία δείγματος

•Το δείγμα πρέπει να είναι όσο πιο λεπτό γίνεται, για να μην αναπτύσσονται βαθμίδες θερμότητας.

•Κατά την τοποθέτηση του δείγματος στο σκαφίδιο πρέπει να καλύπτεται όσο μεγαλύτερο μέρος του πάτου του σκαφιδίου είναι εφικτό.

•Τα δείγματα πρέπει να κόβονται προσεκτικά παρά αποκόπτονται με θραύση σε ακανόνιστο σχήμα. Έτσι επιτυγχάνεται περισσότερο ομοιόμορφη θερμική επαφή με το σκαφίδιο



Τι μπορεί να μετρηθεί (ή προσδιορισθεί) με την τεχνική DSC:

- Η **υαλώδης μετάπτωση**
- Τα **σημεία τήξεως και βρασμού**
- Ο **χρόνος κρυστάλλωσης και η θερμοκρασία κρυστάλλωσης**
- Το **ποσοστό κρυσταλλικότητας**
- Η θερμότητα τήξης και αντίδρασης
- Η **ειδική θερμοχωρητικότητα**
- Η οξειδωτική/θερμική σταθερότητα
- Ο **ρυθμός και ο βαθμός σκλήρυνσης**
- Η κινητική των αντιδράσεων
- Η καθαρότητα

Μετασχηματισμοί φάσεων:

Ένα θερμοδυναμικό σύστημα υφίσταται μετασχηματισμό (μετάβαση) φάσης όταν αλλάζει από μία φάση σε άλλη λόγω μεταβολής της θερμοκρασίας ή/και της πίεσης.

Μία μετάβαση αποκαλείται **πρώτης τάξεως** όταν η πρώτη μερική παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας ως προς μία θερμοδυναμική μεταβλητή (δηλ. θερμοκρασία, πίεση) παρουσιάζει ασυνέχεια.

Οι πρώτες παράγωγοι είναι ο όγκος, η εντροπία και η ενθαλπία. Έτσι, η τήξη, η εξάτμιση, η μετάβαση από μία κρυσταλλική δομή σε άλλη, η συμπύκνωση και η εναπόθεση είναι μεταβάσεις πρώτης τάξεως.

Στις μεταβάσεις **δεύτερης τάξεως** η πρώτη παράγωγος είναι συνεχής, αλλά η δεύτερη μερική παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας επιδεικνύει ασυνέχεια.

Παραδείγματα μεταβάσεων δευτέρας τάξεως είναι η μαγνητική μετάπτωση στο σημείο Curie, η υπέρευστη μετάβαση του υγρού ηλίου και ορισμένες κάτω από το T_g μεταπτώσεις άμορφων η κρυσταλλικών πολυμερών.

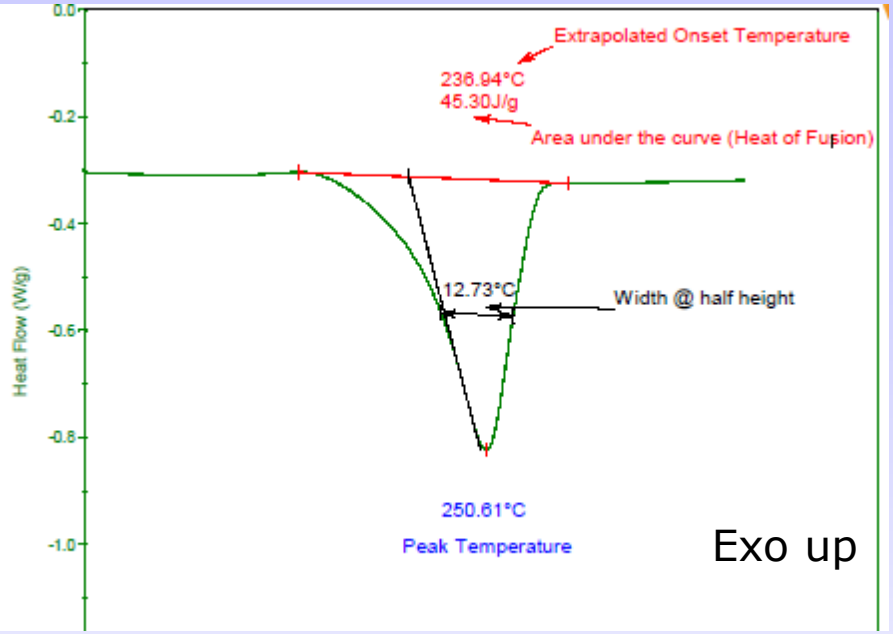
Οι μεταβάσεις πρώτης τάξεως των πολυμερών που καταγράφονται με την τεχνική DSC είναι η τήξη κρυσταλλικών πολυμερών, η κρυστάλλωση, και η μετάβαση από ένα κρυσταλλικό σύστημα σε άλλο.

Σημείο τήξης:

Σημείο τήξης (T_m) είναι η θερμοκρασία στην οποία ένα κρυσταλλικό στερεό μετατρέπεται σε ένα ισοτροπικό υγρό.
Από μία καμπύλη DSC το σημείο τήξης μιας χαμηλού μοριακού βάρους και υψηλής καθαρότητας ουσίας, μπορεί να προσδιορισθεί ως το σημείο τομής του άκρου της κορυφής τήξης που προηγείται (π.χ. γραμμή ανόδου) με την προεκβολή της βασικής γραμμής.

Στην περίπτωση ημικρυσταλλικών πολυμερών καταγράφεται μία ευρεία περιοχή τήξης. Στην περίπτωση αυτή ως σημείο τήξης προσδιορίζεται το σημείο υψηλότερης θερμοκρασίας της ενδόθερμης κορυφής τήξης, καθώς σε αυτήν την θερμοκρασία τήκονται οι πιο τέλειοι κρύσταλλοι.

Καμπύλες DSC και σημείο τήξης



- T_0 θερμοκρασία έναρξης τήξης
- T_p η θερμοκρασία της κορυφής τήξης
- T_e θερμοκρασία πέρατος τήξης

Καθαρά χαμηλού μοριακού βάρους υλικά

- το T_0 χρησιμοποιείται ως θερμοκρασία τήξης (T_m)
- μεταξύ των σημείων T_0 και T_p το δείγμα τήκεται
- μεταξύ των σημείων T_p και T_e το λειωμένο δείγμα μειώνει τον ρυθμό απορρόφησης θερμότητας.

Πολυμερή

- το T_p χρησιμοποιείται ως θερμοκρασία τήξης (Tm)
- μεταξύ των σημείων T_0 και T_p εμφανίζεται τελειοποίηση των κρυστάλλων (τήξη και κρυστάλλωση λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα)
- μεταξύ των σημείων T_p και T_e τελειώνει η τήξη του δείγματος.

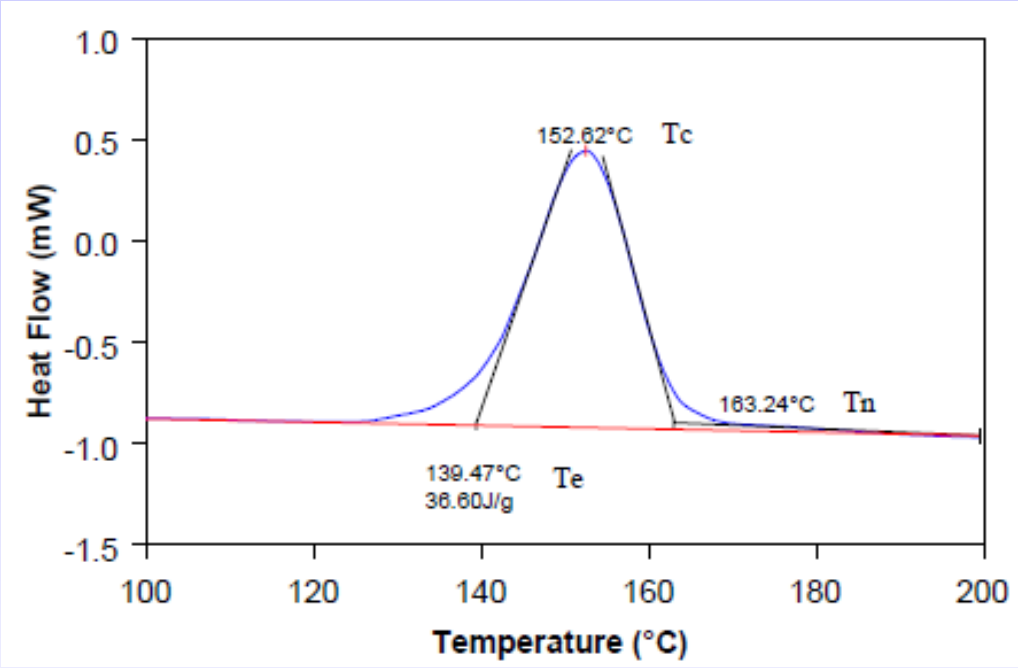
Θερμοκρασία κρυστάλλωσης:

Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_C) (συχνά αναφέρεται και ως σημείο πήξης) είναι η θερμοκρασία στην οποία ένα ισότροπο υγρό μετατρέπεται σε κρυσταλλικό στερεό κατά την ψύξη του. Ως αποτέλεσμα της υπέρψυξης το σημείο πήξης είναι χαμηλότερο από το σημείο τήξης.

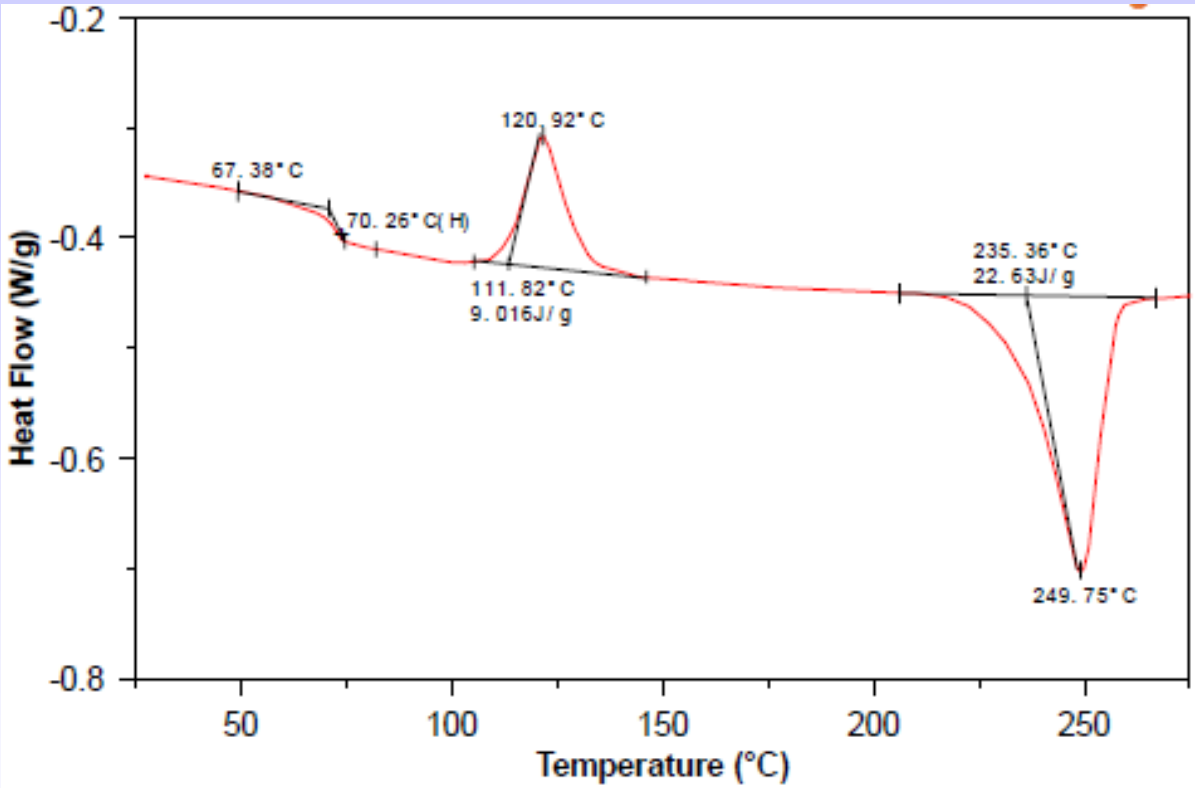
Για ουσίες χαμηλού μοριακού βάρους και υψηλής καθαρότητας, το σημείο κρυστάλλωσης μπορεί να προσδιορισθεί ως το σημείο τομής του άκρου της κορυφής κρυστάλλωσης που προηγείται (π.χ. γραμμή ανόδου ή καθόδου) με την προεκβολή της βασικής γραμμής.

Στα ημικρυσταλλικά πολυμερή, ως θερμοκρασία κρυστάλλωσης λογίζεται η υψηλότερη θερμοκρασία της εξώθερμης κορυφής κρυστάλλωσης.

Καμπύλες DSC και σημείο κρυστάλλωσης



- Η κρυστάλλωση είναι μία διεργασία δύο σταδίων:
  του σχηματισμού των πυρήνων (πυρήνωσης ή πυρηνοποίησης) και της ανάπτυξης
- Η θερμοκρασία έναρξης της κρυστάλλωσης είναι η θερμοκρασία έναρξης του σχηματισμού των πυρήνων (T_N)
- Το μέγιστο της κορυφής κρυστάλλωσης είναι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_m)


-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
Heat Flow (W/g)
50
100
150
200
250
Temperature (°C)
67. 38° C
70. 26° C(H)
120. 92° C
111. 82° C
9. 016J/ g
235. 36° C
22. 63J/ g
249. 75° C

Υπολογισμός της κρυσταλλικότητας από καμπύλες DSC

•Το δείγμα πρέπει να είναι καθαρό υλικό, όχι συμπολυμερές, ή σύνθετο
•Πρέπει να γνωρίζουμε την ενθαλπία τήξης του100% κρυσταλλικού υλικού (ΔH_{lit}) (βιβλιογραφία).

$$\%\kappa\rho\upsilon\sigma\tau\alpha\lambda\lambda\iota\kappa\acute{o}\,\tau\eta\tau\alpha = 100 \times \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{lit}}$$

Για δείγματα που παρουσιάζουν ψυχρή κρυστάλλωση:

$$\%\kappa\rho\upsilon\sigma\tau\alpha\lambda\lambda\iota\kappa\acute{o}\,\tau\eta\tau\alpha = 100 \times \frac{\left(\Delta H_m - \Delta H_c\right)}{\Delta H_{lit}}$$

Εναλλακτικός τρόπος υπολογισμού της κρυσταλλικότητας:

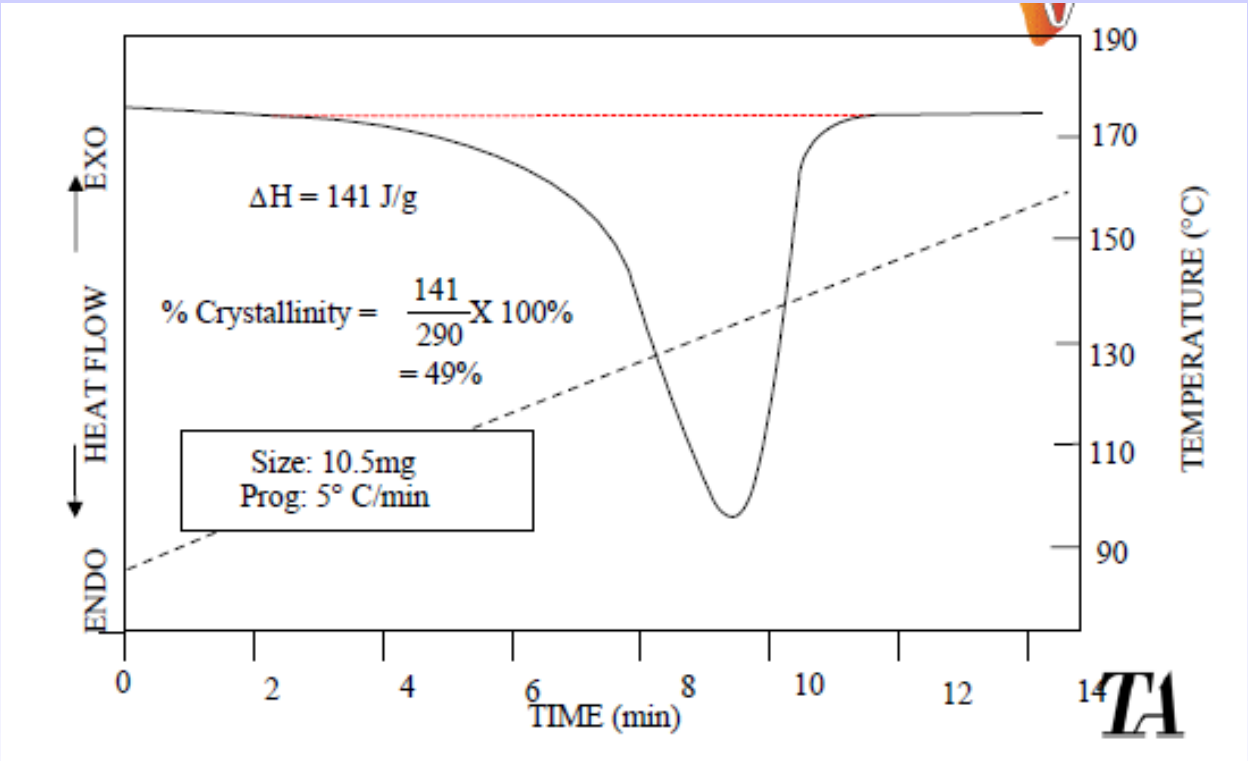
Το εμβαδόν κάτω από τις κορυφές κρυστάλλωσης και τήξης δίνει τις αντίστοιχες ενθαλπίες ανά μονάδα μάζας (J/g). Πολλαπλασιάζοντας τις ενθαλπίες ανά μονάδα μάζας (ΔH_m) και (ΔH_c)με την γνωστή μάζα (m) του δείγματος βρίσκουμε τις ποσότητες που αντιστοιχούν σε όλο το δείγμα, έστω ($\Delta H_{m,t}$)και ($\Delta H_{c,t}$)σε J.

$$\Delta H_{m,t} = \Delta H_m \times m \qquad \Delta H_{c,t} = \Delta H_c \times m$$

Αφαιρώντας την συνολική ενθαλπία κρυστάλλωσης ($\Delta H_{c,t}$) του δείγματος από την συνολική ενθαλπία τήξης ($\Delta H_{m,t}$) του δείγματος απομένει η ενθαλπία τήξης του μέρους του δείγματος που ήταν ήδη κρυσταλλικό πριν την δοκιμή DSC.

$$\Delta H_{m,t} - \Delta H_{c,t} = \Delta H_{c,in} \qquad m_{c,in} = \frac{\Delta H_{c,in}}{\Delta H_{lit}}$$

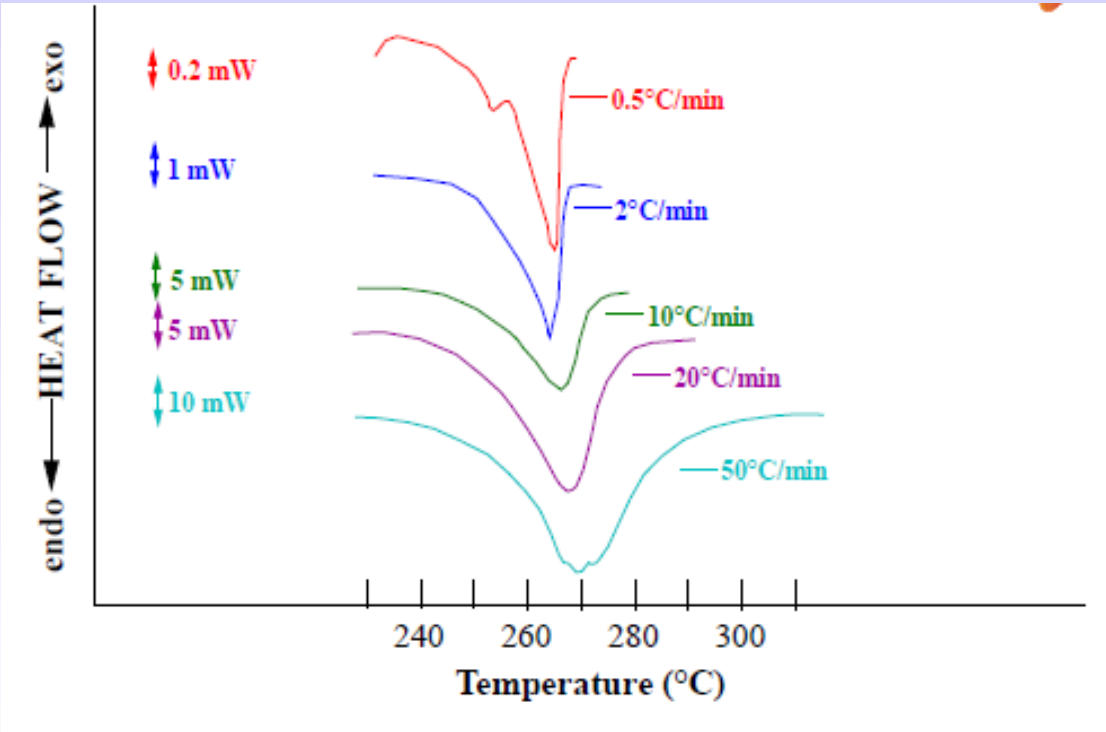
$$\%\kappa\rho\upsilon\sigma\tau\alpha\lambda\lambda\iota\kappa\acute{o}\,\tau\eta\tau\alpha = 100 \times \frac{m_c}{m_t}$$


EXO
HEAT FLOW
ENDO
ΔH = 141 J/g
% Crystallinity = 141/290 X 100%
= 49%
Size: 10.5mg
Prog: 5° C/min
190
170
150
130
110
90
TEMPERATURE (°C)
0
2
4
6
8
10
12
14
TIME (min)
TA

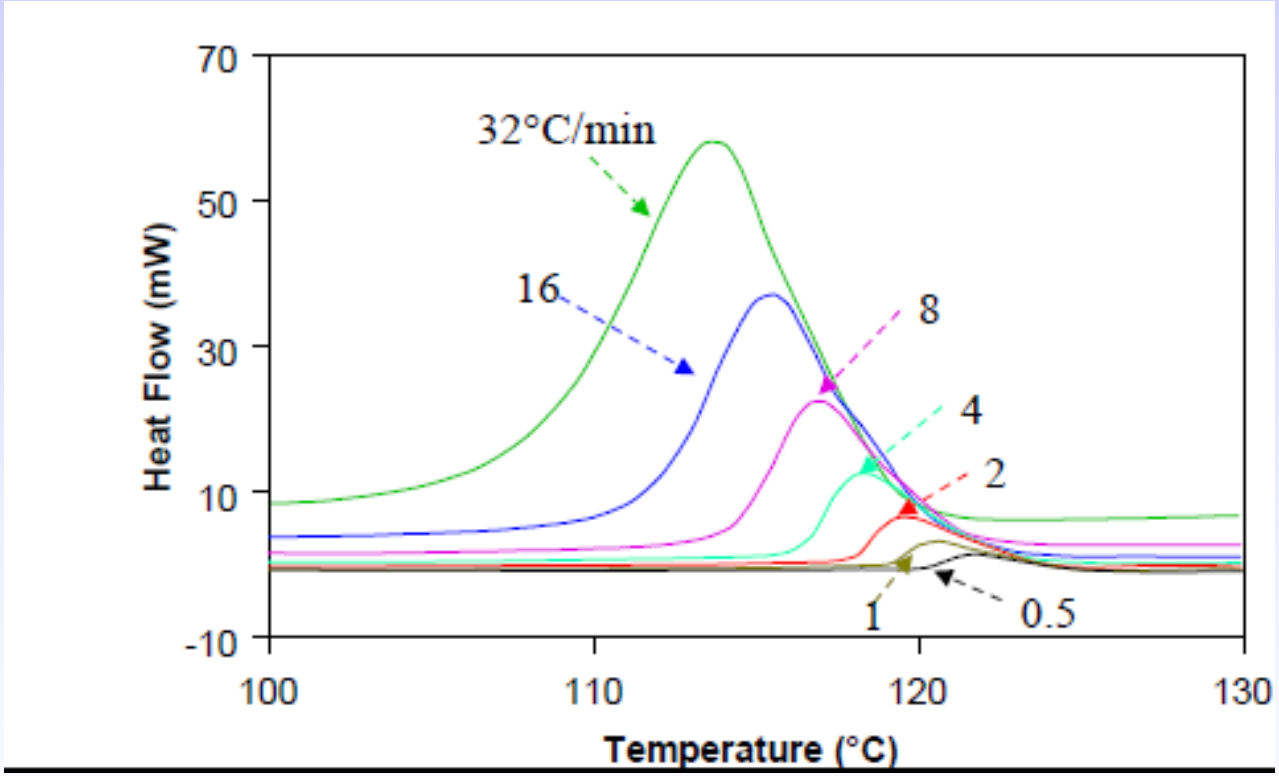
DSC: Εφαρμογές

- Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης/ψύξης
- Κινητική της κρυστάλλωσης
- Επίδραση της δομής/σύνθεσης του πολυμερούς
- Επίδραση θερμικών/μηχανικών διεργασιών

Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στην τήξη του Nylon 66



Επίδραση του ρυθμού ψύξης στην κρυστάλλωση του HDPE



DSC και κινητική κρυστάλλωσης

- Διεργασία δύο σταδίων: πυρήνωση και ανάπτυξη κρυστάλλων

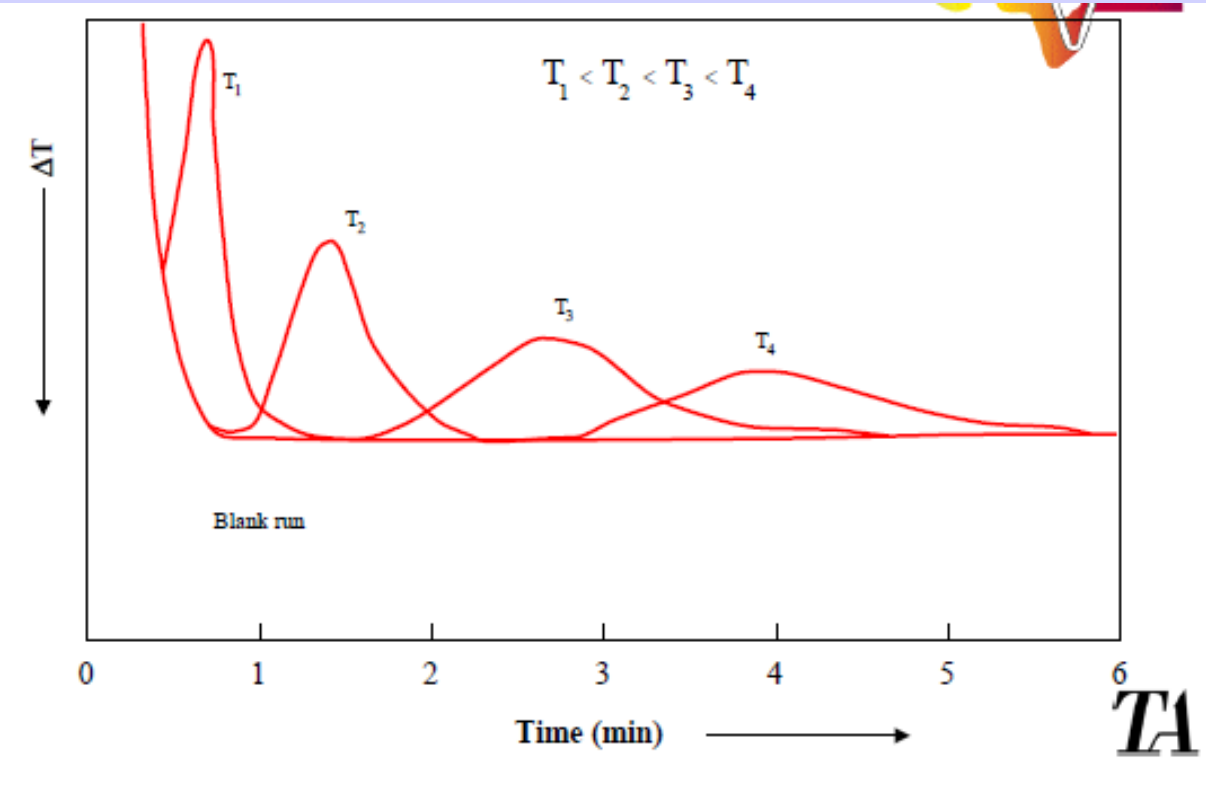
- Η πυρήνωση μπορεί να είναι: φυσική, επαγομενη (με χρήση παραγόντων πυρήνωσης)

- Διεργασίες θερμικά επηρεαζόμενες:
  Φυσική πυρήνωση
  Ανάπτυξη κρυστάλλων
  Μοντελοποίηση μέσω ισόθερμης κινητικής με χρήση αυτοκαταλυτικών μοντέλων

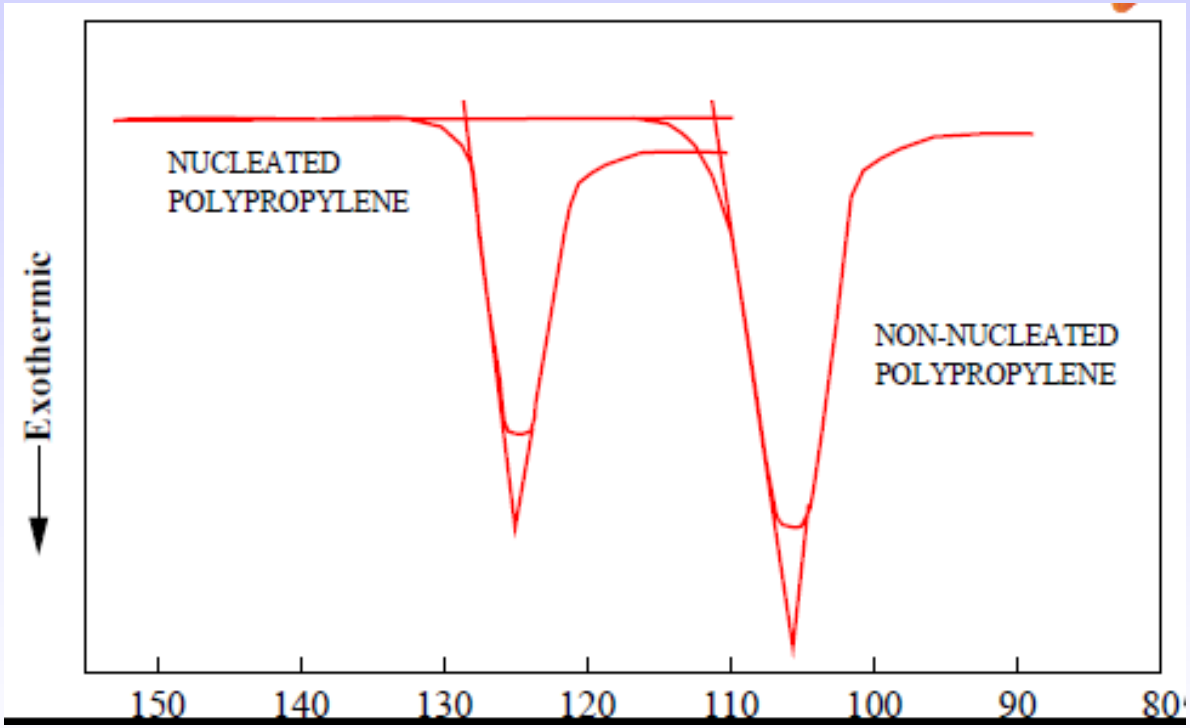
DSC: Διεργασία ισόθερμης κρυστάλλωσης

- Θέρμανση ως την θερμοκρασία T_m + 10°C
- Διατήρηση της θερμοκρασίας αυτής σταθερής για 5 min ώστε να αφαιρεθεί η τοπική διάταξη
- Γρήγορη ψύξη ως μία θερμοκρασία κάτω από την θερμοκρασία έναρξης της τήξης (όχι σε μία υπερβολικά χαμηλή θερμοκρασία)
- Διατήρηση ισόθερμων συνθηκών
- Καταγραφή της κορυφής κρυστάλλωσης συναρτήσει του χρόνου

DSC: Ισόθερμη κρυστάλλωση του PET



DSC: Επίδραση παραγόντων πυρήνωσης στην κρυστάλλωση



DSC, τήξη, κρυστάλλωση

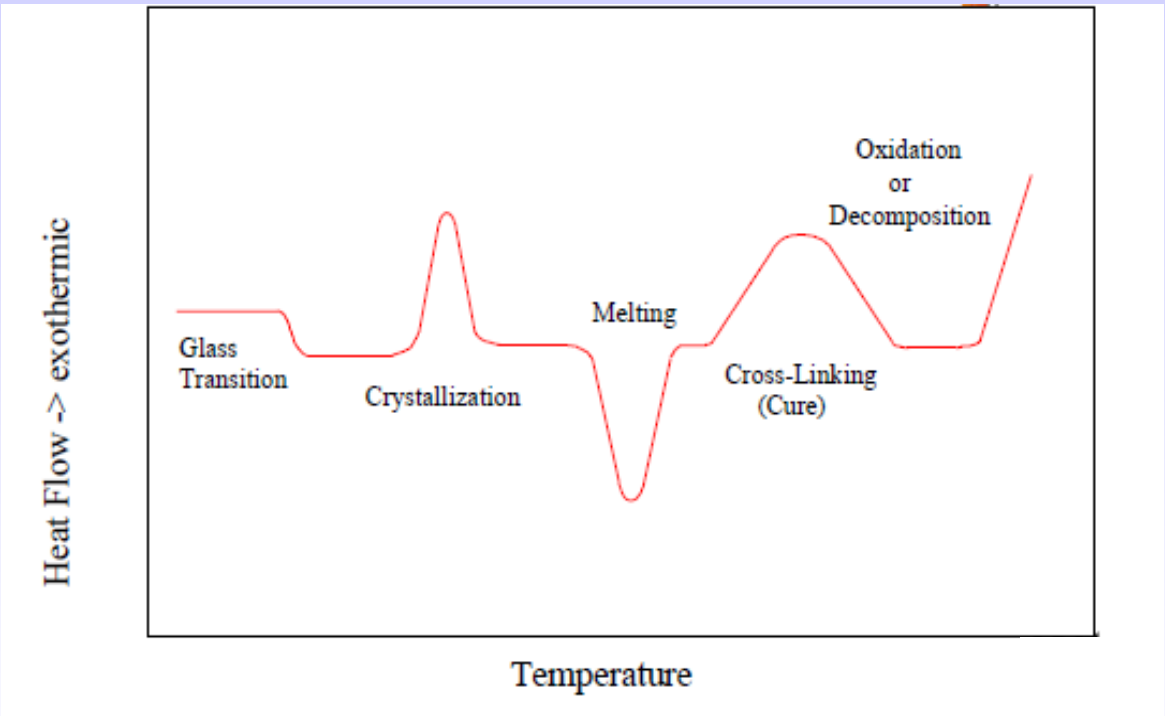
- Η τήξη και η κρυστάλλωση είναι αλλαγές φάσης από οργανωμένα στερεά σε άμορφες φάσεις και το αντίστροφο.
- Η τήξη είναι διεργασία ενός σταδίου ενώ η κρυστάλλωση εμπλέκει την πυρήνωση και την ανάπτυξη των κρυστάλλων.
- Η ενθαλπία τήξης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικότητας του δείγματος.
- Κάθε διεργασία που διευκολύνει την οργάνωση των μορίων ανυψώνει την θερμοκρασία τήξης.

Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g)

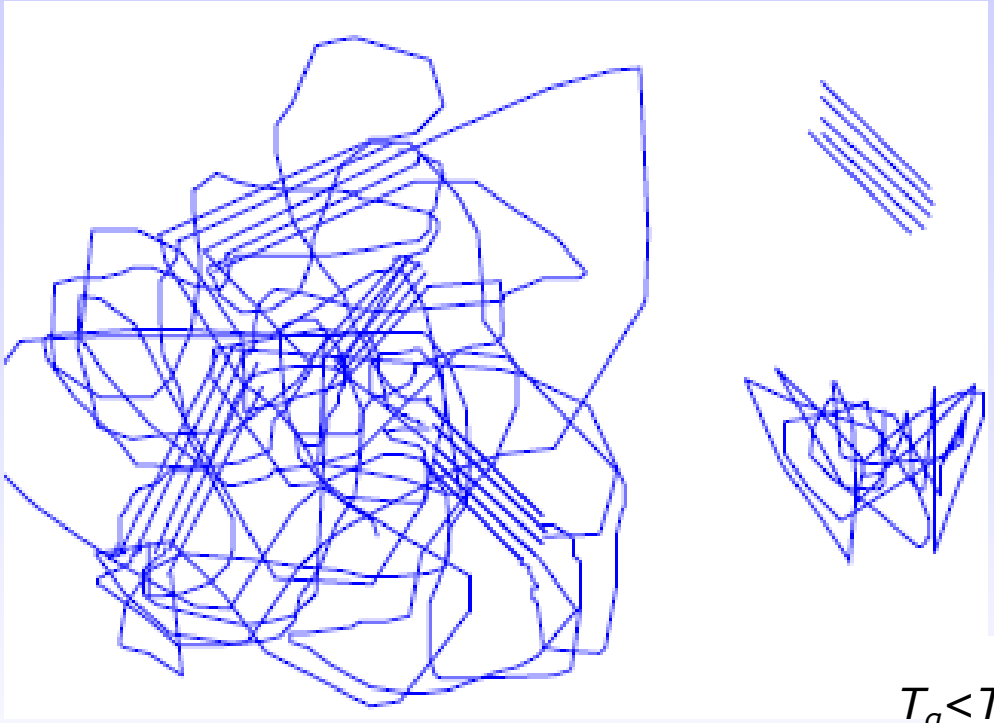
Σε αυτήν την θερμοκρασία, κατά την θέρμανση, η υαλώδης κατάσταση αλλάζει σε ελαστομερική. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες της (T_g) είναι ενεργές κινήσεις μεγάλης κλίμακας της πολυμερικής αλυσίδας.

Η υαλώδης μετάπτωση αντιστοιχεί σε θερμοδυναμική μετάβαση δευτέρας τάξεως, γιατί στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης λαμβάνει χώρα ένα «πήδημα» της θερμοχωρητικότητας. Όμως η αύξηση της θερμοχωρητικότητας δεν συμβαίνει σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία, όπως θα απαιτούσε η θερμοδυναμική ισορροπίας, αλλά σε μία θερμοκρασιακή περιοχή. Γι αυτό η υαλώδης μετάπτωση είναι μία κινητική μετάβαση.

Θερμογράφημα DSC



Θερμοπλαστικά πολυμερή
Ημικρυσταλλικά ή άμορφα



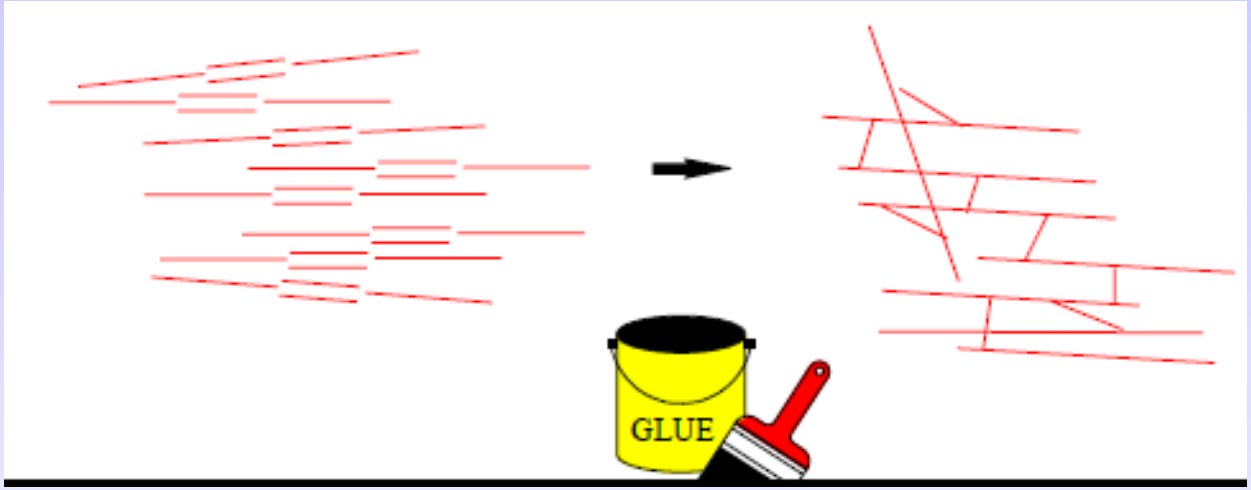
Κρυσταλλική φάση
Θερμοκρασία τήξης T_m
Ενδόθερμη κορυφή

Άμορφη φάση
Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g
μεταβολή της θερμοχωρητικότητας ΔC_p

$T_g < T_m$

Ψυχρή κρυστάλλωση: Πολυμερή που μπορούν να αποκτήσουν κρυσταλλική φάση, κρυσταλλώνουν κατά την ψύξη από τήγμα σε θερμοκρασία T_C.

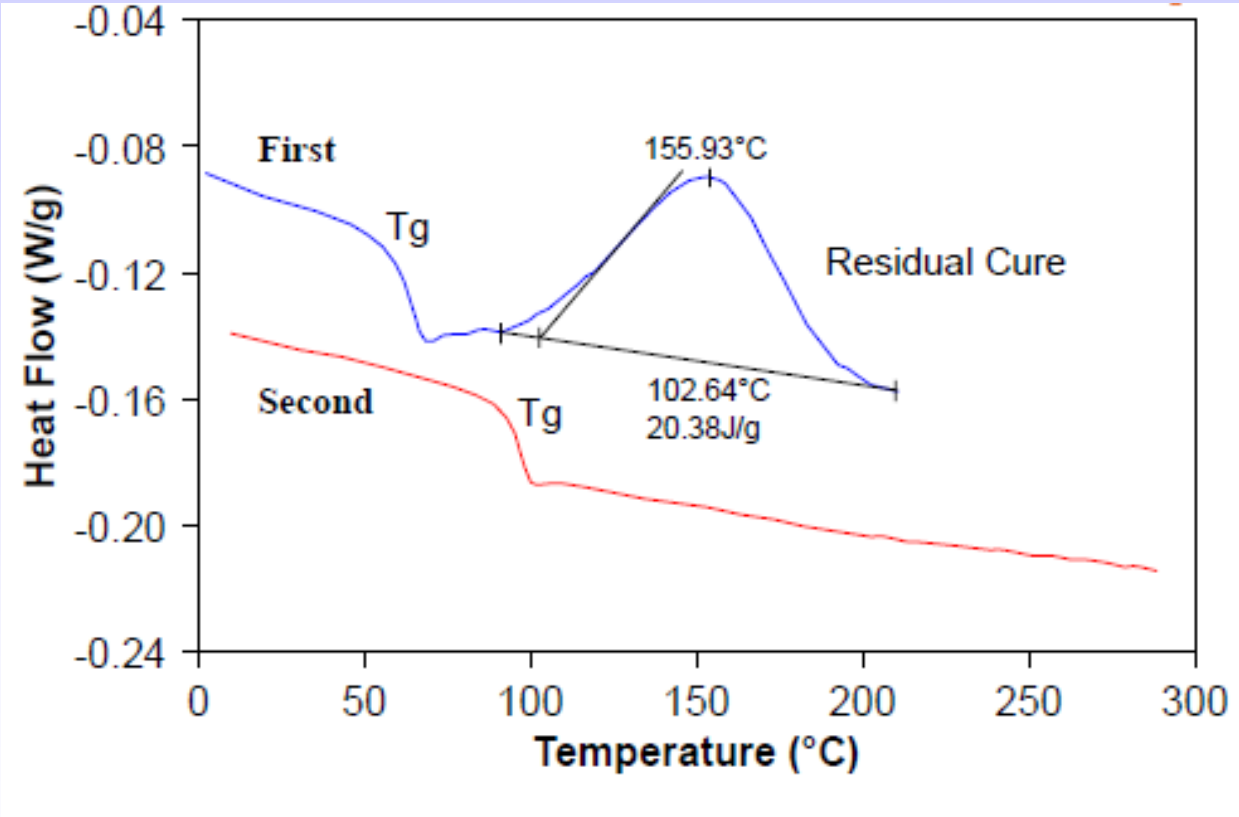
Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή



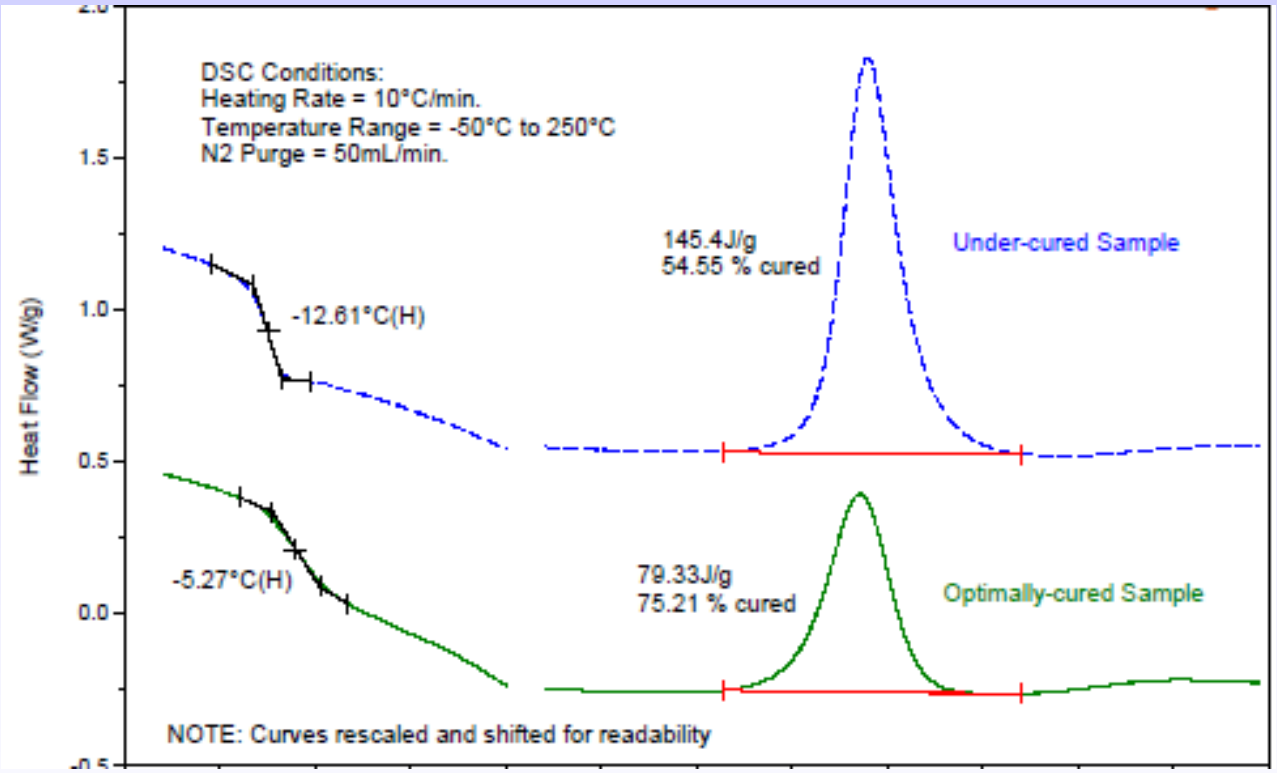
$$A + B \rightarrow C$$

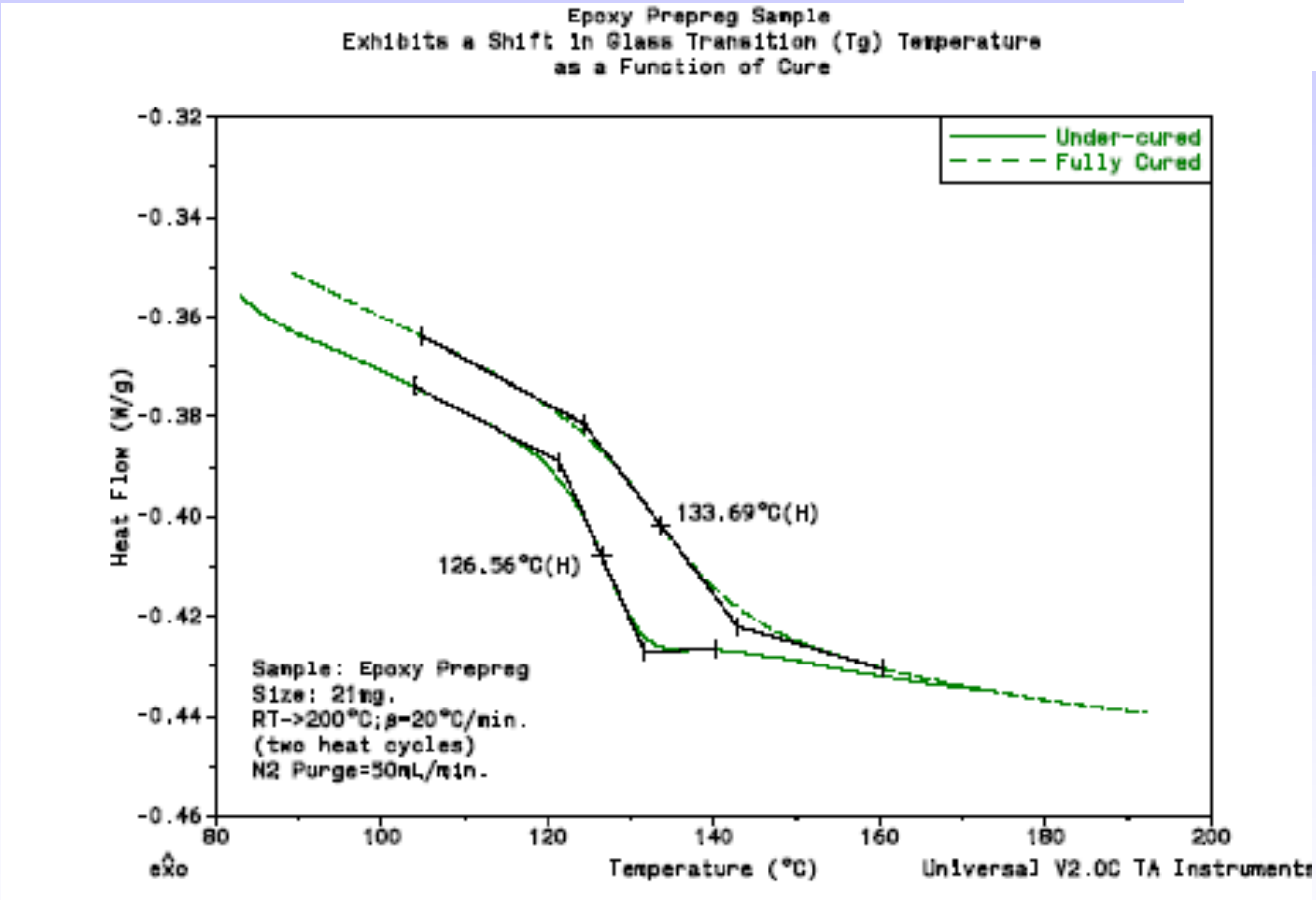
Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή αντιδρούν (σχηματίζουν σταυροδεσμούς) μη αντιστρεπτά. Η αντίδραση A + B θα εκλύει θερμότητα (εξώθερμη) διεργασία όταν σχηματίζει σταυροδεσμούς (cross-link) κατά την σκλήρυνση (cure). Μετά από ψύξη και νέα θέρμανση το θερμοδιάγραμμα του πολυμερούς C θα έχει μόνο θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g.

Θερμοδιάγραμμα DSC θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς: σύγκριση α’ και β’ κύκλου θέρμανσης



Θερμοδιάγραμμα DSC: προσδιορισμός βαθμού σκλήρυνσης



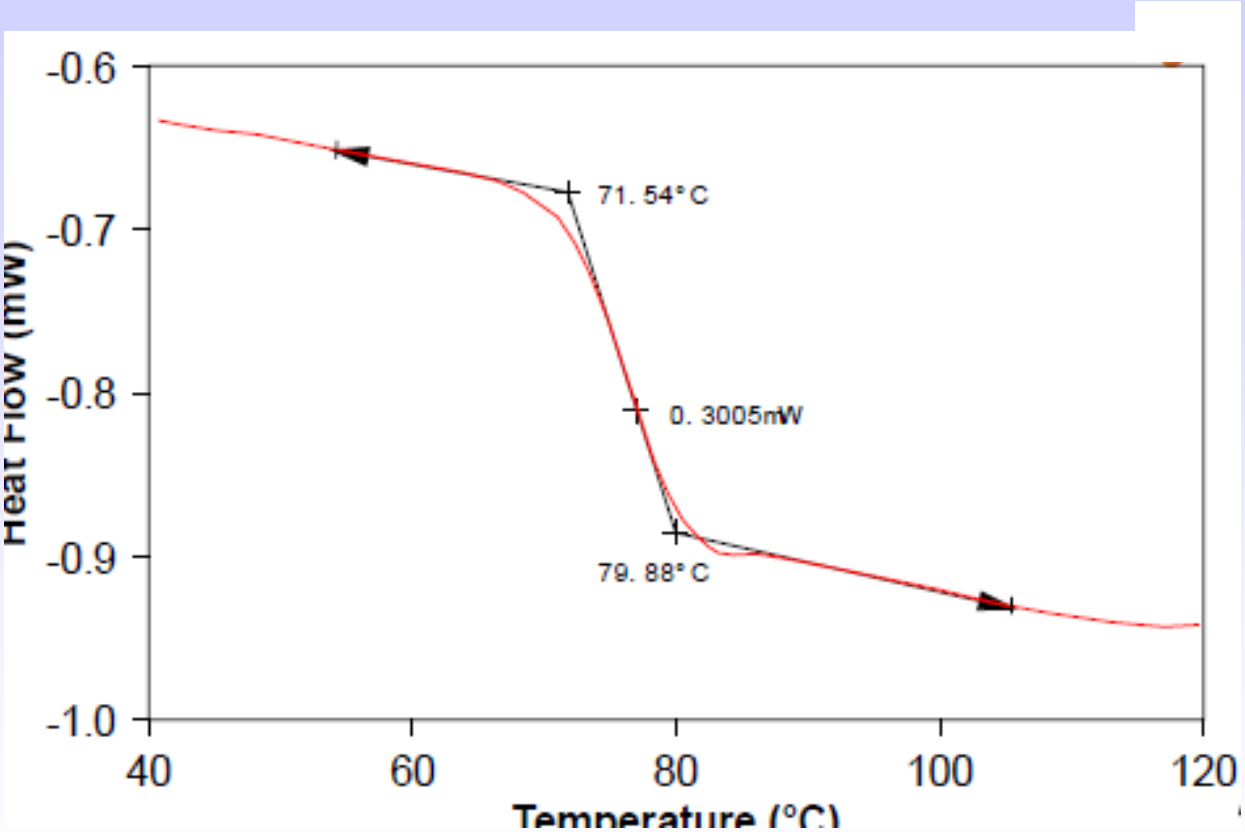

Epoxy Prepreg Sample
Exhibits a Shift in Glass Transition (Tg) Temperature
as a Function of Cure
Under-cured
Fully Cured
133.69°C(H)
126.56°C(H)
Sample: Epoxy Prepreg
Size: 21mg.
RT->200°C;β=20°C/min.
(two heat cycles)
N2 Purge=50mL/min.
Heat Flow (W/g)
-0.32
-0.34
-0.36
-0.38
-0.40
-0.42
-0.44
-0.46
80
100
120
140
160
180
200
exo
Temperature (°C)
Universal V2.0C TA Instruments

Θερμοδιάγραμμα DSC: Τι είναι υαλώδης μετάπτωση;

Η **υαλώδης μετάπτωση** είναι η αντιστρεπτή μεταβολή της άμορφης περιοχής ενός πολυμερούς από/ή προς μία ιξώδη και ελαστομερική συνθήκη σε/ή από μία σκληρή (δύσκαμπτη) και σχετικά ψαθυρή φάση.

Η **θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης** θεωρείται ότι αντιπροσωπεύει (αντιστοιχεί) στην θερμοκρασιακή περιοχή όπου η υαλώδης μετάπτωση λαμβάνει χώρα.

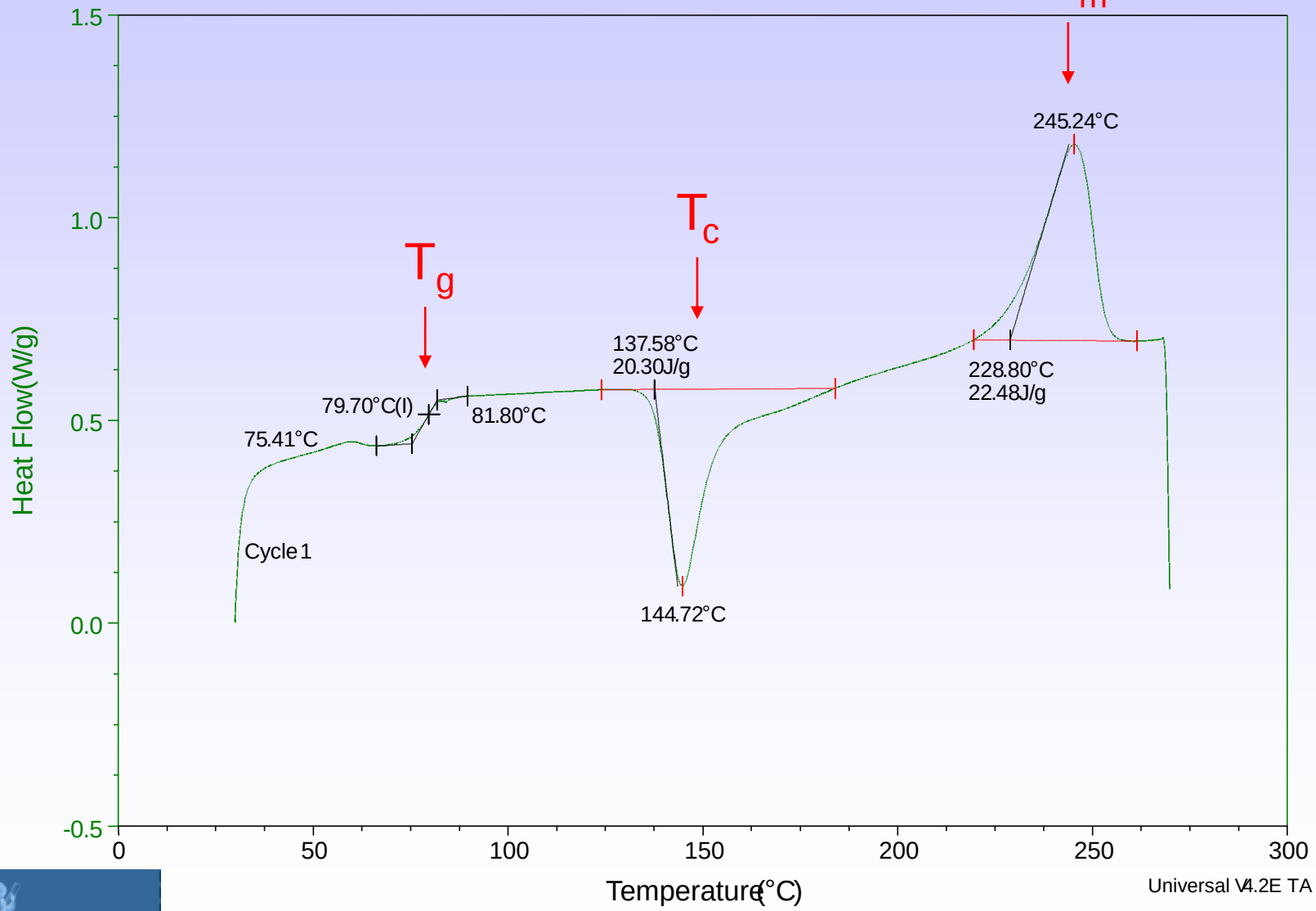
Θερμοδιάγραμμα DSC PET: προσδιορισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g)



Sample: PET80PC20_MM1 1min
Size: 23.4300 mg
Method: standard dsc heat-cool-heat
Comment: 5/4/06

DSC

File: C:...\DSC\Melt Mixed1\PET80PC20_MM1.001
Operator: SAC
Run Date: 05-Apr-2006 15:34
Instrument: DSC Q1000 V9.4 Build 287



Universal V4.2E TA

UNIVERSITY OF PATRAS

Department of Materials Science UNIVERSITY OF PATRAS

Θερμοδιάγραμμα DSC: Ποια ειδική θερμοχωρητικότητα;

- **Ειδική θερμοχωρητικότητα** (C_p) είναι το ποσό θερμότητας που απαιτείται για την ανύψωση της θερμοκρασίας ενός γραμμαρίου ενός συγκεκριμένου υλικού κατά 1 kelvin. Η ειδική θερμοχωρητικότητα οφείλεται στην κίνηση των μορίων σε ένα υλικό (μονάδες J/g K).

- Θερμοχωρητικότητα είναι το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για την ανύψωση της θερμοκρασίας ενός υλικού κατά ένα kelvin. Είναι η μη κανονικοποιημένη ειδική θερμοχωρητικότητα.

- Ειδική θερμότητα είναι η ειδική θερμοχωρητικότητα ενός υλικού υπό ανάλυση ως προς την ειδική θερμοχωρητικότητα ενός υλικού αναφοράς (αδιάστατο μέγεθος).

Θερμοδιάγραμμα DSC: Πως μετράται η ειδική θερμοχωρητικότητα;

Σε ένα πείραμα DSC, η θερμοχωρητικότητα μετράται ως η απόλυτη τιμή της ροής θερμότητας, διαιρεμένη με τον ρυθμό θέρμανσης και πολλαπλασιασμένη με μία σταθερά βαθμονόμησης.

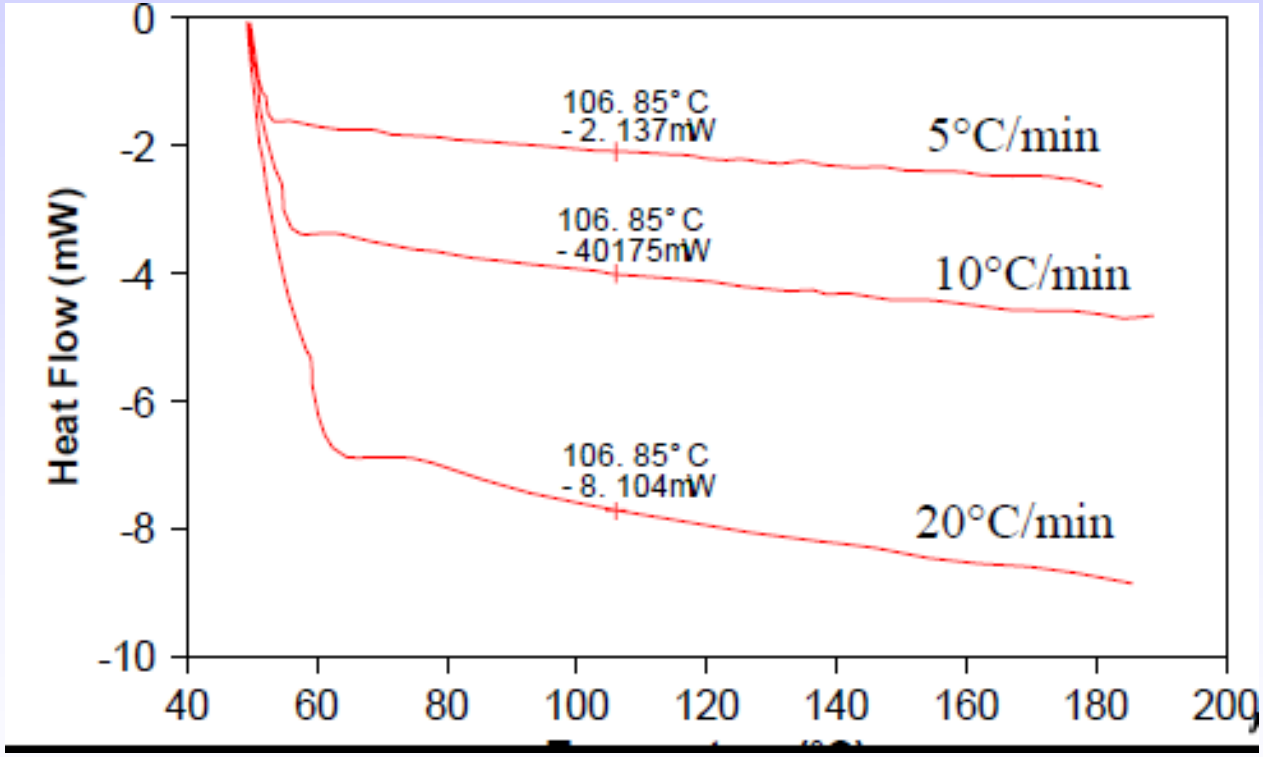
$$\frac{dH}{dt} = C_P\left(\frac{dT}{dt}\right)$$

ή

$$C_P = \left[\left(\frac{dH}{dt}\right)\Big/\left(\frac{dT}{dt}\right)\right] \times E$$

όπου *E* σταθερά βαθμονόμησης

Θερμοδιάγραμμα DSC: Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στην ροή θερμότητας



Θερμοδιάγραμμα DSC: Εξίσωση της ειδικής θερμοχωρητικότητας

$$C_P = \frac{E \times H \times 60}{H_r \times M}$$

όπου

- C_P = ειδική θερμοχωρητικότητα (J/g/^{o}C)
- H = ροή θερμότητας (mW)
- 60 = μετατροπή μονάδων (min $\rightarrow$ sec)
- H_r = ρυθμός θέρμανσης (^{o}C/min)
- M = μάζα δείγματος (mg)

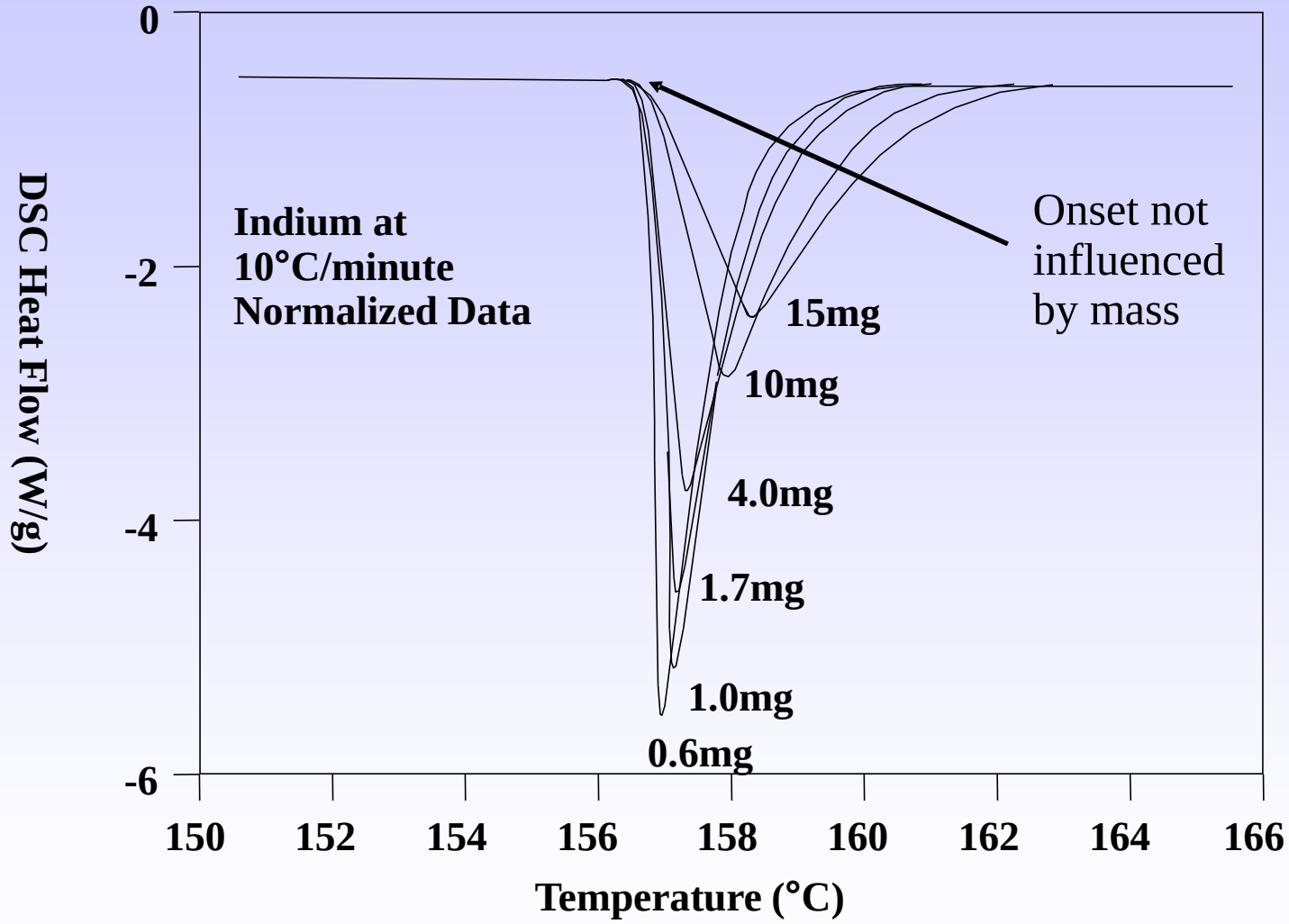
Θερμοδιάγραμμα DSC: Τι επηρεάζει την ειδική θερμοχωρητικότητα;

- Η περιεκτικότητα σε άμορφη φάση
- Η γήρανση
- Οι πλευρικές αλυσίδες
- Η «ραχοκοκαλιά» του πολυμερούς
- Η σύνθεση των συμπολυμερών

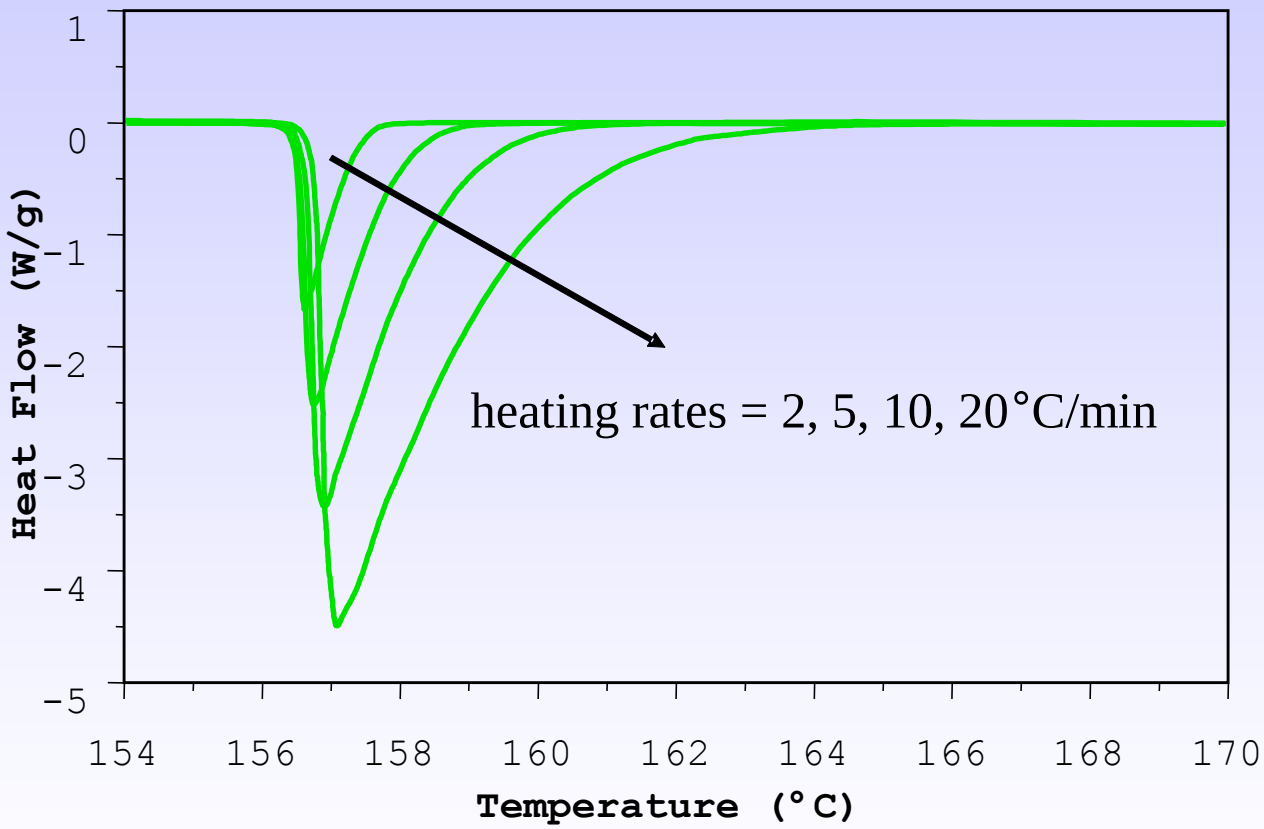
- Η ειδική θερμοχωρητικότητα της άμορφης φάσης είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της κρυσταλλικής
- Η περιεκτικότητα σε άμορφη φάση αυξάνει την ειδική θερμοχωρητικότητα

- Τα κρυσταλλικά πολυμερή έχουν μεγαλύτερη τάξη και ως εκ τούτου λιγότερους βαθμούς μοριακών κινήσεων. Λιγότερες μοριακές κινήσεις οδηγούν χαμηλότερη ειδική θερμοχωρητικότητα.

Επίδραση της μάζας του δείγματος



Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης



Άλλες Τεχνικές DSC

Modulated DSC

- Σύνθετη μέθοδος (προφίλ) θέρμανσης:
- Προσδιορίζει την θερμοχωρητικότητα και διαχωρίζει την ροή θερμότητας σε συνιστώσες που οφείλονται σε αντιστρεπτά και μη-αντιστρεπτά θερμικά γεγονότα.

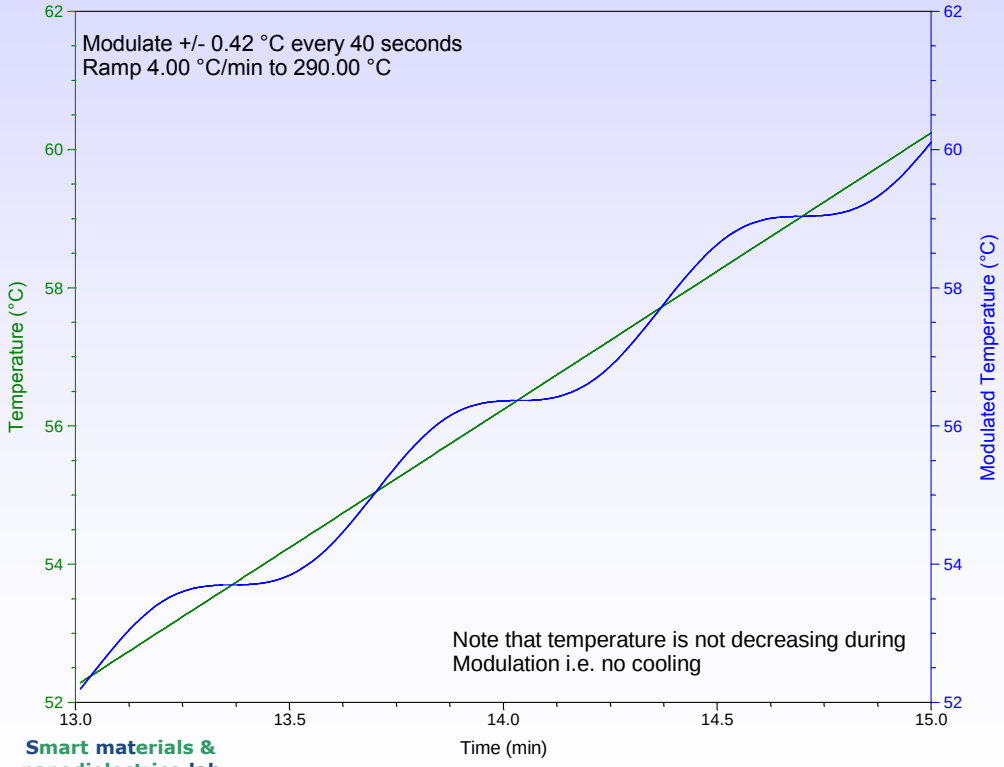
Συνήθως:

Ρυθμός θέρμανσης: 0-5^{0}C/min

Ρυθμίσεις:

Περίοδος: 60 second

Πλάτος: +/-1^{0}C



Heat Flow Equation

$$\frac{dH}{dt} = Cp\frac{dT}{dt} + f(T,t)$$

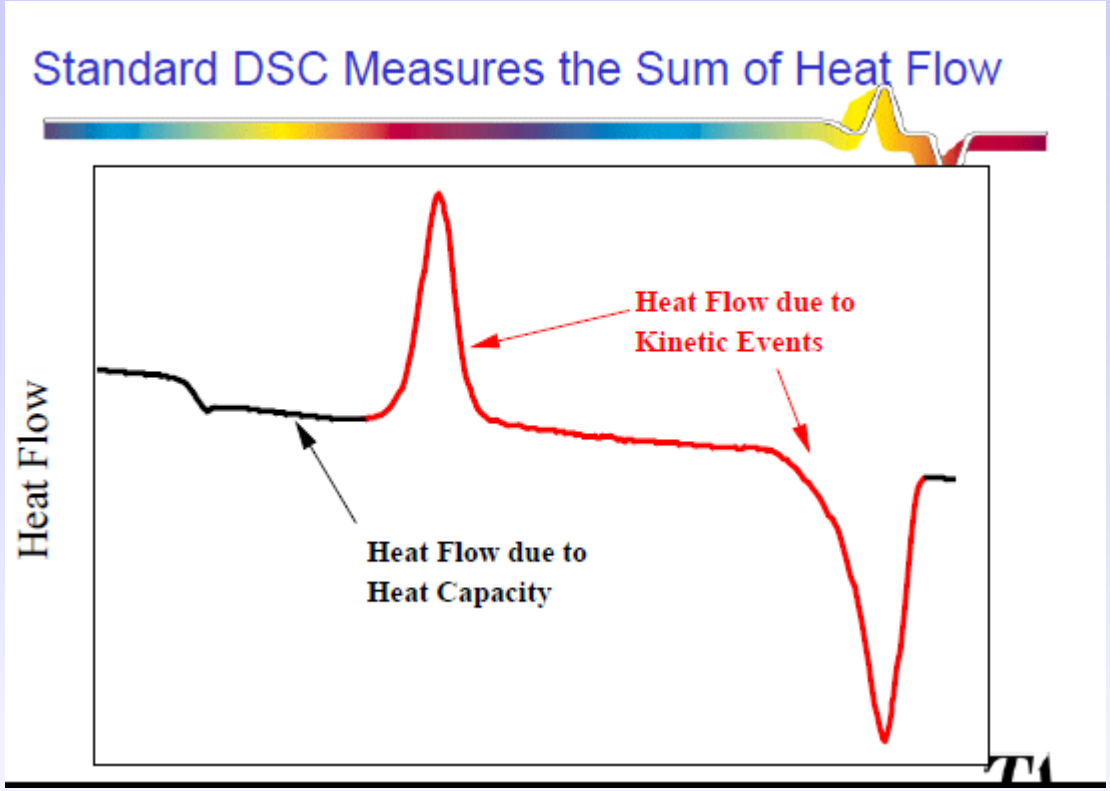
$\frac{dH}{dt}$ = Total Heat Flow measured by the calorimeter

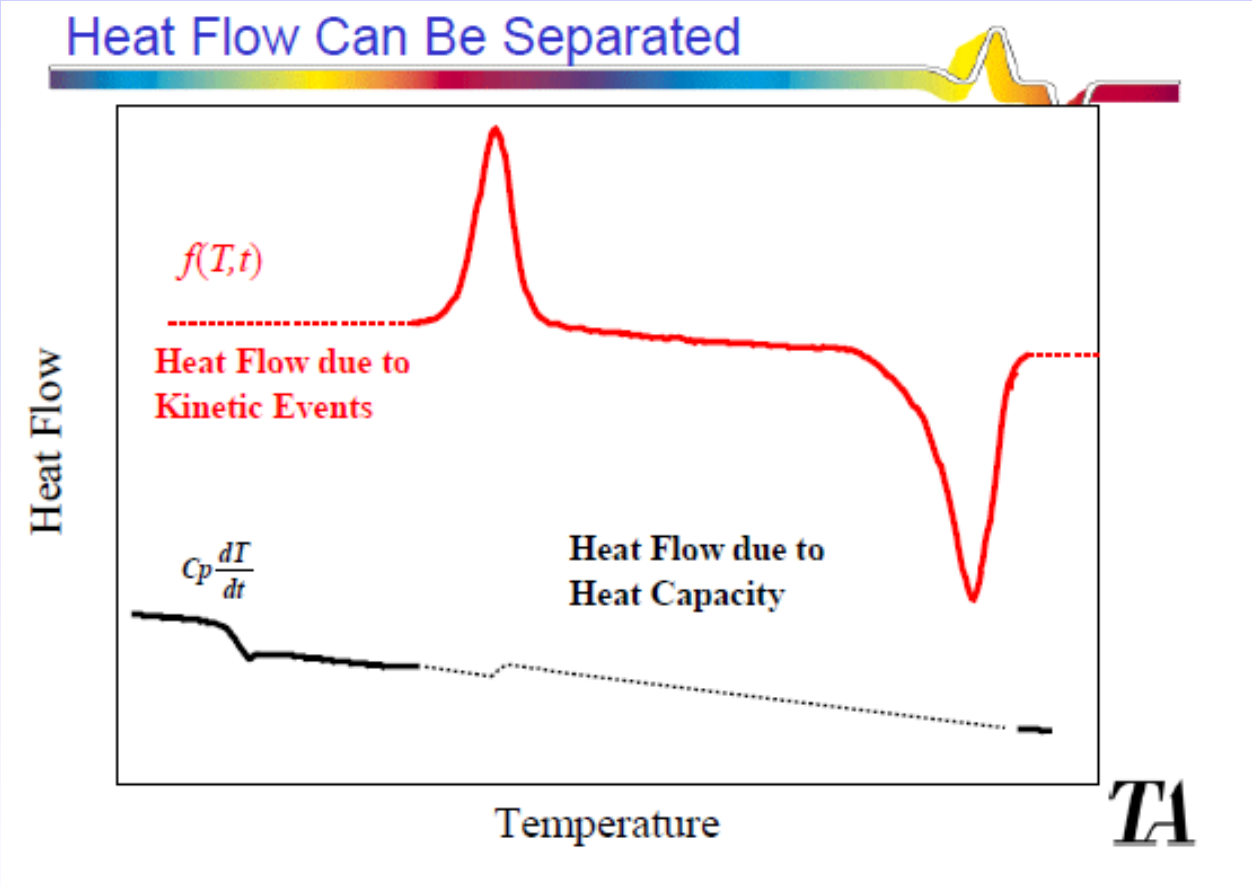
Cp = Specific Heat Capacity

$\frac{dT}{dt}$ = Underlying Heating Rate

$f(T,t)$ = kinetic response of sample

TA


Standard DSC Measures the Sum of Heat Flow
Heat Flow
Heat Flow due to
Kinetic Events
Heat Flow due to
Heat Capacity
T


Heat Flow Can Be Separated
f(T,t)
Heat Flow due to
Kinetic Events
Heat Flow
Cp dT/dt
Heat Flow due to
Heat Capacity
Temperature
TA

Υπάρχουν θερμικά γεγονότα που αποκρίνονται απευθείας στις μεταβολές του ρυθμού θέρμανσης. Οι διεργασίες αυτές είναι αντιστρεπτές στον χρόνο και στην θερμοκρασία που παρατηρούνται. Παράδειγμα αποτελεί η μετάβαση από την υαλώδη στην ελαστομερική φάση.

Τα θερμικά γεγονότα που δεν αποκρίνονται στην μεταβολή του ρυθμού θέρμανση είναι μη-αντιστρεπτά και παρατηρούνται στην αντίστοιχη καμπύλη. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η χαλάρωση ενθαλπίας (κορυφή υστέρησης) στην περιοχή μετάβασης από την υαλώδη στην ελαστομερική φάση, η ψυχρή κρυστάλλωση, η εξάτμιση και οι χημικές αντιδράσεις συμπεριλαμβανομένων της διάσπασης, αποσύνθεσης και της θερμοσκλήρυνσης.

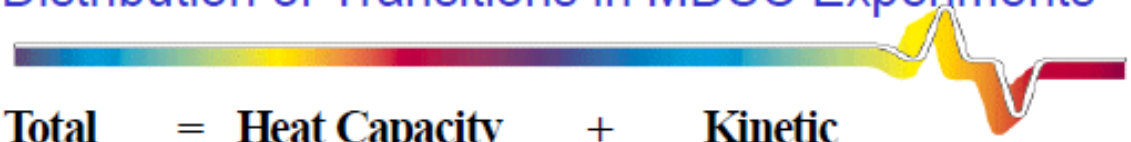
Δεν πρέπει να συγχέεται μία θερμοδυναμικά αντιστρεπτή διεργασία με μία αντιστρεπτή διεργασία MTDSC. Η εξάτμιση, για παράδειγμα, είναι αντιστρεπτή μετάβαση φάσης, αλλά παρατηρείται στην μη-αντιστρεπτή καμπύλη MTDSC, καθώς η απώλεια μάζας προκαλεί μη-αντιστρεπτό θερμικό γεγονός.

General Theory of MDSC

Heat flow from DSC experiments is composed of two parts but DSC can only measure the sum of the two.

dH/dt	=	$Cp\,(dT/dt)$	+	$f\,(T,t)$
Total Heat Flow (DSC)	=	Heat Capacity Component	+	Kinetic Component
	=	Heating Rate Dependent	+	Time Dependent
	=	MDSC Reversing	+	MDSC Nonreversing

Distribution of Transitions in MDSC Experiments



Total = Heat Capacity Component + Kinetic Component

= Reversing Heat Flow + Nonreversing Heat Flow

- glass transition
- melting (some)

- enthalpic relaxation
- evaporation
- crystallization
- decomposition
- cure
- melting (some)

TA

Modulated DSC

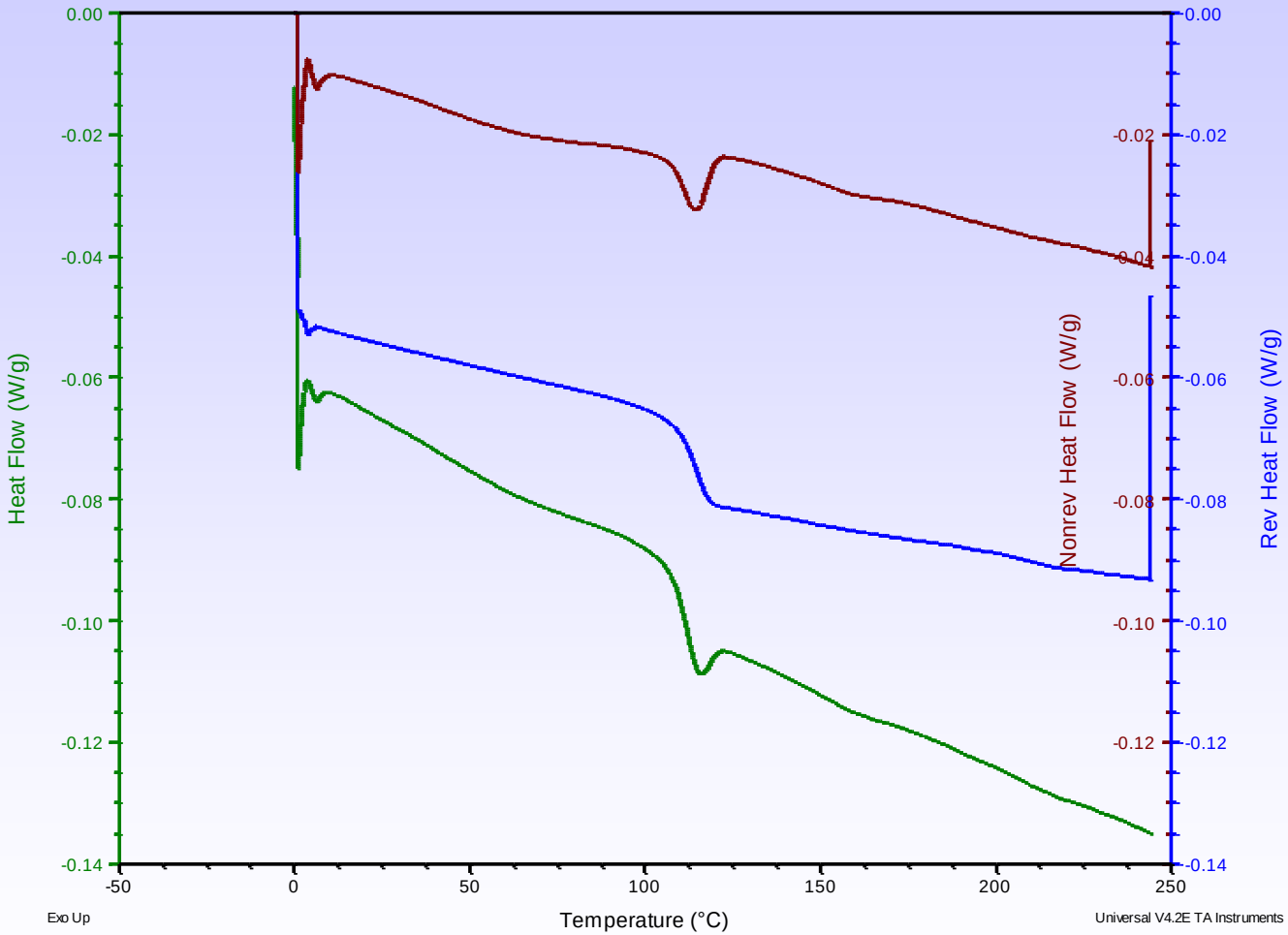
Πλεονεκτήματα

- Αυξημένη ευαισθησία στην ανίχνευση ασθενών μεταβάσεων (υαλώδης μετάπτωση)
  - Ελαχιστοποίηση προβλημάτων από την καμπυλότητα, κλίση και μετακίνηση της γραμμής αναφοράς (baseline)
- Αυξημένη διακριτική ικανότητα χωρίς απώλεια της ευαισθησίας
  - Δύο ρυθμοί θέρμανσης (μέσος και στιγμιαίος)
- Ικανότητα διαχωρισμού σύνθετων θερμικών γεγονότων και μεταβάσεων σε συνιστώσες που αφορούν την θερμοχωρητικότητα και κινητικά φαινόμενα
- Ικανότητα διαχωρισμού θερμικών γεγονότων που αλληλοεπικαλύπτονται στο θερμοκρασιακό εύρος που καταγράφονται
- Ικανότητα μέτρησης της μεταβολής της θερμοχωρητικότητας (αλλαγές στην δομή) κατά την διάρκεια αντιδράσεων σε ισόθερμες συνθήκες

Μειονεκτήματα

- Αργός ρυθμός συλλογής δεδομένων

Παράδειγμα MDSC



Modulated DSC

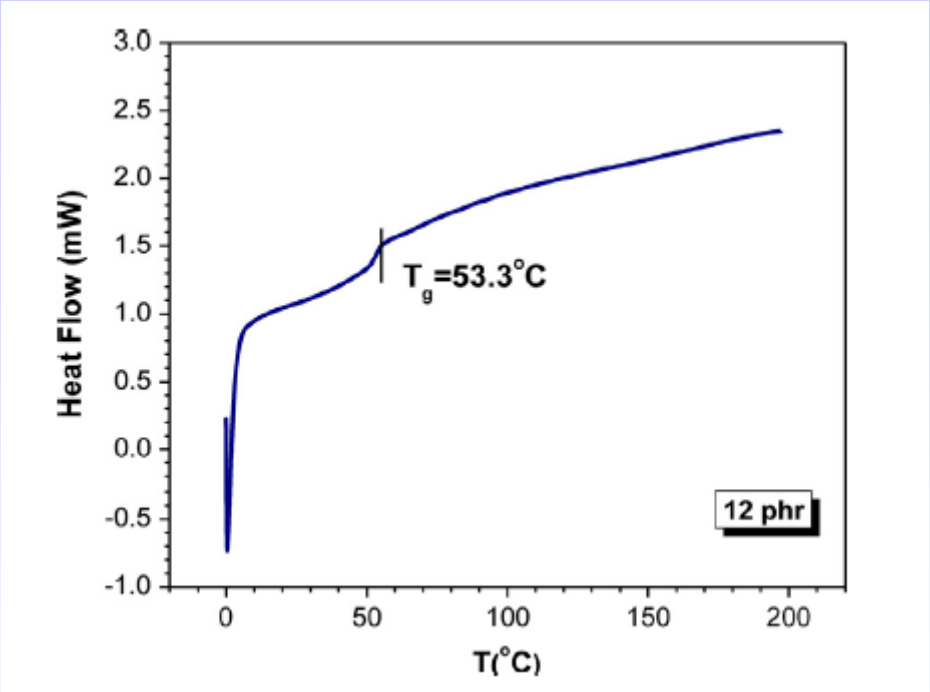
Αντιστρέψιμες Μεταβάσεις (Reversible Transitions)

- Υαλώδης Μετάβαση
- Τήξη

Μη Αντιστρέψιμες Μεταβάσεις (Non-reversible Transitions)

- Κρυστάλλωση
- Σκλήρυνση-πολυμερισμός (Curing)
- Οξείδωση/υποβάθμιση
- Εξάτμιση

Παραδείγματα DSC



TiO_2/Epoxy Nanocomposites

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ UNIVERSITY OF PATRAS

Smart materials & nanodielectrics-lab

σματ – lab

smatlab.upatras.gr

G. N. Tomara, A. P. Kerasidou, A. C. Patsidis, P. K. Karahaliou, G. C. Psarras, S. N. Georga, C. A. Krontiras, Composites: Part A, 71, 204–211, 2015.

Department of Materials Science UNIVERSITY OF PATRAS

Θερμο-διαγράμματα Διαφορικής Θερμιοδομετρίας Σάρωσης (DSC) των ομοπολυμερών PET, PEN και των συμπολυμερών τους

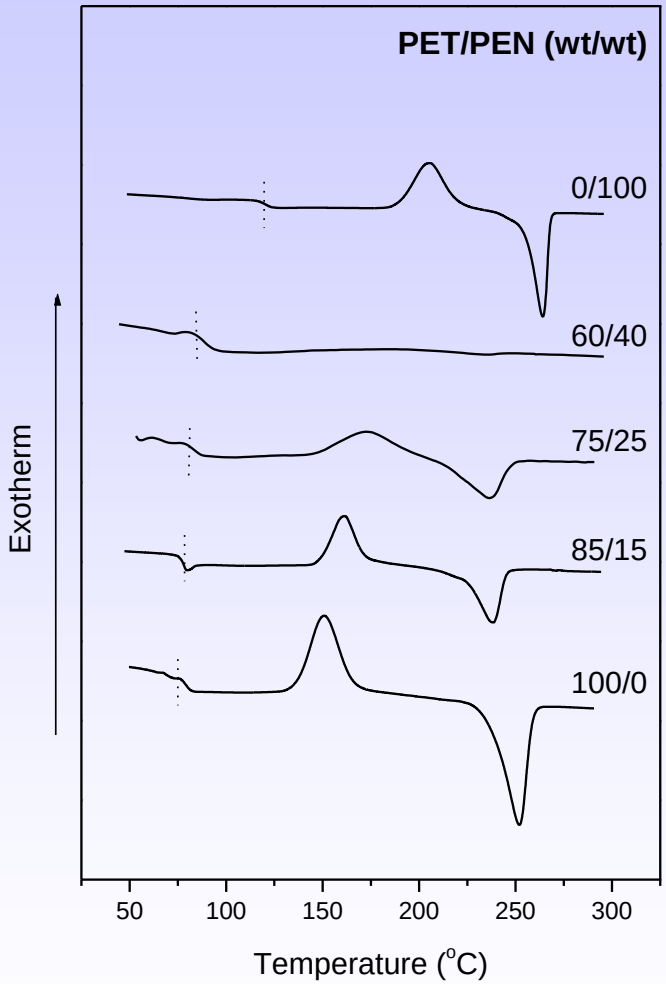
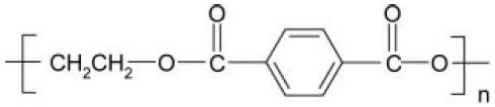
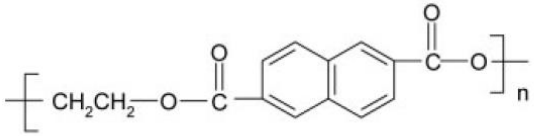


Table 1. Summary of PET/PEN DSC Results in the As Received State (0) and after the Completion of (A) First, (B) Second, and (C) Third Thermal Run, respectively

	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	% X_c
PET-0	75	150	252	4.6
PET-A	88	–	169, 251	29.2
PET-B	86	–	169, 253	25.7
PET-C	84	–	172, 252	30.0
PEN-0	120	205	264	1.6
PEN-A	122	–	230, 264	40.0
PEN-B	123	–	238, 264	38.2
PEN-C	126	–	241, 263	55.0
PET/PEN 85/15-0	79	161	238	1.8
PET/PEN 85/15-A	77	–	209, 242	28.5
PET/PEN 75/25-0	81	173	231	2.3
PET/PEN 75/25-A	92	–	209, 228	21.2
PET/PEN 60/40-0	84	–	224	~1.0
PET/PEN 60/40-A	89	–	209, 225	~10.0



PET



PEN

G. C. Psarras, A. Soto, G. A. Voyiatzis, P. K. Karahaliou, S. N. Georga, C. A. Krontiras, J. Sotiropoulos, Journal of Polymer Science:Part B: Polymer Physics, 44 (21), 3078-3092, 2006.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ UNIVERSITY OF PATRAS

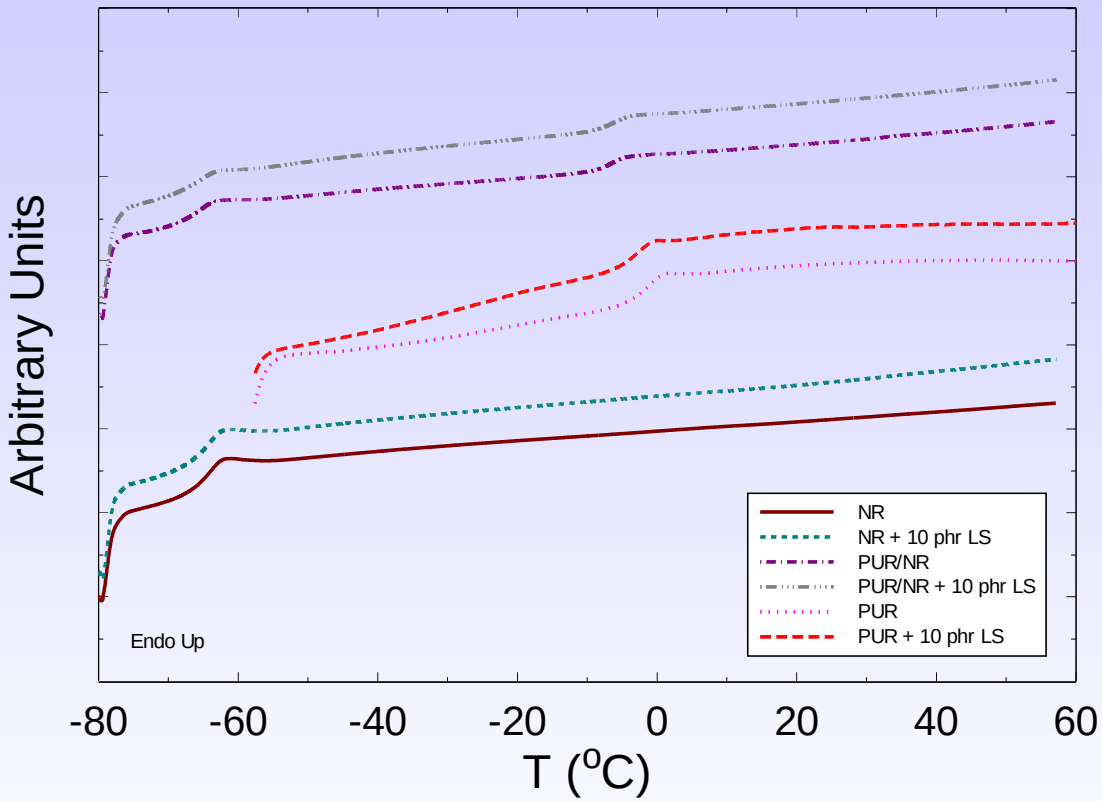
Smart materials & nanodielectrics-lab

σματ – lab

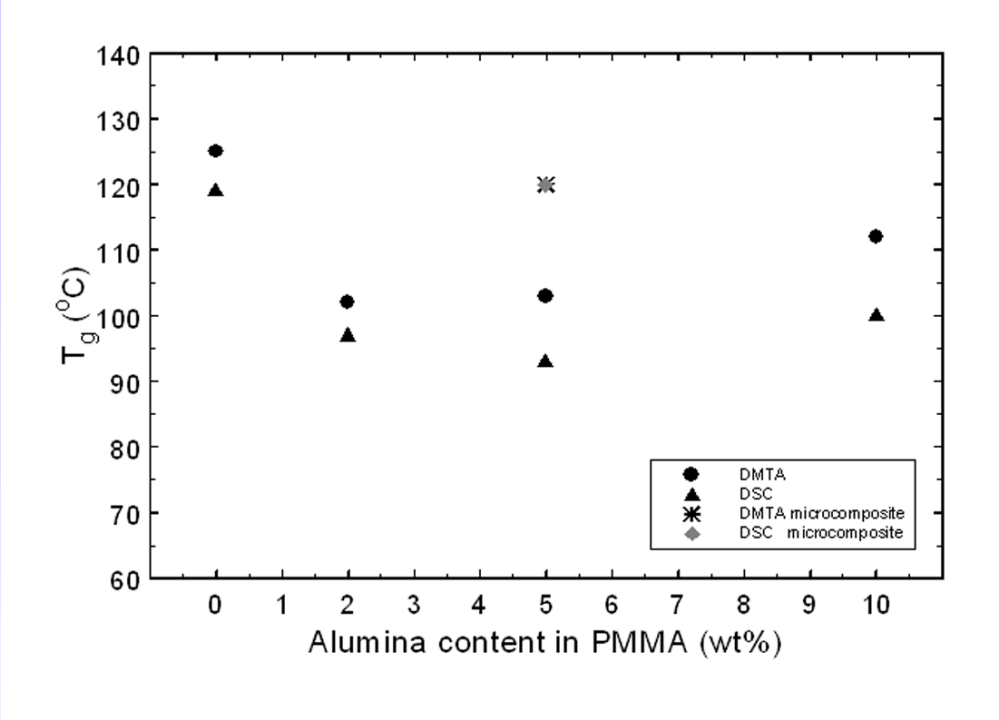
smatlab.upatras.gr

Department of Materials Science UNIVERSITY OF PATRAS

Θερμική Απόκριση Ελαστομερών και Σύνθετων Ελαστομερών

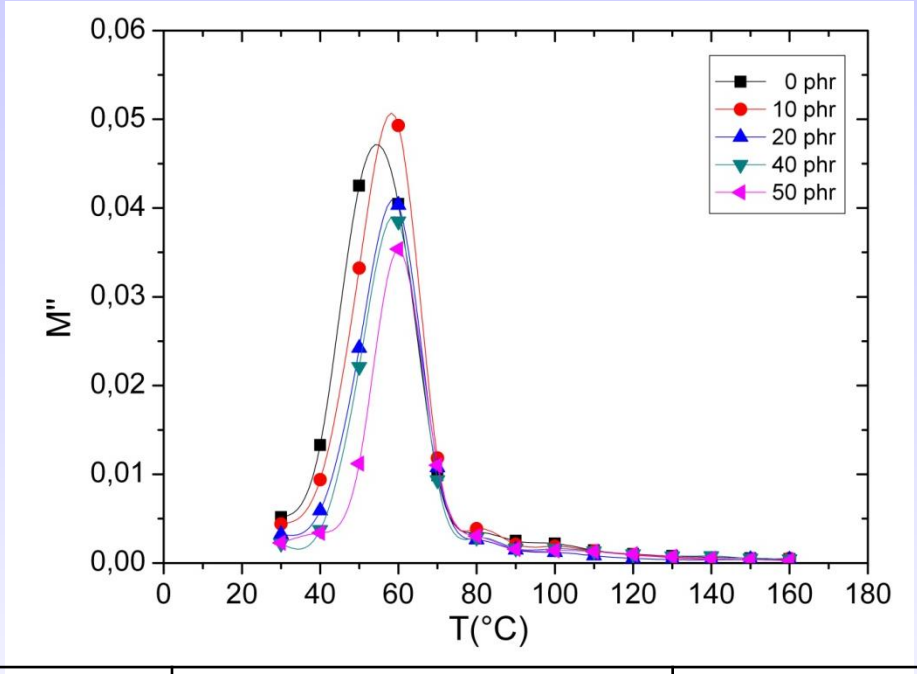


E. J. Pappa, O. Vryonis, A. Kalini, A. C. Patsidis, G. C. Psarras, Broadband Dielectric Response and Energy Storage in Elastomeric/Inorganic Filler Nanocomposites,
E. J. Pappa, O. Vryonis, A. Kalini, A. C. Patsidis, and G. C. Psarras,
Journal of Advanced Physics, 4, 337–343, 2015.



Variation of glass transition temperature of PMMA/alumina nanocomposites, as determined by DMTA and DSC, as a function of the alumina nanoparticles content.

Το φανταστικό μέρος του ηλεκτρικού μέτρου συναρτήσει της θερμοκρασίας για σύνθετα εποξειδικής ρητίνης/τιτανικού βαρίου σε f=0.1Hz.



Sample	Volume fraction of $BaTiO_3$ (%)	Glass transition temperature, T_g (°C)
Epoxy	0	56.6
Epoxy + 10 phr $BaTiO_3$	2.71	58.9
Epoxy + 20 phr $BaTiO_3$	4.81	59.3
Epoxy + 40 phr $BaTiO_3$	11.46	62.3
Epoxy + 50 phr $BaTiO_3$	13.62	64.0

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ UNIVERSITY OF PATRAS

Smart materials & nanodielectrics-lab

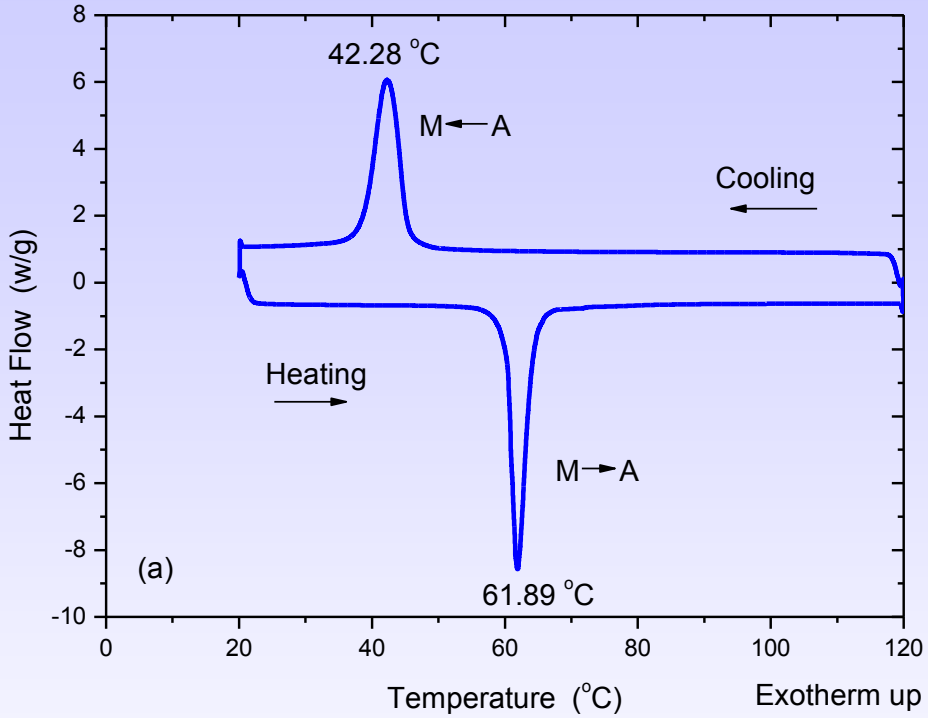
σματ – lab

smatlab.upatras.gr

A. Patsidis, G. C. Psarras, Dielectric behaviour and functionality of polymer matrix – ceramic $BaTiO_3$ composites, Express Polymer Letters, (2)10, 718–726, 2008.

Department of Materials Science UNIVERSITY OF PATRAS

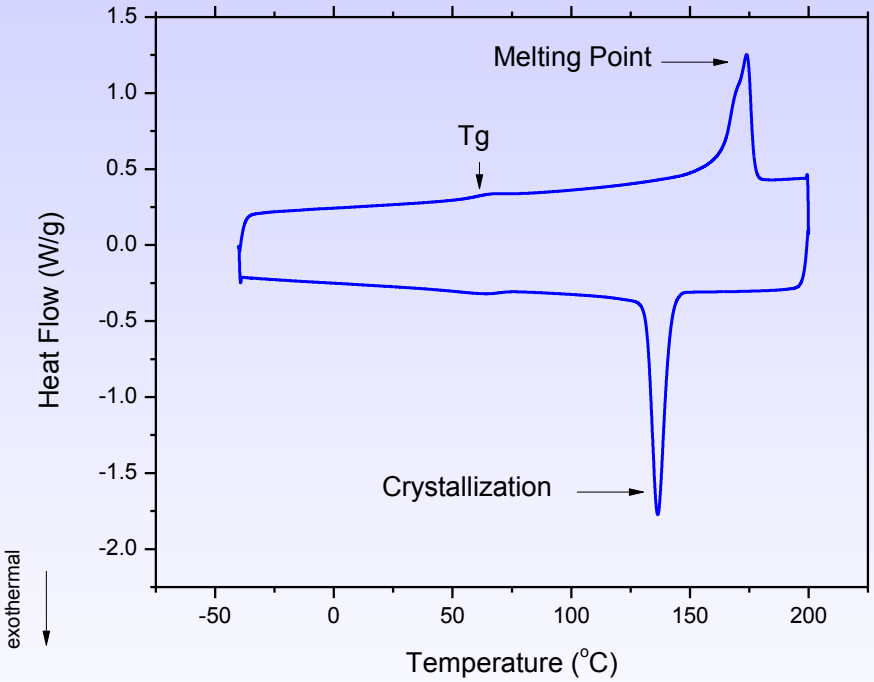
Μεταβολές Φάσεων σε Κράματα Μνήμης Σχήματος



DSC curves of the (a) NiTiCu(12%) alloy in free conditions and (b) epoxy resin – Kevlar 29 fibres.

P. Petalis, N. Makris, G. C. Psarras, Investigation of the Phase Transformation Behaviour of Constrained Shape Memory Alloy Wires, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 84, 219–224, 2006.

Θερμική Απόκριση PVDF



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

1. T. Hatakeyama, F. X. Quinn, Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science, John Wiley & Sons 1995.
2. J. Menczel, L. Judovits, R. B. Prime, H. E. Bair, M. Reading, S. Swier, Differential Scanning Calorimetry (DSC) in J. D. Menczel, R. B. Prime, edts, Thermal Analysis of Polymers, p. 7-240, Wiley, 2009.
3. H. Czichos, T. Saito, L. Smith, Handbook of Materials Measurement Methods, 399-429, Springer 2006.
4. I. Perepechko, Low-Temperature Properties of Polymers, MIR Publishers, Moscow 1980.
5. Κ. Παναγιώτου, Επιστήμη και Τεχνολογία των Πολυμερών, Θεσσαλονίκη 2000.