# Diferenciální skenovací kalorimetrie – [DSC]

(Martina Podivínská, Simon Jantač)

### 1. Úvod

Diferenciální skenovací kalorimetrie, nebo také diferenciální kompenzační kalorimetrie, je metodou, při níž se zkoumají tepelné vlastnosti materiálů. Tato metoda se široce využívá pro určení teplot tání, skelných přechodů a krystalizací nejrůznějších materiálů. Konkrétní aplikace nachází ve studiu polymerů, emulzí, kinetiky reakcí či tepelné vodivosti materiálů. Standartní teplotní rozsah přístrojů je –100 až 600°C.

DSC metoda měření spočívá v konstantní rychlosti ohřívání (chlazení) dvou nádob, jedna nádoba je prázdná (referenční) a druhá obsahuje vzorek. Řídící jednotka (v našem případě počítač) neustále zajištuje konstantní rychlost ohřevu obou vzorků po celou dobu experimentu, typicky 10 °C/min. Jelikož jedna nádoba je prázdná a druhá obsahuje vzorek, tak se bude lišit tepelný tok do jednotlivých nádob, a to z důvodu složení vzorku a fázových změn probíhajících ve vzorku. Měříme tedy rozdíl v tepelných tocích do jednotlivých nádob. Tento údaj zpravidla vynášíme proti teplotě (Obr. 1).



**Obr. 1**: Schématické znázornění DCS grafu, na kterém jsou vidět T<sub>g</sub> (teplota skelného přechodu), T<sub>c</sub> (teplota krystalizace) a T<sub>m</sub> (teplota tání). Převzato z: http://pslc.ws/macrog/images/dsc08.gif

#### 2. Teorie

#### 2.1. Tepelná kapacita

Tepelná kapacita ( $C_p$ ) vyjadřuje množství tepla které je potřebné ke zvýšení teploty o 1 K. Obvykle se udává v Joulech na Kelvin. Tepelnou kapacitu můžeme vyjádřit pomocí tepelného toku  $\dot{Q}$  a rychlosti ohřevu. Tepelný tok je množství tepla dodaného za čas

$$\dot{Q} = \frac{teplo}{\check{c}as} = \frac{Q}{t},\tag{1}$$

a rychlost ohřevu je

$$Rychlost \ oh\check{r}evu = \frac{\Delta T}{t}.$$
(2)

Tudíž podělením tepelného toku a rychlosti ohřevu můžeme vyjádřit tepelnou kapacitu

$$C_p = \frac{\frac{Q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{Q}{\Delta T}$$
(3)

Bude-li tepelná kapacita konstantní, tj. nezávislá na teplotě, bude i průběh DSC křivky konstantní, jak je naznačeno na Obr. 2.







#### 2.2. Skelný přechod

Skelný přechod je spojen se změnou vnitřní struktury materiálů, což se projeví zejména na mechanických vlastnostech, pod teplotou skelného přechodu je materiál křehký a tvrdý, nad teplotou skelného přechodu se materiál stává pružným. Skelný přechod zpravidla nemění pouze mechanické vlastnosti materiálu ale také tepelnou kapacitu, čehož využíváme při měření. Typický skelný přechod je zobrazen na Obr. 3 jako plynulý nárůst tepelného toku. Jako teplotu skelného přechodu (Tg) označujeme hodnotu uprostřed tohoto přechodu, tedy inflexní bod křivky.



Teplota / °C

**Obr. 3**: Ukázka průběhu DSC křivky při skelném přechodu.

#### 2.3. Krystalizace

Krystalizace je exotermický proces, dochází tedy ke snížení dodávaného tepla do systému, což se projeví záporným píkem na křivce (Obr. 4). Teplota krystalizace (T<sub>c</sub>) se určuje v lokálním minimu píku, a teplo krystalizace lze získat integrací píku.



Obr. 4: Ukázka průběhu DSC křivky při krystalizaci.

#### 2.4. Tání

Tání materiálu je endotermický proces. Teplota materiálu zůstává konstantní navzdory kontinuálnímu ohřívání, dochází tedy k absorpci tepla do vzorku a přeměně této energie na tání. Na DSC křivce se tento jev projeví stejným tvarem píku jako krystalizace, avšak v opačném směru. Teplota tání (T<sub>m</sub>) je deklarována jako vrchol píku a energie spotřebovaná na tání se získá integrací píku. Polydisperzní systémy (například polymery) mají na rozdíl od čistých monodisperzních systémů oblasti teplot tání a krystalizace, tj. celý vzorek neroztaje či nezkrystalizuje při jedné teplotě.

### 2.5. Krystalinita polymeru

Nadmolekulární struktura (stupeň uspořádanosti) polymeru může být amorfní nebo krystalická. Amorfní struktura je chaoticky neuspořádaná, zato krystalická struktura se vyznačuje jistým stupněm uspořádanosti. Částečně krystalické polymery (semikrystalické) se skládají z krystalické i amorfní fáze a charakterizují se pomocí podílu krystalické fáze, tzv. krystalinity. Krystalinita polymeru ( $X_c$ ) se dá stanovit z entalpie tání vzorku (integrací plochy pod píkem tání) a jejím následným přepočtem. Podíl krystalické fáze je poměr mezi naměřenou entalpií tání ( $\Delta H_m$ ) a teoretickou hodnotou entalpie tání 100% krystalického polymeru, neboť neexistuje 100% krystalický polymer. Ta je dána jako 293 J/g (W. J. (Perkin E. Sichina, "DSC as Problem Solving Tool: Measurement of Percent Crystallinty of Thermoplastics," *Therm. Anal. Appl. Note (Perkin Elmer Instruments)*, pp. 1–4, 2000).

$$X_{C} = \frac{\Delta H_{m}(semikrystalick\acute{y})}{\Delta H_{m}^{\circ}(100\% krystalick\acute{y})} = \frac{\Delta H_{m}(semikrystalick\acute{y})}{293 J/g}$$
(4)

# 3. Cíle práce

- 1. Připravte každý vzorek a vytvořte teplotní program podle pokynů asistenta.
- 2. Proveďte měření vzorku polyetylenu a polystyrenu.
- 3. Proveďte vyhodnocení dat u obou vzorků polymeru (teploty skelného přechodu, teploty tání a entalpie tání).
- 4. Z píků tání polyetylenu určete krystalinitu vzorku a interpretujte výsledek.
- 5. Uveďte stanoviště do stavu před měřením.

### 4. Zprovoznění aparatury

- Zapněte počítač a regulátory R1, R2, R3, R4 (viz Obr. 5).
- Na regulátoru R4 stiskněte tlačítko <u>Auto</u> a držením tlačítka <u>up</u> nastavte hodnotu ukazatele <u>Power</u> tak aby svítila jedna zelená dioda. Mode chlazení zvolte LN (kapalný dusík).
- Dále je potřeba zapnout chladící stanici na zásobníku s kapalným dusíkem, označenou na Obr. 6 zkratkou CHS.
- Poslední zařízení, která je potřeba uvést do provozu, je termostat TS s přidruženou centrální jednotkou CJ (Obr. 6). Po zapnutí centrální jednotky vyčkejte, až se na displeji zobrazí nápis <u>Off</u> a následně stiskněte tlačítko <u>OK</u> (hodnota 20 °C). Na displeji se objeví aktuální teplota termostatu.



Obr. 5: Regulační stanice



**Obr. 6**: Chladící jednotka a termostat

# 5. Postup práce

#### 5.1. Příprava vzorku

- Vzorky pro měření na DSC se do aparatury vkládají v zalisovaných hliníkových kelímcích. Jakoukoliv manipulaci se vzorkem či s kelímky je potřeba provádět pomocí přiložených nástrojů a nesahat na ně rukou! Doporučuje se manipulovat se vzorky a kelímky na čistém listu papíru, aby nedošlo k jejich znečištění.
- Ze zásobních krabiček nacházejících se v dřevěném boxu u aparatury vyjměte jeden kelímek a jedno víčko. Kelímek je vyšší než víčko, lze je tedy snadno rozlišit. Obě části dohromady zvažte a zapište si celkovou hmotnost. Měly by vážit 38-40 mg. Pokud se hodnota výrazně liší (o 5 a více mg), zkontrolujte, zda jste nevytáhli více částí kelímku.
- Malé množství vzorku (ideálně 8 až 15 mg) rozprostřete na dně kelímku (pro přesnost měření je potřeba maximální kontaktní plocha mezi dnem kelímku a vzorkem),

přiklopte víčkem a zalisujte na lisu. Páku lisu stlačte plynulým pohybem "až na doraz" a jemně přitlačte. Při použití nadměrné síly může dojít k deformaci kelímku, naopak při příliš slabém přitlačení může víčko špatně držet. Nakonec pinzetou propíchněte do víčka dvě malé díry. **Kelímek nesmí být poškozen (vypouklý) při propichování víčka**. Zapečetěný kelímek zvažte a **zkontrolujte hmotnost**, někdy pří propíchnutí může ulpět část vzorku na pinzetě. Do měřicího programu budete vyplňovat hmotnost prázdného kelímku a hmotnost vzorku.

### 5.2. Příprava k měření

Před otevřením měřící cely zkontrolujte, zdali jsou všechny ventily ve správných polohách! Obr. 7 schematicky znázorňuje pozice ventilů na aparatuře. Ventily 1, 3, 4, 6 by měly být otevřené, ventily 2, 5, 7, 8 zavřené. Ventily vždy otvírejte pomalu, aby nedošlo k náhlému uvolnění tlaku v případě, že by byla aparatura natlakovaná.



Obr. 7: Schéma aparatury a ventilů

- Následně můžete odšroubovat a vyjmout víko měřicí cely. Vyjímejte jej opatrně, nárazy mohou poškodit vnitřek měřicí cely. Doporučuje se při vyjímání používat jemné a plynulé kývavé či kroutivé pohyby. Poté **pomocí přiložené ploché pinzety** vyjměte dvojici vnitřních vík od pece.
- Otevřte lahev s dusíkem. Zkontrolujte, zda je na redukčním ventilu nastaven tlak přibližně 10 bar.
- Kelímek se vzorkem umístěte do pravé části cely, v levé části je místo pro prázdný referenční kelímek (viz Obr. 8). V případě, že v cele referenční kelímek není, požádejte asistenta o referenční vzorek. Referenční kelímek zvažte a zapište si jeho hmotnost, budete ji potřebovat v měřicím programu. Dbejte na to, aby se ani jeden z kelímků

nedotýkal stěny měřicí cely, v opačném případě dochází ke zkreslení naměřené hodnoty tepelného toku a znehodnocení experimentu.

- Při pokládání kelímků do měřící cely nešoupejte kelímek po měřícím sensoru. Dojdeli k poškrábání senzoru je nutno senzor vyměnit (á 100 000 Kč)!!!
- Pícku přiklopte oběma malými víčky, poté celu zavřete a zašroubujte. Závity neutahujte silou! Mohlo by během ohřevu dojít ke komplikacím při otvírání cely po experimentu.
- Uzavřete ventil 4.
- Na prvním displeji zleva na regulátoru R1 (Obr. 5) zkontrolujte, že setpoint (SETP.) pro průtok promývacího plynu je nastaven na 50 mln/min, na druhém displeji setpoint pro tlak na vstupu 0 bar a na třetím displeji setpoint pro tlak na výstupu na 0 bar. Pokud tomu tak není, upravte setpointy pomocí šipek nahoru a dolů a potvrďte stiskem prostředního tlačítka.



**Obr. 8**: Pohled na vnitřek měřící cely

#### 5.3. Vlastní měření

- Na počítači zapněte program DSC 204. Pomocí volby <u>File</u> -> <u>New</u> založte nový soubor pro měření.
- Objeví se okno, ve kterém vyberte kartu <u>Header</u>. V podokně <u>Measurement type</u> zaškrtněte <u>sample</u>.
- Po levé straně nechte prázdné položky <u>Laboratory</u>, <u>Project</u> a <u>Operator</u>. S položkou <u>Material</u> nemanipulujte, není pro měření podstatná.
- V podokně <u>Temperature calibration</u> zaškrtněte <u>will be used</u> a v průzkumníku vyberte připravený soubor "08.2020 1bar". Stejný postup zopakujte i pro podokno <u>Sensitivity</u> <u>calibration</u>.
- Na pravé straně vyplňte v podokně <u>Sample</u> položky <u>Identity</u> a <u>Name</u> zadaným jménem vzorku. Dále specifikujte hmotnost vzorku bez kelímku (mass) a hmotnost kelímku bez vzorku (crucible mass). V podokně <u>Reference</u> zadejte jako jméno "empty", do položky <u>Mass</u> napište nulu a vyplňte hmotnost referenčního kelímku.

- V posledním podokně zadejte položku <u>Purge 1</u> jako <u>Nitrogen</u> a specifikujte průtok 50 ml/min. Ostatní položky nechte prázdné.
- Přepněte na kartu <u>Temperature program</u>. V nabídce na pravé straně klikněte na položku <u>Initial</u>. Zadejte počáteční teplotu a v levé nabídce zaškrtněte <u>STC</u>, <u>Purge 1</u> a případně i <u>LN2</u> (chlazení kapalným dusíkem), pokud je počáteční teplota nižší než okolní teplota a je třeba vzorek nejprve zchladit. Potvrďte tlačítkem <u>Add</u>.
- Dále vyberte vpravo položku <u>Dynamic</u>. Zadejte konečnou teplotu a položku <u>Heating</u> <u>rate</u> nastavte na 10 K/min. V levé nabídce zaškrtněte <u>STC, Protective</u> a <u>Purge 1</u>. Potvrďte tlačítkem <u>Add</u>.
- Vyberte vpravo položku <u>Final</u>. Hodnota <u>Emergency reset temperature</u> se nastavuje automaticky o 10 stupňů vyšší než konečná teplota. S touto hodnotou nijak nemanipulujte. Zaškrtněte <u>STC, Protective</u> a <u>Purge 1</u> a potvrďte tlačítkem <u>Add</u>.
- Poslední položka, kterou je třeba vyplnit je položka <u>Final standby</u>. Hodnoty se vyplní automaticky, nijak s nimi nemanipulujte. Zaškrtněte <u>STC</u>, <u>Purge 1</u> a <u>LN2</u> a potvrďte tlačítkem <u>Add</u>.
- Klikněte na kartu Last items. Zde vyberte umístění pro váš výstupní soubor. Zaškrtněte možnost, že makro na analýzu nebude použito a stiskněte tlačítko Forward v pravém spodním rohu.
- Vyskočí okno, kde je zobrazen rozdíl mezi současnou a počáteční teplotou. Pokud je třeba chladit, tak pomocí volby <u>Set initial gases</u> vyberte položku <u>LN2</u> a potvrďte. Na horní liště programu klikněte na ikonku <u>View Signals</u> (čtvereček s číslem 101). Až teplota dosáhne hodnoty zadané počáteční teploty v intervalu ±5°C, stiskněte tlačítko <u>Start</u>, čímž se zahájí měření.
- Po skončení měření se objeví oznámení, že program přechází do <u>Standby</u> módu. Pokud se automaticky nezapne chlazení, vyberte na liště ikonku <u>Gases and switches</u> a zaškrtněte <u>LN2</u>. Poté, co se cela zchladí na přípustnou teplotu (stačí například na 70°C, chlazení dusíkem pokračuje i chvíli po vypnutí přívodu), klikněte na horní liště na položku <u>Measurement</u> a vyberte volbu <u>Stop stand-by</u>. Přívod chladicího dusíku se sám vypne. Pomalu otevřte ventil 4 a uzavřete ventil 3. Po odtlakování cely ji můžete otevřít a vyjmout kelímek se vzorkem.
- Po ukončení všech měření vyjměte oba kelímky z měřící cely (referenční kelímek vraťte asistentovi), celu následně zavřete, uzavřete bombu s dusíkem, nechte otevřené ventily 1, 4 a 6 a vypněte postupně všechna zařízení (regulátory R1, R2, R3, R4, chladicí stanici CHS, termostat TS a centrální jednotku CJ). Poté, co vyhodnotíte svá měření, nezapomeňte vypnout počítač.

# 6. Zpracování výsledků

- Otevřete soubor, do kterého jste si svoje měření uložili. Na horní liště klikněte na <u>Settings</u> a vyberte položku <u>X-Temperature</u>. Osa x se nyní zobrazuje v teplotních hodnotách.
- V první řadě budete vyhodnocovat charakteristické teploty tání vzorků. Tyto teploty se určují jako takzvané on-set points (začátek peaku) na DSC diagramu. Na panelu

nástrojů vyberte ikonku <u>On-Set point</u>. V nabídce vyberte manual. V grafu se objeví 4 svislé čáry. Dvěma levými čarami vyberete začátek náběhu peaku a dvěma pravými čarami oblast konstantního přírůstku. Poté stiskněte tlačítko <u>Apply</u>. Tento postup opakujte pro každý pík, který se na grafu vyskytuje. Až budete mít všechny píky označené, potvrďte tlačítkem <u>OK</u>.

Dále vás zajímá plocha pod píkem, která určuje entalpii fázového přechodu. Na panelu nástrojů zvolte ikonku <u>Area</u>. U položky <u>Baseline type</u> vyberte volbu horizontal right started. Zaškrtněte položku <u>Fill Area</u>. V dalším kroku musíte určit základní linii, od které bude program integrovat pík. Tato linie se označuje pojmem "baseline" a její určení je nesmírně důležité pro správnou integraci píku. V programu se baseline tvoří tak, že se pomocí dvou svislých přímek protne křivka DSC grafu před a za píkem. Program následně proloží oba průsečíky přímkou, nad kterou bude následně integrovat pík a určovat jeho plochu. Je důležité, aby byla spočtena plocha celého píku včetně jeho počátečního náběhu. Správné určení baseline je zobrazeno na Obr. 9. V případě, že se vám ji na první pokus nepodaří správně určit, stiskněte tlačítko <u>Undo</u>. Poté, co jste s určením spokojeni, stiskněte tlačítko <u>Apply</u>. Tímto způsobem vyhodnoťte všechny píky a poté stiskněte tlačítko <u>OK</u>.



Obr. 9: Sestrojení baseline pod píkem

V případě, že vaše měření obsahuje skelný přechod, vyhodnoťte jeho teplotu. Na panelu nástrojů zvolte ikonku <u>Glass transition</u>. Skelný přechod se charakterizuje teplotou v inflexním bodě na křivce DSC diagramu v oblasti skelného přechodu. Pomocí svislých přímek označte oblast skelného přechodu a potvrďte tlačítkem <u>Apply</u>. Může se stát, že program neurčí inflexní bod správně. V případě, že k tomuto dojte, pokuste se upravit ohraničení svislými přímkami tak, aby se výpočet usnadnil. Poté potvrďte tlačítkem <u>OK</u>.

 Popisky v grafu upravte tak, aby se navzájem nepřekrývaly. Vyberte na liště položku <u>Extras</u>. Klikněte na <u>Export graphic</u> a potvrďte tlačítkem <u>Export</u>. Exportovaný graf budete přikládat k protokolu.

## 7. Bezpečnostní pokyny

Pokud je hadice vedoucí od zásobníku s kapalným dusíkem ochlazená v žádném případě s ní **nemanipulujte**, může dojít k jejímu prasknutí, a následném úniku kapalného dusíku do okolí nebo na Vás.

### 8. Kontrolní otázky

Je tepelná kapacita závislá na teplotě, a pokud ano, jaký očekáváte průběh u ideálního plynu?

Jakým způsobem vypočítáte entalpii fázové přechodu?

Co hrozí při rychlém otevření ventilů?

Je dovoleno dotýkat se hadice, která přivádí kapalný dusík do aparatury?