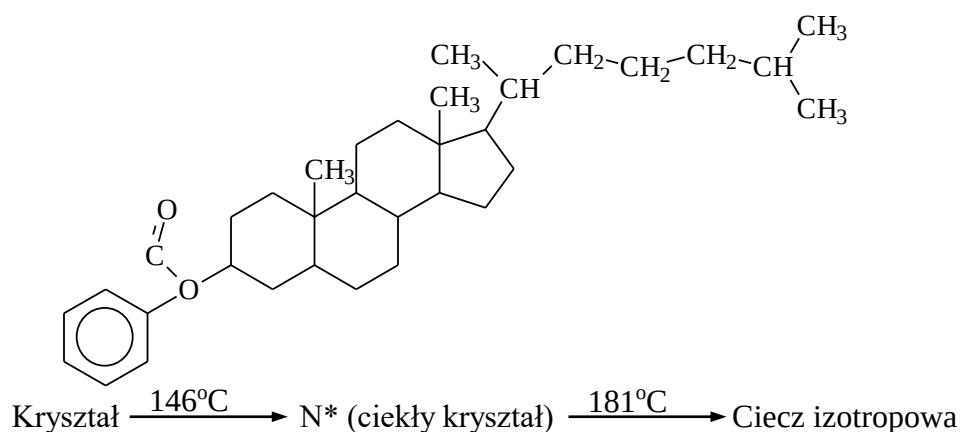


1. Ciekłe kryształy

Wszyscy wiemy, że w przyrodzie występują trzy stany skupienia: kryształ (ciało stałe), ciecz i gaz. Gdy ogrzewamy kryształ to w pewnej temperaturze przechodzi on w ciecz a przy dalszym ogrzewaniu w gaz. Jednak okazało się, że nie wszystkie substancje wykazują taką sekwencję faz. Przy ogrzewaniu niektórych substancji organicznych pomiędzy kryształem a zwykłą cieczą pojawiają się dodatkowe fazy pośrednie zwane mezofazami. Fazy te wykazują zarówno własności kryształu jak i cieczy. Dlatego też nazwano je ciekłymi kryształami.

Stan ciekłokrystaliczny jest stanem materii znanym już od ponad 100 lat, kiedy to w 1888 roku austriacki botanik F. Reinitzer wyizolował z liści roślin benzoesan cholesterylu (rys. 1) i zauważył, że po stopieniu przechodzi on w mętną lepłą ciecz, która przy dalszym ogrzewaniu przechodzi w ciecz przezroczystą. Okazało się, że ta mętna ciecz jest ośrodkiem optycznie anizotropowym (tzn. ma różne wartości współczynnika załamania w zależności od kierunku propagacji promienia), co do tej pory przypisywane było jedynie krystalicznym ciałom stałym. Dlatego też w 1889 roku niemiecki fizyk O. Lehmann zaproponował nową nazwę dla tego rodzaju pośrednich faz - ciekłe kryształy. Wielu naukowców zajmowało się i zajmuje nadal badaniami ciekłych kryształów. Jak ważne są badania doświadczalne i teoretyczne prowadzone nad fazami ciekłokrystalicznymi, może świadczyć fakt, że w 1991 roku francuski fizyk P.G. de Gennes otrzymał nagrodę Nobla za całokształt swej pracy naukowej, między innymi w dziedzinie fizyki ciekłych kryształów.



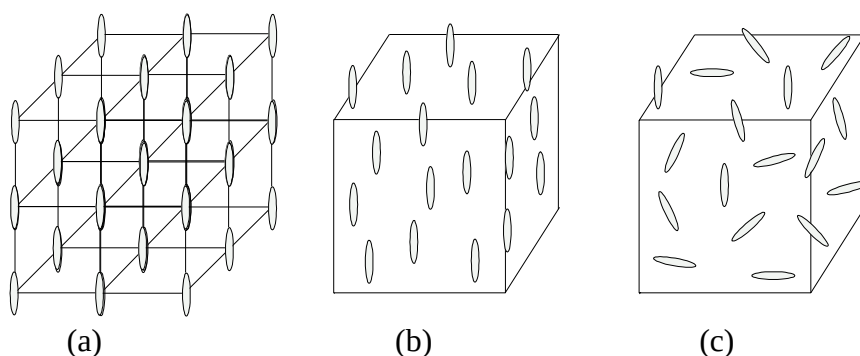
Rys. 1 Struktura molekuly i diagram fazowy benzoesanu cholesterylu

Zastanawiano się dlaczego pewne substancje posiadają własności ciekłokrystaliczne a inne nie. Okazało się, że jest to związane między innymi z kształtem molekuł. Substancje, które posiadają fazy ciekłokrystaliczne mają zwykle molekuły silnie wydłużone. Szybko reorientujące się takie molekuły można przybliżyć przez wydłużony walec (pręt), stąd mówimy o molekułach prętopodobnych. W 1977 roku hinduski fizyk Chandrasekhar odkrył substancje wykazujące własności ciekłokrystaliczne zbudowane z molekuł silnie spłaszczonych (w kształcie dysku), stąd mówimy o molekułach dyskopodnych.

Co to są ciekłe kryształy? Substancje organiczne lub roztwory substancji organicznych mogą posiadać fazy ciekłokrystaliczne. Około 5% wszystkich substancji organicznych posiada takie fazy.

Reasumując:

- a) ciekłe kryształy są to fazy pośrednie pomiędzy ciałem stałym (kryształem) a cieczą,
- b) tak jak większość kryształów są one anizotropowe. Anizotropia jest najważniejszą własnością łączącą ciekłe kryształy z kryształami a odróżniającą je od cieczy. Wszystkie ciecze i gazy są izotropowe,
- c) porównując ułożenie molekuł w kryształach, ciekłym kryształach i cieczy możemy zauważyć, że
 - w kryształach stałych molekuły są umieszczone w węzłach sieci, mogą tam drgać wokół położenia równowagi, ale nie mogą się obracać oraz nie mają możliwości przesuwać się;
 - w ciekłym kryształach molekuły mogą swobodnie rotować, ale spędzają więcej czasu w ściśle określonym kierunku, występuje tu przesuwanie się molekuł;
 - molekuły w cieczach są ułożone w sposób przypadkowy, możliwe są tu wszystkie ruchy.

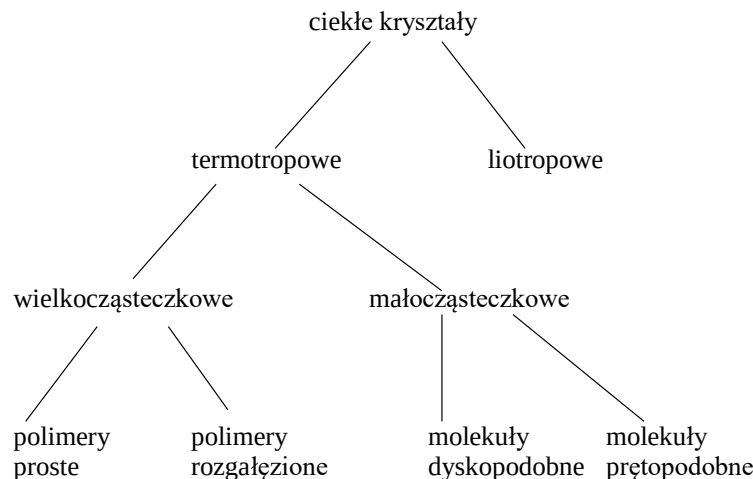


Rys. 2 Schemat ułożenia molekuł w kryształach (a), ciekłym kryształach (b) i cieczy izotropowej (c)

Podczas badań ciekłych kryształów niemiecki fizyk Lehmann stwierdził, że stan ciekłokrystaliczny powstaje również przy rozpuszczaniu pewnych substancji organicznych w określonym zakresie stężeń i temperatur (np. przy rozpuszczaniu olejnianu potasu w mieszaninie wody i alkoholu). Takie ciekłe kryształy nazwano liotropowymi ciekłymi kryształami w odróżnieniu od ciekłych kryształów termotropowych, dla których faza ciekłokrystaliczna pojawia się pod wpływem zmian temperatury. Termotropowe ciekłe kryształy są najczęściej zbudowane ze sztywnej części i giętkiego ogona, natomiast liotropowe ciekłe kryształy zbudowane są z części polarnej i niepolarniej.

Zatem ciekłe kryształy mogą powstać na dwa sposoby: albo podczas zmian temperatury pewnych substancji organicznych albo podczas rozpuszczania jednej substancji w drugiej. Kiedy potocznie mówimy ciekły kryształ, mamy na myśli jedną fazę danej substancji. Jednak w toku badań ciekłych kryształów okazało się, że istnieje wiele faz ciekłokrystalicznych różniących się między sobą budową tzn. ułożeniem molekuł względem siebie w przestrzeni a co za tym idzie także własnościami fizycznymi. Dana substancja może posiadać jedną lub wiele faz ciekłokrystalicznych.

W dalszej części omawiane są własności termotropowych ciekłych kryształów małowcząsteczkowych, zbudowanych z molekuł prętopodobnych (Rys. 3), dlatego, iż tego typu związki znalazły najszersze zastosowanie w technice i medycynie i są przedmiotem badań w niniejszym ćwiczeniu.



Rys. 3 Klasyfikacja ciekłych kryształów

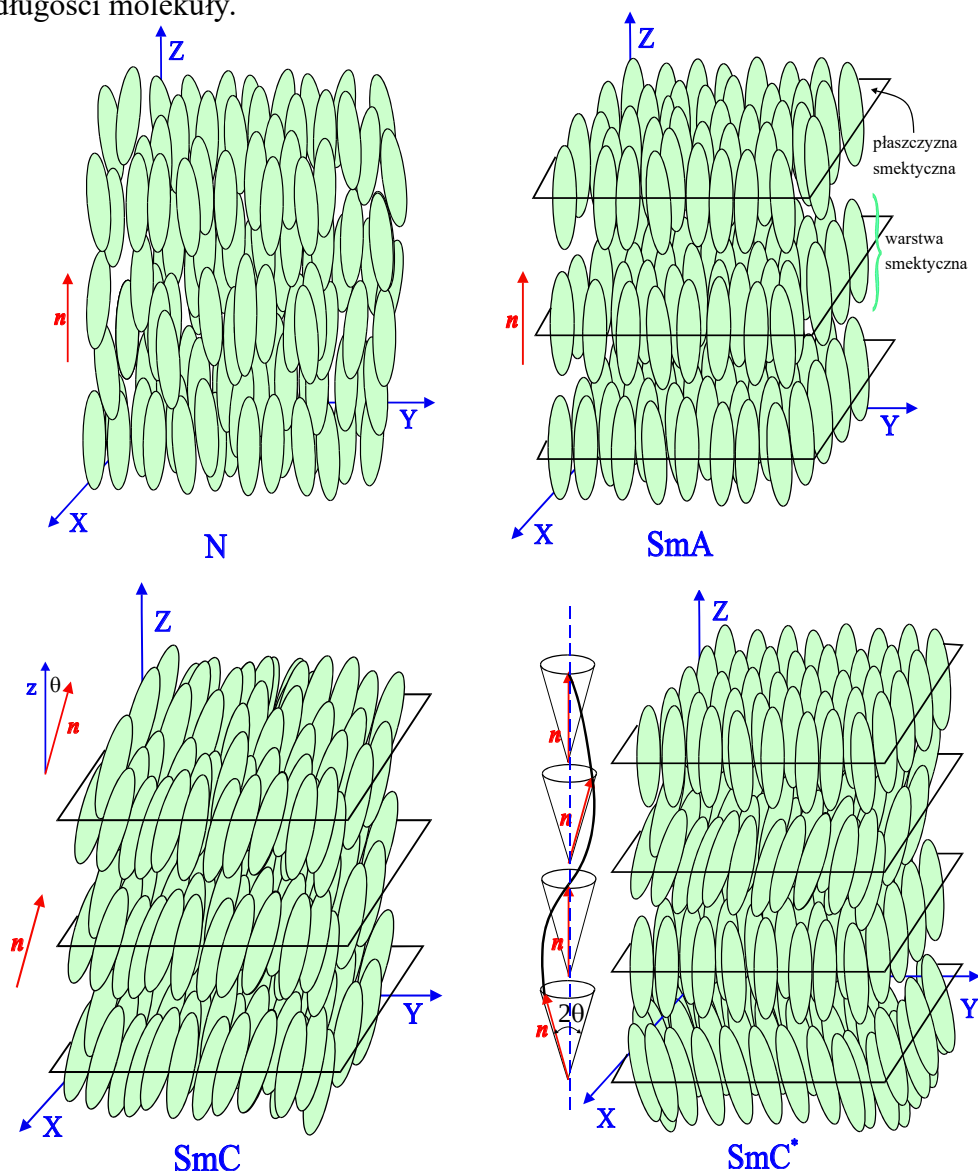
Fazy ciekłokrystaliczne

W zależności od stopnia uporządkowania tj. ułożenia względem siebie i w przestrzeni molekuł prętopodobnych rozróżniamy różne fazy ciekłokrystaliczne, które różnią się między sobą również własnościami fizycznymi. Generalny podział ciekłych kryształów termotropowych zaproponował już w 1922 roku G.Friedel. Podzielił on ciekłe kryształy na trzy grupy: smektyczne, nematyczne i cholesterolowe. Ten podział pozostaje aktualny do dziś, z tym, że coraz częściej mówi się tylko o dwóch grupach: smektycznej i nematycznej, a cholesterolowe ciekłe kryształy włącza się do grupy nematycznej.

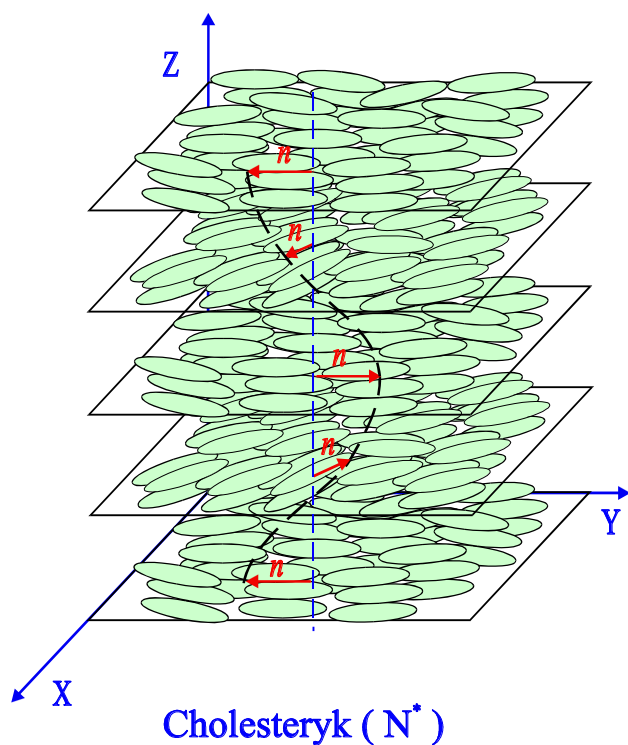
Rysunek 4 przedstawia uporządkowanie molekuł w poszczególnych wybranych fazach ciekłokrystalicznych. Najmniej uporządkowaną fazą ciekłokrystaliczną jest **nematyk**, oznaczony przez N (Rys. 4a). Nazwa nematyk pochodzi od greckiego słowa *nema* co oznacza *nić*. Wzięła się ona stąd, że oglądając pod mikroskopem polaryzacyjnym cienkie warstwy tej fazy ciekłokrystalicznej widzimy, dla jednej z jej tekstur, charakterystyczne „nici”. W nematyku środki ciężkości molekuł są rozmieszczone chaotycznie, natomiast długie osie molekuł są średnio równoległe do siebie. Średni kierunek uporządkowania molekuł w ciekłym kryształcie nazywamy „directorem” i oznaczamy ***n***. Ruchy termiczne powodują, że istnieją pewne odstępstwa od tej równoległości i mogą one dochodzić nawet do 40 stopni w stosunku do „directora”, ale *średnio* długie osie molekuł są ułożone wzdłuż „directora”.

Smektyki są ciekłymi kryształami o strukturze warstwowej – mówimy tu o warstwach smektycznych. Grubość warstwy w smektykach jest porównywalna z długością molekuły. Nazwa smektyk pochodzi od greckiego słowa *smektos* co oznacza *mydłopodobne*, dlatego że pierwsze smektyki odkryto w mydłach czyli solach sodu lub potasu oraz wyższych kwasach tłuszczowych. W warstwach długie osie molekuł są prostopadłe do płaszczyzny smektycznej (płaszczyzna smektyczna to płaszczyzna wyznaczona przez środki ciężkości molekuł) i wtedy mówimy, że są to smektyki ortogonalne, w odróżnieniu od smektyków pochylonych, których długie osie tworzą pewien stały kąt z normalną do warstwy. Najprostszym smektykiem ortogonalnym jest smektyk A, oznaczenie SmA (Rys. 4b) a najprostszym smektykiem pochylonym smektyk C, oznaczenie SmC (Rys. 4c). W obu tych smektykach środki ciężkości molekuł są chaotycznie rozmieszczone w warstwie. Ortogonalna faza SmB charakteryzuje się tym, że uporządkowanie molekuł w warstwie jest hexagonalne.

Inne fazy ciekłokrystaliczne powstaną, gdy molekuly z których zbudowana jest substancja są molekułami chiralnymi (molekuła chiralna to taka, która ma w swojej budowie asymetryczny atom węgla - cztery różne podstawniki, a zatem nie ma symetrii lustrzanej). W takim przypadku zamiast fazy SmC powstanie faza SmC*. W fazie tej molekuly, tak jak w fazie SmC, są pochylone względem normalnej do warstwy o pewien stały kąt, jednak przechodząc z jednej warstwy do drugiej zmienia się orientacja długich osi molekuł a tym samym „directora” w przestrzeni tak, że tworzy się spiralna struktura „directora” (Rys. 4d). Fazy ciekłokrystaliczne powstające w substancjach zbudowanych z molekuł chiralnych oznaczamy dopisując gwiazdkę do zwykłego oznaczenia fazy, np. SmC*, SmH* czy N*. Oznaczenie N* czy Ch stosuje się do fazy **cholesterycznej**. Obraz cholesteryka pod mikroskopem polaryzacyjnym jest podobny do tego dla nematyka. Cholesteryk nazywany jest również skręconym nematykiem, dlatego, że jeśli dobrze się przyjrzymy to zauważymy, że każda warstwa cholesteryka jest nematykiem ze swoim „directorem” (rys. 4e). „Director” jednej warstwy jest skręcony w stosunku do „directora” warstwy sąsiedniej tak, że przechodząc z warstwy do warstwy tworzy się spirala w przestrzeni. Grubość warstwy cholesteryka jest porównywalna ze średnicą molekuly (czyli jej grubością) w przeciwieństwie do grubości warstwy smektycznej, która jest rzędu długości molekuly.



Rys. 4 Schemat ułożenia molekuł w wybranych fazach ciekłokrystalicznych: nematycznej (a), smektycznej A (b), smektycznej C (c) oraz smektycznej C* (d)



Rys. 4e Struktura cholesterolowego ciekłego kryształu

Dana substancja może posiadać jedną lub wiele faz ciekłokrystalicznych, np.:

Kr $\leftrightarrow$ N $\leftrightarrow$ I

Kr $\leftrightarrow$ SmA $\leftrightarrow$ I

Kr $\leftrightarrow$ SmC $\leftrightarrow$ SmA $\leftrightarrow$ N $\leftrightarrow$ I

Kr $\leftrightarrow$ N* $\leftrightarrow$ I

Kr $\leftrightarrow$ SmC* $\leftrightarrow$ SmA* $\leftrightarrow$ N* $\leftrightarrow$ I

Gdy w diagramie fazowym substancji pojawia się więcej niż jedna faza ciekłokrystaliczna, nazywamy ją substancją polimorficzną.

Parametr uporządkowania

Parametr uporządkowania S dla ciekłych kryształów określa stopień uporządkowania czyli wzajemnie równoległego ułożenia molekuł. Dla ciekłego kryształu nematycznego parametr ten wyraża się wzorem:

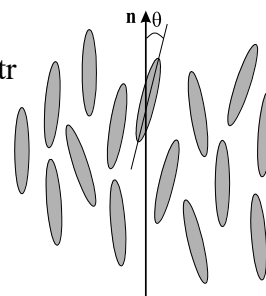
$$S = 1/2 \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle,$$

gdzie średniowanie odbywa się po czasie lub przestrzeni. Parametr ten przyjmuje różne wartości w zależności od fazy:

$S = 1$ idealne uporządkowanie, kryształ

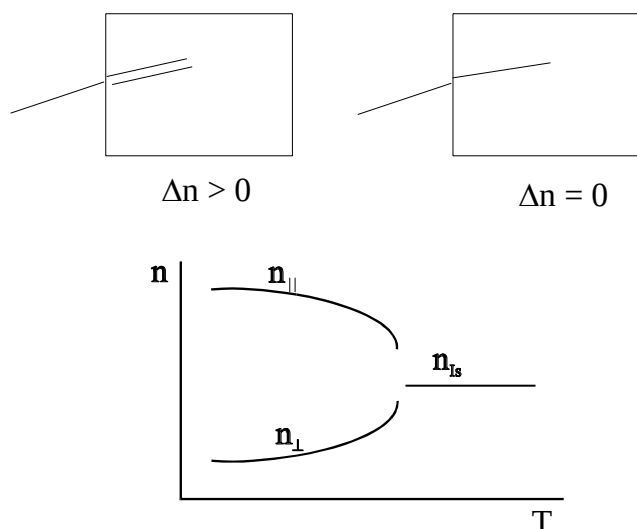
$S = 0$ całkowity nieporządek, ciecze izotropowe

$S \in (0,1)$ częściowe uporządkowanie, ciekłe kryształy

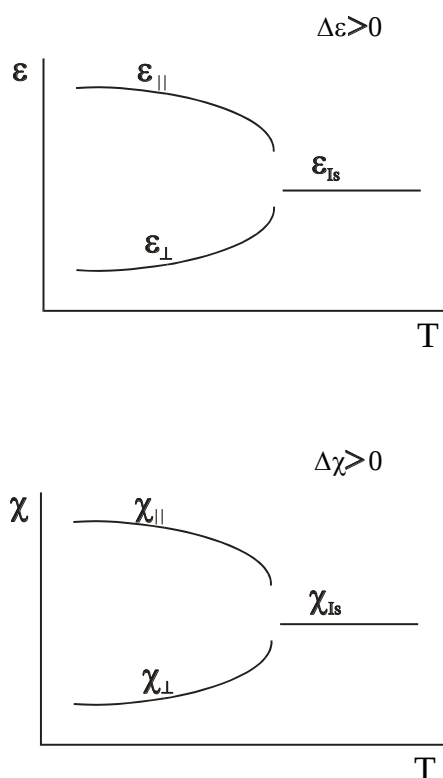


Anizotropia ciekłych kryształów.

Wiele znanych kryształów wykazuje dwójłomność. Ciekłe kryształy również posiadają tę własność. Światło padając na ciekły kryształ jest rozszczepiane na dwa promienie spolaryzowane równoległe i prostopadłe do „directora”. Miarą dwójłomności jest różnica tych dwóch głównych współczynników załamania:



Rys. 5 Zależność współczynnika załamania światła od temperatury w pobliżu przejścia fazowego ciekły kryształ – ciecz izotropowa



Rys. 6 Zależność temperaturowa przenikalności dielektrycznej (a) i diamagnetycznej (b)

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$$

Jeżeli będziemy badać zależność współczynnika załamania światła od temperatury to otrzymamy zależność przedstawioną na Rys. 5.

Anizotropię wykazuje także lepkość. Lepkość η mówi nam o tym jaki jest opór materiału do przepływu. Różne ciecze charakteryzują się różnymi wartościami lepkości, np. $\eta_{\text{syrop}} \gg \eta_{\text{woda}}$. Ciekłe kryształy, z powodu swojej budowy, będą łatwiej płynąć kierunku „directora” niż w innych. Lepkość jest wielkością anizotropową: $\Delta\eta = \eta_{\parallel} - \eta_{\perp} < 0$.

Dla bardziej uporządkowanych ciekłych kryształów anizotropia lepkości będzie większa.

Obecność nawet słabego zewnętrznego pola elektrycznego lub magnetycznego wpływa na uporządkowanie molekuł w ciekłych kryształach. Przenikalność dielektryczna ϵ i diamagnetyczna χ są mierzone jako odpowiedź materiału na przyłożone odpowiednio pole elektryczne lub magnetyczne. W zależności od ciekłego kryształu, molekuły mogą się układać równolegle bądź prostopadle do pola zewnętrznego. Dodatnia wartość anizotropii dielektrycznej $\Delta\epsilon$ bądź diamagnetycznej $\Delta\chi$ oznacza, że preferują ułożenie równoległe do pola. W fazie izotropowej anizotropia dielektryczna i diamagnetyczna są równe zero (Rys. 6):

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}, \quad \Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$$

2. Różnicowa kalorymetria skaningowa. Idea metody i aparatura

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC, skrót od nazwy angielskiej „differential scanning calorimetry”) jest metodą, która była zaliczana do grupy technik zwanych analizą termiczną [6,7]. Początkowo mianem analiza termiczna określano wszystkie metody badawcze, w których badano własności fizyczne próbki w funkcji temperatury pod wpływem zaprogramowanych zmian temperatury próbki [8]. Obecnie wyróżniamy [9]:

- **analizę termiczną**, która oznacza analizę zmian właściwości próbki w wyniku narzuconego próbkę programu temperaturowego,
- **kalorymetrię**, w której wyznacza się ilość dostarczonego próbkę ciepła.

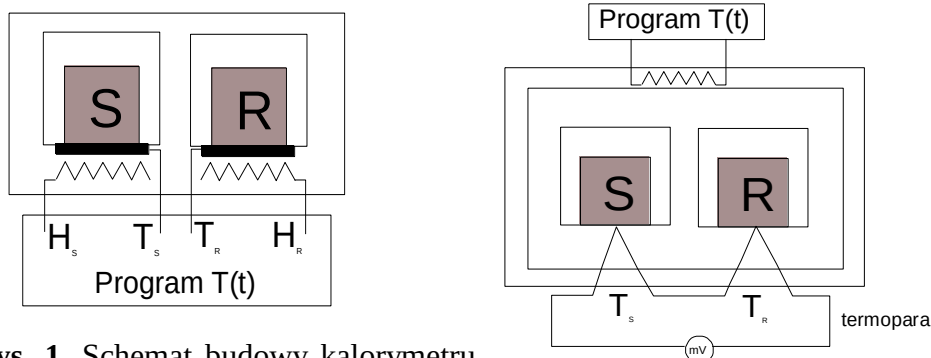
Metodą DSC można prowadzić pomiar różnicy dopływających do próbki badanej i do próbki odniesienia strumieni cieplnych, która występuje pod wpływem narzuconych im zmian temperatury. Zatem formalnie metoda ta jest techniką kalorymetryczną.

Różnicowe kalorymetry skaningowe dzielimy na dwie grupy [6-8,10]:

- **przepływowe** (z ang. *heat-flux, hf-DSC*), w których ciepło wymieniane z otoczeniem przez próbkę badaną i próbkę odniesienia przepływa do próbek poprzez opór cieplny. Wielkością mierzoną jest tu różnica temperatur pomiędzy próbkami.
- **kompensacyjne** (z ang. *power compensation, pc-DSC*), w których rejestruje się moc elektryczną potrzebną do utrzymania zerowej różnicy temperatur pomiędzy próbką badaną i próbką odniesienia przy zadanym programie zmian temperatury. Na zakończenie informacji wstępnych warto podkreślić, że rozwijane są również metody kalorymetryczne, w których energia dostarczana jest do próbki w postaci zmodulowanej („AC calorimetry”).

Schemat budowy i zasada działania kalorymetru pc-DSC

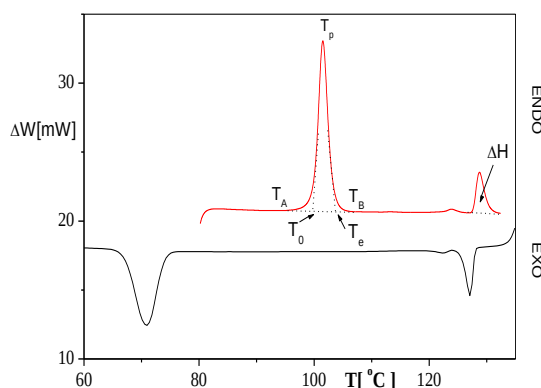
Schemat budowy kalorymetru typu pc-DSC jest przedstawiony na rys. 1a. Dla porównania na rys. 1b zamieszczono schemat budowy kalorymetru typu DTA. Kalorymetr składa się z dwóch identycznych, odizolowanych od siebie, naczynek kalorymetrycznych. Oba naczynia mają własną grzałką (H) i własny termometr platynowy (T). W czasie ogrzewania do grzejników dostarczana jest taka moc, aby zmieniać temperaturę zgodnie z zadanym programem zmian temperatury $T(t)$. Przy idealnej symetrii układu temperatura obu pojemników jest taka sama. Pojawiające się anomalie cieplne - wywołane np. przejściem fazowym lub reakcją chemiczną w próbce - powodują, że moce cieplne dostarczane do obu grzejników będą różne, ponieważ odnośnik jest tak dobrany, że nie wykazuje żadnych przejść w danym zakresie temperatur. Wskutek tego w obszarze anomalii wystąpią chwilowe różnice temperatur między pojemnikiem z próbką a odnośnikiem. Układ pomiarowy bardzo szybko sprowadza tę różnicę temperatur do zera zmieniając odpowiednio moc elektryczną grzałki pojemnika z badaną próbką. Ta różnica mocy grzałek mierzona jest przez układ jako różnica strumieni cieplnych.



Rys. 1. Schemat budowy kalorymetru typu pc-DSC (a) oraz DTA (b)

Krzywa DSC. Anomalie termiczne

Zarejestrowane zmiany różnicy strumieni ciepłych dochodzących do próbki badanej i próbki odniesienia w funkcji temperatury (lub czasu) nazywamy **krzywą DSC**. Przykładowa krzywa DSC dla związku ciekłokrystalicznego jest przedstawiona na rys. 2. Przyjęło się [9], że wyniki DSC prezentuje się w postaci następującej: dla przemian **endotermicznych** (ENDO) maksima anomalii skierowane są w górę a dla **egzotermicznych** (EXO) - w dół. Na rys. 2. krzywą czerwoną (piki w górę) oznaczono krzywą ogrzewania a czarną (piki skierowane w dół) - krzywą ochładzania badanej substancji. Na krzywej DSC można wyróżnić quasi-liniowe odcinki i anomalie związane z wydzielaniem lub pochłanianiem ciepła przez badaną substancję. Te quasi-liniowe odcinki przed i po anomalii są częściami linii bazowej skanowania, względem której oblicza się powierzchnię pod pikiem.



Rys. 2. Przykładowa krzywa DSC dla związku ciekłokrystalicznego MHPB(3F)PBC

Podstawowe wielkości termodynamiczne wyznaczone metodą DSC

Proste przerywane na rysunku 2 poprowadzone jako styczne do wstępującej i zstępującej części anomalii przecinają linię bazową skanowania (styczną do linii bazowej) wyznaczając w ten sposób ekstrapolowany początek („onset”) i koniec („end”) anomalii. Wartości odciętej tych punktów to odpowiednio temperatury początku (*onset*) i końca (*end*) anomalii [7]. Wartość odciętej dla maksimum anomalii nosi nazwę temperatury pik (peak). Temperatury *onset*, *end* i *peak* będziemy oznaczać odpowiednio T_o , T_e , T_p . Pole powierzchni pod anomalią – liczone względem linii bazowej skanowania - jest wartością całkowitego efektu cieplnego wywołanego obecnością próbki, a zatem miarą entalpii przejścia ΔH :

$$\Delta H = \int_{T_A}^{T_B} \frac{\Delta Q}{\Delta t} \frac{\Delta t}{\Delta T} \Delta T \quad (2.16)$$

gdzie: $\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \Delta W$ jest różnicą mocy cieplnej dostarczanej do próbki i odnośnika, a $\frac{\Delta t}{\Delta T}$ jest stałą, zadaną szybkością zmian temperatury. T_A i T_B są temperaturami, dla których pik anomalii ma punkt wspólny z linią bazową skanowania. W punkcie T_A anomalia odchodzi od linii bazowej skanowania, a w punkcie T_B doń dochodzi. Znając entalpię przejścia oraz

temperaturę maksimum anomalii T_p można policzyć zmianę entropii ΔS w danym przejściu fazowym:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_p} = \frac{1}{T_p} \int_{T_A}^{T_B} \frac{\Delta Q}{\Delta t} \frac{\Delta t}{\Delta T} \Delta T. \quad (2.17)$$

Warto wyjaśnić, że wzór (2.17) jest słuszny dla przejść charakteryzujących się wąskim pikiem. Podsumowując, w wyniku pomiaru DSC otrzymujemy:

- 1) Liczbę przemian zachodzących w badanej próbce,
- 2) Temperatury tych przemian (T_o , T_e , T_p),
- 3) Entalpię przejścia ΔH związaną z daną przemianą oraz
- 4) Entropię przejścia ΔS .

W interpretacji badań kalorymetrycznych bardzo ważny jest związek pomiędzy entropią przejścia a liczbą możliwych konfiguracji w fazie wysokotemperaturowej (N_I) i niskotemperaturowej (N_{II}):

$$\Delta S = R \ln(N_I / N_{II}) \quad . \quad (2.18)$$

Wzór ten pozwala na wyznaczenie liczby konfiguracji w fazie nieuporządkowanej (np. nieporządek grup molekularnych wywołany dyskretnymi reorientacjami) sąsiadującej z uporządkowaną fazą krystaliczną niskotemperaturową, dla której można założyć $N_{II} = 1$.

Metoda DSC pozwala również na wyznaczenie ciepła właściwego w funkcji temperatury na podstawie zależności:

$$\Delta W \equiv \frac{dH}{dt} = m C_p \cdot \frac{dT_p}{dt} \quad (2.19)$$

gdzie: m jest masą próbki w gramach, C_p - ciepłem właściwym w J/g, a $\frac{dT_p}{dt}$ -

zaprogramowaną szybkością zmian temperatury. Wzór (2.19) jest słuszny, gdy zarówno różnica mocy jak i tempo zmiany temperatury są wyznaczone dokładnie co do bezwzględnej wartości. W praktyce wykorzystuje się substancję wzorcową o znanym cieple właściwym, np. diament, w celu dokładnego pomiaru ciepła właściwego badanej substancji.

Wpływ różnych czynników na pomiary DSC

Jakość krzywej DSC zależy od wielu czynników. Najważniejsze z nich to masa próbki, zastosowana szybkość zmian temperatury oraz ułożenie substancji w naczyniu, a także rodzaj gazu zastosowanego do wymiany ciepła pomiędzy próbką a otoczeniem.

- Optymalna masa badanej próbki to zwykle między kilka a kilkanaście mg, w zależności od rodzaju substancji. Rzadko stosuje się duże próbki o masie powyżej 20 mg. Zaletą tej metody jest możliwość zastosowania bardzo małej masy. Im masa próbki większa tym obserwowany efekt cieplny większy (a zatem anomalia na krzywej DSC także większa). Jeśli zatem obserwujemy słabe efekty cieplne należy stosować większą masę. Jednak jeśli badana substancja wykazuje blisko siebie położone anomalie to zastosowanie dużej masy może spowodować połączenie się ich w jedną anomalię i brak ich rozdzielienia na krzywej DSC. Optymalna masa próbek materiałów molekularnych jest ok. 8 mg.
- Program zmian temperatury tzw. szybkość zmiany temperatury może być dobierana w zależności od wielu czynników. Zwykle pomiary przeprowadza się z szybkością 5 lub

10K/min. Zmieniając wartość tej szybkości możemy także spowodować, że dwie blisko siebie położone anomalie nie zostaną rozdzielone, bo temperatura zbyt szybko się zmieniała. Wzrost szybkości ogrzewania powoduje wzrost wielkości anomalii z jednoczesnym ich poszerzeniem. Stosowane szybkości zmian temperatury w przypadku kalorymetru Pyris 1 DSC mogą się zmieniać od kilku dziesiątych do kilkudziesięciu K/min.

- Ułożenie substancji w naczyniu ma duży wpływ na wymianę ciepła pomiędzy grzałką a próbką. Zwykle bada się substancje sproszkowane, równomiernie rozłożone na dnie naczynia, które jest zamykane przy użyciu odpowiedniej prasy. Równomierne rozmieszczenie substancji zapewnia dobrą wymianę ciepła, a co za tym idzie poprawne wskazania temperatur zachodzących przejść fazowych czy reakcji chemicznych. Prasowanie musi być wykonane bardzo starannie, aby nie zdeformować dna naczynka z próbką. Płaskie dno naczynka zapewnia dobry kontakt termiczny próbki z naczynkiem kalorymetrycznym.
- Zastosowanie helu do pomiaru znacznie polepsza wymianę ciepła pomiędzy próbką a otoczeniem i pozwala na osiągnięcie niskich temperatur. Czasami w pomiarach DSC stosuje się argon zamiast helu, ale przewodnictwo cieplne argonu jest sto razy mniejsze niż przewodnictwo helu. Stąd pomiary przeprowadzane przy zastosowaniu helu są dużo dokładniejsze.

Kalorymetr skaningowy Pyris 1 DSC

- mod niskotemperaturowy

Sercem kalorymetru Pyris1 DSC jest jego głowica, w której znajdują się naczynka kalorymetryczne umieszczone nad grzałkami i termometrami (Rys. 2.1). Pod głowicą kalorymetru znajduje się tzw. zimny palec, duży metalowy blok zanurzony w ciekłym azocie, który jest dozowany z dużego dewara przy pomocy odpowiedniego programu komputerowego. W modzie niskotemperaturowym można zmieniać temperaturę w sposób programowany w zakresie od -180°C do ok. +250°C. Szybkość ogrzewania lub ochładzania próbki można zmieniać od kilku dziesiątych do kilkudziesięciu stopni na minutę. W tym zakresie temperatur wymiennikiem ciepła jest suchy hel o czystości 5.0. Czysty suchy azot (5.0) stosowany jest jako osłona badanej próbki przed wilgocią, a tym samym przed oszronieniem w niskich temperaturach. Do przetłaczania ciekłego azotu z dewara (system Cryofil) w otoczenie zimnego palca stosuje się też suchy azot.

- mod temperatur pośrednich i wysokich

Zakres temperatur pośrednich od ok. 20°C do ok. 500°C uzyskuje się w kalorymetrze Pyris1 DSC przez chłodzenie zimnego palca mieszaniną wody z lodem, czyli w temperaturze 0°C. Pozwala to na skanowanie temperatury w wymienionym wyżej zakresie temperatur z tempem do kilkudziesięciu K/min. Wymiennikiem ciepła w tym zakresie temperatur jest suchy azot. Górna temperatura jest ograniczona stosowanymi aluminiowymi pojemnikami na próbki. Zakres temperatur można rozszerzyć do ok. 750°C stosując naczynka złote lub platynowe.

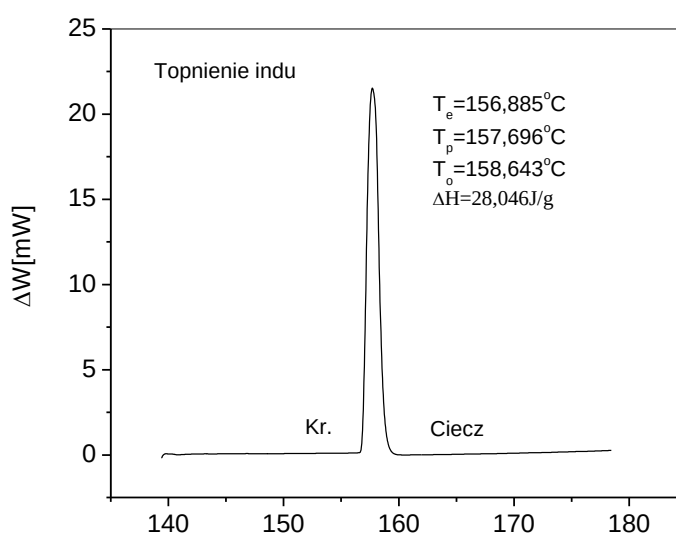
Zamiast mieszaniny wody z lodem można zastosować termostat, w którym medium chłodzącym jest mieszanina alkoholi pozwalająca na uzyskanie temperatur do -60°C. W tym celu zimny palec należy zastąpić metalową wkładką w kształcie walca otoczoną spiralnie metalową rurką, przez którą przepływa chłodzące medium. W tym przypadku dolny zakres temperaturowy kalorymetru można obniżyć do ok. -30°C. Przy ochładzaniu nie można stosować zbyt dużej szybkości k , jeśli chce się zejść poniżej 0°C.

- linia bazowa

Badania metodą DSC można prowadzić na przyrządzie, który ma linię bazową zbliżoną do prostej równoległej do osi temperatury. Jest to jednak przypadek idealny, możliwy do uzyskania w niezbyt szerokim zakresie temperatur. W modzie niskotemperaturowym optymalna linia bazowa jest kawałkami linią prostą lekko rosnącą lub opadającą.

- kalibracja

Po uzyskaniu optymalnej linii bazowej dla danego zakresu temperatur przystępuje się do kalibracji kalorymetru DSC. Kalibracja osi temperatury polega na pomiarze temperatury T_0 dla co najmniej jednego związku wzorcowego. W modzie niskotemperaturowym do kalibracji kalorymetru Pyris1 DSC stosujemy ind i wodę destylowaną. Kalibrację energii wykonujemy przy pomocy indu. Po wstawieniu do tabeli kalibracji temperatur topnienia dla wody i indu oraz wartości entalpii przejścia dla indu można wykonać pomiar testowy dla indu (zob. rys. 3) lub wody.



Rys. 3. Testowanie kalibracji kalorymetru przez badanie punktu topnienia indu

W końcowej fazie kalibracji dokonuje się kalibracji układu grzewczego kalorymetru (tzw. pieca), która jest wykonywana dla danego zakresu temperatur przy pomocy sterującego eksperymentem programu Pyris1.

Entalpię danego przejścia (ΔH_s) dla nieznanej próbki można wyliczyć ze wzoru:

$$\Delta H_s = \text{const} \frac{k_s \cdot r_s \cdot M}{k_c \cdot r_c \cdot m_s} A_s \cdot 10^{-3} [\text{kJ/mol}] \quad (2.20)$$

gdzie: $\text{const} = \frac{\Delta H_{In} \cdot m_c}{A_c}$ jest stałą kalibracji, k_s i k_c są szybkościami zmiany temperatury

odpowiednio dla badanej próbki i dla wzorcowego indu, r_s i r_c są zakresami czułości dla pomiaru $\Delta W(T)$, A_s i A_c są powierzchniami pod pikami odpowiednio dla badanej próbki i dla indu, M - masą cząsteczkową oraz m_s - masą badanej próbki. Powierzchnię pod danym pikiem względem linii bazowej skanowania liczy się przez numeryczne całkowanie.