

Κεφάλαιο 2

Τεχνικές θερμικής ανάλυσης

2.1 Εισαγωγή

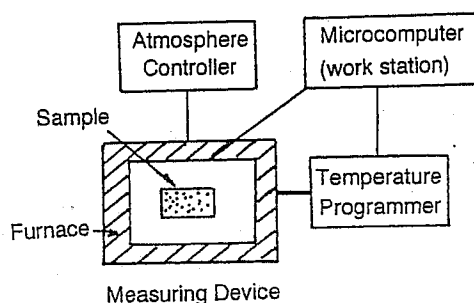
Με τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης (thermal analysis, TA) μελετάται γενικά η συμπεριφορά των υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, η μελέτη αυτή εξειδικεύεται στη μέτρηση μιας ιδιότητας που μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Οι ιδιότητες που μελετώνται μπορούν να παρουσιάζουν απότομες και εντυπωσιακές μεταβολές με τη θερμοκρασία, όπως συμβαίνει π.χ. σε αλλαγές φάσης, αλλά και μικρές, συνεχείς μεταβολές, όπως συμβαίνει π.χ. με το συντελεστή θερμικής διαστολής. Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι, ως εκ τούτου, και σε αντίθεση με ό,τι ο όρος ανάλυση υποβάλλει, κυρίως τεχνικές χαρακτηρισμού και φυσικών μετρήσεων και λιγότερο τεχνικές χημικής ανάλυσης.

Οι βασικές τεχνικές θερμικής ανάλυσης και τα μεγέθη που μετρώνται σε κάθε μια από αυτές, πάντα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, έχουν ως εξής:

- η διαφορική θερμική ανάλυση (differential thermal analysis, DTA), στην οποία μετράται η διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας του δοκιμίου και μιας θερμοκρασιακής αναφοράς
- η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (differential scanning calorimetry, DSC), στην οποία μετράται το ποσό θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται από το δοκίμιο (και, ως εκ τούτου, η ειδική θερμότητα του δοκιμίου)

- η θερμοβαρυτική ανάλυση (thermogravimetry, TG), στην οποία μετράται η μεταβολή μάζας του δοκιμίου
- η θερμομηχανική ανάλυση (thermomechanical analysis, TMA), στην οποία μετρώνται οι μεταβολές στις διαστάσεις του δοκιμίου
- η δυναμική θερμομηχανική ανάλυση (dynamical thermomechanical analysis, DTMA), γνωστή και ως δυναμική μηχανική ανάλυση (dynamical mechanical analysis, DMA), κατά την οποία μετρώνται οι δυναμικές μηχανικές ιδιότητες του δοκιμίου (μέτρο αποθήκευσης, εφαπτομένη απωλειών) σε σταθερή συχνότητα φόρτισης.

Μερικές φορές στις τεχνικές θερμικής ανάλυσης συγκαταλέγονται και τεχνικές θερμικής αποκατάστασης (ακριβέστερα θερμικά διεγερόμενης αποκατάστασης, thermally stimulated relaxation, TSR). Τις τεχνικές αυτές θα τις εξετάσουμε σε μια ενότητα στο τέλος αυτού του κεφαλαίου.



Σχ. 2.1. Μπλοκ-διάγραμμα μιας διάταξης θερμικής ανάλυσης [2.1]

Οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται στις διάφορες τεχνικές θερμικής ανάλυσης παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες μεταξύ τους. Το μπλοκ-διάγραμμα μιας τυπικής διάταξης θερμικής ανάλυσης παρουσιάζεται στο Σχ. 2.1. Το υπό μελέτη δοκίμιο τοποθετείται σε ένα φούρνο, η θερμοκρασία του οποίου μεταβάλλεται με το χρόνο με προκαθορισμένο τρόπο (π.χ. θέρμανση με σταθερό ρυθμό dT/dt) με τη βοήθεια ενός προγραμματιστή θερμοκρασίας. Η ατμόσφαιρα στο φούρνο ελέγχεται με μια κατάλληλη διάταξη (που εξασφαλίζει π.χ. σταθερή ροή ενός αδρανούς αερίου). Ένας αισθητήρας ανιχνεύει τις

μεταβολές της υπό μελέτη ιδιότητας και προμηθεύει (πολλές φορές μετά από κατάλληλο μετασχηματισμό) ένα αντίστοιχο ψηφιακό ηλεκτρικό σήμα. Το σήμα ενισχύεται και στη συνέχεια συλλέγεται και τυγχάνει επεξεργασίας σε ένα σύστημα συλλογής και επεξεργασίας δεδομένων, μαζί με την πληροφορία για τη θερμοκρασία του δοκιμίου.

Σε ορισμένες διατάξεις (συνήθως σχετικά παλαιότερα μοντέλα) δεν χρησιμοποιείται υπολογιστής για την αυτόματη (on-line) καταγραφή και επεξεργασία δεδομένων, αλλά το αναλογικό σήμα, που αντιστοιχεί στην υπό μελέτη ιδιότητα, καταγράφεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε ένα καταγραφικό X-Y. Μετά από κατάλληλη ανάλυση του διαγράμματος σήματος-θερμοκρασίας προκύπτουν όλες οι σχετικές πληροφορίες, με μεγαλύτερο ίσως κόπο (και διαφάνεια) σε σύγκριση με τις διατάξεις αυτόματης καταγραφής και επεξεργασίας δεδομένων, αλλά όχι αναγκαστικά με μικρότερη ακρίβεια.

2.2 Γενικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα των τεχνικών θερμικής ανάλυσης

Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης παρουσιάζουν τα εξής γενικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα και πλεονεκτήματα έναντι άλλων τεχνικών ανάλυσης.

- είναι σχετικά απλές, τόσο ως προς τις πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται όσο και ως προς τις μεθόδους ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων
- μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και με διάφορα προγράμματα μεταβολής της θερμοκρασίας (θέρμανση - ψύξη, γραμμική μεταβολή της θερμοκρασίας με σταθερό ρυθμό - μεταβολή σε βήματα κλπ.)
- δεν υπάρχει περιορισμός ως προς τη φυσική μορφή του δοκιμίου (στερεό, υγρό, πηκτό (gel)) ή το σχήμα του
- δεν απαιτείται μεγάλη ποσότητα δοκιμίου, συνήθως 0.1 mg -10 mg
- η ατμόσφαιρα, στην οποία γίνονται οι μετρήσεις, μπορεί να επιλεγεί και να

μεταβληθεί εύκολα, π.χ. κενό ή αδρανές αέριο

- ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση μιας μέτρησης εξαρτάται από το πρόγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας και ποικίλλει από μερικά λεπτά μέχρι αρκετές ώρες.

Η θερμοκρασία του δοκιμίου μετράται με έναν αισθητήρα θερμοκρασίας, συνήθως με ένα θερμοστοιχείο. Ο αισθητήρας είναι τοποθετημένος όσο πιο κοντά γίνεται στο δοκίμιο, όμως εκτός αυτού, με αποτέλεσμα να υπάρχει, κατά κανόνα, μια μικρή διαφορά μεταξύ της ένδειξης του αισθητήρα θερμοκρασίας και της πραγματικής θερμοκρασίας του δοκιμίου. Η διαφορά αυτή αυξάνει με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης ή ψύξης του δοκιμίου. Επίσης η θερμοκρασία του δοκιμίου δεν είναι παντού η ίδια, αν αυτό δεν είναι πολύ μικρών διαστάσεων, αλλά υπάρχει μια βαθμίδα θερμοκρασίας που αυξάνεται με το ρυθμό θέρμανσης ή ψύξης και μειώνεται με αύξηση του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας του δοκιμίου, και που συνεισφέρει στη διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας που μετρά ο αισθητήρας και της πραγματικής θερμοκρασίας του δοκιμίου. Βέβαια μπορούν να γίνουν ειδικά πειράματα βαθμονόμησης της διάταξης, στα οποία ένας δεύτερος αισθητήρας θερμοκρασίας τοποθετείται στο εσωτερικό του δοκιμίου και μετράται η διαφορά μεταξύ των ενδείξεων των δύο αισθητήρων (η διαφορά μεταξύ των δύο θερμοκρασιών) σε ρυθμούς θέρμανσης και ψύξης που θα χρησιμοποιηθούν αργότερα σε "πραγματικά" πειράματα. Με τα πειράματα αυτά βαθμονόμησης μπορεί να ελαχιστοποιηθεί τελικά, αν χρειάζεται, η διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας που μετράται σε ένα πείραμα θερμικής ανάλυσης και της "πραγματικής" θερμοκρασίας του δοκιμίου.

Ο ρυθμός θέρμανσης ή ψύξης του δοκιμίου είναι μια σημαντική παράμετρος σε όλες τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης. Μεγάλοι ρυθμοί θέρμανσης ή ψύξης έχουν ως συνέπεια την αύξηση της διαφοράς μεταξύ της ονομαστικής και της πραγματικής θερμοκρασίας του δοκιμίου και την αύξηση της βαθμίδας θερμοκρασίας στο εσωτερικό του δοκιμίου. Μικροί ρυθμοί θέρμανσης ή ψύξης έχουν βέβαια ως συνέπεια την επιμήκυνση του χρόνου διάρκειας της μέτρη-

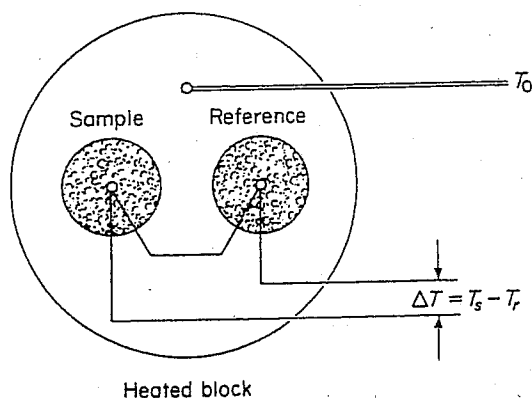
σης (σημαντικό μειονέκτημα σε εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας, όταν π.χ. τεχνικές θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της ποιότητας στη γραμμή παραγωγής), αλλά ενδεχομένως και άλλα προβλήματα που συνδέονται με την τροποποίηση των ιδιοτήτων του δοκιμίου με τη μεταβολή της θερμοκρασίας και με το χρόνο (π.χ. διαδικασίες ανόπτησης, που επιφέρουν μεταβολές στις ιδιότητες ενός κρυστάλλου, ή διαδικασίες φυσικής γήρανσης (physical ageing) ή δομικής χαλάρωσης (structural relaxation) που τροποποιούν τις ιδιότητες ενός οργανικού ή ανόργανου γυαλιού). Συνήθεις, μέσοι ρυθμοί θέρμανσης ή ψύξης που αποφεύγουν ή, καλύτερα, συμβιβάζουν τα μειονεκτήματα που αναφέρθηκαν πιο πάνω είναι της τάξης του $1 - 10 \text{ K/min}$.

Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως εργαλείο χαρακτηρισμού και μελέτης των ιδιοτήτων των υλικών, τόσο για σκοπούς βασικής έρευνας, όσο και σε εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας, π.χ, για τον έλεγχο ποιότητας στη γραμμή παραγωγής. Μια διάταξη DSC είναι ίσως το πιο βασικό όργανο στο τμήμα ελέγχου ποιότητας πολλών βιομηχανικών μονάδων που ασχολούνται με την παρασκευή και την κατεργασία υλικών. Από την άποψη της βασικής έρευνας πρέπει όμως να λαμβάνεται υπ' όψιν ότι οι πληροφορίες που προκύπτουν από την ανάλυση των μετρήσεων θερμικής ανάλυσης αφορούν μακροσκοπικά μεγέθη (σε αντιδιαστολή προς πληροφορίες σε μοριακό επίπεδο που προκύπτουν π.χ. από φασματοσκοπικές τεχνικές) και δεν αναφέρονται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Τα "μειονεκτήματα" αυτά μπορούν όμως πολλές φορές να μετριασθούν με το συνδυασμό διαφόρων συμπληρωματικών τεχνικών σε μια σύνθετη διάταξη, όπως είναι π.χ. ο συνδυασμός μιας μονάδας θερμοβαρυτικής ανάλυσης και ενός φασματογράφου μάζας. Ο συνδυασμός αυτός επιτρέπει π.χ. την ταυτοποίηση των προϊόντων που προκύπτουν κατά τα διάφορα στάδια θερμικής αποδόμησης ενός πολυμερούς. Τέτοιες σύνθετες διατάξεις χρησιμοποιούνται και σε εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας. Ήδη κατασκευάζονται από εταιρίες και διατίθενται στο εμπόριο διατάξεις που συνδυάζουν την τεχνική της διαφορικής θερμικής ανά-

λυσης με την τεχνική της θερμοβαρυτικής ανάλυσης, καθώς και διατάξεις που συνδυάζουν τη διαφορική θερμική ανάλυση με μια τεχνική θερμικής-οπτικής ανάλυσης. Η τελευταία τεχνική χρησιμοποιεί συνήθως ένα μικροσκόπιο πολωμένου φωτός εξοπλισμένο με μια θερμαινόμενη τράπεζα που επιτρέπει την προγραμματισμένη μεταβολή της θερμοκρασίας του δοκιμίου.

2.3 Διαφορική θερμική ανάλυση (Differential thermal analysis, DTA)

Η διαφορική θερμική ανάλυση είναι η πιο απλή από τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης και η ανάπτυξή της έχει ιστορικά προηγηθεί της ανάπτυξης των άλλων τεχνικών. Μια πρώτη μορφή διαφορικής θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε από τον Le Chatelier στα τέλη του 19ου αιώνα για τη μελέτη της μεταβολής στο ρυθμό θέρμανσης πηλών και αργότερα από τον Roberts-Austen (1889) για τη μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς μετάλλων. Με τη διαφορική θερμική ανάλυση μελετώνται οι αλλαγές φάσης ενός υλικού, που καταγράφονται σε ένα θερμόγραμμα κατά τη θέρμανση ή ψύξη του υλικού ως ενδόθερμες και εξώθερμες κορυφές.



Σχ. 2.2 Διάγραμμα διάταξης διαφορικής θερμικής ανάλυσης [2.2]

Η αρχή λειτουργίας της διαφορικής θερμικής ανάλυσης παρουσιάζεται στο Σχ. 2.2. Το δοκίμιο τοποθετείται σε μια κυψελίδα, ενώ σε μια δεύτερη, παρόμοια κυψελίδα τοποθετείται το υλικό αναφοράς. Αυτό επιλέγεται έτσι ώστε να μην παρουσιάζει αλλαγές φάσης στην περιοχή θερμοκρασιών, στην οποία θα μελετηθεί το δοκίμιο, και συχνά είναι αλουμίνα σε μορφή σκόνης (alumina, Al_2O_3). Οι δύο κυψελίδες βρίσκονται πάνω σε μια βάση που μπορεί να θερμαίνεται ή να ψύχεται ομοιόμορφα σύμφωνα με ένα πρόγραμμα θερμοκρασίας-χρόνου, π.χ. θέρμανση με σταθερό ρυθμό dT/dt , τυπικά $10 - 20 K/min$. Τότε και οι θερμοκρασίες του δοκιμίου και του υλικού αναφοράς αυξάνουν με αυτό το ρυθμό. Οι δύο θερμοκρασίες είναι περίπου ίδιες, μια μικρή διαφορά που συνήθως παρατηρείται μεταξύ τους οφείλεται στη γενικά διαφορετική ειδική θερμότητα των δύο υλικών. Η θερμοκρασία βάσης καταγράφεται ως συνάρτηση του χρόνου, όπως και η διαφορά θερμοκρασίας ΔT μεταξύ δοκιμίου και υλικού αναφοράς. Η διαφορά αυτή αλλάζει σημαντικά, όταν το δοκίμιο παρουσιάζει μια αλλαγή φάσης (π.χ. υαλώδης μετάβαση, κρυστάλλωση, τήξη κλπ.).

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά θερμοστοιχείων που χρησιμοποιούνται συχνά σε διατάξεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης και θερμικής ανάλυσης γενικότερα [2.1]

Thermocouple	Electric terminal		Recommended operating range/K
	+	-	
Cu-Constantan ^a	Cu	Constantan	90-600
Chromel ^b -Constantan	Chromel	Constantan	90-1000
Chromel-Alumel ^c	Chromel	Alumel	270-1300
Pt-Pt/Rh ^d	Pt/Rh	Pt	500-1700

^aConstantan: Cu 60-45%, Ni 40-55%.

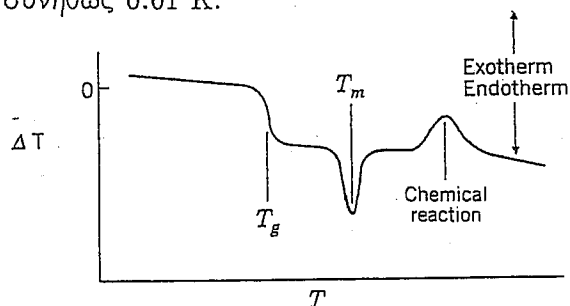
^bChromel: Ni 89%, Cr 9.8%, trace amounts of Mn and Si_2O_3 .

^cAlumel: Ni 94%, Mn 3%, Al 2%, Si_2O_3 1%.

^dPt/Rh: Pt 90%, Rh 10%.

Σε ένα θερμόγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης παρουσιάζεται η διαφορά θερμοκρασίας ΔT μεταξύ του δοκιμίου και του υλικού αναφοράς ως

συνάρτηση της θερμοκρασίας της βάσης (τρόπος σάρωσης, scanning mode) ή του χρόνου (ισόθερμος τρόπος, isothermal mode). Η θερμοκρασία μετράται συνήθως με ένα θερμοστοιχείο. Ο Πίνακας 2.1 παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά μερικών θερμοστοιχείων που χρησιμοποιούνται συχνά σε διατάξεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης. Ο τύπος του θερμοστοιχείου δίνεται συχνά με ένα γράμμα. Με τη σειρά που εμφανίζονται στον πίνακα τα θερμοστοιχεία είναι τύπου T, E, K και S. Η θερμοτάση (που δεν είναι γραμμική συνάρτηση της θερμοκρασίας) είναι αντίστοιχα 0.039, 0.059, 0.039, 0.005 $\mu\text{V}/\text{K}$ στους 0°C . Η ελάχιστη διαφορά θερμοκρασίας που μπορεί να μετρηθεί σε μια διάταξη διαφορικής θερμικής ανάλυσης είναι συνήθως 0.01 K.



Σχ. 2.3. Θερμόγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης σε ένα πολυμερές που παρουσιάζει (σχηματικά) υαλώδη μετάβαση, τήξη κρυσταλλικότητας και μια χημική αντίδραση [1.2]

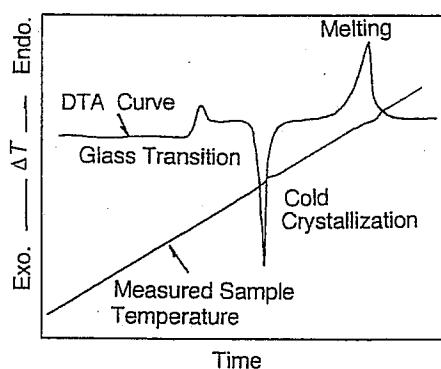
Το Σχ. 2.3 δείχνει σχηματικά ένα θερμόγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης που λαμβάνεται κατά τη θέρμανση ενός πολυμερούς. Η διαφορά θερμοκρασίας ΔT μεταξύ του δοκιμίου και του υλικού αναφοράς παρουσιάζεται εδώ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T της βάσης. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η διαφορά ΔT είναι περίπου σταθερή και κοντά στο 0 και η όποια μεταβολή της οφείλεται στη διαφορά των ειδικών θερμοτήτων των δύο υλικών και των μεταβολών τους με τη θερμοκρασία. Η απότομη μεταβολή της διαφοράς ΔT κοντά στη θερμοκρασία που χαρακτηρίζεται στο σχήμα ως T_g οφείλεται στην αλλαγή φάσης του πολυμερούς από την υαλώδη φάση σε χαμηλές θερμοκρασίες

στην ελαστική φάση σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (glass transition temperature, T_g) ορίζεται εδώ, κατά σύμβαση, ως η θερμοκρασία στην οποία το βήμα στη διαφορά ΔT είναι το μισό της τελικής τιμής του. Μια παρόμοια μεταβολή θα λαμβάναμε αν θερμαίναμε ένα ανόργανο γυαλί, π.χ. από το τζάμι ενός παραθύρου, από την υαλώδη φάση σε χαμηλές θερμοκρασίες στην πυκνόρρευστη φάση τήγματος σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Στην ελαστική φάση το πολυμερές έχει μεγαλύτερη ειδική θερμότητα σε σύγκριση με την υαλώδη φάση, γι' αυτό το άλμα στη διαφορά ΔT εμφανίζεται προς τα κάτω, σε συμφωνία με τη σύμβαση που έχει ακολουθηθεί στο Σχ. 2.3 να παρουσιάζονται τα ενδόθερμα φαινόμενα (αυτά, στα οποία το δοκίμιο απορροφά θερμότητα από το περιβάλλον) προς τα κάτω και τα εξώθερμα προς τα πάνω. Όπως εύκολα μπορεί να διαπιστώσει κανείς, η σύμβαση αυτή σημαίνει ότι αν ΔT είναι η θερμοκρασία του δοκιμίου μείον η θερμοκρασία του υλικού αναφοράς, τότε ΔT στον κάθετο άξονα είναι θετικό προς τα πάνω και αρνητικό προς τα κάτω.

Σε μια θερμοκρασία T_m μεγαλύτερη της T_g παρουσιάζεται στο Σχ. 2.3 μια ενδόθερμη κορυφή, η οποία αντιστοιχεί στην τήξη της κρυσταλλικής φάσης (του κρυσταλλικού ποσοστού) του πολυμερούς. Η ενδόθερμη αυτή κορυφή (γενικά μια οξεία, στενή κορυφή) χαρακτηρίζει γενικά φαινόμενα τήξης σε κρυσταλλικά συστήματα. Η τήξη είναι μια θερμοδυναμική αλλαγή φάσης πρώτης τάξης, που χαρακτηρίζεται από τη θερμοκρασία τήξης T_m και την ενθαλπία τήξης ΔH_m , το ποσό θερμότητας που απαιτείται για την τήξη της μονάδας μάζας του υλικού (δείκτης m για melting). Στη διάρκεια της αλλαγής από την κρυσταλλική στην υγρή φάση και μέχρι την τήξη του συνόλου της κρυσταλλικής φάσης η θερμοκρασία του δοκιμίου παραμένει σταθερή. Οι δύο αλλαγές φάσεις, υαλώδης-ελαστική και κρυσταλλική-υγρή, αποτυπώνονται κατά διαφορετικό τρόπο στο θερμογράμμα του Σχ. 2.3 (και αλλού). Αυτό αντικατοπτρίζει το διαφορετικό χαρακτήρα τους. Σε αντιδιαστολή προς τη θερμοδυναμική αλλαγή φάσης κρυσταλλική-υγρή, η υαλώδης μετάβαση είναι μία κινητική μάλλον

παρά θερμοδυναμική αλλαγή φάσης δευτέρας τάξης.

Σε θερμοκρασίες υψηλότερες της θερμοκρασίας τήξης T_m των κρυσταλλικών περιοχών του πολυμερούς παρατηρείται στο Σχ. 2.3 μια ευρεία εξώθερμη κορυφή, που αποδίδεται σε μια χημική αντίδραση.



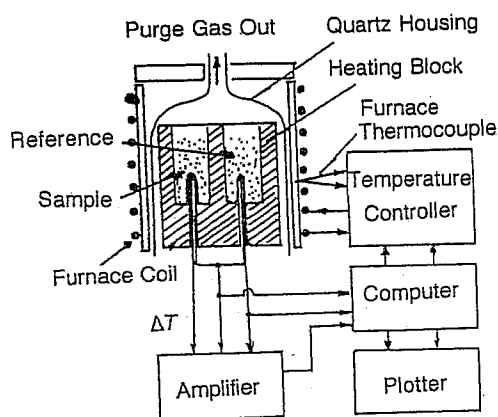
Σχ. 2.4. Θερμόγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης σε ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές: θερμοκρασία δοκιμίου και διαφορά θερμοκρασίας ΔT συναρτήσει του χρόνου [2.1]

Το Σχ. 2.4 δείχνει, σχηματικά και πάλι, ένα θερμόγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης: τη διαφορά θερμοκρασίας ΔT και τη θερμοκρασία του δοκιμίου συναρτήσει του χρόνου, και πάλι για μια διαδικασία γραμμικής θέρμανσης (θέρμανσης με σταθερό ρυθμό) ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς, και μας δίνει την ευκαιρία να συζητήσουμε μερικά επιπρόσθετα φαινόμενα (σε σχέση με το Σχ. 2.3), που σχετίζονται με την εφαρμογή της διαφορικής θερμικής ανάλυσης ή/και τη θερμική συμπεριφορά των υλικών. Η επιλογή στο σχήμα αυτό είναι τα ενδόθερμα φαινόμενα να δίνουν κορυφές προς τα πάνω και τα εξώθερμα προς τα κάτω (δηλαδή αρνητικά ΔT προ τα πάνω) για να τονισθεί ο συμβατικός χαρακτήρας της επιλογής. Η υαλώδης μετάβαση των άμορφων περιοχών του πολυμερούς αποτυπώνεται, ως εκ τούτου, με ένα βήμα στην εξάρτηση $\Delta T(T)$ προς τα πάνω και η τήξη των κρυσταλλικών περιοχών με

μια κορυφή προς τα πάνω (ενδόθερμη, όπως αναμένεται, αυτό δεν είναι σύμβαση). Στο βήμα που παρουσιάζει η διαφορά ΔT κατά την υαλώδη μετάβαση επικάθεται εδώ μια μικρή κορυφή, που παρατηρείται συχνά σε πολυμερή, αποδίδεται συνήθως σε φαινόμενα φυσικής γήρανσης ή δομικής χαλάρωσης και δεν θα συζητηθεί περισσότερο εδώ.

Περισσότερο ενδιαφέρον από τη μικρή κορυφή που επικάθεται στο βήμα της υαλώδους μετάβασης παρουσιάζει εδώ μια εξώθερμη κορυφή που παρατηρείται μεταξύ των θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης και τήξης και αποδίδεται σε ψυχρή κρυστάλλωση (cold crystallization), σε συμφωνία με το γεγονός ότι η κρυστάλλωση είναι μια εξώθερμη διαδικασία. Το ιδιαίτερο ενδιαφέρον της μετάβασης αυτής είναι ότι παρατηρείται κατά τη θέρμανση του δοκιμίου, ενώ η συνήθης κρυστάλλωση αναφέρεται στην ψύξη ενός τήγματος ή υγρού. Κατά την ψυχρή κρυστάλλωση ένα ποσοστό του άμορφου ελαστικού πολυμερούς, που έχει υποστεί την αλλαγή φάσης υαλώδης-ελαστική, κρυσταλλώνεται. Η κορυφή τήξης σε υψηλότερη θερμοκρασία αναφέρεται, ως εκ τούτου, τόσο στο ποσοστό του πολυμερούς που είχε κρυσταλλωθεί σε μια προηγούμενη διαδικασία ψύξης, όσο και στο ποσοστό που υπέστη ψυχρή κρυστάλλωση. Η ποιότητα κρυστάλλωσης των δύο αυτών ποσοστών είναι γενικά διαφορετική (θερμοδυναμικού και κινητικού χαρακτήρα παράγοντες συγκαθορίζουν την ποιότητα

αυτή), με αποτέλεσμα η κορυφή τήξης να είναι τότε ευρεία ή και διπλή.



Σχ. 2.5. Διάγραμμα μιας κλασικής διάταξης διαφορικής θερμικής ανάλυσης [2.1]

Το τελευταίο σχόλιο που θέλουμε να κάνουμε για το Σχ. 2.4 αναφέρεται στην εξάρτηση της θερμοκρασίας του δοκιμίου από το χρόνο. Η εξάρτηση αυτή είναι γραμμική, όπως είχε προγραμματισθεί και ισχύει για τη θερμοκρασία της βάσης, με αποκλίσεις όμως στην περιοχή των αλλαγών φάσης που συνδέονται με την έκλυση ή την απορρόφηση θερμότητας. Στην εξώθερμη διαδικασία της ψυχρής κρυστάλλωσης εκλύεται θερμότητα, με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας του δοκιμίου (και τελικά της κυψελίδας που περιέχει το δοκίμιο, αυτή η θερμοκρασία μετράται) πάνω από την προγραμματισθείσα τιμή. Στην ενδόθερμη διαδικασία της τήξης, αντίθετα, το δοκίμιο απορροφά θερμότητα από την κυψελίδα στην οποία περιέχεται, με αποτέλεσμα την καθυστέρηση της θερμοκρασίας της κυψελίδας ως προς την προγραμματισθείσα τιμή.

Το Σχ. 2.5 δείχνει με κάποια λεπτομέρεια ένα διάγραμμα μιας κλασικής διάταξης διαφορικής θερμικής ανάλυσης. Με μια τέτοια διάταξη μπορούν να μετρηθούν με σχετικά καλή ακρίβεια οι θερμοκρασίες αλλαγών φάσης ενός υλικού. Η βαθμονόμηση της διάταξης γίνεται με τη βοήθεια προτύπων υλικών ή υλικών αναφοράς (ο όρος εδώ δεν πρέπει να συγχέεται με το υλικό αναφοράς

του Σχ. 2.2), οι θερμοκρασίες αλλαγών φάσης των οποίων είναι καλώς χαρακτηρισμένες και βρίσκονται στην περιοχή της θερμοκρασίας αλλαγής φάσης του υπό μελέτη υλικού.

Πίνακας 2.2. Θερμοκρασία και ενθαλπία τήξης μερικών πρότυπων υλικών αναφοράς [2.1]

Reference material	T_{im}/K	$\Delta H_{fus}/J/g$
Indium (In)	429.78	28.5 ± 0.2
Tin (Sn)	505.12	59.7 [1], 60.6 [2], 59.6 [3], 56.57 ± 0.10 [4]
Lead (Pb)	600.65	23.2 ± 0.5
Zinc (Zn)	692.73	111.18 ± 0.44 [5]
Aluminium (Al)	933.45	398 [1], 388 [3], 399 [6]
Silver (Ag)	1235.08	107 [1], 105 [3], 112 [6]
Biphenyl	342.41	120.41 [7]

[1] Speros, D.M. and Woodhouse, R.L. *Journal of Physical Chemistry* 67, 2164 (1963).

[2] Grønvald, F. *Revue de Chimie Minerale* 11, 568 (1974).

[3] Kubaschewski, O. and Alcock, C.B.. *Metallurgical Thermodynamics*, 5th ed, Pergamon Press, Oxford, 1979.

[4] NIST (NBS) SRM 2220.

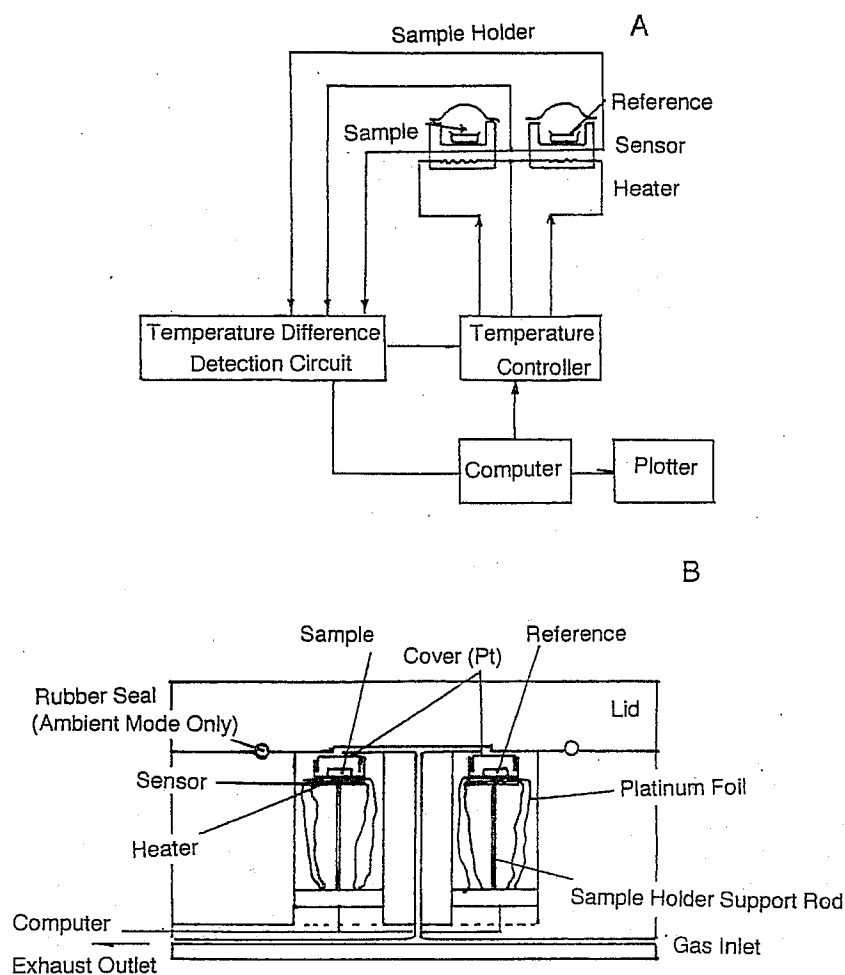
[5] NIST (NBS) SRM 2221.

[6] Kelley, K.K. *U.S. Bureau of Mines Bulletin* 584, 1960.

[7] NIST (NBS) SRM 2222.

Στον Πίνακα 2.2 παρατίθενται πληροφορίες για τη θερμοκρασία τήξης και την ενθαλπία τήξης μερικών τυπικών υλικών αναφοράς. Σε αντιδιαστολή όμως προς τη θερμοκρασία αλλαγής φάσης, η ενθαλπία της αλλαγής φάσης δεν μπορεί να μετρηθεί άμεσα με μια κλασσική διάταξη διαφορικής θερμικής ανάλυσης. Μπορεί όμως να υπολογισθεί έμμεσα από το θερμόγραμμα, με περιορισμένη όμως ακρίβεια, λόγω ανομοιομορφίας της βαθμίδας θερμοκρασίας στο δοκίμιο, ή να μετρηθεί σε τροποποιημένες διατάξεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης. Οι διατάξεις αυτές δεν θα μελετηθούν εδώ (βλ. όμως 2.4. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης), γιατί έχουν αντικατασταθεί τα τελευταία χρόνια (ως προς τη μέτρηση της ενθαλπίας αλλαγής φάσης και της ειδικής θερμότητας του δοκίμιου) από διατάξεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.

2.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (differential scanning calorimetry, DSC)



Σχ. 2.6. Μπλοκ-διάγραμμα (A) και σχηματικό διάγραμμα (B) μιας διάταξης DSC βασισμένης στην αρχή της αντιστάθμισης ισχύος [2.1]

Ο όρος χρησιμοποιείται υπό δύο έννοιες: μία γενικότερη για να χαρακτηρίσει τεχνικές και διατάξεις που παρέχουν πληροφορίες θερμιδομετρικού χαρακτήρα (π.χ. κατάλληλα τροποποιημένες διατάξεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης) και μια ειδικότερη που αναφέρεται σε τεχνικές και διατάξεις που μετρούν άμεσα διαφορές θερμότητας μεταξύ ενός αδρανούς υλικού αναφοράς και του δοκιμίου

αξιοποιώντας την αρχή της αντιστάθμισης ισχύος (power compensation differential scanning calorimetry). Ο όρος θα χρησιμοποιηθεί εδώ υπό τη δεύτερη στενότερη έννοια.

Το Σχ. 2.6 δείχνει ένα μπλοκ-διάγραμμα και ένα σχηματικό διάγραμμα μιας διάταξης DSC βασισμένης στην αρχή της αντιστάθμισης ισχύος (DSC τύπου Perkin-Elmer). Όπως και στις διατάξεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης (Σχ. 2.2 και 2.5), υπάρχουν και εδώ μία κυψελίδα με το δοκίμιο και μία κυψελίδα με το υλικό αναφοράς και οι θερμοκρασίες των δύο κυψελίδων μετρώνται χωριστά, π.χ. με δύο θερμοστοιχεία, ένα στη βάση κάθε κυψελίδας. Σε αντιδιαστολή όμως προς τις διατάξεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης, όπου χρησιμοποιείται ένας κοινός και για τις δύο κυψελίδες φούρνος, εδώ χρησιμοποιούνται δύο ξεχωριστά στοιχεία θέρμανσης (θερμοαντιστάσεις στο Σχ. 2.6).

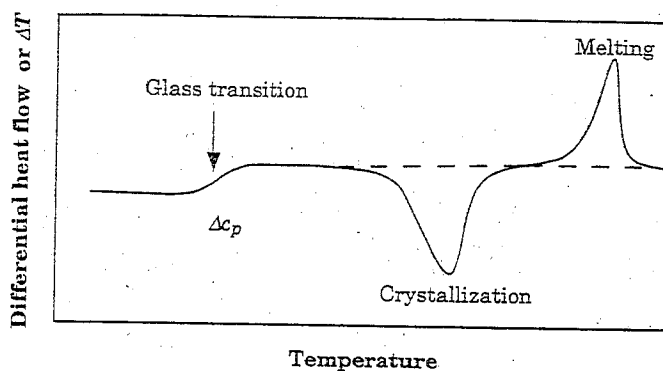
Σε μια διάταξη διαφορικής θερμικής ανάλυσης η απόκριση σε μια διεργασία στο δοκίμιο, κατά την οποία απορροφάται ή εκλύεται θερμότητα, είναι απλά μια διαφορά θερμοκρασίας ΔT . Στο σύστημα DSC όμως του Σχ. 2.6 η διαφορά θερμοκρασίας ΔT χρησιμοποιείται ως σήμα εισόδου σε μια μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας που κρατά ίσες τις δύο θερμοκρασίες (κάνοντας τη διαφορά ΔT μικρότερη από ένα όριο, συνήθως της τάξης του $0.01K$) αυξάνοντας ή μειώνοντας κατάλληλα την ισχύ που παρέχεται σε κάθε κυψελίδα. Η διαφορά στην παρεχόμενη ισχύ είναι, ως εκ τούτου, το σήμα που μετράται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δοκιμίου ή του χρόνου και αντιστοιχεί άμεσα στην ποσότητα θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται από το δοκίμιο στη διεργασία που μελετάται, όπως θα δούμε αργότερα με κάποια λεπτομέρεια. Η αρχή της αντιστάθμισης ισχύος, που χρησιμοποιείται εδώ, έχει ως συνέπεια μεγάλη ευαισθησία της διάταξης ($< 1\mu W$), που επιτρέπει μετρήσεις ακριβείας με πολύ μικρές ποσότητες δοκιμίου (τάξης $1 - 10\mu g$), και αμελητέα μικρή σταθερά χρόνου (μερικά s), λόγω της μικρής μονάδας θέρμανσης που χρησιμοποιείται.

Η περιοχή θερμοκρασιών λειτουργίας μιας διάταξης DSC βασισμένης στην

αντιστάθμιση ισχύος είναι συνήθως μεταξύ 110 K (ψύξη με υγρό άζωτο) και 1000 K. Για τη βαθμονόμηση θερμοκρασίας και ενθαλπίας χρησιμοποιούνται καλώς χαρακτηρισμένα δοκίμια αναφοράς, όπως αυτά που αναφέρονται στον πίνακα 2.2. Οι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι μεταξύ 0.3 και 320 K/min, όπου ρυθμοί μεγαλύτεροι των 50-60 K/min δεν είναι αξιόπιστοι λόγω της σημαντικής διαφοράς που αναμένεται τότε μεταξύ της ονομαστικής και της πραγματικής θερμοκρασίας του δοκιμίου. Είναι όμως σύνηθες να προτιμάται ταχεία ψύξη με το μέγιστο δυνατό ρυθμό (320 K/min) για να διατηρηθούν σε χαμηλές θερμοκρασίες οι ιδιότητες που χαρακτηρίζουν ένα δοκίμιο σε υψηλή θερμοκρασία και να μελετηθούν στη συνέχεια με τη διαδικασία θέρμανσης στη διάταξη DSC. Η διαδικασία αυτή χαρακτηρίζεται ως quenching και χρησιμοποιείται για να μελετήσει κανείς π.χ. κρυστάλλους με μικρή συγκέντρωση ατελειών ή άμορφα πολυμερή που παρουσιάζουν κρυστάλλωση με αργούς ρυθμούς ψύξης. Τα δοκίμια δεν βρίσκονται τότε βέβαια σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας στις χαμηλές θερμοκρασίες που μελετώνται. Οι διατάξεις DSC προσφέρονται ακόμη ιδιαίτερα για ισόθερμες μετρήσεις, μετρήσεις στις οποίες αξιοποιείται η διαδικασία της ανόπτησης (annealing) με τη διαδικασία ταχείας ψύξης και μετρήσεις ειδικής θερμότητας. Παραδείγματα θα δοθούν στο τέλος του κεφαλαίου αυτού.

Το Σχ. 2.7 δείχνει το θερμόγραμμα που λαμβάνεται με μια διάταξη DSC βασισμένη στην αντιστάθμιση ισχύος, για ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές ξανά (για σύγκριση με το Σχ. 2.4), για να γίνει πιο σαφής η αρχή λειτουργίας της διάταξης. Όπως και στο Σχ. 2.4, η σύμβαση που έχει επιλεγεί είναι να παρουσιάζονται ενδόθερμες διαδικασίες με κορυφές ή βήματα προς τα πάνω. Στην περιοχή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης απαιτείται αύξηση της παρεχόμενης ισχύος στο δοκίμιο για να παραμείνει η θερμοκρασία του δοκιμίου ίση με αυτή του υλικού αναφοράς. Η διαφορά μεταξύ των δύο οριζόντιων γραμμών μετά και πριν την υαλώδη μετάβαση είναι ανάλογη της διαφοράς μεταξύ της ειδικής θερμότητας (υπό σταθερή πίεση, όπως αντιστοιχεί στις

συνθήκες του πειράματος) στην ελαστική και στην υαλώδη φάση ΔC_p , όπως θα δειχθεί αργότερα.



Σχ. 2.7. Θερμόγραμμα DSC σε ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές που παρουσιάζει (σχηματικά) τρεις διεργασίες: υαλώδη μετάβαση, ψυχρή κρυστάλλωση και τήξη κρυσταλλικότητας [2.3]

Στην περιοχή της ψυχρής κρυστάλλωσης εκλύεται θερμότητα από το δοκίμιο και για το λόγο αυτό η ροή θερμότητας προς το δοκίμιο είναι στην περιοχή αυτή μικρότερη από τη ροή θερμότητας προς το υλικό αναφοράς. Με ολοκλήρωση της διαφοράς παρεχόμενης ισχύος στο χρόνο λαμβάνεται η ενθαλπία κρυστάλλωσης, που εδώ προκύπτει από την επιφάνεια κάτω από την κορυφή κρυστάλλωσης με μετασχηματισμό του οριζόντιου άξονα θερμοκρασίας σε άξονα χρόνου ($dt = (dT/dt)^{-1} \cdot dT$). Στην περιοχή τήξης της κρυσταλλικότητας, που είναι μια ενδόθερμη διαδικασία, απαιτείται μεγαλύτερη παροχή ισχύος στο δοκίμιο σε σύγκριση με το υλικό αναφοράς και η επιφάνεια κάτω από την κορυφή τήξης δίνει την ενθαλπία τήξης.

2.4.1 Ποσοτική ανάλυση θερμογραμμάτων DTA και DSC

Ας θεωρήσουμε τη ροή θερμότητας με ρυθμό dQ_s/dt από το περιβάλλον προς την κυψελίδα που περιέχει το δοκίμιο σε μια διάταξη DTA ή DSC (η διαφοροποίηση θα γίνει αργότερα). Η θερμοκρασία του δοκιμίου είναι T_s (s για

sample), η θερμοκρασία της βάσης T_p , η θερμοχωρητικότητα της κυψελίδας μαζί με το δοκίμιο C_s και η θερμική αντίσταση μεταξύ της κυψελίδας και της βάσης R. (Σχ. 2.8). Ισχύει τότε

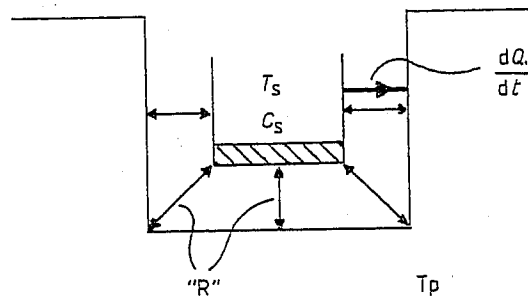
$$\frac{dQ_s}{dt} = C_s \frac{dT_s}{dt} - \frac{dH_s}{dt} \quad (2.1)$$

όπου H_s η ενθαλπία του δοκιμίου. Για το ρυθμό ροής θερμότητας ισχύει επίσης

$$\frac{dQ_s}{dt} = \frac{T_p - T_s}{R} \quad (2.2)$$

με αποτέλεσμα

$$\frac{dH_s}{dt} = C_s \frac{dT_s}{dt} - \frac{T_p - T_s}{R} \quad (2.3)$$



Σχ. 2.8. Μεταφορά θερμότητας σε μια κυψελίδα DSC[2.4]

Η αντίστοιχη σχέση για την κυψελίδα που περιέχει το υλικό αναφοράς γράφεται ως εξής (με την προϋπόθεση ότι η ενθαλπία της δεν αλλάζει με το χρόνο, όπως αναμένεται για ένα υλικό αναφοράς)

$$0 = \frac{dH_r}{dt} = C_r \frac{dT_r}{dt} - \frac{T_p - T_r}{R} \quad (2.4)$$

όπου ο δείκτης r παραπέμπει στο reference. Έχει υποτεθεί, λόγω συμμετρίας στην κατασκευή, ότι η θερμική αντίσταση είναι ξανά R. Από τις σχέσεις (2.3) και (2.4) προκύπτει

$$R \frac{dH_s}{dt} = (T_s - T_r) + R(C_s - C_r) \frac{dT_r}{dt} + RC_s \frac{d(T_s - T_r)}{dt} \quad (2.5)$$

και με $\Delta T = T_s - T_r$ και παραλείποντας το δείκτη s στο H

$$R \frac{dH}{dt} = \Delta T + R(C_s - C_r) \frac{dT_r}{dt} + RC_s \frac{d\Delta T}{dt} \quad (2.6)$$

Σε μια διάταξη DTA μετράται η διαφορά θερμοκρασίας ΔT ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T ή του χρόνου t . Η σχέση (2.6) μπορεί να χρησιμοποιηθεί τότε για ποσοτική ανάλυση των θερμογραμμάτων DTA. Με $C_s \approx C_r$ προκύπτει σε μια ενδόθερμη (ή εξώθερμη) διαδικασία

$$\begin{aligned} dH &= \frac{1}{R} \Delta T dt + C_s d(\Delta t) \\ \Delta H &= \frac{1}{R} \int_0^\infty \Delta T dt = \frac{1}{R} S \end{aligned} \quad (2.7)$$

όπου S η επιφάνεια κάτω από την κορυφή στο θερμογράμμα DTA. Το πρόβλημα για την αξιοποίηση του θερμογράμματος DTA για την εξαγωγή πληροφοριών θερμομετρικού χαρακτήρα μέσω της σχέσης (2.7) βρίσκεται στο γεγονός ότι η θερμική αντίσταση R εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένης της θερμικής αγωγιμότητας του δοκιμίου και του υλικού αναφοράς. Η αγωγιμότητα αυτή εξαρτάται από τη θερμοκρασία και, γενικά, μεταβάλλεται σημαντικά σε μια αλλαγή φάσης. Με λεπτομερή βαθμονόμηση όμως, χρησιμοποιώντας κατάλληλα υλικά βαθμονόμησης στις διάφορες περιοχές θερμοκρασιών που ενδιαφέρουν ως προς το δοκίμιο που μελετάται, μπορεί τελικά να αξιοποιηθεί μέσω της σχέσης (2.7) το θερμογράμμα DTA για την εξαγωγή πληροφοριών θερμομετρικού χαρακτήρα, αν και περιορισμένης ακρίβειας.

Ας δούμε τώρα πώς τροποποιούνται τα πιο πάνω σε θερμογράμματα DSC με βάση την αντιστάθμιση ισχύος. Στην περίπτωση αυτή προκύπτει από την εξίσωση (2.1) και την αντίστοιχα εξίσωση για την κυψελίδα αναφοράς

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{d(Q_s - Q_r)}{dt} = C_s \frac{dT_s}{dt} - C_r \frac{dT_r}{dt} - \frac{dH}{dt} \quad (2.8)$$

όπου Q η διαφορά στις ποσότητες θερμότητας που προσφέρονται στις δύο κυψελίδες. Από τη σχέση αυτή προκύπτει

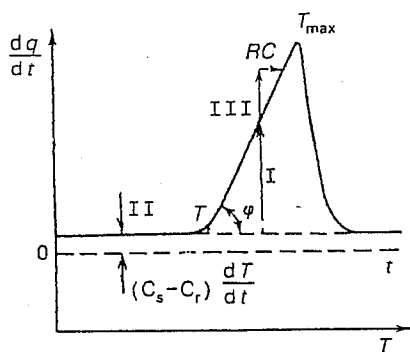
$$\frac{dH}{dt} = -\frac{dQ}{dt} + (C_s - C_r) \frac{dT_r}{dt} + C_s \frac{d(T_s - T_r)}{dt} \quad (2.9)$$

Ισχύει όμως (βλέπε (2.2)) $\frac{dQ_s}{dt} = \frac{T_p - T_s}{R}$ και $\frac{dQ_r}{dt} = \frac{T_p - T_r}{R}$ με αποτέλεσμα

$$\frac{d(Q_s - Q_r)}{dt} = \frac{dQ}{dt} = \frac{T_r - T_s}{R} \quad (2.10)$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση (2.9) την έκφραση για $T_r - T_s$ από την εξίσωση (2.10) προκύπτει

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{dQ}{dt} + (C_s - C_r) \frac{dT_r}{dt} + RC_s \frac{d^2Q}{dt^2} \quad (2.11)$$



Σχ.2.9. Απεικόνιση της εξ. (2.11) σε μια κορυφή ενδόθερμης τήξης σε ένα θερμόγραμμα DSC. I, II και III είναι οι τρεις όροι στη δεξιά πλευρά της εξίσωσης, q είναι Q στο κείμενο [2.5]

Από την εξίσωση (2.11) προκύπτει ότι, αν οι δύο τελευταίοι όροι στην εξίσωση μπορούν να αγνοηθούν, τότε η μεταβολή της ενθαλπίας του δοκιμίου με το χρόνο δίνεται από τον πρώτο όρο, δηλαδή την πειραματική καμπύλη DSC. Όταν οι δύο αυτοί όροι δεν μηδενίζονται, τότε συνεισφέρουν στο dH/dt κατά διαφορετικό τρόπο (Σχ. 2.9). Ο δεύτερος όρος μετατοπίζει την πειραματική καμπύλη παράλληλα προς τον οριζόντιο άξονα. Ο όρος αυτός μπορεί να ελαχιστοποιηθεί και να αγνοηθεί, αν επιλεγεί ένα υλικό αναφοράς με θερμοχωρητικότητα περίπου ίδια με αυτήν του δοκιμίου. Ο τρίτος όρος αλλάζει την μορφή της πειραματικής καμπύλης και μετατοπίζει την θερμοκρασία της κορυφής T_{max} προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Η συνεισφορά του όρου αυτού

είναι ανάλογη της σταθεράς χρόνου της διάταξης RC_s και μειώνεται, ως εκ τούτου, με μείωση της θερμικής αντίστασης R και της μάζας του δοκιμίου.

Είναι ενδιαφέρον να παρατηρηθεί ότι η θερμική αντίσταση R μπορεί να μειωθεί σημαντικά και ο τρίτος όρος στη δεξιά πλευρά της εξ. (2.11) να αγνοηθεί, χωρίς καμιά επίδραση στην ευαισθησία της μεθόδου. Αυτό δεν ισχύει στην περίπτωση του θερμογράμματος DTA, όπου, όπως προκύπτει από την εξίσωση (2.6), η ευαισθησία εξαρτάται από τη θερμική αντίσταση R ($\Delta T \sim R$).

Για τον υπολογισμό της ειδικής θερμότητας του δοκιμίου υπό σταθερή πίεση $C_{p,s}$ από μετρήσεις DSC ακολουθείται η εξής διαδικασία. Αν η ΔQ είναι η διαφορά στη θερμοχωρητικότητα των δύο κυψελίδων, τότε η ροή θερμότητας Q που μετράται, όταν οι δύο κυψελίδες είναι άδειες, είναι

$$Q_1 = K\Delta Q \quad (2.12)$$

όπου K μια σταθερά που χαρακτηρίζει την πειραματική διάταξη. Αν η μέτρηση επαναληφθεί με το δοκίμιο στην θέση του και, ως εκ τούτου, τη διαφορά θερμοχωρητικότητας μεταξύ των δύο κυψελίδων ίση με $\Delta Q + m_s C_{p,s}$, όπου m_s η μάζα του δοκιμίου, τότε η ροή θερμότητας που μετράται είναι

$$Q_2 = K(\Delta Q + m_s C_{p,s}) \quad (2.13)$$

Σε μια τρίτη μέτρηση με ένα υλικό βαθμονόμησης (c) αντί του δοκιμίου, μετράται η ροή θερμότητας

$$Q_3 = K(\Delta Q + m_c C_{p,c}) \quad (2.14)$$

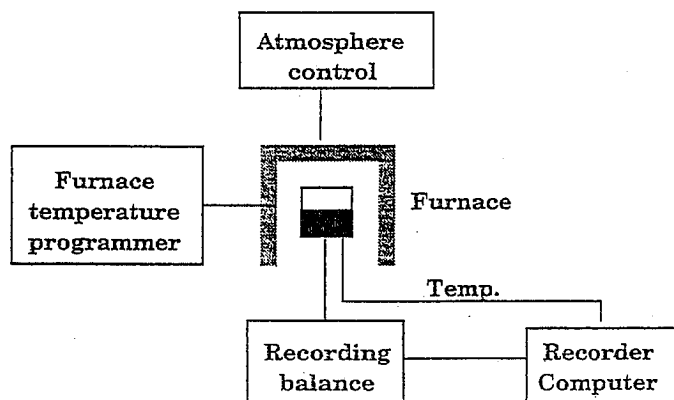
Από τις εξισώσεις (2.12), (2.13) και (2.14) προκύπτει

$$C_{p,s} = \frac{(Q_2 - Q_1)m_c C_{p,c}}{(Q_3 - Q_1)m_s} \quad (2.15)$$

Με την εξίσωση (2.15) προκύπτει από τις μετρήσεις DSC $C_{p,s}$ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Μεταβολές ενθαλπίας λαμβάνονται τότε με ολοκλήρωση της συνάρτησης αυτής.

2.5 Θερμοβαρυτική ανάλυση (thermogravimetry, TG)

Στη θερμοβαρυτική ανάλυση μετράται η μεταβολή μάζας του δοκιμίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε ένα πείραμα θέρμανσης του δοκιμίου (συνήθως με γραμμικό ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του) (scanning mode) ή ως συνάρτηση του χρόνου σε ένα πείραμα, στο οποίο η θερμοκρασία του δοκιμίου διατηρείται σταθερή (isothermal mode). Η πρώτη μοντέρνα διάταξη θερμοβαρυτικής ανάλυσης, που περιελάμβανε θερμοζυγό, παρουσιάστηκε το 1915 (Honda), ενώ ο αυτόματος θερμοζυγός εισήχθη το 1963 από τους Cahn και Schultz.

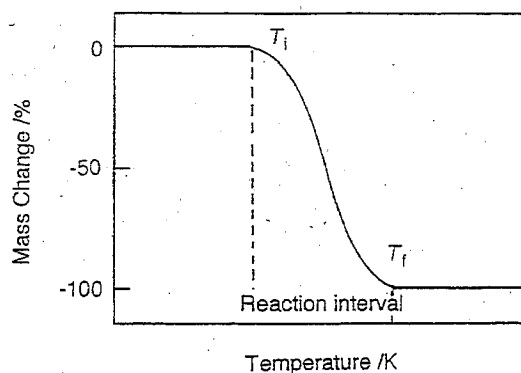


Σχ.2.10. Μπλοκ-διάγραμμα μιας τυπικής διάταξης θερμοβαρυτικής ανάλυσης [2.3]

Στο Σχ. 2.10 παρουσιάζεται σχηματικά μια τυπική διάταξη θερμοβαρυτικής ανάλυσης. Αποτελείται από ένα φούρνο, ένα θερμοζυγό για την καταγραφή της μάζας του δοκιμίου, μία μονάδα ρύθμισης της θερμοκρασίας του φούρνου, μία μονάδα ελέγχου της ατμόσφαιρας στο φούρνο και έναν υπολογιστή για τη συλλογή και ανάλυση των δεδομένων. Η περιοχή θερμοκρασιών μέτρησης εκτείνεται χωρίς ιδιαίτερα προβλήματα μέχρι 2400°C ή περισσότερο, ενώ η

ευαισθησία ενός μοντέρνου θερμοζυγού είναι της τάξης των μερικών μg .

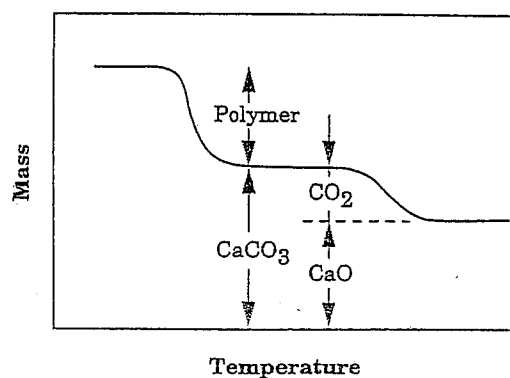
Η θερμοβαρυτική ανάλυση χρησιμοποιείται για τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας και της αποδόμησης υλικών. Υπάρχουν πολλές θερμικές διεργασίες που δεν επιφέρουν μεταβολή της μάζας ενός υλικού (π.χ. τήξη, κρυστάλλωση, υαλώδης μετάβαση), αλλά και πολλές άλλες συνυφασμένες με μεταβολή μάζας του υλικού, όπως είναι η εκρόφηση (desorption) ή η εισρόφηση (absorption), π.χ. υδρατμών, η εξάχνωση (sublimation), η εξάτμιση (vaporization), η οξείδωση, η αναγωγή και η διάσπαση. Οι φυσικοχημικές διεργασίες που επιτελούνται σε ένα υλικό και η συνεπακόλουθη μεταβολή μάζας εξαρτώνται σημαντικά από τις πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής της μέτρησης, όπως είναι η μάζα, ο όγκος και η μορφή του δοκιμίου, η φύση και το σχήμα της κυψελίδας, στην οποία τοποθετείται το δοκίμιο, η ατμόσφαιρα στο φούρνο (είδος αερίου και πίεση) και ο ρυθμός θέρμανσης. Η επίδραση των πειραματικών συνθηκών θα μελετηθεί αργότερα.



Σχ. 2.11. Θερμόγραμμα θερμοβαρυτικής ανάλυσης για μια διεργασία αντίδρασης ενός βήματα, σχηματικά [2.1]

Ένα τυπικό θερμογράμμα θερμοβαρυτικής ανάλυσης (θερμογράμμα TG) παρουσιάζει την (ποσοστιαία, συνήθως) μεταβολή μάζας Δm στον κάθετο και τη θερμοκρασία ή χρόνο στον οριζόντιο άξονα. Το Σχ. 2.11 παρουσιάζει

σχηματικά ένα τυπικό θερμόγραμμα TG για μια διεργασία αντίδρασης ενός βήματος (one-stage reaction process) σε ένα πείραμα θέρμανσης. Η αντίδραση χαρακτηρίζεται από δύο θερμοκρασίες, μία αρχική T_i (i για initial) και μία τελική T_f (f για final). Μεταβολή μάζας παρατηρείται μόνο μεταξύ των θερμοκρασιών T_i και T_f . Το Σχ. 2.12 παρουσιάζει, επίσης σχηματικά, ένα θερμόγραμμα που λαμβάνεται κατά τη θέρμανση ενός σύνθετου υλικού που αποτελείται από πολυμερική μήτρα και εγκλείσματα ανθρακικού ασβεστίου. Παρατηρούνται δύο βήματα μεταβολής της μάζας του υλικού: αποδόμηση του πολυμερούς σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και διάσπαση του $CaCO_3$ σε CaO και CO_2 (που διαφεύγει) σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Περισσότερα (πραγματικά) παραδείγματα θα δοθούν στο τέλος αυτού του κεφαλαίου.



Σχ. 2.12 Θερμόγραμμα θερμοβαρυτικής ανάλυσης ενός σύνθετου πολυμερούς-ανθρακικού ασβεστίου, σχηματικά [2.3]

Για πληρέστερη μελέτη των φυσικοχημικών διεργασιών που καθορίζουν τη θερμική σταθερότητα ενός υλικού προσφέρεται ιδιαίτερα ο συνδυασμός της θερμοβαρυτικής ανάλυσης με άλλες τεχνικές σε μια σύνθετη διάταξη. Στο εμπόριο προσφέρονται διατάξεις που συνδυάζουν τις τεχνικές της θερμοβαρυτικής ανάλυσης και της διαφορικής θερμικής ανάλυσης, καθώς και διατάξεις που συνδυάζουν τη θερμοβαρυτική ανάλυση με τεχνικές για τη μελέτη των

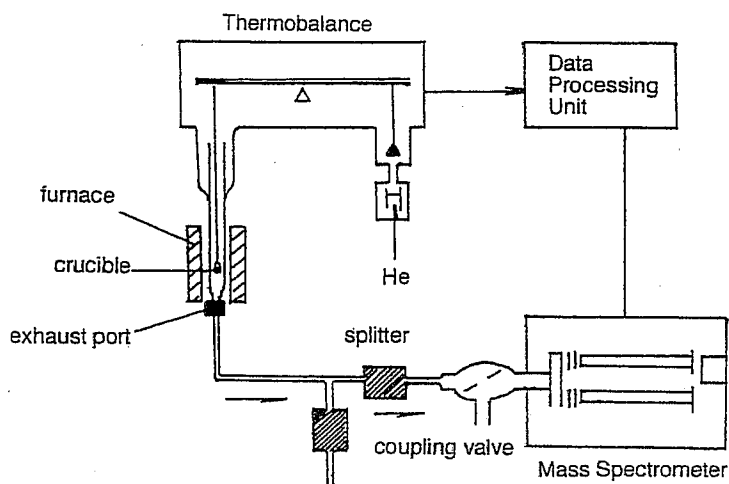
αερίων που εκλύονται (evolved gas analysis, EGA): φασματογραφία μάζας (TG-MS), φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (TG-FTIR) και χρωματογραφία αέριας μάζας (TG-GC). Το Σχ. 2.13 παρουσιάζει σχηματικά μια διάταξη θερμοβαρυτικής ανάλυσης-φασματοσκοπίας μάζας (TG-MS) και το Σχ. 2.14 μια διάταξη θερμοβαρυτικής ανάλυσης-διαφορικής θερμικής ανάλυσης-φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (TG-DTA-FTIR).

2.5.1 Διατάξεις θερμοβαρυτικής ανάλυσης

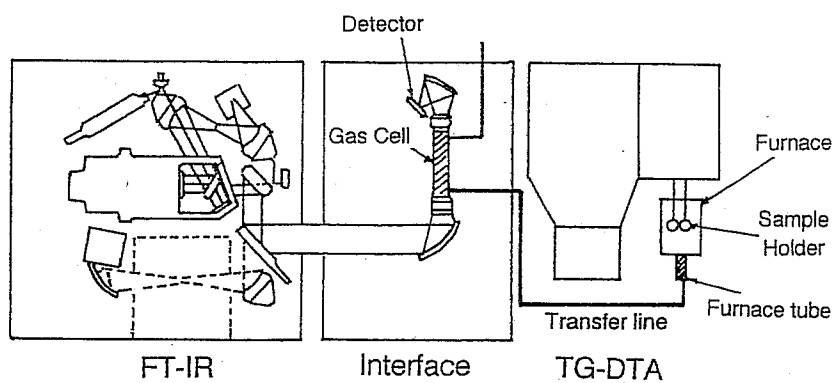
Το Σχ. 2.15 δείχνει διάφορους τύπους μικροζυγών που χρησιμοποιούνται σε διατάξεις TG.

Ο φούρνος της διάταξης TG συνήθως θερμαίνεται με θερμοαντίσταση, μπορεί όμως να είναι και φούρνος υπερύθρου. Η θερμοχωρητικότητα του φούρνου πρέπει να είναι όσο γίνεται μικρότερη, για να επιτυγχάνεται γρήγορη θέρμανση με τον επιθυμητό ρυθμό και να ελαχιστοποιείται η διαφορά μεταξύ της πραγματικής θερμοκρασίας του δοκιμίου και της προγραμματισθείσας θερμοκρασίας. Ο φούρνος πρέπει να έχει μία θερμή ζώνη ομοιόμορφης θερμοκρασίας, στην οποία βρίσκεται το δοκίμιο σε μία χοάνη. Πρέπει επίσης να λαμβάνεται μέριμνα ώστε να μην επηρεάζεται ο μηχανισμός του μικροζυγού από το φούρνο. Το Σχ. 2.16 δείχνει διάφορες διατάξεις φούρνου-μικροζυγού που χρησιμοποιούνται συχνά.

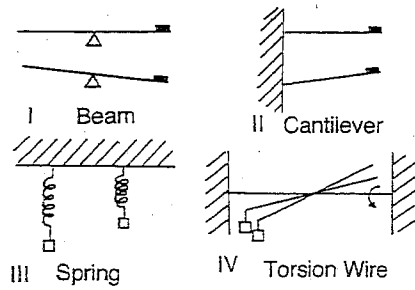
Χρειάζεται να ληφθεί ειδική μέριμνα, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας του δοκιμίου T_s και της θερμοκρασίας του φούρνου T_f . Η θερμοκρασία T_f μπορεί να μετρηθεί με ένα θερμοστοιχείο (ή έναν άλλο αισθητήρα θερμοκρασίας) τοποθετημένο μέσα στη θερμή ζώνη του φούρνου. Το θερμοστοιχείο που μετρά τη θερμοκρασία του δοκιμίου δεν είναι συνήθως σε άμεση επαφή με το δοκίμιο, για λόγους που συνδέονται με τη λειτουργία του μικροζυγού, και τελικά μετρά, ως εκ τούτου, τη θερμοκρασία της ατμόσφαιρας πολύ κοντά στο δοκίμιο. Το Σχ. 2.17 δείχνει διάφορες δυνατές διατάξεις



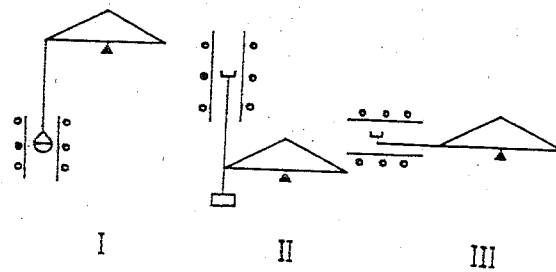
Σχ. 2.13. Διάγραμμα μιας διάταξης θερμοβαρυτικής ανάλυσης-φασματοσκοπίας μάζας (TG-MS). Η διχάλωση (splitter) χρειάζεται γιατί ένα μικρό μόνο μέρος των αερίων που εκλύεται χρειάζεται να αναλυθεί (μεγάλη ευαισθησία του φασματογράφου μάζας), ενώ η βαλβίδα προστατεύει το χώρο υψηλού κενού του φασματογράφου μάζας [2.1]



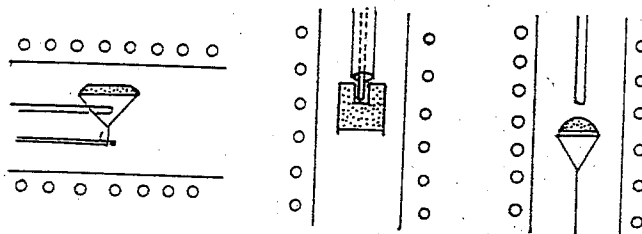
Σχ. 2.14. Διάγραμμα μιας διάταξης θερμοβαρυτικής ανάλυσης - διαφορικής θερμικής ανάλυσης - φασματοσκοπίας υπερέυθρου με μετασχηματισμό Fourier (TG-DTA-FTIR) [2.1]



Σχ. 2.15. Διάφοροι τύποι μικροζυγών: δοκού (I), προεξοχής (II), ελατηρίου (III), σύρματος στρέψης (IV) [2.1]



Σχ. 2.16. Διατάξεις μικροζυγού-φούρνου [2.1]



Σχ. 2.17. Διατάξεις δοκιμίου - θερμοστοιχείου [2.1]

δοκιμίου-θερμοστοιχείου.

Η φύση του αερίου στο χώρο που βρίσκεται το δοκίμιο επηρεάζει τη μέτρηση της θερμοκρασίας του δοκιμίου. Ο Πίνακας 2.3 δίνει πληροφορίες για τη θερμική αγωγιμότητα διαφόρων αερίων που χρησιμοποιούνται σε διατάξεις TG. Η υπεροχή του He είναι προφανής: ένα θερμοστοιχείο σε απόσταση 5 mm από το δοκίμιο μετρά μια θερμοκρασία κατά 10 K περίπου μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία στην επιφάνεια του δοκιμίου σε ατμόσφαιρα αέρα υπό κανονική πίεση και μόνο κατά 1 K περίπου μεγαλύτερη σε ατμόσφαιρα He υπό τις ίδιες κατά τα άλλα συνθήκες.

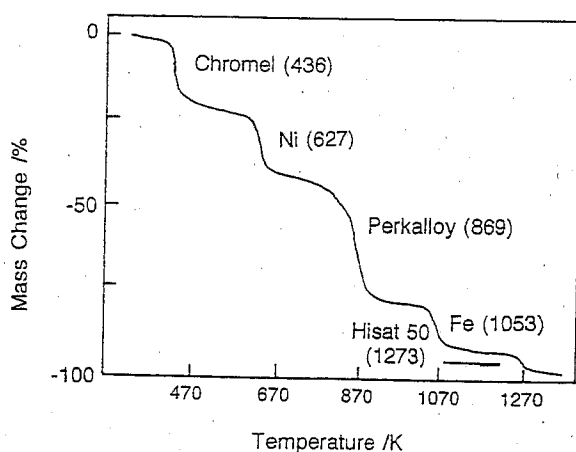
Μια συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος βαθμονόμησης μιας διάταξης TG χρησιμοποιεί σιδηρομαγνητικά υλικά. Αν ένα τέτοιο υλικό τοποθετηθεί στη χοάνη της διάταξης και η διάταξη βρίσκεται σε ένα σταθερό μαγνητικό πεδίο, τότε η ένδειξη του μικροζυγού σε χαμηλή θερμοκρασία, όπου το υλικό είναι σιδηρομαγνητικό, αντιστοιχεί στο άθροισμα της πραγματικής μάζας του υλικού και μιας επιπρόσθετης μαγνητικής μάζας που αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση της μαγνήτισης του υλικού με το μαγνητικό πεδίο. Αν το υλικό θερμανθεί πάνω από τη θερμοκρασία Curie, όπου γίνεται παραμαγνητικό, η μαγνητική μάζα μηδενίζεται και η διάταξη καταγράφει μια απώλεια μάζας. Με περισσότερα, γνωστά σιδηρομαγνητικά υλικά στη χοάνη γίνεται βαθμονόμηση πολλών σημείων, όπως δείχνει το Σχ. 2.18.

Η μάζα, ο όγκος και η μορφή του δοκιμίου επηρεάζουν σημαντικά τη μορφή του θερμογράμματος TG. Το Σχ. 2.19 δείχνει ένα σχετικό παράδειγμα. Οι σημαντικές μεταβολές στα θερμογράμματα TG και DTA γίνονται κατανοητές, αν λάβουμε υπ' όψιν την επίδραση της μορφής του δοκιμίου στην ανταλλαγή μάζας (αέρια που παράγονται) και θερμότητας με το περιβάλλον.

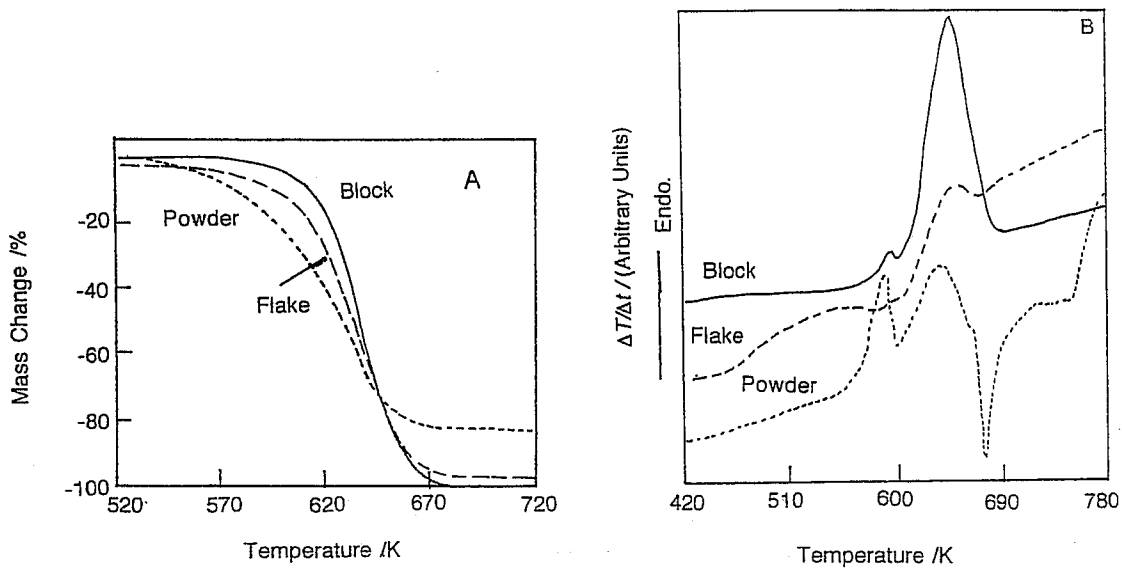
Για την επίδραση του ρυθμού θέρμανσης (και γενικότερα του τρόπου μεταβολής της θερμοκρασίας: γραμμικός ρυθμός θέρμανσης, θέρμανση σε βήματα, μέτρηση σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας) πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν τα εξής: Το δοκίμιο αρχίζει να αποσυντίθεται, όταν η πίεση των αερίων που παρά-

Πίνακας 2.3. Θερμική αγωγιμότητα μερικών αερίων που χρησιμοποιούνται συχνά σε διατάξεις θερμοβαρυτικής ανάλυσης συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης [2.1]

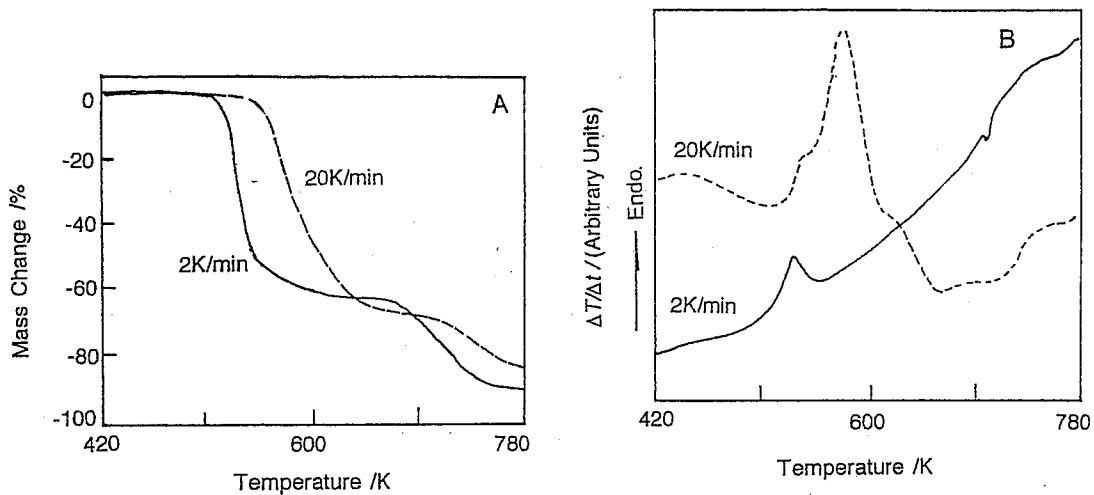
Pressure/MPa	T/K	Thermal conductivity/mW/m K			
		Air	Ar	He	N ₂
0.1	300	26.23	17.77	152.7	25.91
	400	33.28	22.44	188.2	32.49
	500	39.71	26.63	221.2	38.64
1.0	300	26.59	18.09	153.0	26.37
	400	33.54	22.67	188.5	32.83
	500	39.92	26.81	221.4	38.92
10	300	31.21	22.06	156.8	31.48
	400	36.67	25.30	191.2	36.40
	500	42.31	28.79	223.6	41.70



Σχ. 2.18. Βαθμονόμηση πολλών σημείων μιας διάταξης θερμοβαρυτικής ανάλυσης με τη μέθοδο της θερμοκρασίας Curie [2.1]



Σχ. 2.19. Θερμογράμματα θερμοβαρυτικής ανάλυσης (A) και διαφορικής θερμικής ανάλυσης (B) που καταγράφονται ταυτόχρονα με τις δύο τεχνικές σε δοκίμια πολυμεθυλικού μεθακρυλικού εστέρα (PMMA) σε μορφή συμπαγή (block), νιφάδων (flake) και σκόνης (powder). Η μάζα του δοκιμίου είναι 5 mg, ο ρυθμός θέρμανσης 5 K min και η μέτρηση γίνεται σε ατμόσφαιρα ξηρού αζώτου (παροχή 20 ml min) [2.1]

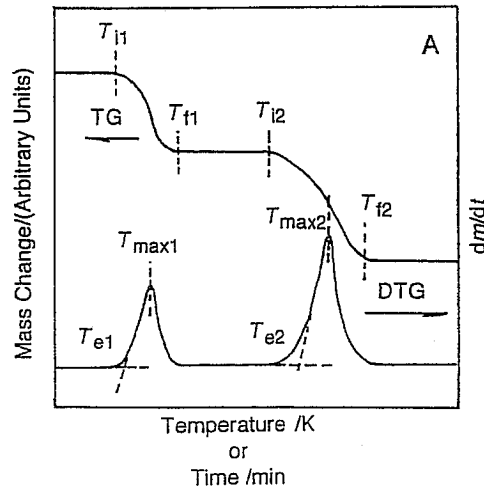


Σχ. 2.20. Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης σε θερμογράμματα θερμοβαρυτικής ανάλυσης (A) και διαφορικής θερμικής ανάλυσης (B) σε σκόνη πολυβινυλοχλωριδίου (PVC), ταυτόχρονη καταγραφή. Οι λοιπές πειραματικές συνθήκες είναι όπως στο Σχ. 2.19 [2.1]

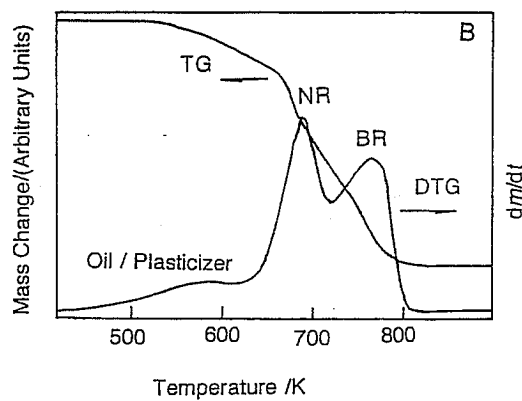
γονται ξεπερνά τη μερική πίεσή τους στο περιβάλλον. Όταν η θερμοκρασία του δοκίμιου φτάσει στη θερμοκρασία, στην οποία ικανοποιείται η συνθήκη αυτή, τότε το δοκίμιο αποσυντίθεται, αν τα αέρια που παράγονται μπορούν ελεύθερα να διαχυθούν και να εγκαταλείψουν το δοκίμιο. Σε μεγάλους ρυθμούς θέρμανσης η ελεύθερη διάχυση εμποδίζεται και η θερμοκρασία αποσύνθεσης αυξάνεται. Ένα σχετικό παράδειγμα παρουσιάζεται στο Σχ. 2.20.

2.5.2 Διαφορική θερμοβαρυτική ανάλυση (derivative thermogravimetry, DTG)

Η διαφορική θερμοβαρυτική ανάλυση είναι μια τεχνική ανάλυσης των θερμογραμμάτων TG, στην οποία η μεταβολή της μάζας με τη θερμοκρασία (dm/dT) παριστάνεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου (Σχ. 2.21). Ένα σημείο καμψής στο θερμογράμμα TG γίνεται ένα μέγιστο στην καμπύλη DTG και μια περιοχή σταθερής μάζας σε TG γίνεται 0 σε DTG. Η επιφάνεια κάτω από μια κορυφή DTG είναι ανάλογη της μεταβολής μάζας και το ύψος της κορυφής δίνει το ρυθμό μεταβολής της μάζας στη θερμοκρασία της κορυφής. Όπως φαίνεται στο Σχ. 2.22, η καμπύλη DTG παρουσιάζει μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα από την καμπύλη TG σε ένα δοκίμιο με αλληλοεπικαλυπτόμενες αντιδράσεις.

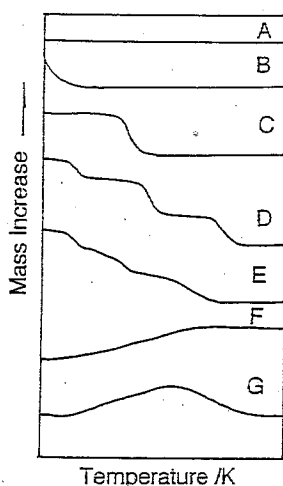


Σχ. 2.21. Θερμόγραμμα TG και το αντίστοιχο θερμογράμμα DTG σε μια διεργασία αποσύνθεσης δύο βημάτων, σχηματικά [2.1]



Σχ. 2.22. Θερμόγραμμα TG και το αντίστοιχο θερμογράμμα DTG αποδόμησης ενός μείγματος φυσικού ελαστικού (natural rubber, NR) και ελαστικού βουταδιενίου (butadiene rubber, BR) που περιέχει λάδι ως πλαστικοποιητή [2.1]

2.5.3 Ταξινόμηση θερμογραμμάτων TG και σύγκριση με DSC



Σχ. 2.23. Ταξινόμηση θερμογραμμάτων TG, σχηματικά [2.1]

Τα θερμογράμματα TG μπορούν να ταξινομηθούν σε 7 διαφορετικές κατηγορίες (Σχ. 2.23)

A: καμιά μεταβολή μάζας, θερμική σταθερότητα

B: σημαντική απώλεια μάζας αρχικά και θερμική σταθερότητα αργότερα, χαρακτηρίζει συνήθως υλικά που περιέχουν πτητικές ουσίες, π.χ. νερό (τότε ένα δεύτερο θερμογράμμα αμέσως μετά το πρώτο πρέπει να δώσει τον τύπο A)

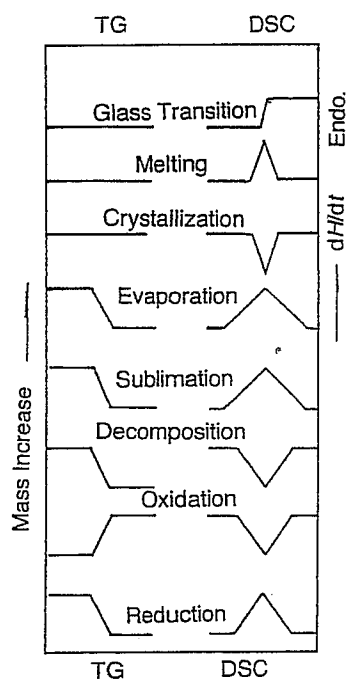
C: αντίδραση αποσύνθεσης ενός βήματος (σταδίου)

D: αντίδραση αποσύνθεσης πολλών βημάτων (σταδίων)

E: αντίδραση αποσύνθεσης πολλών αλληλεπικαλυπτόμενων βημάτων

F: αύξηση μάζας σε ενεργό ατμόσφαιρα, π.χ. οξείδωση

G: παρατηρείται σπάνια, π.χ. επιφανειακή οξείδωση και εν συνεχεία διάσπαση του οξειδίου.



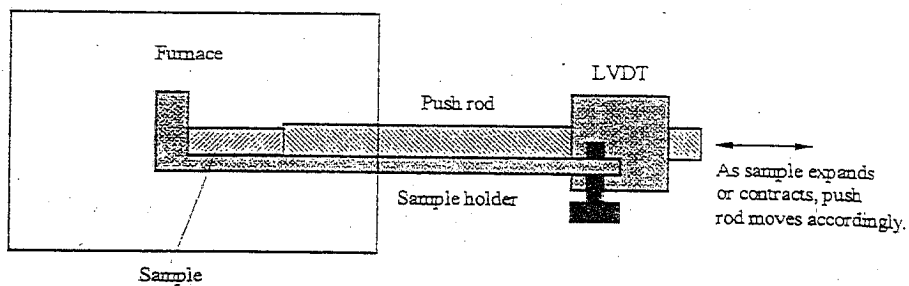
Σχ. 2.24. Σύγκριση θερμογραμμάτων TG και DSC για διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες [2.1]

Στο Σχ. 2.24 συγκρίνονται μεταξύ τους τα θερμογράμματα που λαμβάνονται με τεχνικές TG και DSC για διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες.

2.6 Θερμομηχανική ανάλυση (thermomechanical analysis, TMA)

Η θερμομηχανική ανάλυση έχει αφετηρία της τη θερμική διασταλομετρία (thermodilatometry), τη μέτρηση θερμικών συντελεστών διαστολής, και μετρά μεταβολές στις διαστάσεις ενός δοκιμίου όταν αυτό υποβάλλεται σε ένα ελεγχόμενο πρόγραμμα θερμοκρασίας και σταθερή φόρτιση. Η μέτρηση του θερμικού συντελεστή διαστολής σε συνθήκες μηδενικής φόρτισης είναι μία από τις δυνατότητες που προσφέρει μία διάταξη TMA, ενώ μια άλλη δυνατότητα είναι η μέ-

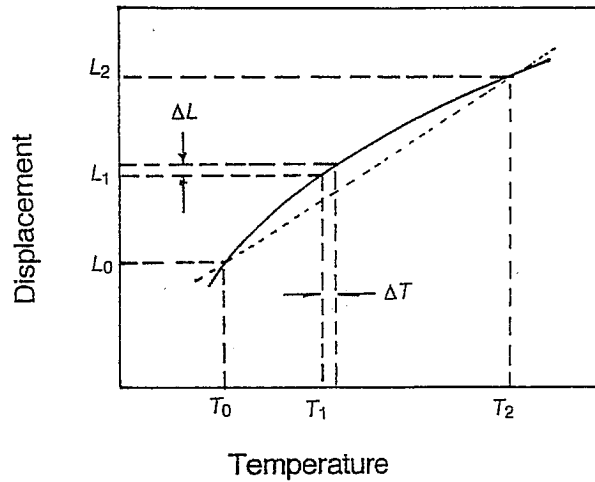
τρηση του μηχανικού μέτρου (modulus) συναρτήσει της θερμοκρασίας. Όταν η μηχανική τάση που εφαρμόζεται είναι εναλλασσόμενη, έχουμε τη δυναμική μηχανική ανάλυση ή δυναμική θερμομηχανική ανάλυση (dynamical mechanical analysis-DMA, dynamical thermomechanical analysis-DTMA), με την οποία θα ασχοληθούμε στην επόμενη ενότητα.



Σχ. 2.25 Διασταλόμετρο, σχηματικά [2.7]

Το Σχ. 2.25 δείχνει ένα διασταλόμετρο. Το δοκίμιο βρίσκεται σε ένα φούρνο σε επαφή με το ένα άκρο μίας ράβδου που προεξέχει έξω από το φούρνο. Το εκτός του φούρνου άλλο άκρο της ράβδου βρίσκεται σε επαφή με μια διάταξη που μπορεί να μετράει τη μετατόπιση της ράβδου με μεγάλη ακρίβεια, όπως είναι ένας γραμμικός μεταβλητός διαφορικός μετασχηματιστής (linear variable differential transformer, LVDT). Η ράβδος θερμαίνεται στο φούρνο με σταθερό ρυθμό και ταυτόχρονα μετράται η μετατόπιση της ράβδου. Από το θερμογράμμα της μετατόπισης (μεταβολής του μήκους της ράβδου) συναρτήσει

της θερμοκρασίας υπολογίζεται ο γραμμικός συντελεστής θερμικής διαστολής.



Σχ. 2.26. Καμπύλη μετατόπισης - θερμοκρασίας και παράμετροι που χρησιμεύουν στον ορισμό του γραμμικού συντελεστή θερμικής διαστολής [2.1]

Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι στη βιβλιογραφία χρησιμοποιούνται τρεις ορισμοί του γραμμικού συντελεστή θερμικής διαστολής. Όταν ένα σώμα θερμαίνεται από τη θερμοκρασία T_1 στη θερμοκρασία T_2 το μήκος του μεταβάλλεται από L_1 σε L_2 (Σχ. 2.26) και ο γραμμικός συντελεστής διαστολής α στη θερμοκρασία T_1 ορίζεται ως

$$\alpha = (1/L_1)[(L_2 - L_1)/(T_2 - T_1)] \quad (2.16)$$

$$\alpha = (1/L_1)(\Delta L/\Delta T) \quad (2.17)$$

Σε πολλά βιβλία και πίνακες χρησιμοποιείται ένας πιο εύχρηστος ορισμός που έχει προταθεί από το Διεθνή Οργανισμό Μέτρων και Σταθμών:

$$\alpha_1 = (1/L_0)[(L_2 - L_1)/(T_2 - T_1)] \quad (2.18)$$

όπου L_0 το μήκος στους 293 K. Ένας τρίτος ορισμός, τέλος, που χρησιμοποιείται συχνά, είναι

$$\alpha_0 = (1/L_0)[(L_2 - L_0)/(T_2 - T_0)] \quad (2.19)$$

όπου T_0 293 K ή η θερμοκρασία δωματίου και L_0 το μήκος σε αυτή τη θερμοκρασία.

Με αυτούς τους τρεις ορισμούς του γραμμικού συντελεστή θερμικής διαστολής υπάρχουν, αντίστοιχα, τρεις ορισμοί του λόγου επιμήκυνσης ε :

$$\varepsilon = (1/L_1)(L_2 - L_1) \quad (2.20)$$

$$\varepsilon_1 = (1/L_0)(L_2 - L_1) \quad (2.21)$$

$$\varepsilon_0 = (1/L_0)(L_2 - L_0) \quad (2.22)$$

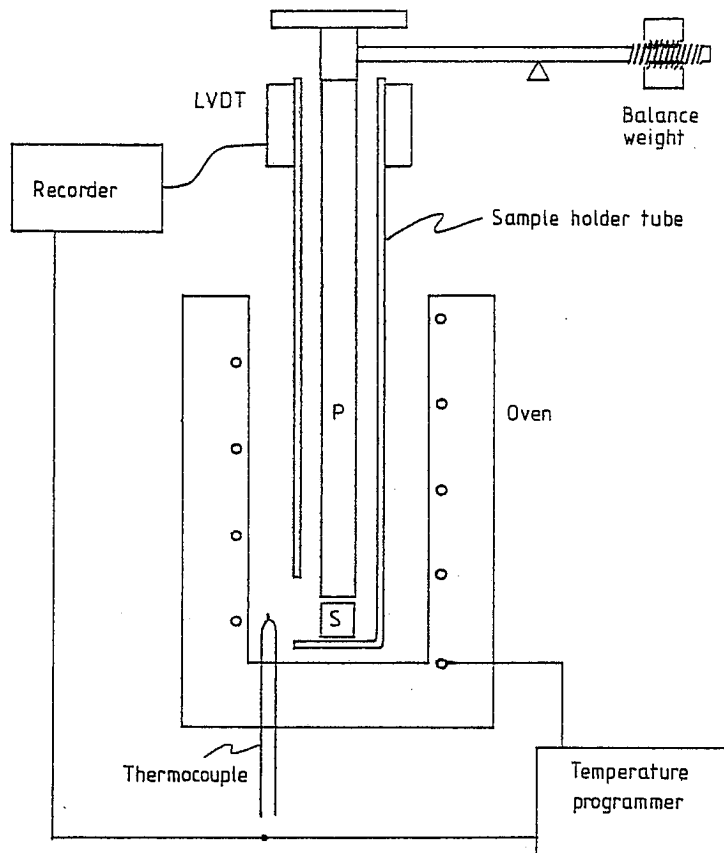
και τρεις ορισμοί του συντελεστή διαστολής όγκου β :

$$\beta = (1/V_1)[(V_2 - V_1)/(T_2 - T_1)] \quad (2.23)$$

$$\beta_1 = (1/V_0)[(V_2 - V_1)/(T_2 - T_1)] \quad (2.24)$$

$$\beta_0 = (1/V_0)[(V_2 - V_1)/(T_2 - T_0)] \quad (2.25)$$

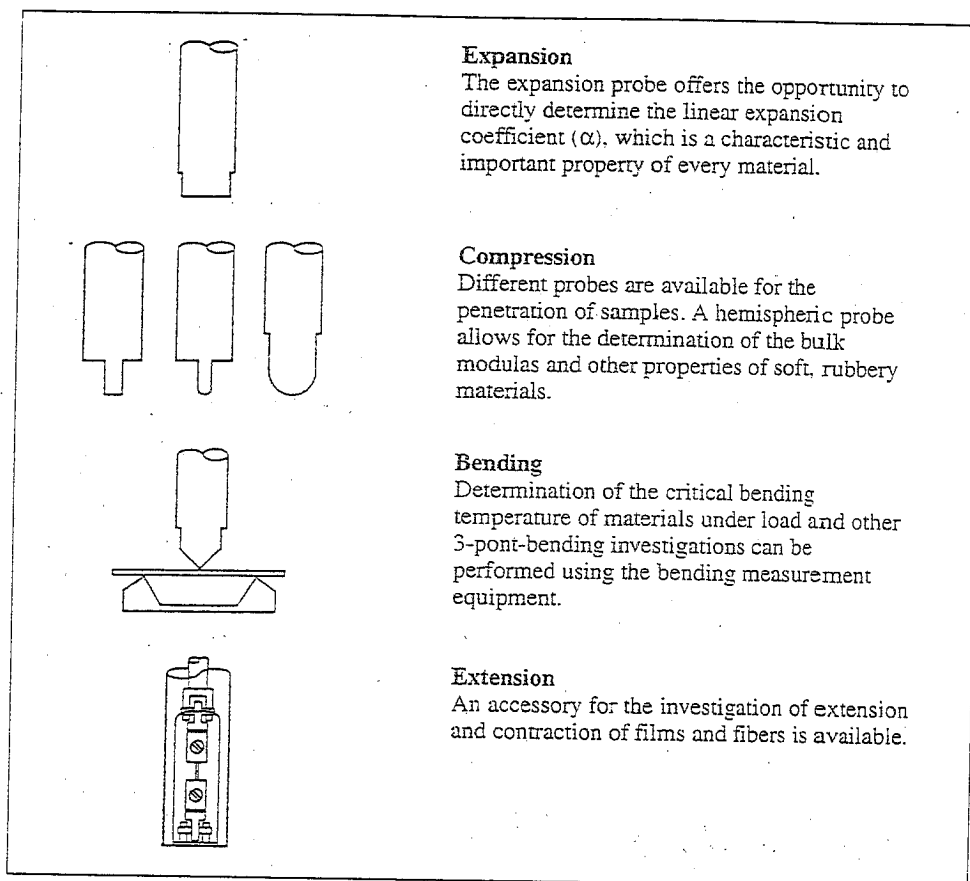
Το Σχ. 2.27 δείχνει το διάγραμμα μιας διάταξης TMA. Η ράβδος (probe) P αποτελείται από χαλαζία, που έχει μικρό συντελεστή θερμικής διαστολής και πρακτικά ανεξάρτητο της θερμοκρασίας σε μεγάλη περιοχή θερμοκρασιών. Στην πιο απλή μορφή της διάταξης το κάτω άκρο της ράβδου είναι επίπεδο και ακουμπά στο δοκίμιο S, τοποθετημένο στη βάση ενός σωλήνα, επίσης από χαλαζία. Στον Πίνακα 2.4 και στο Σχ. 2.28 παρουσιάζονται άλλες μορφές της ράβδου P και, αντίστοιχα, δυνατότητες μιας διάταξης TMA. Το πάνω άκρο της ράβδου είναι σε επαφή με τον πυρήνα ενός γραμμικού μεταβλητού διαφορικού μετασχηματιστή (LVDT) που καταγράφει με ακρίβεια τη θέση της ράβδου. Με μια διάταξη αντιστάθμισης μπορεί να ρυθμισθεί η κάθετη δύναμη στη ράβδο, π.χ. να μηδενισθεί με αντιστάθμιση του βάρους της ράβδου και στη συνέχεια να τοποθετηθεί ένα μικρό βάρος 500 mg ή 1 g στην άνω βάση του, που εξασφαλίζει τη συνεχή επαφή του με το δοκίμιο, αλλά επιτρέπει να αμεληθεί η μικρή ελαστική επιβράχυνση που επιφέρει στο δοκίμιο. Το κάτω μέρος της διάταξης μαζί με το δοκίμιο είναι σε ένα θάλαμο σταθερής θερμο-



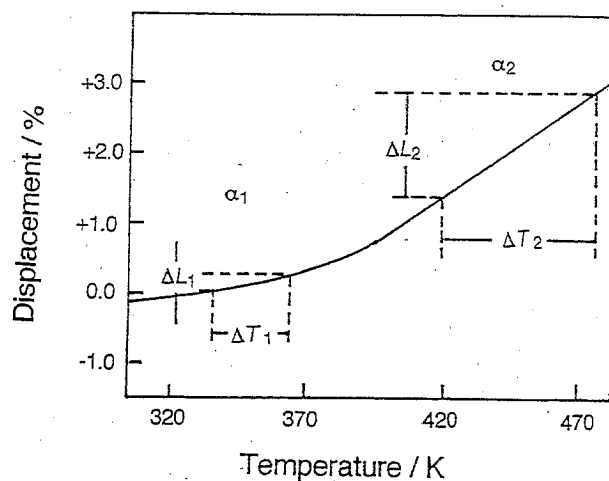
Σχ. 2.27. Διάταξη θερμομηχανικής ανάλυσης, σχηματικά [2.4]

Πίνακας 2.4. Αισθητήρες θερμομηχανικής ανάλυσης και τρόποι παραμόρφωσης για διάφορες εφαρμογές

Sample	Parameter	Probe/deformation mode	
Solid polymer	Linear expansion coefficient	Compression/Expansion	Flexure
	Glass transition temperature		
	Softening temperature		
	Melting temperature		
Film, fibre	Creep, compliance		
	Young's modulus		
	Glass transition temperature		
	Softening temperature		
	Creep, cure		
	Cross-link density		
Thin films, coatings	Young's modulus		
	Glass transition temperature		
	Softening temperature		
	Creep, cure		
	Cross-link density		
Viscous fluids, gels	Hardness		
	Viscosity		
	Gelation		
	Gel-Sol transition		
	Cure, elastic modulus		



Σχ. 2.28. Αισθητήρες (probes) που χρησιμοποιούνται σε διατάξεις θερμομηχανικής ανάλυσης και δυναμικής μηχανικής ανάλυσης της Perkin-Elmer [2.6]



Σχ. 2.29 Υπολογισμός του γραμμικού συντελεστή θερμικής διαστολής α από ένα θερμογράμμα TMA [2.1]

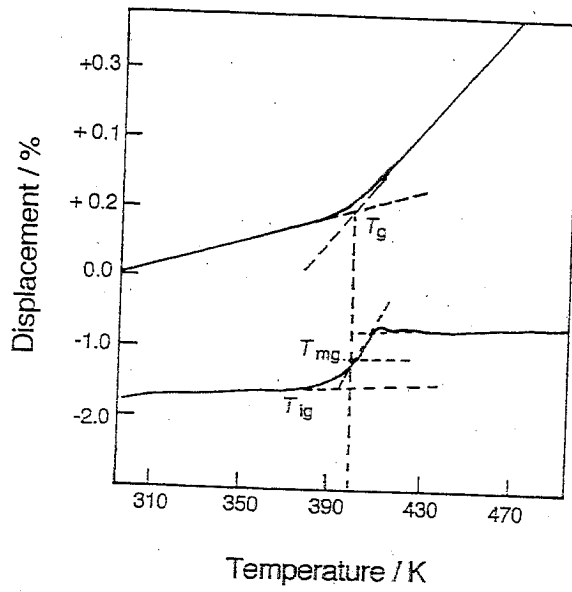
κρασίας (φούρνος και ψύξη συνήθως με υγρό άζωτο), που μετράται με ένα θερμοστοιχείο και ελέγχεται με μια μονάδα ρύθμισης θερμοκρασίας.

Η βαθμονόμηση θερμοκρασίας γίνεται με υλικά αναφοράς (πρότυπα υλικά) γνωστού σημείου τήξης (Πίνακας 2.2), που δίνουν ένα μεγάλο σήμα μετατόπισης στην τήξη τους, και η βαθμονόμηση μετατόπισης με ένα μικρόμετρο. Τα δοκίμια για τη μέτρηση του συντελεστή θερμικής διαστολής έχουν συνήθως μήκος μερικά mm και πρέπει να έχουν επίπεδες και παράλληλες επιφάνειες. Οι ρυθμοί θέρμανσης (ψύξης) είναι $1 - 5 K/min$ και συχνά η μέτρηση γίνεται σε ατμόσφαιρα ξηρού N_2 (ρυθμός ροής $10 - 50 ml/min$).

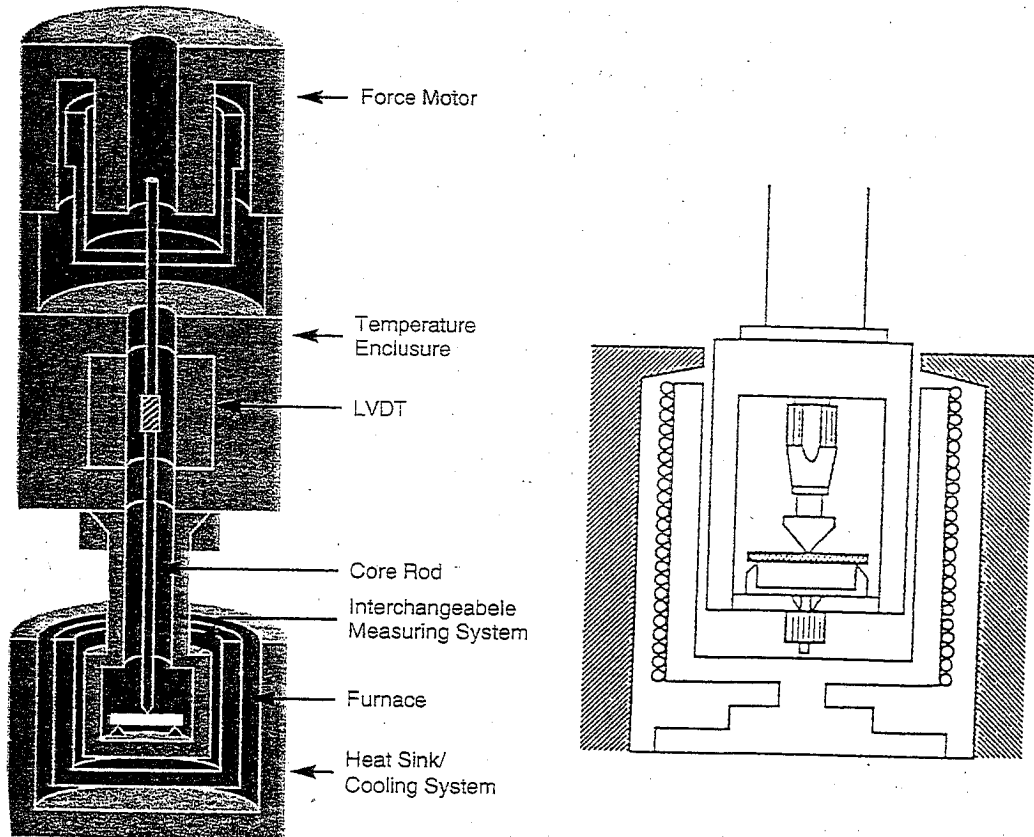
Ο γραμμικός συντελεστής θερμικής διαστολής α υπολογίζεται από την κλίση του θερμογράμματος TMA (μετατόπιση ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, Σχ. 2.29) και είναι γενικά συνάρτηση της θερμοκρασίας. Μια αλλαγή φάσης πρώτης τάξης αποτυπώνεται ως απότομη μεταβολή του συντελεστή θερμικής διαστολής. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ενός πολυμερούς λαμβάνεται, κατά σύμβαση, από την προέκταση και την τομή των ευθύγραμμων τμημάτων στην υαλώδη και στην ελαστική φάση ή ως το σημείο καμπής της παραγώγου της μετατόπισης (T_g και T_{mg} αντίστοιχα στο Σχ. 2.30). Ως μέτρο της T_g μπορεί επίσης να ληφθεί η θερμοκρασία στην οποία το θερμογράμμα αποκλίνει από την ευθύγραμμη μεταβολή ή η παράγωγος του θερμογράμματος γίνεται διάφορη του 0 (T_{ig} στο Σχ. 2.30). Ανάλογα ισχύουν και για μετρήσεις θερμικής διασταλομετρίας με μια διάταξη όπως αυτή του Σχ. 2.25.

2.7 Δυναμική μηχανική ανάλυση (dynamic mechanical analysis, DMA)

Στη δυναμική μηχανική ανάλυση μετράται η τάση και η παραμόρφωση ενός δοκιμίου, στο οποίο εφαρμόζεται μια περιοδικά μεταβαλλόμενη μηχανική φόρτιση. Όταν η μέτρηση γίνεται σε εξάρτηση από τη θερμοκρασία, η τεχνική χαρακτηρίζεται και ως δυναμική μηχανική θερμική ανάλυση ή δυναμική θερ-



Σχ. 2.30. Υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης T_g από ένα θερμογράμμα TMA και από την παράγωγο του θερμογράμματος [2.1]



Σχ. 2.31. Διάταξη DMA της Perkin-Elmer (αριστερά) και ο θάλαμος δοκιμίου της διάταξης, σχηματικά (δεξιά) [2.6]

μομηχανική ανάλυση (dynamic mechanical thermal analysis, DMTA ή dynamic thermomechanical analysis, DTMA), παρ' όλο που συχνά δεν γίνεται η διάκριση αυτή και χρησιμοποιείται ο όρος DMA και όταν η μέτρηση γίνεται συναρτήσει της θερμοκρασίας. Το Σχ. 2.31 παρουσιάζει ένα διάγραμμα μιας διάταξης DMA.

Το Σχ. 2.32 παρουσιάζει τέσσερις συνήθεις τρόπους δόνησης που εφαρμόζονται σε πειράματα DMA: κάμψη με αναστροφή (reversed bending), μονοαξονική τάση με αναστροφή (reversed uniaxial tension), στρέψη (torsion) και διάτμηση (shear). Οι παραμορφώσεις πρέπει να παραμένουν μικρές (μικρότερες του 0.5 %) για να αποφεύγονται μη γραμμικά φαινόμενα.

Αν η μεταβολή της τάσης με το χρόνο είναι (όπως συνήθως επιλέγεται) ημιτονοειδής,

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t \quad (2.26)$$

όπου σ_0 η μέγιστη τάση, ω η κυκλική συχνότητα και t ο χρόνος, η παραμόρφωση $\varepsilon(t)$ καθυστερεί της τάσης κατά γωνία δ

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (2.27)$$

Σε ένα πείραμα εφελκυσμού-θλίψης (Σχ. 2.32b) η τάση και η παραμόρφωση συνδέονται μεταξύ τους με τη σχέση

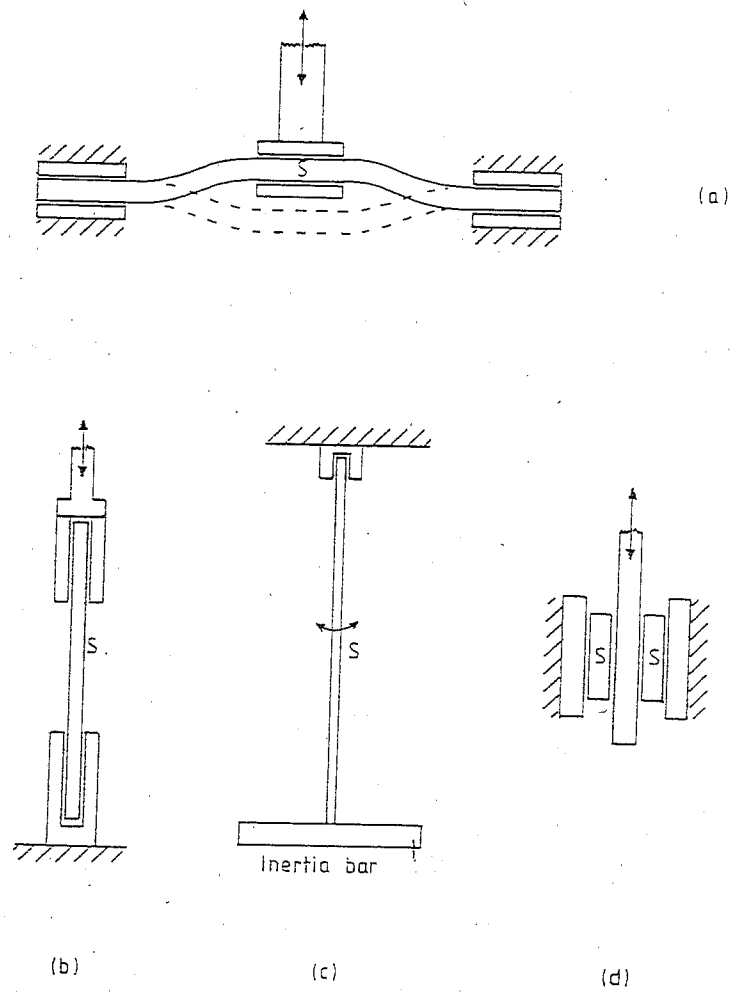
$$\sigma(t) = E^*(\omega)\varepsilon(t) \quad (2.28)$$

όπου $E^*(\omega)$ το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας (μιγαδικό) και

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) \quad (2.29)$$

όπου $E'(\omega)$ το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης και $E''(\omega)$ το δυναμικό μέτρο απωλειών. E' είναι ένα μέτρο της ενέργειας παραμόρφωσης που μπορεί να ανακτηθεί (ελαστική συμπεριφορά), ενώ E'' συνδέεται με την απόρροφηση ενέργειας και τη μετατροπή της σε θερμότητα. Για τη γωνία φάσης δ ισχύει

$$\tan \delta = E''/E' \quad (2.30)$$



Σχ. 2.32. Δυνατότητες φόρτισης σε μετρήσεις δυναμικής μηχανικής ανάλυσης: (a) διπλή προεξοχή (κάμψη με αναστροφή), (b) μονοαξονική τάση με αναστροφή, (c) εκκρεμές στρέψης, (d) διάτμηση [2.4]

δηλαδή η εφαπτομένη απωλειών ($\tan\delta$) είναι το πηλίκο της ενέργειας που καταναλώνεται ανά περίοδο προς την ενέργεια που αποθηκεύεται. Αντίστοιχες σχέσεις ισχύουν για το μέτρο διάτμησης $G''(\omega)$ που μετράται με τις διατάξεις του Σχ. 2.32 c και d. Αν π.χ. χρησιμοποιείται ένα εκκρεμές στρέψης, όπου το προς μελέτην υλικό αποτελεί τη ράβδο του εκκρεμούς (Σχ. 2.32c), τότε

$$G''(\omega) = \frac{2lM\omega^2}{\pi r^4} \quad (2.31)$$

και

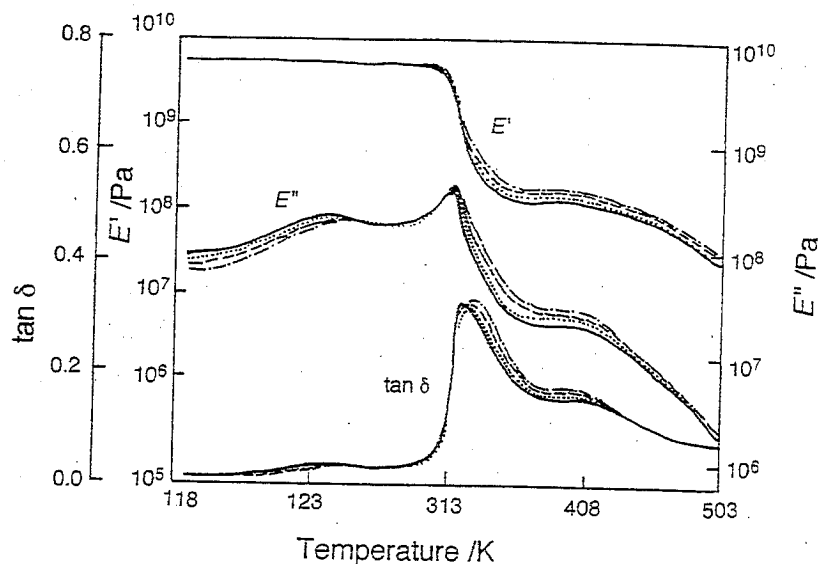
$$G''(\omega) = \frac{2l^2 M}{\pi r^4} \omega^2 \frac{\Lambda}{\pi} \quad (2.32)$$

όπου l το μήκος ράβδου-δοκιμίου, M η ροπή αδράνειας της οριζόντιας ράβδου αδράνειας, ω η κυκλική συχνότητα ταλάντωσης, r η ακτίνα της ράβδου-δοκιμίου και Λ ο λογαριθμικός συντελεστής απόσβεσης,

$$\Lambda = \frac{1}{k} \ln\left(\frac{A_n}{A_n + k}\right) \quad (2.33)$$

όπου k ο αριθμός ταλαντώσεων και A_i το πλάτος της ταλάντωσης με αριθμό i . Η κυκλική συχνότητα ω της ταλάντωσης μπορεί να μεταβληθεί σε μικρή σχετικά περιοχή, 0.01-50 Hz, με μεταβολή της ροπής αδράνειας M της ράβδου αδράνειας. Σε μια διάταξη εξαναγκασμένης ταλάντωσης τύπου εφελκυσμού-θλίψης τα όρια μεταβολής της συχνότητας είναι κάπως ευρύτερα. Επειδή η συχνότητα της μέτρησης μπορεί να μεταβάλλεται, η τεχνική DMA χαρακτηρίζεται συχνά ως φασματοσκοπική (φασματοσκοπία δυναμικής μηχανικής ανάλυσης, DMA spectroscopy). Η θερμοκρασία μεταβάλλεται γενικά στην

περιοχή 100 K (υγρό άζωτο)-1300 K.



Σχ. 2.33. Θερμόγραμμα DMA σε πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) σε συχνότητες 0.5 (—), 1.0 (···), 5.0 (- - -) και 10.0 (- . . . -) Hz [2.1]

Το Σχ. 2.33 παρουσιάζει ένα παράδειγμα μετρήσεων DMA: E' , E'' και $\tan \delta$ σε ένα πολυμερές, πολυβινυλική αλκοόλη (polyvinyl alcohol, PVA) στην περιοχή θερμοκρασιών 100-500 K σε διάφορες συχνότητες. Η διαδικασία που ακολουθείται σε τέτοιες μετρήσεις είναι να σαρώνεται η θερμοκρασία σε σταθερή συχνότητα και να επαναλαμβάνεται η μέτρηση σε διάφορες συχνότητες. Η πιο εντυπωσιακή μεταβολή στο Σχ. 2.33 παρατηρείται στην περιοχή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης στους 320 K περίπου: το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται σημαντικά, κατά 2-3 τάξεις μεγέθους στην ελαστική φάση σε σύγκριση με την υαλώδη φάση, ενώ E'' και $\tan \delta$ παρουσιάζουν κορυφές στην περιοχή της μετάβασης. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (στην υαλώδη φάση) τα θερμογράμματα DMA παρουσιάζουν κορυφές των E'' και $\tan \delta$ που οφείλονται σε δευτερεύοντες, τοπικούς μηχανισμούς χαλάρωσης (π.χ. στους 130 K περίπου στο Σχ. 2.33), οι οποίοι δεν μπορούν να ανιχνευθούν με τεχνικές

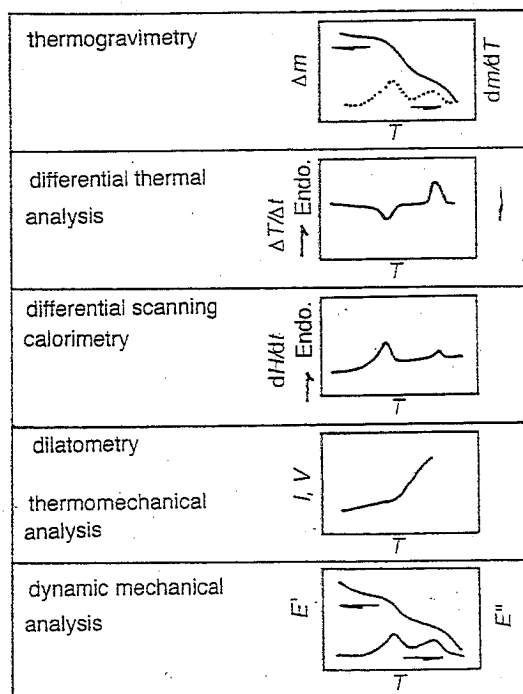
DTA και DSC (δεν αντιστοιχούν σε αλλαγές φάσης). Θα αναφερθούμε εκτενέστερα σε τέτοιους μηχανισμούς μοριακής κινητικότητας με αφορμή τεχνικές που επιτρέπουν μετρήσεις σε μια ευρύτερη περιοχή συχνοτήτων, όπως είναι οι τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας.

2.8 Εφαρμογές θερμικής ανάλυσης

Στην ενότητα αυτή θα παρουσιάσουμε μερικά παραδείγματα εφαρμογών των τεχνικών θερμικής ανάλυσης για το χαρακτηρισμό και τη μελέτη διαφόρων τεχνολογικών υλικών. Σε μερικές περιπτώσεις θα αναφερθούμε με συντομία στις φυσικοχημικές διεργασίες που μπορούν να ερμηνεύσουν τα πειραματικά αποτελέσματα που παραθέτουμε. Η λεπτομερής μελέτη των φυσικοχημικών αυτών διεργασιών δεν είναι πάντως το αντικείμενο που μας απασχολεί εδώ.

Πριν από τα παραδείγματα παραθέτουμε δύο σχήματα, που αποτελούν, κατά κάποιο τρόπο, περίληψη και προέκταση θεμάτων που συζητήσαμε σε αυτό το κεφάλαιο. Το Σχ. 2.34 δείχνει χαρακτηριστικά θερμογράμματα που λαμβάνονται με τις διάφορες τεχνικές θερμικής ανάλυσης χωρίς αναφορά στις διεργασίες που καταγράφονται. Το Σχ. 2.35 καλύπτει, κατά κάποιο τρόπο, το κενό αυτό, αφού αναφέρεται στο πώς αποτυπώνονται σχηματικά διάφορες διεργασίες (σε κάποιες από τις οποίες δεν έχουμε αναφερθεί - βλέπε βιβλιογραφία)

στις διάφορες τεχνικές θερμικής ανάλυσης.



Σχ. 2.34. Χαρακτηριστικά θερμογράμματα τεχνικών θερμικής ανάλυσης [2.1]

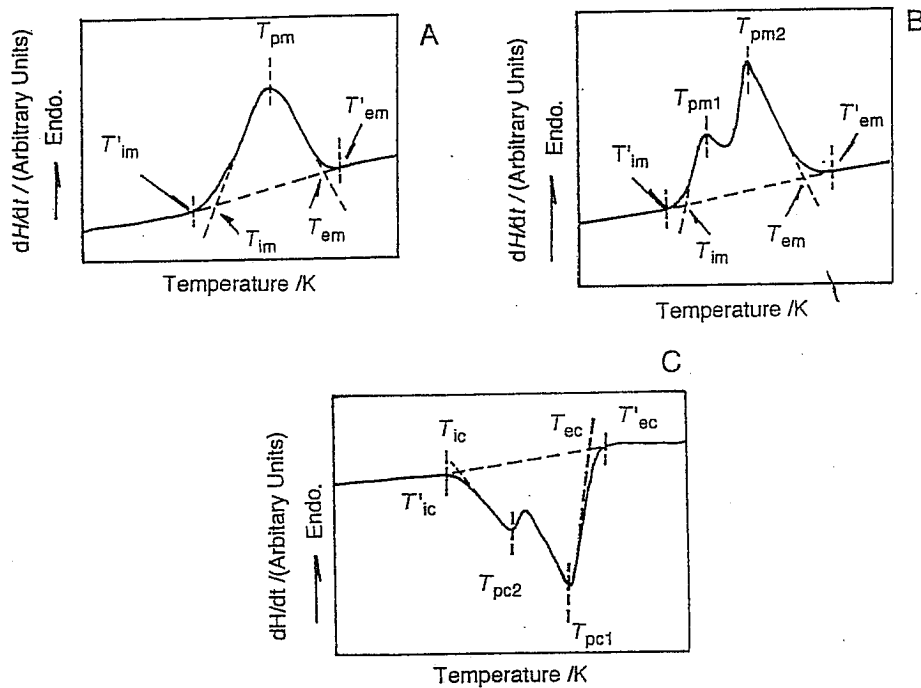
2.8.1 Τήξη και κρυστάλλωση (αλλαγές φάσης πρώτης τάξης)

Σε θερμογράμματα DTA και DSC η τήξη και η κρυστάλλωση, που είναι θερμοδυναμικές αλλαγές φάσης πρώτης τάξης, αποτυπώνονται ως ενδόθερμες και εξώθερμες κορυφές αντίστοιχα (Σχ. 2.4). Αυτό ισχύει και για αλλαγές φάσης πρώτης τάξης μεταξύ διαφορετικών κρυσταλλικών μορφών. Σε θερμογράμματα διασταλομετρίας και TMA οι αλλαγές φάσης πρώτης τάξης αποτυπώνονται ως απότομες μεταβολές στις διαστάσεις του δοκιμίου.

Το Σχ. 2.36 δείχνει πώς ορίζονται οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης σε θερμογράμματα DTA και DSC. Οι δείκτες m και c

		Methods			
Quality of sample	Process	Thermo-gravimetry	Differential Scanning Calorimeter	Thermo-mechanical Analysis	Dynamic-mechanical Analysis
		TG (loss in weight)	DSC ▽ exothermic	TMA ▲ expansion	DMA E' tan δ
Solid	Melting	—	∩	—	∩
- Crystalline - Semi-crystalline	Recrystallization	—	∪	⊖	∩
	Sublimation	∩	∩	∩	∩
	Solid-solid transition	—	∩	∩⊖	∩⊖
- Amorphous - Semi-crystalline	Glass transition	—	∩	∩	∩
	Softening without Tg	—	—	∩	∩
	Post-crosslinking	—	∪	∩	∩
- General	Decomposition (Cracking)	∩	∪	∩⊖	∩
	Ligand release	∩	∩	∩	∩
Liquids	Evaporation	∩	∩	—	—
Unspecific	Chemical reactions	∩⊖	∩∪	—	—
	Determination of concentration	∩	∩	—	Under certain circumstances

Σχ. 2.35. Αποτύπωση διαφόρων φυσικοχημικών διεργασιών σε θερμογράμματα τεχνικών θερμικής ανάλυσης [2.6]



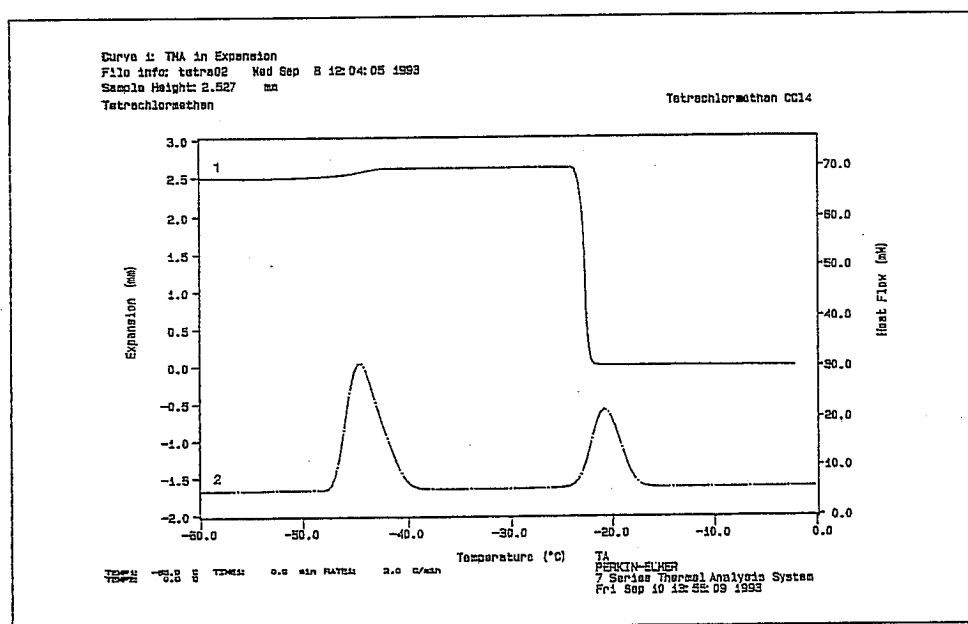
Σχ. 2.36. Ορισμός χαρακτηριστικών θερμοκρασιών τήξης και κρυστάλλωσης σε θερμογράμματα DSC τήξης (A), τήξης με δύο κορυφές (B), κρυστάλλωσης με δύο κορυφές (C) [2.1]

υποδεικνύουν τήξη και κρυστάλλωση αντίστοιχα. Οι δείκτες i , p και e αναφέρονται στις θερμοκρασίες έναρξης, κορυφής και λήξης αντίστοιχα. Η θερμοκρασία έναρξης T'_{im} είναι η θερμοκρασία στην οποία το θερμογράμμα αρχίζει να αποκλίνει από την ευθεία γραμμή βάσης του οργάνου (baseline). Η θερμοκρασία T_{im} ορίζεται από την τομή της προέκτασης της επαπτομένης με τη μέγιστη κλίση ανόδου και της προέκτασης της γραμμής βάσης του οργάνου. Αντίστοιχα ισχύουν και για τις θερμοκρασίες λήξης, καθώς και για τις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες στα θερμογράμματα με τις διπλές κορυφές. Μια διπλή κορυφή τήξης μπορεί να οφείλεται στην παρουσία δύο ειδών κρυσταλλιτών διαφορετικής ποιότητας κρυστάλλωσης. Οι πιο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης είναι βέβαια αυτές των κορυφών.

Οι θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης εξαρτώνται συχνά από τη θερμική προϊστορία του δοκιμίου, ιδιαίτερα σε πολυμερή, και συχνά μελετώνται συναρτήσει της προϊστορίας αυτής (π.χ. θερμική κατεργασία, ανόπτηση, γήρανση). Όταν θέλουμε να "σβήσουμε" τη θερμική προϊστορία και να μελετήσουμε το παρθενικό δοκίμιο (οι πληροφορίες που δίνονται σε πίνακες αναφέρονται σε αυτή την περίπτωση), μπορούμε να ακολουθήσουμε την εξής διαδικασία. Θερμαίνουμε το δοκίμιο από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι 30-50 K πάνω από τη θερμοκρασία τήξης με $10K/min$, το διατηρούμε σε αυτή τη θερμοκρασία περίπου 10 min και στη συνέχεια το ψύχουμε με $10K/min$ μέχρι 50 K κάτω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Για τη μέτρηση, που γίνεται στη συνέχεια, η θερμική προϊστορία είναι αυτή που επιβάλαμε, δηλαδή μία πρότυπη.

Ο υπολογισμός της ενθαλπίας μετάβασης ΔH γίνεται συνήθως από την επιφάνεια κάτω από την κορυφή μετάβασης του θερμογράμματος DSC. Ο υπολογισμός της από το αντίστοιχο θερμογράμμα DTA παρουσιάζει αρκετές δυσκολίες και προβλήματα που συζητήθηκαν στην ενότητα 2.4.1. Η μέθοδος που συνήθως χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του ΔH από την επιφάνεια της κορυφής DSC βασίζεται στη βαθμονόμηση της διάταξης με πρότυπα υλικά ανα-

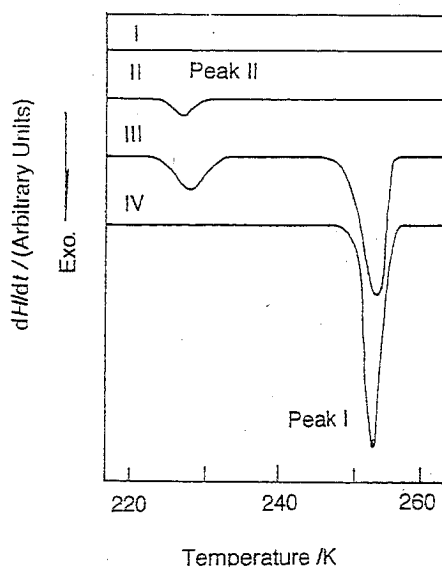
φοράς με θερμοκρασίες τήξης που καλύπτουν μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και γνωστές ενθαλπίες τήξης (Πίνακας 2.2).



Σχ. 2.37. Θερμογράμματα TMA (1) και DSC (2) κατά τη θέρμανση ενός δοκιμίου τετραχλωράνθρακα (CCl_4) [2.6]

Το Σχ. 2.37 δείχνει χαρακτηριστικά θερμογράμματα TMA και DSC που ελήφθησαν κατά τη θέρμανση ενός δοκιμίου τετραχλωράνθρακα (CCl_4), ενός παραδοσιακού οργανικού διαλύτη, μεταξύ -60 και $0^\circ C$. Σε κάθε διάγραμμα παρατηρούνται δύο διεργασίες: δύο ενδόθερμες κορυφές στο θερμογράμμα DSC και, στις ίδιες περιοχές, μία ελαφρά διαστολή του δοκιμίου και απότομος μηδενισμός των διαστάσεών του αντίστοιχα. Η δεύτερη διεργασία πρέπει, ως εκ τούτου, να αναφέρεται στην τήξη του δοκιμίου που κρυσταλλώθηκε κατά την ψύξη του από τη θερμοκρασία δωματίου στους $-60^\circ C$. Η ενθαλπία τήξης υπολογίζεται από την επιφάνεια της DSC κορυφής σε $10 J/g$. Η διεργασία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία, μια αλλαγή φάσης από μονοκλινική σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε ρομβοεδρική

κρυσταλλική δομή σε υψηλότερες θερμοκρασίες (πολυμορφισμός). Η αλλαγή φάσης είναι στους -47°C (θερμοκρασία έναρξης), η ενθαλπία μετάβασης (ενδόθερμη μετάβαση) 19 J/g .



Σχ. 2.38. DSC θερμογράμματα κρυστάλλωσης νερού σε δοκίμια πολυ(4-υδροξυστυρενίου) με περιεκτικότητα σε νερό $h_t = 0.079\text{ g/g}$ (I), $h_t = 0.107\text{ g/g}$ (II), $h_t = 0.263\text{ g/g}$ (III) καθώς και σε καθαρό νερό (IV) [2.1]

Το Σχ. 2.38 αναφέρεται στην αλληλεπίδραση νερού-υλικού, που είναι σημαντική για πολλά τεχνολογικά υλικά σε συνθήκες λειτουργίας τους (και ακόμα πιο σημαντική για βιολογικά συστήματα). Η περιεκτικότητα του δοκιμίου σε νερό ορίζεται ως η μάζα του νερού στο υλικό διά της μάζας του ξερού υλικού. Το νερό μπορεί να υπάρχει σε ένα υλικό σε διάφορες καταστάσεις: μοριακά καταναμημένο και δεσμευμένο σε υδρόφιλες ομάδες του υλικού (αυτό το νερό δεν κρυσταλλώνεται, non-freezing water h_{nf}), νερό σε μικρά συσσωματώματα (clusters) με φυσικές ιδιότητες σημαντικά διαφοροποιημένες ως προς τις αντίστοιχες του μακροσκοπικού νερού (αυτό το νερό παρουσιάζει φαινόμενα τήξης-κρυστάλλωσης σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 0°C και

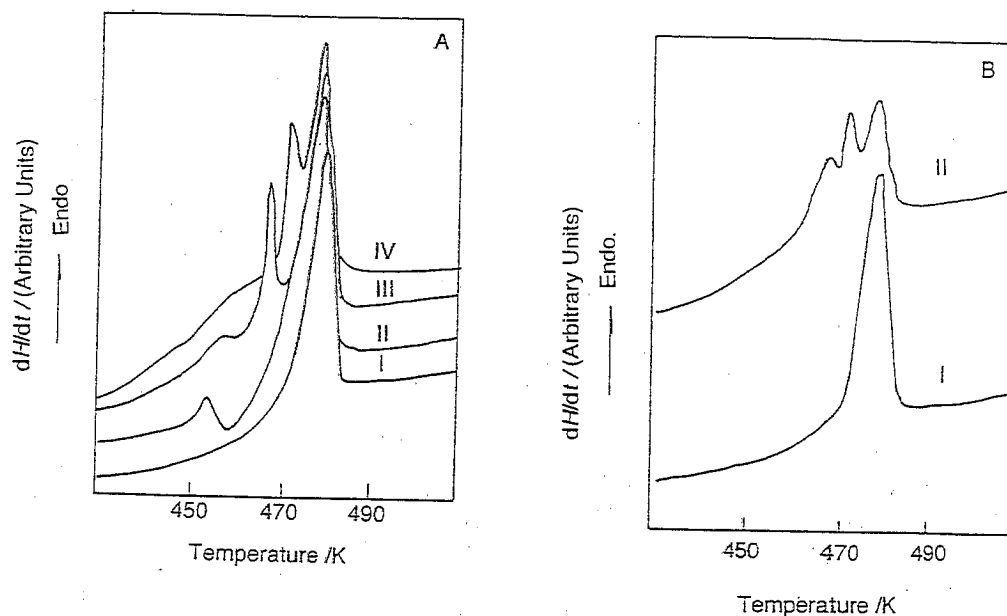
με μικρότερες ενθαλπίες αλλαγής φάσης σε σύγκριση με το μακροσκοπικό νερό, freezing-bound water h_{fb}) και, τέλος, νερό σε μια χωριστή, διακεκριμένη φάση με ιδιότητες όπως αυτές του μακροσκοπικού νερού (freezing water h_f).

Το Σχ. 2.38 παρουσιάζει DSC θερμογράμματα κρυστάλλωσης του νερού σε ένα υδρόφιλο πολυμερές, πολύ(4-υδροξυστρένιο), με τρεις διαφορετικές περιεκτικότητες σε νερό και, για σύγκριση, σε καθαρό μακροσκοπικό νερό. Το τελευταίο κρυσταλλώνεται στους 273 K με ενθαλπία κρυστάλλωσης 333 J/g. Στο δοκίμιο με τη μικρότερη περιεκτικότητα σε νερό ($h = 0.079 \text{ g/g}$) δεν παρατηρείται κρυστάλλωση του νερού. Στο δοκίμιο με την αμέσως μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε νερό ($h = 0.107 \text{ g/g}$) παρατηρείται κορυφή κρυστάλλωσης στους 225 K με ενθαλπία κρυστάλλωσης σημαντικά μικρότερη αυτής του μακροσκοπικού νερού. Το δοκίμιο με $h = 0.263 \text{ g/g}$ (III στο Σχ. 2.38) παρουσιάζει κορυφή κρυστάλλωσης με χαρακτηριστικά όπως αυτά του μακροσκοπικού νερού. Με συστηματικές μετρήσεις, όπως αυτές του Σχ. 2.38 αλλά σε μικρά βήματα μεταβολής της περιεκτικότητας σε νερό, μπορούν να καθορισθούν οι κρίσιμες τιμές h_{nf} και h_{fb} για τη μετάβαση στην επόμενη κατάσταση. Η γνώση τους είναι σημαντική για την κατανόηση σε μοριακό επίπεδο διαφόρων φυσικοχημικών διεργασιών που επηρεάζονται από την παρουσία νερού. Η συνολική περιεκτικότητα σε νερό,

$$h_t = h_f + h_{fb} + h_{nf} \quad (2.34)$$

όταν συνυπάρχουν και οι τρεις καταστάσεις του νερού στο δοκίμιο, καθορίζεται συνήθως με ζύγιση του δοκιμίου πριν και μετά την ξήρανό του σε φούρνο

κενού (π.χ. 110°C , 10^{-3} Torr , 24h).

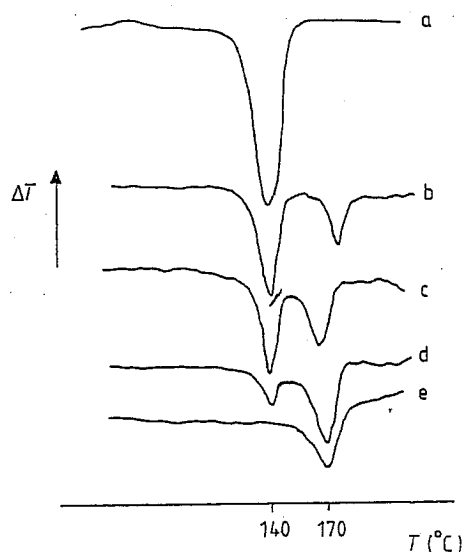


Σχ. 2.39. DSC θερμογράμματα στην περιοχή τήξης της κρυσταλλικότητας ισοτακτικού πολυστυρενίου. (A) Ανόπτηση για διάστημα 10 min στους 403 K (I), 423 K (II), 453 K (III) και 463 K (IV). (B) Ανόπτηση για διάστημα 10 min στους 403 K (I) και ανόπτηση πολλαπλών βημάτων (II, 2 min στους 463 K, ταχεία ψύξη στους 443 K, ταχεία ψύξη στους 3210 K) [2.1]

Το Σχ. 2.39 παρουσιάζει αποτελέσματα σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου ανόπτησης στην κρυστάλλωση ισοτακτικού πολυστυρενίου, όπως αυτή αποτυπώνεται σε θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση. Μετά από ταχεία ψύξη (quenching) του τμήματος μέχρι τους 200 K το θερμογράμμα (που δεν υπάρχει στο Σχ. 2.39) παρουσιάζει υαλώδη μετάβαση, ψυχρή κρυστάλλωση και τήξη κρυσταλλικότητας, όπως οι διεργασίες αυτές αποτυπώνονται σχηματικά στο Σχ. 2.4. Τα θερμογράμματα του Σχ. 2.39 αναφέρονται μόνο στην περιοχή τήξης της κρυσταλλικότητας και δείχνουν πως η ανόπτηση, παραμονή του κρυσταλλωμένου δοκιμίου για κάποιο χρονικό

διάστημα σε θερμοκρασία πλησίον αλλά χαμηλότερη της θερμοκρασίας τήξης, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση επιπρόσθετων κορυφών τήξης. Η μορφή του θερμογράμματος τήξης τροποποιείται σημαντικά με τη θερμοκρασία και το χρόνο ανόπτησης.

Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιούνται συχνά για μορφολογικό χαρακτηρισμό σύνθετων συστημάτων. Ένα παράδειγμα παρουσιάζεται στο Σχ. 2.40.



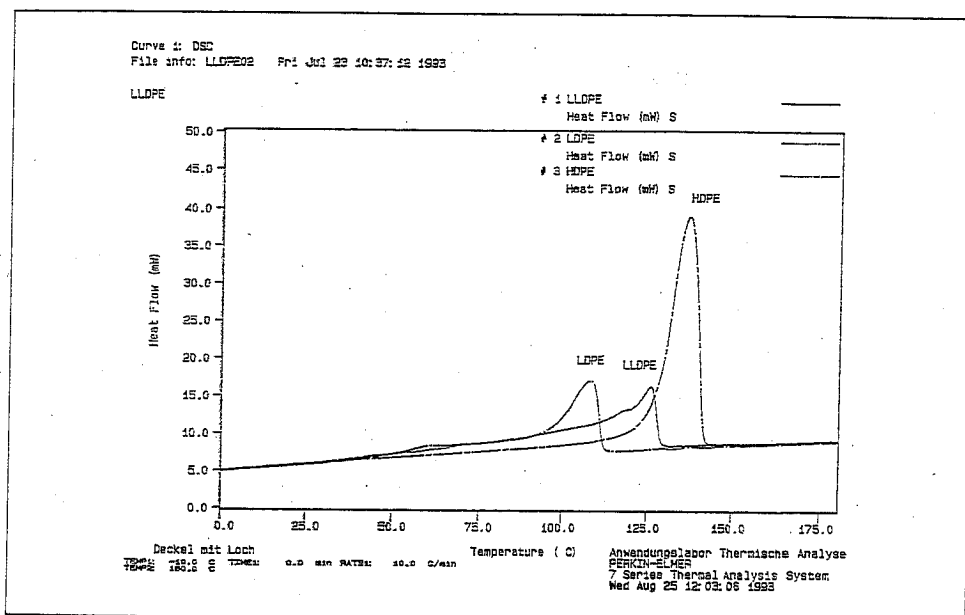
Σχ. 2.40. Θερμογράμματα DTA σε μείγματα πολυαιθυλενίου (PE) και ισοτακτικού πολυπροπυλενίου (PP) με κατά βάρος αναλογία 100PE (a), 70 PE:30PP (b), 30PE:70 PP (c), 10PE:90PP (d) και 100PP (e) [2.4]

Στο μείγμα δύο πολυμερών του παραδείγματος, πολυαιθυλένιο και ισοτακτικό πολυπροπυλένιο, παρατηρούνται δύο κορυφές τήξης κρυσταλλικότητας στα θερμογράμματα DTA, σε θερμοκρασίες που αντιστοιχούν προσεγγιστικά σε αυτές των καθαρών συνιστωσών. Αυτό σημαίνει ότι τα μείγματα παρουσιάζουν διαχωρισμό μικροφάσεων (παρά τη χημική ομοιότητα των δύο συνιστωσών) στην κλίμακα που χαρακτηρίζει το φυσικό φαινόμενο που αξιοποιείται (μερικά nm, σε μεγαλύτερη κλίμακα, π.χ. οπτικό μικροσκόπιο, τα δοκίμια μπορεί να

εμφανίζονται ομογενή).

2.8.2 Μέτρηση του βαθμού κρυσταλλικότητας

Η μέτρηση του βαθμού κρυσταλλικότητας ημικρυσταλλικών υλικών είναι ιδιαίτερα σημαντική για πολλές τεχνολογικές εφαρμογές. Η τεχνική DSC χρησιμοποιείται συχνά για το σκοπό αυτό, ιδιαίτερα σε βιομηχανική κλίμακα, για δύο κυρίως λόγους: η μέθοδος είναι σχετικά απλή και η πειραματική διάταξη προσφέρεται για πολλές άλλες εφαρμογές. Οι κυριότερες εναλλακτικές τεχνικές είναι περίθλαση ακτίνων X και φασματοσκοπία υπερύθρου.



Σχ. 2.41. DSC θερμογράμματα τήξης σε τρία δοκίμια πολυαιθυλενίου. Προσέξτε την έναρξη τήξης 60 – 80°C κάτω από τη θερμοκρασία κορυφής (μικροί κρύσταλλοι με πολλές ατέλειες) [2.6]

Στη βάση της αξιοποίησης της τεχνικής DSC για μέτρηση του βαθμού κρυσταλλικότητας βρίσκεται ένα πολύ απλουστευτικό μοντέλο για τη μορφολογία του δοκιμίου. Θεωρείται ότι αυτό αποτελείται από δύο φάσεις με σαφή διαχωριστικά όρια, μία άμορφη και μία κρυσταλλική φάση, και ότι η κρυσταλλική

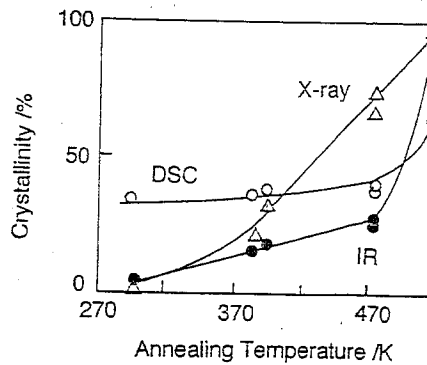
φάση έχει χαρακτηριστικά που δεν μεταβάλλονται με το βαθμό κρυσταλλικότητας. Για ακριβέστερους υπολογισμούς χρησιμοποιούνται ρεαλιστικότερα μοντέλα που δεν θα συζητηθούν εδώ.

Με τη μέθοδο του εμβαδού κορυφής ο βαθμός κρυσταλλικότητας X_c (το κατά βάρος ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης) υπολογίζεται από τη σχέση

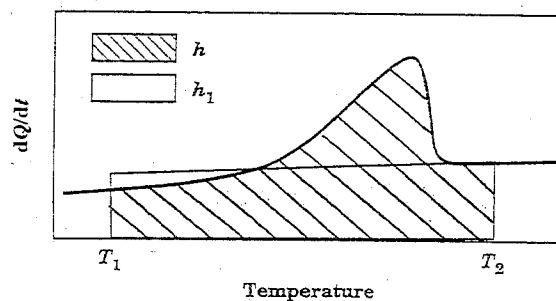
$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100}} \quad (2.35)$$

όπου ΔH και ΔH_{100} οι ενθαλπίες τήξης του δοκιμίου και ενός 100 % κρυσταλλικού δοκιμίου του ίδιου υλικού. Αυτό δεν είναι πάντα δυνατό να παρασκευασθεί πειραματικά και τότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν τεχνικές υπολογισμού του μεγέθους ΔH_{100} [2.1]. Το Σχ. 2.41 παρουσιάζει θερμογράμματα DSC στην περιοχή τήξης της κρυσταλλικότητας σε πολυαιθυλένιο μεγάλης πυκνότητας (high-density polyethylene, HDPE), πολυαιθυλένιο μικρής πυκνότητας (low-density polyethylene, LDPE) και γραμμικό πολυαιθυλένιο μικρής πυκνότητας (linear low-density polyethylene, LLDPE). Με την πιο πάνω μέθοδο ο βαθμός κρυσταλλικότητας υπολογίζεται σε 76, 52 και 55 % αντίστοιχα. Το Σχ. 2.42 παρουσιάζει αποτελέσματα υπολογισμού του βαθμού κρυσταλλικότητας πολυ(αιθυλενικού τereφθαλικού εστέρα) (PET, το υλικό πολλών πλαστικών μπουκαλιών) με την πιο πάνω μέθοδο και, για σύγκριση, με τεχνικές περίθλασης ακτίνων X και φασματοσκοπίας υπερύθρου. Οι αποκλίσεις μεταξύ των

διαφόρων τεχνικών είναι σημαντικές.



Σχ. 2.42. Βαθμός κρυσταλλικότητας πολυ(αιθυλενικού τereφθαλικού εστέρα) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ανόπτησης με τεχνικές διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, περίθλασης ακτίνων X και φασματοσκοπίας υπερύθρου [2.1]



Σχ. 2.43. Εφαρμογή της μεθόδου ολικής ενθαλπίας για τον υπολογισμό του βαθμού κρυσταλλικότητας [2.3]

Μια ακριβέστερη μέθοδος αξιοποίησης μετρήσεων DSC για υπολογισμό του βαθμού κρυσταλλικότητας είναι η μέθοδος ολικής ενθαλπίας (Σχ. 2.43). Ο βαθμός κρυσταλλικότητας στη θερμοκρασία T_1 δίνεται από τη σχέση [2.3]

$$X_c(T_1) = \frac{h - h_1}{\Delta H^0(T_1)} \quad (2.36)$$

όπου ο παρονομαστής είναι η ενθαλπία τήξης στη θερμοκρασία T_1 και δίνεται

από τη σχέση

$$\Delta H^0(T_1) = \Delta h(T_m^0) - \int_{T_1}^{T_m^0} (c_{pa} - c_{pc})dT \quad (2.37)$$

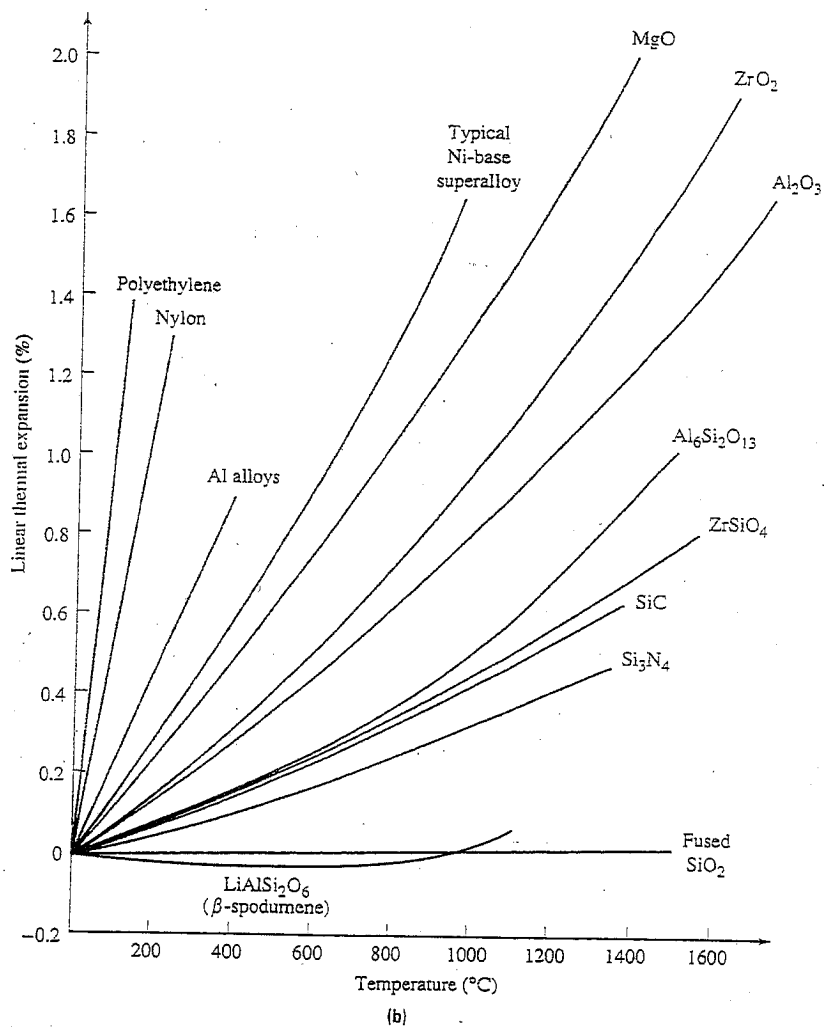
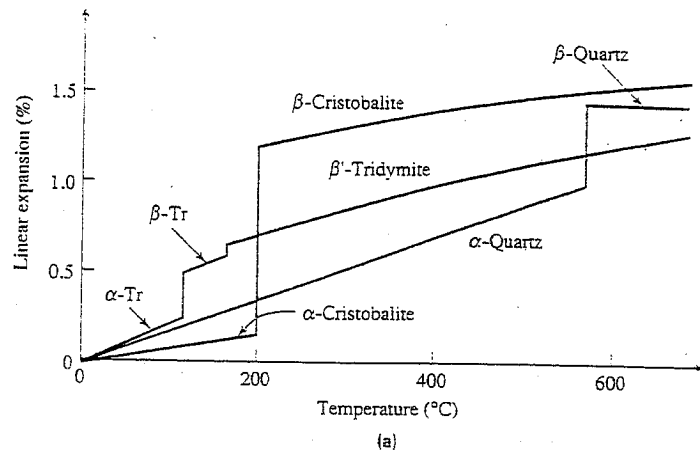
όπου c_{pa} και c_{pc} είναι η ειδική θερμότητα της άμορφης και της κρυσταλλικής φάσης αντίστοιχα και T_m^0 η θερμοκρασία τήξης του μακροσκοπικού κρυστάλλου [2.3]. Με τη μέθοδο αυτή έχουν ληφθεί αποτελέσματα (πάλι για PET) σε σχετικά καλή συμφωνία με αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X [2.3].

2.8.3 Μέτρηση του συντελεστή θερμικής διαστολής

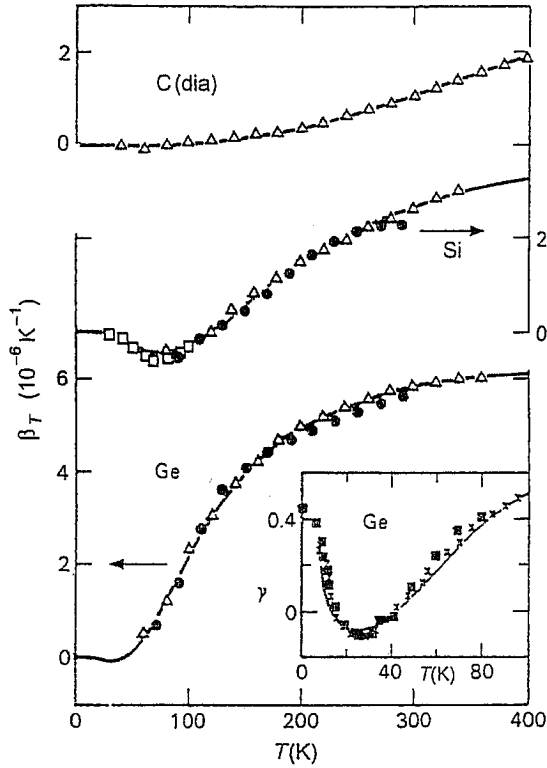
Ο συντελεστής θερμικής διαστολής μετράται με τεχνικές διασταλομετρίας και θερμομηχανικής ανάλυσης (TMA). Τέτοιες μετρήσεις αξιοποιούνται για την ανίχνευση αλλαγών φάσης (βλέπε Σχ. 2.37, 2.44 και παραδείγματα στην ενότητα 2.8.5), τα αποτελέσματά τους όμως είναι από μόνα τους σημαντικά για το χαρακτηρισμό υλικών. Το Σχ. 2.44(a) δείχνει τη σημαντική επίδραση της διάταξης των ατόμων στο γραμμικό συντελεστή θερμικής διαστολής α της πυριτίας και την ευαισθησία της μέτρησης του α σε αλλαγές φάσης, που αποτυπώνονται σε απότομες μεταβολές του α . Στο Σχ. 2.44(b) συγκρίνονται μεταξύ τους αποτελέσματα γραμμικής θερμικής διαστολής σε διάφορα υλικά. Στα περισσότερα από αυτά ο συντελεστής α , που προκύπτει απλά ως κλίση της καμπύλης, δεν μεταβάλλεται σημαντικά με τη θερμοκρασία. Οι τιμές του α είναι γενικά μικρότερες στα κεραμικά σε σύγκριση με τα μέταλλα, και στις δύο όμως κατηγορίες υλικών σημαντικά μικρότερες σε σύγκριση με τα πολυμερή. Στο Σχ. 2.45, τέλος, συγκρίνονται μεταξύ τους συντελεστές θερμικής διαστολής όγκου σε κρυσταλλικό αδάμαντα, πυρίτιο και γερμάνιο.

2.8.4 Υαλώδης μετάβαση και χαλάρωση ενθαλπίας

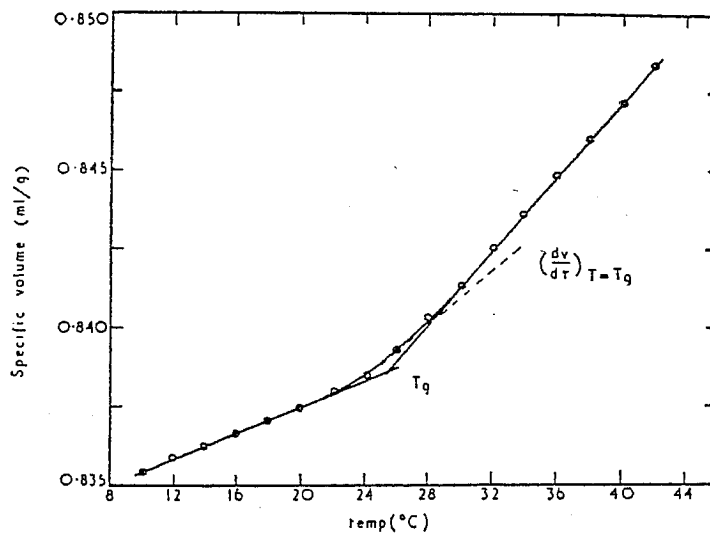
Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μετράται με τεχνικές διασταλομετρίας, DTA, DSC, TMA και DMA, η μεταβολής της ειδικής θερμότητας κατά τη μετάβαση με τεχνικές κυρίως DSC αλλά και DTA και η μεταβολή στις μη-



Σχ. 2.44. Μεταβολή της γραμμικής θερμικής διαστολής με τη θερμοκρασία σε (a) διάφορες κρυσταλλικές μορφές πυριτίας (διοξειδίου του πυριτίου, SiO_2) και (b) διάφορα αντιπροσωπευτικά μέταλλα, κεραμικά και πολυμερή. Ο γραμμικός συντελεστής θερμικής διαστολής α σε κάθε θερμοκρασία είναι απλά η κλίση της καμπύλης στη θερμοκρασία αυτή [2.8]



Σχ. 2.45. Πειραματικά (σημεία) και θεωρητικά αποτελέσματα (καμπύλες) του συντελεστή θερμικής διαστολής όγκου β_T σε κρυσταλλικό αδάμαντα, Si και Ge. Τα δύο τελευταία παρουσιάζουν αρνητικό συντελεστή διαστολής σε χαμηλές θερμοκρασίες λόγω αρνητικών μέσων τιμών της παραμέτρου Grüneisen [29]



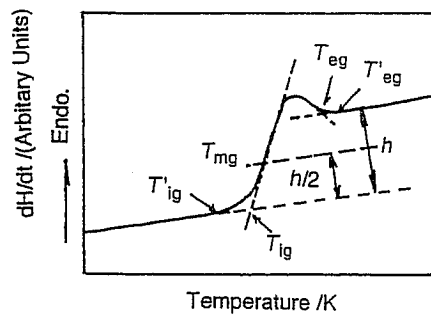
Σχ. 2.46. Ειδικός όγκος συναρτήσει της θερμοκρασίας σε μετρήσεις διαστομετρίας σε διακλαδωμένο πολυμερές (poly(vinylacetate), PVAc) στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης [2.2]

χανικές ιδιότητες με τεχνικές DMA. Μια έρευνα αγοράς του 1990 έδειξε ότι στην Ιαπωνία ο σημαντικότερος λόγος αγοράς διατάξεων θερμικής ανάλυσης από εταιρίες ήταν η μέτρησης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης των προϊόντων τους [2.1].

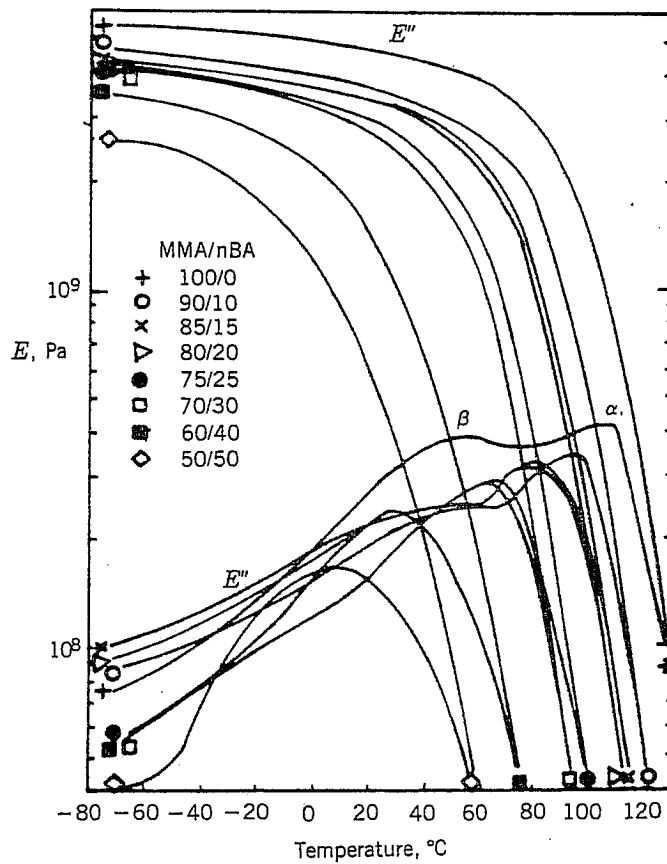
Το Σχ. 2.46 παρουσιάζει αποτελέσματα διασταλομετρίας στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης σε διακλαδωμένο οξικό πολυβινύλιο (poly(vinylacetate), PVAc). Λόγω των διακλαδώσεων περιορίζεται σημαντικά η κινητικότητα των κύριων αλυσίδων, με αποτέλεσμα η τεχνική DSC να είναι λιγότερο ευαίσθητη σε τέτοια συστήματα. Κατά σύμβαση, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g ορίζεται ως η θερμοκρασία τομής των ευθύγραμμων προεκτάσεων του ειδικού όγκου στην υαλώδη και στην ελαστική φάση. Η θερμοκρασία αυτή εξαρτάται από το ρυθμό θέρμανσης και μετατοπίζεται ελαφρά προς υψηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης.

Το Σχ. 2.47 δείχνει ένα θερμόγραμμα DSC στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης, στο οποίο ορίζονται διάφορες χαρακτηριστικές θερμοκρασίες, κατ' αναλογία προς τα θερμογράμματα τήξης και κρυστάλλωσης του Σχ. 2.36.

Το Σχ. 2.48 παρουσιάζει αποτελέσματα μετρήσεων DMA, ελαστικό μέτρο αποθήκευσης E' και απωλειών E'' συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε τυχαία συμπολυμερή μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (methyl methacrylate, MMA) και κανονικού βουτυλικού αιθυλεστέρα (n-butyl acrylate, nBA), στις μακροαλυσίδες των οποίων εναλλάσσονται κατά τυχαίο τρόπο μονομερή MMA και nBA. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g ανιχνεύεται εδώ ως θερμοκρασία μεγίστου των απωλειών, ο αντίστοιχος μηχανισμός χαλάρωσης χαρακτηρίζεται ως κύριος μηχανικός ή α και αναφέρεται στη συνεργασιακή κίνηση των κύριων αλυσίδων. Ένας δεύτερος μηχανισμός χαλάρωσης στην υαλώδη φάση αναφέρεται στην τοπική κίνηση των πλευρικών αλυσίδων, χαρακτηρίζεται ως δευτερεύων μηχανισμός ή β και δεν ανιχνεύεται με τεχνικές DTA, DSC και διασταλομετρίας. Στα συμπολυμερή του Σχ. 2.48 παρατηρείται μία μόνο T_g , επειδή αυτά είναι ομογενή, και αυτή μετατοπίζεται συστηματικά με τη σύν-



Σχ. 2.47. Για τον ορισμό διαφόρων χαρακτηριστικών θερμοκρασιών σε ένα DSC θερμογράμμα υαλώδους μετάβασης [2.1]



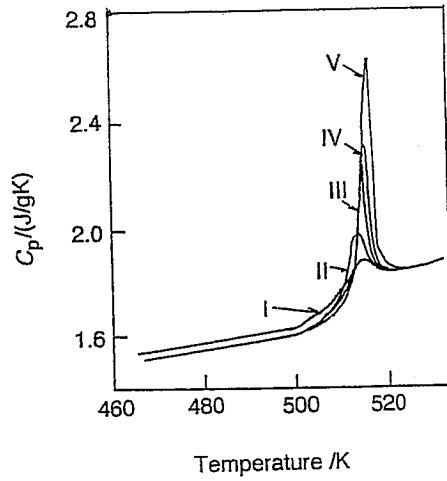
Σχ. 2.48. Αποτελέσματα μετρήσεων DMA (ελαστικό μέτρο αποθήκευσης E' και απωλειών E'' συναρτήσει της θερμοκρασίας) σε τυχαία συμπολυμερή PMMA-PnBA [2.2]

θεση των δοκιμίων (η T_g του PnBA είναι -55°C). Αν τα δοκίμια παρουσιάζαν διαχωρισμό μικροφάσεων, θα παρατηρούσαμε δύο θερμοκρασίες T_g , που θα αντιστοιχούσαν στις δύο συνιστώσες, κατ' αναλογία προς το Σχ. 2.40.

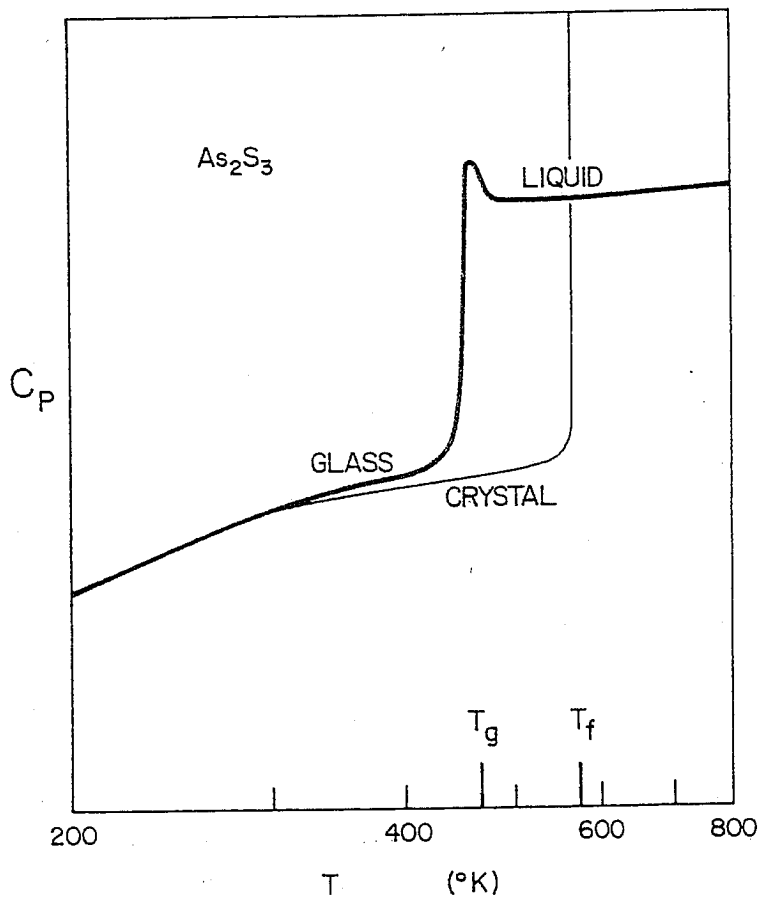
Η υαλώδης μετάβαση είναι μια κινητική αλλαγή φάσης με ορισμένα χαρακτηριστικά θερμοδυναμικής αλλαγής φάσης δευτέρας τάξης. Ο κινητικός της χαρακτήρας συνεπάγεται ότι το σύστημα δεν είναι σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας στην υαλώδη φάση και χαλαρώνει με το χρόνο. Για το λόγο αυτό η ενθαλπία στην υαλώδη κατάσταση μειώνεται με το χρόνο όταν το δοκίμιο παραμένει σε θερμοκρασία μικρότερη της T_g . Το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως χαλάρωση ενθαλπίας (enthalpy relaxation), ενώ οι αλλαγές που επιτελούνται στη δομή (συμπύκνωση, densification) και στις ιδιότητες (μηχανικές, μεταφοράς κ.ά.) δικαιολογούν άλλους συνώνυμους όρους: δομική χαλάρωση (structural relaxation) και φυσική γήρανση (physical ageing). Το Σχ. 2.49 δείχνει θερμογράμματα DSC σε ένα πολυμερές που έχει υποστεί ταχεία ψύξη και στη συνέχεια ανόπτηση στους 482 K για διάφορα χρονικά διαστήματα. Η χαλάρωση ενθαλπίας αποτυπώνεται ως αύξηση της ενδόθερμης κορυφής που επικάθεται του βήματος της υαλώδους μετάβασης.

2.8.5 Μετρήσεις ειδικής θερμότητας

Στο Σχ. 2.49 της προηγούμενης ενότητας ο κάθετος άξονας του θερμογράμματος DSC είναι σε μονάδες ειδικής θερμότητας υπό σταθερή πίεση C_p . Σε μια διάταξη DSC βασισμένη στην αντιστάθμιση ισχύος η διαφορική παροχή θερμότητας είναι ανάλογη της ειδικής θερμότητας του δοκιμίου και σε αυτή την αναλογία στηρίζεται η μέτρηση της τελευταίας. Λεπτομέρειες για τη βαθμονόμηση και τη θερμοκρασία μέτρησης δίνονται στη βιβλιογραφία [2.1] και στις οδηγίες χρήσης των διατάξεων. Μετρήσεις ειδικής θερμότητας, όπως γενικότερα μετρήσεις θερμομετρικού χαρακτήρα, είναι λιγότερο άμεσες με

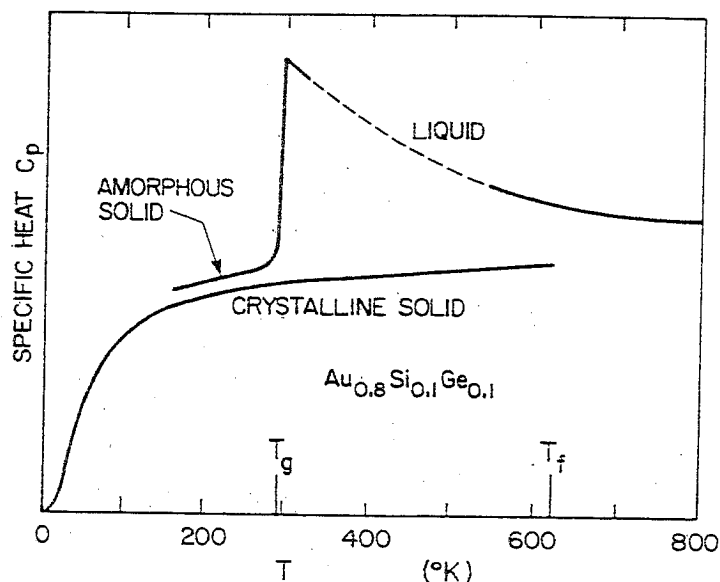


Σχ. 2.49. Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση ενός πολυμερούς μετά από ταχεία ψύξη και παραμονή στους 482 K για χρονικό διάστημα 0 (I), 60 (II), 200 (III), 305 (IV) και 1010 min (V) [2.1]



Σχ. 2.50. Ειδική θερμότητα συναρτήσεως της θερμοκρασίας στην κρυσταλλική, την άμορφη και την υαλώδη μορφή του As_2S_3 [2.10], ενός υλικού με ομοιοπολικούς δεσμούς

διατάξεις DTA, βλ. ενότητα 2.4.1.



Σχ. 2.51. Ειδική θερμότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περιοχή υαλώδους μετάβασης σε ένα μεταλλικό γυαλί [2.10]

Τα Σχ. 2.50 και 2.51 δείχνουν αποτελέσματα μετρήσεων C_p σε δύο άμορφα ανόργανα στερεά, ένα με ομοιοπολικούς δεσμούς As_2S_3 και ένα μεταλλικό γυαλί $Au_{0.8}Si_{0.1}Ge_{0.1}$. Το δεύτερο σχήμα παρουσιάζει και ιστορικό ενδιαφέρον, γιατί τα αποτελέσματα που δείχνει αποτέλεσαν την πρώτη θερμοδυναμική ένδειξη για υαλώδη μετάβαση σε άμορφα μέταλλα [2.10]. Και στις περιπτώσεις αυτές η μετάβαση από την υαλώδη στην υγρή φάση εμφανίζεται ως ένα βήμα στην ειδική θερμότητα, όπως και σε περιπτώσεις πολυμερών, που έχουμε δει. Ενώ στο As_2S_3 η μέτρηση της ειδικής θερμότητας είναι συνεχής, από χαμηλές θερμοκρασίες στην υαλώδη φάση μέχρι θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία τήξης T_f της κρυσταλλικής φάσης, στο μεταλλικό υλικό υπάρχει ένα κενό στη μέτρηση (διακεκομμένη γραμμή στο Σχ. 2.51-προέκταση των μετρήσεων σε χαμηλότερες και υψηλότερες θερμοκρασίες), καθώς, μετά τη μετάβαση στην υγρή φάση, το υλικό κρυσταλλώνεται αυθόρμητα. Τα σχή-

ματα δείχνουν για σύγκριση και αποτελέσματα $C_p(T)$ στα κρυσταλλικά υλικά. Σε χαμηλές θερμοκρασίες οι τιμές της ειδικής θερμότητας είναι συγκρίσιμες στην υαλώδη και στην κρυσταλλική φάση. Στη θερμοκρασία τήξης T_f η C_p του κρυσταλλικού As_2S_3 αποκλίνει, καθώς προστίθεται η θερμότητα τήξης με μηδενική μεταβολή της θερμοκρασίας, επειδή η αλλαγή φάσης είναι πρώτης τάξης. Αυτό δεν συμβαίνει στην υαλώδη μετάβαση.

2.8.6. Μελέτη της κινητικής αντιδράσεων

Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη της κινητικής διαφόρων αντιδράσεων. Με την τεχνική της θερμοβαρυτικής ανάλυσης (TG) μετράται το ποσοστό αρχικού υλικού που καταναλώνεται,

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (2.38)$$

όπου m_i , m_f και m η μάζα του δοκιμίου στην αρχή, στο τέλος και στη διάρκεια του πειράματος αντίστοιχα, ή το ποσοστό προϊόντος που παράγεται. Με την τεχνική DSC μετράται ο ρυθμός κατανάλωσης ή απόδοσης θερμότητας κατά την αντίδραση, ενώ με την τεχνική DTA η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του δοκιμίου και του υλικού αναφοράς κατά την αντίδραση. Συνήθως προτιμάται η τεχνική TG, επειδή η μεταβολή μάζας μετράται με αξιοπιστία και συνδέεται άμεσα με την πρόοδο της αντίδρασης.

Η πειραματική μελέτη της κινητικής μιας αντίδρασης γίνεται σε σταθερή θερμοκρασία (ισόθερμη μέθοδος) ή με μεταβλητή θερμοκρασία (δυναμική μέθοδος). Στην πρώτη περίπτωση το προς μελέτη σύστημα θερμαίνεται ή ψύχεται με ταχύ ρυθμό στην προκαθορισμένη θερμοκρασία παρατήρησης και στη συνέχεια καταγράφεται η συμπεριφορά του ως συνάρτηση του χρόνου. Στη δεύτερη περίπτωση η θερμοκρασία του συστήματος μεταβάλλεται κατά συνεχή τρόπο, συνήθως με γραμμικό ρυθμό θέρμανσης, και η συμπεριφορά του καταγράφεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η δυναμική μέθοδος παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα έναντι της ισόθερμης μεθόδου: είναι πιο γρήγορη, επιτρέπει

τη μελέτη της αντίδρασης σε μεγάλη περιοχή θερμοκρασιών, τα διάφορα βήματα μιας αντίδρασης πολλών βημάτων μπορούν να μελετηθούν σε ένα μόνο πείραμα.

Θεωρώντας ότι το σύστημα που μελετάται είναι ομογενές και ότι ισχύουν ορισμένες άλλες προϋποθέσεις για το σύστημα και τις πειραματικές συνθήκες [2.1], η ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση

$$\frac{d[X]}{dt} = -kf([X]) \quad (2.39)$$

Στη σχέση αυτή $[X]$ είναι η συγκέντρωση του αρχικού υλικού ή ενός από τα αρχικά υλικά, ανάλογα με την αντίδραση, που μετράται ως συνάρτηση του χρόνου σε σταθερή θερμοκρασία (ισόθερμη μέθοδος). Εναλλακτικά θα μπορούσε να μετράται η μεταβολή στη συγκέντρωση του προϊόντος ή ενός από τα προϊόντα της αντίδρασης ως συνάρτηση του χρόνου. Συνήθως θεωρείται ότι ο συντελεστής k δίνεται από την εξίσωση Arrhenius

$$k(T) = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.40)$$

όπου A είναι ένας προεκθετικός παράγοντας (ή παράγοντας συχνότητας), E η ενέργεια ενεργοποίησης, T η θερμοκρασία του συστήματος και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων. Η εξίσωση Arrhenius συνδέεται με ένα μοντέλο αντίδρασης, στο οποίο η αντίδραση ενεργοποιείται θερμικά, δηλαδή ένα σωματίδιο του υλικού αντιδρά, όταν έχει αρκετή ενέργεια ικανή ώστε να ξεπεράσει το φράγμα δυναμικού (E) που εμποδίζει την πραγματοποίηση της αντίδρασης. Ο προεκθετικός παράγοντας A είναι συνήθως μία σταθερά, μπορεί όμως να θεωρηθεί και ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η μορφή της συνάρτησης $f([X])$ εξαρτάται από τη φύση της αντίδρασης. Με μετρήσεις της μεταβολής της συγκέντρωσης του αρχικού υλικού ως συνάρτησης του χρόνου σε διάφορες θερμοκρασίες προκύπτει η συνάρτηση $k(T)$ και από αυτήν, με ένα διάγραμμα Arrhenius, οι τιμές των A και E .

Στις περισσότερες αντιδράσεις στερεάς κατάστασης το σύστημα είναι ανομοιογενές στη σύνθεση ή/και στη δομή του και οι τεχνικές ανάλυσης των

αποτελεσμάτων τροποποιούνται σημαντικά σε σχέση με ό,τι αναφέρθηκε πιο πάνω [2.1].

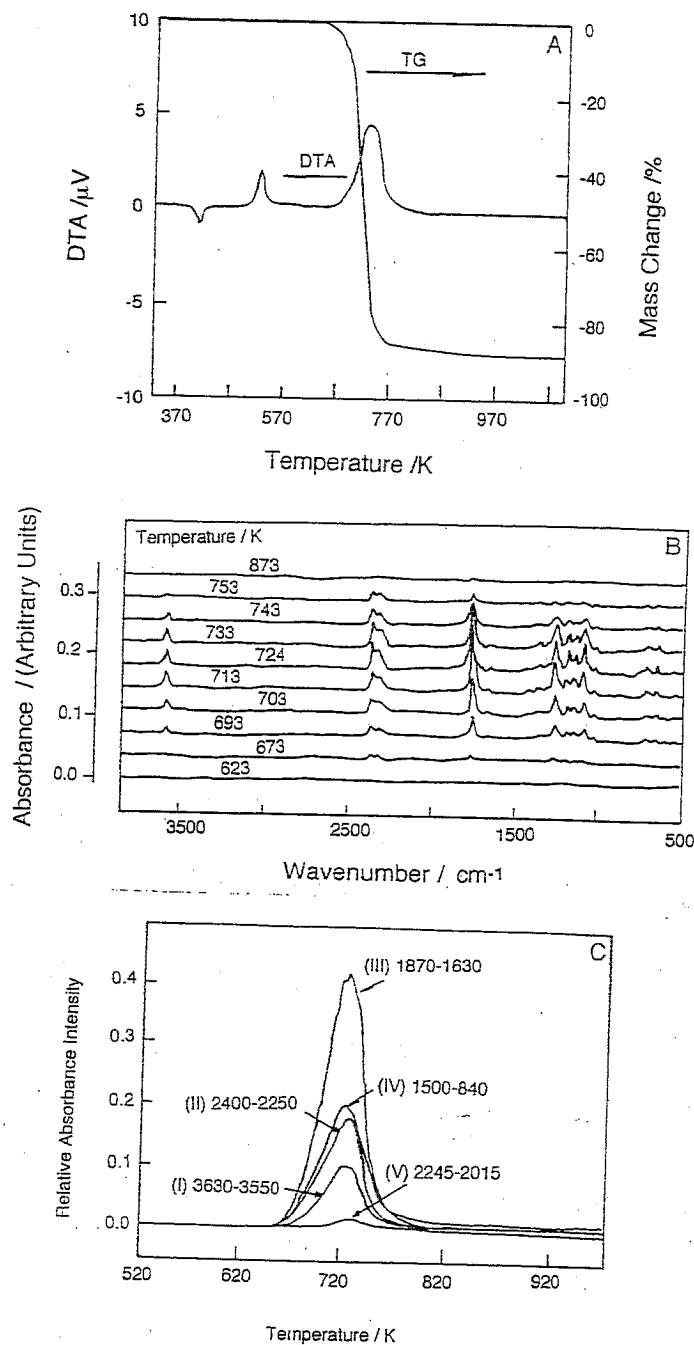
2.8.7 Μελέτη των διεργασιών αποσύνθεσης και αποδόμησης υλικών

Για τη μελέτη των διεργασιών αποσύνθεσης (decomposition) και αποδόμησης (degradation) των υλικών χρησιμοποιούνται συνήθως τεχνικές θερμοβαρυτικής ανάλυσης (TG), συχνά σε συνδυασμό με φασματοσκοπικές τεχνικές για την ταυτοποίηση των προϊόντων που προκύπτουν. Το Σχ. 2.52 παρουσιάζει αποτελέσματα της θερμικής αποσύνθεσης ενός πολυμερούς, όπως καταγράφονται με τη συνδυασμένη χρήση τεχνικών TG-DTA-FTIR [2.1].

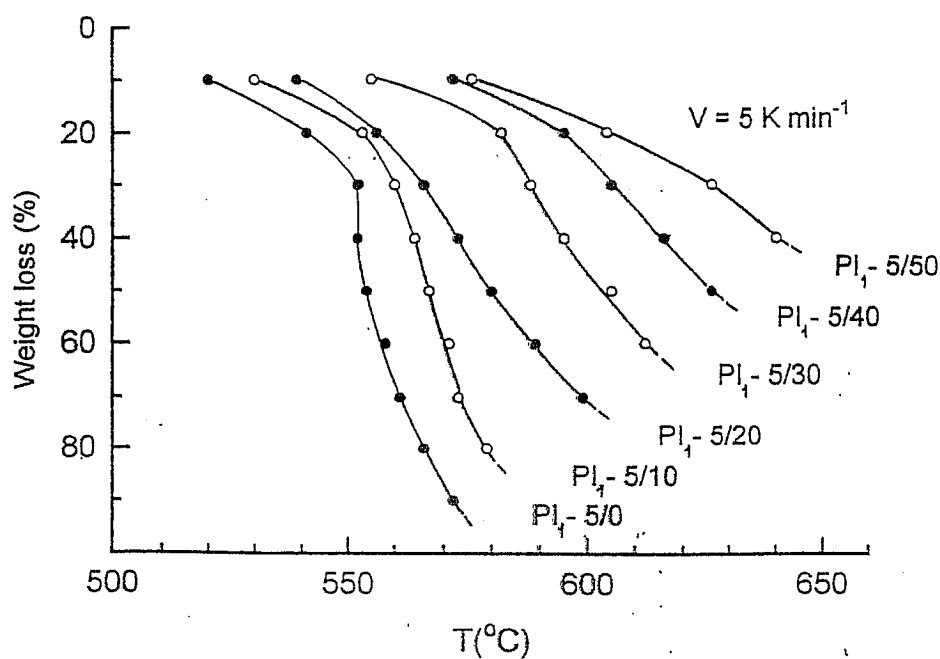
Το Σχ. 2.53 δείχνει αποτελέσματα θερμοβαρυτικής ανάλυσης σε ένα υβριδικό νανοσύνθετο υλικό πολυϊμιδίου-πυριτίας (PI/SiO_2). Το πολυμερές έχει μοριακό βάρος 5000, η περιεκτικότητα σε έγκλεισμα πυριτίας μεταβάλλεται από 0 (δοκίμιο $PI_1 - 5/0$) μέχρι 50 % κατά βάρος (δοκίμιο $PI_1 - 5/50$). Στο σχήμα καταγράφεται η μεταβολή βάρους ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε ένα πείραμα δυναμικής μεθόδου με ρυθμό θέρμανσης $5 K/min$. Η ανθεκτικότητα στην αποδόμηση αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας σε έγκλεισμα. Τα αποτελέσματα τέτοιων πειραμάτων βραχείας διάρκειας σε υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη του χρόνου ζωής σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Για το σκοπό αυτό τα πειράματα του Σχ. 2.53 επαναλαμβάνονται με διάφορους ρυθμούς θέρμανσης V και από την εξάρτηση τύπου Arrhenius του ρυθμού V από τη θερμοκρασία T προκύπτει η ενέργεια ενεργοποίησης της θερμοοξειδωτικής αποδόμησης του πολυμερούς για σταθερή απώλεια μάζας, π.χ. 10 %. Για την κινητική της αντίδρασης αποδόμησης υποθέτουμε μια εξίσωση του γενικού τύπου της εξ. (2.39) και ειδικότερα

$$\frac{dC}{dt} = k(1 - C) \quad (2.41)$$

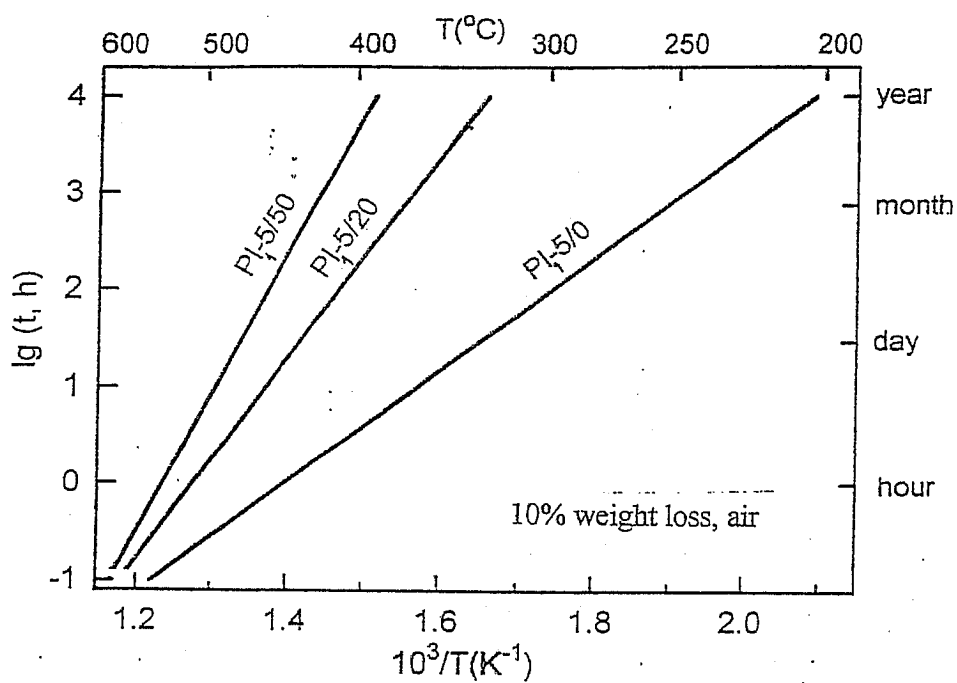
όπου $C = W_d/W_0$ το ποσοστό του αποδομηθέντος υλικού, W_d και W_0 η μάζα



Σχ. 2.52. Αποσύνθεση πολυ(αιθυλενικού τереφθαλικού εστέρα) όπως αποτυπώνεται σε μετρήσεις TG-DTA-FTIR. (A) Θερμογράμματα TG και DTA που καταγράφονται ταυτόχρονα. (B) Φάσματα απορρόφησης υπερόθρου των αερίων που εκλύονται σε διάφορες θερμοκρασίες. (C) Φάσματα απορρόφησης, όπως προκύπτουν με ολοκλήρωση, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Οι διάφορες περιοχές απορρόφησης αντιστοιχούν σε διαφορετικές χημικές ενώσεις: (I) βενζοϊκό οξύ, (II) διοξείδιο του άνθρακα, (III) αρωματικό καρβοξυλικό οξύ, (IV) αρωματικοί εστέρες, (V) μονοξείδιο του άνθρακα [2.1]



Σχ. 2.53. Θερμοξειδωτική αποδόμηση νανοσυνθέτων PI/SiO_2 : απώλεια μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας σε δυναμικά πειράματα με ρυθμό θέρμανσης $5 K/min$



Σχ. 2.54. Πρόβλεψη διάρκειας ζωής σε εξάρτηση από τη θερμοκρασία λειτουργίας με ανεκτή απώλεια μάζας 10 %.

του αποδομηθέντος και του αρχικού υλικού αντίστοιχα, ενώ ο συντελεστής k δίνεται από την εξίσωση (2.40). Με τις τιμές της ενέργειας E που καθορίστηκαν από τα διαγράμματα Arrhenius παίρνουμε τελικά τα διαγράμματα του Σχ. 2.54, που δείχνουν την προβλεπόμενη διάρκεια ζωής σε διάφορες θερμοκρασίες για ανεκτή απώλεια μάζας 10 %. Από το σχήμα προκύπτει π.χ. ότι με ανεκτή απώλεια μάζας 10 % το δοκίμιο χωρίς πυριτία λειτουργεί για ένα χρόνο στους 200°C , το δοκίμιο με 20 % πυριτία στους 320°C και αυτό με 50 % πυριτία στους 380°C .

2.9 Τεχνικές θερμικής αποκατάστασης

2.9.1 Εισαγωγή

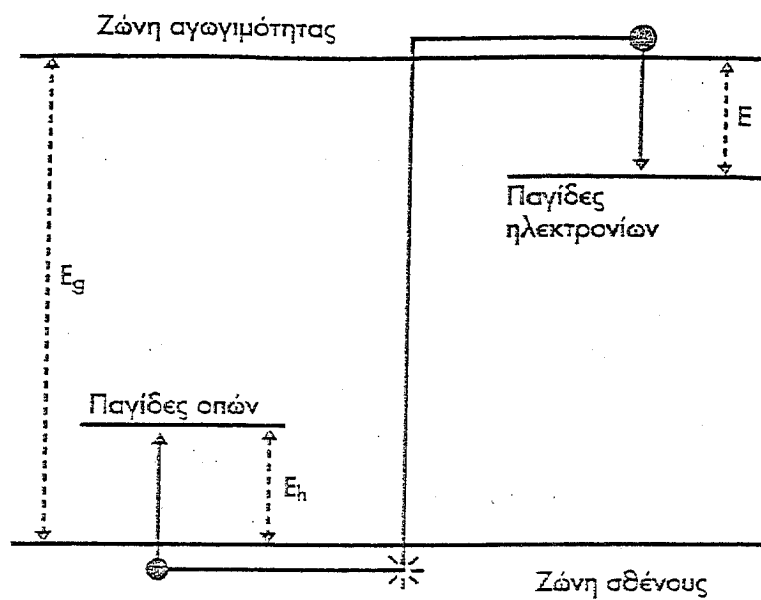
Στις τεχνικές θερμικής αποκατάστασης (ακριβέστερα θερμικά διεγειρόμενης αποκατάστασης, thermally stimulated relaxation, TSR) ακολουθείται η εξής κοινή διαδικασία: Το υπό μελέτη σύστημα απομακρύνεται από την κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Στη συνέχεια προσφέρεται στο σύστημα ενέργεια (συνήθως θέρμανση με σταθερό ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας) και καταγράφεται η διαδικασία επιστροφής του στη θερμοδυναμική ισορροπία. Η διαδικασία αυτή είναι θερμικά διεγειρόμενη με χαρακτηριστικά φράγματος δυναμικού σε ατομικό/μοριακό επίπεδο.

Οι κυριότερες τεχνικές θερμικής αποκατάστασης είναι οι εξής: θερμοφωταύγεια (thermally stimulated luminescence, TSL), θερμοαγωγιμότητα (thermally stimulated conductivity, TSC), εξωηλεκτρονική εκπομπή (exoelectron emission, EE) και τεχνική θερμορευμάτων αποπόλωσης (thermally stimulated depolarization currents, TSDC). Οι τεχνικές αυτές, που θα εξετασθούν με συντομία στη συνέχεια, επιτρέπουν τη συστηματική μελέτη των μηχανισμών μεταφοράς ηλεκτρονίων και ιόντων και αναπροσανατολισμού μοριακών διπόλων σε ηλεκτρομονωτικά και ημιαγώγιμα υλικά.

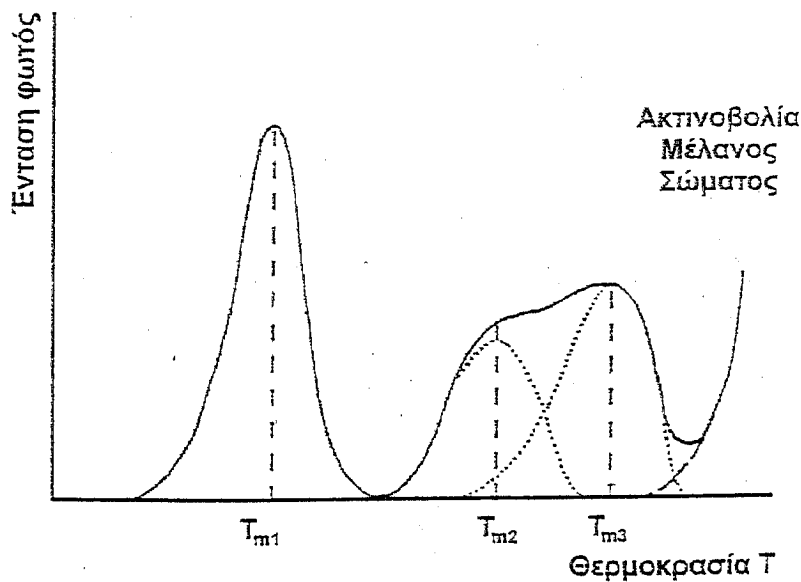
2.9.2 Θερμοφωταύγεια

Στο φαινόμενο της θερμοφωταύγειας έχουμε εκπομπή φωτός από ένα υλικό κατά τη θέρμανσή του, όταν αυτό έχει υποβληθεί προηγουμένως σε μια διεργασία διέγερσης, π.χ. έχει ακτινοβοληθεί [2.11, 2.12]. Στην τεχνική της θερμοφωταύγειας μετράται η ένταση του εκπεμπομένου φωτός συναρτήσει της θερμοκρασίας του δοκιμίου (φωτοκαμπύλη θερμοφωταύγειας, TL glowcurve). Η θερμοφωταύγεια είναι ίσως, μαζί με τη θερμοαγωγιμότητα, οι πιο άμεσες ενδείξεις που έχουμε για την ύπαρξη ηλεκτρονικών παγίδων σε ένα υλικό. Η θεωρητική ερμηνεία των δύο φαινομένων είναι σε μεγάλο βαθμό κοινή και στηρίζεται σε ένα μοντέλο ενεργειακών ζωνών.

Στο Σχ. 2.55 παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα ενός μονωτή. Η ζώνη σθένους είναι τελείως γεμάτη, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας τελείως άδεια. Μέσα στο ενεργειακό χάσμα μεταξύ των δύο ζωνών, της τάξης των μερικών eV, υπάρχουν εντοπισμένες ενεργειακές στάθμες, οι παγίδες, που δημιουργούνται από προσμείξεις ή ατέλειες στον κρύσταλλο: παγίδες οπών κοντά στη ζώνη σθένους και παγίδες ηλεκτρονίων κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας. Ένα ηλεκτρόνιο σε παγίδα ηλεκτρονίων χρειάζεται να αποκτήσει τουλάχιστον ενέργεια E (βλ. Σχ. 2.55) για να διαφύγει στη ζώνη αγωγιμότητας, όπου E η ενέργεια ενεργοποίησης της παγίδας. Η πιθανότητα να συμβεί αυτό δίνεται από τον παράγοντα Boltzmann, $e^{-\frac{E}{kT}}$, όπου T η θερμοκρασία και k η σταθερά Boltzmann. Η πιθανότητα αυτή αυξάνει σημαντικά με τη θερμοκρασία. Τότε σημαντικός αριθμός ηλεκτρονίων ελευθερώνεται από τις παγίδες και κυκλοφορεί στη ζώνη αγωγιμότητας. Εκεί ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να ενωθεί με μια παγιδευμένη οπή (ουσιαστικά να καταλάβει μια ενεργειακή στάθμη κοντά στη ζώνη σθένους), ενώ η ενέργεια που περισσεύει μπορεί να εκπεμφθεί ως φως, το οποίο ανιχνεύεται ως θερμοφωταύγεια, συνήθως στην περιοχή του ορατού φωτός. Το φαινόμενο είναι στην πραγματικότητα πιο σύνθετο, καθώς υπεισέρχονται φαινόμενα επαναπαγίδευσης και ανταγωνισμού ανάμεσα σε παγίδες



Σχ. 2.55. Ενεργειακό διάγραμμα μονωτή. Ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής δημιουργείται από ιοντίζουσα ακτινοβολία και παγιδεύεται σε μια παγίδα ηλεκτρονίων και μια παγίδα οπών, αντίστοιχα [2.12]



Σχ. 2.56. Σχηματική παράσταση της καμπύλης θερμοφωταύγειας, με μια απλή κορυφή στις χαμηλές θερμοκρασίες, που περιγράφεται από την εξ. (2.42), μια σύνθετη (διπλή) κορυφή σε υψηλότερες θερμοκρασίες και την έναρξη της εκπομπής μέλανος σώματος σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες [2.12]

διαφόρων ενεργειών ενεργοποίησης.

Η ένταση L της θερμοφωταύγειας συναρτήσει της θερμοκρασίας T δίνεται, υπό ορισμένες προϋποθέσεις (κυρίως κινητική πρώτης τάξης [2.11, 2.12]), από την εξίσωση

$$L(T) = -\frac{dn}{dt} = n_0 s e^{-\frac{E}{kT}} - \int_0^T \frac{b}{b} e^{-\frac{E}{kT}} dT \quad (2.42)$$

Στην εξίσωση αυτή n είναι ο αριθμός των παγιδευμένων ηλεκτρονίων τη χρονική στιγμή t και n_0 ο αρχικός τους αριθμός, s ένας προεκθετικός παράγοντας συγκρίσιμος με τη συχνότητα των ταλαντώσεων πλέγματος του κρυστάλλου ($10^8 - 10^{13} s^{-1}$) και $b = \frac{dT}{dt}$ ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας. Ο πρώτος εκθετικός όρος περιγράφει την αύξηση της έντασης L με την θερμοκρασία λόγω αύξησης του παράγοντα Boltzmann, ενώ το ολοκλήρωμα τη μείωση της έντασης λόγω της μείωσης του αριθμού των ηλεκτρονίων που παραμένουν παγιδευμένα. Η συνάρτηση $L(T)$ έχει, ως εκ τούτου, ένα μέγιστο στη θερμοκρασία T_m , για την οποία ισχύει

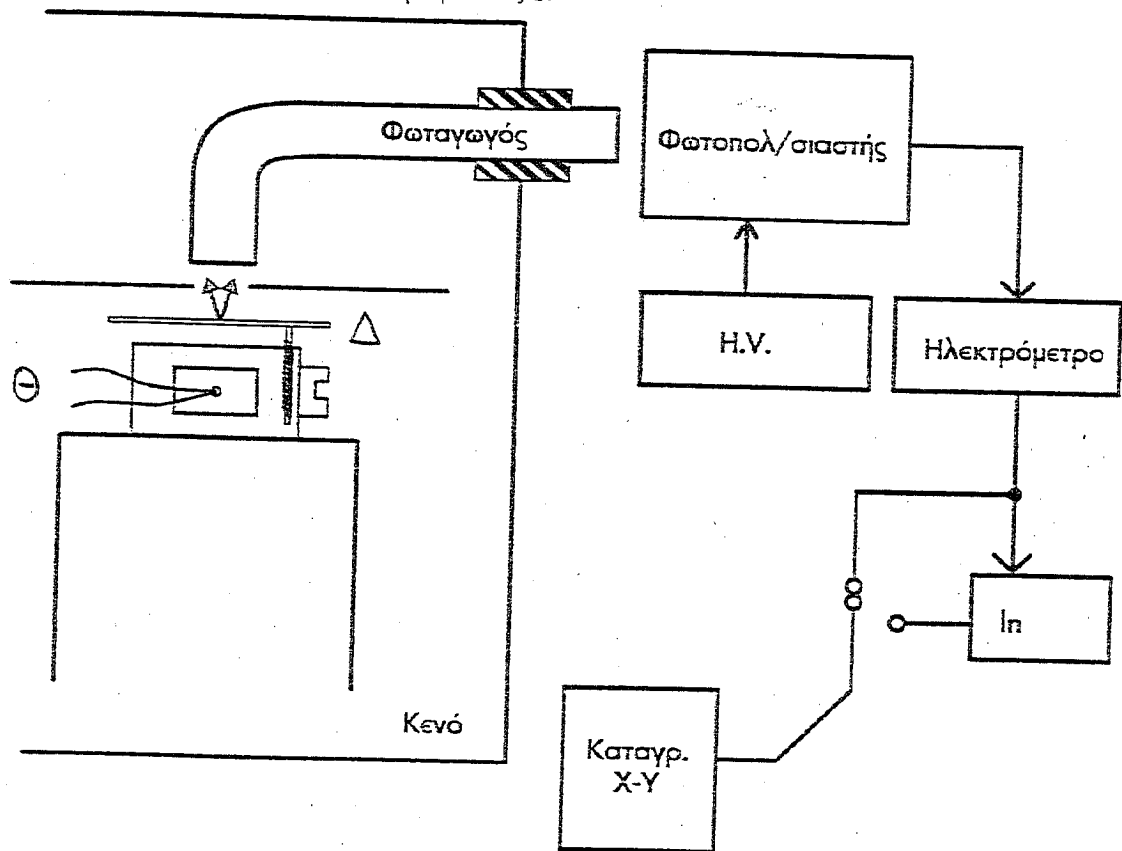
$$\frac{bE}{kT_m^2} = s e^{-\frac{E}{kT_m}} \quad (2.43)$$

Το χαρακτηριστικό σχήμα της συνάρτησης $L(T)$ φαίνεται στο Σχ. 2.56. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης [2.11, 2.12]. Η πιο συνηθισμένη είναι αυτή της αρχικής ανόδου: Για μικρές θερμοκρασίες ως προς T_m και μικρές τιμές L ως προς L_{max} , ο όρος με το ολοκλήρωμα στην εξ. (2.42) μπορεί να παραλειφθεί και τότε

$$\ln L = \ln(n_0 s) - \left(\frac{E}{kT}\right) \quad (2.44)$$

Από την εξίσωση αυτή υπολογίζεται η ενέργεια E και, στη συνέχεια, από την

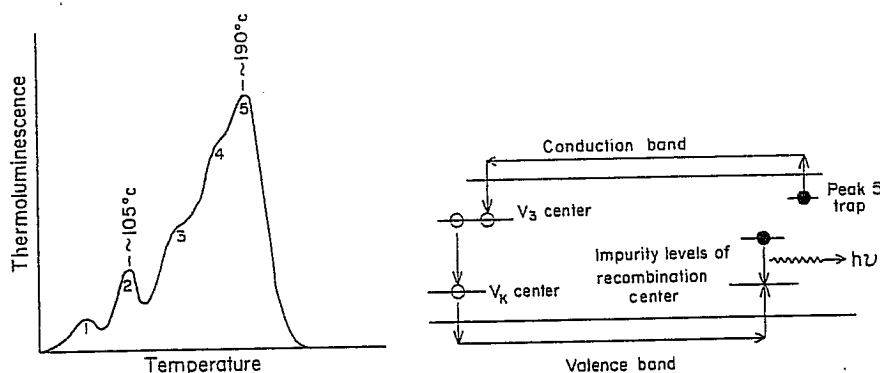
εξ. (2.43) ο προεκθετικός παράγοντας s .



Σχ. 2.57. Μονάδα μελέτης της θερμοφωταύγειας. Δ είναι το δοκίμιο και Θ το θερμοστοιχείο για τη μέτρηση της θερμοκρασίας του [2.12]

Το Σχ. 2.57 δείχνει σε μπλοκ-διάγραμμα μια μονάδα μελέτης της θερμοφωταύγειας, που αποτελεί τμήμα μιας σύνθετης διάταξης μελέτης θερμοφωταύγειας και εξωηλεκτρονικής εκπομπής [2.12]. Το δοκίμιο Δ βρίσκεται σε υψηλό κενό και η θερμοκρασία του ρυθμίζεται με μια μονάδα γραμμικής θέρμανσης και ψύξης, που δεν φαίνεται στο σχήμα, και μετράται με το θερμοστοιχείο Θ . Η τυπική διαδικασία μέτρησης περιλαμβάνει ψύξη του δοκιμίου στη θερμοκρασία του υγρού αζώτου (77 K), διέγερσή του στη θερμοκρασία αυτή και στη συνέχεια θέρμανση με σταθερό ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας και μέτρηση της θερμοφωταύγειας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η διέγερση

του δοκιμίου στη διάταξη του Σχ. 2.57 γίνεται με ηλεκτρόνια ενέργειας 600 eV. Άλλες δυνατότητες διέγερσης περιλαμβάνουν ακτινοβολία με άλλα φορτισμένα σωματίδια, με ακτίνες X, με ακτίνες γ, με Laser ή έγχυση φορέων φορτίων ή μηχανική παραμόρφωση [2.11]. Ο φωταγωγός μεταφέρει το οπτικό σήμα από το εσωτερικό του θαλάμου προς το φωτοπολλαπλασιαστή χωρίς να παραβιαστεί η στεγανότητα του συστήματος. Η μονάδα περιλαμβάνει ακόμα το φωτοπολλαπλασιαστή με την πηγή υψηλής τάσης, ένα ηλεκτρόμετρο, έναν αναλογικό λογαριθμητή και ένα καταγραφικό X-Y.



Σχ. 2.58. Φωτοκαμπύλη θερμοφωταύγειας του LiF (TLD100) με πέντε κορυφές που αντιστοιχούν σε 5 διαφορετικές παγίδες (a) και μοντέλο για την κορυφή 5 (b)

Οι πιο σημαντικές εφαρμογές της θερμοφωταύγειας είναι στη δοσιμετρία ακτινοβολήσης, ιδιαίτερα για ιονίζουσες ακτινοβολίες (π.χ. ακτίνες X σε νοσοκομεία), και στη χρονολόγηση παλαιών αντικειμένων (π.χ. αρχαίων κεραμικών) ή γεωλογικών σχηματισμών. Η κύρια συνεισφορά της θερμοφωταύγειας στην Επιστήμη Υλικών είναι στο χαρακτηρισμό και τη συστηματική μελέτη των παγίδων οπών και ηλεκτρονίων. Το Σχ. 2.58 δείχνει, ως παράδειγμα, τη φωτοκαμπύλη θερμοφωταύγειας του LiF με προσμείξεις Mg και Ti που χρησιμοποιείται συχνά στη δοσιμετρία ακτινοβολήσης και χαρακτηρίζεται ως

LiF(TLD100). Η φωτοκαμπύλη αποτελείται από πέντε χαρακτηριστικές κορυφές. Το σχήμα δείχνει επίσης ένα πολύ πιθανό μοντέλο για την κορυφή 5, που ενισχύεται και από τα αποτελέσματα μετρήσεων με άλλες τεχνικές και αναδεικνύει τη λεπτομέρεια της πληροφορίας που μας παρέχει η τεχνική. Σύμφωνα με το μοντέλο, το ηλεκτρόνιο απελευθερώνεται από μια παγίδα για να συνδεθεί με μια οπή στο κέντρο V_3 , που γίνεται τότε κέντρο V_k . Το κέντρο αυτό είναι θερμικά ασταθές σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 77 K, έτσι ώστε η οπή απελευθερώνεται και μετακινείται στη ζώνη σθένους, μέχρις ότου να επανενωθεί με ένα ηλεκτρόνιο σε ένα κέντρο επανένωσης (Ti), με αποτέλεσμα την εκπομπή φωτός που χαρακτηρίζει το κέντρο Ti.

2.9.3 Θερμοαγωγιμότητα

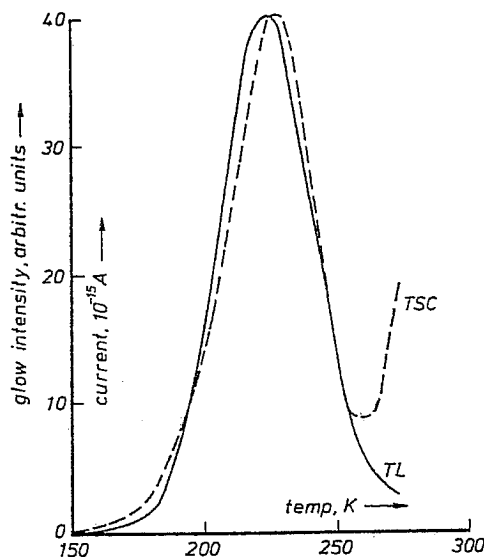
Η θερμοαγωγιμότητα (thermally stimulated conductivity, TSC) παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες ως προς τις βασικές αρχές της, τις εξισώσεις της, τις μεθόδους ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων και το είδος των πληροφοριών που εξάγονται με τη θερμοφωταύγεια. Στην τεχνική αυτή το δοκίμιο, που φέρει δύο ηλεκτρικές επαφές για ηλεκτρικές μετρήσεις, διεγείρεται σε κάποια, γενικά χαμηλή (για να αποφευχθεί επανασύνδεση των ηλεκτρονίων και των οπών που δημιουργούνται με τη διέγερση λόγω ωμικής αγωγιμότητας), θερμοκρασία. Στη συνέχεια, εφαρμόζεται συνεχής τάση στο δοκίμιο, αυτό θερμαίνεται με σταθερό ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας και καταγράφεται το ρεύμα αγωγιμότητας μέσα από το δοκίμιο και, ως εκ τούτου, η αγωγιμότητα του δοκιμίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Σε ορισμένες περιοχές θερμοκρασιών παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές στην αγωγιμότητα στη μορφή κορυφών, όπως ακριβώς στη θερμοφωταύγεια. Η αγωγιμότητα σ ($\sigma = JE$, όπου E το πεδίο που εφαρμόζεται και J η πυκνότητα ρεύματος που μετράται) συνδέεται με τη συγκέντρωση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας n_e (ή

οπών στη ζώνη σθένους) μέσω της εξίσωσης

$$\sigma = e\mu n_e \quad (2.45)$$

όπου e και μ το φορτίο και η κινητικότητα του ηλεκτρονίου αντίστοιχα. Η κινητικότητα μ μπορεί να θεωρηθεί σε πρώτη προσέγγιση ανεξάρτητη της θερμοκρασίας και η συγκέντρωση n_e είναι, ως εκ τούτου, ανάλογη της αγωγιμότητας σ .

Με την τεχνική της θερμοαγωγιμότητας μελετάται η παγίδευση και αποπαγίδευση ηλεκτρονίων και οπών σε διάφορες οικογένειες υλικών, όπως φωτοαγωγοί, ημιαγωγοί και μονωτικά υλικά. Σε φωτοαγωγούς και ημιαγωγούς η διέγερση γίνεται συνήθως με φως, σε μονωτικά υλικά συνήθως με ιονίζουσες ακτινοβολίες.

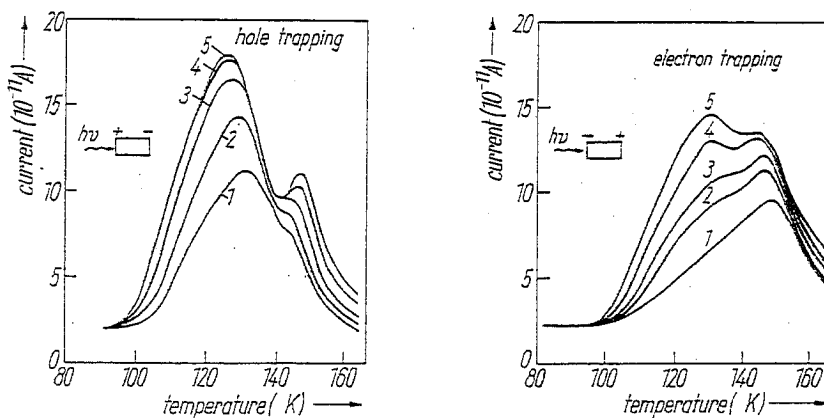


Σχ. 2.59. Καμπύλες θερμοφωταύγειας (TL) και θερμοαγωγιμότητας (TSC) σε κρύσταλλο $CaSO_4$, διέγερση με ακτίνες X, ρυθμός θέρμανσης $8 K/min$ (b)

Το Σχ. 2.59 παρουσιάζει τις καμπύλες θερμοφωταύγειας και θερμοαγωγιμότητας σε έναν κρύσταλλο $CaSO_4$ που έχει διεγερθεί με ακτίνες X. Το

μέγιστο της θερμοαγωγιμότητας εμφανίζεται σε υψηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με το μέγιστο τη θερμοφωταύγειας. Αυτό παρατηρείται συχνά και οφείλεται στο γεγονός ότι για να παρατηρηθούν οι κορυφές θερμοαγωγιμότητας χρειάζονται περισσότεροι φορείς φορτίου στη ζώνη αγωγιμότητας.

Η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, απαραίτητη για τη μέτρηση της θερμοαγωγιμότητας, επιτρέπει να μελετηθούν χωριστά παγίδες ηλεκτρονίων και παγίδες οπών, μεταβάλλοντας το πρόσημο της τάσης που εφαρμόζεται σε σχέση με την πλευρά που ακτινοβολείται, όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 2.60.



Σχ. 2.60. Καμπύλες θερμοφωταύγειας σε CdTe για διάφορους χρόνους διέγερσης (2, 5, 10, 15, 20 min για τις καμπύλες 1-5 αντίστοιχα) με ακτίνες γ διαμέσου της θετικής (αριστερά) ή της αρνητικής επαφής (δεξιά) [2.13]

2.9.4 Εξωηλεκτρονική εκπομπή

Με εξωηλεκτρονική εκπομπή (exoelectron emission, EE ή thermally stimulated exoelectron emission, TSEE) εννοούμε την εκπομπή ηλεκτρονίων από την επιφάνεια ενός υλικού κατά τη θέρμανσή του, αφού έχει προηγηθεί έκθεσή του σε μια από τις ιονίζουσες ακτινοβολίες. (Το πρόθεμα εξω οφείλεται στο γεγονός ότι εξώθερμες διεργασίες είχαν θεωρηθεί αρχικά υπεύθυνες για την εκπομπή ηλεκτρονίων.) Η μέτρηση, με έναν καταμετρητή μεμονωμένων ηλε-

κτρονίων, γίνεται συναρτήσει της θερμοκρασίας. Τα ηλεκτρόνια εγκαταλείπουν το δοκίμιο αν είναι κοντά στην επιφάνεια και η ενέργειά τους είναι αρκετή για να ξεπεράσουν την ηλεκτροσυγγένεια (electron affinity), που είναι η ελάχιστη ενέργεια αποδέσμευσης των ηλεκτρονίων από το υλικό, όταν αυτά βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας. Οι κορυφές στις καμπύλες εξωηλεκτρονικής εκπομπής συνοδεύονται από και συνδέονται συχνά με κορυφές θερμοφωταύγειας και θερμοαγωγιμότητας.

Στο θερμοϊονικό μοντέλο για την εξωηλεκτρονική εκπομπή του Σχ. 2.60 έχει προστεθεί, σε σχέση με το μοντέλο του Σχ. 2.55 για τη θερμοφωταύγεια, το φράγμα δυναμικού της ηλεκτροσυγγένειας. Μετά την ακτινοβολήση (διέγερση) τα φαινόμενα εξελίσσονται όπως και στη θερμοφωταύγεια, με την προσθήκη ότι ένα ποσοστό των αποπαγιδευμένων ηλεκτρονίων εξαχνώνεται θερμικά στο κενό. Η πυκνότητα θερμοϊονικού ρεύματος δίνεται από την έκφραση

$$J_e = en_e \sqrt{kT/2\pi m^*} (1 - r) e^{-\frac{\chi}{kT}} \quad (2.46)$$

όπου n_e η συγκέντρωση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας, e και m^* το φορτίο και η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου αντίστοιχα, r ο μέσος συντελεστής ανάκλασης των ηλεκτρονίων από την επιφάνεια και χ η ηλεκτροσυγγένεια του υλικού. Η ένταση της θερμοφωταύγειας είναι

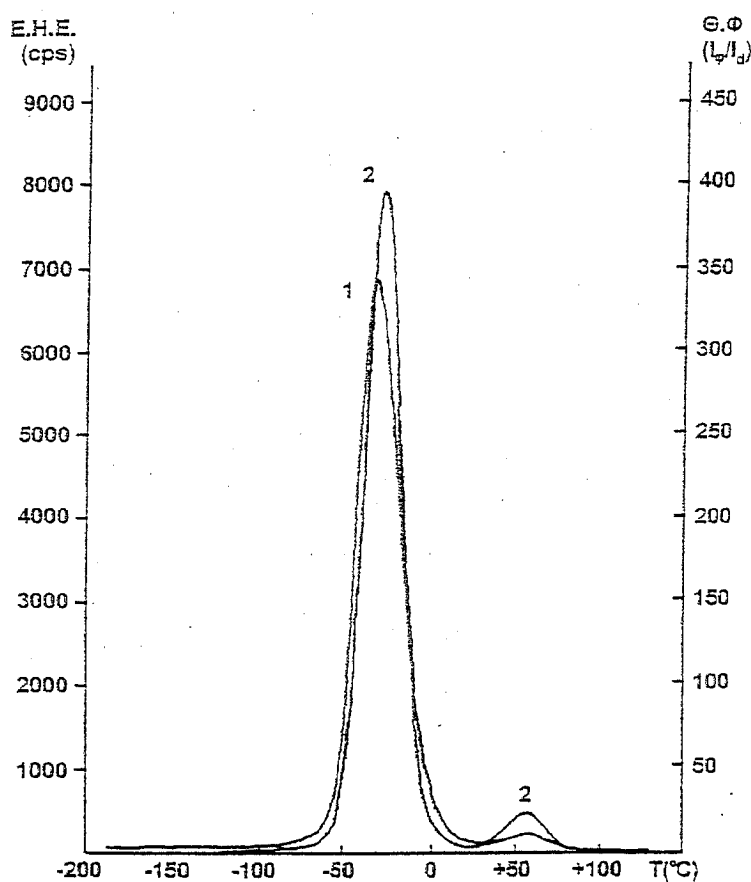
$$I_\varphi = \eta \gamma n_e n_n \quad (2.47)$$

όπου γ ο συντελεστής επανασύνδεσης, η ο συντελεστής απόδοσης για εκπομπή φωτός και n_n η συγκέντρωση των δεσμευμένων οπών. Στην αρχή της εξέλιξης των φαινομένων η συγκέντρωση n_n παραμένει αμετάβλητη, έτσι ώστε $I_\varphi = \text{σταθ.} \times n_e$. Η συγκέντρωση n_e ακολουθεί λοιπόν την ένταση της θερμοφωταύγειας και είναι, σύμφωνα με την εξ. (2.42) ανάλογη προς τον παράγοντα Boltzmann ($e^{-\frac{E}{kT}}$). Εφαρμόζοντας, ως εκ τούτου, τη μέθοδο της αρχικής απόδοσης στην εξωηλεκτρονική εκπομπή θα λάβουμε

$$J_e = \text{σταθ.} \times s e^{-\frac{E}{kT}} e^{-\frac{\chi}{kT}} \quad (2.48)$$

. Με τη μέθοδο της αρχικής ανόδου προκύπτει επομένως, όπως στη θερμοφωταύγεια και στις άλλες τεχνικές θερμικής αποκατάστασης, η ενέργεια ενεργοποίησης της εξωηλεκτρονικής εκπομπής, που στην αρχή της εξέλιξής της είναι

$$E_e = E_\phi + \chi \quad (2.49)$$



Σχ. 2.61. Καμπύλες θερμοφωταύγειας (1) και εξωηλεκτρονικής εκπομπής (2) του KCl μετά από ακτινοβολήση με ηλεκτρόνια (2 nA, 20 s, 600 eV) και θέρμανση με ρυθμό 30 K/min [2.12]

Η εσωτερική σχέση που υπάρχει μεταξύ εξωηλεκτρονικής εκπομπής και θερμοφωταύγειας φαίνεται και στο Σχ. 2.61, που παρουσιάζει καμπύλες θερ-

μοφωταύγειας και εξωηλεκτρονικής εκπομπής σε λεπτό υμένιο KCl πάχους 100 nm. Μια σημαντική εφαρμογή τέτοιων μετρήσεων είναι για τον υπολογισμό της ηλεκτροσυγγένειας χ , που δεν είναι εύκολα προσιτή σε μέτρηση. Τεχνικές εξωηλεκτρονικής εκπομπής χρησιμοποιούνται ακόμα για τη μελέτη διεργασιών σε υλικά, κατά τη διάρκεια των οποίων έχει παρατηρηθεί εξωηλεκτρονική εκπομπή: ετερογενής κατάλυση, αλλαγές φάσης, πυροηλεκτρικό φαινόμενο, μηχανική παραμόρφωση μετάλλων καλυμμένων με στρώμα οξειδίου, κ.ά. [2.11].

2.9.5 Τεχνική των θερμορευμάτων αποπόλωσης

Η τεχνική των θερμορευμάτων αποπόλωσης (thermally stimulated depolarization currents, TSDC) είναι μια τεχνική θερμικής αποκατάστασης και μαζί διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στην περιοχή της θερμοκρασίας (δηλαδή με ανεξάρτητη μεταβλητή τη θερμοκρασία). Όπως και οι άλλες τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, που θα μελετηθούν στο κεφάλαιο 3, η τεχνική TSDC δίνει σημαντικές πληροφορίες για τους διάφορους μηχανισμούς μοριακής κινητικότητας σε ένα υλικό, αν αυτοί συνδέονται με μεταβολές της ηλεκτρικής διπολικής ροπής ή με μετακινήσεις ελεύθερων φορτίων.

Στην τεχνική TSDC το υλικό τοποθετείται ανάμεσα στους οπλισμούς ενός επίπεδου πυκνωτή (Σχ. 2.62) και πολώνεται ηλεκτρικά σε σταθερή θερμοκρασία T_p με την εφαρμογή συνεχούς ηλεκτρικού πεδίου E_p για ένα χρονικό διάστημα $t_p \gg \tau(T_p)$ (όπου τ ο χρόνος αποκατάστασης των μοριακών διπόλων) ώστε να έχουμε πόλωση κορεσμού. Στους οπλισμούς του πυκνωτή δεσμεύονται τότε φορτία λόγω επαγωγής. Στη συνέχεια, με εφαρμοσμένο ακόμη το πεδίο το υλικό ψύχεται σε μια θερμοκρασία T_0 αρκετά χαμηλή, ώστε ο χρόνος αποκατάστασης $\tau(T_0)$ να γίνει πολύ μεγάλος, της τάξης μερικών ωρών. Έτσι, όταν αποσυνδέσουμε το πεδίο, παραμένει τόσο η πόλωση όσο και τα φορτία στους οπλισμούς του πυκνωτή. Αφού αποσυνδέσουμε το πεδίο, βραχυκυκλώνουμε τους οπλισμούς του πυκνωτή μέσω ενός ηλεκτρομέτρου και θερ-

μαίνουμε το υλικό με σταθερό ρυθμό θέρμανσης $b = \frac{dT}{dt}$. Με την αύξηση της θερμοκρασίας δίνεται θερμική ενέργεια στα μόρια και ο χρόνος αποκατάστασης μειώνεται. Όταν η θερμοκρασία αυξηθεί αρκετά, τα δίπολα ανακατανέμονται στατιστικά και τα αντίστοιχα φορτία στους οπλισμούς απελευθερώνονται με αποτέλεσμα την εμφάνιση ηλεκτρικού ρεύματος στο εξωτερικό κύκλωμα. Το ηλεκτρόμετρο καταγράφει με κατάλληλο καταγραφικό σύστημα το ρεύμα αυτό. Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής είναι ότι πολύ γρήγορα και μη καταστροφικά για το δοκίμιο δίνεται μία συνολική εικόνα των μηχανισμών που εμφανίζει το υλικό σε μία ευρεία περιοχή θερμοκρασιών.

Έστω ότι έχουμε ένα διηλεκτρικό υλικό που περιέχει ένα μόνο είδος διπόλων με χαρακτηριστικό χρόνο αποκατάστασης $\tau = \tau(T)$. (Ανάλογες τροποποιήσεις γίνονται για συνύπαρξη περισσότερων ειδών μοριακών διπόλων ή/και συμμετοχή ελεύθερων φορτίων [2.14]). Θεωρώντας ότι έχουμε κινητική πρώτης τάξης για τη μεταβολή της πόλωσης P του υλικού με το χρόνο στο στάδιο της αποπόλωσης (θέρμανσης), δηλαδή ότι η πόλωση μειώνεται σύμφωνα με την εξίσωση

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P(t)}{\tau(T)} \quad (2.50)$$

και ότι ο χρόνος αποκατάστασης τ έχει θερμοκρασιακή εξάρτηση τύπου Arrhenius

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{E}{kT}} \quad (2.51)$$

όπου τ_0 ένας προεκθετικός παράγοντας, E η ενέργεια ενεργοποίησης για τον αναπροσανατολισμό των μοριακών διπόλων και k η σταθερά Boltzmann, παίρνουμε για την πυκνότητα ρεύματος

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau_0} e^{-\frac{E}{kT}} e^{-\frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT'}} dT'} \quad (2.52)$$

Η εξίσωση αυτή μοιάζει, όπως αναμένεται, σημαντικά με την εξ. (2.42) για τη θερμοφωταύγεια. Η ενέργεια ενεργοποίησης E προκύπτει και εδώ με τη μέθοδο

της αρχικής ανόδου και, στη συνέχεια, ο παράγοντας τ_0 από την εξίσωση

$$\frac{bE}{kT_m^2} = \tau_0 e^{-\frac{E}{kT_m}} \quad (2.53)$$

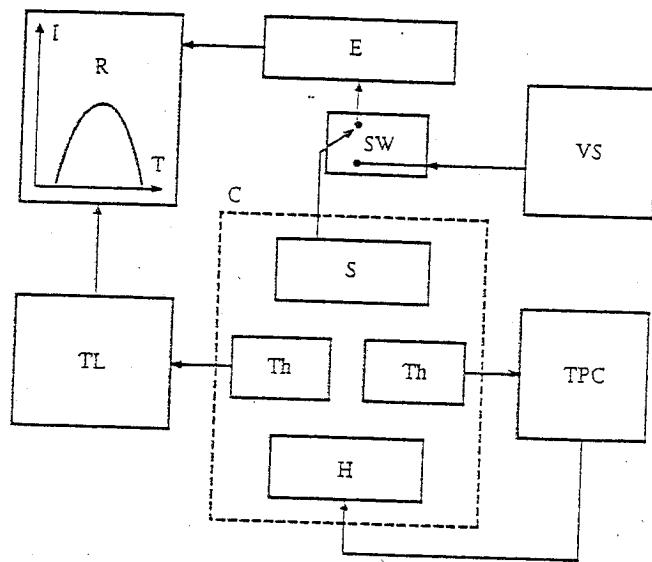
που είναι η αντίστοιχη της εξ. (2.43). Μια τρίτη, σημαντική πληροφορία αναφέρεται στη συνεισφορά ενός μηχανισμού διηλεκτρικής αποκατάστασης στη στατική διηλεκτρική σταθερά στη θερμοκρασία πόλωσης T_p , που προκύπτει από τη σχέση

$$\Delta\epsilon = \frac{P_0}{\epsilon_0 E_p} = \frac{Q}{\epsilon_0 A E_p} \quad (2.54)$$

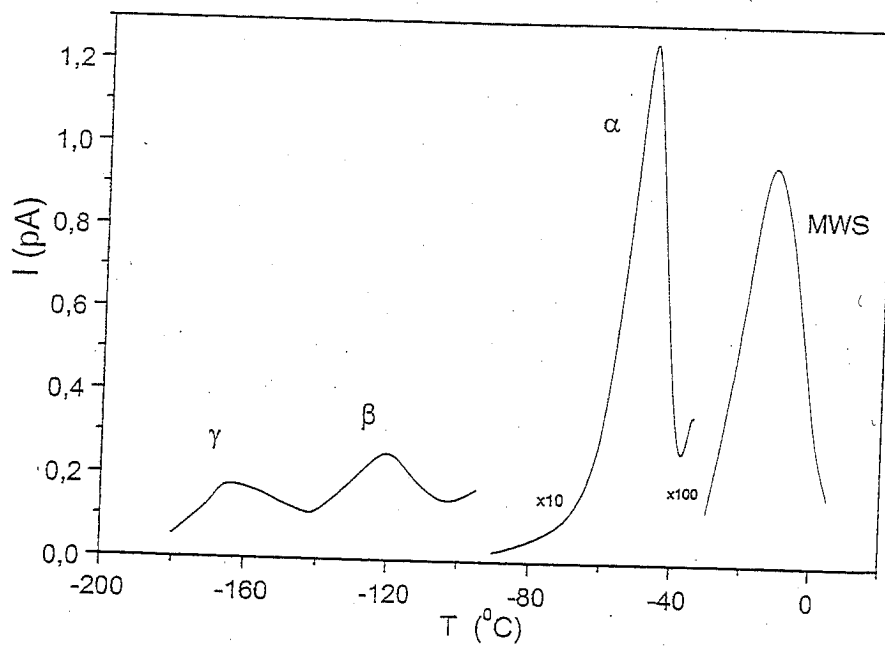
όπου A το εμβαδόν διατομής του δοκιμίου και Q το φορτίο αποπόλωσης που υπολογίζεται με γραφική ολοκλήρωση της καμπύλης του ρεύματος αποπόλωσης.

Το Σχ. 2.62 δείχνει το μπλοκ-διάγραμμα μιας διάταξης για μετρήσεις θερμορευμάτων αποπόλωσης. C είναι ο κρουστάτης που περιέχει τον πυκνωτή με το δοκίμιο S . H είναι μια αντίσταση για τη θέρμανση του δοκιμίου, T_h θερμοστοιχεία για τη μέτρηση της θερμοκρασίας του δοκιμίου, TPC μονάδα για τη γραμμική θέρμανση του δοκιμίου, VS τροφοδοτικό συνεχούς τάσης, SW ένας διακόπτης, E ένα ηλεκτρόμετρο, TL ένας γραμμικοποιητής θερμοκρασίας που γραμμικοποιεί την έξοδο του θερμοστοιχείου, έτσι ώστε στο καταγραφικό R παίρνουμε την καμπύλη $J(T)$.

Το Σχ. 2.63 δείχνει, ως παράδειγμα, ένα θερμόγραμμα TSDC σε δοκίμιο πολυουρεθάνης με $T_p = 20^\circ C$, $E_p = 3kV/cm$, $T_0 = -185^\circ C$, $b = 3K/min$. Παρατηρούμε τέσσερις κορυφές TSDC, που αντιστοιχούν σε τέσσερις μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης, που αποδίδονται σε τοπικές κινήσεις μικρών τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας (μηχανισμός γ), σε αναπροσανατολισμό συμπλόκων μοριακών διπόλων καρβονυλίου - μορίων προσροφημένου νερού (β), στη συνεργασιακή κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων κατά την υαλώδη μετάβαση (α) και σε φαινόμενα αγωγιμότητας και παγίδευσης φορέων φορτίου (MWS, Maxwell-Wagner-Sillars). Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων δίνει σημαντικές πληροφορίες για την κατανόηση των μηχανισμών



Σχ. 2.62. Μπλοκ-διάγραμμα μιας τυπικής διάταξης θερμορευμάτων αποπόλωσης



Σχ. 2.63 Τυπικό θερμογράμμα TSDC σε πολυουρεθάνη

αποκατάστασης σε μοριακό επίπεδο, που αξιοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές του υλικού.

Βιβλιογραφία

- [2.1] T. Hatakeyama and F.X. Quinn, *Thermal Analysis*, Wiley, New York, 1995.
- [2.2] L.H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley, New York, 1986.
- [2.3] U.W. Gedde, *Polymer Physics*, Chapman and Hall, London, 1995.
- [2.4] D. Campbell and J.R. White, *Polymer Characterization*, Chapman and Hall, London, 1989.
- [2.5] V.A. Bershtein and V.M. Egorov, *Differential Scanning Calorimetry of Polymers*, Ellis Horwood, New York, 1994.
- [2.6] H. Utschick, *Methods of Thermal Analysis*, Ecomed, Landsberg/Germany, 1999.
- [2.7] M. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, McGraw-Hill, New York, 1997.
- [2.8] J.P. Shaffer, A. Saxena, S.D. Antolovich, T.H. Sanders, Jr. and S.B. Warner, *The Science and Design of Engineering Materials*, McGraw-Hill, New York, 1999.
- [2.9] S. Elliott, *The Physics and Chemistry of Solids*, Wiley, New York, 1998.

- [2.10] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley, New York, 1983.
- [2.11] P. Braeunlich (Editor), *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*, Topics in Applied Physics, vol.37, Springer, Berlin, 1979.
- [2.12] Β.Π. Πέογλος, *Μελέτη του θερμιονικού μοντέλου της εξωηλεκτρονικής εκπομπής*, διδ.διατρ., ΕΜΠ, 1998.
- [2.13] G.M. Sessler (Editor), *Electrets*, Topics in Applied Physics, Springer, Berlin, 1980.
- [2.14] Π. Πίσσης, *Φυσική των Διηλεκτρικών Υλικών*, ΕΜΠ, 1992.