

INSITU MĚŘENÍ RAMANOVÝCH SPEKTER V DIFERENCIÁLNÍM SKENOVACÍM KALORIMETRU

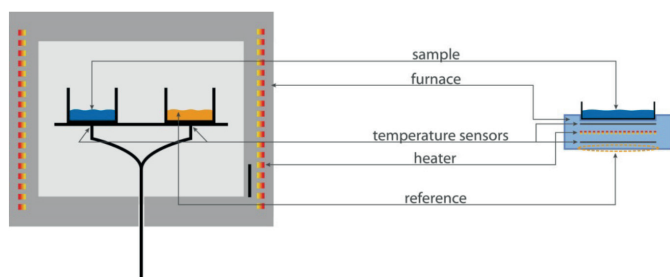
MUNZAR M., ČERNOHORSKÝ T.

RMI, s.r.o.

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je jednou ze základních technik termální analýzy, při níž se zkoumají tepelné vlastnosti materiálů. Instrumentální uspořádání přístroje se v posledních příliš nezměnilo, velkou změnu přineslo až představení čipového DSC přístroje v loňském roce německou firmou Linseis. V důsledku integrace komponent došlo ke zmenšení rozměrů přístroje, zrychlení měření a snížení ceny, navíc díky absenci klasické pece má přístroj snadný optický přístup k měřenému vzorku. To umožňuje kombinovat čipový DSC přístroj s dalšími technikami včetně Ramanovy spektroskopie. Lze tak provádět insitu snímání Ramanových spekter vzorku v průběhu jeho měření v diferenciálním skenovacím kalorimetru. Prezentovaná data z insitu měření DSC – Raman na vzorku PE ukazují možnosti této nové kombinované techniky, která má potenciál se stát velmi efektivním a cenově dostupným nástrojem pro detailní studium struktury vzorků během strukturních změn jako jsou tání, krystalizace nebo skelný přechod.

DSC s výkonovou kompenzací používá dva samostatné ohřevy za účelem monitorování obou nádob individuálně. Měří se množství tepla dodané do každé z nádobek tak, aby byla teplota obou nádobek stejná. U metody označované jako DSC s tepelným tokem měří přístroj rozdíl teplot mezi zkoumaným vzorkem a referenční látkou během ohřevu/chlazení konstantní rychlostí, toto uspořádání bude dále diskutováno. Instrumentální uspořádání přístroje se za posledních 50 let příliš nezměnilo. Významnou změnu přineslo až představení čipového DSC přístroje v loňském roce německou firmou Linseis. Integrace referenčního standardu, ohřívacího elementu a měřících termočlánků do jednoho čipu přineslo zásadní zrychlení kalibrace přístroje a vlastního měření. Není nutné provádět korekční sken (baseline), díky malé hmotnosti celého čipu lze dosáhnout vysokých rychlostí ohřevu, ale i chlazení (zchlazení z teploty 400 °C na pokojovou teplotu za 4 minuty). Tím se zásadně zvyšuje množství změřených vzorků v porovnání s klasickým DSC přístrojem, například celková doba analýzy polymeru včetně zchlazení na pokojovou teplotu pak může trvat pouhých 10 minut. Výhodou čipové technologie je také absence klasické pece a tím snadný optický přístup k měřenému vzorku. Díky tomu je možné používat snadno výměnné a cenově dostupné moduly, například pro optické sledování změny vzorku během DSC analýzy (tzv. Video DSC rozšíření) nebo pro přesně definované ozařování UV lampami, které umožňuje sledovat proces vytváření iniciovaný UV zářením. Rozdíly v konstrukci mezi klasickým DSC přístrojem a čipovým DSC jsou shrnuty na obrázku 1.

Obr. 1: Srovnání konstrukce klasického (levá část) a čipového (pravá část) DSC přístroje

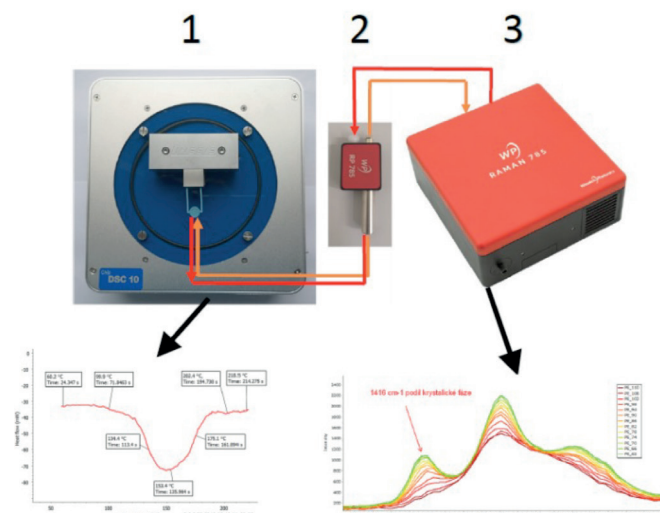


Další výhodou čipového DSC je nižší cena přístroje i vlastního čipu, ten je navíc pokrytý ochranným keramickým povlakem pro zvýšení chemické odolnosti. Pokud dojde během měření k poškození čipu (například explozivním zahořením vzorku) je jednoduché čip vyměnit a po krátké kalibraci pokračovat v měření. Odpadají tak vysoké náklady na servisní zásah a minimalizuje se čas, po který přístroj nefunguje.

Zcela nové možnosti pak přináší kombinace Ramanovy spektrometrie s čipovým DSC. Ramanova spektroskopie patří do metod vibrační molekulové spektroskopie a umožňuje určovat/detekovat chemické složení, vazebné uspořádání, stupeň krystalinity vzorku nebo detekci stresu v materiálu. Velkou výhodou Ramanovy spektroskopie je fakt, že se jedná o optickou bezkontaktní techniku, která umožňuje snímání

Ramanových spekter i z určité vzdálenosti od vzorku. Přímou nabíží insitu snímání Ramanových spekter vzorku v průběhu jeho měření v diferenciálním skenovacím kalorimetru. Získáme tak komplexní informaci, kdy je možné korelovat změny v DSC diagramu s informací z Ramanovy spektrometrie. Experimentálně toto uspořádání delší dobu naráželo na hardwarové problémy, a to jak na straně tradičních DSC přístrojů, tak zejména u vlastních Ramanových spektrometrů. Ty neměly dostatečnou citlivost a vyžadovaly použití vyšších energií budícího laseru, zejména pokud bylo potřeba sledovat rychlejší děje během DSC experimentů. Vyšší energie laseru ale současně ovlivňovala vlastní DSC experiment (zvýšení šumu DSC signálu vlivem ohřevu vzorku). Díky rychlému vývoji technologie v posledních letech došlo k zásadnímu zvýšení citlivosti Ramanových spektrometrů a tím i ke zvýšení rychlosti měření i při použití nízké energie budícího laseru. Díky tomu lze u kombinace čipového DSC s novou generací Ramanových spektrometrů zaznamenávat velmi podrobně spektra i při rychlostech ohřevu/chlazení vzorku až 50 K/min.

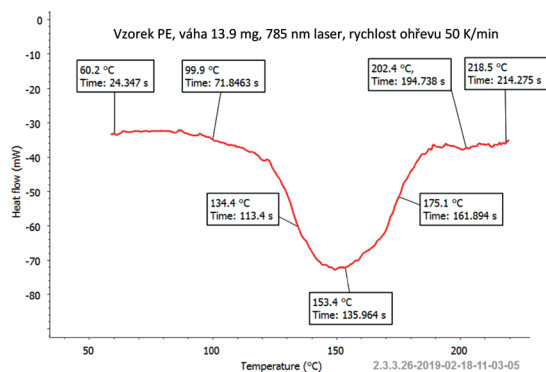
Obr. 2: Spojení čipového DSC přístroje (1), Ramanovy sondy pro bezkontaktní měření (2) a disperzního Ramanova spektrometru (3)



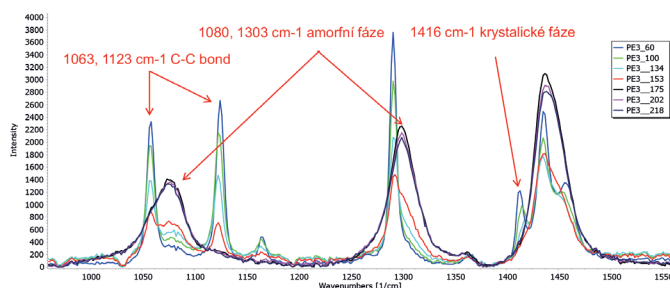
Možnosti této techniky ukazuje následující příklad měření vzorku polyetylen (PE). K experimentu bylo použito čipové DSC, model DSC-10 (výrobce Linseis, Německo) v kombinaci s disperzním Ramanovým spektrometrem WP-785-R (výrobce Wasatch, USA) vybaveným laserem 785 nm o výkonu 300 mW a se spektrálním rozsahem 270–2000 cm^{-1} . Schéma sestavy je znázorněno na obrázku 2. Použitá Ramanova sonda a nastavení Ramanova spektrometru byly optimalizovány pro dosažení maximálního poměru signálu k šumu a současně pro minimalizování vlivu laseru na stabilitu DSC signálu (minimalizován ohřev vzorku v důsledku excitace laserem). Celková doba načítání jednoho Ramanova spektra byla 900 ms, spektrum bylo zaznamenáno

každých 5 vteřin (odpovídá vzrůstu/poklesu teploty o přibližně 4 °C). Na obrázku 3 je vidět záznam z DSC přístroje (tepelný tok – červená křivka) s výrazným endotermním pikem, který je způsobený táním vzorku polyetylenu. Na křivce jsou pak vyznačeny teploty, pro které jsou zobrazena změřená Ramanova spektra na obrázku 4. Jsou zde patrné výrazné změny Ramanových spekter v průběhu ohřevu vzorku, kdy dochází k tání vzorku. Především jde o pokles píků s vlnovětem 1063 a 1123 cm^{-1} odpovídající vibracím vazeb C-C, růst intenzity píku amorfni fáze (vlnočty 1080 a 1303 cm^{-1}) a pokles píku 1416 cm^{-1} odpovídající podílu krystalické fáze. Obdobně lze zaznamenat Ramanova spektra také v průběhu chlazení vzorku. Na obrázku 5 je ukázán detail oblasti píku krystalické fáze (1416 cm^{-1}) pro všechna zaznamenaná spektra při chlazení v rozsahu teplot od 110 do 62 °C, kdy dochází k tuhnutí PE a vytváření krystalické fáze (na DSC záznamu indikováno exotermním pikem krystalizace). Získaná data z insitu měření DSC – Raman na vzorku PE ukazují potenciál této kombinované techniky. Je možné korelovat termofyzikální vlastnosti s informacemi o vazebném uspořádání ve vzorku, jedná se přitom o skutečné simultánní měření dvou různých signálů v jednom čase a na jednom vzorku.

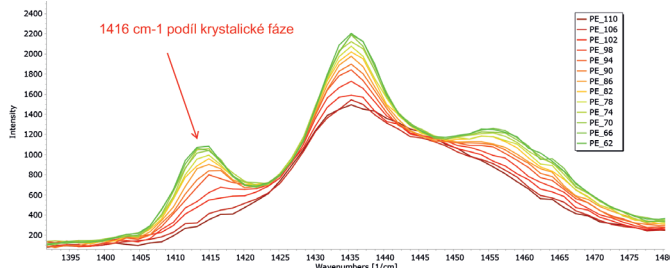
Obr. 3: DSC záznam vzorku PE během insitu měření Ramanových spekter, na křivce jsou označeny teploty vybrané pro srovnání Ramanových spekter, viz obr. 4



Obr. 4: Ramanova spektra vzorku PE změřená během ohřevu vzorku. Odpovídající teploty jsou ukázány na DSC měření, viz obr. 3



Obr. 5: Ramanova spektra vzorku PE změřená během chlazení vzorku v rozsahu teplot 110 až 62 °C, kdy dochází k tuhnutí PE a vytváření krystalické fáze



Technický pokrok, ke kterému došlo v posledních letech (čipové DSC, nová generace vysoce citlivých disperzních Ramanových spektrometrů), vedl nejen k otevření nových aplikačních možností, ale také k výraznému snížení ceny vlastního hardware (platí to jak pro čipové DSC, tak zejména pro nové Ramanovy spektrometry). Díky tomu se z kombinace čipového DSC a Ramanovy spektroskopie může stát velmi efektivní a cenově dostupný nástroj pro detailní studium struktury vzorků během strukturálních změn jako jsou tání, krystalizace nebo skelný přechod.