

3.3 La Calorimetria Differenziale a Scansione: DSC

La calorimetria differenziale a scansione è una tecnica di analisi termica che registra le variazioni di entalpia del materiale in esame in funzione della temperatura od in funzione del tempo a temperatura fissata. La sua versatilità trae origine dal fatto che la maggior parte delle trasformazioni fisiche o delle reazioni chimiche producono variazioni di energia nel sistema.

Un tipico diagramma a blocchi di uno strumento DSC (3.8) è mostrato in figura 3.3.1. Un portacampione contenente il materiale di indagine ed un portacampione di riferimento sono fissati in posizione simmetrica in un blocco di metallo; l'accoppiamento termico fra il portacampioni ed il blocco di metallo è lasco.

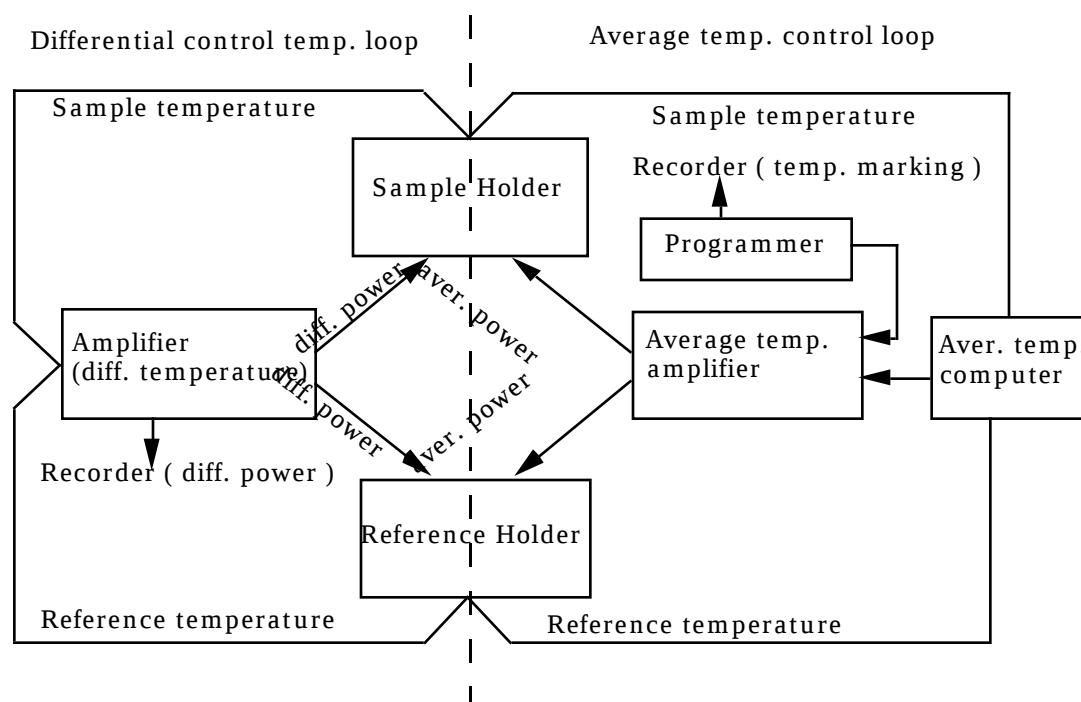


Figura 3.3.1 Diagramma a blocchi di un calorimetro differenziale a scansione Perkin-Elmer.

Il principio di funzionamento della DSC si basa sulla richiesta di uguaglianza tra le temperature del riferimento e del campione; allo scopo unità di riscaldamento e sensori di temperatura distinti sono incorporati nei portacampioni stessi.

La differenza nelle temperature rivelata dai sensori fornisce un segnale di correzione per le potenze delle unità di riscaldamento incaricate di realizzare la coincidenza tra le temperature. La differenza tra le energie fornite dai riscaldatori è quindi misurata e registrata come funzione lineare del tempo e

della temperatura. D'altra parte, un circuito di controllo della temperatura media confronta il valor medio fra le temperature rivelate sul campione e sul riferimento con quella selezionata dal programmatore di temperatura. Il valore della differenza fornisce un segnale di correzione alle unità di riscaldamento necessario per effettuare spazzate di temperatura.

L'andamento dello spettro *DSC* in funzione della temperatura può essere compreso con l'ausilio delle seguenti considerazioni (figura 3.3.2). Prima di una transizione la differenza di energia tra campione e riferimento al variare di T è costante (parte A della figura 3.3.2); non appena il campione subisce una transizione, il riscaldatore del campione deve fornire ulteriore energia nel caso endotermico o minore energia nel caso esotermico per mantenere coincidenti la temperatura del campione e del riferimento.

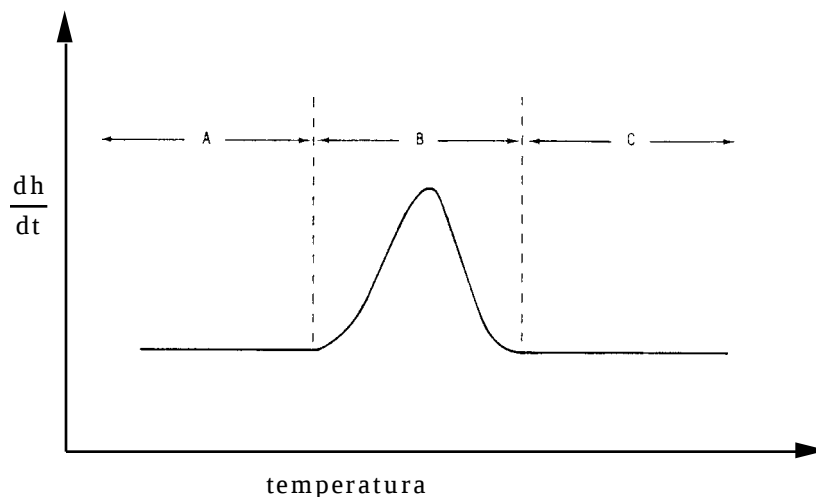


Figura 3.3.2 Tipico termogramma *DSC* di un materiale che effettua una transizione con calore latente. Le regioni A, B e C sono definite nel testo.

Questa variazione nella differenza di energia si mostra come una curva nella registrazione *DSC* (parte B della figura 3.3.2). Alla fine della transizione la variazione di energia fornita al campione per mantenere temperature equivalenti è di nuovo costante (parte C figura 3.3.2).

Questa tecnica calorimetrica è quindi in grado di misurare la velocità differenziale di flusso di calore, coincidente a pressione costante con la variazione di entalpia, ed il segnale registrato fornisce l'andamento del calore specifico c_p al variare della temperatura. Per transizioni di fase che presentano calore latente un andamento tipico è mostrato in figura 3.3.2. In questo caso il valore dell'area sotto la curva *DSC* (3.9), sia esoterma che endoterma, può essere correlato al calore latente, individuando nella *DSC* una tecnica quantitativa.

Per transizioni vetrose, caratterizzate da una T_g e tipiche di sistemi amorfi, la curva *DSC* ideale è mostrata in figura 3.3.3. Alla temperatura T_g non è

associata una variazione di entalpia con la temperatura ma un repentino cambiamento del valore del calore specifico c_p .

Una varietà di informazioni possono essere ricavate da adeguate analisi di curve DSC, in particolare, per transizioni del prim'ordine le temperature iniziali e finali dell'evento termico, la temperatura del picco massimo, la quantità di materiale coinvolta nella transizione e, per transizioni di tipo vetroso, la determinazione del valore di T_g .

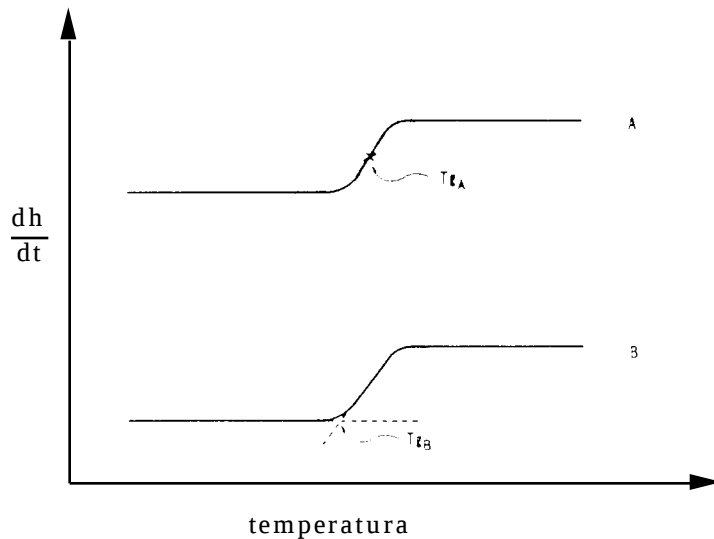


Figura 3.3.3 Tracciato DSC per transizioni vetrose. La figura mostra due modi in cui è possibile definire la transizione vetrosa: A) T_g presa come il punto di flesso della curva, B) T_g è scelta come la temperatura di innesco estrapolata.

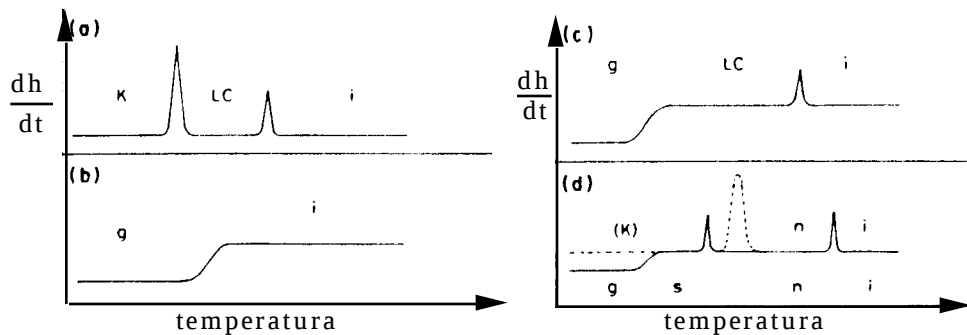


Figura 3.3.4 Curve DSC schematizzate per a) cristallo liquido di basso peso molecolare, b) polimero isotropo, c), d) polimeri liquido cristallini.

Tuttavia le curve DSC non duplicano esattamente la funzione calore specifico ma sono influenzate da fattori connessi sia col tipo di apparato (fattori strumentali quali velocità di riscaldamento, capacità termiche di portacampioni e termocoppia ecc.) sia con la natura fisica e chimica del campione utilizzato (per esempio dimensione del campione, storia termica del campione ecc.); grande attenzione deve quindi essere riposta nella

standardizzazione del metodo e nella determinazione dei fattori che possono alterare la curva.

Tipici tracciati *DSC* per un liquido cristallino termotropico di basso peso molecolare, un polimero amorfo e un polimero liquido cristallino termotropico amorfo sono mostrati in figura 3.3.4 (3.10).

La curva di raffreddamento del cristallo liquido a basso peso molecolare 3.3.4 (a) mostra un'esoterma di alta temperatura che indica una transizione del I ordine dalla fase isotropa alla mesofase ed una esoterma di bassa temperatura indice della transizione del prim'ordine mesofase-stato solido cristallino; d'altra parte la figura 3.3.4 (b) mostra l'andamento termodinamico di un polimero amorfo che presenta una transizione da liquido isotropo a vetro per basse temperature individuata dal caratteristico salto nella curva *DSC*. Il tracciato 3.3.4 (c) evidenzia le proprietà del polimero liquido cristallino come semplice combinazione delle proprietà dello scheletro polimerico (transizione vetrosa) e delle unità liquido cristalline (esoterma) che ne costituiscono la struttura. Tuttavia possono essere incontrati (3.11) sistemi con andamenti termodinamici più complicati.

Il materiale polimerico usato in questo lavoro di tesi è stato caratterizzato termicamente dai sintetizzatori (3.12). Il suo andamento termico in funzione della storia termica è stato invece caratterizzato utilizzando uno strumento *DSC Mettler TA4000* equipaggiato di portacampioni in alluminio e resistenze al platino come sensori di temperatura.

Per il glass former ortoterfenile, verifiche sulla indipendenza della temperatura di transizione vetrosa dalla presenza di sonde paramagnetiche alla concentrazione di lavoro sono state ottenute utilizzando il calorimetro *DSC7* della *Perkin-Elmer*.