

KRZYSZTOF PIELICHOWSKI, KINGA FLEJTUCH

Politechnika Krakowska
Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
e-mail: kpielich@usk.pk.edu.pl

Przejścia fazowe mieszanin poli(tlenek etylenu)/kwasy karboksylowe zdolnych do akumulowania energii

PHASE TRANSITIONS OF POLY(ETHYLENE OXIDE)/CARBOXYLIC ACID BLENDS ABLE TO STORAGE OF ENERGY

Summary — Melting - solidification phase transitions of various, differing in molecular weight, poly(ethylene oxide) (PEOX) samples and their blends with selected carboxylic acids (capric, lauric, myristic, palmitic or stearic one) have been investigated. The methods of differential scanning calorimetry (DSC) and modulated temperature DSC (MT-DSC) were used (Fig. 4, Table 1 and 2). Theoretical values of enthalpies of phase transitions of PEOX/stearic acid (KS) blends were calculated and compared with experimental data (Fig. 3, Table 3). For some ranges of both substances' concentrations the synergetic effect, expressed as increase in phase transition heat value, was found. The effect observed stimulates further application research works on new organic materials being able to storage of energy. The use of MT-DSC method allowed separating the reversing and nonreversing components of heat flow of melting and solidification processes (Figs. 5—8). The results obtained let interpret the effect of PEOX and KS interaction on the mechanism of crystallization of these substances or their mixtures. This way additional information (in comparison with classical DSC method) concerning phase transitions occurring in PEOX/carboxylic acid systems during heating and cooling was obtained.

Key words: poly(ethylene oxide), carboxylic acids, blends, phase transitions, modulated temperature differential scanning calorimetry, heat storage systems.

Akumulacja energii cieplnej stanowi istotne zagadnienie pod względem zarówno ekonomicznym, jak i ekologicznym. Od wielu lat poszukuje się materiałów, w których w określonej objętości magazynowana jest jak największa ilość ciepła. W kręgu zainteresowania badaczy znalazły się zatem materiały charakteryzujące się tym, że ich przejściom fazowym, takim jak topnienie-krzepnięcie lub odparowywanie-skraplanie, oraz przejściom związanym ze zmianą uporządkowania wewnętrznego [tzw. materiały fazowo-zmienne — *Phase Change Materials* (PCM)] towarzyszą znaczne efekty cieplne [1—3].

Początkowo badania koncentrowały się głównie wokół możliwości wykorzystania jako PCM uwodnionych soli nieorganicznych i ich mieszanin [4—6]. Jednak ze względu na wady tych PCM, takie jak korozyjny wpływ na otoczenie metaliczne oraz skłonność do przechłodzenia, uwagę skierowano na wybrane materiały organiczne. Tak więc Chandra i współpracownicy badali możliwość zastosowania jako PCM glikolu neopentylowego i 2-amino-2-metylo-1,3-propanodiolu, które po

ogrzeniu do temperatury odpowiednio 41 °C i 80 °C ulegają przemianie polimorficznej z krystalograficznego układu jednoskośnego (odmiana α) do układu regularnego (odmiana γ) [7].

Glikol neopentylowy, pentaerytryt i trihydroksymetyloaminometan były przedmiotem badań zespołu Wang [8]. Z kolei Li i współpr. [9] stosowali związki metaloorganiczne o wzorze ogólnym $(n-C_nH_{2n+1}NH_2)_2MCl_4$ (gdzie: $n = 10, 12, 16$, $M = Cu, Zn, Hg, Mn$ lub Co). Natomiast Bo i współpr. [10] badali możliwość wykorzystania w roli PCM parafin i ich mieszanin.

Szereg prac poświęcono także możliwościom zastosowania w charakterze PCM wyższych kwasów karboksylowych [11—13]. W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania polimerami jako materiałami fazowo-zmienneymi; dotyczy to m.in. usieciowanego PE-HD, politetrahydrofuranu (PTHF) i poli(tlenku etylenu) (PEOX) [14—17].

Szczególną uwagę zwraca się obecnie na PEOX — otrzymywany na skalę wielkotonażową termoplastycz-

ny polimer rozpuszczalny m.in. w wodzie i wykorzystywany powszechnie w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym, włókienniczym oraz papierniczym. Znalazł on również zastosowanie jako zagęszczacz i emulgator w przemyśle lakierniczym, dodatek zmniejszający opór hydrauliczny roztworów wodnych oraz flokulant używany w procesie oczyszczania ścieków [18]. Zaletą PEOX jest brak toksycznego działania na organizm ludzki. Zastosowanie PEOX zarówno w postaci homopolimeru, jak i matrycy polimerowej, w której rozmieszczone są cząsteczki innej substancji, wymaga określenia przebiegu przemian fazowych, zwłaszcza krystalizacji. Wielu cennych informacji na temat mechanizmu krystalizacji PEOX i czynników wpływających na tę przemianę dostarczają wyniki fundamentalnych prac Kovacs i współpr. [19–23] oraz Chenga i współpr. [24–26].

Celem niniejszej publikacji jest zbadanie przejść fazowych topnienie-krzepnięcie poli(tlenku etylenu) i jego mieszanin z wybranymi kwasami karboksylowymi jako potencjalnymi układami zdolnymi do akumulowania energii cieplnej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do badań użyto następujących kwasów karboksylowych: kaprynowego (KK), laurynowego (KL), mirystynowego (KM), palmitynowego (KP) i stearynowego (KS) — wszystkie produkcji Aldrich Chemical Co. (Stainheim, Niemcy). W charakterze polimerowego składnika mieszanin wykorzystano PEOX o średnim ciężarze cząsteczkowym 400, 1000 i 3400 (Aldrich Chemical Co., Starnheim, Niemcy) oraz PEOX o średnim ciężarze cząsteczkowym 10 000, 20 000 i 35 000 (Polysciences Co., Warrington, PA, USA). Metodą DSC wyznaczono wartości temperatury i ciepła przejść fazowych wszystkich substancji wyjściowych (por. tabela 1).

Przygotowanie mieszanin

Naważone odpowiednie ilości PEOX i określonego kwasu karboksylowego stapiano, a następnie mieszano aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny, którą zestalano. Metodą DSC wyznaczano temperaturę i ciepło przejść fazowych mieszanin (por. tabele 2 i 3).

Metody badań

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Pomiary DSC prowadzono za pomocą aparatu „Netsch DSC 200” w atmosferze argonu (przepływ — 30 cm³/min) z wykorzystaniem ciekłego azotu jako środka chłodzącego. Próbkę o masie ok. 4 mg umieszczano w zamkniętych naczynkach aluminiowych. Jako wzorce do kalibracji zastosowano ind i rtęć; odnośnik

stanowiło puste naczynko aluminiowe. Wstępne pomiary DSC substancji wyjściowych i mieszanin PEOX/kwas karboksylowy przeprowadzono w następujących warunkach: ogrzewanie próbki z szybkością 10 K/min do temp. 90 °C, wygrzewanie stopionej próbki w ciągu 5 min w temp. 90 °C i wreszcie schładzanie ze stałą szybkością 10 K/min do temp. 0 °C. Następnie w przypadku tej samej próbki dokonywano właściwego pomiaru DSC (por. tabele 1–3). Pomiary DSC realizowane w wielokrotnych cyklach ogrzewanie–chłodzenie wykazały, że tylko wyniki pierwszego z nich odbiegały od wyników uzyskiwanych w dalszych pomiarach; zatem już wyniki drugiego pomiaru można uznać za miarodajne.

Różnicowa kalorymetria skaningowa z modulacją temperatury (MT-DSC)

Pomiarów MT-DSC dokonywano przy użyciu aparatu „Pyris Diamond DSC” firmy Perkin-Elmer z wykorzystaniem programu okresowych zmian temperatury „StepScan” (SSA-DSC). Próbkę o masie ok. 8 mg i tu umieszczano w zamkniętych naczynkach aluminiowych; odnośnik stanowiło puste naczynko aluminiowe. Warunki pomiaru: skok temperatury w segmentach dynamicznych wynosił 0,5 deg, czas trwania segmentu izotermicznego $t_{iso} = 48$ s, szybkość ogrzewania w segmentach dynamicznych $b = 2$ K/min w atmosferze argonu (przepływ 20 cm³/min). Kalibrację aparatu przeprowadzono za pomocą indu.

Zastosowanie wariantu SSA-DSC pozwoliło na rozdzielanie składowych odwracalnych i nieodwracalnych rejestrowanego strumienia ciepła oraz na uzyskanie dodatkowych informacji dotyczących charakteru zjawisk zachodzących podczas procesów topnienia i krzepnięcia badanych układów [27, 28].

Obliczanie entalpii przejść fazowych

Obliczano teoretyczne wartości entalpii przejść fazowych jednego z badanych układów — mieszanin PEOX/KS — uwzględniając udział masowy poszczególnych składników. Korzystano przy tym z zależności:

$$\Delta H_{mm} = \Delta H_{m1} \cdot x_1 + \Delta H_{m2} \cdot x_2 \quad (1)$$

gdzie: ΔH_{mm} — ciepło topnienia mieszaniny; ΔH_{m1} — ciepło topnienia pierwszego składnika; ΔH_{m2} — ciepło topnienia drugiego składnika; x_1, x_2 — odpowiednio, ułamek masowy składnika 1 i 2.

Równanie (1) zakłada prostą addytywność, czyli uwzględnia jedynie udział ciepła przejścia fazowego poszczególnych składników w sumarycznym cieple przejścia fazowego mieszaniny, eliminuje natomiast możliwość uwzględnienia oddziaływań pomiędzy tymi składnikami. Pozwala ono jednak na stwierdzenie, czy w układzie w warunkach przejścia fazowego występuje np. zjawisko synergizmu lub antagonizmu przejawiające się niezgodnością danych doświadczalnych z wartościami przewidywanymi równaniem (1) (por. dalszy tekst).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

T a b e l a 1. Wartości temperatury i ciepła przejść fazowych składników badanych mieszanin

T a b l e 1. Temperature and heat values of phase transitions of the components of blends investigated

Związek	Topnienie		Krzepnięcie	
	tempera- tura, °C	ciepło J/g	tempera- tura, °C	ciepło J/g
PEOX 400	4,2	117,6	-18,5	91,4
PEOX 1000	41,3	152,3	18,1	149,1
PEOX 3400	63,4	166,8	36,7	158,3
PEOX 10000	65,9	171,6	41,6	166,5
PEOX 20000	67,7	160,2	42,9	155,7
PEOX 35000	68,7	166,9	45,1	161,2
KK	35,6	169,9	24,7	170,3
KL	48,5	187,7	37,1	187,2
KM	61,0	201,1	45,9	201,0
KP	66,8	216,5	53,5	218,1
KS	72,5	220,4	60,5	221,1

Wyniki pomiarów DSC przemian fazowych PEOX wskazują, że temperatura i zmiana entalpii przejść fazowych jest zależna od średniego ciężaru cząsteczkowego polimeru (tabela 1). Ciepło przejść fazowych PEOX wzrasta wraz ze wzrostem średniego ciężaru cząsteczkowego do ok. 10 000, natomiast w przypadku PEOX o większych średnich ciężarach cząsteczkowych (20 000 lub 35 000) regularność ta zostaje naruszona, pozostając jednakże w tym samym przedziale wartości. Również temperatura przejścia fazowego PEOX wyraźnie zależy od średniego ciężaru cząsteczkowego. Mianowicie, w odniesieniu do PEOX o mniejszych średnich ciężarach cząsteczkowych wraz ze wzrostem tego ciężaru rośnie temperatura zarówno topnienia, jak i krzepnięcia. Natomiast w przypadku PEOX o średnich ciężarach cząsteczkowych >10 000 nie obserwuje się już w zasadzie dalszej istotnej zmiany temperatury topnienia i krzepnięcia.

Zakres zmiany entalpii (ciepła topnienia) towarzyszącej przejściu fazowemu zależy od struktury krystalicznej badanego polimeru. Z tabeli 1 wynika więc, że PEOX 10000 charakteryzuje się najbardziej uporządkowaną i regularną strukturą krystaliczną oraz największym stopniem krystaliczności spośród wszystkich badanych PEOX. Można zatem przypuszczać, że w przypadku PEOX o mniejszych ciężarach cząsteczkowych rosnące stężenie grup końcowych powoduje znaczne utrudnienie krystalizacji. W wyniku krystalizacji takich polimerów udział fazy krystalicznej jest mniejszy (niższy stopień krystaliczności) i są one bardziej zdefektowane. Natomiast w przypadku polimerów o dużych ciężarach cząsteczkowych krystalizację utrudnia z kolei mała ruchliwość segmentów, a także splątanie długich łańcuchów. Czynniki te łącznie mogą powodować najwyższy stopień krystaliczności polimeru o pośrednim ciężarze cząsteczkowym.

Na podstawie powyższych wyników stwierdziliśmy, że najlepszym materiałem do zastosowania w polimerowych akumulatorach ciepła jest PEOX 10000, który charakteryzuje się największą wartością ciepła przejść fazowych. W zależności jednakże od konkretnych potrzeb użytkowych (m.in. zakresu temperaturowego pracy akumulatora ciepła) można wykorzystać również PEOX o odmiennym ciężarze cząsteczkowym, w przypadku którego topnienie i krzepnięcie występuje w innej temperaturze kosztem tylko nieznacznego ograniczenia ilości magazynowanej energii [15].

Temperatura i zmiana entalpii przejść fazowych topnienie-krzepnięcie badanych kwasów karboksylowych (wykazujących właściwości fizyczne charakterystyczne dla związków zasocjowanych) rośnie wraz ze wzrostem masy molowej kwasu.

T a b e l a 2. Wartości temperatury i ciepła przejść fazowych mieszanin PEOX 10000/kwas karboksylowy

T a b l e 2. Temperature and heat values of phase transitions of PEOX 10000/carboxylic acid blends

Rodzaj kwasu karboksylowego	Stosunek masowy PEOX 10000/kwas	Topnienie		Krzepnięcie	
		tempera- tura, °C	ciepło J/g	tempera- tura, °C	ciepło J/g
KK	1/3	31,3	162	1,4	156
		55,1		27,3	
KK	1/1	33,3	174	22,4	168
		50,1		26,5	
KK	3/1	33,3	174	20,6	171
		43,9			
KL	1/3	46,8	195	26,8	195
				33,1	
KL	1/1	46,4	203	25,8	198
		52,3		31,2	
KL	3/1	44,4	184	18,9	177
		56,5		30,3	
KM	1/3	57,1	190	28,3	176
				44,5	
KM	1/1	57,3	185	27,6	179,8
				43,3	
KM	3/1	58,7	191	32,0	176
				37,0	
KP	1/3	58,1	206,3	22,5	207
		63,3		52,0	
KP	1/1	63,2	205	34,8	202
				51,8	
KP	3/1	61,6	192	32,7	192
				46,4	
KS	1/3	59,4	252	24,8	256
		72,2		60,9	
KS	1/1	60,4	211	26,6	211
		68,9		58,6	
KS	3/1	63,8	203	33,6	203
				55,2	

Zastosowanie w akumulatorze ciepła jako materiału fazowo-zmiennego mieszaniny dwóch lub więcej sub-

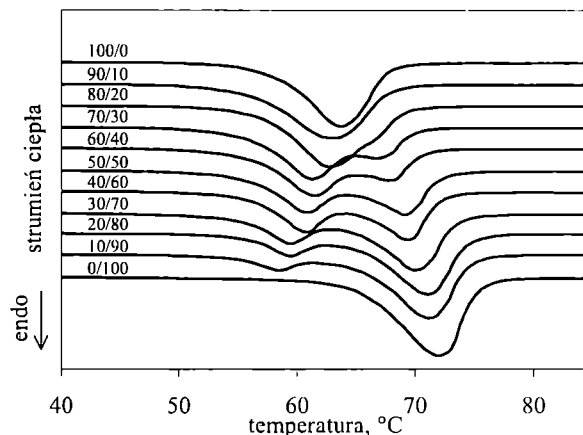
stancji o różnej temperaturze topnienia pozwala na poszerzenie temperaturowego zakresu pracy akumulatora. W niektórych przypadkach może to prowadzić również do zwiększenia ciepła przejścia fazowego w stosunku do substancji wyjściowych. Z tabeli 2 wynika, że zarówno zakres temperaturowy, jak i ciepło przejść fazowych są silnie zdeterminowane składem ilościowym mieszanki. Dwie różne wartości temperatury topnienia i krzepnięcia odpowiadają tu dwóm składnikom układu. Występowanie jednej wartości w niektórych mieszaninach wynika z nakładania się bliskich sobie wartości odpowiedniej temperatury każdego ze składników.

W zależności od składu ilościowego mieszanki obserwuje się obszary, w których doświadczalnie wyznaczone ciepło przejścia fazowego jest większe od obliczonego teoretycznie. Największe ciepło przejść fazowych wykazuje układ PEOX 10000/KS = 1/3; jest ono większe od wartości ciepła topnienia i krzepnięcia każdej z dwóch czystych substancji wyjściowych (por. tabela 1). Zasugerowało to celowość przeprowadzenia bardziej szczegółowych badań różniących się składem mieszanin PEOX/KS (tabela 3).

T a b e l a 3. Wartości temperatury i ciepła przejść fazowych różniących się składem mieszanki PEOX 10000/KS

T a b l e 3. Temperature and heat values of phase transitions of PEOX 10000/stearic acid blends, differing in compositions

Stosunek masowy PEOX 10000/KS	Topnienie		Krzepnięcie	
	temperatura, °C	ciepło J/g	temperatura, °C	ciepło J/g
100/0	63,7	178	31,1	170
90/10	63,0	188	50,0 31,3	169
80/20	62,8	199	54,8 32,5 26,8	191
70/30	61,4 67,1	193	55,7 32,6 26,1	191
60/40	61,5 67,9	192	57,1 29,4	191
50/50	60,9 69,1	211	57,7 32,9 31,3	211
40/60	60,8 69,5	209	58,9 32,0 26,4	209
30/70	59,5 70,0	224	58,5 26,3	223
20/80	59,5 71,0	215	58,1 22,7	201
10/90	58,4 71,3	208	57,9 22,3	204
0/100	72,0	214	57,8	217



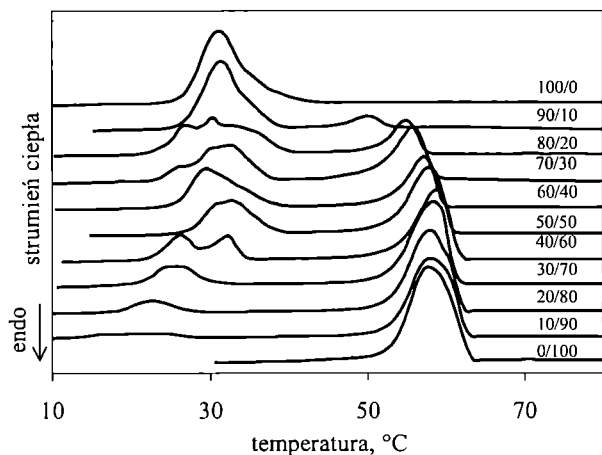
Rys. 1. Krzywe DSC procesu topnienia mieszanin PEOX 10000/KS; wartości liczbowe na krzywych określają stosunek masowy PEOX/KS

Fig. 1. DSC curves of melting of PEOX 10000/KS blends. Numerical values on the curves describe PEOX/KS weight ratios

Na podstawie przebiegu krzywych DSC mieszanin PEOX/KS stwierdziliśmy, że skład ilościowy wywiera zasadniczy wpływ na temperaturowy zakres przejść fazowych. Można zaobserwować, że proces topnienia przebiega w najszerszym zakresie temperatury w przypadku mieszanin o najmniejszym udziale masowym PEOX (rys. 1). Ze wzrostem udziału PEOX obserwuje się natomiast przesunięcie maksimum pików topnienia PEOX w kierunku większych wartości temperatury oraz przesunięcie maksimum pików topnienia kwasu stearynowego w kierunku niższej temperatury. Odmienny charakter substancji tworzących układ utrudnia więc ich krystalizację: im większy udział jednej z substancji, tym trudniej krystalizuje druga i tym bardziej maksimum pików jej topnienia odpowiada niższej temperaturze.

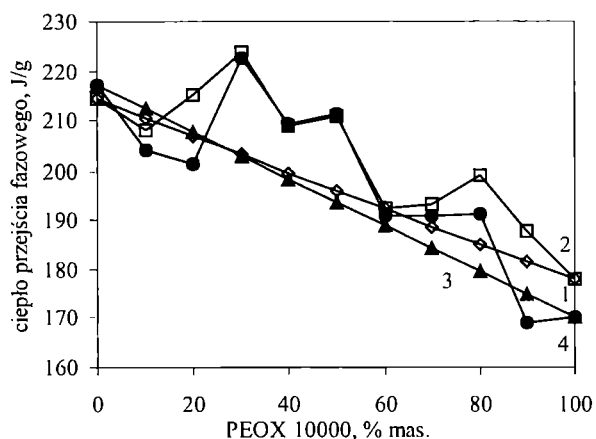
Podobne zależności obserwuje się również w procesie krzepnięcia omawianych mieszanin PEOX 10000/KS (rys. 2). W odróżnieniu od rys. 1 następuje tu wyraźne rozdzielanie pików pochodzących od egzotermicznego procesu krystalizacji PEOX i kwasu stearynowego. Jest to spowodowane separacją składników, przy czym znaczne różnice w stopniu przeschłodzenia związku małowcząsteczkowego i polimeru powodują oddalenie maksimum temperatury krystalizacji tych składników.

Graficzną postać obliczeń entalpii przejść fazowych różniących się składem mieszanin PEOX 10000/KS na podstawie wspomnianego w części doświadczalnej równania (1) przedstawia rys. 3. Rysunek ten zawiera także odpowiednie dane doświadczalne. Wyniki obliczeń teoretycznych potwierdzają wcześniejsze obserwacje dotyczące występowania w mieszaninach obszarów stężeń PEOX i kwasu stearynowego, w przypadku których ciepło przejścia fazowego jest większe od obliczonego teoretycznie. Świadczy to o występowaniu zjawiska synergizmu, korzystnego ze względu na potencjalne zastosowanie omawianych mieszanin w akumulatorach ciepła.



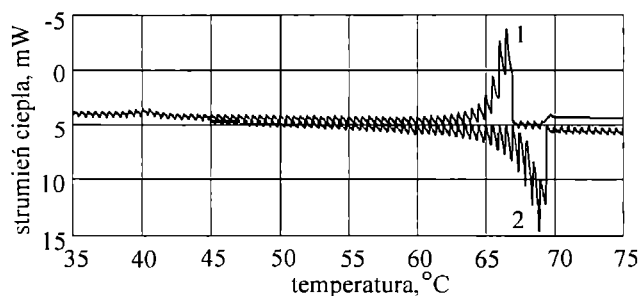
Rys. 2. Krzywe DSC procesu krzepnięcia mieszanin PEOX 10000/KS; objaśnienia patrz rys. 1

Fig. 2. DSC curves of solidification of PEOX 10000/KS blends; explanation — see Fig. 1



Rys. 3. Teoretyczne i doświadczalne wartości ciepła procesów krzepnięcia i topnienia mieszanin PEOX 10000/KS w funkcji ich składu: 1 — teoretyczne ciepło topnienia, 2 — doświadczalne ciepło topnienia, 3 — teoretyczne ciepło krzepnięcia, 4 — doświadczalne ciepło krzepnięcia

Fig. 3. Theoretical and experimental values of heat of phase transition of melting and solidification of PEOX 10000/KS blends as functions of the blends compositions: 1 — theoretical heat of melting, 2 — experimental heat of melting, 3 — theoretical heat of solidification, 4 — experimental heat of solidification



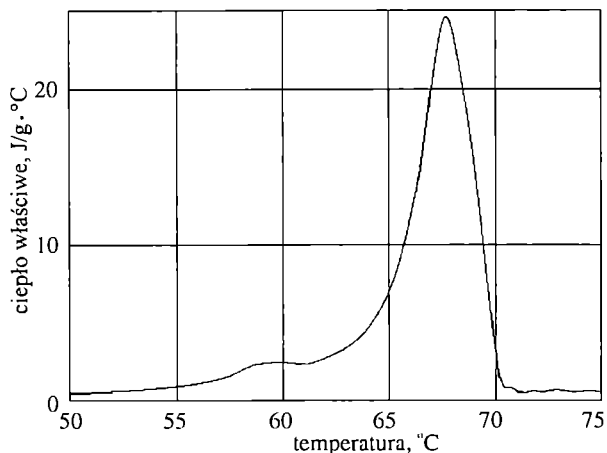
Rys. 4. Krzywe SSA-DSC procesów topnienia i krzepnięcia mieszaniny PEOX/KS = 1/3; 1 — krzepnięcie, 2 — topnienie
Fig. 4. SSA-DSC curves of melting or solidification of PEOX/KS = 1/3 blend. 1 — solidification, 2 — melting

Przyczyną obserwowanego efektu synergicznego może być oddziaływanie (np. powstawanie wiązań wodorowych) pomiędzy silnie polarną grupą karboksylową kwasu stearynowego i eterowymi atomami tlenu w łańcuchu PEOX, co sprzyja tworzeniu się struktur krystalicznych i powoduje zwiększenie ciepła przejść fazowych badanych mieszanin.

Mieszanie PEOX/KS = 1/3 o największej wartości ciepła przejścia fazowego spośród wszystkich analizowanych mieszanin zbadano z zastosowaniem wariantu SSA-DSC (rys. 4).

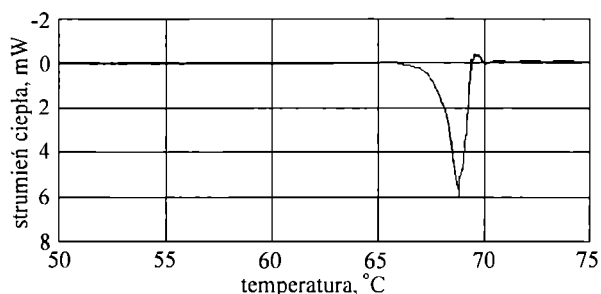
Interpretacja wyników badania procesów topnienia oraz krzepnięcia z wykorzystaniem tego wariantu jest trudnym i złożonym zagadnieniem. Pewne wytyczne dotyczące interpretacji odpowiednich krzywych zamieszczono w publikacji [28]. Efekty egzotermiczne nie występują w sygnale opisującym składową odwracalną, a na odwracalne i nieodwracalne składowe strumienia ciepła mogą składać się sygnały pochodzące z endotermicznego topnienia kryształów obecnych w próbce. Mało zdefektowane i dobrze wykształcone kryształy polimerów ulegają topnieniu w sposób, praktycznie biorąc, nieodwracalny, natomiast mocno zdefektowane kryształy produktów małowielkościowych tworzą obszary metastabilne pomiędzy obszarami polimeru stopionego i krystalicznego. Odwracalna składowa strumienia ciepła pochodzi od obszarów metastabilnych wtedy, gdy warunki pomiaru uniemożliwiają rekryształizację. Polimery o dużych ciężarach cząsteczkowych wykazują niewielki stopień odwracalności topnienia, wynikający jedynie z lokalnego topnienia pojedynczych makrocząstek. Badania Wunderlicha i Okazaki [30, 31] wykazały jednak pewien udział odwracalnego topnienia będącego wynikiem nukleacji cząsteczkowej. Ten ostatni proces występuje wówczas, gdy stosunkowo krótkie łańcuchy lub segmenty łańcuchów topią się w sąsiedztwie topliwych w wysokiej temperaturze kryształów polimerów o dużych ciężarach cząsteczkowych. Mogą one wtedy ulegać nukleacji i rekryształizacji na istniejących niestopionych kryształach. Nukleacja cząsteczkowa występuje w warunkach topnienia izotermicznego (segmenty izotermiczne w metodzie SSA-DSC) i jako składowa odwracalna współtworzy całkowity strumień ciepła, natomiast całkowite topnienie lameli daje składową nieodwracalną.

Analizując przebieg krzywych przedstawiających odwracalną i nieodwracalną składową strumienia ciepła procesu topnienia mieszaniny PEOX/KS = 1/3 zaobserwowaliśmy niewielki, pochodzący od topnienia PEOX sygnał odwracalny o maksimum w temp. ok. 60 °C oraz znacznie silniejszy, dominujący sygnał pochodzący od topnienia KS z maksimum w temp. ok. 68 °C (rys. 5). Natomiast w przypadku sygnału nieodwracalnego (rys. 6) niemal nie obserwuje się sygnału pochodzącego od nieodwracalnego topnienia PEOX, widoczny jest jedynie pik pochodzący od nieodwracalnego topnienia KS.



Rys. 5. Składowa odwracalna strumienia ciepła procesu topnienia mieszaniny PEOX/KS = 1/3

Fig. 5. Reversing component of heat flow of PEOX/KS = 1/3 blend melting process



Rys. 6. Składowa nieodwracalna strumienia ciepła procesu topnienia mieszaniny PEOX/KS = 1/3

Fig. 6. Nonreversing component of heat flow of PEOX/KS = 1/3 blend melting process

W świetle przytoczonych wcześniej ogólnych wytycznych dotyczących interpretacji krzywych SSA-DSC procesu topnienia można wnioskować, że w analizowanym układzie PEOX krystalizuje jedynie w nieznacznym stopniu, tworząc głównie silnie zdefektowane kryształy, które mogą ulegać rekrystalizacji na obecnych w układzie topiących się w wyższej temperaturze kryształach kwasu stearynowego i tym samym mogą wносить pewien nieznaczny udział w składową odwracalną topnienia mieszaniny. Brak sygnału związanego z nieodwracalnym topnieniem PEOX może stanowić przesłankę (ale nie dowód) świadczącą bądź o braku, bądź też o nieznacznej tylko zawartości w układzie dobrze wykształconych sferolitów i lameli, które są najczęstszą postacią uporządkowania krystalicznego, w jakiej występuje PEOX. Jest to związane ze znacznie mniejszym udziałem PEOX w mieszaninie w stosunku do KS, co stanowi główną przyczynę utrudnionych warunków krystalizacji PEOX.

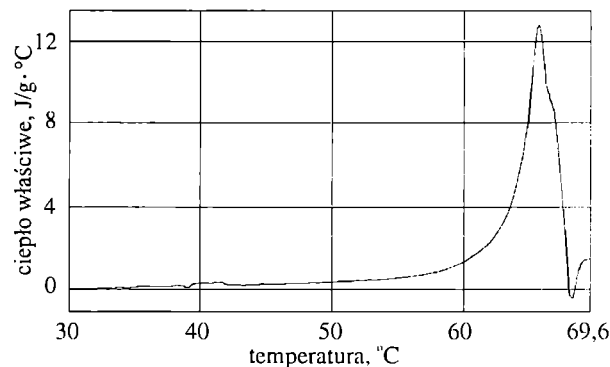
W przypadku topnienia KS w mieszaninie obserwuje się silny sygnał pochodzący od topnienia zarówno odwracalnego, jak i nieodwracalnego. Sugeruje to, że pomi-

mo obecności PEOX kwas stearynowy krystalizuje jednak w znacznym stopniu, tworząc dobrze wykształcone kryształy, których topnienie opisuje składowa nieodwracalna, natomiast składowa odwracalna związana jest z procesami rekrystalizacji. PEOX w pewnym stopniu utrudnia tu krystalizację kwasu stearynowego, w wyniku czego tworzy się również frakcja zdefektowanych kryształów, od topnienia których pochodzi składowa odwracalna.

W przedstawionej interpretacji należy jednak uwzględnić fakt, że w istocie rzeczy rekrystalizacja PEOX nie musi świadczyć o braku dobrze wykształconych lameli lub sferolitów, jak również o tym, że PEOX będzie rekrystalizował na kryształach kwasu stearynowego. Trzeba też zauważyć, że w przypadku omawianej mieszaniny PEOX/KS = 1/3 PEOX stanowi w zasadzie fazę rozproszoną i można przypuszczać, że większość fazy krystalicznej polimeru będą tworzyły kryształy zdefektowane lub słabo wykształcone, co potwierdzają prowadzone równoległe badania mikroskopowe. Nie można też jednak całkowicie wykluczyć możliwości rekrystalizacji PEOX na kryształach kwasu stearynowego; być może jest to proces, który zachodzi jedynie w nieznacznym stopniu ze względu na segregację fazową, przy czym w rzeczywistości rekrystalizacja PEOX w większym stopniu przebiega na lepiej wykształconych kryształach tego polimeru.

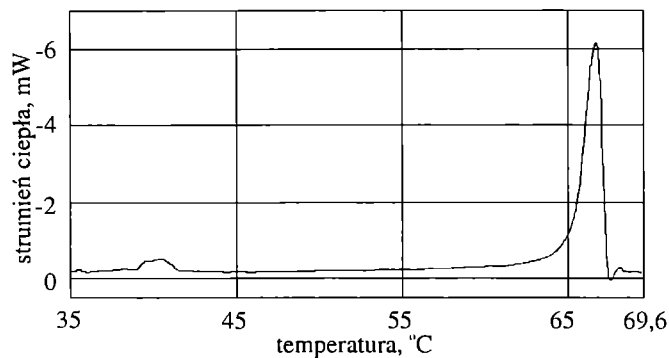
W przypadku krzepnięcia polimerów obserwuje się jedynie niewielki udział procesów odwracalnych, a sygnałem dominującym jest sygnał nieodwracalny. Nieco inaczej sytuacja przedstawia się w przypadku substancji małocząsteczkowych (tu kwasu stearynowego).

Na krzywej ilustrującej przebieg składowej odwracalnej procesu topnienia mieszaniny PEOX/KS = 1/3 (rys. 7) występuje duży pik o maksimum w temp. ok. 66°C pochodzący od odwracalnej krystalizacji kwasu stearynowego, nie obserwuje się natomiast pików pochodzących od odwracalnej krystalizacji PEOX. W przypadku sygnału nieodwracalnego (rys. 8) obecne są zaś piki



Rys. 7. Składowa odwracalna strumienia ciepła procesu krzepnięcia mieszaniny PEOX/KS = 1/3

Fig. 7. Reversing component of heat flow of PEOX/KS = 1/3 blend solidification process



Rys. 8. Składowa nieodwracalna strumienia ciepła procesu krzepnięcia mieszaniny PEOX/KS = 1/3

Fig. 8. Nonreversing component of heat flow of PEOX/KS = 1/3 blend solidification process

pochodzące od nieodwracalnej krystalizacji zarówno PEOX (z maksimum pików w temp. ok. 40 °C), jak i kwasu stearynowego (z maksimum pików w temp. ok. 67 °C).

PODSUMOWANIE

Stwierdzono, że badane układy poli(tlenek etyleny)/kwasy karboksylowe stanowią nową obiecującą grupę materiałów zdolnych do akumulacji energii cieplnej. Zastosowanie do badań metody różnicowej kalorymetrii skaningowej z modulacją temperatury pozwoliło na uzyskanie nowych informacji dotyczących procesów zachodzących podczas topnienia i krzepnięcia składników omawianych układów. Analiza krzywych MT-DSC mieszaniny PEOX/KS = 1/3 wskazuje na występowanie efektu synergicznego oraz złożony przebieg topnienia i krystalizacji. Sugeruje to konieczność prowadzenia dalszych badań strukturalnych i morfologicznych w warunkach przejść fazowych w celu weryfikacji wspomnianej już hipotezy o występowaniu efektu będącego wynikiem oddziaływania pomiędzy silnie polarną grupą karboksylową kwasu stearynowego a łańcuchem PEOX (wiązania wodorowe, ewentualnie, innego rodzaju oddziaływania pomiędzy składnikami mieszaniny). Zagadnienie to jest obecnie przedmiotem naszych badań.

LITERATURA

- Zalba B., Marin J. M., Cabeza L. F., Mehling H.: *Appl. Therm. Eng.* 2003, **23**, 251.
- Abhat A.: *Solar Energy* 1983, **30**, 313.
- Pielichowski K., Flejtuch K.: *Gospod. Paliw. Energ.* 2003, **1**, 7.
- Korin E., Soifer L.: *J. Therm. Anal.* 1997, **50**, 347.
- Sharma S. D., Buddhi D., Sawhney R. L.: *Solar Energy* 1999, **66**, 483.
- Liu Z., Chung D. D. L.: *Thermochim. Acta* 2001, **366**, 135.
- Helms J. H., Majumdar A., Chandra D.: *J. Electrochem. Soc.* 1993, **140**, 1048.
- Wang X., Lu E., Lin W., Wang C.: *Energ. Conv. Manag.* 2000, **41**, 135.
- Li W., Zhang D., Zhang T., Wang T., Ruan D., Xing D., Li H.: *Thermochim. Acta* 1999, **326**, 183.
- Bo H., Gustafsson E. M., Setterwall F.: *Energy* 1999, **24**, 1015.
- Babich M. W., Berrashid R., Mounts R. D.: *Thermochim. Acta* 1994, **243**, 193.
- Feldman D., Banu D.: *Thermochim. Acta* 1996, **272**, 243.
- Sari A., Kaygusuz K.: *Solar Energy* 2001, **71**, 365.
- Hasnain S. M.: *Energ. Conv. Manag.* 1998, **39**, 1127.
- Pielichowski K., Flejtuch K.: *Polym. Adv. Techn.* 2002, **12**, 690.
- Pielichowski K., Flejtuch K.: *Macromol. Mat. Eng.* 2003, **288**, 256.
- Pielichowski K., Flejtuch K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **90**, 861.
- Bailey, Jr. F. E., Koleske J. V.: „Poly(ethylene oxide)”, Academic Press, Nowy Jork 1976.
- Kovacs A. J., Gonthier A.: *Kolloid Z. Z. Polym.* 1972, **250**, 530.
- Kovacs A. J., Gonthier A., Straupe C.: *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 1975, **50**, 283.
- Kovacs A. J., Straupe C., Gonthier A.: *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 1977, **59**, 31.
- Kovacs A. J., Straupe C.: *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1979, **68**, 225.
- Kovacs A. J., Straupe C.: *J. Cryst. Growth* 1980, **48**, 210.
- Cheng S. Z. D., Zhang A., Chen J., Heberer D. P.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1991, **29**, 287.
- Cheng S. Z. D., Chen J., Zhang A., Heberer D. P.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1991, **29**, 299.
- Cheng S. Z. D., Chen J.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1991, **29**, 311.
- Pielichowski K., Flejtuch K.: *Polimery* 2002, **47**, 784.
- Pielichowski K., Flejtuch K.: *Polimery* 2003, **48**, 455.
- Sauer B. B., Kampert W. G., Blanchard E. N., Threefoot S. A., Hsiao B. S.: *Polymer* 2000, **41**, 1099.
- Wunderlich B., Okazaki L., Ishikiriyama K., Boller A.: *Thermochim. Acta* 1998, **324**, 77.
- Wunderlich B.: *Prog. Polym. Sci.* 2003, **28**, 383.

Otrzymano 12 V 2003 r.