

# BADANIA WŁASNOŚCI TERMOFIZYCZNYCH MATERIAŁÓW

## I. Wprowadzenie

Substancje chemiczne na skutek zmiany temperatury otoczenia ulegają różnorodnym przemianom fizycznym i chemicznym. W przypadku substancji czystych przemiany te pozwalają na skuteczną identyfikację ich budowy chemicznej, a badania mieszanin – na ich analizę jakościową i ilościową. Do najczęściej badanych przemian fizycznych zależnych od temperatury należą:

- **zmiana ciężaru właściwego** – objawiająca się zmianą objętości substancji ciekłej lub zmianą wymiaru ciała stałego (kontrakcja lub dylatacja)
- **topnienie/krzepnięcie** – czyli zmiana stanu skupienia ciało stałe/ciecz. Jest cechą charakterystyczną czystych substancji chemicznych, posiadających budowę krystaliczną (zarówno nieorganicznych jak i organicznych)
- **mięknienie/płynięcie** – jest to zjawisko zbliżone do topnienia, polegające na zmianie stanu skupienia z ciała stałego w ciecz o bardzo dużej lepkości. W tym przypadku nie możemy mówić o ściśle określonej wartości temperatury, a jedynie o jej zakresie. Za temperaturę mięknienia/płynięcia przyjmuje najczęściej dolną wartości zakresu temperaturowego. Zjawisko mięknienia/płynięcia jest charakterystyczne dla substancji lub mieszanin bezpostaciowych, składających się z molekuł o zróżnicowanej masie cząsteczkowej, np. termoplastyczne polimery syntetyczne, woski, wysokowrzące frakcje węglowodorowe pochodzenia petro- i karbochemicznego
- **wrzenie/kondensacja** – czyli zmiana stanu skupienia ciecz/para
- **zmiana lepkości cieczy** – w przeważającej ilości przypadków lepkość cieczy maleje wraz ze wzrostem temperatury
- **przejście szkliste** – charakterystyczne dla ciał stałych bezpostaciowych, polegające na przemianie substancji kruchej i sprężystej w ciało plastyczne, ulegające trwałym odkształceniom pod wpływem siły zewnętrznej
- **przemiany alotropowe** – charakterystyczne dla substancji krystalicznych, polegające na przemianie jednej formy krystalicznej w drugą (np. siarka rombowa i siarka jednoskośna, temperatura przemiany 95,6 °C)
- **dehydratacja** – czyli utrata wody konstytucyjnej (np.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , temp. 99°C). Dehydratacji często towarzyszy przemiana alotropowa substancji chemicznej.

## Temperatura mięknięcia/płynięcia

Jednym z podstawowych parametrów charakteryzujących substancje krystaliczne jest temperatura topnienia, a substancje bezpostaciowe lub o budowie polimerowej - oznaczany w sposób umowny punkt mięknięcia/płynięcia, czyli temperatura, w której badana substancja zmieknie wystarczająco aby wypłynąć z urządzenia pomiarowego.

Określenie temperatury mięknięcia/płynięcia jest analizą stosunkowo prostą do przeprowadzenia ale na powtarzalność, a tym samym wiarygodność wyniku oznaczenia ma wpływ szereg czynników, takich jak: szybkość ogrzewania, sposób przygotowania próbki (rozdrobienie), sposób napełniania urządzeń pomiarowych, zastosowana metoda (aparatura).

Obecnie istnieją trzy znormalizowane metody oznaczania temperatury mięknięcia:

- **metoda Kramera-Sarnowa** - polega na ogrzewaniu w określonych warunkach próbki badanej substancji umieszczonej w szklanej rurce, obciążonej masą 5 g rtęci i pomiarze temperatury, w której rtęć przebije miękającą warstwę próbki (PN-73/C-97084).
- **metoda „Pierścień i Kula”** - mierzy się temperaturę, w której umieszczona w pierścieniu próbka, ogrzewana w sposób znormalizowany, zmieknie i pod ciężarem stalowej kuli wypłynie i dotknie podstawy aparatu (PN 73/C-04021).
- **metoda Mettlera** - za punkt mięknięcia przyjmuje się temperaturę, w której mięknąca podczas powolnego ogrzewania próbka wypływa przez otwór standardowego naczynia pomiarowego (PN-C-97067:1999).

Zróżnicowany sposób oznaczania powoduje, że wyniki uzyskane każdą z tych metod różnią się między sobą. Zależność między temperaturami mięknięcia ( $T_M$ ) oznaczonymi metodami Kramera-Sarnowa oraz pierścienia i kuli opisuje równanie:

$$T_{M(PK)} = 1.04T_{M(KS)} + 10[^\circ\text{C}]$$

Porównanie temperatur mięknięcia materiałów oznaczonych metodą Kramera-Sarnowa i metodą Mettlera wskazuje, że korelacja między wynikami istnieje tylko w ograniczonym zakresie. Dla  $T_{M(KS)} < 90^\circ\text{C}$  wartości  $T_{M(M)}$  są o 20-22  $^\circ\text{C}$  wyższe. Dla materiałów o wyższych temperaturach mięknięcia różnice są większe.

## Kalorymetryczne metody analizy termicznej

Wielu opisanym wcześniej przemianom fizycznym towarzyszy pochłanianie lub wydzielanie ciepła. Pozwala to na detekcję tych przemian metodami kalorymetrycznymi.

Kalorymetryczne oznaczenia termofizyczne dotyczą głównie doświadczalnego wyznaczenia ciepła właściwego pod stałym ciśnieniem ( $C_p = (dH/dT)_p$ ) lub w stałej objętości ( $C_v = (dU/dT)_v$ ), zmian  $C_v$  i  $C_p$  wraz z temperaturą, współczynników rozszerzalności termicznej i ściśliwości. Wyznaczane są entalpie

różnorodnych przemian fazowych, w tym entalpia parowania, entalpia sublimacji, entalpia topnienia. Kalorymetria jest jedną z najbardziej precyzyjnych i dogodnych metod badania ciał stałych poprzez wyznaczenie ich ciepła właściwych w funkcji temperatury, przejść fazowych różnego rodzaju, diagramów fazowych. Kalorymetry są wykorzystywane do jakościowej oceny procesów egzo- i endotermicznych, jak i ilościowego określania stopnia postępu reakcji.

Do często stosowanych metod analizy termicznej należą badania różnicowe. Termiczna analiza różnicowa (*Differential Thermal Analysis - DTA*) jest metodą, w przypadku której rejestrowana jest różnica temperatur między substancją badaną a substancją odniesienia, jako dwóch próbek znajdujących się w środowisku ogrzewanym lub chłodzonym w sposób kontrolowany. Rezultatem pomiaru jest krzywa DTA, będącą różnicą temperatur w funkcji temperatury lub czasu.

Różnicowa kalorymetria skaningowa (*Differential Scanning Calorimetry - DSC*) stanowi metodę analizy termicznej, w której rejestrowana jest energia konieczna do sprowadzenia do zera różnicy temperatur badanej próbki i substancji wzorcowej w funkcji temperatury lub czasu. Podobnie jak w przypadku DTA obie próbki są ogrzewane w sposób kontrolowany. Krzywa DSC przedstawia ilość ciepła wymienianego przez próbkę w jednostce czasu (rzędna) w funkcji czasu lub temperatury (odcięta), tj.  $dH/dT = f(T)$ . Kształtem krzywa DSC wykazuje dużą zgodność z krzywą DTA. Na krzywej DSC wyróżnić możemy odcinki tzw. linii podstawowej (*baseline*), które są przesunięte równolegle do osi temperatury o pewną niewielką wartość  $dH$ . Oznaczają one przedziały temperatury, w których w próbce nie zachodzą procesy związane z wydzielaniem lub pochłanianiem ciepła. W momencie zajścia reakcji lub przemiany fazowej linia podstawowa przechodzi w pik. Jest to część krzywej, w której odchyła się ona od linii podstawowej a następnie do niej wraca. Pik endotermiczny powstaje wówczas, gdy temperatura próbki badanej jest niższa od wzorcowej, zaś pik egzotermiczny powstaje wówczas, gdy temperatura próbki badanej wzrasta powyżej temperatury próbki wzorcowej. W pierwszym przypadku ciepło musi zostać dostarczone do próbki badanej (pik zorientowany ku dołowi), natomiast w drugim przypadku ciepło jest odbierane przez układ (pik zorientowany ku górze).

Różnicowe kalorymetry skaningowe pod względem budowy możemy zaszerzować do dwóch typów: *kompensacyjnych i przepływowych*.

Kalorymetr skaningowy kompensacyjny posiada dwa pojemniki na próbkę badaną i wzorcową z układem służącym do pomiaru różnicy temperatury między naczyniami z próbką badaną i wzorcową. Pojemniki te są zaopatrzone w dodatkowe ogrzewacze służące do wyrównywania ich temperatur. Rejestruje się energię elektryczną zużytą do utrzymywania zerowej różnicy temperatur między naczyniami z próbką badaną i wzorcową. Jest ona wprost proporcjonalna do ciepła pochłoniętego w trakcie procesu, przy czym współczynnik proporcjonalności jest stały i nie zależy od temperatury.

Kalorymetr skaningowy przepływowy mierzy energię cieplną przepływającą między naczynkiem pomiarowym z substancją badaną a blokiem grzejnym (*heat flux DSC*). Służą do tego termobaterie umieszczone pod naczynkami na substancję badaną i odniesienia połączone różnicowo. W bloku pieca umieszczona jest grzałka umożliwiająca liniowe zmiany temperatury. Naczynka mają rozwiniętą powierzchnię dolną co umożliwia dokładniejszy pomiar różnicy temperatur między naczynkiem z

substancją badaną a naczynkiem odniesienia. Dla idealnie symetrycznego układu różnica ta jest proporcjonalna do zmian przepływu ciepła związanego z badaną przemianą. Mierzony sygnał kalorymetryczny, dostępny dla użytkownika jest wyrażony w jednostkach mocy (mW lub  $\mu$ W).

DSC jako metoda termicznej analizy pozwalająca na jakościowe i ilościowe scharakteryzowanie zmian przepływu ciepła w funkcji czasu i temperatury, dokonującego się w trakcie zmian fizykochemicznych w warunkach ogrzewania próbki, charakteryzuje się szeregiem zalet, do których zaliczyć można krótki czas analizy (często ok. 30 min), łatwość w przygotowaniu próbki, szeroki zakres temperatury badanych przemian, możliwość ilościowego scharakteryzowania zachodzących reakcji, minimalne wymagania co do ilości próbki (przeważnie kilka miligramów), dużą czułość - DSC pozwala na rejestrowanie przemian fazowych, którym towarzyszą słabe efekty cieplne (transformacja stanu szklistego, przemiany polimorficzne, krystalizacja).

## **II. Cel ćwiczenia**

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studenta z możliwościami zastosowania aparatury do pomiaru temperatury mięknięcia oraz różnicowego kalorymetru skaningowego (DSC) przy badaniu takich właściwości fizykochemicznych materiałów jak: temperatura mięknięcia/płynięcia, temperatury przejścia szklistego, przemian alotropowych oraz dehydratacji.

## **III. Oznaczanie temperatury mięknięcia metodą Mettlera**

### **Zasada metody**

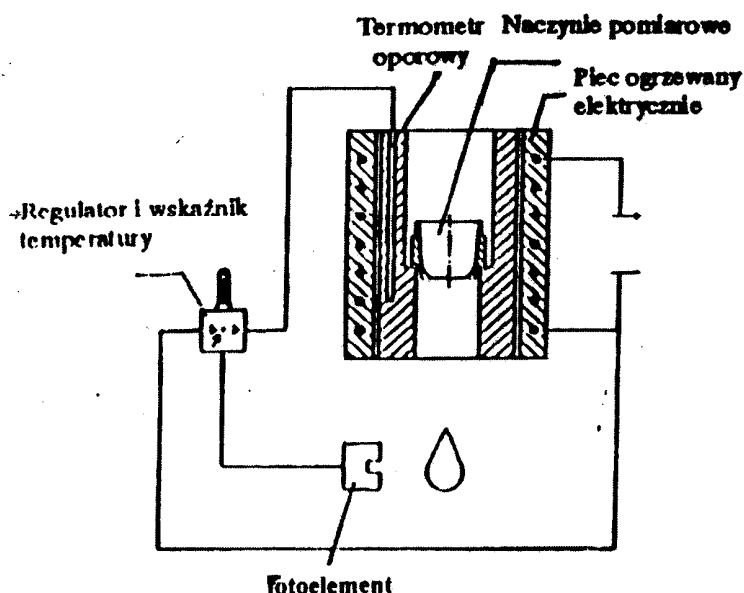
Zasada metody polega na pomiarze temperatury, w której badana próbka ogrzewana w atmosferze powietrza w stałych warunkach ( $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) wypływa z cylindrycznego naczynia pomiarowego o średnicy otworu wypływowego 6,35 mm (1/4 cala) i po spłynięciu w dół na odległość 20 mm przerywa wiązkę światła w dolnej części urządzenia pomiarowego.

### **Aparatura i przyrządy**

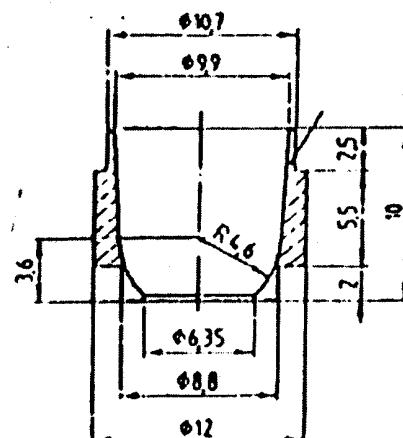
Oznaczenie wykonuje się w aparacie Mettler FP90, w którym głównymi elementami pomiarowymi są:

- piec ogrzewany elektrycznie
- naczynie pomiarowe z uchwytem i tuleją wykonane ze stopu miedź-cynk lub stali chromo-niklowej
- termometr oporowy o zakresie od 50 do  $375^{\circ}\text{C}$
- źródło światła i fotokomórka

Przekrój schematyczny komory pomiarowej oraz naczynie pomiarowe przedstawiono na rysunkach 2 i 3.



Rys. 2 Schemat aparatu



Rys. 3 Naczyne pomiarowe

### Przygotowanie próbki do badań

Naczynia pomiarowe mogą być napełniane próbką w stanie płynnym lub stałym. Sposób napełniania (masa próbki) ma duży wpływ na wyniki pomiarów, ponieważ w warunkach oznaczania próbki płyną pod własnym ciężarem.

### Wykonanie oznaczenia

Naczynie pomiarowe z próbką ustawić na płytce o gładkiej powierzchni i połączyć z uchwytem oraz tuleją aparatu.

Zaprogramować temperaturę początkową i końcową pomiaru oraz szybkość ogrzewania zgodnie z instrukcją obsługi aparatu (patrz Załącznik 1).

Temperatura początkowa pomiaru powinna być niższa o 20 -25°C od przewidywanej temperatury mięknienia; szybkość ogrzewania wynosi 2°C/min; czas dochodzenia do temperatury początku pomiaru (czas oczekiwania) powinien wynosić 30 s. W momencie uzyskania gotowości aparatu naczynie z próbką umieścić w piecu, obracając tak długo aż nastąpi zazębienie tulejki przyjmującej. Po czasie około 30 s rozpocząć pomiar. Zarejestrowane temperatury odczytać z dokładnością do 0,1°C. Po pomiarze szybko wyciągnąć próbkę z pieca, Po schłodzeniu można przystąpić do następnego pomiaru.

Za wynik oznaczenia przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń różniących się nie więcej niż o 0,5°C, zaokrągloną do 0,1°C.

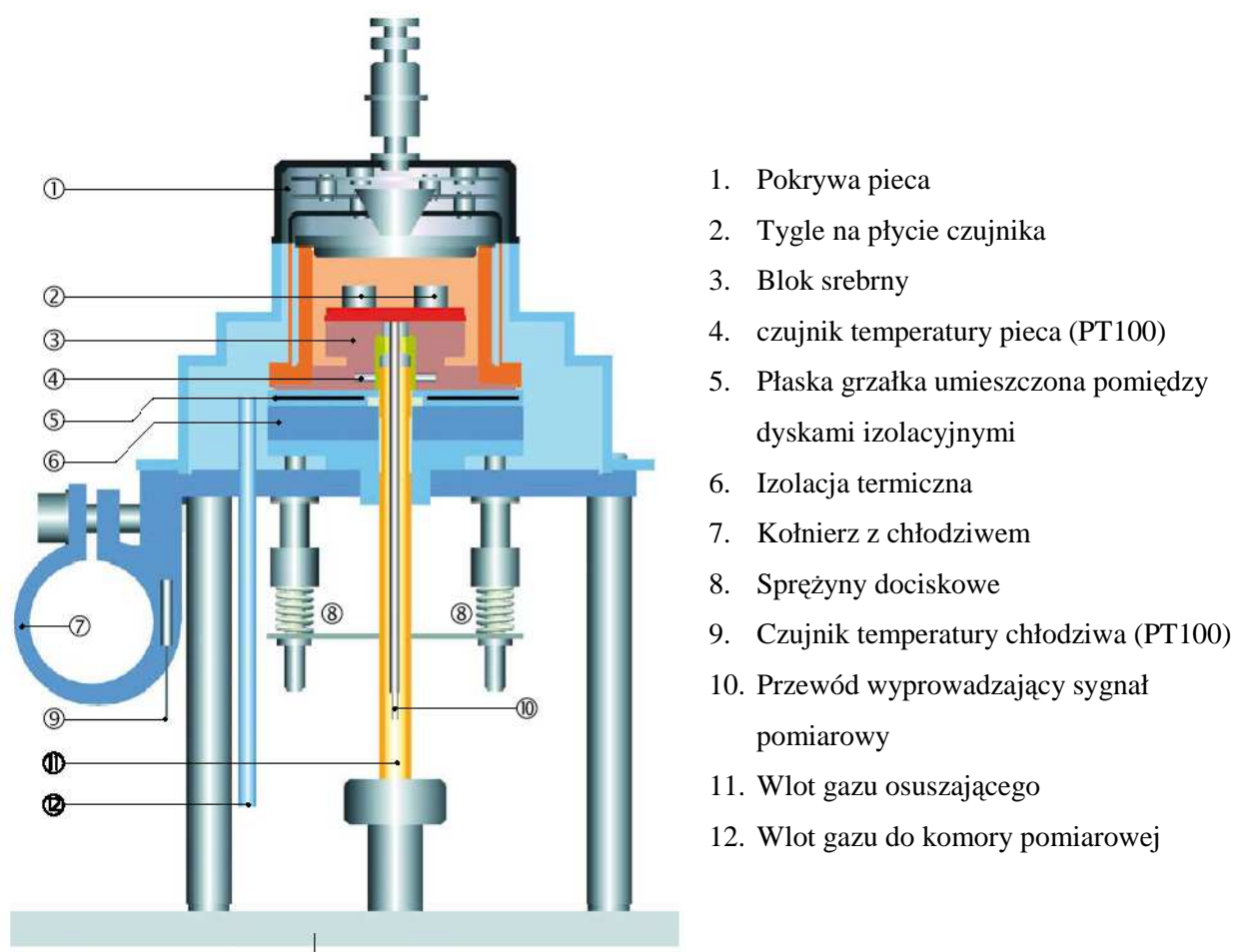
W przypadku próbki o nieznannej temperaturze mięknienia wykonać pomiar orientacyjny przy szybkości ogrzewania 10°C/min. Ponieważ oznaczona temperatura mięknienia zależy od szybkości ogrzewania, otrzymany wynik może być wyższy od właściwej temperatury mięknienia o około 15-40°C.

## IV. Badanie właściwości materiału przy pomocy DSC

### Aparatura

Ćwiczenie wykonuje się przy zastosowaniu różnicowego kalorymetru skaningowego DSC 821 firmy Mettler Toledo (Rys. 4). Jest to kalorymetr typu przepływowego o ceramicznym sensorze z termoparami wykonanymi ze stopu złota i palladu (Rys. 5). Ścianki pieca, w którym przebiega analiza sporządzone są z czystego srebra. Komora pomiarowa jest chłodzona powietrzem. Próbka badanego paku umieszczana jest w 40  $\mu$ l tygielku wykonanym z glinu. Substancję referencyjną stanowi analogiczny pusty tygielk.

Wszelkie parametry dotyczące warunków pomiaru wprowadzane są za pośrednictwem dołączonego do aparatu programu komputerowego *STAR SW* zainstalowanego w środowisku Windows NT. Oprogramowanie to umożliwia również odpowiednią interpretację wyników pomiaru.



Rys. 4. Schemat budowy różnicowego kalorymetru skaningowego DSC 821 firmy Mettler Toledo



**Rys 5.** Płyta ceramiczna z wbudowanym sensorem

### **Przygotowanie próbki paku do badań**

Badaną próbkę w ilości 3-6 mg należy umieścić w tygielku. Przed analizą należy materiał rozdrobnić do ziarna poniżej 0,2 mm lub wyciąć/odkruszyć pojedynczy reprezentatywny kawałek. Materiał pyłowy należy delikatnie ubić używając teflonowego pręcika. Postępowanie to zapewnia usunięcie powietrza z przestrzeni między próbką a dnem tygielka. Jest to szczególnie istotne ze względu na to, iż powietrze jest doskonałym izolatorem ciepła. Tygielek należy zamknąć używając specjalnej prasy. Tygielek z próbką należy umieścić w komorze pomiarowej obok tygla referencyjnego.

### **Wykonanie eksperymentu**

Ustalenie warunków przebiegu pomiaru (temperatura początkowa, temperatura końcowa, szybkość ogrzewania/chłodzenia) odbywa się za pośrednictwem programu *STAR SW*. Pomiar przebiega całkowicie automatycznie. Praca z programem odbywa się wg wskazań prowadzącego. Po zakończeniu analizy należy wyjąć tygielek z próbką z komory pomiarowej

## **V. Sporządzenie sprawozdania**

Sprawozdanie z ćwiczenia powinno zawierać:

1. Imiona i nazwiska osób wykonujących ćwiczenie
2. Nazwę badanego materiału
3. Wyznaczone temperatury i entalpie zaobserwowanych przemian fizykochemicznych.
4. Wnioski

## ZAŁĄCZNIK 1

### *Instrukcja uproszczona oznaczania punktu mięknięcia przy pomocy aparatu firmy Mettler*

Po włączeniu odczekać chwile do pojawienia się ekranu z następującym menu:

MODE	T PROG	OUTPUT	METHOD	SPECIAL
F1	F2	F3	F4	F5

Przycisnąć przycisk F1 w celu wybrania trybu pracy. Pojawia się możliwości DROP P i SOFTEN. Naciskając przycisk pod SELECT wybieramy opcję SOFTEN odpowiadającą punktowi mięknięcia (softening point).

#### **Programowanie przyrostu temperatury:**

Aby zaprogramować żądany przyrost temperatury badanej próbki:

1. Nacisnąć przycisk F2 (T PROG) - pojawi się podświetlony pasek, w którym należy wpisać stosowne dane
2. Kolejno wpisywać cyfry w podświetlone miejsca zgodnie z przyjętymi założeniami przebiegu pomiaru. Po wpisaniu każdej z liczb nacisnąć przycisk, zatwierdzając ją.

**Start temp** - temperatura początku pomiaru, od której wzrost temperatury będzie zgodny z przyjętą szybkością grzania. Powinna być niższa od przewidywanej temperatury mięknięcia o około 20 - 25 °C

**Rate** - szybkość ogrzewania - zgodnie z normą ISO wynosi 2 °C/min

**End temp** - temperatura końcowa, do jakiej piec zostanie nagrany. Musi być wyższa od przewidywanej temperatury mięknięcia - lepiej przyjąć większy zapas.

**Time iso** - czas przetrzymania w temperaturze końcowej. W przypadku oznaczania temperatury mięknięcia przyjąć 0.

**Waiting time** - czas oczekiwania. Czas nagrzewania pieca do temperatury początku pomiaru. Optymalny czas dla pomiaru punktu mięknięcia to 30 s.

**Stop after event** - zatrzymać po pomiarze. Polecenie zatrzymania grzania po osiągnięciu temperatury mięknięcia. Przyciskiem F5 (SELECT) wybrać opcję YES lub NO. Zalecane jest wybrać YES.

**Afterwards** - po pomiarze. Wybrać przyciskiem F5 (SELECT) jedną z trzech opcji: „Idle” - bez polecenia „At to end” - grzać do zadanej temperatury końcowej „To T start” - ochłodzić do zadanej temperatury początkowej. Zalecane jest wybrać opcję „To T start”

**Link to method nr** - zgodnie z metodą nr... Możliwość wyboru wcześniej zaprogramowanej i zapisanej w pamięci metody pomiaru.

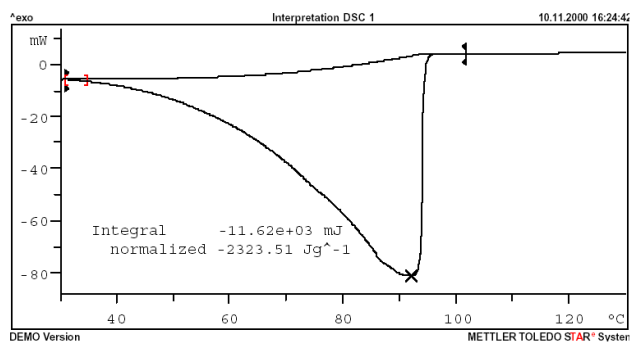
**Pres RUN to start program** - Nacisnąć RUN (F!) aby rozpocząć program. Nacisnąć F1. Po sprawdzeniu czy próbka jest prawidłowo włożona, nacisnąć ponownie. Wprowadzić numer próbki. Nacisnąć trzeci raz aby zapoczątkować pomiar.

Po pomiarze szybko wyciągnąć próbkę z pieca i po schłodzeniu można przystąpić do następnego pomiaru.

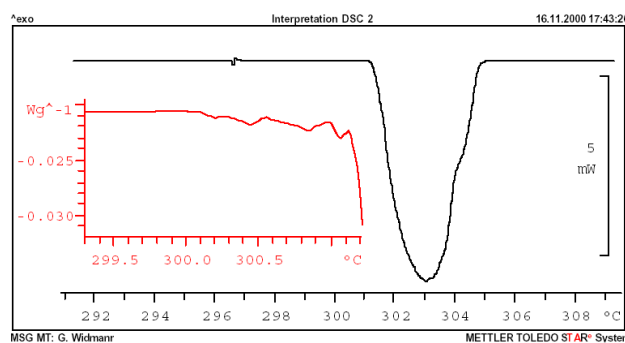


## ZAŁĄCZNIK 2

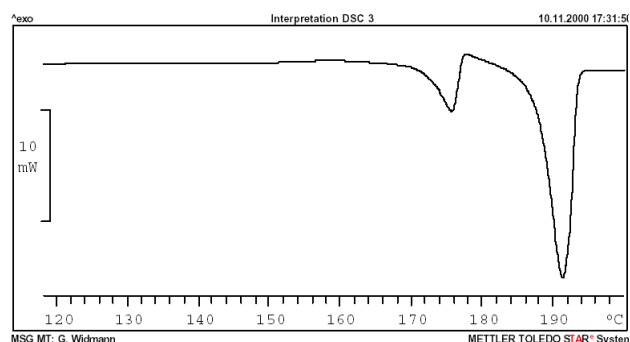
### Przykładowe krzywe DSC i ich interpretacja



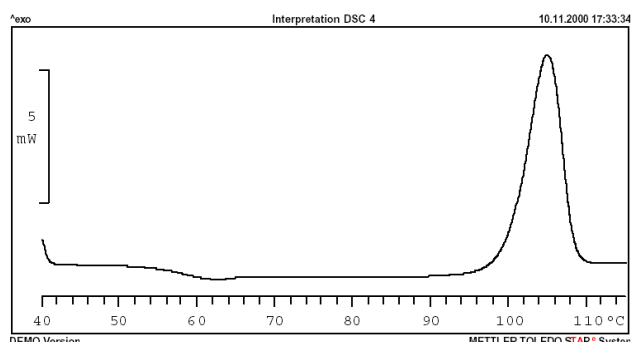
**Rys. 1.** Woda destylowana. 10°C/min. Tygiel bez pokrywki. Proces parowania. Linia bazowa powraca do ok. 0 mW po całkowitym odparowaniu wody. Rzeczywiste ciepło parowania wody – 2400 J/g.



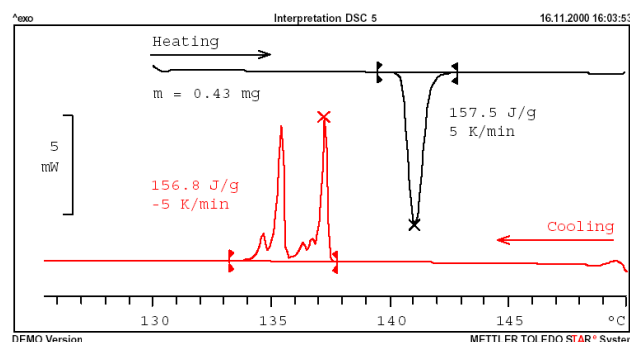
**Rys. 2.**  $\text{KClO}_4$ . 1°C/min. Tygiel z pokrywką. Przemiana jednej formy krystalicznej w druga. Rozmyty sygnał z powodu różnej wielkości kryształków i ich złego kontaktu termicznego z dnem tygla. Artefakt w okolicach 296,5°C spowodowany pęknięciem pokrywki na skutek termicznego wzrostu ciśnienia gazu w tyglu.



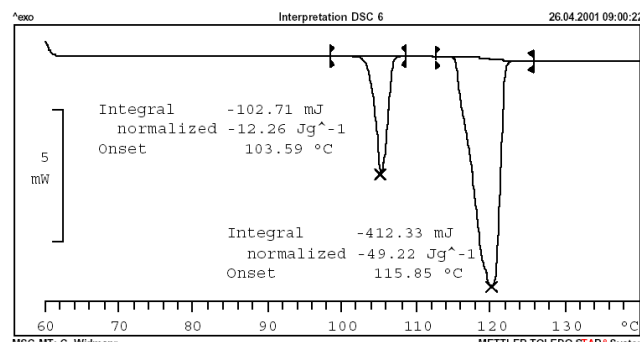
**Rys. 3.** Sulfapyrydyna. 5°C/min. W okolicach 160°C egzotermiczna przemiana jednej formy krystalicznej w druga. W 172°C początek topnienia kryształków i natychmiastowa krystalizacja w bardziej stabilną formę. W 190°C właściwy proces topnienia substancji. Po zakończeniu analizy próbka tworzyła szklistą pozostałość na dnie tygla potwierdzając zajście procesu topnienia.



**Rys. 4.** Sulfapyrydyna. 5°C/min. Tygiel z pokrywką. Przejście szkliste w okolicach 60°C. „Zimna” krystalizacja w okolicach 100°C.



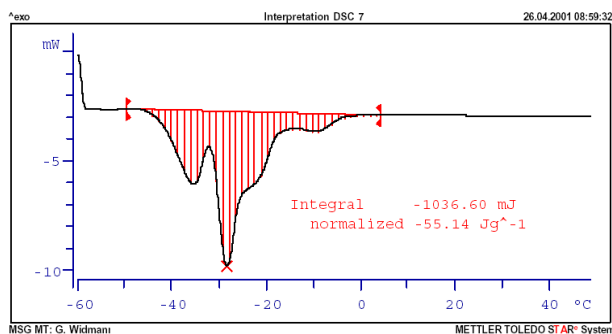
**Rys. 5.** Tereftalan dimetylu. 5°C/min. Tygiel z pokrywką. Topnienie przy 157°C. Stopiona próbka tworzy odseparowane krople na dnie tygla, które podczas etapu studzenia krzepną w różnych odstępach czasu czemu towarzyszy seria pików.



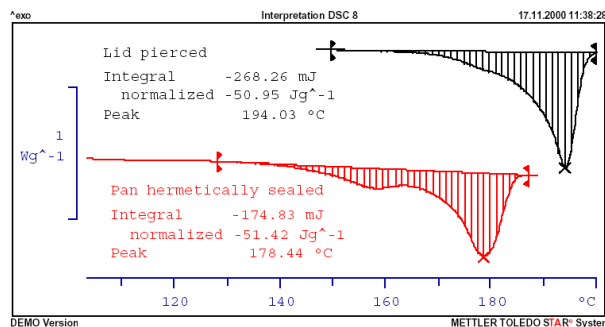
**Rys. 6.** Siarka, pył. 5°C/min. Tygiel z pokrywką. W 103°C przemiana formy heksagonalnej w romboedryczną  $\beta$ . Drugi pik to aglomeracja formy  $\beta$ .

## ZAŁĄCZNIK 2

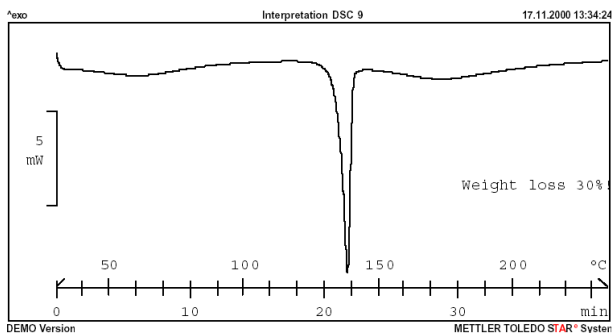
### Przykładowe krzywe DSC i ich interpretacja



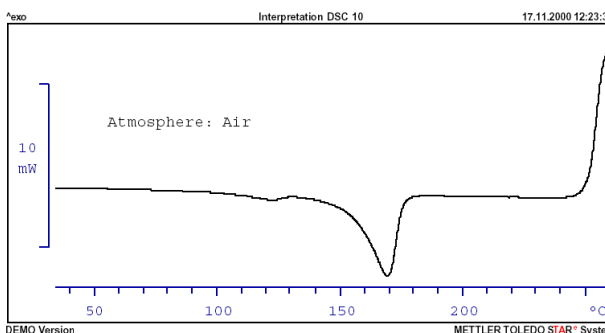
**Rys. 7.** Olej słonecznikowy. 5°C/min. Tygiel z pokrywką. W zakresie od -50°C do 0°C topnienie poszczególnych frakcji triglicerydów.



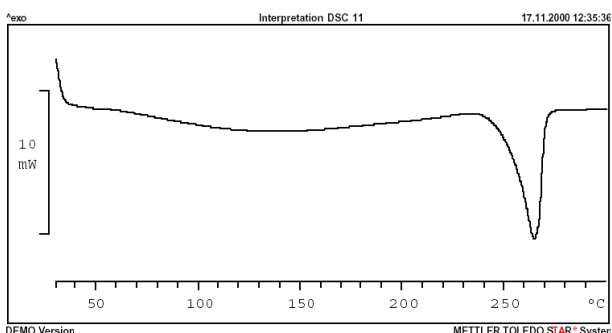
**Rys. 8.** Substancja organiczna. 10°C/min. U góry tygiel z pokrywką przekłutą, na dole – pełną. Sygnały pochodzą od topnienia substancji. Wykres górny przesunięty w prawo z powodu ulatniających się substancji lotnych (np. wody). Bimodalny pik (na dole) prawdopodobnie z powodu polimorfizmu.



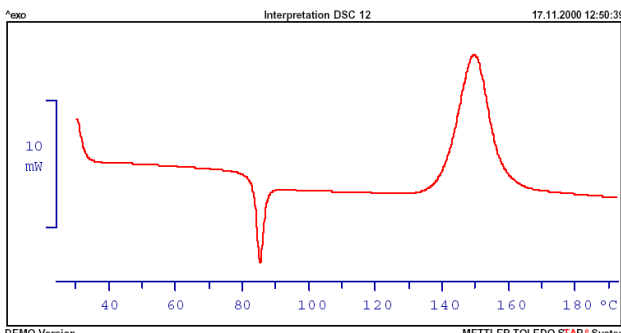
**Rys. 9.** Aspiryna. 5°C/min. Pokrywka przekłuta. 30-100°C usuwanie wilgoci. 120-140°C topnienie kwasu acetylosalicylowego, a 140-220°C jego rozkład do kwasu salicylowego i octowego.



**Rys. 10.** Kopolimer polietylenu i polipropylenu. 10°C/min. Bez pokrywki. W 120°C topnienie frakcji PE, a 170°C frakcji PP. Powyżej 220°C utlenianie substancji w kontakcie z powietrzem.



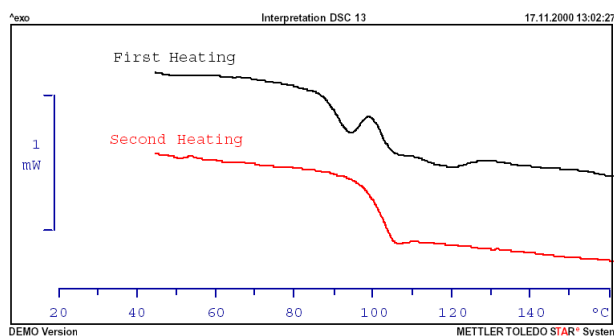
**Rys. 11.** Poliamid 66 moczony w wodzie przez 10 godzin. 10°C/min. Pokrywka przekłuta. 50-230°C usuwanie wilgoci (PA 66 silnie wiąże wodę). Topnienie 240-270°C.



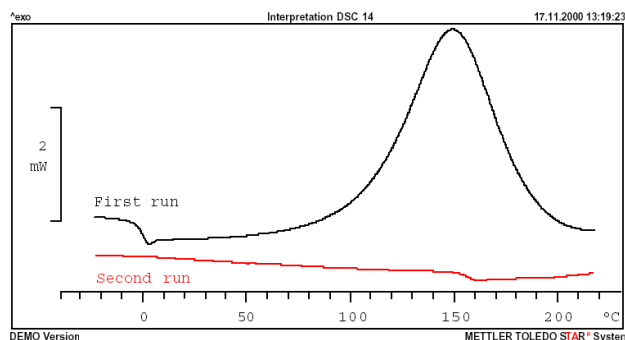
**Rys. 12.** Polietylenotereftalan (wgrzewany przez 10h w 65°C). 10°C/min. Tygiel z pokrywką. 80-90°C przejście szkliste połączone z entalpią relaksacji. 130-170°C – krystalizacja.

## ZAŁĄCZNIK 2

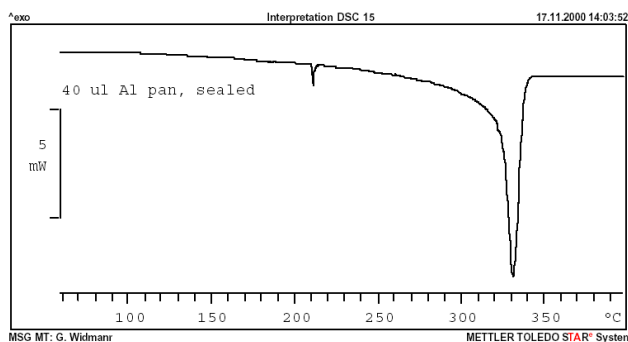
### Przykładowe krzywe DSC i ich interpretacja



**Rys. 13.** Polistyren. 10°C/min. Tygiel z pokrywką. Podczas pierwszego ogrzewania widoczne przejście szkliste połączone z „oprężaniem się” i przemieszczaniem próbki oraz entalpią relaksacji. Drugie nagrzewanie – tylko przejście szkliste.



**Rys. 14.** Żywica epoksydowa z utwardzaczem. 10°C/min. Tygiel z pokrywką. W pierwszym nagrzewaniu – przejście szkliste przy 0°C i sieciowanie przy 150°C. Drugie nagrzewanie – przejście szkliste w 160°C dla nowo utworzonej żywicy.



**Rys. 15.** Politetrafluoroetylen (PTFE). 20°C/min. Tygiel z pokrywką. Artefakt przy 210°C z powodu pęknięcia pokrywki. Topnieni/mięknienie między 250 a 340°C.