

Μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών
Εργαστηριακή άσκηση 1: Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης
Ημερομηνία διεξαγωγής: 2/6/2010

ΕΙΣΑΓΩΓΗ:

Με τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης μελετάται η συμπεριφορά των υλικών σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας, για τη μέτρηση μιας συγκεκριμένης ιδιότητας που εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Χαρακτηριστικά που μελετώνται συχνά είναι ο συντελεστής θερμικής διαστολής, η υαλώδης μετάβαση, και διάφορες θερμοκρασίες και ενθαλπίες χαρακτηριστικές για το υλικό που μας ενδιαφέρει.

Στη συγκεκριμένη άσκηση θα ασχοληθούμε με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, στην οποία μετράται το ποσό θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται από το δοκίμιο. Η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει δύο κυψελίδες καθεμία από τις οποίες διαθέτει ξεχωριστό σύστημα θέρμανσης. Η μία κυψελίδα είναι κενή ή περιέχει κάποιο υλικό αναφοράς και στην άλλη τοποθετείται το προς μελέτη δοκίμιο. Οι δύο κυψελίδες θερμαίνονται (ή ψύχονται) ταυτόχρονα και το μετρούμενο μέγεθος είναι η διαφορά της μεταξύ τους θερμοκρασίας ΔT συναρτήσει της θερμοκρασίας του δοκιμίου. Από τη συμπεριφορά του ΔT μπορούμε να βγάλουμε διάφορα συμπεράσματα για τις ιδιότητες του υλικού.

Για παράδειγμα όταν έχουμε αλλαγή φάσης, η θερμοκρασία του δοκιμίου θα παραμείνει σταθερή μέχρι να ολοκληρωθεί η διαδικασία ενώ η θερμοκρασία της άλλης κυψελίδας θα συνεχίσει να μεταβάλλεται προκαλώντας έτσι μια αλλαγή στο ΔT .

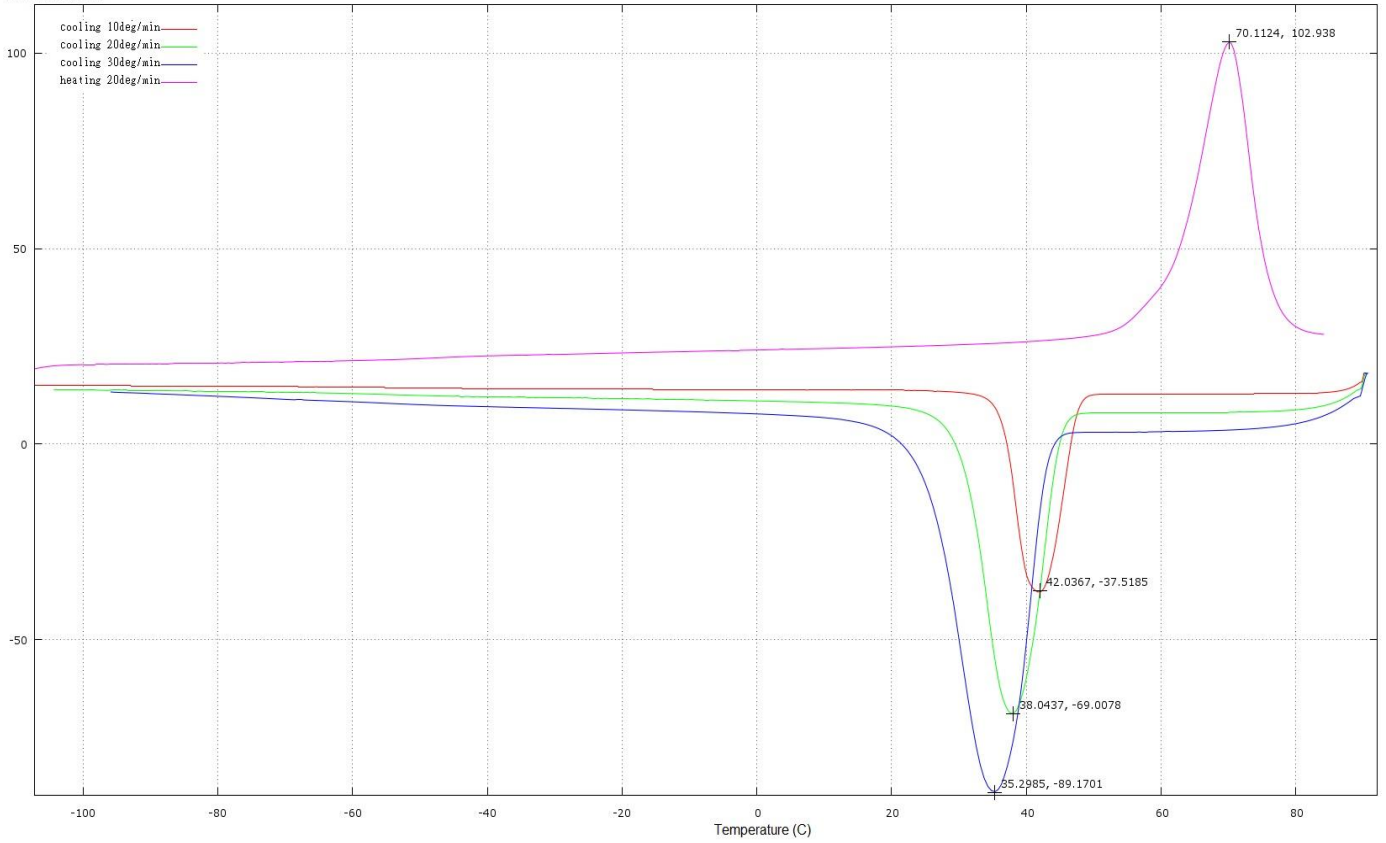
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Στα πλαίσια της άσκησης έγιναν μετρήσεις θερμικής ανάλυσης σαν αυτές που περιγράφηκαν παραπάνω για το πολυμερές PEG (poly ethylene glycol). Πραγματοποιήθηκαν σαρώσεις ψύξης για ρυθμούς ψύξης 10, 20, 30 deg/min και για θερμάνσεις με 20 deg/min ύστερα από ρυθμούς ψύξης 10, 20, 30 deg/min.

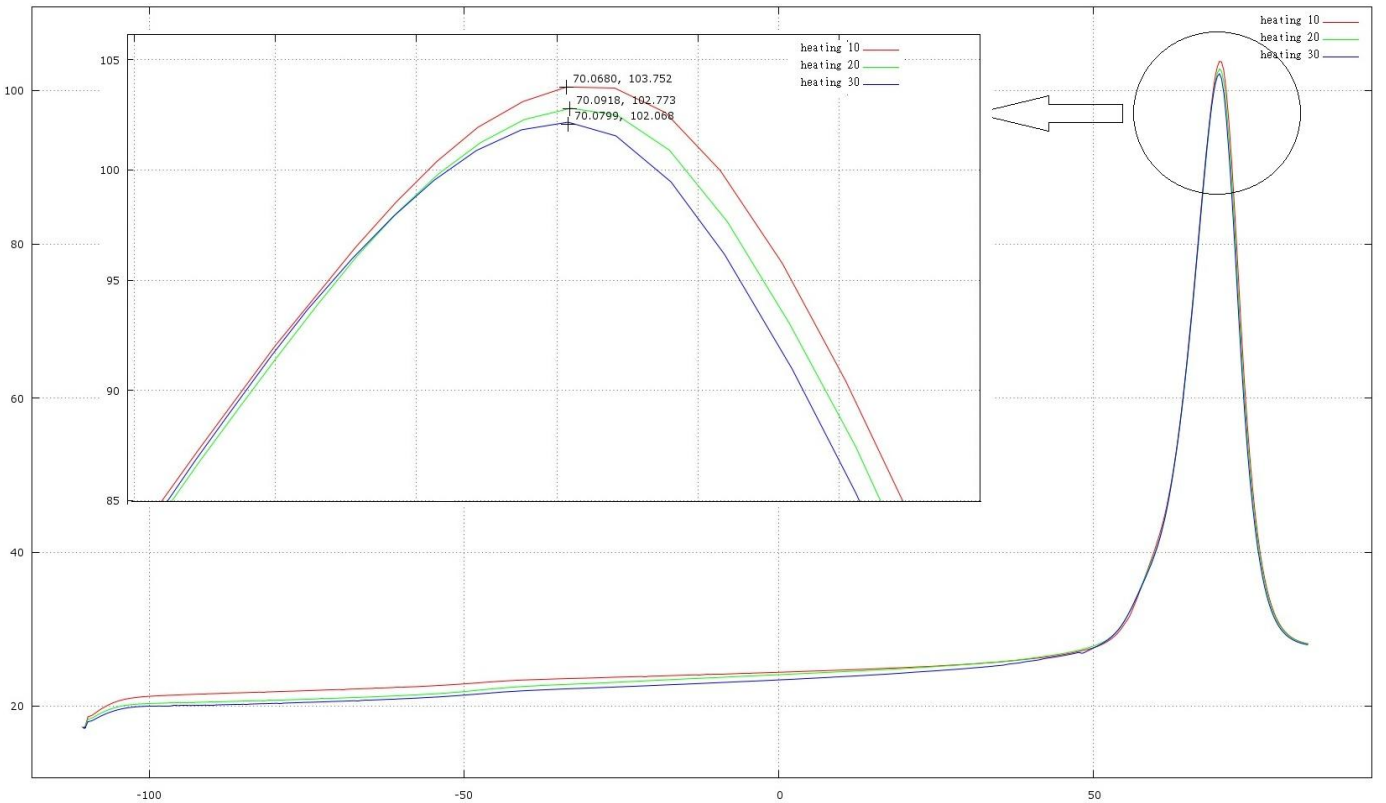
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δίνονται σε μορφή διαγραμμάτων από τα οποία θα προκύψουν τα συμπεράσματα μας για χαρακτηριστικά του υλικού που θα αναλυθούν στη συνέχεια. Το διάγραμμα 1 περιλαμβάνει τις σαρώσεις ψύξης και τη σάρωση θέρμανσης ύστερα από ρυθμό ψύξης 20deg/min. Στο διάγραμμα 2 φαίνεται ότι τα αποτελέσματα για τις 3 σαρώσεις θέρμανσης συμπίπτουν (στη μεγέθυνση φαίνεται ότι οι κορυφές απέχουν ελάχιστα) και για αυτό το λόγο θα χρησιμοποιηθούν μόνο τα δεδομένα από τη μία σάρωση θέρμανσης για τους υπολογισμούς που θα γίνουν.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1

Heat Flow (mW)



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2



Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 1, οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης είναι:

Για 10deg/min: $T_c=42.04^{\circ}\text{C}$

Για 20deg/min: $T_c=38.04^{\circ}\text{C}$

Για 30deg/min: $T_c=35.30^{\circ}\text{C}$

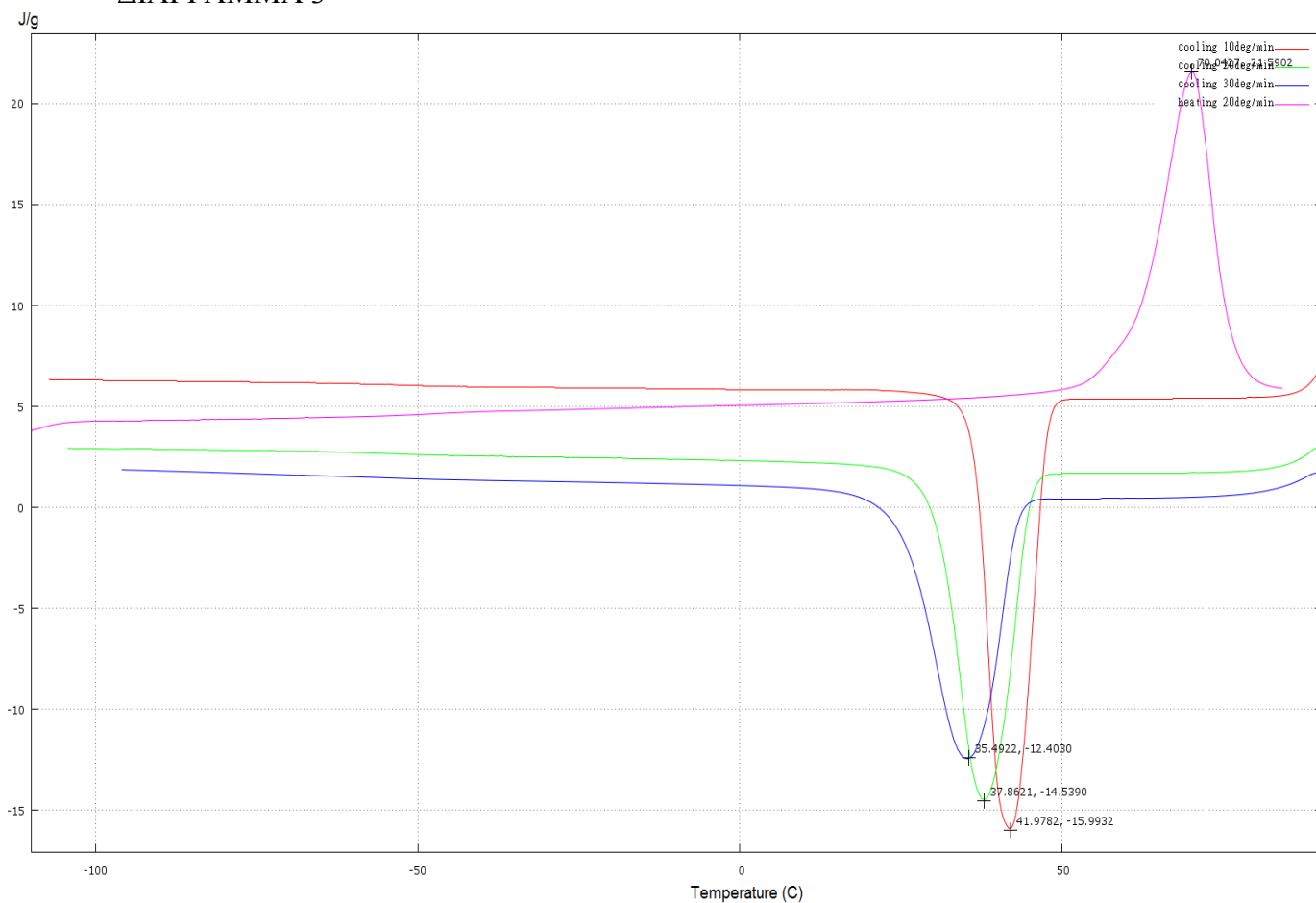
Παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία διαφέρει για κάθε ρυθμό ψύξης και είναι μικρότερη για μεγαλύτερους ρυθμούς ψύξης.

Επίσης, η θερμοκρασία τήξης (μέγιστο στο διάγραμμα) είναι $T_m=70.11^{\circ}\text{C}$

και προφανώς είναι η ίδια για τις θερμάνσεις ανεξάρτητα του ρυθμού ψύξης που προηγήθηκε.

Για τον υπολογισμό της ενθαλπίας γίνεται κανονικοποίηση στον y άξονα του διαγράμματος: οι τιμές του διαιρούνται με το γινόμενο (μάζα m)×(ρυθμός ψύξης ή θέρμανσης). Έτσι έχουμε μονάδες J/g στον άξονα y, και η ενθαλπία σε κάθε περίπτωση υπολογίζεται από το εμβαδό κάτω από την κορυφή του διαγράμματος. Το πρόγραμμα origin δίνει τη δυνατότητα αυτού του υπολογισμού με την επιλογή: analysis -> spectroscopy -> integrate multiple peaks
Το κανονικοποιημένο διάγραμμα δίνεται παρακάτω:

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3



Από τα εμβαδά κάτω από τις κορυφές υπολογίζονται οι ενθαλπίες κρυστάλλωσης:

Για 10deg/min $\Delta H_c=160.3 \text{ J/g}$

Για 20deg/min $\Delta H_c=153.3 \text{ J/g}$

Για 30deg/min $\Delta H_c=150.3 \text{ J/g}$

Και η ενθαλπία τήξης: $\Delta H_m=163.6 \text{ J/g}$

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας, δηλαδή το κατά βάρος ποσοστό της κρυσταλλικής

φάσης δίνεται από τον τύπο: $X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100}}$

Όπου ΔH και ΔH_{100} οι ενθαλπίες τήξης του δοκιμίου και ενός 100% κρυσταλλικού δοκιμίου του ίδιου υλικού. Στην περίπτωση μας είναι $\Delta H_{100}=197 \text{ J/g}$

και η παραπάνω σχέση δίνει:

Για 10deg/min $X_c=0.81=81\%$

Για 20deg/min $X_c=0.78=78\%$

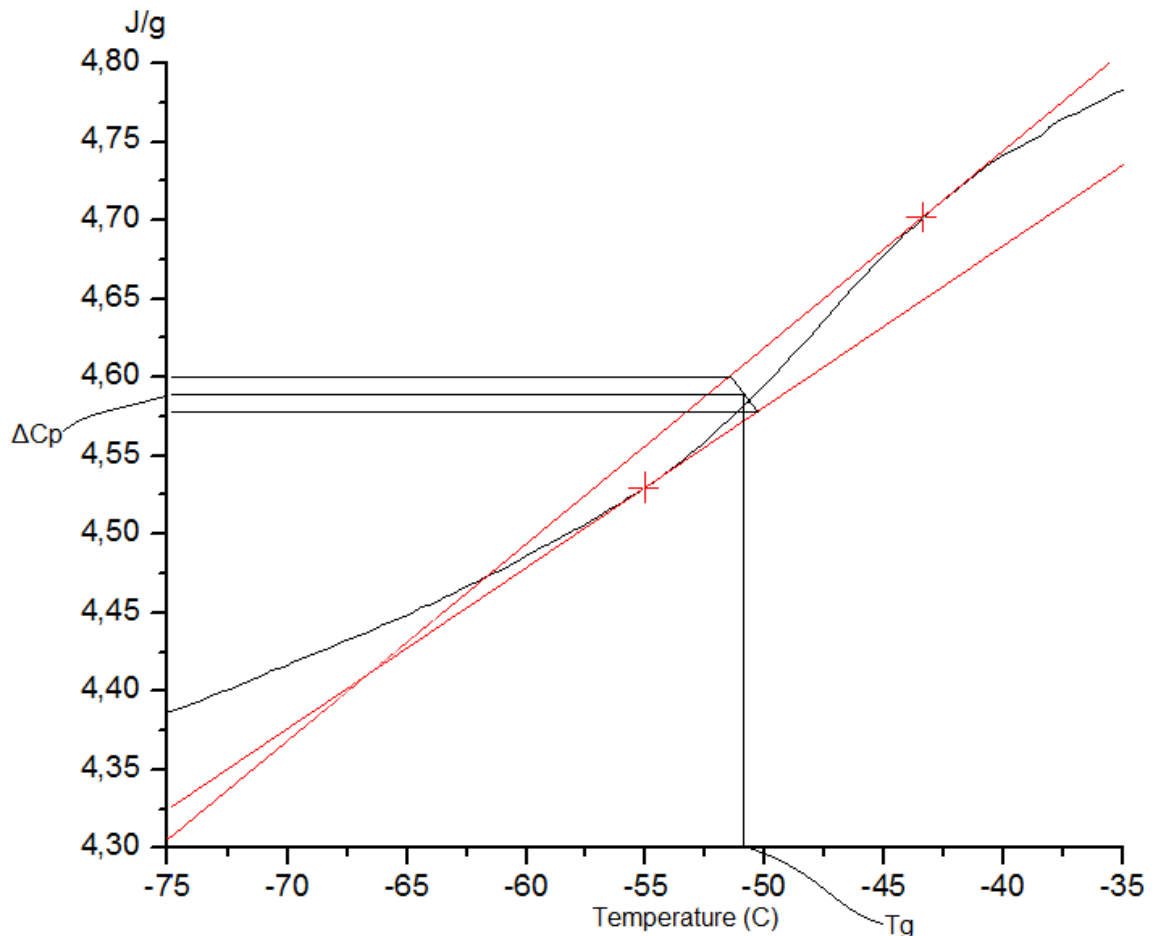
Για 30deg/min $X_c=0.76=76\%$

Και η ενθαλπία τήξης: $X_c=0.83=83\%$

Στη συνέχεια από το θερμόγραμμα θέρμανσης θα υπολογιστεί η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του υλικού καθώς και η ειδική του θερμότητα υπό σταθερή πίεση C_p .

Στο διάγραμμα 4 φαίνεται το κανονικοποιημένο θερμόγραμμα θέρμανσης για θερμοκρασίες -75 με -35 °C.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4



Στο παραπάνω διάγραμμα μπορούμε να διακρίνουμε το βήμα της υαλώδους μετάβασης από το οποίο εκτιμήθηκαν τα μεγέθη που μελετάμε. Φαίνεται η προβολή της κάθετης απόστασης μεταξύ των δύο εφαπτομένων στο ανώτερο και κατώτερο μέρος του σκαλοπατιού. Στο μέσο της προβολής αυτής στον άξονα των y γίνεται η εκτίμηση για το $\Delta C_p = 4.58/20 = 0.23 \text{ J/gK}$. Αν προβάλλουμε πάλι το ΔC_p στην κάθετη απόσταση των εφαπτομένων και μετά στον άξονα των x, έχουμε μια εκτίμηση για τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης $T_g = -51^\circ\text{C}$.

Παρακάτω στο έχουμε τα ισοθερμικά διαγράμματα για θερμοκρασίες 45 και 50°C στα οποία παρατηρούνται τα ισοθερμικά βήματα για χρόνο 10 λεπτών.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5

