



Univerza v Mariboru

---

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

# **TERMIČNA KARAKTERIZACIJA MATERIALOV**

*Navodila za laboratorijske vaje*

Janja Stergar, Irena Ban

Maribor, september 2018

## KAZALO VSEBINE:

1.	UVOD.....	4
1.1	Splošna navodila.....	4
1.2	Napotki za delo v laboratoriju .....	4
1.3	Zaščitna obleka .....	4
1.4	Odpadne kemikalije.....	4
1.5	Pripomočki in odsotnost z vaj.....	5
1.6	Laboratorijski dnevnik .....	5
1.7	Način ocenjevanja.....	5
2.	TEORETSKI UVOD .....	6
3.	1. VAJA: TERMIČNI RAZPAD $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ .....	9
3.1	Teoretske osnove.....	9
3.2	Namen .....	9
3.3	Vzorec.....	9
3.4	Aparatura in pogoji meritve .....	9
3.5	Eksperimentalni del.....	9
4.	2. VAJA: TALJENJE KAKAVOVEGA MASLA- DOLOČANJE TEMPERATURE TALIŠČA .....	11
4.1	Teoretske osnove.....	11
4.2	Namen .....	11
4.3	Vzorec.....	11
4.4	Aparatura in pogoji meritve .....	11
4.5	Eksperimentalni del.....	11
5.	3. VAJA: DOLOČANJE CURIEJEVE TEMPERATURE .....	13
5.1	Teoretske osnove.....	13
5.2	Namen .....	13
5.3	Aparatura in pogoji meritve .....	13
5.4	Eksperimentalni del.....	13
6.	4. VAJA: DOLOČANJE KRISTALINIČNOSTI PE-HD .....	15
6.1	Teoretske osnove.....	15
6.2	Namen .....	15
6.3	Vzorec.....	15
6.4	Aparatura in pogoji meritve .....	15
6.5	Eksperimentalni del.....	15
7.	5. VAJA: DOLOČANJE TEMPERATURE STEKLASTEGA PREHODA POLIMERA.....	17

7.1	Teoretske osnove.....	17
7.2	Namen .....	17
7.3	Vzorec.....	17
7.4	Aparatura in pogoji meritve .....	17
7.5	Eksperimentalni del.....	17
8.	LITERATURA.....	19

### **KAZALO SLIK:**

Slika 1:	Termični analizator TGA/SDTA 851e, Mettler Toledo. ....	7
Slika 2:	Shematski prikaz modificirane merilne naprave TGA z magnetom nad tehtnico. ....	7
Slika 3:	DSC20, Mettler Toledo.....	8

### **KAZALO PREGLEDNIC:**

Preglednica 1:	Najpogosteje uporabljene termoanalitske metode.....	6
Preglednica 2:	Modifikacije in temperature tališč kakavovega masla.....	11
Preglednica 3:	Standardne Curiejeve temperature trafoferma, niklja in isatherma.....	13

## 1. UVOD

Namen laboratorijskih vaj je predvsem nadgraditev in utrditev znanja pridobljenega iz posameznih vsebin pri predmetu Termična karakterizacija materialov. Študentom laboratorijske vaje omogočajo pridobivanje novih znanj s področja merilnih postopkov in laboratorijske opreme, predvsem pa prepoznavanje in reševanje problemov s poudarkom na sistematičnosti. Vaje bodo svoj namen dosegle le ob ustrezni pripravljenosti študentov nanje, pri čemer bodo v pomoč tudi ta navodila.

### 1.1 Splošna navodila

Vsak študent je dolžan na vaje prihajati temeljito pripravljen, kar pomeni, da pozna sam potek vaje in njeno teoretično ozadje, da je seznanjen z aparaturami in varnim delom v laboratoriju. Študentovo pripravljenost lahko asistent preveri tako ustno kot tudi pisno in za morebitno neznanje študentu onemogoči opravljanje praktične izvedbe vaje.

### 1.2 Napotki za delo v laboratoriju

Pred pričetkom izvajanja laboratorijskih vaj bo asistent poskrbel, da bodo študentje seznanjeni s pravili o varnosti pri delu, požarni varnosti, uporabi zaščitnih sredstev, delu s kemikalijami in prvi pomoči pri delu v laboratoriju. V ta namen bodo tudi podpisali izjavo, da so z varnostjo seznanjeni. V primeru neupoštevanja navodil in napotkov asistenta ali tehničnega sodelavca lahko le-ta študentu prepove opravljanje laboratorijskega dela v skladu z navodili za varno delo v laboratoriju.

V primeru nesreče, je študent dolžan o tem obvestiti asistenta ali tehničnega sodelavca, kateri potem postopa po navodilih v primeru kakršnekoli nesreče.

Po vsaki opravljeni vaji je študent dolžan pospraviti ves uporabljen inventar, ga po potrebi umiti in pospraviti na dogovorjeno mesto, prav tako je potrebno pobrisati tudi uporabljen delovni pult. Z aparaturami je potrebno ravnati v skladu z navodili in pod nadzorom asistenta oziroma tehničnega sodelavca.

### 1.3 Zaščitna obleka

V času izvajanja laboratorijskih vaj je potrebno nositi zaščitno obleko (haljo), zaščitna očala in rokavice pa le v primeru, če to zahteva posamezna vaja. Dolge lase je potrebno speti.

V laboratoriju je prepovedano:

- izvajanje poskusov, ki niso del predvidene eksperimentalne vaje
- prinašanje in uživanje hrane in pijače
- uporaba mobilnih telefonov
- kajenje.

### 1.4 Odpadne kemikalije

Po opravljenih laboratorijskih vajah je potrebno vzorce zbrati v za to vnaprej pripravljene posodi, prav tako je potrebno korundne lončke ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pospraviti v zato vnaprej pripravljeno čašo s kislino, ki jih bo v nadaljevanju tehnični sodelavec v skladu z navodili primerno očistil za nadaljnjo uporabo. Aluminijske lončke pa je potrebno zbrati v posebni plastični škatlici, saj uporaba le teh nadalje ni več mogoča.

## **1.5 Pripomočki in odsotnost z vaj**

Študent mora na vaje prinesiti svoj kalkulator, pisalo in papir, da bo lahko sproti beležil svoja opažanja pri sami pripravi vzorcev, izvedbi vaje in rezultatih.

Morebitno odsotnost je študent dolžan javiti asistentu oziroma jo je potrebno utemeljiti z zdravniškim opravičilom naknadno. V primeru, da pride do predvidene študentove odsotnosti, je potrebno skupaj z asistentom določiti termin, v katerem bo posameznik opravljal manjkajočo laboratorijsko vajo.

## **1.6 Laboratorijski dnevnik**

Za zaključeno oceno laboratorijskih vaj je pomembno tudi ustrezno napisano in opremljeno poročilo oziroma laboratorijski dnevnik. V samo poročilo naj študent pregledno vpisuje svoja opažanja, izračune, meritve in rezultate. Dobljene rezultate je potrebno tudi ustrezno komentirati. V kolikor asistent opazi posamezne napake, jih je študent dolžan popraviti in to v poročilu tudi ustrezno označiti. Poročilo mora vsebovati opis vsake vaje po naslednjih alinejah:

- zaporedna številka in naslov vaje
- ime uporabljenega vzorca
- kratek opis metode (TGA ali DSC)
- namen vaje
- osnovne informacije o vzorcu
- pogoji meritev (uporabljen aparat, lonček, območje segrevanja in ohlajanja, atmosfera, pretok plina, temperaturni korak, masa vzorca na začetku meritve in časovni obseg meritve)
- rezultati (slike dobljenih krivulj, opis in komentar)
- zaključki.

## **1.7 Način ocenjevanja**

Pri predmetu Termična karakterizacija materialov je ocenjevanje sestavljeno iz sklopov, od katerega vsak sklop prinese določen delež k skupni oceni. Laboratorijske vaje predstavljajo 20 % celotne ocene iz predmeta Termična karakterizacija materialov. Asistent ocenjuje sodelovanje študenta med posameznimi vajami in študentov končni izdelek- poročilo vaj. Vaje so opravljene in obenem priznane, ko študent dokončno popravi poročilo in je to potrjeno s strani asistenta. Le-ta nadalje poročilo in oceno preda nosilcu predmeta, ki nato zaključi oceno iz predmeta Termična karakterizacija materialov.

## 2. TEORETSKI UVOD

Pri predmetu Termična karakterizacija materialov boste spoznali skupino termoanalitskih tehnik, ki merijo fizikalne ali kemijske lastnosti vzorca, materiala v odvisnosti od temperature oziroma časa, medtem ko je vzorec izpostavljen kontroliranemu segrevanju, ohlajanju ali izotermičnemu temperaturnemu programu. Najpogosteje uporabljene termoanalitske metode so podane v preglednici 1.

Preglednica 1: Najpogosteje uporabljene termoanalitske metode.

termoanalitska tehnika	merjena veličina
termogravimetrična analiza (TGA=Thermogravimetric Analysis)	sprememba mase
diferenčna termična analiza (DTA=Differential Thermal Analysis)	temperaturna sprememba med vzorcem in referenčno snovjo
diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC= Differential Scanning Calorimetry)	količina toplote, ki jo vzorec sprejme ali odda
termo mehanska analiza (TMA= Thermomechanical Analysis)	deformacijske in dimenzijske spremembe vzorca kot funkcija temperature
dinamična mehanska analiza (DMA= Dynamic Mechanical Analysis)	viskoelastične lastnosti
analiza sproščenih plinov (EGA= Evolved Gas Analysis)	količina plinastih produktov iz vzorca kot funkcija temperature

V mnogih primerih uporaba ene same termoanalitske metode ni dovolj, zato je priporočljivo, da se vzporedno uporabijo tudi druge tehnike, da se s temi podatki primerjajo oziroma dopolnjujejo. Pri predmetu Termična karakterizacija materialov boste podrobneje spoznali termogravimetrično analizo (TGA) in diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC).

Termogravimetrična analiza je metoda, ki se uporablja za raziskovanje vseh vrst materialov- anorganskih, organskih, plastičnih, keramičnih, steklenih in drugih. Kot že omenjeno v preglednici 1, zasledujemo maso snovi v odvisnosti od temperature in časa pri kontroliranem spreminjanju temperature in v kontrolirani atmosferi. Kot rezultat dobimo termogravimetrično krivuljo, ki prikazuje spremembo mase vzorca na y-osi v odvisnosti od temperature in/ali časa na x-osi. Vzorce merimo v korundnih lončkih ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) najpogosteje volumna 70 ali 150  $\mu\text{L}$ , maso lahko podajamo v miligramih ali v % izgube mase. Na obliko krivulje vplivajo: sestava snovi, atmosfera, v kateri analiza poteka (zrak, dušik, argon, kisik, ...), temperaturni korak oziroma hitrost segrevanja (K/min). Izbira ustrezne atmosfere predstavlja ključni korak, pri čemer moramo upoštevati, da veliko organskih snovi oksidira na zraku v primeru segrevanja, v inertni atmosferi pa se kemično razgradijo, iz določenih vzorcev pa lahko izhajajo hlapne komponente, kar lahko tudi upočasnijo nadaljnjo razgradnjo. Vzorec je lahko v trdnem ali tekočem agregatnem stanju ali pa v obliki gela. Signal SDTA=«Single DTA» je patentiran dodatek na termičnem analizatorju firme Mettler Toledo z oznako TGA/SDTA 851<sup>e</sup>, ki jo bomo uporabljali na vajah. Ta omenjen signal kaže temperaturno spremembo med merjenim vzorcem in že predhodno merjenim slepim vzorcem (»blank«), na ta način lahko natančneje določimo temperaturo razpada oziroma temperaturo, pri kateri pride do reakcije vključno s spremembo mase tekom fizikalnih (taljenje, sublimacija, izparevanje, polimorfni prehodi, steklasti prehodi, ...) in kemijskih (oksidacija, redukcija, razpad, polimerizacija, katalitske reakcije, ...) sprememb. Gre torej za detekcijo endotermnih (energija se porablja) in eksotermnih (energija se sprošča) sprememb in detekcijo temperature, pri kateri se vršijo omenjeni termični efekti. Optimalni pogoji, da dobimo ustrezne

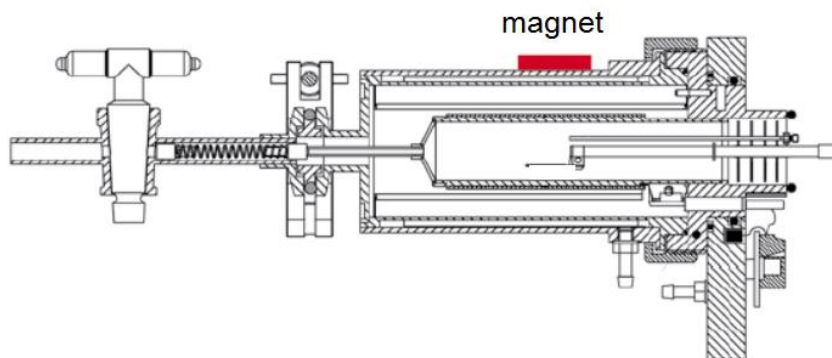
termogravimetrične krivulje so majhna količina vzorca, odprt lonček, dinamična inertna atmosfera in nizka hitrost segrevanja.

Pri eksperimentalnih vajah, kjer boste opravili termogravimetrično analizo, boste uporabljali aparaturu-termični analizator firme METTLER TOLEDO z oznako TGA/SDTA 851<sup>e</sup>. Aparatura je sestavljena iz natančne tehtnice, peči s temperaturnim programerjem in računalniškim beleženjem podatkov ter dovoda (odvoda) plina, ki omogoča inertno oziroma reaktivno atmosfero (slika 1).



Slika 1: Termični analizator TGA/SDTA 851<sup>e</sup>, Mettler Toledo.

Pri termogravimetrični analizi boste uporabljali korundne lončke ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) volumna 70 ali 150  $\mu\text{L}$ . Z omenjeno aparaturo lahko merimo vzorce v temperaturnem območju od sobne temperature do 1600  $^{\circ}\text{C}$ . V primeru našega laboratorija lahko merimo v atmosferi dušika, argona, kisika in mešanico argona in vodika ( $\text{Ar}/\text{H}_2$ ) ali v zračni atmosferi, odvisno, kateri plin priklopimo na samo aparaturo. V kakšnem temperaturnem območju, v kateri atmosferi, kakšen bo pretok plina in temperaturni korak segrevanja določimo sami ročno. V primeru, da termični analizator opremimo s permanentnim magnetom, lahko na ta način določimo Curiejevo temperaturo vzorca. Permanentni magnet lahko namestimo na ali pod tehtnico (slika 2) in spremljamo termomagnetno krivuljo (TM)- spremembo magnetnega obnašanja vzorca v odvisnosti od temperature. Curiejeva temperatura je fizikalni pojem, ki se nanaša na lastnosti feromagnetnih ali piezoelektričnih snovi in jo lahko definiramo kot temperaturo prehoda iz magnetnega v nemagnetno stanje, nad to temperaturo snov postane paramagnetna in izgubi magnetne lastnosti.



Slika 2: Shematski prikaz modificirane merilne naprave TGA z magnetom nad tehtnico.

Curiejevo temperaturo določamo s pomočjo termomagnetne krivulje (DTM= Differential Thermomagnetic Curve), tj. prvega odvoda termomagnetne krivulje, pri čemer maksimum krivulje predstavlja Curiejevo temperaturo. Curiejevo temperaturo lahko določamo tudi s pomočjo diferenčne dinamične kalorimetrije (DSC), ki pa je veliko manj natančna in priročna v primerjavi z modificirano TGA aparaturo.

DSC je ena izmed termičnih metod, kjer gre za merjenje toplotnega toka v vzorec ali iz njega in istočasno v referenčnem vzorcu v odvisnosti od temperature, pri čemer se na vzorcu in referenčnem vzorcu izvaja isti nadzorovani temperaturni program (segrevanje, ohlajanje ali pa je vzorec izpostavljen izotermni, konstantni temperaturi). V primeru DSC metode se beleži razlika v vnosu energije med vzorcem in referenčnim vzorcem. Aparatura DSC20, Mettler Toledo (slika 3), ki jo boste uporabljali pri vajah je sestavljena iz merilne celice, v katero namestimo vzorčni in referenčni lonček ter tehtnice. Uporabili boste lončke iz aluminija volumna 40  $\mu\text{L}$ , obstajajo pa tudi specialni iz zlata in drugih materialov. Temperaturno območje merjenja omenjene aparature je od 25  $^{\circ}\text{C}$  do 600  $^{\circ}\text{C}$ , merimo pa lahko tudi v različnih atmosferah, podobno kot pri TGA aparaturi.



Slika 3: DSC20, Mettler Toledo.

Ko vzorec prehaja skozi fazni prehod, ki vključuje spremembo entalpije, se ta sprememba pokaže kot endotermni (npr. tališče) ali eksotermni (npr. zmrzišče) odmik od bazne linije zapisa toplotnega pretoka. Z DSC metodo lahko določamo temperaturo tališča, talilno toploto, čistočo, kristaliničnost, temperaturo steklastega prehoda, oksidativno stabilnost, staranje in hitrost reakcije. Pri večini spojin lahko preučimo taljenje, ki se na krivulji pokaže kot endotermni odklon, površina pod talilnim vrhom pa je sorazmerna z entalpijo taljenja, izračunamo pa lahko tudi specifično toploto snovi. Snovem, ki so amorfne lahko določimo temperaturo steklastega prehoda, snovem, ki so delno kristalinične pa lahko določimo temperaturo tališča in temperaturo steklastega prehoda. V primeru eksotermne reakcije pa se na krivulji kaže eksotermni vrh, površina pod vrhom v obeh primerih je kvantitativno merilo za količino porabljene ali oddane toplote pri fizikalni oziroma kemijski spremembi. Prednosti DSC metode so hitra priprava vzorca, enostavnost in hitra izvedba, medtem ko med slabosti prištevamo slabo občutljivost aparata in večjo verjetnost napake.



### 3. 1. VAJA: TERMIČNI RAZPAD $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$

#### 3.1 Teoretske osnove

Bakrov (II) sulfat pentahidrat s formulo  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  je sol modre barve, ki se lahko nahaja v obliki zrn ali praška. Zanj je značilna triklišna kristalna struktura, topen je v vodi (31,6 g/ 100 mL vode) in metanolu, netopen pa je v večini ostalih organskih topil. Molekulska masa znaša 249,68 g/mol in gostota 2,284 g/cm<sup>3</sup>. Tališče ima pri 110 °C in pri dehidraciji spremeni barvo iz modre v belo. Štiri molekule vode so vezane kovalentno preko kisika na baker in tvorijo planarno konfiguracijo, medtem ko je peta molekula vode vezana preko vodikove vezi na sulfatne ione in vodne molekule vezane na baker. Ta molekula je odgovorna za nastanek kristalne mreže. Pri termičnem razpadu  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  se najprej odcepijo vse vezane vode po korakih, da dobimo brezvodni bakrov (II) sulfat ( $\text{CuSO}_4$ ), sledi razpad le tega v bakrov (II) oksid ( $\text{CuO}$ ) in žveplov trioksid ( $\text{SO}_3$ ). Pri zelo visokih temperaturah pa poteče še redukcija bakrovega (II) oksida v bakrov (I) oksid ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). [1-3]

#### 3.2 Namen

Določiti termični razpad  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  s pomočjo termogravimetrične analize.

#### 3.3 Vzorec

Standardni vzorec  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  iz učnega kompleta proizvajalca Mettler Toledo.

#### 3.4 Aparatura in pogoji meritve

Pri tej vaji boste uporabili termični analizator firme Mettler Toledo z oznako TGA/SDTA 851<sup>e</sup>. Aparatura je sestavljena iz natančne tehtnice, peči s temperaturnim programerjem in računalniškim beleženjem podatkov ter dovoda in odvoda plina, ki omogoča inertno oziroma reaktivno atmosfero. Temperaturno območje boste ročno nastavili od 25 °C do 1000 °C, s temperaturnim korakom 10 K/min, merili boste v atmosferi dušika, s pretokom plina 50 mL/min in merili boste v odprtem korudnem lončku volumna 70  $\mu\text{L}$ . Meritev bo trajala 97,5 minut.

#### 3.5 Eksperimentalni del

Pred samim pričetkom vaje poiščete ustrezen lonček volumna 70  $\mu\text{L}$ . Nastavite metodo po kateri boste merili, nastavite vse potrebne parametre kot so temperaturno območje, temperaturni korak, atmosfera, v kateri boste merili in pretok plina ter volumen uporabljenega lončka. Metodo shranite s pomočjo asistenta. Pred samim pričetkom meritve preverite, če so kabli izbrane atmosfere ustrezno priklopljeni. S pomočjo asistenta odprite aparaturu in lonček namestite na ustrezen nosilec, ki obenem predstavlja tudi natančno tehtnico. S pomočjo praznega lončka boste najprej posneli »blank« oziroma slepo meritev zaradi natančnosti in same primerjave. Po končani meritvi je potrebno počakati, da se aparatura ohladi na sobno temperaturo. Nadaljujte z delom in sicer prazen lonček, s katerim ste posneli »blank« meritev starirate ( $m = 0,0000$  g) in ga vzamete iz aparature ter vanj nasujete moder prah bakrov (II) sulfat pentahidrata ( $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ). Lonček skupaj z vzorčkom ponovno namestite na tehtnico, aparaturu zaprite in počakajte, da se masa ustali. Maso vzorčka zabeležite in obenem zaženite meritev. Po končani meritvi ponovno počakajte, da se aparatura ohladi na sobno temperaturo, šele nato vzamete lonček z vzorčkom iz aparature, zabeležite končno maso in barvo vzorčka. Po navodilih asistenta oziroma tehničnega sodelavca vzorček in lonček ustrezno zavržite.

Kot rezultat boste dobili termogravimetrično krivuljo, ki podaja spreminjanje mase (v mg ali % izgube mase) analiziranega vzorca v odvisnosti od temperature in časa. Ob pomoči asistenta krivuljo in

posamezne stopnje razpada  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  ustrezno komentirajte. Določite teoretično in eksperimentalno izgubo mase in ustrezno komentirajte dobljeno v poročilu, kjer kot prilogo dodajte tudi dobljeno termogravimetrično krivuljo.

## 4. 2. VAJA: TALJENJE KAKAVOVEGA MASLA- DOLOČANJE TEMPERATURE TALIŠČA

### 4.1 Teoretske osnove

Kakavovo maslo je bledorumena do svetlo rumena snov, poltrde konsistence z rahlim, vendar prijetnim vonjem po kakavu. Je relativno enostavna maščoba, ki je sestavljena primarno iz treh maščobnih kislin-oleinske, stearinske in palmitinske kisline ter z manjšimi količinami linolejske in arahidonske kisline. Literaturni podatki o klasifikaciji kristalnih oblik kakavovega masla so si zelo različni in neenotni, poročajo namreč o različnem številu oblik in pripadajočih tališč kakavovega masla. Kakavovo maslo kristalizira polimorfno in tvori 6 kristalnih oblik s tališčem med 17,3 °C in 36,3 °C, preglednica 2.

Preglednica 2: Modifikacije in temperature tališč kakavovega masla.

tip	modifikacija	$T_{tal.}$ [°C]
I	sub $\alpha/\gamma$	17,3
II	$\alpha$	23,3
III	$\beta'_1$	25,5
IV	$\beta'_2$	27,3
V	$\beta_1$	33,8
VI	$\beta_2$	36,3

Polimorfne modifikacije se lahko transformirajo v bolj ali manj stabilno obliko, kar je odvisno od temperature. V splošnem so prehodi med modifikacijami precej kompleksni in težje določljivi.

### 4.2 Namen

Določiti talilno entalpijo pri taljenju kakavovega masla in njegovo temperaturo tališča s pomočjo DSC metode.

### 4.3 Vzorec

Standardni vzorec kakavovega masla iz učnega kompleta Mettler Toledo.

### 4.4 Aparatura in pogoji meritve

Pri tej vaji boste uporabili aparaturo DSC20 proizvajalca Mettler Toledo. Aparatura je sestavljena iz merilne celice, v katero namestimo vzorčni in referenčni lonček in tehtnice, ki je posebej nameščena desno od aparature. Temperaturno območje boste nastavili ročno in sicer od 25 °C do 45 °C, s temperaturnim korakom 1 K/min, meritev bo potekala v zračni atmosferi in bo trajala 20 minut. Merili boste v hermetično zaprtem aluminijastem lončku volumna 40  $\mu$ L.

### 4.5 Eksperimentalni del

Pred pričetkom vaje poiščite ustrezen aluminijasti lonček volumna 40  $\mu$ L s pokrovčkom, asistent naj vam poda lonček, ki bo služil kot referenčni. Nastavite metodo po kateri boste merili, nastavite vse potrebne parametre kot so temperaturno območje, temperaturni korak, atmosfera, v kateri boste merili ter volumen uporabljenega lončka. Metodo in ime metode shranite s pomočjo asistenta. S pomočjo tehtnice najprej starirajte ( $m= 0,0000$  mg) prazen lonček skupaj s pokrovčkom, nato vanj dajte kakavovo maslo in ga ponovno stehtajte, maso ustrezno zabeležite. Nadalje na pokrovčku naredite luknjico s pomočjo igle in ga hermetično zaprite. V tem primeru slepa meritev ni potrebna, saj istočasno v merilno celico namestimo

tako referenčni kot tudi vzorčni lonček. Ko sta lončka ustrezno nameščena, zaženemo meritev in počakamo, da poteče celotna meritev. Celico odpremo, ko se merilna celica ohladi na sobno temperaturo. Po končani meritvi, v kolikor se bo dalo, lonček odprite in zabeležite obliko in barvo vzorčka. Po navodilih asistenta oziroma tehničnega sodelavca vzorček in lonček ustrezno zavržite.

Kot rezultat boste dobili krivuljo, ki bo kazala količino energije, ki se je med samim procesom segrevanja oziroma ohlajanja sprostila oziroma porabila v odvisnosti od časa in temperature. Na podlagi krivulje boste določili količino porabljene energije in obenem določili temperaturo tališča vzorčnega kakavovega masla. Na podlagi temperature tališča tudi ocenite, s katero modifikacijo kakavovega masla ste imeli opravka. Na podlagi začetne mase vzorca kakavovega masla izračunajte tudi talilno entalpijo po sledeči enačbi:

$$\Delta_{tal}H = E/m \text{ [J/g]}$$

V kolikor prihaja do razlik v temperaturah tališča posameznih modifikacij glede na literaturne podatke, to tudi ustrezno komentirajte. Kot prilogo dodajte krivuljo taljenja kakavovega masla.

## 5. 3. VAJA: DOLOČANJE CURIEJEVE TEMPERATURE

### 5.1 Teoretske osnove

Curiejeva temperatura je ime dobila po francoskem kemiku in fiziku Pierru Curieju in jo definiramo kot temperaturo prehoda iz magnetnega v nemagnetno stanje, nad to temperaturo snov postane paramagnetna in izgubi magnetne lastnosti. Za vzorce trafoperm, nikelj in isatherm je značilno, da imajo različne Curiejeve temperature. Po literaturnih podatkih lahko prihaja do odstopanj oziroma so bile izmerjene različne vrednosti Curiejeve temperature, kar je v veliki meri odvisno predvsem od čistosti oziroma primesi, nečistoč. Pri sami vaji boste uporabili standardne vzorce, ki imajo Curiejeve temperature zabeležene v preglednici 3.

Preglednica 3: Standardne Curiejeve temperature trafoperma, niklja in isatherma.

ime vzorca	$T_c$ [°C]
trafoperm	745,6
nikelj	357
isatherm	142,5

Glede na podatke v preglednici 3, bomo pri vaji uporabili vzorec, ki bo sestavljen iz treh vzorcev in sicer iz ene ploščice trafoperma, dveh ploščic niklja in treh ploščic isatherma.

### 5.2 Namen

Namen vaje je določiti Curiejeve temperature vzorcev trafoperma (zlitina Si-Fe), niklja (čisti nikelj) in isatherma (zlitina Ni-Cr) iz učnega kompleta Mettler Toledo.

### 5.3 Aparatura in pogoji meritve

Pri tej vaji boste uporabili aparaturo termični analizator firme Mettler Toledo z oznako TGA/SDTA 851<sup>e</sup>, ki ga boste modificirali s pomočjo permanentnega magneta nad tehtnico. Temperaturno območje boste nastavili ročno od 25 °C do 1000 °C, s temperaturnim korakom 10 K/min, merili boste v zračni atmosferi, saj vzorci niso podvrženi oksidaciji. Uporabili boste korundni lonček volumna 70  $\mu$ L, meritev bo trajala 97,5 minut.

### 5.4 Eksperimentalni del

Pred samim pričetkom vaje poiščite ustrezen lonček volumna 70  $\mu$ L. Nastavite metodo po kateri boste merili, nastavite vse potrebne parametre kot so temperaturno območje, temperaturni korak, atmosfero ter volumen uporabljenega lončka. Metodo shranite s pomočjo asistenta. S pomočjo asistenta odprite aparaturo in lonček namestite na ustrezen nosilec ter ga starirajte ( $m= 0,000$  mg). V stariran lonček ustrezno namestite vzorčke oziroma ploščice ter ga ponovno namestite na nosilec, aparaturo zaprite in vzorec ponovno starirajte. Ko se masa ustali, namestite nad tehtnico permanentni magnet, »blank« meritev v tem primeru ni potrebna. Ko se masa ob namestitvi magneta ustali, jo zabeležite in pričnite z meritvijo. Po končani meritvi počakajte, da se aparatura ohladi na sobno temperaturo, šele nato odstranite magnet, odprite aparaturo in odstranite tudi lonček z vzorčkom. Po navodilih asistenta oziroma tehničnega sodelavca vzorček in lonček ustrezno zavržite.

Kot rezultat boste dobili tako imenovano termomagnetno krivuljo (TM), ki bo kazala spremembo magnetnega obnašanja vzorca v odvisnosti od temperature. Curiejevo temperaturo boste določevali s

pomočjo diferencialne termomagnetne krivulje (DTM= Differential Thermomagnetic Curve), tj. prvega odvoda termomagnetne krivulje, pri čemer bo maksimum krivulje predstavljal Curiejevo temperaturo. S spreminjanjem magnetizacije vzorca oziroma mase vzorca boste določevali temperaturo, pri kateri preide material iz feromagnetnega v paramagnetno stanje. V primeru dobljene neasimetrične krivulje to nakazuje na nehomogenost vzorca. V preglednici podajte izmerjene Curiejeve temperature za posamezni vzorec in jih primerjajte s standardnimi temperaturami iz preglednice 3. Kot prilogo podajte tudi dobljeno termomagnetno krivuljo s 1. odvodi.

## 6. 4. VAJA: DOLOČANJE KRISTALINIČNOSTI PE-HD

### 6.1 Teoretske osnove

Polietilen (PE) spada med najpogosteje uporabljene plastike in je prisoten v številnih segmentih in industrijah. Omogoča, da je hrana ekonomično zapakirana in ima posledično daljši rok trajanja, omogoča varnejši transport in distribucijo kemikalij, novi avtomobili so zaradi PE varni pred praskami, lahko rečemo, da je uporaben posvoda v vsakdanjem življenju. PE delimo v številne poddružine s svojimi lastnostmi, kar omogoča uporabo v širokem spektru končnih izdelkov. Polietilen z visoko gostoto (PE-HD) je poznan kot polietilen, ki lahko doseže gostoto od 0,93 do 0,97 g/cm<sup>3</sup>. Ima nizko stopnjo zamreženosti in s tem močnejše intermolekularne sile in natezno trdnost. Je fleksibilen, prosojen, odporen na vodo in na nizke temperature, je kemijsko stabilen in cenovno ugoden. Maksimalna priporočljiva temperatura uporabe je 65 °C, tališče ima pri 126 °C. Zaradi različne kemijske sestave, strukture polimernih verig, stopnje zamreženosti in intenzitete medmolekulskih sil polimerov prihaja do razlik v temperaturi tališč. Polimeri kot so poliamid (PA6) (220 °C), polietilen tereftalat (PET) (250 °C) in politetrafluoroetilen (PTFE) (327 °C) imajo precej višje temperature tališč v primerjavi s PE-HD. [4, 5]

### 6.2 Namen

Določiti stopnjo kristaliničnosti polimera PE-HD z DSC metodo.

### 6.3 Vzorec

Standardni vzorec PE-HD iz učnega kompleta Mettler Toledo.

### 6.4 Aparatura in pogoji meritve

Pri tej vaji boste uporabili aparaturo DSC20 proizvajalca Mettler Toledo. Aparatura je sestavljena iz merilne celice, v katero namestimo vzorčni in referenčni lonček in tehtnice, ki je posebej nameščena desno od aparature. Temperaturno območje boste nastavili ročno, segrevali boste od 50 °C do 160 °C s temperaturnim korakom 10 K/min ter ohlajali od 160 °C do 50 °C prav tako s temperaturnim korakom 10 K/min, meritev bo potekala v zračni atmosferi in bo trajala 22 minut. Merili boste v hermetično zaprtem aluminijastem lončku volumna 40 µL.

### 6.5 Eksperimentalni del

Pred pričetkom vaje poiščite ustrezen aluminijasti lonček volumna 40 µL s pokrovčkom, asistent naj vam poda lonček, ki bo služil kot referenčni. Nastavite metodo po kateri boste merili, nastavite vse potrebne parametre kot so temperaturno območje segrevanja in ohlajanja, temperaturni korak, atmosfero, v kateri boste merili ter volumen uporabljenega lončka. Metodo in ime metode shranite s pomočjo asistenta. S pomočjo tehtnice najprej starirajte ( $m=0,000$  mg) prazen lonček skupaj s pokrovčkom, nato vanj dajte PE-HD in ga ponovno stehtajte, maso ustrezno zabeležite. Nadalje na pokrovčku naredite luknjico s pomočjo igle in ga hermetično zaprite. V tem primeru slepa meritev ni potrebna, saj istočasno v merilno celico namestimo tako referenčni kot tudi vzorčni lonček. Ko sta lončka ustrezno nameščena, zaženemo meritev in počakamo, da poteče celotna meritev. Celico odpremo, ko se merilna celica ohladi na sobno temperaturo. Po končani meritvi, v kolikor se bo dalo, lonček odprite in zabeležite obliko in barvo vzorčka. Po navodilih asistenta ali tehničnega sodelavca vzorček in lonček ustrezno zavržite.

Kot rezultat boste dobili DSC krivuljo, ki bo kazala porušenje kristaliničnosti s taljenjem in ponovno vzpostavitev kristaliničnosti z ohlajanjem. Na podlagi krivulje boste določili, koliko energije se porabi pri procesu segrevanja in temperaturo tališča danega polimera, prav tako pa boste določili količino energije,

ki se sprosti pri ohlajanju in temperaturo ponovne vzpostavitve kristaliničnosti polimera PE-HD. Na podlagi literarnega podatka tališne entalpije za PE-HD ( $\Delta_{\text{tal.}}H_{100\% \text{ PE-HD}} = 290 \text{ J/g}$ ) in na podlagi eksperimentalnega podatka za PE-HD izračunajte tudi stopnjo kristaliničnosti ( $\alpha$ ) po naslednji enačbi:

$$\alpha = \Delta_{\text{tal.}}H / \Delta_{\text{tal.}}H_{100\% \text{ PE-HD}} \cdot 100\% \text{ [%]}$$

Obenem primerjajte tudi območje procesa taljenja in temperaturo tališča v primerjavi z drugimi polimeri. Kot prilogo dodajte dobljeno DSC krivuljo polimera PE-HD.



## **7. 5. VAJA: DOLOČANJE TEMPERATURE STEKLASTEGA PREHODA POLIMERA**

### **7.1 Teoretske osnove**

Polimetilmetakrilat (PMMA) je polimer poznan tudi pod imenom akrilno steklo, s formulo  $(C_5O_2H_8)_n$ . Je prozoren in z visokim površinskim sijajem. Njegova gostota znaša 1,17-1,20 g/cm<sup>3</sup>, medtem ko ima tališče pri 160 °C. Odporen je proti praskam, zanj je značilna togost, dobra natezna, tlačna in upogibna trdnost, ima pa tudi dobro površinsko upornost. Dobro je obstojen proti temperaturnim spremembam, maksimalna temperatura uporabe je do 70 °C. PMMA je tudi zelo dobro odporen na vremenske razmere, hkrati pa se ga da z različnimi pigmentnimi dodatki obarvati, zato se ga veliko uporablja v površinskih premazih in različnih emajlih. Prisoten pa je tudi v medicini in zobozdravstvu za protetične komponente. Temperatura steklastega prehoda je temeljna lastnost amorfni in delno amorfni polimerov in predstavlja temperaturo prehoda iz steklastega v zmehčano ali plastično stanje. V literaturi znaša temperatura steklastega prehoda PMMA 105 °C, medtem ko vrednosti komercialnih vrst PMMA variirajo od 85 °C do 165 °C. Razpon je širok, saj gre za veliko število komercialnih sestavkov, ki vsebujejo drugačno osnovo in ne metilmetakrilata. [6, 7]

### **7.2 Namen**

Določiti temperaturo steklastega prehoda za polimer polimetilmetakrilat (PMMA) z uporabo DSC.

### **7.3 Vzorec**

Standardni vzorec PMMA iz učnega kompleta proizvajalca Mettler Toledo.

### **7.4 Aparatura in pogoji meritve**

Pri tej vaji boste uporabili aparaturo DSC20 proizvajalca Mettler Toledo. Aparatura je sestavljena iz merilne celice, v katero namestimo vzorčni in referenčni lonček in tehtnice, ki je posebej nameščena desno od aparature. Temperaturno območje boste nastavili ročno in sicer najprej boste segrevali od 40 °C do 200 °C s temperaturnim korakom 10 K/min, sledi ohlajanje od 200 °C do 40 °C s temperaturnim korakom 5 K/min ter ponovno segrevanje od 40 °C do 200 °C s temperaturnim korakom 10 K/min. Meritev boste izvajali v dušikovi atmosferi s pretokom plina 50 mL/min, meritev bo trajala 64 min. Merili boste v hermetično zaprtem aluminijastem lončku volumna 40 µL.

### **7.5 Eksperimentalni del**

Pred pričetkom vaje poiščite ustrezen aluminijasti lonček volumna 40 µL s pokrovčkom, asistent naj vam poda lonček, ki bo služil kot referenčni. Nastavite metodo po kateri boste merili, nastavite vse potrebne parametre kot so temperaturno območje segrevanja in ohlajanja, temperaturni korak, atmosfero, v kateri boste merili, pretok plina ter volumen uporabljenega lončka. Metodo in ime metode shranite s pomočjo asistenta. S pomočjo tehtnice najprej starirajte ( $m=0,000$  mg) prazen lonček skupaj s pokrovčkom, nato vanj dajte PMMA in ga ponovno stehtajte, maso ustrezno zabeležite. Nadalje na pokrovčku naredite luknjico s pomočjo igle in ga hermetično zaprite. V tem primeru slepa meritev ni potrebna, saj istočasno v merilno celico namestimo tako referenčni kot tudi vzorčni lonček. Ko sta lončka ustrezno nameščena, zaženemo meritev in počakamo, da poteče celotna meritev. Celico odpremo, ko se merilna celica ohladi na sobno temperaturo. Po končani meritvi, v kolikor se bo dalo, lonček odprite in zabeležite obliko in barvo vzorca. Po navodilih asistenta ali tehničnega sodelavca vzoreček in lonček ustrezno zavržite.

Kot rezultat boste dobili DSC krivuljo sestavljeno iz dveh delov oziroma dveh meritev. Ali boste določili temperaturo steklastega prehoda ( $T_g$ ) iz obeh meritev ali pa le iz ene, se predhodno dogovorite z asistentom. Dobljeno krivuljo DSC priložite k poročilu in ustrezno komentirajte obliko krivulje.

## 8. LITERATURA

- [1] Paulik J, Paulik F, Arnold M. Journal of thermal analysis 1988;34:1455.
- [2] Manomenova VL, Stepnova MN, Grebenev VV, Rudneva EB, Voloshin AE. Crystallography Reports 2013;58:513.
- [3] Harris AD, Kalbus LH. Journal of Chemical Education 1979;56:417.
- [4] Contat-Rodrigo L, Ribes-Greus A, Imrie CT. Journal of Applied Polymer Science 2002;86:764.
- [5] Gray AP. Thermochimica Acta 1970;1:563.
- [6] Porter CE, Blum FD. Macromolecules 2000;33:7016.
- [7] Hu M, Yu D, Wei J. Polymer Testing 2007;26:333.