INTiBS PAN
WROCŁAW

**Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN**
*im. Włodzimierza Trzebiatowskiego* **we Wrocławiu**

Adres Instytutu: ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław
Adres pocztowy: P Nr 1410, 50-950 Wrocław 2
Tel.: +48 71 343 5021
Faks: +48 71 344 1029
E-mail: intibs@intibs.pl
Internet: http://intibs.pl

Wrocław, 13-06-2017

**Określenie temperatury krzepnięcia próbek ciekłych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej**

Cel pomiaru: Określenie temperatury krzepnięcia dla dwóch próbek z dokładnością do 1 stopnia C:

1. Próbka ciekła o nazwie Odmrażacz do szyb
2. Próbka ciekła o nazwie koncentrat płynu do spryskiwaczy

## 1. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) –opis teoretyczny

Różnicowa kalorymetria skaningowa (Differential Scanning Calorimetry – DSC) jest jedną z metod szeroko rozumianej analizy termicznej. Analiza termiczna oznacza analizę zmian właściwości badanej próbki związanych z narzuconym próbce reżimem temperaturowym. Do metod termoanalitycznych zaliczamy m.in. różnicową analizę termiczną (DTA), analizę DSC, analizę termograwimetryczną (TGA) oraz termomechaniczną (TMA).

DSC jest techniką służącą do pomiaru różnicy strumieni cieplnych dopływających do próbki badanej i do próbki odniesienia, która występuje pod wpływem wymuszonych zmian temperatury. Metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej można zastosować do badań przejść fazowych bądź reakcji chemicznych zachodzących z wydzielaniem lub pochłanianiem ciepła. Dzięki swej wszechstronności skaningowa kalorymetria różnicowa jest najczęściej stosowaną metodą termoanalityczną.

Zasada działania różnicowego kalorymetru skaningowego

Pojemnik zawierający próbkę i termicznie obojętny odnośnik wyposażony jest w dodatkowe elementy grzewcze (szybkość ogrzewania głowicy z pojemnikiem jest liniowa w czasie). Obydwa naczynka (z badaną próbką i z wzorcem) utrzymane są w takiej samej temperaturze, tak aby różnica temperatur między nimi $\Delta T$ była stale równa zero.

Zachodząca przemiana zakłóca równowagę układu między próbką a odnośnikiem. Powstaje więc różnica temperatur. Sygnał o zakłóceniu przesyłany jest

do układu sterującego elementami grzewczymi. Elementy grzewcze doprowadzają do jednego z pojemników odpowiednią ilość energii konieczną do kompensacji efektów cieplnych zachodzącej przemiany. W kalorymetrze dynamicznym mierzy się strumień energii $\frac{dH}{dT}$ płynący z elementów grzewczych do badanej próbki lub odnośnika w funkcji temperatury lub czasu. Zasadnicza różnica pomiędzy kalorymetrem do DSC i aparatem do DTA polega na tym, że zamiast różnicy temperatur $\Delta T$, mierzy się bezpośrednio doprowadzoną energię elektryczną potrzebną do jej skompensowania.

## 2. Metodyka pomiaru

Pomiary różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) zastały przeprowadzone na kalorymetrze firmy Perkin-Elmer model DSC800 wyposażonym w przystawkę niskotemperaturową LN2 chłodzona ciekłym azotem. Do pomiaru użyto naczyń aluminiowych. Jako wzorzec wykorzystano puste naczynko aluminiowe. Przed pomiarem przeprowadzono kalibrację przyrządu stosując zalecane przez producenta przyrządu wzorce dla wysokich temperatur ind oraz dla niskich temperatur cykloheksan. Oba wzorce charakteryzowały się czystością cz.d.a. (czystość do analiz). Na podstawie analizy uzyskanej dla wzorców określono dokładność pomiarów temperatur przyrządu na ± 1 st. C.

W cyklach grzania i chłodzenia zastosowano szybkość skanowania 20 K/min. Masy próbek wynosiły odpowiednio 7.853 mg w przypadku odmrażacza do szyb oraz 5.513 mg dla próbki koncentratu płynu do spryskiwaczy. Pomiary przeprowadzono dla obu próbek w zakresie temperatur 20 - -150 st. C. W obu przypadkach zastosowano najpierw cykl chłodzenia próbki a następnie jej ogrzewania. Procedurę tę powtórzono dwukrotnie.

## 3. Wyniki badań

3a. Próbka oznaczona jako odmrażacz do szyb – oznaczenie zbioru pomiarowego O1 (rysunek nr 1)

W czasie pierwszego cyklu chłodzenia próbki uzyskano na krzywej DSC pik związany z przemiana fazową pierwszego rzędu. Ze względu na znaczny efekt energetyczny oraz symetryczność obserwowanego piku przemiana ta może być interpretowana jako krzepnięcie próbki. **Za pomocą dedykowanego oprogramowania wyznaczono punkt krzepnięcia próbki na -76.18 st. C (ang. Onset).** Natomiast jej efekt energetyczny oszacowano na 31.9239 J/g (Dżul na gram). Maksimum piku (oznaczenie ang. Peak) oznaczające temperaturę w której zachodzący proces krzepnięcia przebiega najszybciej wyznaczono jako -77.40 st. C.

W cyklu grzania próbki zaobserwowano nieregularny pik powiązany z procesem topnienia próbki. **Temperaturę topnienia wyznaczono na -65.96 st. C (Onset)**. Efekt energetyczny procesu wyznaczono jako 35.0208 J/g (Dżul na gram). Maksimum piku wyznaczono w temperaturze -63.71 st. C.

W powtórzonym cyklu chłodzenia i grzania próbki uzyskano identyczne wyniki.

3b. Próbka oznaczona jako koncentrat płynu do spryskiwaczy – oznaczenie zbioru pomiarowego K1 (rysunek nr 2)

W czasie pierwszego cyklu chłodzenia uzyskano na krzywej DSC symetryczny pik związany z dużym efektem energetycznym obserwowanej przemiany fazowej pierwszego rzędu. Na tej podstawie zinterpretowano przemianę fazową jako krzepnięcie próbki. **Temperaturę krzepnięcia wyznaczono jako -91.36 st. C** (ang. Onset). Natomiast jej efekt energetyczny oszacowano na 13.9974 J/g (Dżul na gram). Maksimum piku (oznaczenie ang. Peak) oznaczające temperaturę w której zachodzący proces krzepnięcia przebiega najszybciej wyznaczono jako -93.20 st. C.

W cyklu grzania próbki zaobserwowano nieregularny pik powiązany z procesem topnienia próbki. **Temperaturę topnienia wyznaczono na -83.13 st. C (Onset)**. Efekt energetyczny procesu wyznaczono jako 11.7813 J/g (Dżul na gram). Maksimum piku wyznaczono w temperaturze -73.15 st. C.

W powtórzonym cyklu chłodzenia i grzania próbki uzyskano identyczne wyniki.

4. Załącznik

Rysunek nr 1 – wyniki DSC dla próbki oznaczonej jako odmrażacz do szyb (O1)

Rysunek nr 2 – wyniki DSC dla próbki oznaczonej jako koncentrat płynu do spryskiwaczy (K1)

5. Podsumowanie/wnioski

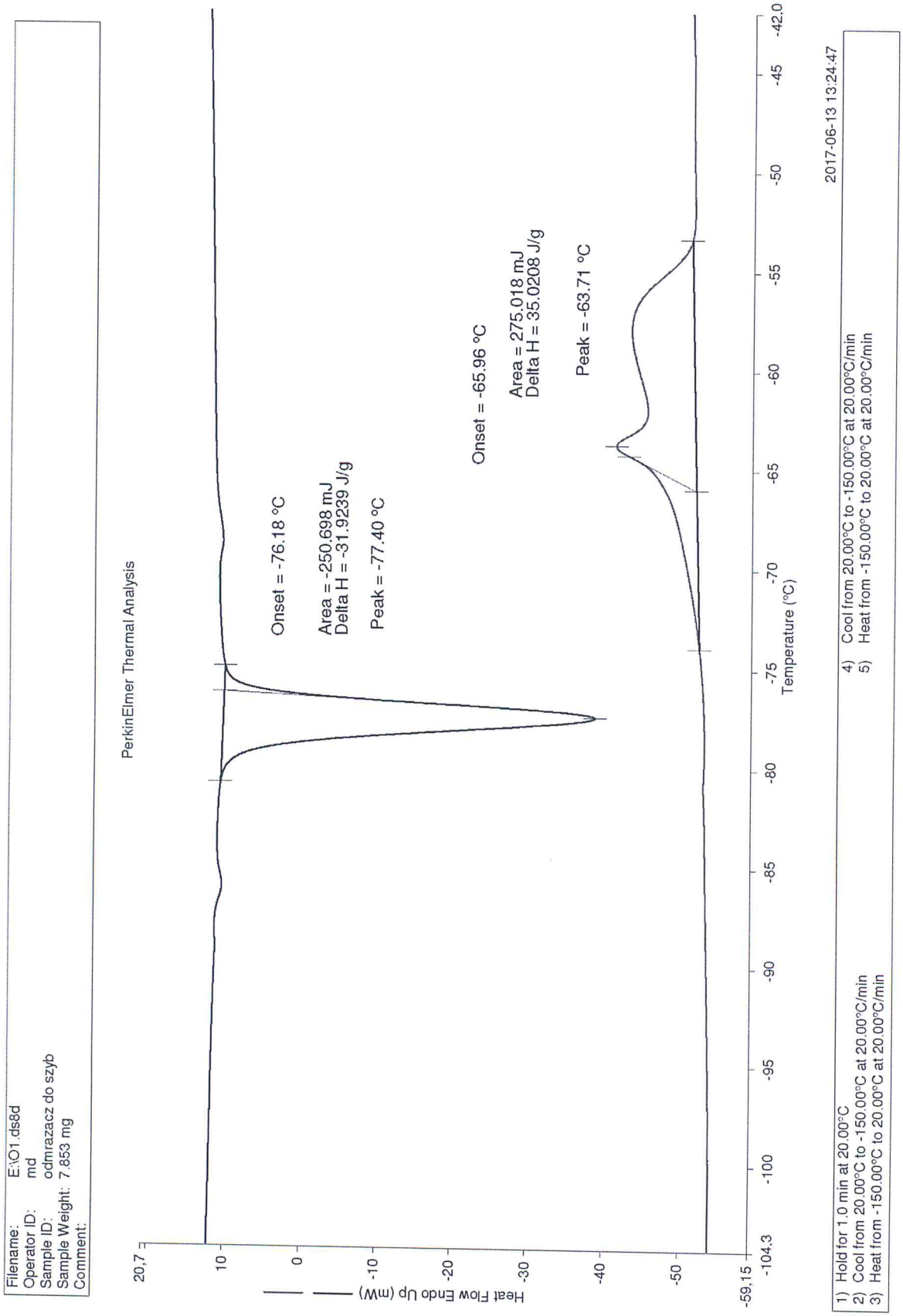
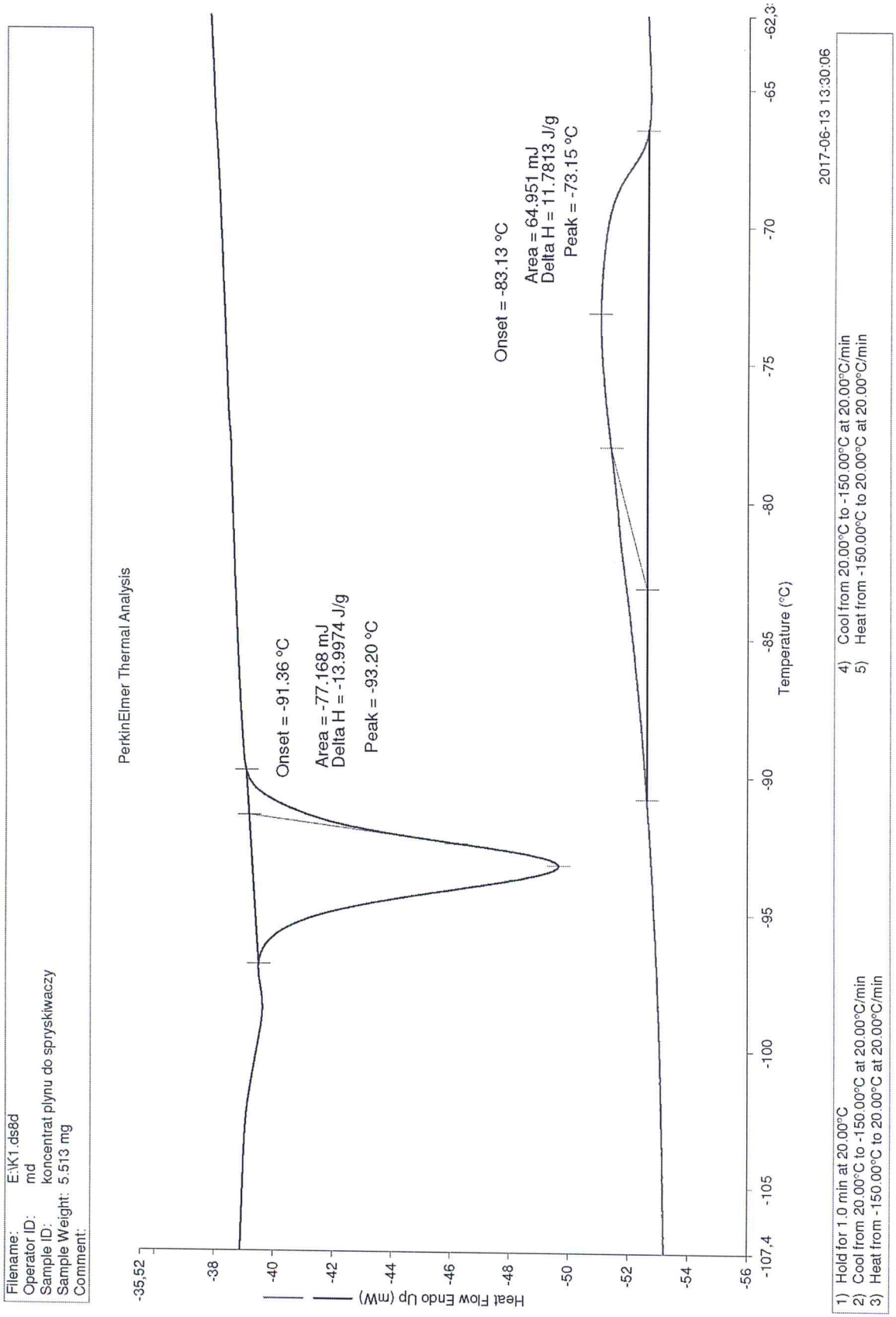
Na podstawie przeprowadzonych pomiarów oraz analizy krzywych DSC określono jednoznacznie temperatury krzepnięcia próbek ciekłych:

1. Próbki odmrażacz do szyb –temperatura krzepnięcia **-76.18 st. C**
2. Próbki koncentrat płynu do spryskiwaczy – temperatura krzepnięcia **-91.36 st. C**

Przeprowadzający pomiar oraz analizę

Dr hab. Marek Drozd

Rysunek nr 1: wyniki DSC dla próbki oznaczonej jako odmrażacz do szyb (O1)



Rysunek nr 2 – wyniki DSC dla próbki oznaczonej jako koncentrat płynu do spryskiwaczy (K1)