



TAMPEREEN  
AMMATTIKORKEAKOULU

# LABORATORIOTYÖ DIFFERENTIAALISELLE PYYHÄISYKALORIMETRILLE

Mikael Lampela

Opinnäytetyö  
Kesäkuu 2017  
Biotuote- ja prosessiteknikka  
Prosessiteknikka



## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Biotuote- ja prosessitekniikka  
Prosessitekniikka

LAMPELA MIKAEL

Laboratoriotyö differentiaaliselle pyyhkäisykalorimetrille

Opinnäytetyö 57 sivua, joista liitteitä 26 sivua  
Toukokuu 2017

---

Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria on hyvin yleinen terminen analyysimenetelmä. Menetelmää käytetään laajalti laaduntarkkailuun, tuotekehitykseen ja tutkimukseen. Menetelmä perustuu kalorimetriaan, eli lämpöenergian mittaamiseen.

DSC:n peruseräite on mitata lämpövirran eroja referenssin ja näytteen välillä. Lämpövuoto DSC:llä näyte ja referenssi kuuluvat samaan termodynaamiseen systeemiin, jossa mittaussignaali on lämpötilaero. Tehokompensoidussa DSC laitteessa on kaksi uunia, joiden lämpötila pidetään samana, jolloin mittaussignaalin toimii lämpövirran ero uunien välillä. Laitteet koostuvat lämpötilasensoreista, näyteastioista, tietokoneesta, sekä viilennysjärjestelmästä.

Polymeereiltä voidaan tutkia laitteen avulla mm. ominaislämpökapasiteettia, sulamispistettä, sekä -lämpöä, kiteytymistä ja lasisiirtymälämpötilaa. Muovien ominaisuuksia mitataan usein tällä teknologialla ja siksi näihin mittauksiin löytyykin standardisoidut mittausten menetelmät.

Suunnittelussa laboratoriotyössä käytettiin pohjana standardia ISO 11357. Työn suunnittelussa rajoittavia tekijöitä olivat: suoritettavuus neljässä tunnissa, näytteiden saataavuus, sekä työn suorittamisesta aiheutuvat kustannukset. Edellä mainittujen tekijöiden perusteella työhön sisällytettiin bentsoehapon sulamispisteen määrittäminen ja työhön soveltuvan polymeerin sulamispisteen ja -lämmön, lasisiirtymälämpötilan, uudelleenkiteytymislämpötilan, sekä kiteytymisasteen määrittäminen. Työstä jätettiin kustannussyistä pois laitteen kalibrointi, mutta kalibroinnin ohje sisällytettiin työohjeeseen.

Laboratoriotyön ohella laadittiin TAMK:n laboratorioon käyttöohje, sekä näytteenvalmistusohje. Ohjeet laadittiin englannin kielellä, sillä laboratoriota käyttävät myös kansainväliset opiskelijat ja englanninkielisiä ohjeita ei DSC:lle tässä laboratoriossa ollut.

Työssä haastavinta oli tutustua laitteeseen. Tutustuminen tehtiin omilla ehdoilla ja tämä vei paljon aikaa. Työohjeen laatimisessa haastavinta oli arvioida, miten ensikertaa laitetta käyttävä henkilö ymmärtää ohjeen. Englanninkielinen ohjeelle oli tarpeellinen, mutta aiheutti myös haasteita. Mittausten luonteesta johtuen tekijällä ei välttämättä ole aktiivista tekemistä koko työn aikana. Työohjetta olisi hyvä parannella keräämällä palautetta, sen käyttäjiltä.

---

Asiasanat: differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri, laboratoriotyö

## ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Tampere University of Applied Sciences  
Bioproduct and process engineering  
Process engineering

LAMPELA MIKAEL  
Laboratory Work for Differential Scanning Calorimetry

Bachelor's thesis 57 pages, appendices 26 pages  
May 2017

---

Differential scanning calorimetry is a common thermal analysis method. The method is widely used in quality control, product development and research. It is based on calorimetry which is the measurement of heat energy.

The Basic principle of the DSC is the measurement of differences in heat flow between a sample and a reference. In heat flux DSC the sample and the reference belong to the same thermodynamic system, where the measurement signal is the temperature difference. In a power compensated DSC there are two separate furnaces and the temperature is kept the same thus the measurement signal is the difference in power used to heat the furnaces. All equipment consists of heat sensors, a computer and cooling accessory.

When inspecting polymers, the user can measure specific heat capacity, melting point, heat of fusion, crystallization and glass transition. With plastics this technology is so widely used that the measurement methods are standardized by the International Organization for Standardization.

In the laboratory work, the standard ISO 11357 was used as a guideline. The contents of the work were limited by a four hour timeframe, availability of sample materials and cost of executing this laboratory work. On these bases the work was designed to consist of measurement of the melting point for benzoic acid and the measurement of melting point, heat of fusion, glass transition, recrystallization and crystallization degree from a suitable polymer sample.

Besides the laboratory work instruction a user manual and sample preparation manual were written. The manuals were created in English for the benefit of many international students working in the laboratories at TAMK. The already existing manuals were all in Finnish.

The most challenging part of the work was to get to know the instrument. The learning was done mostly independently and this cost a lot of time from the work. In the laboratory work instructions the biggest challenge was to write it to form that a first time user can understand. English language presented its own challenges but was necessary.

---

Key words: differential scanning calorimetry, laboratory work

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	7
2	DIFFERENTIAALINEN PYYHKÄISYKALORIMETRI.....	8
	2.1 DSC:n rakenne .....	8
	2.1.1 Lämpötilananturit.....	9
	2.1.2 Näyteasiat.....	9
	2.2 Lämpövuoto DSC .....	10
	2.3 Tehokompensoitu DSC.....	11
	2.4 Kalibrointi .....	12
3	MITTATTAVIA SUUREITA.....	13
	3.1 Ominaislämpökapasiteetti.....	13
	3.2 Sulamispiste ja -lämpö.....	14
	3.3 Kiteytyminen ja kiteytymisaste .....	15
	3.4 Lasinsiirtymälämpötila .....	16
4	STANDARTOITU MITTAUSMENETELMÄ MUOVEILLE.....	17
	4.1 Lasinsiirtymälämpötila .....	17
	4.2 Sulamispiste ja -lämpö.....	17
	4.3 Ominaislämpökapasiteetti.....	18
5	LABORATORIOTYÖN LAADINTA JA SUUNNITTELU .....	20
	5.1 Kalibrointi .....	20
	5.2 Bentsoehappo.....	21
	5.3 Polymeerin valinta .....	21
6	NÄYTTEENVALMISTUS JA KÄYTTÖOHJE .....	22
	6.1 Näytteenvalmistus.....	22
	6.2 Käyttöohje.....	23
7	TULOKSIA LABORATORIOTYÖN KOKEILUSTA.....	24
	7.1 Kalibrointi .....	24
	7.2 Bentsoehapon sulamispiste ja -lämpö.....	25
	7.3 Polypropeenin termiset ominaisuudet.....	26
	7.4 Tulosten arviointi .....	28
8	POHDINTA JA ARVIOINTI .....	29
	LÄHTEET .....	30
	LIITTEET .....	31
	Liite 1. Laboratoriotyöohje.....	31
	Liite 2. DSC:n käyttöohje.....	42
	Liite 3. Näytteenvalmistusohje.....	48
	Liite 4. Kalibroinnin ohje .....	50

Liite 5. Tuloksia kalibroinnista .....	53
Liite 6. Tuloksia laboratoriotyön kokeilusta .....	55

**LYHENTEET JA TERMIT**

DSC	Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri
onset –lämpötila	Huippukohdan tangentin ja lähtö tilanteen leikkauskohta käyrällä.
Referenssi	Vertailunäyte, DSC:llä usein tyhjä näyteastia
TAMK	Tampereen ammattikorkeakoulu
c	Ominaislämpökapasiteetti (J/g*K)
$\Delta H_m$	Sulamisentapia (J/g)
$\Delta H_m^0$	Täydellisesti kiteytyneen polymeerin sulamisentapia (J/g)
L	Sulamislämpö (J/g)
m	Massa (g)
Q	Lämpömäärä J
T	Lämpötila (°C)
$T_g$	Lasisiirtymälämpötila (°C)
$T_m$	Sulamispisteen lämpötila (°C)
$w_c$	Kiteytymisaste (%)

## 1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli tutustua differentiaalisen pyyhkäisykalorimetrin teoriaan, käyttöön, sekä suunnitella prosessitekniikan ohjelmalle laboriotyö laitteelle. Työ koostuu teoriaosuudesta, sekä käytännön osuudesta. Tuotoksena tästä työstä saatiin liitteistä löytyvät laboriotyö-ohje, käyttöohje laitteelle, näytteenvalmistusohje, sekä tämä raportti.

Tämän työn teoriaosuudessa tutustutaan differentiaalisen pyyhkäisykalorimetrin teknologiaan. Tutustutaan laitteen peruseräiteeseen, siihen mistä laite koostuu, sekä jaetaan DSC teknologia alakategorioihinsa. Teoriaosassa määritellään myös laboriotyön kannalta olennaiset mittasuureet ja käydään läpi, miten nämä mittasuureet ovat määriteltävissä DSC:llä. Laboriotyön pohjana käytettiin standardia ISO11357, joka määrittelee DSC:lle standardoidut mittausten menetelmät muovien osalta. Tämän standardin työn kannalta oleelliset osat käydään myös läpi teoriaosuudessa.

Työn käytännön osuudessa kerrotaan laboriotyön ja käyttöohjeen suunnittelusta. Tutustutaan ratkaisuihin, joita laboriotyön kannalta tehtiin ja kerrotaan DSC:n toiminnasta käytännössä. Raportissa käydään läpi myös esimerkki työohjeen mukaan suoritusta mittaussarjasta.

Lopussa on kerättyä arviointia tämän työn suorittajalta, sekä työhön osallistuneelta harjoittelijalta Ophelie Jandetilta. Arvioinnissa pyritään objektiivisesti tarkastelemaan työnkulkua ja onnistuneisuutta. Pohdintaan on koottu myös ajatuksia ulkoisista ja sisäisistä tekijöistä, jotka vaikuttivat työhön positiivisesti tai negatiivisesti.

## 2 DIFFERENTIAALINEN PYYHKÄISYKALORIMETRI

Kalorimetrian tarkoituksena on mitata lämpöenergiaa. Aineen vastaanottaessa lämpöenergiaa tyypillisesti aineen lämpötila nousee. Myös faasimuutokset, sekä kemialliset reaktiot vaativat tai luovuttavat lämpöenergiaa. (Young, ym. 2000, 473.)

Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria on yleinen mittaamenetelmä, jota käytetään moniin tarkoituksiin. Eniten DSC teknologiaa käytetään tutkimuksessa, tuotekehityksessä, sekä laadunhallinnassa. (Höhne, Hemminger & Flammersheim 2003, 0.)

Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria määritellään lämpövirran erojen mittaamiseksi näytteen ja referenssin välillä. DSC mittaama lämpövirran erotus saadaan aikaan muuttamalla näytteen lämpötilaa. Lämpötilan muutos on olennaista, sillä lämpövirran aikaan saaminen vaatii lämpötilaeron. (Höhne, ym. 2003, 1–2.)

DSC laitteet voidaan erotella kahteen eri luokkaan: Lämpövuon DSC, sekä tehokompensoitu DSC. Laitteet eroavat toisistaan suunnittelun ja mittauseriaatteen osalta. (Höhne, ym. 2003, 10.)

### 2.1 DSC:n rakenne

DSC laite koostuu lämpötilasensoreista, näyteastioista, tietokoneesta ja ohjelmistosta, sekä viilennysjärjestelmästä. Instrumenttien kirjo vaihtelee on-site käyttöisistä matkailukumalleista laboratorio malleihin. Tästä kirjosta johtuen DSC:n eri komponentit vaihtelevat kokonsa ja ominaisuuksiensa puolesta laajalti. (Haines, 2002, 69.)



### 2.1.1 Lämpötila-anturit

Tehokompensoiduissa DSC laitteissa lämpötila anturit ovat platina vastuselementtejä. Uunit itsessään ovat platinan ja rodiumin metalliseosta. Näiden laitteiden maksimitoimintalämpötila on n. 750 °C. Lämpövuon DSC, joka käyttää platinan ja platina/rodiumin seoksen termoparia, voi suorittaa korkeanlämpötilan mittauksia välillä 750 °C - 1600 °C. (Haines, 2002, 69.)

### 2.1.2 Näyteastiat

Näyteastiat koostuvat pannusta, sekä kannesta. Yleisimmät materiaalit ovat alumiini, sekä teräs. Materiaalia valittaessa tulee aina pohtia mittauksen lämpötila-aluetta, sekä näytteen mahdollista reagointia astian materiaalin kanssa. (Guide to Selection of Differential Scanning Calorimetry Sample Pans 2000, 2.)

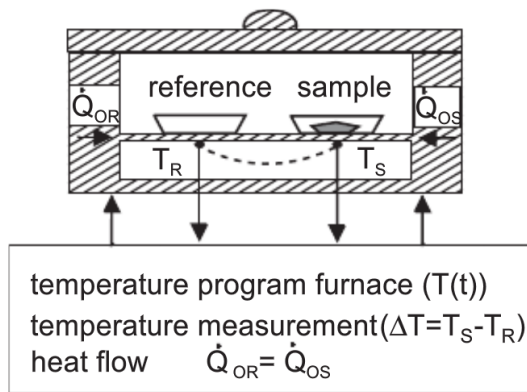
Näyteastian pohjalle levitetään näyte tasaisesti, sopiva näytteen paino on yleisesti 5- 20 mg. Käytettäessä automaattista näytteen siirtely järjestelmää eli autosampleria on myös tärkeää, että käsitellyn näyteastian sivut ovat suorat. Kuvassa 1. voidaan nähdä käsittelemätön (oik.) ja käsitelty näyteastia. (vas.) (Virta, 2017.)



KUVA 1. Näyteastioita (Kuva: Mikael Lampela 2017)

## 2.2 Lämpövuoto DSC

Suurin osa markkinoilla olevista DSC laitteista on lämpövuoto periaatteella toimiva. Lämpövuoto DSC laitteella mittaussignaali saadaan referenssin ja näytteen lämpötilaeroista. Lämpötilaero mitataan lämpötila-antureilla, jotka ovat yleensä termopari antureita. (Haines, 2002, 57–58.)



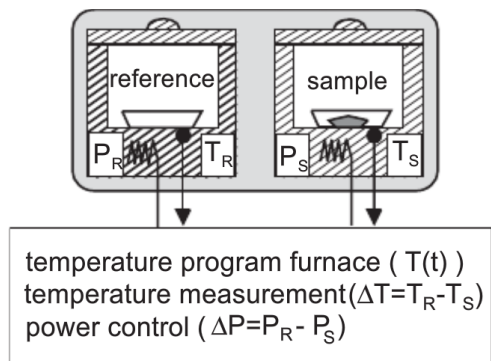
KUVA 2. Periaatekuva lämpövuoto DSC:stä. (Ehrenstein, Riedel, & Trawiel. 2004, 3.)

Lämpövuoto DSC:ssä mittaus tapahtuu uunissa, jossa referenssi ja näyte lämmitetään, sekä jäädytetään. Uuniin syötettävän lämpövirran ollessa vakio näytteen ja referenssin välille syntyy lämpötilaeroja, mikäli näytteessä tapahtuu, jokin ekso- tai endoterminen tapahtuma, kuten sulaminen. Toiminta periaate hahmotettuna kuvassa 2. (Ehrenstein, ym. 2004, 3.)

Hyötyjä DSC laitteella ovat: helppo käytettävyys, suhteellinen lujatekoisuus, sekä lämmityskäyrien vakaus. Varsinkin viimeisenä mainittu mahdollistaa lasinsiirtymälämpötilan selkeän mittauksen. (Ehrenstein, ym. 2004, 3.)

### 2.3 Tehokompensoitu DSC

Tehokompensoidussa DSC laitteessa on kaksi erillistä uunia, joita lämmitysohjelma ohjaa erillään. Ekso- tai endotermisen tapahtuman johtaessa lämpötilaeroon uunien välillä, ohjelma säätää uunille ohjattua tehoa pyrkien tasaamaan lämpötilaeron. Täten uunille syötetyn tehon ero on sama, kuin referenssin ja näytteen välinen lämpövirran ero. (Ehrenstein, ym. 2004, 3.)



KUVA 3. Periaatekuva tehokompensoidusta DSC:stä. (Ehrenstein, ym. 2004, 3.)

## 2.4 Kalibrointi

Onnistunut DSC:n kalibrointi vaatii osaavan henkilön, luotettavat kalibrointinäytteet, sekä laadukkaan laitteiston. Kalibrointi on hyvä suorittaa erityistä varovaisuutta ja tarkkuutta noudattamalla. DSC-laitteet kalibroidaan kahden mittasuureen mukaan: lämpötilan ja lämpövirran. (Höhne, ym. 2003, 65.)

Lämpötilan kalibroinnin tavoitteena on osoittaa laitteelle oikea lämpötila tunnetun tapahtuman avulla. Kalibroinnissa käytetään ainetta, jonka faasimuutos on tunnettu ja helposti havaittavissa. Kalibrointinäytteen tulee olla puhdas, vakaa, sekä mahdollisimman pienen höyrynpaineen omaava aine. Monet kalibrointinäytteet ovat erityisen puhdaita metalleja ja toiset aineet omaavat kansainvälisellä lämpötila-asteikolla määrätyn sulamispisteen. Tavallisimpia käytettyjä aineita ovat esimerkiksi indium, gallium ja bentsoehappo. (Haines, 2002, 77.)

Käytännössä lämpötilan kalibrointi tapahtuu lämmittämällä ainakin kahta eri näytettä. Tunnettua faasimuutosta lähestytään  $30^{\circ}\text{C}$  sen alapuolelta. Syntyvän käyrän onset lämpötila määritetään ohjelmiston avulla ja korjataan laitteelle ko. faasimuutoksen lämpötilaksi. (Haines, 2002, 78.)

Lämpövirran kalibrointi suoritetaan näytteellä, jonka sulamislämpö on tunnettu. Usein lämpövirran kalibrointi suoritetaan samassa yhteydessä, kuin lämpötilan kalibrointi, käyttämällä sulamistapahtuman pinta-alaa. Kalibroinnin olosuhteet, kuten kaasuvirta ja lämmitysnopeus tulee olla mahdollisimman samat, kuin aiotussa mittauksessa. (Haines, 2002, 77, 80.)

### 3 MITTATTAVIA SUUREITA

Tässä kappaleessa esitellään DSC:llä polymeereistä mitattavia suureita, sekä niiden teoriaa. Mitattavien suureiden teoriaan tutustuminen on olennaista, jotta laitteen käyttäjä ymmärtää mittausten merkityksen.

Kaikkia tässä kappaleessa esiteltyjä suureita ei mitattu käytännönsuudessa. Esimerkki kuvaajat ovat otettu työn aikana suoritetuista mittauksista TAMKIn laboratorion PerkinElmer DSC 4000 laitteella.

#### 3.1 Ominaislämpökapasiteetti

Ominaislämpökapasiteetti on lämpömäärä  $Q$ , joka tarvitaan lämmittämään massan  $m$  omaava materiaali lämpötilasta  $T_1$  lämpötilaan  $T_2$ , riippuu lämpötilojen erotuksesta  $\Delta T$ , aineen massasta  $m$ , sekä aineen ominaislämpökapasiteetista  $c$ . (Kaava 1.)

$$Q = mc\Delta T \quad (1.)$$

Täten ominaislämpökapasiteetti  $c$  voidaan laskea:

$$c = \frac{Q}{m\Delta T} \quad (2.)$$

Ominaislämpökapasiteetin yksikkö on J/kg\*K. (Young, ym. 2000, 471.)

Kansainvälinen standardi ISO11357-4 määrittelee standardin hyväksymät menetelmät muovien ominaislämpökapasiteetin mittaamiseen DSC:llä ja tähän menetelmään tutustutaan paremmin kappaleessa 4.

### 3.2 Sulamispiste ja -lämpö

Sulaminen on faasimuutos, joka tapahtuu aineelle ominaisessa lämpötilassa ja paineessa. Sulamiseen, kuten muihinkin faasimuutoksiin, liittyy lämpöenergian muutos. (Young, ym. 2000, 474.)

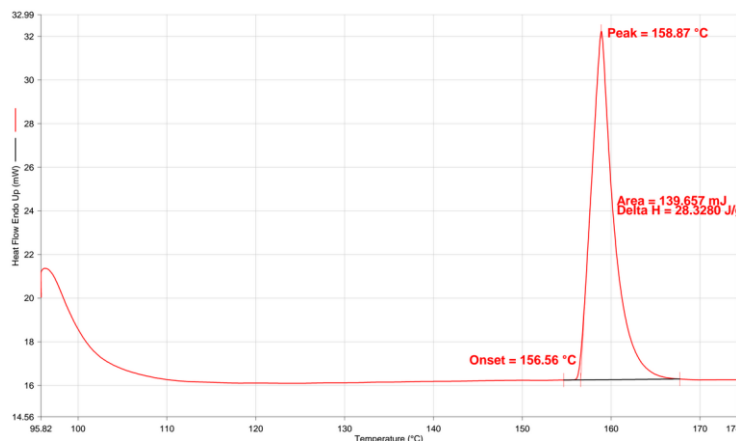
Sulamiseen liittyy aineelle tyypillinen  $L$  arvo, eli sulamislämpö. Termi  $L$  kertoo, kuinka paljon aine vaatii lämpöenergiaa  $Q$ , massayksikköä  $m$  kohti, jotta sulaminen tai jähmettyminen tapahtuu. Sulamislämmön yksikkö on J/g. (kaava 3.)

$$Q = \pm mL \quad (3.)$$

Faasimuutokset voivat tapahtua kumpaankin suuntaan tahansa, riippuen lämpövirran suunnasta aineeseen nähden. Lämpövirran kohdistuessa aineeseen, aine sulaa ja vastaavasti lämpövirran virratessa aineesta ympäristöön, aine jähmettyy. (Young, ym. 2000, 474.)

DSC:llä Sulaminen näkyy lämpövirrassa endotermisenä huippuna kuvaajassa. Tämä johtuu sulamisen sitomasta energiamäärästä, joka on hyvin huomattava verrattuna tyhjän referenssiastian, jossa sulamista ei tapahdu.

Polymeerit sulavat laajan lämpötila-alueen sisällä, toisin kuin esimerkiksi metallit. Polymeerin sulamiskäyrän muotoon ja siten saatuihin arvoihin vaikuttavat suuresti näytteen terminen ja mekaaninen historia. (Ehrenstein, ym. 2004, 11.)



KUVIO 1. Indiumin sulaminen DSC:llä

Kuviosta 1. voidaan nähdä, miten sulaminen sitoo lämpöenergiaa ja aiheuttaa huipun. Polymeereillä huippukohdan laen kohdalla vallitseva lämpötila tulkitaan sulamispisteeksi, toisin kuin muilla aineilla, kuten metalleilla, joilla sulamispiste on sulamistapahtuman onset –lämpötila. (Bonilla & Lobo. 2003, 83.)

Sulamistapahtumassa sitoutunut energia voidaan määrittää huipun pinta-alan avulla. Pinta-ala ilmoittaa kokonaisentalpian muutoksen, jolloin näytteen massan ollessa tunnettu saadaan selville aineen sulamislämpö. (Ehrenstein, ym. 2004, 7.)

### 3.3 Kiteytyminen ja kiteytymisaste

Kiteytyminen voidaan havaita DSC:llä eksotermisenä tapahtumana, kun nestemäisessä tilassa olevaa näytettä jäähdytetään. (Ehrenstein, ym. 2004, 16.)

Uudelleenkiteytymisen tunnistamiseen käytetään tämän eksotermisen tapahtuman onset –lämpötilaa. Esimerkki uudelleenkiteytymisen määrittämisestä löytyy kuviossa 2. (Bonilla & Lobo. 2003, 88.)

Polymeereillä voidaan sulamisen mitattun entalpian muutoksen avulla määrittää myös kiteytymisaste. Tämä tapahtuu jakamalla ensimmäisestä sulamistapahtumasta saatu sulamisen entalpia täydellisesti kiteytyneen polymeerin kirjallisuus arvolla. (kaava 4.)

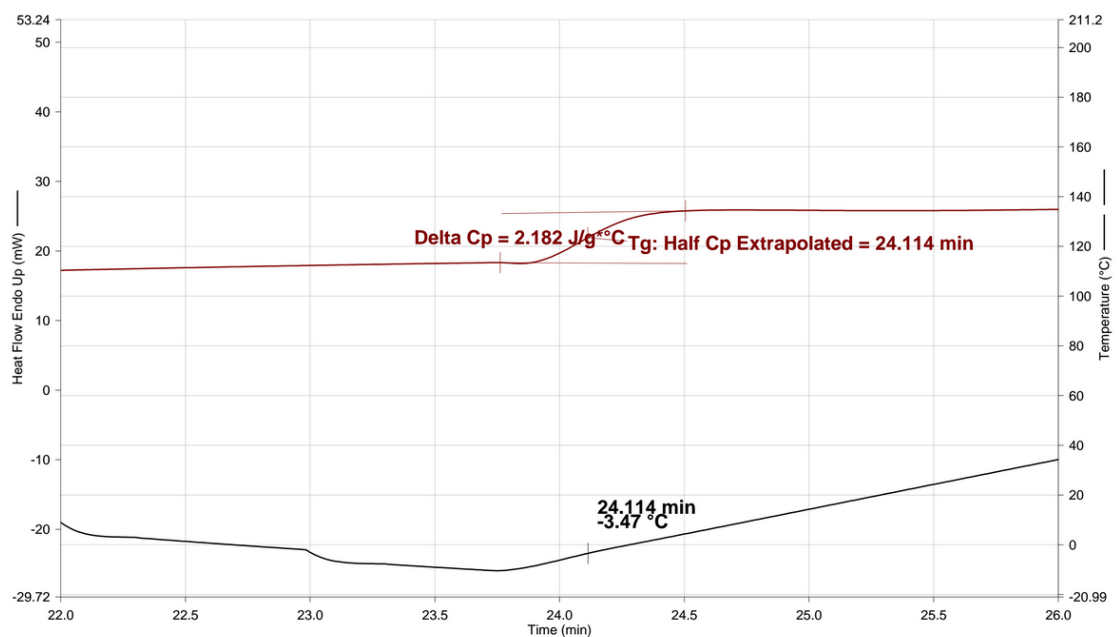
$$w_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} * 100 \%, \quad (4.)$$

jossa  $w_c$  on kiteytymisaste,  $\Delta H_m$  mitattu sulamisentalpia ja  $\Delta H_m^0$  on kirjallisuusarvo täydellisesikiteytyneen polymeerin sulamisentalpiasta. Näin laskettu kiteytymisaste on siis näytteen kiteytymisaste ennen ensimmäistä lämmitystä. (Ehrenstein, ym. 2004, 14.)

### 3.4 Lasinsiirtymälämpötila

Lasinsiirtymälämpötila on amorfisen polymeerin muuntautuminen lasimaisesta tilasta elastisempaan tilaan. Polymeeriketjujen liike on suurempaa lasinsiirtymälämpötilan yläpuolella. Lasinsiirtymää ei pidetä aitona faasimuutoksena, mutta se on silti selkeä muutos polymeerin ominaisuuksissa. Lasinsiirtymä tapahtuu tietyllä lämpötila-alueella. Tästä lämpötila-alueesta ilmoitettu puoliväli on lasinsiirtymälämpötila. (Ehrenstein, ym. 2004, 7.)

Lasinsiirtymälämpötila näkyy DSC:llä lievänä endotermisenä tapahtumana. Lasinsiirtymälämpötila saadaan selville piirtämällä rajat tasaantuneelle käyrälle ennen ja jälkeen lasiirymän. Tapahtuman y-akselin perusteinen keskipiste määritetään lasinsiirtymälämpötilaksi, jota merkitään termillä  $T_g$ . Esimerkki lasinsiirtymälämpötilasta DSC:llä on nähtävillä kuviossa 2. (Bonilla & Lobo. 2003, 81.)



KUVIO 2. Lasinsiirtymälämpötila DSC:llä.

Kuviossa 2. x-akselille on asetettu lämpötilan sijaan aika. Tästä syystä kuvaajaan on lisätty näytteen lämpötilasta kertova musta käyrä.



## 4 STANDARTOITU MITTAUSMENETELMÄ MUOVEILLE

Kansainvälinen standardi ISO 11357 määrittelee standardin hyväksymät menetelmät muovien eri ominaisuuksien mittaamiseen DSC:llä. Standardissa on seitsemän osaa. Tässä kappaleessa tutustutaan standardin osiin 2, 3 ja 4, näiden ollessa olennaisimmat laboratoriotyössä suoritettavien mittausten kannalta.

### 4.1 Lasisiirtymälämpötila

Standardin ISO 11357 toinen osa määrittelee metodin osittain kiteisten ja amorfisten muovien lasisiirtymälämpötilan määrittämistä varten.

Lasisiirtymälämpötilan määrittämisessä muovin terminen historia täytyy pyyhkiä. Tämä tapahtuu suorittamalla preliminäärinen lämmitys näytteelle tarpeeksi korkeaan lämpötilaan. Tämän jälkeen näyte jäähdytetään n. 50° C arvioidun lasisiirtymälämpötilan alapuolelle, jossa se pidetään 5 minuuttia. toinen lämmitys suoritetaan nostamalla lämpötila 20° C /min nopeudella n. 30° C arvioidun ekstrapoloidun loppupisteen alapuolelle. (ISO 11357-2:1999(E). 3.)

Lasisiirtymälämpötila arvioidaan ekstrapoloidun alkulämpötilan ja loppulämpötilan keskipisteenä kuvaajalla. Kaikki edellä mainitut lämpötilat on ilmoitettava. (ISO 11357-2:1999(E). 4.)

Mittauksen lopuksi tulee näyte punnita uudelleen ja mikäli yli 0,1 mg massa hävikkiä on havaittavissa, on pannu tarkistettava hajoamisen tai valumien varalta. (ISO 11357-2:1999(E). 4.)

### 4.2 Sulamispiste ja -lämpö

Kolmas osa standardista ISO 1357 käsittelee metodia, jolla voidaan määrittää sulamispiste ja -lämpö, sekä kristallisoitumispiste ja -lämpö muoville, joka on täydellisesti tai osittain kristallisoitunut, käyttäen DSC-laitteistoa.

Standardi määrittelee sulamisen endotermiseksi ja kristallisoitumisen eksotermiseksi tapahtumaksi. Endo- tai eksotermisen tapahtuman maksimi tai minimi on faasimuutoksen lämpötila. Faasimuutoksen entalpiamuutos, eli sulamis- tai kiteytymislämpö määritetään huipun pinta-alana, jonka modernit laitteistot määrittävät automaattisesti. (ISO 11357-3:1999(E). 2, 5-6.)

Näytteiden tulee olla massaltaan 5 - 10 mg. Lämpötilaohjelman lämmitysnopeus tulee olla 20 °C /min preliminäärilämmityksellä ja lämpötilan on noustava n. 30 °C arvioidun sulamispisteen yläpuolelle, jotta polymeeri näytteen terminen historia saadaan nollattua. Tämä lämpötila pidetään 5 min. (ISO 11357-3:1999(E). 3.)

Jäähdytys preliminäärilämmityksen jälkeen tulee näyte jäähdyttää 20 °C /min nopeudella n. 50 °C arvioidun kiteytymislämpötilan alapuolelle. (ISO 11357-3:1999(E). 3.)

Toinen lämmityssykli toteutetaan samoin kuin ensimmäinen. Sulamispisteen, sekä sulamislämmön tulokset tulkitaan vasta toisen lämmityksen tuloksista. Poikkeuksena voidaan harkitusti pitää reaktiivisia näytteitä. (ISO 11357-3:1999(E). 3.)

Mittauksen lopuksi ja lämpötilan tasaannuttua lähtötilanteeseen on tarkastettava. Pannu punnitaan uudelleen, ja jos massassa on tapahtunut häviötä, on näytteenkunto tarkistettava kemiallisen hajoamisen tai ylivuodon varalta. Edellä mainittujen tilanteiden vallitessa tulokset on hylättävä. (ISO 11357-3:1999(E). 4.)

### **4.3 Ominaislämpökapasiteetti**

Standardi ISO11357-4 määrittelee ominaislämpökapasiteetin mittauksen muoveille DSC:llä. Standardi määrittelee kaksi mahdollista mittausmenetelmää: jatkuvan ajonmetodi ja askel-metodi. (ISO 11357-4:2005(E). 1-3.)

Mittausmenetelmässä sama lämpötilaohjelma ajetaan kolme kertaa. Ensin ajetaan tyhjällä näytepannulla, sitten suoritetaan kalibrointi ajo tunnetulla materiaalilla ja lopuksi ajetaan näyte. Referenssi astiana pidetään tyhjää pannua kaikissa ajoissa. Kalibrointi materiaalin ja näytteen tulee olla samanmuotoisia ja niiden massat saavat erota 0,1 mg. (ISO 11357-4:2005(E). 2,4.)

Ajettaessa jatkuvan ajon metodilla suoritetaan vain yksi lämpötilaintervalli, jolloin näytteen ominaislämpökapasiteetti  $c_n$  saadaan selville kaavalla 5.

$$c_n = c_k * \frac{m_k(Q_n - Q_t)}{m_n(Q_k - Q_t)} \quad (5.)$$

jossa  $c_k$  on tunnettu kalibrointi näytteen ominaislämpökapasiteetti,  $m_k$  on kalibrointi-näytteen massa,  $m_n$  on näytteen massa,  $Q_n$  on lämpövirta näytteeseen,  $Q_t$  on lämpövirta tyhjään pannuun, ja  $Q_k$  on lämpövirta kalibrointinäytteeseen. (ISO 11357-4:2005(E). 3)

Käytettäessä askel-metodia lämpötilaohjelma jaetaan kolmeen intervalliin. Integroimala lämpövirtauskäyrä, saadaan tuloksena intervalliin kulunut kokonaislämpöenergia  $\Delta Q$ . Näytteen ominaislämpökapasiteetti saadaan laskemalla kaavasta 6.

$$c_n = c_k * \frac{m_k (\Delta Q_n - \Delta Q_t)}{m_n (\Delta Q_k - \Delta Q_t)} \quad (6.)$$

jossa  $\Delta Q_n$  on kokonaislämpövirta näytteeseen,  $\Delta Q_t$  on kokonaislämpövirta tyhjään pannuun ja,  $\Delta Q_k$  on kokonaislämpövirta kalibrointinäytteeseen. (ISO 11357-4:2005(E). 3)

## 5 LABORATORIOTYÖN LAADINTA JA SUUNNITTELU

Tämän työn käytännön osuudessa suunniteltiin laboratoriotyö suoritettavaksi TAMKIn laboratorion DSC -laitteella. Työn tuli sopia laboratorio-oppitunnin (4 h) aikaan, tutustuttaa laitteen käyttöön, sekä antaa tekijälle tarkoituksellisia tuloksia. Laitteen kalibrointi tuli myös sisällyttää työhön.

Itse mittausmenetelmät haluttiin rakentaa mahdollisimman tarkasti standardissa ISO 11357 esitettyjen kriteerien pohjalta. Standardin ISO 11357 tämän työn kannalta olennaisiin osiin on tutustuttu kappaleessa 4.

Edellä mainittujen kriteerien pohjalta työhön valittiin mitattavaksi aineiksi bentsoehappo ja polypropeeni. Bentsoehapon sulamispisteen määrittäminen suoritetaan ensimmäisenä, koska tässä mittauksessa on tarkoitus harjoitella laitteen käyttöä. Polypropeeni valittiin mittauksessa käytettäväksi polymeeriksi, koska polypropeenin lasisiirtymä ja sulamispiste ovat havaittavissa yhdellä mittauksella. Laadittu työohje löytyy liitteestä 1.

### 5.1 Kalibrointi

Kalibrointi on tärkeä osa minkä tahansa laboratoriolaitteen käytön hallitsemista. Oikein suoritettu kalibrointi takaa tarkimmat tulokset mittauksia suoritettaessa.

Kalibroinnin suorittaminen olisi suotavaa opiskelijoiden kannalta. Ikävä kyllä kalibrointinäytteet ovat kalliita. Verkkokaupassa 99,999 % puhdas indium näyte maksaa 83 euroa, sinkkinäyte maksaa 71 euroa. Halvempana vaihtoehtona olisi hopea 43 euron hinnalla. Yllä olevat hinnat ovat yhtiön PerkinElmer (2017) nettisivuillaan ilmoittamia listahintoja.

Kalibrointi nostaisi siis yhden laboratoriotyön kustannukset todella korkeaksi. Lisäksi ei ole tarkoituksenmukaista laitteen käytön kannalta kalibroida turhan usein. Näillä perusteilla päätettiin sisällyttää kalibroinnin ohje työhön, mutta sen suorittaminen jokaisen laboratoriotyö parin osalta lienee liian kallista.

Ideaalia olisi, jos kalibroinnin teorian lisäksi pystytään suorittamaan laitteen kalibrointi, mahdollisimman monen opiskelijan seurattuna.

## 5.2 Bentsoehappo

Ensimmäisenä varsinaisena mittauksena suoritetaan bentsoehapon sulamispisteen määrittäminen. Tässä on tarkoituksena kokeilla DSC:n toimintaa käytännössä, sekä ajatella minikäläisen lämpötilaohjelman mitattava aine tarvitsee, jotta halutut tapahtumat saadaan mitattua laitteella.

Bentsoehappo ei kuulu polymeereihin, joten standardi ISO 11357 ei koske tätä. Bentsoehapon sulamispiste tulkitaan siis sulamistapahtuman onset -lämpötilasta.

## 5.3 Polymeerin valinta

Polymeereiltä päätettiin mitata kappaleessa 2. määritetyt suureet, ominaislämpökapasiteettia lukuun ottamatta. Ominaislämpökapasiteetin mielekkääseen mittaamiseen olisi vaadittu kalibrointinäytteen käyttöä, joka olisi jälleen nostanut työn kustannuksia. Kirjallisuutta tutkimalla, sekä työtä itse kokeilemalla päädyttiin tässä kappaleessa esitettyyn malliin.

Polypropeeni on mahdollisesti kätevin mittauksissa käytettävä polymeeri, sillä polypropeenin sulaminen, kiteytyminen ja lasisiirtymä ovat mitattavissa yhdellä mittauksella. Polypropeeni on myös hyvin yleisesti käytetty muovi, joten opiskelijalle voisi olla hyvä tutustua sen ominaisuuksiin syvemmin. Polymeerien saatavuus voi kuitenkin vaihdella, joten työohje päätettiin kirjoittaa yleisesti. Tämä mahdollistaa sen, että työn voi suorittaa muillakin polymeereillä.

## 6 NÄYTTEENVALMISTUS JA KÄYTTÖOHJE

Työssä tuotettiin myös pikakäyttöohje DSC:lle, sekä näytteenvalmistukseen. Käyttöohjeen oli tarkoitus olla pikaohje, sillä kattava käyttöohje laitteelle jo löytyy. Ohjeiden laadinta kieli oli englanti. Ohjeet laadittiin yhteistyössä Ophelie Jandetin kanssa, joka suoritti TAMKIn laboratoriossa harjoittelujaksoa samaan aikaan, kun tätä työtä suoritettiin.

### 6.1 Näytteenvalmistus

Näytteen valmistus DSC:lle on tarkkaa työtä. Näytemäärät ovat pieniä 5-20 mg. Näyte astioiden käsittelyssä on käytettävä pinsettejä, sillä sormista irtoava rasva, tai suoja-hanskoista irtoava materiaali voi vaikuttaa mittauksen tuloksiin.

Näytteet suljetaan alumiinisiin astioihin, jotka koostuvat kannesta ja pannusta. Näyte punnitaan ja asetetaan pannulle, jonka jälkeen pannu ja kansi sinetöidään laitteen yhteydessä löytyvällä prässillä, jonka voi nähdä kuvassa 4. Näytteenvalmistuksen ohje löytyy liitteestä 3.



KUVA 4. Näyteprässi (Kuva: Mikael Lampela 2017)

Näytteiden valmistuksessa tulee huomioida näytteen koko, sekä asettuminen pannuun. Isot palaset tulisi pyrkiä pilkkomaan mahdollisimman pieniin osiin. Isot kappaleet eivät

lämpiiä tasaisesti ja täten aiheuttavat tuloksiin virhettä. Mikäli isoja näytekappaleita ei voi välttää on lämmitysnopeutta pienennettävä. (Bonilla & Lobo. 2003, 100.)

## 6.2 Käyttöohje

DSC käynnistetään virtakytkimestä laitteen takaosasta. Tämän lisäksi on avattava typ-pikaasun virtaus, jäädytin sekä tietokone. Laitteen käytössä on huomioitava mittauksia ennen ja jälkeen tarpeen oleva aika. Ennen mittausta laitteen jäähditysjärjestelmän on annettava jäähtyä noin tunnin ajan, muutoin näytteen jäähditys kestää todella kauan. Toisena on huomioitava, että jäähdyttimen, kaasuvirtauksen ja itse laitteen on oltava päällä noin neljä tuntia. Jos laite sammutetaan heti se voi kerätä uunin sisälle kosteutta, joka puolestaan vahingoittaa laitetta ja vähentää mittaustulosten luotettavuutta. (Virta, 2017.)

Käyttöohjeen laadinnan tarkoituksena oli luoda englanninkielinen pikaohje DSC-laitteelle. Ohje laadittiin omien muistiinpanojen ja jo olemassa olevien käyttöohjeiden avulla. Olemassa olevat käyttöohjeet olivat edelleen toimivia ja hyviä, joten työssä ei käytetty liikaa resursseja uuden laajan työohjeen laatimiseen. Laadittu ohje löytyy liitteestä 2.

## 7 TULOKSIA LABORATORIOTYÖN KOKEILUSTA

Tähän kappaleeseen on koottu esimerkki laaditun työohjeen mukaan suoritetusta mitaussarjasta, mukaan lukien kalibroinnin.

### 7.1 Kalibrointi

Kalibrointi suoritettiin tunnettujen lyijy ja indium näytteiden avulla. Indiumia käytettiin sekä lämpötilan, että lämpövirran kalibrointiin. Lisäksi lämpötila kalibrointiin myös lyijyllä. Kalibroinnin mittauksista saadut kuvaajat löytyvät liitteestä 5.

Kalibrointi aloitettiin nollaamalla edellisen kalibroinnin tulokset ja asettamalla mitatut ja teoreettiset arvot samoiksi laitteen ohjelmistoon. Kalibrointinäytteille valmistajan ilmoittamat arvot ovat ilmoitettuna taulukossa 1.

TAULUKKO 1. Kalibrointinäytteiden teoreettiset, mitatut ja tarkistetut arvot

Näyte	Sulamispiste			Sulamislämpö		
	Teoreettinen	Mitattu	Tarkistus	Teoreettinen	Mitattu	Tarkistus
Indium	156,60 °C	158,46 °C	156,56 °C	28,45 J/g	20,32 J/g	28,32 J/g
Lyijy	327,47 °C	328,36 °C				

Indiumia punnittiin näyteastian 0,00493 g. Käsitellyn näyteastian, sisältäen indiumin, massa oli 0,04112 g. Mittaus suoritettiin nostamalla näytteen lämpötilaa 20 °C/min. Mittaus aloitettiin lämpötilasta 100 °C ja lopetettiin lämpötilaan 180 °C saakka. Tuloksena saatiin indiumin sulamispisteeksi 158,46 ja sulamislämmöksi 20,32 J/g.

Lyijyä punnittiin 0,0022 g ja käsitellyn näyteastian kokonaismassa oli 0,04566 g. Mittaus suoritettiin lämpötilavälillä 300 °C – 360 °C. Tuloksena saatiin lyijyn sulamispisteeksi 328,36 °C.

Edellä mainittujen mittausten tulokset asetettiin laitteen ohjelmistoon mitatuksi arvoiksi taulukossa 2. ilmoitettujen teoreettisten rinnalle. Tämän jälkeen ajettiin Indiumnäyte



uudelleen samalla ohjelmalla, josta saatiin tuloksena sulamispisteeksi  $156,56^{\circ}\text{C}$  ja sulamislämmöksi  $28,32\text{ J/g}$ .

Näyteastioiden massat mittausten jälkeen olivat: indium  $0,04110\text{ g}$  ja lyijy  $0,04560\text{ g}$ . Massaa ei siis ollut hävinnyt huomattavia määriä, joten tulokset hyväksyttiin.

## 7.2 Bentsoehapon sulamispiste ja -lämpö

Kirjallisuuslähteissä todetaan bentsoehapon sulamispisteen olevan  $121,9^{\circ}\text{C}$  ja sulamislämpö on  $147,9\text{ J/g}$ . (Yaws, 2009.)

Näytettä punnittiin  $0,0104\text{ g}$  alumiiniseen näyteastiaan, jonka kanteen tehtiin nuppi-neulalla reikä, mahdollisen syntyvän kaasun purkautumista varten. Astian ja näytteen yhteispaino prässäyksen jälkeen oli  $0,04695\text{ g}$ .

Bentsoehapon lämpötila ohjelma laadittiin seuraavasti: aloitus  $20^{\circ}\text{C}$ , jossa pidetään  $1\text{ min}$ , tämän jälkeen lämpötilaa nostetaan  $160^{\circ}\text{C}$  asti nopeudella  $20^{\circ}\text{C/min}$ . Loppu lämpötilaa pidetään yllä  $1\text{ minuutin}$  ajan. Tulokset tulkittiin liitteestä 6. löytyvästä kuviosta 1.

Tuloksena saatiin siis bentsoehapon sulamispisteeksi  $123,27^{\circ}\text{C}$  ja sulamislämmöksi  $184,3\text{ J/g}$ . Lopuksi näyteastia punnittiin uudelleen ja saatiin tulokseksi  $0,0490\text{ g}$ . Näytteen massa ei siis ollut muuttunut merkittävästi ja tulokset voitiin näiltä osin hyväksyä. Taulukkoon 2. on koottuna mittausten tulokset ja niitä vastaavat kirjallisuus arvot.

TAULUKKO 2. Bentsoehapon mittaustulokset ja kirjallisuusarvot

Ominaisuus	Mitattu arvo	Kirjallisuus arvo
Sulamispiste	$123,27^{\circ}\text{C}$	$121,9^{\circ}\text{C}$
Sulamislämpö	$184,3\text{ J/g}$	$147,9\text{ J/g}$

### 7.3 Polypropeenin termiset ominaisuudet

Mittauksessa käytettiin Borealiksen polypropeenituotetta HB306MO. Tuote on homopolymeeri, joka on tarkoitettu puristusmuovaukseen korkkien raaka-aineeksi. Tuote sisältää lisäaineina voiteluainetta ja staattiselta sähköltä suojaavia aineita. (HB306MO Product Data Sheet, 2013.)

Muovi oli granuloitua ja granulaatit olivat liian suuria sellaisenaan. Skalpella hyödyntäen granulaatit pilkottiin n. 2 mg palasiin, joita asetettiin näyteastiaan. Näin pyrittiin tasaisempaan lämmön leviämiseen näytteessä.

Kirjallisuus lähteistä poimittiin tyypillisen isotaktisen kaupallisen polypropeenin homopolymeerin arvoja, taulukkoon 2.

TAULUKKO 2. Polypropeenin tyypillisiä ominaisuuksia (Vasile, 2000, 406; Ehrenstein, ym. 2004, 15.)

Ominaisuus	Arvo
Sulamispiste	160 – 170 °C
Sulamislämpö (100 % kiteinen)	207 J/g
Lasisiirtymälämpötila	-15 – (- 3 ) °C
Kiteytymislämpötila	115 – 150 °C

Polypropeenin mittaus suoritettiin yhtäjaksoisella mittauksella. Preliminääri lämmityksessä, näytteen lämpötila nostettiin 190 °C lämpötilaan. Seuraavaksi näyte jäähdytettiin lämpötilaan - 20 °C saakka. Toisessa lämmityksessä lämpötila nostettiin jälleen 190 °C lämpötilaan. Lämpötilan muutosnopeutena pidettiin 20 °C/min. Ennen seuraavan vaiheen aloitusta lämpötilaa pidettiin yllä 1 min, jotta näytteen lämpötila ei jäänyt ohjelman lämpötilasta jälkeen.

Polypropeenä punnittiin 0,01092 g ja näyteastian kokonaismassa oli 0,04752 g. Tulokset tulkittiin liitteessä 6. esitetystä kuviosta 3 – 5. Kiteytymisaste laskettiin kaavalla 5. Tulokset ovat nähtävillä taulukossa 3. Taulukkoon kerätty myös edellä mainittuja kirjallisuus arvoja vertailua helpottamaan.

TAULUKKO 3. Polypropeenin mitatut tulokset

Ominaisuus/tapahtuma	Arvo	Kirjallisuus arvo
1. sulamispiste	169,54 °C	
1. sulamislämpö	110,29 J/g	
Kiteytymislämpötila	109,40 °C	115 – 150 °C
Kiteytymislämpö	-116,16 J/g	
Kiteytymisaste (ennen mittausta)	53 %	
Lasiirtymälämpötila	- 3,44 °C	-15 – (- 3 ) °C
2. sulamispiste	167,22 °C	160 – 170 °C
2. sulamislämpö	129,95 J/g	

Mittauksen jälkeen näyteastia punnittiin uudelleen ja tuloksena saatiin 0,04750 g. Massa ei siis muuttunut olennaisesti ja tulokset voitiin näiltä osin hyväksyä.

## 7.4 Tulosten arviointi

Bentsoehapon lopullisiksi tuloksiksi saatiin:  $T_m = 123^\circ \text{C}$  ja  $\Delta H_m = 184 \text{ J/g}$ . Sulamispisteen tulos poikkeaa vain yhden asteen teoreettisesta arvosta, joten tulosta voidaan pitää hyvänä. Sulamislämpö sen sijaan poikkeaa teoreettisesta arvosta aika suuresti.

Polypropeenin mittauksessa saadut arvot osuvat teoreettisten arvojen haarukkaan. Voidaan siis sanoa mittauksen onnistuneen. Polymeerien ominaisuudet vaihtelevat suuresti valmistajan, valmistustavan, lisäaineiden ja monien muiden tekijöiden seurauksena. Tästä syystä tarkkoja vertailukelpoisia arvoja on haastavaa löytää.

Virhettä arvioidessa ensimmäisenä tulee pohtia kalibroinnin onnistuneisuutta. Tässä tapauksessa lämpövirran kalibroinnissa indiumin mitattu arvo poikkeaa jonkin verran teoreettisesta arvosta ja tämä voi tarkoittaa, että kalibrointi ei ole onnistunut tältä osin.

Vaikka näytteet eivät olleet huomattavan suurina kappaleina näyteastioissa, tasainen lämmön leviäminen näytteeseen ei aina ole varmaa. Näyte tulisi olla tasaisesti levitettynä astian pohjalle, mutta tämä on vaikea suorittaa epämääräisen muotoisilla näytekappaleilla.

Tulosten tarkkuutta voitaisiin parantaa kalibroimalla instrumentti uudestaan ja varmistamalla kalibroinnin onnistuneisuus huolellisemmin. Näytteenvalmistuksessa tulisi pyrkiä pienempiin kappaleisiin. Ihanne tapauksessa näyte olisi jauheen muodossa, tämä varmistaisi lämpöenergian mahdollisimman tasaisen leviämisen.

## 8 POHDINTA JA ARVIOINTI

Tähän kappaleeseen on koottuna arviointia, sekä ajatuksia opinnäytetyön laatijalta, sekä Ophelie Jandetilta, joka osallistui laboratoriotyön laatimiseen, sekä koeajoihin osana harjoittelujaksoaan TAMKilla.

Työn tavoitteena oli luoda englanninkielinen laboratoriotyöohje differentiaaliselle pyyhkäisykalorimetrille, suoritettavaksi polymeerikemian laboratorio töissä. Toisena tavoitteena oli luoda käyttöohje näytteen valmistukseen, sekä laitteen käyttöön, myös englanninkielellä. Tarkoituksena oli myös tutustua DSC teknologiaan ja sen teoriaan.

Haastavinta oli tutustua laitteeseen. Tutustuminen tehtiin omilla ehdoilla. Tämä vaati paljon aikaa työstä. Aikaa olisi saatu säästymään enemmän työn muihin osiin, jos ulkopuolinen henkilö olisi perehdyttänyt laitteen käyttöön. Laitteeseen tutustuminen omilla ehdoilla tarkoitti paljon virheitä, joista osa vei paljon aikaa. Virheet ovat toki tärkeä osa oppimista, mutta pienellä ulkopuolisella opastuksella oltaisiin voitu välttyä turhimmilta virheiltä. Hyvä esimerkki turhasta virheestä on aivan ensimmäinen laitteen käyttö kerta, tällöin näytettä ei osattu asettaa uunin pohjalle oikein ja mittaukset uusittiin tämän takia.

Työohje saatiin onnistumaan hyvin. Vaikeinta on arvioida miten henkilö, joka ei tunne laitetta lukee ohjetta. Ohjetta olisi nyt hyvä parannella palautteella, jota kerättäisiin käyttäjiltä, jotka käyttävät laitetta ensimmäisen kerran ohjeiden avulla. Työn ohjeen kannalta on harmillista, että kalibrointia ei saatu sisällytettyä siihen, sillä se olisi hyvin tarpeellinen osa laitteen käyttöä.

Työohjeen kielenä englanti oli haastava, koska kummankaan ohjeen laatijan äidinkieli se ei ole. Englanninkieli on kuitenkin tärkeä osa työohjetta, sillä TAMKilla on vuosittain monia kansainvälisiä opiskelijoita, jotka työskentelevät myös laboratoriossa.

Työn eräs piirre on mittausten pitkäkestoisuus. Mittaukset voivat kestää 10 – 30 min ja niitä suoritetaan ainakin kaksi työn aikana. Tänä aikana työn suorittajalla ei tämän työn puitteissa ole muuta tehtävää. Tämä voitaisiin ratkaista antamalla toinen pieni suoritus samalle laboratoriotunnille. Työn kesto aiheuttaa myös sen, että työn voi suorittaa vain harva saman laboratorio tunnin aikana.

## LÄHTEET

Bonilla, J. & Lobo, H. 2003. Handbook of plastics analysis. Marcel Dekker Inc.

Borealis. 2013. HB306MO Product Data Sheet.

Ehrenstein, G. Riedel, G. & Trawiel, P. 2004. Thermal analysis of plastics: theory and practice. Hanser.

Guide to Selection of Differential Scanning Calorimetry (DSC) Sample Pans. 2014. PerkinElmer.

Höhne, G. Hemminger, W. & Flammersheim, H. 2003. Differential Scanning Calorimetry. Berlin: Springer-Verlag Heidelberg.

Haines, P. 2002. Principles of Thermal Analysis and Calorimetry. Cambridge: Royal Society of Chemistry.

International Organization for Standardization. ISO 11357-2:1999(E).

International Organization for Standardization. ISO 11357-3:1999(E).

International Organization for Standardization. ISO 11357-4:2005(E).

Maier, C. & Calafut, T. 1998. Polypropylene - The Definitive User's Guide and Data-book. William Andrew Publishing/Plastics Design Library.

PerkinElmer 2017. Verkkokauppa. PerkinElmerin kotisivu. Luettu 1.5.2017 <http://www.perkinelmer.com/fi/category/differential-scanning-calorimetry-dsc>

Vasile C. 2000. Handbook of Polyolefins. Marcel Dekker Inc.

Virta, J. huoltoinsinööri, Labsense. 2017. Haastattelija Lampela, M. Tampere.

Yaws, C. 2009. Yaws' thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons [Electronic ed.]. N.Y.: Knovel.

Young, H. Freedman, R. Sandin, T. & Ford, A. 2000. Sears and Zemansky's university physics: with modern physics. Addison Wesley Longman Inc.

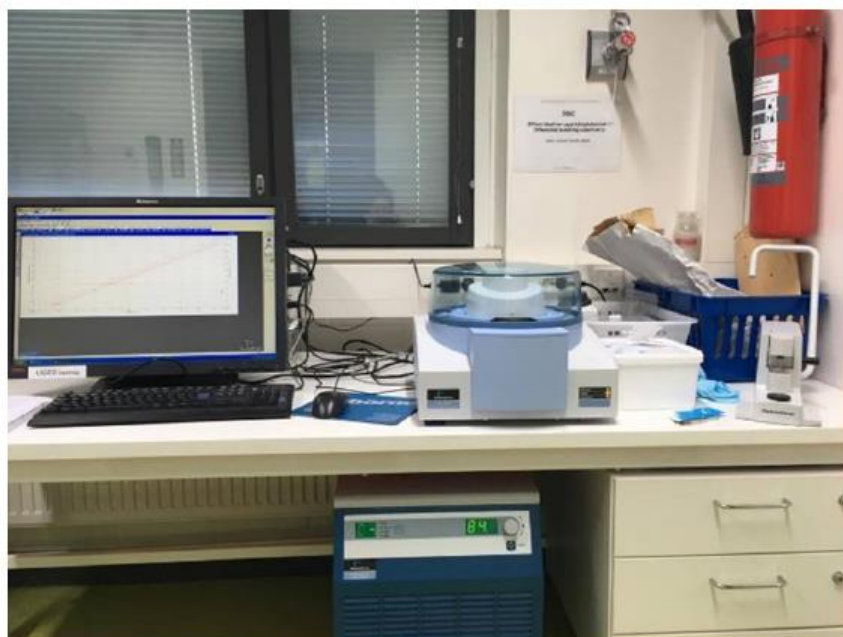
**LIITTEET**

## Liite 1. Laboratoriotyöohje

1(11)

Tampere University of Applied Sciences  
Laboratory Works of Polymer Chemistry  
Work Instructions

31.5.2017  
1/(21)

**Differential scanning calorimeter (DSC)**

(jatkuu)

Tampere University of Applied Science  
 Laboratory Works of Polymer Chemistry  
 )  
 Work Instructions

31.5.2017  
 2/(21)

## SISÄLLYS

1	THEORY AND BACKGROUND INFORMATION .....	3
1.1	Melting point and heat of fusion .....	3
1.2	Recrystallization and crystallization degree .....	4
1.3	Glass transition .....	5
2	EQUIPMENT/MATERIALS .....	6
3	WORK PERFORMANCE .....	7
3.1	Benzoic acid .....	7
3.1.1	Sample preparation .....	7
3.1.2	Method .....	7
3.1.3	Measurement .....	7
3.1.4	Results processing .....	8
3.2	Polymer sample .....	9
3.2.1	Sample preparation .....	9
3.2.2	Method .....	9
3.2.3	Result processing .....	10
4	Report .....	11
	Attachments .....	12
	Attachment 1. Sample preparation .....	12
	Attachment 2. Users guide .....	14
1.	Starting the DSC .....	14
2.	Creating a method .....	15
3.	Loading/unloading the sample .....	17
4.	Running the program .....	18
5.	After measurements .....	18
	Attachment 3. Calibration .....	19



## 1 THEORY AND BACKGROUND INFORMATION

DSC equipment measures the heat flow difference between a sample and a reference. DSC technology is used in research, product development and quality control.

Measurements of this work will determine the melting point of benzoic acid and the thermal properties of a polymer sample. These properties include: melting point, heat of fusion, temperature of recrystallization and glass transition. The calibration of the DSC can be also done if necessary.

### 1.1 Melting point and heat of fusion

Melting is seen as an endothermic event in a DSC curve. This results from the heat energy that this phase transition requires. In figure 1 you can see a typical melting point curve from DSC. Note that the peak can be set to either up or down depending on the setting of the axis.

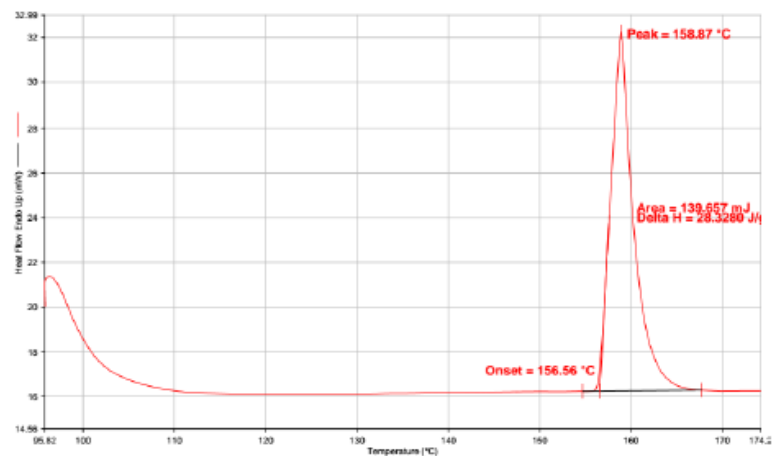


Figure 1. Melting point curve of indium

Peaks of polymers are not usually as sharp as with metals. When measuring the melting point of polymers the peak temperature is the melting temperature. Metals and other compounds use the onset – temperature as the melting point. Onset –value is the intersection of the baseline and the tangent of the peak curve.

The heat energy consumed in the melting event can be interpreted as the area of the curve. When the mass of the sample is known the heat of fusion can be calculated in J/g. This calculation is done automatically in the program as seen in the figure 1.

With polymers it is important to do a preliminary heating before measuring these values in order to delete the thermal history of the product.

## 1.2 Recrystallization and crystallization degree

Recrystallization occurs when the sample is cooled after melting. This event can be seen as an exothermic event in the DSC curve. The results from this event can be interpreted the same way as with the melting.

With polymers the crystallization degree depends on large amount of factors besides the product itself, such as the thermal and mechanical history of the product. The crystallization degree of the product before the melting can be calculated by comparing the heat of fusion to a theoretical literature value of a perfectly crystallized polymer, as seen bellow.

$$w_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} * 100 \%,$$

5(11)

Tampere University of Applied Science  
 Laboratory Works of Polymer Chemistry  
 )  
 Work Instructions

31.5.2017  
 5/(21)

where  $w_c$  is the crystallization degree,  $\Delta H_m$  is the measured heat of fusion and  $\Delta H_m^0$  is the theoretical heat of fusion for perfectly crystallized polymer.

### 1.3 Glass transition

Glass transition is not regarded as a real phase transition, but with polymer it indicates the temperature where the product transforms from glassy material to more flexible one. An example of a glass transition in DSC can be seen in the figure 2.

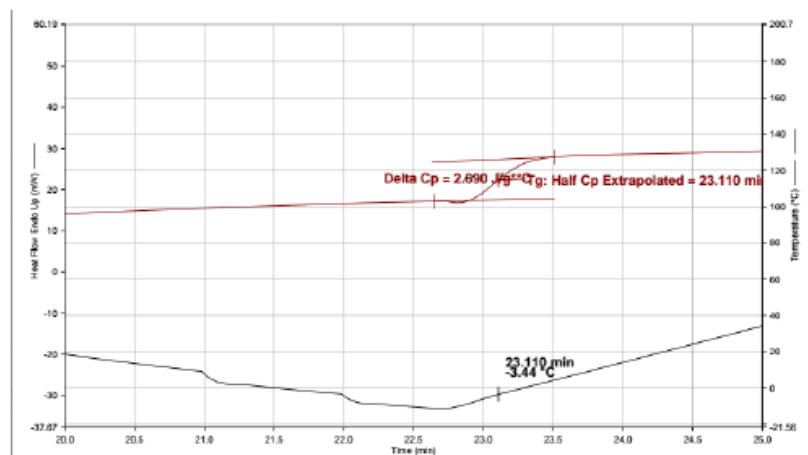


Figure 2. Glass transition of polypropylene

The glass transition is regarded as the middle point between the baselines before and after the transition has occurred. Note that the black curve is the temperature of the sample in this case. The program does this automatically, but the user has to determine the place on the curve where glass transition took place.

(jatkuu)

Tampere University of Applied Science  
Laboratory Works of Polymer Chemistry  
)  
Work Instructions

31.5.2017  
6/(21)

## 2 EQUIPMENT/MATERIALS

- Gloves
- Tweezers
- Benzoic acid
- Polymer sample
- Sample pans
- Memory stick
- Users guide for DSC
- Sample preparation guide
- (Calibration samples)

(jatkuu)

### 3 WORK PERFORMANCE

Start the instrument according to the guide material. (Attachment 2.)  
For heating and cooling rate use 20 °C/min.

#### 3.1 Benzoic acid

##### 3.1.1 Sample preparation

1. Weigh 10 – 20 mg of benzoic acid to the sample pan
2. Prepare the sample according to the instructions. (Attachment 1.)
3. Weigh the ready sample pan.

##### 3.1.2 Method

1. Acquire the literature values for melting point and heat of fusion for benzoic acid.
2. Start the program by holding 1 min at 50 °C lower than literature value for melting point.
3. Heat the sample 30 °C higher than literature value for melting point.

##### 3.1.3 Measurement

1. Load your sample to the furnace. (Attachment 2.)
2. Start the program.
3. Remove the sample from the furnace when the end temperature has been reached. (Usually 20 °C.)
4. After measurement weigh the sample again.

If the sample has lost more than 0,1 mg of mass, open the pan and inspect the sample by eye. If noticeable changes can be seen discard the results and use lower maximum temperature.

Noticeable changes can be color changes or noticeable loss of material.

### 3.1.4 Results processing

1. Remove program temperature and sample temperature curves.(Figure 1.)  
 Right click the curves to edit or remove them.

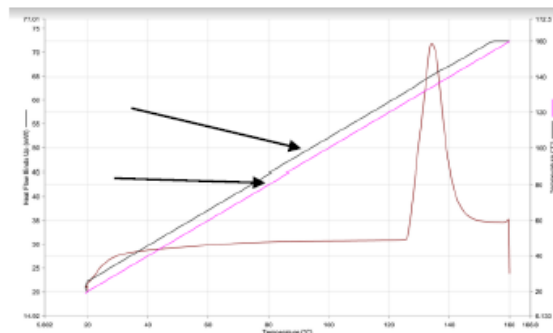


Figure 1.

2. From toolbar select calc→peak area. Click the onset box on. Slide the read markers to both sides of the baseline of the curve and after click calculate.
3. Save your graph to your memory stick: right click the picture and select print and save your result in PDF form.

Don't be alarmed about the warning that pops up after saving the results. You can read the result from another computer later.

Tips:

You can edit your results while the next program is running.

Return your accidentally deleted curve from display.

(jatkuu)

Tampere University of Applied Science  
Laboratory Works of Polymer Chemistry  
)  
Work Instructions

31.5.2017  
9/(21)

### 3.2 Polymer sample

#### 3.2.1 Sample preparation

Prepare your sample the same way as benzoic acid. Remember to weigh the prepared sample before inserting it to the furnace.

Try to cut the polymer sample to so small pieces as possible. Single big sample piece is not preferable.

#### 3.2.2 Method

Acquire literature values of your sample for:

Melting point:

Glass transition:

Crystallization:

Program:

1. Heat sample 50 °C above the literature melting point.
2. Hold temperature on for 1 min
3. Cool down below glass transition point.
4. Hold temperature on for 1 min
5. Heat sample 50 °C above the literature melting point.

Program will take some 30 min.

Perform the measurement the same way as benzoic acid.

If necessary the phase transitions can be measured separately.

Remember to check the mass after the measurement.

(jatkuu)

### 3.2.3 Result processing

1. Remove sample and program temperature curves.
2. Change the x- axis to time from display → rescale.
3. Return the sample temperature curve form curve → sample temperature. (after this it will look like figure 2.)
4. Zoom the graph to single phase transition from display → rescale. Save all event as separate pictures.
5. With melting and crystallization calculate the peak: from toolbar select calc→peak area. Slide the read markers to both sides of the baseline of the curve and after click calculate.
6. Use the peak temperature instead of onset temperature. For now the peaks will be shown as time.
7. Calculate the temperature to the sample temperature curve. Select the sample temperature curve. From Calc → event mark insert the time of the peak or glass transition.
8. To calculate glass transition select calc→Tg. Use the extrapolated middle point method.

Use the first melting point peak for crystallization degree and the second for melting point.

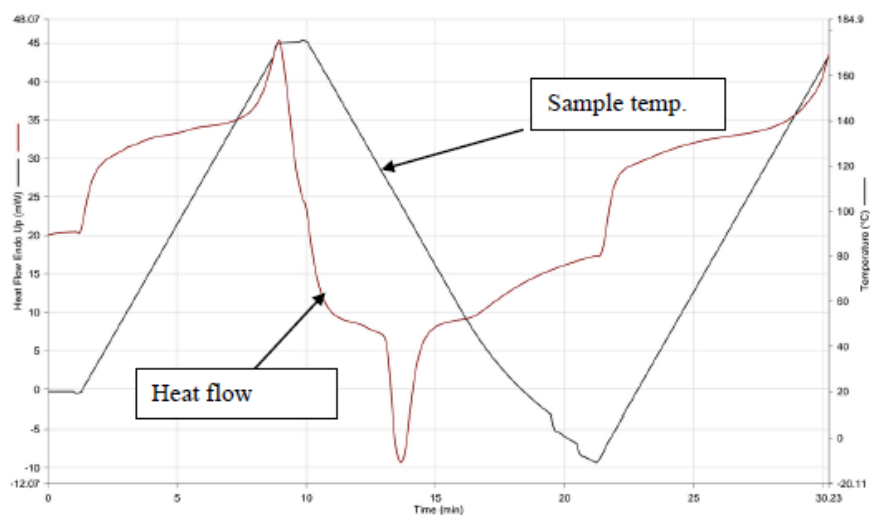


Figure 2. Polymer curve with time on x-axis.



#### 4 Report

In your report write the following results to your report:

- The Melting point and the heat of fusion for benzoic acid. (graph)
- The Melting point and the heat of fusion for polymer sample.(graphs)
- The Glass transition of your polymer sample.(graph)
- Calibration curves. (if calibrated)

Also calculate the crystallization degree of your polymer sample from the first melting.

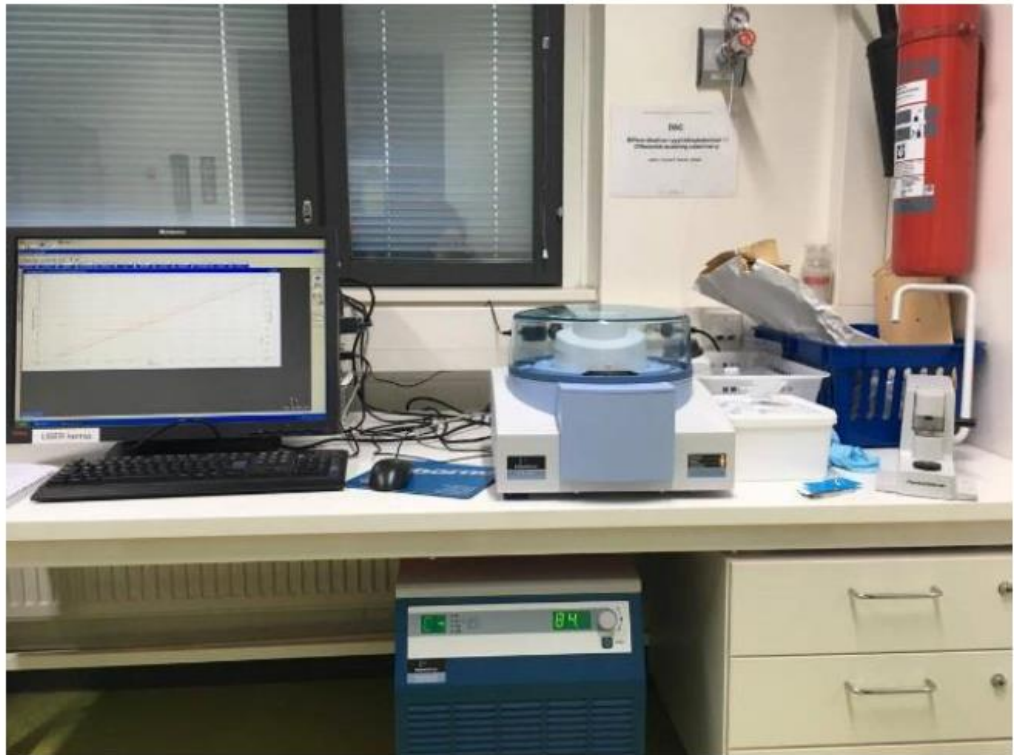
Compare your results to literature values and evaluate the error for each measurement. In table 1 there are some literature values for 100 % crystallized plastics.

TABLE 1. Heats of fusion for 100 % crystalline products.  
 (<http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TN048.pdf>)

Acronym (f)	Name	Enthalpy (kJ/mol) (3)	Repeat Unit	Molecular Weight (g/mol)	Enthalpy (J/g)
PE	Polyethylene	4.11	-CH <sub>2</sub> -	14.03	293
PP	Polypropylene	8.70	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-	42.08	207
PB	Polybutene-1	7.00	-CH <sub>2</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-	56.1	125
POM	Polymethylenoxide	9.79	-CH <sub>2</sub> O-	30.03	326
PEOX	Polyethyleneoxide	8.66	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-	44.05	197
PA6	Polycaprolactam	26.0	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CO-	113.2	230
PA11	Polyundecanolactam	44.7	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CO-	183.3	244
PA12	Polylauryllactam	48.4	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CO-	197.3	245
PA66	Poly(hexamethylene adipamide)	57.8	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NHCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CO-	256.3	226
PA69	Poly(hexamethylene nonanediamide)	69	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NHCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CO-	268.4	257
PA610	Poly(hexamethylene sebacamide)	71.7	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NHCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CO-	282.4	254
PA612	Poly(hexamethylene dodecanediamide)	80.1	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NHCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> CO-	310.5	258
PVOH	Polyvinyl alcohol	7.11	-CH <sub>2</sub> CH(OH)-	44.05	161
PET	Polyethylene terephthalate	26.9	-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO-	192.2	140
PBT	Polybutylene terephthalate	32.0	-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO-	220.2	145
PVF	Polyvinyl fluoride	7.54	-CH <sub>2</sub> CH(F)-	46.04	164
PVDF	Polyvinylidene fluoride	6.70	-CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -	64.03	105
	Polytrifluoroethylene	5.44	-CH(F)CF <sub>2</sub> -	82.0	66.3
PTFE	Polytetrafluoroethylene	4.10	-CF <sub>2</sub> -	50.0	82.0
PVC	Polyvinyl chloride	11.0	-CH <sub>2</sub> CH(Cl)-	62.50	176
PCTFE	Polychlorotrifluoroethylene	5.02	-CF <sub>2</sub> CF(Cl)-	116.5	43.1
PEEK	Polyetheretherketone	37.4	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O-	288.3	130

**Differential Scanning Calorimeter**

## Users guide



(jatkuu)

## 1. Starting the DSC

1. Open the gas valve on the wall.
2. Turn on the DSC from the back of the machine.
3. Turn on the intracooler and the computer.
4. From the desktop start Pyris Manager program.
5. Click on the instrument button that says offline. This opens the program and the offline turns into online. (Figure 1.)



Figure 1. Connecting the instrument.

6. Turn on the gas flow from the apply button in the right side of the screen.(Figure 2.)



Figure 2. Apply gas.

7. Before starting your measurement wait for one hour to let the intracooler cool down. You can start your measurements when the cooler temperature is under  $-80^{\circ}\text{C}$ .

(jatkuu)

## 2. Creating a method

1. Open a ready method pick File → open method. Make a new method pick File → new method.
2. Sample info lets you fill in the information of your sample. (Figure 3.)

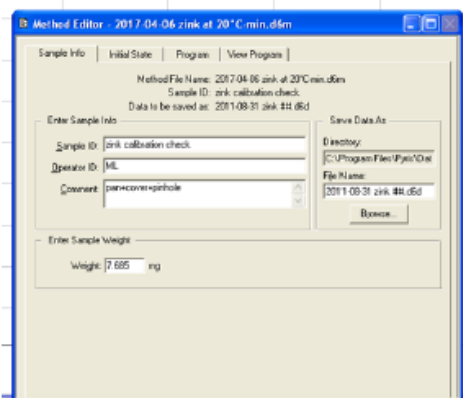


Figure 3. Sample info.

3. From program edit your temperature program. (Figure 2.)

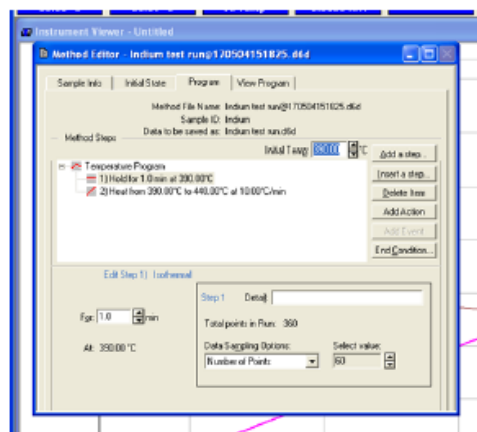


Figure 4. Program editing.

4. When you add or insert a step to your program you have three options.(Figure 5.)



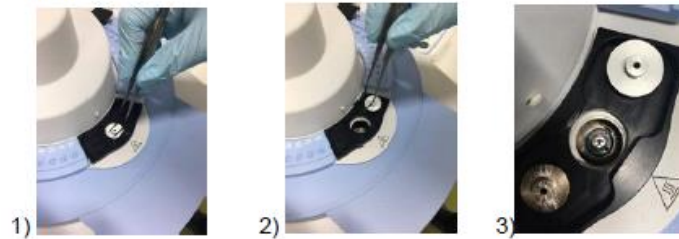
Figure 5. Step options

- « Temperature Scan »: heat or cool the sample
- « Isothermal »: keep the temperature constant
- « Repeat step »

5. When your program is ready save it from File → save method as.

### 3. Loading/unloading the sample

#### Manually:



-There are two covers you have to remove.

#### Or with autosampler:

- Place your sample in a numbered cell. (4)
- Click autosampler control.(5)



-Pick load/unload

If an error occurs while using the autosampler click autosampler control → reset.

(jatkuu)

## 4. Running the program

1. Click start to start the program. (Figure 6.)



Figure 6. Starting the program.

2. From toolbar click View→ instrument viewer to observe your measurement.
3. When the program is ready you can edit your results.
4. Wait until the end conditions are reached before unloading your sample.

## 5. After measurements

1. Remove your sample from the furnace.
2. Clean the area of the DSC.
3. DSC needs to be on for four hours after measurements before it can be turned off.

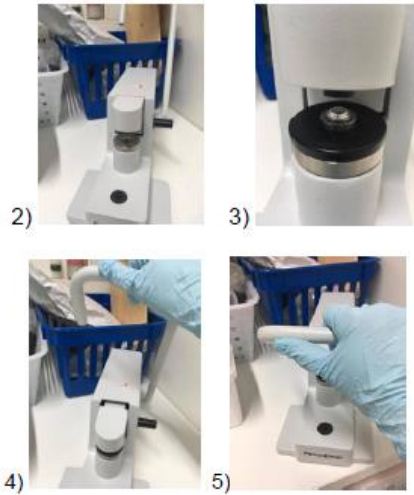
## Sample preparation

1. Weigh your sample into a sample pan. The mass of sample should be between 5 – 10 mg.
2. Bring your sample + pan + cover to the press. The cover can be other pan if the sample size is large.
3. Attach the accessories to the press. (Figure 1.)



Figure 1. Press accessories.

4. Press your sample. (Figures 1 – 5.)





5. Remove the aluminum circle from the sample pan if the press did not do it. See from figure 6 what ready pan looks like.
6. Put a hole to the cover. This is done to prevent pressure building in the pan.

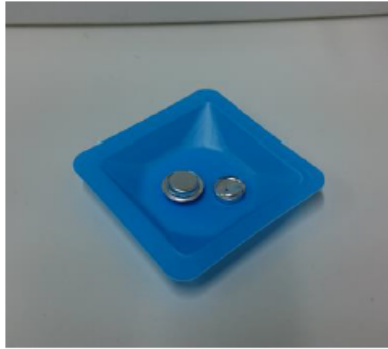


Figure 6. Ready pan (right).

## Calibrating the DSC

1. From pyris software toolbar click calibrate→calibrate instrument.
2. Click restore → all. It's necessary to have two compounds to calibrate the process, you always need to use indium and for the second one you can take indium or zinc.
3. Set the experimental and measured melting points to the theoretical value. (Figure 1.)

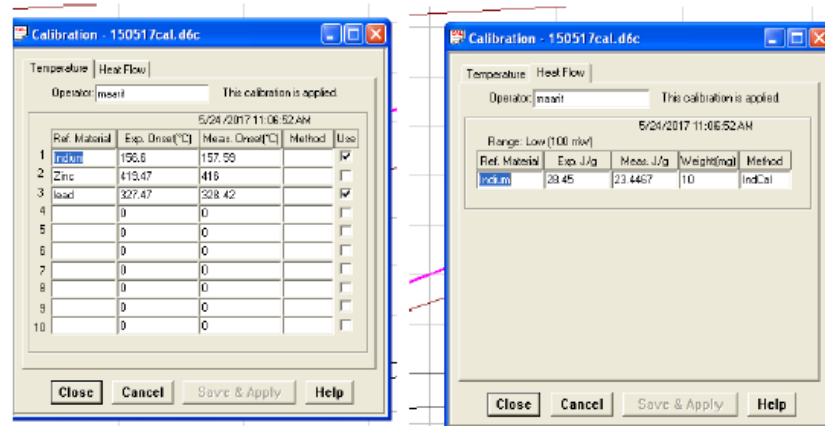


Figure 1. Calibration window.

4. Before you do your measurements close the calibration windows. After that, do your measurements of indium first then zinc and note the onset temperature and the heat flow in every case.
5. Set the heat flow values to the theoretical values from the heat flow part of the calibration window.
6. Save and apply your calibration. Name your calibration. (example: 080517)
7. After saving the calibration window reads calibration is applied.

2(3)

8. Open method or create a method for your calibration sample.
9. Run your calibration samples. Open the calibration window. Read the melting points from the onset –values. (Figure 2.)

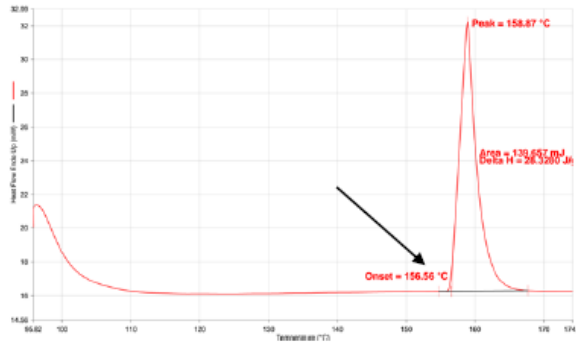


Figure 2. Calibration curve of indium.

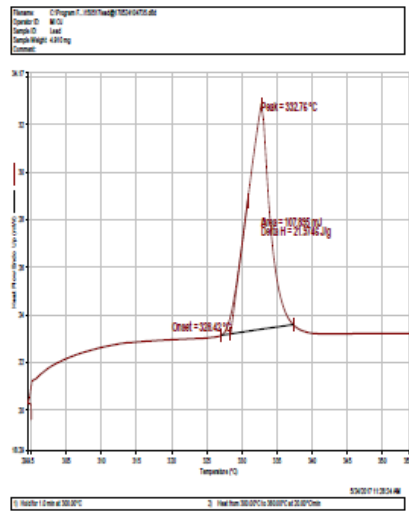


Figure 3. Calibration curve of Lead

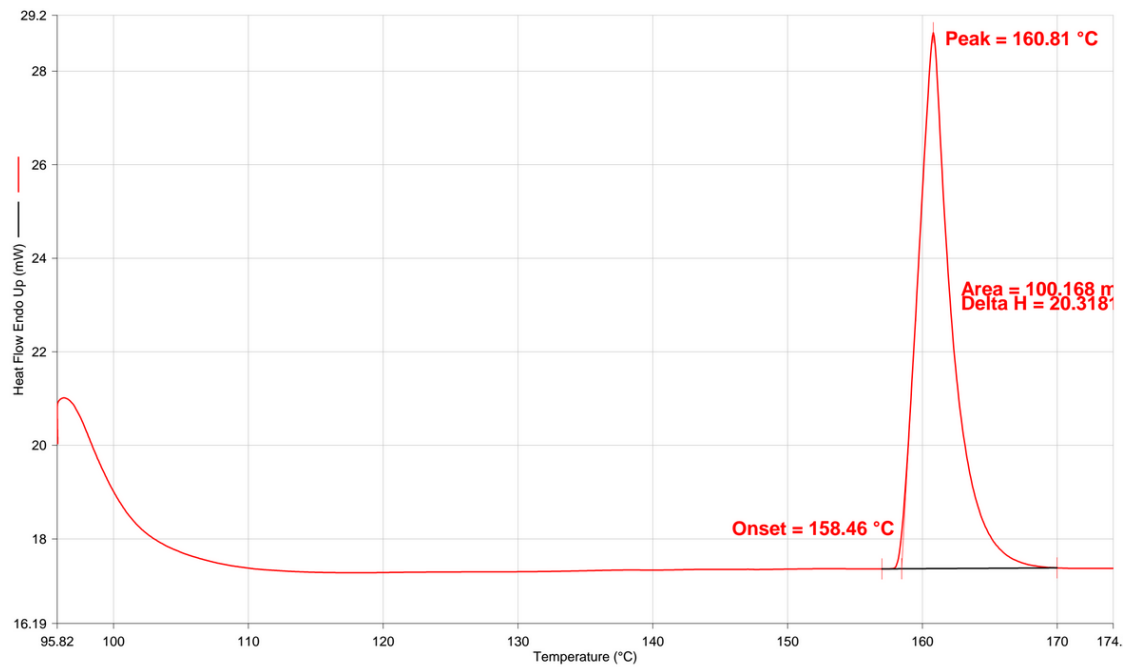
10. Then, return to the toolbar calibrate → calibrate instrument. In the figure 1, you have to change the column meas onset by your experimental values. You also do the same for the heat flow by changing the column meas with your experimental data.

(jatkuu)

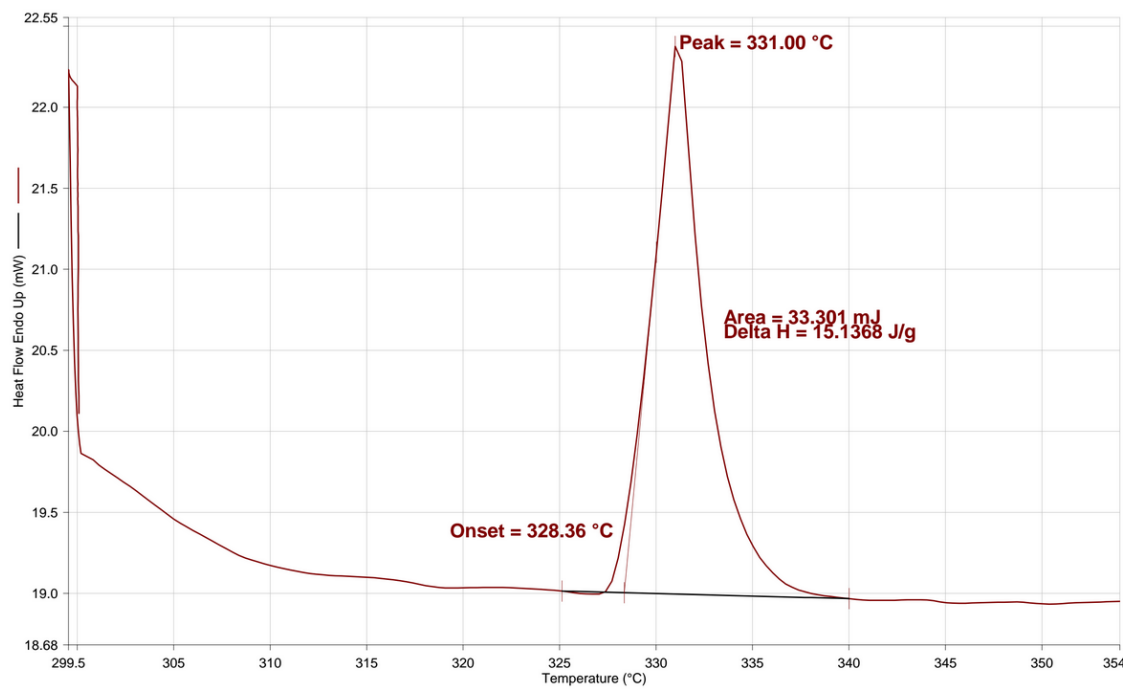
11. Change the meas. onset values to the measured ones. Do the same thing with heat flow of one sample.
12. Save and apply your corrected values and close that window.
13. Run the sample you took the heat flow from to check your calibration.

## Liite 5. Tuloksia kalibroinnista

1(2)

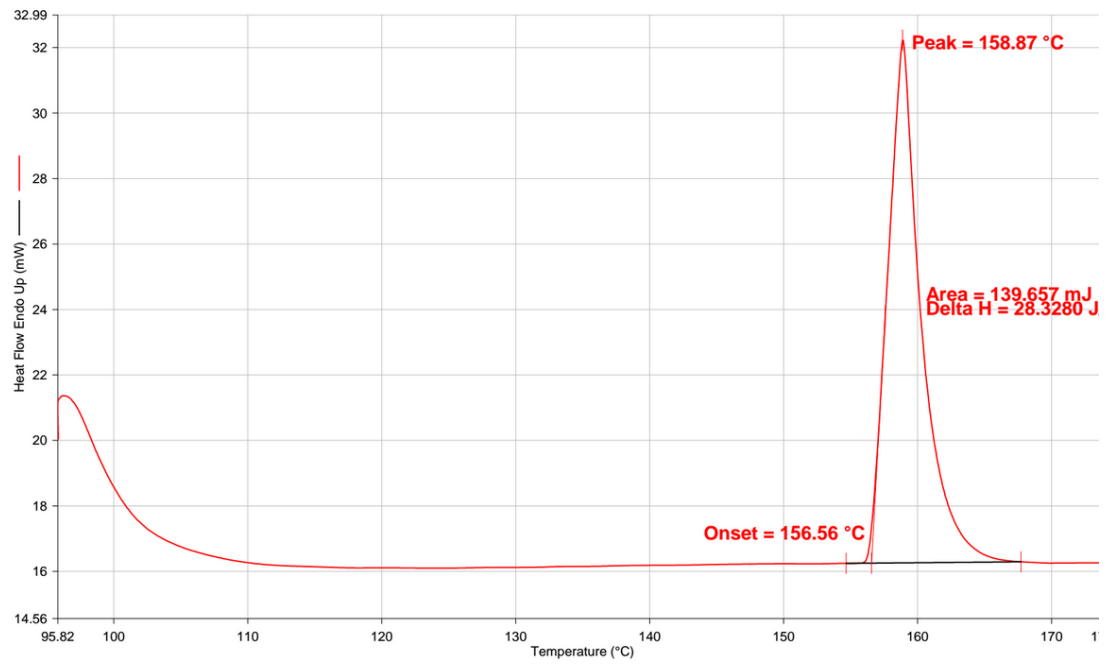


Kuvio 1. Indium kalibrointi mittaus



Kuvio 2. Lyijy kalibrointi mittaus

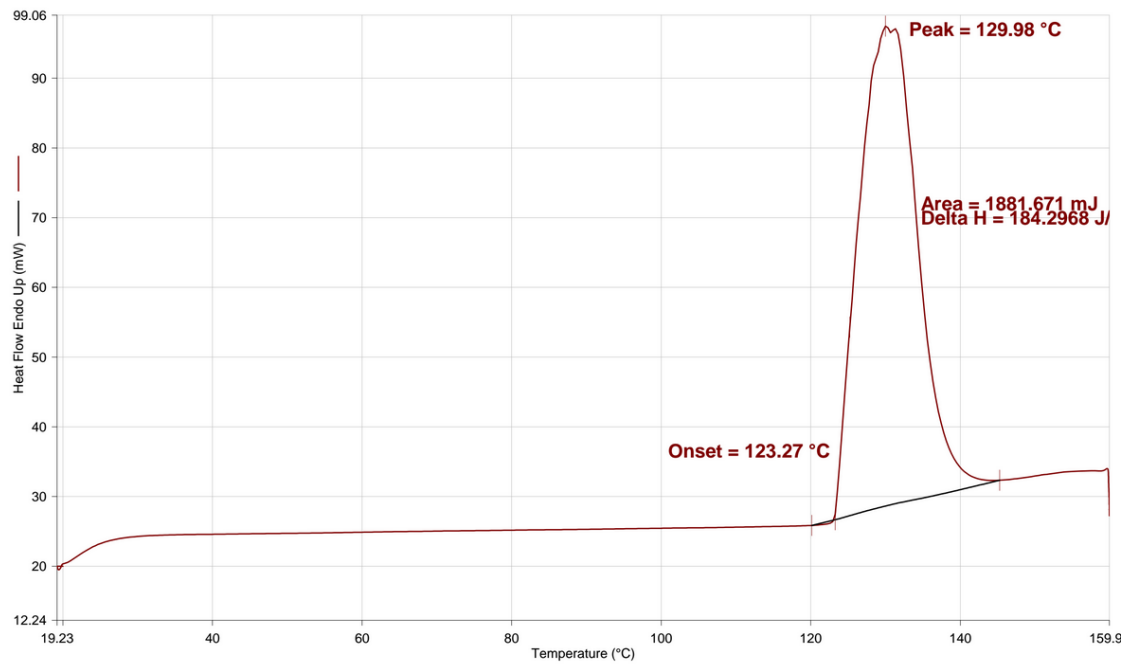
(jatkuu)



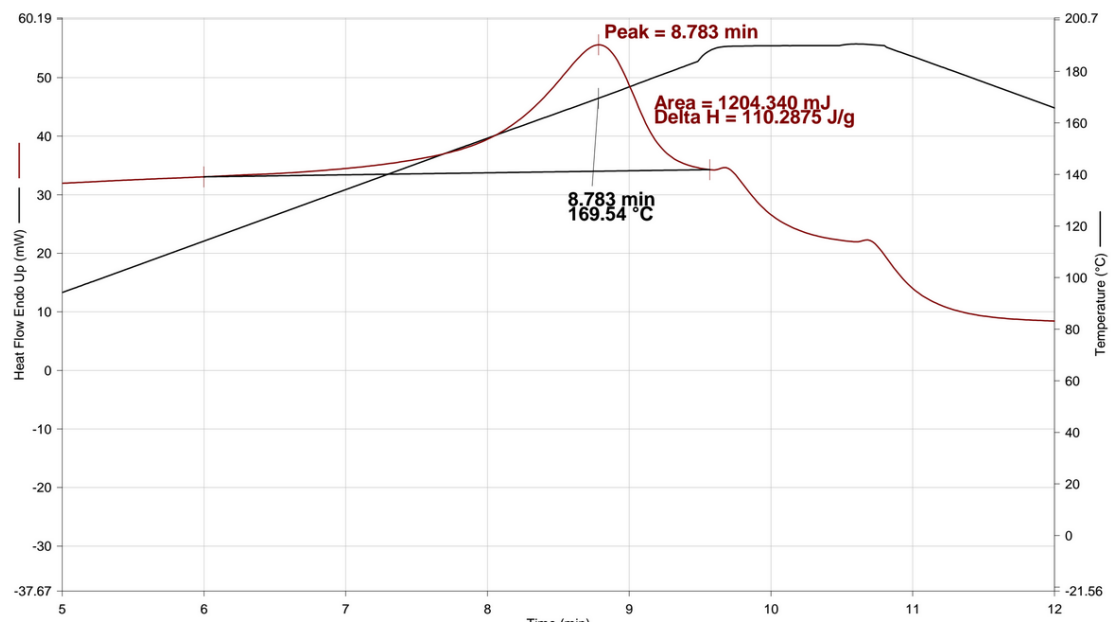
Kuvio 3. Kalibroinnintarkistus indiumilla

## Liite 6. Tuloksia laboratoriotyön kokeilusta

1(3)



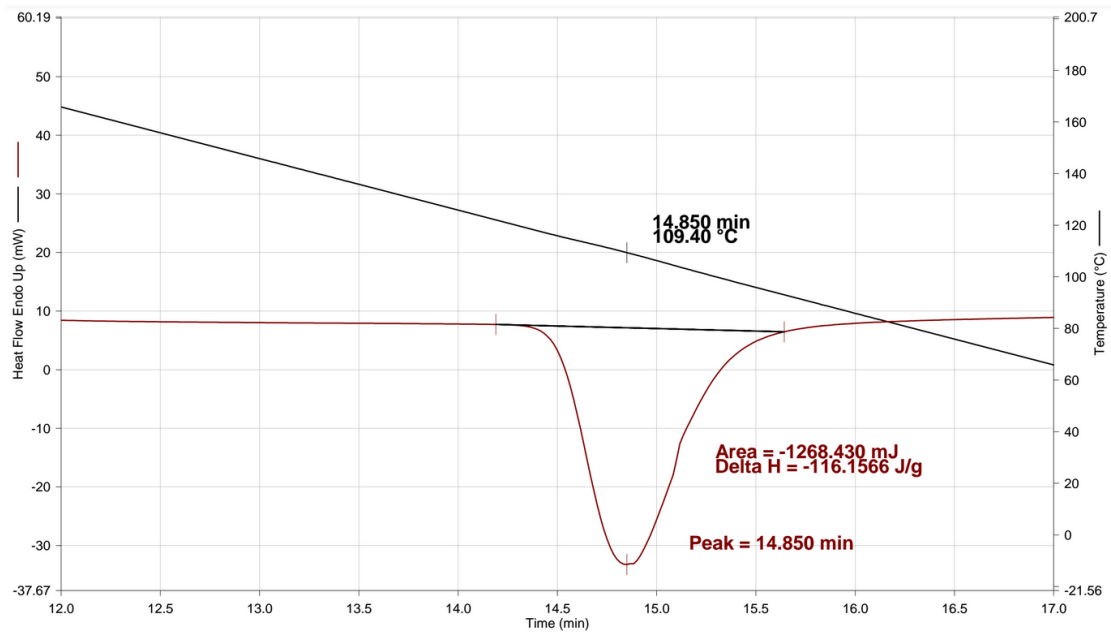
Kuvio 1. Bentsoehapon sulamiskäyrä



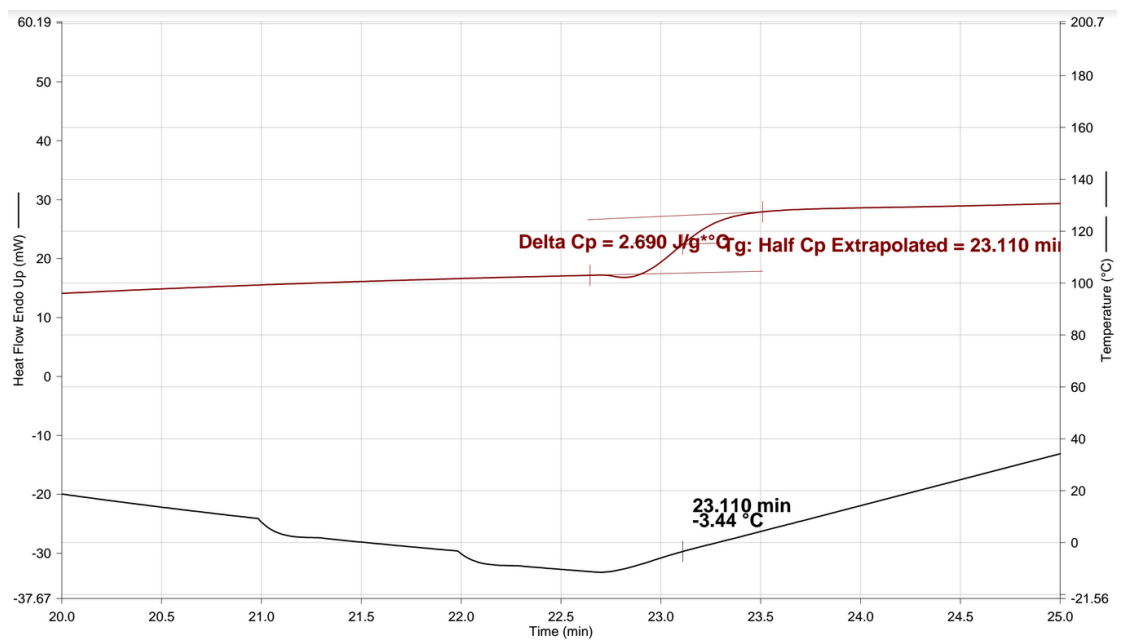
Kuvio 2. Polypropeenin 1. sulaminen

(jatkuu)

2(3)



Kuvio 3. Polypropeenin uudelleenkiteytyminen

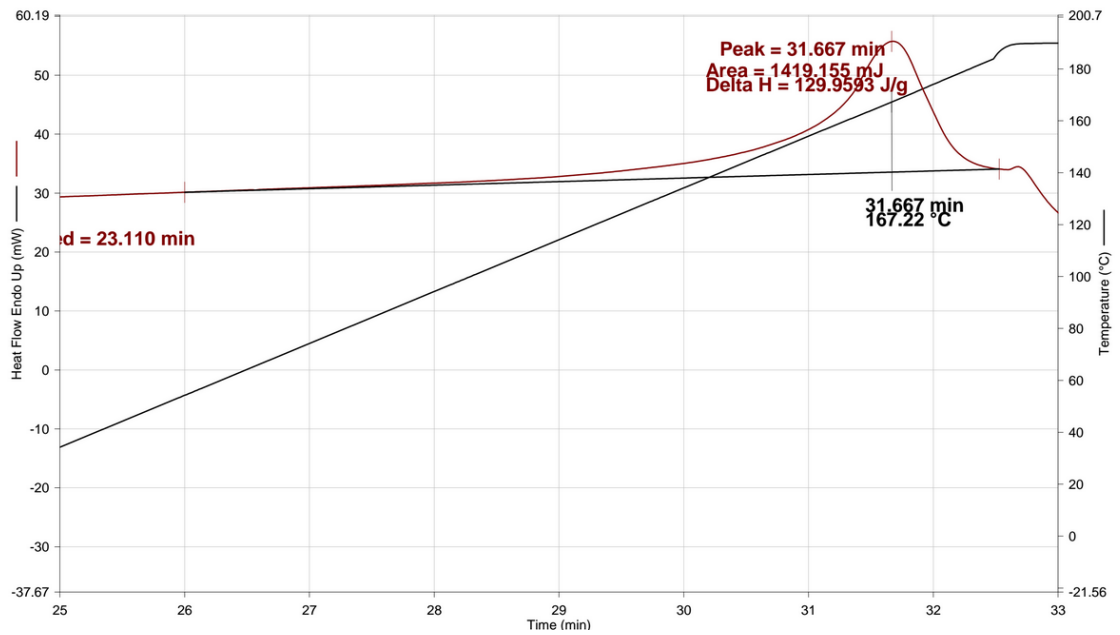


Kuvio 4. Polypropeenin lasisiirtymä

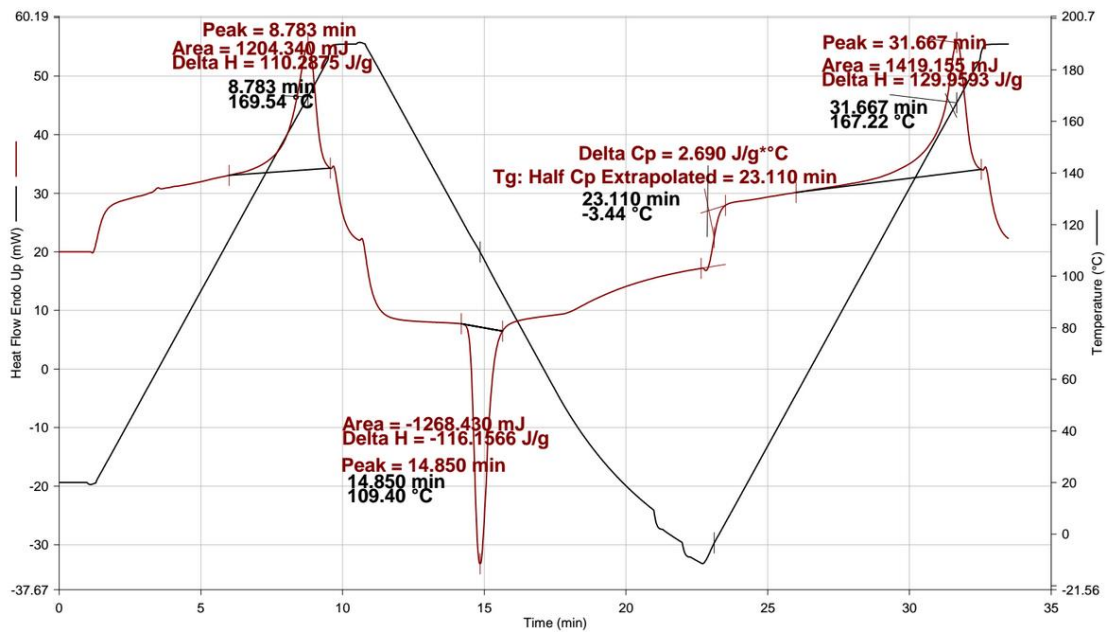
(jatkuu)



3(3)



Kuvio 4. Polypropeenin 2. sulaminen



Kuvio 5. Polypropeeni mittauksen koko ohjelma