

Experimentellt bestämmande av glasövergångstemperaturen för polyetylenoxid med DTA och hydrerat Nafion med DSC

Jonatan Haraldsson jonhara
Oscar Lindberg oscarlin

Program: Teknisk Fysik.

Kurs: Experimentell fysik 2, TIF091/TIF096.

Sammandrag

Den här rapporten syftar till att presentera teoretisk bakgrund, metod och resultat då glasövergångstemperaturen för polymeren polyetylenoxid (PEO, $600\,000\text{ g mol}^{-1}$) och hydrerat Nafion 117[©] bestämdes med differentiell termisk analys (DTA) respektive differentiell svepkalorimetri (DSC). En glasövergång är en övergång som inte inbegriper en latent värme och som karaktäriseras av att materialet går från glasartat till gummiartat vid en viss temperatur T_g . DTA och DSC är två viktiga termiska analysmetoder som ger kurvor i ΔT - T - respektive ΔQ - T -diagram genom vilka T_g kan bestämmas. För PEO erhölls glasövergångstemperaturen $T_g = -77,4^\circ\text{C} \pm 3,9^\circ\text{C}$, där den största felkällan sannolikt var bristande kontakt mellan termoelement och material. Vid bestämmandet av glasövergångstemperaturen för Nafion erhölls resultatet $T_g \approx 151^\circ\text{C}$ oavsett nivå av hydrering. Den största felkällan här var att hydreringen skedde under för kort tid och att Nafionet därför inte hann absorbera tillräckligt mycket vatten för att T_g skulle påverkas.

Innehåll

1	Introduktion	1
2	Teori	1
2.1	Differentiell termisk analys (DTA)	1
2.2	Differentiell svepkalorimetri (DSC)	2
3	Försöksuppställning och metod	2
3.1	Mätning av T_g för PEO med DTA	2
3.2	Mätning av T_g för hydrerat Nafion® med DSC	3
4	Resultat och diskussion	4
4.1	Mätning av T_g för PEO med DTA	4
4.2	Mätning av T_g för hydrerat Nafion® med DSC	5
A	Källkod LabView	9
B	Utrustningsförteckning	9
C	Laborationslogg	10

1 Introduktion

Termisk analys är en samling mätmetoder, där materialparametrar och andra materialegenskapers temperaturberoende studeras. Metoderna har en central roll inom materialvetenskap och de skiljer sig åt beroende på vilken materialparameter eller materialegenskap som ska studeras. Två viktiga termiska analysmetoder är DTA (differentiell termisk analys) och DSC (differentiell svepkalorimetri), vilka båda bland annat kan ge information om ett materials fasövergångstemperaturer. För polymerer är glasövergångstemperaturen – temperaturen då polymeren går från gummi- till glasartad – en central parameter för att välja rätt polymer till rätt tillämpning. En vanlig polymer med tillämpningar inom exempelvis medicin- och elektronikindustrin, men som också används för att konservera det gamla träskrovet på *Regalskeppet Vasa* är polyetylenoxid (PEO) [1]. En annan intressant polymer är den protonledande polymeren Nafion 117[®], vilken exempelvis kan användas som elektrolyt i bränsleceller. God kännedom om hur fukthalt påverkar elektrolytens glasövergångstemperatur är viktigt för att kunna designa en bränslecell med hög prestanda; något som undersökts i [2].

I denna rapport presenteras teoretisk bakgrund, metod och resultat, då DTA användes för att bestämma glasövergångstemperaturen för polyetylenoxid (PEO). Vidare användes DSC för att bestämma hur glasövergångstemperaturen för Nafion 117[®] påverkas då Nafionets fukthalt varieras.

2 Teori

En glasövergång är en gradvis och reversibel förändring i en amorf polymer, eller i amorfa områden hos en delkristallin polymer, där materialet går från glasartat till gummiartat. Förändringen inträffar vid glastemperaturen, T_g , då polymererna börjar röra sig segmentvis från ett tidigare ”infruset” läge [3]. Övergången inbegriper ingen latent värme och kan därför beskrivas som en andra ordningens fasövergång.

2.1 Differentiell termisk analys (DTA)

I mätmetoden differentiell termisk analys (DTA) analyseras skillnaden i specifik värmekapacitet, c , mellan ett prov och en referens, som båda genomgår identiska termiska förlopp. Vanligen värmes eller kyls provet och referensen i konstant takt samtidigt som temperaturerna loggas som funktion av tid. En förändring av provmaterialets struktur bidrar till att en ökad mängd tillförd energi krävs och således föskjuts materialens relativa temperaturer. Detta kan åskådliggöras med en DTA-kurva (ΔT -T-diagram), där den relativta temperaturen ΔT plottas som funktion av den absoluta temperaturen T . Eftersom glasövergångar inte innefattar någon latent värme, uppvisar en DTA-kurva vid en glasövergång inte någon topp som vid en första ordningens fasövergång. Istället sker en förskjutning i DTA-kurvans baslinje, då den specifika värmekapaciteten förändras för ämnet som genomgår glasövergång [4].

I laborationen undersöktes glasövergångstemperaturen för polyetylenoxid (PEO) med molmassan $M = 600\,000 \text{ g mol}^{-1}$ och formeln $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$.

2.2 Differentiell svepkalorimetri (DSC)

Differentiell svepkalorimetri (DSC) är en mätmetod som liknar DTA. I denna metod mäts skillnaden i mängden värme som krävs för att öka temperaturen på ett prov och en referens som funktion av temperaturen. Både provet och referensen hålls vid nästan samma temperatur under försöket. Resultatet av ett DSC-experiment är en DSC-kurva (ΔQ - T -diagram), där skillnaden i tillförd värme ΔQ är en funktion av temperaturen T . Vid en glasövergång syns en förskjutning i DSC-kurvans baslinje, då provets värmekapacitet förändras.

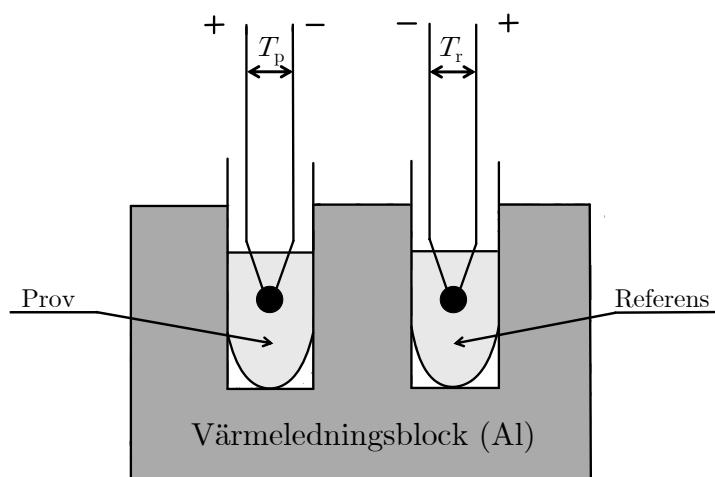
I laborationen undersöktes hur glasövergångstemperaturen för Nafion 117[©] påverkas då dess fukthalt, α , varieras.

3 Försöksuppställning och metod

I följande avsnitt presenteras metoderna för att bestämma T_g hos PEO med DTA samt Nafion med DSC. Se bilaga B för fullständig utrustningsförteckning.

3.1 Mätning av T_g för PEO med DTA

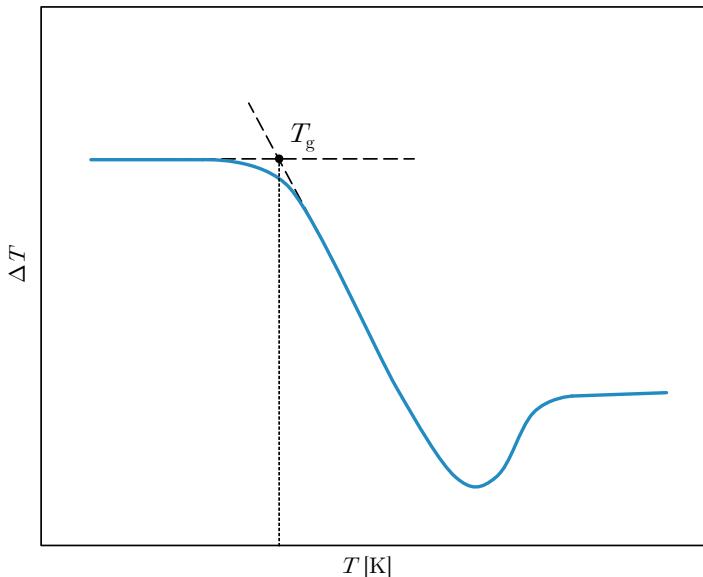
I figur 1 presenteras försöksuppställningen då DTA användes för att bestämma PEO:s glasövergångstemperatur. Uppställningen bestod av två termoelement av typ T, där den ena kopplats till provet (PEO) och den andra till referensmaterialet (aluminiumoxid [Al_2O_3]). Vidare är de två materialen nedsänkta i ett värmeledningsblock, vars temperatur kunde styras med en värmeprob driven av en likspänningsskälla (*Velleman PS613*). För att underlätta nedkyllning samt för att förhindra att materialet värmdes upp för snabbt placerades värmeledningsblocket i metallkärl omslutet av frigolit. Provets och referensens temperatur, T_p respektive T_r , mättes mot 0 °C-isvatten med digitala multimeterar (*HP 34401A*), som med GPIB-anslutning kopplats till en dator med analysprogramvaran *LabView* (källkod återfinns i bilaga A).



Figur 1: Figuren visar en skiss över försöksuppställningen, vilken utgjordes av ett värmelämningsblock i aluminium, ett prov och en referens samt två termoelement för temperaturmätning. Temperaturen T_r avser temperaturen för referensen medan T_p är temperaturen för provet. Värmelämningsblocket var försett med en invändig värmeprob som distribuerade värmen jämnt över materialen.

Inledningsvis anpassades konverteringstabellen i [5] i intervallet -115°C till -35°C till ett tredjegradspolynom i Microsoft Excel. Omvandlingspolynomet användes sedan i LabView för att i realtid kunna följa temperaturerna på prov- och referensmaterialet, men också för att kunna omvandla spänningarna i exporterad data till temperatur och bestämma T_g .

Efter att uppställningen byggts upp, vägdes (våg: *Ohaus Corporation Pa224C*) två lika delar prov- och referensmaterial och efter det placerades dessa i sina avsedda hållare i värmeledningsblocket. Värmeledningsblocket med materialen lades sedan i isoleringskärlet av frigolit. Samtliga mätningar inleddes med att tillföra flytande kväve ($\text{N}_2\ell$) till metallkoppen tills dess att materialen nått en temperatur på -110°C . Därefter startades strömmen till värmeproben och med LabView-programmet avlästes temperaturerna T_p och T_r två gånger per sekund. Då referensmaterialets temperatur höjts till $\sim -30^{\circ}\text{C}$ avbröts experimentet och mätdata över spänningarna exporterades från LabView till Microsoft Excel. För att bestämma glasövergångstemperaturen plottades $\Delta T = T_r - T_p$ mot T_r och sedan lokaliseras en ”dipp” i DTA-kurvan. Glasövergångstemperaturen bestämdes grafiskt enligt figur 2 genom att göra linjära anpassningar i Python. Proceduren upprepades och T_g erhölls sedan som medelvärdet av flera körningars resultat.



Figur 2: Figuren visar en inzoomad skiss av en DTA-kurva vid en glasövergång. T_g bestämdes som skärningen mellan de två tangentlinjerna som ritats ut. Notera att detta endast är en skiss.

3.2 Mätning av T_g för hydrerat Nafion[®] med DSC

Under experimentet användes mätinstrumentet *TA Instruments Q20* tillsammans med tillhörande mjukvara på en dator. Till instrumentet fanns en standardbehållare och ett standardlock – *standard pan* och *standard lid* – vilka användes för att kapsla in Nafion-provet under mätningen.

Inledningsvis bestämdes T_g för ett prov Nafion med känd massa och med fukthalt $\alpha = 0\%$ genom att svepa temperaturen från rumstemperatur, 25°C , upp till $\sim 200^{\circ}\text{C}$ med hastigheten $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Från den erhållna DSC-kurvan, i vilken värmeförflyttningen Q plottades mot absoluta temperaturen T , bestämdes T_g grafiskt. Hydrering av Nafion-provet gjordes

genom att lägga provet i avjoniserat vatten under ~ 30 min och fukthalten, α , bestämdes genom att väga Nafion-provet (våg: *Mettler Toledo Balance XPR603SDR/A*) innan och efter hydreringen. För att säkerställa att mätningarna blev korrekta genomfördes två olika kalibreringar enligt DSC-mjukvaras föreslagna *Calibration Wizard*.

4 Resultat och diskussion

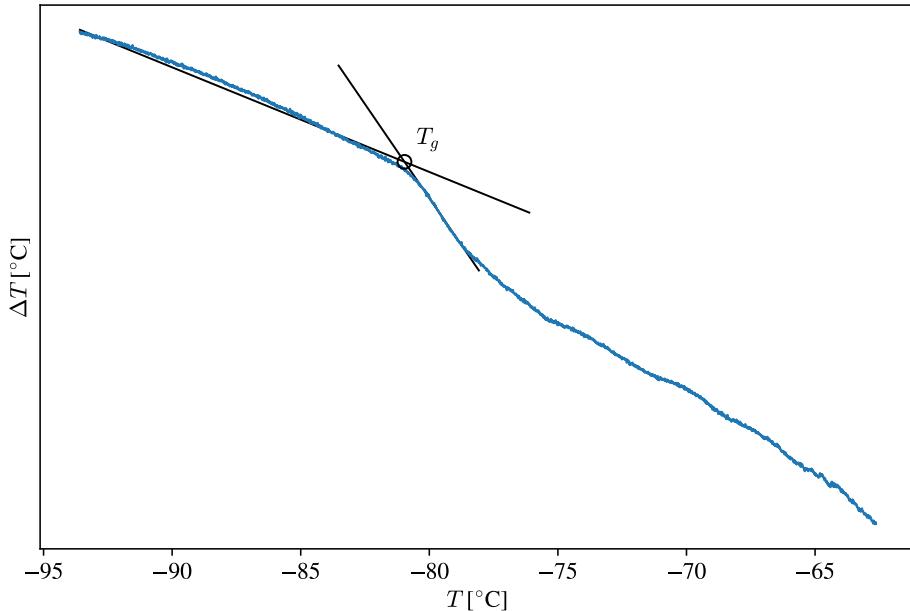
I följande avsnitt presenteras laborationens resultat samt tillhörande diskussion.

4.1 Mätning av T_g för PEO med DTA

Anpassningen i Microsoft Excel av omvandlingstabellen [5] i intervallet -115°C till -35°C gav omvandlingspolynomet

$$T(u) = 0,2279u^3 + 0,3943u^2 + 26,97u + 1,077, \quad (1)$$

där T är temperatur i $^{\circ}\text{C}$ och u är spänning i mV. Korrelationsfaktorn blev mycket nära 1, vilket tyder på att anpassningen är god. Ett rimligt antagande är således att fel i omvandlingen från spänning till temperatur har en försumbar påverkan på resultatet i jämförelse med andra felkällor.



Figur 3: Figuren visar en DTA-kurva med temperaturskillnaden mellan prov och referens som funktion av referensens temperatur. De svarta linjerna är linjära anpassningar för olika lutningar i grafen. Glastemperaturen, T_g , bestäms som linjernas skärningspunkt.

I figur 3 presenteras resultaten från en av mätningarna med DTA-uppställningen. I grafen kan en skiftning av kurvans lutning lokaliseras kring -80°C och T_g bestämdes sedan som skärningen mellan de två anpassade linjerna. En liknande analys gjordes för övriga tre mätningar och från det erhölls $T_g = -77,4^{\circ}\text{C} \pm 3,9^{\circ}\text{C}$, där T_g är medelvärdet och felet ges av standardavvikelsen.

En begränsning i uppställningen, som gjorde det svårt att hålla provets och referensens massa lika, var materialbehållarnas storlek. Eftersom referensen (aluminiumoxid Al_2O_3) har högre densitet än PEO motsvarade en full behållare med PEO endast några korn av Al_2O_3 . En konsekvens av detta var att kontakten mellan termoelement och material i referensbehållaren blev bristfällig och det kan i sin tur kan ha gett felaktiga mätvärden på T_g . För att undvika bristande kontakt ökades massan så att $m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4m_{\text{PEO}}$, vilket dels kan vara en förklaring till att de erhållna DTA-kurvorna inte var horisontella och dels vara en faktor som bidrog till osäkerheter.

Om resultatet jämförs med tidigare uppmätta värden för PEO:s glasövergångstemperatur följer det att detta experiments resultat är något lägre. Exempelvis hävdar [6] att PEO med molmassan $M = 44 \text{ g mol}^{-1}$ har $T_g \approx -70^\circ\text{C}$ och vidare har det visats i [7] att ökad molmassa bidrar till att polymerers glasövergångstemperatur ökar. Mot den bakgrundens bör PEO med $M = 600\,000 \text{ g mol}^{-1}$ ha $T_g > -70^\circ\text{C}$, men det stämmer inte överens med resultatet för detta experiment. Att den uppmätta glasövergångstemperaturen blev något lägre skulle kunna förklaras av att massorna för prov och referens var olika och att referensens större massa gjorde att den kyldes något längsammare.

Ytterligare ett fenomen som påverkade möjligheten att göra korrekta spänningsmätningar var att isbadets temperatur successivt ökade under varje mätning. Vid mätningens start säkerställdes att isbadets temperatur var nära 0°C , men eftersom en mätning tog 30-40 min hann ibland temperaturen i isvattnet öka med någon grad. Att fylla på mer is under mätningen var heller inte ett alternativ på grund av uppställningens känslighet. Sammantaget gjorde detta att resultatet från vissa mätningar gav en parabel-formad DTA-kurva, där glasövergångens små skillnader i temperatur inte utmärkte sig.

4.2 Mätning av T_g för hydrerat Nafion[©] med DSC

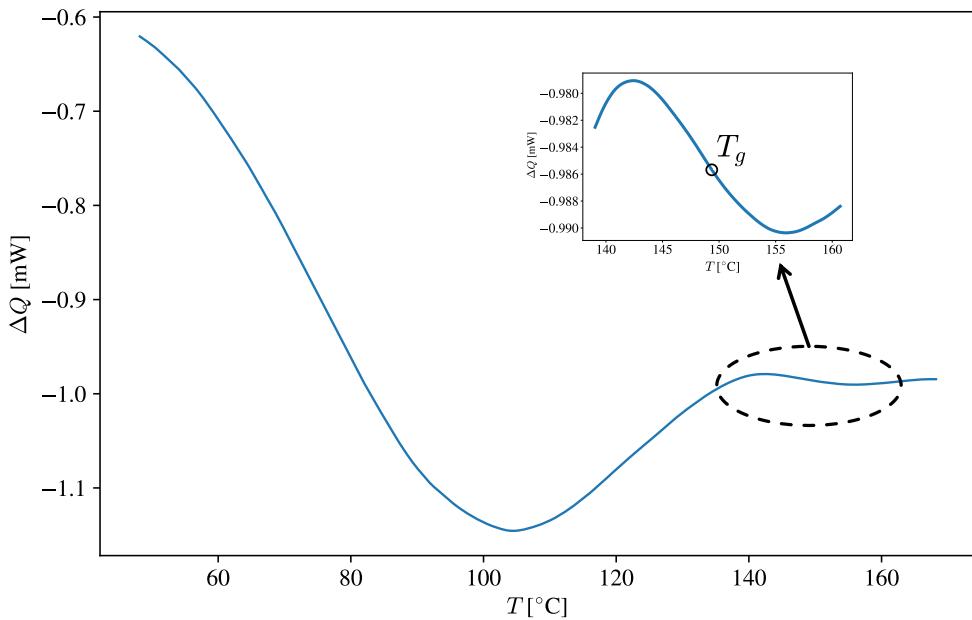
Resultatet från mätningar av T_g för Nafion117 med olika fukthalter, α , presenteras i tabell 1. DSC-kurvor för de olika värdena på α presenteras i figur 4 och 5.

Tabell 1: Tabell visar uppmätta värden på T_g med DSC för olika fukthalter α .

Glastemp. [$^\circ\text{C}$]	Fukthalt i procent
151,1 $^\circ\text{C}$	$\alpha = 0\%$
151,6 $^\circ\text{C}$	$\alpha = 8\%$
151,0 $^\circ\text{C}$	$\alpha = 12\%$

För $\alpha = 0\%$ togs flera mätningar och dessa hade en standardavvikelse på 2,4. Från resultatet är det svårt att dra något samband gällande hur fukthalten påverkar Nafion-provets glasövergångstemperatur. En anledning till detta skulle kunna bero på att för få mätningar har tagits eller att det var andra typer av termiska processer som gjorde det svårt att lokalisera glasövergången.

Jämfört med kurvan i figur 4 har kurvorna i figur 5 en betydligt mer framträdande nedåtgående topp som tyder på en endoterm process kring 100°C . En rimlig slutsats är att vattnet i det hydrerade Nafion-provet började koka och att det bidrog till en större entalpiförändring. En likande men något mindre endoterm entalpiförändring erhölls även då Nafion-provet var ohydrerat, vilket kan tyda på att det fanns viss mängd vatten trots att

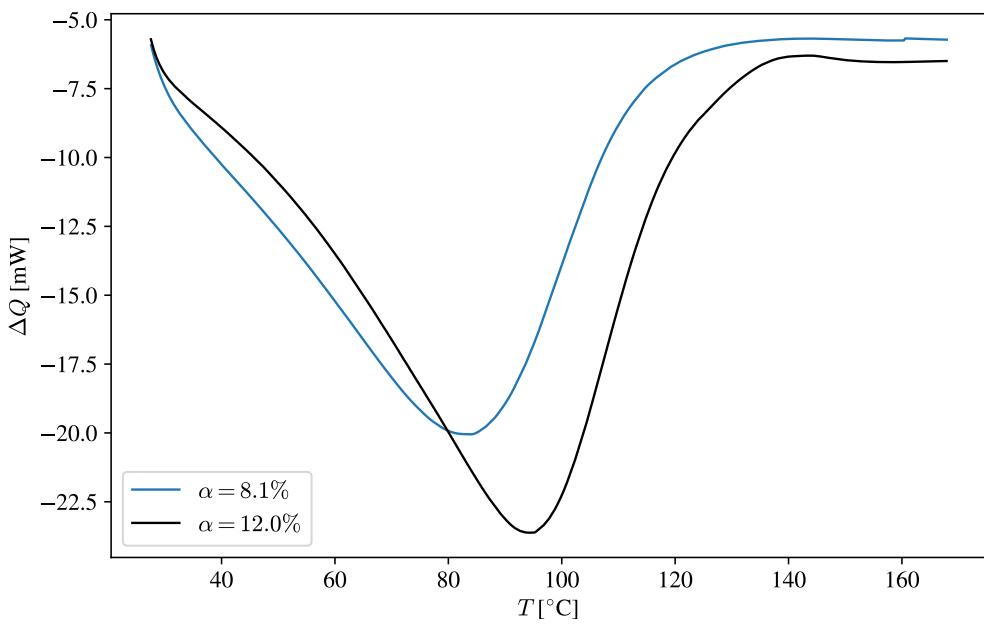


Figur 4: I figuren visas en DSC-kurve för Nafion med fukthalten $\alpha = 0\%$. Uppe i figurens högra hörn visas en inzoomad bild av DSC-kurvan samt en markering för $T_g = 149,2^\circ\text{C}$, vilken erhölls genom lutningens medelpunkt.

Nafion-provet ej hade blötlagts — se figur 4. I likande experiment som utförts av [2] torkades Nafion i en ugn med 80°C i 72 h för att säkerställa att inget vatten fanns kvar i provet. För att erhålla en tydligare DSC-kurve i framtida experiment rekommenderas således att på något sätt försöka torka Nafion-provet innan mätning. Ett annat förslag för att reducera effekterna av andra termiska processer är att genomlöpa DSC-cykeln flera gånger med samma Nafion-prov. Det bör göra att materialets termiska historik — förångning av vatten — inte påverkar DSC-kurvans utseende i samma utsträckning.

Ytterligare en rekommendation inför framtida experiment kan vara att låta Nafion-provet ligga i vatten under en längre tid än de 30 min som användes i detta experiment. Detta för att kunna få fler och framförallt högre värden på fukthalten i Nafion-provet. I ett experiment med hydrerat Nafion117 genomförda av [8] lades nafionmembran i avjoniserat vatten under 24 h vid hydrering.

Sammantaget kan en förklaring till att Nafionets glasövergångstemperatur inte förändrades vid hydrering vara att tiden för torkning och hydrering var otillräcklig. Det är möjligt att vattnet inte absorberades av Nafionet i tillräckligt stor utsträckning för att påverka T_g utan att det istället kokade bort vid 100°C .



Figur 5: I figuren visas två DSC-kurvor från Nafion med fukthalten $\alpha = 8\%$ respektive $\alpha = 12\%$. Från graferna bestämdes Nafion-provets glasövergångstemperatur på samma sätt som illustreras i figur 4. Från graferna följer det att en högre fukthalt ger en större endoterm process kring $100\text{ }^\circ\text{C}$. Att fukthalten påverkar glasövergångstemperaturen går däremot inte att fastslå.

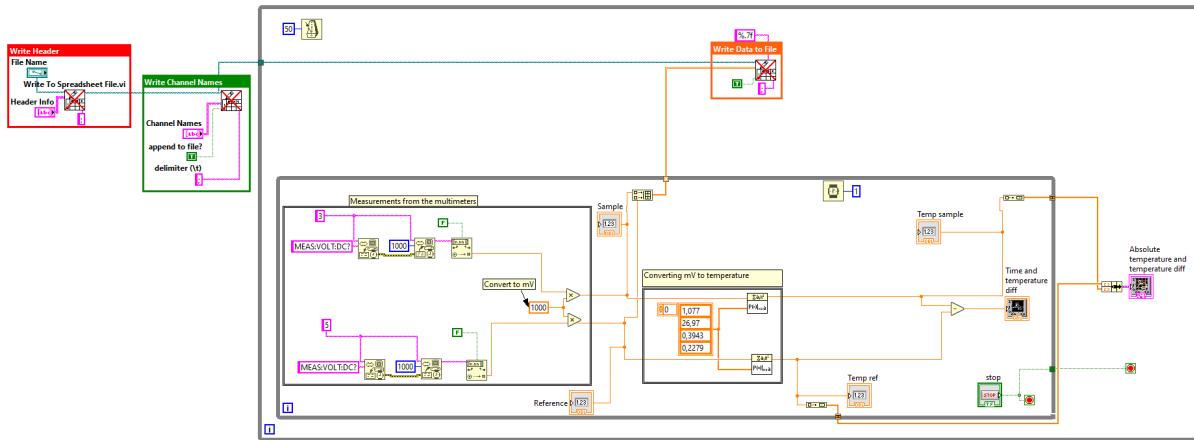
Referenser

- [1] Wikipedia, “Polyethylene glycol”, [Online]. Tillgänglig: https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_glycol, (Hämtad: 2022-11-03).
- [2] H.-Y. Jung och J. W. Kim, “Role of the glass transition temperature of Nafion 117 membrane in the preparation of the membrane electrode assembly in a direct methanol fuel cell (DMFC)”, *International Journal of Hydrogen Energy*, årg. 37, nr 17, s. 12 580–12 585, 2012, DOI: [10.1016/j.ijhydene.2012.05.121](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.05.121).
- [3] Nationalencyklopedin, “Glasövergång”, [Online]. Tillgänglig: <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/1%C3%A5ng/glas%C3%B6verg%C3%A5ng>, (Hämtad: 2022-10-31).
- [4] J. Keavney och E. Eberlin, “The determination of glass transition temperatures by differential thermal analysis”, *Journal of Applied Polymer Science*, årg. 3, nr 7, s. 47–53, 1960, DOI: [10.1002/app.1960.070030706](https://doi.org/10.1002/app.1960.070030706).
- [5] REOTEMP Instrument Corporation, “Type K Thermocouple Reference Table”, 2011. [Online]. Tillgänglig: <https://www.thermocoupleinfo.com/type-k-thermocouple.htm>, (Hämtad: 2022-11-02).
- [6] Polemère database, “Poly(ethylene glycol)”, 2015. [Online]. Tillgänglig: <https://polymerdatabase.com/polymers/polyethyleneglycol.html>, (Hämtad: 2022-12-03).
- [7] V. Novikov och E. Rössler, “Correlation between glass transition temperature and molecular mass in non-polymeric and polymer glass formers”, *Polymer*, årg. 54, nr 26, s. 6987–6991, 2013, DOI: [10.1016/j.polymer.2013.11.002](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.11.002).
- [8] S. Mondal, S. Soam och P. Kundu, “Reduction of methanol crossover and improved electrical efficiency in direct methanol fuel cell by the formation of a thin layer on Nafion 117 membrane: Effect of dip-coating of a blend of sulphonated PVdF-co-HFP and PBI”, *Journal of Membrane Science*, årg. 474, s. 140–147, jan. 2015. DOI: [10.1016/j.memsci.2014.09.023](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.023).

Bilagor

A Källkod LabView

Koden som användes för att mäta spänningarna från termoelementen presenteras i figur 6. Den delen av koden som exporterar mätvärdena som .csv är tagen från <https://forums.ni.com/t5/Example-Code/Write-Continuous-Data-to-Spreadsheet-CSV-with-Headers/ta-p/3508555>.



Figur 6: I figuren visas koden som användes för att mäta spänningarna till termoelementen.

B Utrustningsförteckning

Tabell 2: Utrustningsförteckning.

Antal	Utrustning
1	Mätdator med GPIB, RS232, LabView
1	Spänningsaggregat Philips PE 1539
2	Digital multimeter HP 34401A
1	Differentiell svepkalorimeter, TA Instruments Q20, inkl tillbehör
1	Metallblock och värmare för DTA-uppställning
2	Termoelement Typ K
1	Våg VWR SE 2201
1	Termometer
1	Ismaskin Icematic N21S
X	PEO (polyetylenoxid), molmassa $600\ 000\ \text{g mol}^{-1}$
X	Aluminiumoxid (referensmaterial för DTA)
X	Nafion 117

C Laborationslogg

Bestämmande av glasövergångstemperatur för PEO och Nafion

Lablogg | Termodynamik

Jonatan Haraldsson

Oscar Lindberg

Uppstart 2022-11-15 kl. 11:00

Genomgång av labutrustning och vi har även börjat plocka fram viss del av utrustningen. Vi kommer behöva skriva en LabView-kod för multimeterarna samt för spänningskällan till värmeproben. Detta börjar vi med nu. Vi får inget liv i spänningskällan AX322 så vi byter till en PS613 istället.

Vi funderar även på hur vi ska koppla termoelementen via isbadet...

För att säkerställa att multimeterarna och programkoden fungerar som de ska provar vi att mäta spänningen över en känd resistor. Programmen verkar fungera. Det vi funderar på nu är hur vi kan exportera LabView-datan till .csv-fil för att kunna göra vidare analys med Python. Vi hittade en fritt nedladdningsbar exempelkod på <https://forums.ni.com/t5/Example-Code/Write-Continuous-Data-to-Spreadsheet-CSV-with-Headers/ta-p/3508555> som vi planerar att anpassa till vårt program. För delen är att man direkt kan se resultatet i Excel.

Vi tar en lunchpaus 13:20

Åter efter lunch: 13:45

Vi har fått programmet att fungera och det fungerar att exportera resultatet som .csv. vid 14:30 börjar vi koppla upp uppställningen.

Ismaskinen som ska vara vår kalla referens till termoelementen verkar inte fungera. Vi har kallat på hjälp och labhandledaren ska nu starta igång den.

För att lösa kopplingen i isbadet kommer vi löda ihop termoelementen med kopparsladdar, vilka vi sedan ansluter till multimetern.

Vi har även provat att mäta direkt på flytande kväve för att se hur spänningen ser ut från termoelementen. Spänningen går upp till ungefär -6.6 mV, vilket är något för högt men vi antar att det beror på vår felaktiga referenstemperatur på 23°C.

Nu väntar lödning och att fixa klart konverteringen till grader från volt. Detta kommer vi göra genom att anpassa datan i tabellen till en kurva som ser ut att matcha tabellen bra. Mellan temperaturerna -196°C och 0°C stämmer tabellens värden ganska bra överens med en tredjegradskurva. Detta kommer vi använda för att konvertera mellan spänning och temperatur. $(0,4097x^3 + 1,5475x^2 + 28,665x + 1,1473)$

I Labview har koden uppdaterats till vi kommer exportera mätvärdena för spänning över provet och över referensen.

I Labview konverteras spänningen till temperatur med hjälp av interpolationspolynom grad tre. Vi har även testat att mäta temperaturen av flytande kväve mot luften och då erhåller vi -220°C, vilket inte är helt off.

Vidare har lödningen gjorts och kablarna kommer lindas kring en kylfläns och sedan sänks allt ner i isvattnet. Detta för att kablarna ska hållas under vattnet. Håller tummarna för att ismaskinen fungerar i morgon. Hemgång 18:45!!

Uppstart dag 2 16/11 09:00

Ismaskinen var varm och det fanns ingen is där... vi har kontaktat labassistenten och det verkar som att han eventuellt kan fixa is på ett annat sätt. Vi håller tummarna för det, annars hoppas vi kunna få en genomgång av DSC:n och att vi kan starta igång med den.

Det verkar som att labassistenten kan fixa fram lite is. I väntan på detta har vi förberett för mätning genom att hälla upp preparaten i ämnenas hållare. Vi kunde inte hitta en våg med tillräckligt hög precision och därav fylldes hållarna till max.

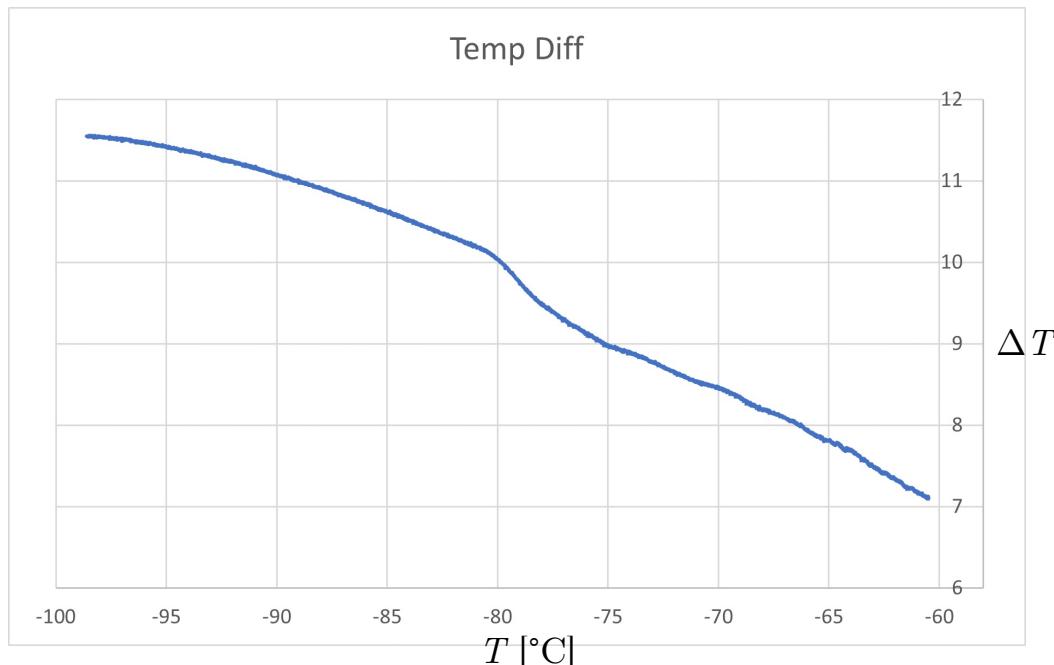
Vi har fått en genomgång av DSC:n och då fann vi en våg med högre precision som vi skulle kunna använda i DTA-experimentet.

Nu väntar provkörning av DTA. Här är syftet att se hur utrustningen fungerar och om det är något som vi behöver fixa inför de riktiga mätningarna. Vi har hällt på is och när vi mäter mot luft blir det mellan 20-21°C, vilket är bra.

Testkörning: kl.11

Vi har fyllt isbadet med vatten och is och med en sticktermometer kan vi mäta +0,3°C. Därefter hällde vi på flytande kväve och lät temperaturerna för materialen gå till ungefär -120°C. En spänning på 5,0 V och ström 0,37 A tillfördes sedan proven och temperaturerna för materialen ökar. I Labview loggas spänningarna och i realtid kan vi se vilken temperatur materialen har samt vad en plot över temperaturdifferensen som funktion av tid. Mätningen avbröts när provets temperatur nådde -30C och data från mätningen analyseras med excel.

Mätningen tog ungefär en timme att köra och resultatet visas i grafen nedan.



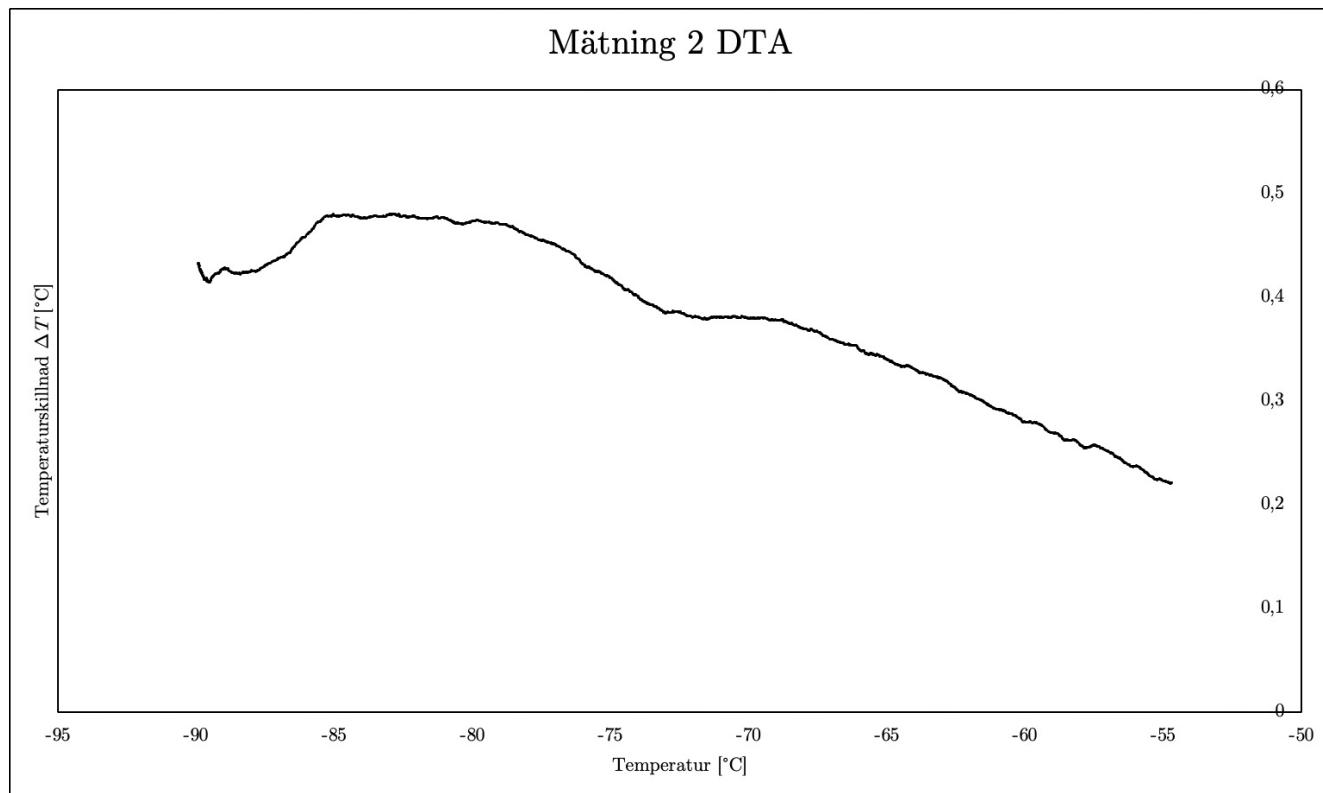
Det vi kan se är någon form av ändring kring -80 °C, vilken skulle kunna vara glasövergången. Att grafen inte är konstant utan har en lutning skulle kunna bero på att materialen har olika massa och att värmekapaciteterna skiljer sig. Inför nästa körning kommer vi väga upp materialen mycket noggrannare med *Ohaus*-vågen som fanns att tillgå. Vi kommer även att kyla materialet till ungefär -100 °C istället för -120 °C och sedan värmer vi det lite snabbare genom att tillföra mer ström till värmeproben. För att ytterligare snabba på processen skulle vi kunna köra från -100 °C till -60 °C. För att säkerställa att termoelementen ligger på samma ställe i båda behållarna kommer vi tejpa fast dessa.

Körning nr 2 kl.13:15.

Vi har vägt upp c:a 400 mg av varje material. Eftersom vi kommer göra mätningen i ett mindre intervall görs även anpassningen mellan mV och °C mindre. En anpassning mellan -35 °C och -115 °C gav ekvationen $T = 0,2279 U^3 + 0,3943 U^2 + 26,97U + 1,077$, där U är spänning i mV.

Proverna har kylts till -93 °C och nu tillför vi strömmen 0,6A och 8V till proben. Det vi kan se är att skillnaderna mellan provets och referensens temperatur är nästan noll grader, vilket kan vara lite oroväckande. Vi provar och ser vad vi får!!

Vi fick följande kurva efter andra körningen:

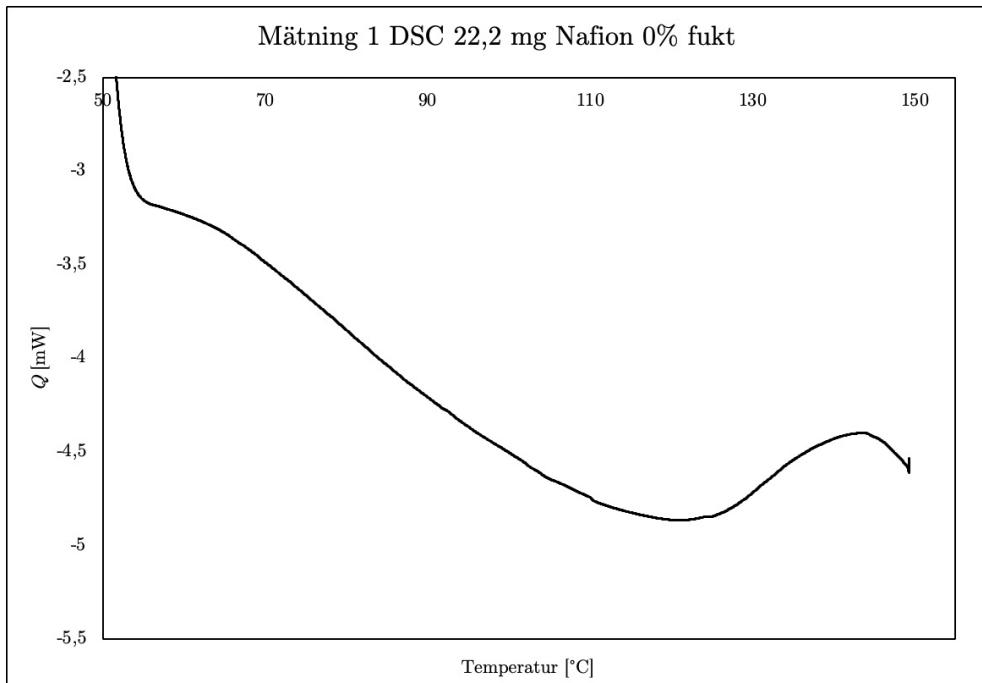


Figur: Originalkurvan blev ganska brusig för att få den jämnare har vi medelvärdesbildat med 30 punkter.

En dipp igen vid ungefär -80°C, men det är något annat mystiskt som händer vid c:a -87°C. Då vi i förra körningen endast kunde se en dipp vid c:a -80°C tror vi att dippen vid -87°C endast är en störning. Inför nästa körning kommer vi att köra ett lite större interval för att se att det inte förekommer en annan liknande dipp vid en annan temperatur. Vi kommer även gå igenom alla kablar för att se så att inget där spökar.

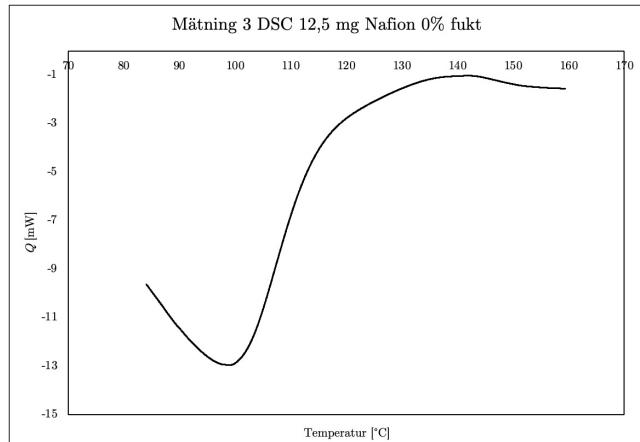
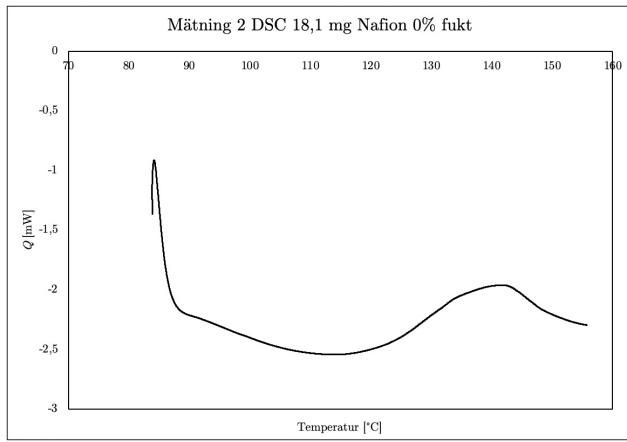
Oscar påbörjar förberedelserna för ytterligare en mätning med DTA:n samtidigt börjar Jonatan att kolla lite på DSC:n. Har genomfört en mätning med DSC:n och då sveptes temperaturen från 40°C till 150°C, med 22,2 mg Nafion. Grafen på nästa sida visar resultatet. Vi hade lite svårigheter att exportera resultaten, men det fungerade efter att vi startade om programmet. Då kan datan exporteras som .txt, vilket vi senare importerar till excel för att plotta.

Mätningar med DSC



Efter första mätningen observerar vi att det "händer något" kring $+120\text{-}130\text{ }^{\circ}\text{C}$ och vi valde därför att utöka intervallet från $40\text{ }^{\circ}\text{C} - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ till $40\text{ }^{\circ}\text{C} - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Två ytterligare prov, vars värden visas i tabellen, kördes och resultatet visas i graferna under tabellen.

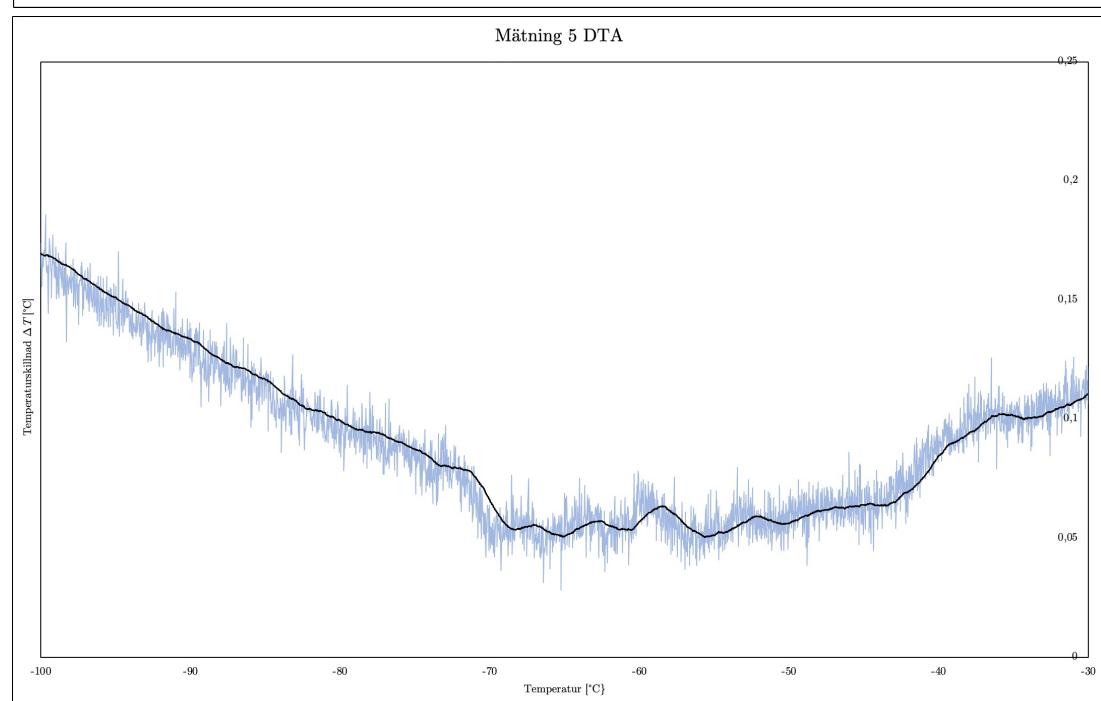
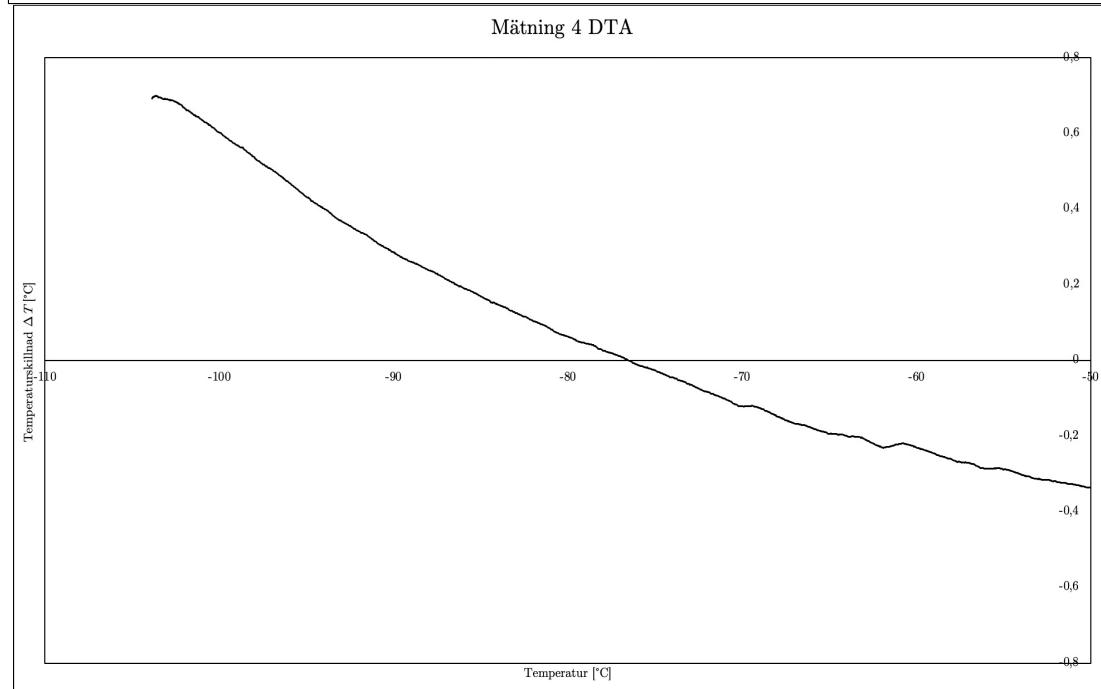
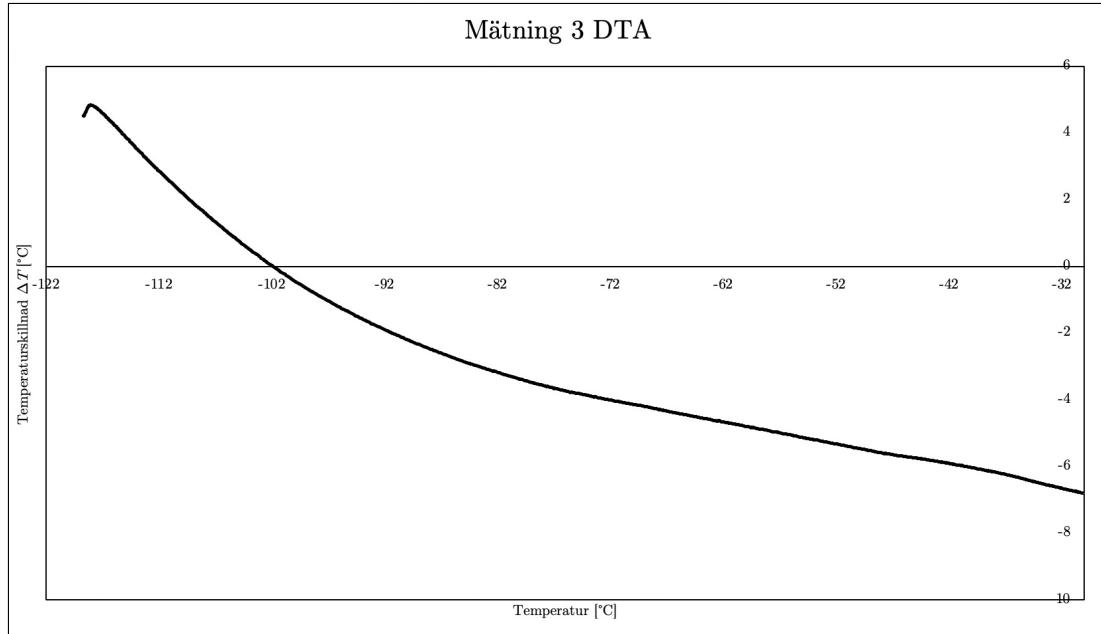
Vikt Nafion innan vattentillsats med kopp [mg]	Vikt hydrerat Nafion med kopp [mg]	Vikt Prov [mg]	Vikt kopp	Vattenhalt
33,1	33,1	22,100	11,000	0%
29,1	29,1	18,100	11	0%
23,5	23,5	12,5	11	0%



Den vänstra grafen ser okej ut, men den sista ser ganska knepig ut... cykeln för den sista avbröts eftersom *flange temperature* var för hög. Det kanske kan vara det som är felet. Kl. 19:30 beslutade vi oss för att avvakta med fler mätningar till morgondagen för då hinner sannolikt *flagne temperature* minska till $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, vilket onlinemanualer säger att den ska vara (http://mcf.tamu.edu/wp-content/uploads/2016/09/DSC-Instructions_Mar2016.pdf). Vidare funderar vi på hur man ska hydrera Nafionet... känns lite svårt då det är i fast form, samt att kopparna som man använder i DSC:n pressas samman med en press, vilket skulle göra att all vätska avlägsnas. Jonatan gjorde en provkopp, men det kändes svårt.

Mätningar med DTA

Nedan visas resultatet för ytterligare tre mätningar med DTA



Dessa två mätningar blev inte alls lik de andra och ej heller riktigt vad vi förväntar oss. En potentiell felkälla vi har är att materialens densitet skiljer sig ganska mycket. Om vi vill ha samma massa på båda materialen krävs väldigt lite referensmaterial. Lite material gör att det blir svårare att logga temperaturen.

Här tog vi lite mer referensmaterial och kurvar påminner nu lite mer om de vi erhöll tidigare under dagen. Det förkommer precis som förut en liknande dipp vid c:a -73°C , vilket är något högre en dipp-temperaturen som vi hade tidigare. I grafen syns även hur medelvärdens bildningen påverkar.

Uppstart dag 3 kl.09:30 (2022-11-17)

Jonatan inledde med att sammanställa alla diagram från gårdagens körning.

Idag kommer vi fokusera på att få bra värden från DSC:n och om det krävs en kalibrering kommer vi genomföra det.

Vad gäller DTA är planen att försöka få mer resultat som inte skiljer sig särskilt mycket åt. Mätning 1, 2 och 5 liknar varandra och liknar dessutom kurvor från tidigare experiment. I mätningarna 3 och 4 är det sannolikt en felkälla som bidrar till att vi inte ser någon dipp.

Vi har kört ytterligare en mätning med DSC och kommit fram till att den har en annan form än vad vi tänkte. Det gör att vi kan bestämma Tg till ungefär +125°C genom att ta mitten på den uppåt gående kurvan.

För att få en till bra körning kommer vi sänka temperaturen till - 50°C och sedan höja den till 200°C. Detta tror vi kommer ge en bra bild över hur temperaturen påverkar Nafionet. Det verkar dessvärre som att DSC inte kan kyla aktivt... Vi har pratat med labbassistenten men utan större framgång.

Vi tänkte prova att ta två mätningar med hydrerat Nafion och sedan genomföra en kalibrering av DSC:n. Varför vi inte kalibrerar direkt har att göra med att kalibreringen sannolikt kommer påverka resultaten och därfor kommer vi eventuellt inte kunna jämföra med tidigare mätningar.

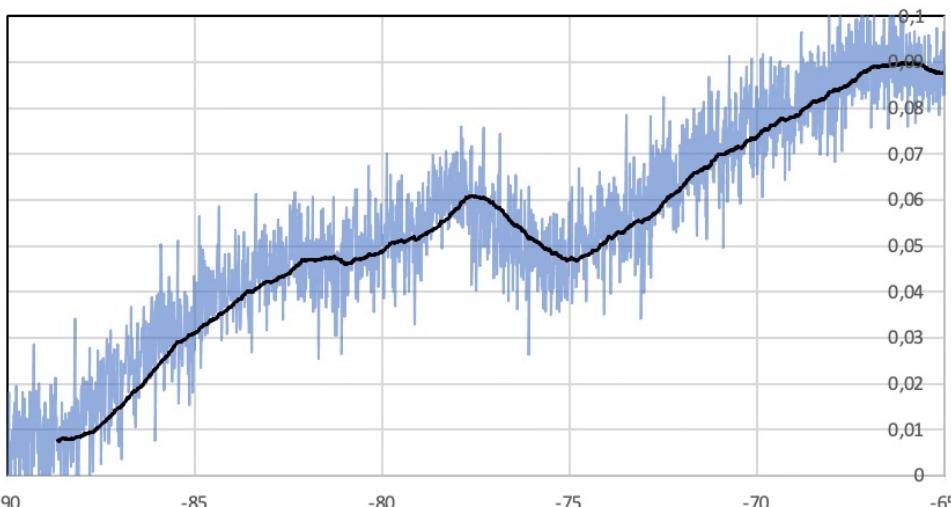
För att hydrera nafionet togs avjoniserat vatten och applicerades i en av de små kopparna till DSC-maskinen. Blandningen av Nafion och vatten fårstå ungefär 30min därfter sätter vi på locket och provar en mätning. Mätningarna gav inte bra resultat och i efterhand skulle vi ha kalibrerat det första vi gjorde igår istället. Det hade sannolikt get ett bättre resultat direkt.

Vi har även upptäckt att kylningen till DSC:n inte var igång... Det är därfor det inte har fungerat att ta mätningarna. Vi provade att köra en mätning direkt, med Nafion som legat i vatten under 30 min.

För DTA har vi insett att materialens vikter har en stor betydelse på hur lutningen på kurvan kommer se ut. Har de olika massa kommer det bli en lutande graf.

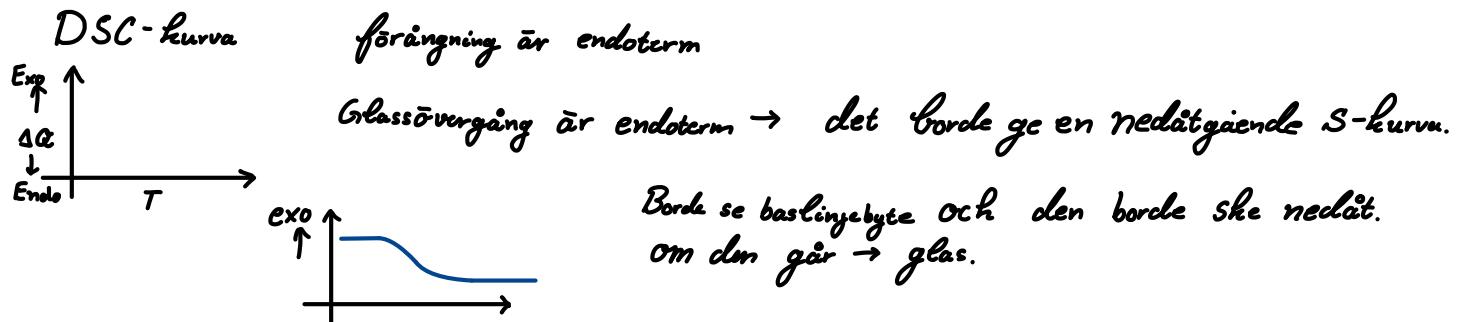
Det var nödvändigt att ha olika massor eftersom materialet densiteten skiljde sig ganska mycket från varandra. Nedan visas ytterligare en helt okej graf från DTA:n.

Temp diff



Den är ganska brusig, men vi lyckas ändå se en liten dipp kring -77°C, vilket vi sett i de andra graferna också.

Lite tankar DSC-kurvorna

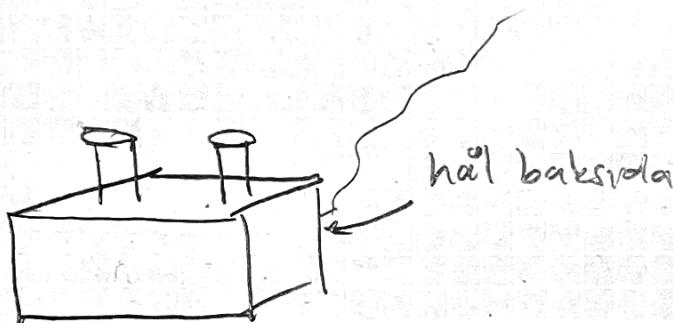


Vi har kalibrerat maskinen med enligt Calibration Wizard och vi valde då att köra med Indium. Kalibreringen gick bra och efter det genomförde vi några körningar med Nafion. Vi fick inte alls särskilt bra resultat utan det blev en del hopp i kurvorna. Efter lite noggrann fundering kom vi fram till att uppvärmningscykeln spelar roll och det är viktigt att behålla samma temperaturökning genom hela cykeln.

Efter att detta korrigerats genomfördes ytterligare en mätning med Nafion, dock gav den mätningen heller inte riktigt det vi förväntade oss. Gemensamt för alla mätningar är att det sker en förändring vid ungefär $+120^{\circ}\text{C}$, men förändringen är exoterm... Det vi önskar är att se en endoterm dipp vid samma temperatur. Innan vidare mätningar genomför vi en Baseline Calibration.

För DTA:n har vi tagit fler mätningar och insett att temperaturen på isbadet har en påverkan på hur temperaturskillnaderna. Eftersom en mätning tar ungefär 45min hinner isbadets temperatur ibland öka med några tiondels grader. Det gör att temperaturavläsningen blir sämre och sämre ju längre mätningen pågår. Inför mätning nummer 9 kommer vi fylla riktigt med is i isbadet och hoppas att det håller hela vägen igenom. Mätningen gav ett helt okej resultat i det intervallet som vi är mest intresserade av. Vi råkade stöta till termometern i isbadet, vilket gjorde att temperaturkurvan påverkades kring -50°C .

Mätningar med DTA, vikter på referens samt prov mm.



prov
(PEO) referens
(Al. oxord)

run 4

43,0333g | 41,2609g

42,9268g | 41,3831g

$\Rightarrow 0,1065g$ | $0,1222g$
(tar höjd för litet spill)

run 6 (bytde kvar)

43,2818g | 41,2589 g

43,1791g | 41,7943g

$\Rightarrow 0,1027$ | $\Rightarrow 0,5354g$
(5 ggr mer)
precis upp till kanten

10V, 0,8A, 0,3°C

run 8 (utan prob!)

42,6190g | 41,2600g

42,5040g | 41,6079g

$\Rightarrow 0,1150g$ | (3 ggr mer)

0,3 → 1,7°C

run 5

42,1162g | 41,2605g

42,0244g | 41,3751g

$\Rightarrow 0,0918g$ | 0,1149g

run 7

42,9549g | 41,2593g

42,8384g | 41,6201g

$\Rightarrow 0,1165g$ | 0,3608g
(3 ggr mer)

10V, 0,8A, 0,2°C

run 9 (utan prob!)

42,3329g | 41,2600g

42,2017g | 41,6575

$\Rightarrow 0,1312g$ | $\Rightarrow 0,3975$
(3 ggr mer)

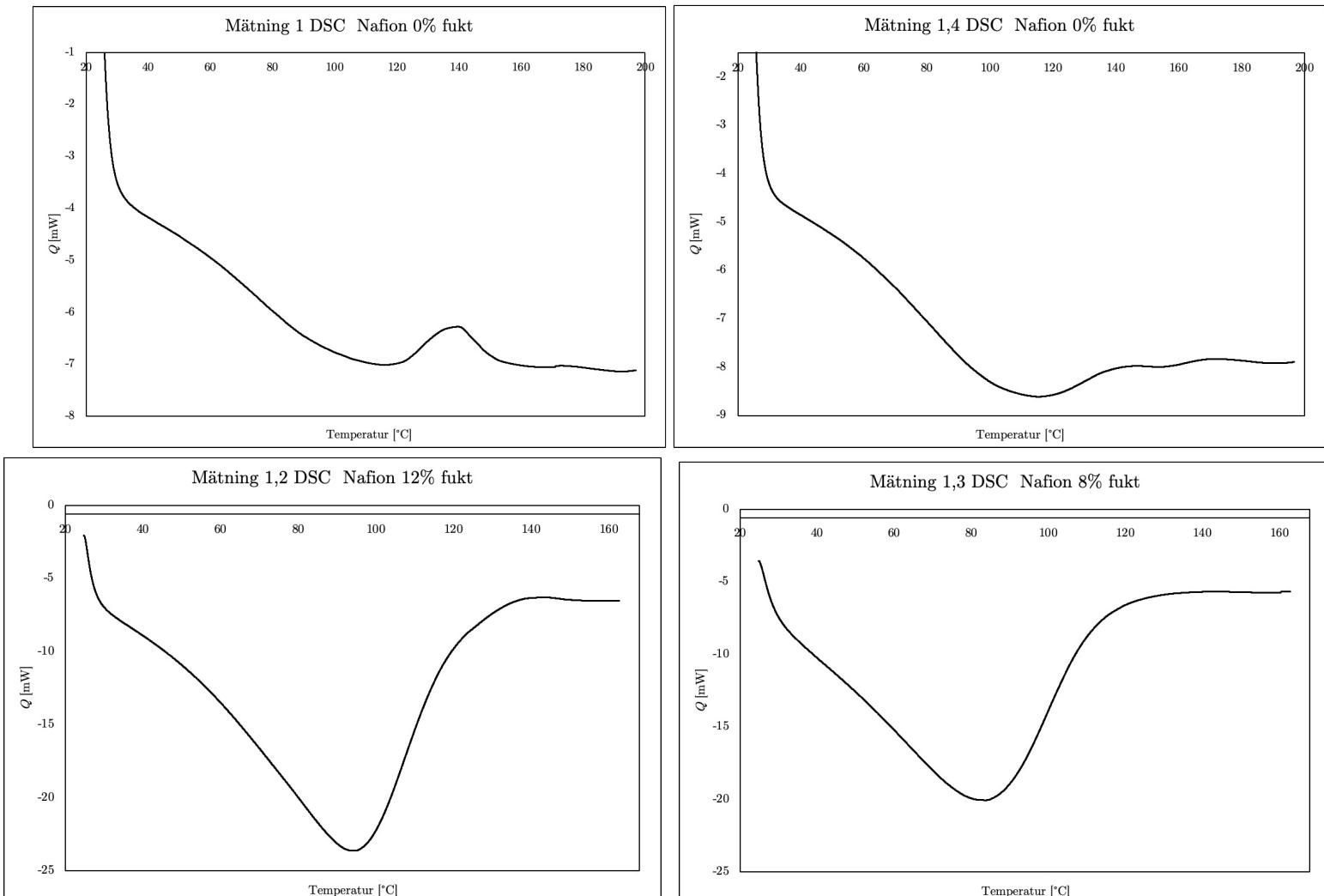
82°C - 0,3°C

rörde temmetem...

-55,3 sample
hade lite

Resultat från DSC:

Det blir liknande kurvor som innan kalibreringen. Att det blir en uppgång i området +120°C till +135°C... Det vi kan se när vi tillsätter vatten är att upphöjningen flyttas lite åt vänster, dvs. åt en lägre temperatur, vilket vi förväntar oss. Dock är det svårt att säga om 8% vatten eller 12% gör någon skillnad för just glasövergångstemperaturen. Det återstår att kolla på efter laborationen är klar. DSC-kurvor efter kalibrering: två för 0% fukt, en för 8% fukt och en med 12% fukt visas nedan.



Det vi kan säga är att den nedåtgående dippen kring 80-100°C verkar vara tydligare om man tillsätter vatten till Nafionet. Vi kan dock inte se någon tydlig förskjutning av jämviktsläge, vilket är karaktäristiskt för glasövergången. Det kanske blir att vi får fundera lite mer efter labben är slut på hur vi ska bestäma Tg...

Tabellen visar alla mätningar som gjordes med Nafion i DSC:n. Nu väntar dataanalys.

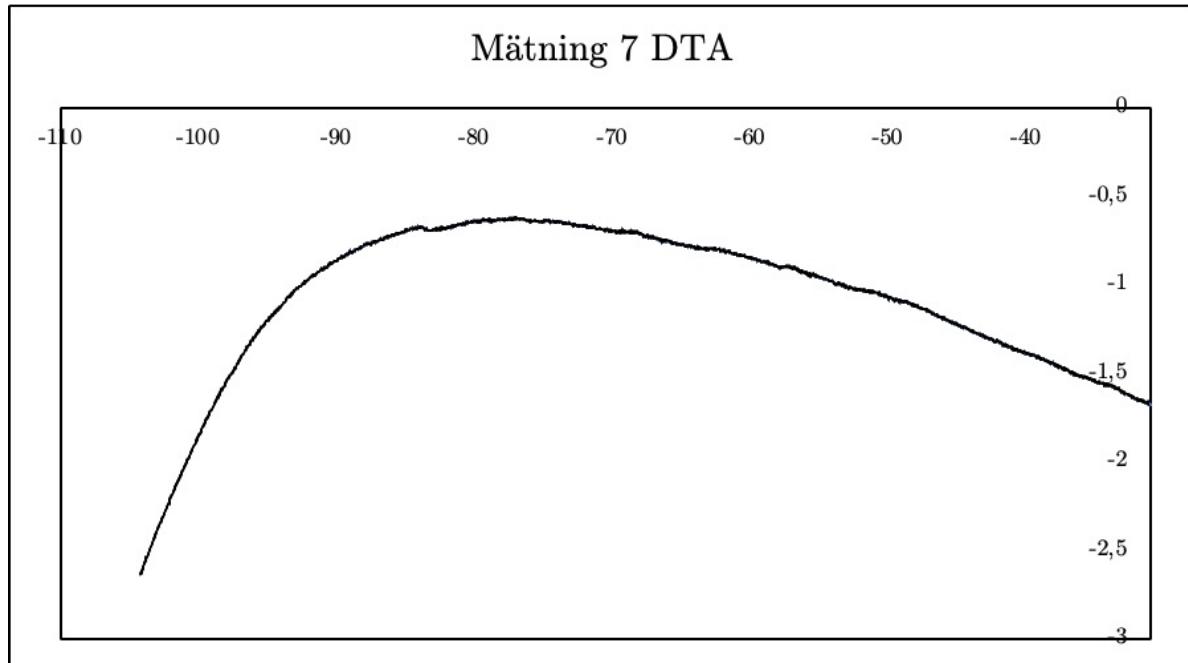
Mätning nr	Vikt Nafion innan vattentillsats med kopp [mg]	Vikt hydrerat Nafion med kopp [mg]	Vikt Prov [mg]	Vikt Kopp [mg]	Vattenhalt	Glasövergång [°C]	Kommentar
1	33,1	33,1	22,1	11,00	0%	-	Innan kalibrering
2	29,1	29,1	18,1	11,00	0%	-	
3	23,5	23,5	12,5	11,00	0%	-	
4	29,3	29,3	17,8	11,50	0%	-	
5	15,6	15,6	4,4	11,20	0%	-	
6	15,5	15,5	3,2	12,3	0%	-	
7	15,7	15,7	4,4	11,30	0%	-	
1	33	33	11,7	21,30	0,0%	-	Efter kalibrering
2	40,3	42,9	21,6	21,3	12,0%	-	
3	42,6	44,5	23,4	21,10	8,1%	-	
4	22,7	22,7	22,7	-	0,0%	-	

To be continued...
I dataanalysen.

Vi beslutade oss för att sluta mäta, då vi ändå lyckats få en positiv lutning på samma ställe som tidigare likande experiment sett glasövergången. Att vi dessutom lyckats få lutningen att flytta sig då vi tillsätter vatten är också bra.

Vi gick hemåt vid kl.21.

Nedan visas några ytterligare några av DTA-kurvorna som uppvisade en parabelform.



Mätning 8 DTA

