

В. Е. Ситникова, А.А. Пономарева, М.В. Успенская

**МЕТОДЫ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
ПРАКТИКУМ**



**Санкт-Петербург
2021**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

В. Е. Ситникова, А.А. Пономарева, М.В. Успенская

**МЕТОДЫ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
ПРАКТИКУМ**

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО
по направлению подготовки 12.04.04 Биотехнические системы и
технологии, 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в
химической технологии, нефтехимии и биотехнологии в качестве
практикума для реализации основных профессиональных образовательных
программ высшего образования магистратуры

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

Санкт-Петербург

2021

Ситникова, В. Е. Методы термического анализа. Практикум / В.Е. Ситникова, А.А. Пономарева, М.В. Успенская. – СПб: Университет ИТМО, 2021. – 152 с.

Рецензент: Михайлов Иван Викторович, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории № 7 Теории и моделирования полимерных систем Института высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук (ИВС РАН).

Практикум адресован студентам, обучающимся по направлениям 12.04.04 «Биотехнические системы и технологии», 18.04.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» Практикум посвящен основными методами, которые используются для характеристики полимеров, неорганических материалов и фармацевтических препаратов. Это дифференциальный термический анализ (ДТА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрия (ТГ), термомеханический анализ (ТМА) и динамический механический анализ (ДМА). Здесь будут кратко изложены основные моменты указанных методов и предоставлена возможность более детально познакомиться с некоторыми конкретными методиками исследования материалов с помощью термических методов на примере выполнения лабораторных практикумов.

Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2021
© Ситникова В.Е., 2021
© Пономарева А.А., 2021
© Успенская М.В., 2021

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 5 |
| 1 Дифференциальная сканирующая калориметрия и дифференциальный термический анализ..... | 7 |
| 1.1 Краткое описание методов ДСК и ДГА..... | 7 |
| 1.2 Лабораторные работы по ДСК..... | 22 |
| 1.2.1 Определение энтальпии испарения воды из кристаллогидрата..... | 22 |
| 1.2.2 Исследование полиморфных превращений холестерина..... | 26 |
| 1.2.3 Определение чистоты кристаллических соединений методом дифференциальной сканирующей калориметрии..... | 33 |
| 1.2.4 Определение основных температурных переходов полимерных материалов..... | 39 |
| 1.2.5 Определение степени кристалличности полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии..... | 47 |
| 1.2.6 Изучение кристаллизационного поведения полимерного материала методом ДСК..... | 52 |
| 1.2.7 Неизотермическая кинетика кристаллизации полимеров..... | 59 |
| 1.2.8 Расчет энергии активации кристаллизации полимерных материалов..... | 65 |
| 2 Термогравиметрический анализ..... | 67 |
| 2.1 Краткая теория метода..... | 67 |
| 2.2 Лабораторные работы по ТГА..... | 78 |
| 2.2.1 Определение содержания доли ПВХ в полимерном композите по кривой ТГА..... | 78 |
| 2.2.2 Определение кинетических параметров термического разложения угля по данным термогравиметрии..... | 81 |
| 2.2.3 Определение параметров процесса горения твердых топлив по данным термогравиметрии..... | 87 |
| 2.2.4 Расчет энергии активации неизотермического распада вещества с использованием термогравиметрического анализа..... | 91 |
| 2.2.5 Определение кинетических параметров термической деструкции полимеров..... | 94 |
| 3 Термомеханический анализ..... | 97 |
| 3.1 Краткая теория метода..... | 97 |
| 3.2 Лабораторные работы по термомеханическому анализу..... | 108 |
| 3.2.1 Расчет коэффициента линейного термического расширения неорганических материалов..... | 108 |
| 3.2.2 Определение температур фазовых и физических переходов полимеров термомеханическим методом в режиме растяжения..... | 113 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 3.2.3 | Определение теплового расширения и свободного объема полимера..... | 119 |
| 3.2.4 | Измерение температуры размягчения и температуры текучести полимера методом ТМА в режиме пенетрации | 125 |
| 3.2.5 | Определение модуля Юнга полимерных материалов методом ТМА | 130 |
| 3.2.6 | Исследование термоусадки и силы усадки полимерных волокнистых материалов | 135 |
| 3.2.7 | Определение прочности на изгиб и модуля упругости полимерных материалов | 140 |
| 3.2.8 | Исследование релаксационного поведения полимерных материалов методом ТМА | 146 |
| | СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 152 |

ВВЕДЕНИЕ

Термический анализ - это раздел физико-химической науки, в котором изучаются и количественно оцениваются свойства материалов в зависимости от изменения температуры и / или тепла. Согласно Международному союзу чистой и прикладной химии, термический анализ определяется как группа методов, в которых физико-химические свойства материала измеряются как функция температуры, когда образец подвергается контролируемому температурным программам, таким как охлаждение, нагревание или изотермический процесс. Термический анализ в основном представляет собой серию методов, которые используются для изучения характеристик и свойств материала в отношении изменения температуры и/или тепла. Термический анализ в основном используется для изучения физических свойств материала, таких как масса, энтальпия, размер, динамические характеристики, температура замерзания, температура кипения, температура плавления, скорость отверждения клеев, теплота плавления, теплота испарения и т. д. Термический анализ не может использоваться для анализа структуры соединения. Термический анализ широко используется в различных дисциплинах - от фармацевтических наук до наук о полимерах и химии материалов, наряду с его широким спектром применения в академических кругах и контроле качества в промышленности.

Современная область термического анализа разнообразна и динамична. Несмотря на то, что это не новая область, на рынке и в литературе постоянно появляются более совершенные приборы, методы и приложения. Практически любое вещество, твердое, полутвердое или жидкое, можно проанализировать и охарактеризовать с помощью термических аналитических методов. Общие материалы включают продукты питания, фармацевтические препараты, материалы электроники, полимеры, керамику, органические и неорганические соединения, даже биологические организмы. Все термические аналитические методы измеряют изменение определенного свойства материала в зависимости от температуры. Это, в свою очередь, позволяет исследователям получить доступ к информации о макроскопических теориях материи, включая равновесную и необратимую термодинамику и кинетику. В настоящий момент доступно множество термических методов, основные различия которых заключаются в свойствах изучаемого материала. Более общие методы термического анализа приведены в таблице 1.1.

В дополнение к отдельным методам, приведенным в таблице, бывают ситуации, когда отдельные образцы подвергаются различным видам измерения в общей атмосфере и тепловой среде. Это называется параллельным анализом. Примером этого является комбинирование методов дифференциально термического (ДТА) и термогравиметрического

анализа (ТГА), где два отдельных измерительных устройства используют одну и ту же печь. В некоторых случаях два или более измерений проводятся на одном образце. Существует также возможность взаимодействия нескольких методов, таких как ТГА, в сочетании с анализом выделяемого газа, например газовой хроматографией, масс-спектрометрией или инфракрасной спектроскопией.

Таблица 1.1 - Общие методы термического анализа и измеряемые свойства

| <i>Свойство</i> | <i>Техника</i> | <i>Сокращение</i> |
|----------------------------|--|---------------------|
| Масса | Термогравиметрия | ТГ, ТГА |
| магнитная восприимчивость | Термомагнетометрия | ТМ |
| Летучие вещества | Анализ выделившихся газов Термическая десорбция | EGA |
| Радиоактивный распад | Тепловой анализ эманации | ETA |
| Температура | Дифференциальный термический анализ | ДТА |
| Теплота или тепловой поток | Дифференциальная сканирующая калориметрия | ДСК |
| Размеры | Термодилатометрия | ТД |
| Механические свойства | Термомеханический анализ Динамический механический анализ Термоизометрия (эмиссия) | ТМА ДМА, ДМТА |
| Акустические свойства | Термоакустиметрия (скорость) | TS |
| Электрические свойства | Термоэлектрометрия (сопротивление) (напряжение) | DETA, DEA |
| Оптические свойства | Термооптометрия (спектроскопия) Термолюминесценция (эмиссия) Термомикроскопия (структура) Термопараметрический анализ | ТРА |

Настоящее пособие будет ограничено основными методами, которые используются для характеристики полимеров, неорганических материалов и фармацевтических препаратов. Это дифференциальный термический анализ (ДТА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрия (ТГ), термомеханический анализ (ТМА) и динамический механический анализ (ДМА). Здесь будут кратко изложены основные моменты указанных методов и предоставлена возможность более детально познакомиться с некоторыми конкретными методиками исследования материалов с помощью термических методов на примере выполнения лабораторных практикумов.

Данное пособие адресовано студентам, обучающимся по программам магистратуры на направлениях подготовки 12.04.04 «Биотехнические системы и технологии» (образовательная программа «Биоинженерия и биотехнические системы»), 18.04.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» (образовательная программа «Биоэкономика и управление ресурсами»), как руководство по выполнению лабораторных и практических работ по курсу «Современные методы исследования материалов», а также обучающимся выполняющим научно-исследовательские работы по тематикам, включающим исследование термических характеристик исследуемых объектов.

1 Дифференциальная сканирующая калориметрия и дифференциальный термический анализ

1.1 Краткое описание методов ДСК и ДТА

Дифференциальный термический анализ (ДТА) – это методика, при которой разность температур между образцом и эталонным материалом отслеживается по времени или температуре, в то время как температура образца программируется в заданной атмосфере.

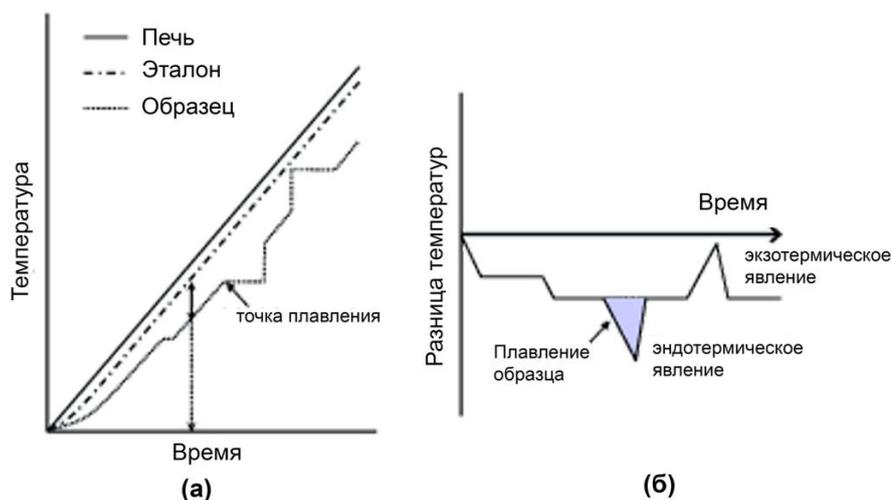


Рисунок 1.1 - Принципы измерения ДТА: график (а) показывает изменение температуры печи, эталона и образца во времени; график (б) показывает изменение разницы температур (ΔT) в зависимости от времени, зарегистрированное дифференциальной термопарой. Сигнал ΔT называется сигналом ДТА

Эта разница температур отображается как функция температуры или времени и называется кривыми ДТА или термограммой. Если разница

температур между эталонным материалом и образцом равна нулю, то образец не подвергается никаким физическим или химическим изменениям, а если существует разница температур между эталоном и измеряемым материалом, то в образце происходят физические или химические изменения. Эти изменения приводят к поглощению тепла (эндотермический процесс) или выделению (экзотермический процесс) (рисунок 1.1). Эндотермические изменения включают испарение, фазовые изменения, такие как плавление, сублимацию, переход между двумя различными кристаллическими структурами, разложение и так далее; тогда как экзотермические изменения включают кристаллизацию, хемосорбцию, окисление-восстановление и так далее. Таким образом, любое изменение состояния можно обнаружить путем измерения разницы температур. Площадь под пиками ДТА показывает изменение энтальпии образца.

В качестве эталона используются материалы, которые не меняются в диапазоне температур измерения (обычно α -оксид алюминия). Когда начинается нагрев печи, эталон и образец начинают нагреваться с небольшой задержкой, зависящей от их теплоемкости, и в конечном итоге нагреваются в соответствии с температурой печи. ΔT изменяется до тех пор, пока после начала нагрева не будет достигнуто статическое состояние, и после достижения стабильности сигнал не достигнет установленного значения, соответствующего разнице в теплоемкости между образцом и эталоном. Сигнал в статическом состоянии называется базовой линией. Когда температура повышается и в образце происходит плавление, например, повышение температуры прекращается, как показано на графике (а), и ΔT увеличивается. Когда плавление заканчивается, температурная кривая быстро возвращается к исходному уровню. В этот момент сигнал ΔT достигает пика, как показано на графике (б). Отсюда мы можем определить температуру перехода образца и температуру реакции по сигналу ΔT (сигнал ДТА). На графике (б) разница температур, обусловленная эндотермическим изменением образца, показана как отрицательное направление, а разность температур, обусловленная экзотермическим изменением образца, показана как положительное направление.

Системы ДТА на основе датчиков температуры бывают двух типов:

1. ДТА теплового потока. В случае теплового потока ДТА термопара размещается вне образца и эталонного материала.

2. Классический ДТА. В случае классического ДТА термопара погружается в образец и эталонный материал.

Образец и эталон размещаются в печи симметрично. Печь регулируется в соответствии с температурной программой, и температура образца и эталона изменяется. Во время этого процесса настраивается дифференциальная термопара для определения разницы температур между образцом и эталоном. Кроме того, температура образца измеряется термопарой на стороне образца.

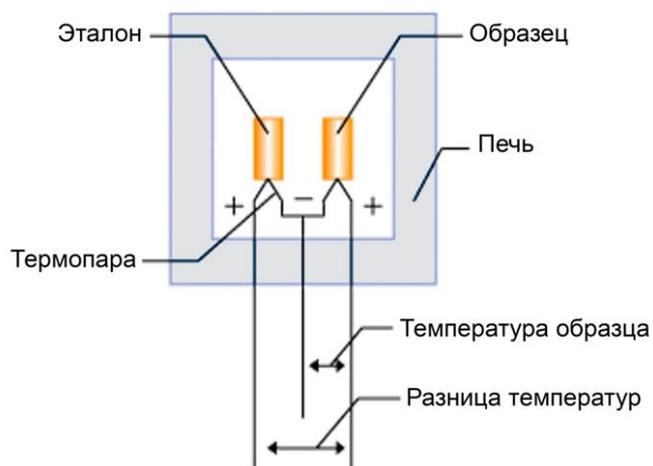


Рисунок 1.2 - Блок-схема ДТА

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – это термоаналитическая методика, в которой разница в количестве тепла, необходимого для повышения температуры образца и эталона, измеряется как функция температуры. И образец, и эталон поддерживаются при практически одинаковой температуре в течение всего эксперимента.

Основным свойством, которое измеряется с помощью ДСК, является тепловой поток, поток энергии в/из образца в зависимости от температуры или времени, что обычно показывается в единицах мВт на оси y . Поскольку мВт - это мДж/с, это буквально поток энергии в единицу времени. Фактическое значение измеренного теплового потока индивидуально для каждого конкретного прибора и не является абсолютным. Важно то, что создается стабильный инструментальный отклик или базовый уровень, по которому можно измерять любые изменения. Начальная точка кривой на оси Y может быть выбрана в качестве одного из начальных параметров, и она должна быть установлена равной нулю или близкой к ней.

Существуют два различных соглашения для отображения кривой теплового потока: одно отображает эндотермы в направлении вниз, другое вверх. У оператора есть выбор с большинством пакетов программного обеспечения. Традиционно в системах с тепловым потоком эндотермы показаны как пики вниз, поскольку эндотермические переходы приводят к отрицательному перепаду температур, в то время как в системах компенсации мощности они отображаются как пики вверх, поскольку с этим принципом эндотермические переходы приводят к увеличению мощности, подаваемой на образец.

Ценность измерения потока энергии заключается в том, что он позволяет аналитику определить диапазон различных переходов, которые могут происходить в образце при его нагреве или охлаждении; основные переходы описаны далее.

Следует сразу рассмотреть несколько типов устройства калориметров.

ДСК с компенсацией мощности

Образец и эталон нагреваются отдельно в ДСК с компенсацией мощности, как показано на рисунке 2.3. Температура поддона контролируется с помощью термопар, прикрепленных к платформам диска. Термопары соединены последовательно и измеряют дифференциальный тепловой поток, используя тепловой эквивалент закона Ома:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\Delta T}{R_D'}$$

где dq/dt - тепловой поток, ΔT - разность температур между эталонным образцом и образцом, а R_D - термическое сопротивление платформы диска. Тепловой поток в каждом тигле регулируется так, чтобы их разность температур была близка к нулю, в то время как температура печи увеличивается линейно.

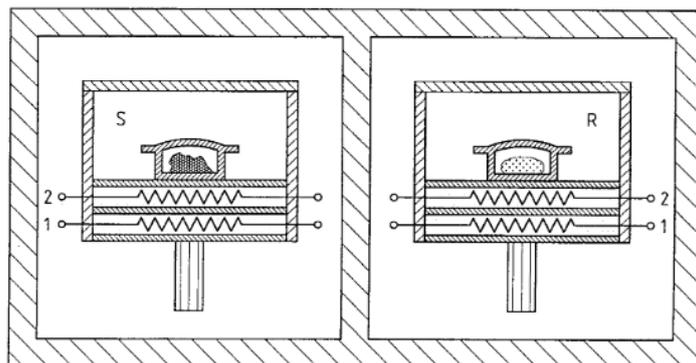


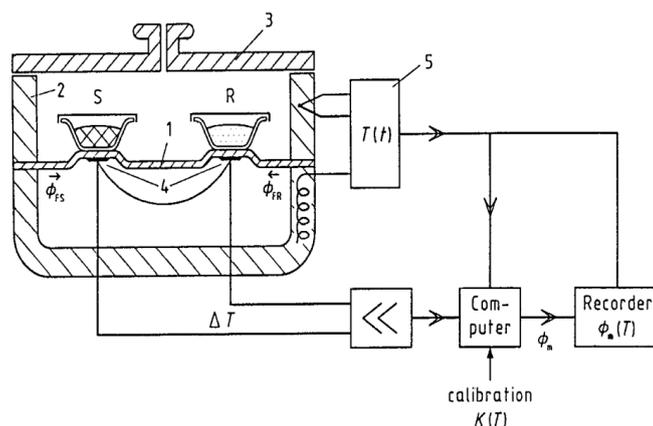
Рисунок 1.3 - Схема системы ДСК с компенсацией мощности. Пробирки для образцов и образцов нагревают отдельно. Тепловой поток к каждому тиглю регулируется так, чтобы разница температур была близка к нулю.

Разница в тепловом потоке записывается [1]

ДСК теплового потока

В системе ДСК с тепловым потоком образец и эталон нагреваются с одинаковой скоростью от одного источника нагрева, как показано на рисунке 2.4. Разница температур между тиглями записывается и преобразуется в разность мощностей. Эта разница в мощностях дает разницу в тепловом потоке

$$\Delta P = \frac{\Delta Q}{dt}$$



1 – диск, 2 – печь, 3 – крышка, 4 - дифференциальные термопары, 5- программмер и контроллер, S – тигель с образцом, R – тигель сравнения (пустой или с веществом сравнения), Φ_{fs} – скорость теплового потока от печи к тиглю с образцом, Φ_{fr} – скорость теплового потока от печи к тиглю сравнения, Φ_m – измеренная скорость теплового потока, K – калибровочный коэффициент

Рисунок 1.4 - Принципиальная схема системы ДСК с тепловым потоком. Образец и эталон нагреваются с одинаковой скоростью, и измеряется разность температур [1]

Третьим типом устройства калориметра можно назвать ДТА. Его принцип конструкции аналогичен ДСК теплового потока, за исключением того, что сигнал t остается микровольтным сигналом и не преобразуется в эквивалент теплового потока. Это был оригинальный инструментальный подход, использовавшийся до того, как были проведены количественные измерения энергии с использованием ДСК. Часто приборы, способные нагреваться до 1500°C или выше, используют этот принцип и называются анализаторами ДТА. Конструкция печи обычно сильно отличается от низкотемпературных систем, хотя современное оборудование может предлагать выбор теплового потока или сигналов микровольт.

Модулированная ДСК

Модулированная температура ДСК (МДСК) является продолжением ДСК. Та же ячейка ДСК теплового потока используется для МДСК, но синусоидальное колебание температуры (модуляция) накладывается на обычное линейное изменение температуры. Это приводит к тому, что скорость нагрева в разы быстрее или медленнее, чем основная линейная скорость нагрева. Это изменение мгновенного нагрева показано на рисунке 1.5. Фактическая скорость нагрева зависит от трех экспериментальных переменных: основной скорости нагрева, амплитуды модуляции и периода (частоты) модуляции. Типичными значениями для этих параметров являются скорость нагрева от 1 до $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, амплитуда от $\pm 0,5$ до $\pm 1^\circ\text{C}$

и период колебаний от 40 до 60 с. Более высокое разрешение может быть достигнуто путем уменьшения скорости нагрева, увеличения амплитуды и уменьшения периода колебаний.

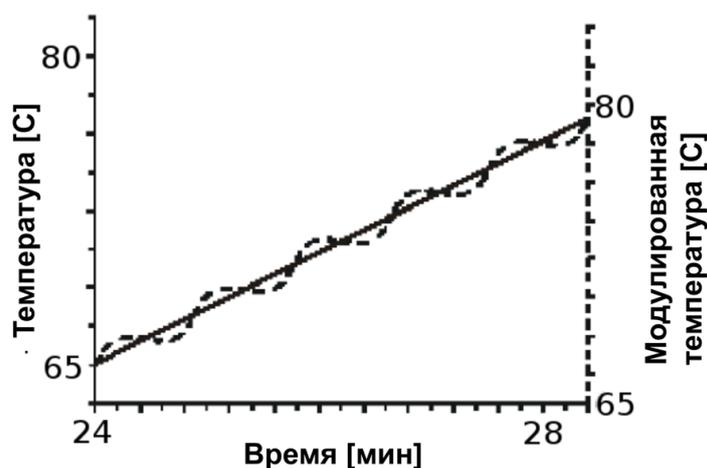


Рисунок 1.5 - Типичный график зависимости температуры от времени для МДСК. Синусоидальное изменение температуры накладывается на линейный нагрев [1]

Как обычные ДСК, так и МДСК могут быть использованы для определения температур перехода, скрытых теплот фазовых переходов и теплоемкости. Однако МДСК может использоваться для получения большего количества информации, чем один прогон ДСК, и преодолевает несколько ограничений обычного ДСК. Например, теплоемкость и тепловой поток могут быть измерены в одном эксперименте с использованием МДСК. Температурная модуляция также позволяет разделить сложные переходы на более легко интерпретируемые компоненты. МДСК обладает более высокой чувствительностью, чем ДСК, что улучшает обнаружение слабых переходов. Разрешение этих переходов также может быть увеличено без потери чувствительности. Наконец, МДСК обеспечивает более точные измерения степени кристалличности в полимерах и позволяет непосредственно определять теплопроводность.

Одним из преимуществ МДСК является улучшенный анализ сложных переходов. Многие переходы являются сложными, это означает, что они на самом деле включают в себя несколько процессов. Примером является эндотермический процесс, известный как энтальпическая релаксация, которая может происходить во время стеклования. Величина энтальпической релаксации зависит от тепловой истории материала. В некоторых случаях это может привести к тому, что стеклование будет похоже на пик плавления. Другим примером является плавление и кристаллизация полимера. Эти процессы могут происходить одновременно, что делает практически невозможным определение истинной

кристалличности образца. Обычный ДСК не помогает в этих случаях, поскольку он измеряет только общий тепловой поток от всех тепловых событий в образце при данной температуре. Если несколько переходов происходят в одном и том же температурном диапазоне, то результаты являются запутанными и часто неверно интерпретируются. МДСК облегчает эту проблему, разделяя общий сигнал теплового потока на его реверсивные и нереверсивные компоненты.

Обычный ДСК не очень подходит для обнаружения и точного измерения слабых переходов. Это связано с шумом в базовой линии. Кратковременный базовый шум, имеющий порядок нескольких секунд, может быть эффективно устранен путем усреднения сигнала. Долгосрочные изменения базовой линии более проблематичны. Это изменение имеет порядок нескольких минут и связано с изменениями свойств материалов ячейки ДСК и продувочного газа с температурой. Степень смещения базовой линии варьируется в зависимости от коммерческих инструментов ДСК и не может быть легко исправлена. МДСК устраняет эту проблему, используя соотношение двух сигналов для расчета реальных изменений теплоемкости образца, а не просто абсолютное значение сигнала теплового потока.

Обычный ДСК также имеет ограничения на возможное разрешение. Разрешение относится к способности различать переходы, которые происходят при сходных температурах. Разрешение ДСК может быть увеличено при использовании меньших образцов и более низких скоростей нагрева. Однако уменьшение размера образца и скорости нагрева также уменьшает сигнал теплового потока. Это означает, что разрешение и чувствительность обратно связаны с ДСК. МДСК решает эту проблему, имея две скорости нагрева. Средняя скорость нагрева может быть снижена для получения желаемого разрешения, тогда как мгновенная скорость нагрева может быть повышена для увеличения сигнала теплового потока.

Преимущество модулированного нагрева можно ясно увидеть, рассматривая вклады температуры и скорости нагрева в тепловой поток,

$$\frac{dq}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(t, T),$$

где dq/dt - тепловой поток, dT/dt - скорость нагрева, C_p - теплоемкость образца, а $f(t, T)$ является функцией времени и температуры. Компонент теплового потока, который зависит от скорости нагрева, обусловлен термодинамически контролируруемыми изменениями. Этот вклад следует за мгновенной скоростью нагрева и называется реверсивным тепловым потоком. Кинетически контролируемые процессы ответственны за компонент, зависящий от времени и температуры. Он не следует

модулированной скорости нагрева и называется нереверсивным тепловым потоком.

Общий тепловой поток записывается и должен быть разделен на реверсивные и нереверсивные компоненты. Сигналы необработанных данных называются сигналами модулированной температуры и теплового потока. Они подразделяются на средний или общий тепловой поток и амплитуду. Это разделение выполняется с использованием математического метода, известного как дискретное преобразование Фурье (ДПФ). Программное обеспечение ДПФ непрерывно измеряет амплитуды температуры образца и сигналов необработанного теплового потока, сравнивая данные с эталонной синусоидой той же частоты. Теплоемкость образца рассчитывается по этим амплитудам по соотношению

$$C_p = K_{C_p} \cdot \frac{q_{amp}}{T_{amp}} \cdot \frac{Period}{2\pi},$$

где C_p - теплоемкость, K_{C_p} - постоянная калибровки теплоемкости, q_{amp} - амплитуда теплового потока, T_{amp} - амплитуда температуры, $Period$ - период модуляции.

Обратный тепловой поток рассчитывается путем умножения теплоемкости на отрицательную величину средней скорости нагрева. Умножение на отрицательное значение скорости нагрева инвертирует сигнал теплового потока, так что эндотермические процессы приводят к образованию долин. Нереверсивный тепловой поток вычисляется как разница между общим тепловым потоком и реверсивным тепловым потоком.

Основные характеристики термических свойств материалов

1) *Удельная теплоемкость (теплоемкость, C_p)* материала может быть определена количественно с использованием ДСК и обозначена C_p , поскольку значения получены при постоянном давлении. Традиционно это делается путем вычитания базовой линии из кривой теплового потока. Для этого требуется три прогона: первый – базовая линия с пустыми тиглями, второй – как в первом, но добавлен эталон (обычно сапфир) в тигель для образца, третий – вместо сапфира образец. Наиболее часто используемый стандарт - сапфир, а используемая масса должна быть аналогична образцу.

2) *Энтальпия материала* - это энергия, необходимая для нагрева материала до заданной температуры, которая получается путем интегрирования кривой теплоемкости. Кривые энтальпии иногда используются для расчетов, например, при расчете фиктивной температуры, и могут помочь понять, почему переходы имеют форму, которую они имеют. В случаях, когда аморфные и кристаллические полимерные

материалы демонстрируют существенно разные энтальпии, измерение энтальпии может позволить оценить кристалличность в диапазоне температур при нагревании полимера.

3) *Производные кривых ДСК* легко получить из кривой теплового потока; они помогают в интерпретации данных. Как правило, они могут помочь определить пределы расчета и помочь с разрешением данных, особенно когда речь идет о перекрывающихся пиках. Кривая первой производной полезна для изучения ступенчатых переходов, таких как стеклование, и очень полезна для исследований термогравиметрического анализа. Вторая производная от пика интерпретируется легче, чем первая производная. В этом случае данные инвертируются, но любые плечи в исходных данных будут разделяться на отдельные пики во второй производной кривой ДСК. Это особенно полезно для изучения процессов плавления, чтобы помочь идентифицировать плечи в форме пика из-за многочисленных событий.

4) *Фазовые переходы*. Когда термодинамическая система изменяется от одной фазы к другой в результате изменения температуры и/или давления, это называется фазовым переходом. Фазовый переход первого рода имеет место, когда первая частная производная свободной энергии с термодинамической переменной (например, температура, давление) демонстрирует разрыв. Эти первые производные - это объем, энтропия и энтальпия. Таким образом, плавление, испарение, сублимация, переходы от кристалла к кристаллу, кристаллизация, конденсация и осаждение (также называемые десублимацией) являются переходами **первого рода**. Аналогично, переход называется переходом **второго рода**, когда только что упомянутые первые производные являются непрерывными, но вторая частная производная свободной энергии демонстрирует разрыв. Поскольку C_p / T является одной из этих вторых производных, разрыв (скачок) на кривой ДСК $C_p = f(T)$ указывает на переход второго порядка (рисунок 2.6). Примерами истинных фазовых переходов второго рода являются магнитный переход в точке Кюри, сверхтекучий переход жидкого гелия и различные переходы суб- T_g в стеклообразных или кристаллических полимерах, такие как переход в поликарбонате бисфенола А. В дифференциальной сканирующей калориметрии полимеров регистрируемыми фазовыми переходами первого порядка являются плавление кристаллических полимеров, кристаллизация и переходы кристалл-кристалл. Испарение и сублимация - это несуществующие переходы для полимеров, потому что из-за высокой молекулярной массы полимеров не могут быть переведены в газовую фазу без разложения.

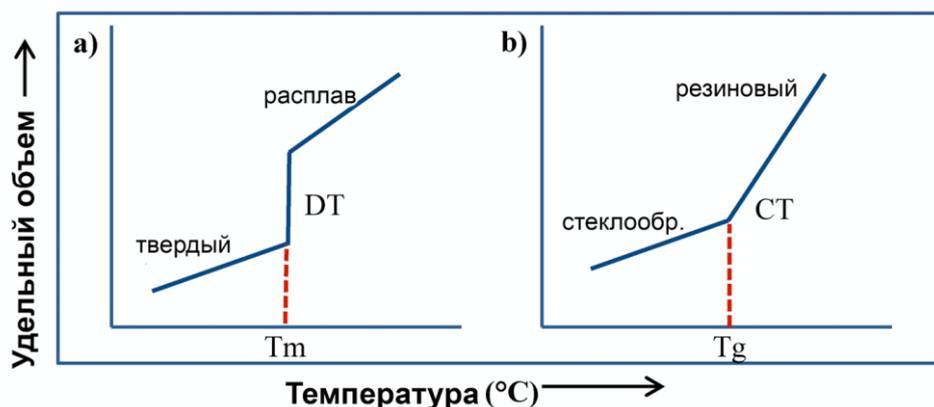


Рисунок 1.6 - Схематическое изображение переходов первого и второго рода. (а) Переход при плавлении кристаллического твердого вещества, (б) Стеклование аморфного твердого тела

5) Точка плавления и теплота плавления

Температура плавления (T_m) представляет собой температуру, при которой кристаллическое твердое вещество превращается в изотропную жидкость. По кривой ДСК температуру плавления низкомолекулярного вещества высокой чистоты можно определить как точку пересечения переднего края пика плавления с экстраполированной базовой линией. Это определение температуры плавления не подходит для низкомолекулярных веществ низкой чистоты и полукристаллических полимеров. В обоих случаях интервал плавления представляет из себя довольно широкий пик. В таких случаях температура плавления определяется как последняя, самая высокая температура эндотермы плавления, потому что это температура, при которой плавятся самые совершенные кристаллиты. Кроме того, температура плавления, определенная вышеописанным способом, может коррелировать с температурой плавления, определенной поляризационной оптической микроскопией. В дополнение к температуре плавления полукристаллических полимеров часто сообщается также о пиковой температуре плавления (T_{mp}); в случае полимеров эта температура соответствует максимальной скорости процесса плавления.

Теплота плавления (ΔH_f) - это количество тепла, которое необходимо подать на 1 г вещества, чтобы превратить его из кристаллического твердого вещества в изотропную жидкость.

Точка равновесного плавления T_m^0 кристаллического полимера является самой низкой температурой, при которой макроскопические равновесные кристаллы полностью плавятся.

Теплота плавления 100% кристаллического полимера, или, как ее иногда называют, равновесная теплота плавления ΔH_f^0 , является теплотой плавления равновесных полимерных кристаллов в точке равновесного плавления (теплота плавления 100% кристаллического полимера в

некоторой степени зависит от температуры плавления, поэтому H_f дается при T_m).

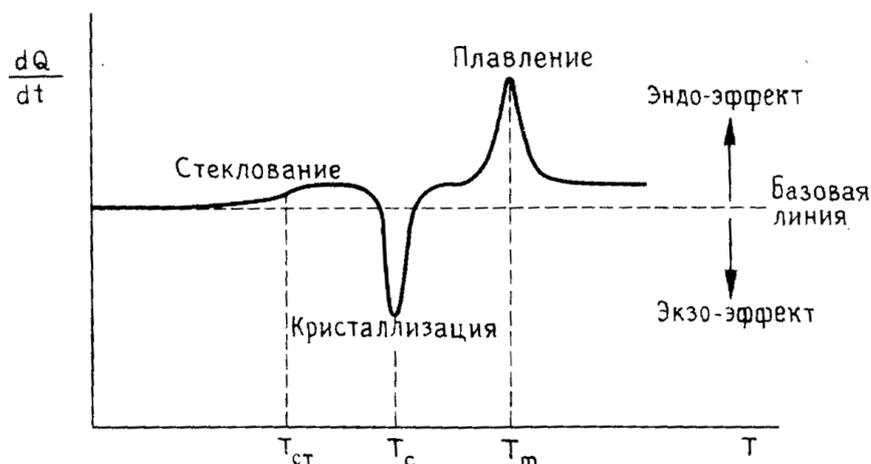


Рисунок 1.7 – Гипотетическая кривая ДСК полимерного материала

б) Температура кристаллизации

Температура кристаллизации [часто называемая температурой замерзания (T_c)] - это температура, при которой изотропная жидкость становится кристаллическим твердым веществом во время охлаждения. В результате переохлаждения точка замерзания почти всегда ниже температуры плавления. Для чистых веществ с низкой молекулярной массой точка замерзания определяется как точка пересечения передней кромки экзотермы кристаллизации с экстраполированной базовой линией. Для полукристаллических полимеров температура кристаллизации является самой высокой температурой экзотермической кристаллизации (обозначенной как T_{c0}). При сообщении данных ДСК, помимо точки замерзания, также часто указывается пиковая температура кристаллизации (указывающая на самую высокую скорость кристаллизации) (T_{cp}). Поскольку обычно как плавление, так и кристаллизация полукристаллических полимеров далеки от равновесия, скорости нагревания и охлаждения также следует указывать при представлении данных.

7) Температура стеклования

Температура стеклования (T_g) - это температура, выше которой начинается поступательное перемещение сегментов полимерной цепи на большие расстояния. При этой температуре (при нагревании) стеклообразное состояние переходит в каучуковое или расплавленное состояние. Ниже T_g поступательное движение сегментов заморожено, активным является только колебательное движение. Формально стеклование напоминает термодинамический переход второго порядка, поскольку при температуре стеклования наблюдается скачок теплоемкости.

Но это увеличение теплоемкости происходит не при определенной температуре, как того требует равновесная термодинамика, а, скорее, в диапазоне температур. Поэтому стеклование является кинетическим переходом. Когда температура стеклования определяется методом релаксации (ДМА, ДЕА), ее часто называют температурой релаксации или дисперсии.

Калибровка и стандарты. Методы термического анализа не являются абсолютными, и необходима калибровка для регистрации правильного значения абсцисс температуры T (в Кельвинах) и времени t (в секундах или минутах). По оси ординат необходима калибровка амплитуды отклонения T , выраженная как разность температур (в Кельвинах) для ДТА или как тепловой поток, dQ/dT (в джоулях в секунду или ватт) для ДСК. Каждый изготовитель прибора предоставляет методы и стандартные материалы для этих калибровок. Эти эталонные материалы могут использоваться для калибровки как шкалы температуры (K , абсцисса), так и теплового потока (J/g , ордината) на основе интегрированной области под кривой.

Таблица 1.2 - Различные переходы определяемые ДСК

| Переходы | Направление эффектов | |
|--|--|-----------------|
| | Эндотермический | Экзотермический |
| Плавление | х | - |
| Кристаллизация | - | х |
| Испарение | х | - |
| Сублимация | х | - |
| Абсорбция | - | х |
| Десорбция | х | - |
| Магнитные переходы (точка перехода) | х | - |
| Переходы жидкая- кристаллическая фазы | х | - |
| Переход стеклования | Нет пиков, но есть ступенька в эндотермическом направлении | |
| Хемосорбция | - | х |
| Десольватация | х | - |
| Дегидратация | х | - |
| Термическое разложение | х | - |
| Окислительное разложение | - | х |

Продолжение таблицы 1.2

| | | |
|---------------------------|------------------------------------|---|
| Горение | - | x |
| Переходы твердое-твердое | x | - |
| Полимеризация | - | x |
| Отверждение | - | x |
| Восстановительные реакции | Может быть эндо- и экзотермическим | |

Факторы, влияющие на результат ДСК / ДТА

Размер образца. Чтобы избежать градиентов температуры внутри образца, предпочтительным является небольшой размер образцов. Небольшой размер образца также дает лучшее разрешение.

С другой стороны, чувствительность прибора увеличивается с увеличением размера образца. Выбор размера образца для ДСК / ДТА зависит от состава образца. Для чистых полимеров достаточно 3-10 мг. Для гетерогенных материалов, таких как смеси и заполненные полимеры или те, которые содержат несколько других компонентов, могут потребоваться более крупные образцы в диапазоне 10-20 мг. Однако для характеристики всех материалов в воздушной или кислородной среде рекомендуются тонкие образцы весом всего 0,2-0,5 мг для минимизации диффузионных эффектов по отношению к кислороду или воздуху, ингибирования вторичных реакций и улучшения воспроизводимости. В случае гетерогенных материалов целесообразно запускать несколько образцов, чтобы убедиться, что данные являются репрезентативными для композиции.

История образцов. Фактором, характерным для полимеров, является зависимость морфологии от тепловой истории. Значительные изменения в степени кристалличности, а также температуры стеклования (T_g), кристаллизации (T_c) и кристаллического плавления (T_m) могут быть получены путем изменения температур кристаллизации и отжига или путем изменения скоростей охлаждения и нагрева. Дополнительные типы истории образцов могут быть обусловлены вязкоупругим характером полимера. Образцы эластомера, которые были прессованы, формованы или экструдированы, могут обладать заметной эластичной «памятью», что в конечном итоге может привести к сильному искажению образца во время экспериментов ТГА, ДСК и ДМА. Это приведет к аномальным данным. Другой тип зависимо-го от времени изменения истории образцов может быть встречен у термопластичных блок-сополимеров. Здесь изменения в стабильности размеров и/или температуре перехода полимера могут возникать из-за изменений в морфологии материала во время теплового измерения. Это может быть результатом изменений в распределении фаз,

возникающих в результате агрегации жестких или мягких сегментов блока. Еще одним осложнением является физическое старение или энтальпийная релаксация, которая возникает в аморфной фазе из-за склонности полимера в неравновесном состоянии к спонтанному смещению в равновесное состояние.

Чтобы получить репрезентативную кривую ДСК для образца полимера, который является последовательным и воспроизводимым, необходимо уничтожить предысторию. Это достигается путем предварительного нагрева образца выше температуры кристаллического плавления в инертной атмосфере, удерживая его там в течение нескольких минут (обычно 5 мин), а затем медленно охлаждая до начальной температуры. Если скорость кристаллизации будет медленной, может потребоваться удерживать полимер (т. е. провести отжиг) при температуре ниже температуры плавления в течение некоторого времени, чтобы кристаллизация завершилась.

В некоторых случаях всякий раз, когда особый вид предыстории передается полимеру (например, путем обработки или старения, например, при переработке волокна и пленки из расплава), важно изучить предысторию. Здесь может быть желательно не разрушать предысторию, тем самым расширяя полезность кривой ДСК. В этом случае всегда следует записывать первую тепловую кривую ДСК / ДТА с последующим вторым прогоном, используя описанную выше процедуру повторного нагрева.

Базовая линия. Выбор правильной базовой линии для интеграции области под кривой имеет важное значение для определения энтальпии. В отсутствие подробной информации об общей ошибке в разных альтернативных режимах достаточен простой прямой подход. Однако для частичных измерений площади в кинетике может потребоваться более точная базовая линия.

Тепловой транспорт. На теплопередачу на образец могут влиять следующие факторы: (1) физическое расположение образца и эталона относительно печи; (2) выбор датчика, его размер и положение; (3) тип материалов. Эти факторы определяют тепловой контакт. Они также влияют на форму и размер пика для теплового события. Чем лучше тепловой контакт между образцом и эталоном, тем меньше исходный сигнал T и тем быстрее возвращается к базовой линии, что улучшает разрешение. Продувочный газ с более высокой теплопроводностью, такой как гелий, приведет к лучшему термическому контакту. Размещение металлической крышки на чашке с образцом также заметно улучшает тепловые свойства системы, помогая привести образец к хорошему контакту с тиглем и уменьшая тепловой поток в окружающую среду.

Влияние скорости нагрева. Температурная задержка между образцом и датчиком возрастает по мере увеличения скорости нагрева и, как правило, уменьшается разрешение перехода (или другого теплового события).

Однако амплитуда сигнала T увеличивается с увеличением скорости нагрева, поскольку переход происходит за более короткий период времени и скорость изменения больше. С современными приборами усиление сигнала T при более низкой скорости нагрева не является проблемой, но оно увеличивает отношение сигнал / шум. Поэтому должны быть достигнуты компромиссы. Типичные скорости нагрева для экспериментов ДСК находятся в диапазоне 10-20 °С / мин. Для неизвестных образцов полимера необходимо изучить диапазон скоростей нагрева с различным количеством образца. Это должно предоставить информацию об оптимальных условиях обнаружения и разрешения незначительных тепловых событий и послужило бы справочным исследованием для создания обычной процедуры для последующего анализа.

Применение ДСК/ДТА

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) благодаря своей универсальности и высокой значимости аналитических результатов является наиболее часто используемым методом термического анализа.

ДСК можно использовать для исследования самых разных материалов:

- Плотные твердые вещества (грануляты, компоненты, формы и т. д.), такие как пластмассы, каучуки, смолы или другие органические материалы, керамика, стекло, композиты, металлы и строительные материалы.
 - Порошки, такие как фармацевтические препараты или минералы
 - Волокна, текстиль
 - Вязкие образцы, такие как пасты, кремы или гели.
 - Жидкости
- Типичная информация, которую можно получить из измерений ДСК:
- Характерные температуры (плавление, кристаллизация, полиморфные переходы, реакции, стеклование);
 - Теплоты (энтальпии) плавления, кристаллизации, превращения и реакции;
 - Кристалличность полукристаллических веществ;
 - Разложение, термическая стабильность;
 - Окислительная стабильность (время окислительной индукции и температура начала окисления соответственно);
 - Степень отверждения в смолах, клеях и т. д.;
 - Эвтектическая чистота;
 - Удельная теплоемкость (C_p);
 - Совместимость компонентов;
 - Влияние старения;
 - Распределение молекулярной массы (форма пика для полимеров);

- Влияние добавок, пластификаторов или примесей регранулятов (для полимерных материалов).

Метод ДСК широко используется в качестве стандарта тестирования в следующих областях:

- Контроль качества фармацевтической продукции.
- Инспекция сырья, которое используется для производства фармацевтических продуктов.
- Определение температуры стеклования материалов, используемых для производства фармацевтических продуктов.
- Определение точек плавления.
- Время и температура кристаллизации полимеров и полимерных материалов, используемых для производства фармацевтических продуктов.
- Теплота плавления и кристаллизации полимеров и полимерных материалов.
- Окислительная стабильность фармацевтических продуктов.
- Композиционный анализ сырья и фармацевтических продуктов.
- Определение теплоемкости.
- Определение примесей, которые могут присутствовать в полимерах и полимерных материалах.
- Определение совместимости активных фармацевтических ингредиентов с вспомогательными веществами, которые используются для производства фармацевтических продуктов.
- Определение природы полиморфизма и / или кристалличности соединения.
- Определение денатурации белков.
- Определение фолдинга белков.

Более подробно с некоторыми методиками применения дифференциальной сканирующей калориметрии к исследованию свойств различных материалов предлагается ознакомиться на примере лабораторных работ, представленных ниже.

1.2 Лабораторные работы по ДСК

1.2.1 Определение энтальпии испарения воды из кристаллогидрата

Цель работы: ознакомиться с методикой измерения на дифференциальном сканирующем калориметре.

Приборы и материалы: дифференциальный сканирующий калориметр, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Краткая теория

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, известный как голубой купорос, является широко распространенным сульфатным минералом. Эти кристаллы представляют собой зернистые, массивные, волокнистые, колоколообразные эмульсии и т. д. Кристалл $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ имеет синий цвет; однако при воздействии сухого воздуха он теряет воду и превращается в непрозрачные белые порошки.

Дифференциальная сканирующая калориметрия широко используется для изучения дегидратации соединений. Реакция дегидратации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ является твердофазной, а термическая дегидратация $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ обсуждается уже долгое время. С момента появления концепции методов термического анализа было проведено множество измерений для определения температур дегидратации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; фактически термограммы, записанные для этого вещества, часто используются для демонстрации точности данной техники или устройства. С точки зрения твердого тела соответствующая температура дегидратации - это температура, при которой тепловые колебания связей становятся достаточно большими для разрыва этих связей.

Есть очевидные различия во взглядах на механизм данного кристаллогидрата. Нет споров о процессе удаления последней кристалльной воды, и разногласия в основном касаются процесса удаления первых четырех молекул воды кристаллогидрата. Некоторые ученые считают, что четыре молекулы воды удаляются за один этап, некоторые считают, что это происходит в два этапа, а другие считают, что это происходит в три этапа.

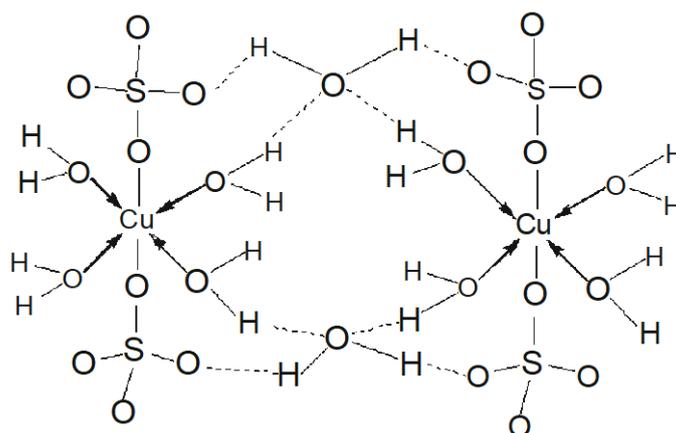


Рисунок 1.8 – Структура $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Структура $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ следующая (рисунок 1.8): в кристаллической структуре $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ионы Cu октаэдрические, окруженные четырьмя молекулами воды. Две молекулы воды имеют координационную связь, две

другие молекулы воды имеют и координационную связь, и водородную связь, а пятая молекула воды связана с двумя из четырех соседних молекул воды и двумя из четырех атомов кислорода в группе SO_2^- , которая является тетраэдром и оказывает демпфирующее действие на структуру. Предполагается, что реакция дегидратации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ связана с кристаллической формой кристаллогидрата.

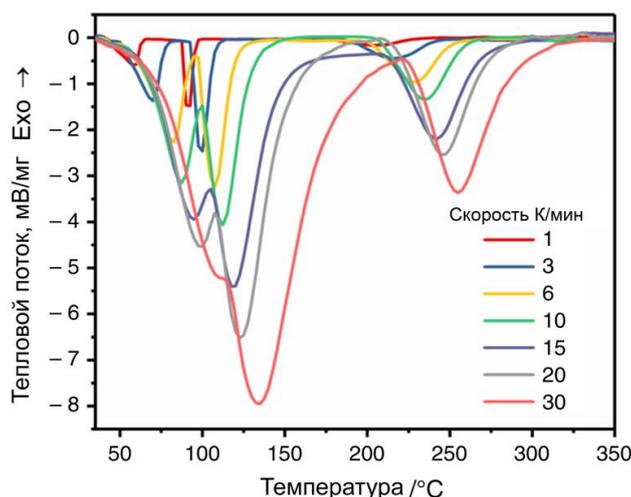


Рисунок 1.9 – ДСК кривые кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, записанные при различных скоростях нагрева [2]

На этапе I температуры $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ теряют четыре молекулы воды, координированные с Cu^{2+} ионы очень близки, что приводит к тому, что первый и второй пики на кривой ДСК (рис. 1.9) не полностью разделяются и накладываются друг на друга. Комбинируя термический анализ, результаты подгонки, кристаллическую структуру и литературные источники, можно сделать вывод, что существует двухстадийная реакция дегидратации в диапазоне температур 50–150 °С. Энергия активации первой стадии составляла 71,26 кДж/моль-1, а второй стадии - 112,12 кДж/моль-1; на каждой стадии теряются две молекулы воды. Две молекулы, которые теряются первыми, связаны с ионом меди за счет координационных связей с электростатическим притяжением, в то время как вторые две молекулы воды связаны не только координационными связями, но и водородными связями.

На стадии II, когда кристаллическая вода, непосредственно координированная с медью, была полностью потеряна, окружающая среда из ионов меди сильно изменилась. Пятая молекула воды не скоординирована, и сила ее связи, по-видимому, разная. Из структуры пентагидрата сульфата меди видно, что последняя молекула воды образует водородные связи и основана на связывании сульфат-иона, и энергия связи самая большая в молекулах кристаллической воды. Таким образом, он

отделяется при более высоких температурах примерно 173–260 ° С, а требуемая энергия активации составляет 165,23 кДж/моль⁻¹.

Таким образом, исходя из литературных данных, наиболее точными температурами разложения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ считаются:

- реакция (1), потеря первых двух молекул H_2O при 60-65 ° С;
- реакция (2), потеря вторых двух молекул H_2O при 95 ° С;
- реакция (3), потеря пятой молекулы H_2O при 220 ° С

В соответствии с результатами разных авторов показывают, что улучшенное разрешение достигается при уменьшении скорости нагрева и для полного разделения реакций (1) и (2) необходима скорость нагрева 1 °С мин или меньше.

Ход работы

Для проведения измерений образец необходимо поместить в калориметрический тигель и запечатать.

1. Тигель взвесить на аналитических весах с точностью до 0,000001 г (0,001 мг).
2. Заполнить тигель исследуемым материалом приблизительно на 2/3 объема. Материал должен по возможности плотно прилегать ко дну тигля. Взвесить тигель с исследуемым материалом, навеска должна быть не менее 5 мг.
3. С помощью пинцета закрыть тигель алюминиевой крышкой.
4. Запечатать тигель с помощью ручного пресса.
5. Пинцетом поместить тигель с крышкой в печь прибора.
6. Закрыть печь.
7. Задать температурную программу ДСК:
 - 1) изотермический сегмент 5 мин,
 - 2) динамический сегмент – нагревание – от 25 до 300°С со скоростью 1 °С/мин,
 - 3) изотермический сегмент 5 мин,
 - 4) динамический сегмент – охлаждение – до 25°С со скоростью 10 °С/мин. Расход газов на всех этапах 40 мл/мин.
7. Внести массу образца кристаллогидрата в мг и запустить измерение.

Обработка результатов измерений

- 1) На полученной ДСК кривой определить температуру начала эндотермического пика, температуру максимума эндотермического пика и площадь под пиком – энтальпию дегидратации кристаллогидрата.
- 2) Какое количество эндотермических пиков наблюдается на кривой ДСК кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$? Согласуется ли наблюдаемая картина и температуры термических событий с литературными данными?

Контрольные вопросы

- 1) В виде какого пика проявляется реакция дегидратации на кривой ДСК?
- 2) Приведите примеры физических и химических процессов, идущих с выделением тепла.

1.2.2 Исследование полиморфных превращений холестерина

Цель работы: познакомиться с применением ДСК к исследованию полиморфных превращений веществ

Приборы и материалы: дифференциальный сканирующий калориметр, холестерин.

Краткая теория

Вещество является *полиморфным*, если оно может существовать в разных структурных модификациях, то есть если один и тот же химический состав встречается в разных модификациях с разными физическими свойствами. Важность полиморфизма заключается в том, что физические свойства (точка плавления, цвет, растворимость, показатель преломления, твердость, проводимость и т. д.) данного соединения различаются между полиморфными формами. Кристаллические модификации плавятся в одной и той же жидкой фазе.

Полиморфизм (также называемый аллотропией в случае элементов) проявляется, например, серой, углеродом (графит, алмаз), фосфором и многочисленными минералами и органическими веществами. Пластмассы также могут быть полиморфными, например, изотактический полипропилен. С точки зрения применения большое значение имеют полиморфные формы фармацевтически активных веществ. Поскольку растворимость и скорость растворения различны, это влияет на биодоступность. Их терапевтическая эффективность сильно зависит от рассматриваемого полиморфа: метастабильная форма может быть в два раза активнее стабильной формы.

Отдельные структурные модификации стабильны в определенных диапазонах температур и обозначаются греческими буквами или римскими цифрами. Кроме того, могут также существовать метастабильные состояния (обозначенные, например, β'), медленное преобразование которых в стабильные формы может занять часы или даже годы. В соответствии с правилом Оствальда расплавы полиморфных веществ при охлаждении часто сначала образуют наименее стабильную модификацию, а затем постепенно перестраиваются в стабильную модификацию. Закалочное охлаждение расплава часто приводит к образованию аморфного продукта, который при нагревании претерпевает стеклование с последующей кристаллизацией.

Существует два типа полиморфизма: энантиотропный и монокотропный. Экзотермический переход "твердое тело-твердое тело" метастабильной формы в стабильную форму называется монокотропным полиморфизмом (рис.1) и может происходить только в направлении $\beta' \rightarrow \beta$, а не наоборот. Теплота более раннего плавления β' меньше, чем у β . (Это правило справедливо только для разницы температур плавления ниже примерно 20°C . При более высоких разнице температур могут влиять функции C_p -температуры.) Разница заключается в теплоте перехода «твердое тело-твердое тело». Метастабильные модификации могут кристаллизоваться из расплава при быстром охлаждении или из насыщенных растворов в определенных растворителях.

Обратимые переходы «твердое тело - твердое тело» называют энантиотропным полиморфизмом (рис. 1.10). Переход $\alpha \rightarrow \beta$ от низкотемпературной α к высокотемпературной β -форме является эндотермическим. Поэтому теплота плавления более раннего плавления α больше, чем у β .

Фазовые диаграммы описывают связь между агрегатным состоянием и термодинамическими свойствами состояния, температурой, давлением и концентрацией. Фазовые диаграммы показывают диапазон стабильности фаз и фазовых переходов, последние представляют собой области на диаграмме, где две или более фазы могут сосуществовать в равновесии.

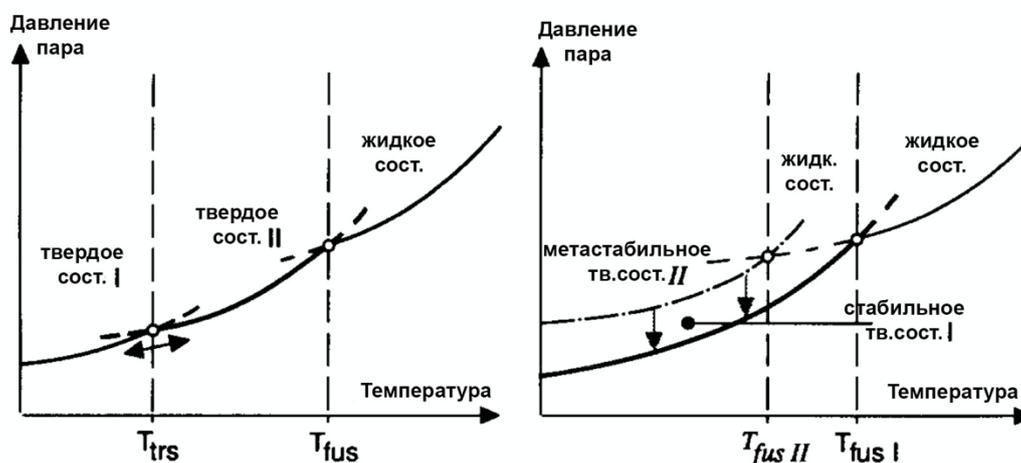


Рисунок 1.10 - Схематическое изображение энантиотропной (слева) и монокотропной (справа) фазовой диаграммы.

Для большого числа веществ кристаллизация из раствора в определенных растворителях дает сольваты, которые при сушке могут давать безводную форму с различными свойствами, особенно растворимостью или гигроскопичностью. Растворитель часто улавливается кристаллами и выходит только при плавлении. При нагревании в закрытом контейнере сольваты обычно плавятся при температурах намного ниже, чем

безводный продукт. Гидраты и сольваты могут демонстрировать поведение, подобное полиморфным. Это явление называется псевдополиморфизмом.

Некоторые органические соединения с длинными, линейными и относительно жесткими молекулами не переходят в жидкое состояние за один переход. Выше точки плавления появляется промежуточная жидкая фаза, называемая мезофазой, которая представляет собой жидкокристаллическое состояние. Это выражение характеризует изотропное жидкое состояние. Однако некоторые вещества с глобулярными молекулами обнаруживают пластичное кристаллическое состояние.

Различные физические свойства полиморфов одного и того же вещества позволяют их различать. Наиболее полезными методами изучения полиморфизма являются следующие: (i) ДСК; (ii) термооптический анализ (ТОА) и поляризационная термическая микроскопия; (iii) растворимость; (iv) дифракция рентгеновских лучей; (v) инфракрасная спектроскопия.

Кривые ДСК типичных переходов

Монотропные переходы «твердое тело-твердое тело»

После предварительного плавления, например, сульфациридина (рис. 1.11, верхняя кривая) его охлаждают закалкой (горячий тигель помещают на холодную металлическую пластину) для получения аморфной фазы. При нагревании происходит стеклование, за которым следует холодная кристаллизация (выше T_g аморфная фаза демонстрирует тенденцию к кристаллизации (расстеклованию) метастабильной фазы. Эта метастабильная фаза превращается посредством экзотермического монотропного перехода твердого тела в более стабильную фазу, которая в конечном итоге плавится.

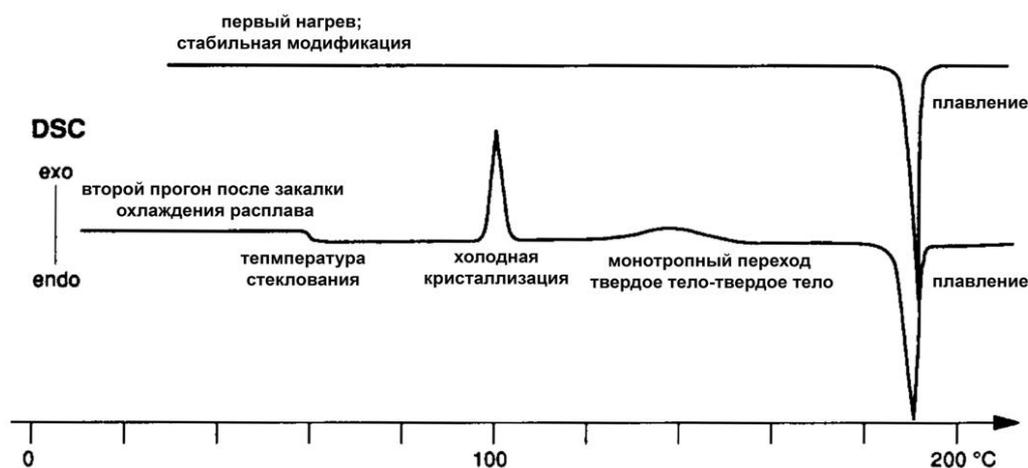


Рисунок 1.11 - Кривая ДСК сульфациридина, нагретого со скоростью 5 °С/мин. Температура плавления стабильной модификации 191°С (первый нагрев). Второй нагрев: здесь наблюдается монотропный переход «твердое тело-твердое тело»

Энантиотропный переход твердое тело-твердое тело

Перхлорат калия (рис. 1.12) демонстрирует энантиотропный переход «твердое тело-твердое тело» при 300 °С, соответствующий фазовому переходу от орторомбической к кубической форме. Во время охлаждения из-за времени, необходимого для зародышеобразования, переход начинается намного ниже равновесной температуры. Для создания новой решетки требуется образование зародышей.

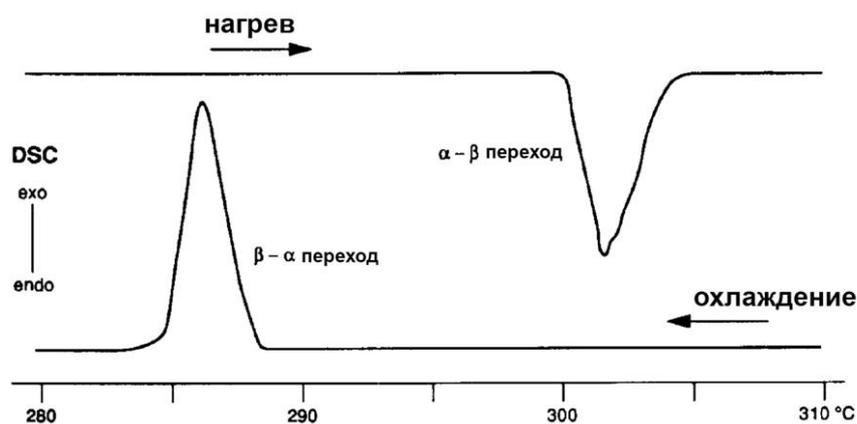


Рисунок 1.12 - Кривая ДСК тонкодисперсного порошка $KClO_4$ показывающая обратимость энантиотропного перехода «твердое тело-твердое тело»

Аллотропия

Сера представляет собой хорошо известный, но довольно сложный пример аллотропии. Стабильная форма серы при комнатной температуре - ромбическая α -сера, состоящая из молекул S_8 . При 95,6 °С она превращается в моноклинную β -серу, которая плавится при 119 °С. Получающаяся в результате ярко-желтая жидкость, γ -сера, легко полимеризуется с образованием μ -серы, красноватой и очень вязкой (рис. 1.13, первый опыт). При охлаждении до 1 °С/мин деполимеризация происходит при температуре около 160 °С, приводя к смеси S_4 и S_6 . Она кристаллизуется при 50 °С (рис. 13). При нагревании смеси S_4 - S_6 она плавится до «естественной точки плавления».

Если образец охлаждают закалкой (рис. 1.14), например, в жидком азоте, до или после полимеризации, образуется аморфное твердое вещество. При нагревании аморфная полимерная сера демонстрирует стеклование при -30 °С с последующей холодной кристаллизацией при 30 °С. Она плавится после перехода $\alpha \rightarrow \beta$. γ -сера (закалочное охлаждение от 150 °С) имеет более низкое стеклование. После холодной кристаллизации β -серы она плавится и, наконец, снова полимеризуется.

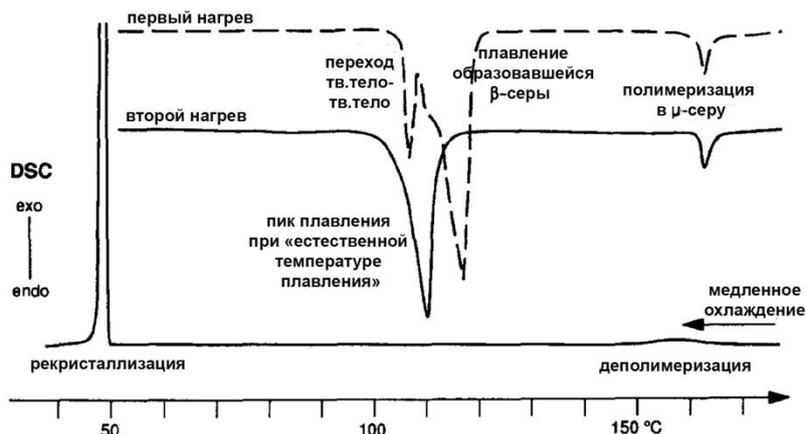


Рисунок 1.13 - Кривые ДСК серы

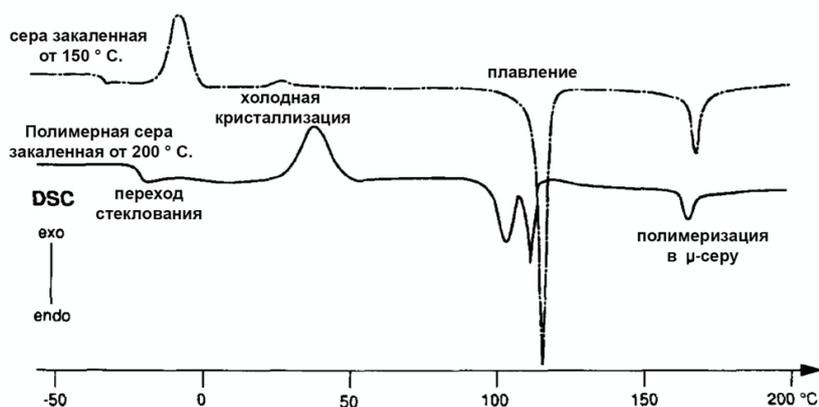


Рисунок 1.14 - Кривые ДСК закаленной серы, охлажденной от 200 °С (полимерный) и от 150 °С (неполимерный)

Метастабильно-стабильный переход через жидкое состояние

Поведение фенилбутазона иллюстрирует метастабильно-стабильный переход через жидкое состояние. Когда фенилбутазон (рис. 1.15) нагревают впервые, он плавится при 105 °С, температуре плавления стабильной модификации. Часто образующийся расплав не кристаллизуется при быстром охлаждении, а образует стекло. Во время второго нагрева часто кристаллизуется метастабильная модификация с более низкой температурой плавления. Во время или после плавления стабильные кристаллы могут расти при условии зарождения стабильной формы. Некоторый прямой монотропный переход «твердое тело-твердое тело» ниже точки плавления метастабильной фазы вызывает небольшой экзотермический эффект непосредственно перед плавлением. При дальнейшем нагревании стабильная форма также плавится. При использовании высокой скорости нагревания 25 °С/мин метастабильная

форма (сохраняющаяся при охлаждении после холодной кристаллизации) плавится, и образование стабильной формы подавляется. Из-за высокой скорости нагрева пик кажется уширенным.



Рисунок 1.15 - Кривые ДСК фенилбутазона. Первый запуск: форма плавится при 105 °С. Второй цикл: при 40 °С метастабильная модификация кристаллизуется из аморфной формы и плавится при 92 °С. Во время плавления появляется стабильная фаза (обозначенная экзотермическим пиком), которая плавится при 105 °С

Другие виды переходов

Образование метастабильной фазы через жидкое состояние

Охлаждение расплава 4-нитротолуола (рис. 1.16) часто приводит к перекристаллизации стабильной формы. Иногда (примерно в 20% случаев) появляется модификация с более низкой температурой плавления.

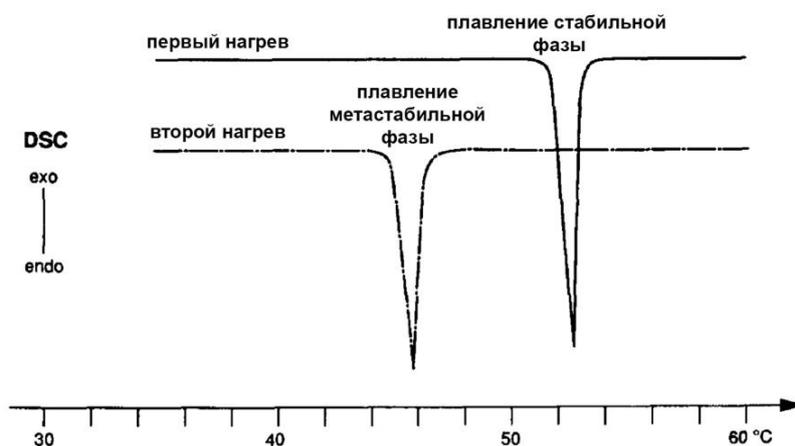


Рисунок 1.16 - Кривые ДСК 4-нитротолуола: стабильная форма с температурой плавления 52 °С. Полученная после охлаждения метастабильная форма плавится при 45 °С

Мезофазные переходы

Кривая ДСК, например, холестерилмиристеата (рис. 1.17) показывает температурный диапазон существования мезофаз в жидком кристалле.

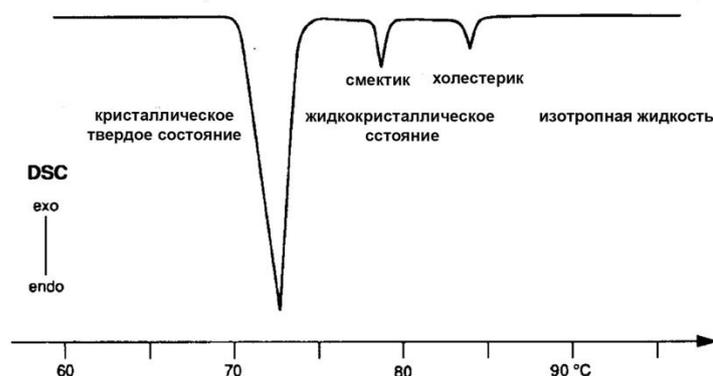


Рисунок 1.17 - Кривая ДСК холестерилмиристеата

Все полиморфные переходы связаны с изменением энтальпии. Поэтому их можно исследовать с помощью ДСК. Для интерпретации кривых ДСК необходимо некоторое знание полиморфизма.

Ход работы

1. Тигель взвесить на аналитических весах с точностью до 0,000001 г (0,001 мг).
2. Заполнить тигель холестерином приблизительно на 2/3 объема. Взвесить тигель с исследуемым материалом, навеска должна быть не менее 5 мг.
3. С помощью пинцета закрыть тигель алюминиевой крышкой.
4. Запечатать тигель с помощью ручного пресса.
5. Пинцетом поместить тигель с крышкой в печь прибора.
6. Задать температурную программу ДСК:
 - 1) изотермический сегмент 5 мин,
 - 2) динамический сегмент – нагревание – от 25 до 180°C со скоростью 5 °C/мин,
 - 3) изотермический сегмент 5 мин,
 - 4) динамический сегмент – охлаждение – до 25°C со скоростью 5 °C/мин,
 - 5) изотермический сегмент 5 мин,
 - 6) второй цикл нагревания – от 25 до 180°C со скоростью 5 °C/мин и охлаждения до 25°C со скоростью 5 °C/мин.Расход газов на всех этапах 40 мл/мин.
7. Внести массу образца в мг и запустить измерение.
 1. Построить ДСК кривые двух нагревов и двух охлаждений. Определить температуры начала и температуры максимумов эндотермических и экзотермических пиков. Какие изменения вы

наблюдаете? Каким температурным переходам соответствуют эти пики?

- 9) Сравнить полученные в результате эксперимента температуры перехода со справочными данными. Справочные данные можно найти на портале <https://webbook.nist.gov>

Контрольные вопросы

- 1) Дайте определение полиморфу.
- 2) Почему важно иметь информацию о полиморфных превращениях вещества?
- 3) На чем основано исследование полиморфных превращений методом ДСК?

1.2.3 Определение чистоты кристаллических соединений методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Цель: освоить метод дифференциальной сканирующей калориметрии; определить чистоту кристаллического соединения методом ДСК.

Оборудование: дифференциальный сканирующий калориметр DSC Phoenix F201, холестерин разной чистоты.

Краткая теория

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) - это метод, используемый для исследования реакции материалов на нагрев. ДСК можно использовать для изучения фазовых переходов материалов.

Чистота фармацевтических и пищевых продуктов идет рука об руку с их качеством. Поставляемые вещества не должны содержать вредных для организма загрязняющих веществ. В частности, в составах загрязнители не должны мешать правильному функционированию активного ингредиента. По этим причинам определение чистоты необходимо для лекарственных, косметических и пищевых веществ. ASTM E928-08 [3] описывает процедуру определения чистоты с помощью измерений ДСК. При этом учитывается, что «диапазон температур плавления соединения расширяется с ростом уровня примеси». Этот метод применим для смесей с примесями, которые растворяются в расплаве и не растворяются в кристалле, т.е. для так называемых эвтектических примесей.

Изменения температуры во время измерения ДСК обычно измеряются на стороне сравнения. «Истинная» температура образца зависит от термического сопротивления между эталонным тиглем и тиглем для образца, а также от энтальпии процессов, происходящих в образце. Поскольку знание правильной температуры образца играет важную роль в определении чистоты, перед испытаниями необходимо рассчитать тепловое сопротивление. В программном обеспечении NETZSCH Proteus® для ДСК

калибровка теплового сопротивления выполняется одновременно с калибровкой температуры и энтальпии, поэтому полученные кривые автоматически показывают истинную температуру внутри образца.

Температурный диапазон должен быть тщательно выбран, чтобы нагревание началось задолго до плавления, поскольку температура плавления может быть снижена из-за влияния примесей. Кроме того, необходимо учитывать предварительное плавление, которое минимально для очень чистых материалов, но может увеличиваться с увеличением загрязнения.

На рисунке 1.18 показана кривая ДСК 2-го участка нагрева. Эндотермический пик возникает в результате плавления нипагина. Обнаруженная начальная температура при 125,4 °С хорошо согласуется с литературными значениями температуры плавления (125,2 °С).

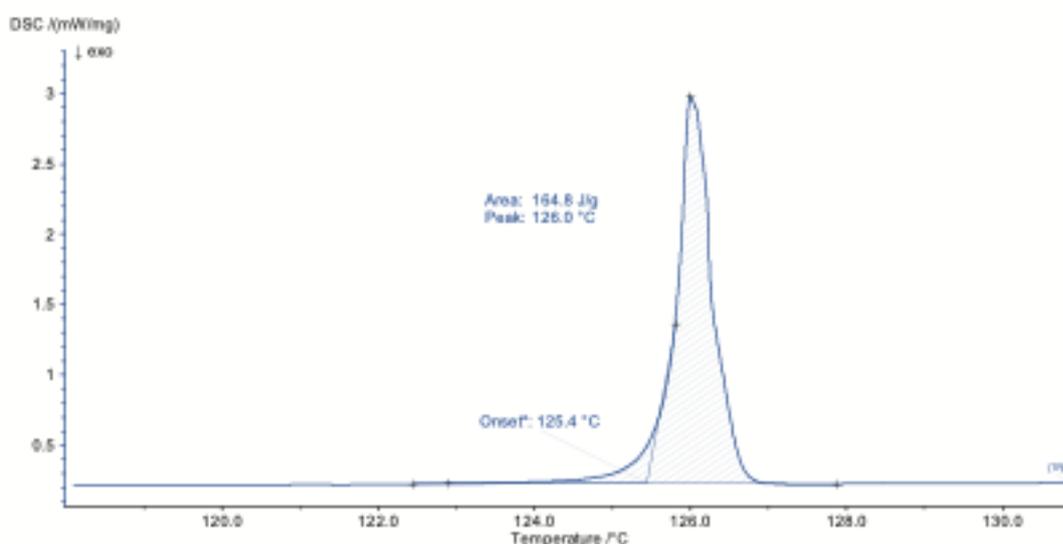


Рисунок 1.18 - Кривая ДСК нипагина при нагревании

Расчет степени чистоты вещества

Этот метод испытаний основан на уравнении Вант-Гоффа:

$$T_s = T_0 - (RT_0^2 \chi) / (HF) \quad (1)$$

где: T_s - температура образца, К;

T_0 - температура плавления материала 100% чистоты, К;

R - газовая постоянная (= 8,314 Дж · моль⁻¹ · К⁻¹);

χ - мольная доля примеси;

H - теплота плавления, Дж / моль;

F - расплавленная фракция.

Этот метод испытаний заключается в плавлении испытуемого образца по программе с регулируемой температурой, при этом регистрируется тепловой поток в образец как функция температуры. Результирующую

площадь эндотермы плавления измеряют для получения энтальпии плавления H . Затем площадь эндотермы плавления разделяют на ряд фракционных областей (около десяти, составляющих первые 10-50% общей площади) (рис. 1.19). Дробная площадь, разделенная на общую площадь, дает расплавленную фракцию F . Каждой дробной площади соответствует температура T_s .

Уравнение (2) имеет вид:

$$Y = mX + b, \quad (2)$$

где $Y = T_s$, $X = 1/F$, $m = - (R T_0^2 \chi) / H$ и $b = T_0$. График зависимости Y от X должен дать прямую линию с наклоном m и точкой пересечения b .

На практике, однако, результирующий график зависимости T_s от $1/F$ редко бывает прямой. Чтобы линеаризовать график, увеличивающееся количество площади добавляется к общей площади и к каждой дробной площади, чтобы получить пересмотренное значение для F . Процесс инкрементального добавления площади продолжается до тех пор, пока не будет получена прямая линия:

$$F = \frac{A_{part} + c}{A_{total} + c'} \quad (3)$$

где A_{part} - площадь плавления фракции, мДж, A_{total} - общая площадь, мДж и c - площадь приращения, мДж.

Значения мольной доли примеси χ и температуры плавления 100% чистого материала T_0 определяют по наклону m и точке пересечения b полученной прямой линии.

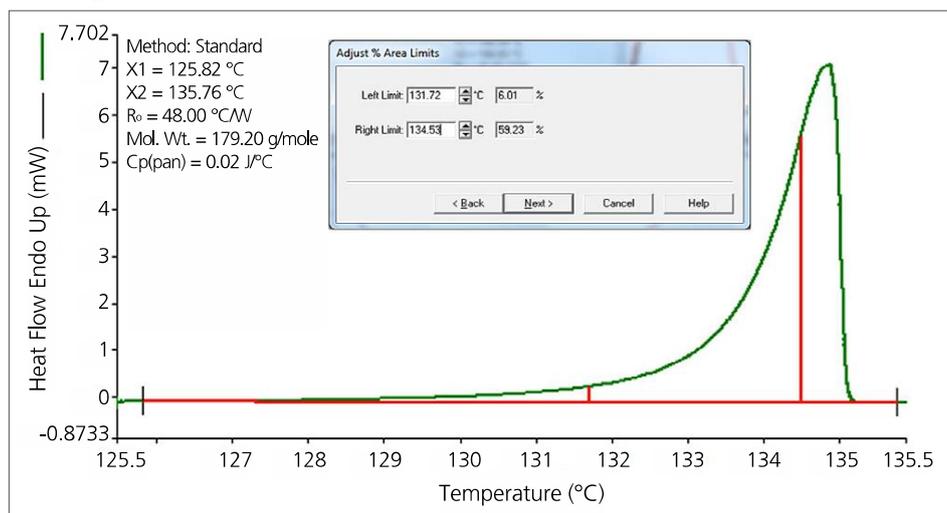


Рисунок 1.19 - Расчет пиков и выбор частичных площадей для определения чистоты фенацетина, сканированного со скоростью 1 ° С /мин

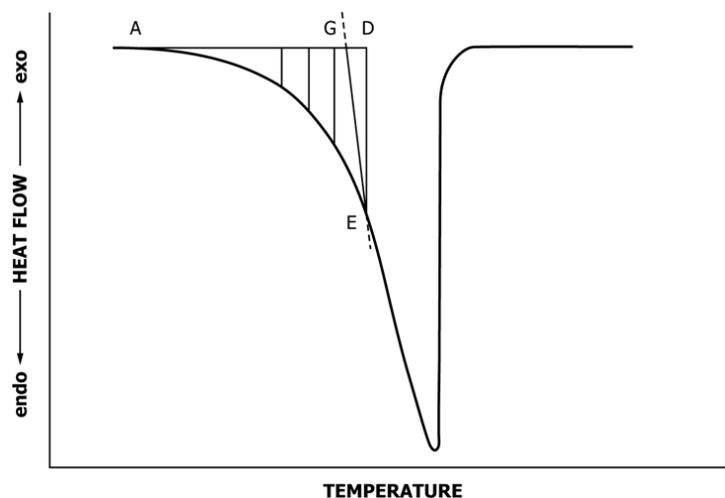


Рисунок 1.20 - Расчет частичных площадей под пиком плавления

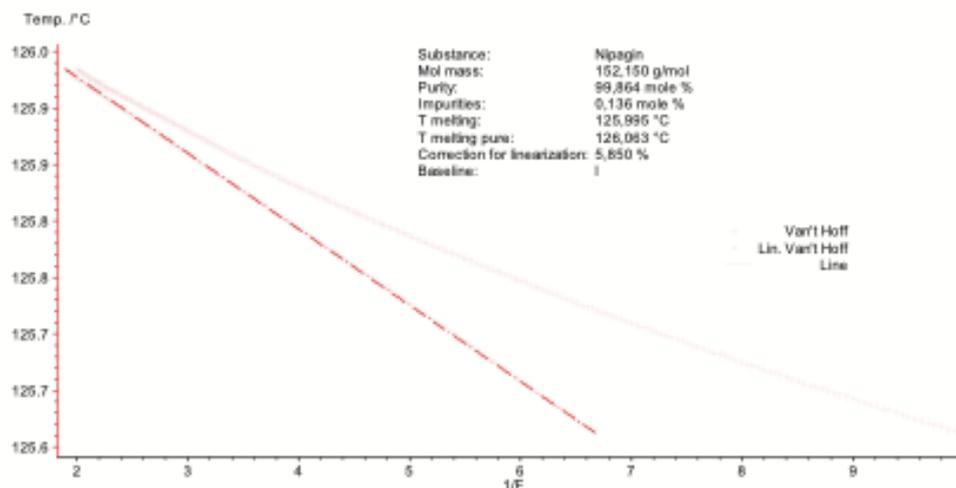


Рисунок 1.21 - График $1/F$ нипагина для определения чистоты

На рисунке 1.21 представлены наблюдаемые и скорректированные данные (линейная кривая). Чистота рассчитывается по наклону скорректированных линейных данных. Теоретическая температура плавления материала 100%-ной чистоты также может быть получена из графика как точка, в которой расплавленная фракция ($1/F$) равна 0 (T плавления чистого вещества в рамке на рисунке 1.21). Она составляет 126,063 °C по сравнению с температурой плавления 125,995 °C. Программное обеспечение NETZSCH Purity вычисляет содержание примесей в измеренном образце нипагина, равное 0,14 мол.%.

Результаты являются надежными только в том случае, если скорректированные данные показывают линейность, уровень чистоты выше 98,5% и поправочный коэффициент s ниже 20%.

Ход работы

Как и многие органические вещества, подверженные атмосферному окислению, холестерин трудно получить в чистом виде, и метод дифференциальной сканирующей калориметрии, используемый для измерения теплоты плавления, особенно ценен тем, что позволяет одновременно оценивать истинную точку плавления и количество примесей.

1. Запись ДСК кривой

1.1 Получите ДСК кривую для исследуемого образца холестерина, используя файл с температурной программой для пустых тиглей (от -20 до 180 С, скорость 10 С/мин)

1.2 Определите температуру начала плавления, максимум пика плавления и площадь под пиком плавления.

2. Расчет чистоты

2.1 Постройте линейную базовую линию под эндотермой плавления, соединив прямую линию между базовой линией до и после переходов, показанных на рисунке 2.

2.2 Интегрируйте как функцию времени общую площадь под кривой плавления (ABCA), как показано на рис. 2. Запишите это значение как ABCA в мДж.

2.3 Разделите общую площадь, проведя не менее десяти перпендикулярных линий от базовой линии до кривой слияния, как показано типичной линией (DE) на рис. 2. Определите интегрированную площадь каждой частичной фракции как ADEA в мДж.

2.4 Определите долю F для каждой частичной площади, используя уравнение 4:

$$F = \frac{ADEA}{ABCA} \quad (4)$$

где: F - доля от общей площади, ADEA - площадь долей, мДж, и ABCA - общая площадь под кривой плавления, мДж.

2.5 Выберите по крайней мере десять частичных долей площади от 10 до 50% от общей площади.

2.6 По значению теплового потока (например, DE) вычислите температуру T_F , при которой расплавляется каждая фракция F:

$$T_F = T_D + \frac{DE}{S} \quad (5)$$

где T_F - скорректированная абсолютная температура для доли площади, K, T_D - измеренная абсолютная температура в точке D, K, S - наклон, мВт · К⁻¹ (Откалибруйте сигнал теплового потока прибора при скорости нагрева,

которая будет использоваться в этом методе испытаний. Металлический индий высокой чистоты (> 99,99%) является удобным материалом для использования с этой целью. Определите наклон передней кромки пика плавления индия (S) в мВт/К по калибровочной кривой теплового потока. См. рисунок 3).

DE - тепловой поток, соответствующий длине DE (мВт).

- 2.7 Постройте график зависимости температуры плавления (T_F) от величины, обратной величине расплавленной фракции ($1/F$), как показано на рисунке 4. График может быть вогнутым вверх.
- 2.8 Посредством процесса последовательных приближений площадь c добавляется как к дробной площади ADEA, так и к общей площади ABCA, пока не будет получена прямая линия для графика зависимости T_F от $1/F$.

$$\frac{1}{F} = \frac{ABCA + c}{ADEA + c} \quad (6)$$

- 2.9 Вычислите наклон и точку пересечения, T_0 , T_F относительно скорректированной линии $1/F$, где уравнение для линии задается следующим образом:

$$T_F = slope * \frac{1}{F} + T_0 \quad (7)$$

- 2.10 Используйте уравнение (8) для расчета мольной доли примеси следующим образом:

$$\chi = -slope * \frac{H}{RT_0^2}, \quad (8)$$

где: χ - мольная доля примеси, R - универсальная газовая постоянная, равная 8,3145 Дж / (моль·К), H - энтальпия плавления, Дж / моль основного компонента раствора и T_0 – температура плавления чистого компонента, К.

Если энтальпия плавления основного компонента не известна из других источников, для получения точной оценки энтальпии плавления можно использовать Метод испытаний E793.

- 2.11 Используйте уравнение (9) для расчета мольной доли чистоты X_1 в% следующим образом:

$$X_1 = (1 - \chi)100\% \quad (9)$$

где: X_1 = мольная доля чистоты в процентах.

Контрольные вопросы

- 1) При каких условиях применим данный метод определения чистоты вещества?
- 2) Как изменяется пик плавления кристаллического вещества при наличии в нем примесей?

1.2.4 Определение основных температурных переходов полимерных материалов

Цель работы: определение основных температурных переходов полимерных материалов.

Приборы и материалы: дифференциальный сканирующий калориметр DSC Phoenix F201, набор полимеров.

Краткая теория

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) - это метод, используемый для исследования реакции полимеров на нагрев. ДСК можно использовать для изучения плавления кристаллического полимера или стеклования.

Знание термических свойств полимеров необходимо для разработки лучших методов переработки материалов в полезные продукты и прогнозирования характеристик в течение срока службы продукта. Он также предоставляет важную информацию для поиска и устранения неисправностей, когда материал работает не так, как ожидалось, или когда что-то в продукте или процессе необходимо изменить, например, сырье. Ниже перечислены некоторые важные примеры, в которых термический анализ отвечает определенным требованиям:

1. Идентификация неизвестного полимера;
2. Определение оптимальных температур обработки (отверждение, литье под давлением, экструзия, тепловая сварка);
3. Сравнение качества (анализ неисправностей, оценка нового материала);
4. Мониторинг эффектов старения;
5. Определение фазового разделения (полимерная смесь, сополимер);
6. Оценка процента кристалличности;
7. Измерение теплоемкости;
8. Определение термической стабильности (время индукции окисления);
9. Определение действия добавок (смесей, наполнителей, пластификаторов, технологических добавок);
10. Измерение остаточного отверждения и T_g как функции температуры/времени отверждения;

11. Оценка верхней температуры использования по T_g или температуре плавления;
12. Анализ кинетики отверждения или кристаллизации.

Многие современные приборы ДСК могут измерять абсолютный тепловой поток. Это делается путем деления сигнала на измеренную скорость нагрева, которая преобразует его в сигнал теплоемкости. Мониторинг сигнала, связанного с теплоемкостью, в зависимости от применяемых экспериментальных условий (например, линейного нагрева) может определить, как изменяется теплоемкость образца, когда он претерпевает фазовый переход или химическую реакцию. Фактически прямое измерение теплоемкости с помощью ДСК включает термодинамические расчеты, которые встроены в прибор, и требует от оператора нескольких дополнительных калибровок. Количество тепла, поступающего в датчик ДСК и выходящего из него, зависит не только от приложенной температуры и свойств образца, но также от теплового сопротивления и емкости обеих сторон ячейки ДСК (эталонной стороны и стороны образца).

Термические свойства полимера

Теплоемкость

Теплоемкость (C_p) системы - это количество тепла, необходимое для повышения ее температуры на $1\text{ }^\circ\text{C}$. Он обычно дается в единицах Дж/ $^\circ\text{C}$ и может быть найдена по тепловому потоку и скорости нагрева. Тепловой поток - это количество тепла, поставляемого за единицу времени:

$$\frac{\text{Тепло}}{\text{Время}} = \frac{q}{t} = \text{тепловой поток}$$

где t - время. Скорость нагрева - это скорость изменения температуры:

$$\frac{\text{Рост температуры}}{\text{Время}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{скорость нагрева,}$$

где ΔT - изменение температуры. Из этих величин можно получить теплоемкость:

$$\frac{q/t}{\Delta T/t} = \frac{q}{\Delta T} = C_p - \text{теплоемкость}$$

Это означает, что теплоемкость может быть найдена путем деления теплового потока на скорость нагрева. Если C_p материала постоянна в некотором температурном диапазоне, то график зависимости теплового

потока от температуры будет линией с нулевым наклоном, как показано на рисунке 1.22. Если скорость нагрева постоянна, то расстояние между линией и осью x пропорционально теплоемкости. Если тепловой поток строится в зависимости от температуры, то теплоемкость определяется по склону.

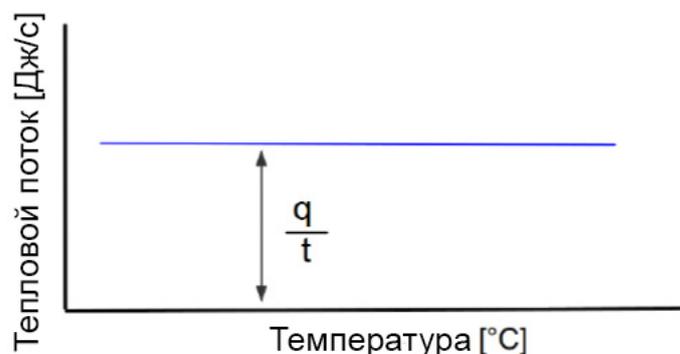


Рисунок 1.22 - Пример графика зависимости теплового потока от температуры для материала, который не претерпевает никаких изменений во время нагрева

Температура стеклования

Если полимер в расплавленном состоянии охлажден, он в какой-то момент достигнет своей температуры стеклования (T_g). В этот момент механические свойства полимера изменяются от свойств упругого материала к свойствам хрупкого из-за изменений в подвижности цепи. Типичный пример зависимости теплового потока от температуры при температуре стеклования показан на рисунке 1.23.

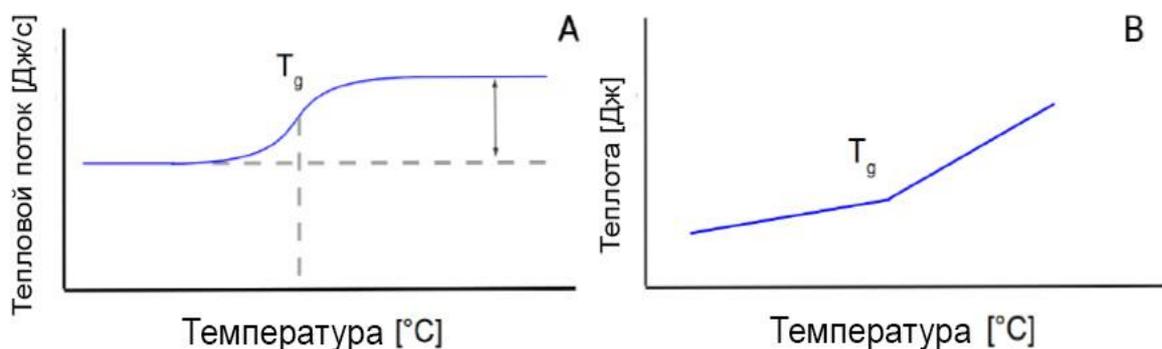


Рисунок 1.23 - Схема стеклования. Стеклование приводит к изгибу графика зависимости тепла от температуры из-за изменения теплоемкости (A). На графике зависимости теплового потока от температуры это постепенный переход, который происходит в диапазоне температур (B). За температуру стеклования принимается середина ступени на кривой ДСК

Теплоемкость полимера различна до и после температуры стеклования. Теплоемкость C_p полимеров обычно выше, чем T_g . ДСК является ценным методом для определения T_g . Важно отметить, что переход происходит не внезапно при одной уникальной температуре, а, скорее, в диапазоне температур. Температура в середине наклонной области принимается за T_g .

Кристаллизация

Выше температуры стеклования полимерные цепи обладают высокой подвижностью. При некоторой температуре выше T_g цепочки имеют достаточно энергии для формирования упорядоченных структур и кристаллизации. Кристаллизация является экзотермическим процессом, поэтому тепло выделяется в окружающую среду. Требуется меньше тепла, чтобы скорость нагрева тигля для образца была такой же, как и у эталонного тигля. Это приводит к уменьшению зарегистрированного теплового потока. Если используется соглашение «экзотермический - вниз», то результатом является падение графика зависимости теплового потока от температуры, как показано на рисунке 1.24.

Такой пик кристаллизации можно использовать для подтверждения того, что в образце происходит кристаллизация, для определения температуры кристаллизации (T_c) и определения скрытой теплоты кристаллизации. Температура кристаллизации определяется как самая низкая точка падения. Скрытая теплота (энтальпия) кристаллизации определяется по площади под кривой.

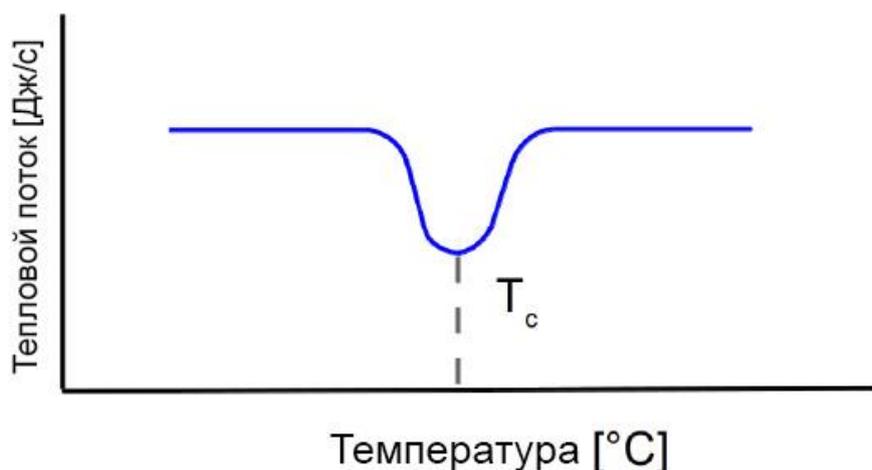


Рисунок 1.24 - Пример «пика» кристаллизации на графике теплового потока в зависимости от температуры. Кристаллизация является экзотермическим процессом, поэтому тепловой поток к образцу должен быть уменьшен для поддержания постоянной скорости нагрева

Плавление

Полимерные цепи способны свободно перемещаться при температуре плавления (T_m) и, следовательно, не имеют упорядоченного расположения. Плавление - это эндотермический процесс, требующий поглощения тепла. Температура остается постоянной во время плавления, несмотря на продолжающийся нагрев. Добавленная за это время энергия используется для плавления кристаллических областей и не увеличивает среднюю кинетическую энергию цепей, которые уже находятся в расплаве. На графике зависимости тепла от температуры это выглядит как скачкообразный скачок в точке плавления, как видно на рисунке 1.25А. Тепло, добавляемое в систему во время процесса плавления, является скрытой теплотой плавления. Его можно рассчитать по площади пика плавления, наблюдаемой на графике теплового потока в зависимости от температуры, такого как на рисунке 1.25В. T_m определяется как температура на вершине пика. После плавления температура снова увеличивается с нагревом. Однако теплоемкость полимера в расплаве выше, чем у твердого кристаллического полимера. Это означает, что температура увеличивается медленнее, чем раньше.

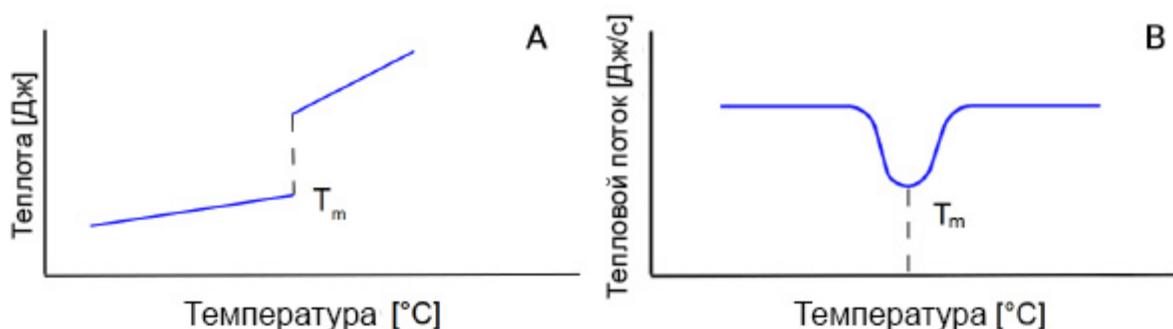


Рисунок 1.25 - Плавление - это эндотермический процесс, поэтому тепловой поток к образцу должен быть увеличен для поддержания постоянной скорости нагрева, что приводит к прерывистости графика зависимости тепла от температуры (А). Это выглядит как пик, если тепловой поток строится в зависимости от температуры (В). Площадь под кривой может быть использована для расчета скрытой теплоты плавления

Пример графика ДСК, показывающего стеклование, пик кристаллизации и пик плавления, показан на рисунке 1.26.

Стоит отметить, что не все полимеры претерпевают все три перехода при нагревании. Пики кристаллизации и плавления наблюдаются только для полимеров, которые могут образовывать кристаллы. В то время как чисто аморфные полимеры будут подвергаться только стеклованию, кристаллические полимеры обычно имеют аморфные домены и также будут

демонстрировать стеклование, как показано на рисунке 1.26. Аморфная часть подвергается только стеклованию, тогда как кристаллические области только плавятся.

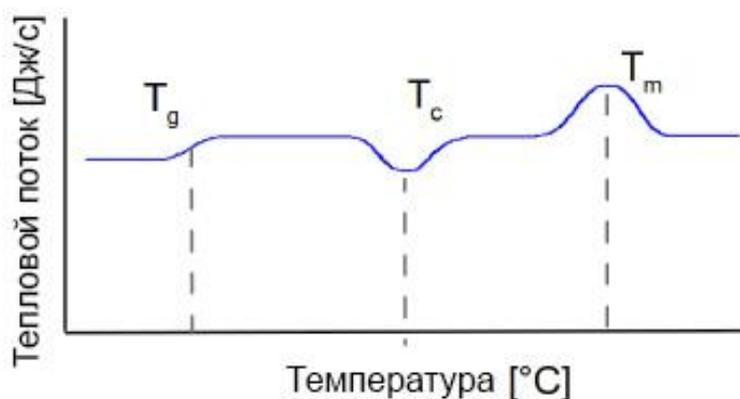


Рисунок 1.26 - Пример графика зависимости теплового потока от температуры для полимера, который подвергается стеклованию, кристаллизации и плавлению

Точные температуры, при которых полимерные цепи подвергаются этим переходам, зависят от структуры полимера. Незначительные изменения в структуре полимера могут привести к огромным изменениям в T_g .

В случае полностью кристаллического полимера график зависимости температуры от температуры имеет скачкообразный скачок в точке плавления. График зависимости теплоты от температуры является непрерывным для стеклования, но график не является гладким (наклон при T_g различается в зависимости от того, приближаетесь ли вы к точке справа или слева). Склон дает теплоемкость. Наклон увеличивается после T_g и T_m , поскольку теплоемкость выше.

Другой важной задачей, решаемой методом ДСК в полимерных системах, является определение температуры стеклования аморфного полимера. Стеклование — типичный релаксационный переход, характерный для аморфных полимеров. В ходе релаксационного перехода не изменяются фазовый состав полимера и его надмолекулярная структура, поэтому стеклование не является фазовым переходом первого рода и не сопровождается изменением энтальпии. В ходе стеклования изменяется число степеней свободы конформационных изменений макромолекулярного клубка, что сопровождается изменением теплоемкости системы. Типичный вид термограмм ДСК для перехода полимера из стеклообразного состояния в эластическое при нагревании представлен на рис. 1.27.

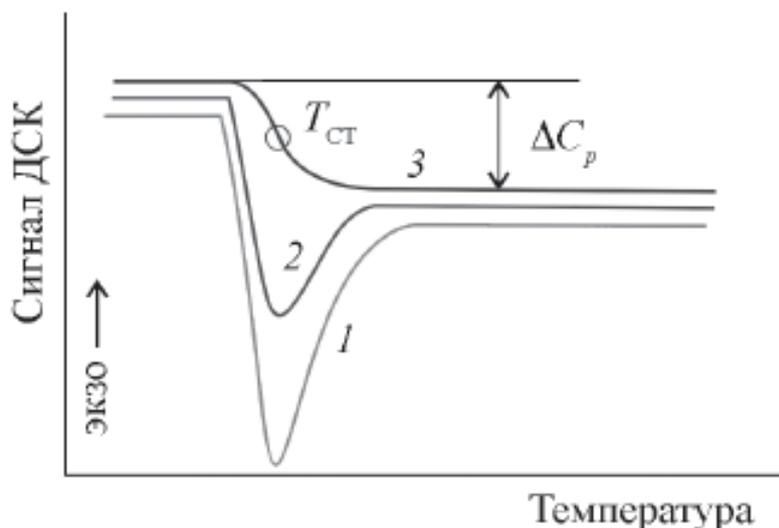


Рисунок 1.27 - Схематичный вид термограммы ДСК при релаксационном переходе стекло — эластомер: в ряду 1–2–3 уменьшается скорость разогрева

Переход сопровождается смещением сигнала ДСК в область эндотермических эффектов. Вид термограммы релаксационного перехода зависит от скорости изменения температуры. При высокой скорости разогрева (кривая 1) на термограмме наблюдается экстремум, при средней скорости разогрева глубина экстремума уменьшается (кривая 2), при малой скорости разогрева экстремум отсутствует и на термограмме имеется лишь ступень смещения базовой линии, характеризующая изменение теплоемкости полимера в процессе перехода. Характеристиками перехода стекло — эластомер являются температура стеклования, определяемая как середина области изменения теплоемкости, и скачок теплоемкости в процессе перехода.

Длительное хранение полимеров ниже T_g обычно приводит к постепенному процессу молекулярной релаксации. Релаксация - это явление, которое возникает, когда цепи аморфного полимера образуют аномально более плотные области. Это уплотнение может отрицательно сказаться на характеристиках, вызывая охрупчивание, изменение размеров и / или развитие внутренних напряжений. ДСК - полезный инструмент для изучения этого явления, известного как «физическое старение». Первоначальное сканирование нагревания с помощью ДСК физически состаренных полимеров обычно выявляет эндотермический пик около заднего края скачкообразного изменения T_g . Этот пик называется «энтальпией релаксации» или «энтальпийным восстановлением» (ΔH_R). Нагревание до T_g позволяет полимерным цепям перейти в более расслабленное состояние; то есть цепи возвращаются к нормальным (до старения) условиям объема и плотности. Переход ΔH_R соответствует тепловому потоку, связанному с этим движением, а величина пика является

мерой степени старения. Когда анализ проводится с использованием обычного ДСК, T_g и ΔH_R перекрываются. «Обычный» график ДСК на рисунке 1.28 показывает T_g пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ) плюс пик ΔH_R , который иллюстрирует это перекрытие переходов.

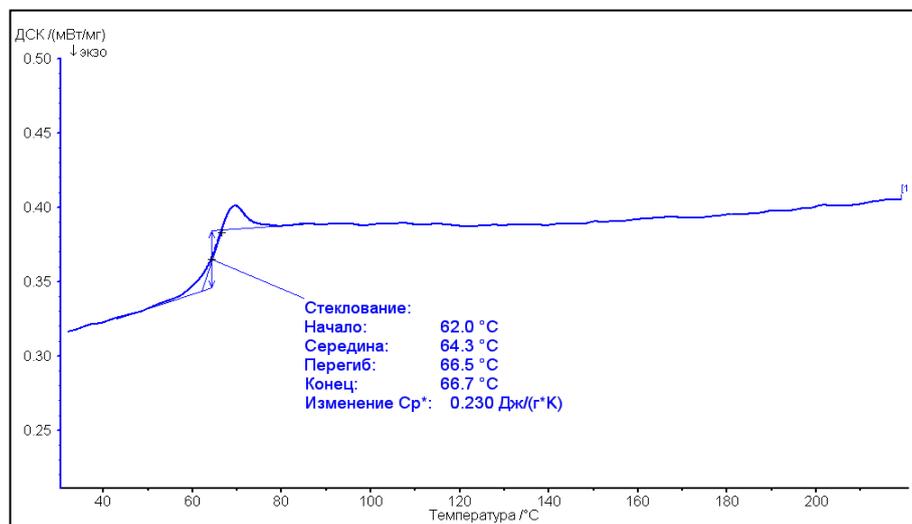


Рисунок 1.28 – ДСК кривая пластифицированного ПВХ: перекрытие температуры стеклования T_g с ΔH_R

Ход работы

- 1) Получите набор полимерных материалов: полистирол, поливинилхлорид и полиэтилентерефталат.
- 2) Запишите ДСК кривые указанных полимеров. Задайте температурные программы ДСК эксперимента с учетом предполагаемых температур фазовых переходов (определите их из таблицы термических свойств полимеров).
- 3) Температурные программы ДСК должны состоять из двух циклов нагрева и охлаждения.
- 4) Постройте ДСК кривые первых и вторых нагревов полимеров. Укажите на графиках температуры стеклования, плавления, холодной кристаллизации, энтальпийной релаксации.

Контрольные вопросы

- 1) Фазовым переходом какого рода является переход стеклования полимеров?
- 2) К фазовому переходу какого рода относится энтальпийная релаксация полимеров?
- 3) Какие фазовые переходы претерпевает полностью аморфный полимер?

1.2.5 Определение степени кристалличности полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Цель работы: ознакомиться с устройством дифференциального сканирующего калориметра, с порядком работы и с методами обработки результатов измерений; исследовать полимерный материал на основе кристаллизующегося полимера, определить температуру и энтальпию плавления, оценить степень кристалличности;

Приборы и материалы: дифференциальный сканирующий калориметр Phoenix DSC204F1, набор полимеров.

Краткая теория

В ходе нагрева в полимерной системе могут происходить как физические процессы, связанные с фазовыми или релаксационными переходами, так и химические реакции. Они сопровождаются изменением энтальпии и теплоемкости, что позволяет их исследовать методом ДСК. Одной из наиболее типичных задач является исследование плавления полимера. Как и для любого другого вещества, процесс плавления сопровождается поглощением тепла, т. е. является эндотермическим процессом. Для типичных кристаллов низкомолекулярных соединений процесс плавления происходит при определенной температуре плавления и характеризуется величиной энтальпии плавления, которые являются константами для данного соединения. Однако ни температура, ни энтальпия плавления кристаллического полимера константами не являются. Это связано с тем, что полимеры, представляющие собой смесь макромолекул разной молекулярной массы, характеризуются частичной кристалличностью, и кристаллиты, образующие их структуру, могут иметь разную степень упорядочения. Плавление кристаллитов с разной степенью упорядочения, образованных цепями разной длины, происходит при разной температуре. Наличие в структуре полимера аморфных участков уменьшает значение энтальпии плавления в расчете на 1 г образца. На рис. 1.29 представлены типичные термограммы плавления образца металла и частично кристаллического полимера. В обоих случаях плавление сопровождается эндотермическим пиком, однако при плавлении полимера пик значительно более широкий, и на нем не всегда можно отчетливо выделить точку перегиба, отвечающую началу плавления. В этом случае вместо «истинной» температуры плавления (T_m), соответствующей точке перегиба, для полимеров пользуются значением T_m^* , отвечающей экстремуму на термограмме плавления. По физическому смыслу этой температуре соответствует максимальное количество плавящихся кристаллитов.

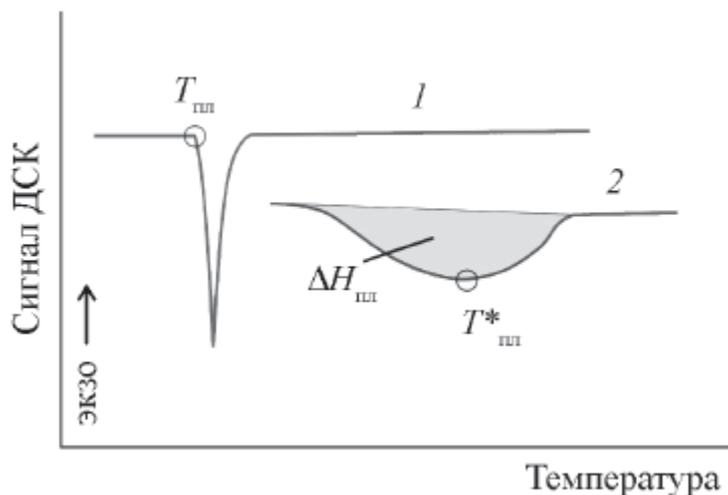


Рисунок 1.29 - Схематичный вид термограммы плавления металла (1) и полимера (2)

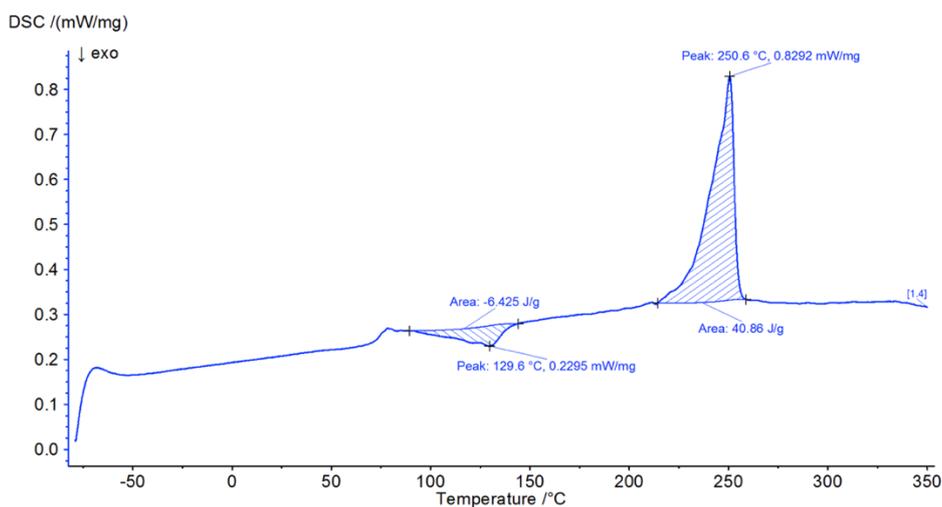


Рисунок 1.30 - Типичная ДСК кривая полиэтилентерефталата

Энтальпия плавления образца равна площади, ограниченной пиком плавления. Данная площадь ограничена термограммой пика плавления и линией, соединяющей начало и конец пика плавления и служащей плавным переходом от прямолинейного участка до плавления к прямолинейному участку термограммы после завершения плавления. Эта линия в калориметрии носит название «базовой». Энтальпия плавления частично кристаллического полимера зависит от доли кристаллических участков в его структуре и служит для расчета степени кристалличности по уравнению

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\%. \quad (1)$$

Величина ΔH_m^0 является табличным значением энтальпии плавления полимера со 100%-ной степенью кристалличности. Для ряда наиболее распространенных кристаллических полимеров значения энтальпии приведены в табл. 1.

Полимеры часто являются частично кристаллическими. Во время первого нагрева полимера в дополнение к механической релаксации могут наблюдаться следующие эффекты:

- стеклование, которое часто следует за слабой холодной кристаллизацией,
- возможно, экзотермический пик холодной кристаллизации,
- эндотермический пик плавления.

При определении кристалличности используется тот факт, что только кристаллический компонент полимера вносит вклад в пик плавления. Если необходимо определить степень кристалличности основного материала, вклад, вызванный холодной кристаллизацией, которая происходит во время измерения, должен быть удален из пика плавления. (Поскольку площадь пика холодной кристаллизации постоянно имеет противоположный знак, как у пика плавления, площади пиков добавляются в уравнение):

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_m + \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \times 100\%, \quad (2)$$

В случае смеси кристаллизующихся полимеров можно рассчитать степень кристалличности каждого компонента в смеси. Для этого необходимо использовать формулу (1) в следующем виде:

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times W_x} \times 100\%, \quad (3)$$

где ΔH_m - энтальпия одного из компонентов смеси, полученная во втором процессе нагрева, ΔH_m^0 - теоретическая энтальпия полностью кристаллического компонента в смеси, и W_x - массовая доля компонента в смеси.

Энтальпия (ΔH_m^0) является теоретическим значением для площади пика расплава, которая будет получена для 100% кристаллического образца. Для этого поставляется таблица с программным обеспечением, которое, конечно, можно модифицировать.

Для расчета степени кристалличности методом ДСК требуется теплота плавления 100% кристаллического полимера. Полимерные эталонные материалы со 100% кристалличностью редко доступны для сравнения. К счастью, теплоты плавления для 100% кристаллических полимеров могут быть определены косвенными методами, такими как

экстраполяция с использованием уравнения Флори. На данный момент рассчитаны значения 100% кристаллических полимеров и созданы таблицы наилучших оценочных значений теплоты плавления для широкого спектра линейных полимеров со значениями, указанными в джоулях на моль повторяющейся единицы. Чтобы быть полезными для целей термического анализа, эти значения энтальпии должны быть нормализованы по массе. Таблица 1.3 включает нормированную по массе энтальпию значений плавления, обычно используемых в определениях ДСК.

Таблица 1.3 – Энтальпия плавления ряда кристаллических полимеров

| Аббре- виатура | Полимер | Энтальпия (кДж/моль) | T _{пл} , °C | $\Delta H_{пл}$ (100% _{крист}), Дж/г |
|-------------------|---|-------------------------|-------------------------|--|
| ПЭНП | Полиэтилен (ПЭ) низкой плотности | 4.11 | 115 | 293 |
| ПЭВП | Полиэтилен (ПЭ) высокой плотности | 8.70 | 139 | 293 |
| ПП и | Полипропилен изотактический | | 168 | 207 |
| ПП а | Полипропилен атактический | | | 207 |
| ПБ | Полибутен-1 | 7.00 | | 125 |
| ПОМ | Полиметиленоксид | 9.79 | | 326 |
| ПЭО | Полиэтиленоксид | 8.66 | 66 | 197 |
| ПЭГ | Полиэтиленгликоль | | | 196.8 |
| ПА6 | Поликапролактан (полиамид 6) | 26.0 | 225 | 230 |
| ПА11 | Полиундеканоллактан | 44.7 | | 244 |
| ПА12 | Полилауриллактан | 48.4 | | 245 |
| ПА66 | Полигексаметиленадип амид (полиамид 6,6) | 57.8 | 267 | 226 |
| ПА69 | Полигексаметиленнона н-диамид (полиамид 6,9) | 69 | | 257 |
| ПА610 | Полигексаметиленсеба камид (полиамид 6,10) | 71.7 | 226 | 254 |
| ПА612 | Полигексаметилендоде кан-диамид (полиамид 6,12) | 80.1 | | 258 |
| ПВС | Поливиниловый спирт | 7.11 | | 161 |
| ПЭТФ | Полиэтилентерефталат | 26.9 | 267 | 140.0 |

Продолжение таблицы 1.3

| | | | | |
|------|---|------|-----|-------|
| | Полибутилентерефталат | 32.0 | | 145.0 |
| ПВФ | Поливинилфторид | 7.54 | 197 | 164.0 |
| ПВДФ | Поливинилиденфторид | 6.7 | | 105 |
| | Политрифторэтилен | 5.44 | | 66.3 |
| | Полихлортрифторэтилен | 5.02 | 210 | 43.1 |
| ПТФЭ | Политетрафторэтилен | 4.10 | 327 | 82.0 |
| | Полистирол изотактический | | 239 | 80,3 |
| | Полиакрилонитрил | | 317 | 96,1 |
| ПВХ | Поливинилхлорид | 11.0 | | 176 |
| ПГБ | Полигидроксибутират | | | 146 |
| ПЕЕК | Полиэфирэфиркетон | 37.4 | | 130 |
| ТПС | Термопластичный эластомер стирольный | | | 114 |

Ход работы

Подготовка образцов для измерений

Образцы полимерных материалов для проведения исследования методом ДСК могут быть в виде пленок, гранул, порошков, пасты, пластин. Для проведения измерений образец необходимо поместить в алюминиевый тигель и запечатать.

1. Тигель взвесить на аналитических весах с точностью до 0,000001 г (0,001 мг).
2. Заполнить тигель полимерным материалом приблизительно на 2/3 объема. При исследовании материалов в виде пленок, гранул или пластин рекомендуется вырезать из них диск (диски) диаметром 5–6 мм. Материал должен по возможности плотно прилегать ко дну тигля. Взвесить тигель с полимерным материалом, навеска должна быть не менее 5 мг.
3. С помощью пинцета закрыть тигель алюминиевой крышкой.
4. Пинцетом поместить тигель с крышкой в печь прибора.
5. Закрыть печь.
6. Задать температурную программу ДСК:
 - 1) термостатирование 5 мин,
 - 2) динамический сегмент – нагревание – от 25 до температуры плавления полимера +10 °С со скоростью 10 °С/мин,
 - 3) изотермический сегмент 5 мин,
 - 4) динамический сегмент – охлаждение – до 25°С со скоростью 10 °С/мин. Расход газов на всех этапах 40 мл/мин.
7. Внести массу образца полимера в мг и запустить измерение.

Обработка результатов измерений

- 1) На полученной ДСК кривой определить температуру стеклования исследуемого полимера (если есть).
- 2) Определить площади под пиками плавления и холодной кристаллизации (если есть) и рассчитать степень кристалличности по формуле (1) или (2).

Контрольные вопросы:

- 1) К фазовым переходам какого рода относятся переходы кристаллизации и плавления полимеров?
- 2) Какой из выше упомянутых процессов является эндотермической реакцией?
- 3) какие температуры переходов характерны для частично кристаллического полимера?

1.2.6 Изучение кристаллизационного поведения полимерного материала методом ДСК

Цель работы: ознакомиться с кинетической моделью Аврами, определить кинетические параметры кристаллизации полимерного материала

Приборы и материалы: дифференциальный сканирующий калориметр, полимерный материал (ПГБ, ПЭ, ПП, ПЭТФ)

Краткая теория

Свойства полукристаллических полимеров, таких как ПГБ, зависят от степени кристалличности и морфологии полимерной структуры.

Влияние термической обработки на морфологию полимера можно изучить с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В полукристаллических полимерах методом ДСК определяют температуру стеклования (T_g) и температуру плавления кристаллов (T_m). Нагревание полукристаллического полимера выше его T_m приведет к расплавлению полимера, а процесс охлаждения приведет к упорядоченному отверждению полимера с восстановлением его кристаллической структуры. Образование кристаллов идентифицируют по появлению экзотермического пика, соответствующего температуре кристаллизации (T_c). С другой стороны, если образец нагреть до T_m и закалить ниже T_g , он станет твердым. Однако полимерные цепи не успеют организовать и образовать кристаллические области, т.е. образец находится в аморфном твердом состоянии, несмотря на его склонность к кристаллизации.

Поскольку изменения термопластической кристалличности приводят к значительному изменению механических свойств композитов, в частности тех, в которых матрица является доминирующей, таких как сжатие или ползучесть, изучение кристаллической морфологии матрицы для

применения в термопластичных композитах имеет важное значение для понять структуру и поведение этих материалов.

Целью данной работы является изучение влияния термических циклов на кинетику кристаллизации полимера в изотермических условиях с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии. Кинетическая модель, используемая в этом исследовании, основана на уравнении Аврами.

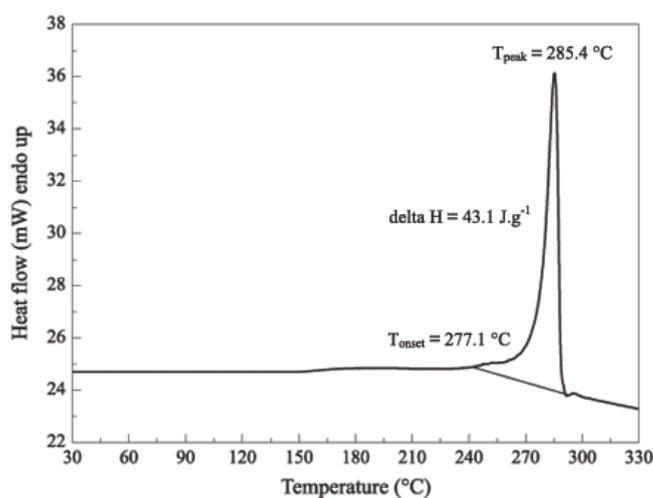


Рисунок 1.31 - ДСК кривая второго нагрева полимера ПФС

Для проведения данного эксперимента сначала нужно определить основные температурные переходы, характерные для данного образца. Для этого, как правило, создают температурную программу с двумя циклами нагрева и охлаждения. Целью первого прогона является устранение термической истории полимера, а второй прогон рассматривался для сбора данных для анализа. Температуры стеклования, начала плавления и плавления, а также теплоту плавления определяют из результатов второго нагрева (рисунок 1.31).

Изменение процента кристалличности напрямую влияет на несколько свойств материала. Таким образом, для некоторых приложений необходимо определение параметров кристалличности. Оценка степени кристалличности проводится с использованием эндотермического пика, связанного с плавлением кристаллов. Площадь над базовой линией (площадь под пиком) напрямую связана с энергией, поглощенной при плавлении кристаллической фазы полимера. Чем больше в составе полимерного материала кристаллической фазы, тем большее количество тепла поглощается материалом во время плавления. Также верно и обратное, низкая степень кристалличности требует небольшого количества тепла. Итак, процент кристалличности можно определить по уравнению (1):

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\%, \quad (1)$$

где ΔH_m - это энтальпия плавления образца с неизвестным процентом кристалличности, а ΔH_m^0 - энтальпия плавления образца с известным процентом кристалличности.

Для исследования изотермической кристаллизации полимер выдерживают в изотермической среде при нескольких температурах в интервале $T_g < T_{\text{isothermal}} < T_m$ в течение некоторого времени. Данная процедура позволяет упорядочивать и /или выравнивать полимерные цепи. При каждой изотермической обработке существует большая вероятность возникновения движений полимерных цепей, позволяющих создавать новые кристаллиты. Таким образом, наблюдался экзотермический пик, связанный с T_c . На рисунке 1.32 показан пик кристаллизации при изотермическом эксперименте.

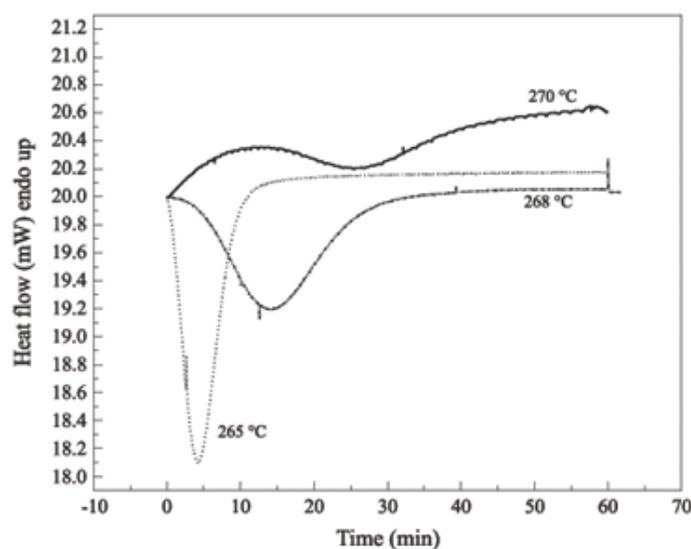


Рисунок 1.32 - Изотермическая кристаллизация ПФС при 265, 268 и 270 °C

Согласно литературным данным, кристаллизация полимера может не происходить, когда изотермические температуры, используемые в термическом цикле, максимально приближаются к T_g или T_m . Полимерные цепи теряют подвижность, и они не могут образовать должный порядок, когда температура приближается к T_g . Вблизи T_m энергия, доступная в системе, позволяет повысить подвижность цепей и способствует нестабильному расположению и выравниванию цепей. Теоретически кристаллизация становится возможной в интервале температур выше T_g и ниже T_m в изотермическом процессе, хотя скорость кристаллизации будет меняться в зависимости от температуры, используемой в изотермических экспериментах.

Исследования кинетики кристаллизации основаны на ранее описанном поведении образца, когда образец удерживается в изотермических условиях до экзотермического события. Для максимальной кристаллизации образца требуется некоторое время, и это время зависит от каждого конкретного образца. Доля кристаллизованного материала, $x(t)$, за время t , как функция общей скорости кристаллизации, k , подчиняется уравнению Аврами (2):

$$x(t) = 1 - \exp(-kt^n), \quad (2)$$

где n - показатель Аврами, который описывает механизм кристаллизации и дает качественную информацию о виде процесса зародышеобразования и роста кристалла. Его значение обычно изменяется от 1 до 4. Частичная кристаллизация материала получается путем интегрирования площади экзотермического пика в заданные интервалы времени в соответствии с уравнением (3):

$$x(t) = \alpha = \frac{xc(t)}{xc(\infty)} = \frac{\int_0^t \frac{dH}{dt} dt}{\int_0^\infty \frac{dH}{dt} dt}. \quad (3)$$

Для получения относительной кристаллизации или степени кристалличности (α) предполагается, что $t = 0$ - это время, когда достигается тепловое равновесие, $t = \infty$ - конец процесса кристаллизации, dH/dt относится к скорости теплового потока и $x(t)$ - массовая доля кристаллизованной области. Переменная $x(t)$ связывает мгновенную степень кристалличности с общей кристалличностью. Общая кристалличность зависит от каждого выбранного экспериментального параметра. Таким образом, нормированное значение $x(t)$ изменяется от 0 до 1. Уравнение Аврами (2) может быть преобразовано в уравнение (4):

$$\ln\{-\ln[1 - x(t)]\} = n \ln kt, \quad (4)$$

$$\ln\{-\ln[1 - x(t)]\} = n \ln t + \ln k,$$

где n - показатель Аврами, описывающий геометрию роста кристалла и механизм зародышеобразования, а k - константа скорости кристаллизации:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{t}\right)^{1/n} \quad \text{для} \quad \frac{m_L}{m_0} = 0.5 \quad (5)$$

Значения n и K дают представление о типах механизмов реакции, которые преобладают во время реакции, а также показывают, насколько быстро эти механизмы работают.

Типичные показатели Аврами для разных типов роста, геометрии и режимов зародышеобразования приведены в таблице 1.4-1.6. При анализе результатов уравнение (4) обычно используется для оценки экспериментальных данных с помощью логарифмического графика, где $\ln(-\ln(1-\alpha))$ строится в зависимости от $\ln t$ (график Аврами) (рис. 1.33 и 1.34). Наклон и точка пересечения полученной прямой соответствуют n и $n \ln K$.

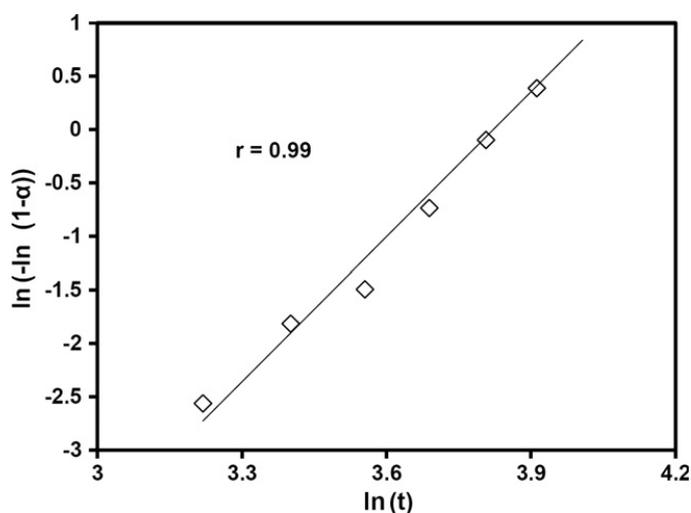


Рисунок 1.33 - График Аврами $\ln(-\ln(1-\alpha))$ от $\ln t$ для полимера

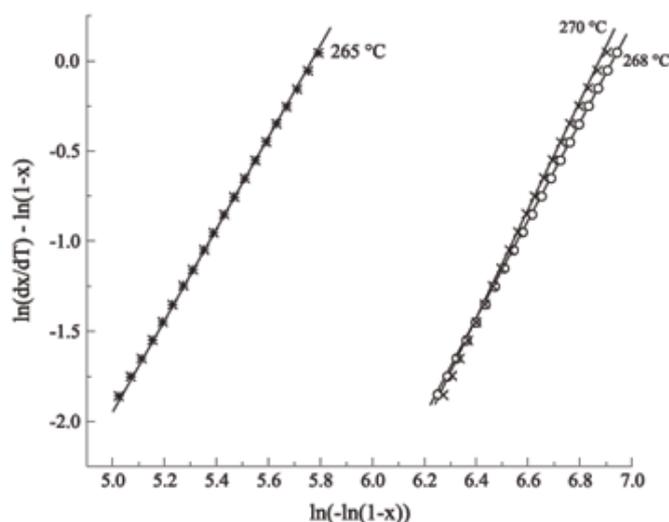


Рисунок 1.34 - Корреляция между экспериментальными данными и моделью Аврами

Таблица 1.4 – Показатель n уравнения Аврами для различных механизмов зародышеобразования и роста [4]

| n | <i>процесс</i> |
|-------|--|
| 3+1=4 | Сферолитный рост + случайное зарождение |
| 3+0=3 | Сферолитный рост + мгновенное зарождение |
| 2+1=3 | Дискообразный рост + случайное зарождение |
| 2+0=2 | Дискообразный рост + мгновенное зарождение |
| 1+1=2 | Палочковидный рост + случайное зарождение |
| 1+0=1 | Палочковидный рост + мгновенное зарождение |

Таблица 1.5 – Соответствующие показатели Аврами

| <i>Процесс</i> | n |
|---|-----|
| Постоянная скорость нуклеации | 4 |
| Снижение скорости нуклеации | 3–4 |
| Зарождение на границах зерен | 1 |
| Зарождение на дислокациях | 2/3 |
| Постоянная скорость зародышеобразования с контролируемым диффузией ростом | 2,5 |

Некоторые исследователи получили показатель Аврами путем подбора своих данных, а затем использовали это значение, чтобы определить, как зародышеобразование происходило в их образцах. Более точную информацию о том, где и как произошло зародышеобразование, можно получить, исследуя образец под микроскопом.

Таблица 1.6 – Типичный показатель Аврами для различных типов роста, геометрии и режимов зародышеобразования

| <i>Геометрия</i> | <i>Тип нуклеации</i> | n |
|----------------------------------|----------------------|-----|
| Рост, контролируемый интерфейсом | | |
| Плоская | Быстро убывающая | 1 |
| Цилиндрическая | Быстро убывающая | 2 |
| Сферическая | Быстро убывающая | 3 |
| сферическая | Постоянная скорость | 4 |
| Рост, контролируемый диффузией | | |
| Плоская | Быстро убывающая | 1/2 |
| Цилиндрическая | Быстро убывающая | 1 |
| Сферическая | Быстро убывающая | 3/2 |
| сферическая | Постоянная скорость | 5/2 |

Все процессы кристаллизации состоят из зародышеобразования и роста кристаллов.

1 **Самопроизвольное зародышеобразование:** при охлаждении расплавленных полимеров до фиксированной температуры зародыши появляются беспорядочно в объеме полимера.

2 **Зависимость зародышеобразования от времени:** ядра могут появляться мгновенно при охлаждении или во время кристаллизации в непревращенной фазе. В первом случае зависимость от времени имеет нулевой порядок, в последнем случае это величина первого порядка, так что $p = Nt$, где p - число ядер в единице объема в момент времени t , N - константа образования зародышей, количество зародышей, образовавшихся в единицу времени.

3 **Природа процесса роста:** рост может происходить в одном, двух или трех измерениях, в результате чего образуются иглы, диски или сферы. Рост кристаллитов останавливается при взаимодействии с соседними растущими кристаллитами.

4 **Зависимость роста от времени:** линейный размер растущих тел увеличивается пропорционально времени, и обычно предполагается следующее уравнение: $r = Gt$, где r - соответствующий линейный размер (например, в случае сферического роста радиус сферы), G - постоянная роста.

Ход работы

- 1) Поместите навеску полимера (5-15 мг) в алюминиевый тигель и установите его в печьку ДСК.
- 2) Первоначально проведите неизотермическое исследование образца, чтобы получить информацию о температуре кристаллизации и плавления исследуемого полимера. Для этого создайте температурную программу исследования следующим образом:
 - a. изотермический сегмент – 5 минут,
 - b. нагрев от комнатной температуры до предполагаемой температуры плавления $+10$ °C со скоростью 10 °C / мин ,
 - c. изотермический сегмент – 5 минут,
 - d. охлаждение до комнатной температуры со скоростью 10 °C / мин,
 - e. изотермический сегмент – 5 минут,
 - f. повторный нагрев от комнатной температуры до $T_m + 10$ °C
 - g. изотермический сегмент -5 минут
 - h. охлаждение до комнатной температуры со скоростью 10 °C / мин,
 - i. изотермический сегмент – 5 минут,
 - j. Установите поток газа на каждом сегменте 40 мл/мин.

Целью первого прогона является устранение термической истории полимера, а второй прогон рассматривался для сбора данных для анализа.

- 3) Проведите исследование кинетики кристаллизации исследуемого полимера. Для этого возьмите новую навеску полимера и поместите его в алюминиевый тигель.

- 4) Нагрейте образцы со скоростью 10 °С /мин от комнатной температуры до температуры T_m+10 °С, выдержите в течение 5 минут при этой температуре, чтобы обеспечить полное плавление всех кристаллов, чтобы разрушить все кристаллы, которые могут действовать как затравки во время кристаллизации. После этого охладите образцы со скоростью 100 °С /мин до изотермических температур кристаллизации (T_m-15 °С, T_m-18 °С, T_m-20 °С) и выдерживайте в изотермических условиях до образования экзотермического пика кристаллизации (60 минут).
- 5) Из изотермических данных установите кинетические параметры кристаллизации, поддерживаемые кинетической моделью Аврами и тип процесса нуклеации.

Результаты эксперимента представьте в виде таблицы:

| Изотерма, °С | -ΔН, Дж/г | $t_{1/2}$ *(мин) | Скорость кристаллизации, % ** мин ⁻¹ |
|--------------|-----------|------------------|---|
| T_m-15 °С | | | |
| T_m-18 °С | | | |
| T_m-20 °С | | | |

* $t_{1/2}$ - это время, необходимое для достижения половины кристаллизации или время достижения максимума пика кристаллизации при сканировании ДСК.

**Скорость кристаллизации (%) определяется как $1 / t_{1/2}$.

Контрольные вопросы

- 1) Почему важно изучать изменения термопластической кристалличности?
- 2) Для чего полимеры исследуют, как правило, используя два цикла нагрева и охлаждения?
- 3) Опишите методику изотерической кристаллизации полимера. Почему она именно такая?

1.2.7 Неизотермическая кинетика кристаллизации полимеров

Цель работы: ознакомиться с неизотермическими методиками определения кинетических параметров кристаллизации полимеров (модель Одзавы, модель Мо)

Приборы и материалы: дифференциальный сканирующий calorimeter, набор полимерных материалов (ПГБ, ПП, ПЭ, ПЭТФ, ЭВА)

Краткая теория

Поскольку большинство методов обработки и применений полимерных материалов находятся в неизотермических условиях, неизотермическая кинетика кристаллизации имеет большее практическое значение, чем изотермическая кинетика. В изотермических условиях уравнение Аврами было впервые использовано для изучения кинетики кристаллизации, но уравнение Аврами было правильным только тогда, когда оно использовалось для изучения начала кристаллизации. Отклонение уравнения Аврами ближе к концу кристаллизации обычно происходит из-за вторичной кристаллизации. Однако, когда уравнение Аврами использовалось в неизотермических условиях, показатель Аврами, называемый здесь кажущейся экспонентой Аврами, отличался от показателя Аврами в изотермических условиях. Таким образом, уравнение Аврами обычно считается неприменимым в неизотермических условиях. Из-за большей сложности неизотермической кристаллизации было разработано и применено более 10 методов.

Собственно, каждый метод имеет преимущества для оценки одного или нескольких параметров процесса кристаллизации. Первое - это уравнение Одзавы. Основываясь на теории Эванса, Одзава улучшил уравнение Аврами для неизотермических условий. Другие ученые описали другие методы. Например, модифицированный Джезиорни метод Аврами может дать показатель Аврами только с помощью одного эксперимента с дифференциальным сканирующим калориметром (ДСК). На основе методов Одзавы и Аврами Мо предложил новый метод неизотермической кристаллизации, который считается более применимым, чем метод Одзавы.

В данной работе предложено исследовать неизотермические процессы кристаллизации полимерного материала с помощью моделей Одзава и Мо.

Кинетика неизотермической кристаллизации

Скорость кристаллизации является важным свойством полимеров, и она также влияет на время производства термопластов, поэтому изучение кристаллизации при различных скоростях охлаждения может помочь спрогнозировать взаимосвязь между свойствами, структурой и условиями получения полимеров.

Хорошо известно, что ДСК - хороший инструмент для анализа кинетики кристаллизации. Предполагается, что измеренная скорость тепловыделения пропорциональна макроскопической скорости кристаллизации:

$$\frac{dQ_c}{dt} = Q_c \frac{dx_c}{dt}, \quad (1)$$

где Q_c - измеренная теплота кристаллизации. Значение Q_c рассчитывается путем интегрирования пика кристаллизации на графике охлаждения ДСК. Значения Q_c как функции времени можно далее использовать для определения скорости кристаллизации dx/dt , а также степени относительной конверсии кристаллов:

$$x(t) = \frac{1}{Q_c} \int_0^t \frac{dQ_c}{dt} dt. \quad (2)$$

Значение $x(t)$ варьируется от 0 до 1 и представляет собой степень относительного преобразования. Преобразование температуры во время выполняется с использованием постоянной скорости охлаждения (φ):

$$t = \frac{T_0 - T}{\varphi}, \quad (3)$$

где T - температура в момент времени t , а T_0 - температура в начале кристаллизации на момент охлаждения.

На рисунке 1.35 показаны типичные термограммы динамической кристаллизации ДСК, полученные при различных скоростях охлаждения для ЭВА. По мере увеличения скорости охлаждения экзотермические пики кристаллизации смещаются в сторону более низких температур и становились все шире и больше. Также видно, что чем ниже скорость охлаждения, тем раньше начинается кристаллизация.

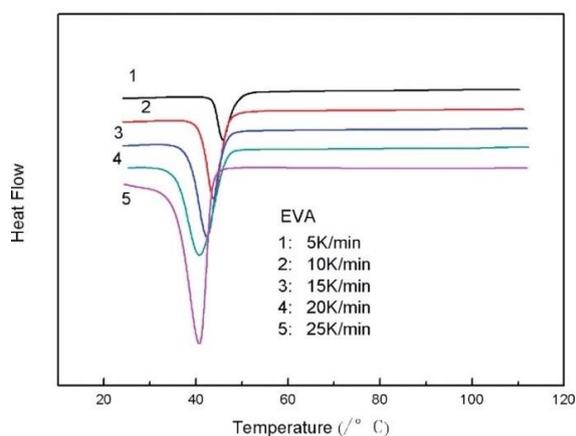


Рисунок 1.35 - Зависимость теплового потока от температуры во время неизотермической кристаллизации при различных скоростях охлаждения методом ДСК полимера ЭВА [5]

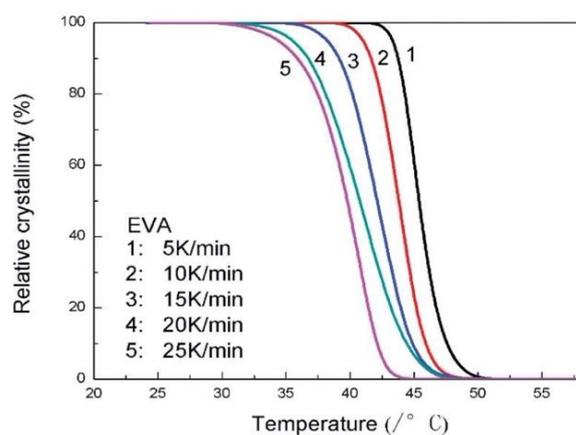


Рисунок 1.36 - Графики зависимости степени превращения от температуры для ЭВА, кристаллизовавшегося неизотермически при различных скоростях охлаждения [5]

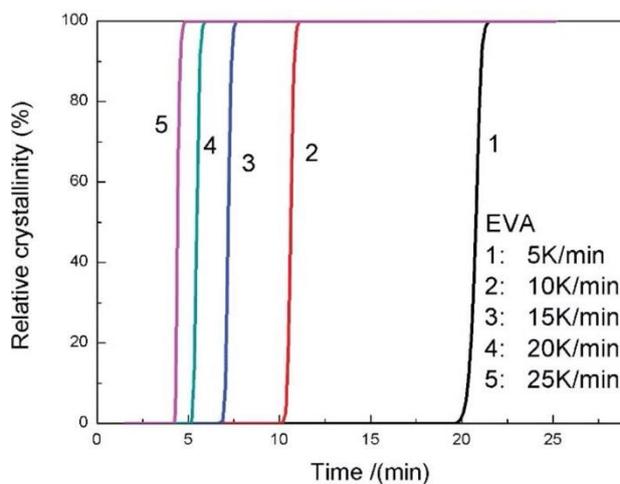


Рисунок 1.37 - График зависимости степени превращения от времени для EVA, кристаллизовавшегося неизотермически при различных скоростях охлаждения (t_0 - точка, в которой кривые начинают расти) [5]

На рис. 1.36 представлена относительная степень кристалличности или конверсия как функция температуры. Согласно формуле (5), значение T по оси абсцисс на рис. 1.36 можно преобразовать во время кристаллизации, как показано на рисунке 1.37. На рисунке 1.37 показана относительная степень кристалличности или конверсия как функция времени; наклон кривых становился более крутым с увеличением скорости охлаждения. Кроме того, кривые теплового потока имели одинаковую S (или перевернутую S) форму, что указывает на то, что на этих кривых наблюдалось только замедляющее влияние скорости охлаждения на кристаллизацию. В литературе был предложен ряд моделей для количественной оценки увеличения кристалличности при различных скоростях охлаждения. Однако, как указано во введении, здесь использовались методы Одзавы и Мо, поскольку они были удобными и эффективными.

Подход Одзавы

Подход Одзавы - традиционный способ изучения неизотермической кристаллизации. Преимущество этого метода состоит в том, что показатель Одзавы может также указывать на поведение кристаллизации, имея такое же значение, что и показатель Авраами при изотермической кристаллизации. Уравнение Одзавы было определено следующим образом:

$$\lg[-\ln(1 - X_t)] = \lg F(temp) - m \lg \varphi, \quad (4)$$

где X_t - относительная конверсия кристаллизации при определенной температуре, φ - скорость охлаждения, m - показатель Одзавы, а $F(temp)$ - уравнение охлаждения, которое теоретически должно быть линейным. Это зависит от метода зародышеобразования, скорости зародышеобразования и скорости роста кристаллов.

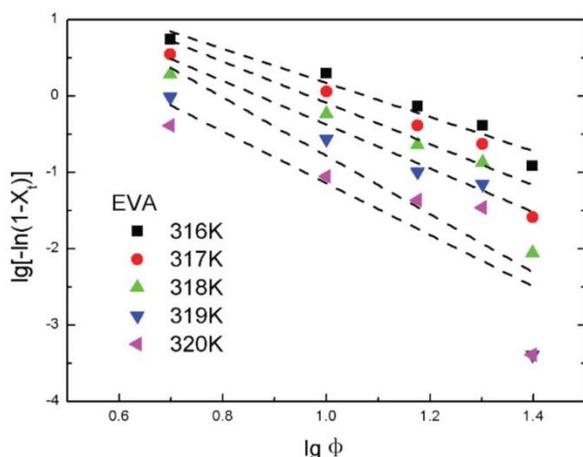


Рисунок 1.38 - Графическое представление результатов по модели Одзава для ЭВА

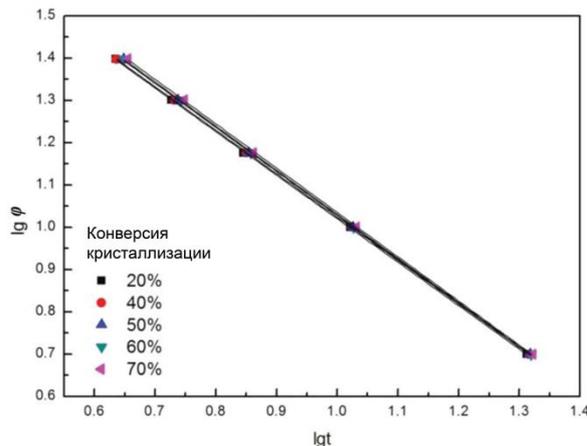


Рисунок 1.39 - Графическое представление результатов по модели Мо для ЭВА [5]

Коммерческие полимерные продукты обычно претерпевают гетерогенное зародышеобразование, а не гомогенное зародышеобразование. На основании значения m , поскольку значение m ЭВА было близко к 3 в данном примере, гетерогенное зародышеобразование было бы более распространенным, чем гомогенное зародышеобразование.

В случае когда, как показано на рисунке 1.38, все кривые демонстрируют плохие линейные отношения (предполагают, что уравнение Одзава неверно), применяют другую модель неизотермической кристаллизации.

Комбинированный Одзава-Аврами (Мо) подход

Другой удобный и более надежный подход, принятый для описания неизотермической кристаллизации, - это модель Мо. Путем объединения уравнений Аврами и Одзава была предложена новая обработка, подходящая для обработки неизотермической кристаллизации. Поскольку степень превращения (x) связана со скоростью охлаждения и временем кристаллизации (или температурой), связь между скоростью охлаждения и временем может быть определена для данной степени превращения. Кинетическое уравнение было получено следующим образом:

$$\lg \varphi = \lg f(T) - \alpha \lg t, \quad (5)$$

где α - отношение кажущейся экспоненты Аврами к показателю Одзава (т.е. $\alpha = n/m$), а $f(T)$ определяется как

$$f(T) = \left(\frac{F(temp)}{Z} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (6)$$

где Z - константа скорости кристаллизации, которая имеет то же значение, что и константа скорости кристаллизации в уравнении Аврами. Фактически $f(T)$ относится к значению скорости охлаждения, выбранной в единицу времени кристаллизации, когда система имеет определенную степень относительной кристалличности. $F(T)$ систематически увеличивается с увеличением относительной кристалличности, что указывает на то, что при единице времени кристаллизации требуется более высокая скорость охлаждения для получения более высокой степени кристалличности. Таким образом, $f(T)$ может быть параметром для оценки скорости кристаллизации полимера.

Ход работы

- 1) Поместить навеску полимера (5-15 мг) в алюминиевый тигель и установить его в печьку ДСК.
- 2) Первоначально провести неизотермическое исследование образца, чтобы получить информацию о температуре кристаллизации и плавления исследуемого полимера. Для этого создать температурную программу исследования следующим образом:
 - a. изотермический сегмент – 5 минут,
 - b. нагрев от комнатной температуры до предполагаемой температуры плавления +10 С со скоростью 10 ° С / мин ,
 - c. изотермический сегмент – 5 минут,
 - d. охлаждение до комнатной температуры со скоростью 10 ° С / мин,
 - e. изотермический сегмент – 5 минут,
- 3) Определить из первого предварительного нагрева основные температурные характеристики исследуемого образца: температура стеклования, холодной кристаллизации, плавления и кристаллизации при охлаждении.
- 4) Для эксперимента испытаний неизотермической кристаллизации образцы сначала необходимо нагреть до температуры выше температуры плавления полимера со скоростью 30 К / мин и выдержать при этой температуре в течение примерно 10 минут. На этом этапе история теплового напряжения будет устранена. Затем образцы охлаждать и нагревать по кругу со скоростью 5, 10, 15, 20 и 25 К / мин с первым охлаждением и вторым нагревом.
- 5) Построить графики сегмента охлаждения ДСК кривых с разными скоростями.

- 6) Рассчитать и построить графики зависимости степени превращения от температуры для образца полимера, кристаллизовавшегося неизотермически при различных скоростях охлаждения.
- 7) Определить наиболее подходящую модель, описывающую процесс неизотермической кристаллизации.
- 8) Представить расчеты в виде таблицы:

| Скорость охлаждения (φ) | Параметры модели Одзавы | | | | Параметры модели Мо | | | Конверсия кристаллизации α (%) |
|----------------------------|----------------------------|---|-----------|----------------|------------------------|---|----------------|--------------------------------------|
| | T(K) | m | lgF(temp) | R ² | lgf(T) | α | R ² | |
| | | | | | | | | 20 |
| 5 | | | | | | | | 40 |
| 10 | | | | | | | | 50 |
| 15 | | | | | | | | 60 |
| 25 | | | | | | | | 80 |

Контрольные вопросы

- 1) В чем обоснование и преимущество методики неизотермической кристаллизации полимеров?
- 2) На какие свойства влияет скорость кристаллизации термопластов?

1.2.8 Расчет энергии активации кристаллизации полимерных материалов

Цель работы: ознакомиться с моделями Киссинджера и Тахора для расчета эффективного энергетического барьера процесса кристаллизации полимерных материалов

Приборы и материалы: дифференциальный сканирующий калориметр, набор полимерных материалов (полимер ЭВА и вторично переработанный ЭВА)

Краткая теория

Энергия активации кристаллизации или эффективный энергетический барьер (ΔE) часто используется для оценки способности кристалла к росту. В этой работе модели Киссинджера [6] и Тахора [7] были применены для расчета эффективного энергетического барьера. Данные модели считаются для экспериментальных данных, полученных при различных скоростях нагревания полимерных материалов (рисунок 1.40).

Модели Киссинджера и Тахора определяются следующим образом:

Модель Киссинджера:

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right) = \text{constant} - \frac{\Delta E}{RT_p} \quad (1)$$

Модель Тахора:

$$\ln \varphi = \text{constant} - \frac{\Delta E}{RT_p}, \quad (2)$$

где R - универсальная газовая постоянная, а T_p - температура экзотермических пиков кристаллизации на рис. 1.40, φ - скорость нагрева.

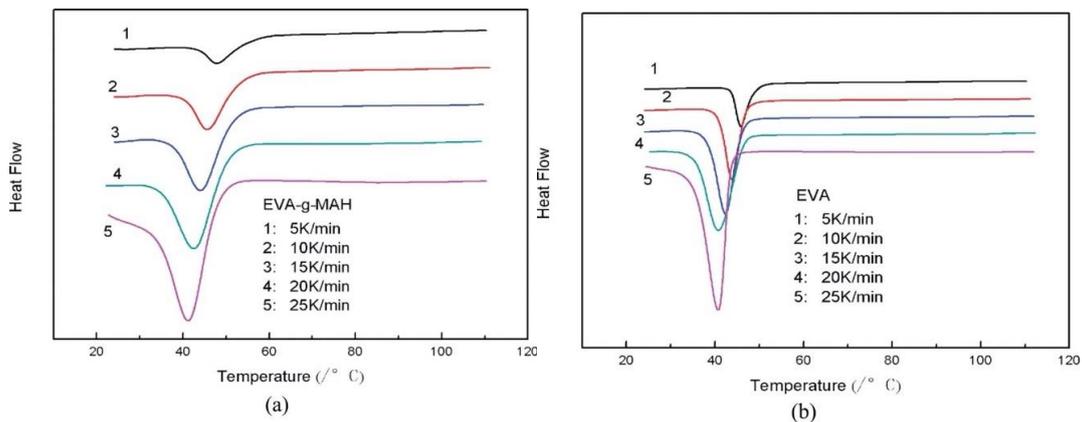


Рисунок 1.40 - Зависимость теплового потока от температуры во время неізотермической кристаллизации при различных скоростях охлаждения методом ДСК. (а) ЭВА-г-МА. (б) ЭВА [5]

Для определения эффективного энергетического барьера (ΔE) строятся зависимости в координатах $\ln \varphi$ от $1/T_p$ для модели Тахора и $\ln(\varphi/T_p^2)$ от $1/T_p$ для модели Киссинджера. Значение ΔE можно получить из наклона линейных зависимостей. Примеры графиков Киссинджера и Тахора показаны на рисунке 1.41.

Более высокое значение ΔE означает, что требуется больше энергии на единицу кристаллизации для того, чтобы полимерные цепи располагались в кристалле.

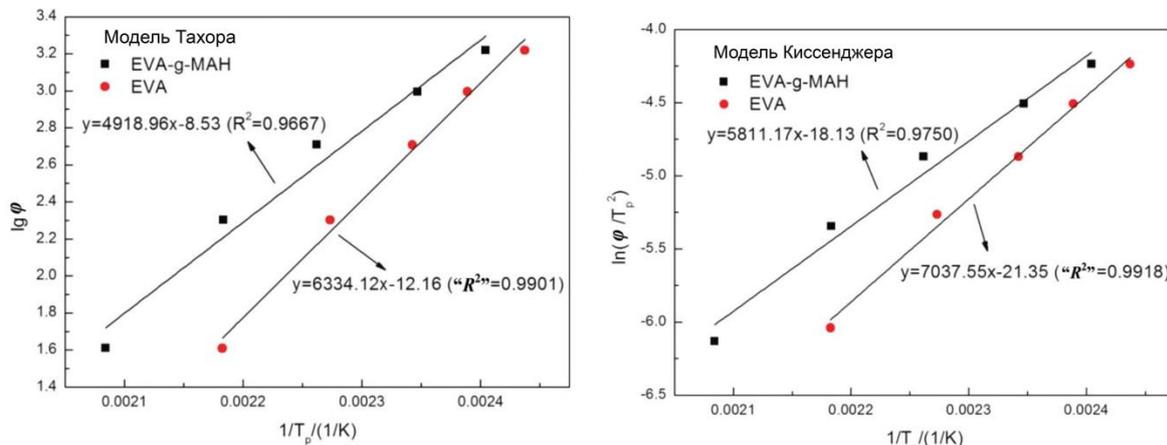


Рисунок 1.41 - Зависимости Тахора (а) и Киссинджера (б) для оценки эффективного энергетического барьера ЭВА-г-МА и ЭВА [5]

Ход работы

- 1) Для эксперимента испытаний неизотермической кристаллизации образцы сначала необходимо нагреть до температуры выше температуры плавления полимера со скоростью 30 К / мин и выдержать при этой температуре в течение примерно 10 минут. На этом этапе история теплового напряжения будет устранена. Затем образцы охлаждать и нагревать по кругу со скоростью 5, 10, 15, 20 и 25 К / мин с первым охлаждением и вторым нагревом.
- 2) Построить графики сегмента охлаждения ДСК кривых с разными скоростями.
- 3) Построить по экспериментальным данным модели Тахора и Киссинджера и рассчитать эффективный энергетический барьер.
- 4) Какая из моделей лучше описывает экспериментальные результаты?
- 5) Представить результаты в виде таблицы:

| Образец | Эффективный энергетический барьер (ΔE) | |
|-----------------------------|--|------------------|
| | По модели Киссинджера | По модели Тахора |
| ЭВА | | |
| Вторично переработанный ЭВА | | |

- б) Сделать вывод о процессе кристаллизации, сравнивая данные для полимера ЭВА и вторично пререработанного ЭВА.

Контрольные вопросы

- 1) Что означают более высокое значение ΔE кристаллизации полимеров?

2 Термогравометрический анализ

2.1 Краткая теория метода

Термогравиметрический анализ (ТГА) - это экспериментальный метод, при котором вес или, строго говоря, масса образца измеряется как функция температуры или времени образца. Образец обычно нагревают с постоянной скоростью (так называемое динамическое измерение) или выдерживают при постоянной температуре (изотермическое измерение), также могут применяться нелинейные температурные программы. Выбор температурной программы будет зависеть от типа необходимой информации об образце. Кроме того, атмосфера, используемая в эксперименте ТГА, играет важную роль и может быть реактивной, окисляющей или инертной. Также могут быть внесены изменения в атмосферу во время измерения. Результаты измерения ТГА обычно отображаются в виде кривой ТГА, на которой масса или процент массы откладывается в зависимости от температуры и/или времени.

Альтернативным и дополнительным представлением является использование первой производной кривой ТГА по температуре или времени. Она показывает скорость изменения массы и известна как дифференциальная термогравиметрическая кривая или кривая ДТГ. Массовые изменения происходят, когда образец теряет материал одним из нескольких различных способов или вступает в реакцию с окружающей атмосферой. Это приводит к появлению ступенек на кривой ТГА или пиков на кривой ДТГ.

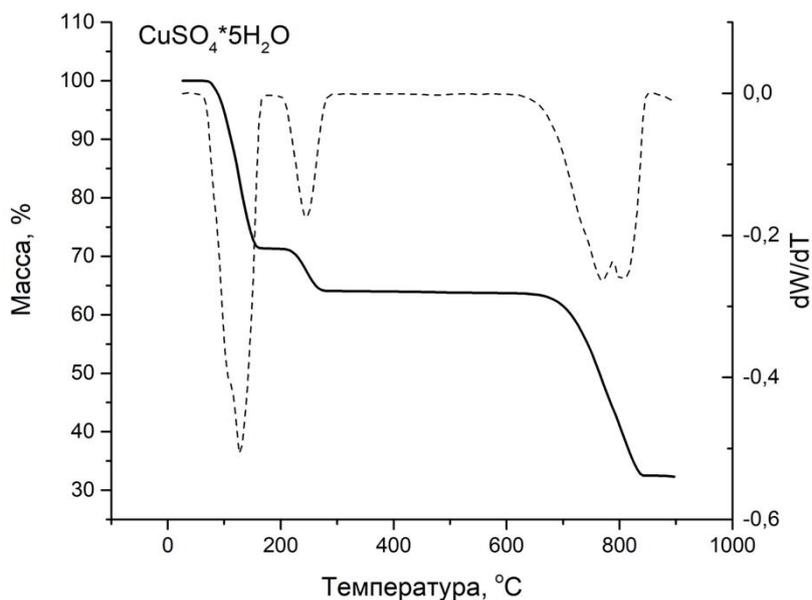


Рисунок 2.1 - Поэтапное разложение пентагидрата сульфата меди. Кривая ТГА была нормализована (разделена на массу образца) и поэтому начинается со 100%. Температурный диапазон трех потерь массы особенно четко виден на нормализованной первой производной или кривой ДТГ

Различные эффекты могут привести к потере или даже увеличению массы образца, что приведет к появлению ступенек на кривой ТГА. К ним относятся следующие:

- Испарение летучих компонентов; сушка; десорбция и адсорбция газов, влаги и других летучих веществ; потеря кристаллизационной воды (рисунок 2.1).
- Окисление металлов на воздухе или в кислороде.
- Окислительное разложение органических веществ на воздухе или в кислороде.
- Термическое разложение в инертной атмосфере с образованием газообразных продуктов. В случае органических соединений этот процесс известен как пиролиз или карбонизация.
- Гетерогенные химические реакции, в которых исходный материал извлекается из атмосферы, например реакции восстановления с

продувочным газом, содержащим водород. Кроме того, реакции, в которых выделяется продукт, например декарбоксилирование или реакции конденсации.

- Ферромагнитные материалы. Магнитные свойства некоторых материалов изменяются с температурой (переход Кюри). Если образец измеряется в неоднородном магнитном поле, изменение магнитного притяжения на переходе генерирует сигнал ТГА. Магнитное поле создается путем размещения постоянного магнита в непосредственной близости от печи рядом с образцом.
- Поглощение или потеря воды в эксперименте с контролируемой влажностью.

Устройство и принцип измерения

На рис. 2.2 схематично показаны три различных конструкции термовесов. В настоящее время используются в основном компенсационные весы. В весах этого типа положение образца в печи остается неизменным даже при изменении массы. В то же время, однако, можно различать простые измерительные системы с подвижной катушкой и более сложные весовые ячейки (например, с параллельным направлением).

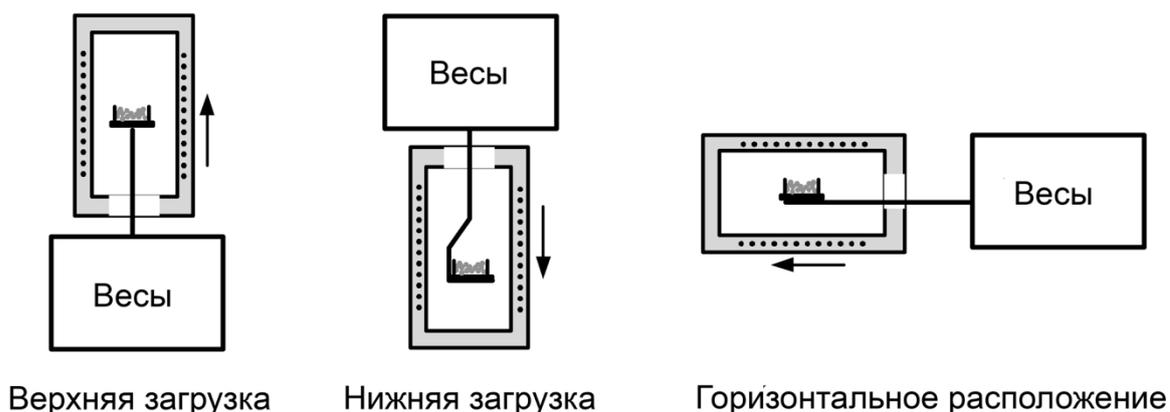


Рисунок 2.2 - Конструкции термовесов с верхней загрузкой, вертикальным расположением и горизонтальным расположением

При горизонтальном расположении простые системы с подвижными змеевиками имеют тот недостаток, что образцы, которые перемещаются горизонтально во время нагрева (например, во время плавления), вызывают заметное изменение массы. Использование параллельной системы решает эту проблему. Между весами и печью должны быть предусмотрены конструктивные меры для защиты весов от воздействия теплового излучения и проникновения продуктов коррозионного разложения. В большинстве случаев корпус весов продувается защитным газом. В некоторых термовесах используется «внешняя» печь, при этом печь не контактирует с атмосферой, используемой в эксперименте, и это может

быть полезно, если измерения проводятся в атмосфере чистого водорода. В зависимости от обеспечиваемого разрешения весы классифицируются как полумикро- (10 мкг), микро- (1 мкг) или ультрамикро- (0,1 мкг). Помимо разрешения, важным фактором является (непрерывно измеряемая) максимальная емкость весов. Это особенно актуально при измерении неоднородных материалов, когда несколько миллиграммов часто трудно репрезентативны и желательна большая масса образца.

Подготовка образца

При подготовке образцов для экспериментов ТГА следует учитывать ряд факторов:

- Образец должен быть репрезентативным для анализируемого материала.
- Масса образца должна соответствовать точности, необходимой для испытания.
- Образец следует как можно реже менять в процессе подготовки образца.
- Образец не должен быть загрязнен в процессе подготовки образца.

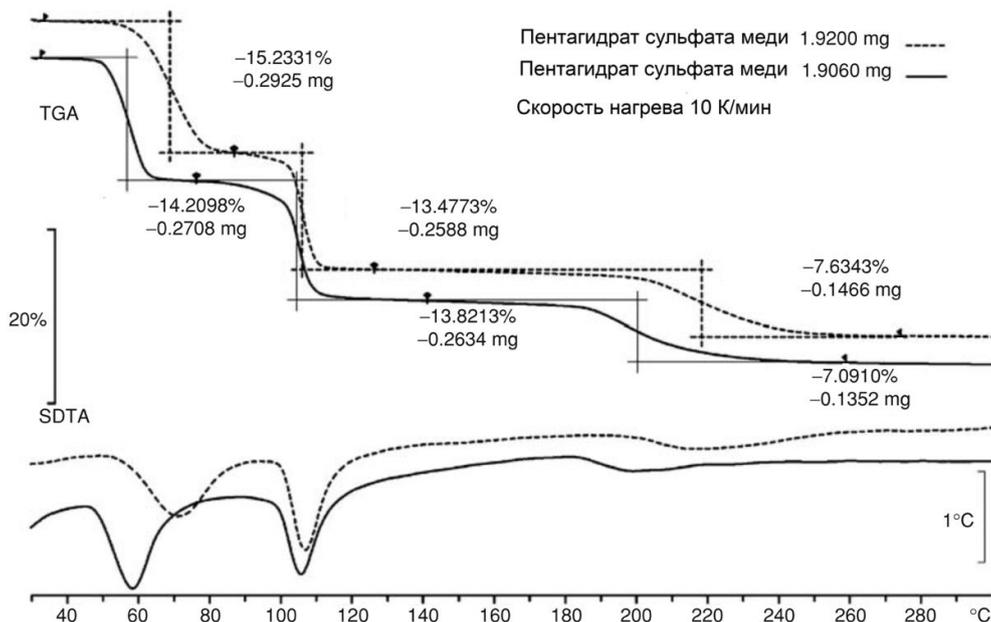


Рисунок 2.3 - Кривые ТГА и ДТА, показывающие удаление кристаллизационной воды из пентагидрата сульфата меди. Пунктирные кривые измерены для довольно крупных кристаллов, сплошные кривые - для мелкозернистых кристаллов. Первая и третья ступени на кривой мелко измельченных кристаллов смещены более чем на 10 К в сторону более низкой температуры. Скорость нагрева составляла 10 град / мин. Кривые смещены для сравнения [8]

Морфология образца влияет на скорость диффузии продуктов реакции и, в свою очередь, на ход реакции. В то же время это также влияет на теплообмен внутри образца. Масса, использованная в эксперименте, также влияет на скорость потери веса из-за тех же процессов диффузии и теплопередачи. Поэтому при измерениях для контроля качества важно использовать последовательную и воспроизводимую технику пробоподготовки. При разработке методов контроля качества необходимо исследовать устойчивость метода к внешним факторам, таким как подготовка образца. Использование согласованных масс образца очень важно для получения сопоставимых данных ТГА. На рисунке 2.3 разложение тонко измельченного пентагидрата сульфата меди сравнивается с разложением более крупных кристаллов. В порошкообразном образце реакция идет быстрее, поскольку газообразные продукты реакции достигают поверхности отдельного порошка. Этот пример иллюстрирует важность подготовки образцов при термogrавиметрических измерениях.

Выполнение измерений

На термogrавиметрические измерения влияют различные факторы, в том числе следующие:

- Параметры метода - скорость нагрева, атмосфера (воздух, азот, аргон; давление, влажность).
 - Подготовка образца - размер образца, однородность и морфология образца: крупные кристаллы, мелкий порошок.
 - Выбор тигля
 - Инструментальные эффекты, такие как плавучесть и поток газа. Эти эффекты могут быть уменьшены или устранены путем вычитания пустой кривой.
 - Изменения физических свойств образца во время измерения. Например, изменение коэффициента излучения (которое влияет на теплопередачу внутри образца и от печи к образцу) или объема (которое приводит к изменению плавучести).
 - Этот образец может «плеваться» или двигаться, и артефакты, вызванные такими событиями, можно свести к минимуму путем измельчения образца или покрытия платиновой сеткой.
-
- ***Влияние скорости нагрева***

Систематическое отклонение между истинной температурой образца и измеренной температурой, которое зависит от скорости нагрева, может быть определено и скорректировано путем калибровки и регулировки температуры. Обычно это делается с использованием чистых металлов, которые обладают хорошими свойствами теплопроводности. Реальные образцы (например, полимеры) могут демонстрировать совершенно иное поведение теплопроводности. По этой причине ожидается, что измеренная

температура образца все же будет показывать небольшую зависимость от скорости нагрева, даже если прибор был правильно откалиброван. Эффект очень мал при начальной температуре, но более выражен при максимальной температуре. Если образец подвергается химическим реакциям, температурная область, в которой происходит реакция, очень сильно зависит от скорости нагрева. Как правило, более высокие скорости нагрева вызывают смещение реакции к более высоким температурам. Выбор скорости нагрева особенно важен, если вторичные реакции происходят с начальными температурами, которые лишь незначительно отличаются друг от друга. Если используются неподходящие скорости нагрева, реакции могут перекрываться и оставаться незамеченными. Однако часто можно разделить различные реакции, выбрав подходящие скорости нагрева (обычно более низкие, иногда более высокие).

- ***Влияние атмосферы печи***

Термогравиметрические измерения возможны только в том случае, если образец может свободно обмениваться материалом с окружающей средой. Поэтому важным требованием является изменение газовой атмосферы, окружающей образец, в соответствии с экспериментальными требованиями. Во-первых, необходим защитный газ для защиты весов от любых коррозионных газов, которые могут выделяться. Обычно используются сухие инертные газы, такие как азот или аргон, со скоростью потока 30 мл/мин. Помимо защитного газа, продувочный газ и /или реактивный газ могут подаваться в печь через отдельные газовые линии. Продувочный газ удаляет газообразные продукты реакции из камеры печи. Если в качестве продувочного газа используется гелий, передача тепла от стенки печи к образцу улучшается, особенно при температурах ниже примерно 700 °С. Реактивные газы могут подаваться в пробу, чтобы наблюдать взаимодействие химически активного газа с пробой. Примерами химически активных газов являются воздух или кислород (окисление) или водород (катализ, восстановление), разбавленные аргоном (обычно 4% водорода с 96% аргона), чтобы предотвратить возможность взрыва. Обычно скорость потока 30 мл / мин используется для реактивного и продувочного газов.

- ***Влияние пониженного давления***

Потери массы из-за испарения часто происходят одновременно с реакцией разложения, и поэтому их трудно отличить друг от друга. Разделение эффектов часто можно улучшить, снизив давление в измерительной ячейке. Даже при пониженном давлении необходимо использовать продувочный газ для защиты микровесов от конденсации возможных коррозионных продуктов разложения. В режиме вакуума вакуумный насос обычно работает непрерывно, поскольку для достижения

постоянного вакуума необходимо удалить продукты реакции, воздух от возможных утечек и продувочный газ. Чтобы получить реалистичные значения давления в печи, измеритель давления должен быть установлен рядом с печью, а не в вакуумной линии, ведущей к вакуумному насосу. Рабочее давление обычно находится в диапазоне 0,1–10 кПа.

- ***Неоднородные образцы и образцы с очень малыми изменениями массы***

Если содержание летучих в материале очень низкое или если материал неоднороден, то очевидно, что необходимо использовать большой образец. Представление о массе образца, необходимой для обнаружения небольших изменений массы, можно получить, рассмотрев следующий воображаемый эксперимент. Вы хотите определить зольный остаток 1% с точностью около 1%. Если воспроизводимость контрольной кривой составляет около 10 мкг, то для получения точности 1% требуется остаток золы около 1 мг. Отсюда следует, что необходимое количество пробы составляет 100 мг.

Интерпретация кривых ТГА

Помимо кривой ТГА для интерпретации можно использовать ряд других кривых:

- Первая производная (кривая ДТГ, скорость изменения массы).
- Кривая ДТА (показывает экзотермические или эндотермические явления, аналогичные ДСК); Кривые ДТА можно интерпретировать почти так же, как кривые ДСК.
- АВГ, анализ выделенных газов, Фурье-ИК или МС измерения выделяемых газов.

Визуальный осмотр образца после измерения - если возможно, с использованием микроскопа в отраженном свете - может дать качественную информацию об остатке (зольный, стекловидный, белый или цветной порошок, частицы сажи).

Эффекты, описанные в следующих разделах, показывают типичную форму кривых ТГА.

Химические реакции

- Ширина стадии потери массы химической реакции может составлять около 100 К (конверсия от 1 до 99%). Обычно ступенька развивается довольно медленно из изначально горизонтальной части кривой ТГА. Точка перегиба составляет примерно 60% конверсии. Радиус кривизны в конце реакции значительно меньше в начале (рис. 2.4а).
- Реакции окисления, например ржавление металлов, приводят к увеличению массы (рис. 2.4б и 2.5), а также могут повлиять на вещества для калибровки точки Кюри.
- Реакции, контролируемые диффузией, происходят с почти постоянной скоростью (т.е. наклон кривой ТГА почти постоянный, рис. 2.4с). Здесь

транспортировка реагентов или продуктов является ограничивающим фактором.

- Процесс декомпозиции часто состоит из нескольких этапов (рис. 2.4d).
- Взрывчатые материалы иногда разлагаются так быстро, что отдача нарушает сигнал ТГА (рис. 2.4е). Эту проблему можно решить, используя меньшие количества образца или разбавляя образец инертным материалом.

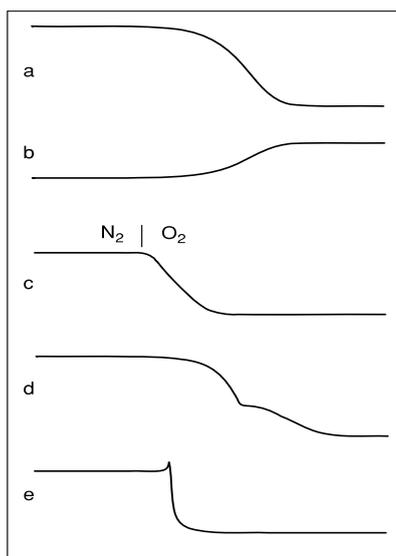


Рисунок 2.4 - Кривые ТГА различных химических реакций.

- (а) Термическое разложение с образованием летучих продуктов реакции.
- (б) Коррозия, окисление металлов (образование нелетучих оксидов).
- (с) Сгорание технического углерода при переключении с N_2 на O_2 .
- (d) Многоступенчатая декомпозиция.
- (e) Взрывное разложение с эффектом отдачи

Другие гравиметрические эффекты

К ним относятся этапы сушки, которые обычно происходят в начале температурной программы и имеют ширину около 100 К (рис. 2.5а). Десорбция других веществ, таких как остатки растворителя или мономеры, происходит примерно так же. Органические соединения, состоящие из относительно небольших молекул, проявляют тенденцию к возгонке, то есть переходят непосредственно из твердой фазы в газовую. Жидкости испаряются в полностью открытом тигле в широком диапазоне температур ниже точки кипения. Если в крышке тигля есть небольшое отверстие, создается так называемая самогенерируемая атмосфера, в которой молекулы пара остаются в равновесии с жидкой фазой до тех пор, пока не будет достигнута точка кипения. Затем жидкость быстро испаряется и образует резкую ступеньку ТГА, начальная температура которой соответствует точке кипения (рис. 2.5b). Ферромагнитные материалы становятся парамагнитными выше их температуры Кюри. В неоднородном магнитном поле этот переход вызывает гравиметрический сигнал. Магнитное поле создается путем размещения постоянного магнита в прохладном месте рядом с печью. Его магнитное поле оказывает на ферромагнитный образец силу притяжения, и регистрируется другая масса. Когда температура Кюри превышена, сила больше не действует, и происходит внезапное изменение кажущейся массы (рис. 2.5d).

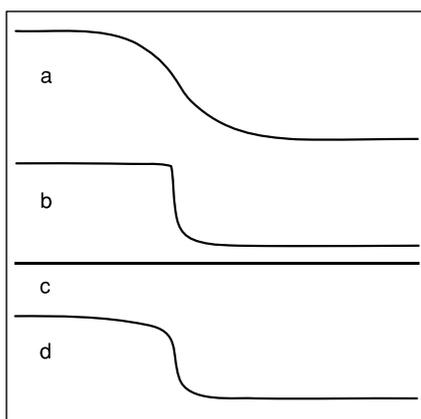


Рисунок 2.5 - Другие термогравиметрические эффекты.
 (а) Сушка, десорбция, сублимация.
 б) Нагревание в тигле с небольшим отверстием в крышке.
 (с) Ферромагнитный переход Кюри без магнита: нет эффекта ТГА.
 (d) Тот же образец с постоянным магнитом под печью

Количественная оценка данных ТГА

Большинство оценок ТГА включает определение высоты ступени эффектов ТГА. Поскольку несколько эффектов возникают один за другим и часто частично перекрываются, вопрос в том, как выбрать пределы для оценки шага. Здесь очень помогает первая производная или кривая ДТГ. На кривой ДТГ ступени потери массы выглядят как более или менее отчетливые пики. Программное обеспечение для оценки предоставляет методы для оценки ступеней кривых ТГА. Они дают абсолютное и процентное изменение массы образца (высота ступеньки) различных эффектов.

Оценка горизонтального или тангенциального шага

Обычно ступеньки интерпретируются как изменение массы до и после воздействия, так что соответствующая «базовая линия» является горизонтальной. Сумма всех этапов плюс остаток в конце последнего этапа равняется исходной массе образца или 100% (при условии, что коррекция кривой холостого хода была выполнена правильно и что окисление образца не произошло). Шаги определяются вручную или, в некоторых случаях, автоматически. В зависимости от образца шаги легко идентифицировать (рисунок 2.6).

Если это не так, то кривая ДТГ часто используется для определения двух пределов оценки, необходимых для каждого шага ТГА. Остаток обычно представляет интерес только после последнего шага. Иногда во время широких процессов испарения или разложения происходят относительно резкие стадии разложения других компонентов. В таких случаях используется ступенчатая оценка с «тангенциальной» базовой линией (рисунки 2.6 и 2.7). По высоте ступеней можно определить содержание или проверить стехиометрию реакций с использованием чистых исходных материалов.

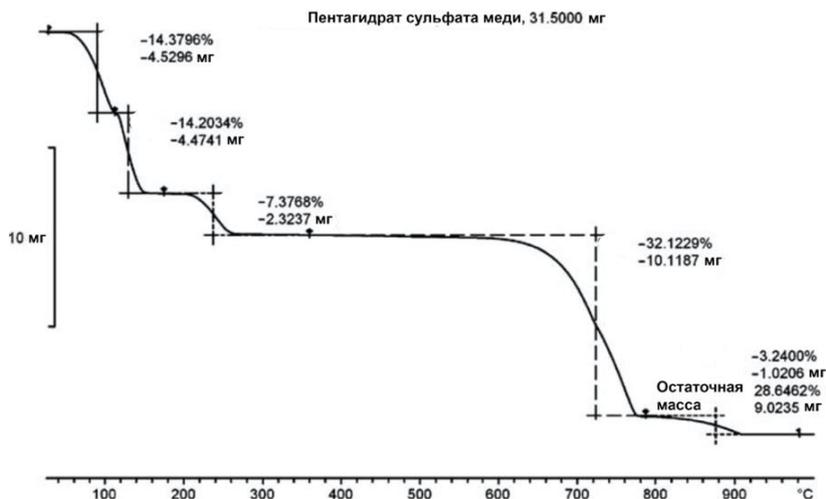


Рисунок 2.6 - Разделение на кривой ТГА пентагидрата сульфата меди при 10 К/мин. Отдельные шаги соответствуют последовательному удалению следующих молекул: $2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{H}_2\text{O}$, $1\text{H}_2\text{O}$, SO_3 , $0,5\text{O}_2$. Остаток - Cu_2O [8]

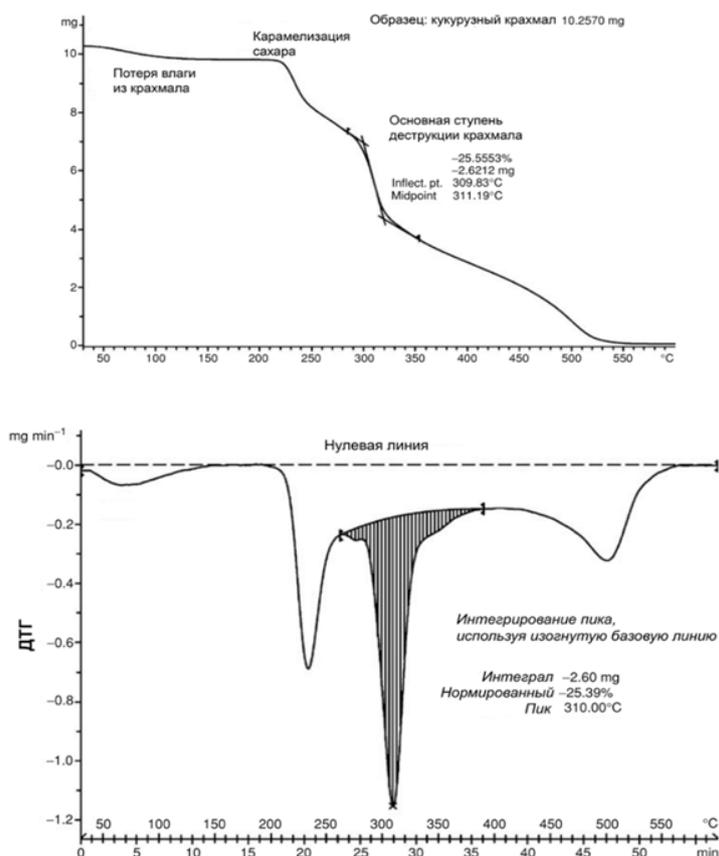


Рисунок 2.7 - Кривая ТГА смеси кукурузного крахмала и кристаллического сахара в соотношении 1: 1: скорость нагрева 10 К/мин, продувочный газовый воздух со скоростью 50 мл / мин (а). Вместо использования ступенчатой оценки кривой ТГА, потерю массы можно количественно оценить путем интегрирования пика ДТГ, который соответствует шагу ТГА (б) [8]

Применение ТГА /ДТГ

Термогравиметрия или термогравиметрический анализ - хорошо зарекомендовавший себя термоаналитический метод. ТГА используется в исследовании и разработках различных веществ и конструкционных материалов, как жидких, так и твердых, для того, чтобы получить информацию об их термостойкости и составе. В последние десятилетия ТГА все шире использовался для контроля и обеспечения качества как сырья и поступающего товара, так и анализа дефектов в готовых деталях, особенно в полимерной промышленности.

К основным областям применения ТГА относят:

- *Термическая стабильность материалов.* Термогравиметрия стала общим методом сравнения термической стабильности полимеров. Строгое сравнение термической стабильности может быть выполнено только тогда, когда образцы оцениваются в одинаковых условиях.
- *Окислительная стабильность материалов.* ТГА широко используется для исследования окислительной стабильности не только полимерных материалов, но и продуктов растительного происхождения и с легкостью может заменить традиционные методы прогнозирования окисления из-за своей простоты и экономии времени.
- *Состав многокомпонентных систем.* ТГА используется для определения состава пробы путем измерения веса каждого компонента, когда он улетучивается или разлагается в контролируемых условиях температуры, времени и атмосферы.
- *Кинетика разложения материалов.* Термогравиметрический анализ является незаменимым инструментом в задачах исследования кинетических параметров процессов термической деструкции полимерных композитов и органических материалов.
- *Анализ летучих веществ в материалах.* Определение абсорбированной, связанной или поглощенной влаги и органических летучих веществ с помощью ТГА является важным анализом характеристик продукта и приемлемости для окружающей среды.
- *Влагосодержание и термическая стабильность фармацевтического материала.* ТГА - это полезный метод определения абсолютной и относительной термической стабильности фармацевтических соединений, а также содержания влаги.
- *Проверка тепловых явлений .* ТГА очень полезен в сочетании с другими методами термического анализа, такими как ДСК, и часто имеет решающее значение для понимания истинной природы термических явлений, например, подтвердить или опровергнуть соответствие энтодермического пика на кривой ДСК термическому разложению материала.

Далее предлагаем на примере лабораторных работ более подробно ознакомиться с некоторыми методиками применения термогравиметрического анализа к исследованию свойств различных материалов и кинетических моделей термической деструкции органических материалов и полимеров.

2.2 Лабораторные работы по ТГА

2.2.1 Определение содержания доли ПВХ в полимерном композите по кривой ТГА

Цель работы: ознакомиться с методом термогравиметрического анализа и расчетом компонентного состава с помощью эталонного образца.

Приборы и материалы: термогравиметрический анализатор, порошок ПВХ и полимерный композиционный материал на основе ПВХ.

Краткая теория

Определить содержание проще всего тогда, когда компонент, который вы хотите определить, полностью исчезает во время измерения (например, влага или другие летучие вещества, реакции разложения без остатка, а также определенные реакции деполимеризации или горение сажи). В этом случае процентное содержание G можно рассчитать из потери массы Δm и начальной массы образца m_0 следующим образом:

$$G(\%) = \frac{\Delta m}{m_0} \times 100\%. \quad (1)$$

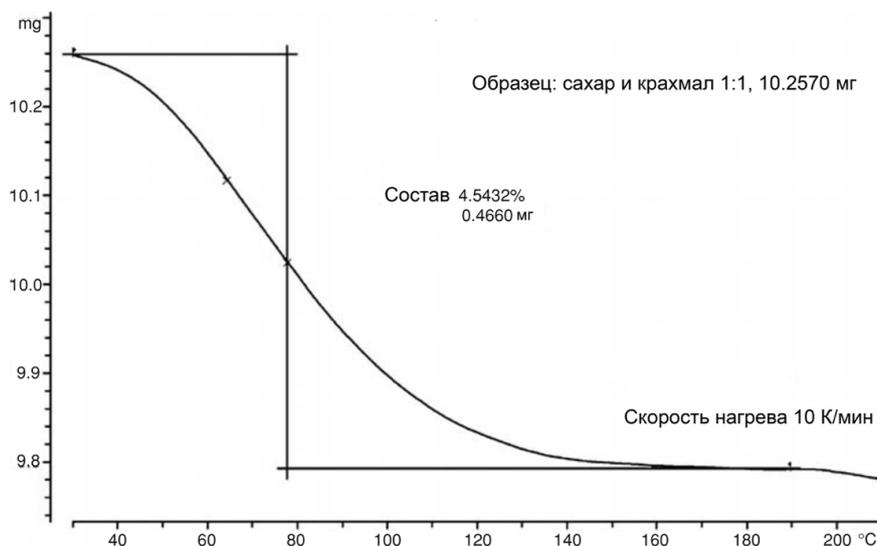


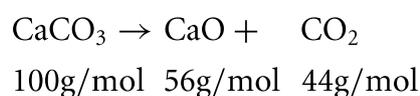
Рисунок 2.8 - Содержание влаги в смеси крахмал-сахар. Масса пробы 10,2570 мг, потеря массы 0,4660 мг, содержание 4,54%

В случае стехиометрических реакций, при которых происходит только частичная потеря массы (например, дегидратация, декарбоксилирование), G можно рассчитать с помощью уравнения

$$G(\%) = \frac{\Delta m}{m_0} \times \frac{M}{nM_{gas}} \times 100\%, \quad (2)$$

где M_{gas} и M - молярные массы удаляемых газов и исходной интересующей составляющей в материале образца, а n - количество молей газа, удаленных на каждый моль материала образца.

Например, определение содержания карбоната кальция в образце известняка:



На каждую молекулу CaCO_3 удаляется одна молекула CO_2 . Это означает, что n равно 1, M равно 100 г / моль и M_{gas} составляет 44 г / моль. Масса образца $m_0 = 10,1360$ мг, измеренная потеря массы $m = 4,2439$ мг. Ввод этих чисел в приведенное выше уравнение дает содержание CaCO_3 95,16%; см. рисунок 2.9.

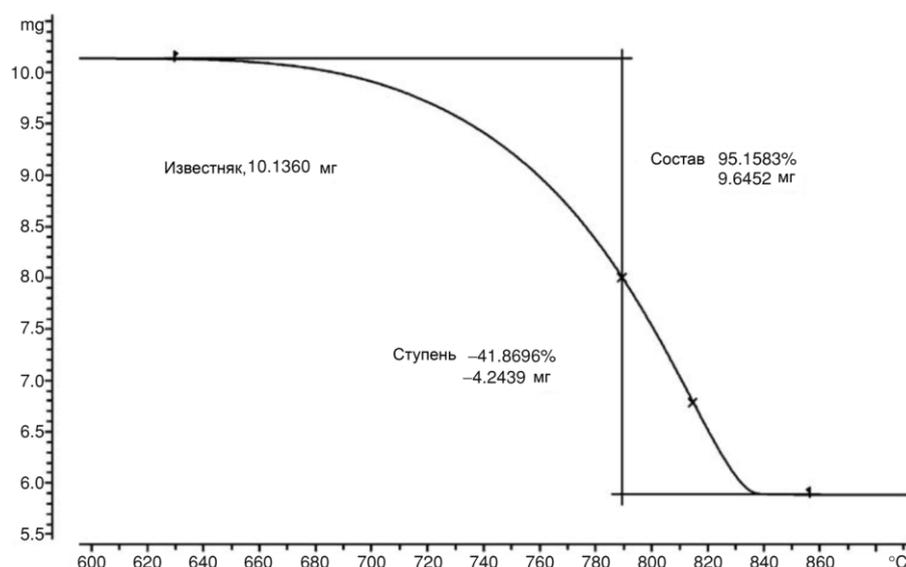


Рисунок 2.9 - Участок кривой ТГА известняка, использованного для определения стехиометрического содержания; скорость нагрева 20 К/мин.

Удаление CO_2 привело к потере массы 4,2439 мг, что соответствует исходному содержанию CaCO_3 95,16%. Остаток в основном состоит из CaO

Для нестехиометрических или сложных реакций требуется эталонный образец известной чистоты (содержания), кривая ТГА которого измеряется заранее в тех же условиях. Эмпирический «эталонный шаг» R_{emp} рассчитывается следующим образом:

$$R_{emp} = \frac{\Delta m}{mG_0}, \quad (3)$$

где Δm - измеренная степень потери массы в%, m - используемая масса образца, а G_0 - чистота (или содержание) эталонного образца в %. Эталонный шаг необходим для оценки определения эмпирического содержания:

$$G(\%) = \frac{\Delta m}{m_0 R_{emp}} \times 100\% \quad (4)$$

ПВХ выделяет HCl в диапазоне температур, показанном на рис. 2.10. Стехиометрически это привело бы к потере массы 58,3%. Фактически потеря массы 63,2% была определена в диапазоне 120–385 °С. Тогда значение R_{emp} составляет 63,2% /100% или 0,632. (Содержание эталонного образца ненаполненного ПВХ было принято за 100%).

Из рисунка 2.10 видно, что происходит потеря массы 52,79%. Разделив на эталонную стадию чистого ПВХ (63,2%), получаем содержание ПВХ 83,5%.

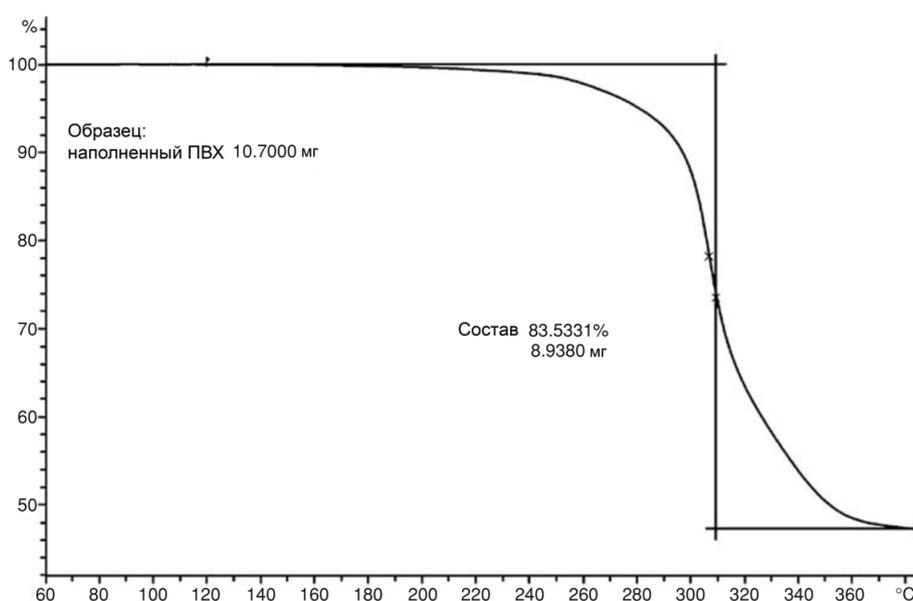


Рисунок 2.10 - Реакция пиролиза ПВХ, содержащего наполнитель, в азоте

Ход работы

1. Получите образцы чистого порошка ПВХ и композиционного материала на основе ПВХ.
2. Запишите ТГА кривую для чистого порошка ПВХ и рассчитайте для него R_{emp} .
3. Запишите ТГА кривую полимерного композита на основе ПВХ и на основе рассчитанного R_{emp} , определите долю ПВХ в исследуемом композите.

Контрольные вопросы

- 1) Объясните, как масса образца, форма образца и положение образца на чашке для образца могут повлиять на данные в эксперименте ТГА.
- 2) Тигель для образца изготовлен из оксида алюминия. Почему тигли из алюминия, используемые в ДСК анализах, не подходят для эксперимента ТГА?

2.2.2 Определение кинетических параметров термического разложения угля по данным термогравиметрии

Цель работы: освоить методики определения кинетических параметров смешанных реакций по данным термогравиметрии

Оборудование: термогравиметрический анализатор

Краткая теория

Для определения кинетических параметров реакций конверсии угля можно использовать данные об изменении массы образца угля в зависимости от его температуры при различных режимах нагрева и выполнить измерения состава выделяющихся продуктов. Термогравиметрические измерения позволяют определить температурные диапазоны основных стадий термического разложения и получить оценки скорости термического превращения (скорости потери массы). Теории макроскопических кинетических моделей в основном развиваются из теорий кинетики гомогенных химических реакций. Разница в том, что используется твердофазная конверсия, а не концентрация реагента, поскольку пиролиз является термостимулированной гетерогенной реакцией. Полученные экспериментальные данные позволяют определить предэкспоненциальный множитель и энергию активации, в аррениусовской зависимости скорости реакции $k(T)$.

Закон Аррениуса

С ростом температуры скорость реакции обычно увеличивается и часто довольно заметно. За счет чего это происходит? При неизменном порядке это может быть связано с увеличением концентрации реагирующих веществ или константы скорости. Концентрация в газовой смеси при постоянном объеме не зависит от изменения температуры, а в растворах почти не зависит от температуры (объем раствора остается почти постоянным). Т.е. заметно может увеличиваться только константа скорости реакции. В самом начале кинетических исследований было отмечено, что скорость (или, очевидно, константа скорости) увеличивается с ростом температуры нелинейно. Вант-Гоффом было введено эмпирическое правило, в соответствии с которым при увеличении температуры на 10°C скорость (константа скорости) увеличивается в 2 - 4 раза:

$$\gamma = \frac{W_{T+10}}{W_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T}. \quad (1)$$

Коэффициент γ был назван температурным коэффициентом скорости реакции. Однако это правило выполнимо лишь для небольшого числа реакций и в интервале температур вблизи комнатной. Поскольку химическое взаимодействие происходит при соударениях частиц, то рост константы может быть связан с увеличением числа соударений с ростом температуры за счет увеличения скорости движения частиц. Но скорость увеличивается пропорционально $T^{1/2}$. Кроме того, константа скорости у частиц одинаковой массы и близких размеров при этом должна быть практически постоянной, что в кинетических опытах не наблюдается. Опытным путем Худ впервые получил более точную экспоненциальную зависимость константы скорости от температуры, и передает ее уравнение Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2)$$

где E_a - так называемая энергия активации, Дж/моль, A - предэкспоненциальный множитель, R - универсальная газовая постоянная Дж/(моль·К), T - температура, К.

Очевидно, что при сближении молекул на расстояния меньшие, чем равновесное по потенциалу Леннарда-Джонса, что требуется, например, для их перестройки, будут действовать силы отталкивания. Само химическое превращение требует разрыва связей в молекуле. Ясно, что для этого энергия реагирующей молекулы должна быть больше средней равновесной при заданной температуре. **Энергией активации называют избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной**

температуре, необходимый для того, чтобы химическая реакция произошла. Величина ее определяется свойствами реагирующих частиц, их энергетическим состоянием.

Экспериментальные методы определения энергии активации

Часто формулу Аррениуса записывают в логарифмическом виде:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (3)$$

откуда следует, что логарифм константы скорости является линейной функцией обратной температуры.

Рассмотрим, как определяют предэкспоненциальный множитель и энергию активации, если из эксперимента известна зависимость константы скорости от температуры. Пусть нам известны значения констант скорости k_1 , k_2 и при двух температурах T_1 и T_2 . Для обеих температур выполняется формула Аррениуса, т.е.

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}, \quad (4)$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}. \quad (5)$$

Вычитая второе выражение из первого, получаем формулу для расчета энергии активации:

$$E_a = -R \cdot \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \quad (6)$$

Предэкспоненциальный множитель вычисляем, подставив в главную формулу соответствующие значения константы и температуры (например, k_1 и T_1) и рассчитанную энергию активации. Если нам известны значения константы скорости при более чем двух температурах, для определения энергии активации и предэкспоненциального множителя можно нанести значения (k, T) на график в координатах $\ln k - 1/T$ и провести через них прямую линию, тогда тангенс угла наклона этой линии будет равен $-E_a/R$, а точка пересечения прямой линии с осью ординат даст значение $\ln A$.

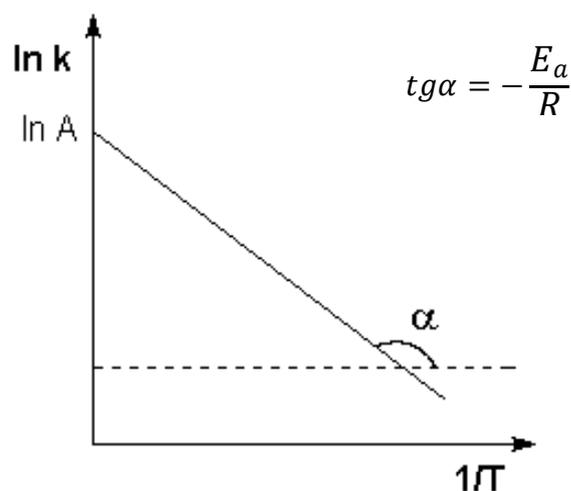


Рисунок 2.11 - Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры

Пиролиз углей

В общем значении пиролиз понимают как разложение органических веществ под действием тепла в отсутствие воздуха. Обычный синоним пиролиза - улетучивание. Пиролиз - важный процесс во всех технологиях переработки угля. При пиролизе угля выделяются летучие вещества, богатые водородом (газы, масла и пары смолы), а твердый остаток с высоким содержанием углерода (полукокс или кокс) остается. Высвобождающиеся летучие вещества, на которые может приходиться до 70% потери массы угля, регулируют воспламенение, температуру и стабильность горения пламени, а также температуру и распределение продуктов при газификации. Кроме того, процесс пиролиза контролирует размягчение, набухание, агломерацию частиц, реакционную способность полукокса и физическую структуру полукокса.

Химия пиролиза включает термическое разложение отдельных функциональных групп угля с образованием легких газообразных частиц и разложение макромолекулярной сетки с образованием более мелких фрагментов, которые могут превращаться в смолу. Разложение сетки — это сложный набор разрыва мостиков, сшивания, переноса водорода, реакций замещения, согласованных реакций и других.

Считается, что пиролиз - обычная стадия многих процессов использования угля, таких как карбонизация, газификация, сжигание, сжижение фракции, которые обычно работают в закрытых системах в инертной, восстановительной или окислительной атмосфере при различных давлениях и времени пребывания. Продуктами пиролиза углей являются кокс (или полукокс), жидкости и газы. Базовое понимание химии пиролиза угля является основой для проектирования и оптимизации процессов. Более того, выход и свойства продуктов пиролиза, а также скорость их образования во время термической обработки в различных условиях

позволяют лучше понять фундаментальную химическую и физическую структуру угля и его реакционное поведение, моделировать процессы терморазложения.

Кинетическая модель с распределенными значениями энергии активации

Кинетическая модель с распределенными значениями энергии активации достаточно точно отражает процесс термолиза углей, горючих сланцев и биотоплив. Основное уравнение модели в дифференциальной форме, описывающее скорость превращения исходного материала, имеет вид:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \int_0^{\infty} k_0 e^{-\frac{E}{RT}} f(E) dE \cdot g(\alpha), \quad (7)$$

где $\alpha = \frac{\Delta m}{\Delta m_{max}}$ – количество летучих продуктов, выделившихся за время реакции τ , кг; Δm_{max} – максимальное количество летучих продуктов, которое может образоваться при термодеструкции исходного материала, кг; $f(E)$ – функция, характеризующая плотность распределения вероятностей значений энергии активации; $g(\alpha)$ – некоторая функция степени конверсии, характеризующая зависимость скорости реакций от количества материала, подвергаемого термодеструкции, и учитывающая изменения физических и химических свойств этого материала в процессе термодеструкции.

Если допустить, что термодеструкция с образованием летучих продуктов является результатом протекания неопределенного числа параллельных реакций первого порядка, т. е. $g(\alpha) = 1 - \alpha$, то интегральная форма уравнения, описывающая зависимость степени конверсии топлива от времени термообработки, примет вид:

$$1 - \alpha = \int_0^{\infty} \exp(-k_0 \int_0^{\tau} e^{-\frac{E}{RT}} d\tau) f(E) dE. \quad (8)$$

Обычно предэкспоненциальный множитель считается постоянным во всем исследуемом диапазоне температур. А функция зависимости от энергии активации, температуры зависит также и от скорости нагрева. В упрощенной модели уравнение Аррениуса можно описать следующим образом:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{k_0}{E} + 0,6075 - \frac{E}{RT}, \quad (9)$$

где β – скорость нагрева.

Ход работы

- 1) Подготовить 3 образца топлива для проведения исследований с использованием термогравиметра.
- 2) Записать термогравиметрические кривые образцов при скоростях нагрева 5, 10 и 20 °С/мин в температурном диапазоне от комнатной температуры до 800°С.
- 3) Построить данные термогравиметрии на одном графике $\Delta m(T)$ (например, в программе Origin или Excel).
- 4) Построить дифференциальное изменение массы от температуры ($\frac{dm}{dT}(T)$), по минимумам на графике определите $(dm/d\tau)_{max}$ и температуры максимальной скорости потери массы.
- 5) Записать полученные данные в таблицу:

| Скорость нагрева, °С/мин | Максимальная скорость потери массы, мг/мин | Температура максимальной скорости потери массы, °С |
|--------------------------|--|--|
| | | |
| | | |

- 6) Построить график зависимости $\ln(\beta/T^2)$ от $1/T$ для различных скоростей нагрева при каждой скорости удаления летучих веществ (график Аррениуса). Для каждого $\frac{\Delta m}{\Delta m_{max}}$ (0.1, 0.2 ... 0.9) на графике Аррениуса линейаризовать данные различных скоростей нагрева и получить энергию активации E и предэкспоненциальный множитель k_0 из наклона (m) и точки пересечения (n) соответственно.

$$E_a = -m \cdot R ;$$

$$k_0 = -m \cdot \exp (n - 0,6075).$$

- 7) Записать полученные данные в таблицу:

| Коэффициент α | Энергия активации, E_a , кДж/моль | Предэкспоненциальный множитель, k_0 |
|----------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| | | |
| | | |

Вычислить среднеарифметические величины кинетических параметров.

Контрольные вопросы

- 1) Термический анализ топлив.
- 2) Факторы, влияющие на характер термогравиметрических кривых.
- 3) Какая важная информация может быть получена методами термогравиметрии?
- 4) Что такое пиролиз?
- 5) Методы определения основных кинетических параметров по данным неизотермической термогравиметрии.
- 6) Основные кинетические параметры термодеструкции топлив.
- 7) Факторы, влияющие на термическую устойчивость материалов.
- 8) Прогнозирование (моделирование) поведения топлив в технологических и эксплуатационных ситуациях по данным термического анализа.

2.2.3 Определение параметров процесса горения твердых топлив по данным термогравиметрии

Цель работы: освоить методику определения температур воспламенения и температур выгорания природных твердых топлив по данным термогравиметрии и методик расчета характеристических индексов процесса горения.

Оборудование: термогравиметрический анализатор

Краткая теория

При сжигании природной частицы органического твердого топлива стадии горения коксового (углеродного) остатка предшествует ряд факторов, существенно влияющих на процесс в целом, а именно: нагрев и осушение частицы топлива; разрушение топливных веществ с выделением летучих веществ; горение летучих веществ и т. д. Важной особенностью горения этих частиц является ярко выраженная ступенчатость с резким изменением характера законов развития каждой ступени во времени.

В разных условиях процесс горения твердого топлива протекает по-разному и дает различные продукты. При низких температурах окружающей среды, малых концентрациях кислорода и малых скоростях газового потока наблюдается процесс, дающий смесь CO и CO₂, скорость образования которой сильно зависит от температуры. При больших концентрациях кислорода, больших скоростях газового потока и высоких температурах наблюдается процесс, скорость которого практически не зависит от температуры окружающей среды и пропорциональна скорости газового потока; при этом содержание CO в продуктах резко возрастает. Эти

два процесса суть два различных термических режима протекания одной и той же реакции. Переход от процесса окисления к процессу горения совершается при условиях, близких условиям воспламенения угля. Но в действительности этот переход совершается скачком. Непрерывный переход от режима окисления к режиму горения невозможен. Тем самым снимается кажущееся противоречие между тем фактом, что процесс горения преобладает при более высоких температурах, и практической независимостью скорости его от температуры. Резкое повышение содержания СО в газах при переходе от режима окисления к режиму горения, естественно, объясняется скачкообразным повышением температуры у поверхности частиц топлива - локальным разогревом.

По мере нагрева угольного вещества возникают эндо- и экзотермические эффекты, действие которых и положение на температурной шкале зависят от скорости нагрева. Во время процессов термического преобразования твердого топлива происходят различные реакции. Важным инструментом, используемым для понимания этих реакций преобразования органического топлива в кислородной среде, является термогравиметрический анализ, поскольку эти реакции включают массовое изменение. Для определения параметров процессов горения твердого топлива можно использовать профиль изменения массы и температуры нагрева образца. Они позволяют не только определить характеристические температуры процессов горения, но оценить различные коэффициенты, позволяющие проводить сравнительный анализ различных твердых топлив.

Экспериментальные методы определения параметров воспламенения и выгорания образцов

На основании кривых горения образца термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) определяются показатели температуры воспламенения (T_i) и времени реагирования (t_i), температуры сгорания (T_b) и времени выгорания (t_b), времени горения (Δt , разницы t_b и t_i), может быть получена максимальная скорость потери веса $(dw/dt)_{\max}$, а также температура реакции (T_{\max}) при $(dw/dt)_{\max}$, которые используются для оценки характеристик горения. Как показано на рисунке 2.12, через точку пика на кривой ДТГ А проводится вертикальная линия вверх до наклонной линии ТГ-кривой в точку В. В точке В проводится касательная линия к кривой ТГ, пересечение с линией начального уровня значений на ТГ происходит в точке С, и далее касательная пересекается с продолжением линии установившегося уровня ТГ значений в точке D. Соответствующие температуры в точках С и D определяются как T_i и T_b соответственно.

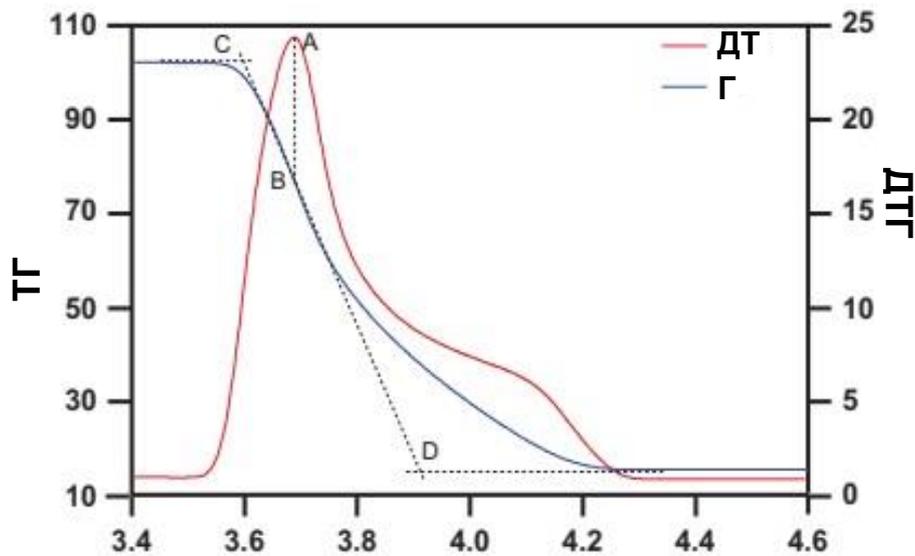


Рисунок 2.12 - Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры

Определение характеристических индексов процесса горения

Индекс воспламенения D_i определяется следующим уравнением:

$$D_i = \frac{ДТГ_{max}}{T_i \times T_b},$$

где $ДТГ_{max}$ - максимальная скорость горения. T_i - соответствующая температура воспламенения, а T_b - соответствующая температура выгорания. Чем больше индекс воспламенения, тем лучше характеристики возгорания у изучаемого топлива.

Индекс воспламеняемости C определяется следующим уравнением:

$$C = \frac{(dw/dt)_{max}}{T_i^2}, \quad (1)$$

где $(dw/dt)_{max}$ – максимальная скорость горения (скорость в точке А на ДТГ кривой), T_i – соответствующая температура воспламенения. Индекс воспламеняемости указывает на тенденцию изменения кривой ТГ от точки воспламенения до максимальной степени потери массы. Чем больше индекс воспламеняемости, тем лучше горючесть топлива.

Индекс выгорания C_b определяется следующим уравнением:

$$C_b = \frac{f_1 \times f_2}{\tau_0}, \quad (2)$$

где f_1 – начальная точка процесса горения, сопровождающаяся потерей массы и зависящая от состава и качества топлива - начальная скорость горения ($f_1=(m_0-m_1)/\Delta m$); f_2 – скорость изменения массы после выгорания ($f_2=(m_0-m_2)/\Delta m$); τ_0 – время выгорания. S_b сочетает в себе факторы влияния устойчивости горения топлив и выгорания в пламени, чем больше его значение, тем лучше характеристики горения топлива.

Комплексный индекс горения S определяется следующим уравнением:

$$S = \frac{(dw/dt)_{max} \times (dw/dt)_{mean}}{T_i^2 \times T_b} \quad (3)$$

где $(dw/dt)_{max}$ – максимальная скорость горения, $(dw/dt)_{mean}$ – средняя скорость горения, T_i – соответствующая температура воспламенения, T_b – соответствующая температура выгорания. Индекс характеристик горения S – это комплексный показатель характеристик возгорания и выгорания угля. Более высокое значение S указывает на лучшие характеристики горения образцов угля.

Ход работы

- 1) Подготовить 3 образца твердого топлива различного типа для проведения исследований с использованием термогравиметра.
- 2) Записать термогравиметрические кривые образцов в кислородосодержащей атмосфере (традиционно используется газовый состав, характерный синтетическому воздуху: 21 об% кислорода и 79% азота 10°C/мин в температурном диапазоне от комнатной температуры до 800°C.
- 3) Построить данные термогравиметрии на одном графике (например, в программе Origin или Excel): термогравиметрическую кривую $\Delta m(T)$ дифференциальное изменение массы от температуры по модулю $(\frac{dm}{d\tau}(T))$ (см. рис. 2.12).
- 4) Определить показатели температуры воспламенения (T_i) и времени реагирования (t_i), температуры сгорания (выгорания) (T_b) и времени выгорания (t_b), времени горения (Δt , разницы t_b и t_i), максимальную скорость выгорания образца $(dw/dt)_{max}$ и температуру, соответствующую максимальной скорости выгорания образца (T_{max}).
- 5) Записать полученные данные в таблицу:

| Тип образца | $T_b, ^\circ\text{C}$ | $T_{max}, ^\circ\text{C}$ | $T_b, ^\circ\text{C}$ | t_i, c | t_b, c | $\Delta t, \text{c}$ | $(dw/dt)_{max}, \text{МГ/МИН}$ |
|-------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|----------------------|--------------------------------|
| | | | | | | | |

| | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|

- 6) Вычислить характеристические индексы процесса горения для каждого образца.
- 7) Записать полученные данные в таблицу:

| Тип образца | $D_i \cdot 10^{-5}$ | $C \cdot 10^{-5}$ | C_b | $S \cdot 10^{-8}$ |
|-------------|---------------------|-------------------|-------|-------------------|
| | | | | |
| | | | | |

По полученным данным сделать вывод об характеристиках исследованных твердых топлив.

Контрольные вопросы

- 1) В чем особенность термического анализа топлив?
- 2) Опишите факторы, влияющие на процессы горения твердых топлив.
- 3) Какая важная информация может быть получена методами термогравиметрии с точки зрения описания процессов горения?
- 4) Что описывает индекс воспламенения?
- 5) Что описывает индекс воспламеняемости?
- 6) Что описывает индекс выгорания?
- 7) Что описывает комплексный индекс горения?
- 8) Как могут помочь индексы, определенные по данным термического анализа, при моделировании поведения топлив в технологических и эксплуатационных процессах?

2.2.4 Расчет энергии активации неизотермического распада вещества с использованием термогравиметрического анализа

Цель работы: определение энергии активации неизотермического разложения вещества.

Приборы и материалы: термогравиметрический анализатор, набор материалов.

Краткая теория

В качестве исходного уравнения при кинетических расчетах в методе термогравиметрии используется закон Аррениуса, описывающий зависимость константы скорости реакции (K) от температуры:

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1)$$

где K_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации; T – температура реакции.

В дифференциальной форме уравнение (1) выглядит следующим образом:

$$V = \frac{d\alpha}{d\tau} = f(\alpha)K_0 \exp\left[-\frac{E}{RT}\right], \quad (2)$$

где α – степень превращения, конверсия; $f(\alpha)$ – функция степени превращения; T – температура в Кельвинах.

Реакция конверсии, α . Исходя из предположения, что стадия потери массы может быть отнесена к одной химической реакции, конверсия реакции может быть рассчитана как функция температуры. Если потеря массы образца рассчитывается по отношению к этапу полной потери массы, получается конверсия реакции, относящаяся к температуре T :

$$\alpha(T) = \frac{\Delta m_T}{\Delta m_{tot}}, \quad (3)$$

здесь Δm_T - потеря массы при температуре T , а Δm_{tot} - высота ступеньки.

Рассчитанное таким образом преобразование можно рассчитать и отобразить на всем этапе потери массы. Фактически это нормализованное представление этого шага ТГА, который начинается с 0 и заканчивается 1 (или 100%). Из таких кривых превращения можно получить информацию о кинетике реакции в системе, наблюдаемой с использованием кинетических моделей или также с помощью кинетики без модели (аналогично ДСК).

Преобразуем (2) к виду:

$$\ln\left[\frac{d\alpha/d\tau}{f(\alpha)}\right] = \ln K_0 - \frac{E}{RT}. \quad (4)$$

Задавая различные виды $f(\alpha)$, получим:

1) уравнение первого порядка:

$$\ln\left[\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau}\right] = \ln K_0 - \frac{E}{RT}, \quad (5)$$

2) уравнение Рогинского–Шульца–Годеса–Мампела:

$$\ln\left[\frac{1}{(1-\alpha)^{2/3}} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau}\right] = \ln K_0 - \frac{E}{RT}, \quad (6)$$

3) уравнение Проута–Томкинса:

$$\ln \left[\frac{1}{\alpha(1-\alpha)} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} \right] = \ln K_0 - \frac{E}{RT}, \quad (7)$$

4) уравнение Колмогорова–Ерофеева–Аврами:

$$\ln \left[\frac{1}{\alpha^a(1-\alpha)^b} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} \right] = \ln K_0 - \frac{E}{RT}. \quad (8)$$

Можно подобрать уравнение, которое в координатах $\ln \left[\frac{V}{f(\alpha)} \right] - \frac{1}{T}$ позволяет уложить экспериментальные точки на прямую.

Как правило, для уравнения термораспада приемлемо кинетическое уравнение первого порядка (4). Графическая интерпретация экспериментальных данных в соответствии с уравнением (4) в координатах $\ln \frac{d\alpha/d\tau}{1-\alpha} - \frac{1}{T}$ дает прямую, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс позволяет вычислить энергию активации процесса, а отрезок, отсекаемый по оси ординат, – предэкспоненту.

При расчете кинетических параметров из данных термогравиметрического анализа (кривые ТГ, ДТГ, Т, см. рисунок 1) используется участок ТГ кривой, на котором происходит ступень потери массы, т.е. химическая реакция деструкции.

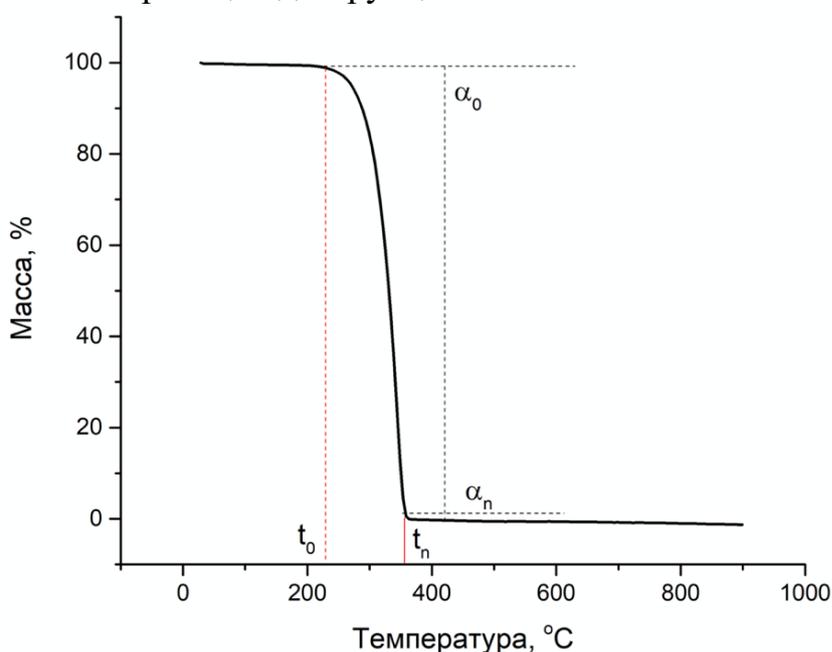


Рисунок 1 – ТГА кривая деструкции холестерина

Ход работы

- 1) Получить ТГ кривую исследуемого образца загрязненного холестерина в температурном диапазоне 25-900 °С, со скоростью нагрева 20 °С/мин, с потоком продувочного газа 40 мл/мин (использовать для этого готовую базовую линию, записанную при этих же условиях для пустого тигля).
- 2) Рассчитать энергию активации термической деструкции для чистого холестерина и загрязненного холестерина, используя различные модели для расчета. Какая модель лучше всего описывает процесс термической деструкции?
- 3) Результаты расчетов представить в виде таблицы:

| Образец | Уравнение первого порядка | | Уравнение Рогинского–Шульца–Тодеса–Мампела | | Уравнение Проута–Томкинса | |
|-----------|---------------------------|-------|--|-------|---------------------------|-------|
| | E_a | R^2 | E_a | R^2 | E_a | R^2 |
| Образец 1 | | | | | | |
| Образец 2 | | | | | | |

- 4) Как загрязнения повлияли на энергию активации процесса термической деструкции?

Контрольные вопросы

- 1) Что такое энергия активации?
- 2) По каким параметрам определяется лучшая сходимость модели с экспериментальными результатами?

2.2.5 Определение кинетических параметров термической деструкции полимеров

Цель работы: освоить метод термогравиметрического анализа; ознакомиться с методикой расчета энергии активации процесса термодеструкции полимера по методу Райха-Фуосса.

Оборудование и материалы: термогравиметрический анализатор ТГА Libra, набор полимеров.

Краткая теория

Полимерные материалы эксплуатируются и перерабатываются в широком диапазоне температур. При изменении температуры полимеров в них могут происходить различные физические переходы и химические превращения. Эти процессы сопровождаются тепловыми эффектами, а при

прохождении химических реакций и некоторых физических процессов – изменением массы образцов, что позволяет применять для исследования ряда свойств полимеров термический анализ.

Сущность термического анализа заключается в изучении физических и химических превращений, происходящих в индивидуальных веществах и системах при изменении температуры. При изучении свойств полимеров широко используется динамический термогравиметрический анализ, являющийся разновидностью термического анализа.

Метод динамической термогравиметрии заключается в регистрации массы образца в зависимости от температуры, при нагревании его с определенной скоростью.

Наиболее широко метод динамической термогравиметрии применяется для изучения термостойкости полимеров.

Термостойкость полимеров – способность полимеров сохранять неизменным химическое строение при повышении температуры. Изменение химического строения полимеров при нагревании может быть связано как с их деструкцией, так и со структурированием, причем оба этих процесса, как правило, сосуществуют. Процесс, проходящий с большей скоростью, определяет характер химических превращений.

Величина эффективной энергии активации термического разложения (E) является одним из важнейших показателей, характеризующих устойчивость полимеров к действию высоких температур и используемых при изучении механизмов термической деструкции, старения и стабилизации полимерных материалов. Существует соотношение между сроком службы электроизоляционных материалов на основе высокомолекулярных соединений, абсолютной рабочей температурой и величиной энергии активации термодеструкции.

Термограммы позволяют определить не только температуры начала и определенной степени деструкции, максимальной скорости и окончания физико-химических процессов в условиях испытания полимеров, но и дают возможность рассчитать их кинетические параметры – порядок реакции и энергию активации. В зависимости от химического строения исследуемого вещества, среды, температуры будут проходить различные химические реакции, суммой которых и является процесс термической деструкции. Переменной величиной в термогравиметрическом анализе является масса материала, подвергаемого деструкции. Скорость изменения массы вещества описывается уравнением:

$$-\frac{dW}{dT} = kW^n, \quad (1)$$

где W – масса образца, вступившая в реакцию; k – константа скорости реакции; n – порядок реакции; t – время;

Это уравнение очень хорошо описывает кинетику термического разложения твердых веществ.

Так как нагревание происходит с постоянной скоростью $\beta = \frac{dT}{dt}$, от дифференцирования по времени можно перейти к дифференцированию по температуре:

$$-\frac{dW(T)}{dT} = \frac{k}{\beta} W^n(T). \quad (2)$$

Логарифмируем обе части уравнения:

$$\ln\left(-\frac{dW(T)}{dT}\right) = \ln k - \ln \beta + n \cdot \ln W(T). \quad (3)$$

Строим зависимость $\ln\left(-\frac{dW(T)}{dT}\right)$ от $\ln W(T)$. Из наклона прямой определяем порядок реакции термодеструкции n и по точке пересечения с осью ординат константу скорости термодеструкции k .

Зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса, согласно которому

$$-\frac{dW}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot W^n, \quad (4)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная; T – температура

$$-\frac{dW}{dT} = A_T \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot W^n, \quad (5)$$

где $A_T = A/\beta$; β – скорость нагрева образца.

В точке перегиба ТГА кривой вторая производная $\frac{d^2W(T)}{dT^2} = 0$. Тогда с учетом формулы (5) имеем

$$\begin{aligned} -\frac{d^2W(T)}{A_T dT^2} &= \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot n \cdot W^{n-1} \cdot \frac{dW}{dT} + W^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \\ &\cdot \left(\frac{E}{RT^2}\right) = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

В точке перегиба мы имеем значения $W_0, T_0, \frac{dW_0}{dT}$, исходя из которых по уравнению (6) можно рассчитать мнимый порядок реакции по методу **Райха и Фюсса**:

$$n = \frac{E \cdot W_0}{R \cdot T_0^2 \cdot \frac{dW_0}{dT}} \quad (7)$$

Отношение E/R находится из наклона зависимости $\ln\left(-\frac{dW}{dT}\right)$ от $\left[\frac{W_0}{-\frac{dW_0}{dT} \cdot T_0^2} \cdot \ln W - \frac{1}{T}\right]$ вблизи значения $T=T_0$.

$$k = -\frac{dW_0}{dT} \cdot \frac{\beta}{W_0^n}, \quad (8)$$

где β - скорость нагрева.

Ход работы

1. Ознакомиться с порядком работы на термогравиметрическом анализаторе.
2. Получить ТГА кривые для двух образцов полимеров.
3. По полученным термогравиметрическим кривым определить температуры испарения воды, плавления, термоокисления и термодеструкции полимеров.
4. Рассчитать энергию активации процесса термодеструкции.
5. Полученные данные представить в виде таблицы.

| № участка | $t_{нач}, ^\circ\text{C}$ | $t_{кон}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta t, ^\circ\text{C}$ | ΔW | k | n | E |
|------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|------------|-----|-----|-----|
| Образец №1 | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| Образец №2 | | | | | | | |
| | | | | | | | |

Контрольные вопросы

- 1) Что такое термостойкость полимеров?
- 2) Почему при расчете кинетических параметров термической деструкции полимеров мы говорим о мнимом порядке реакции?

3 Термомеханический анализ

3.1 Краткая теория метода

Термомеханический анализ (ТМА) измеряет изменения длины или объема образца в зависимости от температуры или времени под нагрузкой при атмосферном давлении. Нагрузка обычно статическая или переменная. Этот метод также называется термодилатометрией (ТД), если размеры

образца измеряются при незначительной нагрузке. ТМА - это особенно полезный метод термического анализа, поскольку измерения можно проводить на реальных изготовленных деталях различных форм, при условии, что они достаточно малы, чтобы поместиться в аппарате ТМА. Эксперименты по ТМА обычно проводят при статической нагрузке с помощью различных датчиков для измерения размеров образца при сжатии, растяжении или сдвиге. Наиболее важные измерения ТМА включают определение коэффициента линейного теплового расширения (КТР, α) и температуры стеклования, T_g . Но некоторые другие измерения можно сделать, применив специальные режимы и различные насадки. К ним относятся релаксация напряжений, ползучесть, свойства при растяжении пленок и волокон, изгибные свойства, стабильность размеров (обратимое и необратимое изменение размеров), реометрия с параллельными пластинами и объемная дилатометрия. Цель этой части учебного пособия - объяснить основы методов ТМА и их применение к полимерным и другим материалам.

Физические величины, измеряемые с помощью ТМА

Некоторые важные физические величины, которые можно измерить с помощью ТМА, перечислены ниже.

Ползучесть - для вязкоупругого материала, когда напряжение остается постоянным, деформация со временем увеличивается. Это явление называется *ползучестью*. Это относительно медленная, прогрессирующая деформация полимера при постоянном напряжении. Ползучесть может характеризоваться податливостью ($J(t) = \varepsilon(t) / \sigma$).

Релаксация стресса - когда напряжение остается постоянным, напряжение со временем уменьшается. Это явление называется снятием напряжения. Релаксация напряжений характеризуется модулем релаксации напряжений ($E(t) = \sigma(t) / \varepsilon$).

Коэффициент линейного теплового расширения (КТР) - это наклон относительного изменения длины ($\Delta L / L_0$) по отношению к температуре [$КТР = \alpha = (1 / L_0) (\Delta L / \Delta T)$ (K^{-1} или $10^{-6} / ^\circ C$ или $10^{-6} ppm / ^\circ C$)].

Температура стеклования (T_g) - точка пересечения кривых расширения стеклообразной и эластичной (или расплавленной) фаз ($^\circ C$).

Модуль Юнга - наклон кривой напряжение - деформация в начальной упругой области [$E = \sigma / \varepsilon$ (Па)]; также называется модулем упругости.

Модуль сдвига - отношение напряжения сдвига к деформации сдвига (Па).

Напряжение при изгибе - способность материала противостоять деформации под нагрузкой при испытании на трехточечный изгиб (Па).

Температура размягчения и температура теплового отклонения - температура, при которой зонд проникает на определенную глубину.

Время гелеобразования - время при фиксированной температуре, за которое терморезактивный материал достигает точки гелеобразования, когда материал превращается из вязкоупругой жидкости в сшитую резину.

Степень набухания - увеличение толщины образца с поглощением растворителя, измеренное датчиком расширения.

Объем твердого ядра - также известный как несжимаемый объем, соответствующий условиям чрезвычайно высокого давления или нулевой термодинамической температуры.

Оборудование ТМА

Доступен широкий спектр коммерческого оборудования. В таблице 3.1 перечислены некоторые из текущих инструментов ТМА и их производителей, включая контактную информацию. На рис. 3.1 представлена простая схема типичного вертикального прибора ТМА. Почти все приборы ТМА имеют аналогичные компоненты: платформу для образца, окруженную печью (для контролируемого нагрева и охлаждения), пробоотборник (один конец которого касается образца, а другой конец подсоединен к позиционному трансформатору) и чувствительный трансформатор, используемый для измерения смещения зонда [в данном случае линейный дифференциальный трансформатор напряжения (ЛДТН)]. Оптические и механические преобразователи также используются в качестве преобразователей положения. Направление движения толкателя определяет знак выходного напряжения, так что измерения расширения и сжатия можно отличить друг от друга. Изменения размеров менее 0,01 мкм могут быть обнаружены с помощью ЛДТН. Поскольку выходное напряжение зависит от температуры, ЛДТН термически изолирован в приборе ТМА.

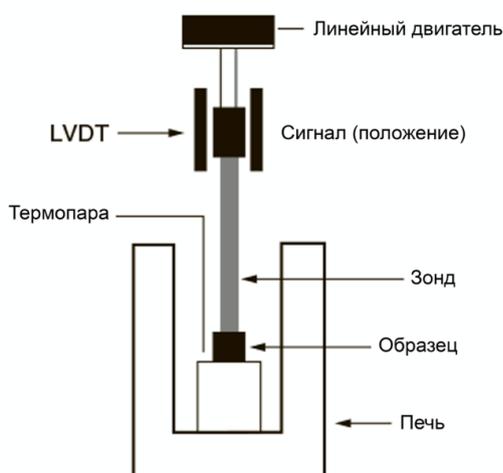


Рисунок 3.1 - Принципиальная схема типичного прибора ТМА вертикальной конструкции

Температура образца измеряется термопарой, расположенной в непосредственной близости от образца. Платформа для образца и зонд изготовлены из такого материала, как кварц, который имеет низкий воспроизводимый и точно известный коэффициент теплового расширения, а также низкую теплопроводность, что позволяет изолировать ЛДТН от изменений температуры в печи.

Во время измерений ТМА используется продувочный газ. Его цель - обеспечить непрерывный ламинарный поток газа, чтобы предотвратить образование турбулентности воздуха при повышении температуры, предотвратить осаждение продуктов разложения внутри различных частей прибора, увеличить теплопередачу к образцу и предотвратить окисление при высоких температурах. Для этой цели предпочтительнее гелий из-за его высокой теплопроводности. [Теплопроводность He и N₂ составляет 0,138 и 0,023 Вт / (м · К) при 20 ° С соответственно.] Нагрузка на пробоотборник может быть приложена статическими грузами или, чаще, силовым двигателем. Компьютеризированные силовые двигатели могут точно прикладывать силу к образцу в диапазоне 0,001–10 Н (эквивалент веса 0,1 г – 1 кг).

ТМА с модулированной температурой

В эксперименте ТМА с модулированной температурой (МТТМА) образец подвергается воздействию синусоидальной модуляции температуры, наложенной на линейный основной профиль нагрева, охлаждения или изотермического профиля, аналогично ДСК с модулированной температурой. Конечно, измеряемым зависимым физическим свойством для этого метода является длина, и модуляция температуры с ее результирующей модулированной длиной может быть отмечена на рис. 4.2.

Как и в случае МТДСК, МТТМА определяет реверсивный сигнал с помощью преобразования Фурье амплитуды модулированной длины, деленной на амплитуду модулированной температуры, умноженную на калибровочную константу. Общая длина - это среднее значение модулированной длины при определенной температуре. Нереверсивный сигнал вычисляется путем вычитания реверсивного сигнала из сигнала полной длины. Это позволяет разделить эффекты, такие как коэффициент теплового расширения и стеклование, на обратный сигнал, в то время как кинетические явления, такие как релаксация напряжений и термоусадка, будут наблюдаться в нереверсивном сигнале.

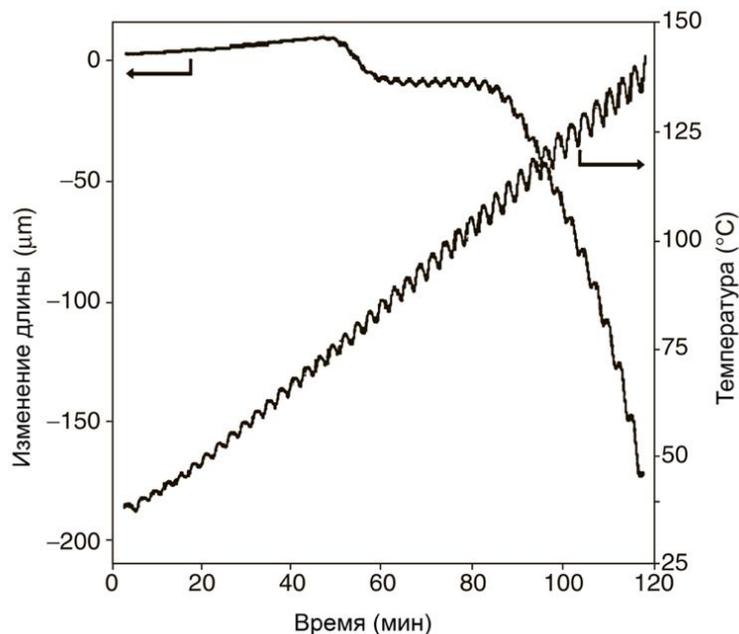


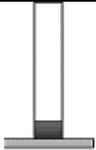
Рисунок 3.2 - Необработанные сигналы МТТМА; можно отметить как модулированную температуру, так и ее результирующее влияние на длину

Эксперимент с модулированной температурой представляет собой ценный инструмент для отделения термообратимого эффекта теплового расширения от необратимых изменений размеров. Примером необратимого изменения размеров является усадка ориентированных волокон и пленок, теряющих ориентацию при нагревании. Ползучесть - еще один пример необратимого изменения размеров. Релаксация остаточных напряжений, вызванная обработкой термопластов и реактопластов, часто наблюдается при первом нагреве через стеклование, затемняет T_g и требует ее измерения из-за несложного теплового расширения при втором нагреве. В таких случаях МТТМА позволяет отделить эти технологические эффекты от лежащего в основе теплового расширения без необходимости использования протокола нагрев-охлаждение-нагрев, который может добавлять нежелательные эффекты, такие как дополнительное сшивание в частично отвержденном термореактивном пластике. Измерения МТТМА менее чувствительны к начальной нагрузке при сжатии, например, когда происходит ползучесть. В типичном эксперименте с модуляцией температуры период модуляции составляет от 60 до 600 с с амплитудой от 1 до 5 °C и скоростью нагрева 0,2 - 2 °C /мин. Разделение сигнала на реверсивную и нереверсивную составляющие обеспечивает коэффициент теплового расширения и необратимые изменения размеров в одном эксперименте ТМА.

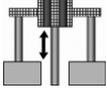
Как правило, результат измерения ТМА представляет собой график зависимости размера или изменения размеров образца от температуры или времени, зарегистрированных при расширении, сжатии, растяжении или изгибе. Эксперименты на расширение, сжатие и растяжение являются

наиболее распространенными измерениями. В таблице 3.1 приведены некоторые ключевые приложения ТМА в различных режимах измерения с использованием разных пробоотборников.

Таблица 3.1 – Зонды ТМА и области применения

| Режим | Зонд | Применения |
|--------|--|--|
| Сжатие |  расширение | Датчики расширения используются в основном для измерения КТР и T_g при незначительной нагрузке, диаметром 2,5–3 мм; тот же зонд можно округлить, чтобы сформировать полусферический зонд; некоторые поставщики также предоставляют макрозонд диаметром ~ 6 мм. |
| |  Объемное расширение | Поведение образца неправильной формы при расширении может быть непосредственно измерено с помощью объемного dilatометра путем погружения образца (несколько граммов или более) в порошок оксида алюминия или помещения его в плавучую жидкость в объемном dilatометре, сделанном из плавленого кварца или сапфира; расширительный зонд используется для измерения разницы в расширении dilatометра с образцом и без образца в зависимости от температуры |
| |  пенетрация | Проникающие зонды прикладывают нагрузку к небольшой площади для измерения точек размягчения и плавления, диаметром ~ 1 мм (их можно наносить на покрытия и тонкие или толстые пленки); этот зонд измеряет не T_g , а температуру, при которой зонд проникает в образец на определенную глубину под определенной нагрузкой, называемую температурой размягчения; для аморфных полимеров размягчение является следствием стеклования, поэтому в этом случае температура размягчения близка к T_g ; для полукристаллических полимеров температура размягчения находится между T_g и точкой плавления. |

Продолжение таблицы 3.1

| | | |
|------------|---|---|
| Растяжение |  <p>растяжение</p> | Датчики растяжения измеряют свойства растяжения, такие как напряжение и деформация тонких пленок и волокон; кроме того, измерения ползучести и релаксации напряжений можно проводить в режиме растяжения. В этом режиме также можно измерить КТР и гигроскопическое расширение. |
| Изгиб |  <p>изгиб</p> | Датчики на изгиб измеряют свойства прогиба при трехточечном изгибе, такие как прочность на изгиб и модуль упругости жестких материалов и композитов, армированных волокном. |
| Сдвиг |  | Два образца зажаты между двумя неподвижными пластинами и с обеих сторон приводного вала; режим сдвига особенно полезен для материалов с низким модулем упругости, таких как эластомеры; можно измерить модуль сдвига. |

Выполнение ТМА-эксперимента

- **Предварительная подготовка**

Перед началом эксперимента ТМА прибор следует прогреть в соответствии с рекомендациями производителя. Если прибор используется часто, его следует держать постоянно включенным.

- **Атмосфера**

Ячейку для образца ТМА следует непрерывно продувать инертным сухим газом для увеличения теплопередачи к образцу и предотвращения окисления. Для этой цели рекомендуется гелий (по сравнению с азотом или аргоном) из-за его значительно более высокой теплопроводности. Однако по экономическим и практическим причинам азот может быть предпочтительным продувочным газом. Из-за более низкой теплопроводности азота по сравнению с гелием в прогонах ТМА рекомендуется снижение скорости нагрева, когда в качестве продувочного газа используется азот. Скорость потока продувочного газа обычно составляет 20-50 мл/мин.

- ***Требования к образцу***

Одним из преимуществ ТМА является то, что измерения могут проводиться на реальных изготовленных деталях различной формы. При использовании плоских образцов при сжатии и изгибе рекомендуется использовать образцы толщиной от 0,5 до 2,5 мм, чтобы ограничить градиенты температуры в образце до ~ 1 °С. Скорость нагрева не должна превышать 5 °С / мин, а для более толстых образцов рекомендуется всего 1 °С / мин.

В режиме растяжения предпочтительны толщина пленки или диаметр волокна от 20 до 200 мкм. Ширину или диаметр образца следует выбирать в соответствии с размерами зонда.

- ***Скорость нагрева и охлаждения***

В экспериментах ТМА скорость сканирования должна быть достаточно низкой, чтобы предотвратить чрезмерную тепловую задержку в образце. В зависимости от желаемой чувствительности, размера образца и продувочного газа рекомендуется скорость нагрева 1–5 °С / мин.

- ***Подготовка и обработка проб***

При измерениях ТМА в режиме расширения или сжатия поверхность образца должна быть плоской, чтобы обеспечить хороший контакт с датчиком. Если образец вырубается из листа, зазубренный край, если он существует, необходимо удалить. В качестве альтернативы можно использовать зонд с диаметром меньше диаметра образца, чтобы он подходил к краям. CLTE для полимеров неправильной формы можно непосредственно измерить с помощью узла объемного зонда, или эти материалы можно сплющить с помощью горячего или холодного пресса, хотя это может привести к возникновению напряжений, которые необходимо будет снять путем нагревания до T_g .

Измеренные свойства при термическом анализе полимеров (например, T_g , T_m , температура кристаллизации, КТР) часто являются функцией термической и механической предыстории, подготовки образца и условий хранения, а также скорости нагрева или охлаждения, поскольку полимеры в твердое состояние далеки от равновесия. Чтобы измерить внутренние свойства материала, сначала необходимо стереть термическую историю образцов. Обработка может быть выполнена в приборе для термического анализа путем нагревания образца до температуры, превышающей его температуру стеклования. Для полукристаллических полимеров рекомендуется нагрев до температуры выше точки плавления для обеспечения воспроизводимой термической истории. Как правило, аморфные термопластичные и термореактивные полимеры следует нагревать до или лишь немного выше их T_g . После обработки измерение ТМА должно начинаться значительно ниже T_g .

- **Приложение начальной нагрузки к образцу**

В экспериментах ТМА зонд, контактирующий с образцом, измеряет реакцию образца на приложенную нагрузку (как в экспериментах на растяжение и проникновение) и / или температуру (как в экспериментах на расширение). Следовательно, к образцу должна быть приложена некоторая начальная нагрузка. Для измерений расширения начальная нагрузка должна быть достаточно большой, чтобы зонд контактировал с образцом и удерживал их в контакте, но не настолько большой, чтобы свойства материала изменялись под действием нагрузки. Рекомендуется приложить небольшую нагрузку (3-10 мН), чтобы обеспечить контакт зонда с образцом, но не повлияет на его расширение. Также рекомендуется прикладывать начальную нагрузку после того, как полимер уравновесится при температуре ниже его T_g в течение определенного периода времени (обычно 10-15 минут).

В экспериментах в режиме растяжения к образцу (например, пленкам или волокнам) необходимо прикладывать практически нулевую силу для измерения свойств растяжения. Однако к образцу пленки или волокна может быть приложена небольшая начальная сила (≤ 2 мН), чтобы образец оставался прямым. Следует проявлять осторожность, чтобы не прилагать больше, чем необходимо, начальное усилие, поскольку это может вызвать ползучесть и иногда ненужную ориентацию. Слишком большая нагрузка также может снизить степень усадки при нагревании.

Различные измерения ТМА и информация, которую может получить ТМА, приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Получаемые методом ТМА характеристики объектов

| Тип образца | Тип зонда / нагрузка | Измеренная физическая величина | Как функция от | Полученная информация |
|--------------------------------|---|--|--------------------------------|---|
| Плоский объемный образец | Зонд расширения | | | |
| | Небольшая нагрузка | Линейное расширение | Температура | КТР (α) и T_g |
| | Прогрессивная нагрузка | Линейное перемещение | Сила | Компрессия, модуль упругости и плотность сшивки |
| Цилиндрический образец | Циклы нагрузки / разгрузки Зонд РРР большой площади | деформация / восстановление деформации | Время / температура / нагрузка | Ползучесть |

Продолжение таблицы 3.2

| | Постоянная загрузка или циклы нагрузки / разгрузки | Деформация или деформация /восстановление деформации | Время / температура / нагрузка | Ползучесть, отверждение |
|-------------------------------------|--|---|--------------------------------|---|
| Объемный образец неправильной формы | Объемный зонд Небольшая нагрузка | Объемное расширение | Температура | КТР (γ) и T_g |
| | Зонд расширения Образец меньше зонда, значительная нагрузка | Линейное перемещение | Температура | Температура размягчения |
| Плоский объемный образец | Зонд проникновения (пенетрации) Значительная нагрузка | Линейное перемещение (глубина проникновения) | Температура Время | Температуры размягчения и плавления; ползучесть и отверждение |
| Тонкая пленка или волокно | Зонд растяжения пленки / волокна Значительная нагрузка* | Линейное смещение (одноосное растяжение или усадка в направлении измерения) | Температура | T_g , T_m |
| Плоский насыпной образец, прутки | Прогрессивная нагрузка | Деформация/ восстановление деформации | Сила | Модуль упругости (Юнга), плотность сшивки |
| | Циклы нагрузки / разгрузки | | Время | Ползучесть |
| | Зонд на изгиб (трехточечный изгиб) | Линейное перемещение (изгиб) | Температура | Температура размягчения, температура теплового отклонения |
| | Значительная нагрузка | | Время | Ползучесть |

* Нагрузка, хотя и значительная, не может превышать определенное значение: например, она не должна изменять исходную степень вытяжки (это особенно важно для волокон, полученных путем прядения, и волокон с небольшой степенью вытяжки).

Специальные приложения термомеханического анализа в области полимеров

ТМА имеет огромное применение в области материалов, особенно в случае полимеров, которые можно резюмировать следующим образом:

1. Температуры размягчения или T_g
2. Температура плавления.
3. Эффекты снятия напряжения при T_g .
4. Коэффициент теплового расширения.
5. Совместимость размеров двух или более различных материалов.
6. Начало пенообразования.
7. Относительная степень отверждения термореактивных материалов.
8. Температуры расслоения композитных материалов.
9. Процент усадки пленок и волокон.
10. Усадочные силы.
11. Эффективность липкости пленок.
12. Испытания покрытий на металлах, пленках, оптических волокнах и электрических проводах.
13. Оценка свойств пленок в поперечной и машинной ориентации.

Практическое применение термомеханического анализа к исследованию полимеров и пластмасс

Важные области применения ТМА в пластмассах приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Основные области применения ТМА к исследованию пластмасс

| <i>Применение</i> | <i>Пример</i> |
|---|---|
| Рабочие температуры для конструкции деталей | Стабильность размеров |
| Ориентация | Усадка при переориентации $> T_g$ |
| Поведение при расширении в разные стороны | анизотропия |
| Определение T_g | Изменение кривой расширения |
| Состав материала | Клейкий материал на поддерживающем материале |
| Влияние армирующего материала | Изменение поведения при расширении |
| Физическое старение | Сдвиг T_g в сторону более высокой температуры |
| Степень отверждения в термореактивных пластиках | Определение T_g |

Сравнение с другими методами теплового анализа

ТМА можно сравнить с другими протоколами термического анализа, которые сведены в Таблицу 3.4.

Таблица 3.4 – Сравнение общих методов термического анализа

| <i>Техника</i> | <i>Применим для</i> | <i>Достоинства</i> | <i>Недостатки</i> |
|---|---|--|---|
| Термомеханический анализ | Температура стеклования, точка размягчения, коэффициент линейного теплового расширения | Простой метод с высокой точностью, применимый для всех полимеров | Высокая цена |
| Дифференциальная сканирующая калориметрия | Кристалличность, время окисления, температура стеклования | Ограничено для хлорированных полимеров | Высокая стоимость, качественный результат |
| Термогравиметрический анализ | Полимерные добавки, зольность, содержание технического углерода, температура разложения | Простой метод с высокой точностью для всех полимеров | качественный результат |

ТМА определяет размерные изменения твердых, жидких или пастообразных материалов в зависимости от температуры и /или времени под действием определенной механической силы. Разнообразные объекты исследования ТМА составляют пластики и эластомеры, краски и красители, композитные материалы, клеи, пленки и волокна, керамика, стекло, металлы и композитные материалы. Диапазон применения инструментов для ТМА простирается от контроля качества до исследований и разработок.

Мы предлагаем ознакомиться с применением различных методик ТМА к исследованию широкого спектра материалов на примере лабораторных работ.

3.2 Лабораторные работы по термомеханическому анализу

3.2.1 Расчет коэффициента линейного термического расширения неорганических материалов

Цель работы: ознакомиться с основами метода дилатометрии, особенностями подготовки образцов и интерпретации полученных результатов; экспериментально измерить дилатометрическую кривую образца

Приборы и материалы: термомеханический анализатор TMA 402 F1 Hyperion, набор стекол.

Краткая теория

TMA входит в обширную группу так называемых dilatометрических методов - методов, изучающих зависимость изменения размеров тел от воздействия внешних условий: температуры, давления, электрического и магнитного полей, ионизирующих излучений и т.д. В основном dilatометрия изучает тепловое расширение тел и его различные аномалии, например при фазовых переходах. Различают объемный γ и линейный α коэффициенты теплового расширения:

$$\gamma = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT},$$
$$\alpha = \frac{1}{L} \cdot \frac{dL}{dT},$$
(1)

где V и L - это, соответственно, толщина и объем образца, T - температура. Величина dL (ΔL) называется относительным удлинением.

В общем случае, коэффициенты линейного теплового расширения могут быть различны при измерении вдоль разных направлений: $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$. Для изотропных материалов коэффициент линейного теплового расширения одинаков по всем трем осям, $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z$. Исходя из этих значений, объемное расширение, также называемое коэффициентом объемного расширения (γ), может быть рассчитано как

$$\gamma = \alpha_x + \alpha_y + \alpha_z = 3\alpha.$$
(2)

Методы dilatометрии широко применяют при изучении свойств веществ в физике, а также в материаловедении. Эти методы позволяют исследовать:

- Линейное термическое расширение, коэффициент термического расширения в зависимости от температуры.
- Стадии и кинетику спекания материалов, температуры спекания.
- Фазовые переходы:
 - Температуры плавления и разложения
 - Температуры переходов стеклования
 - Точки размягчения
 - Температуры некоторых структурных фазовых переходов

- Объемное расширение.
- Изменения плотности.
- Тепловые эффекты.

Подготовка образцов для измерений методом ТМА

К исследованиям допускаются любые твердые (керамика, кристаллы, и пр.) и мягкие (резины, пленки, гели и др.) вещества, не агрессивные к материалу держателя, термопары и печи. Размер образцов может варьироваться в широких пределах (например 0.01-250 мм) и зависит исключительно от размера держателя. Гораздо более важным условием является форма образца: все образцы должны иметь две плоскопараллельные поверхности и форму, которая позволит устойчиво закрепить образец в держателе. В противном случае на кривой дилатометрии будут проявляться многочисленные артефакты, не связанные с прохождением фазовых переходов. Определить коэффициент термического расширения по такой кривой не представляется возможным. Идеальная форма для образца - цилиндрическая, такой образец нагревается и нагружен более равномерно, что повышает точность измерений.

С помощью микрометра необходимо определить толщину исследуемого образца. Для твердых объектов исследований толщина измеряется при максимальном сжатии микрометром. Для мягких объектов измерение толщины образца может оказаться нетривиальной задачей. В некоторых образцах, например полимерных пленок, толщина в свободном состоянии может быть в несколько раз выше аналогичной толщины в зажатом состоянии. Однако измерение толщины объекта в свободном состоянии невозможно провести с высокой точностью. Кроме того, прилагаемая в процессе измерения нагрузка приведет к предварительному сжатию такого образца, и его толщина будет отличаться от толщины объекта как в зажатом, так и в свободном состояниях. По этой причине для мягких объектов измеряются две толщины - в свободном состоянии (приблизительно, микрометром или другими методами) и при максимальном сжатии микрометром. В файле измерений обычно указывается последняя из толщин как наиболее точная, но при расчетах относительного удлинения учитываются обе. В таких образцах метод ТМА используется исключительно для исследования фазовых переходов, коэффициент термического расширения для таких образцов невозможно измерить корректно.

Для измерения коэффициентов теплового расширения нагрузка задается как можно меньшей, чтобы обеспечить наиболее свободное изменение размеров исследуемого образца, но вместе с тем слишком слабая нагрузка может привести к неполному контакту образца и держателя и снижению точности измерений.

Современные дилатометры позволяют проводить исследования в

различных температурных режимах:

- 1 Линейное нагревание/охлаждение (динамический режим) в заданном интервале температур с заданной постоянной скоростью. Скорость изменения температуры варьируется в широких пределах (обычно 0.1 - 40 град./мин) и выбирается исследователем в зависимости от поставленной задачи. Чем выше скорость измерения, тем интенсивнее отклик, измеряемый прибором, и меньше длительность измерения, однако высокая скорость нагрева приводит к неравномерному нагреву образца и возникновению значительных градиентов по температуре, при этом коэффициенты термического расширения не могут быть измерены корректно. Кроме того, высокий градиент температур может служить причиной разрушения образца
- 2 Изотермическая выдержка при заданной температуре в заданном временном интервале.

Полученная дилатометрическая кривая представляет собой график изменения толщины образца в зависимости от температуры или времени. В случае отсутствия фазовых переходов и при постоянном коэффициенте термического расширения кривая зависимости сигнала ТМА от температуры представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен коэффициенту линейного термического расширения (уравнение 3).

Экспериментальное определение коэффициентов расширения производится в некотором интервале температур $\Delta T = T_2 - T_1$ (рис. 1), где T_1 – начальная, а T_2 – конечная температуры. Этим температурам соответствуют длины образцов L_1 и L_2 . Тогда:

$$\alpha_{\text{ср}} = \frac{1}{L_1} \cdot \frac{L_1 - L_2}{T_1 - T_2}. \quad (3)$$

$\alpha_{\text{ср}}$ называют средним линейный коэффициенты расширения. Значения среднего коэффициента совпадает с истинным, если коэффициент расширения постоянен или линейно зависит от температуры (рис. 3.3а). Если же зависимость $\alpha(T)$ имеет отрицательную кривизну, то $\alpha_{\text{ср}} < \alpha$ (рис. 3.3б). В противном случае, при положительной кривизне зависимости $\alpha(T)$, $\alpha_{\text{ср}} > \alpha$ (рис. 3.3в).

Современные программы обработки позволяют измерить как коэффициент $\alpha_{\text{ср}}$ в заданном диапазоне температур (его также называют техническим коэффициентом расширения), так и коэффициент $\alpha(T)$ (физический коэффициент расширения) в любой точке дилатометрической кривой.

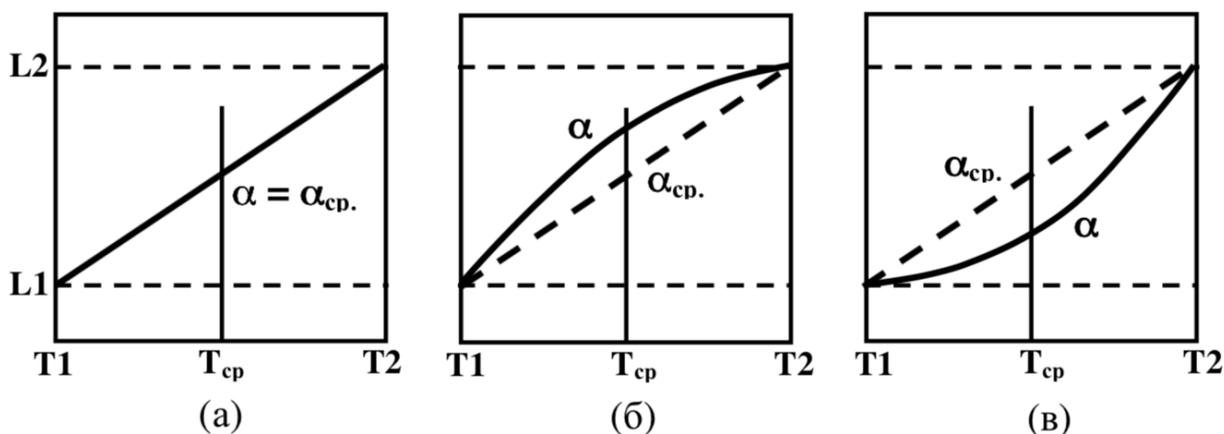


Рисунок 3.3 - Соотношение значений среднего (α_{cp}) и истинного (α) коэффициентов линейного теплового расширения в зависимости от кривой $\alpha(T)$

Ход работы

Необходимо измерить кривую дилатометрии полученного образца, определить коэффициенты термического расширения исследуемого материала.

- 1) Получить у преподавателя образец, измерить и записать его толщину.
- 2) Ознакомиться с руководством по эксплуатации и программному обеспечению термомеханического анализатора.
- 3) Установить образец в измерительную камеру.
- 4) Составить и запустить программу измерений ТМА в следующем режиме:
 - Режим измерения-нагрев/охлаждение.
 - Рекомендуемый начальный температурный интервал 30 – 600 °С (либо будет указан преподавателем).
 - Скорость нагрева/охлаждения 5град./мин.
 - Величина нагрузки 5 сН.
 - Продувочный газ - 40мл/мин..
- 5) С помощью программного обеспечения ТМА создать новый файл, который будет содержать всю информацию об измерении. В качестве начальных параметров файле указывается:
 - Первоначально измеренная толщина образца.
 - Скорость подачи инертного газа.
 - Нагрузка на образец
- 6) Полученную дилатометрическую кривую обработать с помощью программы обработки результатов измерений, измерить коэффициенты термического расширения.
- 7) Результаты задания должны быть представлены в виде графиков обработанных дилатометрических кривых с указанными коэффициентами термического расширения.

Контрольные вопросы

- 1) Что измеряет дилатометрия?
- 2) Какие образцы доступны для метода дилатометрия?
- 3) В каком случае линейный коэффициент термического расширения равен объемному коэффициенту?

3.2.2 Определение температур фазовых и физических переходов полимеров термомеханическим методом в режиме растяжения

Цель работы :

- Освоить метод построения термомеханических кривых полимеров.
- Определить температуры физических (температуры размягчения и текучести) и фазовых (плавления) переходов полимеров.

Оборудование и материалы

Термомеханический анализатор ТМА 402 F1 Hyperion для термомеханических испытаний в режиме растяжения; образцы термопластических стеклообразных (поливинилхлорида, полиметилметакрилата) и кристаллических (полиэтилена, фторопласта) полимеров.

Краткая теория

В зависимости от температуры полимеры могут находиться в различных *физических состояниях*. Характер перехода из одного состояния в другое зависит от химического строения полимера и его структуры.

Термомеханические свойства отражают деформационное поведение образца полимерного материала, нагруженного постоянным по величине напряжением при изменении температуры. Полученные количественные зависимости являются графиками, построенными в координатах «температура–деформация». Такие графические зависимости называются термомеханическими кривыми (ТМК), а метод их получения – термомеханическим анализом.

Полимеры могут кристаллизоваться или оставаться при всех температурах аморфными. В последнем случае они могут находиться в различных физических (релаксационных) состояниях: стеклообразном, высокоэластическом или вязкотекучем. С каждым из физических состояний связан определенный комплекс свойств, и каждому состоянию отвечает своя область технического и технологического применения. Переход из одного состояния в другое происходит в некотором интервале температур. Средние температуры, при которых наблюдается изменение физического состояния, называются температурами перехода. Температура перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое (и обратно) называется

температурой стеклования (T_c), а температура перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее (и обратно) называется температурой текучести (T_T).

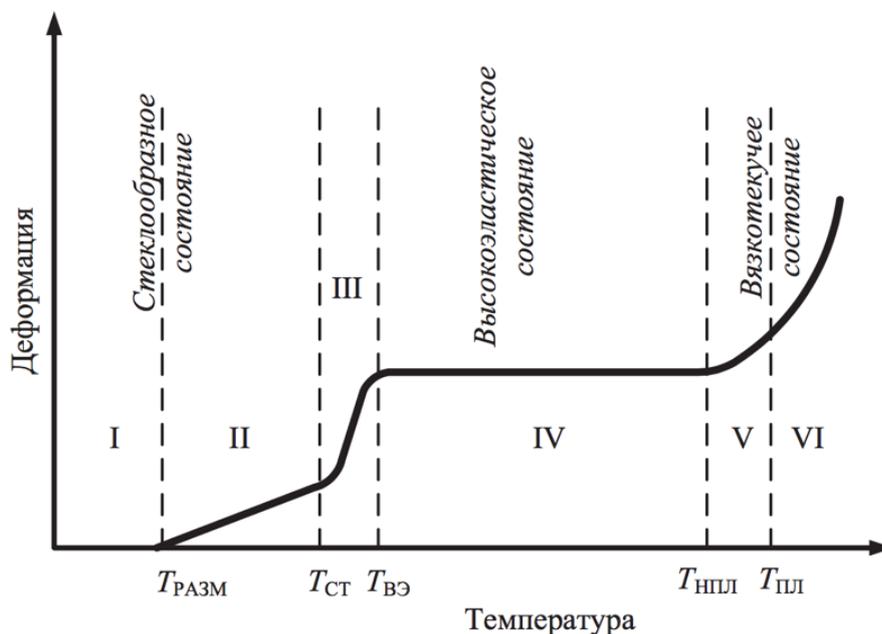


Рисунок 3.4 – Термомеханическая кривая аморфного термопласта

На ТМК аморфного термопласта выделяются следующие критические температуры: температура размягчения T_r , при которой начинается деформация, температура перехода в высокоэластическое состояние $T_{вэ}$, температура начала плавления $T_{нпл}$ и температура плавления $T_{пл}$.

По ТМК выделяют следующие физические состояния аморфного полимера:

- стеклообразное (СС) – при $T > T_{РАЗМ}$ (уч. I);
- преимущественно СС – при $T_{РАЗМ} < T < T_{СТ}$ (уч. II);
- преимущественно высокоэластическое (ВЭС) – при $T_{ВЭ} > T > T_{СТ}$ (уч. III);
- ВЭС – при $T_{ВЭ} < T < T_{НПЛ}$ (уч. IV);
- эластопластическое – при $T_{ПЛ} > T > T_{НПЛ}$ (уч. V);
- пластическое (состояние расплава) – при $T > T_{ПЛ}$ (уч. VI);

Важнейшим релаксационным переходом в полимерах является **температура стеклования** T_c , обусловленная замораживанием кооперативной подвижности независимых кинетических элементов основной цепи макромолекул – сегментов. Температура стеклования разделяет стеклообразное и эластическое состояния аморфного полимера. При охлаждении полимера ниже T_c происходит фиксирование неравновесной (псевдоравновесной, или метастабильной) упаковки макромолекул – застекловывание полимера. При этом подвижность всех

сегментов макромолекул становится ограниченной, и полимер переходит в стеклообразное состояние. Если к такому полимеру приложить деформирующее усилие, то вначале возникает обратимая упругая деформация, величина которой невелика и обычно не превышает нескольких процентов. Как только напряжения станут соизмеримы с величиной межмолекулярных сил, начнется взаимное перемещение сегментов макромолекул. Величина механической энергии, необходимая для активации сегментов и изменения конформации макромолекул, может оказаться выше предела прочности. Полимер разрушается как хрупкое тело при ничтожно малой величине деформации. Температура, при которой наблюдается это явление, называется температурой хрупкости ($T_{\text{хр}}$).

Если нагревать застеклованный полимер, то образец начнет размягчаться и переходить в *высокоэластическое состояние*. Это состояние характеризуется относительно высокой подвижностью сегментов макромолекул. Это приводит к стремлению макромолекул принять самые разнообразные конформации. При действии нагрузки макромолекулы, входящие в состав надмолекулярных образований, могут менять свою форму – из скрученных становиться более вытянутыми. Возможность такого изменения формы обеспечивает высокую эластичность полимера. После снятия нагрузки тепловое движение более или менее быстро, в зависимости от температуры и величины межмолекулярного взаимодействия, возвратит макромолекулу из вытянутой формы в прежнюю равновесную форму, обеспечив тем самым обратимый характер деформации.

При дальнейшем повышении температуры полимер переходит в *вязкотекучее состояние*. В этом состоянии он способен необратимо течь под воздействием иногда сравнительно небольших внешних усилий. Процесс вязкого течения обязательно сопровождается раскручиванием макромолекул. Высокая вязкость материала может привести к значительному выпрямлению цепей и их ориентации в направлении приложения силы, что используется для получения ориентированных высокопрочных волокон и плёнок.

Деформацию определяют термомеханическим методом, состоящим в измерении зависимости деформации полимера от температуры. При постоянной нагрузке эту зависимость называют термомеханической кривой. На рис. 3.5 приведены три типа характерных термомеханических кривых. Они получены при нагревании с постоянной скоростью нагруженного образца полимера. Действующая нагрузка должна быть заданной и малой по величине, чтобы механические воздействия на полимер не приводили к изменению его структуры. Обычно термомеханические кривые получают при деформации одноосного сжатия, растяжения или сдвига.

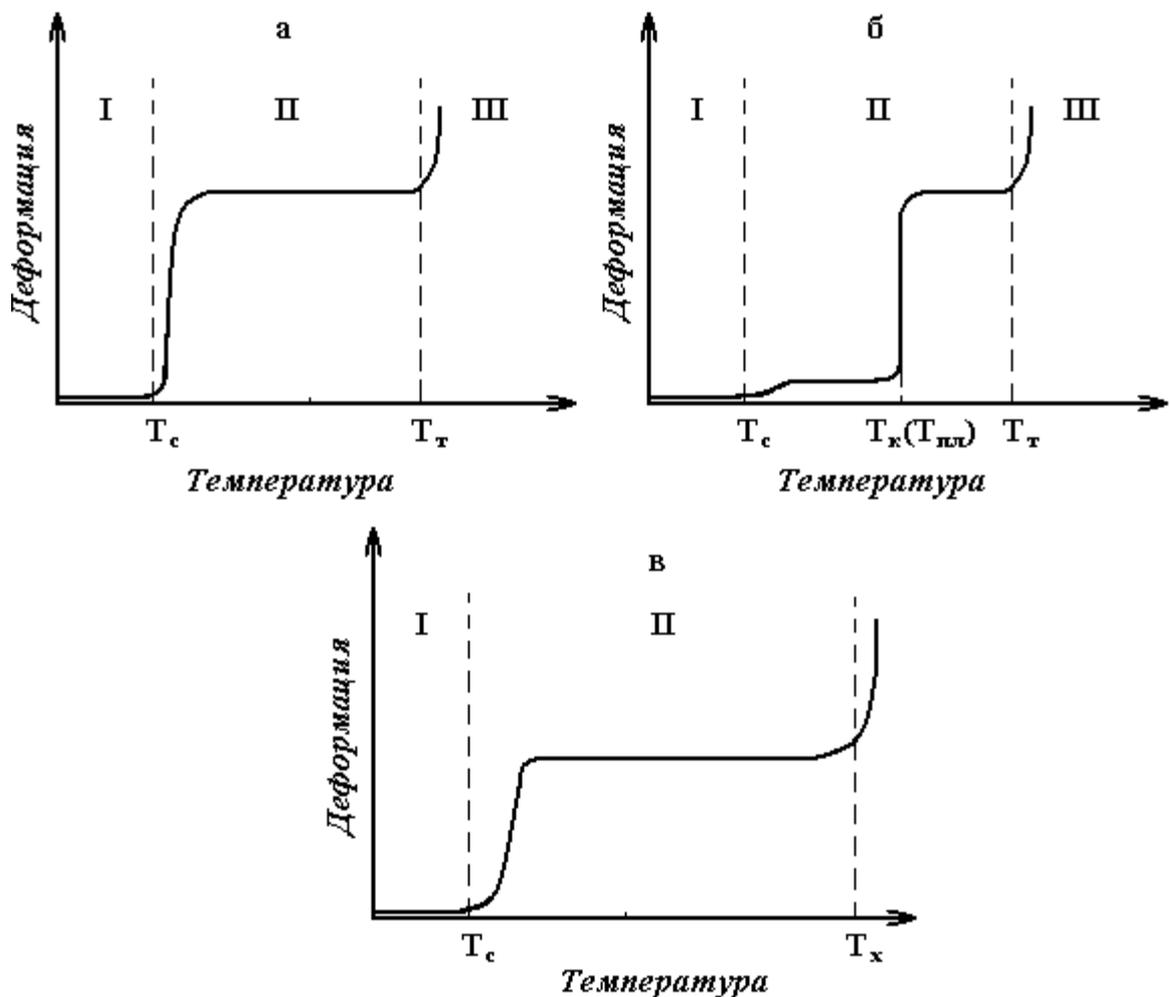


Рисунок 3.5 - Типичные термомеханические кривые для линейных – аморфных (а) и кристаллизующихся (б) полимеров и макросетчатого (в) полимера: I – стеклообразное состояние; II – высокоэластическое; III – вязкотекучее состояние; T_c – температура стеклования; T_g – кристаллизации; $T_{пл}$ – плавления; T_g – температура начала вязкого течения; T_x – температура начала химического разложения

При низких температурах все полимеры деформируются так же, как и низкомолекулярные твердые упругие тела. Если линейный полимер не кристаллизуется, то деформация с температурой изменяется по кривой *а*. Эта кривая свидетельствует о том, что полимер может находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Каждому состоянию соответствует свой тип деформации. В стеклообразном состоянии (малые напряжения) наблюдается только упругая деформация $E_{упр}$ с высоким модулем упругости (2—50 ГПа). Такая деформация связана с изменением средних межатомных и межмолекулярных расстояний в полимере, а также с деформацией валентных углов макромолекул. При переходе через температуру

стеклования к этой деформации добавляется обратимая высокоэластическая составляющая $E_{вэл}$, которая превосходит упругую составляющую в тысячи раз и характеризуется модулем высокоэластичности $E_{вэл} = 0,1-1$ МПа. Выше температуры текучести наблюдается еще одна составляющая деформация – вязкая $E_{вяз}$, которая приводит к постепенному накоплению остаточной деформации.

В общем случае деформация полимеров состоит из трех слагаемых, которые играют различную роль при низких и высоких температурах.

Если линейный полимер находится в кристаллическом состоянии, то ниже температуры плавления – температуры кристаллизации T_k он находится в твердом состоянии, но может различаться жесткостью ниже и выше температуры стеклования T_c (кривая б). Это связано с тем, что аморфная часть полимера также может находиться в разных физических (релаксационных) состояниях. В тех случаях, когда полимер слабо закристаллизован, то выше T_c он деформируется практически как некристаллический полимер. Типичный пример – поливинилхлорид.

При температуре T_k кристаллическая часть полимера плавится, и материал течет, т.е. переходит в вязкотекучее состояние.

Типичные ТМК для термопластичных и термореактивных полимеров приведены на рисунках 3.6 и 3.7.

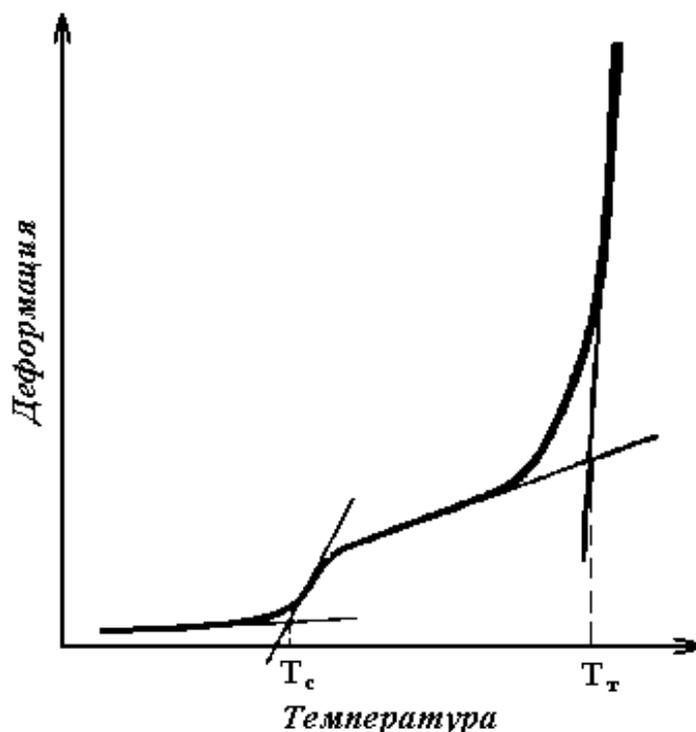


Рисунок 3.6 - Термомеханическая кривая поливинилхлорида ($T_c = 80^\circ\text{C}$, $T_t = 180^\circ\text{C}$)

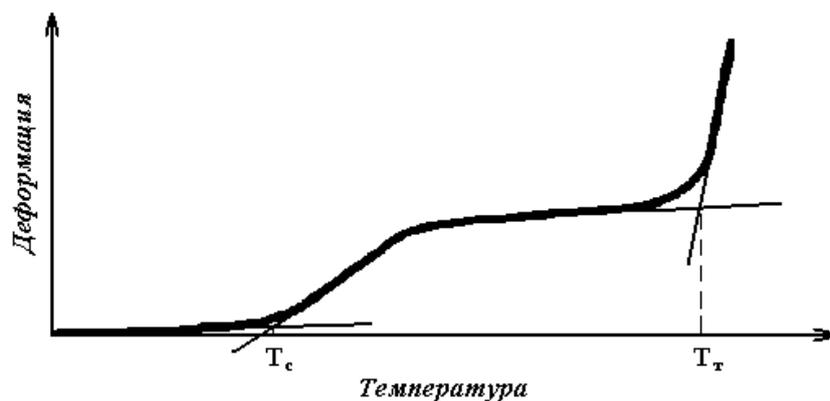


Рисунок 3.7 - Термомеханическая кривая эпоксидной смолы, отвержденной поли-этиленполиамином ($T_C = 96^\circ\text{C}$, $T_T = 245^\circ\text{C}$)

Ход работы

1. Приготовить 2 образца полимера длиной 20 мм и толщиной 5 мм для проведения испытаний.
При испытании плёночных материалов для получения образца заданной толщины применяют набор соответствующих пакетов образцов. Для получения воспроизводимых результатов при испытании различных образцов из одного и того же материала необходимо изготавливать образцы одинаковых размеров.
2. Ознакомиться с методом термомеханических испытаний.
3. Ознакомиться с порядком работы на установке для снятия термомеханических кривых TMA 402 F1 Hyperion.
4. Произвести испытание двух образцов под разными нагрузками (0,5 и 1 Н) в режиме растяжения.
5. Полученные данные представить в виде графической зависимости температура-деформация для каждой из двух нагрузок.
6. По полученным термомеханическим кривым определить температуры размягчения полимера и построить график зависимости нагрузка – температура размягчения.
7. Определить значение температур стеклования (T_C), текучести (T_T) полимера экстраполяцией прямых до нулевой нагрузки.
Результаты работы оформи в виде таблицы:

| Температурные переходы | Нагрузка, Н | | |
|-----------------------------|-------------|-------|--------------------|
| | 1 Н | 0,5 Н | 0 Н (без нагрузки) |
| Температура стеклования, °С | | | |
| Температура текучести, °С | | | |

Контрольные вопросы

- 1) Перечислите физические состояния полимерных материалов.
- 2) Чем отличаются ТМ кривые для аморфных, частично кристаллизующихся и сшитых полимеров?
- 3) Перечислите типы деформаций, соответствующие каждому физическому состоянию полимеров.

3.2.3 Определение теплового расширения и свободного объема полимера

Цель работы: определить температуры его структурных фазовых переходов, коэффициенты теплового расширения в каждой из фаз полимерного материала, свободный объем (v_f), объем твердого ядра (v^*) и величину межмолекулярных взаимодействий (T^*) в полимере.

Приборы и материалы: термомеханический анализатор ТМА Нурегіон в режиме расширения, набор полимерных материалов.

Краткая теория

Одним из основных применений ТМА является определение теплового расширения полимерных материалов. Коэффициент линейного теплового расширения (КТР или α) - это наклон относительного изменения длины ($\Delta L/L_0$) по отношению к интересующему температурному диапазону, как определено уравнением. (2). Измерения КТР полимерных материалов важны по многим причинам. Например, несоответствие значений КТР может вызвать изменение размеров или расслоение композитов и клеев из-за термических напряжений.

Следует отметить, что, помимо традиционного ТМА, другие методы измерения КТР включают изменение емкости, лазерную интерферометрию, диэлектрический анализ и эллипсометрию. Эти методы особенно полезны для очень тонких пленок, где традиционные инструменты ТМА достигают пределов чувствительности.

Относительное изменение длины в одном направлении (x, y или z) выражается как

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L_T - L_0}{L_0} \quad (1)$$

где L_T - длина при температуре T , а L_0 - начальная длина образца при начальной температуре или нулевое время измерения в случае изотермических экспериментов. В режиме расширения одним из наиболее распространенных методов является измерение линейного изобарного расширения, также называемого коэффициентом линейного теплового расширения (КТР):

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\Delta L}{\Delta T} \right)_p. \quad (2)$$

КТР имеет единицы измерения K^{-1} (также используются $^{\circ}C^{-1}$ и ppm/ $^{\circ}C$).

Для изотропных материалов коэффициент линейного теплового расширения одинаков по всем трем осям, $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z$. Исходя из этих значений, объемное расширение, также называемое коэффициентом объемного расширения (γ), может быть рассчитано как

$$\gamma = \alpha_x + \alpha_y + \alpha_z = 3\alpha. \quad (3)$$

Температура стеклования T_g определяется как точка пересечения стекловидной и резиноподобной (или расплавленной) расширяемости. Изменение наклона кривых расширения ниже и выше T_g связано с расширением свободного объема. Фактический объем молекул (объем жесткого ядра) имеет аналогичные значения ниже и выше T_g , но свободный объем увеличивается, начиная с T_g .

Свободный объем (v_f) играет важную роль в определении свойств полимеров, как упоминалось в предыдущем разделе. Свободный объем можно определить как

$$v_f = v - v^* \quad (4)$$

где v - общий удельный объем или занятый объем (в единицах cm^3/g), а v^* - характеристический объем (также известный как твердый или несжимаемый объем), соответствующий чрезвычайно высокому давлению или нулевой термодинамической температуре. Знание свободного объема важно, потому что это свойство, которое в конечном итоге определяет, какие виды молекулярного движения могут существовать в материале.

Перечислим некоторые ключевые процессы, происходящие в полимерном материале под воздействием механических сил и / или температуры:

- Передача энергии соседним цепям в зависимости от наличия переплетений, сшивок и кристаллических фаз;
- Конформационные перестройки внутри цепей;
- Эластичное накопление энергии в результате растяжения связки и изменения связующего угла.

Для этих процессов необходим достаточный свободный объем. Увеличение v_f приводит к увеличению количества конформационных изменений в цепях, повышающих способность релаксации цепи. Способность релаксации цепи определяют как «количество внешней энергии, рассеиваемой в процессе релаксации в единицу времени и единицу

массы полимера. Избыточная энергия, которая не может быть рассеяна с помощью релаксационных процессов, может перейти в деструктивные процессы (необратимые изменения в ответ на приложенную силу и/или температуру, такие как разрыв связи и пластическая деформация). Теория способности цепной релаксации подробно обсуждается в нескольких источниках. Уравнение вязкости Дулиттла было первым уравнением для большинства теорий свободного объема:

$$\eta = A \exp \frac{Bv}{v_f}, \quad (5)$$

где η - вязкость, v и v_f - занятый и свободный объемы соответственно, а A и B - константы. Это уравнение обеспечивает теоретическую основу для уравнения Вильямса - Ланделя - Ферри (ВЛФ), которое имеет следующую форму:

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}, \quad (6)$$

где a_T - коэффициент температурного сдвига (также связанный с изменением вязкости η или временем релаксации).

Было обнаружено, что C_1 и C_2 были подобны для многих аморфных полимеров с $C_1 = 17,4$ и $C_2 = 51,6$ в диапазоне температур от T_g до $T_g + 100$ °С. Это уравнение называют «универсальным» уравнением ВЛФ, когда C_1 и C_2 принимают эти значения. Для этого случая константа C_1 ($\approx 1 / 2.3 v_{ff}$, где v_{ff} - доля свободного объема при $T_g \approx v_f/v$) указывает, что v_{ff} при $T_g \approx 0,025$; то есть доля свободного объема при температуре стеклования составляет около 2,5%. Константа C_2 ($\approx v_{ff} / \gamma G$, где γG - коэффициент расширения в стеклообразном состоянии) предполагает, что коэффициент объемного расширения свободного объема (v_f) будет примерно $0,042 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$. Однако параметры C_1 и C_2 не следует рассматривать как строго универсальные, поскольку сообщалось о вариациях полимер-полимер, особенно о тех, которые имеют жесткую основу или те, которые содержат группы с затрудненным вращением в основной цепи. Следовательно, параметры C_1 и C_2 следует рассматривать как параметры, регулируемые эмпирически, значения которых определяются путем привязки к экспериментальным значениям a_T . Кроме того, уравнение ВЛФ, которое предполагает линейную зависимость между измеренными механическими свойствами и температурой, как ожидается, будет применяться в диапазоне температур от T_g до $T_g + 100$ °С.

Уравнение ВЛФ также может быть получено на основе эмпирического исследования Дулиттла:

$$\ln a_T = \ln[\eta/\eta_g] = B \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_g} \right), \quad (7)$$

где f и f_g - доли свободных объемов при температуре T и T_g соответственно ($f = v_f/v$ - доля свободного объема). Если предположить, что доля свободного объема f линейно увеличивается с температурой в соответствии с

$$f = f_g + \Delta\alpha(T - T_g), \quad (8)$$

где $\Delta\alpha$ - разница между коэффициентами теплового расширения кубической жидкости и стекла, $\alpha_l - \alpha_g$, то из (7) и (8) следует, что можно получить такую же форму уравнения ВЛФ:

$$\ln a_T = [B/f_g] \frac{(T - T_g)}{[(f_g/\Delta\alpha) + (T - T_g)]} \quad (9)$$

Предполагая, что $B = 1$, как это было в случае с работой Дулиттла [8] о простых жидкостях, можно вычислить f_g . Сравнивая коэффициенты с уравнением ВЛФ (формула 6), было обнаружено, что относительный свободный объем f имеет значение 0,025 и $\Delta\alpha = 4,8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

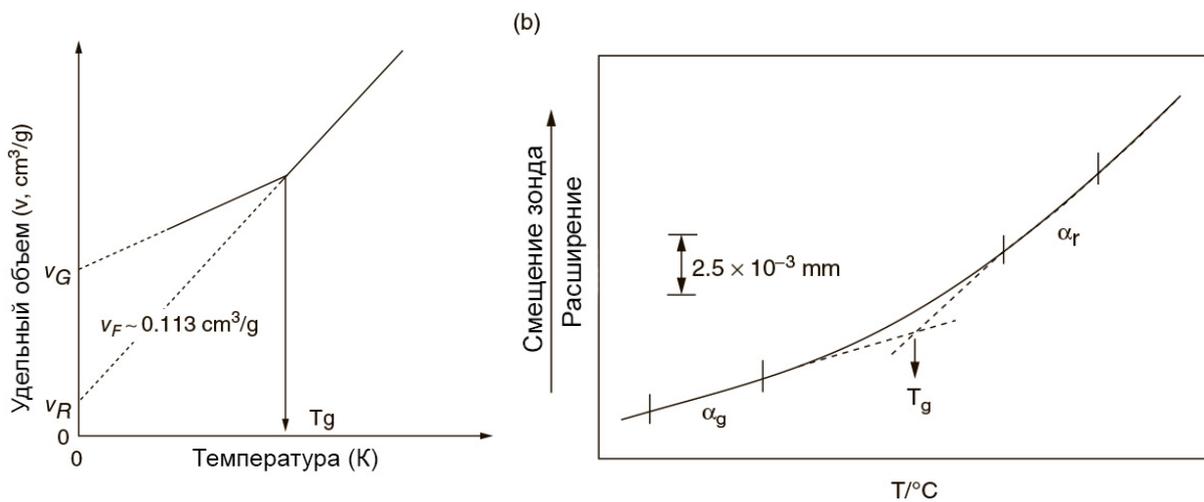


Рисунок 3.8 - (а) Температурная зависимость свободного объема в аморфном полимере; (б) типичный эксперимент ТМА отвержденного эпоксидного термореактивного материала (смещение зонда пропорционально расширению) для определения T_g ; символы α_g и α_r представляют стеклообразные и эластичные КТР соответственно [8]

На рисунке 3.8а схематически показан практический способ оценки v_f в предположении, что все изменения объема происходят из-за расширения свободного объема. На рисунке 3.8b показан фактический график ТМА для отвержденного эпоксидного полимера. На рисунке 3.8а стекловидная и эластичная расширяемость экстраполированы до абсолютного нуля. Экстраполированная разница в объеме между стекловидной (v_G) и каучуковой (v_R) степенью расширения определяется как свободный объем при 0 К. Температура стеклования полимера T_g наблюдается, когда разница ($v_G - v_R$) достигает $\sim 0,113 \text{ см}^3/\text{г}$.

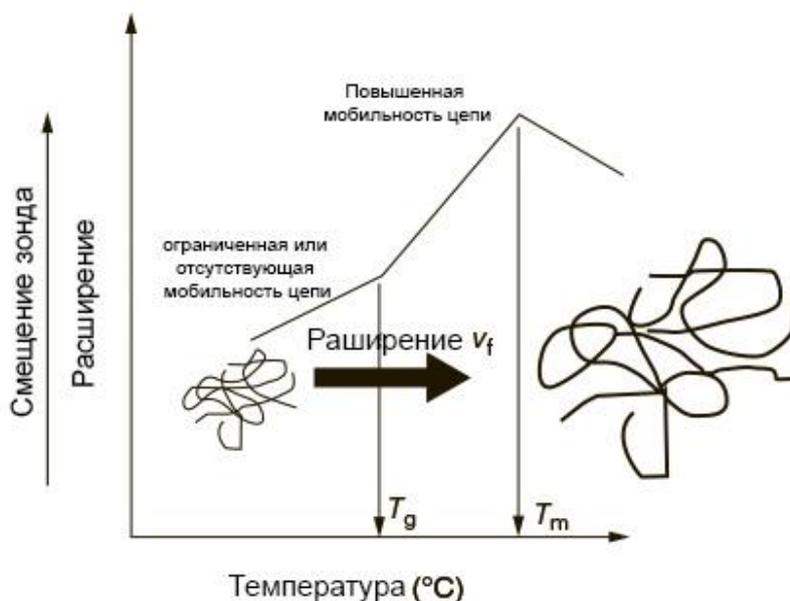


Рисунок 3.9 - Схематическое изображение кривой ТМА в эксперименте в режиме расширения [8]

Доступный свободный объем - одна из наиболее важных физических величин, влияющих на стеклование и тепловое расширение. Изменения свободного объема (v_f) можно измерить, определив изменение объема полимера, и это можно сделать с помощью экспериментов ТМА. На некоторые свойства полимеров сильно влияет их свободный объем. К ним относятся вязкоупругие (рассеивание энергии - накопление энергии) свойства, физическое старение, диффузия растворителя и газа через полимеры и ударные свойства.

Измерения коэффициента линейного теплового расширения также можно использовать для оценки не только такого важного характеристического параметра полимеров, как свободный объем (v_f), но также и для объема твердого ядра (v^*) и величины межмолекулярных взаимодействий (T^*). При повышении температуры полимеры расширяются, и их конформационная энтропия, показатель беспорядка в полимерных цепях, увеличивается. Теоретически при достаточно высокой

температуре объемное расширение позволяет каждой полимерной цепи релаксировать индивидуально, не взаимодействуя со своими соседями. Эта температура определяется как T^* . В полимерах T^* - это экстраполированное значение выше температуры разложения, а для многих коммерческих полимеров T^* выше 500 °С. Переменные, такие как v_f , v^* и T^* , могут быть оценены путем применения уравнения состояния, такого как уравнение Хартмана, показанное ниже (где $V' = v / v^*$, $T' = T / T^*$ и $P' = P / P^*$):

$$P'V'^5 = T'^{\frac{3}{2}} - \ln V' \quad (10)$$

Сообщалось, что уравнение Хартмана хорошо работает как для твердых полимеров, так и для расплавов, включая аморфные и кристаллические полимеры и их смеси. Более того, он также хорошо работает в более сложных многофазных системах, таких как жидкокристаллические полимеры. Использовать уравнение Хартмана относительно просто, и его переменные можно измерить экспериментально. Еще одно преимущество уравнения Хартмана состоит в том, что его можно легко применить к данным расширения ТМА. КТР и удельный объем (v) получены при атмосферном давлении (около 0,1 МПа); таким образом, $P'V'^5$ в уравнении (10) становится очень малой величиной. Если предполагается, что $P'V'^5$ равняется нулю, уравнение Хартмана может быть дополнительно упрощено до следующей формы, предполагающей изотропное поведение, то есть одинаковую расширяемость во всех трех измерениях:

$$3 \ln \left(\frac{l}{l_0} \right) = \left(\frac{T}{T^*} \right)^{3/2} + 3 \ln \frac{l^*}{l_0}, \quad (11)$$

где отношение l/l_0 означает нормированную длину. Наклон графика $3 \ln (l/l_0)$ в зависимости от $T^{3/2}$ дает T^* , а v^* можно рассчитать по формуле (10).

Ход работы

- 1) Получить у преподавателя образец полимерного материала.
- 2) Запустить измерение ТМА в режиме расширения, задав температурную программу следующего вида:
 - Режим измерения-нагрев/охлаждение.
 - Рекомендуемый начальный температурный интервал 30 – 250 °С (либо будет указан преподавателем).
 - Скорость нагрева/охлаждения 5 град./мин.
 - Величина нагрузки 5 сН.
 - Продувочный газ - 40мл/мин..

- 3) Построить полученную dilatометрическую кривую исследуемого полимера. Определить температуры, соответствующие различным физическим состояниям полимера.
- 4) Оценить коэффициенты линейного теплового расширения α_1, α_2 (КТР) по линейным участкам измеренных участков, а также температура стеклования T_g по пересечению экстраполированных линейных участков графиков (как это показано на рисунке 3.8b)
- 5) Пересчитать линейные коэффициенты в коэффициенты объемного расширения $\alpha_{1,v}, \alpha_{2,v}$ с использованием соотношения $\alpha_{i,v} = 3\alpha_i$ и в предположении изотропности.
- 6) С помощью формул (9) и (8) посчитать долю свободного объема в полимере.
- 7) Результаты расчетов представить в таблице.

| Образец | T_g (К) | $\alpha_{1,v}$ [K ⁻¹] | $\alpha_{2,v}$ [K ⁻¹] | $\alpha_{2,v} - \alpha_{1,v}$ [K ⁻¹] | f |
|---------|-----------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|-----|
| | | | | | |

Контрольные вопросы

- 1) Почему важно исследовать коэффициент термического расширения полимерных материалов?
- 2) За счет каких процессов, происходящих в полимере, увеличивается коэффициент термического расширения?
- 3) Что такое свободный объем полимера?

3.2.4 Измерение температуры размягчения и температуры текучести полимера методом ТМА в режиме пенетрации

Цель: определить температуры размягчения и температуры плавления полимерных материалов в режиме пенетрации; исследовать влияние пластификатора на указанные температуры.

Приборы и материалы: термомеханический анализатор, набор полимерных материалов (пленки ПВХ и смесь ПВХ/ПГБ, ПВХ и ПВХ/глицерин).

Краткая теория

Двумя основными областями применения ТМА в области полимеров являются определение коэффициента теплового расширения и измерение T_g , а иногда и температуры плавления (T_m) полукристаллических полимеров. Эти количества можно измерить за один прогон ТМА. Как упоминалось ранее, температура стеклования определяется как точка пересечения кривых расширения стеклообразной и каучукообразной (или

расплавленной) фаз. Во время измерений расширения аморфных и кристаллических полимеров, которые не ориентированы, наблюдается резкое увеличение скорости расширения выше T_g . В случае только кристаллических полимеров дальнейшее повышение температуры может привести к проникновению зонда в полимер даже при незначительной нагрузке на образец. Это внезапное уменьшение положения зонда (начальная температура) в большинстве случаев может быть отнесено к плавлению, а температура излома кривой представляет собой точку плавления (T_m).

Температура стеклования (и точка плавления), измеренная с помощью ДСК и ТМА, часто отличается, поскольку изменение объема не всегда параллельно изменению энтальпии. Но существует тесная корреляция между значениями T_g и T_m , определенными этими двумя методами.

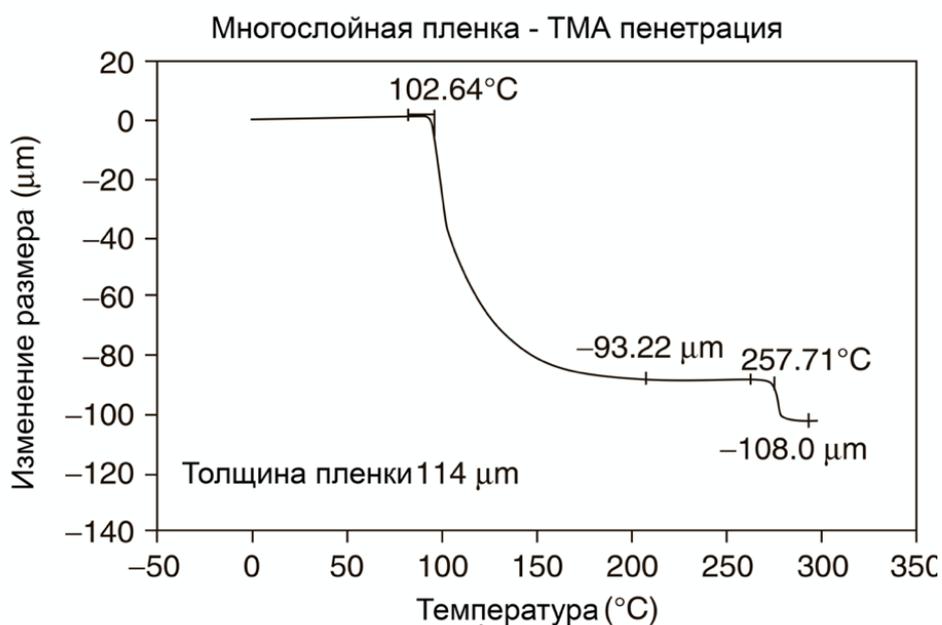


Рисунок 3.10 - Результаты эксперимента с режимом проникновения ТМА на многослойной пленке. Общая толщина пленки 114 мкм. Использовалась скорость нагрева $5\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{мин}$, а проникающий зонд применялся при нагрузке 0,1 Н

Точку плавления также можно определить в режиме пенетрации, что важно для характеристики многослойных полимерных пленок и покрытий. Многослойные тонкие пленки используются в основном в качестве упаковочных материалов для контроля конечных свойств, таких как избирательная проницаемость для атмосферы или ударная вязкость. ТМА в режиме проплавления может характеризовать многослойные пленки с точки зрения толщины слоя, как показано на рисунке 3.10. В данном случае многослойная пленка, нанесенная на подложку из фольги, была охарактеризована в эксперименте в режиме проплавления. Два отчетливых

изменения, связанных с проникновением зонда, очевидны при 103 ° С и 258 ° С, предполагая, что на металлическую основу были нанесены два слоя пленки. Толщина слоев составляла 93 мкм (полимер 1) и 15 мкм (полимер 2). Эти температуры близки к температурам плавления полиэтилена низкой плотности и полиэтилентерефталата, как было установлено аналогичными экспериментами, проведенными на пленках из ПЭНП и ПЭТФ.

На практике ТМА в основном используется для измерения температуры стеклования путем измерения КТР и иногда для измерения объемного расширения.

Температура размягчения - важная практическая характеристика пластических материалов. Лаборатории физических испытаний химических компаний часто определяют точку размягчения или температуру теплового отклонения (ТТО). ТТО - температура, при которой образец с заданными размерами при определенной нагрузке (4,6 кг/см²) будет демонстрировать заданное отклонение. Температура размягчения - это температура, при которой круглый зонд с поперечным сечением 1,0 мм² под нагрузкой 1000 г проникает на 1,0 мм в образец толщиной 12,7 мм. С помощью ТМА температуру размягчения полимеров можно измерить в режиме сжатия с использованием проникающего зонда, в режиме изгиба с использованием приспособления для трехточечного изгиба и в режиме растяжения. Известно, что точки размягчения, измеренные этими методами, являются функцией нагрузки и зависят как от T_g , так и от вязкости материала. Следовательно, необходимо проводить четкое различие между T_g и температурой размягчения, а при сообщении результатов таких измерений всегда следует указывать экспериментальные условия. Температура размягчения часто аналогична T_g , измеренной в режиме расширения. На рисунке 3.11 приведены типы информации ТМА, которые можно получить в результате экспериментов по свободному расширению, сжатию и растяжению неопренового каучука.

Рисунок 3.12 показывает, что T_g , определенная из данных о расширении, и температура размягчения, измеренная в режиме проникновения, хорошо коррелируют для поликарбоната. Часто существует разумная корреляция между T_g и температурой размягчения аморфных полимеров. Однако для полукристаллических полимеров температура размягчения находится между T_g и T_m ; значение будет зависеть от условий испытания, таких как скорость нагрева и приложенное усилие, а также структура образца (кристалличность, размер и ориентация кристаллитов и, возможно, содержание жесткой аморфной фазы в дополнение к термической истории образца). Присутствие кристаллической фазы влияет на температуру размягчения, поскольку кристаллиты играют роль физических поперечных связей.

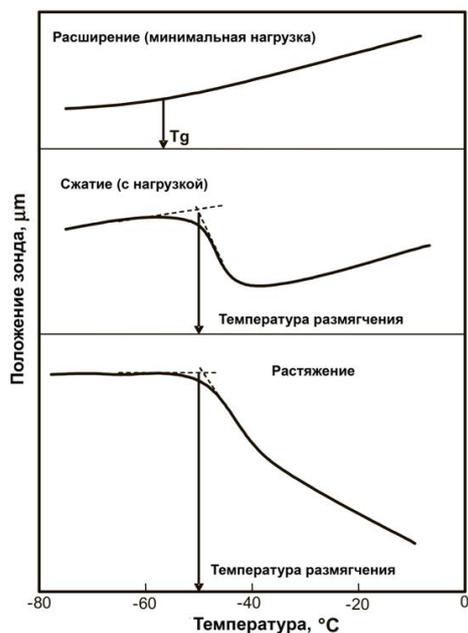


Рисунок 3.11 - Кривые ТМА в режимах расширения, сжатия и растяжения неопренового каучука (скорость нагрева = 5 °С/мин, нагрузка 50 мН при проникновении и растяжении)

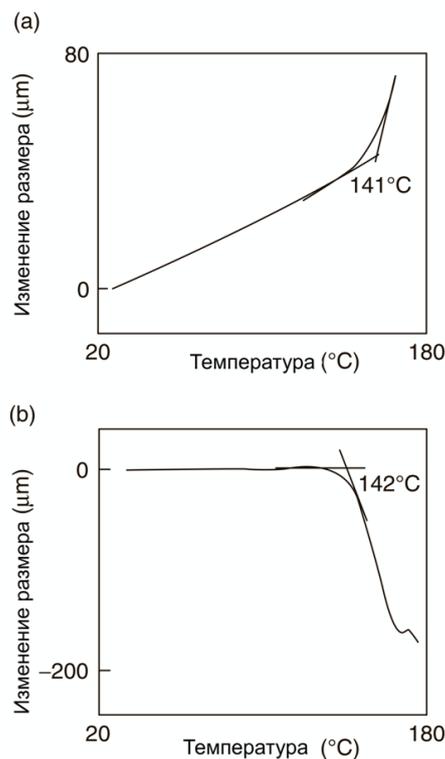


Рисунок 3.12 - (а) Кривые ТМА аморфного поликарбоната бисфенола А, полученные при расширении, 2 °С / мин, усилие 0,5 г, и (б) при пенетрации, 5 °С/мин, нагрузка 1,0 г

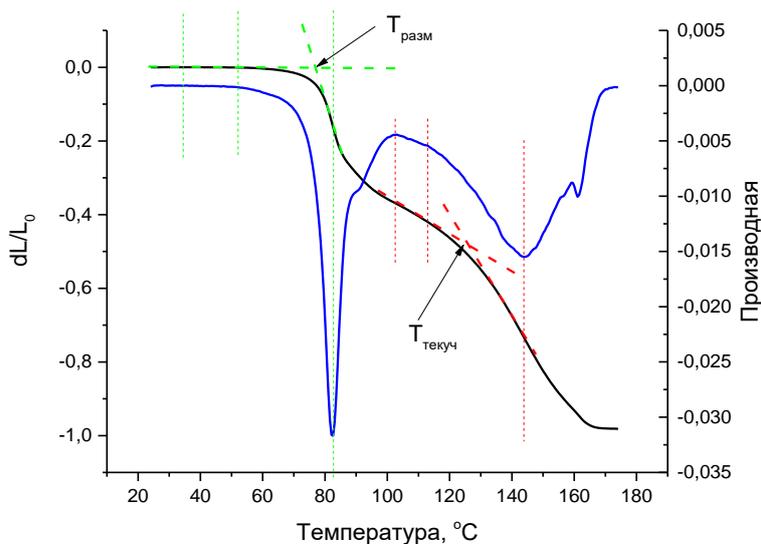


Рисунок 3.13 – Обработка ТМК для получения температур размягчения и текучести

Температуры размягчения и текучести определяют из термомеханической кривой, проводя касательные на ступени ТМА. Для репрезентативного результата касательные для определения искомых температур проводятся таким образом, чтобы левая часть касательной проводилась на том участке ТМК, где его первая производная имеет линейный характер, а правая касательная проводилась на участке ТМК кривой до экстремума первой производной, как это показано на рисунке 3.13.

Ход работы

- 1) Получить образцы полимеров.
- 2) Запустить измерение образцов в режиме пенетрации по следующей температурной программе:
 - Режим измерения-нагрев/охлаждение.
 - Рекомендуемый начальный температурный интервал 30 – 250 °С (либо будет указан преподавателем).
 - Скорость нагрева/охлаждения 5 град./мин.
 - Величина нагрузки 1 Н.
 - Продувочный газ - 40мл/мин..
- 3) Построить полученные термомеханические кривые. С помощью касательных определить температуры размягчения и текучести для исходного полимера и полимера с пластификатором.
- 4) Определить глубину проникновения зонда в образец для первого и второго случая.
- 5) Результаты измерений представить в виде таблицы:

| Образец | Температура размягчения, °С | Температура текучести, °С | Глубина проникновения |
|-----------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------|
| Полимер | | | |
| Полимер+пластификатор | | | |

- 6) Сделать выводы о влиянии пластификатора на термомеханические свойства полимера.

Контрольные вопросы

- 1) Какое различие между температурой стеклования и температурой размягчения?
- 2) В каком случае температура стеклования совпадает с температурой размягчения?
- 3) Какую температуру (размягчение или стеклования) можно измерить в режиме пенетрации и растяжения?

3.2.5 Определение модуля Юнга полимерных материалов методом ТМА

Цель работы: получить кривые «напряжение–деформация» полимеров методом ТМА в режиме растяжения; определить модуль Юнга.

Приборы и материалы: термомеханический анализатор ТМА Nurelion в режиме растяжения, набор полимерных материалов.

Краткая теория

Такие свойства, как модуль Юнга и в некоторых случаях предел прочности и деформация при растяжении для тонких пленок и волокон, можно измерить с помощью ТМА в режиме растяжения. Типичная кривая деформации полимера приведена на рис. 3.14. Прочность на растяжение, также называемая «предельным напряжением», является важным свойством для материалов, которые будут растягиваться, таких как пленки и волокна. Прочность на растяжение (см. Рис. 3.14) определяется как верхний предел растягивающего напряжения до разрыва материала (поэтому он имеет единицы измерения, аналогичные единицам измерения напряжения, то есть сила / площадь в паскалях). Относительное удлинение - это деформация при растяжении, а удлинение или деформация при предельном напряжении определяется как предельная деформация.

Модуль Юнга - это начальный наклон кривой напряжение-деформация на рис. 3.14, а его величина является мерой жесткости материала. На этом линейном участке кривой напряжение-деформация полимеры ведут себя как эластичные материалы, и предполагается, что деформация восстанавливается при снятии напряжения. Большинство полимеров демонстрируют неупругую деформацию с увеличением напряжения и начинают деформироваться (рис. 3.14). За пределами предела текучести цепи продолжают деформироваться и поглощать энергию.

Диаграмма «напряжение-деформация» отражает взаимосвязь между нагрузкой, приложенной к материалу, и деформацией материала, вызванной нагрузкой. Диаграмма «напряжение-деформация» определяется испытанием на растяжение. Испытания на растяжение проводят в машинах для испытаний на растяжение, обеспечивающих контролируемое равномерно возрастающее усилие растяжения, прилагаемое к образцу.

Концы образца захватываются и фиксируются в машине, а его измерительная длина L_0 (калиброванное расстояние между двумя отметками на поверхности образца) непрерывно измеряется до разрыва. Образец для испытаний может быть круглым или плоским в поперечном сечении. В круглых образцах принято, что $L_0 = 5 \cdot \text{диаметр}$.

Деформация образца - это отношение увеличения калибровочной длины образца к его исходной калибровочной длине:

$$\delta = (L - L_0) / L_0. \quad (1)$$

Растягивающее напряжение - это отношение растягивающей нагрузки F , приложенной к образцу, к его первоначальной площади поперечного сечения S_0 :

$$\sigma = F / S_0 \quad (2)$$

Начальная прямая (OP) кривой характеризует пропорциональную зависимость между напряжением и деформацией (деформацией). Значение напряжения в точке P называется пределом пропорциональности:

$$\sigma_p = F_p / S_0. \quad (3)$$

Такое поведение соответствует закону Гука:

$$\sigma = E * \delta, \quad (4)$$

где E - постоянная величина, известная как модуль Юнга или модуль упругости.

Значение модуля Юнга определяется в основном природой материала и почти не зависит от термической обработки и состава. Модуль упругости определяет жесткость - сопротивление тела упругой деформации, вызванной приложенной силой.

Линия OE на кривой "напряжение-деформация" указывает диапазон упругой деформации - снятие нагрузки в любой точке этой части кривой приводит к возврату длины образца к исходному значению. Упругое поведение характеризуется пределом упругости (значение напряжения в точке E):

$$\sigma_{el} = F_E / S_0 \quad (5)$$

Для большинства материалов точки P и E совпадают, поэтому

$$\sigma_{el} = \sigma_p. \quad (6)$$

Точка, в которой напряжение вызывает внезапную деформацию без увеличения силы, называется пределом текучести (предел текучести, предел текучести):

$$\sigma_y = F_Y / S_0 \quad (7)$$

Наибольшее напряжение (точка YU), возникающее до внезапной деформации, называется верхним пределом текучести. Нижнее значение напряжения, вызывающее внезапную деформацию (точка YL), называется

нижним пределом текучести. Обычно используемый параметр предела текучести - это фактически нижний предел текучести.

Если нагрузка достигает предела текучести, образец подвергается пластической деформации - он не возвращается к своей исходной длине после снятия нагрузки.

Твердые стали и цветные металлы не имеют определенного предела текучести, поэтому вместо предела текучести обычно используется напряжение, соответствующее определенной деформации (0,1% или 0,2%). Это напряжение называется условным пределом текучести или пределом текучести смещения (предел текучести смещения):

$$\sigma_{0,2\%} = F_{0,2\%} / S_0. \quad (8)$$

По мере увеличения нагрузки образец продолжает подвергаться пластической деформации, и при определенном значении напряжения его поперечное сечение уменьшается из-за образования шейки (точка S на диаграмме «напряжение-деформация»). В этот момент напряжение достигает максимального значения, которое называется пределом прочности при растяжении (предел прочности):

$$\sigma_t = F_S / S_0. \quad (9)$$

Продолжение деформации приводит к разрушению образца - точка В на схеме. Фактическая кривая "напряжение-деформация" получается путем учета истинного поперечного сечения образца вместо исходного значения.

Другой важной характеристикой материалов является пластичность - способность материала деформироваться при растяжении без разрушения. Два параметра пластичности можно получить в результате испытания на растяжение:

- **Относительное удлинение** - отношение увеличения длины образца до его разрыва к его первоначальной длине:

$$\delta = (L_m - L_0) / L_0, \quad (10)$$

где L_m - максимальная длина образца.

- **Относительное уменьшение площади** - отношение уменьшения площади поперечного сечения образца до его разрыва и его первоначальной площади поперечного сечения:

$$\psi = (S_0 - S_{\min}) / S_0, \quad (11)$$

где S_{\min} - минимальная площадь поперечного сечения образца.

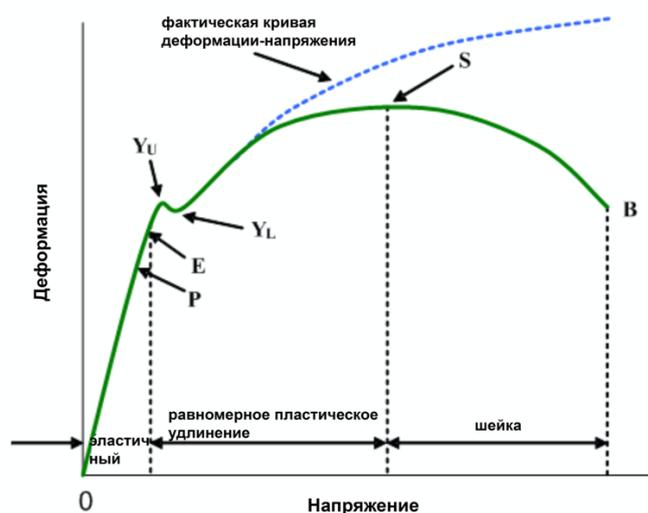
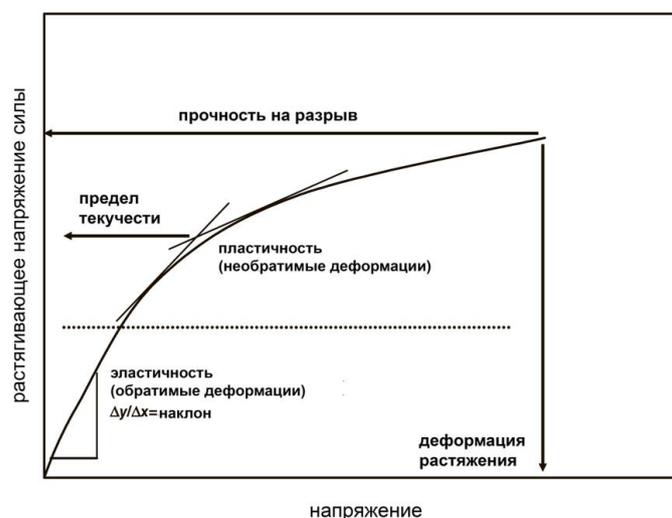


Рисунок 3.14 - Типичная кривая напряжение–деформация для полимера (а) и для мягкой стали (б)

Вязкость - это энергия, поглощенная при разрушении, и она соответствует площади под кривой зависимости напряжения от деформации (единицы Дж/м³). Как правило, жесткие (стекловидные) пластмассы и сетки с высокой степенью сшивки имеют высокий модуль упругости при низком удлинении при разрыве, а эластомеры (например, каучуки) имеют низкий модуль упругости при высоком удлинении. Общие типы кривых "напряжение-деформация" представлены на рис. 3.15. Конечно, все эти стресс-деформационные характеристики зависят от шкалы времени теста (от того, как быстро выполняется тест), температуры, при которой проводится тест, наличия наполнителей и даже геометрии образца. Следует отметить, что ТМА в режиме растяжения имеет некоторые ограничения для измерения свойств при растяжении, таких как прочность на разрыв и удлинение. Одним из ограничений является максимальное усилие (в

зависимости от инструмента, около 10 Н, что эквивалентно примерно 1 кг), которое может быть приложено к образцу пленки или волокна. Другое ограничение - это расстояние перемещения зонда, которое может не позволять растягивать образцы более чем на 100%. Один из способов преодолеть эти ограничения - отрегулировать размеры образца.

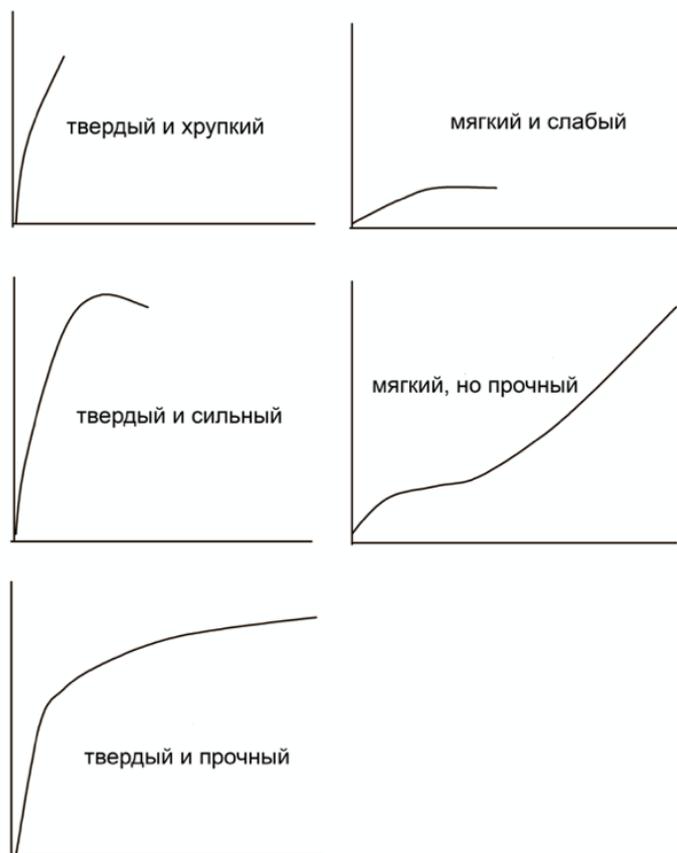


Рисунок 3.15 - Типы кривых напряжение - деформация.

Во время измерения напряжения-деформации к образцу пленки или волокна может быть приложено небольшое начальное напряжение, называемое предварительным натяжением (например, 1–3 мН), чтобы он оставался прямым. Однако лучше начинать с нулевого напряжения, чтобы предотвратить ползучесть, чтобы на кривой было видно, где возникает провисание.

Ход работы

- 1) Подготовьте образцы прямоугольной формы с линейными размерами: $a=2\text{ см}$, $b=0,8\text{ см}$.
- 2) Измерьте толщину образца.
- 3) Закрепите образец в держателе расширительного зонда.
- 4) Установите следующую программу измерения образца:
 - а. Режим измерения – изотермический: постоянная температура 30 С на протяжении всего измерения;

- b. Начальная сила 0,1 Н
 - c. Динамическое увеличение силы с 0,1 Н до 3 Н в течение 20 минут
 - d. Сброс силы до 0,1 Н.
- 5) Сделайте два измерения для полимерной пленки и полимерной пленки с пластификатором.
 - 6) Постройте кривые напряжение-деформация для двух полимеров.
 - 7) Определите модуль Юнга для полимера без пластификатора и полимера с пластификатором.
 - 8) Сделайте выводы о влиянии пластификатора на модуль Юнга.

Контрольные вопросы

- 1) Почему не всегда можно определить предел прочности и деформация при растяжении для тонких пленок методом ТМА?
- 2) Какие физические свойства характеризует модуль Юнга?
- 3) Что такое предел текучести и как он определяется из кривой «напряжение -деформация»?

3.2.6 Исследование термоусадки и силы усадки полимерных волокнистых материалов

Цель работы: исследовать термическую усадку и силу усадки полимерных нановолокнистых пленок методом термомеханического анализа.

Приборы и материалы: термомеханический анализатор, ТМА Hyperion в режиме расширения, набор полимерных волокон ПВХ наполненных наноастицами бентонита.

Краткая теория

Термомеханический анализ в режиме растяжения может использоваться при производстве пленок и волокон для отслеживания консистенции продукта в процессе производства и для характеристики свойств продукта, таких как КТР, термоусадка и сила усадки, а также физических свойств, таких как T_g и T_m . Все эти свойства важны, и они определяют возможности конечного использования. Например, согласование свойств расширения волокна и матрицы необходимо, чтобы избежать расслоения компонентов, таких как корды шин. Для безопасного глажения текстильных изделий важно избегать усадки (т. е. необратимого сжатия), а также это важное свойство термоусадочных пленок.

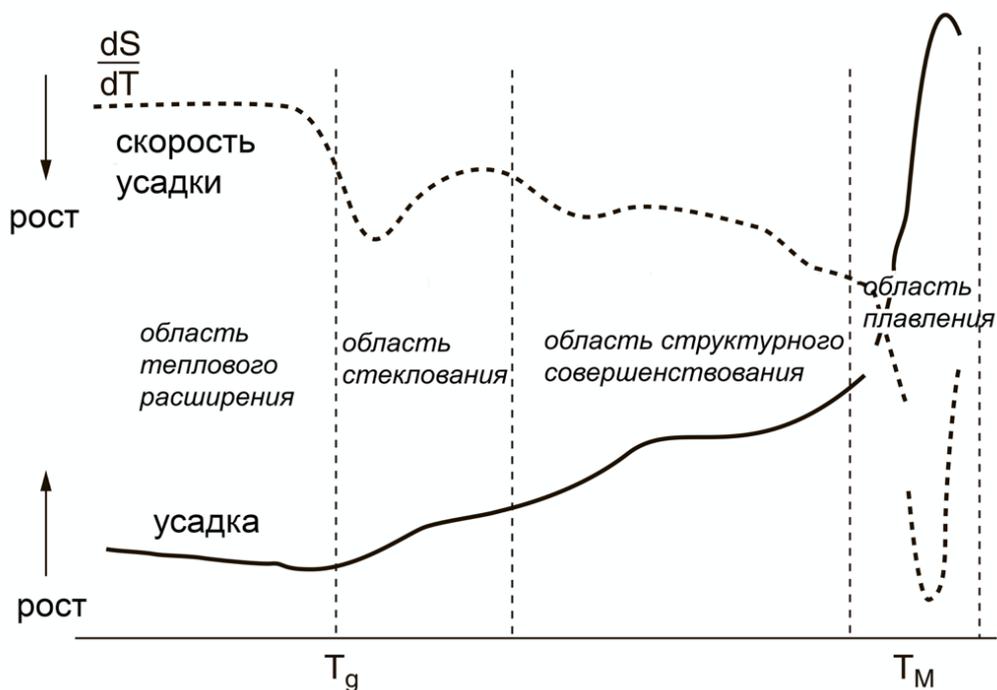


Рисунок 3.16 - Схематическое изображение кривой ТМА усадки вытянутого полукристаллического волокна

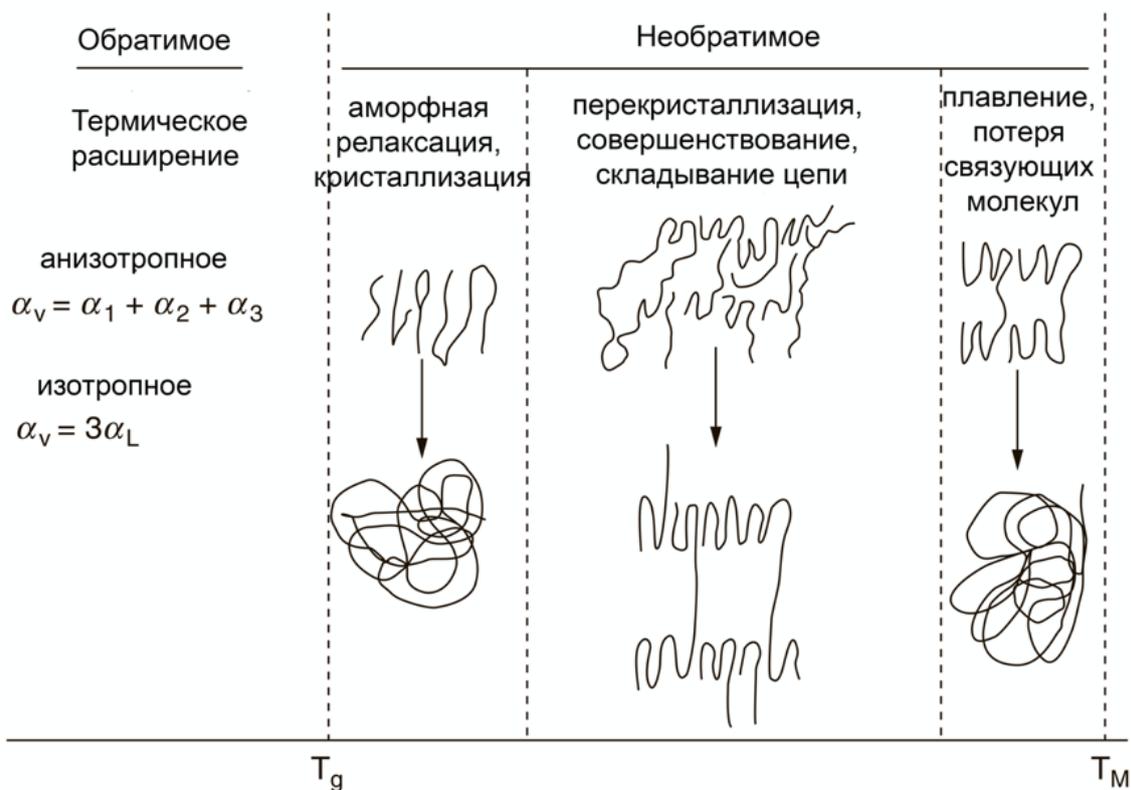


Рисунок 3.17 - Схематическое изображение молекулярных цепочек и процессов, происходящих в полукристаллическом волокне при нагревании

Рассмотрим типичное явление усадки вытянутого частично кристаллического волокна. На рисунке 3.16 схематически показаны четыре области усадки волокна. Во-первых, при температурах ниже T_g образец демонстрирует обратимое тепловое расширение. Некоторая необратимая усадка также возможна в этой области, если растворитель или вода испаряются из волокна. Далее идет область стеклования. При T_g волокно показывает быструю необратимую усадку из-за релаксации ориентированных аморфных цепей. В температурной области между T_g и T_m могут иметь место реорганизация и рекристаллизация. Наконец, при температурах чуть ниже T_m происходит быстрая усадка в результате релаксации связывающих цепей, соединяющих кристаллиты. Схематическое изображение молекулярных цепей в трех более высокотемпературных областях показано на рис. 3.17. В зависимости от условий и структуры процесса можно ожидать вариаций и перекрытий в четырех описанных выше областях. Различные степени ориентации цепей, кристалличности и конформации цепей могут быть получены путем контроля условий формования и для получения подробной информации о производстве волокна.

Термомеханический анализ при растяжении - это чувствительный метод измерения силы усадки, которая является важным параметром для волокон из-за различных возможностей конечного использования. Требования к текстильным волокнам отличаются от требований к волокнам, используемым для несущих нагрузок, таких как ремни, используемые в машинах. Текстильное волокно должно иметь стабильность размеров при температурах глажки, в то время как волокна, используемые в несущих устройствах, должны иметь стабильность размеров в диапазоне температур, в котором они применяются. В конечном итоге свойства расширения и усадки могут быть адаптированы путем настройки параметров обработки, таких как степень вытяжки, скорость прядения волокна и условия охлаждения, а также характеристики конечного продукта с помощью соответствующих методов, таких как ТМА. Сила усадки - это уровень силы, которую пленка или волокно оказывает во время усадки.

На рисунке 3.18 показаны силовые кривые, измеренные при тепловом расширении и усадке для двух различных полипропиленовых волокон. К волокну прикладывается постоянная нагрузка. Когда волокно нагревается, измеряется сила. Сила уменьшается при расширении волокна и увеличивается при его усадке. Волокна, изображенные на рис. 3.18, расширяются до 85°C . При дальнейшем нагревании они начинают сжиматься, и этот процесс продолжается до температуры плавления около 160°C

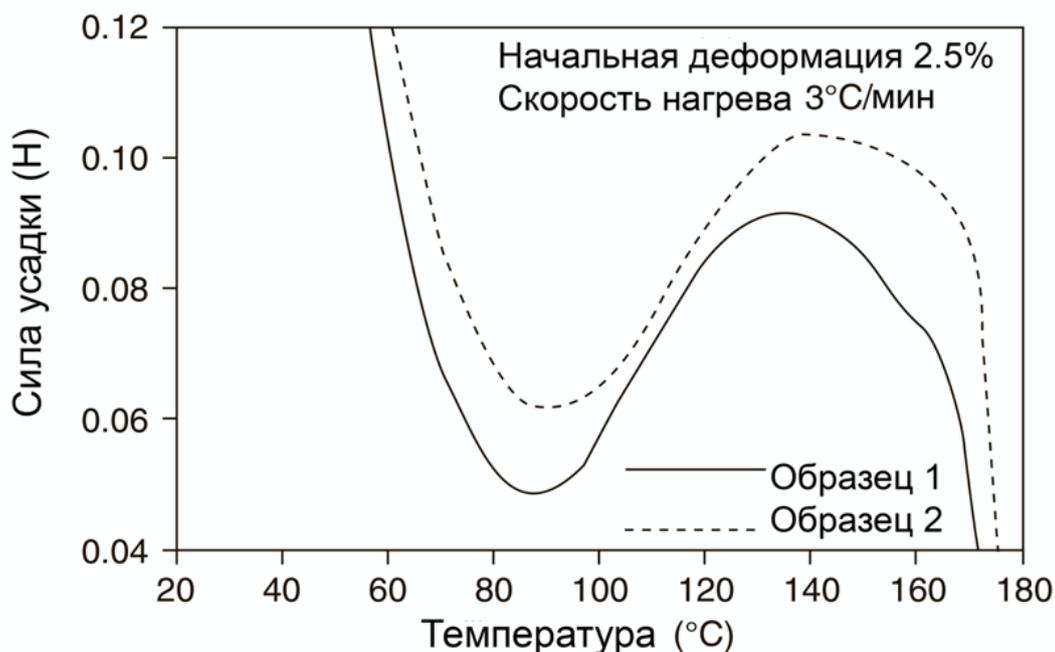


Рисунок 3.18 - Кривые усилия усадки для двух волокон из сополимера полипропилена. Измерения проводились при скорости нагрева $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ при растягивающей нагрузке 50 мН

Данные ТМА по ультратянутым волокнам из полиэтилена высокой плотности показывают, что усадка этих волокон является функцией степени вытяжки и скорости прядения. Отрицательные значения КТР представляют собой усадку. Ориентация и кристалличность играют важную роль в усадке. Увеличение кристалличности будет пространственно фиксировать ориентированные аморфные области за счет их частичной иммобилизации и, таким образом, уменьшит усадку. Следует отметить, что свойства ориентированных пленок сильно зависят от условий обработки (например, двуосно ориентированные пленки получают выдувным формованием, а экструзия дает одноосно ориентированные пленки). Когда образцы пленки в виде полос готовятся для измерений ТМА, полосы всегда должны быть вырезаны с одинаковой ориентацией. При изготовлении таких образцов рекомендуется ширина пленки ≥ 2 мм, чтобы минимизировать краевые эффекты. На рис. 3.19 схематично показаны кривые ТМА в машинном и поперечном направлениях для пленки, растянутой в одном измерении для получения одноосной ориентации. В машинном направлении или в направлении растяжения пленка постепенно сжимается до температуры плавления, потому что частично ориентированные некристаллические цепи теряют свою ориентацию. Степень усадки увеличивается с увеличением ориентации некристаллических цепей в результате увеличения растяжения. В поперечном направлении наблюдается постепенное расширение с повышением температуры.

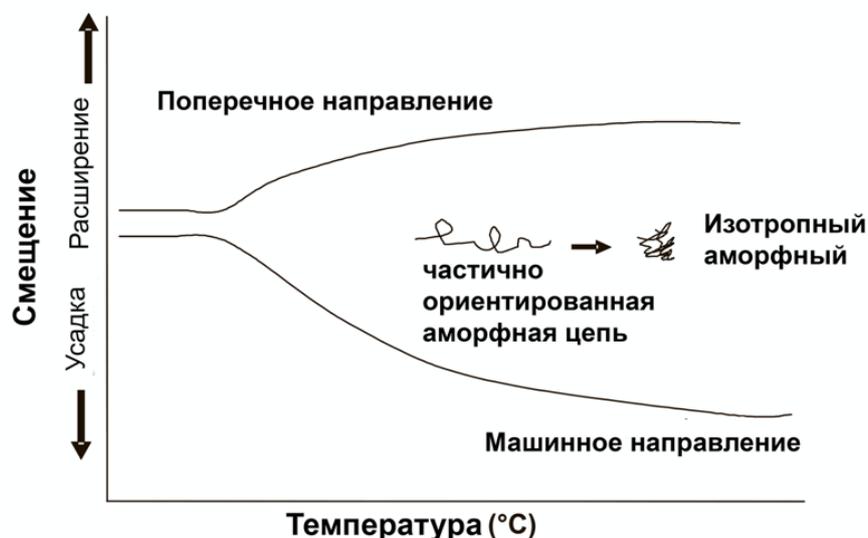


Рисунок 3.19 - Схематические кривые ТМА при растяжении одноосно ориентированной полимерной пленки в машинном и поперечном направлениях

Ход работы

- 1) Подготовить образцы размером 1,5 x 2,5 мм.
- 2) Закрепить образцы в держателе расширительного зонда.
- 3) Установить температурную следующую температурную программу:
 - a. Диапазон температур 30 – 180°C
 - b. Скорость нагрева 3 ° С/мин
 - c. Постоянная нагрузка 50 мН
 - d. Поток газа 40 мл/мин
- 4) Получить ТМА кривые для ненаполненной волокнистой пленки ПВХ и наполненной бентонитом пленки ПВХ.
- 5) Построить график зависимости силы усадки от температуры для двух исследуемых образцов.
- 6) Указать температурный диапазон, в котором волокнистые пленки расширяются, и диапазон, в котором волокна сжимаются.
- 7) Рассчитать коэффициент усадки по формуле $S (\%) = [(l_0 - l_s) / l_0] \times 100\%$, где l_0 – размер образца до усадки, l_s – размер образца после усадки.
- 8) С помощью производной ТМА кривой по времени оценить скорость усадки для исследуемых образцов.

Результаты представить в виде таблицы:

| Образец | Диапазон расширения, °С | Диапазон усадки, °С | S, % | Максимальная сила усадки, Н |
|--------------|-------------------------|---------------------|------|-----------------------------|
| ПВХ | | | | |
| ПВХ+бентонит | | | | |

Контрольные вопросы

- 1) Что такое термическая усадка полимерных материалов?
- 2) Какие структурные преобразования могут происходить в полимере при термической усадке?
- 3) От каких факторов может зависеть усадка полимерных материалов?

3.2.7 Определение прочности на изгиб и модуля упругости полимерных материалов

Цель работы: знакомство с проведением трехточечного теста на изгиб; расчет напряжения, прочности при изгибе и модуля упругости.

Приборы и материалы: термомеханический анализатор ТМА Hyperion, набор полимерных материалов.

Краткая теория

Когда конструкционный полимерный материал подвергается изгибу, он должен иметь достаточную прочность на изгиб (уровень напряжения при разрыве или текучести при изгибной деформации) и модуль упругости (отношение напряжения к деформации при изгибной деформации). Эти свойства можно удобно измерить методом ТМА с помощью трехточечного изгибающего зонда. Для практических целей модуль упругости при изгибе можно рассматривать как оценку модуля упругости при растяжении, сделанную на основе измерений, проведенных в конфигурации изгиба. Для изотропных материалов модули изгиба и растяжения обычно почти идентичны, но могут быть большие различия для анизотропных материалов, таких как композиты. Прочность на изгиб и модуль многих имеющихся в продаже полимеров можно найти на сайте www.matweb.com.

Свойства изгиба определяются с использованием метода испытания на изгиб в трех точках с простой опорой, при котором концы испытательного образца не закреплены (рисунок 3.20). При испытании на трехточечный изгиб, при котором применяется вертикальная нагрузка, сжимающая нагрузка, связанная с деформацией, создается на той стороне, на которой испытательный образец входит в контакт с индентором, тогда как на противоположной стороне действует растягивающая нагрузка. Это приводит к силе (моменту), которая пытается повернуть образец. Вертикальное напряжение, создаваемое этим изгибающим моментом, называется «прочностью на изгиб». Так же, как и для свойств при растяжении, модуль упругости при изгибе может быть определен из пропорционального предела кривой «напряжение-деформация» (испытание на изгиб) в соответствии с законом Гука.

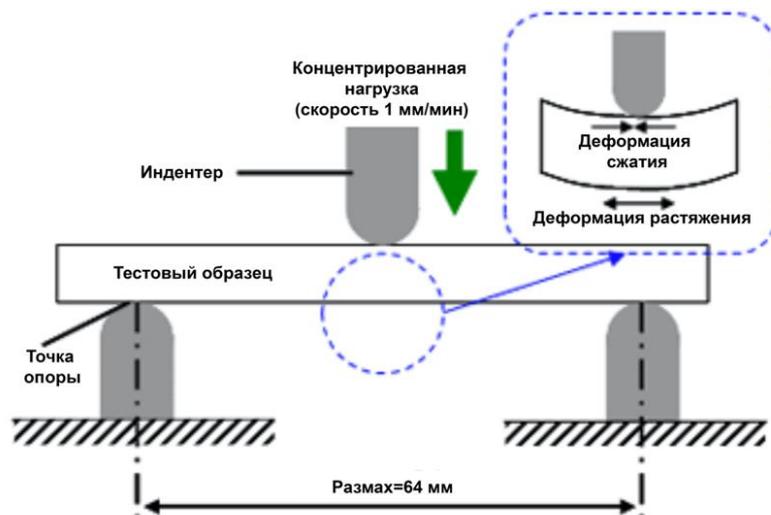


Рисунок 3.20 - Метод испытания на трехточечный изгиб

Предел прочности при изгибе равен максимальному напряжению во внешних волокнах в момент разрыва. Большинство термопластов не разрушаются даже после того, как образец значительно удлинен, поэтому вместо этого принимается модуль упругости при 5% удлинении. Это значение представляет сопротивление деформации при отклонении.

Модуль упругости при изгибе означает значение нагрузки в центре, деленное на удлинение образца. Более высокий модуль упругости при изгибе означает большую жесткость, а меньшее его значение означает большую гибкость.

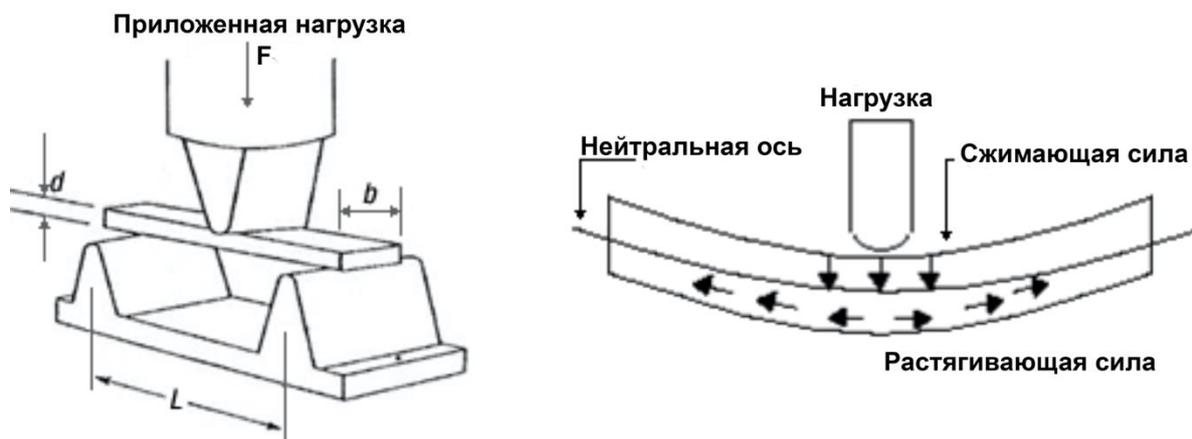


Рисунок 3.21 – Схема держателя в методе на трехточечный изгиб

Трехточечный тест на изгиб

В этом испытании образец круглого, прямоугольного или плоского поперечного сечения помещается на два параллельных опорных стержня. Усилие нагрузки прикладывается посередине с помощью нагрузочного штифта.

В результате нагружения образец изгибается, вызывая напряжение растяжения на его выпуклой стороне и напряжение сжатия на вогнутой стороне (рисунок 3.21). Скорость траверсы при испытании на изгиб обычно колеблется в пределах 0,1-10 мм/мин. В тестах чаще всего используются скорости 1 мм/мин.

Максимальное напряжение и соответствующая максимальная деформация рассчитываются для каждого значения нагрузки. Затем результаты наносятся на диаграмму "напряжение-деформация". Диаграмма «напряжение-деформация» отражает взаимосвязь между нагрузкой, приложенной к материалу, и деформацией материала, вызванной нагрузкой.

Напряжение при изгибе (σ_f) - когда однородный эластичный материал испытывается на изгиб в виде простой балки, поддерживаемой в двух точках и нагруженной в средней точке, максимальное напряжение на внешней поверхности испытываемого образца возникает в средней точке.

Модуль разрыва (прочность на изгиб) - это напряжение крайнего волокна образца при его разрушении в испытании на изгиб.

Прочность на изгиб рассчитывается по формулам:

$$\begin{aligned} \sigma_f &= 3LF/(2bd^2) \text{ при трехточечном испытании} \\ &\text{прямоугольного образца} \\ \sigma_f &= 3Fa/(bd^2) \text{ при 4-точечном испытании прямоугольного} \\ &\text{образца} \\ \sigma_f &= 16Fa/(\pi D^3) = 2Fa/(\pi r^3) \text{ при 4-точечном испытании} \\ &\text{круглого образца} \end{aligned} \quad (1)$$

где L – пролет опоры; F – общая сила, приложенная к образцу двумя нагрузочными штифтами; b – ширина образца; d – толщина образца; r – радиус сечения образца; a - расстояние между опорными и нагрузочными штифтами; D – диаметр сечения круглого образца.

При проведении испытаний при больших пролетах опоры (L) (отношение пролета опоры к толщине образца превышает 16: 1), так что прогибы превышают 10% пролета опоры, напряжение на внешней поверхности опоры образца можно разумно аппроксимировать с помощью следующего уравнения:

$$\sigma_f = \left(\frac{3FL}{2bd^2} \right) \left[1 + 6 \left(\frac{D}{L} \right)^2 - 4 \left(\frac{d}{L} \right) \left(\frac{D}{L} \right) \right], \quad (2)$$

где σ_f , F , L , b и d такие же, как для уравнения 3, и D - прогиб средней линии образца в середине пролета опоры, мм.

Прочность на изгиб (σ_{fM}) - максимальное изгибное напряжение, которое испытывает образец во время испытания на изгиб. Он рассчитывается согласно уравнению 1 или 2. Некоторые материалы,

которые не разрушаются при деформациях до 5%, могут давать кривую прогиба нагрузки, которая показывает точку, в которой нагрузка не увеличивается с увеличением деформации, то есть предел текучести (рис. 3.22, кривая В), σ_{fL} . Прочность на изгиб можно рассчитать для этих материалов, если F (в уравнениях 1 или 2) равняется значению в точке Y .

Предел текучести со смещением при изгибе - предел текучести со смещением - это напряжение, при котором кривая напряжения-деформации отклоняется на заданную деформацию (смещение) от касательной к начальной прямой части кривой напряжения-деформации. Значение смещения необходимо указывать всякий раз, когда вычисляется это свойство. Это значение может отличаться от прочности на изгиб.

Напряжение изгиба при разрыве (σ_{fB}) - напряжение изгиба при разрыве испытуемого образца во время испытания на изгиб. Он рассчитывается согласно уравнению 1 или 2. Некоторые материалы могут давать кривую прогиба под нагрузкой, которая показывает точку излома В без предела текучести (рис. 3.22, кривая а), и в этом случае $\sigma_{fB} = \sigma_{fM}$. Другие материалы могут давать кривую отклонения текучести как с пределом текучести, так и с точкой излома В (рис. 3.22, кривая b). Напряжение изгиба при разрыве может быть рассчитано для этих материалов, если F (в уравнениях 1 или 2) равняется значению в точке В.

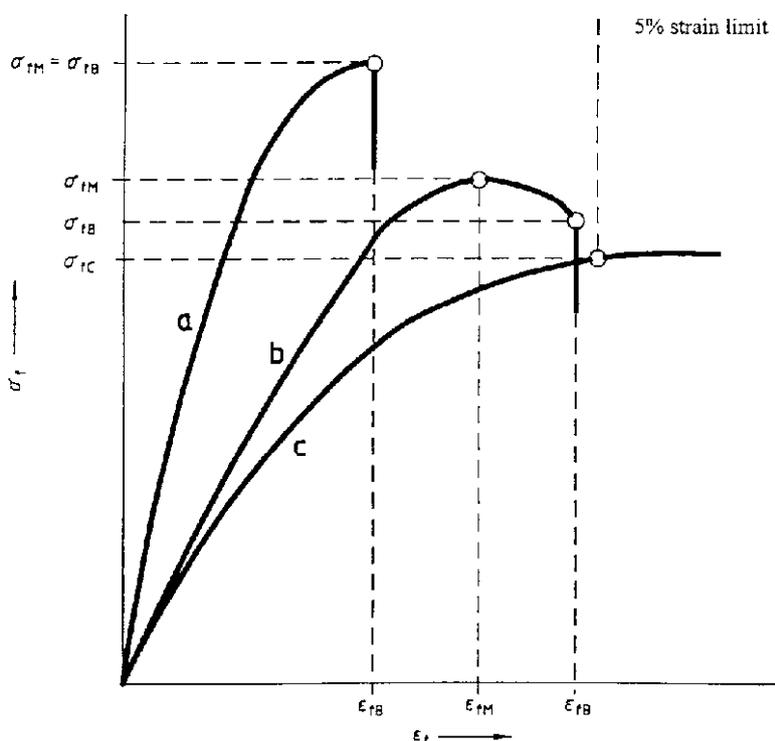


Рисунок 3.22 – Типичные кривые зависимости напряжения при изгибе (σ_f) от деформации при изгибе (ε_f): кривая а - образец, который ломается перед податливостью; кривая b - образец, который поддается, а затем разрушается до предела деформации 5%; кривая с - образец, который не деформируется и не ломается до предела деформации 5%

Напряжение при заданной деформации. Напряжение на внешней поверхности испытуемого образца при заданной деформации может быть рассчитано в соответствии с уравнением 1 или 2, если принять F равным нагрузке, рассчитанной из кривой нагрузка-прогиб при прогибе, соответствующем желаемой деформации.

Деформация при изгибе, ε_f - номинальное относительное изменение длины элемента внешней поверхности испытуемого образца в середине длины, где происходит максимальная деформация. Его можно рассчитать для любого прогиба с помощью уравнения 3:

$$\varepsilon_f = \left(\frac{6Dd}{L^2} \right), \quad (3)$$

где ε_f - деформация на внешней поверхности, мм/мм, D - максимальный прогиб центра образца, мм, L - пролет опоры, мм, и d - толщина образца, мм.

Модули упругости

Касательный модуль упругости, часто называемый «модулем упругости», представляет собой отношение напряжения к соответствующей деформации в пределах предела упругости. Он рассчитывается путем проведения касательной к самому крутому начальному прямолинейному участку кривой нагрузка-прогиб и с использованием уравнения 4:

$$E_B = \frac{L^3 m}{4bd^3}. \quad (4)$$

E_B - модуль упругости при изгибе, МПа, L - пролет опоры, мм, b - ширина образца, мм, d - толщина образца, мм, и m - наклон касательной к начальному прямолинейному участку кривой прогиба нагрузки, Н /мм прогиба.

Прогибы при сдвиге могут серьезно снизить кажущийся модуль упругости высокоанизотропных композитов, когда они испытываются при низких отношениях длины к толщине. По этой причине для определения модуля упругости при изгибе для этих композитов рекомендуется отношение длины к толщине 60: 1. Поскольку модуль упругости при изгибе сильно анизотропных образцов является критической функцией последовательности укладки слоев, он не обязательно будет коррелировать с модулем упругости при растяжении, который не зависит от последовательности укладки

Секущий модуль - это отношение напряжения к соответствующей деформации в любой выбранной точке кривой напряжения-деформации, то есть наклон прямой линии, соединяющей исходную точку и выбранную точку на фактической кривой напряжения-деформации. Он выражается в мегапаскалях. Точка выбирается при заранее заданном напряжении или деформации в соответствии со спецификацией материала.

Модуль хорды (E_f) - Модуль хорды можно рассчитать по двум дискретным точкам на кривой прогиба нагрузки. Точки должны быть выбраны в двух заранее определенных точках напряжения или деформации в соответствии со спецификацией материала. Модуль хорды E_f рассчитывается по следующему уравнению:

$$E_f = \frac{(\sigma_{f2} - \sigma_{f1})}{(\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1})} \quad (5)$$

где σ_{f2} и σ_{f1} - напряжения изгиба, рассчитанные по формуле 1 или 2 и измеренные в заранее определенных точках кривой прогиба нагрузки, а ε_{f2} и ε_{f1} - значения деформации изгиба, вычисленные по формуле 5 и измеренные в заранее определенных точках на кривой прогиба нагрузки.

Ход работы

- 1) Измерьте толщину образца с помощью микрометра.
- 2) Подготовьте образцы прямоугольной формы с линейными размерами $a=5,8$ см, $b=1,27$ см в случае если толщина образца менее 1,6 мм и $a=6,4$ см, $b=1,27$ см в случае если толщина образца более 1,6 мм.
- 3) Измерьте толщину образца с помощью микрометра.
- 4) Выровняйте загрузочный носик и опоры так, чтобы оси цилиндрических поверхностей были параллельны, а загрузочный носик находился посередине между опорами. Отцентрируйте образец на опорах так, чтобы длинная ось образца была перпендикулярна носику нагрузки и опорам.
- 5) Внесите полученные размеры в программу эксперимента.
- 6) Задайте следующие параметры эксперимента:
 - a. Постоянная температура 25°C
 - b. Динамическая нагрузка от 0,1 Н до 3 Н
 - c. Скорость приложения нагрузки 0,1 мм/мин
 - d. Продувочный газ – 20 мл/мин.
- 7) Приложите нагрузку к образцу с указанной скоростью траверсы и одновременно снимите данные о нагрузке и прогибе. Прогиб измеряют либо измерителем под образцом, находящимся в контакте с ним в центре пролета опоры, измеритель установлен неподвижно относительно опор образца, либо путем измерения движения носовой

части нагружения относительно опор. Кривые нагрузки-прогиба могут быть построены для определения прочности на изгиб, хорды или секущего модуля или касательного модуля упругости, а также общей работы, измеренной площадью под кривой нагрузки-отклонения.

- 8) Повторите это эксперимент для постоянных температур 30, 35, 40, 45 и 50 С.
- 9) Завершают испытание, когда максимальная деформация на внешней поверхности испытуемого образца достигает 0,05 мм/мм, или при разрыве, если разрыв происходит до достижения максимальной деформации. Прогиб, при котором возникнет эта деформация, можно рассчитать, приняв r равным 0,05 мм / мм в уравнении 6:

$$D = \frac{L^2 r}{6d}, \quad (6)$$

где D - прогиб в середине пролета, мм, r - деформация, мм / мм, L - пролет опоры, мм, и d - толщина образца, мм.

- 10) Рассчитайте прочность на изгиб по формуле для трехточечного изгиба (формула 1) и постройте графики «напряжение-деформация»
- 11) Определите модуль упругости материала из графика «напряжение-деформация» для различных температур.
- 12) Постройте зависимости прочности на изгиб от температуры. Сделайте выводы о прочности на изгиб.

Контрольные вопросы

- 1) Какой вид деформации измеряется в данном эксперименте?
- 2) Одинаковы ли для материалов модули изгиба и растяжения?
- 3) Что означает высокий и низкий модуль упругости при изгибе?

3.2.8 Исследование релаксационного поведения полимерных материалов методом ТМА

Цель работы: исследовать изотермическую ползучесть и восстановление образцов сшитых полиакрилатов.

Приборы и материалы: термомеханический анализатор ТМА Нуреріон в режиме пенетрации, набор образцов сшитых полиакрилатов.

Краткая теория

Полимеры - это вязкоупругие материалы, которые обладают характеристиками как твердых тел, так и жидкостей. Их механический

отклик зависит как от времени, так и от температуры, а их упругие свойства часто называют зависящими от времени. Временной масштаб и температура наблюдения имеют решающее значение для относительной степени твердоподобного и жидкоподобного поведения вязкоупругих материалов. Как правило, они будут более твердыми при более низких температурах или более коротких временных масштабах, но более жидкими при более высоких температурах или более длительных временных масштабах. ТМА можно использовать для измерения вязкоупругого явления ползучести и, в некоторых случаях, релаксации напряжений (рисунок 3.23).

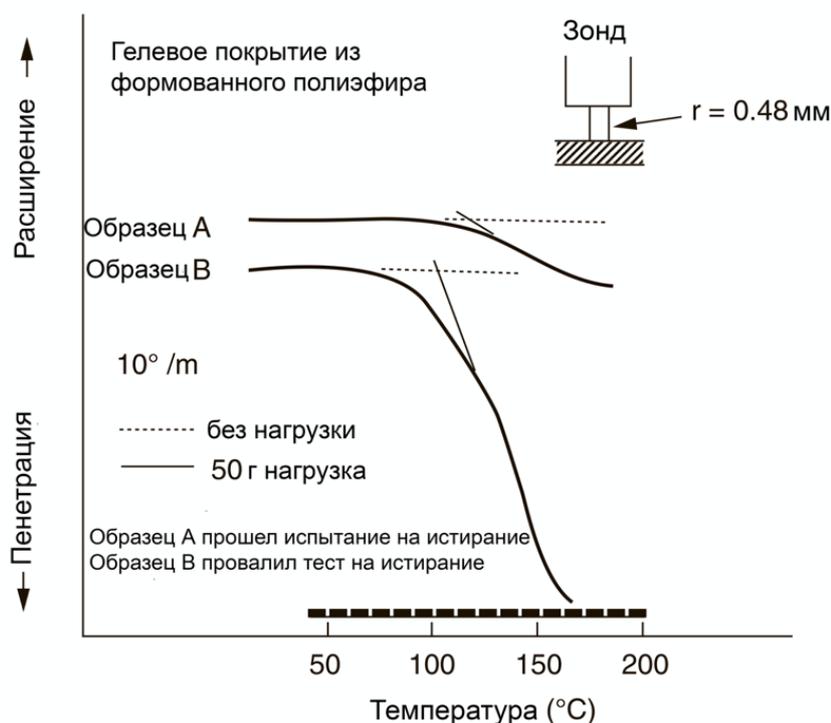


Рисунок 3.23 - Пенетрация - измерение ТМА в режиме для определения степени отверждения термореактивных пластиков (по мере увеличения сшивки температура размягчения увеличивается, а проникновение зонда уменьшается)

Но следует отметить, что всякий раз, когда на полимерный материал оказывается нагрузка, этот материал будет реагировать вязкоупругим образом; в частности, его проникновение или удлинение будут зависеть от времени. Когда нагрузка мала, температура низкая и / или время короткое, эти эффекты (например, проникновение зонда в полимер и ползучесть) будут незначительными. Но когда нагрузка велика, температура высока и / или время велико, эти эффекты могут быть значительными и фактически могут быть необходимы для наблюдения желаемого эффекта.

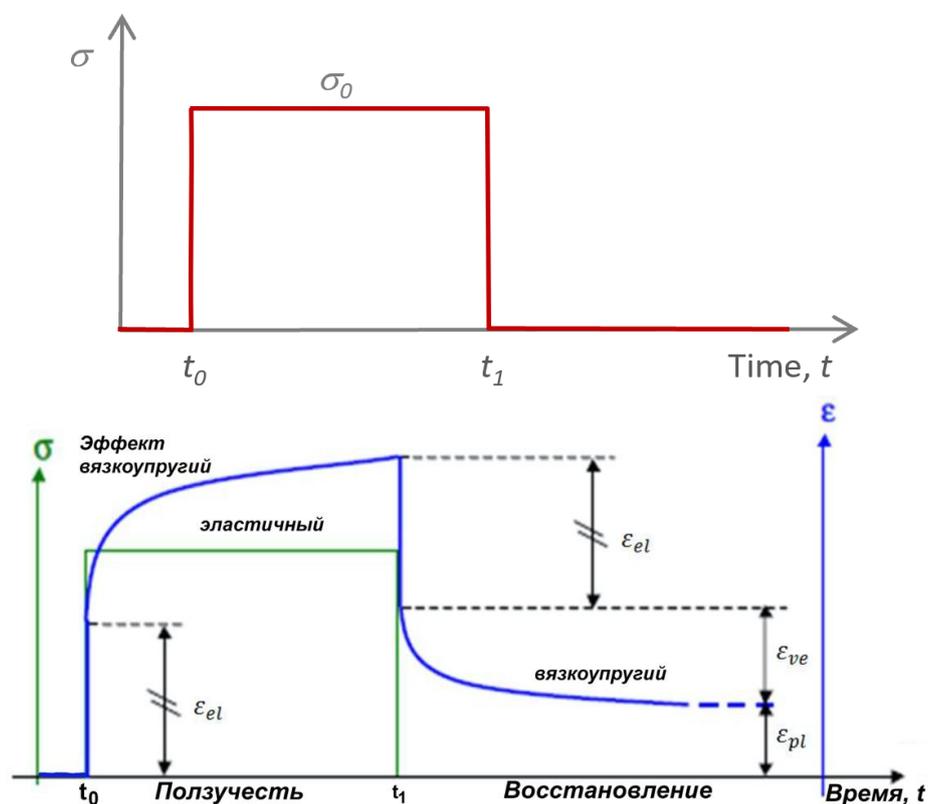


Рисунок 3.24 - Схематическое изображение ползучести и восстановления: ϵ_{el} относится к быстропругой деформации; ϵ_{ve} относится к вязкоупругой деформации, ϵ_{pl} относится к пластической деформации [9,10]

Приборы для термомеханического анализа идеально подходят для измерения ползучести. В этих экспериментах увеличение деформации измеряется во времени после приложения постоянного напряжения к образцу с последующим восстановлением деформации при снятии напряжения. На рисунке 3.24 показана типичная кривая восстановления ползучести при ТМА. В этих экспериментах к образцу прикладывается мгновенное напряжение сжатия или растяжения, а зависящая от времени деформация измеряется при постоянной температуре. Во время цикла нагружения полученная кривая ползучести показывает (1) мгновенный упругий отклик, который может быть полностью восстановлен при снятии напряжения; (2) запаздывающий или зависящий от времени эластичный ответ; и (3) вязкое течение для материалов, которые не имеют поперечных связей. Если нагрузка снимается, можно записать кривую восстановления деформации. Будет наблюдаться как зависящее от времени восстановление из-за вязкоупругой природы полимеров, так и, в некоторых случаях, необратимая упругая реакция из-за вязкого течения (иногда называемого постоянным схватыванием). Таким образом, ТМА позволяет легко измерить вязкоупругий отклик полимера.

Когда вязкоупругие материалы, такие как полимеры, подвергаются напряжению, они деформируются за счет молекулярных перестроек и вязкоупругого течения. Для изучения необратимых деформаций часто проводятся эксперименты по восстановлению ползучести при различных нагрузках и температурах. В этих экспериментах образец подвергается мгновенной нагрузке в течение времени t_1 . После снятия приложенной нагрузки (напряжения) восстановление деформации регистрируется как функция времени.

В случае идеального эластичного материала (полностью сшитого эластомера) восстановление при ползучести можно описать с помощью одномерной модели Фойгта. Основное уравнение зависимости деформации от времени при восстановлении ползучести имеет вид

$$0 = E \cdot \varepsilon + \eta \cdot d\varepsilon / dt \quad (1)$$

или

$$0 = \lambda(T) \cdot d\varepsilon / dt + \varepsilon, \quad (2)$$

где $\lambda(T)$ - это время отклика или время релаксации одномерного элемента Фойгта, которое представлено отношением вязкости η к модулю Юнга E . Разделение переменных и интегрирование дает

$$\varepsilon(t > t_1) = \varepsilon(t_1) \cdot \exp[-(t - t_1) / \lambda(T)]. \quad (3)$$

Обратите внимание, что на этапе восстановления ползучести напряжение полностью меняется на противоположное, или, другими словами, необратимой деформации не происходит. Такое поведение типично для сшитых эластомеров, когда напряжение во время фазы деформации не превышает предел упругости.

Пластичные материалы, напротив, подвергаются необратимой деформации под воздействием напряжения. Эту ситуацию лучше всего описать с помощью одномерной модели Максвелла. Если в течение промежутка времени t_1 приложить постоянное напряжение σ_0 , то элемент Максвелла достигает следующих деформаций:

$$\varepsilon(t_1) = \sigma \{1 / E + t_1 / \eta\}. \quad (4)$$

После снятия напряжения пружина элемента Максвелла мгновенно восстанавливается. Оставшаяся деформация определяется выражением

$$\varepsilon(t) = \varepsilon(t_1) - \sigma_0 / E = \sigma_0 t_1 / \eta. \quad (5)$$

Восстановление ползучести, зависящее от времени, отсутствует, поскольку установка $\sigma = 0$ в уравнении Максвелла дает

$$\eta d\varepsilon / dt = 0. \quad (6)$$

Такое поведение типично для аморфных полимеров без химических поперечных связей, которые демонстрируют вязкую текучесть (проскальзывание цепи) при воздействии напряжения.

Можно проиллюстрировать данные процессы на примере вулканизированных каучуков с разной степенью вулканизации (SBR0 не содержит сшивающего агента и поэтому невулканизирован, в то время как SBR1, SBR2 и SBR3 содержат возрастающие количества серы: 0,16%, 1,79% и 3,45% массы образца соответственно) (рисунок 3.25).

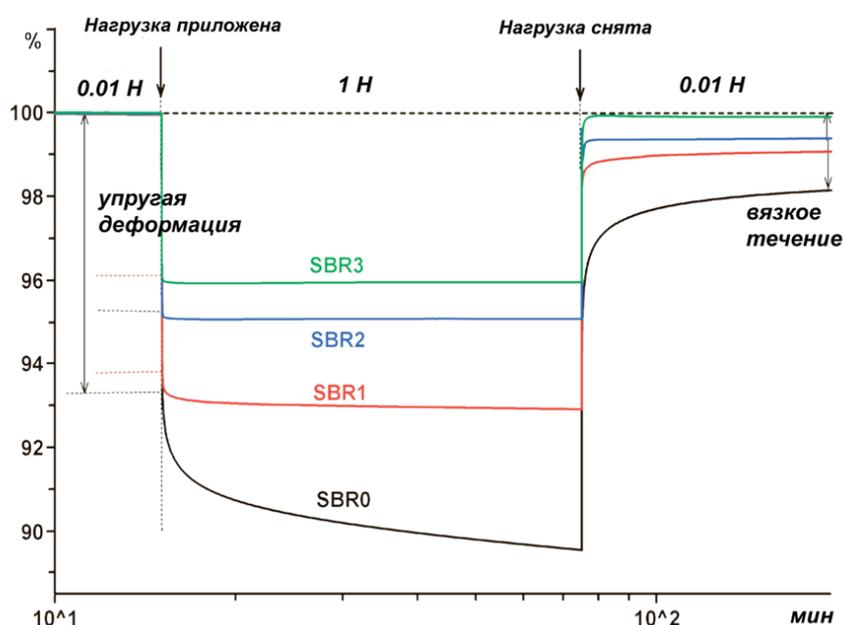


Рисунок 3.25 - Кривые ползучести и восстановления образцов SBR (стирол-бутадиеновые каучуки) с различной степенью вулканизации, измеренные при 30 ° С. Время отображается в логарифмической шкале, чтобы показать детали сегментов

Деформация состоит из трех компонентов:

1. Упругая деформация - мгновенное изменение толщины, отмеченное четырьмя горизонтальными пунктирными линиями.
2. Вязкоупругая релаксация - постепенное зависящее от времени обратимое изменение толщины.
3. Вязкое течение - постепенное необратимое изменение толщины образца в зависимости от времени.

При снятии нагрузки наблюдается резкое изменение толщины образца (упругая составляющая). Это точно соответствует изменению, которое произошло при приложении силы 1 Н через 15 мин. Чем больше относительная упругая деформация, тем меньше модуль упругости эластомера. За этой начальной деформацией следует период, в течение которого имеет место вязкоупругая релаксация. Эта часть деформации обратима. Оставшаяся деформация (отмечена стрелкой справа на рисунке 3.25) соответствует вязкому течению. Это разница между начальной толщиной образца (жирная пунктирная линия) и толщиной образца в конце эксперимента.

Как видно на рисунке 3.25, образец невулканизированного SBR0 показывает наибольшую упругую деформацию, в то время как деформация образцов вулканизированного SBR 1-3 постепенно уменьшается. Чем выше степень сшивки, тем меньше упругая деформация и больше модуль упругости. Невулканизированный образец SBR0 также показывает самую высокую степень вязкоупругой релаксации, в то время как релаксация образцов сшитого SBR гораздо менее выражена.

Образец SBR0 также показывает наибольшую составляющую деформации. Однако сегмент восстановления ползучести должен быть значительно длиннее, чтобы наблюдать полное восстановление, потому что кривая все еще медленно растет даже через 120 минут после снятия силы. Образцы SBR1 и SBR2 все еще демонстрируют определенную вязкую текучесть, тогда как в образце SBR3 этот компонент деформации практически не наблюдается из-за высокой степени сшивки.

Ход работы

- 1) Получите и измерьте толщину двух полимерных образцов сшитых полиакрилатов.
- 2) Запустите измерение изотермической ползучести и восстановления, составив температурную программу:, учитывающую следующие требования:
 - a) Образцы выдерживаются изотермически при 30 ° С на протяжении всего эксперимента;
 - b) Сила 0,01 Н прикладывалась в течение 5 мин,
 - c) затем 1 Н в течение 30 мин и,
 - d) наконец, 0,01 Н в течение 60 мин.
- 3) Постройте кривые ползучести и восстановления для двух образцов на одном графике (деформация (%)-время (мин)).
- 4) Определите процент вязкоупругой деформации и деформации вязкого течения для двух образцов.
- 5) Какой из образцов обладает наибольшей сшивкой? Как это проявляется на графиках ползучести и восстановления?

Контрольные вопросы

- 1) Из каких компонентов состоит деформация?
- 2) Какой вид деформации будет преобладать у сшитых полимеров по сравнению с несшитыми полимерами?
- 3) Чем отличаются эластомеры от пластичных полимеров?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1) Principles and Applications of Thermal Analysis / edited by Paul Gabbott. – 1st ed. 2008, Blackwell Publishing Ltd. p. 484.
- 2) Long Cheng, Wen Li, Yifan Li, Yue Yang, Yanchun Li, Yi Cheng, Dongming Song. Thermal analysis and decomposition kinetics of the dehydration of copper sulfate pentahydrate Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2019, 135, 2697–2703. [https://doi.org/10.1007/s10973-018-7595-y\(0123456789\)](https://doi.org/10.1007/s10973-018-7595-y(0123456789)).
- 3) Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials1 Copyright © ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. ASTM-D790-03
- 4) Kenneth A. Jackson Kinetic Processes Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials 2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim p.426.
- 5) Rui Zhang, Xianru He, Qian Chen, Lingyao Meng. Non-Isothermal Crystallization Behaviors of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer and Ethylene Vinyl Acetate Copolymer-Graft-Maleic Anhydride, Journal of Macromolecular Science, Part B, 2015, 54, 12, 1515-1531, DOI: 10.1080/00222348.2015.1103394.
- 6) Kissinger, H.E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. J. Res. Natl. Bur. Stand. (US) 1956, 57, 217–221.
- 7) Takhor, R.L. Advances in nucleation and crystallization of glasses; Columbus, OH: American Ceramics Society, 1971, 166–172.
- 8) Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications, Edited by Joseph D. Menczel and R. Bruce Prime 2009 by John Wiley & Sons, Inc.
- 9) Fugen Daver, Mladenko Kajtaz, Milan Brandt and R. A. Shanks Creep and Recovery Behaviour of Polyolefin-Rubber Nanocomposites Developed for Additive Manufacturing Polymers 2016, 8, 437; doi:10.3390/polym8120437
- 10) Zaouali R., Msahli S. And Sakli F. A nonlinear viscoelastic model for describing fabric wrinkle recovery behavior. International journal of applied research on textile, 2014. Vol. 2, Issue 2, pp 22-32.

Вера Евгеньевна Ситникова
Алина Александровна Пономарева
Майя Валерьевна Успенская

МЕТОДЫ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.
ПРАКТИКУМ

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверский пр., 49