

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

О.Т. Шипина, В.К. Мингазова,
В.А. Петров, А.В. Косточко

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ИЗУЧЕНИИ ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2014

УДК 678.1:543.226(075)
ББК 24.7:24я7

Шипина О.Т.

Термический анализ в изучении полимеров: учебное пособие/
О.Т. Шипина, В.К. Мингазова, В.А. Петров, А.В. Косточко. – М-во
образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: Изд-
во КНИТУ, 2014. – 99 с.

ISBN 978-5-7882-1538-9

Рассмотрены методы термического анализа, даны основные понятия термодинамики, используемые в калориметрии и наблюдаемые в полимерах физических и химических переходов. Приведены: описание дифференциального сканирующего калориметра DSC823^e шведской фирмы METTLER TOLEDO, методика выполнения и обработка результатов экспериментов на примерах различных полимерных материалов и высокоэнергетических веществ.

Предназначено для студентов, обучающихся по специальностям 240501, 240702, а также для научных работников и преподавателей, работающих в области химической технологии.

Подготовлено на кафедре «Химическая технология высокомолекулярных соединений».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: д-р техн. наук, проф. каф. «Материаловедение, сварка и структурообразующие технологии»
КНИТУ им. А.Н. Туполева *Э.Р. Галимов*
канд. техн. наук, доц. каф. прикладной математики и информатики КНИТУ им. А.Н. Туполева
С.А. Ляшева

ISBN 978-5-7882-1538-9

© Шипина О.Т., Мингазова В.К.,
Петров В.А., Косточко А.В., 2014

© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2014

ВВЕДЕНИЕ

Термические методы анализа служат для исследования химических реакций, фазовых и других физико-химических превращений, происходящих под влиянием тепла в химических соединениях или, в случае многокомпонентных систем, между отдельными соединениями. Термические процессы, будь то химические реакции, изменение состояния вещества или его фазы превращения, сопровождаются всегда более или менее значительным изменением внутреннего теплосодержания системы. Превращение влечет за собой поглощение (эндо-), либо выделение тепла (экзо-). Эти тепловые эффекты могут быть обнаружены различными методами термического анализа.

В данном пособии приведено описание основных методов термического анализа – дифференциально-термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Представлены основные понятия термодинамики, используемые в калориметрии, понятия о функции состояния, равновесии и балансе теплового потока. В отдельной главе широко даны понятия о физических переходах и химических превращениях в полимерах, происходящих в результате их нагрева (кристаллизация полимеров, температура стеклования, плавления, релаксационные процессы, полимеризация и термическая деструкция полимеров). На примере полиолефина, полиамида, насыщенных линейных полиэфиров показана возможность их идентификации с помощью метода термического анализа, и роль молекулярного веса и структуры блок-сополимера в процессе идентификации.

В пособии приведено описание калориметра DSC823° шведской фирмы METTLER TOLEDO, методика выполнения работ на DSC823°, обработка результатов экспериментов с помощью программного пакета STAR°.

В последнем разделе приведены примеры применения метода ДСК при изучении различных веществ, например, при анализе эластомеров, резин и каучуков, а также жидких кристаллов.

Пособие содержит приложения, в которых представлены публикации зарубежных исследователей по изучению растительных масел, лекарственных препаратов и пламегасящих добавок методом ДСК.

Содержащийся в пособии материал направлен на формирование у студентов, аспирантов и всех тех, кто интересуется вопросами физикохимии, представлений о влиянии повышенных температур на структуру и свойства полимерных материалов.

1. МЕТОДЫ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Методы термического анализа (ТА) обычно охватывают все изменения состояния образца при ступенчатом или непрерывном изменении температуры в пространстве вокруг образца. Однако наиболее часто термином «термический анализ» обозначают лишь процесс снятия данных при непрерывном линейном изменении температуры образца, который иногда называют также динамическим термическим анализом. В этом случае термический анализ – действительно анализ, так как позволяет идентифицировать физико-химические превращения на основании наблюдаемых эффектов при изменении температуры по данному закону.

Здесь следует вспомнить общее значение терминов «статический» и «динамический». С помощью этих терминов характеризуются не только температурные условия образца, но и состояние окружающей его среды.

В то время, как при химическом анализе информацию о составе образца получают на основе закона сохранения массы по расходу химических реагентов, воздействующих на образец, при термическом анализе происходит обмен тепловой энергией между образцом и его окружением, и полученные кривые термического анализа, регистрирующие соответствующие тепловые эффекты, интерпретируют на основе определенных (термодинамических) правил. Схема, приведенная на рис. 1, еще раз доказывает правомочность применения термина «анализ» к таким термофизическим экспериментам.

С помощью основных методов ТА фиксируются изменения состояния образца путем измерения одного из свойств образца (или окружающей его среды).

Измеряемый физический параметр есть изменение некоторого свойства образца или его окружения как функции времени (или температуры) независимо от типа датчика, подающего количественную информацию об этом свойстве.

В дифференциальных методах ТА измеряется разностный параметр для состояния исследуемого образца и эталона.

Совмещенные методы термического анализа позволяют определять два или более физических параметра на одном образце. Определение параметра для образца и эталона и разности между этими параметрами не считается совмещенным методом.

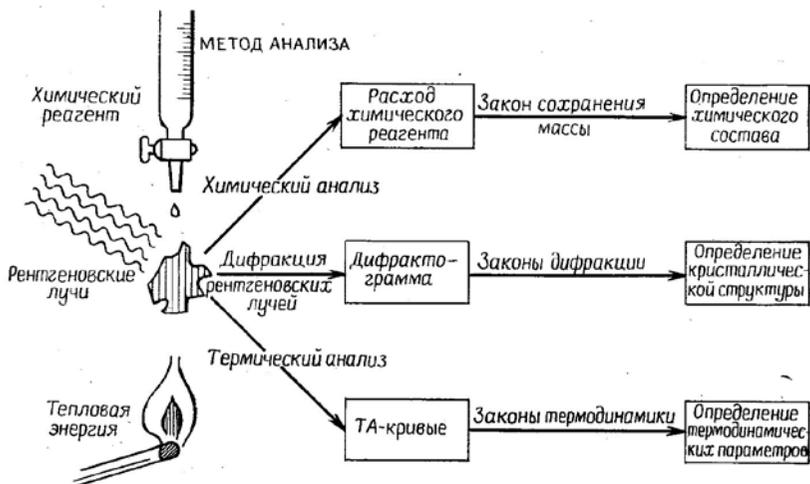


Рис. 1. Различные рабочие операции при выполнении исследования несколькими методами

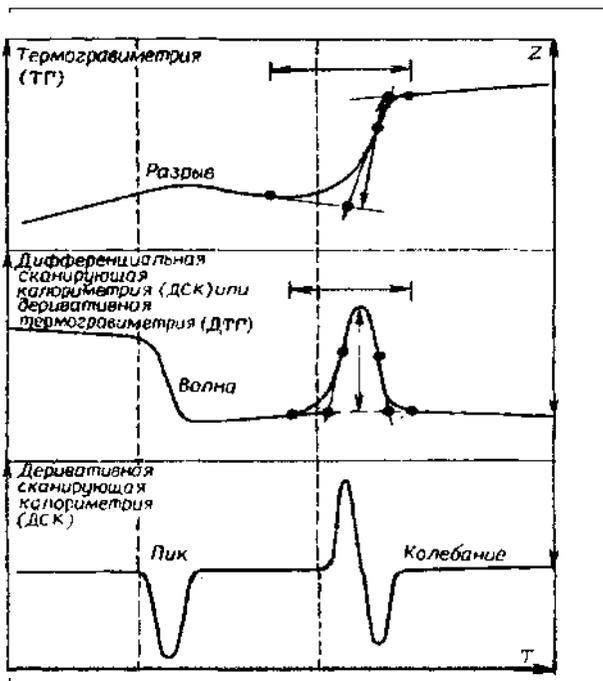


Рис. 2. Типичная форма ТА-кривой различных методов

Дополнительные методы ТА – это методы, при которых во время измерения используется не один образец.

Комплексные совмещенные методы включают два или более метода ТА с использованием одного и того же образца, когда два прибора связаны через интерфейс (соединение частей установки, например, детектора ДТА и масс-спектрометра).

Прерывные методы ТА обычно включают применение двух и более совмещенных методов на одном и том же образце, причем отбор пробы для второго метода – периодический (в газовой хроматографии).

Под кривой ТА обычно понимают запись зависимости измененного параметра от времени (или температуры) – рис. 2.

1.1. Классификация основных методов термического анализа и типы калориметров

Существует следующая система классификации основных методов термического анализа:

- методы, основанные на изменении содержания летучих компонентов в образце;

- методы, основанные на изменении тепловых свойств образца (таких, как T , C_p , ΔH);

- методы, основанные на изменении других термодинамических свойств образца;

- методы, основанные на изменении потока (например, теплового потока или концентрации компонента) через слой образца;

- методы, фиксирующие структурные изменения, среди которых иногда выделяют особую группу, как описано ниже;

- методы, основанные на изменении структурных параметров образца, когда его текущее состояние выражается функциональной зависимостью (например, спектром в рентгеновском анализе или спектроскопии).

Теплоемкость (C_p) и теплопроводность (Λ) – основные характеристики калориметрических систем. Калориметрическое уравнение

$$Q = C_p \cdot T_B + \Lambda \cdot (T_B - T_J),$$

которое иногда называют уравнением Тиана, может служить рациональной основой для классификации калориметрических методов исследования, как показано в табл. 1, в предположении идеальных условий эксперимента (трудно достижимых практически). С помощью этого уравнения можно проводить оценку весьма разнообразных калориметрических измерений.

Классификация калориметрических методов исследования

Тип калориметра	Соотношение между T_B и T_J	Некоторые полезные соотношения
Диатермический	$T_B \neq T_J$	$Q/C_p = d(T_B \cdot T_J) \cdot dt + (\Lambda/C_p) \cdot (T_B - T_J)$
Изодиатермический (с постоянной температурой блока)	$T_B - T_J = \text{const}$	$d(T_B - T_J) = 0$ ($dT_B = 0$ и $dQ = 0$)
Адиатермический	$T_B \neq T_J$	$dT_B = (Q/C_p) \cdot dt, \Lambda = 0$
Изотермический	$T_B = T_J = \text{const}$	$dT_B = dT_J = 0$
Изопериболический	$(T_B - T_J) \rightarrow 0$	$dT_J = 0$
Адиабатический	$T_B = T_J$	$dT_B = (Q/C_p) \cdot dt, \Lambda \neq 0$

Наиболее распространенным типом приборов для определения тепловых свойств систем является *диатермический* калориметр. Тепловые изменения в образце фиксируются по разности температур между блоком и оболочкой. Характерная особенность таких калориметров – появление тепловых потерь, которые пропорциональны разности температур ($T_B - T_J$) и происходят на протяжении всего времени проведения эксперимента. Это приводит к весьма сложным методам оценки результатов, что можно считать «платой» за относительно простую конструкцию прибора. Но все же главным условием успешного измерения является точность определения температуры.

Для *изодиатермических* калориметров характерна постоянная разность температур между блоком и оболочкой, что приводит к постоянным величинам тепловых потерь, которые могут быть скомпенсированы от внешнего источника тепла.

Изменение количества теплоты образца определяется по энергии, поступающей от этого источника. Если температура блока поддерживается постоянной, прибор часто называют калориметром постоянного теплового потока. Для малых или средних Q тепловые потери можно уменьшить до минимума ($\Lambda \rightarrow 0$) путем изменения конструкции прибора. Такие калориметры называются *адиатермическими*.

В *адиабатических* калориметрах тепловые потери отсутствуют, так как блок и оболочка находятся при одинаковой температуре. Адиабатические условия весьма сложно создавать при высоких тем-

пературах и быстром тепловыделении. При низких температурах создание адиабатических условий достигается использованием в качестве оболочки сосуда Дьюара. Наименьший теплообмен между блоком и оболочкой достигается при условии устранения различий в температурах между ними с помощью электронного регулирования, которое, однако, требует использования сложных устройств. По этой причине и сами калориметры – весьма сложные приборы. У «настоящих» адиабатических калориметров температура оболочки поддерживается равной температуре блока, а тепловой датчик встроен в оболочку. У «компенсационных» – *квазиадиабатических* калориметров температура блока поддерживается равной температуре оболочки, а внешний источник компенсации теплового потока обычно находится вблизи образца.

У *изотермических* калориметров блок и оболочка находятся при одинаковой и постоянной температуре в течение всего эксперимента. Тепловые изменения, происходящие с образцом, компенсируются соответствующим образом, и температура блока остается постоянной. Если тепло компенсируется за счет фазового превращения, происходящего с материалом сосуда, в котором находится калориметрический блок, то такие калориметры называются трансформационными.

Квазиизотермические калориметры представляют собой приборы с тепловой компенсацией, осуществляемой одним из следующих способов: применением электрического микронагревателя, переносом тепла с помощью потока жидкости, теплообменом через систему термопар или с помощью эффекта Пельтье. У квазиизотермических калориметров устройства, в которых протекают тепловые явления, настолько малы, что перепадами температур в исследуемой системе можно пренебречь, что также является классификационным признаком.

Изопериболические калориметры составляют особую группу. Эти калориметры работают как адиабатические с изотермической оболочкой. При этом разность температур ($T_B - T_J$) чаще всего не превышает 3 К, а разделение блока и оболочки вакуумным или воздушным промежутком должно обеспечить теплообмен в соответствии с законом Ньютона.

Метод, в котором теплообмен осуществляется через систему термопар, часто называют калориметрией Тиана–Кальве.

1.2. Методы дифференциальной сканирующей калориметрии и дифференциального термического анализа

Методы дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии используются для решения чрезвычайно широкого ряда проблем, касающихся структуры и свойств полимеров:

- исследования физических переходов в полимерах и реакций полимерных соединений;
- изучения влияния кислорода, действия ультрафиолетовых лучей и других видов излучения;
- качественного контроля за химическими процессами многих типов полимеров;
- установления определенного режима отверждения;
- оценки эффективности катализатора для определенного типа смол и прочее;
- изучения кинетики кристаллизации полимеров с низкой степенью кристалличности или содержащих мелкие кристаллы;
- исследования многих типов химических реакций полимеров.

ДТА – метод измерения разности температур исследуемого и стандартного веществ в зависимости от времени или температуры при нагревании или охлаждении их с заданной скоростью в идентичных температурных условиях.

ДСК – метод регистрации энергии, которая требуется для установления нулевой разности температур между исследуемым и стандартным веществом, в зависимости от времени или температуры при нагревании или охлаждении с заданной скоростью в идентичных температурных условиях.

Данные ДТА или ДСК выражаются в виде зависимости от времени или температуры при постоянной скорости нагревания. На ординате при ДТА откладывается ΔT (разность температур исследуемого и стандартного веществ), при ДСК – $\partial\Delta Q/\partial t$ (разность энергий между ячейками с исследуемым образцом и эталоном).

На рис. 3 приведены типичные кривые ДТА и ДСК, отражающие многие из наблюдаемых явлений.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии впервые был применен Л.Эйродом [1, 2], который использовал двойной калориметр, в дальнейшем усовершенствованный О.Нейлом [3, 4], П.Л. Приваловым и др. [5].