Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Кафедра «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств»

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Методические указания к лабораторным занятиям
по дисциплине Б.1.3.5.1 «Методы исследования структуры и свойств полимеров»
для студентов направлений

18.03.01 «Химическая технология»

Энгельс 2025

Цель работы: ознакомить студентов с поведением полимеров при воздействии повышенных температур и влиянию повышенных температур на структуру и свойства полимерных материалов.

ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

Термический анализ полимеров

Термический анализ применяется для исследования процессов, происходящих в индивидуальных веществах или многокомпонентных системах при нагревании или охлаждении и сопровождающихся изменением внутреннего теплосодержания системы. Термический анализ объединяет группу методов, отличающихся аппаратурным оформлением и измеряемой характеристикой. Если измеряется температура образца, метод называется термографией, масса образца – термогравиметрией, количество выделившегося тепла – калориметрией, объем – дилатометрией и т.д.

Дифференциально-термический анализ

При термографическом анализе регистрируемой характеристикой вещества является температура T как функция времени τ. При этом записывается термограмма в координатах T - τ (абсолютная схема эксперимента). Наиболее ценную информацию получают методом дифференциально-термического анализа (ДТА), при котором измеряется разность температур ΔT исследуемого образца и инертного эталона (рис. 1). В качестве эталона используют вещество, не претерпевающее термических превращений в данном температурном интервале. Термограмма записывается в координатах ΔT - τ (дифференциальная схема эксперимента). На рис. 2 представлена схематическая кривая ДТА полимера, охватывающая всю температурную область существования полимера. Пики, расположенные над основной (базовой) линией, обычно соответствуют экзотермическим процессам (кристаллизация, окисление), а пики под основной (базовой) линией – эндотермическим (плавление, деструкция), для стеклования характерен перегиб на кривой ДТА.

Превращения, происходящие в полимерах при изменении температуры, можно разделить на две группы – физические и химические.

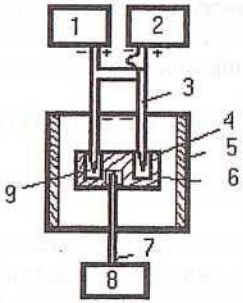

Рис. 1. Схема прибора для дифференциально-термического анализа: 1 – регистратор разности температур; 2 – регистратор температуры образца; 3 – комбинированная термопара; 4 – блок дли исследуемого образца и инертного вещества; 5 – печь; 6 – ячейка с исследуемым образцом; 7 – термопара; 8 – программный регулятор нагрева печи; 9 – ячейка с инертным веществом

Рис. 2. Схематическая кривая дифференциально-термического анализа полимера

Физические превращения. Физические переходы в полимерах, изучаемые методом ДТА, по мере повышения температуры располагаются в следующем порядке: стеклование, «холодная» кристаллизация, переходы типа кристалл – кристалл, кристаллизация из расплава, плавление. Стеклование, не являясь фазовым переходом, характеризуется постепенным изменением теплоемкости с температурой. На кривых ДТА это отражается отклонением от базовой линии в сторону ступенчатого уменьшения ΔT. За температуру стеклования обычно принимают начало этого отклонения.

Кристаллизация полимеров обычно сопровождается выделением скрытой теплоты, что на термограммах обозначается экзотермическими пиками (в том случае, если скорость кристаллизации выше скорости ох-

лаждения или нагревания). Площади под пиками соответствуют теплоте фазовых превращений и по абсолютной величине одинаковы для кристаллизации и плавления. Однако отсутствие экзотермических пиков на термограммах не является доказательством того, что кристаллизации не происходит, поскольку она может осуществляться очень медленно. Характерными точками пика являются температуры его начала, максимума и окончания. Некоторые полимеры (например, полиэфиры, полиуретаны) могут кристаллизоваться при нагревании при температурах значительно ниже температуры плавления, но выше их температуры стеклования. Это называется «холодной» кристаллизацией. При этом происходит упорядочение близлежащих соседних звеньев в аморфных областях, не сопровождающееся перестройкой в расположении молекул. Экзотермический пик «холодной» кристаллизации предшествует эндотермическому пику плавления полимера.

Особенно часто с помощью ДТА исследуют процесс плавления полимеров, т. е. переход из кристаллического состояния в аморфное. Из-за дефектности кристаллической структуры полимеров эндотермический пик плавления находится в температурном интервале, ширина которого обусловлена неоднородностью макромолекул по молекулярной массе и особенностью структуры полимеров (степенью кристалличности, размером и типом надмолекулярных образований). Начало плавления определяют по началу резкого отклонения кривой ДТА от базовой линии (рис. 2), а за температуру плавления принимают температуру, соответствующую максимуму пика. Для многих полимеров характерно наличие на кривой ДТА в области плавления не одного, а двух или нескольких пиков. Это объясняется существованием в полимерах кристаллитов различной степени совершенства, а также полиморфизмом полимера, т. е. его способностью существовать в нескольких кристаллических модификациях. По площадям пиков плавления можно определить теплоты плавления, предварительно прокалибровав прибор по веществу с известной теплотой:

$$\Delta H = \Delta H_{ЭТ} A m_{ЭТ} / (A_{ЭТ} m), \qquad (1)$$

где ΔH – теплота плавления полимера, Дж/г; $\Delta H_{ЭТ}$ – теплота плавления эталона, Дж/г; m и $m_{ЭТ}$ – масса образца полимера и эталона, г; A и $A_{ЭТ}$ – площади пиков полимера и эталонного вещества.

Например, для расчета истинных теплот плавления полиэтилена прибор калибруют по бензойной кислоте, теплота плавления которой 142,4 Дж/г.

Если известна теплота плавления ΔH^* полностью закристаллизованного полимера, то степень кристалличности α можно определить по уравнению:

$$\alpha = (\Delta H / \Delta H^*) \cdot 100. \qquad (2)$$

В качестве ΔH* для полиэтилена принята теплота плавления кристаллического дотриаконтана $C_{32}H_{66}$, равная 271,3 Дж/г.

Химические превращения. С помощью ДТА можно изучать процессы получения полимеров, определять оптимальные условия реакции, исследовать влияние состава на их скорость и др. и химические превращения полимеров. Например, можно определить оптимальные условия вулканизации каучуков, отверждения эпоксидных смол, охарактеризовать способность полимера к окислению. Кроме того, ДТА широко применяют для оценки термостабильности и термодеструкции полимеров.

Более детальные сведения о термическом поведении полимеров дает совмещение ДТА с другими методами исследования: измерением электропроводности, термогравиметрией, термомеханическим методом, газовой хроматографией.

Существует много приборов для проведения ДТА (дифференциальных термографов), отличающихся устройством нагревательных элементов, регистрирующих приборов и т. п. Однако принцип действия всех этих приборов в общем один и тот же (см. рис. 1).

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Некоторые химические процессы, протекающие в веществе при нагревании, сопровождаются изменением его массы (термоокисление, деструкция и др.). Поэтому метод ДТА может быть существенно дополнен применением термогравиметрического анализа (ТГА), сущность которого заключается в оценке изменения массы полимера в зависимости от температуры. Разновидностями ТГА являются: а) изотермическая (или статическая) термогравиметрия (ТГ), когда массу образца измеряют во времени при постоянной температуре; б) квазистатическая (или ступенчатая), когда образец выдерживают при какой-либо температуре до постоянного значения массы с последующим ступенчатым повышением температуры образца; в) динамическая, когда измеряют массу образца при непрерывном нагревании с определенной скоростью.

Кривая зависимости изменения массы от температуры называется термогравиметрической кривой или кривой ТГ. По кривой ТГ можно определить термостабильность (термостойкость) полимера. Термостабильность оценивается температурой начала разложения полимера $T_н$, при которой начинается потеря массы и кривая ТГ отклоняется от исходного нулевого значения, а также температурами T_{10}, T_{20}, T_{50}, при которых происходит потеря 10, 20 и 50% массы в одних и тех же условиях эксперимента (скорость нагрева, среда и т. д.). Температура, при которой происходит полное разложение вещества, называется конечной температурой разложения $T_к$.

ДЕРИВАТИВНАЯ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ

Дериватывная термогравиметрия (ДТГ) регистрирует скорость изменения массы вещества во времени. Кривая ДТГ записывается в виде ряда пиков, положение которых совпадает по температурной шкале со ступенями кривой ТГ (рис. 3). С помощью кривых ДТГ можно определить температурные пределы реакции и температуру, соответствующую максимальной скорости реакции. Математической обработкой кривых ТГ и ДТГ можно рассчитать кинетические параметры процесса деструкции вещества: энергию активации E_a и порядок реакции *n*. Предложено несколько методов расчета, из которых наибольшее применение нашли метод Фримена и Кэрола и метод двойного логарифмирования.

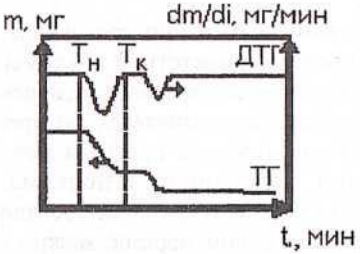

Рис. 3. Типичные кривые ТГ и ДТГ

Метод Фримена и Кэрола. Согласно этому методу для текущей скорости разложения конденсированного вещества ω_T, соответствующей температуре Т, в данный момент времени τ справедливо выражение:

$$\omega_T = -dG/dT = (Z/\beta)e^{E_a/RT}G^n, \qquad (3)$$

где *G* – масса образца, расходуемого в реакции, мг; Т – температура, К; *Z* – предэкспонента в уравнении Аррениуса; β – скорость нагрева, К/мин; R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К).

Если уравнение (3) применить для двух температур при β=const, то после логарифмирования и вычитания одного из другого получаются следующие выражения:

$$\Delta \mathrm{Ig}\ \omega_\tau = n\Delta\ \mathrm{Ig}\ G - (E_a/2{,}303R)\ \Delta\ (1/T) \qquad (4)$$

или

$$\Delta \mathrm{Ig}\ \omega_\tau = n\Delta\ \mathrm{Ig}\ G - (E_a/2{,}303R)\ \Delta\ (1/T), \qquad (5)$$

где $\omega_\tau = \omega_T\beta$. (6)

Таким образом, из одной кривой ТГ могут быть найдены величины E_a и *n*. Для этого необходимо построить зависимости Igω/τ от IgG и Igω/τ

от 1/T. По тангенсу угла наклона первой из них находят порядок реакции *n*, второй —энергию активации $E_a = 2{,}303Rtg\alpha$.

Метод двойного логарифмирования. При постоянной скорости нагревания с учетом того, что термоокислительная деструкция полимеров протекает, как правило, по реакции первого порядка, справедливо уравнение:

$$\ell n[\ell n(G_i / G)] = -\frac{E}{RT} + \ell n[\frac{Z\Delta T}{\beta}], \qquad (7)$$

где $\Delta T = T - T_i$ – постоянная величина; G_i и G – масса образца при температурах T_i и T. Построив графическую зависимость в координатах $\ln[\ln(G_i/G)]$ – 1/T и определив тангенс угла наклона полученной прямой, по уравнению $E_a = tg\alpha RT$ можно рассчитать E_a процесса термодеструкции полимера.

Наиболее распространенным и универсальным прибором для проведения ДТА и ТГА является дериватограф системы Паулик – Эрдей фирмы МОМ (Венгрия). Прибор работает автоматически, запись температурных кривых и убыли массы осуществляется фоторегистрирующим прибором или самописцем. Равномерность прогрева печи обеспечивается программным управлением при скорости подъема температуры 0,5 – 20°С/мин; максимальная температура печи составляет 1200 – 1500 °С. С помощью дериватографа на одном образце можно одновременно определять потерю массы (кривая ТГ), скорость изменения массы (кривая ДТГ), тепловые эффекты (кривая ДТА) и изменение температуры (кривая Т). Типичные кривые, полученные на дериватографе, приведены на рис. 4.

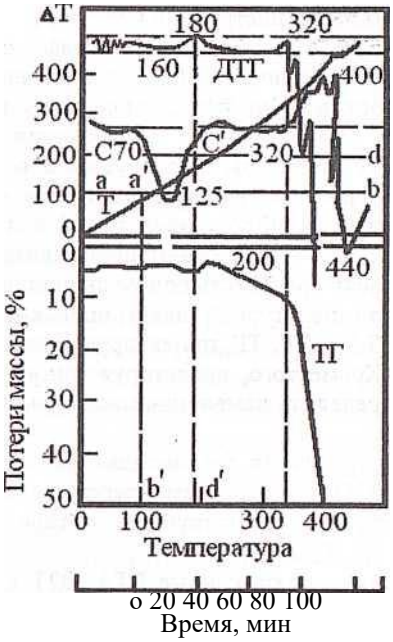

Рис. 4. Дериватограмма полиэтилена: ТГ - термогравиметрическая кривая; ДТГ - кривая дифференциального термогравиметрического анализа; ДТА - кривая дифференциально-термического анализа; Т - кривая изменения температуры

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 1. Определение температур физических и химических превращений полимера.

Цель работы: определить температуры физических и химических превращений полимера (температуры, плавления, стеклования, окисления и деструкции) по кривой ДТА и ТГ.

Образцы и реактивы: образец полиэфира, полиамида или полиолефина.

Приборы и принадлежности: дериватограф, тигли (2 шт.).

Порядок работы: 1) проведение ДТА и ТГА образца полимера на дериватографе; 2) определение по кривым ДТА и ТГ температур физических и химических превращений полимера.

Методика работы. Навеску исследуемого полимера (=0,1 г) помещают в один платиновый тигель, а в другой - такую же навеску эталонного вещества. Оба тигля помещают в дериватограф на тер

мопары, накрывают кварцевым стаканом, опускают печь и образцы подвергают анализу согласно инструкции к прибору.

Обработка результатов. На дериватографе записывают кривые ДТА, ДТГ, ТГ и Т в виде функции определяемой величины от времени (рис. 4). Для их обработки осуществляют перевод в кривые зависимости от температуры. Это осуществляется при помощи кривой Т, показывающей изменение температуры исследуемого образца от времени. Для нанесения на ось абсцисс температурной шкалы через точки пересечения горизонтальных калибровочных линий температуры (ab, cd...) и кривой *Т* (точки *a', Ъ', c'...)* опускают перпендикуляры *(a'b', c'd' . . .)* на ось абсцисс и наносят соответствующие значения температур. На основании полученной температурной шкалы определяют температуры переходов на кривых ДТА, ДТГ, ТГ, проектируя характерные точки перегибов на ось абсцисс. Кроме того, проектируя минимумы кривой ДТГ на кривую ТГ, можно определить изменение массы, вызванное какими-либо переходами.

Потерю массы образцы (в %) находят на кривой ТГ, пользуясь штриховальной сеткой. Определяют температуру начала термодеструкции $Т_н$, а также температуры, соответствующие потере 10, 20 и 50% массы образца полимера - $Т_{)о}$, $Т_2о$ и $Г_{50}$.

Задание. Проанализировать кривые ДТА, ДТГ и ТГ и объяснить изменения, происходящие при нагревании исследуемого образца полимера.

Работа 2. Определение теплоты плавления и степени кристалличности полиэтилена.

Цель работы: провести ДТА полиэтилена и определить его теплоту плавления и степень кристалличности.

Образцы и реактивы: полиэтилен низкой и высокой плотности.

Приборы и принадлежности: дериватограф, тигли (2 шт.).

Порядок работы. 1) проведение ДТА образцов полиэтилена низкой и высокой плотности на дериватографе; 2) определение теплоты плавления полимеров и их степени кристалличности.

Методика работы. В тигли помещают навески исследуемых полимеров и эталона (по 0,1 г) и анализируют на дериватографе согласно инструкции к прибору. Экспериментальные кривые обрабатывают так же, как в работе 1.

По кривым ДТА определяют температуры плавления исследуемых образцов и по уравнению (1) определяют теплоты плавления по отношению к бензойной кислоте. Затем рассчитывают степень кристалличности полимеров по уравнению (2).

Задание. Объяснить различие в степени кристалличности образцов полиэтилена низкой и высокой плотности.

ю

Работа 3. Оценка влияния стабилизатора на термостойкость полиэтилена.

Цель работы: провести ДТА и ТГА полиэтилена и оценить влияние стабилизаторов на его термостойкость.

Образцы и реактивы: полиэтилен низкой плотности, стабилизированный и нестабилизированный.

Приборы и принадлежности: дериватограф, тигли (2 шт.).

Порядок работы: 1) проведение ДТА и ТГА образцов полиэтилена низкой плотности; 2) расчет энергии активации E_a процесса деструкции и порядка реакции.

Методика работы. Навески исследуемых полимеров и эталона (по 0,1 г) помещают в тигли и анализируют на дериватографе согласно инструкции к прибору. Полученные кривые обрабатывают так же, как в работе 1. Затем по кривым ДТА определяют температуры плавления образцов полиэтилена, начала окисления и деструкции; на кривых ТГ отмечают температуру начала термодеструкции $T_н$, а также температуры, соответствующие потере 10, 20 и 50% массы исследуемых полимеров – T_{10}, T_{20}, T_{50}.

Обработка результатов. Расчет энергии активации E_a термодеструкции может быть произведен двумя методами.

1. *Метод Фримена и Кэрола.* На крутом участке кривой ТГ отмечают несколько точек (рис. 5), определяют в каждой точке убыль массы G_i и рассчитывают температурные скорости разложения ω_{Ti}. Скорость разложения в каждой точке кривой ТГ равна тангенсу угла наклона касательной к кривой в этой точке, т. е. для точки 1 (рис. 5) $\omega_T = tg\alpha = BC / AB = \Delta G_T / \Delta T$.

По уравнению (6) рассчитывают $\omega_{\tau 1}$, определяют $\lg\omega_{\tau 1}$ и результаты вносят в табл. 1. Аналогично рассчитывают $\lg\omega_{\tau 1}$ для других точек кривой ТГ.

По полученным данным строят логарифмическую зависимость lg= *f*lgG и полулогарифмическую $\lg\omega_\tau = f(1/T)$. Из полулогарифмической зависимости определяют тангенс угла наклона этой прямой tgα: $tg\alpha = \Delta\lg\omega_\tau / \Delta(1/T)$.

Из уравнения (5) следует, что $E_a = 2{,}303R tg\alpha = (19{,}139/1000)\ tg\alpha$ кДж/(моль·К) [R=8,31 кДж/(моль ·К].

Из логарифмической зависимости по тангенсу угла наклона прямой tgα' можно определить порядок реакции *n*: $n = tg\alpha' - \Delta\lg\omega_\tau / \Delta\lg G$.

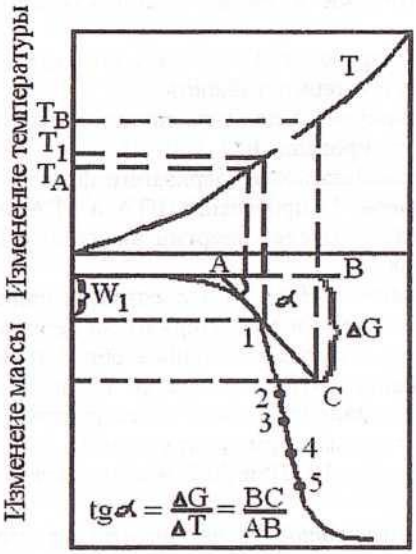

Рис. 5. Графическое определение скорости разложения полимера

Таблица 1

Форма записи результатов

№ п/п	T, K	ΔG_i, %	$(1/T)\cdot 10^3$, K^{-1}	ω_{Ti}	$\omega_{\tau i}=\omega_{Ti}\beta$	$lg\omega_{\tau i}$	lgG_i

2. *Метод двойного логарифмирования.* Для расчета E_a па кривой ТГ отмечают температуру начала деструкции и затем через интервал 10°С убыль массы образца ΔG_i при соответствующей температуре Т, находят $\Delta G_i/\Delta G_{i+1}$ и дважды логарифмируют. Полученные данные заносят в табл. 2.

По полученным данным строят прямую в координатах $\ln\ln (G_i/G_{i+i})$ – $(1/T)\cdot 10^3$, определяют тангенс угла наклона этой прямой $tg\alpha$ и по формуле $E_a = Rtg\alpha$ [R = 8,31 кДж/(моль·К)] рассчитывают E_a деструкции исследуемых образцов.

Задание. По значениям E_a процесса деструкции и температуре начала термодеструкции $T_н$ оценить влияние стабилизаторов на термостойкость полиэтилена.

Таблица 2

Форма записи результатов

№ п/п	T, K	G_i, %	G_i/G_{i+1}	$\ln \ln (G_i/G_{i+1})$	$(1/T)\cdot 10^3$, K^{-1}

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какую группу методов определяет термический анализ?
2. В чем сущность дифференциально-термического анализа (ДТА)?
3. Какие физические и фазовые переходы в полимерах можно исследовать методом ДТА?
4. Охарактеризуйте возможности ДТА в исследовании химических превращений полимеров.
5. Какую информацию можно получить в результате термогравиметрического анализа (ТГА) полимеров?
6. Какие разновидности термогравиметрии вы знаете?
7. Каким образом по кривым ДТА можно определить степень кристалличности полимера?
8. Какими температурными характеристиками оценивается термостабильность полимера?

ЛИТЕРАТУРА

1. Термический анализ в изучении полимеров [Электронный ресурс] : учебное пособие / О.Т. Шипина [и др.]. — Электрон.текстовые данные. — Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2014. — 99 с. — 978-5-7882-1538-9. — Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/62010.html
2. Латышенко, К. П. Методы исследований процессов и материалов [Электронный ресурс] : практикум / К. П. Латышенко. — 2-е изд. — Электрон. текстовые данные. — Саратов : Вузовское образование, 2019. — 197 с. — 978-5-4487-0400-0. — Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/79646.html
3. Каныгина, О. Н. Физические методы исследования веществ [Электронный ресурс] : учебное пособие / О. Н. Каныгина, А. Г. Четверикова, В. Л. Бердинский. — Электрон. текстовые данные. — Оренбург : Оренбургский государственный университет, ЭБС АСВ, 2014. — 141 с. — 2227-8397. — Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/33663.html

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Методические указания к лабораторным занятиям