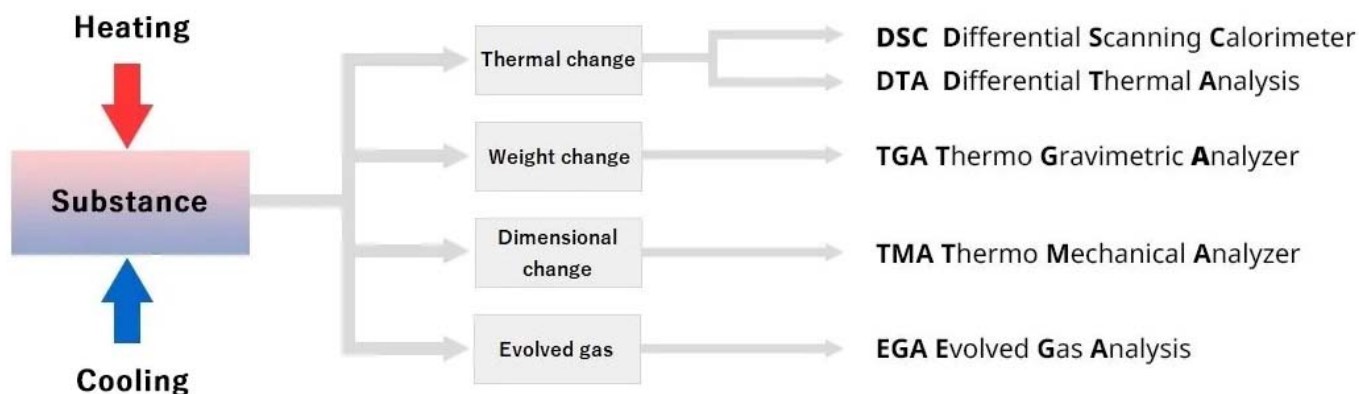


Основы термического анализа

Глава 1: Что такое термический анализ?

Термический анализ — это общий термин, определяющий метод, используемый для анализа времени и температуры, при которых происходят физические изменения при нагревании или охлаждении вещества. Каждый метод определяется в соответствии с типами анализируемых физических изменений. При оценке характеристик материала необходимо использовать разные методики или комбинацию нескольких методик в зависимости от цели.

Определение термического анализа (ICTAC): Изучение взаимосвязи между свойствами образца и его температурой при нагревании или охлаждении образца контролируемым образом. Ссылки: ICTAC (Рекомендации IUPAC 2014 г.)



Измерительные методы для термического анализа физических свойств

Доступны несколько методов измерения. Используемый метод варьируется в зависимости от анализируемых физических свойств. Наиболее часто используемые из них следующие:

Физические свойства	Типы получаемой информации	Методы измерения	Единицы
Калорийность	Температура перехода, переданная теплоемкость, удельная теплоемкость, температура реакции, калорийность реакции, исследование термической истории и т. д.	Дифференциальная сканирующая калориметрия ДСК	мВт(=Дж/с)
Температура	Температура перехода, температура реакции и т.д.	Дифференциальный термический анализ ДТА	мкВ
масса	Дегидратация, окисление, пиролиз, выпаривание, сублимация и т.д.	Термогравиметрический анализ ТГА	мг
Измерение	Тепловое расширение, термическая усадка, температура стеклования, температура размягчения и т. д.	Термомеханический анализ ТМА	мкм

Каждый метод используется для измерения различных явлений и физических свойств.

Название техник	Применимые продукты Shimadzu	Измерение явлений и физических свойств объектов			
		плавление	стеклянный переход	кристаллизация	реакция (отверждение и полимеризация)
DSC	DSC-60 Plus	√	√	√	√
DTA	DTG-60	√	√	√	√
TG (TGA)	TGA-50	-	-	-	√ ^{*2}
	DTG-60				
TMA	TMA-60	√ ^{*3}	√	-	√

Название техник	Применимые продукты Shimadzu	Измерение явлений и физических свойств объектов				
		Сублимация, испарение, обезвоживание	Пиролиз	Тепловое расширение, тепловая усадка	Исследование тепловой истории	Удельная теплоемкость
DSC	DSC-60 Plus	√ *1	√ *1	-	√	√
DTA	DTG-60	√	√	-	√	√
TG (TGA)	TGA-50	√	√	-	-	-
	DTG-60					
TMA	TMA-60	-	-	√	√	-

*1 Поскольку термопара DSC слаба по отношению к агрессивным газам, реакция разложения обычно не измеряется.

*2 Измеряемый объект — это тот, вес которого изменяется в зависимости от реакции.

*3 Распознается как смятение.

Примечание:

DTG представляет собой одновременное измерительное устройство, состоящее из TG и DTA.

DSC может измерять переходы (плавление, стеклование, кристаллизация) и реакции, такие как затвердевание, а также удельную теплоемкость, а также исследовать термическую историю.

Во избежание загрязнения и коррозии устройства DSK обычно не используется для измерений, в которых в результате реакций разложения образуются газы.

TG может измерять явления с изменением веса, такие как сублимация, испарение, обезвоживание и пиролиз.

Проводя одновременное измерение с использованием TG и DTA, можно оценить термическое изменение образца.

TMA может измерять явления с размерными изменениями, такие как стеклование, тепловое расширение, размягчение и изучение термической истории. Плавление обычно измеряют как размягчение, поскольку твердый образец размягчается (течет). Оптимальный режим измерения (расширение, растяжение, введение иглы и т. д.) необходимо выбирать в соответствии с формой образца, типом и целью измерения.

Глава 2: Что такое DSC?

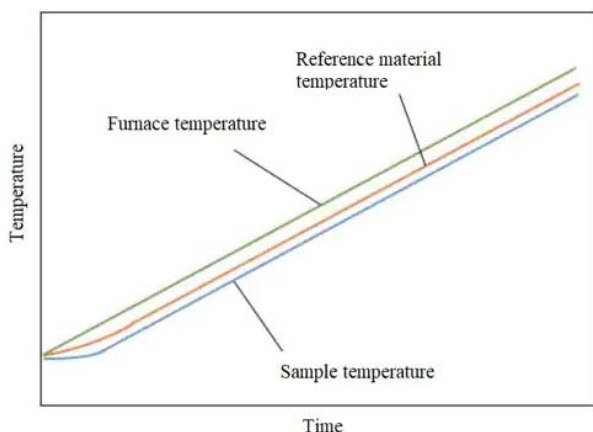
DSC- Дифференциальный сканирующий калориметр

Дифференциальный сканирующий калориметр (DSC) измеряет температуру эталонного материала и образца при изменении температуры образца в соответствии с программой, а затем измеряет количество тепла по разности температур.

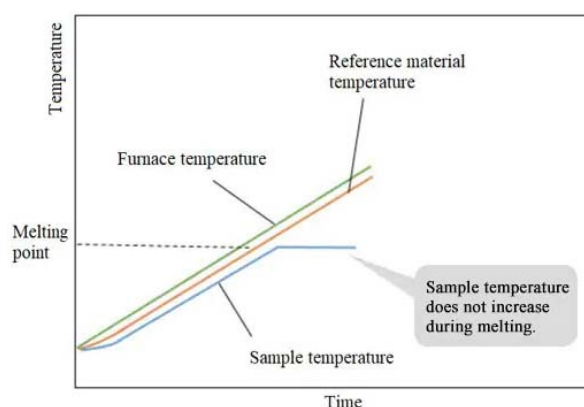
Получаемые данные: Плавление, стеклование, кристаллизация, реакция отверждения, исследование термической истории, удельная теплоемкость

Принцип DSC

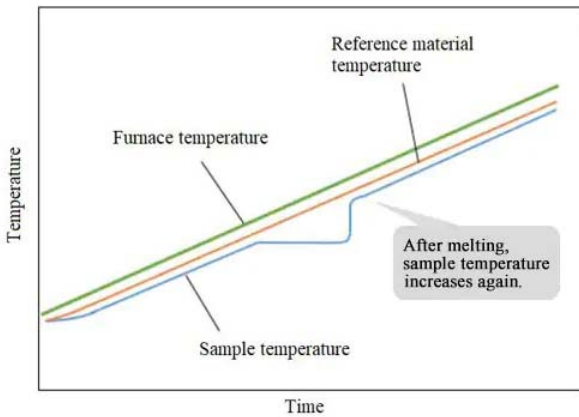
1. При нагреве печи образец и эталонный материал нагреваются немного медленнее, чем температура печи.



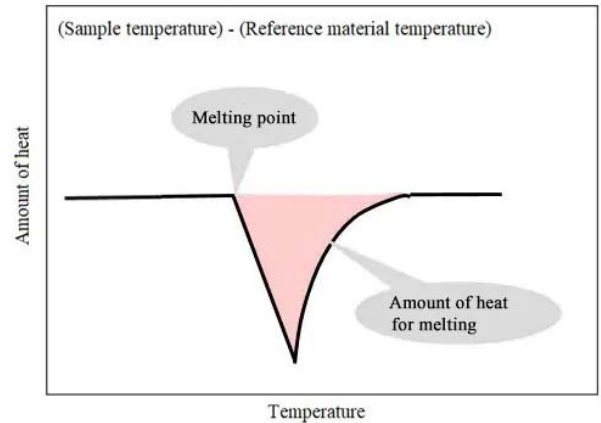
2. Когда образец начинает плавиться, температура образца перестает повышаться (из-за тепла, используемого для плавления). Однако температура эталонного материала увеличивается.



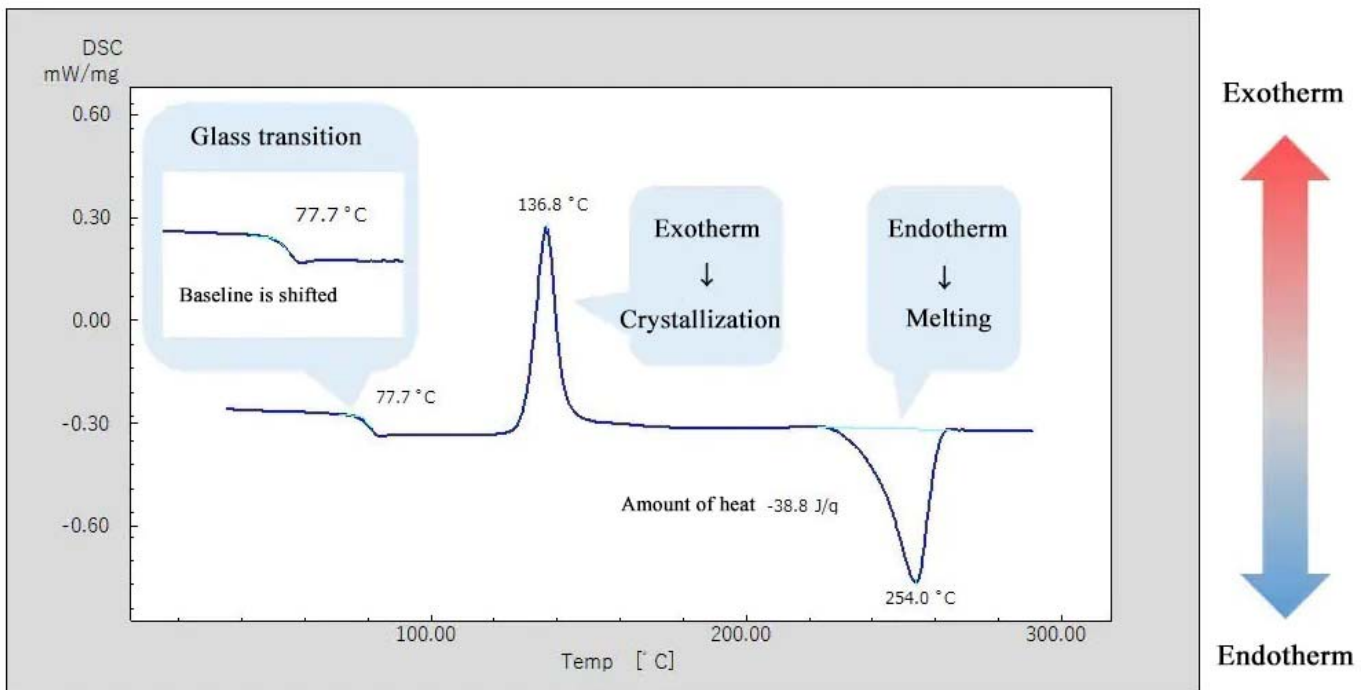
3. После плавления температура образца снова повышается вслед за температурой печи.



4. (Температура образца) - (Температура эталонного материала) соответствует сигналам ДСК.



Пример данных DSC



Кривые DSC ПЭТ (макромолекула)

Известно, что термические и механические свойства макромолекулярных материалов изменяются в зависимости от термической предыстории различных образцов.

Выше показан результат измерения ПЭТ, макромолекулы, после нагревания и закалки.

Кривая DSC показывает смещение базовой линии около 77°C, что указывает на «переход в стеклообразное состояние». Также наблюдается экзотермический пик около 130°C, что указывает на экзотермическую реакцию, вызванную кристаллизацией. Эндотермический пик, наблюдаемый при температуре около 250°C, относится к эндотермической реакции «плавления». Наблюдали кристаллизацию после стеклования и последующее плавление, что указывало на то, что образец находился в аморфном состоянии с небольшой кристаллизацией при закалке после нагревания.

По этой причине термическая предыстория материалов может быть подтверждена измерением с помощью DSC (дифференциального сканирующего калориметра).

Глава 3: Типы термогравиметрических анализаторов (TGA)

Существует три типа термогравиметрических анализаторов: подвесная система, система с верхней загрузкой и горизонтальная система.

Структура и особенности

Подвесная система	Система с верхней загрузкой	Горизонтальная система
Образец подвешивается к анализатору.	Образец помещается над анализатором.	Образец помещается на край анализатора.
<ul style="list-style-type: none"> - Высокочувствительная термогравиметрия; - Широкий диапазон измеряемых объемов проб; - Одновременное измерение TG-DTA и TG-DSC невозможно. 	<ul style="list-style-type: none"> - Возможно прямое измерение температуры образца; - Могут применяться в качестве одновременных измерителей TG-DTA и TG-DSC. 	

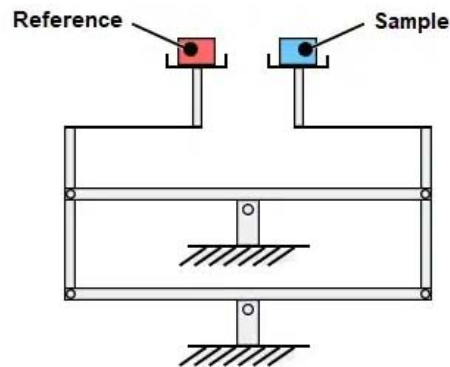
Как правило, базовые линии дрейфуют в анализе ТГ, когда температура колеблется из-за изменений плавучести и конвекции при нагревании. (Сигналы веса изменяются, даже если количество образца внешне не меняется.) Чтобы избежать дрейфа базовой линии, в каждой системе часто используются анализаторы с дифференциальной структурой.

Что такое дифференциальная структура?

Пример дифференциального термического анализатора DTG-60 с системой верхней загрузки

На следующем изображении показана структура дифференциального анализатора с верхней загрузкой.

Как показано на изображении, когда образец и эталон помещаются на лотки для образцов (датчики температуры), расположенные по обеим сторонам балки и нагреваемые, разница в весе между образцом и эталоном определяется как сигнал. Поскольку к ним в равной степени применяются плавучесть и конвекция, сила компенсируется, чтобы устранить дрейф базовой линии.



Пример дифференциального термического анализатора DTG-60 с системой верхней загрузки


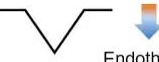


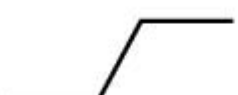
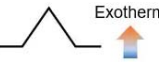
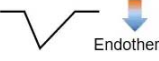


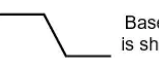
Глава 4: Что такое TG-DTA?

Одновременная термогравиметрия и дифференциальный термический анализ.

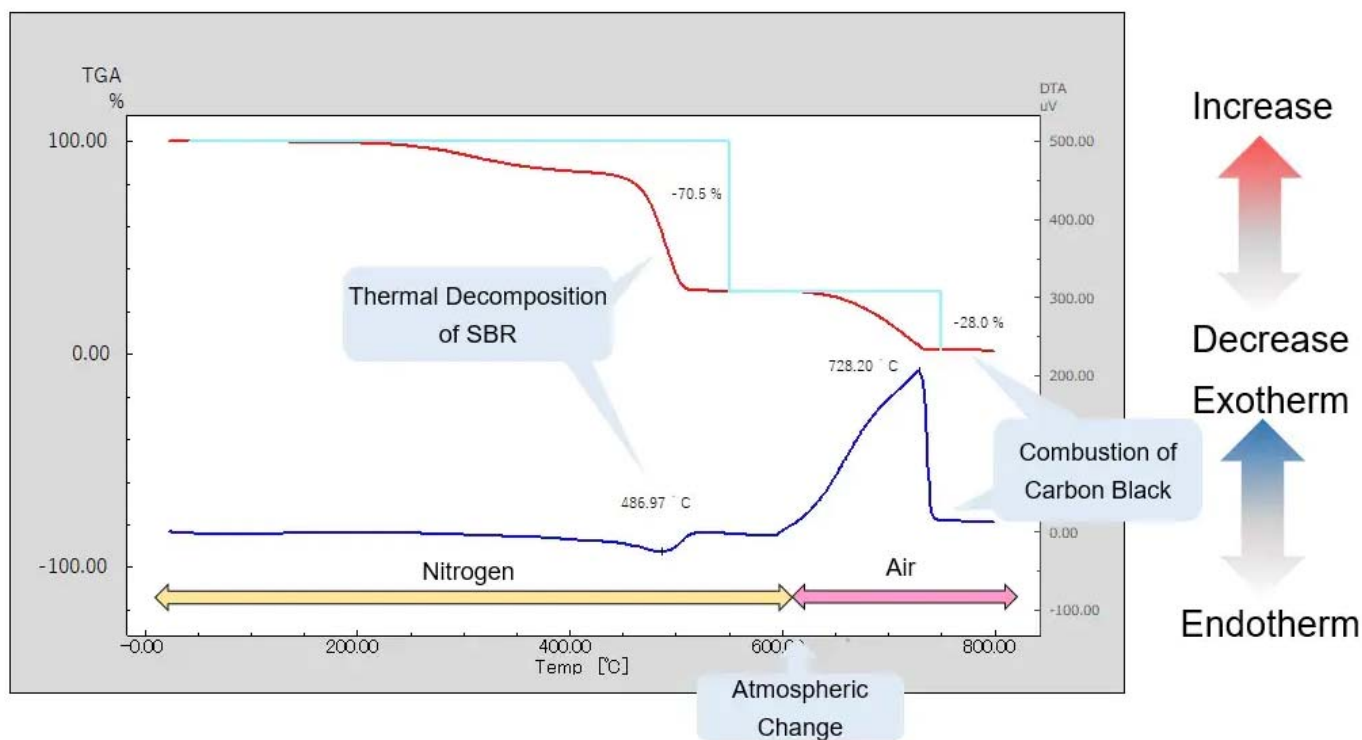
Этот анализатор может одновременно выполнять дифференциальный термический анализ и термогравиметрический анализ с одним образцом.

Получаемые данные: Плавление, стеклование, кристаллизация, реакция отверждения, сублимация, испарение, обезвоживание, пиролиз, исследование термической предыстории

Модели кривых ТГ и ДТА и тепловые изменения в воздухе

Кривые TG	Кривые DTA	Реакции
 <p>Decrease</p>	 <p>Endotherm</p>	Разложение, обезвоживание, восстановление
	 <p>Exotherm</p>	Горение
	 <p>Endotherm</p>	Сублимация, Выпаривание
 <p>Increase</p>	 <p>Exotherm</p>	Окисление
	 <p>Endotherm</p>	Переход, Плавление
 <p>No weight change</p>	 <p>Exotherm</p>	Кристаллизация
	 <p>Baseline is shifted.</p>	Стеклование

Пример данных TG-DTA



Бутадиен-стирольный каучук (SBR) содержит технический углерод для повышения его механической прочности и термостойкости. Нагрев в контролируемой среде позволяет количественно определить образующуюся сажу. При нагревании образца примерно до 600 °C в атмосфере азота можно увидеть эндотерму с уменьшением веса. Это указывает на то, что SBR подвергается пиролизу.

При смене атмосферы на воздух после полного разложения SBR наблюдается экзотерма с уменьшением массы. Что говорит о предполагаемом образовании оксида углерода. Во втором примере, уменьшение массы образца на 28%, говорит о количестве чистого углерода, добавленного в состав Бутадиен-стирольного каучука. Кроме того, после окисления технического углерода образуются неорганические остатки.

Таким образом, одновременное измерение изменений веса и калорий с помощью TG-DTA позволяет с большей точностью определить, какая именно реакция имеет место.

Глава 5: Что такое ТМА?

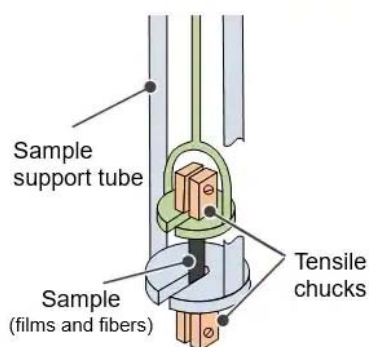
Термомеханический анализатор

Эти приборы измеряют изменения размеров образца при изменении температуры образца в соответствии с программой и приложении к образцу фиксированного давления во время этого процесса.

Получаемые данные: Температура стеклования, тепловое расширение, тепловое сжатие, температура размягчения

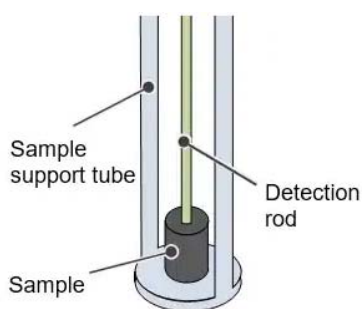
Режимы измерения

Измерение натяжения



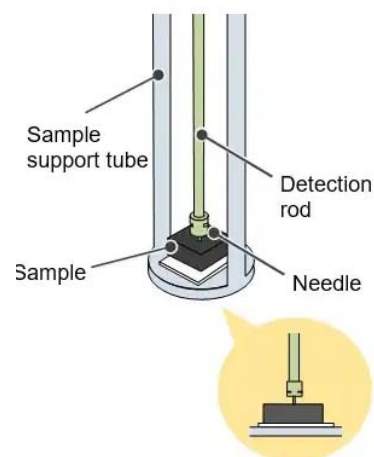
В этом методе к образцу пленки или волокна, закрепленному сверху и снизу зажимами, прикладывается нагрузка в направлении растяжения. Затем измеряют смещение образца, такое как сжатие или удлинение.

Измерение расширения



В этом методе к образцу прикладывают нагрузку до такой степени, что не происходит деформации, и измеряют смещение, вызванное тепловым расширением образца.

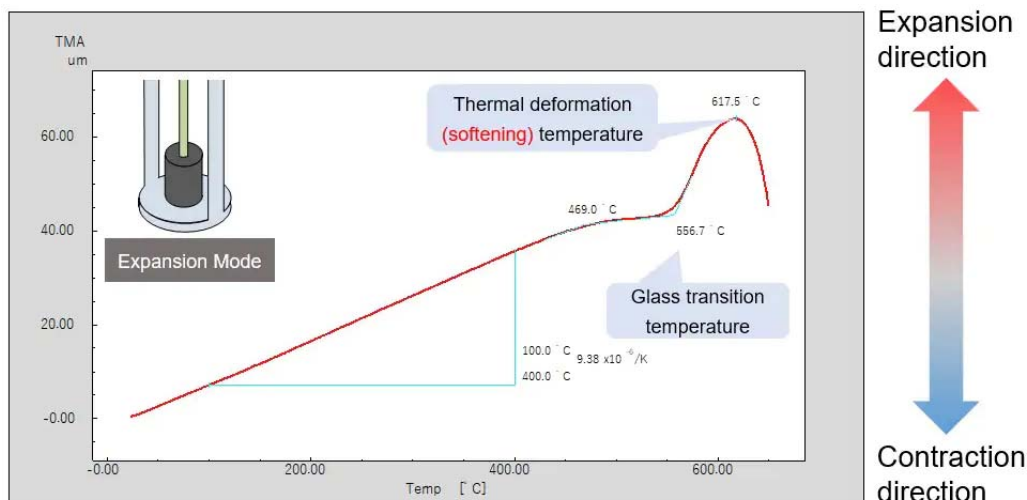
Измерение проникновения



В этом методе зонд с игольчатым наконечником используется для измерения смещения, возникающего в результате размягчения образца при приложении сжимающей нагрузки.

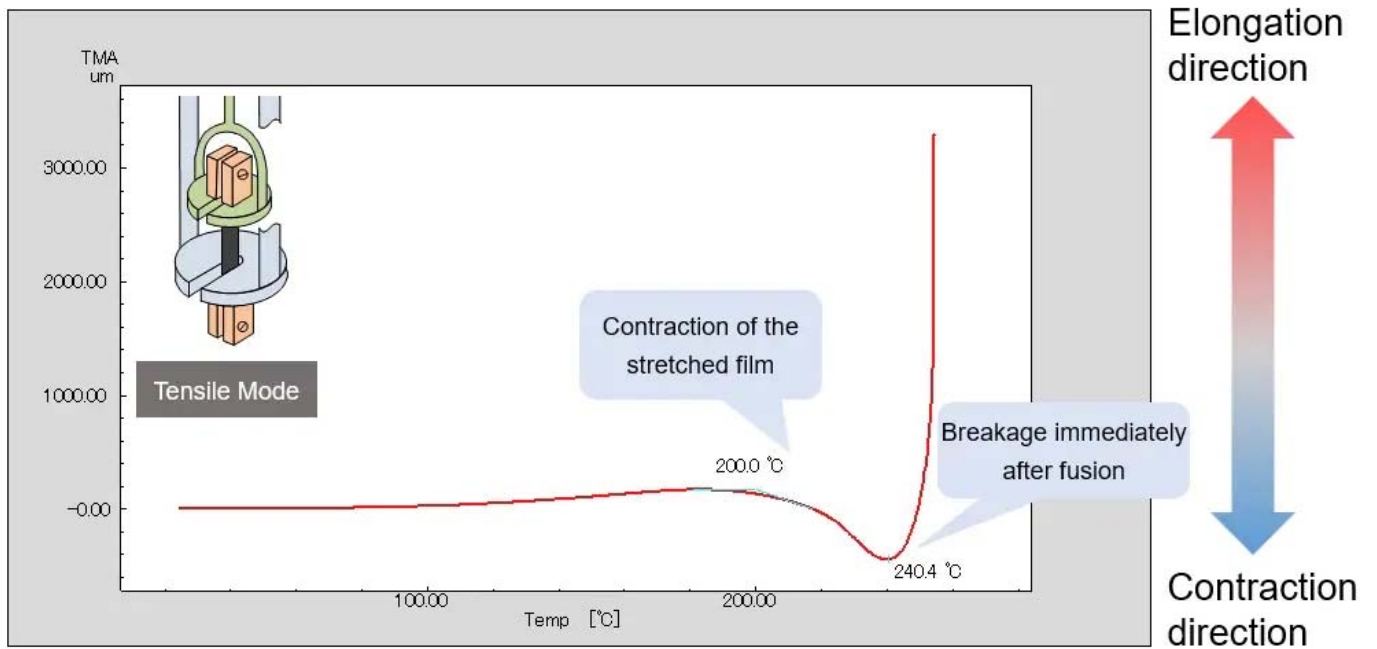
Пример данных ТМА

Измерение расширения стекла



С помощью ТМА можно измерить коэффициент теплового расширения и температуру стеклования образца. Кривая ТМА при нагреве стекла показана выше. Видно, что коэффициент расширения резко меняется вблизи 560°C . Это указывает на то, что стеклование произошло. После этого кривая ТМА резко меняется вблизи 620°C . Это связано с тем, что образец размягчается.

Измерения растяжения ПЭТ-пленки



Пленка ПЭТ нагревается при удлинении образца с нагрузкой 5 г. Сжатие образца наблюдается около 200 °С. Это связано с тем, что ПЭТ-пленка, растянутая при формовании, возвращается в исходное состояние из-за нагревания. Переход от сжатия к удлинению происходит при 240 °С. Это связано с плавлением. Образец разрывается после резкого удлинения сразу после этого.