

Что такое термический анализ?

Термический анализ – это группа методов, в которых изменение физических и химических свойств регистрируется, как функция температуры или времени, при проведении температурной программы.

Температурная программа может включать нагревание, охлаждение с постоянной скоростью, выдерживание при постоянной температуре (изотерма) и комбинацию этих режимов или режим модуляции температуры.

Термический Анализ

NETZSCH



**Все приборы производимые
фирмой Netzsch Geraetebau GmbH
соответствуют требованиям
международных и российских стандартов**

ASTM E 472: Представление данных термоанализа

ASTM E 473: Определение терминов, относящихся к термическому анализу

ASTM E 474: Расчетная обработка температурной шкалы в дифференциальном термическом анализе

ASTM E 698: Кинетические константы уравнения Аррениуса для термически нестабильных материалов

ASTM E 794: Определение температуры плавления и кристаллизации с помощью термического анализа

ASTM E 1142: Терминология, относящаяся к термофизическим свойствам

ASTM D 3417: Определение теплот плавления и кристаллизации полимеров методами термического анализа

ASTM D 3386: Определение коэффициента линейного термического расширения электрических изоляционных материалов

ASTM D 3418: Определение температур фазовых переходов полимеров методами термического анализа

ASTM 2046: Время индукции реакции, определяемое термическим анализом

- ASTM E 793:** Энтальпии плавления и кристаллизации, определяемые дифференциальной сканирующей калориметрией
- ASTM E 928:** Определение молярных процентов примесей дифференциальной сканирующей калориметрией
- ASTM E 967:** Температурная калибровка дифференциальных сканирующих калориметров и дифференциальных термических анализаторов.
- ASTM E 968:** Калибровка потока теплоты дифференциального сканирующего калориметра
- ASTM E 1269:** Определение удельной теплоемкости методом дифференциальной сканирующей калориметрии
- ASTM E 1858:** Определение времени индукции углеводородов методом дифференциальной сканирующей калориметрии
- ASTM E 1356:** Определение температуры стеклования и методом дифференциальной сканирующей калориметрии и дифференциального термического анализа

- ASTM E 914:** Расчетная обработка температурной шкалы в термогравиметрии
- ASTM E 1131:** Композиционный анализ с помощью термогравиметрии
- ASTM E 1582:** Стандартный метод калибровки температурной шкалы в термогравиметрии
- ASTM E 3850:** Быстрая термическая деградация твердых электроизоляционных материалов с помощью термогравиметрического метода

1. Цели
2. Нормативные ссылки
3. Основные термины, определения символы, единицы, аббревиатура
4. Принципы ДСК

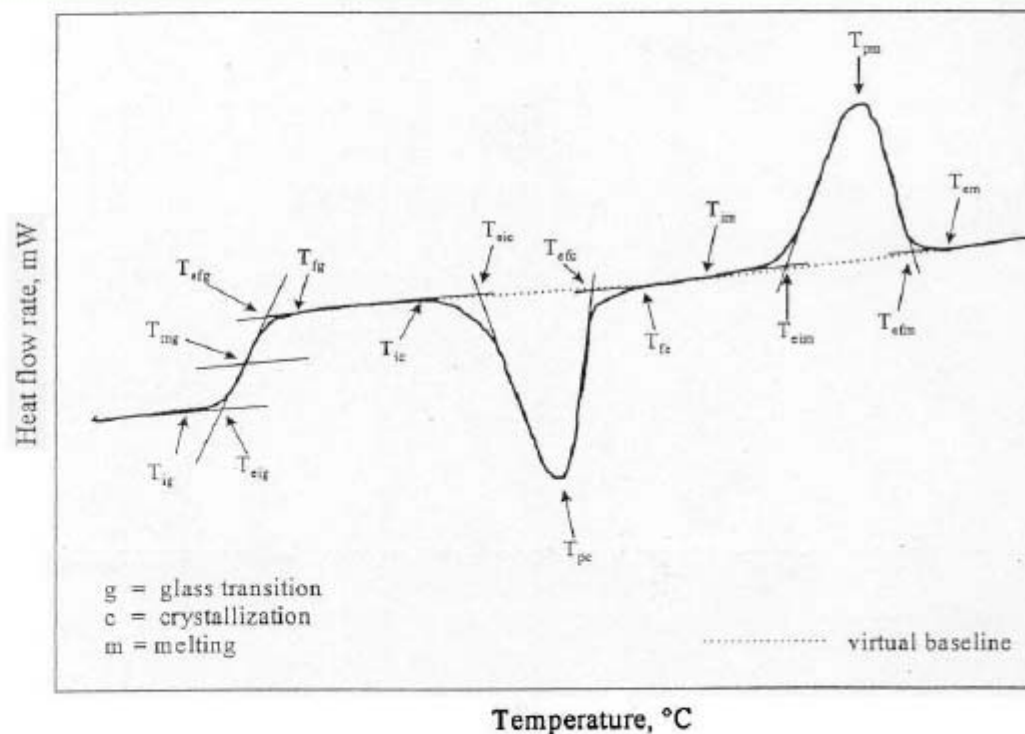
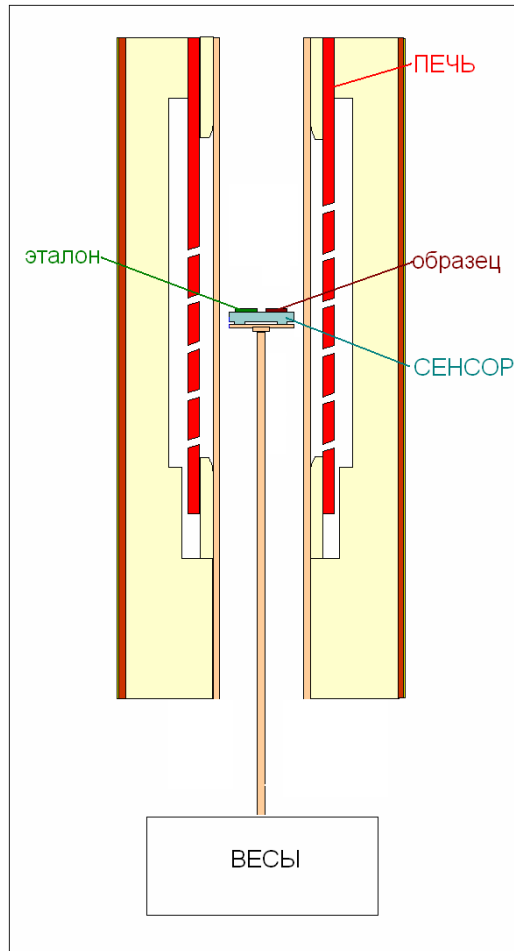


Figure 1 — Typical DSC curve (schematic)

Принцип работы СТА



- Синхронный термический анализ включает одновременное измерение двух типов сигналов:
 - Термогравиметрия
 - Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия теплового потока

NETZSCH



DSC 200 F3 Maia®



DSC 204 F1 Phoenix®



**DSC 404 F3, F1 Pegasus®
STA 449 F3, F1 Jupiter®**



DSC 204 HP

ДСК теплового потока - измеряется различие тепловых потоков в тестовом образце и в стандартном образце как функция температуры и/или времени, когда тестовый образец и стандартный образец подвергаются одной и той же контролируемой температурной программе в определенной атмосфере при использовании симметричной (сдвоенной) измерительной системы.

Синхронный термический анализ (СТА) – это метод, сочетающий методы дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа при одном измерении.

ДСК:

Температуры переходов
Энтальпии переходов
Фазовые диаграммы
Кристаллизация
Температуры стеклования
Кинетика реакций
Определение чистоты



ТГА:

Изменение массы
Реакции разложения
Анализ состава
Термическая стабильность
Коррозия/окисление
Кинетика реакций
Определение чистоты

ТГ (изменение массы) и ДСК (тепловые) эффекты измеряются на **одном** образце за **одно** измерение в **одной** системе.

Сравнение результатов возможно, так как:

- нет влияния неомогенности материала
- нет влияния пробоподготовки
- нет влияния условий измерения

ТГ: Типы процессов

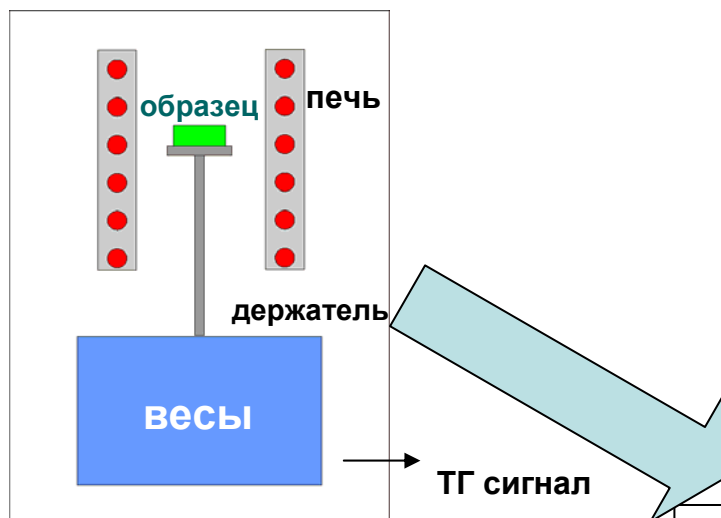
Процессы, сопровождающиеся изменением массы

- Химические реакции
 - Термическое разложение
 - Старение материалов
 - Окисление

Физические процессы

- Испарение воды или другого растворителя
- Сублимация
- Некоторые фазовые переходы (Температура Кюри)

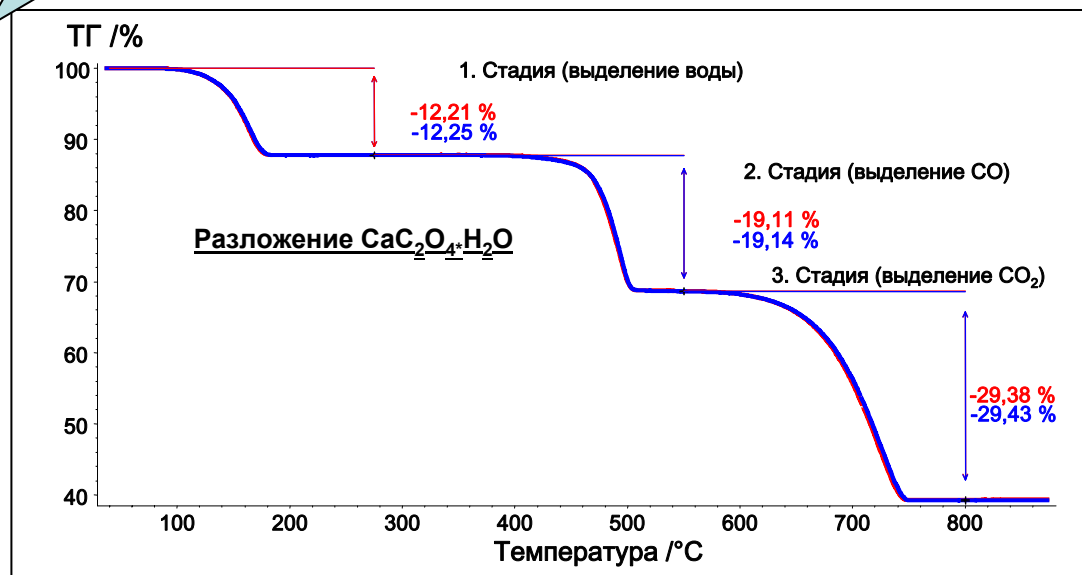
Термогравиметрия - принцип



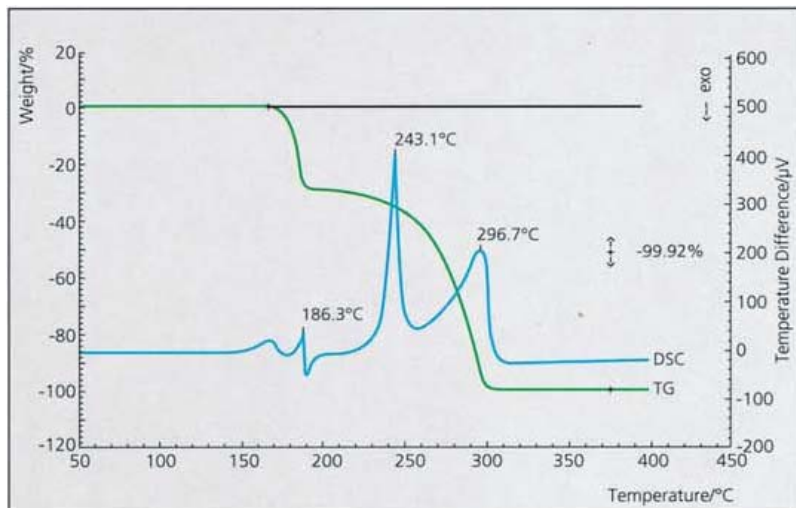
Термогравиметрия (ISO 11358, ASTM E 1131, DIN 51006)

Метод, которым измеряются изменения массы в зависимости от температуры или времени при определенных и контролируемых условиях (скорость нагрева).

Изменение массы
Температуры разложения
Термическая стабильность
Анализ состава
Окислительная стабильность
Кинетика разложения

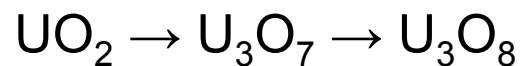
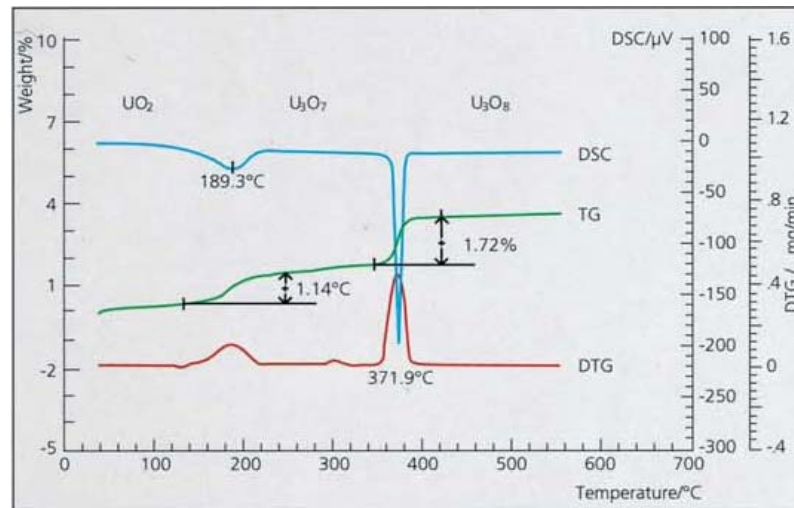


Процессы противоположных направлений



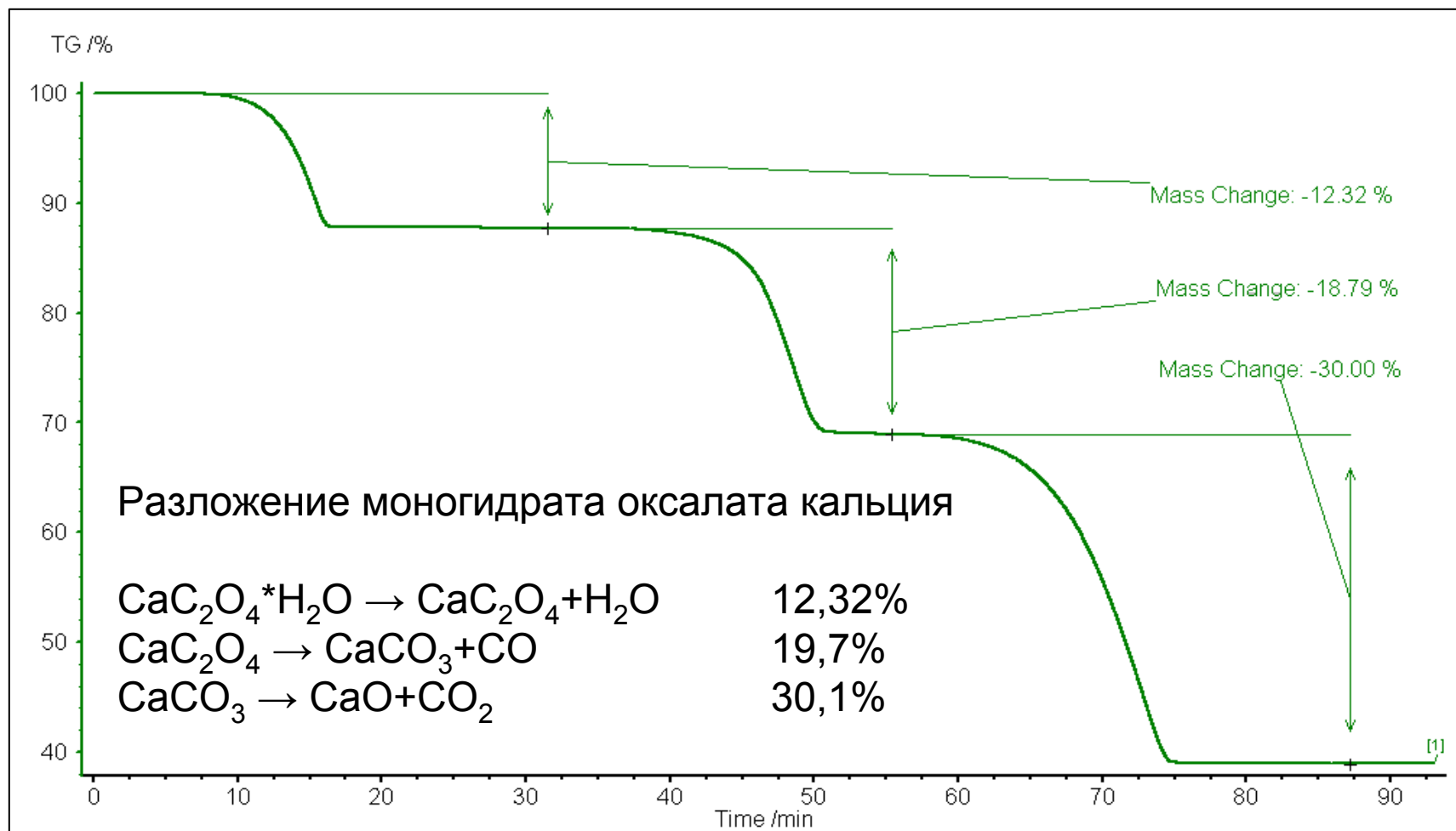
Разложение хинольной кислоты

Потеря массы



Увеличение массы

Количество стадий



Дифференциальная Сканирующая Калориметрия

Определение согласно ISO 11357-1

3.3 Differential scanning calorimetry (DSC): A technique in which the difference between the heat flow rate into a test specimen and that into a reference specimen is measured as a function of temperature and/or time while test specimen and reference specimen are subjected to the same controlled temperature program in a specified atmosphere using a symmetrical (twin) measuring system. Strictly speaking, the measured difference is that between the heat flow rate into a crucible containing the test specimen and that into an empty crucible or a crucible containing a reference specimen.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК): метод, в котором различие между скоростью теплового потока в образце и скоростью теплового потока в эталоне (стандартном образце) регистрируется как функция температуры и/или времени, когда они подвергаются одной и той же температурной программе в одной и той же атмосфере при использовании **симметричной (сдвоенной) измерительной системы**. Строго говоря, измеряется различие теплового потока в тигле, содержащем образец, и пустым тиглем или тиглем, содержащим стандартный образец.

Измеряемые величины - абсолютная температура образца и **разница температур**, возникающая между образцом и эталоном, пропорциональная **разности теплового потока** между ними. Это позволяет оценивать количественно тепловые эффекты.

Дифференциальные сканирующие калориметры могут быть двух типов:

теплового потока и **компенсационные**.

Дифференциальная сканирующая калориметрия



- Фазовые переходы
- Температуры и энтальпии фазовых переходов
- Температуры и энтальпия плавления
- Температуры и энтальпия кристаллизации
- Степень кристалличности, отвердевания
- Температуры стеклования
- Теплостойкость
- Эффекты разложения (температуры, теплоты разложения)
- Кинетика кристаллизации
- Кинетика реакций
- Определение чистоты вещества
- Окислительную стабильность O.I.T.

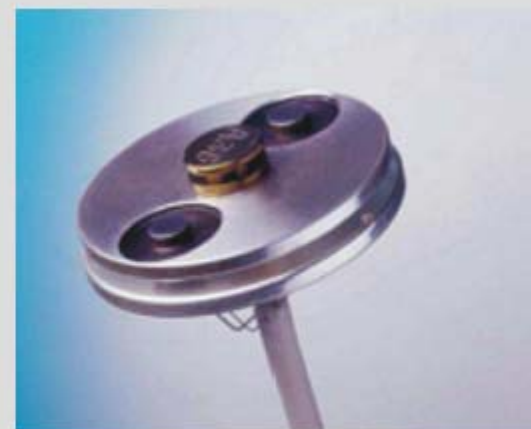
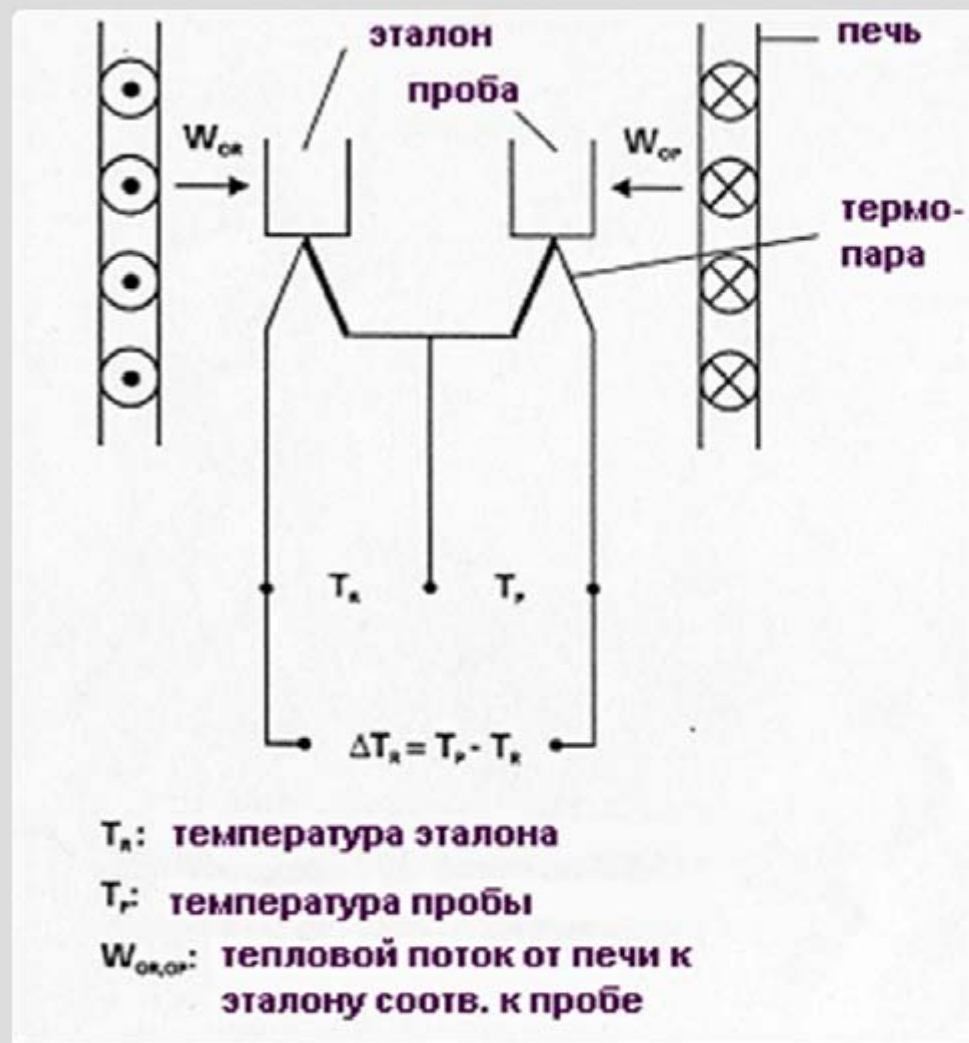
ДСК: типы процессов

Процессы, сопровождающиеся изменением тепловых свойств или тепловыми эффектами

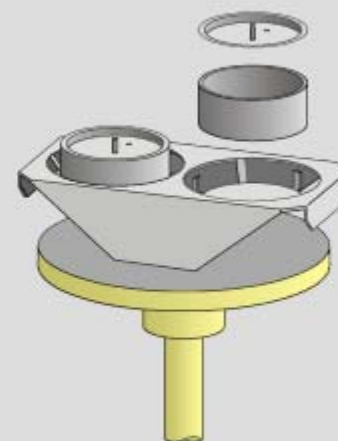
- Определение теплоемкости
 - Теплоемкость вещества при нагреве
 - Определение теплоемкости при стекловании
- Химические реакции
 - Экзотермические
 - Эндотермические
- Физические процессы
 - Плавление и кристаллизация
 - Испарение и сублимация
 - Фазовые переходы

Принцип ДСК теплового потока

NETZSCH



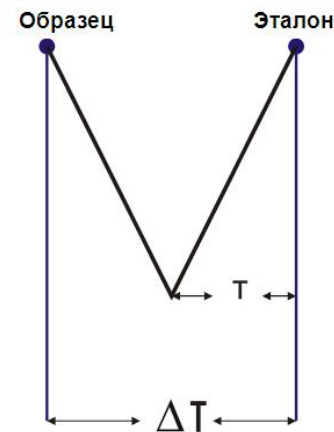
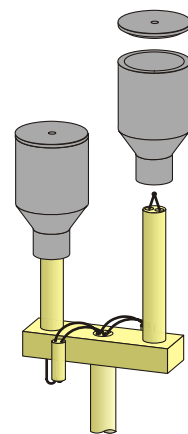
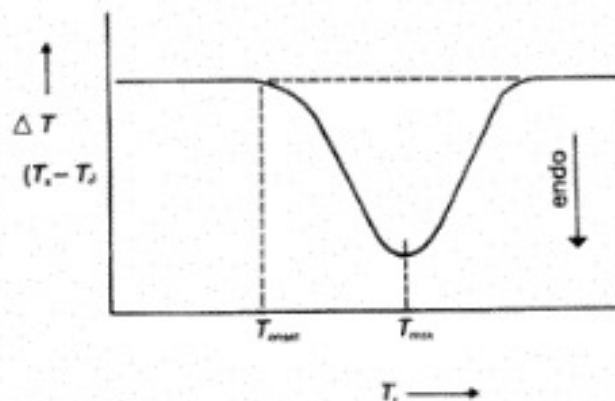
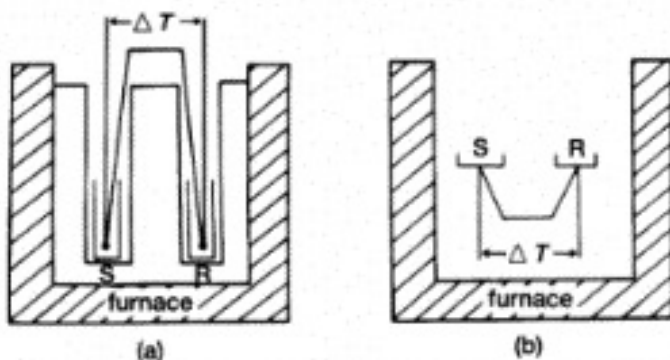
τ - Sensor



ДСК сенсор

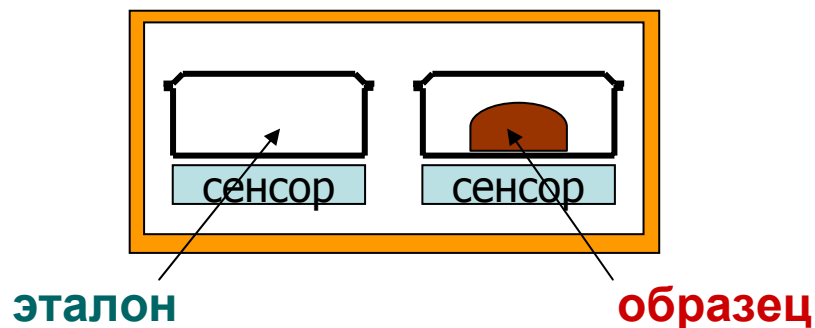
Дифференциальный Термический Анализ (ДТА)

Дифференциальный термический анализа (ДТА) - метод термического анализа, к котором измеряется разница температуры образца и температур эталона в течение времени или температуры, когда они подвергаются одинаковой температурной программе.



Точечный контакт между термопарой и тиглем

ДСК, температура и сигнал

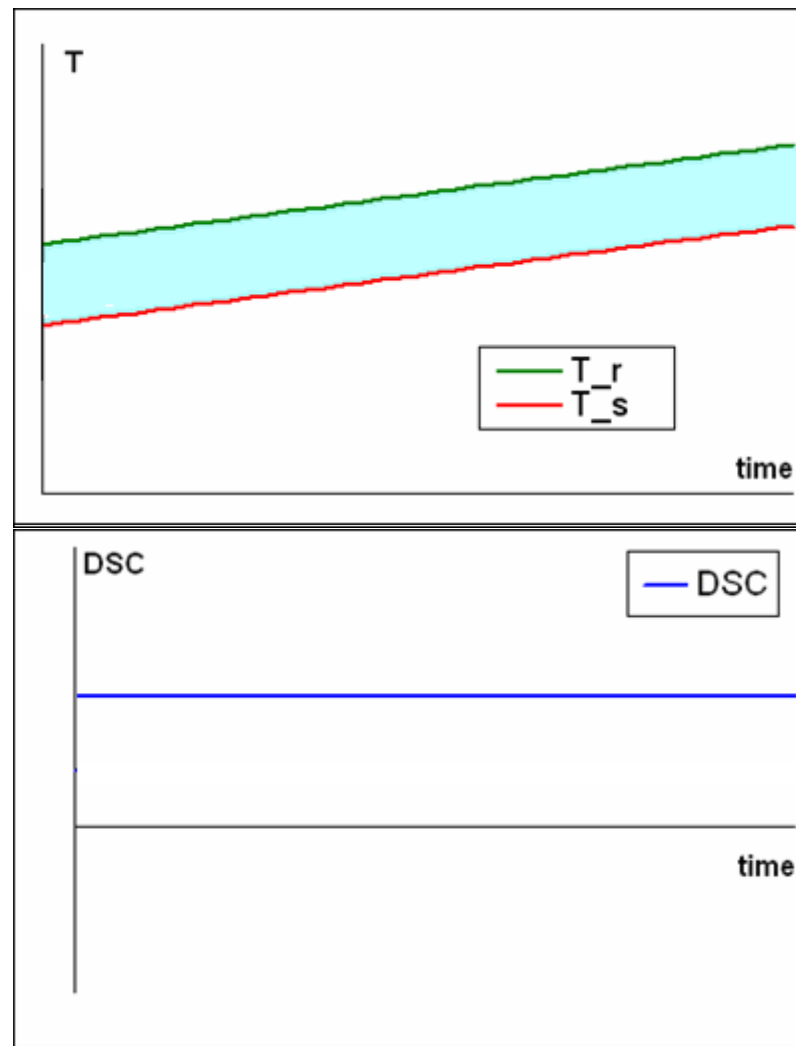


$$\frac{d}{dt} (Q = \overset{\text{теплоемкость}}{Cp} \cdot \Delta T)$$

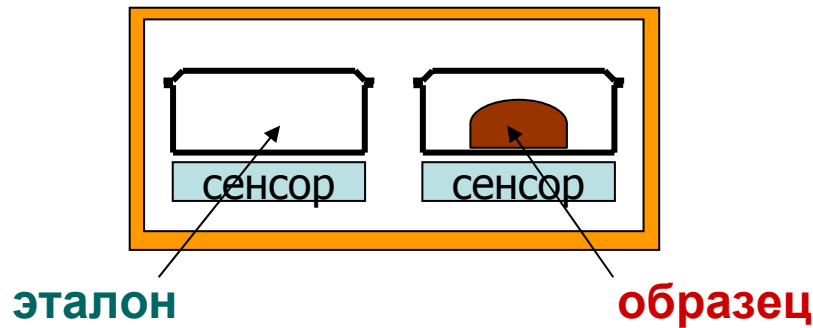
$$\text{HeatFlow} = Cp \cdot \beta$$

Тепловой поток

Скорость нагрева



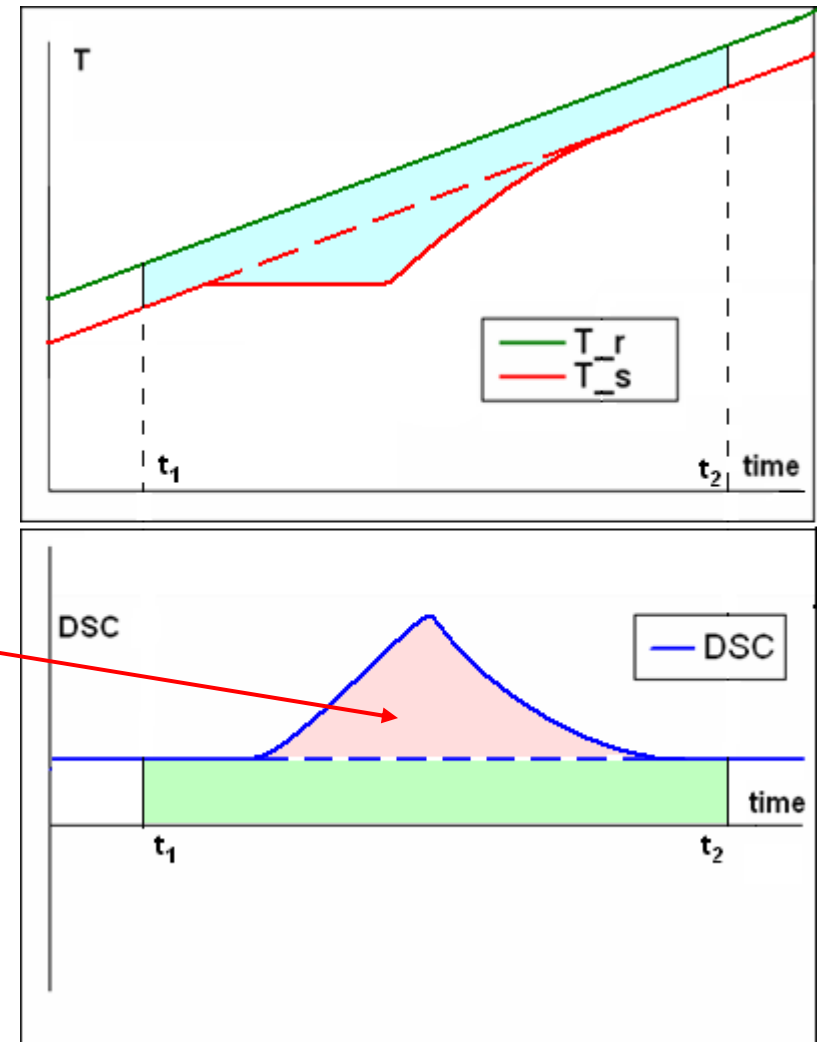
Энтальпия процессов: теплота процесса при постоянном давлении



$$\Delta H = \int_{t_1}^{t_2} (HeatFlow - Cp \cdot \beta) dt$$

Теплота перехода вычисляется как площадь под измеренным пиком

DIN 51007
ISO 11357-1



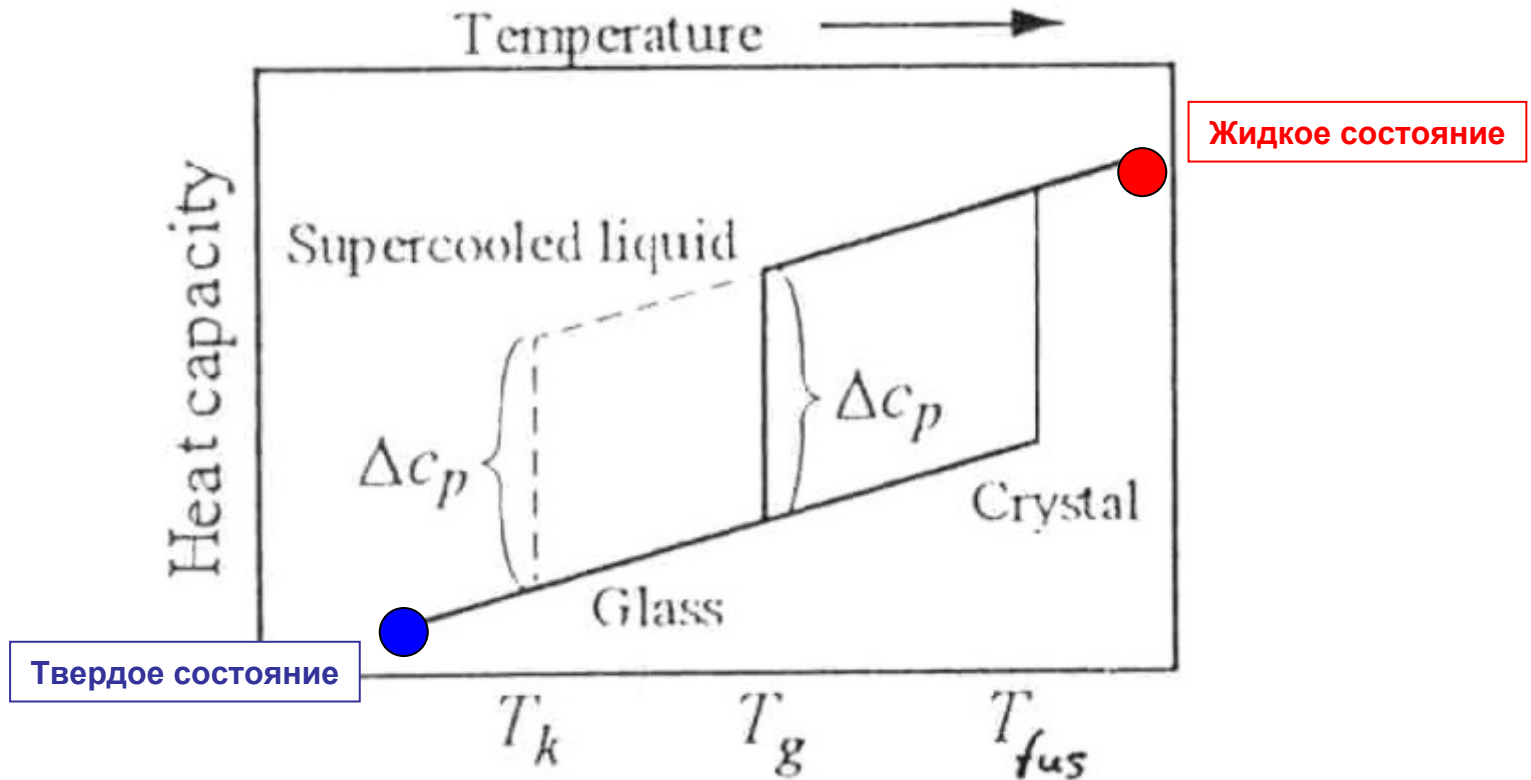
Различные переходы, определяемые ДСК

Переходы	Направление эффектов	
	Эндотермич.	Экзотермич.
Плавление	х	-
Кристаллизация	-	х
Испарение	х	-
Сублимация	х	-
Абсорбция	-	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	

Различные переходы, определяемые ДСК

Переход	Направление пика	
	Эндотерм.	Экзотерм.
Хемосорбция	-	х
Десольватация	х	-
Дегидратация	х	-
Термическое разложение	х	-
Окислительное разложение	-	х
Горение	-	х
Переходы твердое-твердое	х	х
Полимеризация	-	х
Отверждение	-	х
Восстановительные реакции	Может быть экзо- и эндотермическим	

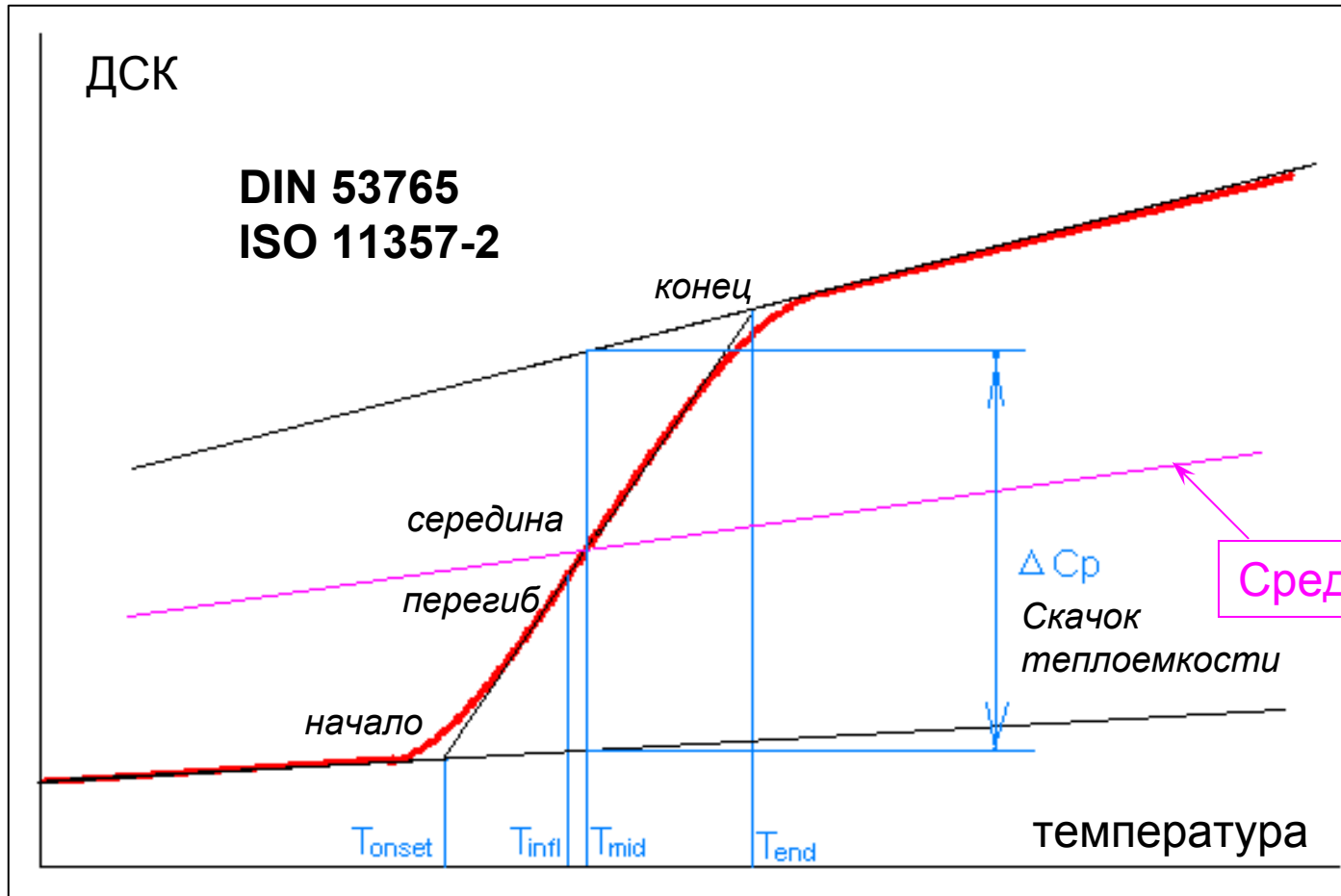
Стеклование



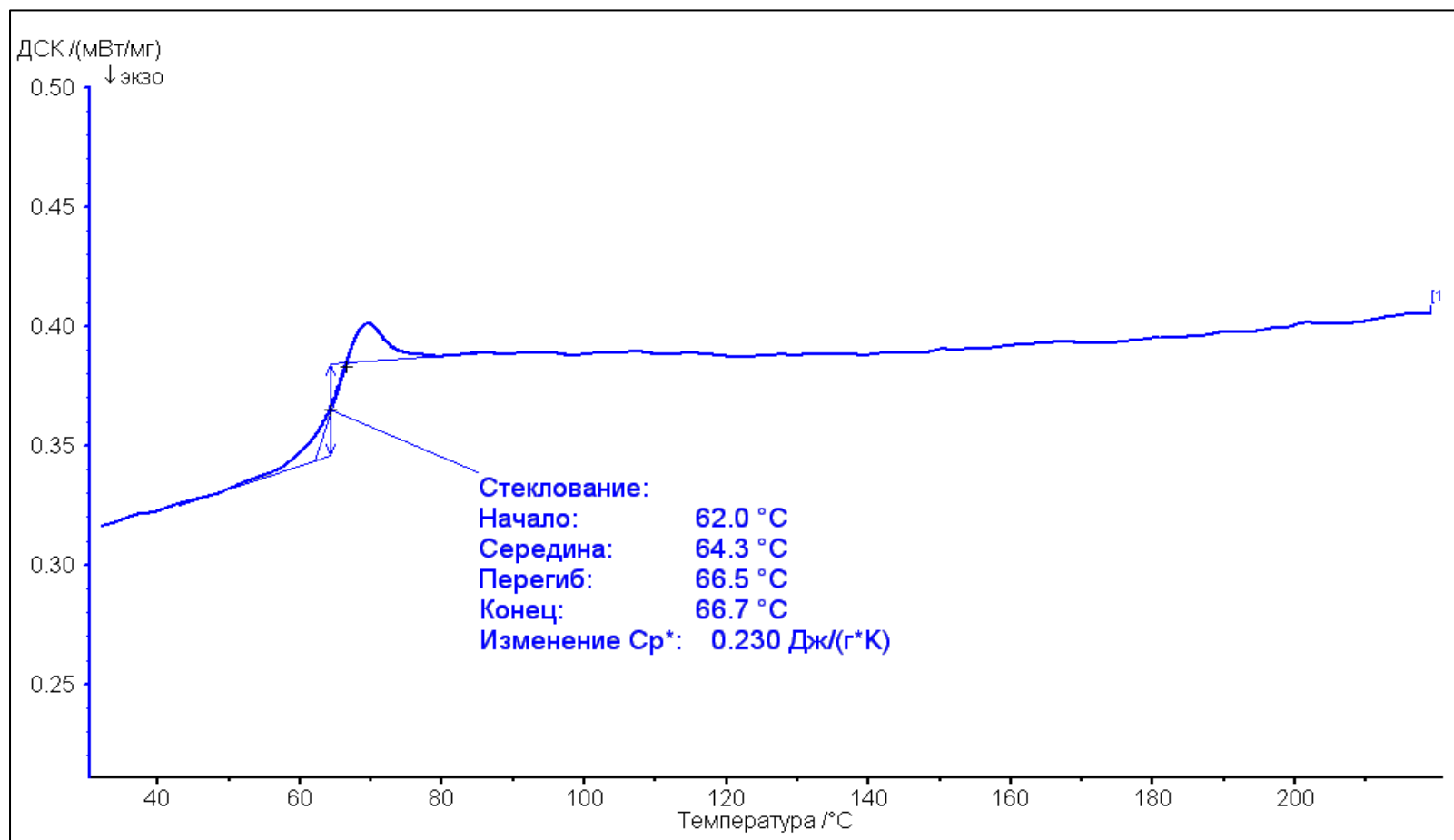
источник: Cammenga, *Eigenschaften amorpher Stoffe*, Ansbach, 30.10.2002

Переход стеклования сопровождается скачкообразным изменением теплоемкости

Определение параметров перехода стеклования



Переход стеклования для лака



Определение теплоемкости при отсутствии процессов

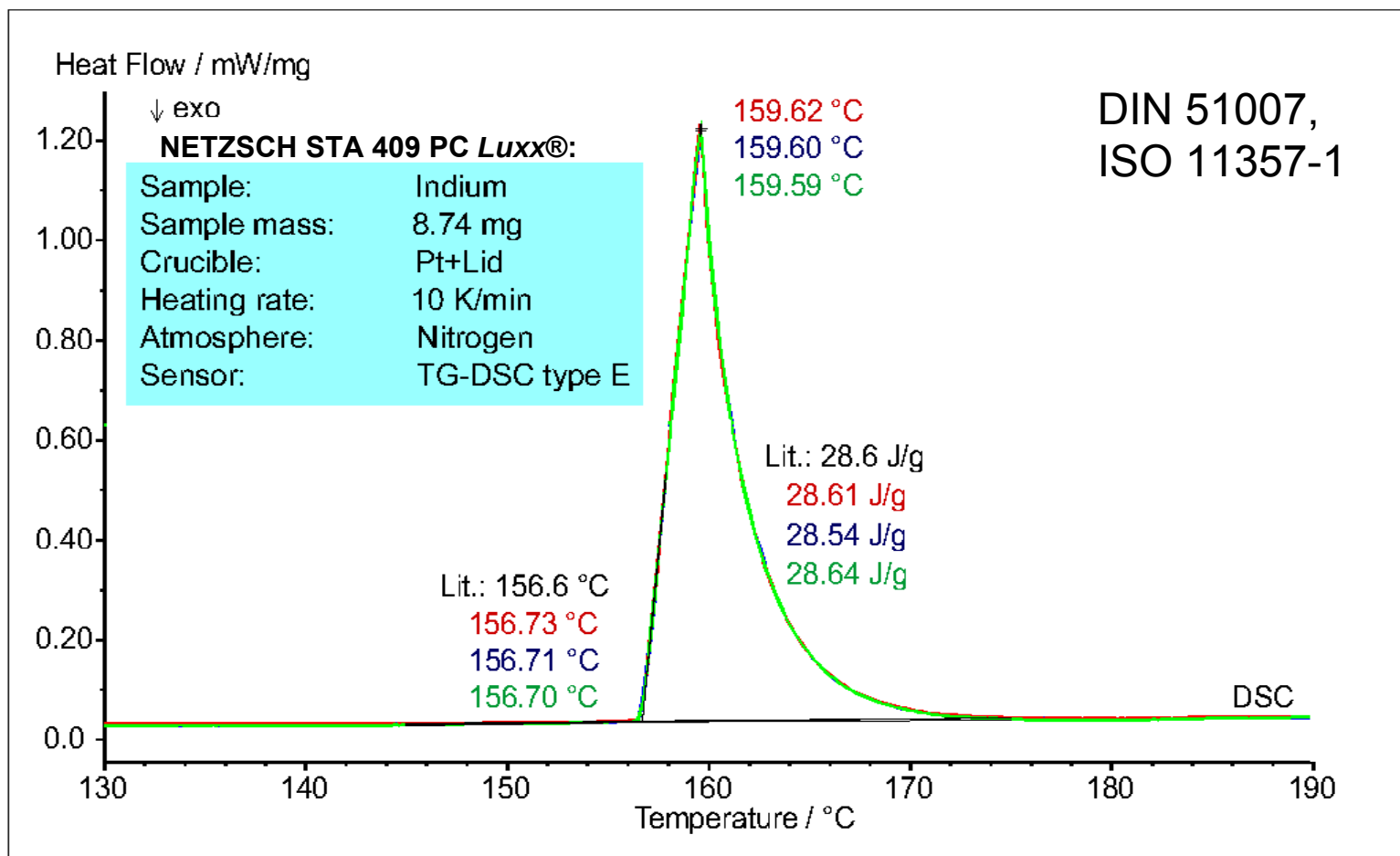
Три измерения со скоростью нагрева β :

1. Базовая линия (поведение пустой системы) $ДСК_0$
2. Эталонный материал с известной теплоемкостью (сапфир) $ДСК_{сапфира}$
3. Образец с исследуемой теплоемкостью $ДСК_{образца}$

$$\begin{cases} ДСК_{сапфира} = ДСК_0 + m_{сапфира} C_p_{сапфира} \cdot \beta \\ ДСК_{образца} = ДСК_0 + m_{образца} C_p_{образца} \cdot \beta \end{cases}$$

$$C_p_{образца} = C_p_{сапфира} \frac{m_{сапфира}}{m_{образца}} \frac{ДСК_{образца} - ДСК_0}{ДСК_{сапфира} - ДСК_0}$$

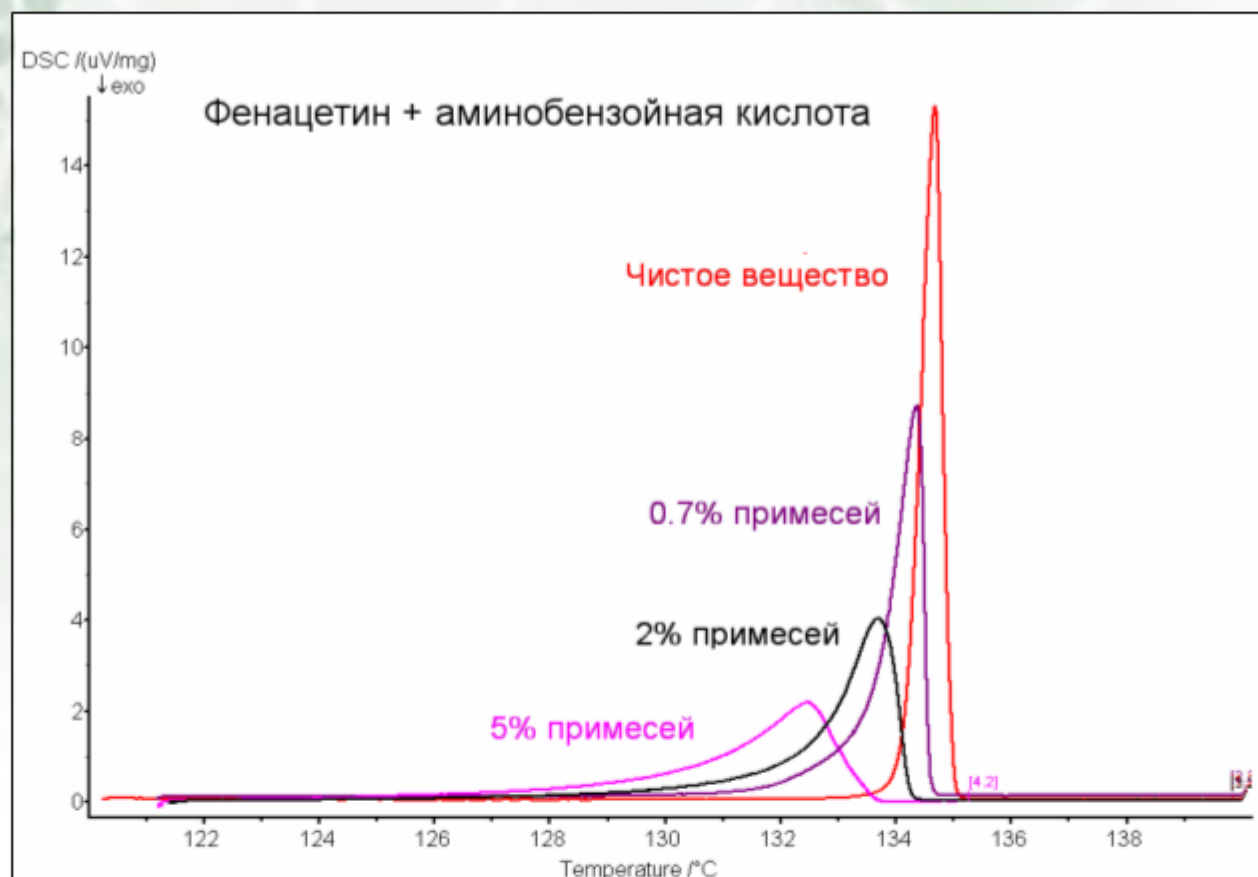
Температура плавления чистых веществ



меню-Вычисления-Начало

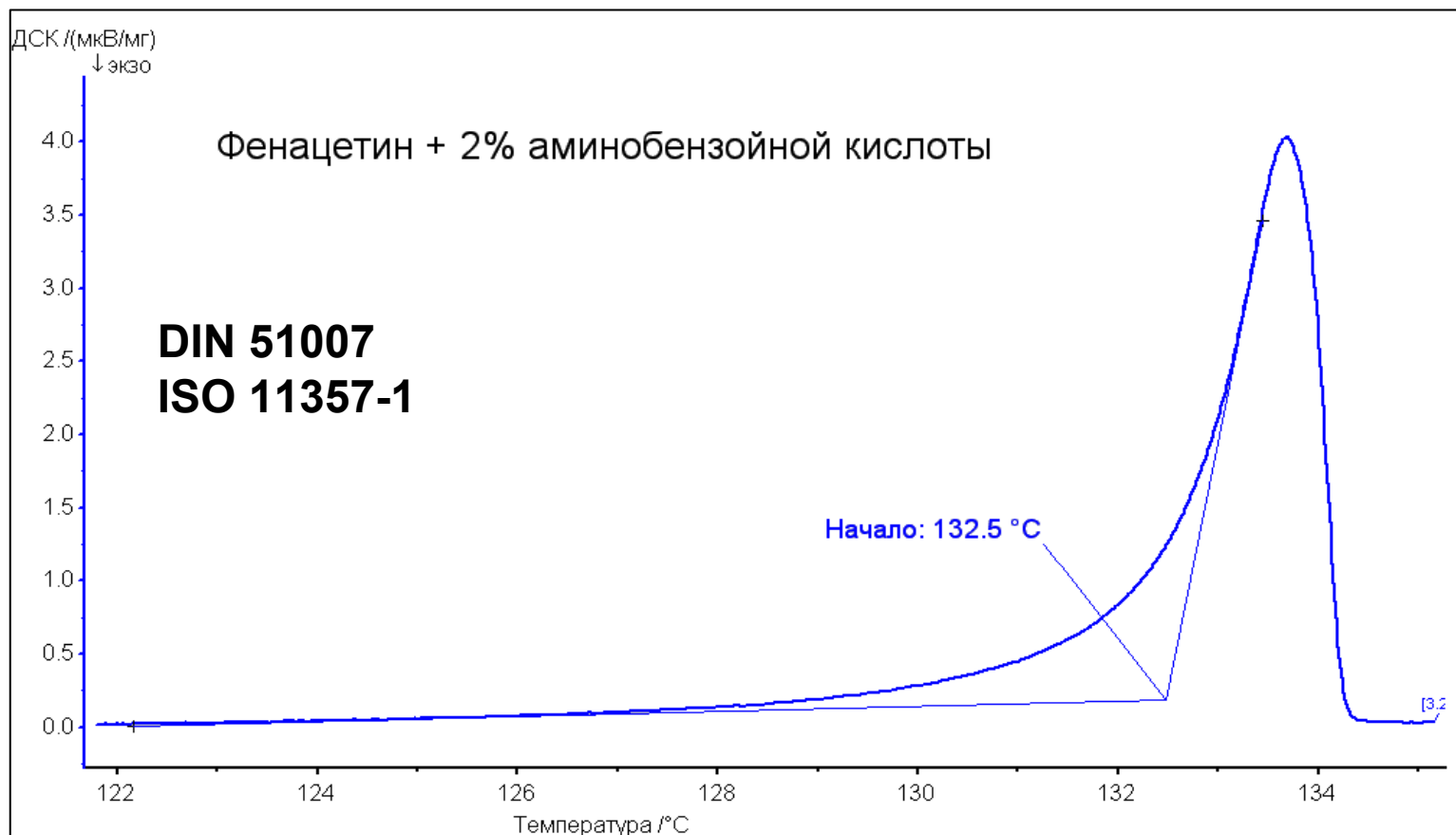
Температура начала пика соответствует температуре плавления

Плавнение веществ при наличии примесей



Форма пика плавления ДСК и температура плавления фенацетина для образцов с различным количеством примесей аминокислотной кислоты

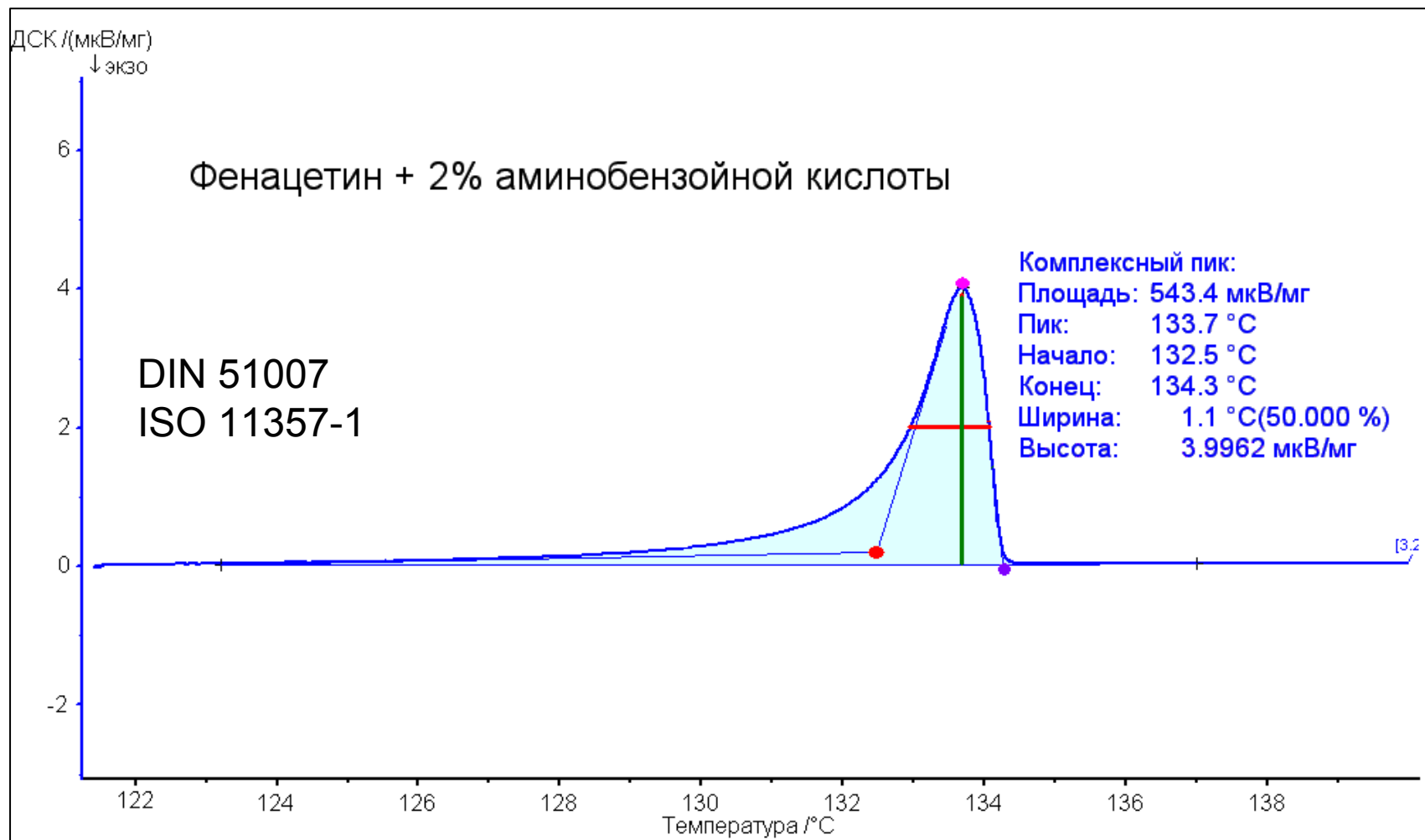
Плавление при наличии примесей



меню-Вычисления-Начало

Температура плавления вычисляется как экстраполированное начало пика: пересечение касательной к базовой линии и касательной в точке перегиба

Полный анализ пика

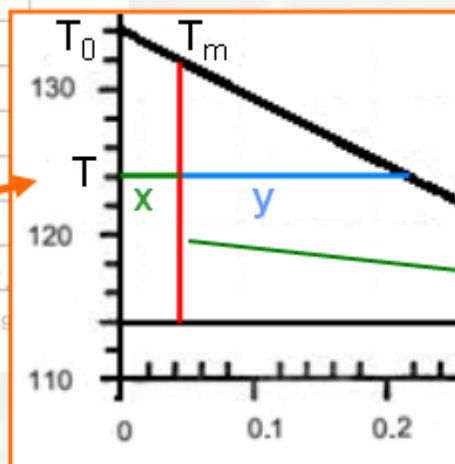
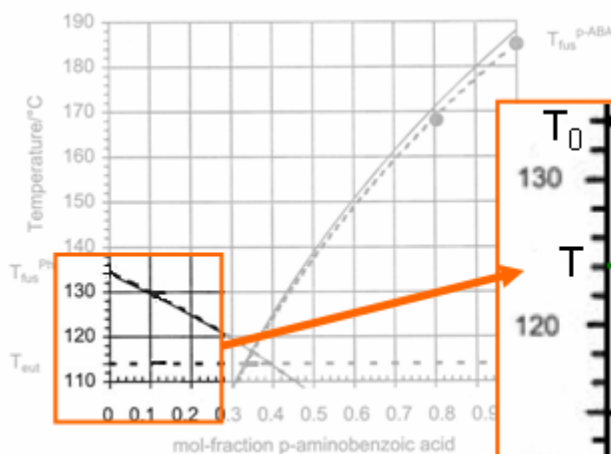


меню - Вычисления - Комплексный пик

Определение количества примесей основная идея (ASTM E928):

NETZSCH

Phase Diagram Phenacetin - p-ABA



Понижение температуры плавления пропорционально количеству примесей

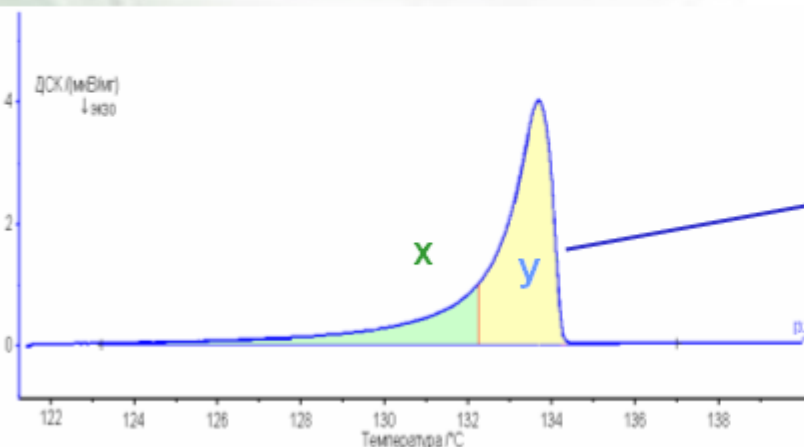
$$T_0 - T_m = \frac{xRT_0^2}{\Delta H}$$

Отношение $x/(x+y)$ равно доле расплавленного вещества

$$\frac{x}{x+y} = \frac{T_0 - T_m}{T_0 - T} = \frac{xRT_0^2}{(T_0 - T)\Delta H}$$

T_0 — температура плавления чистого вещества
 T_m — температура плавления заданной смеси
 T — текущая температура
 x — мольное количество примесей

А долю расплавленного вещества F можно найти из отношения частичных площадей для пика плавления

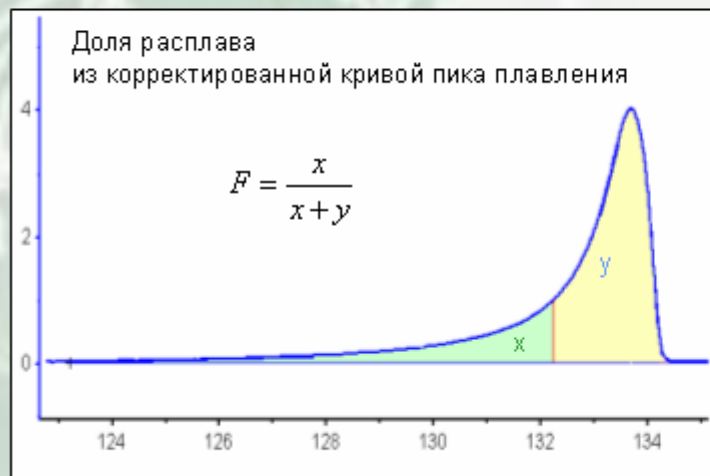


$$\frac{x}{x+y} = F$$

Результат:
$$T = T_0 - \frac{xRT_0^2}{\Delta H} \cdot \frac{1}{F}$$

Температура линейно зависит от величины, обратной доле расплавленного вещества

Определение количества примесей

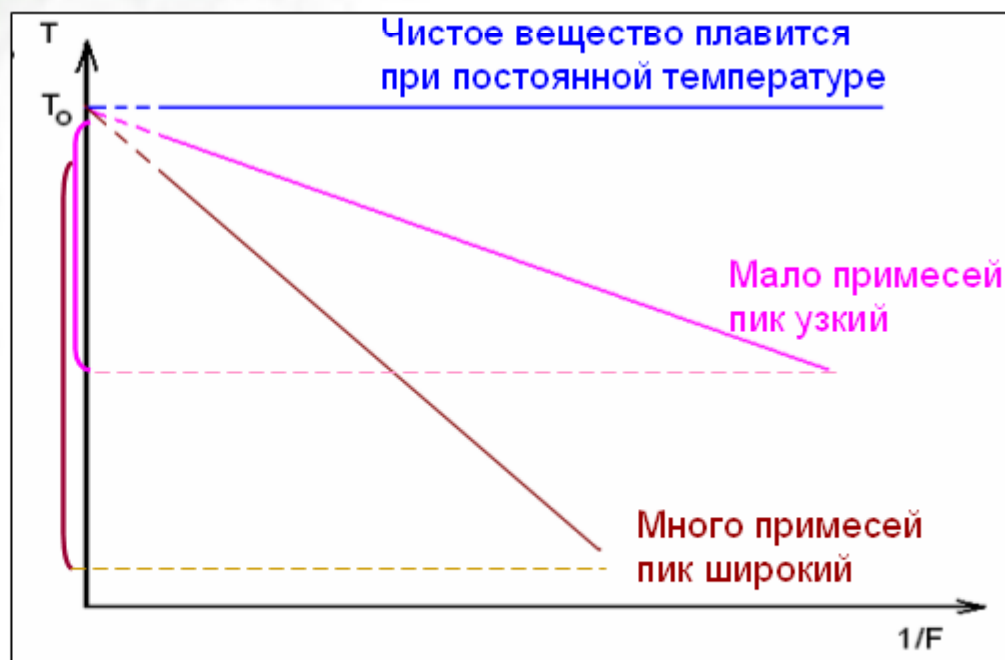
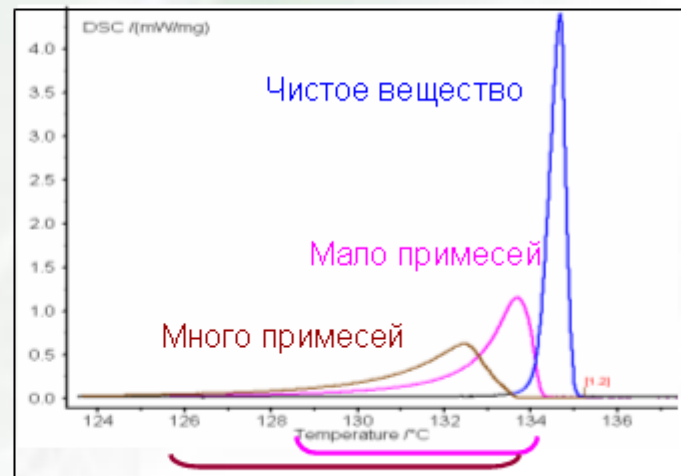


T_0 — температура плавления чистого вещества
 T — текущая температура
 x — молярная доля примесей
 ΔH — молярная энтальпия плавления
 F — доля расплава при текущей температуре

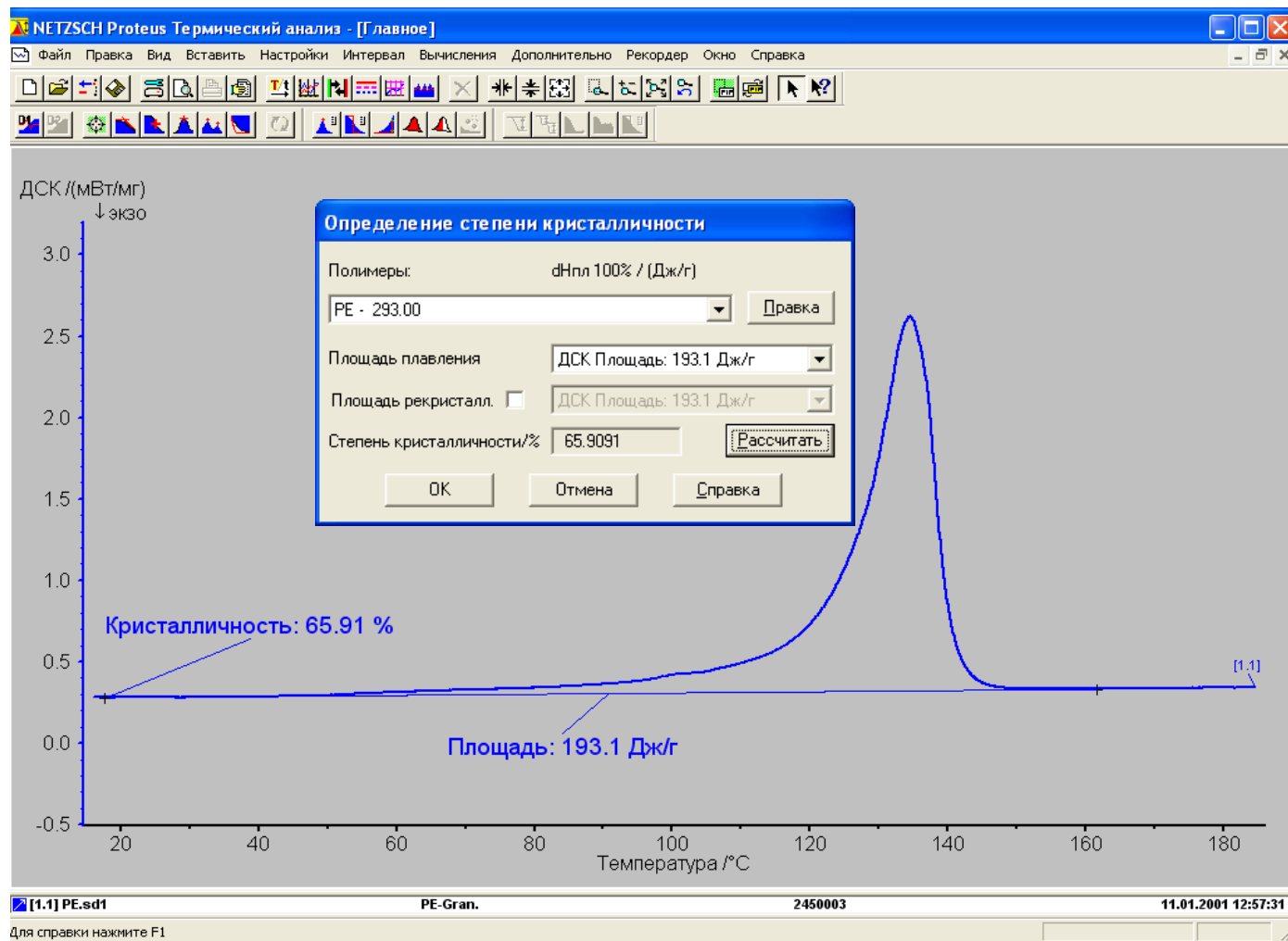
Уравнение Вант Гоффа

$$T = T_0 - \frac{xRT_0^2}{\Delta H} \cdot \frac{1}{F}$$

Зависимость текущей температуры T
от обратной площади $1/F$ линейна.
Наклон пропорционален количеству примесей



Кристалличность из пика плавления

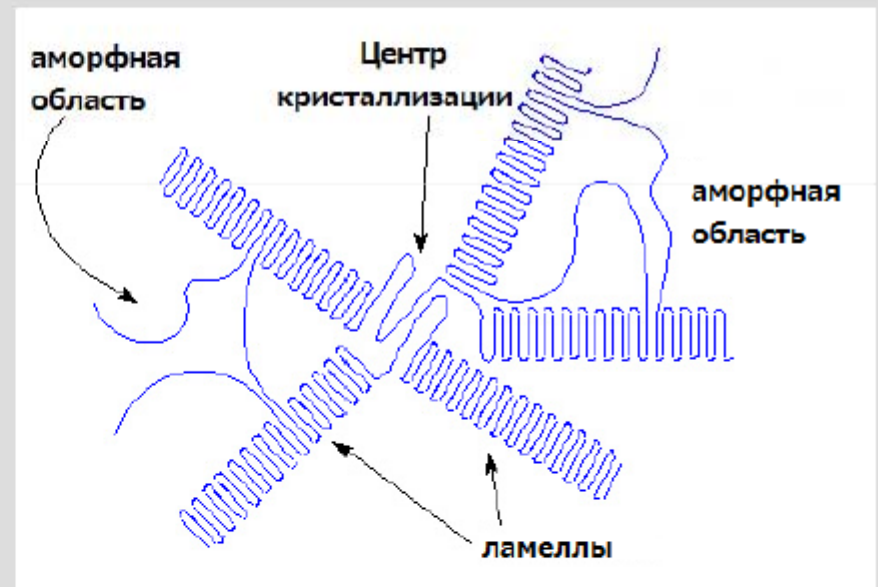


меню-Вычисления- Кристалличность

Плавление полимеров

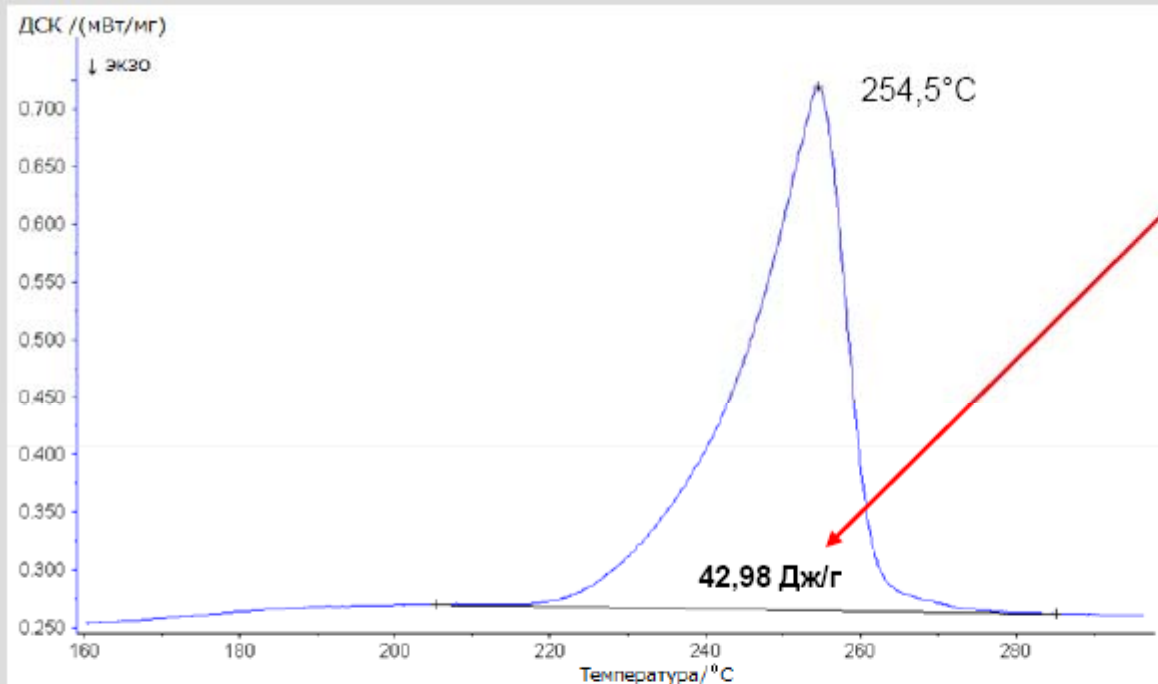
Степень кристалличности

Кристалличность как фактор,
влияющий на свойства полимера



Плавление полимеров

Степень кристалличности



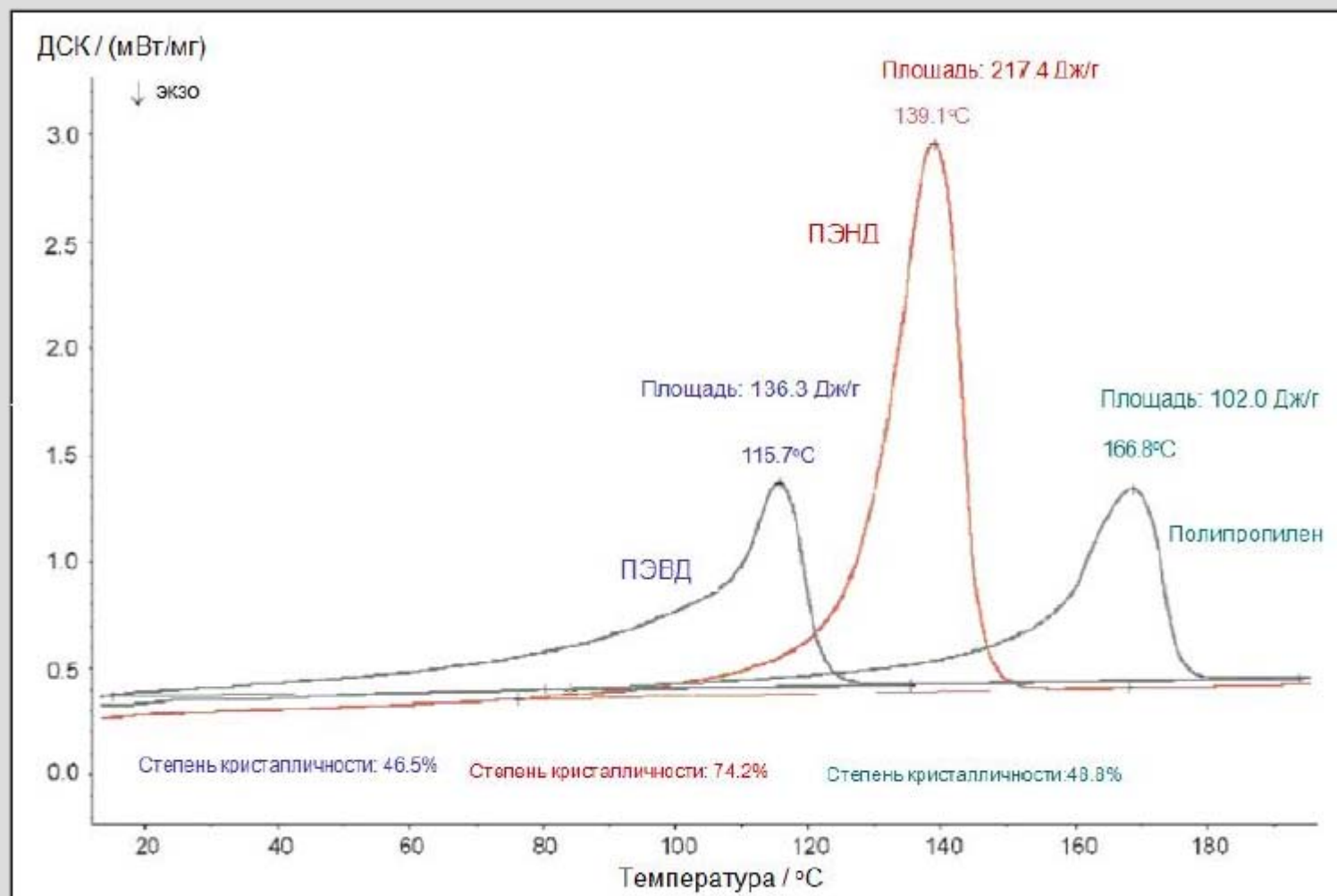
Теплота плавления
(или **энтальпия плавления**)
вычисляется из площади
пика.

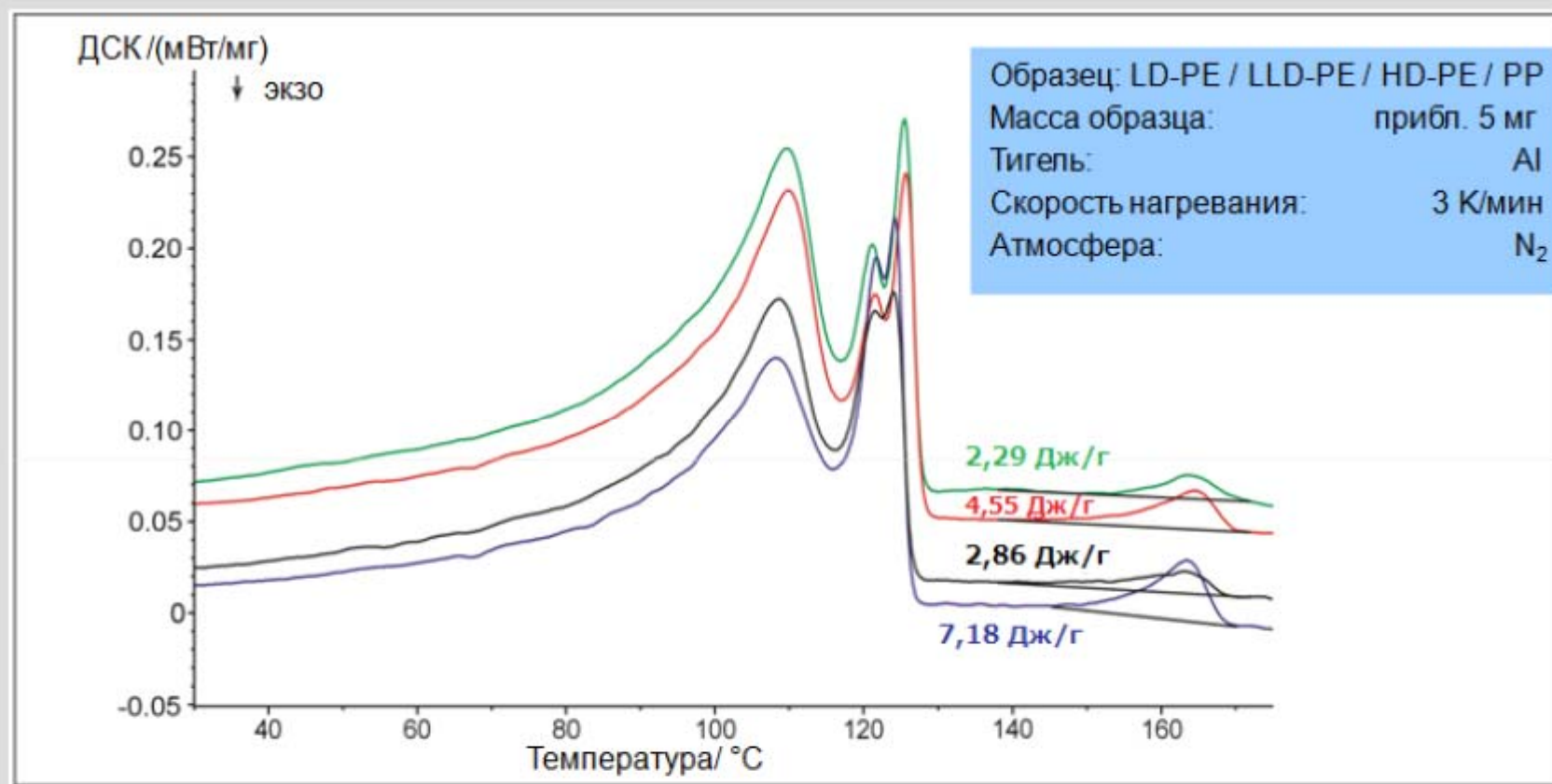
Если известна теплота плавления для 100%ной кристалличности (литературные данные), то из экспериментально определенной теплоты плавления можно рассчитать **степень кристалличности образца**.

$$K = \frac{\Delta H_{\text{пл.}} - \Delta H_{\text{крист.}}}{\Delta H_{\text{лит.}}} \times 100\%$$

Плавление полимеров

Степень кристалличности



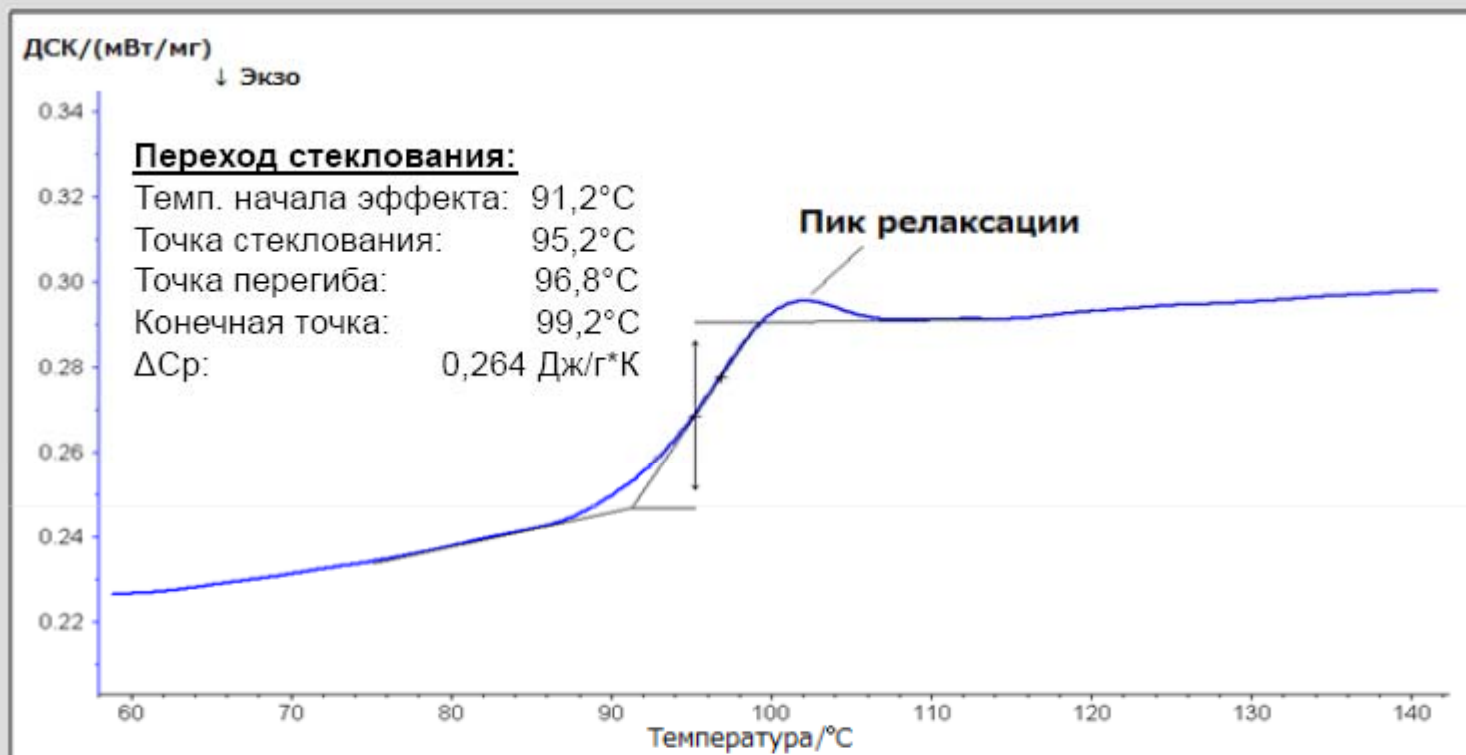


* Многослойная пленка: ПЭВД/линейный ПЭВД/ПЭНД/Полипропилен

Чистое разделение простых компонентов полиолефиновой пленки.

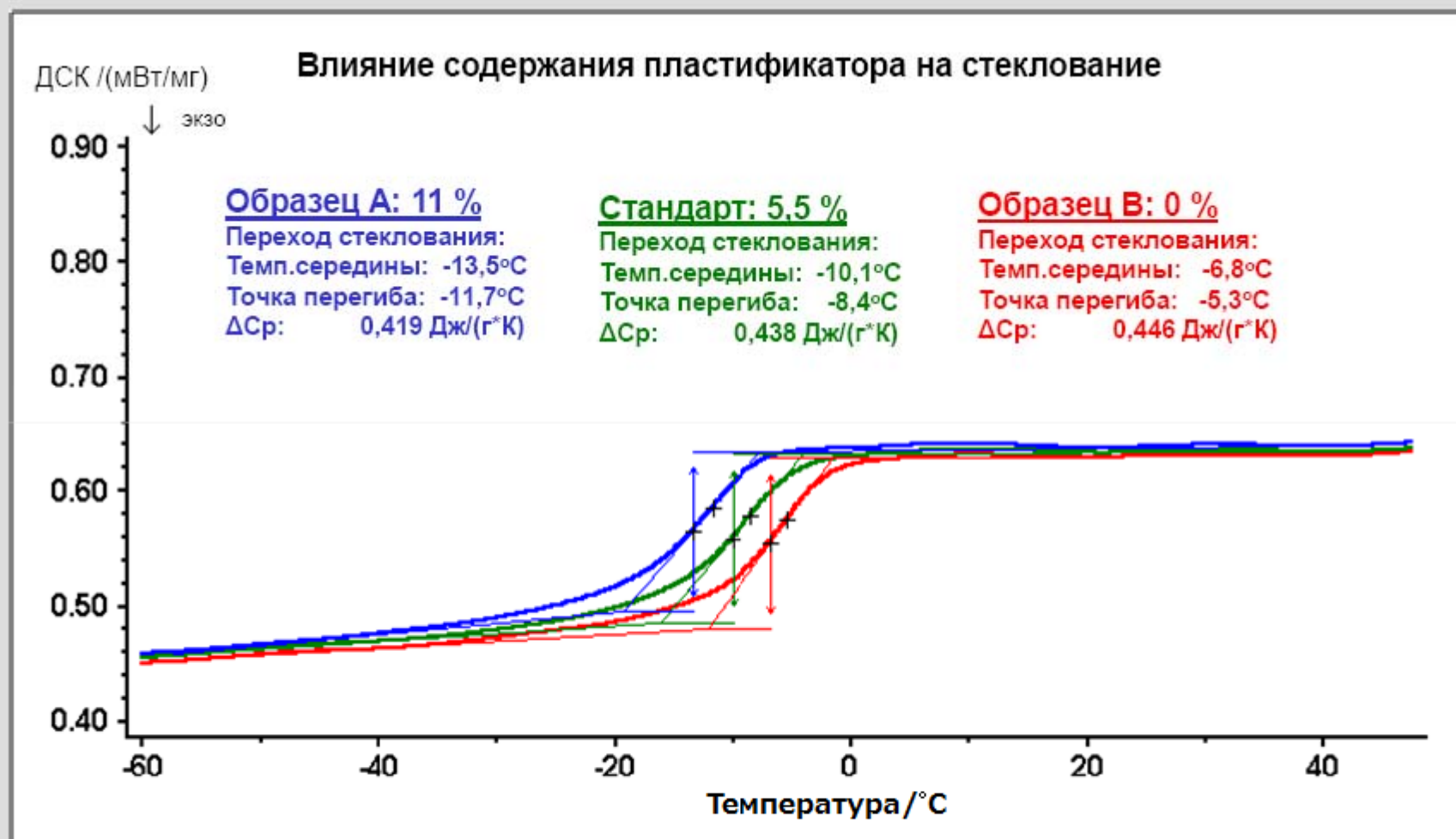
Количественное определение содержания полипропилена по калибровочным смесям.

Переход стеклования



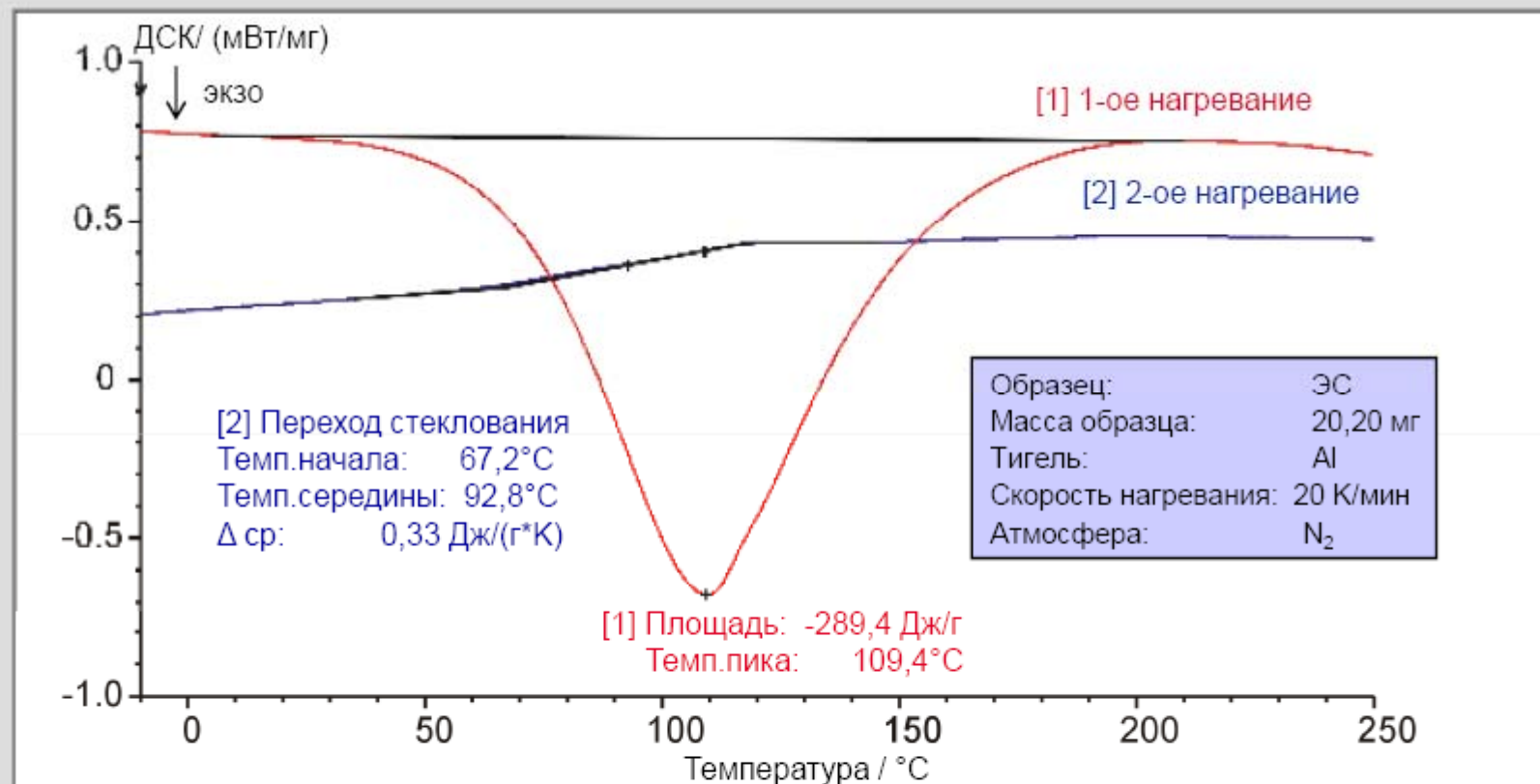
Переход стеклования характерен для аморфных материалов; он относится к переходам 2 рода, т.е. он связан с изменением удельной теплоемкости, но не с изменением энтальпии.

Часто температуру стеклования определяют как точку на половине ступени. Высота ступени ΔC_p является мерой содержания аморфной части в частично кристаллической пробе. На показанный переход стеклования накладывается **релаксация** (маленький пик).



Добавление пластификатора сдвигает переход стеклования в более низкотемпературную область.

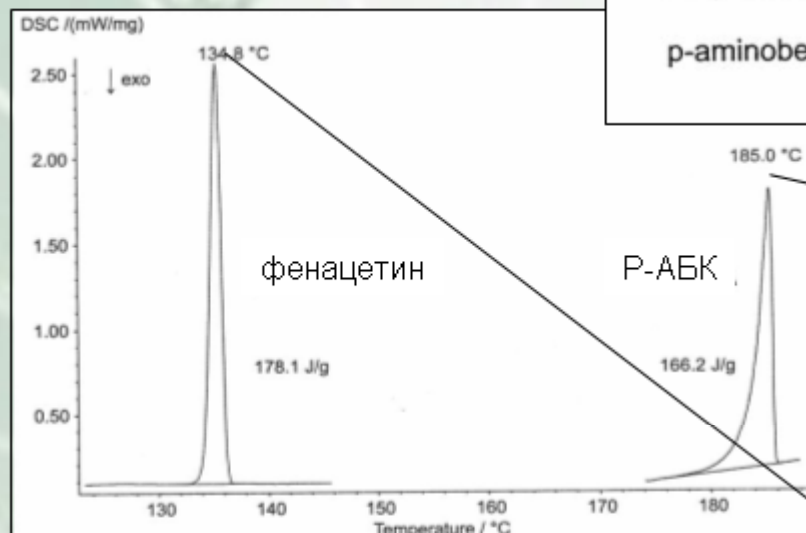
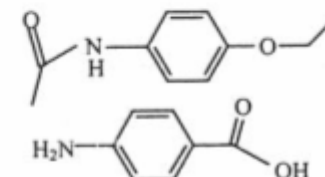
Отверждение эпоксидной смолы: сравнение 1-ого и 2-ого нагреваний



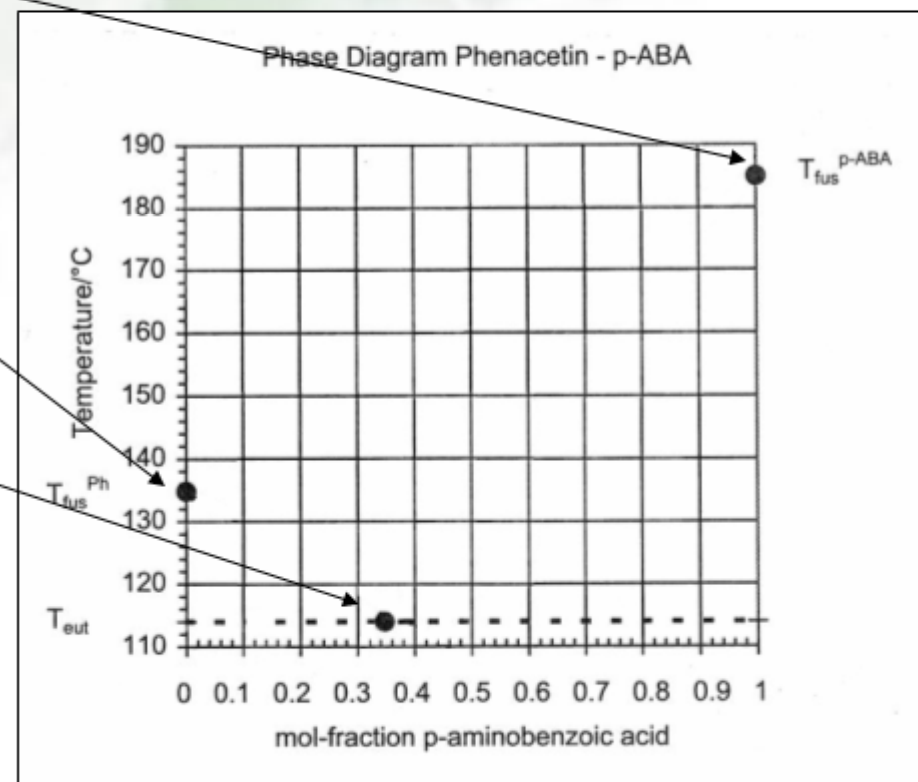
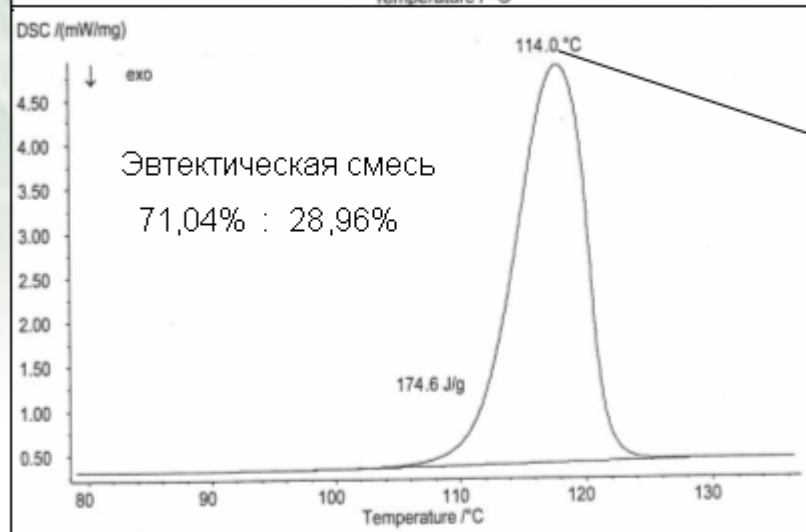
2-ое нагревание: переход стеклования при $T_g = 93^\circ\text{C}$
нет экзотермической реакции $\Rightarrow$ образец полностью затвердел

Построение фазовых диаграмм

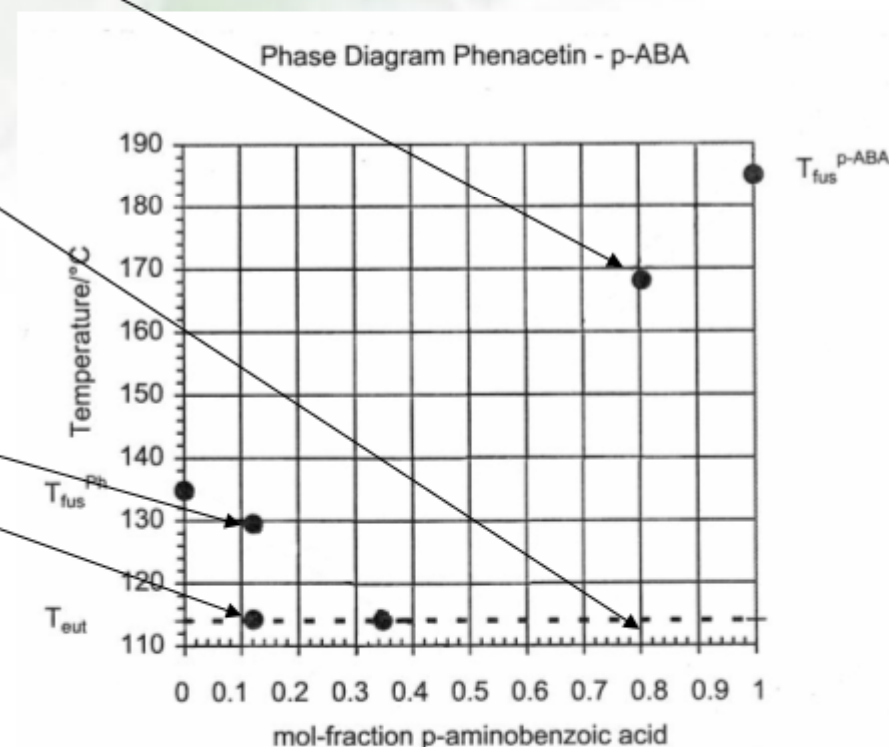
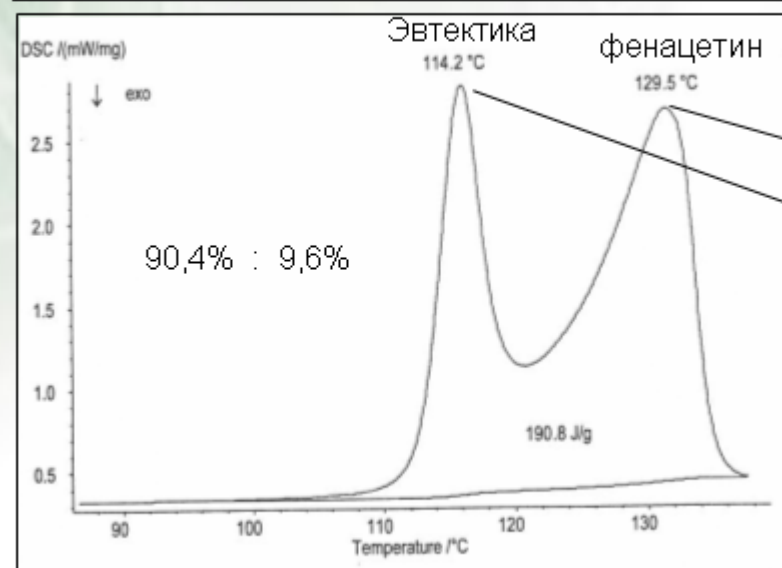
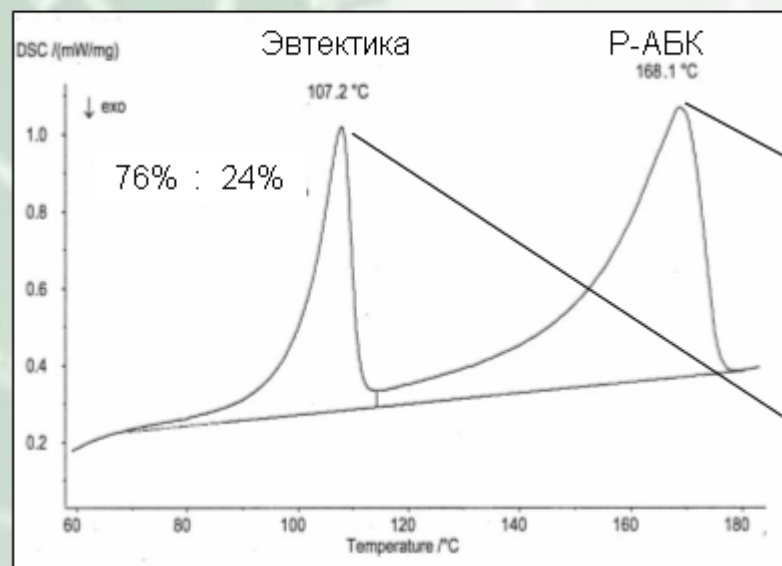
N- (4-ethoxyphenyl)-acetamide
p-aminobenzoic acid (p-ABA)



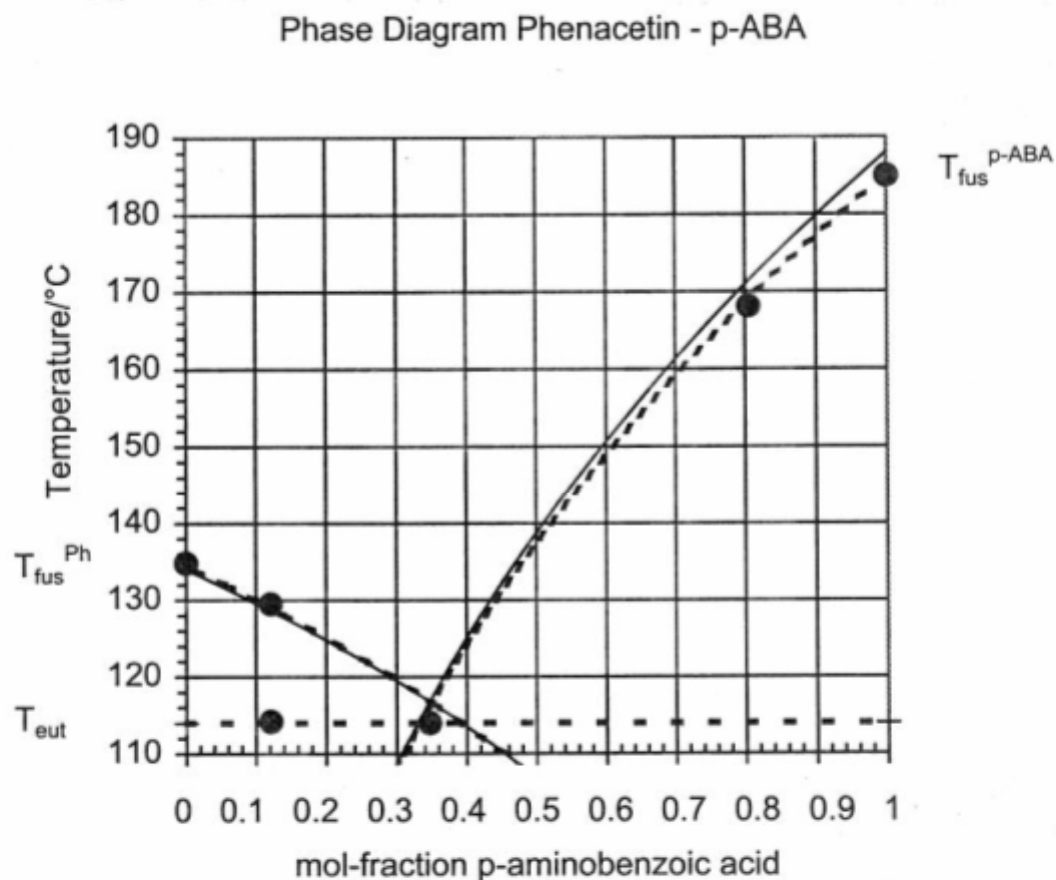
P-ABK



Построение фазовых диаграмм



Построение фазовых диаграмм

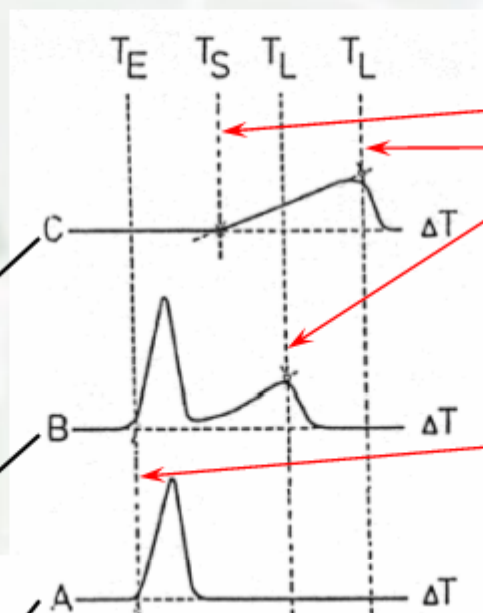


Phenacetin and p-aminobenzoic acid (p-ABA), phase diagram

- calculated from literature data [1, 2, 3, 4]
- - - calculated from own measurements on pure substances
- measured data on pure substances and mixtures

Построение фазовых диаграмм

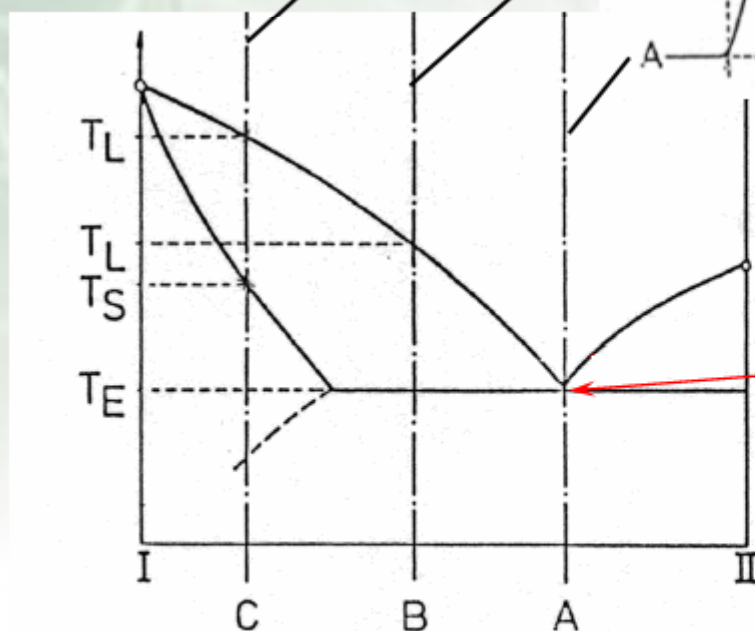
Связь между кривыми ДСК и фазовыми диаграммами



Температура солидуса = Onset

Температура ликвидуса = Peak

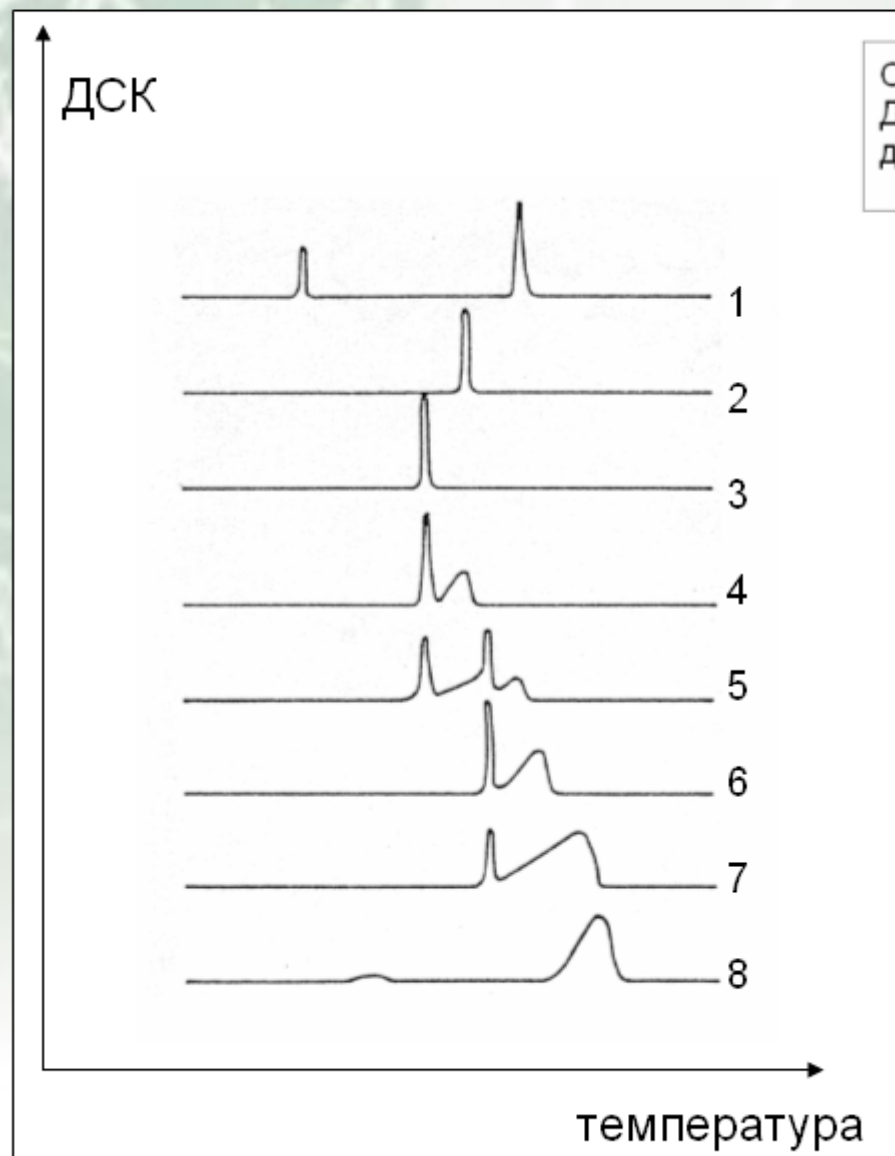
пик плавления эвтектической смеси имеет место всегда при одной и той же температуре



A: эвтектика

Здесь для построения диаграммы (без ДСК коррекции) выбрана точка максимума пика

Построение фазовых диаграмм



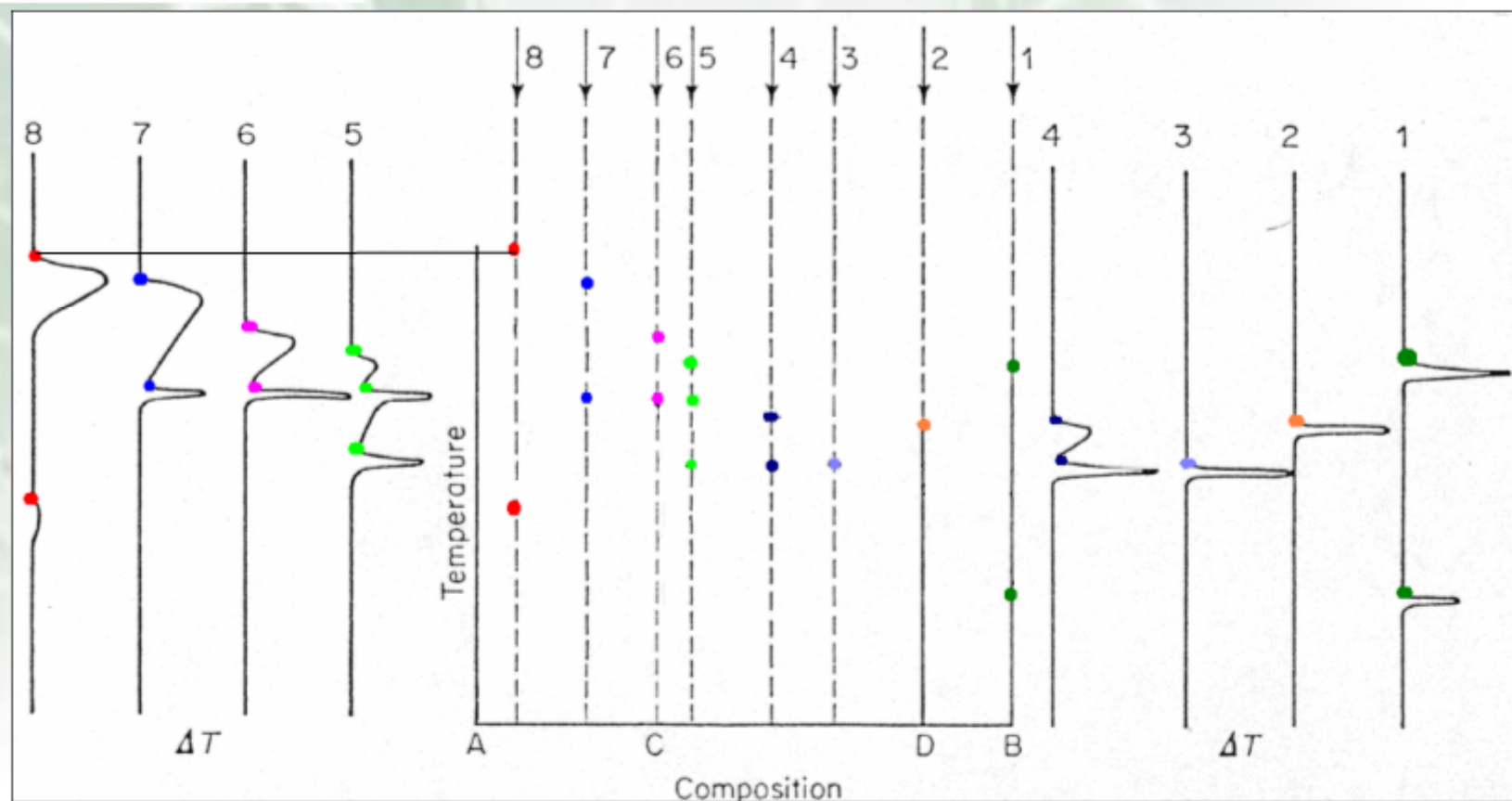
Связь между кривыми
ДСК и фазовыми
диаграммами

Измеренные кривые
соответствуют смесям
разных составов

Проводятся измерения
при нагреве смесей

Построение фазовых диаграмм

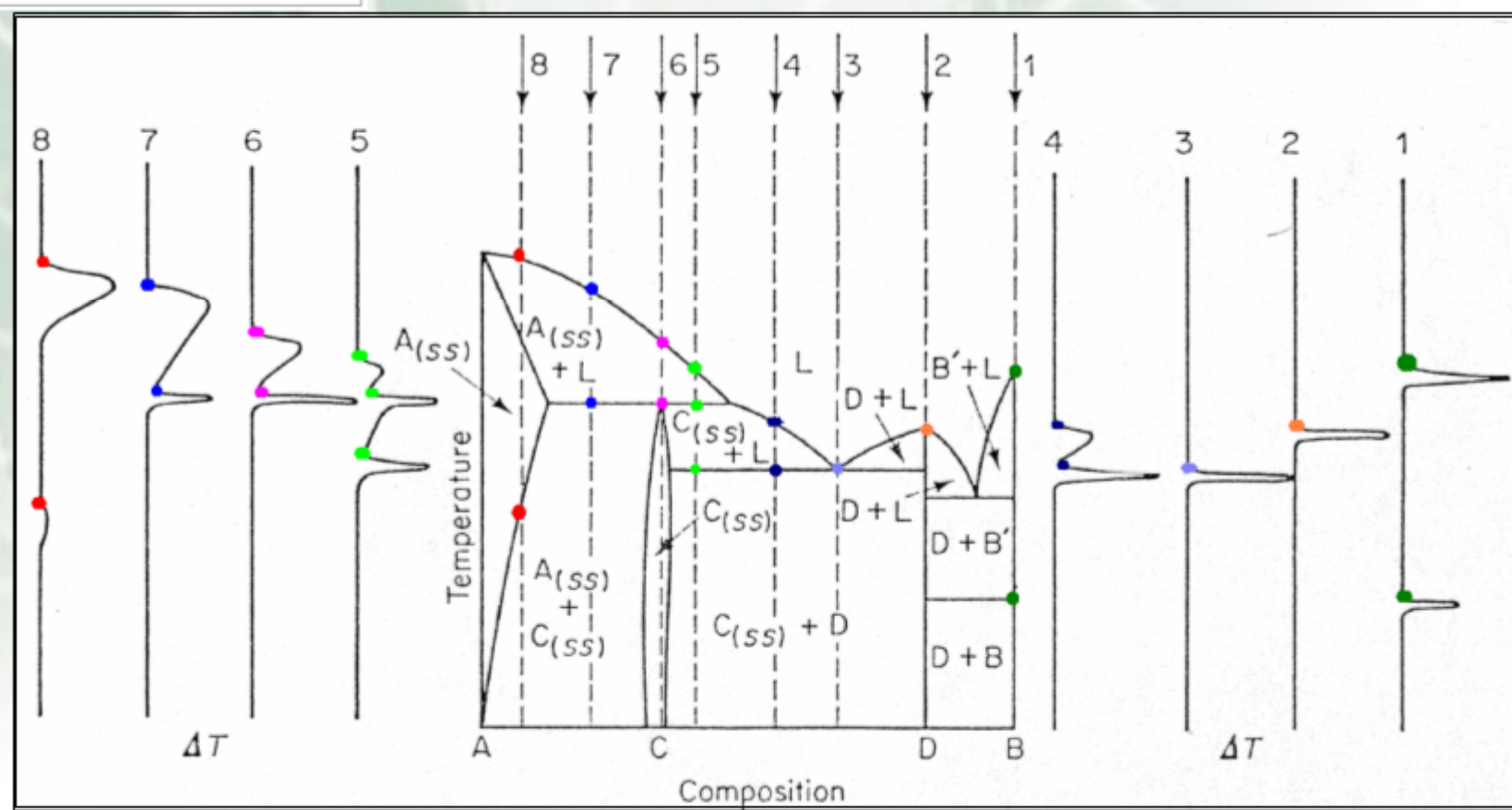
Связь между кривыми
ДСК и фазовыми
диаграммами



Здесь для построения диаграммы выбрана точка конца пика

Построение фазовых диаграмм

Связь между кривыми ДСК и фазовыми диаграммами



OIT - индукционный период окисления или индукционное время окисления



Индукционный период окисления (OIT) как признак стабильности (повреждение, старение и т. д.) материала.
Тест OIT = целенаправленное применение окислительной атмосферы (воздух, кислород) на образец;
определение начала реакции

Два метода:

1) *динамический*
достоинство:

т.е. с заданной скоростью нагревания
не требуется предварительного
знания подходящей температуры
реакции

недостаток:

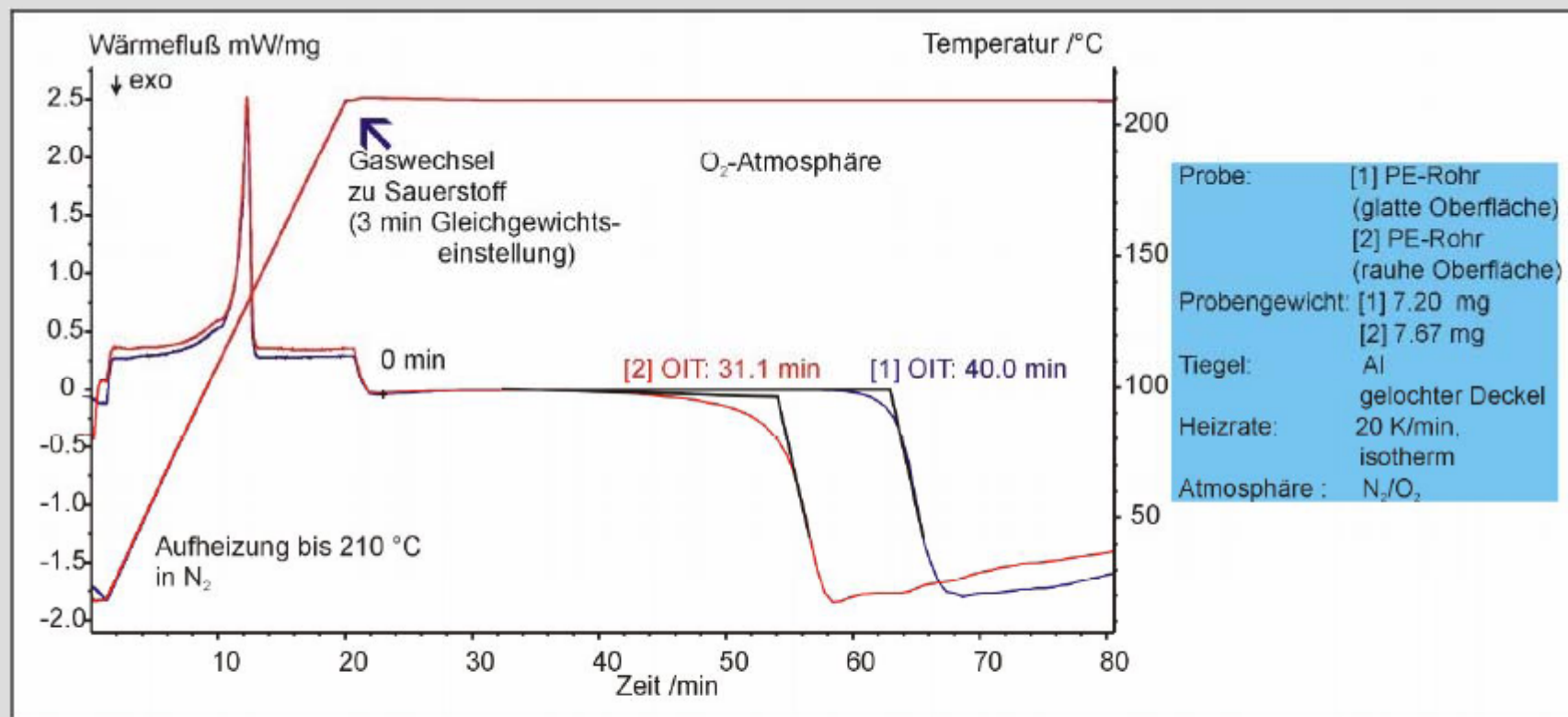
не нормирован

2) *изотермический*
достоинство:
недостаток:

нормирован
необходимо знание подходящей
температуры реакции



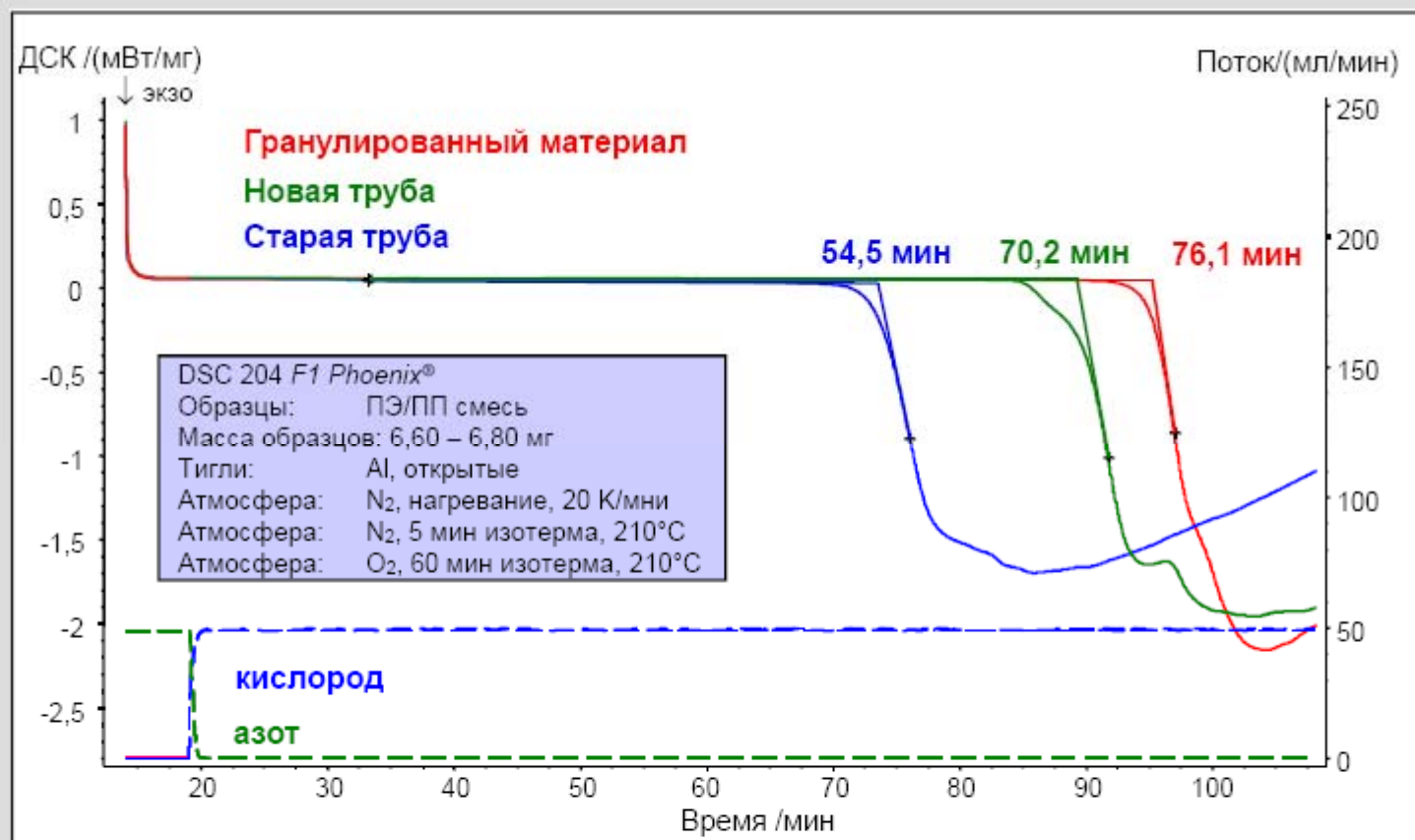
Сравнение **стабилизированного** и **нестабилизированного** полиэтилена высокого давления (HDPE);
Al-тигель с перфорированной крышечкой



O.I.T. В соответствии, напр. с **DIN EN 728, ISO/TR 10837, ASTM D 3895** (обычно в открытом Al-тигле; устанавливаемая температура изотермы зависит от стандарта)
здесь: исследование влияния антиоксидантов (стабилизаторы)

Полиэтилен низкого давления: индекс кислородной стабильности

NETZSCH



Термически более стабильным является гранулят. Разница в значениях индексов кислородной индукции подтверждается исходными данными.



Снабжение
базирующихся в
Ираке
американских
войсковых частей
продуктами
питания главным
образом через
Кувейт.

Из чего состоит такая бутылка?



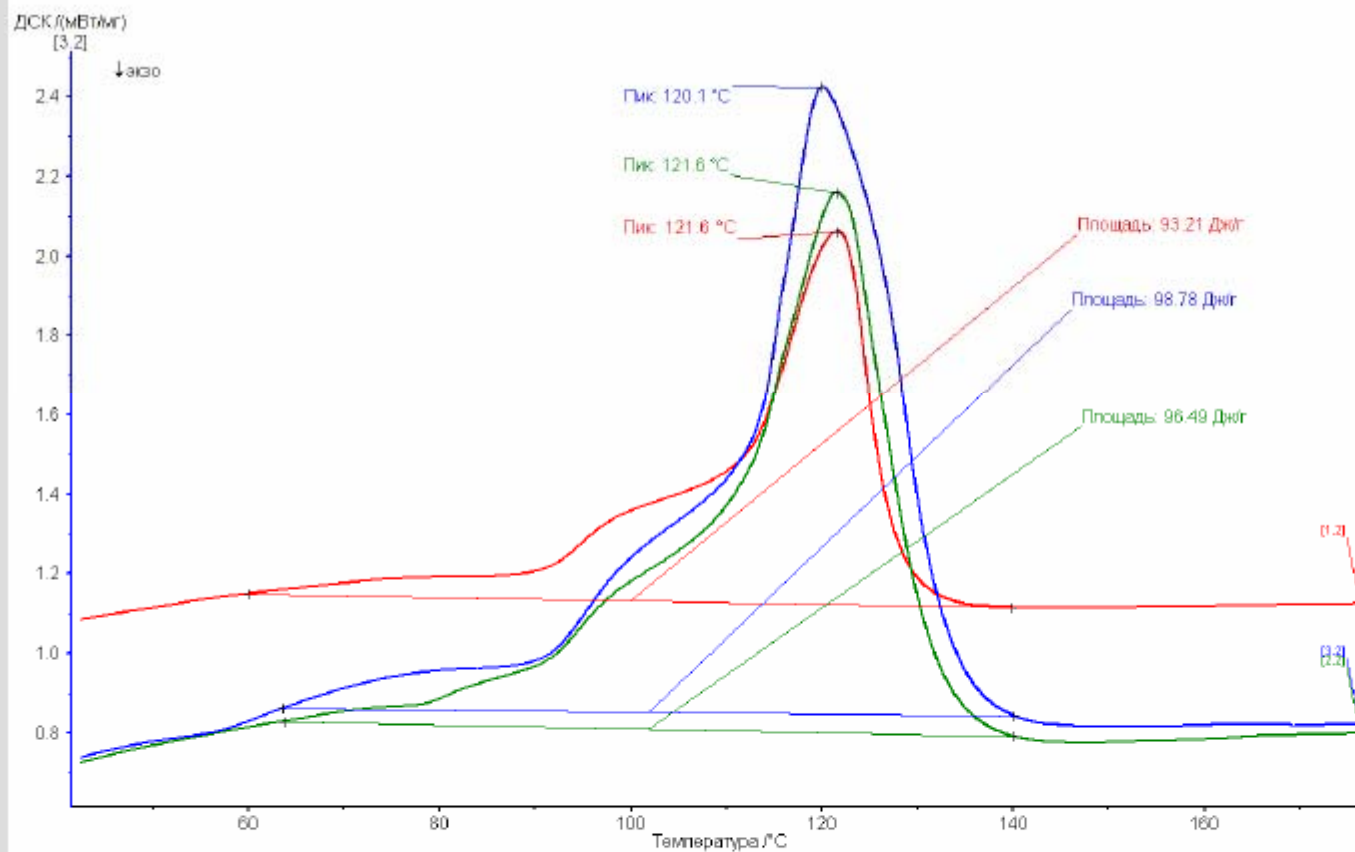
из самой бутылки,
материал: ПЭТ

из навинчивающейся
пробки или крышки,
материал: ПЭ или ПП



Результаты ДСК измерений

NETZSCH

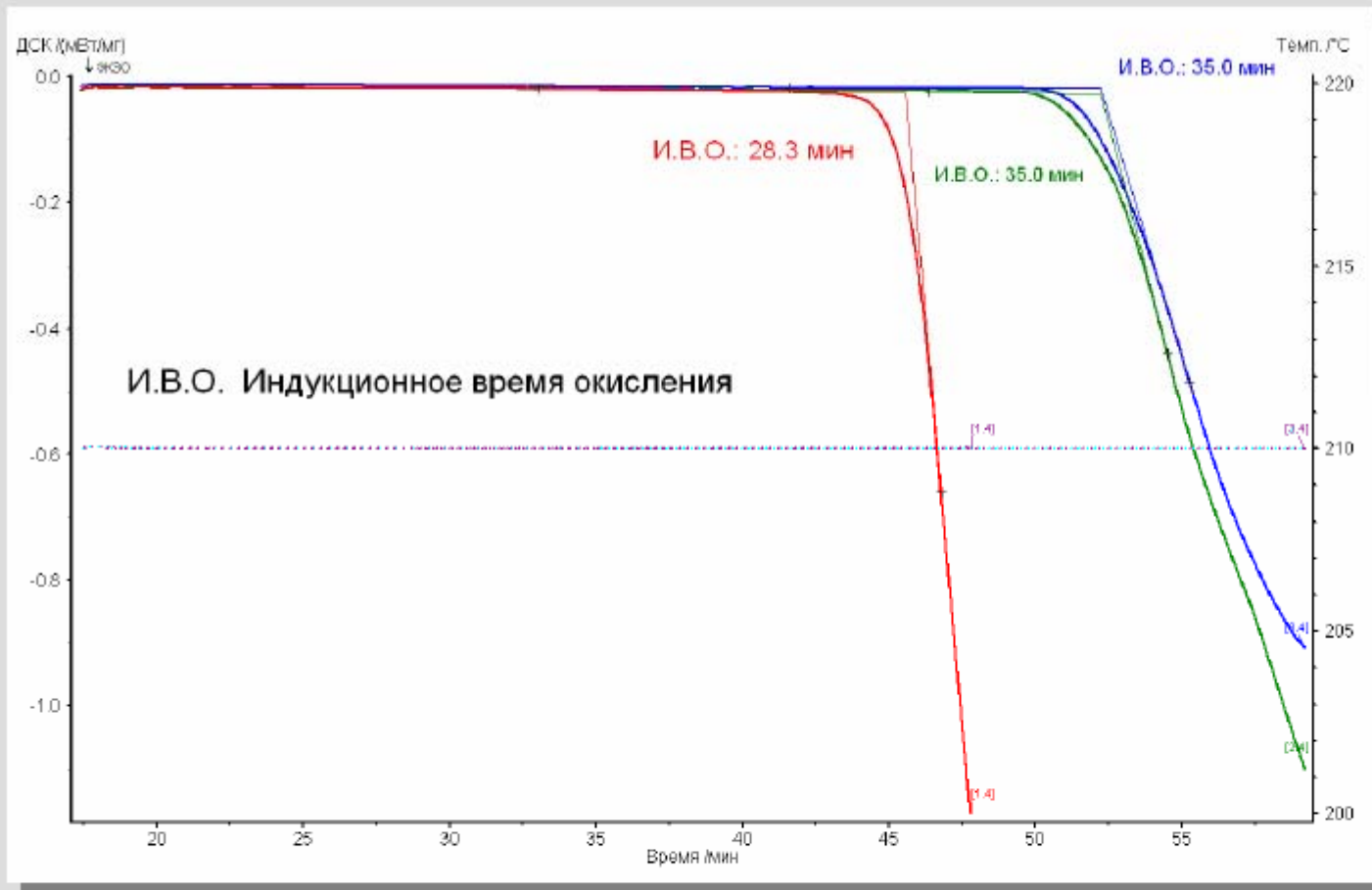


красный =
поврежденный
материал

синий =
неповрежденный
материал

зеленый =
гранулят для
неповрежденного
материала

Результаты OIT измерений



красный =
поврежденный
материал

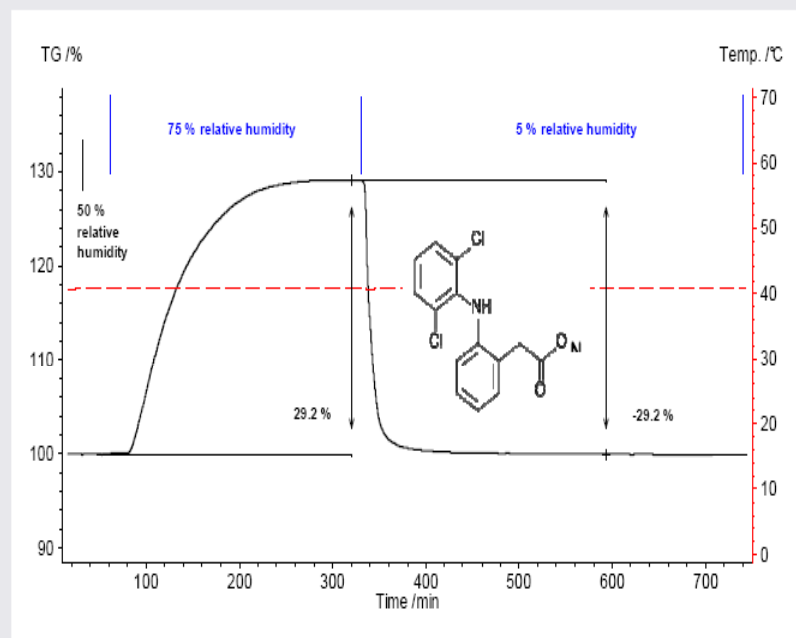
синий =
неповрежденный
материал

зеленый =
гранулы для
неповрежденного
материала

Измерения OIT показывают, что материал был действительно подвержен термической нагрузке.

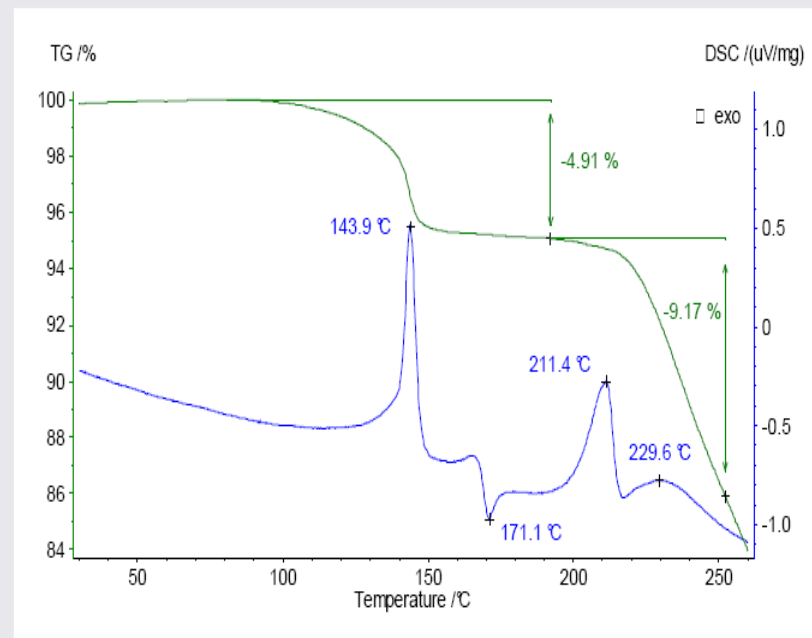
Натриевая соль фенилуксусной кислоты

Большинство порошкообразных веществ имеют способность к абсорбции воды (растворение) или формированию псевдополиморфов (соли). Натриевая соль не проявляет такую способность связывать воду до 40°C при относительной влажности 50%. При относительной влажности 75% происходит поглощение воды примерно в 29%. Если уменьшить влажность атмосферы до 5%, воды вновь испаряется, что подтверждается ступенькой на ТГ кривой. Таким образом, подтверждается обратимость поглощения воды. Выдержка активных компонентов и ингредиентов при 40°C и относительной влажности 75% показывает стабильность веществ при хранении в условиях климата с высокой влажностью.



Моногидрат α -лактозы

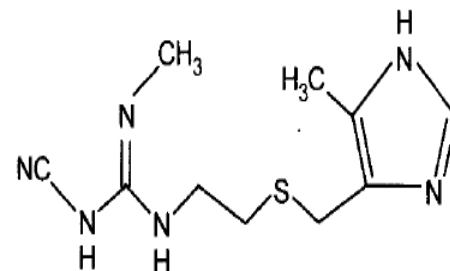
При исследовании α -лактозы использовался прибор STA 449 Jupiter, позволяющий получать синхронные ТГ и ДСК данные. Потеря массы 4,91% одновременно с эндотермическим сигналом при 144°C указывает на дегидратацию α -лактозы моногидрата до свободной от воды α -лактозы. Тепловые эффекты при 165°C и 171°C не связаны с изменениями массы и могут интерпретироваться как структурные переходы. Разложение проявляется потерей массы на ТГ кривой и начинается в момент начала плавления свободной от воды α -лактозы.



Cimetidine A

Chemical name:

N-cyano- N'-methyl-N''-[2-[[[(5-methyl-1H-imidazol-4-yl)methyl]thio]ethyl]guanidine



CAS-No.:	51481-61-9
Formula:	$C_{10}H_{16}N_6S$
M_r :	252.34
T_{fus} :	142 °C [1, 2]
$\Delta_{fus}H$:	40 kJ mol ⁻¹ [1]

Therapeutic activity:

Inhibitor of histamine mediated gastric acid secretion

Goal of analysis:

melting point, eutectic purity and glass transition

Instrument:

DSC

Evaluation:

melting point and glass transition

Sample:

crystalline powder

DSC /(mW/mg)

↓ exo

7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0

142.8 °C

161.9 J/g

40

60

80

100

120

140

160

Temperature /°C

Fig. 1: Cimetidine A, melting by DSC, first heating, melting peak temperature corrected for thermal resistance

Cimetidine A

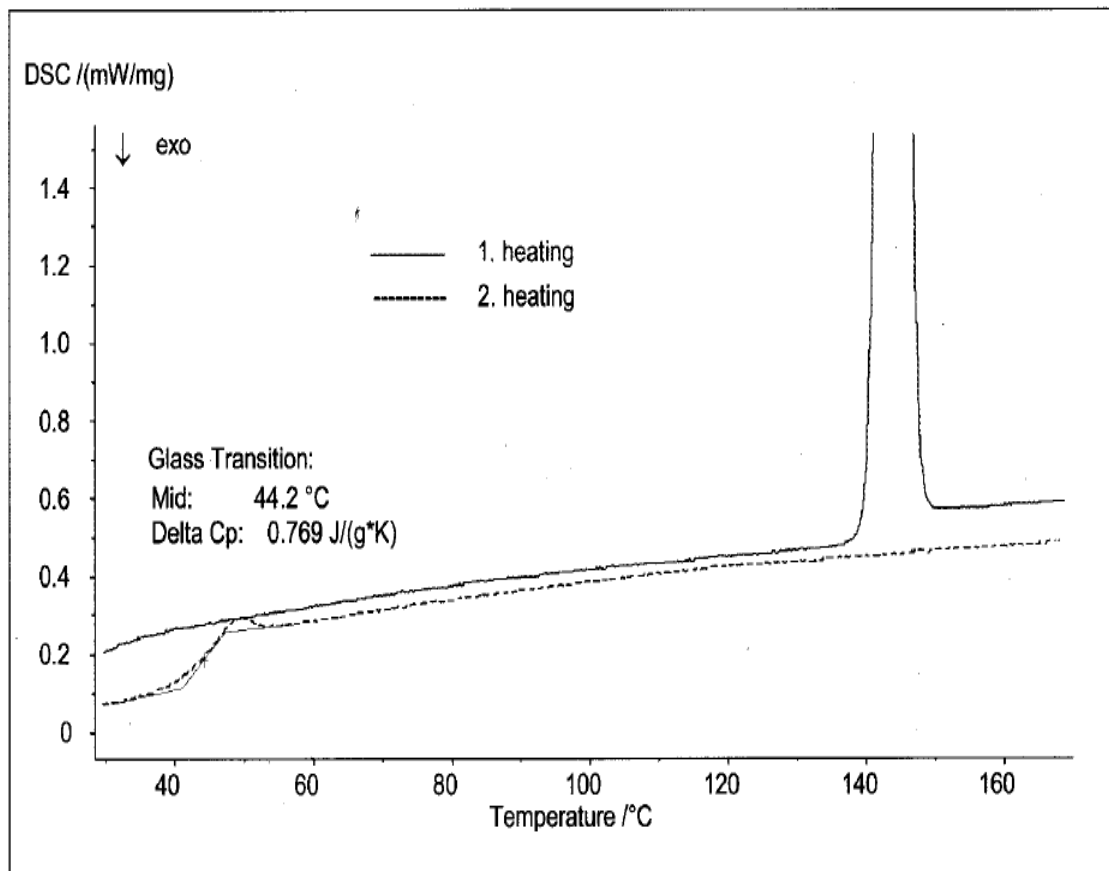
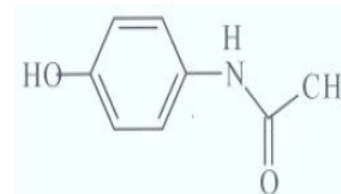


Fig. 2: Cimetidine A, melting and glass transition of a fast cooled sample by DSC

Paracetamol



Chemical name: 4-Acetamidophenol

CAS-No.: 103-90-2

Formula: C₈H₉NO₂

M_r: 151.16

Modification (literature values [1, 2])	I	II	III
T _{fus} in °C	169	156	< 156
Δ _{fus} H in kJ mol ⁻¹	28	27	-

Therapeutic activity:

Analgesic and antipyretic,
Paracetamol is the main metabolite of Phenacetin

Goal of analysis:

polymorphs and recrystallization

Instrument:

DSC

Evaluation:

determination of melting point and enthalpy of fusion

Sample:

crystalline powder

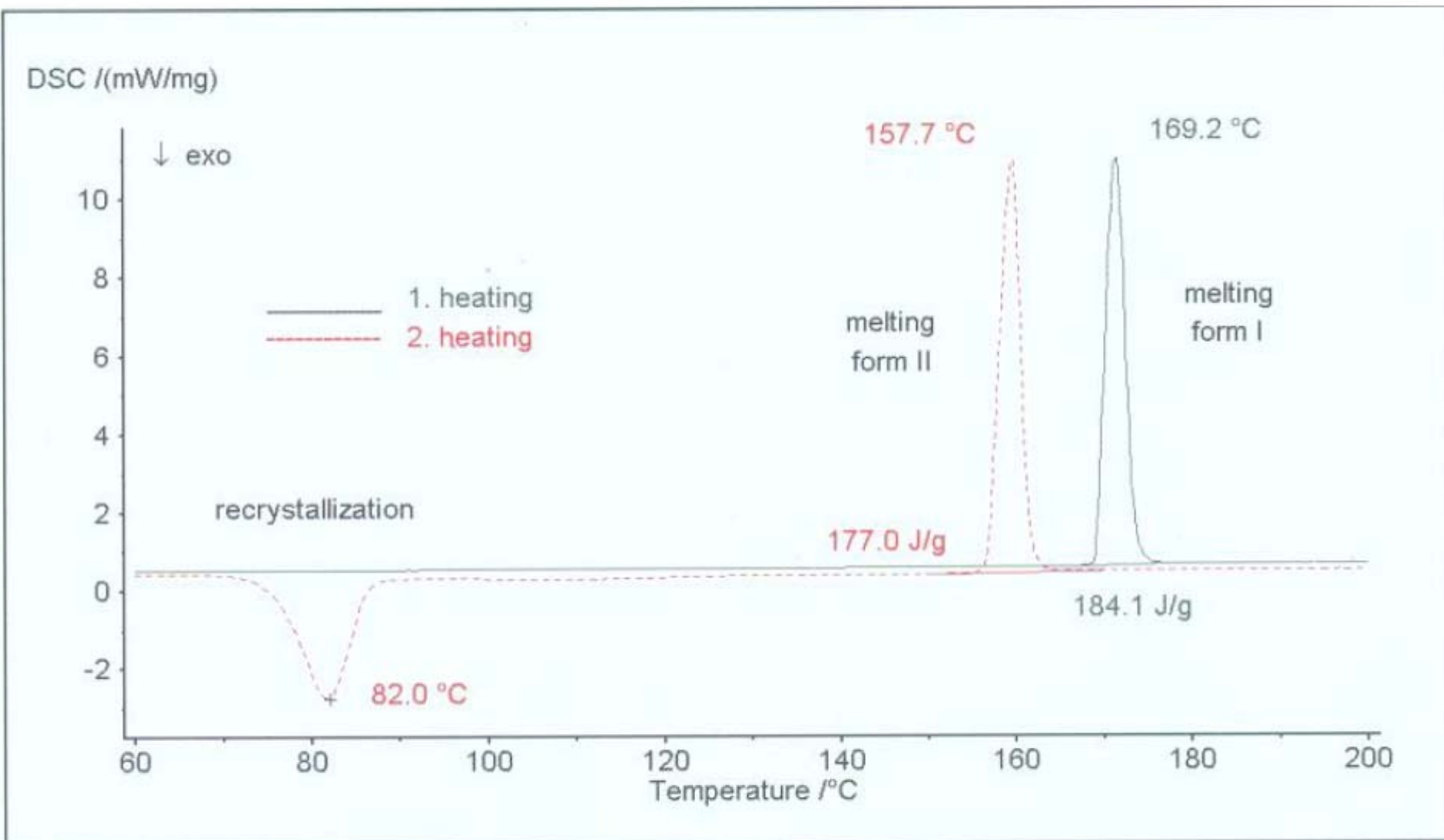
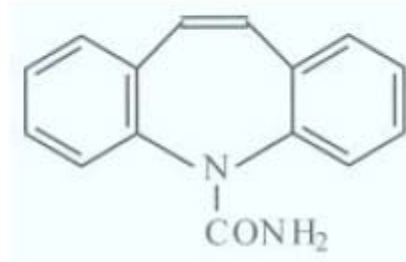


Fig. 1: Paracetamol, melting of crystal modification I by DSC, cooling and on heating recrystallization into modification II according to the melting point at 158 °C

Carbamazepine



Chemical name:
5H-Dibenz[b,f]azepine-5-carboxamide

CAS-No.: 298-46-4
Formula: C₁₅H₁₂N₂O
M_r: 236.26

Modification (literature values [1,2])	I α	A _{II}	B _{II}	III β	IV
T _{fus} in °C	190	185	187	176	173
$\Delta_{fus}H$ in kJ mol ⁻¹	26	-	≈22	31	-

Therapeutic activity:

Anticonvulsant, antipsychotic

Goal of analysis:

Thermoanalytical characterization of crystal modification and solid state phase transitions

Instrument:

DSC

Evaluation:

melting points, enthalpies, glass transition temperatures
change of molar heat capacity, stability relation of
modification I and II

Sample mass:

1 - 2 mg

Crucible:

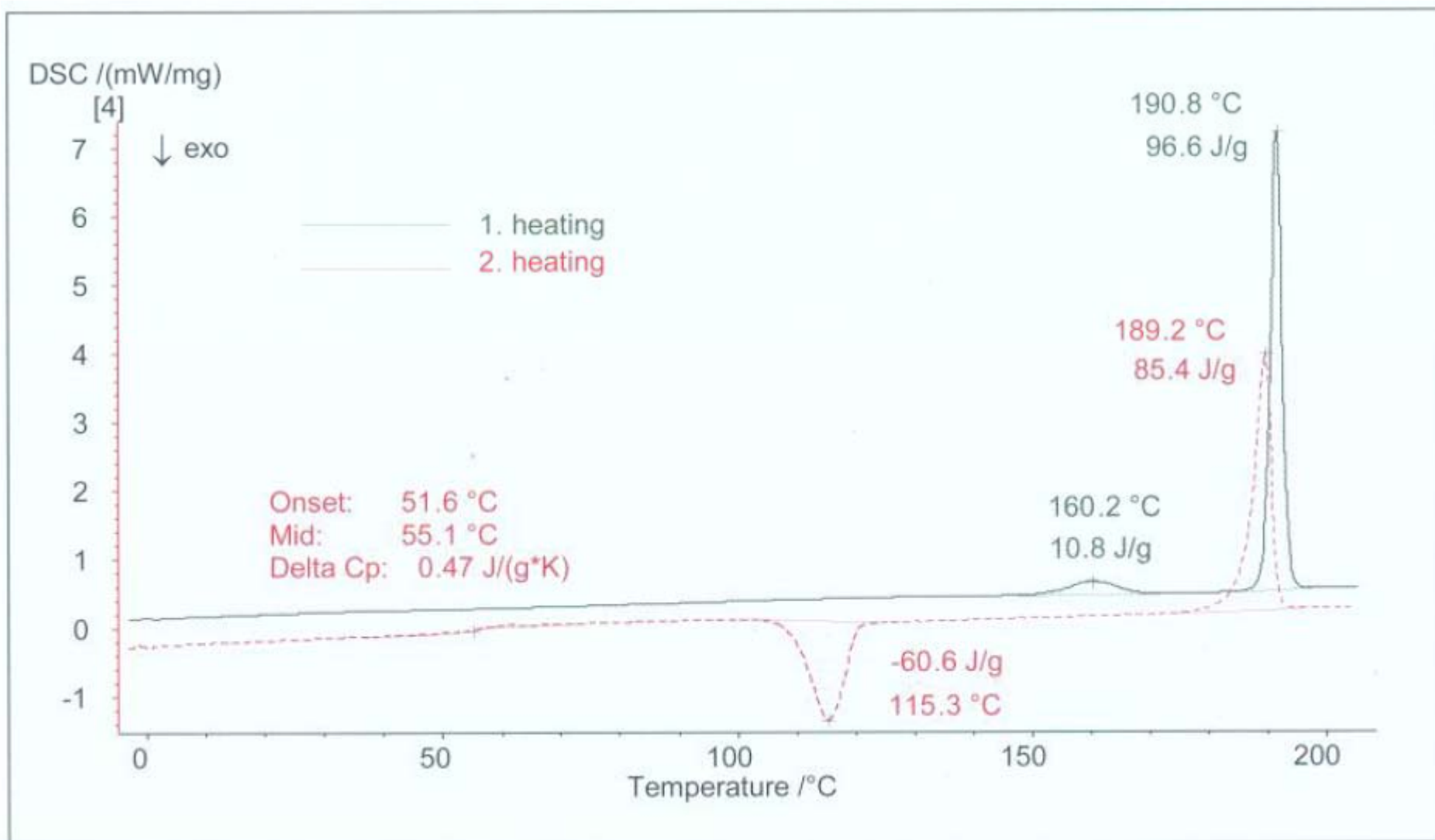
Al crucible, pierced lid

Temperature program:

up, down, up: temperature ranges and rates described at the Figures

Atmosphere:

N₂



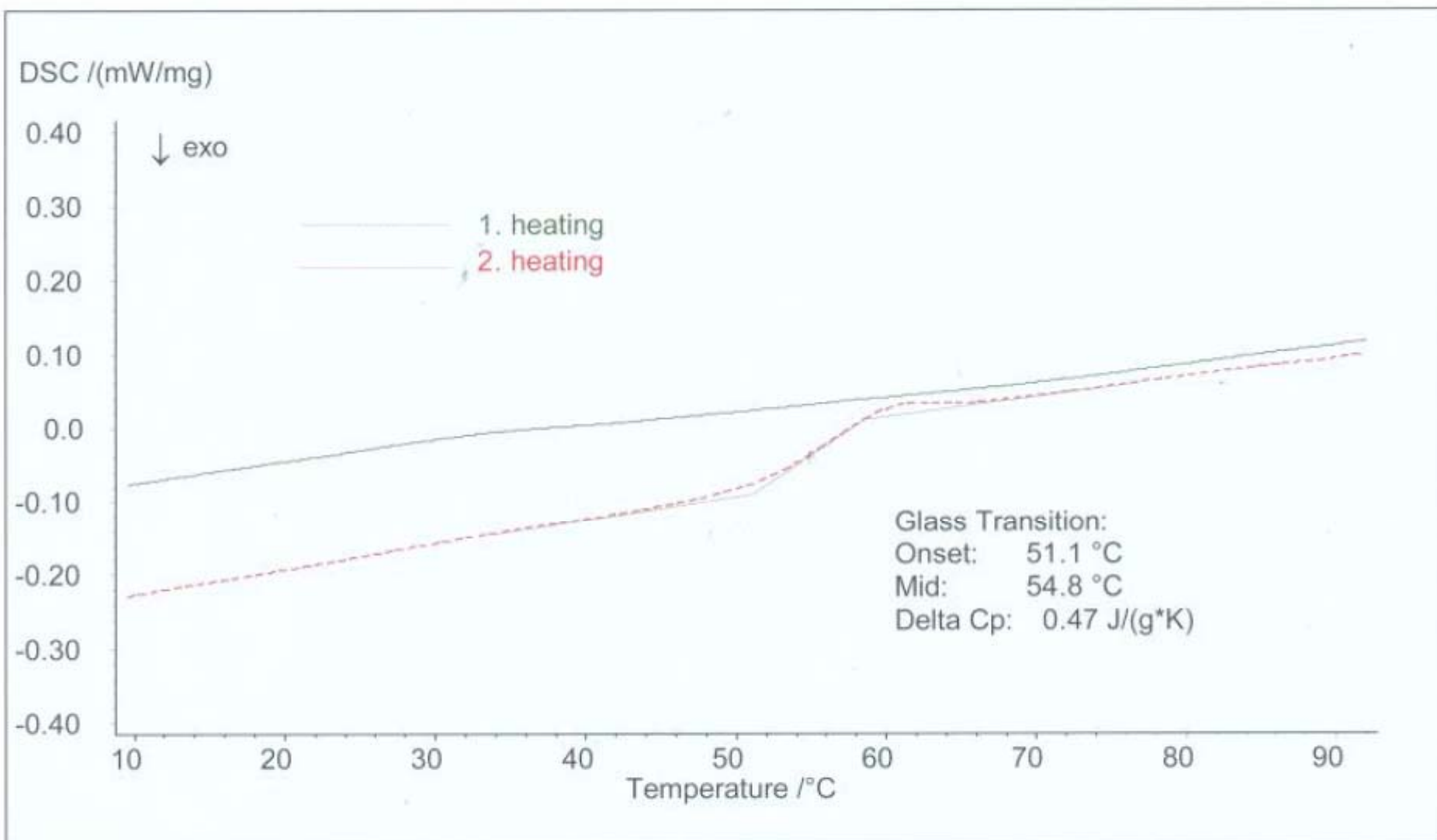


Fig. 2: Carbamazepine, modification III, consecutive melting, Al crucible, pierced lid; up -40...205 °C, 10 K min⁻¹; down 205...-40 °C, 40 K min⁻¹; up -40...205 °C, 10 K min⁻¹
zoomed section of Fig. 1

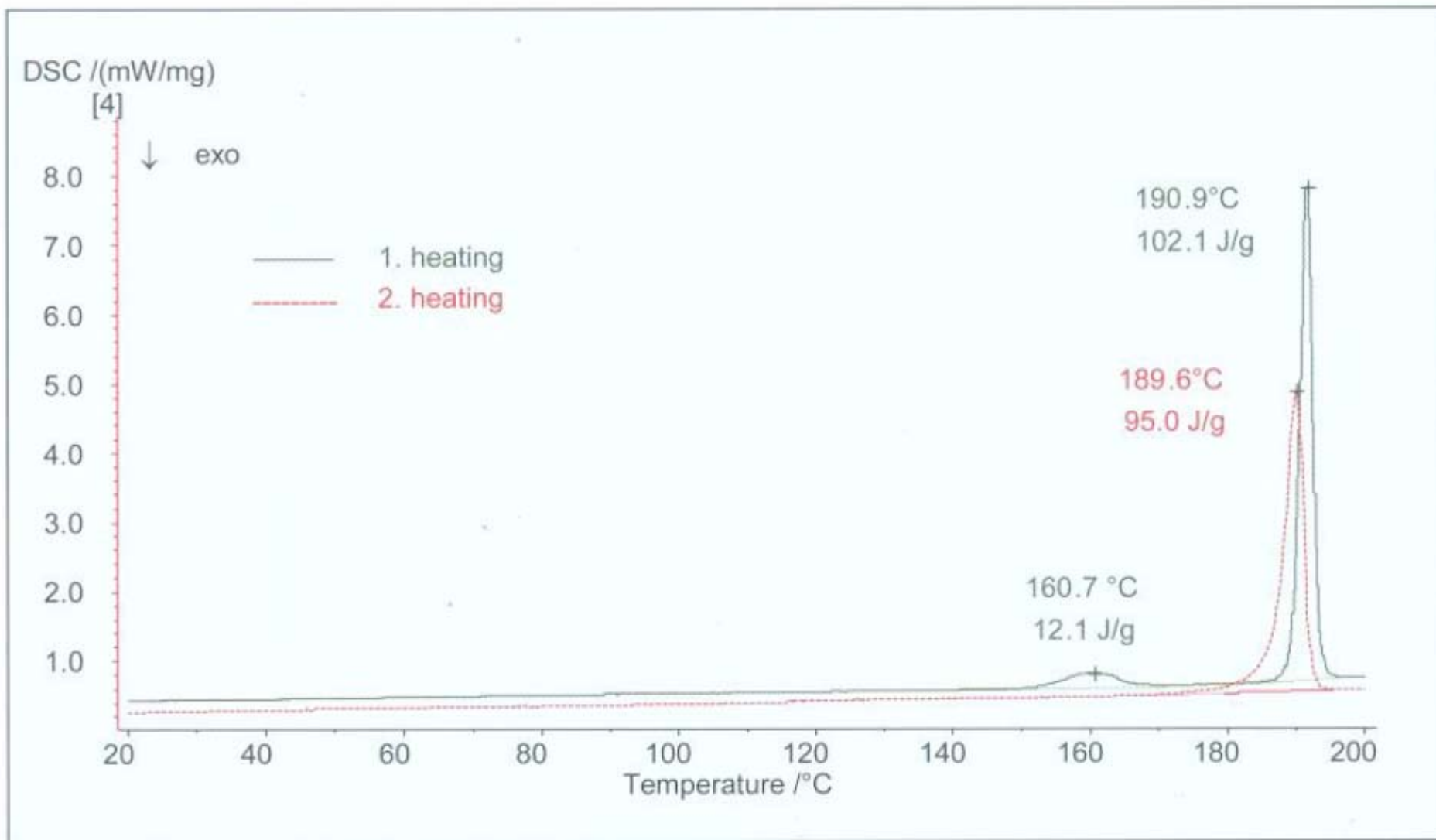


Fig. 3: Carbamazepine, crystal modification III, consecutive melting, 1.06 mg, closed Al crucible, up 5...200 °C, 10 K min⁻¹; down 200...5 °C, 10 K min⁻¹; up 5...200 °C, 10 K min⁻¹

Carbamazepine

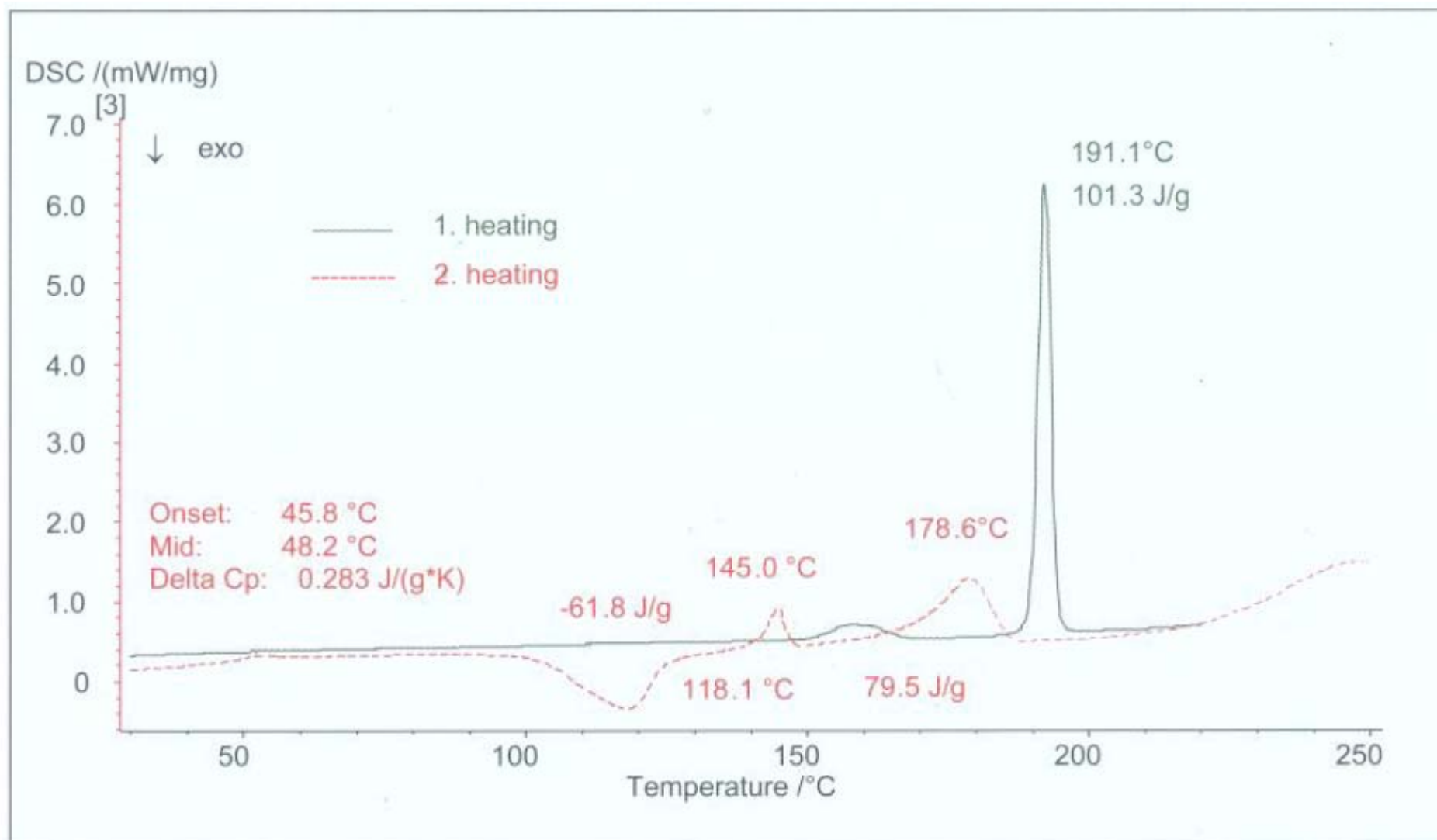


Fig. 4: Carbamazepine, crystal modification III, consecutive melting, 1.79 mg, Al crucible, pierce

Stability regions of Carbamazepine form I and form III

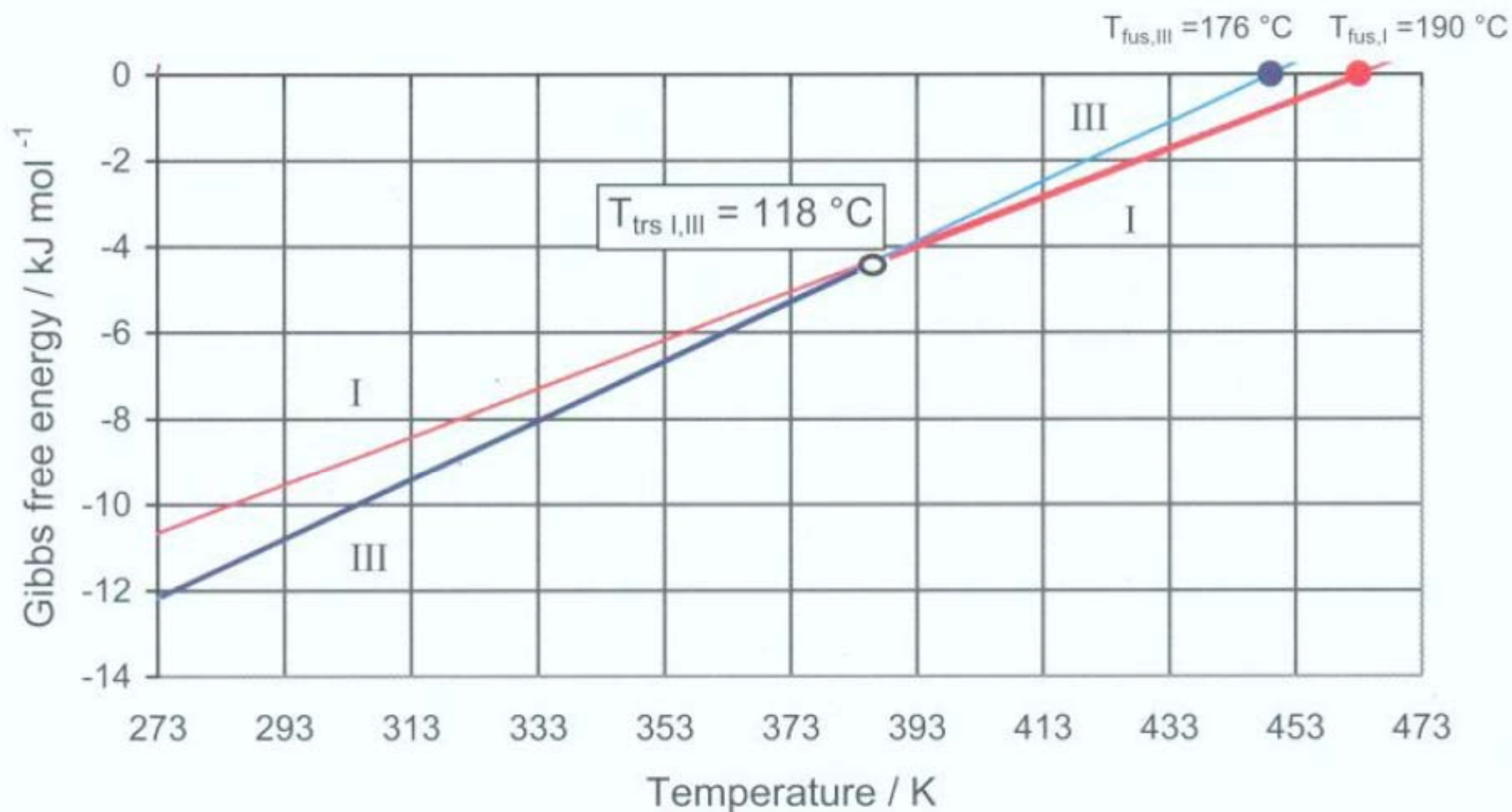


Fig. 5: Carbamazepine, Gibbs free energy function for the crystal modifications I and III

		Form I $T_{\text{fus}} = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\Delta_{\text{fus}}H = 26\text{ kJ mol}^{-1}$	Form III $T_{\text{fus}} = 176\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\Delta_{\text{fus}}H = 31\text{ kJ mol}^{-1}$	
Temperature K	Temperature $^{\circ}\text{C}$	$\Delta G_{\text{s,I}}$ kJ mol^{-1}	$\Delta G_{\text{s,III}}$ kJ mol^{-1}	$\Delta\Delta G = \Delta G_{\text{s,I}} - \Delta G_{\text{s,III}}$ kJ mol^{-1}
273	0	-10.670	-12.151	1.481
293	20	-9.546	-10.771	1.225
313	40	-8.423	-9.390	0.967
333	60	-7.300	-8.009	0.709
353	80	-6.177	-6.628	0.451
373	100	-5.054	-5.247	0.193
393	120	-3.931	-3.866	-0.065
413	140	-2.808	-2.486	-0.322
433	160	-1.685	-1.105	-0.580
453	180	-0.562	0.276	-0.838
473	200	0.562	1.657	-1.095

Table 1: Carbamazepine, Gibbs free energy functions and their differences $\Delta\Delta G = \Delta G_{\text{s,I}} - \Delta G_{\text{s,III}}$

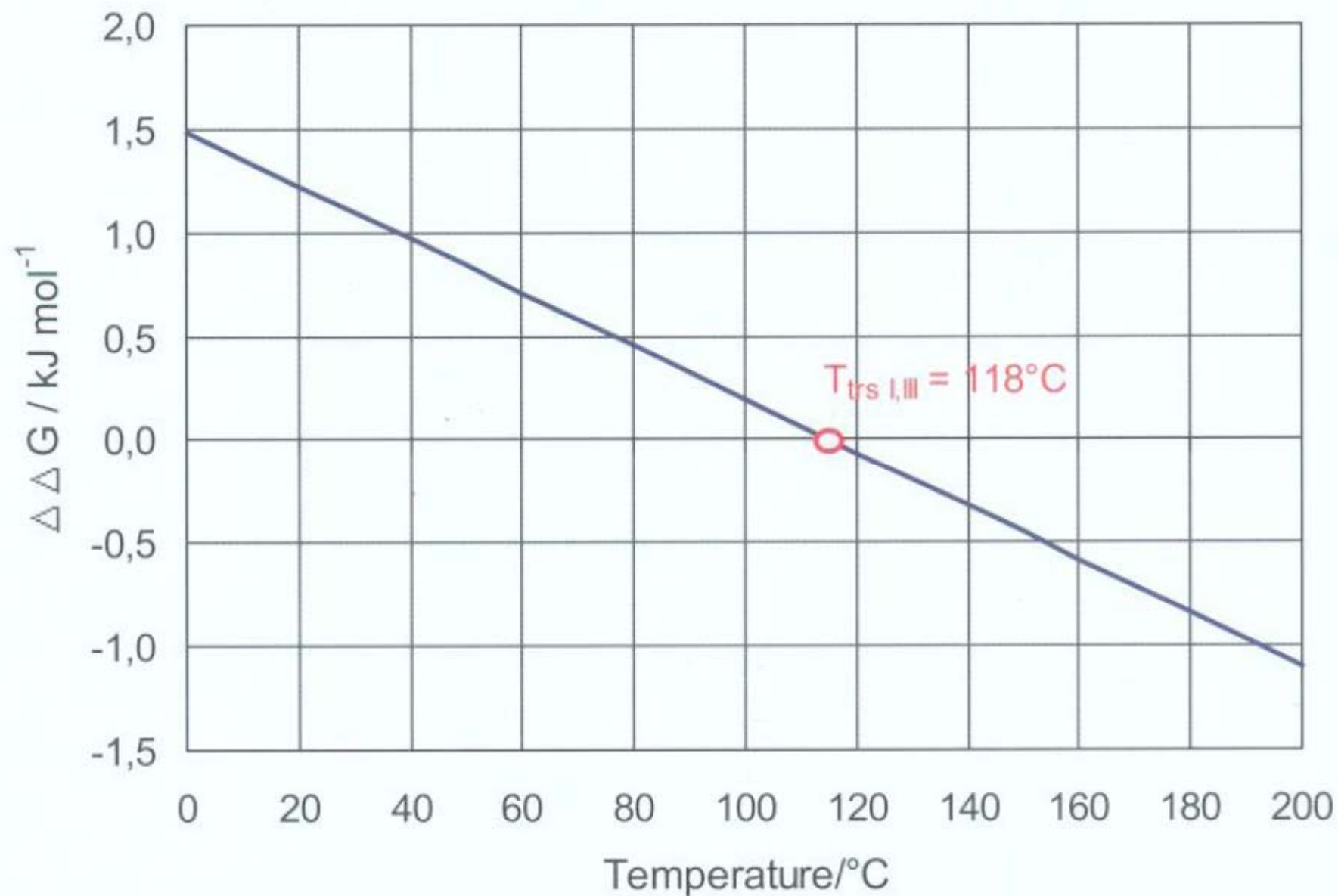
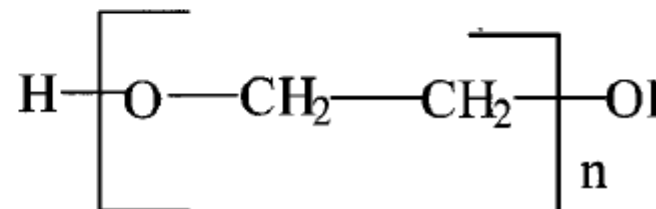


Fig. 6: Carbamazepine: $\Delta\Delta G = \Delta G_{\text{III}} - \Delta G_{\text{I}}$ for the crystal modifications I and III

Polyethylene Glycol 6000

Chemical name: Polyethylene glycol, Type 6000

CAS-No.: 25322-68-3
 M_r : 6000 (mean value)



History of the sample [1]	slowly cooled	quenched
T_{fus} in °C	61	56 - 61
$\Delta_{\text{fus}}H$ in kJ mol ⁻¹	1380	1460
T_g in °C	-	-17

Galenic application:

Ointment base, excipient for galenic formulations, e.g. suppositories, tablets

Goal of analysis:

melting range and liquid fraction, glass transition

Instrument:

DSC

Evaluation:

melting range, liquid fraction as a function of temperature, glass transition

Sample:

white powder

DSC /(mW/mg)

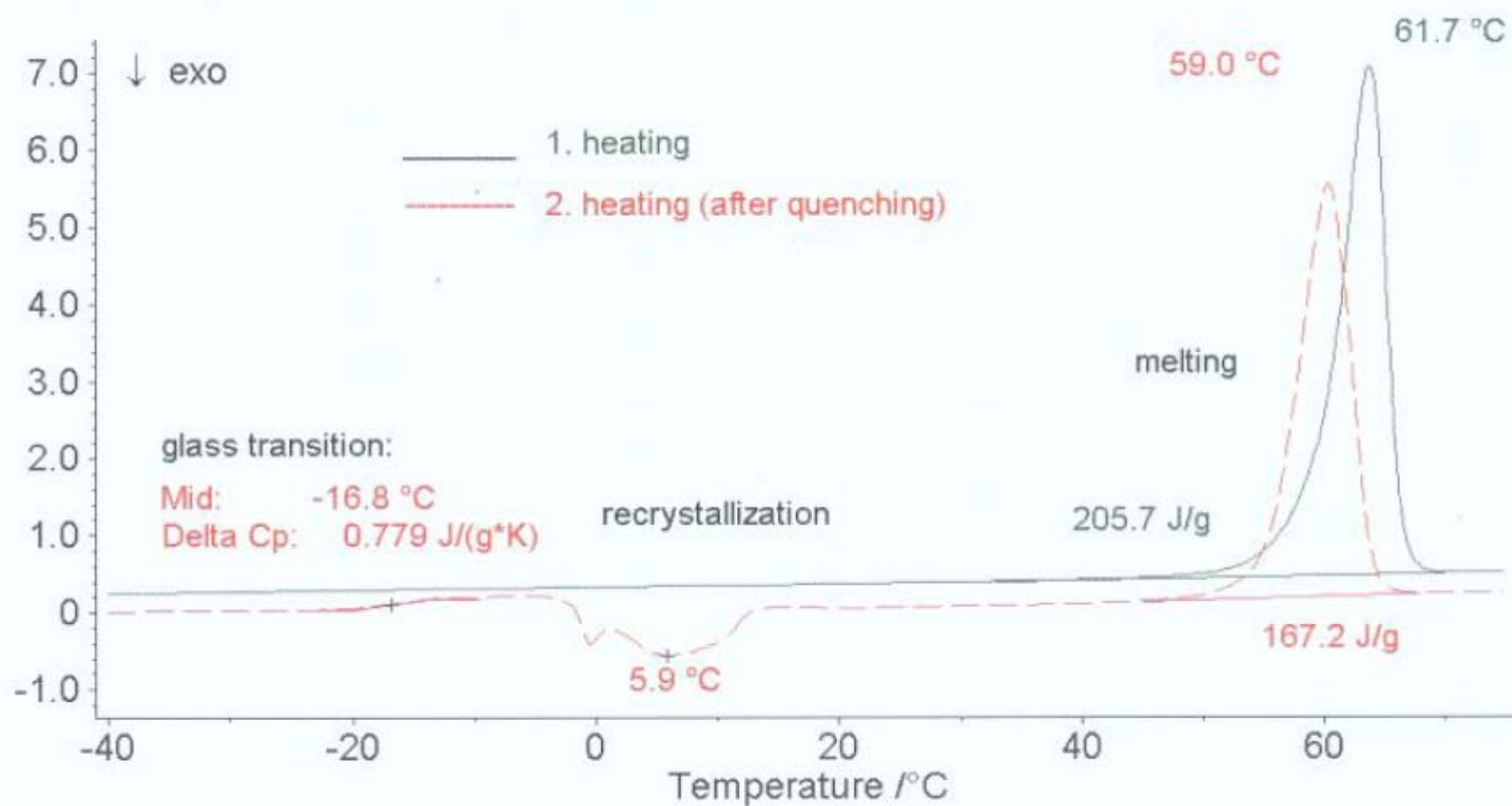


Fig. 1: PEG 6000, melting in first heating, glass transition and recrystallization and melting in second heating of the quenched sample by DSC

Окно Справка

Найти

Polyethylene Glycol 6000

DSC /(mW/mg)

↓ exo

glass transition:

Mid: -16.8 °C

Delta Cp: 0.779 J/(g*K)

1. heating

2. heating (after quenching)

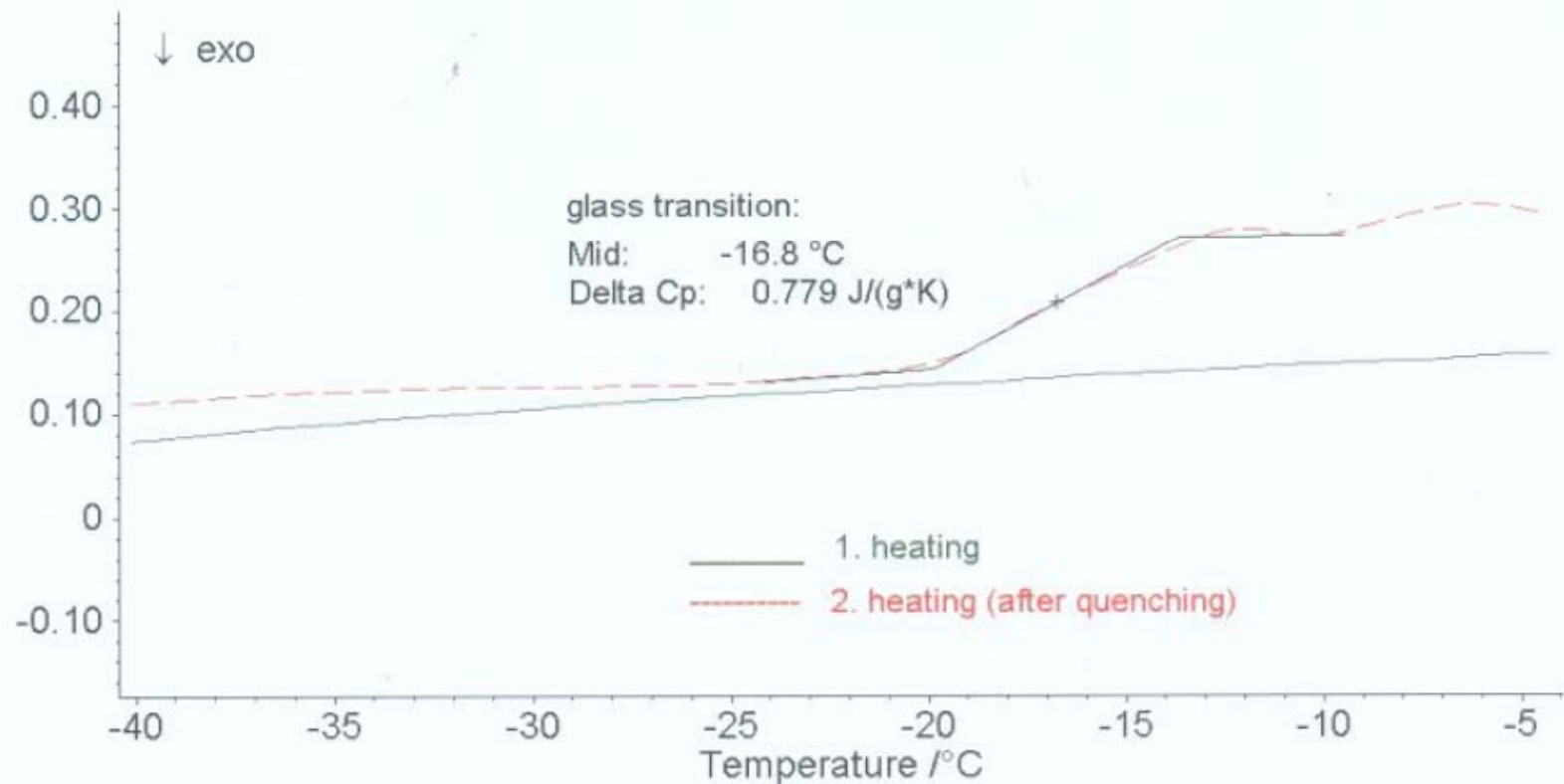


Fig. 2: PEG 6000, glass transition measured in second heating by DSC after quenching the

Polyethylene Glycol 6000

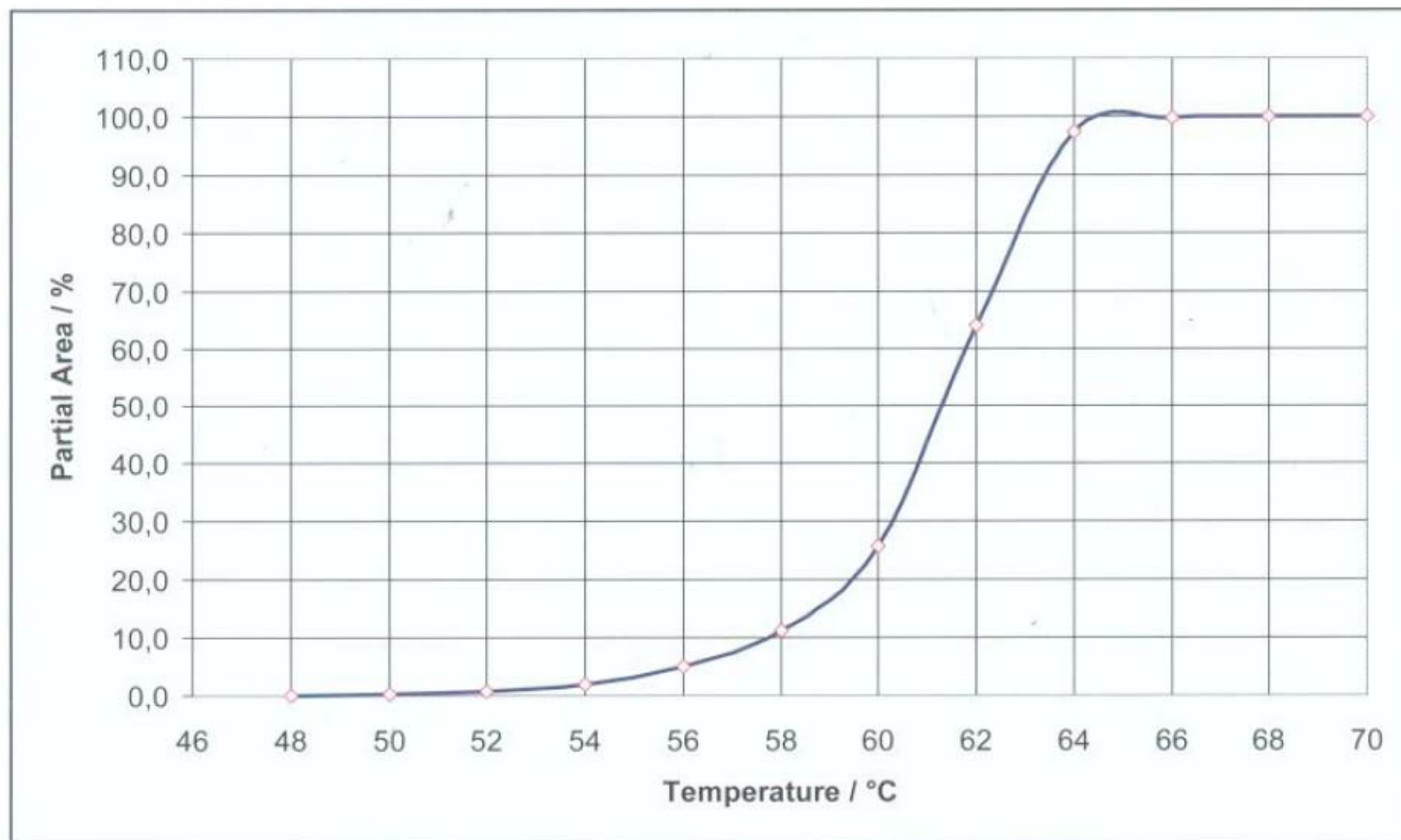


Fig. 4: PEG 6000, liquid fraction versus temperature, derived from Fig. 3

Молочный жир

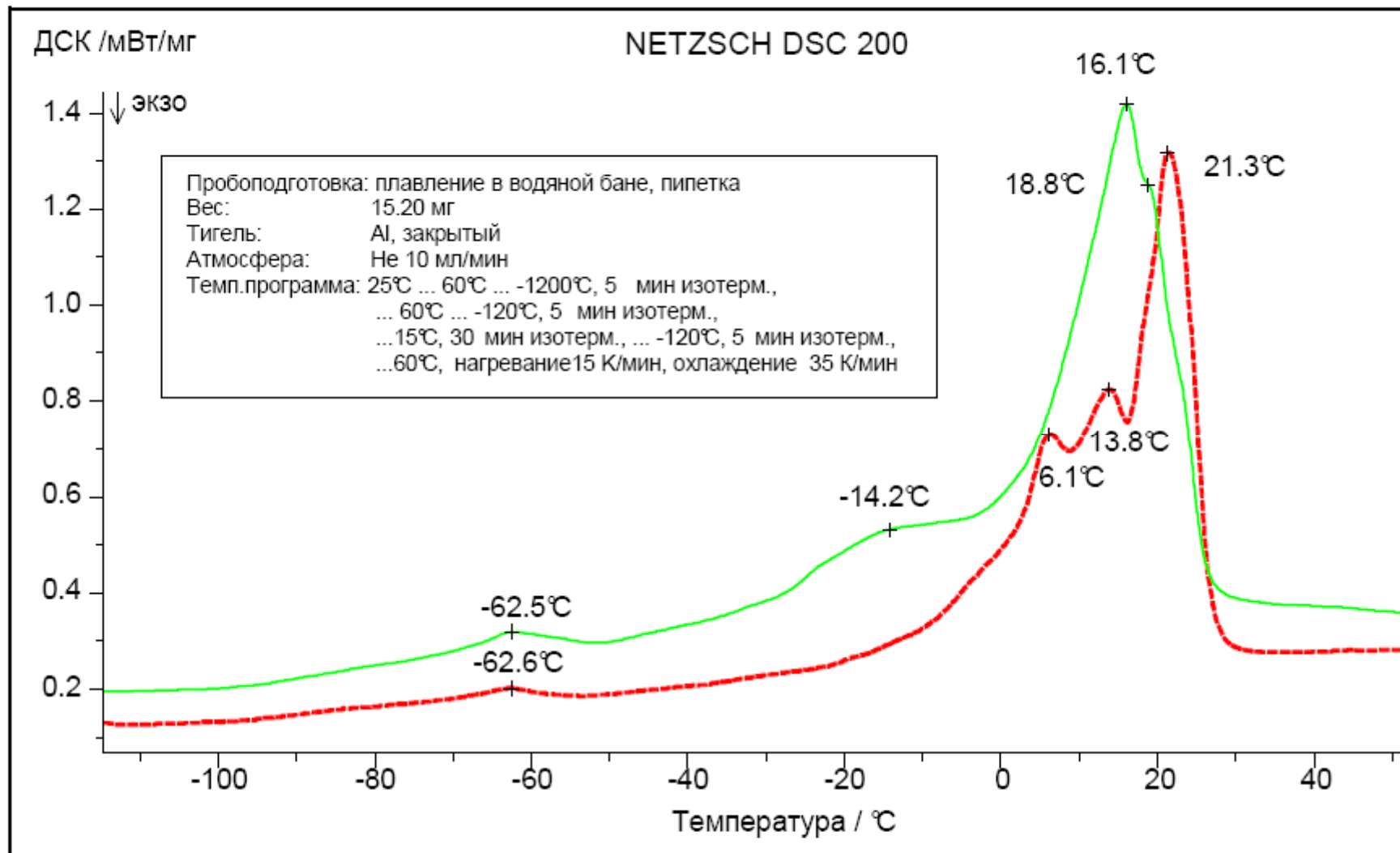
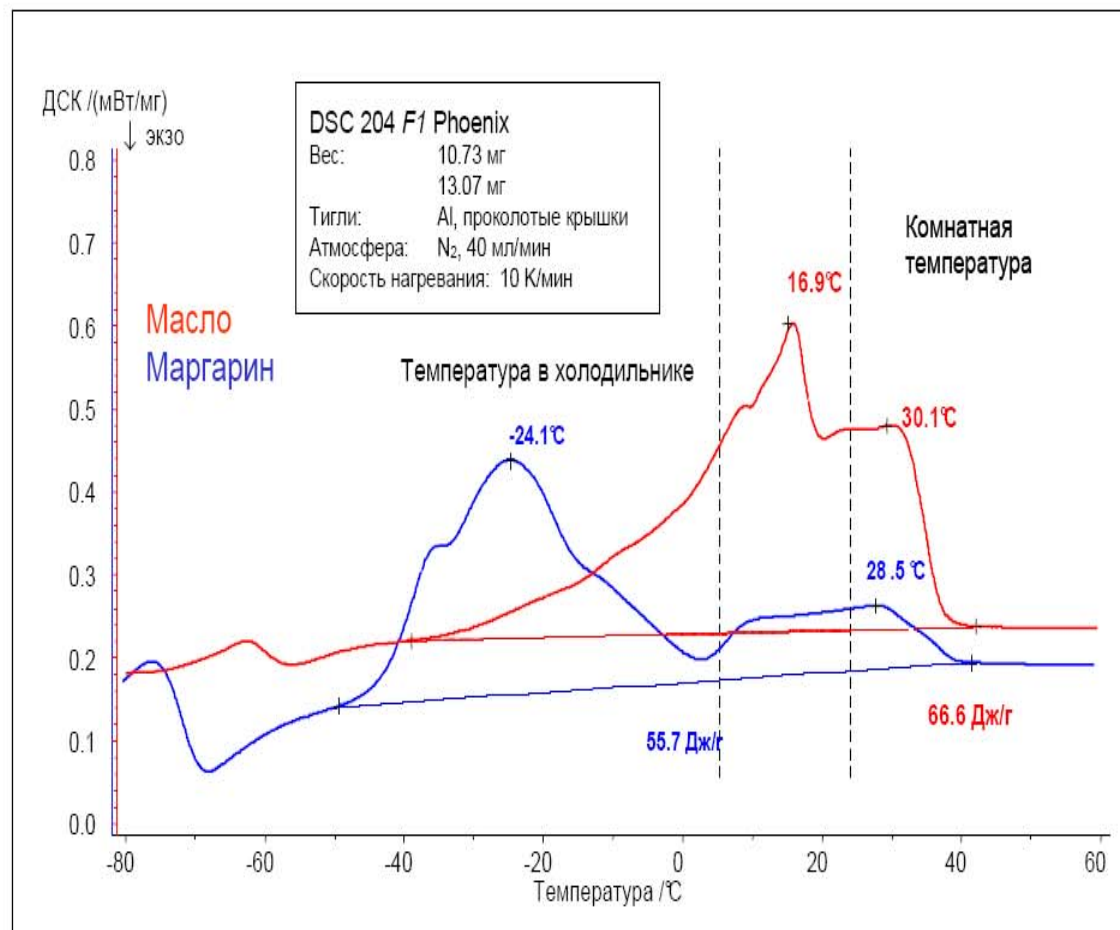


Рис.3. ДСК измерения молочного жира:
2-ое нагревание (зеленая кривая) и 4-ое нагревание (красная кривая).

Маргарин и масло

Одними из самых важных жиров являются масло и маргарин. Маргарин, который производится быстрым охлаждением смеси масел и жиров, характеризуется более сложным плавлением по сравнению с маслом. Такое поведение является следствием более высокого содержания ненасыщенных жирных кислот в добавлении к твердым растительным жирам.



Подсолнечное и оливковое масла

На рис.8 представлены кривые плавления подсолнечного и оливкового масел.

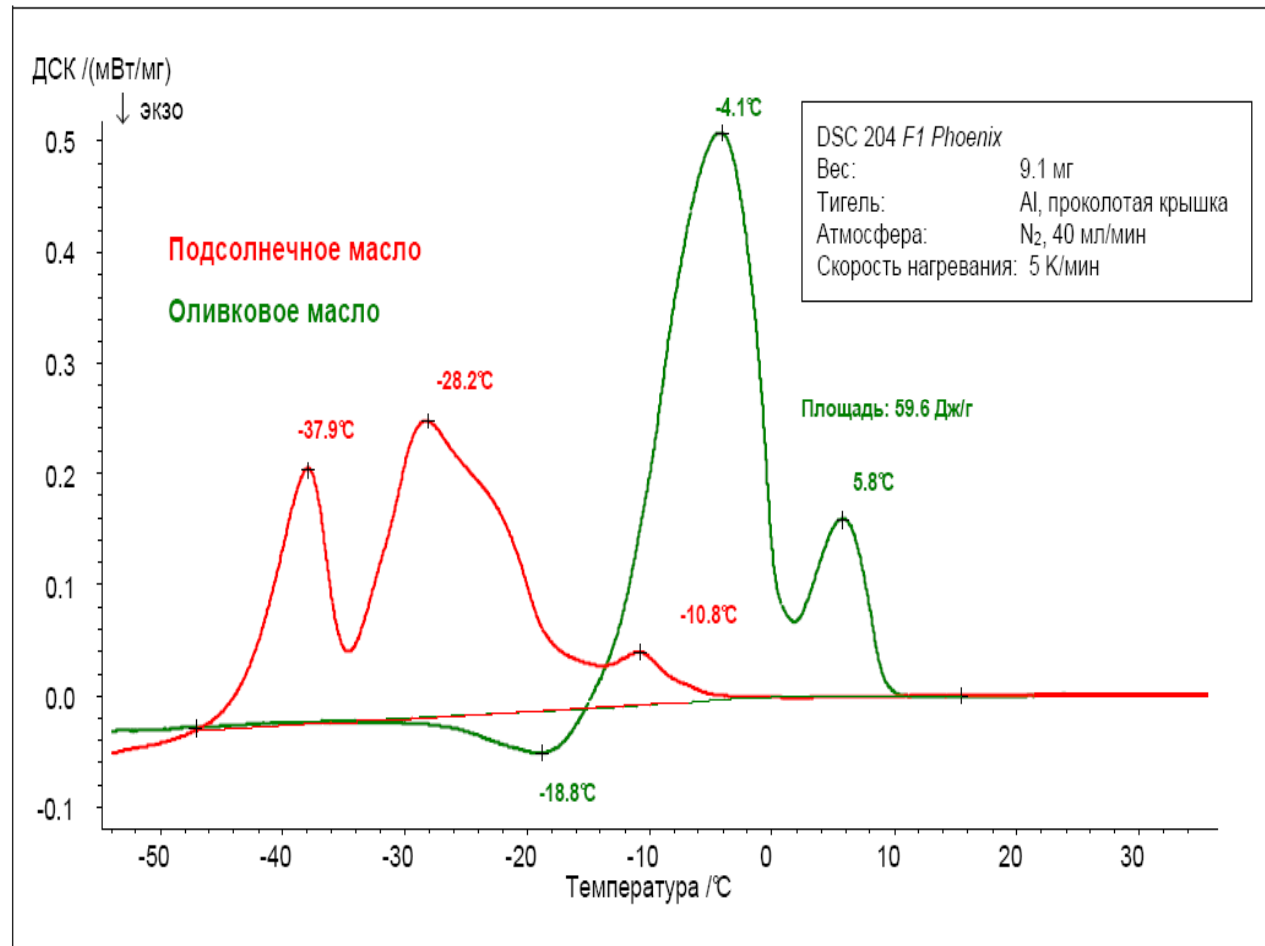


Рис. 8. ДСК измерения подсолнечного масла (красная кривая) и оливкового масла (зеленая).

Темный шоколад

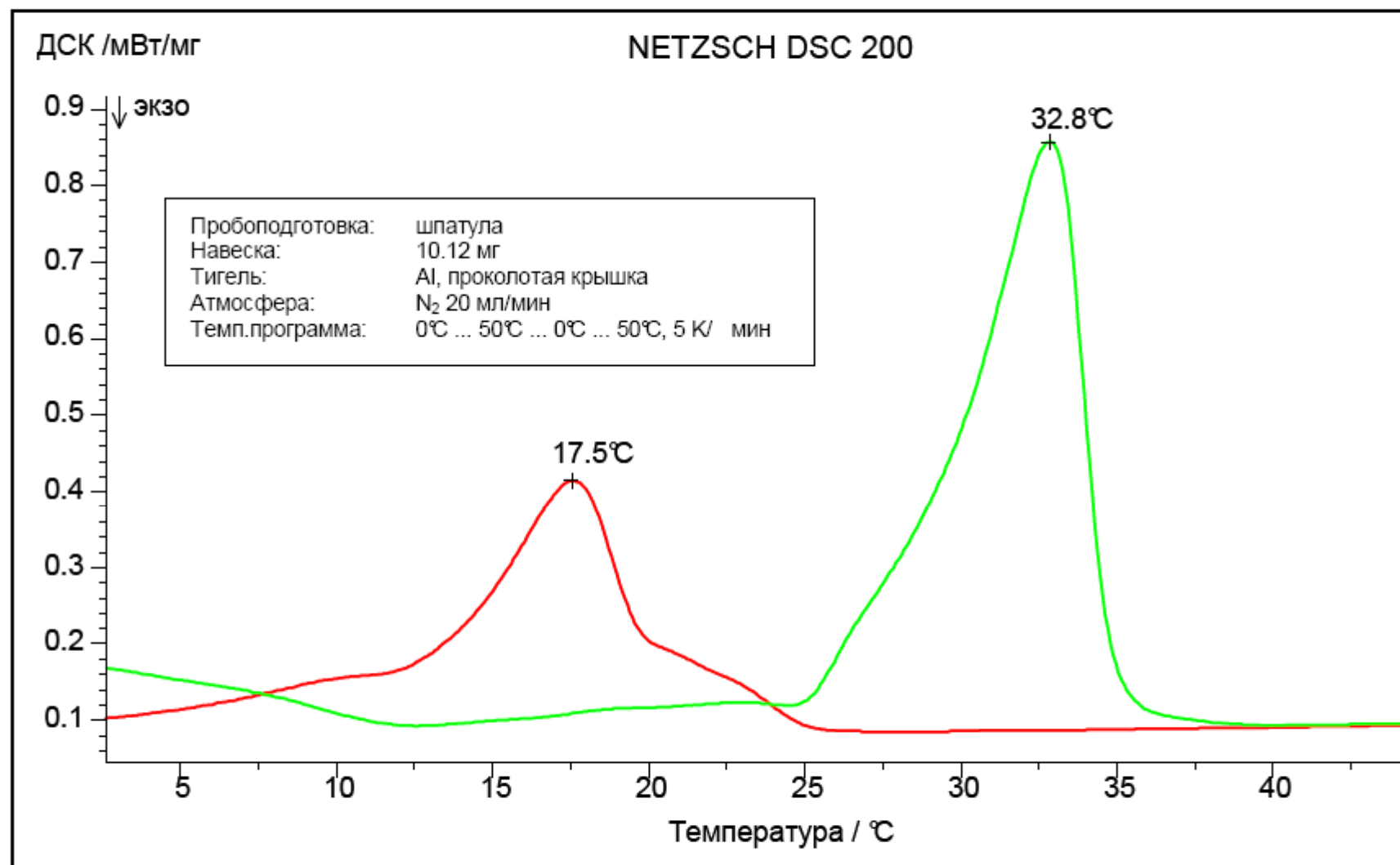


Рис.13. ДСК кривые темного шоколада:
1-ое нагревание (зеленая кривая) и 2-ое нагревание (красная кривая).

Обработка масла какао различными скоростями охлаждения или другими режимами обработки позволяет различить различные полиморфные формы. Также методом ДСК возможно изучение влияния различных добавок, таких как эмульгаторов, на полиморфное поведение.

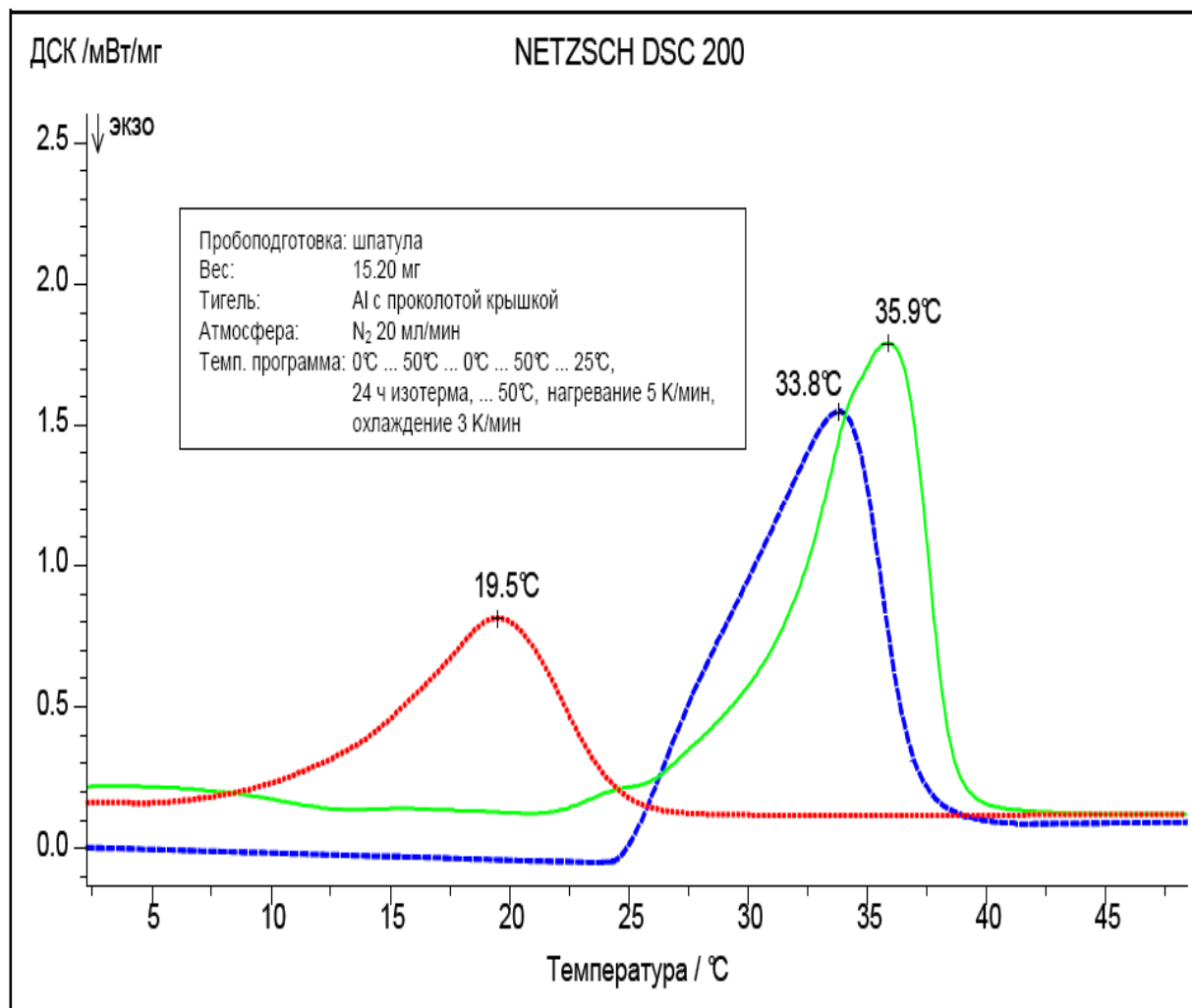


Рис. 5. ДСК измерения какао-масла:
1 нагревание (зеленый), 2 нагревание (красный) и 3 нагревание (синий)

держатель
образца и проба

выпуск газа

ВХОД
охлаждающей
агента
(LN₂)



печь

ВЫХОД
LN₂

Определение

С помощью динамическо-механического анализа (ДМА) возможно количественное определение механических характеристик материала при осциллирующей нагрузке в зависимости от температуры, времени и частоты.

Качественно-описательные понятия:

способность деформироваться, хрупкость, разрушение..

Цель исследователя понять:

- почему материалы ведут себя так по-разному
- как объясняются механические свойства материала исходя из их морфологии и микроструктуры
- как мы можем целенаправленно влиять, что мы должны сделать, чтобы задать материалу определенные свойства.

ISO 6721- 1	Plastics - Determination of dynamic mechanical properties -- Part 1: General principles
ISO 6721- 2	Plastics - Determination of dynamic mechanical properties - Part 2: Torsion-pendulum method
ISO 6721- 3	Plastics - Determination of dynamic mechanical properties - Part 3: Flexural vibration -- Resonance-curve method
ISO 6721- 4	Plastics - Determination of dynamic mechanical properties - Part 4: Tensile vibration - Non-resonance method DMA
ISO 6721- 5	Plastics - Determination of dynamic mechanical properties - Part 5: Flexural vibration - Non-resonance method DMA
ISO 6721- 6	Plastics - Determination of dynamic mechanical properties - Part 6: Shear vibration - Non-resonance method DMA
ISO 6721- 7	Plastics - Determination of dynamic mechanical properties - Part 7: Torsional vibration - Non-resonance method
ISO 6721- 8	Plastics - Determination of dynamic mechanical properties - Part 8: Longitudinal and shear vibration -- Wave-propagation method
ISO 6721- 9	Plastics - Determination of dynamic mechanical properties - Part 9: Tensile vibration - Sonic-pulse propagation method
ISO 6721- 10	Plastics - Determination of dynamic mechanical properties - Part 10: Complex shear viscosity using a parallel-plate oscillatory rheometer

Области применения

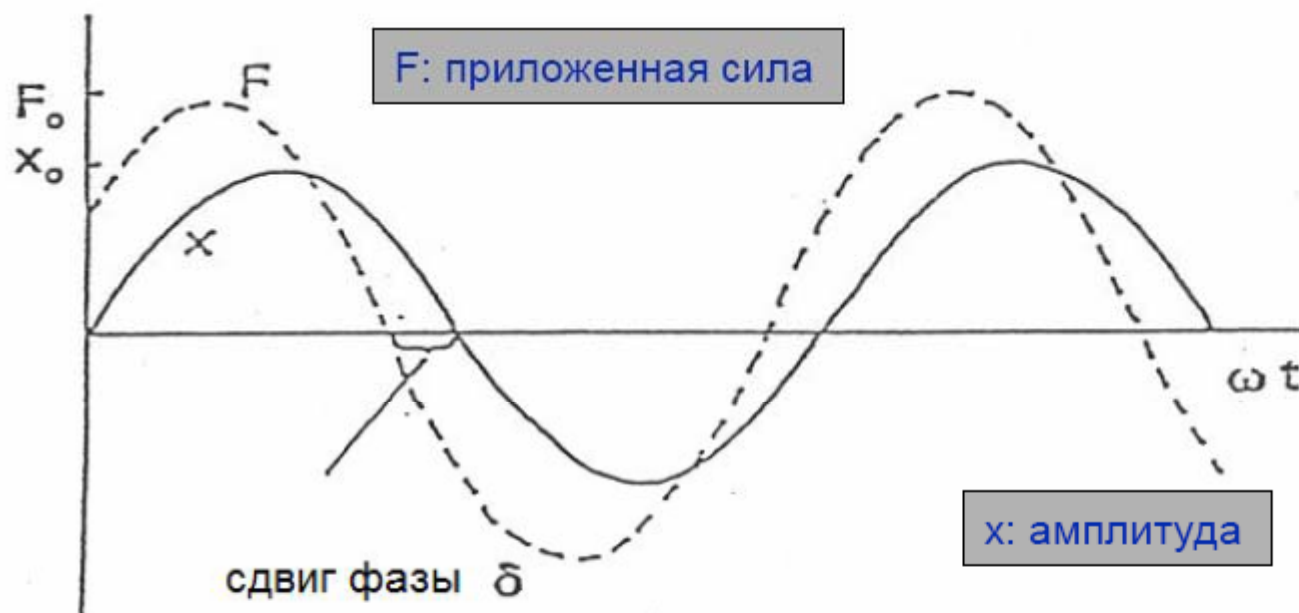
- вязкоупругие характеристики
- релаксационные характеристики
- стеклование
- характеристики демпфирования
- размягчение
- вязкое течение
- кристаллизация и плавление
- гелеобразование
- активность наполнителя
- дефекты материалов
- реакции отверждения
- реакции сшивания полимеров
- вулканизирующиеся системы

Динамический механический анализ дает нам информацию об изменении **механических свойств** под воздействием малой периодической, чаще синусоидальной **динамической нагрузки** как функцию температуры, времени и/или частоты.

Приложенная механическая нагрузка, т.е. напряжение или деформация имеет своим следствием соответствующий ответный сигнал – деформацию или соотв. напряжение, амплитуда и сдвиг фазы которой регистрируются .

Из этих данных получается комплексный модуль, зависящий от вида деформации, обозначаемый как E^* , G^* , K^* или L^* .

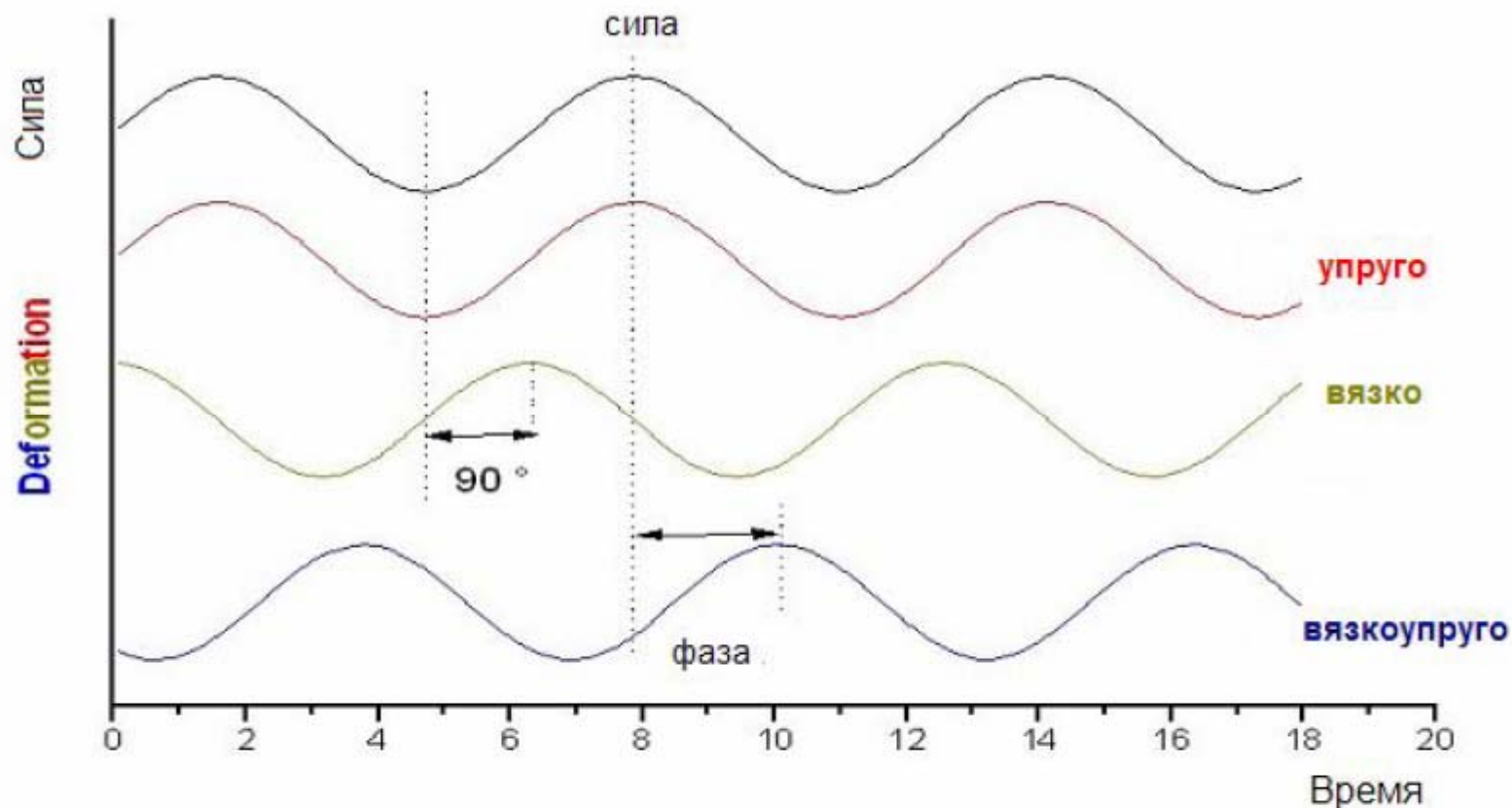
Принцип действия ДМА



Измеряется амплитуда деформации и сдвиг фазы δ между приложенной синусоидальной силой и деформацией. Из измеренных данных можно определить различные величины такие как модуль, вязкость и затухание (демпфирование).

Приложение синусоидально изменяющейся силы F приводит также к синусоидальному отклонению (деформации) x .

Принцип действия ДМА



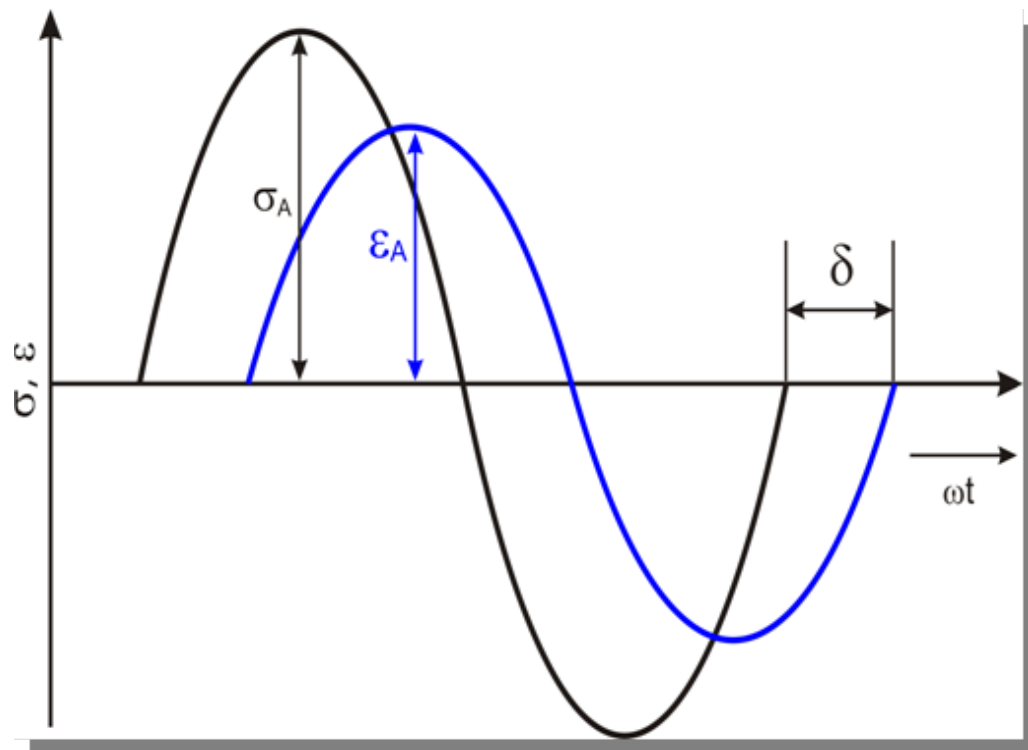
Если бы пробы вела себя **упруго (эластично)** как пружина, воздействие силы и деформация были бы синфазны. Полимеры ведут себя **вязкоупруго**, это означает, что сила и деформация сдвинуты по фазе.

ДМА - Принцип

К образцу применяется нагрузка с формой синусоиды.

После этого измеряют реакцию, поступающую от материала.

Реакция на приложенный сигнал отсрочена по оси времени, и запаздывание описано посредством фазового сдвига.



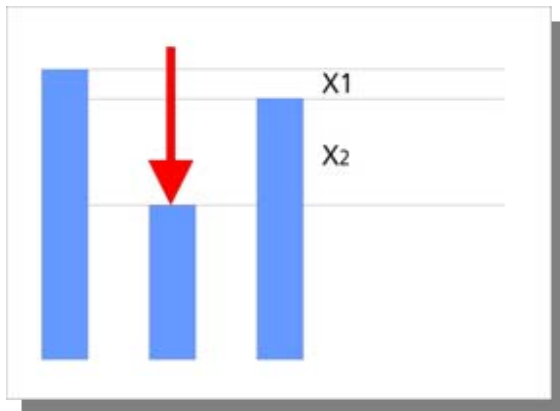
δ : сдвиг фазы

ϵ : деформация

σ : нагрузка

ДМА – Принцип

нагрузка

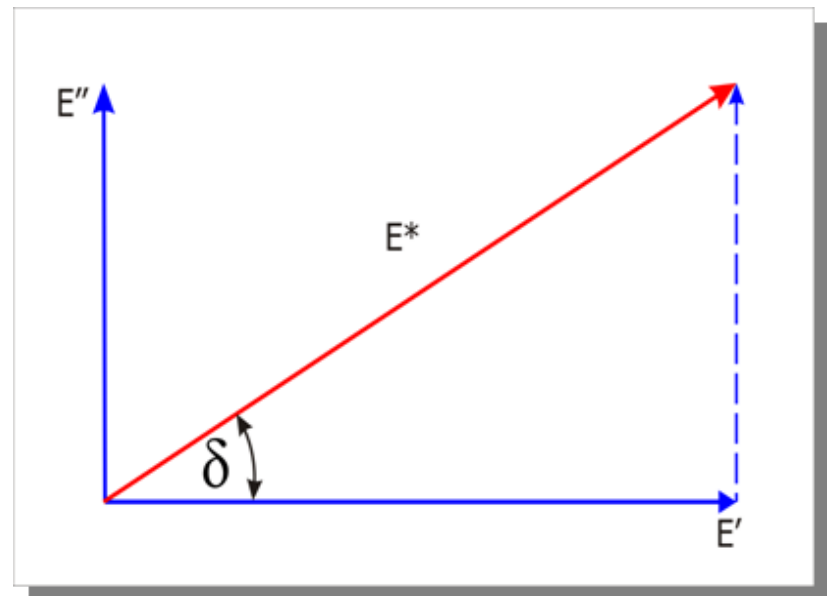


вязкоупругий материал

X_1 модуль потери E'' - необратимая часть

X_2 модуль упругости E' - обратимая часть

Соотношение динамического компонента деформации к упругому напряжению содержит комплексную величину E^* , являющуюся вектором, который может быть разложен на реальную часть E' (модуль упругости) и воображаемую часть E'' (модуль потери).

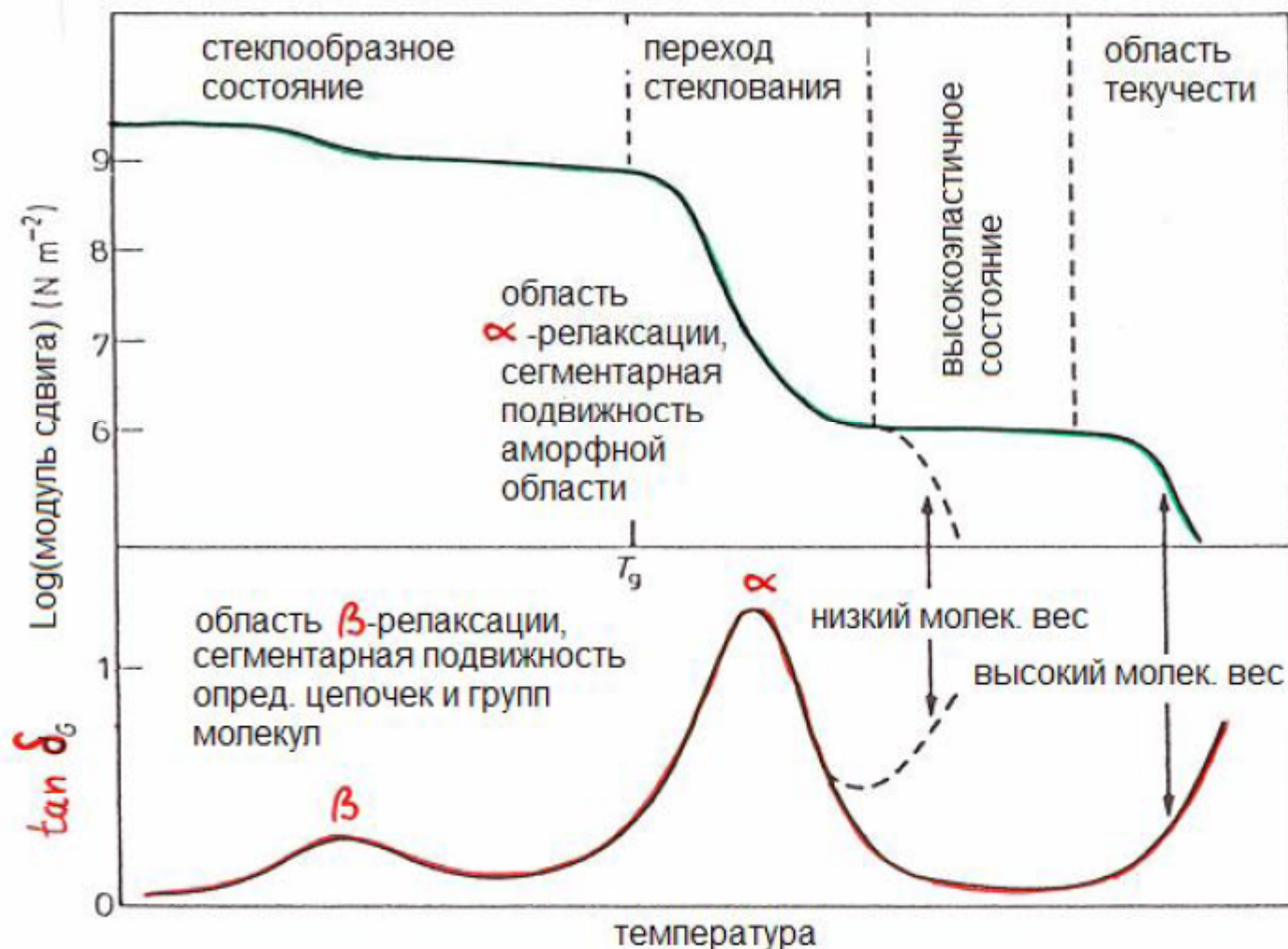


Механические свойства полимеров зависят от

- температуры, при которой они используются
- нагрузки, которой они подвергаются
- частоты/времени нагрузки

⇒ **Модуль полимера не постоянен, а является функцией температуры, времени и частоты осциллирующей нагрузки.**

Данные ДМА - 1



Показанная взаимосвязь между модулем упругости и $\tan \delta$ верна не только для модуля сдвига, но также для модуля упругости при изгибе и модуля упругости при сжатии.

Модуль упругости (накопления) (E'):

представляет собой меру жесткости вязкоупругого материала и пропорционален максимуму сохраненной упругой работы во время одного периода нагрузки

Модуль потерь: (E'')

пропорционален работе, которая во время одного периода нагрузки диссипирует в материале. Характеризует превращение энергии (н-р, в тепло) и является мерой не возвращенной, потерянной энергии колебания .

Коэффициент (тангенс угла) потерь: ($\tan\delta$)

является отношением между модулем потерь и модулем упругости. Характеризует механическое демпфирование или внутреннее трение вязкоупругой системы. Высокое значение $\tan\delta$ характеризует материал с высокой неэластичной долей деформации; низкое значение $\tan\delta$ характеризует более эластичный материал.

Теория

Модуль упругости E' характеризует способность материала накапливать энергию и описывает жесткость материала.

Модуль потери E'' описывает часть приложенной механической энергии, которая была трансформирована в теплоту в образце.

$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A}$$

$$|E^*| = \sqrt{[E'(\omega)]^2 + [E''(\omega)]^2}$$

$$E'(\omega) = |E^*| \cdot \cos \delta$$

$$E''(\omega) = |E^*| \cdot \sin \delta$$

$$\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)}$$

Упругий образец

$$\delta = 0, \cos 0 = 1, \sin 0 = 0$$

$$E^* = E'$$

Вязкий образец

$$\delta = 90^\circ, \cos 90 = 0,$$

$$\sin 90 = 1$$

$$E^* = E''$$

Определение модуля

$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A}$$

$$|E^*| = \sqrt{[E'(\omega)]^2 + [E''(\omega)]^2}$$

$$E'(\omega) = |E^*| \cdot \cos \delta$$

$$E''(\omega) = |E^*| \cdot \sin \delta$$

$$\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)}$$

σ - нагрузка ε - деформация

эластичный материал

$$\delta = 0, \cos 0 = 1, \sin 0 = 0$$

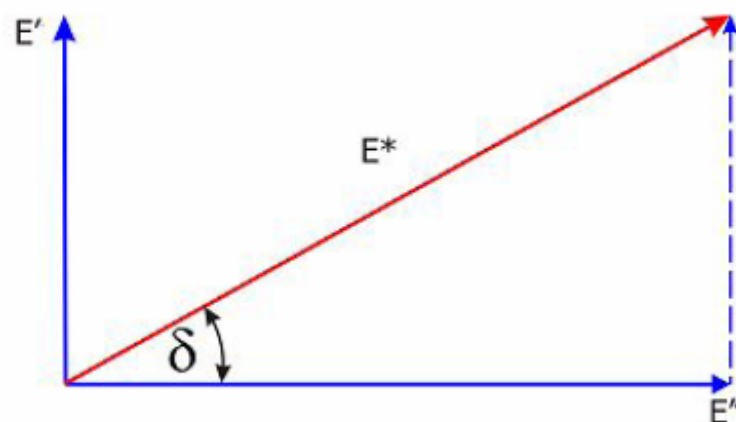
$$E^* = E'$$

вязкий материал

$$\delta = 90^\circ, \cos 90 = 0,$$

$$\sin 90 = 1$$

$$E^* = E''$$



•Что такое модуль упругости?

Для сжатия:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

A = площадь

L_0 = начальная длина

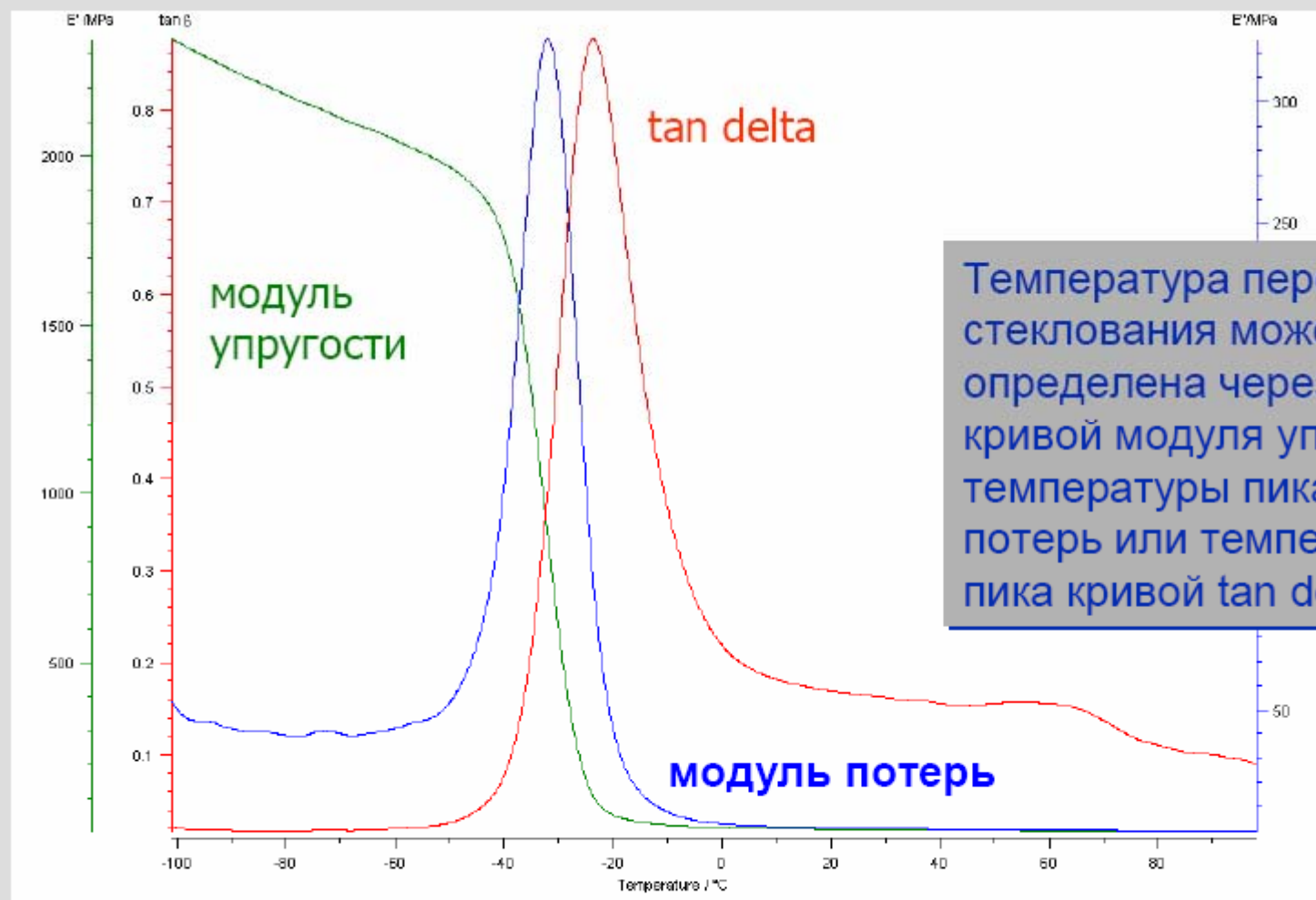
Модуль

$$M = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F}{\Delta L} \cdot \frac{L_0}{A}$$

Жесткость

Геометрический
фактор

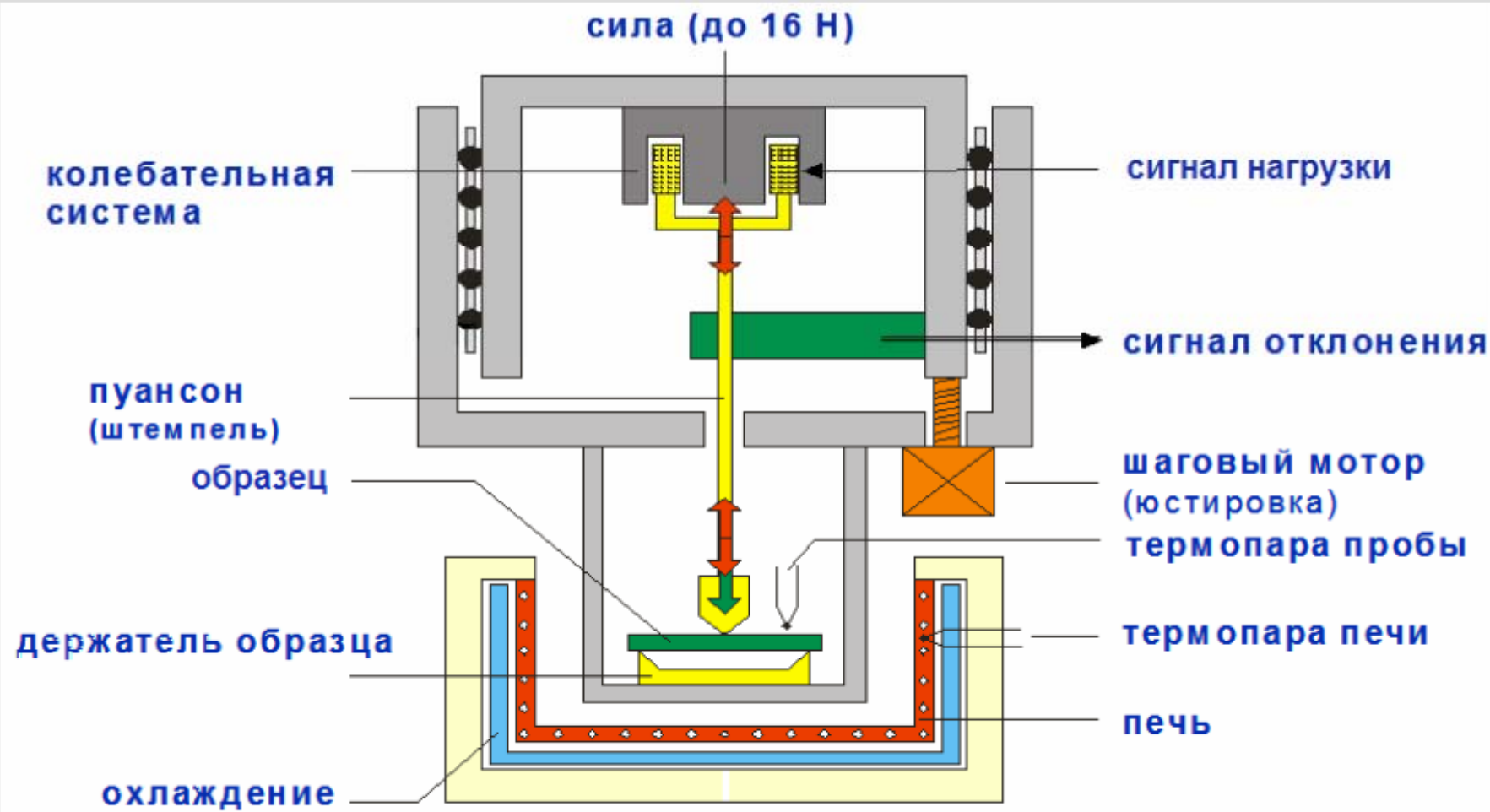
Данные ДМА - 3



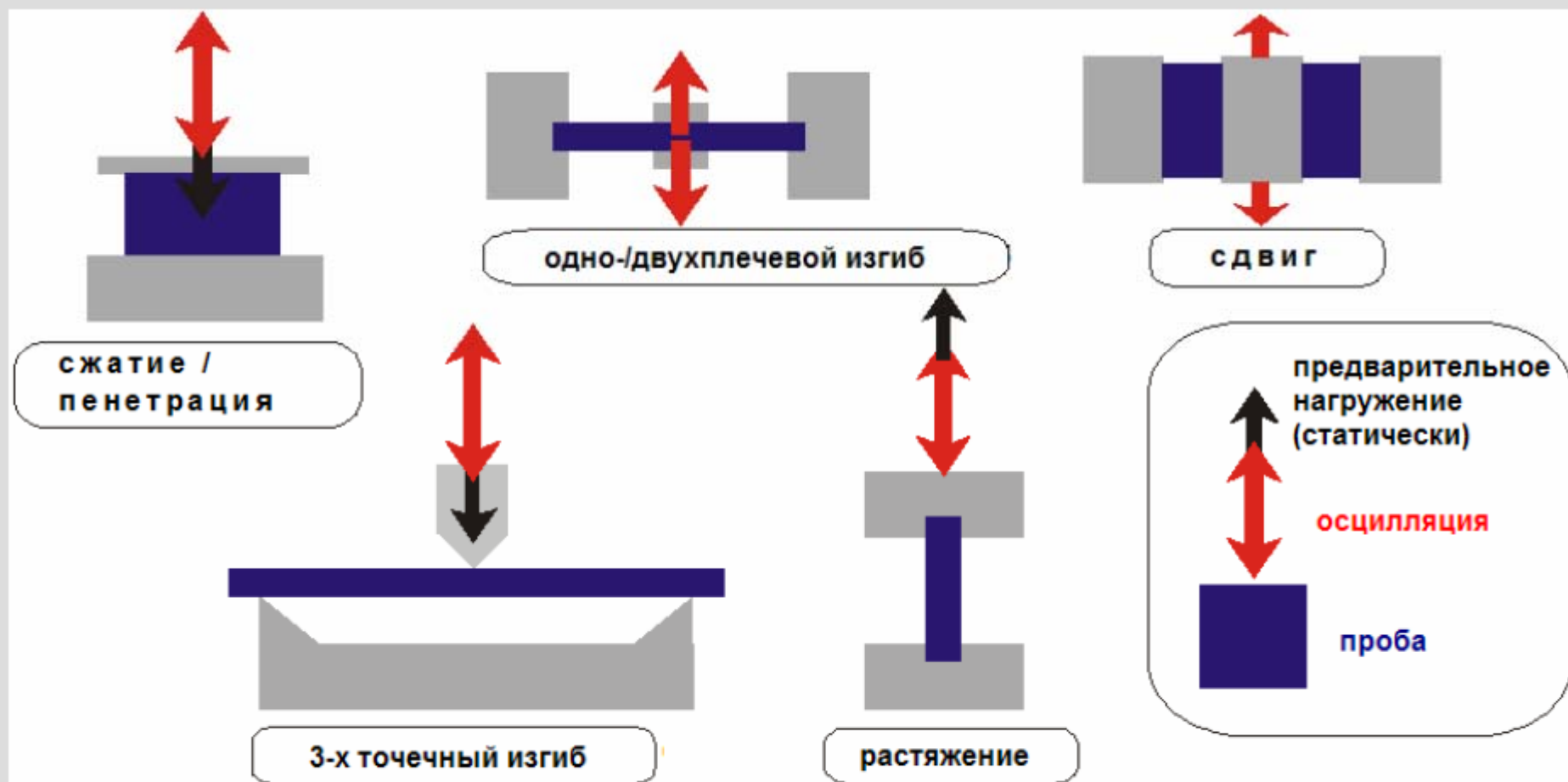
Температура перехода стеклования может быть определена через onset кривой модуля упругости, температуры пика модуля потерь или температуры пика кривой tan delta.

DMA 242 C (схема)

NETZSCH



ДМА: виды деформаций



Держатели - 2



сжатие / пенетрация

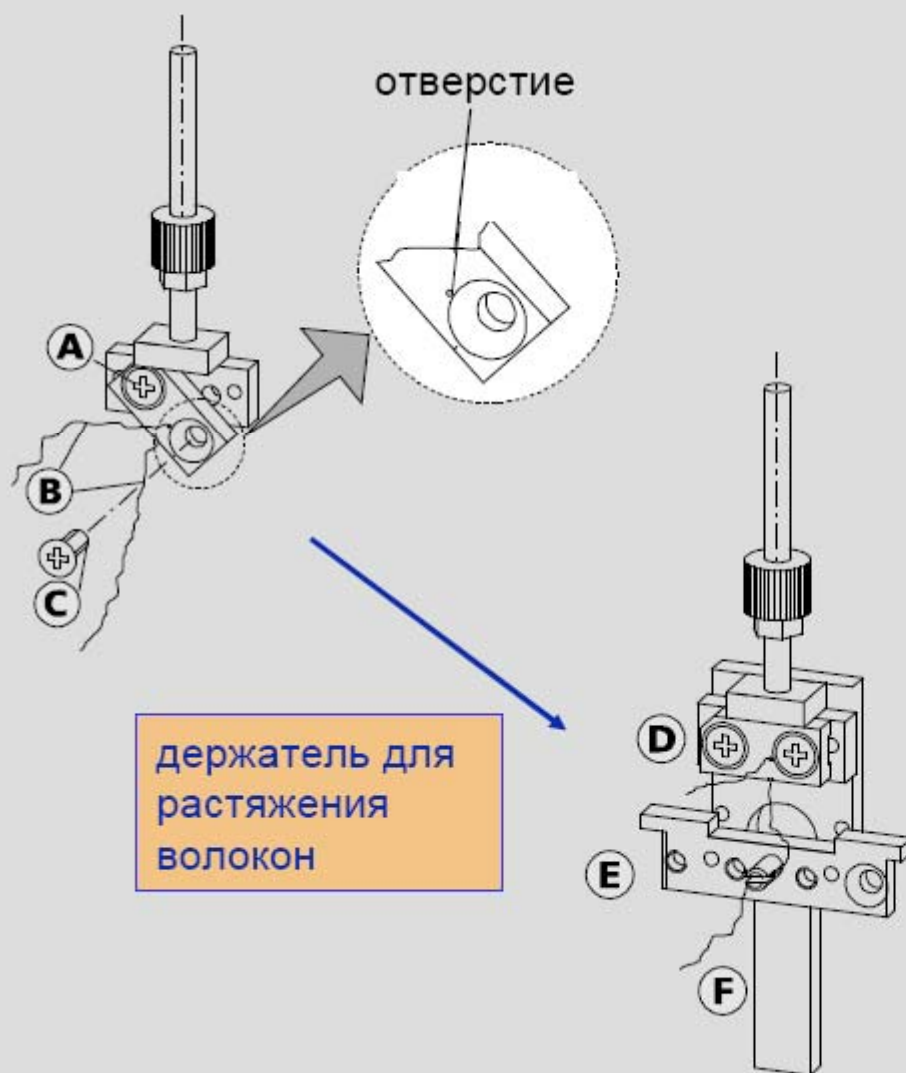


специальный держатель
для высоковязких проб



сдвиг

Держатели - 3



держатель для
растяжения
волокон



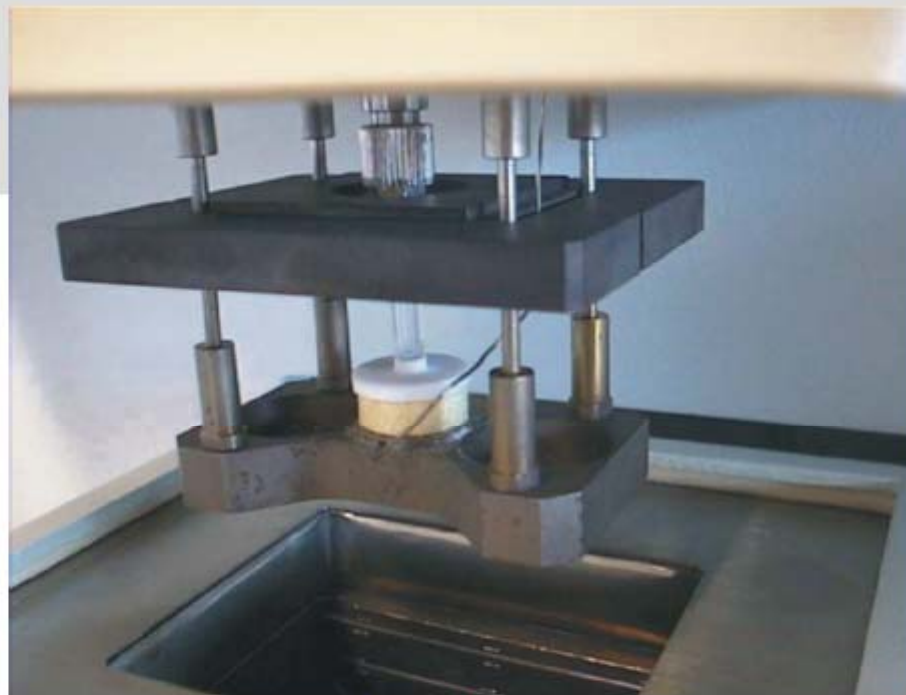
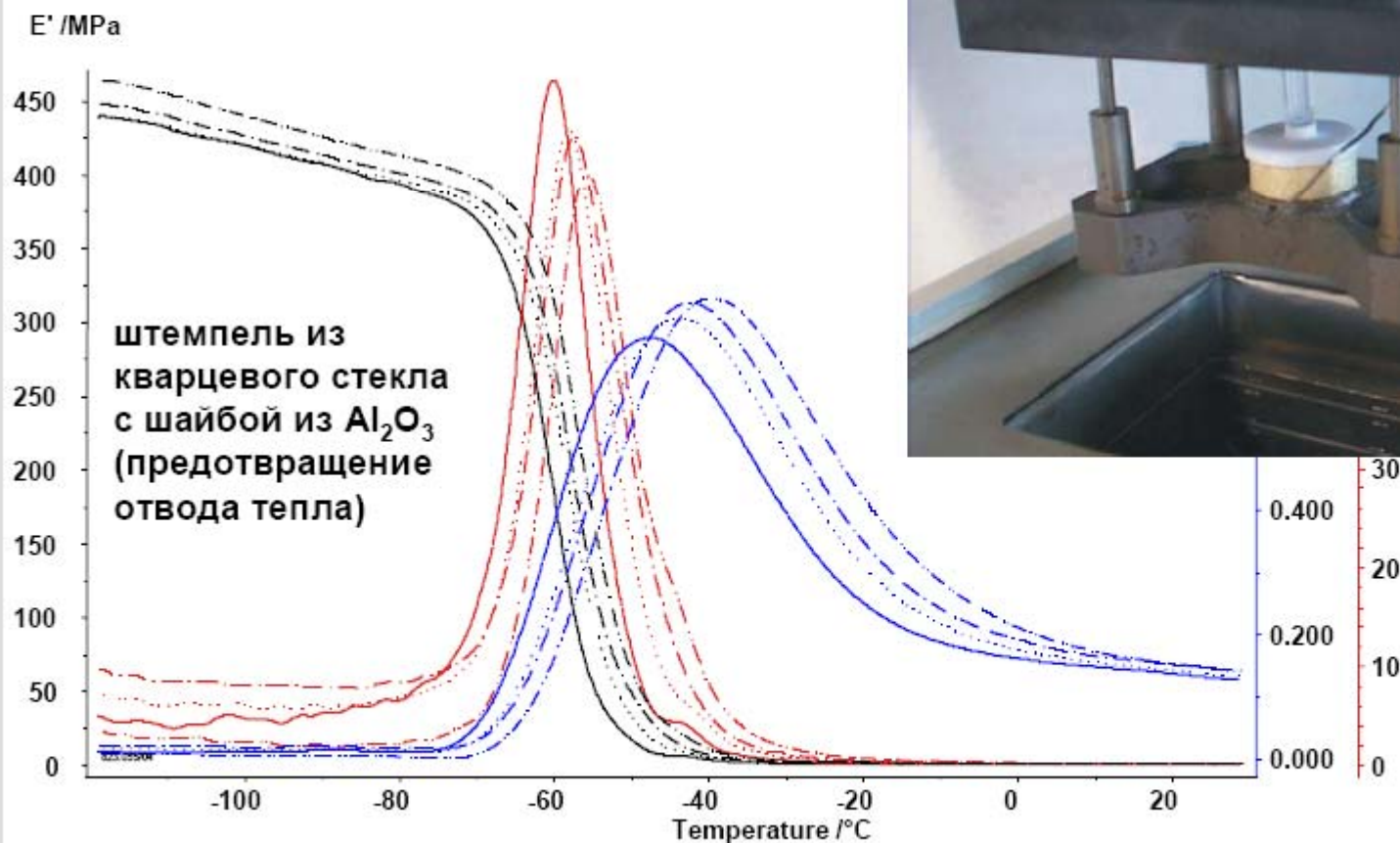
двухплечевой
изгиб



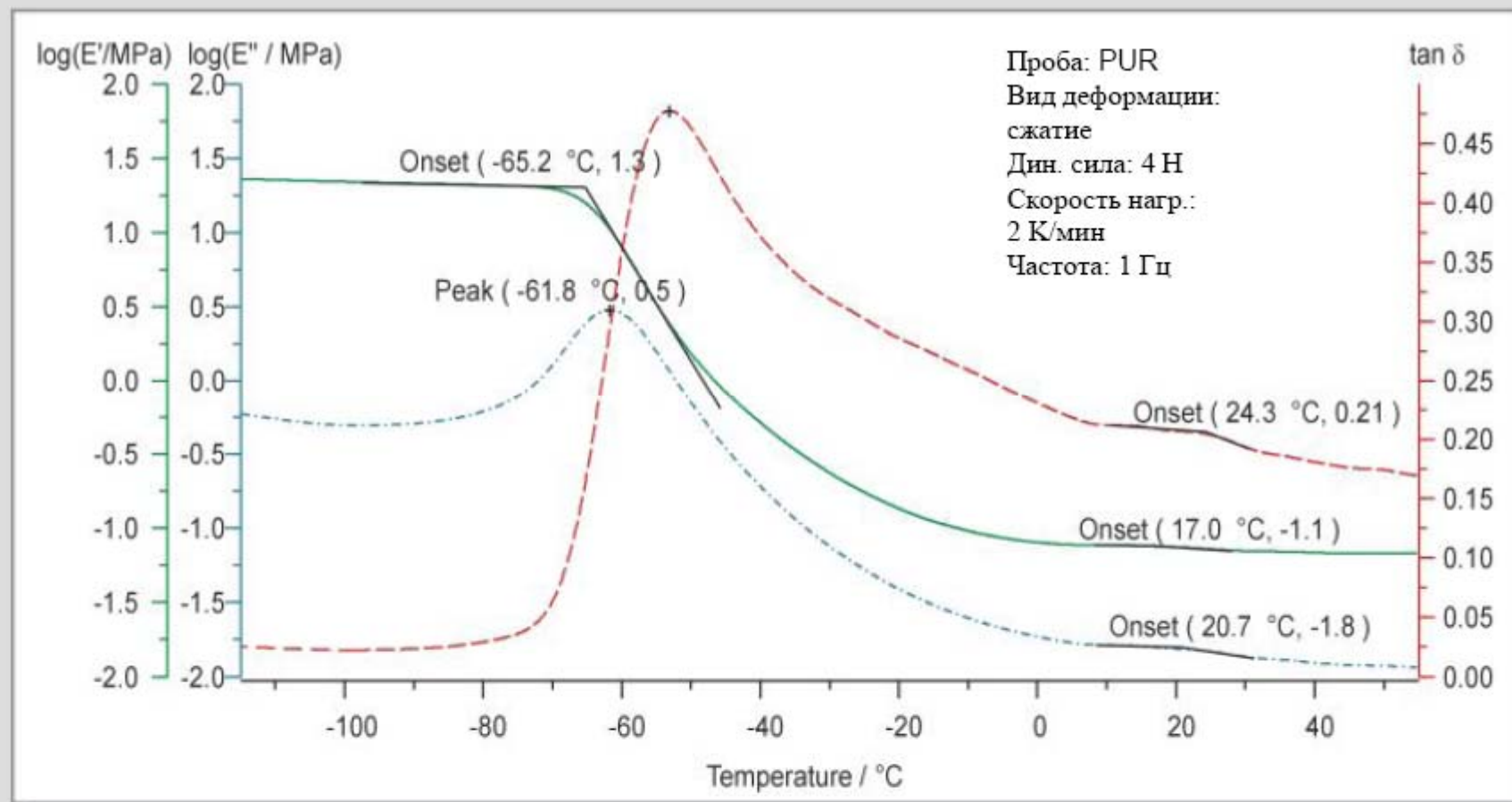
держатель для
растяжения
пленок

DMA 242 – пример применения

Очень мягкий материал:
полиуретановая пена



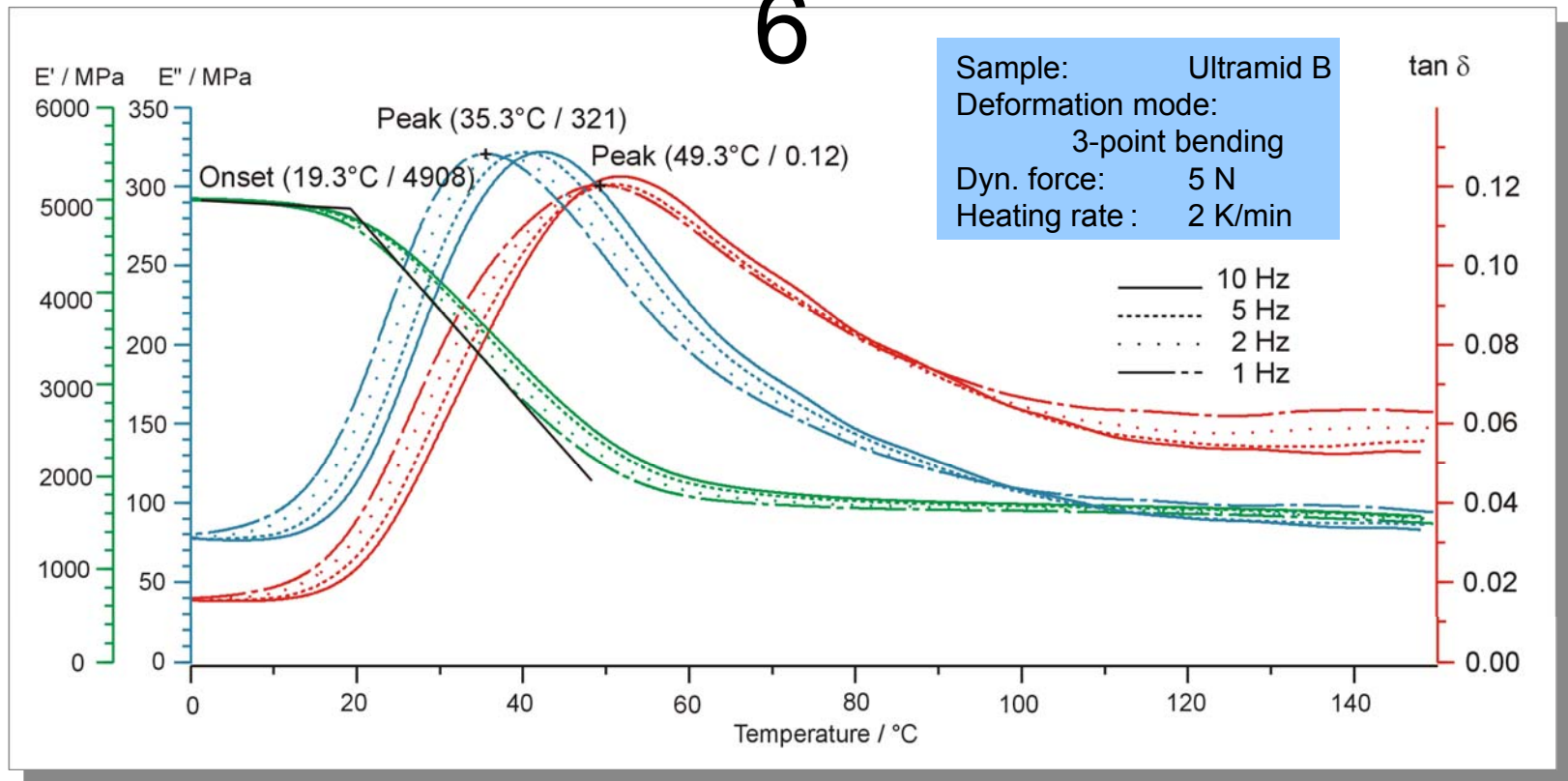
Мягкие пенопласты из полиуретана (PUR)

NETZSCH

Низкая температура стеклования T_g , -65°C (E' onset), -62°C (E'' пик) и -53°C (пик $\tan\delta$) обеспечивают высокое демпфирование и комфортные сиденья.

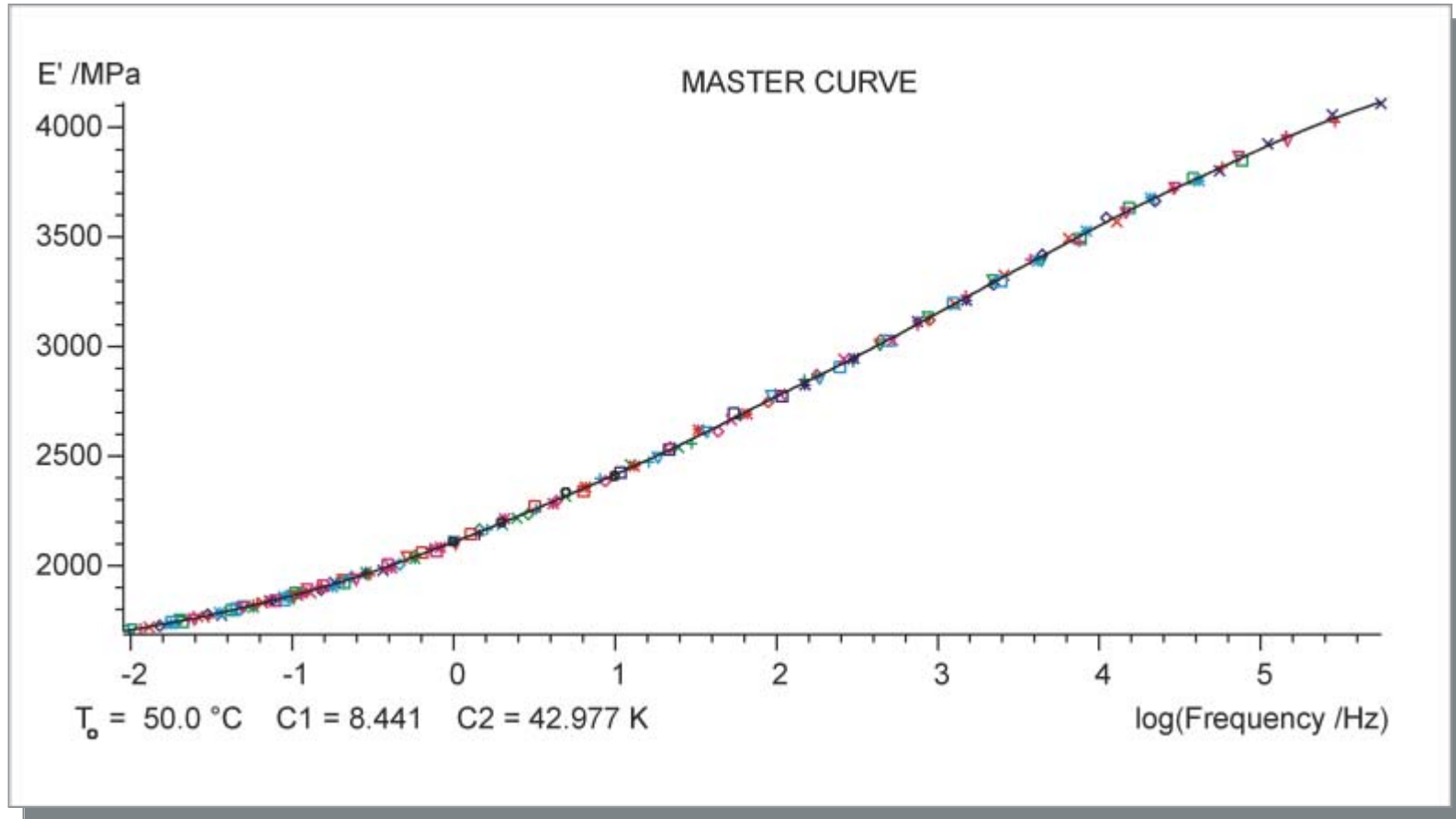
Panel of Glass Fiber Reinforced PA

6



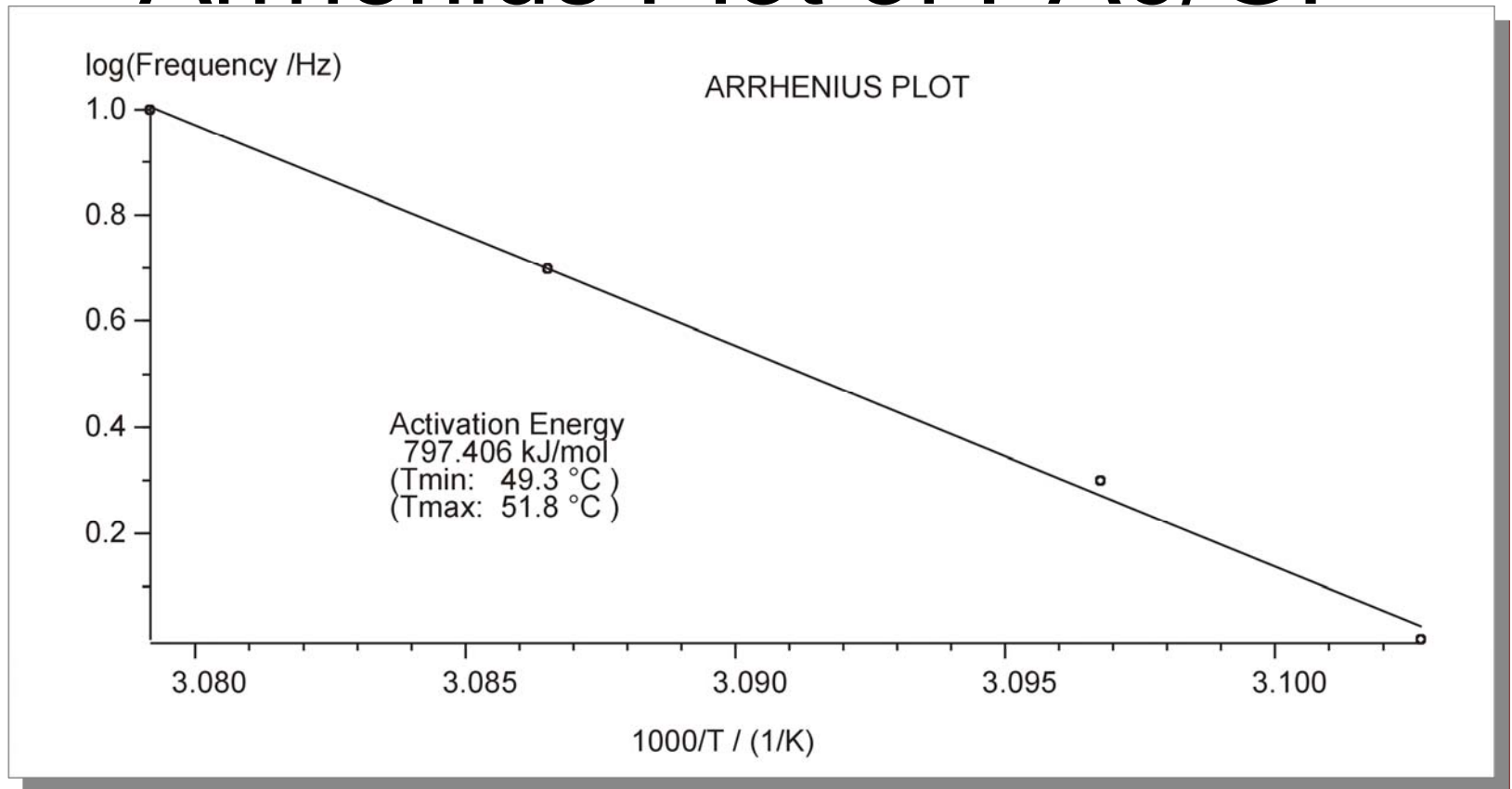
- Tg of PA6 evaluated at 1 Hz at 19°C (E' onset), 35°C (E'' peak) and -67°C (tanδ peak)
- a higher frequency provides a higher Tg value
- a higher frequency provides a higher stiffness (E' level)

Master Curve of PA6/GF



By using the time/temperature superposition method frequencies beyond the measurable range of the DMA can be achieved. Employing the Williams-Landel-Ferry (WLF) equation E' can be extrapolated to nearly 1 MHz at a reference temperature of 50°C.

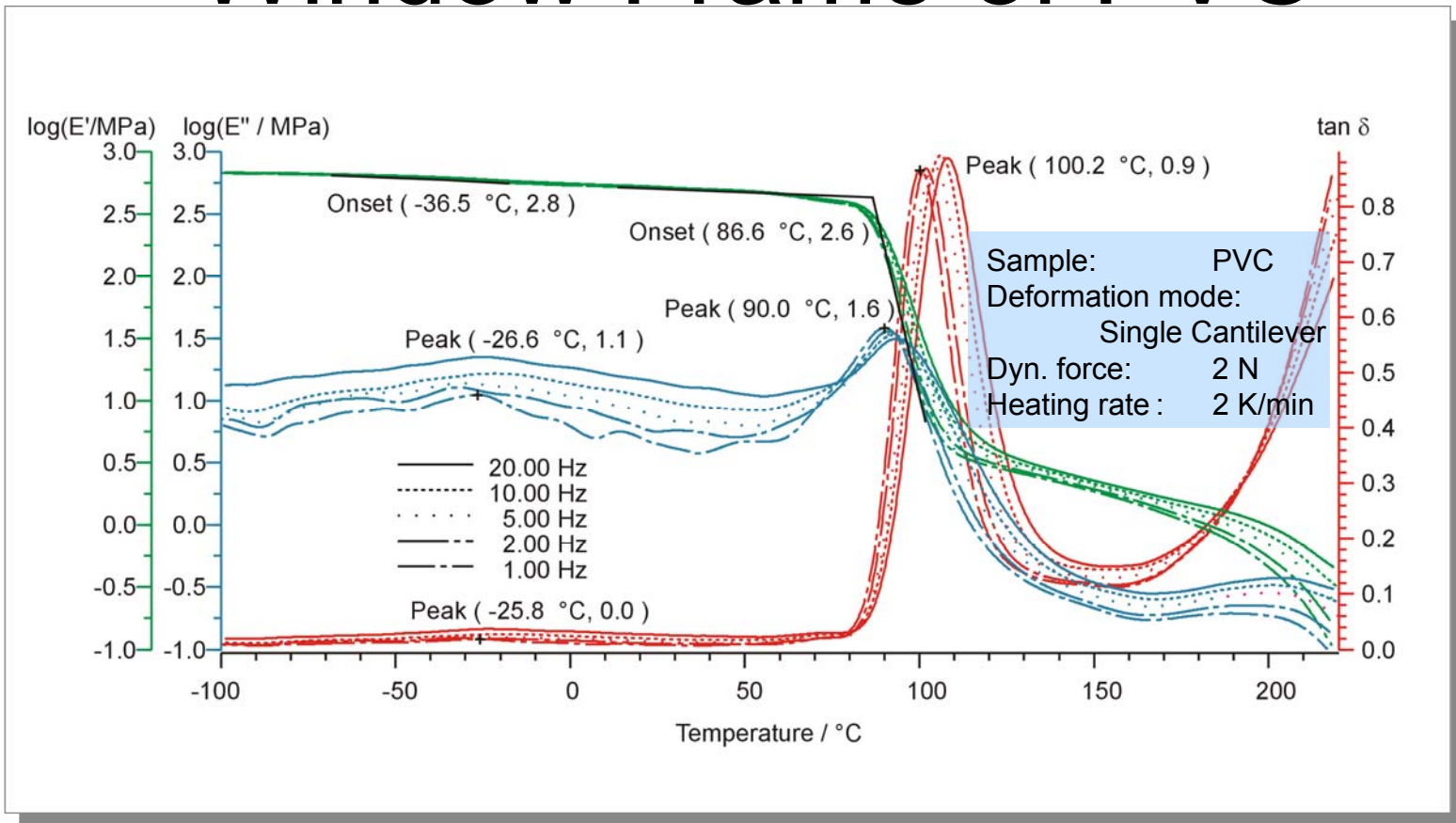
Arrhenius Plot of PA6/GF



Logarithm of frequency as a function of the reciprocal $\tan\delta$ peak temperatures in K provides a line.

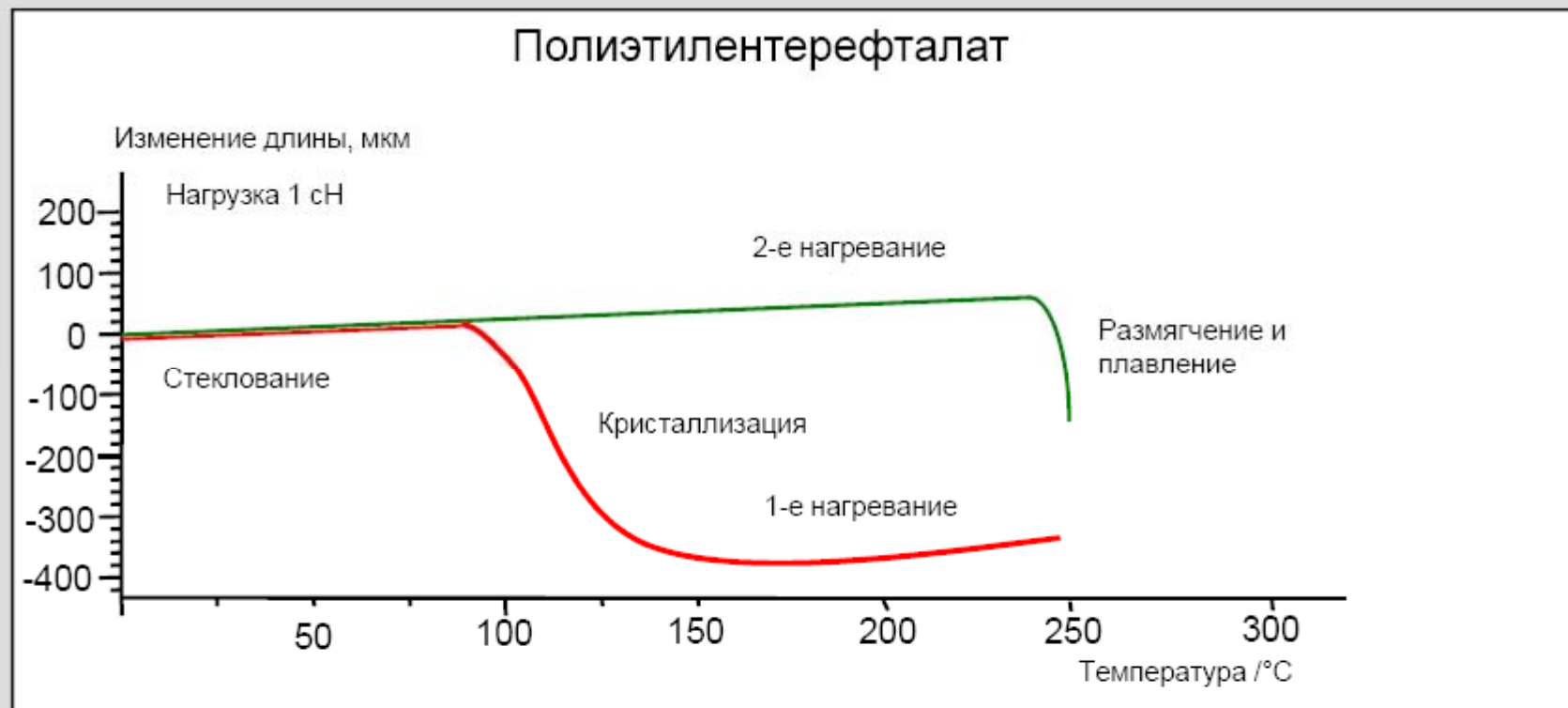
The higher the slope of the line the higher is the activation energy.

Window Frame of PVC



Impact modifier provides T_g at -37°C (E' onset), -27°C (E'' peak) and -26°C (tan δ peak).

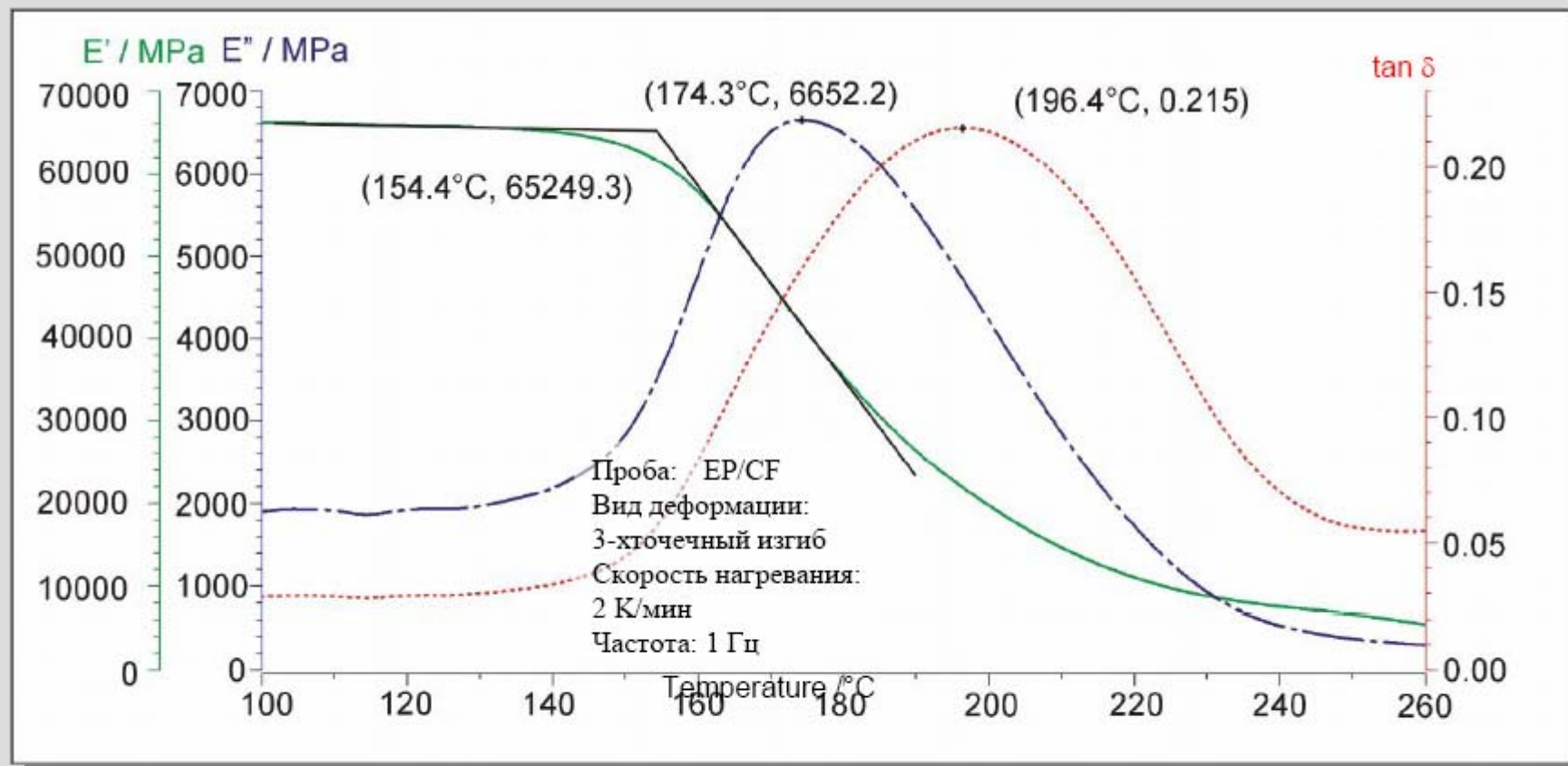
T_g of PVC shows T_g at 87°C (E' onset), 90°C (E'' peak) and 100°C (tan δ peak), all evaluated at 1 Hz.



Важное свойство детали – сохранение размеров.

Композиционный материал: усиленная углеродными волокнами эпоксидная смола

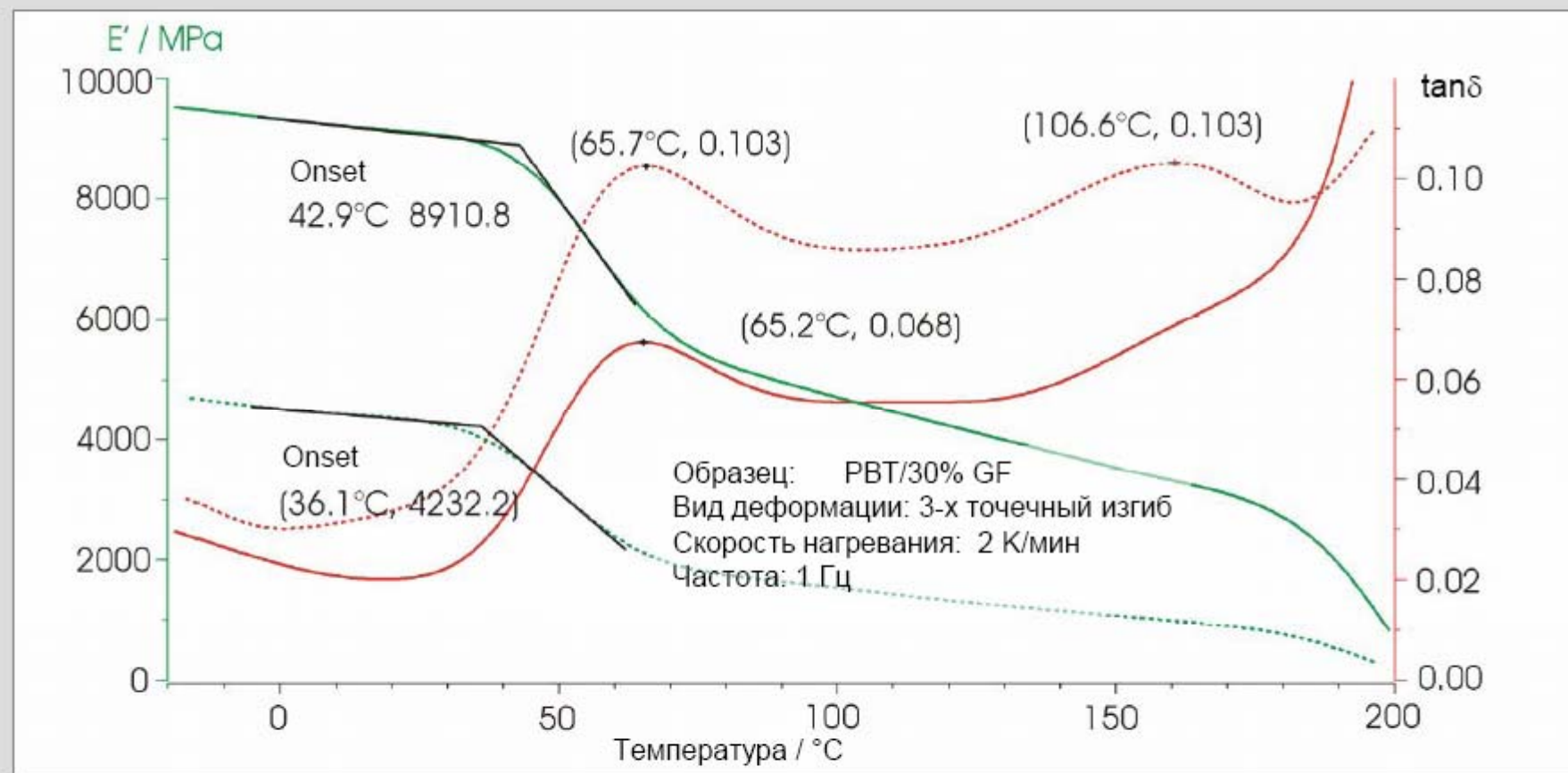
NETZSCH



Усиленный полимер перед температурой стеклования при 154°C обладает жесткостью алюминия.

Анизотропия полибутилтерефталата, усиленного стекловолокнами

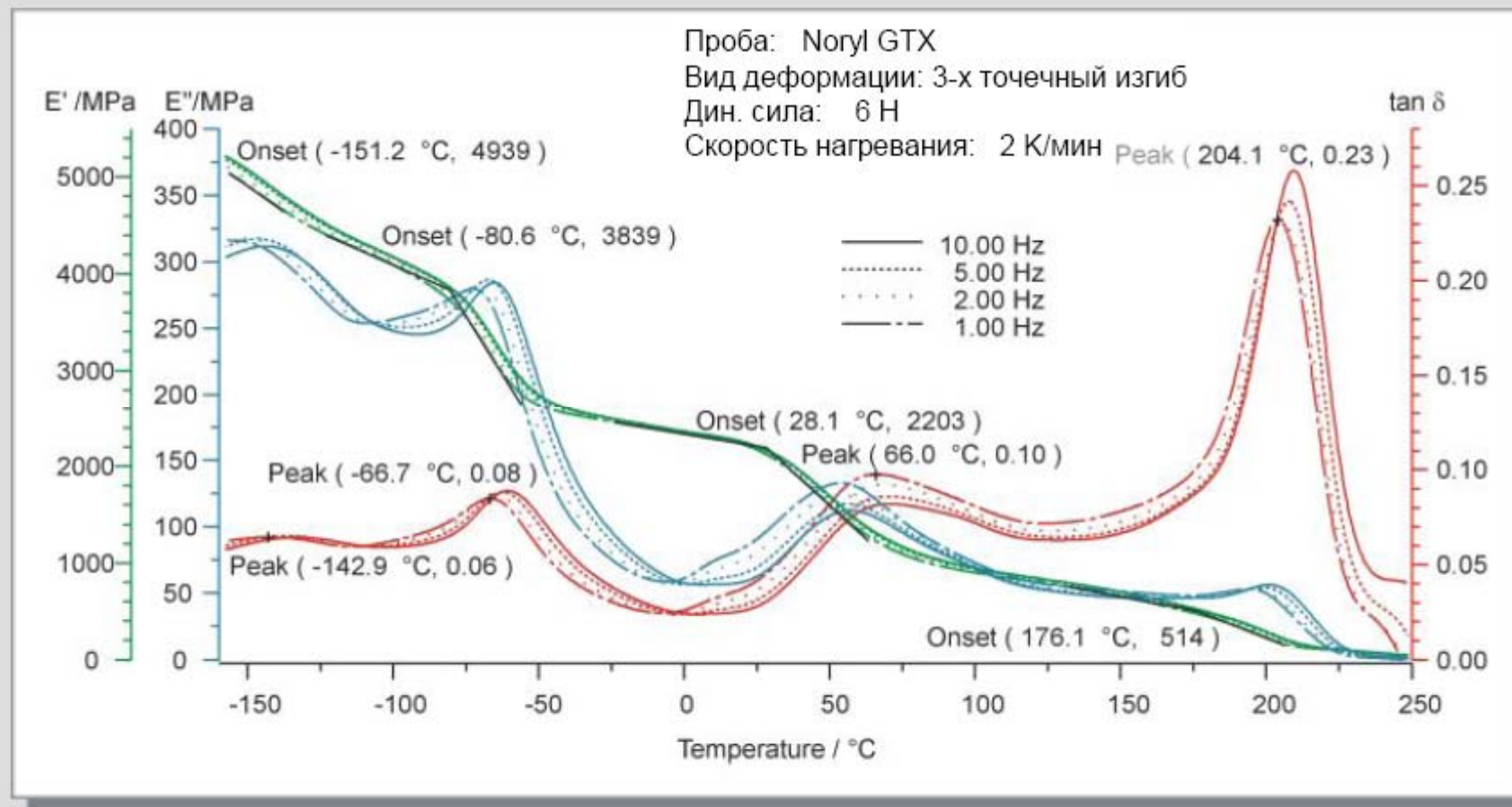
NETZSCH



Параллельно ориентированные волокна (сплошные линии)
высокий модуль, низкое демпфирование
перпендикулярно ориентированные волокна (пунктирные линии)
низкий модуль, высокое демпфирование

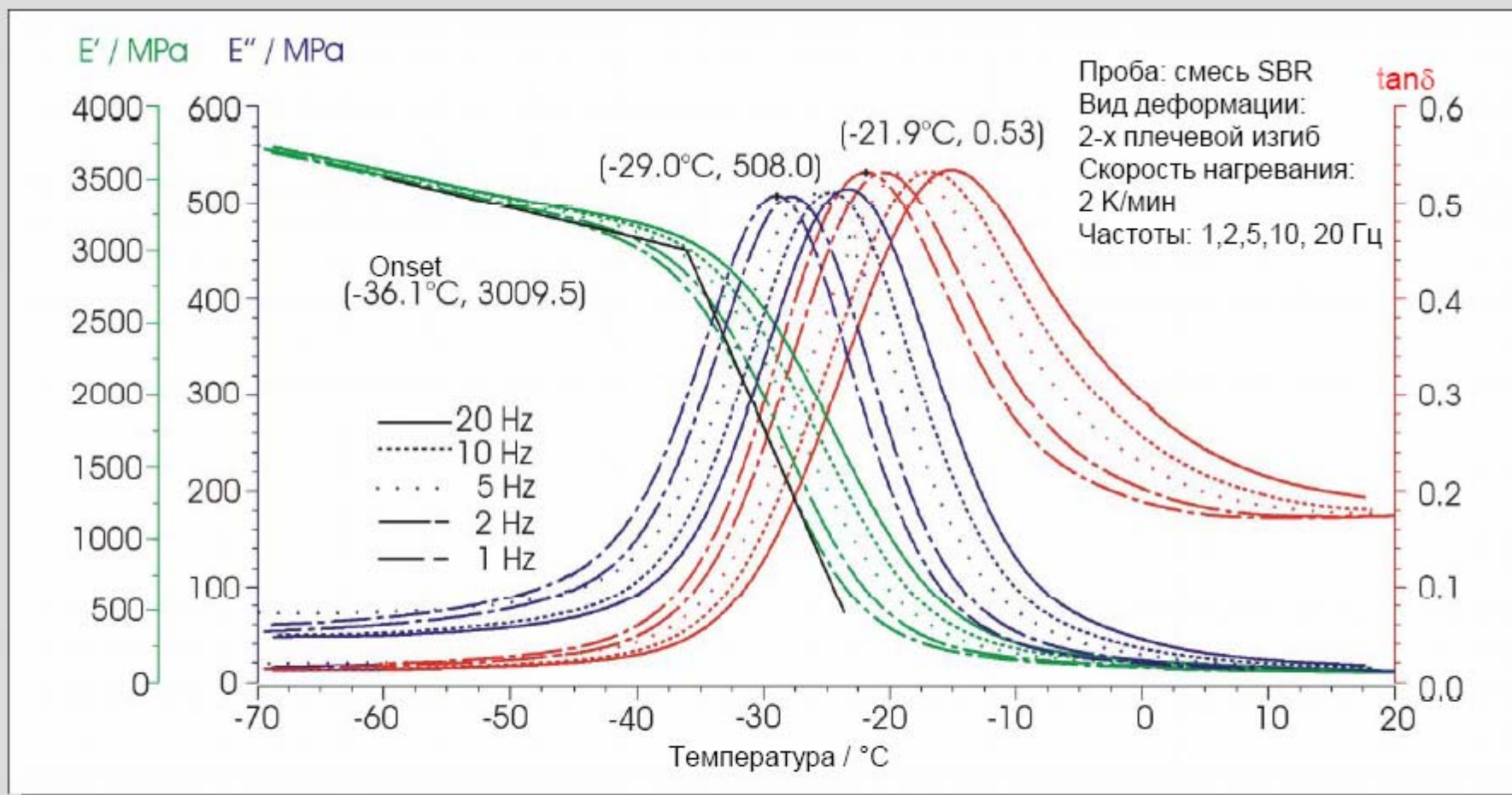
Буфер из смеси полифениленэфира и полиамида PPE/PA66

NETZSCH



T_g эластификатора: -81°C (E' onset) и -67°C (пик tanδ)
T_g компоненты PA66: 28°C (E' onset) и 66°C (пик tanδ)
T_g компоненты PPE: 176°C (E' onset) и 204°C (пик tanδ)

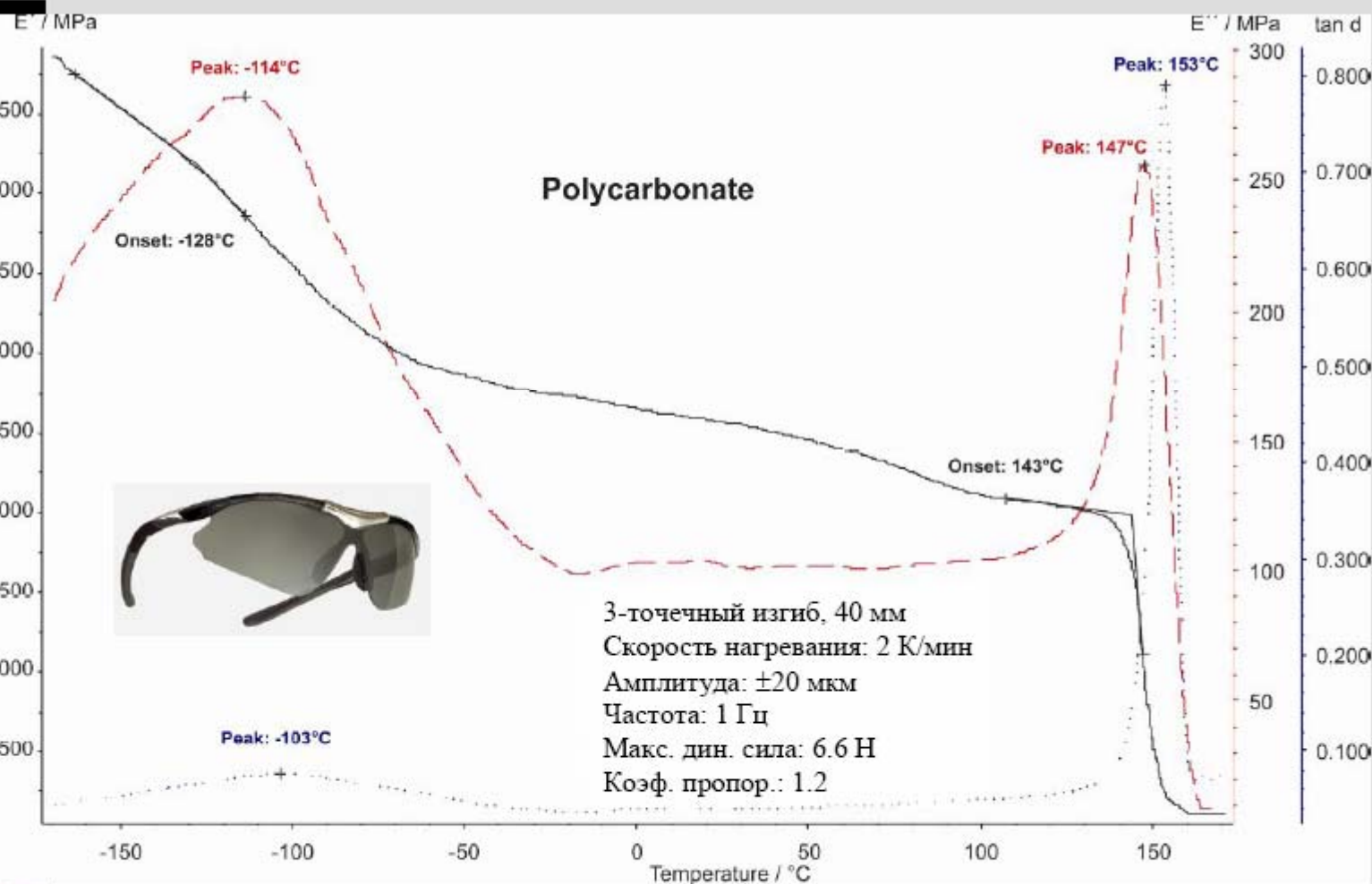
Смесь стирол-бутадиен-каучук (SBR)



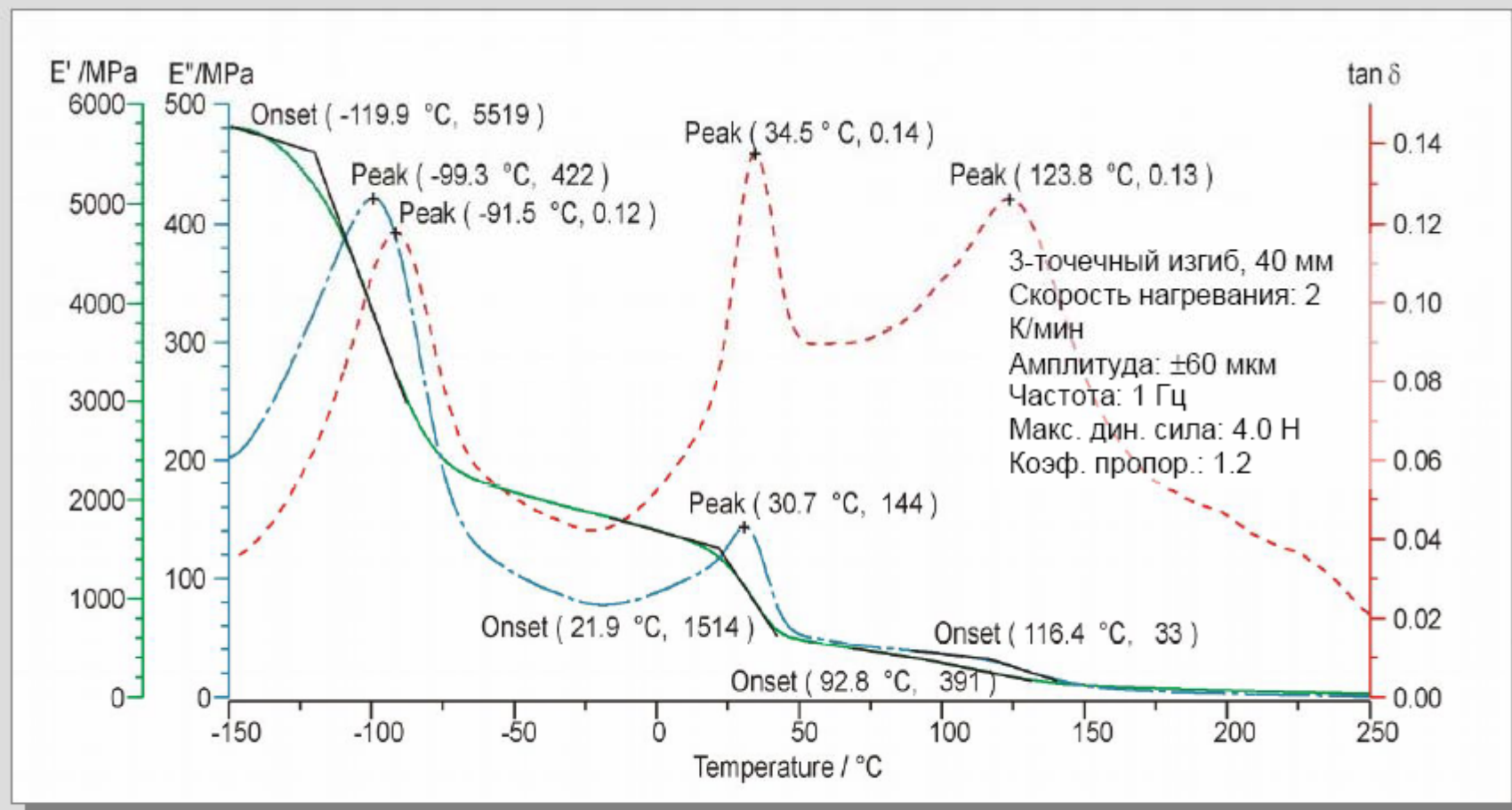
Влияние частоты на температуру перехода стеклования:
увеличение частоты смещает значения температур вправо по оси.

Поликарбонат

NETZSCH



Уплотнитель из политетрафторэтилена (тефлон)

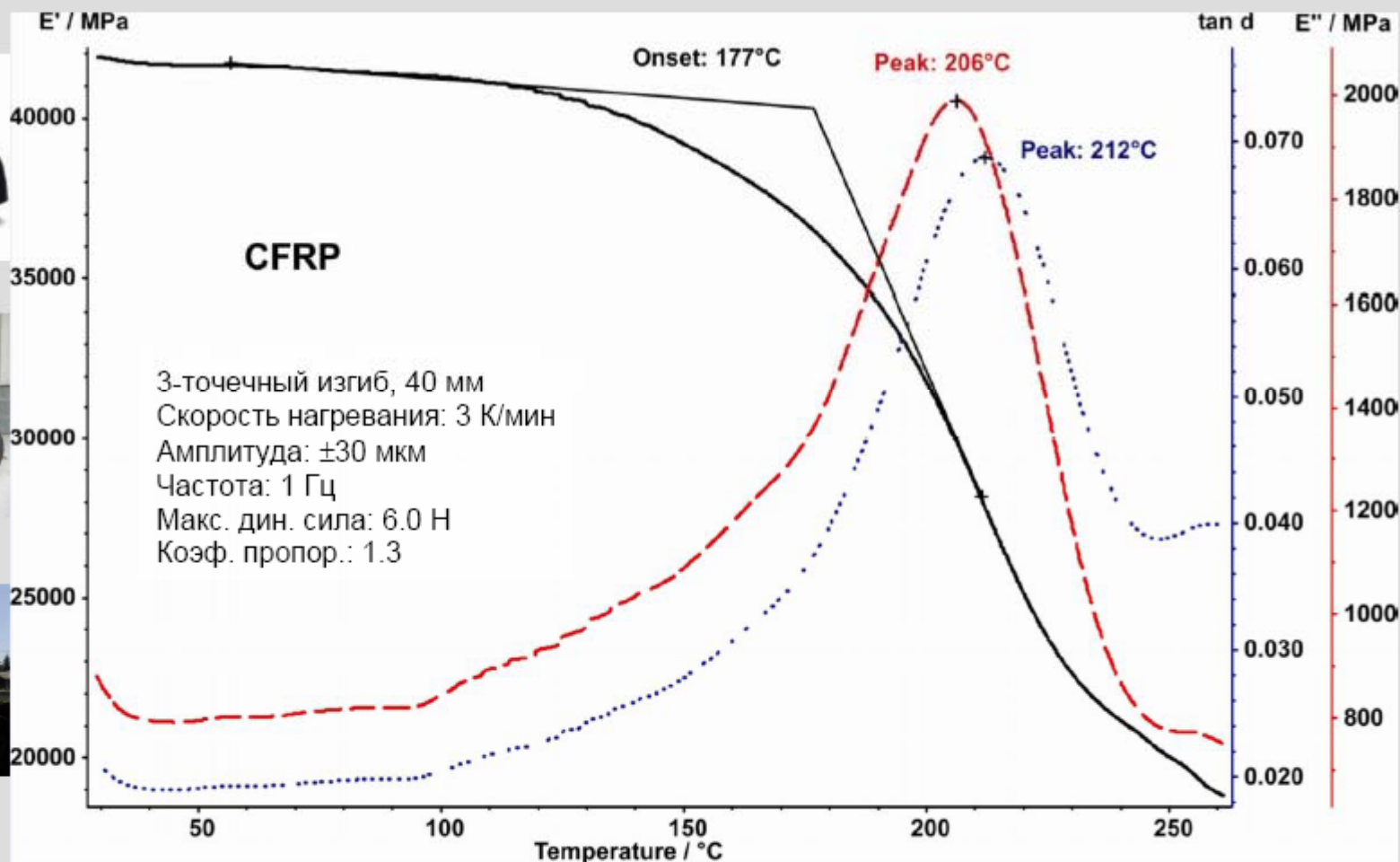


До температуры плавления ПТФЭ показывает три четких перехода.

Может использоваться в качестве внутреннего эталона для температуры и модуля (E').

Пластик, армированный углеродным волокном

NETZSCH



Остаточная деформация от давления (при постоянной деформации)

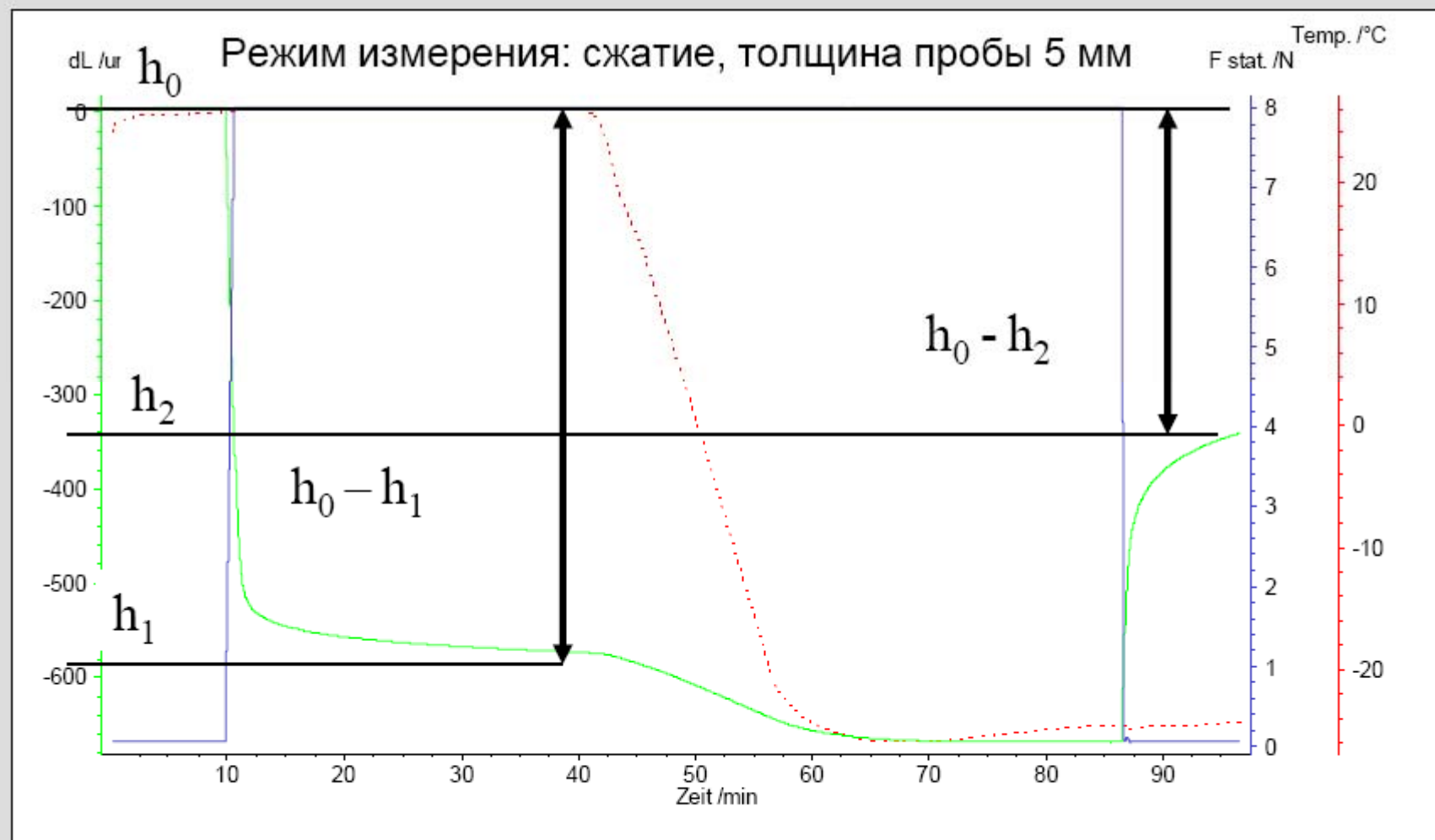
Остаточная деформация пробы в процентах по истечении
определенного времени после отключения нагрузки.

$$\text{DVR in \%} = \frac{h_0 - h_2}{h_0 - h_1} \times 100$$



Остаточная деформация от давления при – 25°C уплотн. кольцо из этилен-пропиленового каучука

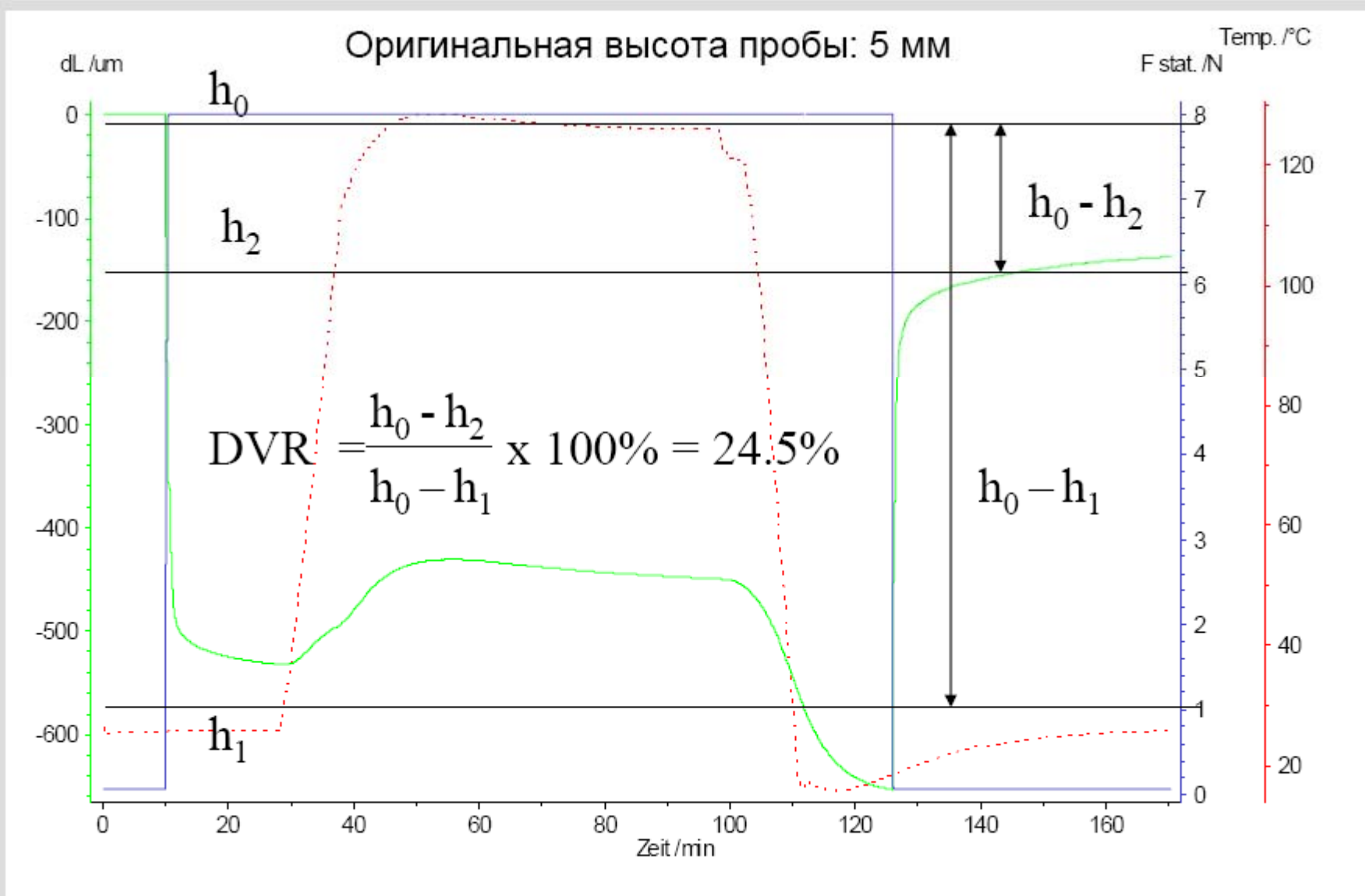
NETZSCH



EPDM – Ethylene Propylene Diene Monomer (этилен-пропиленовый каучук)

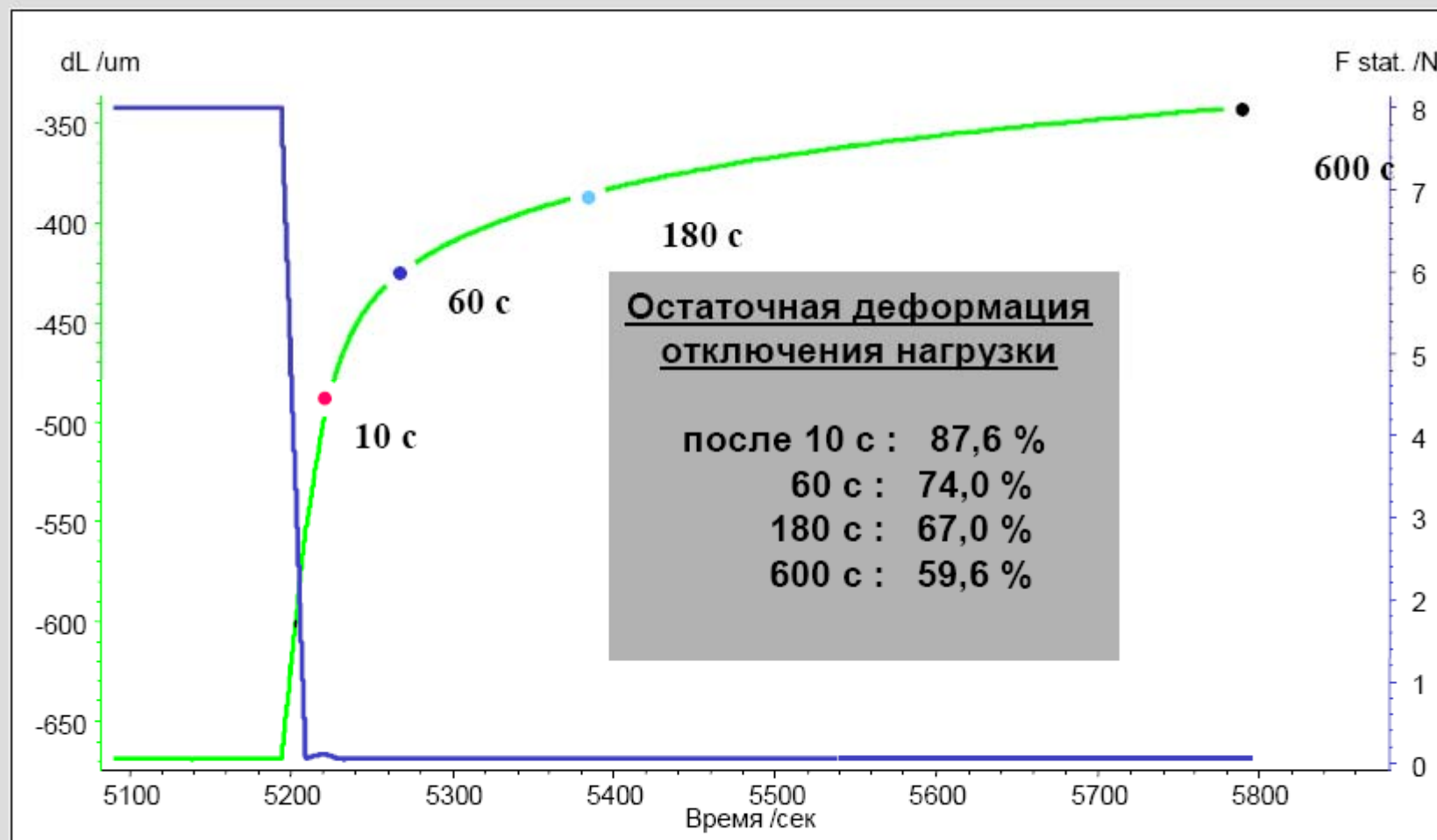
Остаточная деформация от давления при – 25°C уплотн. кольцо из этилен-пропиленового каучука

NETZSCH



Остаточная деформация от давления при – 25°С уплотн. кольцо из этилен-пропиленового каучука

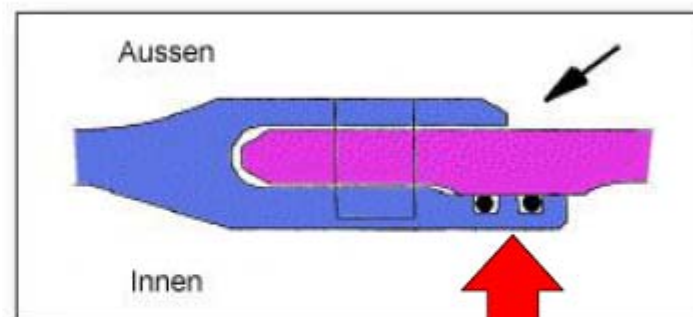
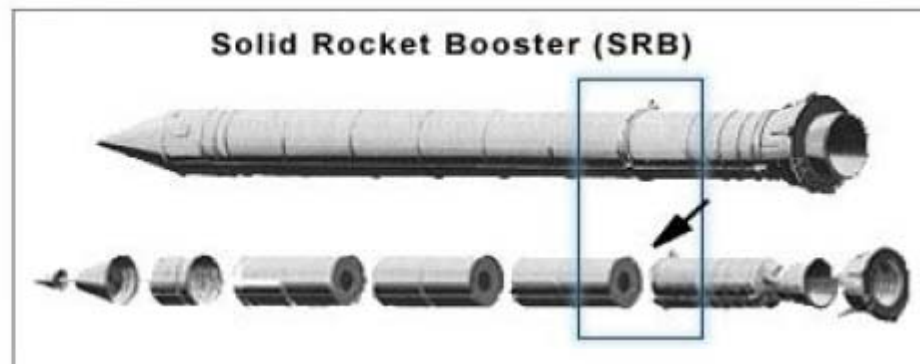
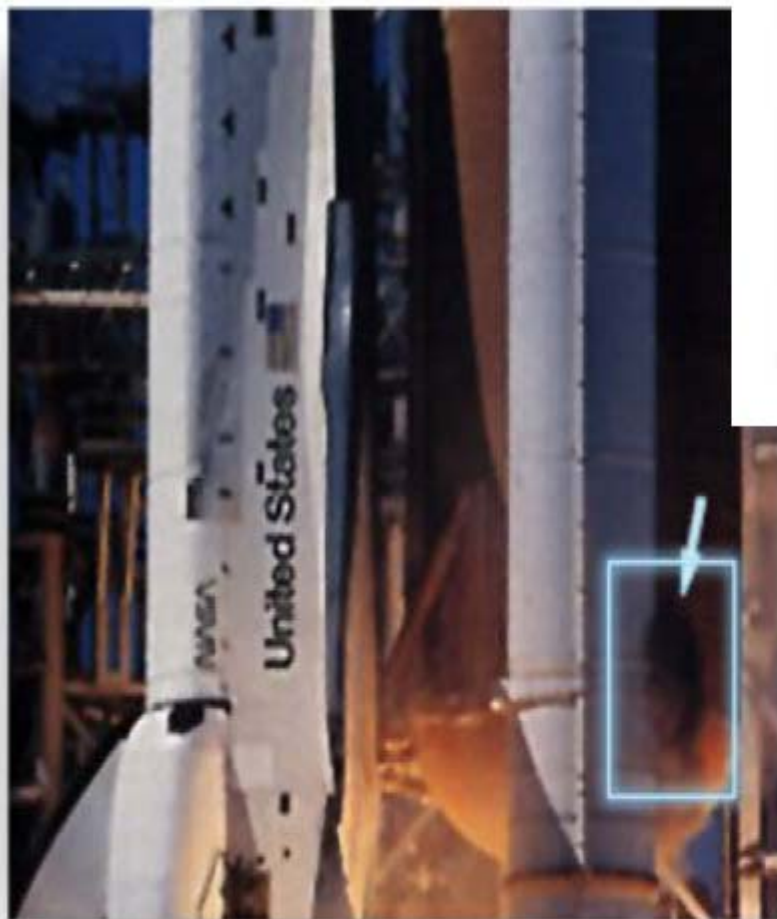
NETZSCH



Толщина пробы 5 мм

Роль остаточной деформации от давления на примере катастрофы Challenger, 1986

NETZSCH

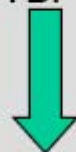


Два кольцевых уплотнения круглого сечения толщиной 7,4 мм

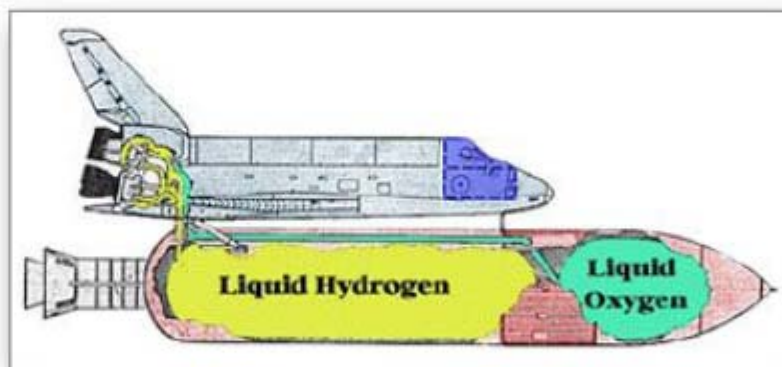


Старт: 28.01.1986, наружная температура: -2°C

58-ая секунда: 2-3 м столб пламени из емкости твердотопливной ракеты



65-ая секунда: пламя достигает внешнего резервуара с 2 миллионами литров жидкого H_2 и O_2

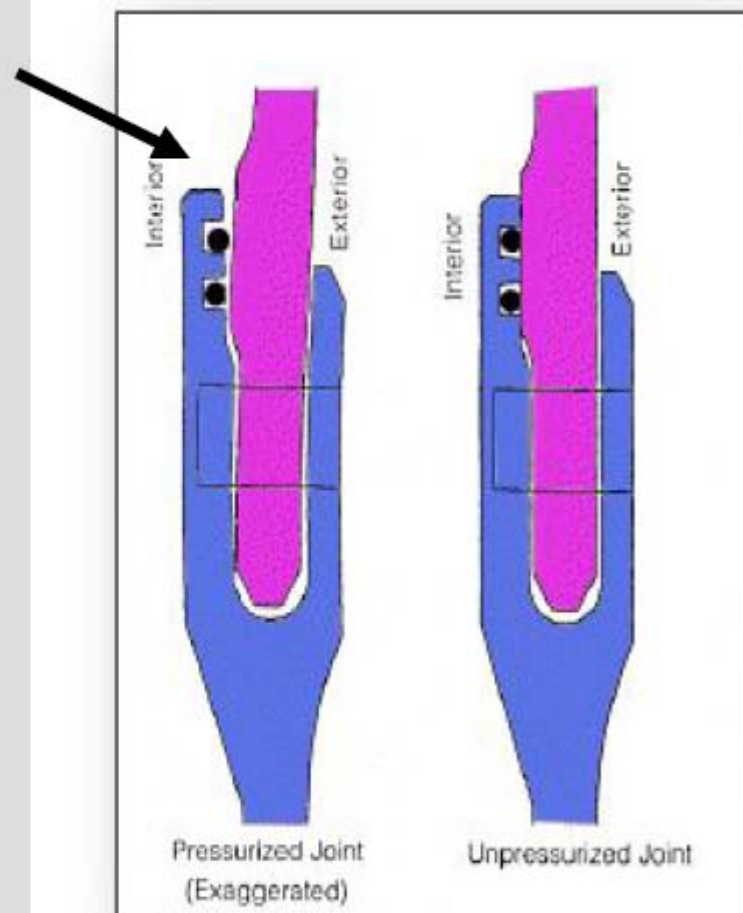


Причина катастрофы

Величина щели изменяется с давлением газа внутри твердотопливной ракеты. С увеличением давления растет размер щели.

Размер щели на первом уплотнительном кольце составляет 0,7 мм, на втором кольце - 0,4 мм.

Во время старта уплотнительное кольцо должно так двигаться, чтобы возникающая щель в любой момент времени была закрыта и тем самым обеспечивала герметизацию.



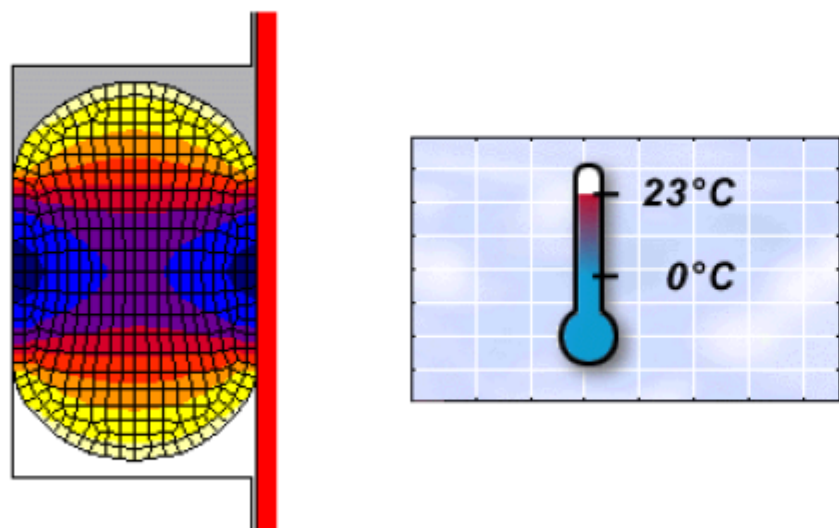
Причина катастрофы

Температура критического места -2°C с отклонением $\pm 2^{\circ}\text{C}$

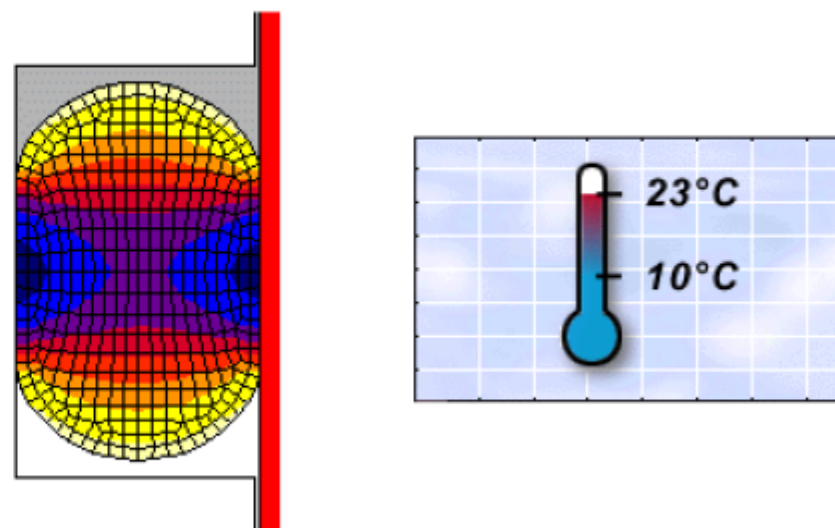
Влияние низких температур на уплотнительный материал сказывается в ограничении его уплотнительных свойств.

Охлажденные уплотнительные кольца становятся жесткими и движутся не так быстро, как от них ожидается.

Возвращение к исходной форме при 0°C

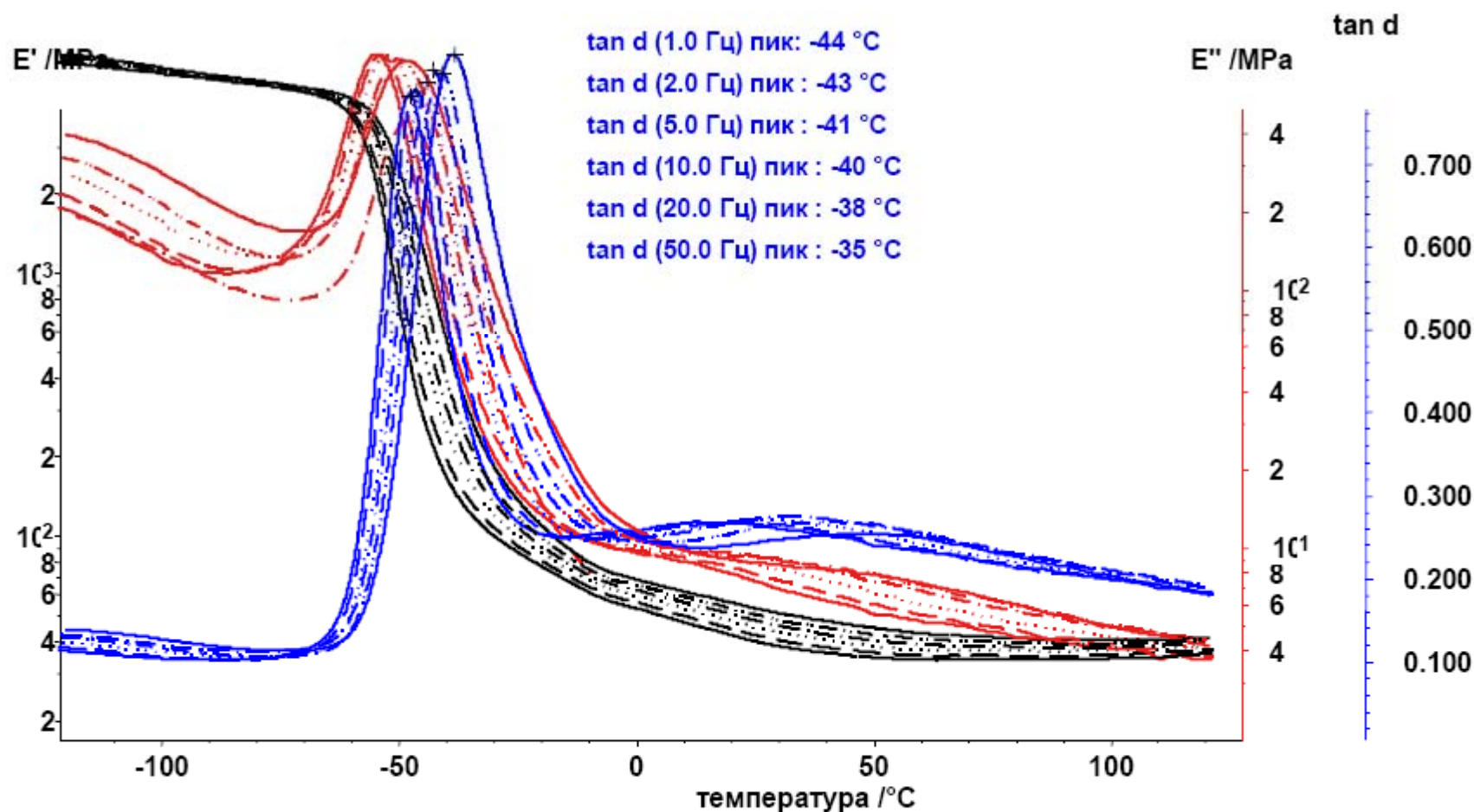


Возвращение к исходной форме при 10°C



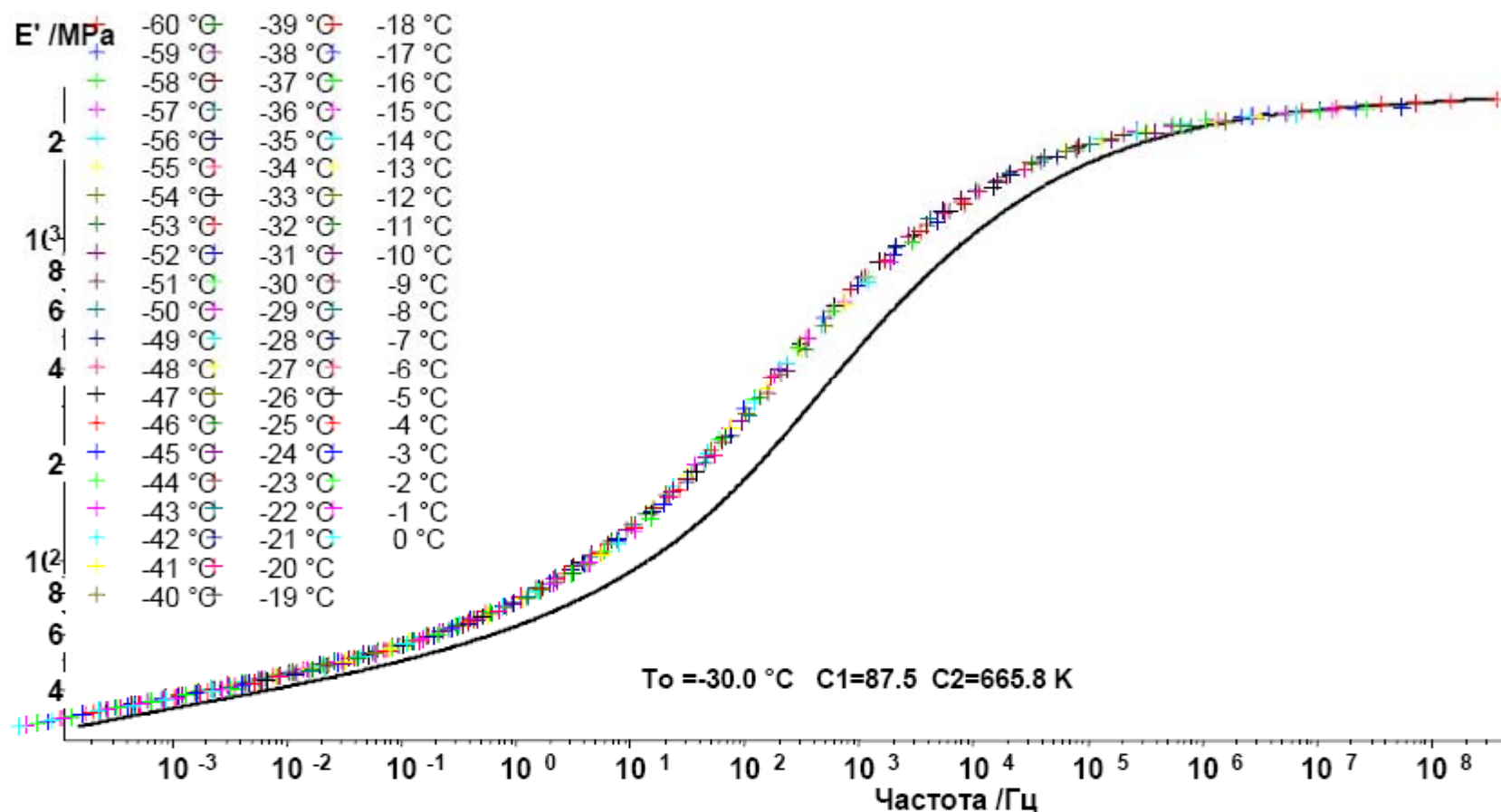
DMA 242: мультимастотное измерение

Смещение точки стеклования к высшим температурам с увеличением частоты



Модуль упругости E' , модуль потерь E'' и фактор потерь $\tan \delta$ пробы 5 при частотах 1, 2, 5, 10, 20 и 50 Гц.

DMA 242: измерение эластомера мастер-кривая



Мастер-кривая для модуля упругости E' перехода стеклования при опорной температуре -30°C

DMA 242: измерение эластомера энергия активации

NETZSCH

Log част.

Логарифм частоты в зависимости от обратного значения температуры пика фактора потерь $\tan \delta$ (в Кельвинах).
Из наклона прямой вычисляется энергия активации.

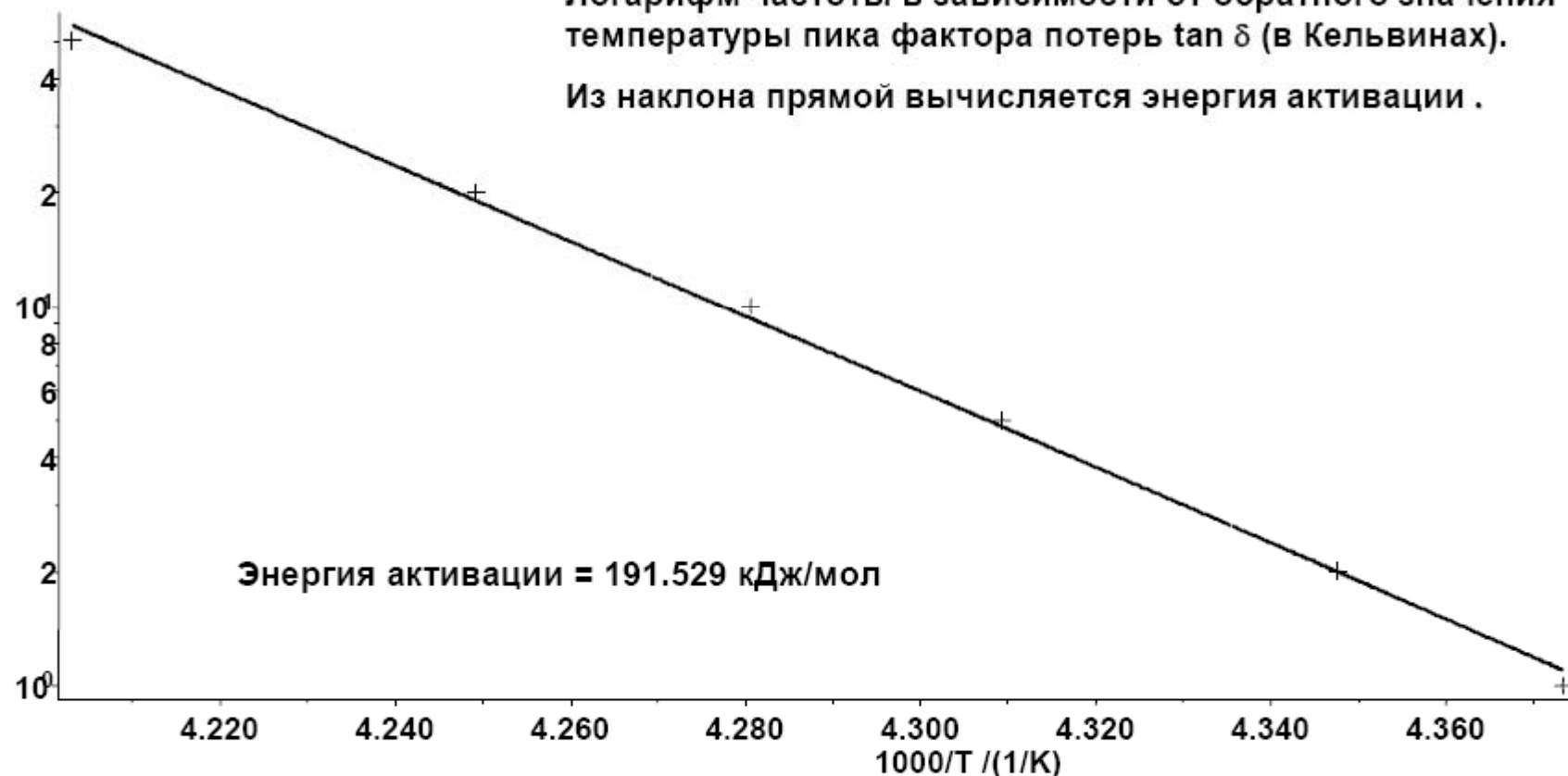


График Аррениуса для перехода стеклования пробы 5.

DMA 242: измерение – stress sweep

деформ. /мкм

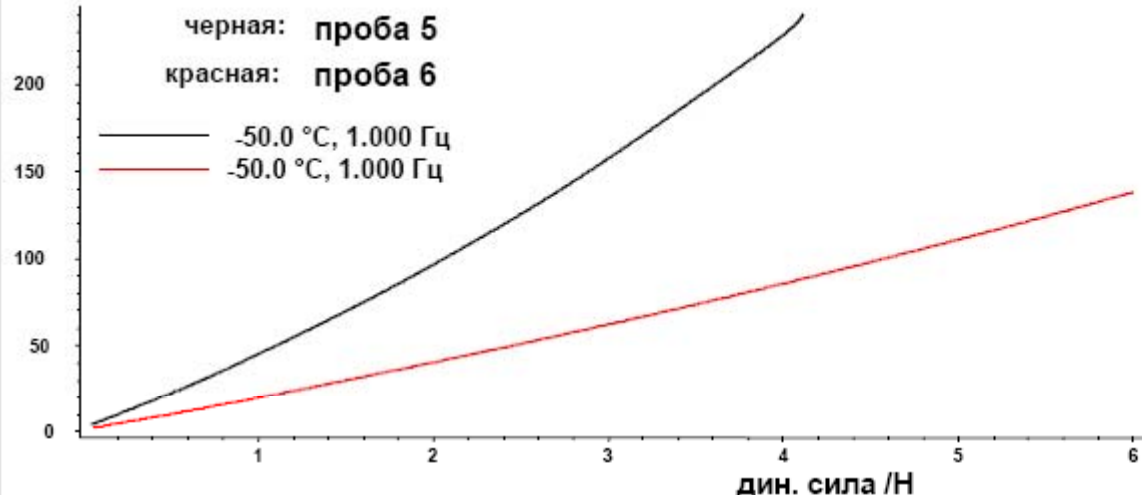


Диаграмма деформация-сила пробы 5 и 6 при температуре -50°С

деформ. /мкм

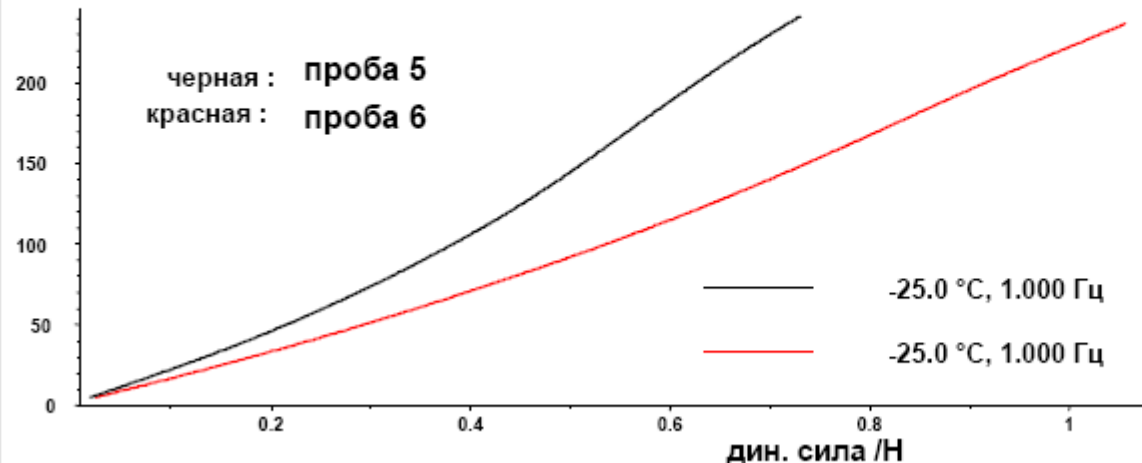


Диаграмма деформация-сила пробы 5 и 6 при температуре -25°С

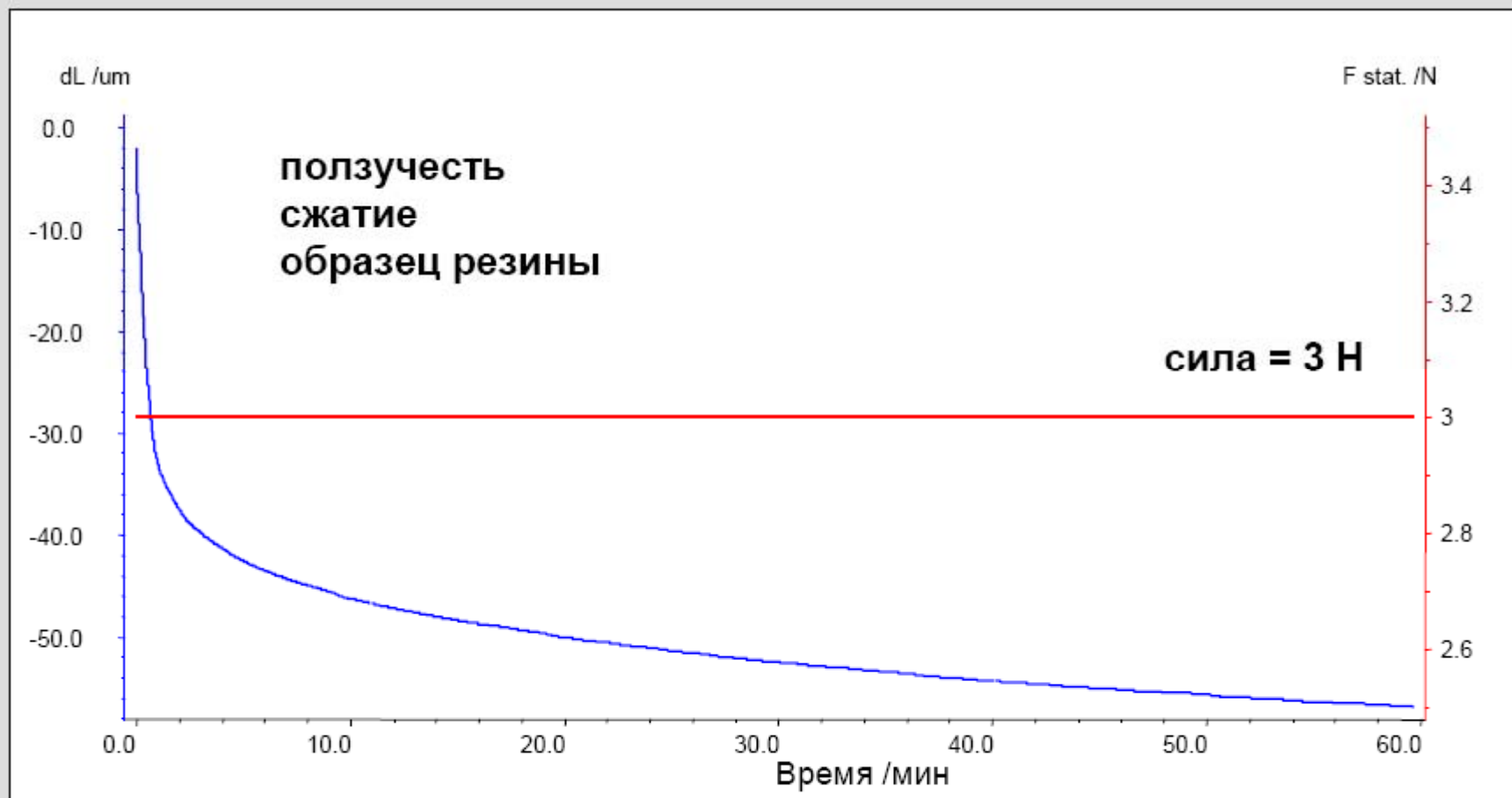
Что значит ползучесть?

- статическое измерение
- на пробу действует **постоянная статическая** сила
- измеряется деформация пробы (в мкм или %)
- изотермический сегмент с длительностью, определяемой пользователем
- возможны пошаговые изотермические сегменты

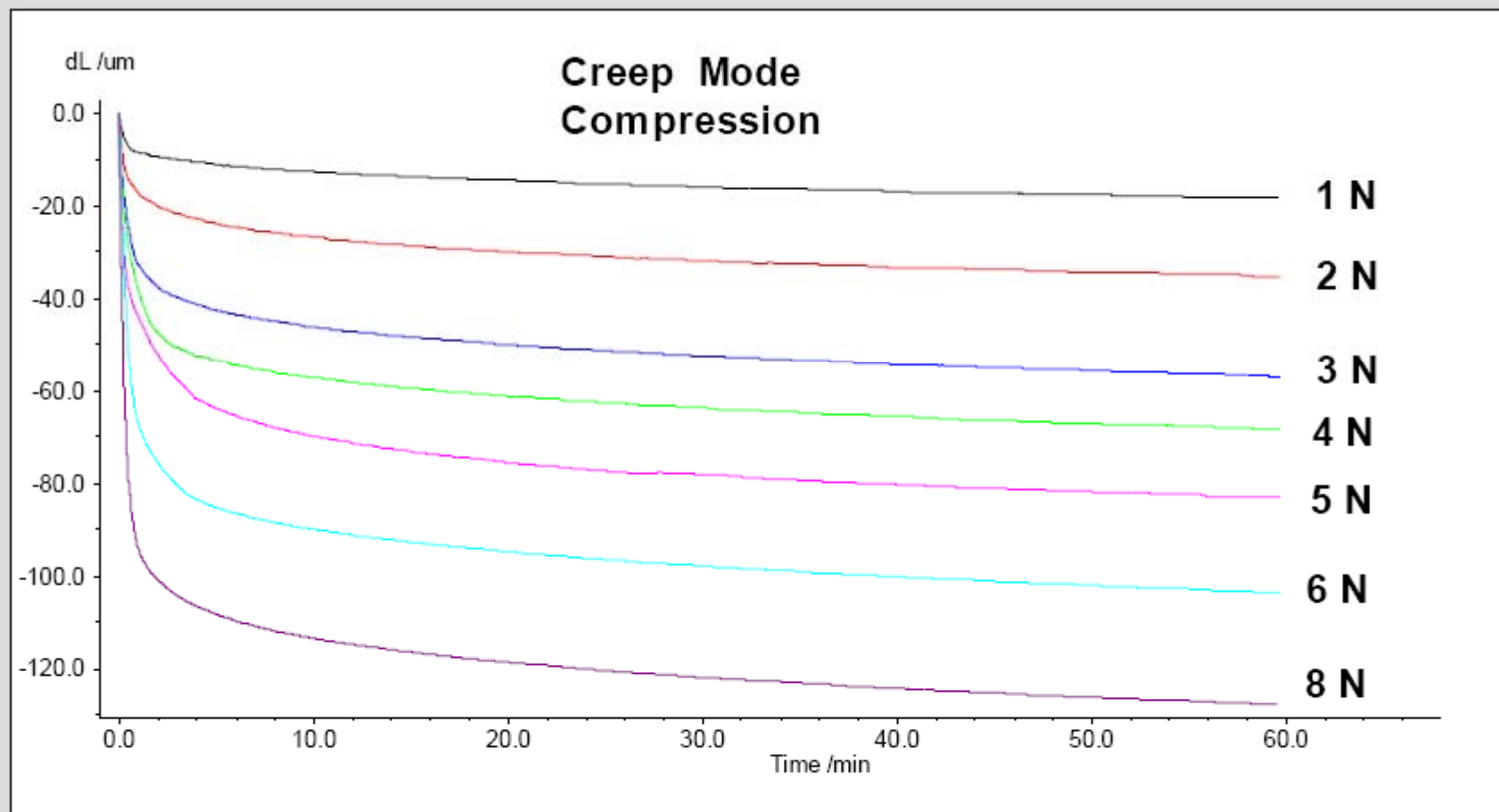
держатели:

растяжение
сжатие
пенетрация

Ползучесть – при одном значении силы



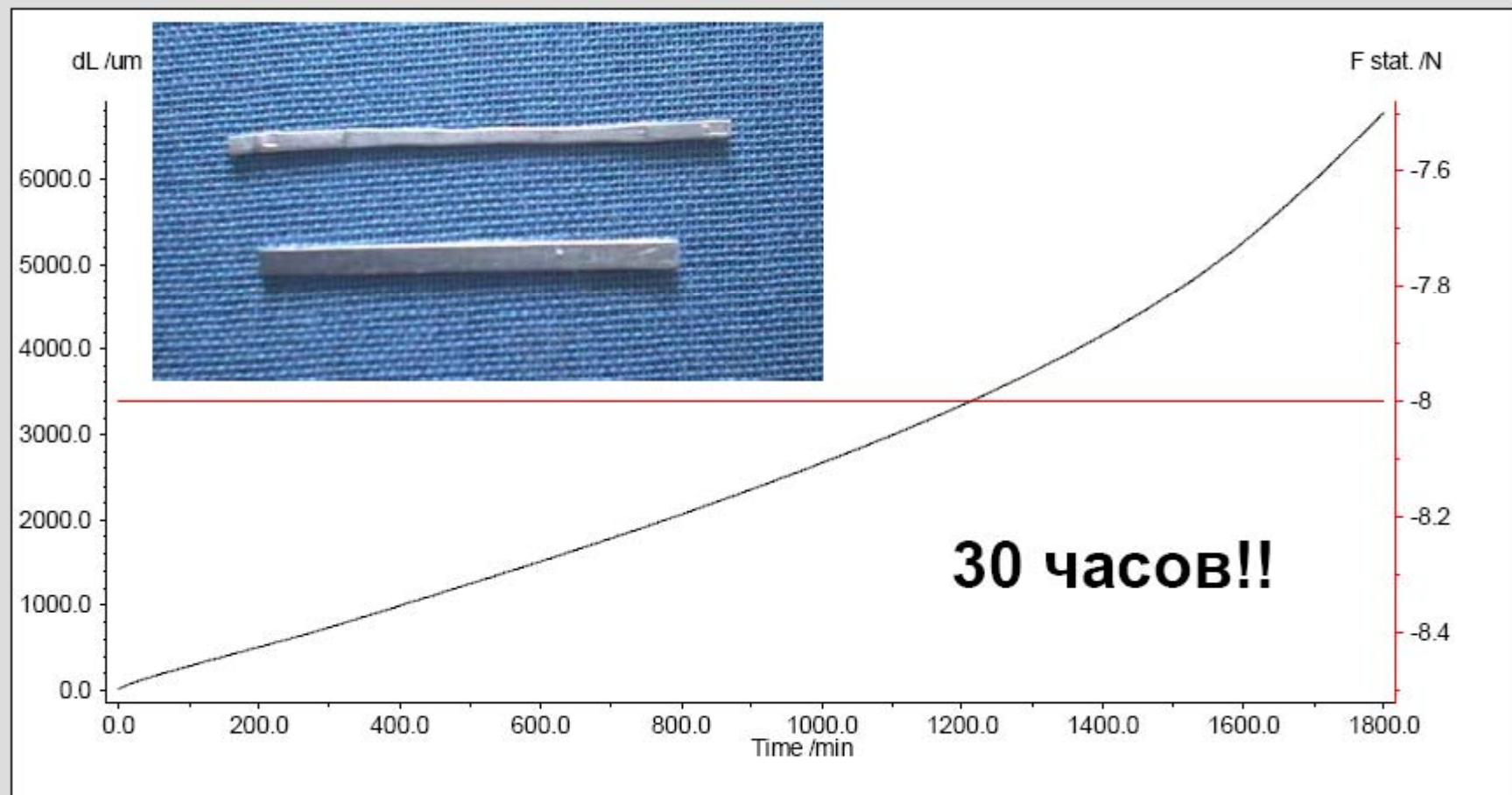
Ползучесть – несколько сил



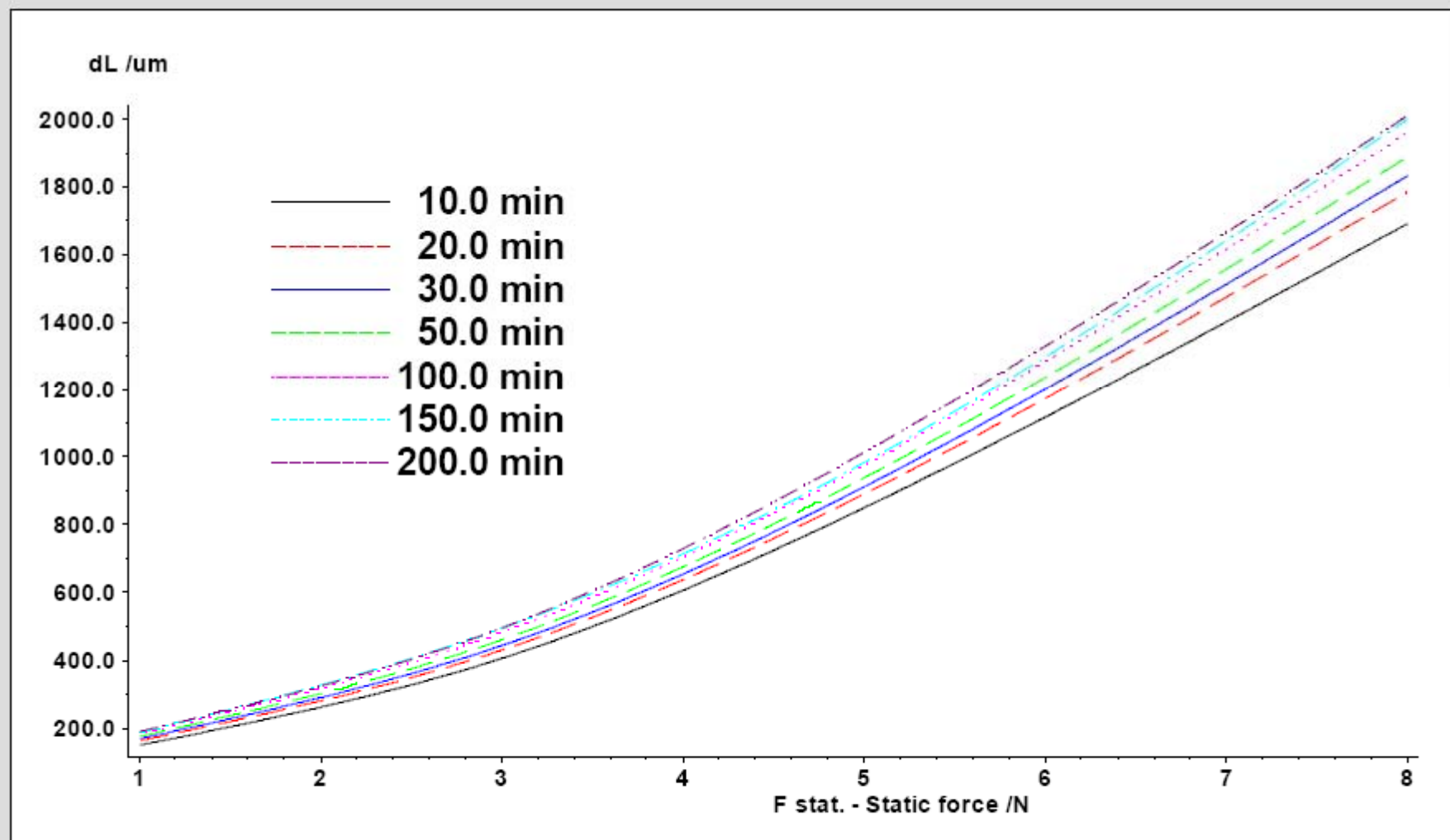
Образец резины

Оценка ползучести при длительном измерении на полоске свинца (растяжение)

NETZSCH



Анализ ползучести – образец резины



Ползучесть

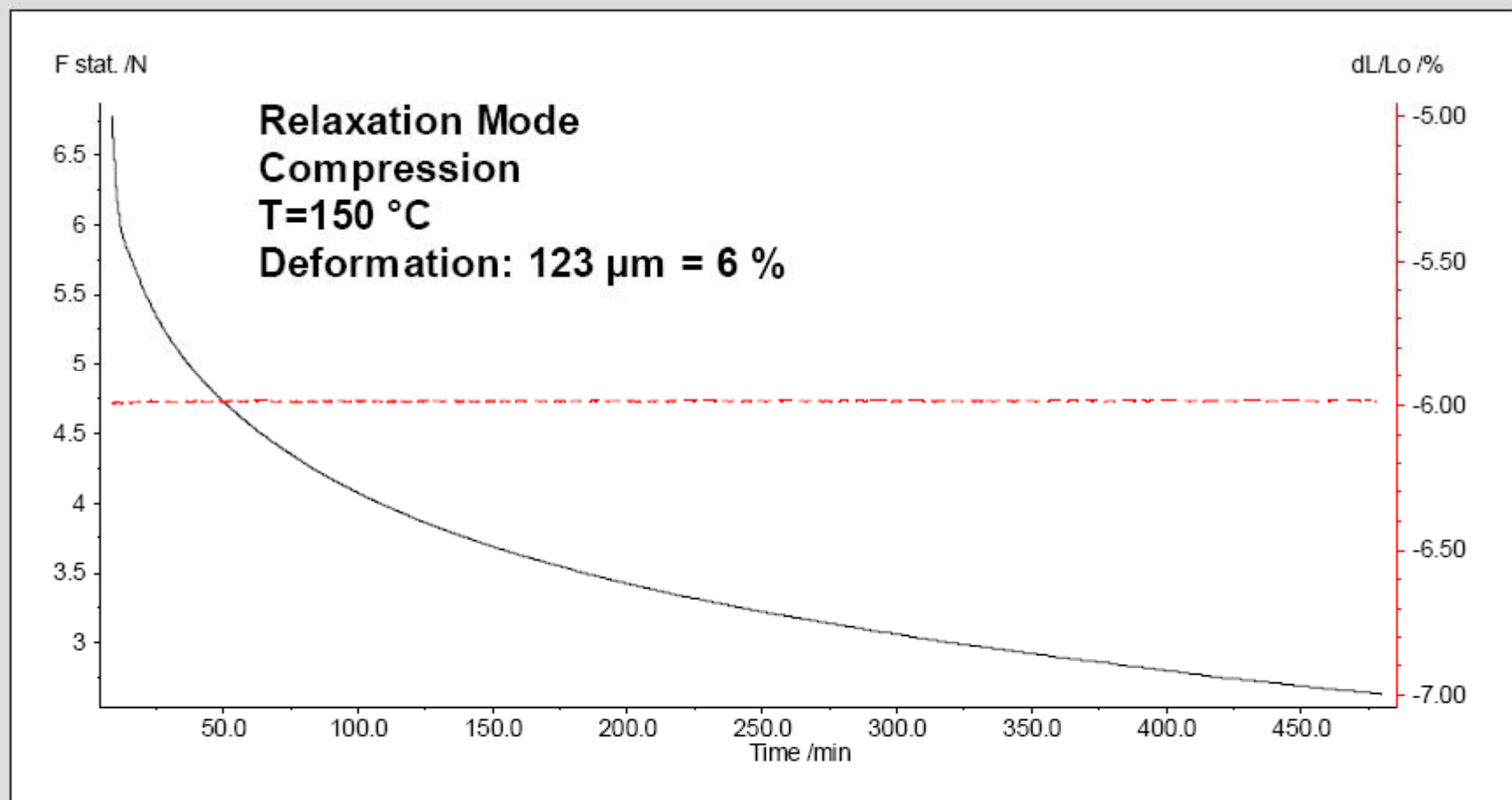
Что значит релаксация?

- статическое измерение
- проба подвергается **постоянной деформации**
- измеряется статическая сила, действующая на пробу
- изотермический сегмент с длительностью, определяемой пользователем
- возможны пошаговые изотермические сегменты

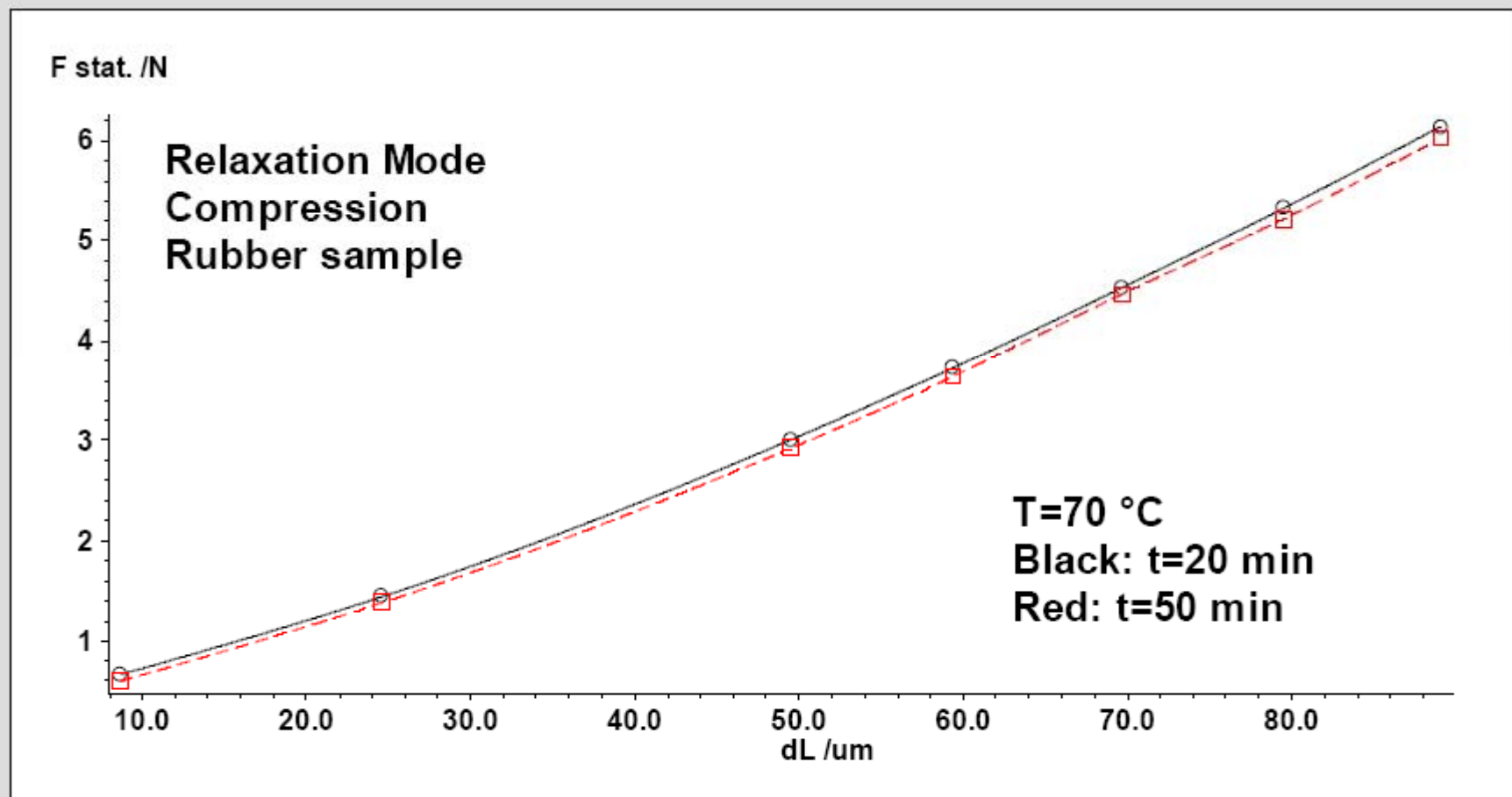
держатели:

- растяжение
- сжатие
- пенетрация

Релаксация в режиме сжатия



Анализ релаксации – образец резины



Релаксация