

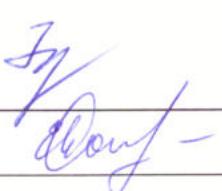
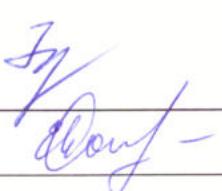
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»
(ННГУ)



**Методика регистрации термомеханической кривой для
порошкообразных полимерных материалов**

**г. Нижний Новгород
2020 г.**

Список исполнителей

Должность	Фамилия И.О.	Подпись
Ответственный исполнитель, зав. каф. ВМС и КХ, д.х.н., доцент	Зайцев С.Д.	
доцент каф. ВМС и КХ, к.х.н.	Саломатина Е.В.	

Содержание

Введение	4
Приборы и материалы	5
Проведение калибровочных измерений	6
Условия проведения измерений	7
Требования к квалификации исполнителя и технике безопасности	8
Подготовка к проведению измерений	8
Обработка результатов измерений	15
Литература	16

Введение

Настоящий документ устанавливает методику исследования вязкоупругих свойств полимерных материалов (модуля упругости E' , модуля вязкости E'' , тангенса угла механических потерь) в зависимости от времени, температуры или частоты при различных осциллирующих нагрузках с помощью метода динамического механического анализа (DMA). Метод позволяет получить информацию об изменении механических характеристик под действием динамической нагрузки (определенной силы при определенной частоте) и контролируемой температуры. Из графиков температурной зависимости определяют температуру стеклования, плавления и других физических и фазовых переходов.

Принцип действия DMA-анализатора заключается в следующем: исследуемый образец размещается внутри печи термоанализатора и фиксируется толкателем. Далее производится нагрев образца; температура, соответствующая фазовому переходу, регистрируется в момент измерения положения толкателя. Термоанализаторы используется для изучения механических свойств материалов как функции температуры и изменения температуры. Изменение температуры может указывать на температуру плавления, фазовый переход, массоперенос, кристаллизацию, изменения в модификации или спекание в исследуемом материале. Образцы, лежащие на держателе, линейно нагревают и охлаждают. Измерения могут проводиться под вакуумом или в инертном газе. Термоанализаторы оснащены специальной системой охлаждения, позволяющей проводить программируемое нагревание и охлаждение образцов с заданной скоростью. Результаты измерений выводятся в градусах Цельсия в графическом виде или в виде таблицы на экран монитора при помощи программного обеспечения. Управление процессом измерения и обработки вводимой информации термоанализаторах осуществляется от IBM-

совместного персонального компьютера с помощью специального программного комплекса. Программным образом осуществляется настройка термоанализатора, выбор режимов и установка параметров эксперимента, градуировка термоанализатора по стандартным образцам, оптимизация параметров, управление работой, обработкой выходной информации, печать и заполнение результатов анализа. Во всех частях программного обеспечения, где требуется ввод какой-либо величины, в программе имеется соответствующее методикам установочные значение параметра, принимаемое по умолчанию.

Диапазоны измерений для исследования полимерных образцов:

- диапазон измерений температуры образца – от минус 150 до 200 °C;
- диапазон измерений температуры фазовых переходов – от 20 до 200 °C;
- пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений - ± 1 °C;
- скорость изменения температуры – от 0,01 до 20 °C/мин (нагрев), от 0,01 до 10 °C/мин(охлаждение);
- диапазон частот воздействия на образец – от 0,1 до 100 Гц (точность).

Приборы и материалы:

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реагенты:

1. Анализатор DMA 242 E *Artemis*, включающий измерительный блок DMA, систему контроллеров, систему охлаждения жидким азотом, сосуд Дьюара, баллон с гелием, компьютер с программным обеспечением (ПО) *Proteus® Software*.
2. Набор индентеров (держателей) к анализатору: на трехточечный изгиб, растяжение, сжатие, пенетрацию.
3. Вырубной нож для получения образцов стандартизованных размеров;
4. Микрометр для определения толщины образцов с точностью ±0,01 мм;
5. Штангенциркуль для точного определения размеров образцов с точностью ±0,1 мм;

6. Динанометрический ключ для установки индентеров и образцов в индентер;
7. Весы лабораторные с точностью ± 1 мг;
8. Образец полимера в виде порошка;
9. Органические полярные и неполярные растворители;
10. Автоматическая или ручная машина для получения пленок полимеров заданной толщины методом полива;
11. Шейкер лабораторный;
12. Вакуумный шкаф;
13. Ватерпас.

Проведение калибровочных измерений

Калибровка анализатора DMA 242 E *Artemis* проводится не реже 1 раза в год, а так же при переустановке индентера (изменении типа измерения – трехточечный изгиб, растяжение, сжатие или пенетрация) и перемещении прибора в новое место для того, чтобы знать поведение прибора в части усилия, деформации, температуры и т.п. в новых условиях эксперимента. Выполняется 5 типов калибровки в соответствии с инструкцией к анализатору DMA 242 E *Artemis*:

- калибровка динамической массы;
- калибровка пустой системы;
- калибровка жесткости системы (должна проводиться для всех держателей образца);
- калибровка настройки вращения;
- калибровка термопары.

В качестве стандартного образца для определения правильности работы прибора применяют бруск из тефлона размером $30*10*1$ мм (длина*ширина*толщина), входящий в набор запасных частей к прибору.

Проверка осуществляется по документу МП 2416-0029-2015 «Термоанализаторы динамико-механические модификации ДМА 242 Е. Методика поверки», утвержденному 30 марта 2015 г. ГСИ СИ ФГУП «ВПИИМ им. Д.Д. Менделеева». К основным средствам поверки относятся стандартные образцы температур и теплоты фазовых переходов ГСО 2312-82, ГСО 2313-82, ГСО 2315-82, ГСО 2315 482 (комплект СОТСФ), эталонный платиновый термометр сопротивления ЭТС 100, система поверки термопреобразователей автоматизированная АСПТ.

Сведения о методиках измерений приведены в документе «Термоанализаторы динамико-механические модификации ДМА 242 Е. Руководство по эксплуатации». Нормативные и технические документы, устанавливающие требования к анализаторам динамико-механическим модификации модификации ДМА 242 Е - то техническая документация фирмы «NETZSCH Geratebau GmbH», Германия.

Условия проведения измерений

При выполнении измерений в помещении лаборатории необходимо соблюдать следующие условия:

- атмосферное давление $101,3 \text{ кПа} \pm 3 \text{ кПа}$;
- температура воздуха рабочего помещения от 18 до 25°C ;
- относительная влажность воздуха не более $60 \pm 20\%$ при температуре 25°C ;
- напряжение в сети $220 \pm 10 \text{ В}$;
- частота переменного тока $50 \pm 1 \text{ Гц}$.
- отсутствие сквозняков и скачков давления (открытие окон, частое включение/выключение вытяжных шкафов);
- на измерительные блоки не должен попадать прямой солнечный свет;
- помещение должно быть чистым и не запылённым;
- недопустимо присутствие в непосредственной близости от приборов источников сотрясений или вибраций, вызываемых, например, резким

закрыванием дверей и окон, работой лифтов или подъемников и т.п. Значение виброскорости должно быть ниже 100 ($\mu\text{m}/\text{s}$, rms).

- недопустимы скачки напряжения, наводок, изменения магнитных полей в процессе проведения измерения.
- по возможности постоянный температурный режим (комнатная температура $\pm 1^\circ\text{C}$);
- для получения максимально точных результатов измерений в помещении необходимо установить систему кондиционирования, настроенную таким образом, чтобы исключить колебания температуры в процессе проведения измерения;
- допускается изменение температуры не более $\pm 0,5^\circ\text{C}/\text{час}$.

Значения параметров анализа, задаются в программном обеспечении анализатора.

Требования к квалификации исполнителя и технике безопасности

Измерения выполняются оператором, имеющим опыт работы в области анализа термомеханических свойств полимеров, прошедшим проверку знаний по технике безопасности, пожарной безопасности промышленной санитарии, техническое обучение и сдавшим экзамен на право допуска к самостоятельной работе.

При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и ГОСТ 12.1.018 и электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации анализатора DMA 242 E *Artemis*.

Подготовка к проведению измерений

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка химической посуды, подготовка растворителей полимеров,

приготовление образцов полимеров в виде пленок, подготовка термоанализатора к работе.

Подготовка посуды

Для подготовки образцов для проведения анализа можно применять стеклянную, полиэтиленовую, тефлоновую или полипропиленовую посуду. Вся химическая посуда, применяемая при установлении градуировочной характеристики, предварительно обрабатывается спирто-щелочной смесью.

Посуду предварительно моют дистиллированной или деионизованной водой, затем спирто-щелочной смесью, ополаскивают деионизованной водой до нейтральной реакции (контроль pH по индикаторной бумаге) и высушивают. Посуда маркируется. Чистую посуду хранят в закрытом виде.

Приготовление образцов для проведения измерений

Из порошков полимеров готовят растворы в полярных, неполярных или смешанных растворителях в зависимости от природы исследуемого полимера. Квалификация растворителей должна быть не ниже, чем «ХЧ» («ХЧ» или «ОСЧ»), растворители другой степени чистоты должны быть предварительно очищены простой перегонкой. Концентрация полимера в растворе варьируется от 3 до 7 мас.%. Для приготовления 10 г раствора в колбе взвешивают от 0,3 до 0,7 г порошкообразного полимера с точностью до ± 1 мг, растворяют в выбранном растворителе, масса которого составляет от 9,7 до 9,3 г с точностью до ± 1 мг, соответственно.

Концентрацию раствора полимера рассчитывают по формуле:

$$\omega = m_n / (m_n + m_p) * 100\%, \text{ где}$$

m_n – масса полимера, г;

m_p – растворителя, г.

Колбу помещают на лабораторный орбитальный шейкер для увеличения скорости перемешивания компонентов. Для полного растворения полимера необходимо 2 суток. Колбы с приготовленными растворами плотно закрывают

для предотвращения испарения растворителя, хранят температуре не выше 23 ± 2 °C.

Пленки из растворов полимеров готовят методом формования из растворов на предварительно выровненных с помощью ватерпаса стеклянной, тefлоновой или лавсановой подложках с использованием автоматической или ручной машины для получения пленок. Последние позволяют варьировать толщину пленочных образцов от 0,1 до 2 мм с точностью $\pm 0,01$ мм с помощью встроенного микрометра. Образцы высушивают при атмосферном давлении и температуре 20 - 50°C (точность ± 1 °C) в условиях равномерного испарения растворителя. Для полного удаления следов растворителя из полимерной пленки образцы помещают в вакуумный шкаф и выдерживают там до постоянной массы, при этом температуру в шкафу можно поднимать не выше 50°C (точность ± 1 °C).

Из полученных пленок с помощью вырубного ножа вырезаются образцы стандартного размера – длина 40 мм, ширина 10 мм (точность $\pm 0,1$ мм). Толщина образца задается на стадии заливки пленки и может варьироваться от 0,1 до 2 мм (точность $\pm 0,01$ мм).

Порядок проведения измерений при двойном консольном изгибе образца

При выполнении измерений на приборе DMA 242 E *Artemis* для получения термомеханической кривой полимерного образца необходимо выполнить следующие операции:

1. Заполнить сосуд Дьюара жидким азотом. Давление с в сосуде должно поддерживаться на уровне 0,5 бар.
2. Включить контроллер DMA, TASC 414/4, термостат и компьютерную систему (рис. 1.). Сделать достаточную паузу между включением термостата и запуском измерения (Включить термостат нужно по меньшей мере за 1-2 часа до начала измерения. Установите температуру термостата на 2 - 3 °C выше

комнатной температуры). Включить контроллер DMA, TASC 414/4 и компьютер примерно за 30 мин до начала измерения.

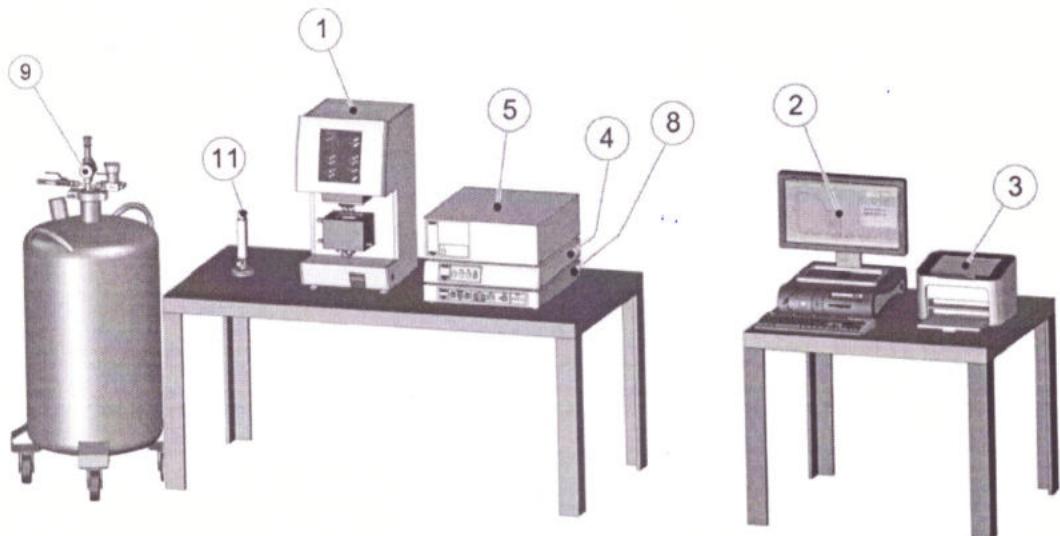
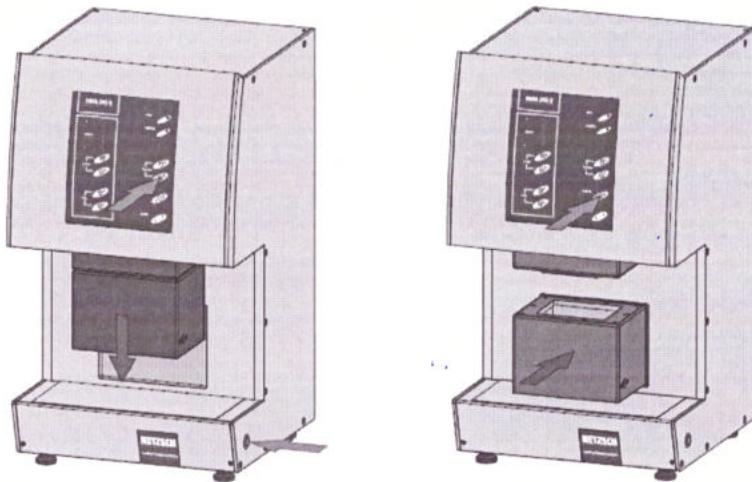
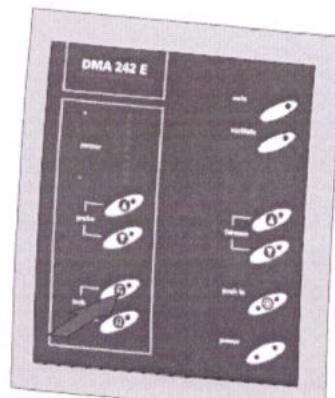


Рис. 1. Схема прибора DMA 242 E *Artemis*: 1 - измерительный блок DMA 242 E, 2- компьютер, 3 – принтер, 4- Контроллер TASC 414/4, 5- Контроллер DMA, 8 - Контроллер CC200 LT, 9 - Система охлаждения LN2: блок CC200F3 с сосудом Дьюара, 11 – газовый расходометр

3. Полностью опустите печь одновременным нажатием кнопок "safety" («предохранительная») и "down" («вниз»). Нажмите кнопку "push in" («парковка») и, удерживая ее в нажатом состоянии, переведите печь в стояночное положение.



4. Нажмите кнопку "lock" («замок») и дождитесь загорания на ней зеленого светодиода.

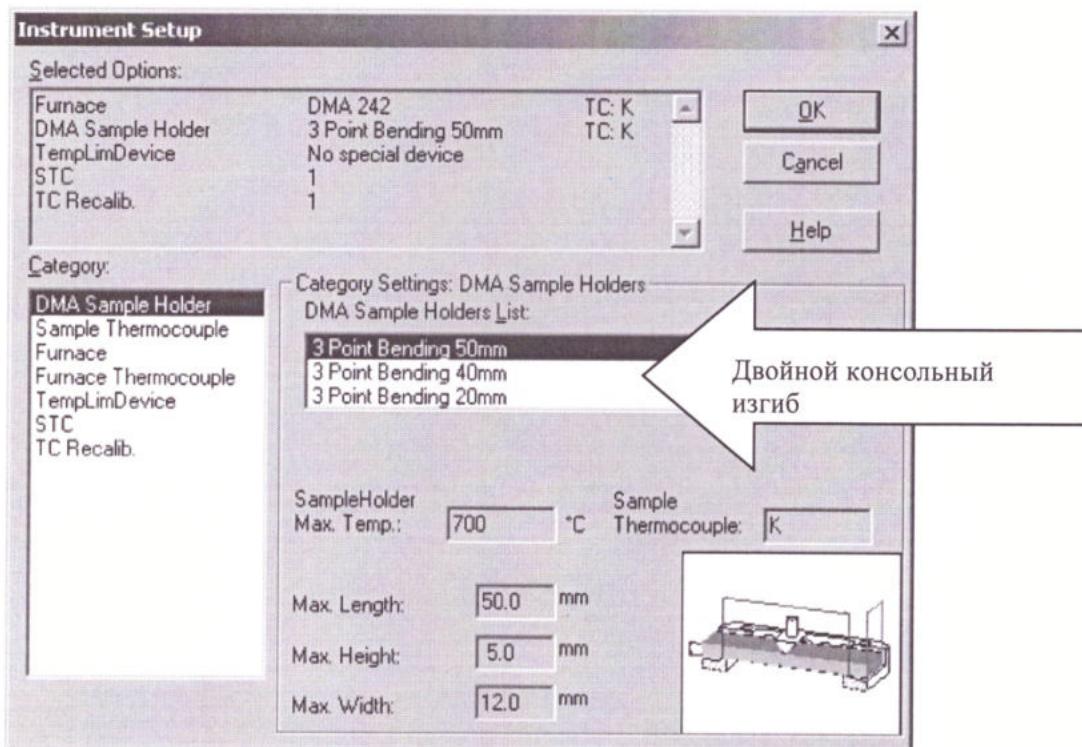


5. Установка толкателя и держателя (индентера) для двойного консольного изгиба образца полимера. Подвести снизу толкатель (штифт должен быть обращен назад). Зафиксировать толкатель на месте путем поворота против часовой стрелки. Затянуть гайку с накаткой (затяжка от руки, штанга толкателя не должен иметь перекосов). Нажать кнопку "unlock" («разблокировка») и полностью поднять штангу кнопкой "up" «вверх»). Нажать кнопку "lock" («замок»). Прикрутить опору образца к стяжным болтам (используя динамометрический ключ (0,3Нм)).

6. Подготовить образец. Определить его размеры при комнатной температуре с помощью микрометра и штангенциркуля.

7. В компьютере открыть программу *Proteus® Software*. Выбрать тип измерения – «двойной консольный изгиб», загрузить последние калибровки в программу.

Menu: File / Menu item: Instrument setup
(Меню: Файл / пункт меню: Настройка прибора)



8. Создать измерение. Для этого необходимо в программе:
- задать имя файла измерения в строке с маршрутом к папке. Продолжить кнопкой Accept (Принять).
 - определить параметры заголовка к документу измерения (лаборатория, проект, оператор, заметки). Продолжите кнопкой Accept (Принять).
 - определить параметры документа, параметры образца и размеры образца, которые участвуют в вычислении – убедитесь, что выбран верный держатель, ввести имя образца, параметр документа, группу материала – “polymer”, задать длину, ширину, толщину образца. После этого автоматически

вычисляется геометрический коэффициент, который необходимо принять. Продолжить кнопкой Accept (Принять).

- г) Принять загруженные калибровки - динамической массы; пустой системы; жесткости системы для держателя на двойной консольный изгиб; настройки вращения; термопары. Продолжите кнопкой Accept (Принять).
- д) Задать режим измерения – стандартный. Продолжите кнопкой Accept (Принять).
- е) Задать программу проведения измерений. В окне 'Master segment' («Мастер-сегмент») с раскрывающимся списком выбирать опцию 'Initial' («Начальный»), установить начальную температуру - (-150°C, точность ±1°C), скорость предварительного нагревания – 8 °C/мин (точность ±0,01°C/мин), время установления равновесия - 20 минут, выбрать контроль температуры образца «КТО», выбрать метку для выключения или включения переключателя потока жидкого азота через прибор (LN₂). Продолжить кнопкой Accept (Принять).
- ж) выбрать частоту воздействия на образце для предварительной настройки – 1 Гц. Нажать кнопку Add (Добавить). - Продолжите кнопкой Accept (Принять).
- з) Добавить динамический сегмент в испытание. Задать конечную температуру образца + 150 °C (точность ±1°C), скорость нагрева – 2 °C/мин (точность ±0,01°C/мин), выбрать контроль температуры образца «КТО», выбрать метку для выключения или включения переключателя потока жидкого азота через прибор(LN₂). Продолжить кнопкой Accept (Принять).
- и) выбрать частоты для проведения измерений – 1, 2, 5,10, 20, 50 Гц. Нажать кнопку Add (Добавить). Продолжить кнопкой Accept (Принять).
- к) установить динамические параметры:
- коэффициент пропорциональности) – 0,
 - максимальная амплитуда - 40 мкм (точность 0,1 мкм),
 - максимальное усилие – 8 Н (точность ± 0,002 Н),

-постоянная часть статического усилия для фиксации образца – 0,1 Н.

Продолжить кнопкой Accept (Принять).

- л) Выбрать конечную ступень. Задать аварийную температуру + 170 °C (точность ±1°C). Выбрать контроль температуры образца «КТО».
- м) Нажать «Продолжить». Анализатор автоматически определяет нулевую точку положения толкателя. Толкатель должен быть обязательно разблокирован на этой стадии. После завершения процесса можно вставлять образец в держатель. Толкатель должен быть заблокирован при установке образца.
- н) Аккуратно установить образец в держатель, пользуясь пинцетом, для фиксации образца закрутить болты в держателе с применением динамометрического ключа (0,3 нм). С помощью пинцета установить термопару на расстоянии 1 мм от поверхности образца полимера и на равном расстоянии от частей держателя. Пользуясь кнопками на панели анализатора разблокировать печь и поднять ее так, чтобы держатель с образцом был помещен в печь. Разблокировать толкатель.
- о) Нажать кнопку «Старт» в программе. Анализатор начинает автоматически работать по заданной программе.
- п) После окончания измерения необходимо с помощью кнопок управления поместить печь в положение «парковка» для ее охлаждения; дождаться, когда образец остынет до комнатной температуры, заблокировать толкатель и извлечь образец из держателя.

Обработка результатов измерений

Анализ и обработка термомеханических кривых (зависимости модуля упругости от температуры), полученных при разных частотах воздействия на образец проводится в соответствии с руководством по эксплуатации к термомеханическому анализатору DMA 242 E *Artemis* с использованием программного обеспечения *Proteus® Software*.

Литература:

- [1] Kaisersberger E.; Knappe S.; Mohler H. NETZSCH Annual for Science and Industry, Volume 2 TA for Polymer Engineering DSC-TG-DMA Selb, Wurzburg 1992
- [2] Kaisersberger E.; Knappe S.; Mohler H.; Rahner S. NETZSCH Annual for Science and Industry, Volume 3 TA for Polymer Engineering DSC-TG-DMA-TMA Selb, Wurzburg 1994
- [3] Menard Kevin P. Dynamic Mechanical Analysis CRC Press LLC, 1999