

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ
им. А.Н. ФРУМКИНА
НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР

Лаборатория физикохимии коллоидных систем

М.Р. Киселев, И.А. Полунина

**ТЕРМОДИЛАТОМЕТРИЯ (ТДМ)
И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ (ТМА)**

Методическое пособие

Самара
Издательство «Универс групп»
2008

*Печатается по решению Научно-образовательного центра
Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина*

Киселев, М.Р., Полунина, И.А.

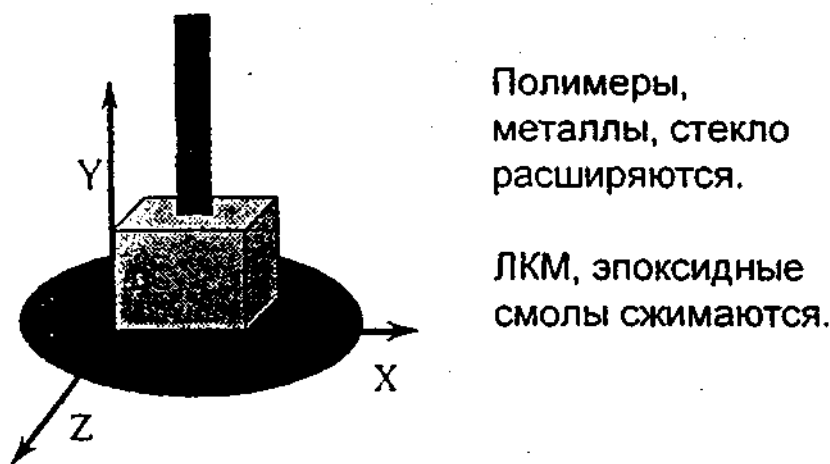
Термодилатометрия (ТДМ) и термомеханический анализ (ТМА)
[Текст] : методическое пособие / М.Р. Киселев, И.А. Полунина. – Самара :
Изд-во «Универс групп», 2008. – 15 с.

Настоящее методическое пособие предназначено для выполнения дипломных, курсовых, диссертационных работ студентами и аспирантами по физической, аналитической химии и хроматографии. Методическое пособие входит в комплект информационно-методического обеспечения образовательных программ высшего профессионального образования (специальность 030301.65 Химия) и послевузовского профессионального образования (02.00.04 Физическая химия, 02.00.02 Аналитическая химия, 05.11.11 Хроматография и хроматографические приборы). Может быть полезным для специалистов в области современных методов физико-химических исследований.

ВВЕДЕНИЕ

Два термина «дилатометрия» и «термомеханический анализ» используются в научной литературе, хотя назначение того и другого методов состоит в определении изменения размеров образца в зависимости от температуры. Оба метода могут быть применены с использованием одной и той же аппаратуры. Разница в том, что в методе дилатометрии зонд находится без нагрузки, а в методе термомеханического анализа (ТМА) – под нагрузкой.

В классическом понимании дилатометрия обычно применяется для обнаружения изменения объема или длины, вызванных различного рода фазовыми переходами и, отсюда, определяются возможности определения коэффициентов объемного или линейного расширения (рис.1).



При изменении температуры материал расширяется до заполнения свободного объема.

Рис. 1. Применение метода ТМА для измерения температурного изменения размеров материалов

Изменение длины образца в зависимости от температуры, выражается уравнением

$$l = l_0(1 + \alpha T), \quad (1)$$

где l – длина (толщина) образца при температуре T ; l_0 – начальный размер образца при температуре T_0 ; α – линейный коэффициент теплового расширения.

При отсутствии фазового перехода и в предположении, что α – величина постоянная, зависимость (1) будет выражаться прямой линией с наклоном, равным α .

Дифференцирование уравнения (1) по времени дает выражение

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0(T_2 - T_1)}, \quad (2)$$

где l_0 исходный размер образца; Δl величина изменения размера образца в диапазоне температур T_1 и T_2 ; T_1 и T_2 – соответственно, начальная и конечная температура выбранного участка на кривой теплового расширения.

Методы ТМА и ТДА наиболее часто используются в комбинации с другими методами термического анализа, например в определении $tg \delta$.

Термин «дилатометрия» используется не часто; обычно применяется более широкое и более определенное название метода – термомеханический анализ (ТМА), о котором в дальнейшем и пойдет речь.

Теория

ТМА измеряет деформацию материала, при контролируемых условиях силы, атмосферы, времени и температуры.

Сила может быть применена в виде сжатия, растяжения или изгиба (рис. 2).

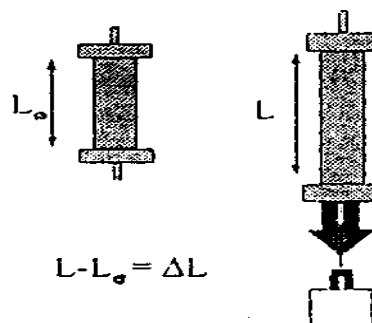


Рис. 2. Нагрузка как причина растяжения

ТМА измеряет присущие материалу свойства (коэффициент расширения, T_g – температуру стеклования, модуль Юнга, температуру (точку) размягчения. Эти измерения находят широкое применение и поэтому востребованы.

Кому необходим метод ТМА?

• **Исследователям, которые создают новые материалы, в т.ч. композиты**

- микроэлектроника
- электронные компоненты машиностроение

- авиакосмическая промышленность
- **Производителям материалов, испытывающих термдеформацию**
 - авиакосмическая промышленность
 - ЛКП
 - кораблестроение
 - производство стройматериалов
 - вспененные полимерные материалы
 - волокна
 - биомедицинские материалы

ТМА может также измерять вязкоэластические свойства полимеров, используя временные (т.е. ползучесть, релаксация напряжений) или динамические испытания. В испытании на ползучесть (податливость) известное напряжение прикладывается к образцу и устанавливается его деформация. После определенного периода времени, напряжение удаляется и обратимая деформация фиксируется. В случае релаксации напряжения, применяется фиксируемая (постоянная) деформация и устанавливается остаточное напряжение.

В динамическом ТМА известное синусоидальное напряжение и линейный подъем температуры воздействует на образец; и результирующая синусоидальная деформация и сдвиг по фазе δ измеряются (рис. 3).

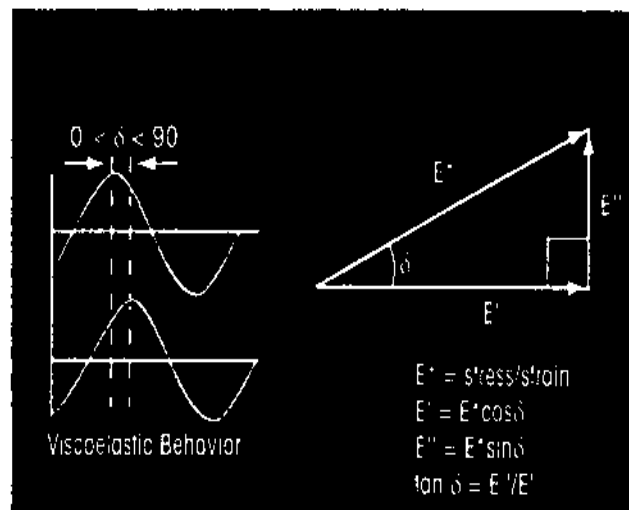


Рис. 3. Динамические измерения и расчеты динамомеханических характеристик

Из этих данных модуль накопления E' , модуль потерь E'' и тангенс угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ рассчитываются как функция температуры, времени или напряжения. Рис. 3, к примеру

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{E''}{E'} \quad (3)$$

Описание термомеханического анализатора

Вышеописанные измерения, в том числе и механических свойств, могут быть выполнены на приборе, представляющем собой термомеханический анализатор (ТМА), а именно Q400 EM фирмы Intertech Corporation (США).

Вместе с устройством управления и соответствующим программным обеспечением Q400 EM образует систему для термического анализа.

В качестве устройства управления выступает компьютер, который выполняет следующие функции:

- Обеспечивает интерфейс между пользователем и аналитическим оборудованием
- Позволяет пользователю установить эксперимент и ввести значения констант
- Сохраняет экспериментальные данные
- Запускает программы для анализа данных.

Анализатор состоит из компонентов, изображенных на рис. 4

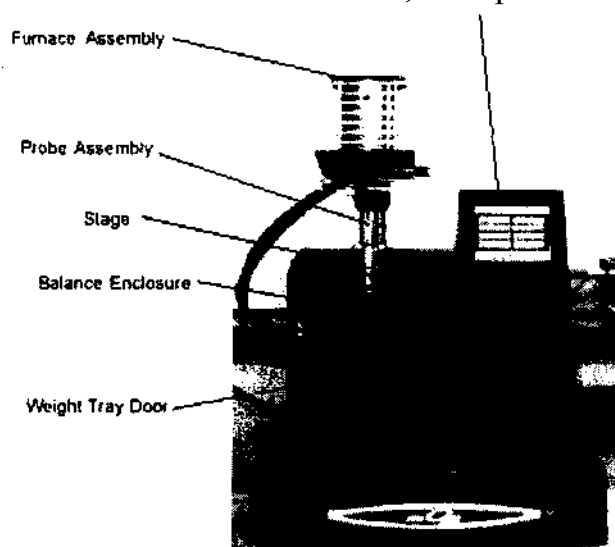


Рис. 4. Термомеханический анализатор (Furnace Assembly – сборка печи; Probe Assembly – сборка зонда; Stage – столик; Balance Enclosure – кожух весов; Weight Tray Door – дверца лотка для груза; Touch Screen – сенсорный экран)

Температура образца определяется хромель – алюмель термопарой.

Действие на образец дополнительной силы обеспечивается установкой груза на лоток, расположенного за дверцей кожуха.

Характеристики анализатора:

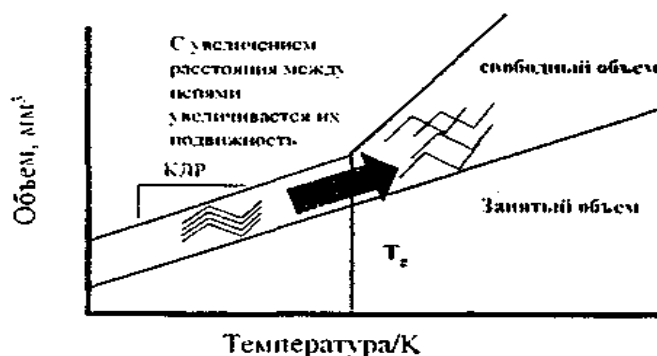
- Работает в диапазоне температур от -150°C до 1000°C , используя скорость нагревания до $200^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (более подробно характеристики представлены в табл. 1).

- Определяет изменения характеристик образца, произошедшие в результате изменения четырех экспериментальных переменных – температуры, силы, атмосферы и времени

- Использует образцы, которые могут представлять собой твердые тела, пленки, волокна или порошки

- Использует сменные зонды, которые позволяют измерять температуру плавления, температуру стеклования, релаксацию напряжений, ползучесть и коэффициент расширения, свободный объем и сдвливание (рис. 5).

ТМА: Свободный объем и сдвливание



Наклон прямой является коэффициентом линейного расширения (КЛР)
Изменение наклона соответствует фазовому переходу (здесь T_g)

Рис. 5.

Таблица 1

Термомеханический анализатор Q400EM фирмы TA Instruments

Характеристика	ТМАQ400EM
Диапазон температур	От -150 до 1000°C
Правильность фиксации температуры	$\pm 1^{\circ}\text{C}$
Время охлаждения печи	<10 мин от 600°C до 50°C

Максимальный размер образца (твердый)	26 мм (длина) × 10 мм (диаметр)
Максимальный размер образца (волокна и пленки)	26 мм (длина) × 1 мм (толщина) × 4.7 мм (ширина)
Точность измерения	±0.1%
Чувствительность	<100 нм
Динамический дрейф базовой линии	<1 мкм(-100до500°С)
Диапазон нагрузок	0.001 до 1 Н
Разрешение по нагрузке	0.001 Н
Частоты	0.01 до 2 Гц
Контроллер расхода газа	есть
Атмосфера образца (статическая или поток газа)	Инертная, окислительная или реакционно-способная
Режимы работы	
Стандартный	есть
Нагрузка/деформация	есть
Ползучесть	есть
Релаксация нагрузки	есть
Динамический ТМА	есть
Модулированный ТМА	есть

К анализатору прилагаются следующие виды зондов (рис. 6):

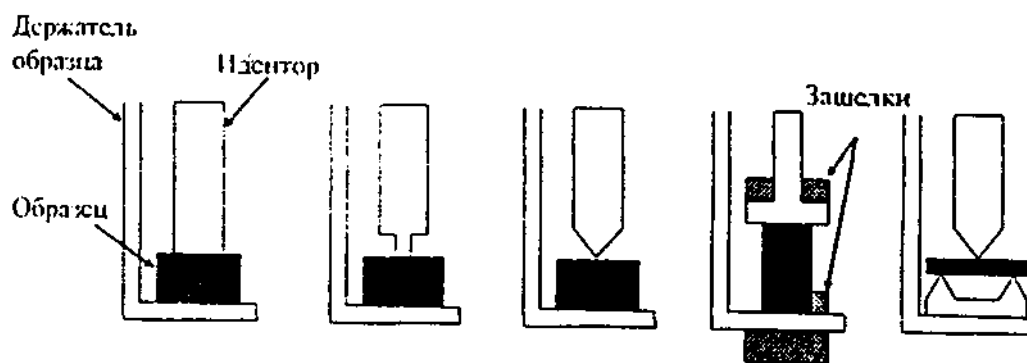


Рис. 6. Различные измерительные системы (иденторы)

- Плоские зонды используются для измерения температурного коэффициента расширения и температуры стеклования. Стандартный плоский зонд используется для рутинного анализа. Плоский макрозонд закры-

вает большую площадь поверхности образца, поэтому он позволяет получить более представительные результаты при исследовании порошкообразных образцов, материалов с неровной поверхностью, замороженных жидкостей и пленок.

- Проникающий зонд с наконечником, который в процессе нагревания погружается в анализируемый материал, используется для измерения температуры размягчения и температуры плавления.

- Возможно использование дополнительных зондов.

Использование термомеханического анализатора

Все эксперименты с использованием термомеханического анализатора строятся по одной общей схеме.

Большинство операций осуществляется через программу управления. В настоящем руководстве даны лишь самые общие инструкции:

- Калибровка прибора
- Выбор, калибровка и обнуление зонда
- Выбор требуемого режима (стандартного или калибровочного) через программу управления
- Подготовка и загрузка образца
- Юстировка термопары и закрытие печи
- Создание или выбор метода измерений, а также ввод информации об образцах в программу управления
- Установка скорости потока продувочного газа
- Добавление холодильного агента в резервуар печи (в случае необходимости)
- Запуск эксперимента.

Калибровка проводится с целью получения точности результатов.

Калибровка силы

В данном режиме осуществляется калибровка силы, с которой зонд воздействует на образец, с использованием трех различных значений массы (0, 50 и 100 г). Этот режим подходит для всех зондов. Первая калибровочная точка соответствует массе 0 г. В случае необходимости можно использовать другие грузы (масса до 100 г). Например, если в последующих экспериментах предполагается использовать низкую силу, калибровку си-

лы можно провести с использованием массы 10 г. Такую калибровку следует проводить ежемесячно. Для проведения калибровки используется программа управления или сенсорный экран анализатора.

ЗАМЕЧАНИЕ: *В процессе калибровки силы происходит калибровка зонда, поэтому после калибровки силы не нужно проводить калибровку зонда.*

Калибровка зонда

Данная процедура, которую иногда называют инициализацией, используется для калибровки нулевой силы. Такая калибровка компенсирует различия между зондами, поэтому ее следует проводить каждый раз после замены зонда. Для проведения калибровки используется программа управления или сенсорный экран анализатора.

Температурная калибровка

Данный метод предполагает нагревание стандарта (например, индиевого) до температуры его плавления. Измеренная температура плавления сравнивается с известным значением, после чего вычисляется разность. Для температурной калибровки можно использовать до четырех других стандартов. Калибровка по множеству точек позволяет добиться большей точности результатов, чем калибровка по одной точке.

Для калибровки зондов для пленок и волокон используется скрученная в шарики алюминиевая проволока, для всех других – плоские кусочки металлов.

Константа ячейки

Используется стандарт (например, медь или алюминий), который нагревается до температуры перехода. Константа ячейки вычисляется путем деления фактического коэффициента расширения стандарта на измеренный коэффициент расширения. Полученное значение вводится в программу управления.

Можно использовать значение константы ячейки по умолчанию (1.000), но для повышения точности анализа необходимо провести калибровку.

Выбор зонда зависит от того, какую информацию об образце необходимо получить. После выбора и установки зонда проводится его калибровка.

ка (нажатием Probe Calibration) или приводится зонд к нулю нажатием ZERO LENGTH на экране, причем последнюю команду следует проводить перед началом каждого эксперимента.

Типы зондов приведены в табл. 2 и на рис. 6.

Таблица 2

Типы зондов

Тип зонда	Контактный диаметр, мм (дюймы)	Давление, создаваемое нагрузкой в 0.01 Н	Типы анализа
Проникающий	0.89 (0.035)	16 кПа	Температура размягчения, Температура плавления
Расширительный	2.54(0.100)	1.9 кПа	Коэффициент расширения Модуль упругости на сжатие Модуль предела прочности на разрыв Температура стеклования
Расширительный макрозонд	6.07(0.239)	0.34 кПа	Коэффициент расширения Модуль упругости на сжатие Модуль предела прочности на разрыв Температура стеклования
Для пленок и волокон	-	-	Натяжение
Сгибающий	5.08 (0.2)	0.49 кПа	Температура прогиба Эластичность
Дилатометр	6.07 (0.239)	0.34 кПа	Коэффициент расширения
С параллельными пластинами	9.52 (0.375)	0.14 кПа	Зависимость вязкости от температуры Зависимость вязкости от времени Скорость стирания стенок
Полусферический	~2.54(0.1)	~1.9 кПа	Температура размягчения

Подготовка образцов и их установка

Способ подготовки зависит от выбранного типа зондов. Образцы должны быть плоскими для проникающих и расширяющих зондов, достаточно длинными (оптимально 5-10 мм), чтобы обеспечить адекватное разрешение.

До установки образца поднимается печь и поворачивается по часовой стрелке.

На столик устанавливается защитная пластина тонкой алюминиевой фольги или кварцевый диск, чтобы устранить прилипание образца к столику или его растекание, устанавливается нулевая точка нажатием ZERO LENGTH на экране, поднимается зонд клавишей PROBE UP. Затем устанавливается образец, клавишей MEASURE осуществляется его измерение и автоматически он оказывается под нагрузкой установленной величины.

После выполнения указанных команд прибор готов к началу эксперимента.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Различие и сходство методов дилатометрии и термомеханического анализа.
2. Какие физико-химические свойства материалов можно исследовать методом ТМА?
3. Назовите основные компоненты термомеханического анализатора.
4. Назовите виды зондов их предназначение?
5. Что измеряет ТМА (анализатор)?
6. Напишите уравнение для расчета коэффициента линейного расширения по кривой ТМА.
7. Как зависит изменение длины образца от температуры?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (ТМА) ПОЛИМЕРОВ

Цель работы: Определить тангенс угла механических потерь $\text{tg } \delta$ и коэффициенты линейного расширения двух полимерных материалов.

Аппаратура: Прибор ТМА Q400 EM.

Материал: пластина поливинилхлорида (ПВХ) и пленка отвержденной эпоксидной смолы.

Эксперимент:

1. Выбрать тип зонда.
2. Приготовить образцы.
3. Создать программу эксперимента:
4. Установить образец и подготовить прибор для эксперимента.
5. Определить тангенс угла механических потерь $\text{tg } \delta$ двух полимеров.
6. Рассчитать коэффициент линейного расширения в стеклообразной и высокоэластической областях.
7. Сравнить полученные результаты с литературными данными.

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка, макет В.И. Никонов

Подписано в печать 14.02.08
Гарнитура Times New Roman. Формат 60 84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.
Усл.-печ. л. 1,0. Уч.-изд.л. 0,43. Тираж 100 экз. Заказ № 770.
Издательство «Универс групп», 443011, Самара, ул. Академика Павлова, 1

Отпечатано ООО «Универс групп»