

# **FFI RAPPORT**

## **Termogravimetrisk og dynamisk mekanisk analyse av polymermatriser**

HANSEN Knut Magne, UNNEBERG Erik

**FFI/RAPPORT-2003/02654**



FFIBM/844/131

Godkjent  
Kjeller 25. juli 2003

Bjarne Haugstad  
Forskningsjef

**Termogravimetrisk og dynamisk mekanisk analyse av  
polymermatriser**

HANSEN Knut Magne, UNNEBERG Erik

FFI/RAPPORT-2003/02654

**FORSVARETS FORSKNINGSINSTITUTT**  
**Norwegian Defence Research Establishment**  
Postboks 25, 2027 Kjeller, Norge



**FORSVARETS FORSKNING SINSTITUTT (FFI)**  
**Norwegian Defence Research Establishment**

**UNCLASSIFIED**

P O BOX 25  
 NO-2027 KJELLER, NORWAY  
**REPORT DOCUMENTATION PAGE**

**SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE**  
 (when data entered)

1) PUBL/REPORT NUMBER FFI/RAPPORT-2003/02654 1a) PROJECT REFERENCE FFIBM/844/131	2) SECURITY CLASSIFICATION UNCLASSIFIED 2a) DECLASSIFICATION/DOWNGRADING SCHEDULE -	3) NUMBER OF PAGES 100										
4) TITLE Termogravimetrisk og dynamisk mekanisk analyse av polymermatriser  Thermogravimetric and Dynamic Mechanical Analysis of Polymer Matrices												
5) NAMES OF AUTHOR(S) IN FULL (surname first) HANSEN Knut Magne, UNNEBERG Erik												
6) DISTRIBUTION STATEMENT Approved for public release. Distribution unlimited. (Offentlig tilgjengelig)												
7) INDEXING TERMS IN ENGLISH: <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;">           a) <u>Polymer matrix</u></td> <td style="width: 50%; border: none;">           IN NORWEGIAN:            a) <u>Polymermatrise</u></td> </tr> <tr> <td style="border: none;">           b) <u>DMA</u></td> <td style="border: none;">           b) <u>DMA</u></td> </tr> <tr> <td style="border: none;">           c) <u>TGA</u></td> <td style="border: none;">           c) <u>TGA</u></td> </tr> <tr> <td style="border: none;">           d) <u>GAP</u></td> <td style="border: none;">           d) <u>GAP</u></td> </tr> <tr> <td style="border: none;">           e) <u>HTPE</u></td> <td style="border: none;">           e) <u>HTPE</u></td> </tr> </table>			a) <u>Polymer matrix</u>	IN NORWEGIAN: a) <u>Polymermatrise</u>	b) <u>DMA</u>	b) <u>DMA</u>	c) <u>TGA</u>	c) <u>TGA</u>	d) <u>GAP</u>	d) <u>GAP</u>	e) <u>HTPE</u>	e) <u>HTPE</u>
a) <u>Polymer matrix</u>	IN NORWEGIAN: a) <u>Polymermatrise</u>											
b) <u>DMA</u>	b) <u>DMA</u>											
c) <u>TGA</u>	c) <u>TGA</u>											
d) <u>GAP</u>	d) <u>GAP</u>											
e) <u>HTPE</u>	e) <u>HTPE</u>											
THESAURUS REFERENCE: 8) ABSTRACT  In this work improved DMA and TGA methods were developed in order to measure glass transition temperatures and study thermochemical properties of various polymer matrices suited for binders in rocket propellants. Several polymer matrices based on either GAP, HTPE or an admixture of these prepolymers were prepared in this study. In some samples various amounts of plasticizer were added (TMETN or BDNPA/F). Besides DMA and TGA, other characterization methods were also applied.												
9) DATE 2004-07-08	AUTHORIZED BY This page only Bjarne Haugstad	POSITION Director of Research										

ISBN 82-464-0890-9

**UNCLASSIFIED**

**SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE**  
 (when data entered)



**INNHOOLD**

	<b>Side</b>	
1	INNLEDNING	7
1.1	Metodeutvikling	7
1.1.1	Dynamisk mekanisk analyse (DMA)	7
1.1.2	Termogravimetrisk analyse	9
1.2	Fremstilling og karakterisering av polymermatriser	10
2	EKSPERIMENTELT	12
2.1	Kjemikalier	12
2.1.1	Prepolymerer	12
2.1.2	Herdere	12
2.1.3	Katalysator	13
2.1.4	Myknere	13
2.2	Prøvefremstilling	13
2.2.1	Sammensetninger	13
2.2.2	Miksing, støping og herding	15
2.3	Målinger	15
2.3.1	Herdeforløp ved FTIR	15
2.3.2	Hardhetstesting - Shore A	16
2.3.3	Dynamisk mekanisk analyse	16
2.3.4	Termogravimetrisk analyse	17
2.3.5	Databehandling	17
3	RESULTATER OG DISKUSJON	18
3.1	Herding og Shore A	18
3.2	Metodeutvikling, DMA	24
3.3	Metodeutvikling, TGA	26
3.3.1	TGA-kurver	26
3.3.2	Variasjon av innveid prøvemengde	27
3.3.3	Variasjon av oppvarmingshastighet og bestemmelse av kinetiske data	28
3.3.4	Tidsforbruk. Valg av oppvarmingshastighet	30
3.4	DMA-målinger	32
3.4.1	Forsøk ved konstant frekvens (1 Hz)	32
3.4.2	Flere frekvenser i samme forsøk - masterkurver	37
3.5	TGA målinger	42
3.5.1	Referansemålinger av rene stoffer	42
3.5.2	Målinger av polymerprøver	42
4	KONKLUSJON	44
4.1	Fremstilling av polymermatriser	44
4.2	Metodeutvikling	44

4.3	Termoanalyse ved TGA og DMA	45
5	FORSLAG TIL VIDERE ARBEID	46
	Litteratur	47
A	APPENDIKS	48
A.1	Onsettemperaturer for TGA metodeutvikling	48
A.2	TGA målinger – 2,5 mg / 10°C/min (serie 001)	49
A.3	TGA målinger – 5,0 mg / 10°C/min (serie 002)	52
A.4	TGA målinger – 5,0 mg / 10°C/min (serie 002.1)	55
A.5	TGA målinger – 2,5 mg / 1°C/min (serie 003)	57
A.6	TGA målinger – 3,7 mg / 10°C/min (serie 004)	60
A.7	TGA målinger – 2,5 mg / 3°C/min (serie 005)	63
A.8	TGA målinger – 1,0 mg / 10°C/min (serie 006)	66
A.9	TGA målinger – 2,5 mg / 0,1°C/min (serie 007)	69
A.10	TGA målinger – 2,5 mg / 20°C/min maks / 5.0 Hi-Res™ (serie 001 HR)	70
A.11	TGA målinger – 2,5 mg / 30°C/min maks / 5.0 Hi-Res™ (serie 002 HR)	78
A.12	TGA målinger – referansemålinger på rene stoffer	81
A.13	DMA målinger – metodeutvikling på KM-1	86
A.14	DMA målinger – referansemåling på KM-2 ved 0,1°C/min	89
A.15	DMA målinger – metodeutvikling på KM-4	90
A.16	DMA målinger – metodeutvikling på KM-7	91
A.17	DMA målinger – metodeutvikling på KM-10	93
A.18	DMA målinger – 0,3°C/min ned og 0,3°C/min opp på resterende prøver	94



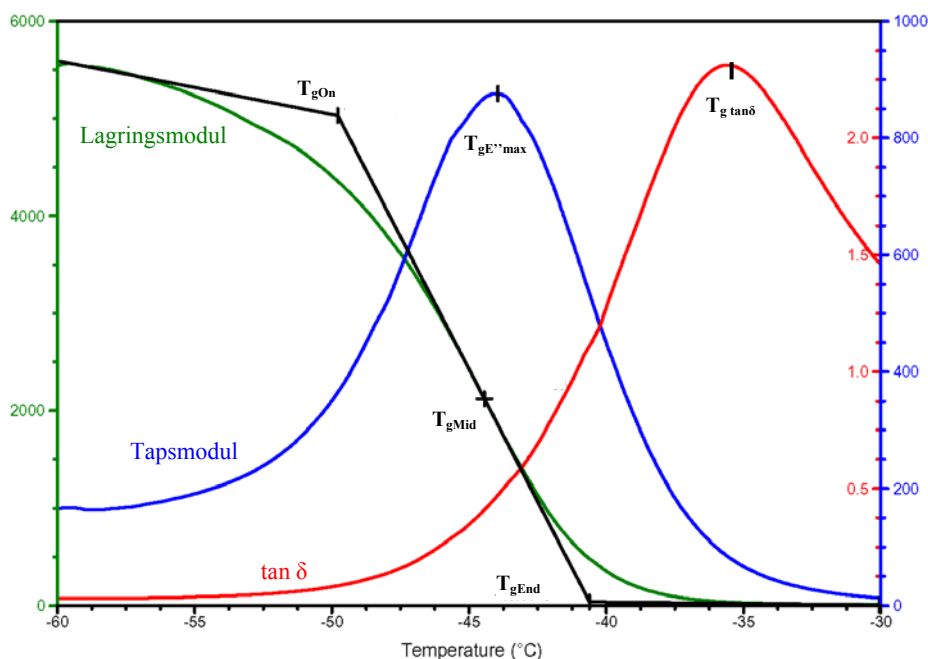
## Termogravimetrisk og dynamisk mekanisk analyse av polymermatriser

### 1 INNLEDNING

#### 1.1 Metodeutvikling

##### 1.1.1 Dynamisk mekanisk analyse (DMA)

Moderne rakettdrivstoff består hovedsakelig av et fast oksidasjonsmiddel og en polymermatrise. Bruksområdet til et rakettdrivstoff vil bli avhengig av dets mekaniske egenskaper, som vil kunne variere med temperaturen. Generelt vil man ved lav temperatur ha et stivt materiale med lav tøyningsevne. Dette kan ved ytre belastninger lett undergå sprekkdannelse. Ved oppvarming vil materialet gå gjennom det såkalte "glasstransisjonsområdet" der E-modulen avtar sterkt inntil materialet har blitt gummiaktig og mer velegnet for formålet.



Figur 1. Ulike definisjoner av glasstransisjonspunktet. Enheten for lagrings- og tapsmodulene (y-akse) er MPa.

Det er polymermatrisen som har mest å si for hvilket temperaturintervall man har for denne overgangen, og det er derfor viktig å teste dem før de tas inn i rakettdrivstoffet. For en slik undersøkelse benyttes DMA. Man utsetter prøven for en oscillerende belastning og måler hvordan prøven svarer på denne påvirkningen. Dette gjøres gjerne mens man endrer temperaturen. Det skal her ikke gåes inn på detaljer om prinsippene bak dynamisk mekanisk

testing, bortsett fra at man får bestemt både lagringsmodulen  $E'$ , som er et mål på elastisk energi, og tapsmodulen  $E''$  (mål på ikke-elastisk energi). Se Figur 1.

Det er vanlig å beskrive glasstransisjonsområdet ved en bestemt glasstransisjonstemperatur ( $T_g$ ), selv om overgangen skjer i et temperaturintervall. Fordelen med dette er at man får en enkel termomekanisk beskrivelse av rakettdrivstoffet (eller polymermatrisen). En tommelfingerregel er at man kan anvende rakettdrivstoffet for temperaturer fra ca 10 K over  $T_g$  og opp til temperaturer der andre faktorer setter en øvre grense.

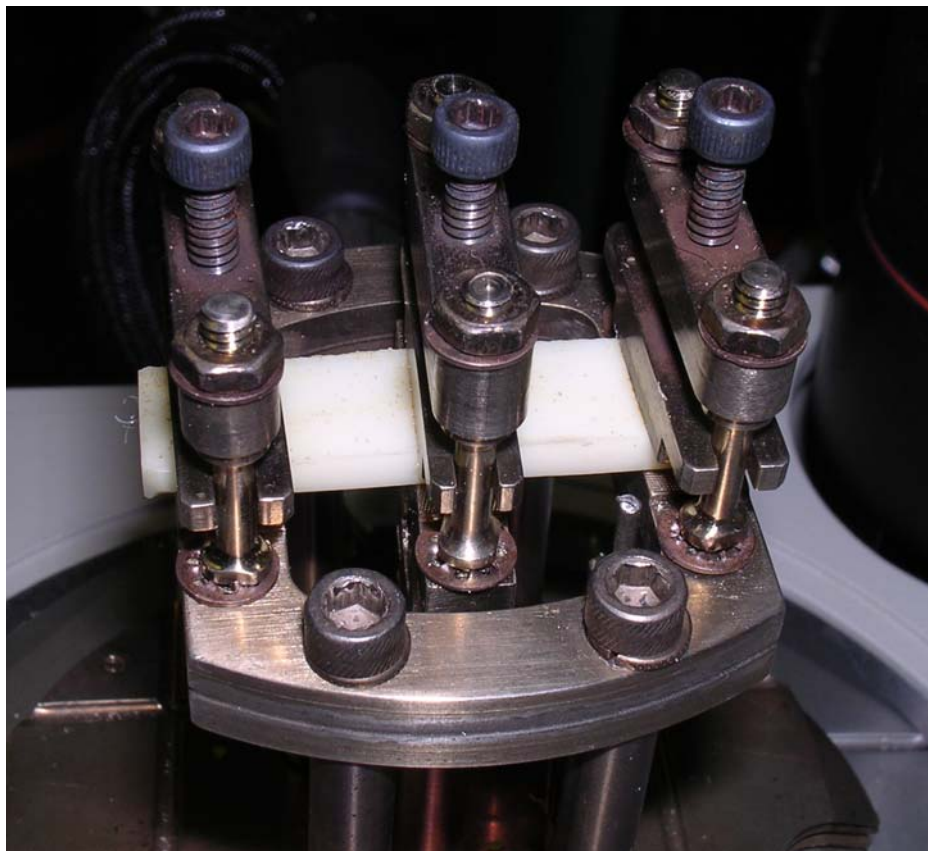
Det brukes flere ulike definisjoner på  $T_g$ , i det kommende henvises det til Figur 1. En variant er å finne midtpunktet,  $T_{gMid}$ , mellom onsets,  $T_{gOn}$ , og endset,  $T_{gEnd}$ , (skjæringspunktet mellom de ekstrapolerte initialtangenter og tangenten fra vendepunktet) for lagringsmodulkurven der den endres mest <sup>(1)</sup>. Andre alternativer er å bruke temperaturen der for henholdsvis tapsmodulen har et maksimum ( $T_{gE''max}$ ) eller der  $\tan\delta$  har sitt toppunkt ( $T_{g\tan\delta}$ ). Fasevinkelen  $\delta$  angir forsinkelsen (i grader) for responsen på ytre påvirkning, og man har  $\tan\delta = E''/E'$ . I denne rapporten benyttes  $T_{gE''max}$  som  $T_g$ , og disse to betegnelsene vil bli brukt om hverandre

Bestemmelse av  $T_g$  skal i henhold til gjeldende standard (STANAG 4540), utføres slik at prøven belastes med en frekvens på 1 Hz, samtidig som hastigheten temperaturen endres med skal være så lav at temperaturgradienter blir neglisjerbare <sup>(7)</sup>. Med andre ord at prøven ideelt sett skal ha nøyaktig lik temperatur som i prøvekammeret der temperaturen måles. DMA-instrumentet ved FFI har en nedre grense for denne hastigheten på 0,1°C/min, som er lav nok i forhold til andre mulige feilkilder. Men med en så lav hastighet er det flere ulemper. For det første vil forsøkene ta svært lang tid, da en ofte har behov for målinger over temperaturintervaller på flere titalls grader. Dessuten vil forbruket av flytende nitrogen (som DMA-instrumentet benytter som kjølemedium) bli meget stort hvis forsøkstemperaturen skal være lav lenge. Dette har betydning både kostnadsmessig og praktisk. Man kan risikere at nitrogentanken går tom før forsøket er avsluttet. Det siste kunne selvsagt vært løst ved å anskaffe en større nitrogentank, men dette har en del praktiske problemer.

Ved FFI har man kommet frem til at en oppvarmingshastighet på 0,3°C/min er tilstrekkelig lav for å bestemme glasstransisjonspunktet med en god nok og reproducerbar nøyaktighet, samtidig som man har en akseptabel forsøksstid. I prosedyren som har vært benyttet nedkjøles prøven hurtig til 10-20 K under forventet  $T_g$ . Etter en periode med temperaturutjevning varmes den sakte opp igjen til  $T_g$  passeres (konstant belastningsfrekvens på 1 Hz). Til prøveinnspenning har man hovedsakelig benyttet en dual cantilever (20 mm effektiv prøvelengde), se Figur 2. Det har også blitt foretatt noe testing med 35 mm dual cantilever og 3-punktsbøy.

Det er interessant å videreutvikle denne metoden for å kunne bestemme  $T_g$  best mulig med hensyn til både tidsbruk, nitrogenforbruk og nøyaktighet. Dette er et sentralt punkt i dette arbeidet. I første omgang bør man sjekke hvor presis dagens metode ved FFI er ved å foreta referansemålinger. Dernest vil det være interessant å se på hvordan hastighetene temperaturen endres med, påvirker resultatene. Det ville også vært ønskelig å se om bruk av ulike

innspenningsverktøy har betydning, men innenfor rammene av dette arbeidet har dette ikke vært mulig å studere.



*Figur 2. Prøve montert med dual cantilever innspenningsverktøy*

### 1.1.2 Termogravimetrisk analyse

TGA er et annet termisk analyseverktøy brukt til undersøkelser av polymermatriser ved FFI. Prinsippet er enkelt: Man måler vektendring for en kjent prøvemengde som funksjon av tid og/eller temperatur. Mest vanlig er måling av vekttap under oppvarming, og prøvene kan være rene stoffer eller blandinger. TGA-målinger kan fortelle en del om termisk stabilitet, f eks om vekttap skjer trinnvis i visse temperaturområder, eller om man får en dekomponering av eksplosiv art ved en gitt temperatur. I dette arbeidet skal det måles på herdede polymermatriser som er kandidater til å brukes i rakettdrivstoff. Det er viktig å etablere en god prosedyre for TGA-testing av slike materialer. Det har tidligere blitt registrert at både oppvarmingshastighet og prøvemasse spiller inn på resultatene, både når det gjelder fasongen på vekttapskurvene og for størrelsen på vekttapene. Det er av spesiell interesse å studere metodenes innvirkning på dekomponeringstemperaturen. Den kan angis på flere vis, f eks som onset temperatur eller som temperaturen i selve vendepunktet for vekttapskurven ( $\partial w / \partial T_{MAX}$ ). I denne rapporten vil sistnevnte konvensjon bli benyttet.

Frengangsmåten i forbindelse med metodeutvikling vil ha noen fellestrekk med DMA-arbeidet (se 1.1.1), eksempelvis bør det også her kjøres forsøk på en og samme prøve ved ulike opp-

varmingshastigheter. For å unngå temperaturgradienter i prøven og i ovnen må man utføre noen forsøk ved lav oppvarmingshastighet slik at man får så nøyaktige referanser som mulig. Ut fra dette vil man kunne anbefale temperaturendringshastigheter som balanser tidsbruk og nøyaktighet. Den laveste oppvarmingshastighet TGA-instrumentet ved FFI kan kjøres med er 0,1°C/min. Instrumentet har dessuten installert en såkalt "Hi-Res<sup>TM</sup>"-funksjon. Den virker slik at forsøket kan starte med en ganske høy oppvarmingshastighet. Når en endring (basert på en viss matematisk funksjon) i prøvens masse registreres, justerer instrumentet dynamisk ned hastigheten. Inngangsparametere i Hi-Res<sup>TM</sup>-funksjonen er maksimal oppvarmingshastighet, oppløsning og sensitivitet. Oppløsning bestemmer ved hvilke reaksjonsrater (%/min) oppvarmingshastigheten senkes, mens sensitiviteten kontrollerer Hi-Res<sup>TM</sup>-systemets respons ved endring i reaksjonsraten<sup>(3)</sup>. Hi-Res<sup>TM</sup>-funksjonen har i noen grad blitt brukt tidligere ved FFI, men det er ønskelig å se om den kan gi betydelige tidsbesparelser, og like fullt et like nøyaktig resultat som tidkrevende kontinuerlige lavhastighetsforsøk.

For å sjekke prøvemengdens betydning for resultatene bør det systematisk utføres forsøk med ulike prøvestørrelser. Ut fra dette kan man komme frem til hva som er kurante mengder, i alle fall med tanke på polymermatriser. Det er nødvendigvis ikke gunstig å la mengden være for liten heller, da både innveiningsavvik og små, instrumentelle avlesningsvariasjoner vil bli større, relativt sett.

## 1.2 Fremstilling og karakterisering av polymermatriser

Polymermatriser som benyttes i dette arbeidet er polyuretaner, eventuelt med tilsatt energirik mykner. For å lage polyuretan benyttes gjerne en hydroksylterminert prepolymere og en herder (di- eller tri-isocyanat). Mest vanlig har det vært å benytte hydroksylterminert polybutadien (HTPB) som prepolymere, men forskningsinteressen flyttet seg for en del år siden mot nye energirike prepolymertyper som GAP, polyNIMMO og polyGLYN<sup>(4)</sup>. En annen aktuell prepolymere er hydroksylterminert polyeter (HTPE) som i likhet med GAP inneholder eterbindinger, men har langt lavere energi og bedre mekaniske egenskaper. I dette arbeidet vil det bli fremstilt og karakterisert polymermatriser basert på HTPE og/eller GAP. HTPE har man fra tidligere kun teoretisk kunnskap om ved FFI, men den brukes i visse sammenhenger ved NAMMO. GAP har derimot vært benyttet i mange FFI/NAMMO-prosjekter de senere årene. Det er like fullt ønskelig med ytterligere forskning på begge stoffene. Spesielt interessant vil det være å kombinere dem med ulike herdere som DN3200 (som relativt nylig er tatt i bruk ved FFI) og IPDI, samt hvordan ulike typer og mengder mykner spiller inn. Det ønskes i første omgang redegjort for hvordan nevnte stoffer spiller inn på hvor godt polymermatrisene herder, noe som både kan sjekkes kvalitativt ved visuell inspeksjon på de støpte prøvene, samt måles ved bruk av Shore A (hardhetstesting). Det vil også være mulig å følge herdeforløpet ved FTIR (Fourier transform infrarød spektroskopi). Dernest underkastes prøvene mer omfattende analyse ved bruk av DMA og TGA, i den grad de er egnet for det. DMA forutsetter en viss fasthet og mekanisk stabilitet i prøven, mens TGA ikke stiller slike krav til prøvematerialet.

Når egnet metode for måling av  $T_g$  er funnet (se 1.1.1), er det ønskelig å studere hvordan prøvenes innhold av mykner spiller inn på verdien. Det er også interessant å sammenligne  $T_g$ -

verdier for polymermatriser hvis eneste forskjell er prepolymeren (GAP eller HTPE).

Siden polymerer er av viskoelastisk natur, er deres egenskaper ved belastning avhengig av både tid (frekvens) og temperatur. Generelt sett vil prøvens egenskaper ved en gitt frekvens og temperatur kunne være de samme som ved en annen frekvens og temperatur. Laboratorietester over kortere tidsintervall kan derfor beskrive langvarige, mer virkelighetsnære forhold.

Temperaturrendringsforsøk utføres ved flere ulike frekvenser, og resultatene settes så sammen i et felles plott og forskyves ("skiftes") langs x-aksen ved hjelp av en temperaturavhengig funksjon ("skiftfunksjon"), f.eks. WLF-ligningen:

$$\log(a_T) = \frac{-C_1(T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})}$$

der  $\log(a_T)$  er forskyvningen langs x-aksen,  $C_1$  og  $C_2$  er karakteristiske konstanter for materialet,  $T$  er temperatur og  $T_{ref}$  referansetemperaturen som skiftingen gjøres i henhold til. Etter at dette er gjort får man dannet en masterkurve. Denne muligheten for kurveskifting kalles "Time-Temperature Superposition principle" (TTS). Skifting langs y-aksen kan også gjøres ved å multiplisere modulene med faktoren  $T_{ref}/T$ . En nærmere beskrivelse kan finnes i litteraturen <sup>(5)</sup>. Det er av interesse å se hvordan masterkurver fra de GAP-baserte polymermatrisene ser ut i forhold til kurver fra de HTPE-baserte, både når det gjelder kurvefasong og skiftfunksjon.

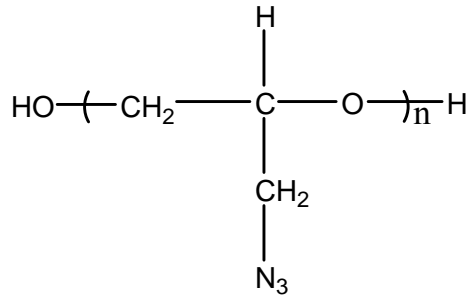
Dersom man finner frem til en gunstig TGA-metode som balanserer tidsbruk og nøyaktighet (1.1.2), skal man bruke TGA-instrumentet til å finne dekomponeringstemperatur for polymermatriser med ulike myknertyper og -mengder. Det vil være interessant å se om man får dekomponering fra mykner og polyuretan i separate trinn, eller om all dekomponering foregår i et relativt snevert temperaturintervall. Eventuelle termogravimetrisk forskjeller mellom GAP-baserte og HTPE-baserte prøver skal også studeres.

## 2 EKSPERIMENTELT

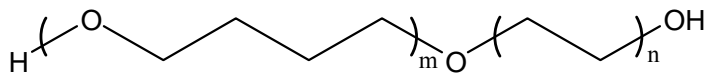
### 2.1 Kjemikalier

#### 2.1.1 Prepolymerer

- GAP diol, lot 904S99 (SNPE), glycidyl azide polymer. Strukturformel:

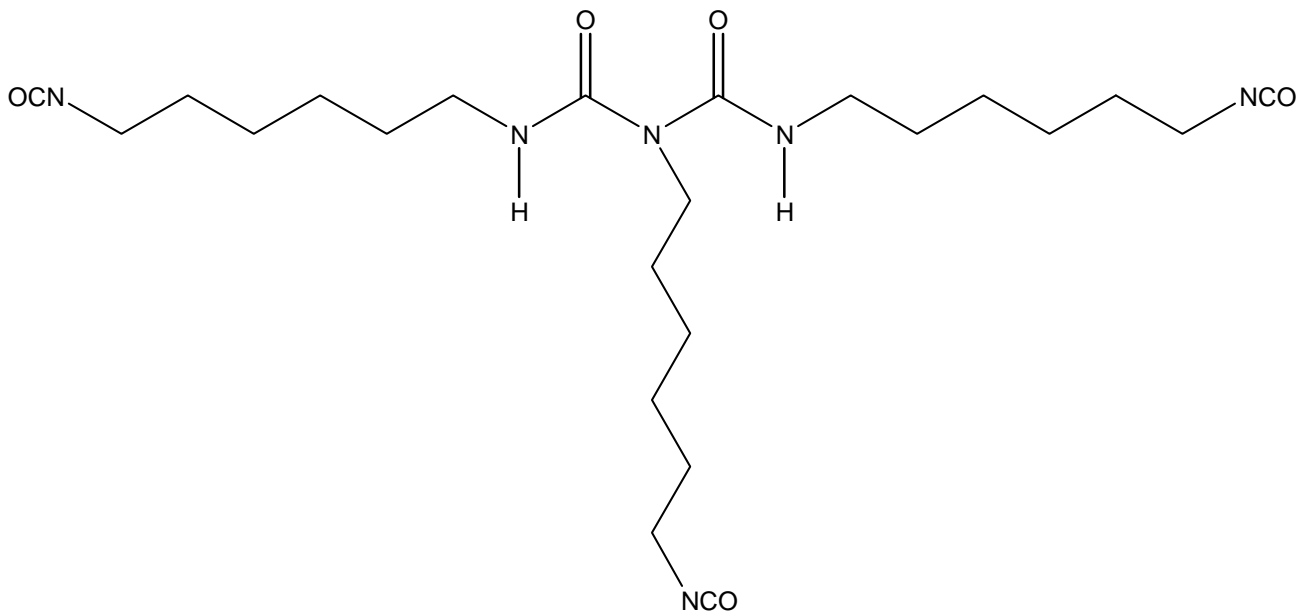


- TPEG, lot PC-2 (HTPE), hydroksylterminert polyeter med gjennomsnittlig funksjonalitet 1,75. Blokk-kopolymer av tetrahydrofuran og etylenoksid. Strukturformel:

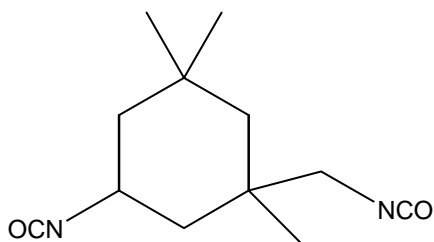


#### 2.1.2 Herdere

- Desmodur N-3200, lot LL27/2-42 (Bayer). Dette er en biuret (23 wt% NCO) av heksametylendiisocyanat (HMDI) med idealisert strukturformel:

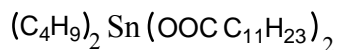


- IPDI, isophoron-diisocyanat. Strukturformel:



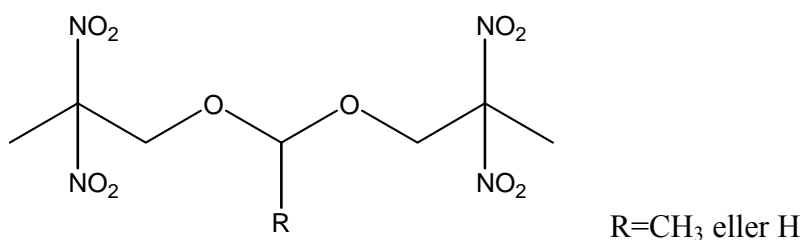
### 2.1.3 Katalysator

- DBTDL, dibutyl-tinn-dilaurat (Fluka). Formel:

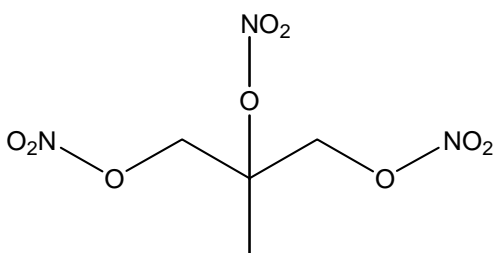


### 2.1.4 Myknere

- BDNPA/F, lot 9502, bis(2,2-dinitropropyl)acetal/bis(2,2-dinitropropyl)formal (50/50). Strukturformel:



- TMETN, lot 1345, trimetyloletan-trinitrat. Strukturformel:



## 2.2 Prøvefremstilling

### 2.2.1 Sammensetninger

I dette arbeidet ble det fremstilt 15 polymerprøver i mengder fra 14 til 30 g. Følgende hovedvariasjoner i sammensetning ble foretatt:

- Prepolymer: GAP, HTPE eller HTPE+GAP (kun 1 prøve)
- Herder: DN3200, IPDI (kun 1 prøve) eller DN3200+IPDI (kun 1 prøve)
- Mykner: BDNPA/F eller TMETN
- Myknerinnhold: 0%, 25% eller ca 50%

Tabell 1. Forsøksmatrise for miksing av polymerprøver

Betegnelse	Prepolymer	Herder	Mykner	Myknerinnhold (%)
KM-1	GAP	DN3200	Ingen	0
KM-2	GAP	DN3200	BDNPA/F	25
KM-3	GAP	DN3200	BDNPA/F	50
KM-4 <sup>(1)</sup>	GAP	DN3200	Ingen	0
KM-5	GAP	DN3200	TMETN	25
KM-6	GAP	DN3200	TMETN	50
KM-7	HTPE	DN3200	Ingen	0
KM-8	HTPE	IPDI	Ingen	0
KM-9	HTPE	DN3200+IPDI <sup>(2)</sup>	Ingen	0
KM-10	HTPE	DN3200	BDNPA/F	25
KM-11	HTPE	DN3200	BDNPA/F	50
KM-12	HTPE	DN3200	TMETN	25
KM-13	HTPE	DN3200	TMETN	50
KM-14	HTPE+GAP <sup>(3)</sup>	DN3200	Ingen	0
KM-16 <sup>(4)</sup>	HTPE	DN3200	BDNPA/F	49

<sup>(1)</sup> = Parallell til KM-1. <sup>(2)</sup> = Like mange mol NCO fra hver herder. <sup>(3)</sup> = Like mange mol OH fra hver prepolymer. <sup>(4)</sup> = Som KM-11, men med NCO/OH=1,50

Tabell 2. Mikseparametere for GAP-baserte prøver.

Prøve	KM-1	KM-2	KM-3	KM-4	KM-5	KM-6
Ren GAP [%]	86,89	64,68	42,94	86,89	65,00	43,05
BDNPA/F [%]	0	25,29	50,18	0	0	0
TMETN [%]	0	0	0	0	24,95	49,93
1% DBTDL i GAP [%]	1,01	1,11	1,01	1,10	1,06	1,07
DN3200 [%]	12,10	8,93	5,89	11,99	8,95	5,99
Total vekt [g]	14,01	14,12	14,09	14,04	14,03	13,96
DBTDL [ppm]	101	111	101	110	106	107
NCO/OH [mol/mol]	1,00	0,98	0,97	0,99	0,98	0,98
Luftfuktighet [g/m <sup>3</sup> ]	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6
Miksetemperatur [°C]	24	24	24	24	24	24
Herdetid [timer]	92	92	92	92	92	92

Tabell 3. Mikseparametere for HTPE-baserte prøver

Prøve	KM-7	KM-8	KM-9	KM-10	KM-11	KM-12	KM-13	KM-14	KM-16 <sup>(3)</sup>
Ren TPEG (HTPE) [%]	88,86	92,50	90,66	66,36	43,94	66,33	43,90	47,93 <sup>(1)</sup>	42,81
Ren GAP [%]	0	0	0	0	0	0	0	39,93 <sup>(1)</sup>	0
BDNPA/F [%]	0	0	0	24,99	50,01	0	0	0	48,77
TMETN [%]	0	0	0	0	0	24,97	49,96	0	0
1% DBTDL i TPEG [%]	1,00	1,03	1,02	1,01	0,99	1,01	1,00	1,03	0,98
IPDI [%]	0	6,47	3,14 <sup>(2)</sup>	0	0	0	0	0	0
DN3200 [%]	10,15	0	5,17 <sup>(2)</sup>	7,66	5,07	7,68	5,14	11,11	7,43
Total vekt [g]	29,99	30,02	29,99	28,02	27,99	28,03	28,02	28,05	28,74
DBTDL [ppm]	100	103	102	101	99	101	100	103	98
NCO/OH [mol/mol]	1,01	1,02	1,01	1,01	1,00	1,01	1,01	1,00	1,50
Luftfuktighet [g/m <sup>3</sup> ]	6,6	6,6	6,6	7,4	7,5	7,4	7,5	7,5	7,4
Miksetemperatur [°C]	21	21	21	22	22	22	22	22	22
Herdetid [timer]	94	115	94	72	70	72	70	70	72

<sup>(1)</sup> = Like mange mol OH fra hver prepolymer. <sup>(2)</sup> = Like mange mol NCO fra hver herder. <sup>(3)</sup> = KM-16 var egentlig en feilblanding av KM-11, men ble tatt med likevel, da det kunne være interessant å observere effekten av å bruke 1,5 gang (i mol) så mye NCO.



En oversikt over disse variasjonene er vist i Tabell 1, mens de nøyaktige sammensetninger er gjengitt i Tabell 2 (GAP-prøver) og Tabell 3 (HTPE-prøver). Samtlige blandinger ble tilsatt ca 100 ppm herdekatalysator (DBTDL), og alle (bortsett fra KM-16) hadde et molart NCO/OH-forhold på 1,0. Vanninnholdet i luften var ca 7 g/m<sup>3</sup> for alle mikseforsøkene (Tabell 2 og Tabell 3). Vann vil kunne inngå i uønskede bireaksjoner med herderen, og derfor er det ønskelig med et likt vanninnhold (og så lavt som mulig) for hver enkelt blanding.

## 2.2.2 Miksing, støping og herding

Før sammenblanding ble prepolymeren tørket ved 60°C i vakuumvarmeskap (10-20 mbar) i omtrent en time. Prepolymer og eventuell mykner ble tilsatt i polyetenbegere ved romtemperatur (21-24°C). DBTDL ble tilsatt som en 1%-løsning i prepolymer som var tillaget samme dag. Herderen ble tilsatt som siste ingrediens. Blandingene ble håndmikset i et par minutter med en glasstav, og mesteparten av hver blanding ble deretter støpt i hver sin ferdig preparerte teflonform til en tykkelse på omtrent 4 mm og en sidekant 40 mm. Den andre sidekanten var av varierende lengde. For prøvene KM-1 til KM-6 ble små pappbiter med aluminiumsfolie utenpå brukt som separerende vegger i teflonformene. Sidekanten ble da ca 30 mm. For de øvrige prøvene ble det ikke benyttet slike skillevegger, og sidekanten ble derfor ca 110 mm. For å bli kvitt luft i prøvene (oppstått under håndmiksing) ble det foretatt utpumping i varmeskap ved 60°C. For prøvene KM-1 til KM-6 ble dette gjort *før* de ble støpt i formene, mens dette ble gjort *etter* støpingen for de øvrige prøvene.

Herding ble foretatt i varmeskap ved 60°C (atmosfærisk trykk). Typisk herdetid var 3-4 døgn, se Tabell 2 og Tabell 3 for detaljer. Herdingskvaliteten ble sjekket kvalitativt ved å prikke på prøvene med en butt metallnål. Prøvene som hadde herdet tilfredsstillende ble avkjølt og løsnet fra formene – i motsatt fall ble herding fortsatt et par døgn til.

## 2.3 Målinger

### 2.3.1 Herdeforløp ved FTIR

Herdeforløpet til to av HTPE-prøvene (KM-7 og KM-12) ble undersøkt ved FTIR. Forskjellen i sammensetning mellom disse var at KM-7 ikke inneholdt mykner, mens KM-12 inneholdt 25% TMETN. KM-12 hadde derfor en litt lavere konsentrasjon av reaktive funksjonelle grupper (NCO og OH) enn KM-7.

Instrumentet var av typen Nicolet Avatar 320 og utstyrt med DTGS KBr detektor og en ZnSe krystallplate (45°) for ATR-målinger ("Attenuated Total Reflectance") med en Spectra-Tech Thermal ARK temperaturkontrollenhet. Hvert FTIR-spekter ble basert på 32 scan, med en oppløsning på 4 cm<sup>-1</sup>. Dataene ble behandlet ved hjelp av Omnic ESP software. Herdingen ble fulgt ved å analysere typiske NCO- (ca. 2272 cm<sup>-1</sup>) og uretanbånd (C=O strekk ved ca 1725 cm<sup>-1</sup>) kvantitativt med tiden ved aktuell herdingstemperatur (60°C). Det ble antatt at det ikke skjedde noe med C-H-bindingene i prøven, og C-H-strekket mellom 2700 og 3000 cm<sup>-1</sup> ble derfor benyttet som intern standard. Det ble kontrollert at absorbanse som ble benyttet i beregningene ikke var større enn at Beers lov kunne benyttes, dvs at konsentrasjonene var proporsjonale med absorbanse.

### 2.3.2 Hardhetstesting - Shore A

Hardheten til herdede prøver ble målt på et Shore A-instrument av typen Bareiss BS61. Verdien ble avlest etter 5 sekunders penetrering av instrumentets nålespiss, og notert ned som et gjennomsnitt av minimum 3 målinger på hver prøve. For KM-1 til KM-6 ble målingene foretatt på restene i polyetenbegrene stoffene ble blandet i – disse hadde blitt satt til herding sammen med formene. Her var overflatene noe ujevne, hvilket ga litt varierende verdier innen hver prøve, men dette ble også forsøkt kompensert for ved å utføre flere målinger (5-6 på hver). De øvrige avlesningene ble foretatt direkte på prøvene etter at de var tatt ut av teflonformene og avkjølt.

### 2.3.3 Dynamisk mekanisk analyse

DMA-målingene ble foretatt på en DMA 2980 fra TA Instruments. Prøvene ble kuttet i rektangulære stykker (ca 40x10x4 mm), og deres dimensjoner ble målt med en nøyaktighet på ca 0,1 mm med digitalt skyvelær. Det var så godt det lot seg gjøre på såpass myke materialer. Deretter ble en prøve montert i en ”dual cantilever” innspenningsholder (fingerstramming av skruene) hvor den effektive prøvelengden var 20 mm. Prøvekammeret ble lukket, og flytende nitrogen fra tank ble koblet til instrumentet.

Det ble benyttet en maksimal oscillerende amplitude på 20  $\mu\text{m}$  i alle forsøkene. Videre hadde man et *data sampling interval* på 2 s mellom hvert målepunkt i samtlige forsøk. De fleste forsøkene ble kjørt med konstant frekvens (1 Hz) og her ble det fokusert på variasjoner av temperaturendring.

Tre mulige teknikker med hensyn til retning på temperaturendring ble testet ut i følgende rekkefølge: 1) Rask nedkjøling til 10-20°C under  $T_g$ , etterfulgt av temperaturstabilisering i 20 minutter, deretter oppvarming med konstant hastighet  $\beta$  (enhet °C/min) til 10-20°C over  $T_g$ . 2) Motsatt vei: Jevn nedkjøling fra oversiden av  $T_g$  til undersiden. 3) En kombinasjon av 1) og 2), der prøven først ble raskt kjølt ned til en temperatur litt over  $T_g$ , deretter temperaturstabilisert i 20 minutter. Så ble den nedkjølt (konstant  $\beta$ ) til 10-20°C under  $T_g$ , temperaturstabilisert i 2 minutter, og til slutt kontinuerlig varmet opp igjen til 10-20°C over  $T_g$ . De ulike metodene ble testet med så lav oppvarmings-/nedkjølingshastighet som mulig, det vil si ned mot 0,1°C/min, men også opp mot et øvre tak på 10°C/min. Detaljer om nøyaktig hvilke hastigheter som ble benyttet for de respektive prøvene, fremgår for øvrig av metodeutviklingstabellene under resultater.

For å kunne konstruere masterkurver (etter TTS-prinsippet) ble en GAP- og en HTPE-polymer (henholdsvis KM-4 og KM-7) underkastet DMA-forsøk der flere frekvenser ble gjennomløpt ved ulike temperaturer. Det var 2 K mellom hvert temperaturtrinn, og prøven ble temperert i 2 minutter ved hver temperatur før måling startet. Frekvenser med relativt jevn logaritmisk spredning ble benyttet: 100-30-10-3-1-0,3-0,1 Hz. Disse forsøksbetingelsene ga en gjennomsnittlig oppvarmingshastighet på ca 0,3°C/min, noe som var tilstrekkelig lavt for at eventuelle temperaturgradienter i prøvene var små og derfor uten betydning. Disse forsøkene ble utført fra en lav temperatur (under  $T_g$ ) og opp til romtemperatur.

### 2.3.4 Termogravimetrisk analyse

TGA-målingene ble foretatt på en AutoTGA 2950HR V6.1A fra TA Instruments. Denne var utstyrt med automatisk prøveskifter slik at flere forsøk kunne kjøres i serie. Siden TGA passer best til svært små prøvemengder (dette vil også bli berørt i den senere drøftingen av prøvemengdens betydning), var det kurant å benytte rester og avkapp fra de støpte prøvene etter at stykkene til DMA var tatt ut. Etter beskjæring ved hjelp av pinsett og skalpell ble prøvene innveid i tarerte platinapanner med engangsprøvekopper av aluminium. Innveilingen ble foretatt i en iterativ prosess for å få ønsket prøvemengde, typisk på  $2,5 \pm 0,1$  mg. For å forhindre at dekomponerte produkter skulle påvirke målingene ble nitrogen grad 4.0 benyttet som bæregass (gjennomstrømningshastighet  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ ), fordelt på 40 % til balansekompartimentet (*balance chamber*) og 60 % til ovnen (*furnace*).

Alle metodeutviklingsforsøkene ble startet ved  $25^\circ\text{C}$ . Etter at ovn og prøve hadde stabilisert seg ved denne temperaturen, ble oppvarming foretatt med en gitt hastighet  $\beta$  (enhet  $^\circ\text{C}/\text{min}$ ) (eventuelt maksimumshastighet for Hi-Res™ forsøk) til  $270^\circ\text{C}$  eller  $300^\circ\text{C}$ . De øvrige polymermålingene – foretatt i henhold til optimalisert prosedyre – ble kjørt i intervallet  $200^\circ\text{C}$  til  $400^\circ\text{C}$  (KM-7 til KM-9) og fra  $25^\circ\text{C}$  til  $400^\circ\text{C}$  (KM-10 til KM-16), da dette svarte til intervallet der man forventet dekomponering av prøven. I alle tilfeller der flere forsøk ble utført i serie, ble en nedkjøling og innjustering mot  $25^\circ\text{C}$  lagt til før hver kjøring ble avsluttet. Dette ble gjort som et ledd i temperaturprogrammeringen styrt fra PC, og ble gjort for at neste prøve som ble lastet ikke skulle begynne å dekomponere før kammeret var helt avkjølt til romtemperatur.

### 2.3.5 Databehandling

Samtlige data fra både TGA- og DMA-forsøkene ble bearbeidet videre i analyseprogrammet TA Universal Analysis v3.5B.

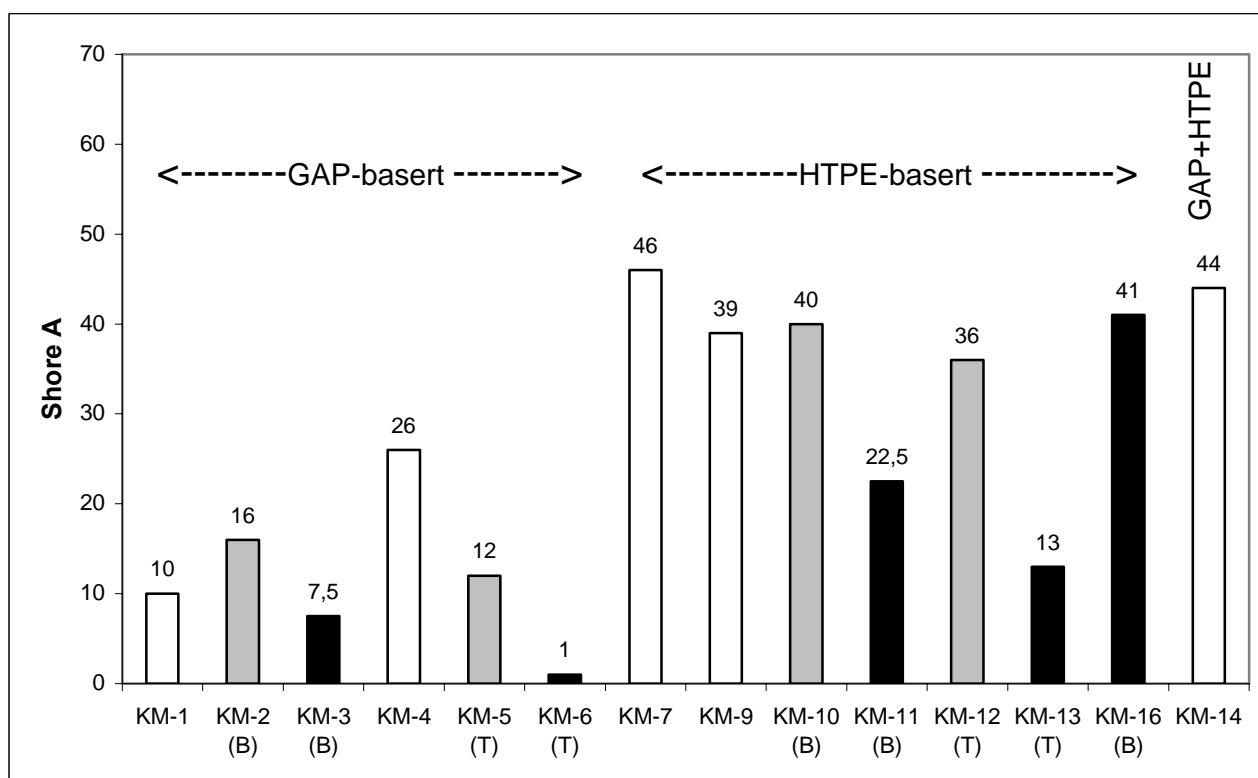
For DMA-forsøk utført ved konstant frekvens ble lagringsmodul, tapsmodul og  $\tan \delta$  lagt inn i samme resultatplott.  $T_g$ -punktet ble bestemt fra tapsmodulens toppunkt  $T_{gE''\text{max}}$ , og for sammenligningens skyld ble  $T_{g\text{Mid}}$  regnet ut fra lagringsmodulen. Dette ble gjort ved hjelp av programvarens *glass transition tool*, som også ga  $T_{g\text{On}}$  og  $T_{g\text{End}}$  (1.1.1).  $\tan \delta$  ble ikke benyttet i resultatene, men  $T_{g\text{tan}\delta}$  kan enkelt bestemmes fra toppunktet på denne kurven dersom det skulle være ønskelig ved en senere anledning. For DMA-forsøkene utført ved ulike frekvenser ble skiftfunksjoner beregnet og masterkurver forsøkt konstruert på grunnlag av lagringsmodulene ved hjelp av dataprogrammet TTS Data Analysis. I tillegg til horisontal kurveskifting ble vertikalt temperaturskift benyttet. Det ble ikke tatt hensyn til at prøvens tetthet kunne være temperaturavhengig, da en slik variasjon vil være svært liten i de aktuelle temperaturintervaller.

For TGA-forsøkene ble følgende parametere bestemt: 1) Prosentvis massetap i et gitt temperaturintervall, 2) onsepunkt for massetap, bestemt fra kurven masse mot temperatur,  $w(T)$  og 3) vendepunkt for kurven masse mot temperatur, bestemt fra toppunktet for den deriverte kurven ( $\partial w/\partial T$ ).

### 3 RESULTATER OG DISKUSJON

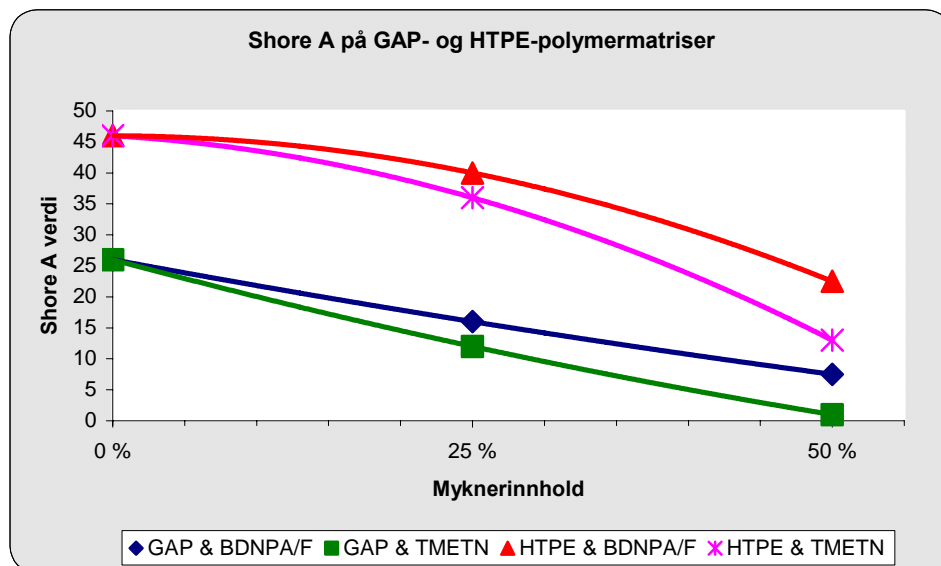
#### 3.1 Herding og Shore A

Med unntak av KM-8 herdet samtlige prøver tilfredsstillende i løpet av 3-4 døgn. Disse hadde brukbar fasthet, og det gjenspeiles i at prøvene hadde målbare Shore A-verdier, se Figur 3 og Figur 4. Det må dog sies at KM-1, til tross for tilsynelatende god overflate, var noe klebrig på undersiden. Parallellen KM-4 var imidlertid ikke klebrig på noen av sidene, og hadde da også høyere Shore A-verdi enn KM-1, nemlig 26 mot 10.



Figur 3. Shore A-verdier. Fargen på søylene angir myknerinnholdet: Hvit=Ingen mykner, grå=25%, svart=ca 50%. Bokstaven i parentes under prøvenavnet angir myknertype: B=BDNPA/F, T=TMETN. Prøven KM-8 ble ikke målt, da denne ikke hadde herdet tilfredsstillende.

KM-8 var ikke herdet bra nok selv etter lengre henstand (115 timer) ved 60°C. Dette skyldes at prøven bestod av diol (HTPE) og difunksjonell herder (IPDI). Uten kryssbinder vil slike sammensetninger gi et sluttprodukt som bare er en sammenklistring av flere lange polymerkjeder, og man får ikke den samme nettverksstrukturen som med den trifunksjonelle herderen DN3200 (tre frie NCO-grupper pr molekyl) slik som i KM-7 (Shore A = 46). Samtidig viste det seg at en relativt hard prøve ble dannet ved å benytte en blanding av IPDI og DN3200 som herder, slik det ble gjort i KM-9 (Shore A = 39). Verdien lå relativt nær verdien for KM-7, selv om KM-9 inneholdt en god del diisocyanat uten evne til å danne kryssbindinger. Det tyder på at man ikke trenger en gjennomsnittlig NCO-funksjonalitet på over 2,5 for å få tilfredsstillende herding.



Figur 4. Shore A som funksjon av myknerinnhold. DN3200 ble benyttet som herder i disse prøvene.

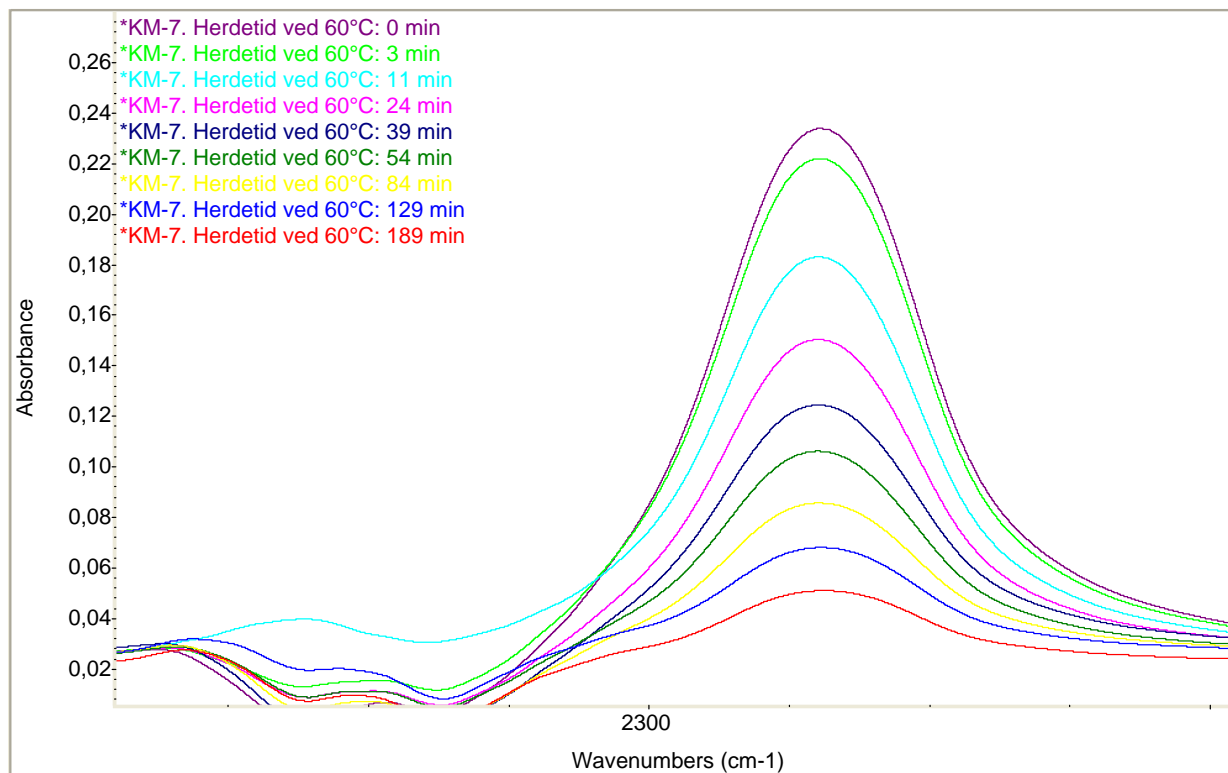
Shore A-målingene viste at prøver basert på HTPE var hardere enn tilsvarende GAP-prøver (Figur 3 og Figur 4). Mens HTPE-prøven KM-7 hadde en verdi på 46 ble GAP-prøven KM-4 målt til 26. KM-14 inneholdt både HTPE og GAP (i forholdet 1,2:1 på vektbasis, men like mange mol OH fra hver), og det ble funnet en Shore A-verdi for denne prøven på 44. Det er svært nær verdien på den rene HTPE-prøven (KM-7), og det kan tyde på at innslaget av HTPE har mest å si for hardheten til KM-14. Hvis dette er riktig kan det hende at andre mekaniske egenskaper til HTPE/GAP-prøver kan være styrt av HTPE-egenskapene. Dette er spesielt interessant hvis man ønsker høyt energiinnhold i en prøve ved å benytte GAP, men gjerne vil ha mekaniske egenskaper som er nær opp til rene HTPE-prøver. Det gjenstår å se hva mengdeforholdet HTPE/GAP vil ha å si på slike egenskaper, men skulle det vise seg at en relativt beskjeden andel HTPE er nok for å styrke visse mekaniske egenskaper i en GAP-polymermatrise er dette interessant å teste i et rakettdrivstoff der man ønsker høy energi.

Relativt stor hardhet ble funnet også for en av de rene GAP-prøvene (KM-16). Denne prøven hadde en Shore A-verdi på 41, men her var til NCO/OH-forholdet betydelig høyere enn i de andre prøvene, og KM-16 inneholdt derfor en større andel kryssbindinger enn for eksempel KM-4 (Shore A = 26) som ellers var lik i sammensetning.

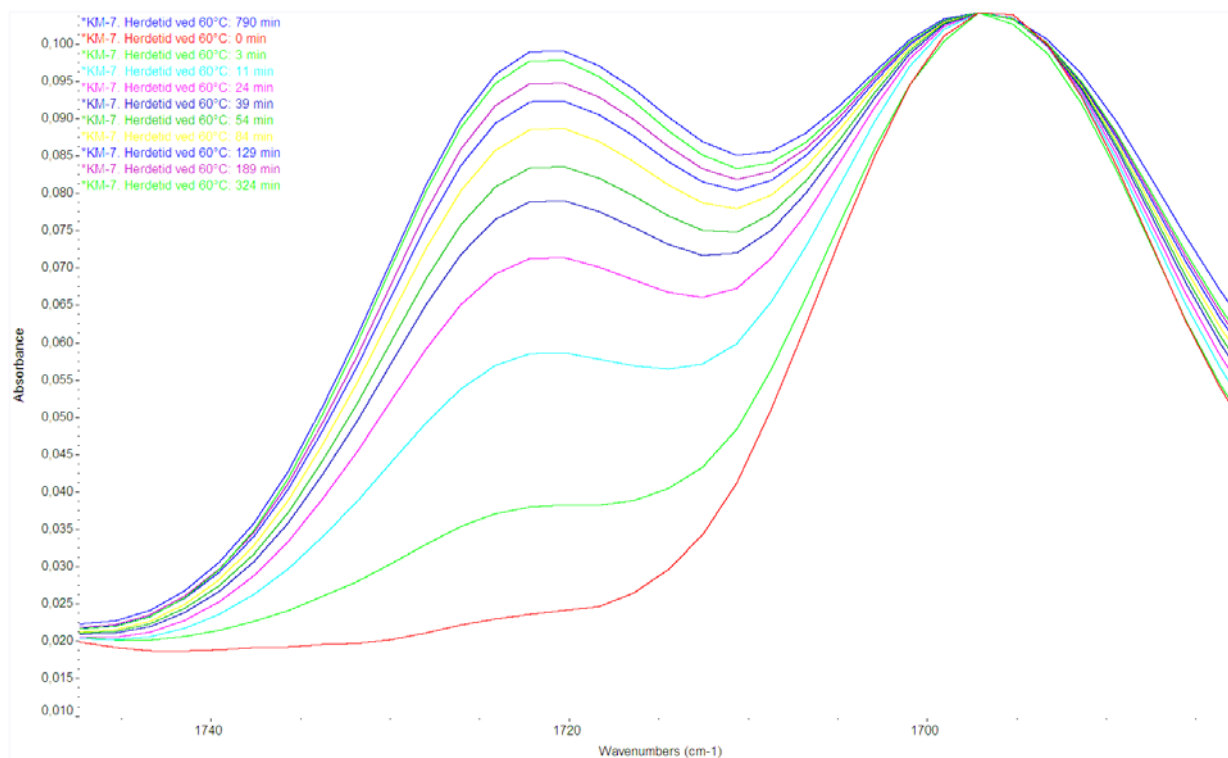
Dersom vi plotter Shore A-verdiene som funksjon av myknerinnhold, ser vi en klar trend i at mer mykner senker verdien (Figur 4). Samtidig fremgår det at TMETN senker hardheten mer enn det BDNPA/F gjør. I og med at bare tre myknerverdier er benyttet som grunnlag for hver kurve, skal man ikke legge altfor mye i kurvefasongene, men tendensen er i alle fall klar. Hvis man hadde ønsket en mer nøyaktig bestemmelse av sammenhengen mellom Shore A og myknerinnhold burde det ha blitt testet på prøver med flere forskjellige myknerinnhold. Man skal i tillegg være klar over at man har en usikkerhet i målingene på 2-3 enheter, så Shore A har sin styrke som målemetode ved at den er enkel å utføre, snarere enn at den vil gi presise grunnlag for regresjon og analyse.

For to av prøvene (KM-7 og KM-12) ble herdingen studert ved FTIR. Dette ble gjort ved å følge

to typiske bånd i spektrene. Antallet frie isocyanatgrupper avtok under herdingen (Figur 5), mens mengden av uretanbindinger økte (Figur 6).



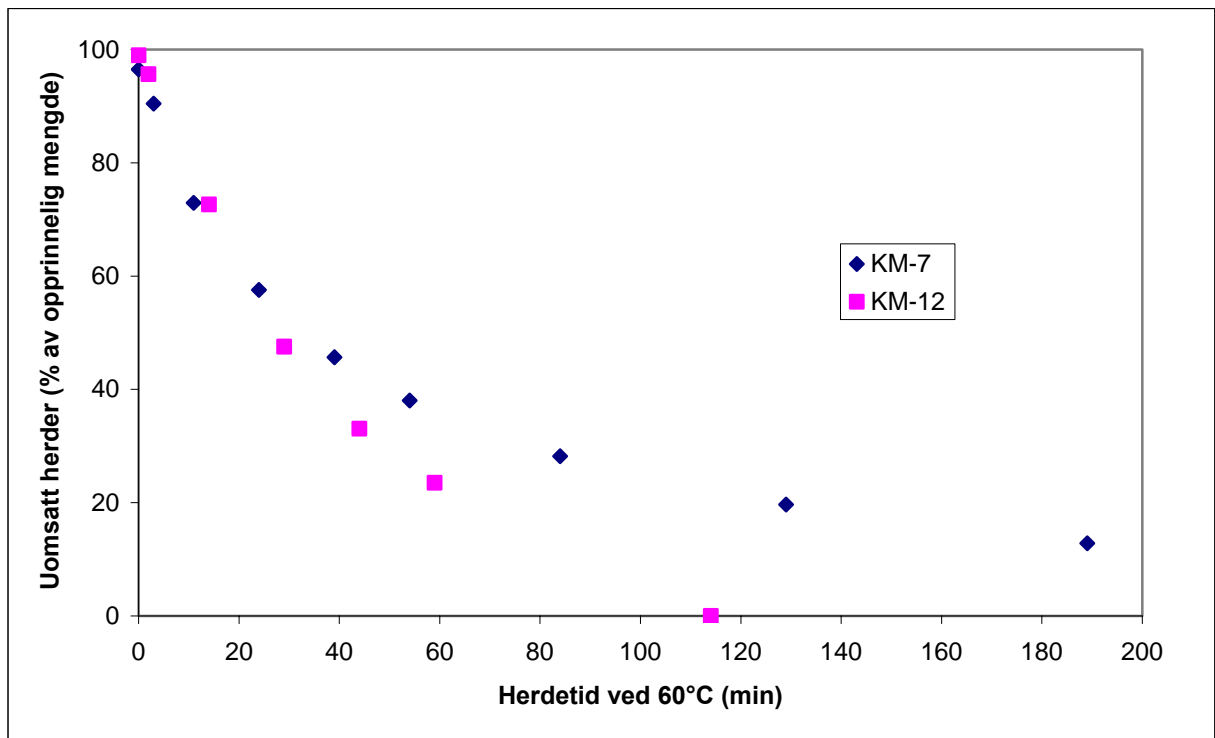
Figur 5. FTIR-spektre tatt opp under herding av KM-7. Båndet ved ca  $2272\text{ cm}^{-1}$  representerer isocyanat (NCO)



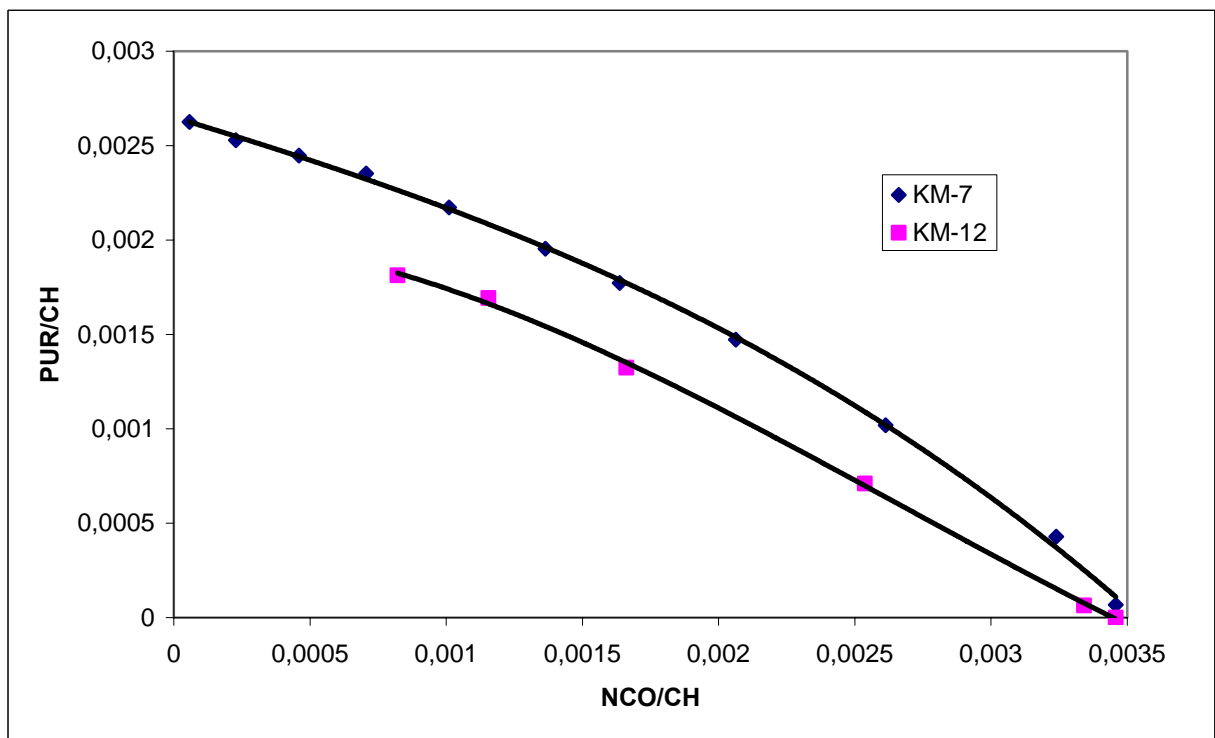
Figur 6. FTIR-spektre tatt opp under herding av KM-7. Båndet ved ca  $1725\text{ cm}^{-1}$  representerer uretan

Spektrene for KM-7 og KM-12 var kvalitativt sett nokså like, bortsett fra at man hadde karakteristiske bånd for TMETN til stede i KM-12-spektrene. Imidlertid var det relative forbruk

av herder raskere for KM-12 enn for KM-7 (Figur 7). Mer enn 99% av herderen var forbrukt etter 2 timer for KM-12, mens mer enn 10% var uomsatt etter 3 timer for KM-7. Utviklingen ble fulgt enda lengre, og 99% herderforbruk var enda ikke nådd etter 13 timer.



Figur 7. Herderforbruk for KM-7 og KM-12, basert på FTIR-målinger.



Figur 8. Sammenheng mellom dannet polyuretan og forbrukt isocyanat under herdingen, bestemt ved FTIR. PUR/CH angir forholdet mellom absorptans uretan og absorptans C-H strekk, mens NCO/CH angir absorptansforholdet mellom NCO strekk og C-H strekk

Hvis all NCO inngår i uretandannende reaksjoner burde man få en rett linje ved å plote absorptans av uretan mot absorptans av NCO. For KM-7 var denne sammenhengen ikke lineær. I

Figur 8 ser man et avtagende stigningstall for KM-7-kurven ved avtagende NCO-mengde, dvs ved økende herdetid. Det kan tyde på at herderen etter hvert deltar i bireaksjoner, for eksempel med vann. For KM-12 kan man også ane en avbøyning av kurven, men ikke like tydelig som for KM-7. Det kan skyldes at selve herdingsreaksjonen var forholdsvis rask for KM-12, slik at konkurrerende bireaksjoner ikke fant sted i samme grad.

FTIR-dataene kunne også benyttes til å bestemme kinetiske parametere for herdingen. I utgangspunktet kunne man forvente at disse reaksjonene fulgte 2. ordens kinetikk, da man har en reaksjonshastighet lik

$$-d[\text{NCO}]/dt = k_2[\text{OH}][\text{NCO}]$$

der  $[\text{OH}]$  og  $[\text{NCO}]$  er konsentrasjon av henholdsvis hydroksyl- og isocyanatgrupper,  $t$  er herdingstiden ved  $60^\circ\text{C}$  og  $k_2$  er 2. ordens hastighetskonstant. Så lenge man har lik mengde NCO og OH i blandingen har man:

$$-d[\text{NCO}]/dt = k[\text{NCO}]^2$$

som har løsning

$$1/[\text{NCO}] = 1/[\text{NCO}]_0 + k_2t$$

Et plott av  $1/[\text{NCO}]$  mot  $t$  vil derfor gi en rett linje. For KM-7 passer dette bra (Figur 9), mens dette ikke er tilfelle for KM-12 (Figur 10). Der ser 1. ordens kinetikk ut til å passe bedre, dvs man har en reaksjonshastighet

$$-d[\text{NCO}]/dt = k_1[\text{NCO}]$$

der  $k_1$  er 1. ordens hastighetskonstant. Det tyder på at reaksjonen ikke har vært en elementærreaksjon, men må ha gått over mer enn ett trinn. Man kan ikke fastslå mekanismen på grunnlag av kinetikken (det motsatte er mulig), men en mulighet kan ha vært at isocyanat og herdekatalysatoren DBTDL i et bimolekylært elementærtrinn danner et aktivert kompleks, som i neste trinn kan reagere med hydroksyl og danne uretanbinding under frigivelse av DBTDL. Hvis en slik mekanisme har dannelsen av det aktiverte kompleks som det hastighetsbestemmende trinn, vil reaksjonshastigheten bli

$$-d[\text{NCO}]/dt = k[\text{KAT}][\text{NCO}]$$

der  $[\text{KAT}]$  er konsentrasjon av aktiv DBTDL og  $k$  er hastighetskonstanten. Hvis  $[\text{KAT}]$  er tilnærmet konstant i løpet av herdingen, kan man sette  $k_1 = k[\text{KAT}]$  og får

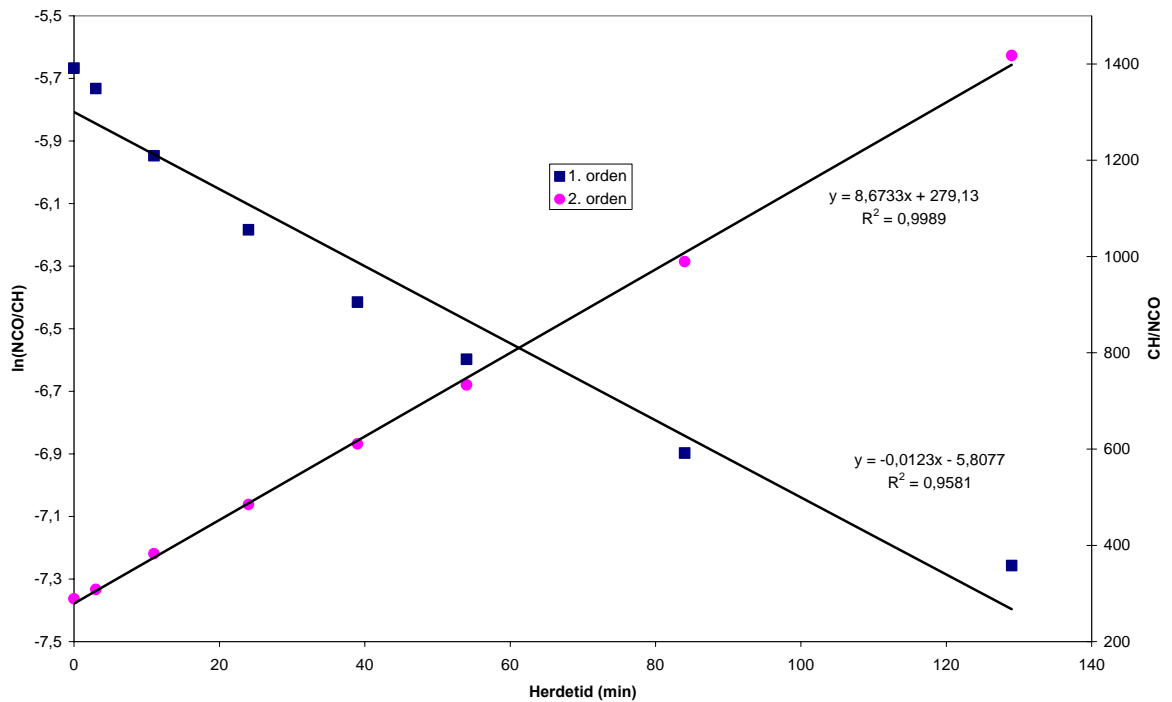
$$-d[\text{NCO}]/dt = k_1[\text{NCO}]$$

som angitt ovenfor. Denne hastighetsligningen har løsning

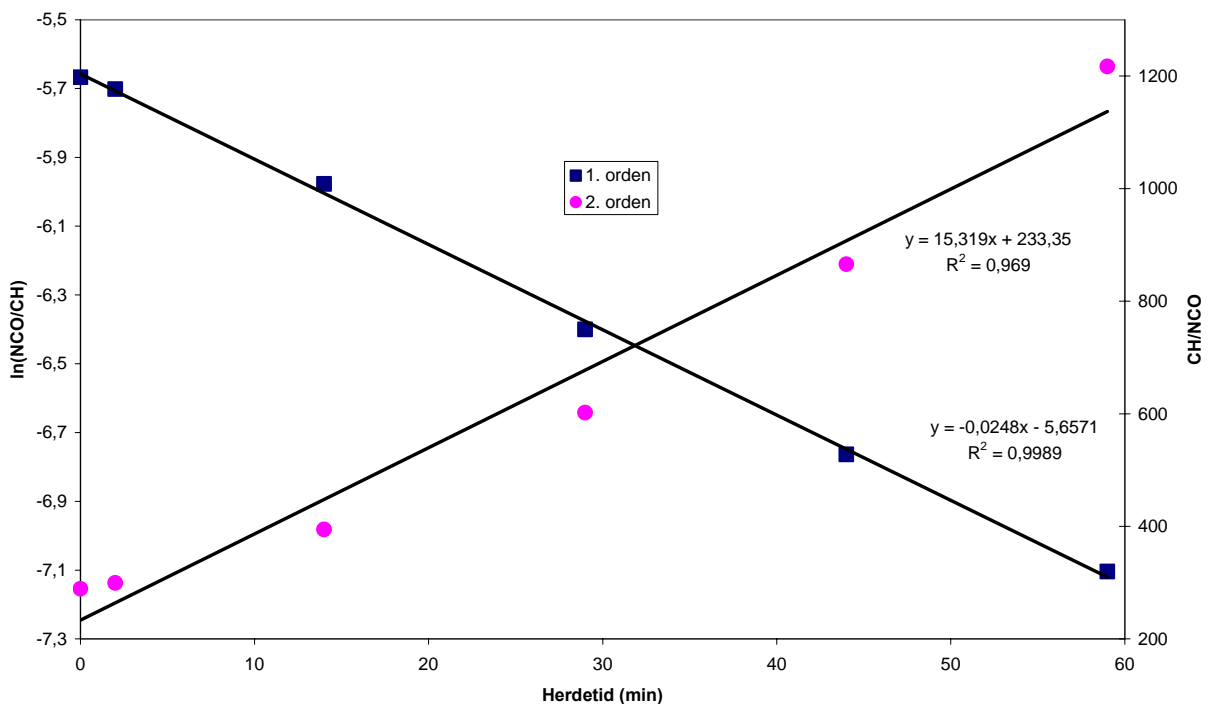
$$\ln([\text{NCO}]/[\text{NCO}]_0) = -k_1t$$



og kan løses grafisk ved å plotte  $\ln([\text{NCO}])$  mot tiden. Et slikt 1. ordens plott ser ut til å gi god linearitet for KM-12, og man har da såkalt ”pseudo-1.ordens kinetikk”.



Figur 9. Kinetikkplott for herding av KM-7, basert på FTIR-målinger. Venstre y-akse hører til 1. ordens plott, mens høyre hører til 2. ordens plott



Figur 10. Kinetikkplott for herding av KM-12, basert på FTIR-målinger. Venstre y-akse hører til 1. ordens plott, mens høyre hører til 2. ordens plott

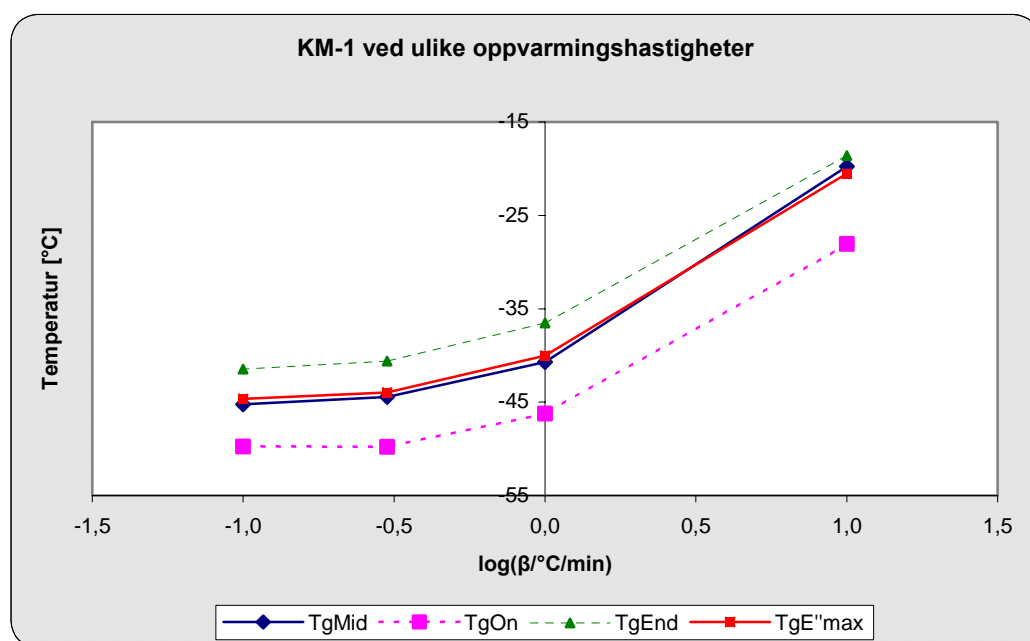
Ut fra plottene (Figur 9 og Figur 10) ble pseudo-1.ordens hastighetskonstanter ( $k_1$ ) bestemt til  $0,0123 \text{ min}^{-1}$  for KM-7 og  $0,0248 \text{ min}^{-1}$  for KM-12. Dette gir et forhold mellom  $k_1(\text{KM-12})$  og  $k_1(\text{KM-7})$  på 2,0. Tilsvarende ble et forhold mellom prøvenes 2.ordens hastighetskonstanter ( $k_2$ ) bestemt til 2,1. Hvis man ser bort fra tetthetsforskjeller i prøvene og antar at man har 2. ordens

kinetikk initielt, så kan man bestemme forholdet mellom de intitielle reaksjonshastighetene mellom KM-12- og KM-7-herding. Fra Tabell 3 har man at forholdet mellom herderandelen i prøvene var 7,68:10,15, og forholdet mellom reaksjonshastighetene for KM-12 og KM-7 blir da  $2,1 \cdot (7,68/10,15)^2 = 1,2$ . Dette tyder på at antall omsatte isocyanatgrupper pr volum pr tid var ganske likt i de to prøvene i starten av herdingen.

Det ville kreve en anselig mengde reaksjonsforsøk for å si noe mer om hva den observerte forskjellen i reaksjonsorden mellom KM-7 og KM-12 består i. Begge prøvene inneholdt HTPE, DN3200 og DBTDL, så en eventuell forskjell i reaksjonsmekanisme må da skyldes myknerinnholdet i KM-12. KM-7 og KM-12 hadde forskjellig viskositet i starten av herdingen, og det kan være en mulighet for at forskjell i diffusjonshastigheter av reaktive specier kan ha undertrykket den intrinsiske kinetikken. På den annen side kan det også være at eventuelle bireaksjoner har vært til stede i ulik grad og derfor dekket over det reelle reaksjonsmønsteret. Uansett ville flere paralleller ha vært påkrevet, noe det ikke var rom for å foreta innefor rammene av dette arbeidet.

### 3.2 Metodeutvikling, DMA

Første skritt i metodeutviklingen var å benytte prosedyren der prøven først kjøles raskt ned til en temperatur under forventet  $T_g$ , for deretter å varmes opp med en konstant hastighet  $\beta$ . Resultater fra en forsøksserie med KM-1 er vist i Tabell 4 og Figur 11. Man ser at  $T_g$  avtok med avtagende  $\beta$ , og spesielt i Figur 11 kan man se at grafen flater ut mellom punktene  $x = -0,52$  ( $0,3^\circ\text{C}/\text{min}$ ), og  $x = -1$  ( $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Det er rimelig å anta at man kun har neglisjerbare temperaturgradienter i prøven ved  $\beta=0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ , så  $T_{gE''\text{max}}$  på  $-44,7^\circ\text{C}$  målt ved denne oppvarmingshastigheten vil være meget nær den reelle  $T_g$ . Verdien målt ved  $0,3^\circ\text{C}/\text{min}$  ( $-44,0^\circ\text{C}$ ) var såpass nær denne at man ikke gjør store feilen ved å benytte  $\beta=0,3^\circ\text{C}/\text{min}$  i forsøket. Ved  $\beta \geq 1^\circ\text{C}/\text{min}$  blir imidlertid feilen større. I visse sammenhenger kan kanskje  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  være akseptabelt for å få en omtrentlig bestemmelse av  $T_g$ , men  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  gir definitivt en gal verdi.



Figur 11. Grafisk fremstilling av glasstransisjonstemperaturene for KM-1 ved ulike oppvarmingshastigheter.

Tabell 4. Glasstransisjonstemperaturer for KM-1 ved ulike oppvarmingshastigheter

$\beta$ [ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ]	10	1	0,3	0,1
$\log(\beta/^{\circ}\text{C}/\text{min})$	1,0	0,00	-0,52	-1,0
$T_{g\text{On}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	-28,1	-46,2	-49,8	-49,8
$T_{g\text{Mid}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	-19,8	-40,7	-44,4	-45,2
$T_{g\text{End}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	-18,6	-36,5	-40,6	-41,5
$T_{gE''\text{max}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	-20,5	-40,0	-44,0	-44,7

For å se nærmere på hvor nær det reelle  $T_g$ -punktet man kunne komme ved å benytte andre oppvarmingshastigheter enn den tidkrevende  $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , ble forsøk utført både med KM-1 (GAP-basert) og KM-7 (HTPE-basert). Disse prøvene ble forventet å ha signifikant forskjellige  $T_g$ -punkter. I første omgang ble  $T_g$  målt under nedkjøling med  $\beta = -0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Resultatene er sammenholdt med verdiene målt ved  $\beta = 0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  og er vist i Tabell 5 og Tabell 6.

Tabell 5.  $T_g$ -verdier for KM-1.  $\hat{\updownarrow}$  betyr gjennomsnittet av målte verdier ved temperaturøkning og -senking. Avviket  $1 \hat{\updownarrow} -0,3 \hat{\updownarrow}$  betyr eksempelvis forskjellen mellom snittet av målingene utført ved  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  og de utført ved  $0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 

$\beta$ [ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ]	$T_{g\text{On}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T_{g\text{Mid}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T_{g\text{End}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T_{gE''\text{max}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]
1	-46,2	-40,7	-36,5	-40,0
-1	-53,5	-50,2	-46,4	-49,8
$1 \hat{\updownarrow}$	-49,9	-45,4	-41,5	-44,9
0,3	-49,8	-44,4	-40,6	-44,0
-0,3	-50,9	-46,4	-42,8	-46,5
$0,3 \hat{\updownarrow}$	-50,3	-45,4	-41,7	-45,2
0,1	-49,9	-45,2	-41,5	-44,7
Avvik $0,3 \hat{\updownarrow} -0,1$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	-0,4	-0,2	-0,2	-0,5
Avvik $1 \hat{\updownarrow} -0,1$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	0,0	-0,2	0,0	-0,2
Avvik $1 \hat{\updownarrow} -0,3 \hat{\updownarrow}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	0,5	0,0	0,2	0,3

Tabell 6.  $T_g$ -verdier for KM-7. For symbolforklaring, se tekst for Tabell 5.

$\beta$ [ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ]	$T_{g\text{On}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T_{g\text{Mid}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T_{g\text{End}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T_{gE''\text{max}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]
0,3	-84,8	-80,4	-76,3	-79,7
-0,3	-87,0	-82,4	-77,9	-81,5
$0,3 \hat{\updownarrow}$	-85,9	-81,4	-77,1	-80,6
-0,1	-86,5	-82,1	-77,7	-81,3
Avvik $0,3 \hat{\updownarrow} -(-0,1)$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	0,6	0,7	0,6	0,7

Det ble observert at alle  $T_g$ -verdier målt under nedkjøling lå noen grader lavere enn ved oppvarming. Verdiene fra målingene utført ved  $0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  og  $-0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  lå ca  $2^{\circ}\text{C}$  fra hverandre, se Tabell 5 og Tabell 6. KM-1 og KM-7 ble også målt med  $\beta$  på henholdsvis  $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  og  $-0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Det ble funnet at  $T_g$ -verdiene målt ved  $0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  og  $-0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  lå på hver sin side av denne "reelle"  $T_g$ -verdien, som interessant nok lå svært nær snittet av dem. Det ble derfor foreslått som en god metode at man først kunne kjøle prøven raskt ned til noen grader over forventet  $T_g$ , og deretter foreta måling under videre nedkjøling ( $\beta = -0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) forbi  $T_g$ . Fra den laveste temperaturen kan det da i samme forsøk måles nedenfra og opp ( $\beta = -0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) til en temperatur over  $T_g$ . På denne måten ble det ikke brukt nitrogen på å temperaturstabilisere prøve og prøvekammer  $10-20^{\circ}\text{C}$  under  $T_g$  slik man hadde måttet med et separat forsøk med temperaturøkning. Disse forsøkene tok knapt 290 min, mot ca. 330 min for forsøk med kun oppvarming med  $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Metoden ble forsøkt med KM-2 der det også ble foretatt et referanseopptak med oppvarmingshastighet på  $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Resultatene er vist i Tabell 7. Et avvik i  $T_g$  på bare  $0,2^{\circ}\text{C}$  ble funnet. I og med at nøyaktigheten for den foreslåtte metoden var meget god, ble den benyttet for de øvrige DMA-målingene (Avsnitt 3.4).

Tabell 7.  $T_g$ -verdier for KM-2. Målingene ved  $\pm 0,3^\circ\text{C}/\text{min}$  er foretatt i samme forsøk. For symbolforklaring, se tekst for Tabell 5.

$\beta$ [ $^\circ\text{C}/\text{min}$ ]	$T_{g\text{On}}$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$T_{g\text{Mid}}$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$T_{g\text{End}}$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$T_{gE''\text{max}}$ [ $^\circ\text{C}$ ]
0,3	-53,1	-49,5	-46,2	-48,9
-0,3	-54,4	-52,0	-48,1	-51,1
0,3 $\updownarrow$	-53,8	-50,8	-47,1	-50,0
0,1	-55,9	-51,0	-47,1	-50,2
Avvik 0,3 $\updownarrow$ -0,1 [ $^\circ\text{C}$ ]	2,2	0,2	0,0	0,2

Etter at disse målingene var avsluttet ble metoden forsøkt optimalisert ved å benytte samme prosedyre, men med  $\beta$  på henholdsvis  $-1^\circ\text{C}/\text{min}$  og  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  i samme forsøk. Dette ble forsøkt for KM-1 og KM-10 (Tabell 5 og Tabell 8), og ga en besparelse på 60-80 min i forhold til målingene ved  $\pm 0,3^\circ\text{C}/\text{min}$ . Selv om spredningen på verdiene fra oppvarmings- og nedkjølingsmålingen var større, var snittet meget nær verdiene oppnådd ved  $\pm 0,3^\circ\text{C}/\text{min}$ . Dette tyder på at  $\pm 1^\circ\text{C}/\text{min}$  kunne vært like kurant for de øvrige målingene. Kanskje kunne også enda høyere oppvarmingshastigheter ha noe for seg med denne ”ned og opp-metoden”, se for øvrig avsnittet om forslag til videre arbeid (Kapittel 5).

Tabell 8.  $T_g$ -verdier for KM-10. Målingene ved  $\pm 0,3^\circ\text{C}/\text{min}$  er foretatt i samme forsøk. Det er også målingene ved  $\pm 1^\circ\text{C}/\text{min}$ . For symbolforklaring, se tekst for Tabell 5.

$\beta$ [ $^\circ\text{C}/\text{min}$ ]	$T_{g\text{On}}$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$T_{g\text{Mid}}$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$T_{g\text{End}}$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$T_{gE''\text{max}}$ [ $^\circ\text{C}$ ]
1	-70,6	-64,8	-61,4	-64,7
-1	-78,3	-73,6	-69,7	-73,1
1 $\updownarrow$	-74,4	-69,2	-65,6	-68,9
0,3	-74,0	-69,5	-65,7	-68,5
-0,3	-75,1	-70,4	-66,7	-69,7
0,3 $\updownarrow$	-74,6	-70,0	-66,2	-69,1
Avvik 1 $\updownarrow$ -0,3 $\updownarrow$ [ $^\circ\text{C}$ ]	0,1	0,8	0,6	0,2

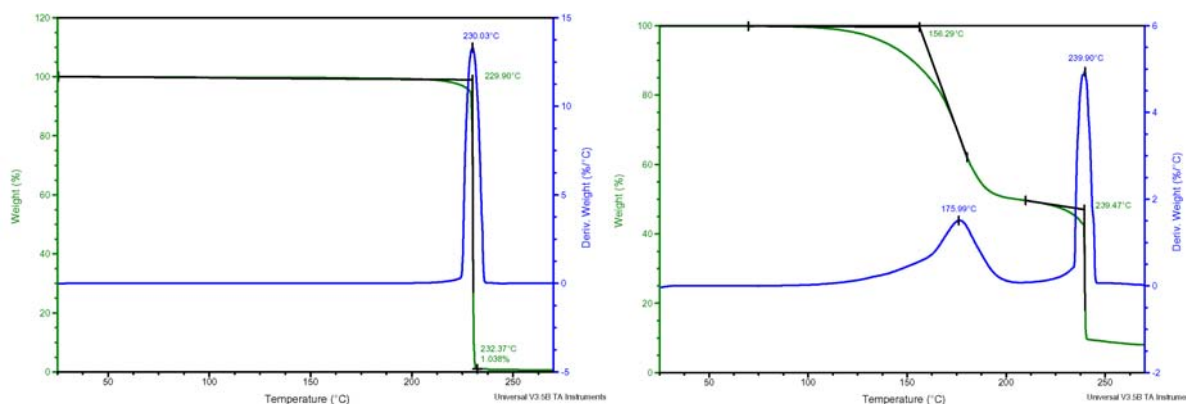
I Tabell 5, Tabell 6 og Tabell 7 er også  $T_{g\text{On}}$ ,  $T_{g\text{Mid}}$  og  $T_{g\text{End}}$  tatt med. Disse verdiene hadde tilsvarende avhengighet av  $\beta$  som  $T_{gE''\text{max}}$ .  $T_{g\text{Mid}}$  lå typisk  $0,5^\circ\text{C}$  lavere enn  $T_{gE''\text{max}}$ , men dette er likevel så nærme at man ikke hadde gjort stor feil om  $T_g$  hadde blitt basert på  $T_{g\text{Mid}}$  istedenfor på  $T_{gE''\text{max}}$ .

### 3.3 Metodeutvikling, TGA

#### 3.3.1 TGA-kurver

I samtlige TGA-forsøk ble det registrert et vekt tap ved oppvarming av prøven. To eksempler på TGA-kurver er vist i Figur 12. TGA-kurver for samtlige forsøk utført i dette arbeidet er vist i Appendiks A.2-A.12. Både massetapet  $w(T)$  og den deriverte kurven  $dw/dT$  er tatt med for at man enkelt kan bestemme hvor stor del av prøven som har dekomponert og ved hvilke temperaturer man har slike massetap. I Figur 12 har man på venstre side et typisk eksempel på en prøve som kun inneholder energirik polyuretan (KM-1).  $w(T)$ -kurven viser kun ett massetap ved de aktuelle forsøksbetingelser. Det andre eksempelet i Figur 12 viser tilsvarende polyuretan, men med 50 vekt% mykner i polymermatrisen (KM-6). Her ser man at mesteparten av dekomponeringen skjedde i to trinn, og det er nærliggende å anta at det første trinnet (ved lavest temperatur) viser dekomponering av mykneren, mens det andre representerer polyuretanens. Dette kan begrunnes med at 1) trinn 2 kommer ved omtrent den samme temperatur som ren

polyuretan (KM-1), 2) massetapene i de to trinnene var omtrent like store, slik at dette svarer med prøvens sammensetning polyuretan/mykner og 3) temperatur for dekomponering av ren mykner og ren prepolymmer, i dette tilfellet GAP, passet brukbart med dekomponeringstemperaturene for KM-6.



Figur 12. TGA-kurver for polymermatrise uten mykner (KM-1, venstre figur) og med mykner (KM-6, høyre figur). Grønn kurve viser vekttap, mens blå kurve angir det temperaturderiverte vekttapet.

### 3.3.2 Variasjon av innveid prøvemengde

Årsaken til at det ble foretatt forsøk med systematisk variert prøvemengde var for å se om eventuelle temperaturgradienter i prøven hadde betydning for dekomponeringsforløpet. Slike innledende forsøkene ble utført med 10°C/min på KM-1 til KM-6, da disse var de første som ble fremstilt i dette arbeidet, og var derfor tilgjengelige på et tidlig tidspunkt. Disse prøvene var GAP-baserte, men med forskjellig myknertype og -mengder. Forsøkene med varierende masse og med varierende oppvarmingshastighet (3.3.3) er presentert sammen i Tabell 9. I tabellen er dekomponeringstemperaturen bestemt fra  $dw/dT$ -kurven. En tilsvarende tabell der onseppunktet er angitt, er vist i Appendiks A.1 (Tabell 15).

Tabell 9. Dekomponeringstemperaturer for KM-1 til KM-6 ved varierende oppvarmingshastigheter og innveide prøvemengder.

$\beta$ (°C/min)	Innveid mengde (mg)	T i punktet $dw/dT_{max}$ [°C]							
		KM-1	KM-2	KM-3	KM-4	KM-5	KM-6		
10	1,0 ± 0,1	231	221 236	214 240	233	191 236	169 240		
10	2,5 ± 0,2	230	218	221	227	193 230	176 240		
10	3,7 ± 0,2	223	215	219	223	189 227	177 243		
10	5,0 ± 0,3	224	213	224	223	189 226	184 244		
10	5,0 ± 0,3	-	-	213	-	187 224	175 244		
3	2,5 ± 0,2	226	207 229	206 230	224	149 226	156 228		
1	2,5 ± 0,2	221	190 219	186 220	219	132 219	135 219		
0,1	2,5 ± 0,1	192	-	-	-	-	-		
30 <sup>(1)</sup>	2,5 ± 0,1	215	179 216	174 218	214	134 214	126 219		
20 <sup>(1)</sup>	2,5 ± 0,1	213	178 215	172 217	213	132 213	126 217		

<sup>(1)</sup>= Verdien angir maksimal oppvarmingshastighet for forsøk kjørt med Hi-Res™ med oppløsning 5,0.

Uansett innveid mengde ble det registrert at dekomponering av myknerfrie prøver (KM-1 og

KM-4) skjedde i ett trinn i måleområdet, mens prøvene med TMETN (KM-5 og KM-6) dekomponerte i to trinn. For BDNPA/F-prøvene (KM-2 og KM-3) fikk man to trinn ved 1 mg innveid mengde, men bare ett trinn ved større mengder. Temperaturen for dette trinnet så ut til å ligge nært opp til det første trinnet for 1 mg-forsøkene. Dette antyder at det er gunstig med en lav innveid prøvemengde for å unngå tap av kinetisk informasjon.

Bortsett fra for KM-6 var det en trend at større prøvemasse resulterte i lavere dekomponeringstemperaturer. Dette kan forklares med hot spot-effekter, dvs at tilført energi til større prøver fører til lokal overoppheting og dermed raskere omsetning. Når dette er sagt må det legges til at man må leve med noen tilfeldige feil i temperaturbestemmelsen. Hvis man sammenligner KM-1 med KM-4, i utgangspunktet like prøver, ser man at en usikkerhet på 2-3°C bør legges til grunn, hvilket også er årsaken til at alle desimaler er sløffet for temperaturene i Tabell 9. Hot spot-effekter vil være mest sjenerende ved størst prøvemengde, og det ble derfor kjørt en ekstra parallell på enkelte av prøvene med 5,0 mg. Disse avvek noe fra 1. parallell, spesielt for KM-3. Det ble registrert flere problemer med 5,0 mg-forsøk, blant annet at prøvepannene så vel som tareringslodd falt av under forsøket på grunn av forholdsvis store rystelser. Disse skyldtes mest sannsynlig at ved 10°C/min får man lett en eksplosiv dekomponering, som tydeligvis er spesielt uheldig for store masser.

På bakgrunn av disse innledende forsøkene vil det være logisk å benytte prøver ned mot 1,0 mg eller enda mindre, med den hensikt å gjøre dekomponeringstemperaturen uavhengig av massen. Liten prøvemengde fører imidlertid til en relativt stor usikkerhet i relativ massebestemmelse. Derfor ble det bestemt at en innveid mengde på ca 2,5 mg skulle benyttes i senere forsøk, noe som syntes å være et greit kompromiss.

### 3.3.3 Variasjon av oppvarmingshastighet og bestemmelse av kinetiske data

Fra Tabell 9 ser man at dekomponeringstemperaturen sank ved avtagende oppvarmingshastighet ( $\beta$ ). Denne sammenhengen er forsøkt beskrevet av Kissinger <sup>(6)</sup> og Ozawa <sup>(7)</sup>. Begge disse modellene forutsetter at det hastighetsbestemmende trinn for en termokjemisk hendelse, i dette tilfelle dekomponering, er av 1. orden, dvs at man har en elementærreaksjon av typen  $A \rightarrow P$ , der A representerer polymermatrisen og B dekomponeringsprodukter eller mellomprodukter. Hvis hastighetskonstanten er  $k$  og reaksjonshastigheten  $r$ , så har man:

$r = d\alpha/dt = k \cdot (1-\alpha)$ , der  $\alpha$  er omsetningsgraden av A ( $0 < \alpha \leq 1$ ). Ved å innføre

$\beta = dT/dt$  og  $k = A \cdot e^{-E_A/RT}$  (Arrhenius' ligning)

der A er pre-eksponensiell faktor, gasskonstanten  $R=8,31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  og  $E_A$  er aktiveringsenergien for reaksjonen, får man:

$\beta \cdot d\alpha/dT = A \cdot (1-\alpha) \cdot e^{-E_A/RT}$  eller  $\ln(\beta) = \ln(A) + \ln(1-\alpha) - \ln(d\alpha/dT) - (E_A/R) \cdot 1/T$

Dette er grunnlaget for Ozawas metode, der man søker å oppnå en rett linje ved å plote  $\ln(\beta)$  mot invers absolutt temperatur. I Kissingers metode plottes  $\ln(\beta/T^2)$  mot  $1/T$ . Ligningen som da benyttes er:  $\ln(\beta/T^2) = \ln(A \cdot R/E_A) - (E_A/R) \cdot 1/T$

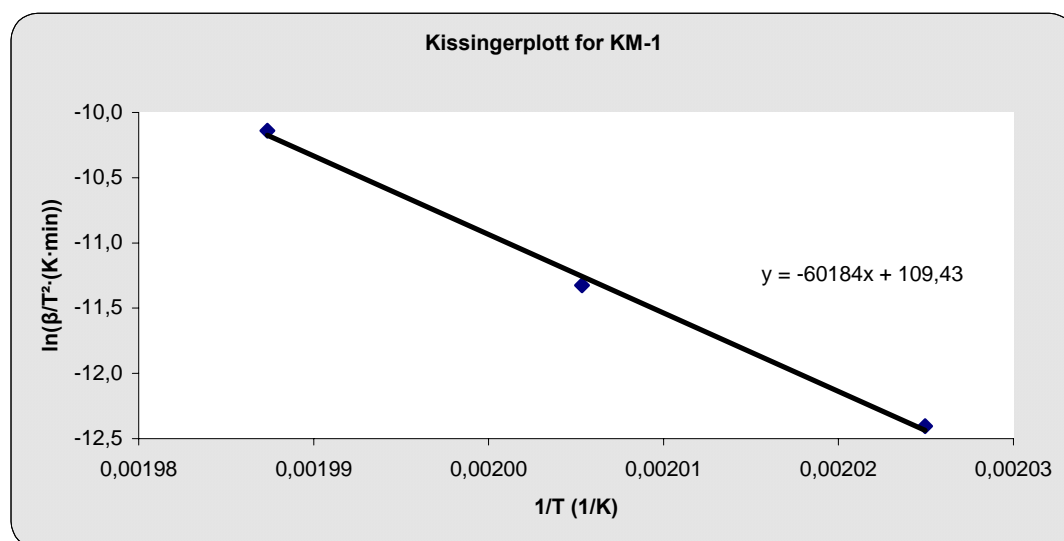
som fremkommer ved å sette  $d^2\alpha/dt^2 = 0$  pga konstant reaksjonshastighet.

Basert på inngangsdata presentert i Tabell 10 er Kissinger- og Ozawaplott for KM-1 vist i henholdsvis Figur 13 og Figur 14. Ved å benytte dekomponeringstemperaturer for oppvarmingshastighetene 10, 3 og  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  ble plottene ganske lineære. Verdien fra forsøket med  $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$  ( $192^\circ\text{C}$ ) ble imidlertid utelatt, da denne passet svært dårlig inn i modellene. Hvis dekomponeringstemperaturen ved  $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$  skulle predikeres ut fra de andre verdiene, ville den vært på  $212^\circ\text{C}$  (begge modeller). Årsaken til at forsøket ved  $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$  var avvikende kan være at det gikk så sakte (det brukte over 40 timer, se 3.3.4) at mulige bireaksjoner får tid til å spille inn, og tallene er derfor ikke lenger sammenlignbare med de øvrige. For øvrig er det heller ikke sikkert at modellenes forutsetninger holder, og en grundigere kinetisk analyse vil i så fall være påkrevet.

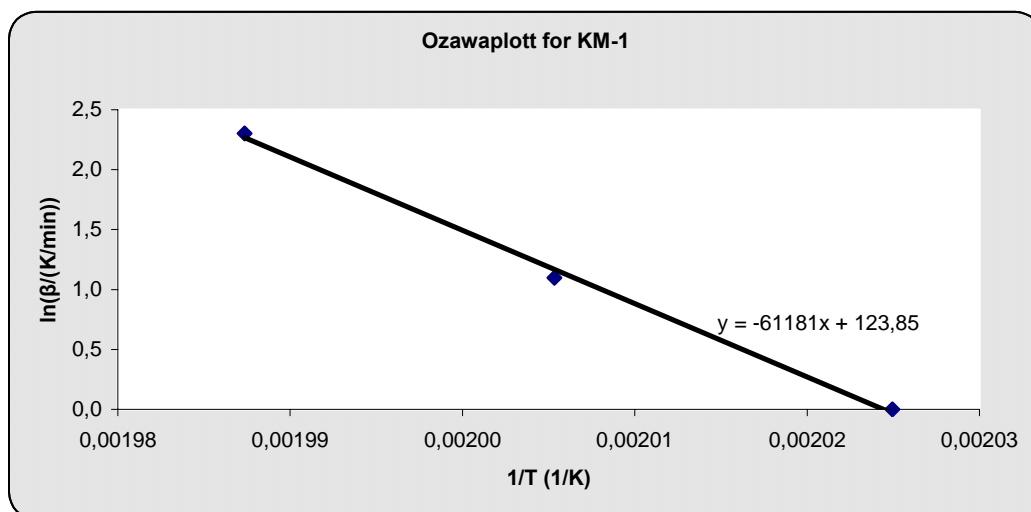
Det kan være interessant å beregne hvilke kontinuerlige oppvarmingshastigheter de to Hi-Res™ målingene tilsvarer. For maksimumshastighet på  $\beta_{HR30} = 30^\circ\text{C}/\text{min}$  ble det målt vendepunkt på  $T_{HR30} = 214,85^\circ\text{C}$ . Ved å bruke regresjonsligningene fra Figur 13 eller Figur 14 gir dette  $\beta = 0,22^\circ\text{C}/\text{min}$ . Tilsvarende med øvre hastighet  $\beta_{HR20} = 20^\circ\text{C}/\text{min}$  hadde man vendepunkt på  $T_{HR20} = 212,53^\circ\text{C}$ . Dette gir  $\beta = 0,12^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Tabell 10. Inngangsparametere for kinetikkbestemmelse for prøven KM-1 ved ulike oppvarmingshastigheter  $\beta$ .

$\beta$ [ $^\circ\text{C}/\text{min}$ ]	10	3	1	0,1
T [ $^\circ\text{C}$ ]	230	226	221	192
1/T [ $\text{K}^{-1}$ ]	0,001987	0,002005	0,002025	0,002148
$\ln(\beta)$	2,30	1,10	0,00	-2,30
$\ln(\beta/T^2)$	-10,14	-11,33	-12,40	-14,59



Figur 13. Kissingerplott for den eksoterme reaksjonen i KM-1.



Figur 14. Ozawaplott for den eksoterme reaksjonen i KM-1.

For den eksoterme reaksjonen som finner sted i KM-1, kan en ved hjelp av de ulike oppvarmingshastighetene beregne prøvens aktiveringsenergi, da stigningstallet til linjene i Kissinger- og Ozawaplottene er lik  $-E_A/R$ . For Kissingers metode (stigningstall på  $-60184 \text{ K}^{-1}$ ) ble det således funnet en aktiveringsenergi på 500 kJ/mol. Tilsvarende verdi fra Ozawas metode var  $E_A=509 \text{ kJ/mol}$ , altså temmelig like resultater. Det er for øvrig å bemerke at disse aktiveringsenergiene synes temmelig høye, og det vil derfor være ønskelig med ytterligere forsøk for å verifisere dem. Dette kunne imidlertid ikke gjøres innen rammen av dette arbeidet.

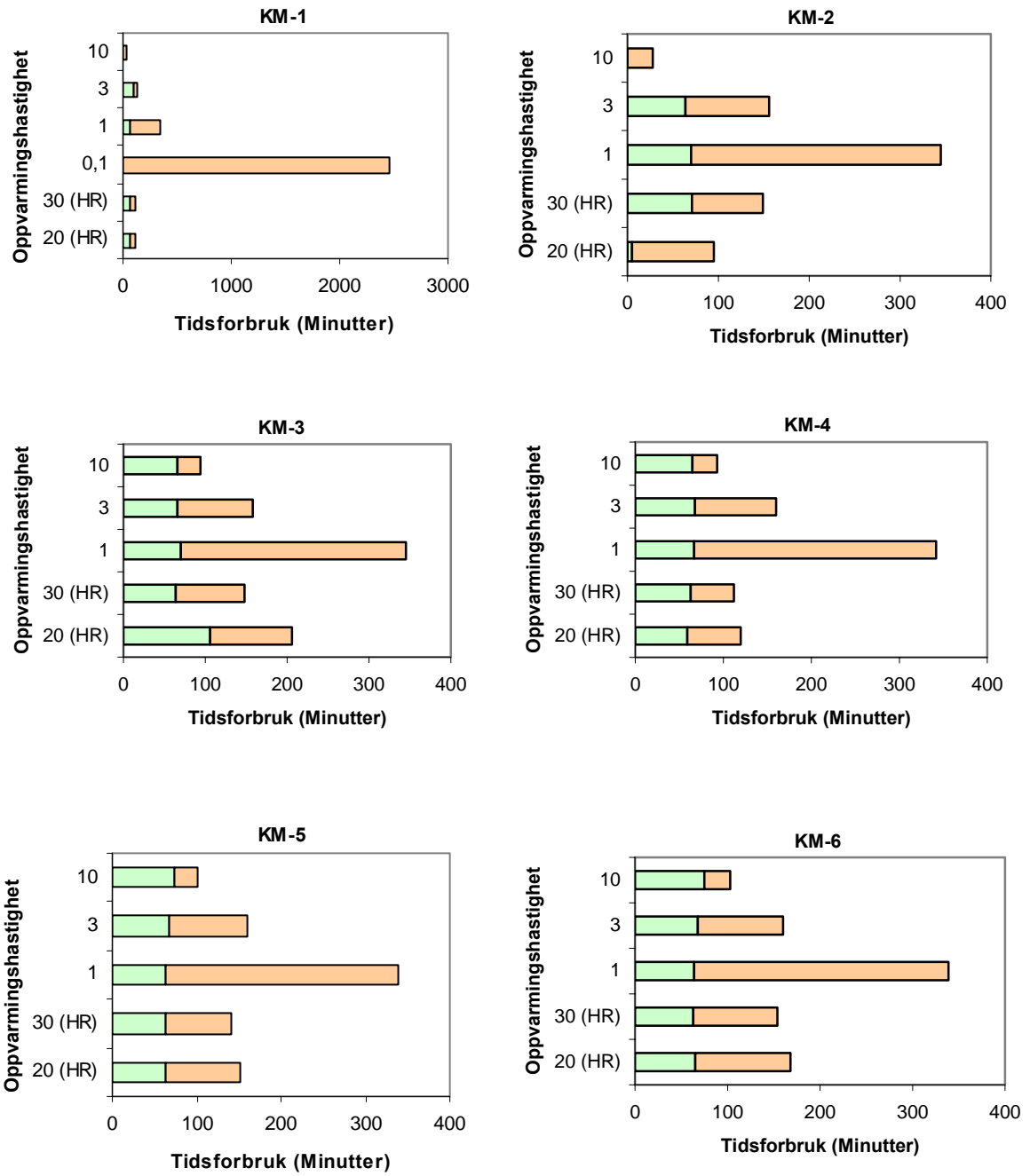
Når man har funnet aktiveringsenergi er det også mulig å bestemme andre kinetiske størrelser. Ozawas metode benyttes i testen ASTM E698<sup>(8)</sup> for å bestemme prøvens stabilitet. Aktuelle parametere er pre-eksponensiell faktor (A), halveringstid og hastighetskonstant (k). For KM-1 er det ikke ønskelig å trekke slike beregninger for langt grunnet usikkerhet i bestemmelse av aktiveringsenergien, men dersom en verdi på 500 kJ/mol er riktig og man har 1. ordens kinetikk, vil halveringstiden ved 200°C være 18 timer. Ved romtemperatur vil man i praksis ikke ha dekomponering i det hele tatt.

### 3.3.4 Tidsforbruk. Valg av oppvarmingshastighet

Slik vi så i forrige avsnitt, tilsvarte dekomponeringstemperaturene funnet ved bruk av Hi-Res<sup>TM</sup> funksjonen, med maksimal hastighet satt til 20 eller 30°C/min veldig lave oppvarmingshastigheter, rundt 0,1 – 0,2°C/min. Det var derfor interessant å se på tidsforbruk ved disse forsøkene, sammenlignet med de der prøven har gjennomgått kontinuerlig oppvarming. I det følgende presenteres en del data med alle de ulike oppvarmingshastighetene for prøvene KM-1 til KM-6; både som en grafisk oversikt for de respektive prøvene ved Figur 15 og så i tabellform (Tabell 11).

To interessante slutninger kan trekkes fra dette materialet. For det første økte tidsbruken drastisk fra å gå fra moderate til svært lave oppvarmingshastigheter. Forsøk med f eks 1°C/min varte litt over 4 timer, mens tilsvarende forsøk med 0,1°C/min tok over 40 timer. For det andre tok Hi-Res<sup>TM</sup> forsøkene, som ble funnet å tilsvare ca 0,1-0,2°C/min, omtrent like lang tid som forsøkene utført ved 3°C/min.





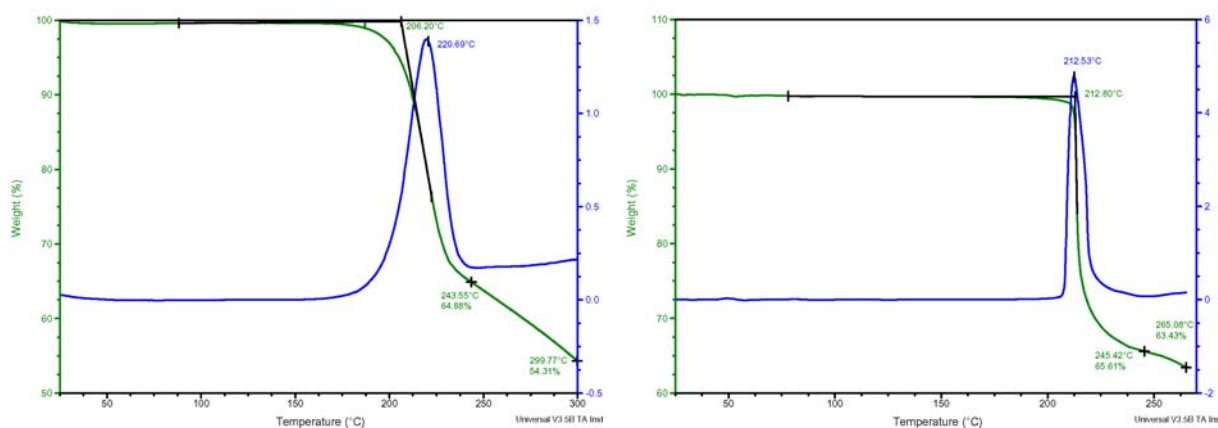
Figur 15. Tidsbruk for prøvene KM-1 til KM-6 ved ulike oppvarmingshastigheter (°C/min). Grønt (venstre del av hver søyle) er tiden brukt til temperering – det brukes ikke tid til dette når forsøk ikke gjøres i serie (se spesielt ved 10 og 20 (HR) for KM-2). Oransje (til høyre på hver søyle) er måletid.

Tabell 11. Tidsbruk i minutter ved ulike oppvarmingshastigheter. Hi-Res™-forsøk er også tatt med. Tallene øverst i hver tabellcelle angir bruttotid, mens tallene i parentes (a+b) står for a=måletid og b=tempereringstid (equilibration).

$\beta$ (°C/min)	KM-1	KM-2	KM-3	KM-4	KM-5	KM-6
10	<b>29</b> (28+1)	<b>28</b> (28+0)	<b>94</b> (28+66)	<b>93</b> (28+65)	<b>101</b> (28+73)	<b>103</b> (28+75)
3	<b>188</b> (92+96)	<b>156</b> (92+64)	<b>158</b> (92+66)	<b>160</b> (92+68)	<b>160</b> (92+68)	<b>160</b> (92+68)
1	<b>347</b> (275+72)	<b>345</b> (275+70)	<b>345</b> (275+70)	<b>342</b> (275+67)	<b>338</b> (275+63)	<b>339</b> (275+64)
0,1	<b>2452</b> (2450+2)					
30 <sup>(1)</sup>	<b>108</b> (49+59)	<b>149</b> (78+71)	<b>148</b> (84+64)	<b>112</b> (49+63)	<b>142</b> (78+64)	<b>154</b> (91+63)
20 <sup>(1)</sup>	<b>120</b> (57+63)	<b>95</b> (90+5)	<b>206</b> (100+106)	<b>120</b> (61+59)	<b>152</b> (88+64)	<b>168</b> (103+65)

<sup>(1)</sup> Maksimalhastighet, Hi-Res™, oppløsning 5.0

I denne forbindelse må det også nevnes at ved siden av at Hi-Res™ også skiller de ulike dekomponeringene fra hverandre (Tabell 9), foregår de i et snevrere temperaturintervall i forhold til forsøk med kontinuerlig oppvarming (Figur 16). Dette er fordelaktig.



Figur 16. TGA på henholdsvis 2,5 mg KM-1 ved 1°C/min og 2,5 mg KM-1 ved 20°C/min (HR), oppløsning 5.0.

En konklusjon på metodeutviklingsdelen for TGA ble derfor at Hi-Res™ skulle benyttes i det videre arbeidet. Da en maksimal oppvarmingshastighet på 20°C/min bare tok om lag 10 min mer enn ved 30°C/min, forutsatt at oppløsning i begge tilfeller var 5.0, ble førstnevnte maksimalhastighet valgt.

### 3.4 DMA-målinger

#### 3.4.1 Forsøk ved konstant frekvens (1 Hz)

Resultater fra  $T_g$ -målingene er vist i Tabell 12. Metoden utviklet i 3.2 (0,3°C/min nedkjøling og oppvarming i samme forsøk) ble benyttet på samtlige prøver, bortsett fra KM-1 og KM-4 som hadde blitt testet ut grundig i metodeutviklingsdelen (3.2). I gjennomsnitt lå  $T_g$ -verdiene ( $T_{gE''_{max}}$ ) målt under nedkjøling 1,9°C lavere enn ved oppvarming. Dette var i samsvar med

resultatene fra 3.2, og slik det ble antydnet der ga metoden samme resultat som om man hadde foretatt to separate forsøk, det ene oppvarming, det andre nedkjøling. Dette kan sees for KM-7, som ble målt ved begge metoder.  $T_g$ -punktet (gjennomsnitt av  $T_g$  for  $\beta=-0,3^\circ\text{C}/\text{min}$  og  $0,3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) var bare  $0,2^\circ\text{C}$  unna hverandre (Tabell 12).

I 3.2 ble det også vist at forskjellen mellom  $T_{gE''\text{max}}$  og  $T_{g\text{Mid}}$  var relativt liten, og det var tilfelle også for verdiene presentert i Tabell 12. I gjennomsnitt var denne forskjellen  $0,8^\circ\text{C}$ , og  $T_{g\text{Mid}}$  lå alltid lavest. Temperaturintervallet mellom  $T_{g\text{On}}$  og  $T_{g\text{End}}$  kan være et greit mål på glasstransisjonsintervallet, og dette var på typisk  $8^\circ\text{C}$ . I dette området endres polymermatrisen fra å være hard og glassaktig til å få et mer gummi preg.

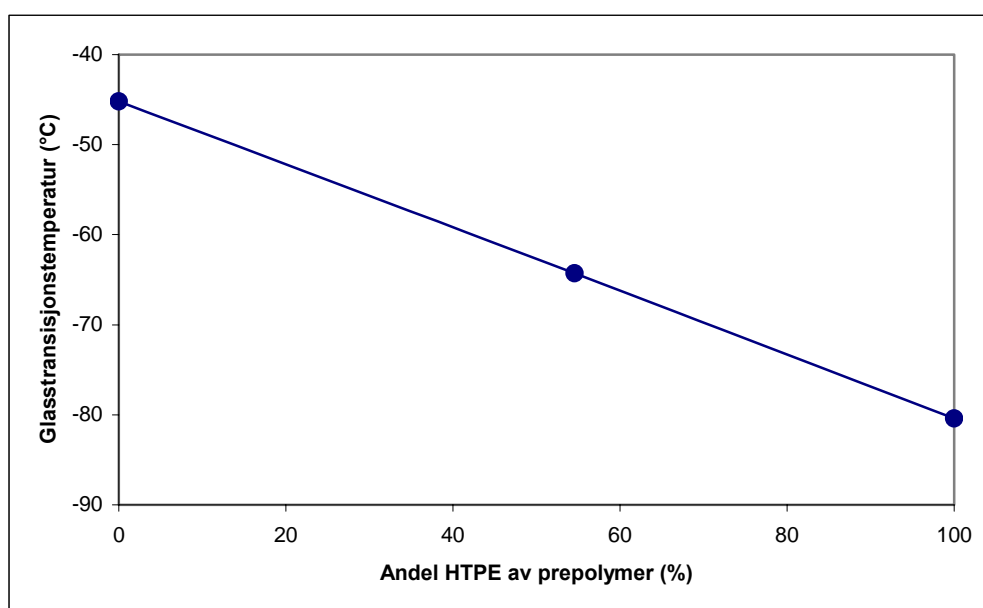
Tabell 12. Glasstransisjonstemperaturer for GAP- og HTPE-polymerer, bestemt ved DMA. Tallene i parentes er verdier målt med  $\beta$  på henholdsvis  $-0,3^\circ\text{C}/\text{min}$  og  $0,3^\circ\text{C}/\text{min}$ . Tallene i fete typer er gjennomsnittsverdien av disse.

Prøve	$T_{g\text{On}} (^\circ\text{C})$	$T_{g\text{Mid}} (^\circ\text{C})$	$T_{g\text{End}} (^\circ\text{C})$	$T_{gE''\text{max}} (^\circ\text{C})$
KM-1 <sup>(1)</sup>	<b>-50,3</b> (-50,9/-49,8)	<b>-45,4</b> (-46,6/-44,4)	<b>-41,7</b> (-42,8/-40,6)	<b>-45,2</b> (-46,5/-44,0)
KM-2	<b>-53,7</b> (-54,4/-53,1)	<b>-50,8</b> (-52,0/-49,5)	<b>-47,1</b> (-48,1/-46,2)	<b>-50,0</b> (-51,1/-48,9)
KM-3	<b>-60,1</b> (-61,0/-59,2)	<b>-56,3</b> (-57,2/-55,5)	<b>-53,0</b> (-54,0/-52,0)	<b>-55,6</b> (-56,8/-54,4)
KM-4 <sup>(2)</sup>	-49,5	-44,8	-40,5	-43,1
KM-5	<b>-59,6</b> (-60,9/-58,3)	<b>-55,0</b> (-56,3/-53,8)	<b>-50,1</b> (-50,7/-49,5)	<b>-53,9</b> (-54,9/-52,8)
KM-6	<b>-64,8</b> (-65,8/-63,8)	<b>-60,8</b> (-62,2/-59,3)	<b>-56,5</b> (-57,5/-55,5)	<b>-59,8</b> (-60,8/-58,7)
KM-7	<b>-85,4</b> (-86,6/-84,1)	<b>-81,2</b> (-82,0/-80,4)	<b>-77,5</b> (-77,9/-77,0)	<b>-80,4</b> (-81,3/-79,4)
KM-7 <sup>(1)</sup>	<b>-85,9</b> (-87,0/-84,8)	<b>-81,4</b> (-82,4/-80,4)	<b>-77,1</b> (-77,9/-76,3)	<b>-80,6</b> (-81,5/-79,7)
KM-9	<b>-83,6</b> (-84,2/-83,1)	<b>-80,3</b> (-81,0/-79,5)	<b>-76,8</b> (-77,6/-76,0)	<b>-79,8</b> (-80,8/-78,7)
KM-10	<b>-74,6</b> (-75,1/-74,0)	<b>-70,0</b> (-70,4/-69,5)	<b>-66,2</b> (-66,7/-65,7)	<b>-69,1</b> (-69,7/-68,5)
KM-11	<b>-70,0</b> (-70,6/-69,3)	<b>-66,0</b> (-66,4/-65,5)	<b>-62,1</b> (-62,9/-61,3)	<b>-64,9</b> (-65,7/-64,2)
KM-12	<b>-80,1</b> (-80,4/-79,8)	<b>-75,6</b> (-75,8/-75,4)	<b>-71,3</b> (-71,7/-70,9)	<b>-74,7</b> (-75,1/-74,3)
KM-13	<b>-76,7</b> (-77,5/-75,9)	<b>-72,2</b> (-73,2/-71,3)	<b>-68,3</b> (-69,2/-67,5)	<b>-71,8</b> (-72,7/-70,9)
KM-14	<b>-72,2</b> (-72,8/-71,5)	<b>-65,2</b> (-66,4/-64,1)	<b>-61,1</b> (-60,9/-61,4)	<b>-64,3</b> (-65,1/-63,6)
KM-16	<b>-69,7</b> (-71,2/-68,2)	<b>-65,0</b> (-66,7/-63,4)	<b>-61,1</b> (-62,3/-60,0)	<b>-64,5</b> (-65,8/-63,3)

<sup>(1)</sup> Avkjøling og oppvarming ble foretatt i to separate forsøk <sup>(2)</sup> Kun målt med  $\beta=0,3^\circ\text{C}/\text{min}$ , men det er forventet at en gjennomsnittsverdi ville ligge nært opp til verdien for KM-1.

For KM-4 ble det kun foretatt måling under oppvarming, og  $T_g$ -punktet som ble funnet ( $-43,1^\circ\text{C}$ ) forventes derfor å ligge noe høyt. KM-1, som hadde sammensetning som KM-4, ble målt til  $-44,0^\circ\text{C}$  under oppvarming, mens gjennomsnittsverdien for nedkjøling/oppvarming var  $-45,2^\circ\text{C}$ . Det er derfor rimelig å anta at KM-4 hadde en reell  $T_g$  på ca  $-45^\circ\text{C}$ .

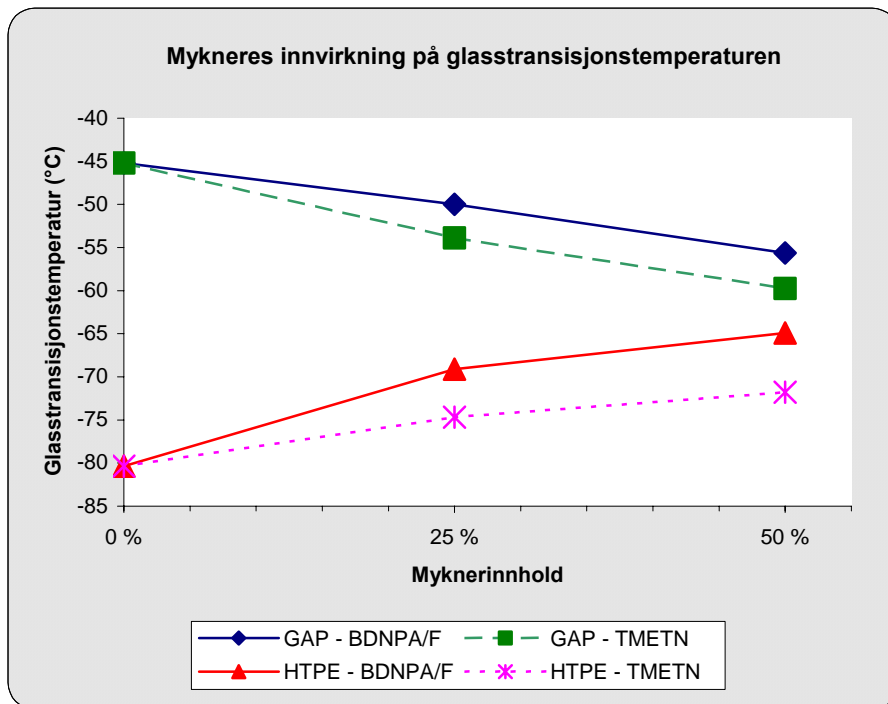
Fra Tabell 12 fremgår det at HTPE-prøvene hadde vesentlig lavere  $T_g$ -punkt enn GAP-prøvene. Mens KM-1 og KM-4 hadde  $T_g$  på ca  $-45^\circ\text{C}$ , lå tilsvarende HTPE-prøve på ca  $-80^\circ\text{C}$ . Dette tyder på at HTPE-baserte polymermatriser er mer egnet enn GAP-baserte for bruk i rakettdrivstoff som skal anvendes eller lagres ved svært lave temperaturer. KM-14, som inneholdt en blanding av HTPE og GAP (vektforhold 1,2:1), hadde som forventet et  $T_g$ -punkt som lå mellom disse verdiene. Fra Figur 17 kan det virke som om det er en lineær sammenheng mellom  $T_g$  og fordelingen av prepolymer, men for å fastslå dette ville det kreves målinger på prøver med flere ulike sammensetninger.



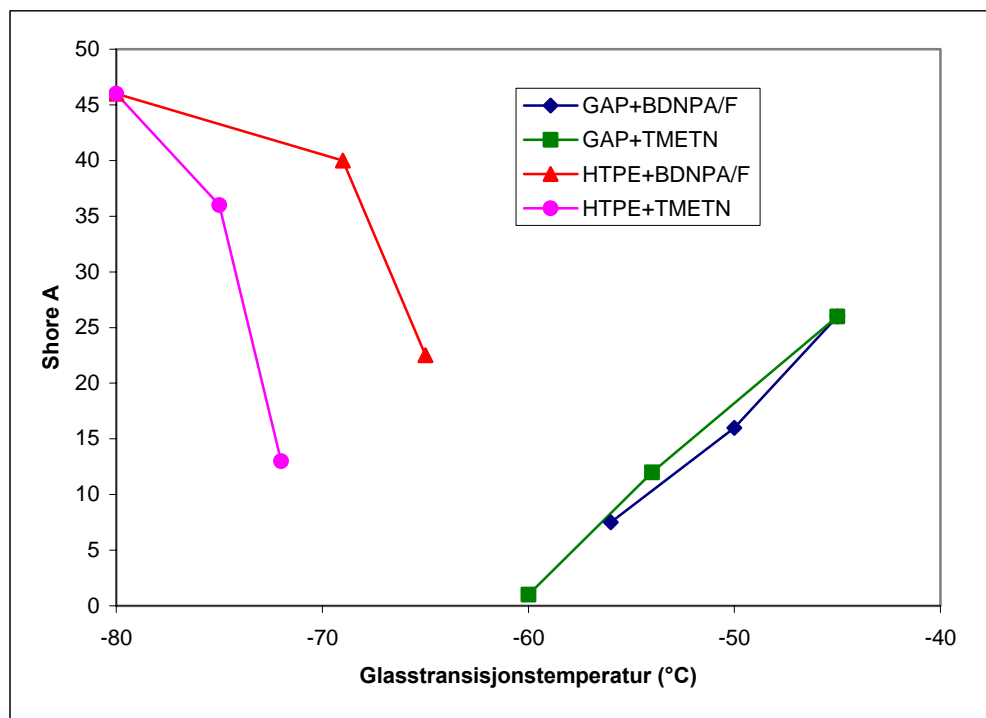
Figur 17.  $T_g$ -punktets avhengighet av sammensetning av prepolymer (GAP/HTPE)

Både myknertype og -mengde påvirket  $T_g$ . Dette er vist i Figur 18. Prøver med TMETN hadde lavere  $T_g$  enn tilsvarende prøver med samme mengde BDNPA/F. Ved bruk av 50% TMETN ble det målt en verdi på ca  $60^\circ\text{C}$  for en GAP-basert prøve (KM-6), og dette vil i utgangspunktet kunne øke anvendelsesområdet merkbart ved lave temperaturer. Imidlertid vil også andre mekaniske egenskaper spille inn, så som strekkstyrke og hardhet. KM-6 hadde en Shore A-verdi på 1 (Figur 3), og det er tvilsomt om en slik polymermatrise ville holdt mål mekanisk i et rakettdrivstoff. Slik sett hadde det kanskje vært bedre å benytte KM-5 (25% TMETN) som utgangspunkt. Denne prøven hadde  $T_g$   $9^\circ\text{C}$  lavere enn GAP-prøvene uten mykner, men hadde en mer akseptabel Shore A-verdi enn KM-6. Sammenhengen mellom Shore A-verdier og  $T_g$ -punkter er vist i Figur 19. For de GAP-baserte prøvene kan det se ut som om det var en tilnærmet lineær korrelasjon mellom disse egenskapene, mens dette ikke var tilfellet for de HTPE-baserte prøvene. Ved å innføre TMETN eller BDNPA/F i HTPE-prøver oppnådde man en økning i  $T_g$  og en nedgang i hardhet. Årsaken til at man fikk økning i  $T_g$  for HTPE-prøvene var at de rene myknerne hadde  $T_g$ -punkter høyere enn for HTPE, men lavere enn for GAP. Dette har blitt vist ved DSC-målinger<sup>(9, 10, 11)</sup>. Man kan anta at etter hvert som enda mer mykner hadde

blitt tilsatt, ville GAP- og HTPE-kurvene gå sammen mot et punkt, nemlig  $T_g$  for mykneren.



Figur 18.  $T_g$  for GAP- og HTPE-baserte polymerer som funksjon av deres myknerinnhold.



Figur 19. Sammenheng mellom Shore A og  $T_g$ .

Det er utarbeidet flere modeller for å forutsi  $T_g$  for en blanding av to komponenter. Den enkleste er en lineær sammenheng (11):

$$T_g = w_1 \cdot T_{g1} + w_2 \cdot T_{g2},$$

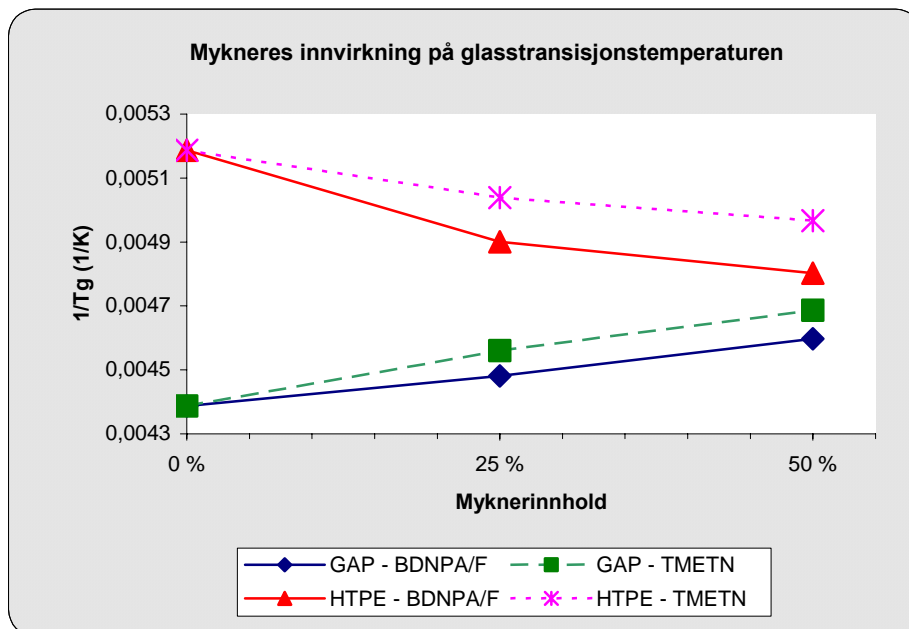
der  $w_1$  og  $w_2$  er vektfraksjonene til de to komponentene, mens  $T_{g1}$  og  $T_{g2}$  er deres respektive  $T_g$ -

punkter. En slik sammenheng ser ut til å passe bra for tre av polymermatrisene i Figur 18, og ser også ut til å stemme for blandingen basert på HTPE og GAP (KM-14, Figur 17). En annen modell er Foxligningen <sup>(12)</sup> som i sin enkleste versjon er på formen:

$$1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2}, \text{ som kan omformes til}$$

$$1/T_g = w_1/(1/T_{g1} - 1/T_{g2}) + 1/T_{g2} \text{ fordi } w_1 + w_2 = 1.$$

Et plott av  $1/T_g$  (når  $T_g$  er uttrykt i K) mot myknerinnhold vil i så fall gi en rett linje. Et slikt plott er vist i Figur 20, og man ser at denne modellen ikke stemte spesielt bra for HTPE-matrisene. For de GAP-baserte prøvene var det bedre linearitet for kurvene, men for å kunne si noe sikkert om denne eller mer sofistikerte modeller (12) passer, kreves det målinger på et større antall prøver med varierende myknerinnhold.



Figur 20. Sammenheng mellom invers  $T_g$  og myknerinnhold

Ved å erstatte en del av herderen DN3200 med IPDI ble grunnlaget for kryssbindinger i prøven redusert, men det så ikke ut til å påvirke  $T_g$  nevneverdig. Verdien gikk opp fra  $-80,4^\circ\text{C}$  (KM-7 med DN3200) til  $-79,8^\circ\text{C}$  (KM-9 med DN3200/IPDI), og denne forskjellen er antagelig innenfor feilmarginen i målingene. Heller ikke ved å øke herdermengden i prøven (økt kryssbindingsgrad) førte til at  $T_g$  endret seg merkbart. KM-16 (NCO/OH=1,5) hadde en verdi på  $-64,5^\circ\text{C}$ , mens en tilsvarende prøve med NCO/OH=1,0 hadde  $T_g$  på  $-64,9^\circ\text{C}$  (KM-11).

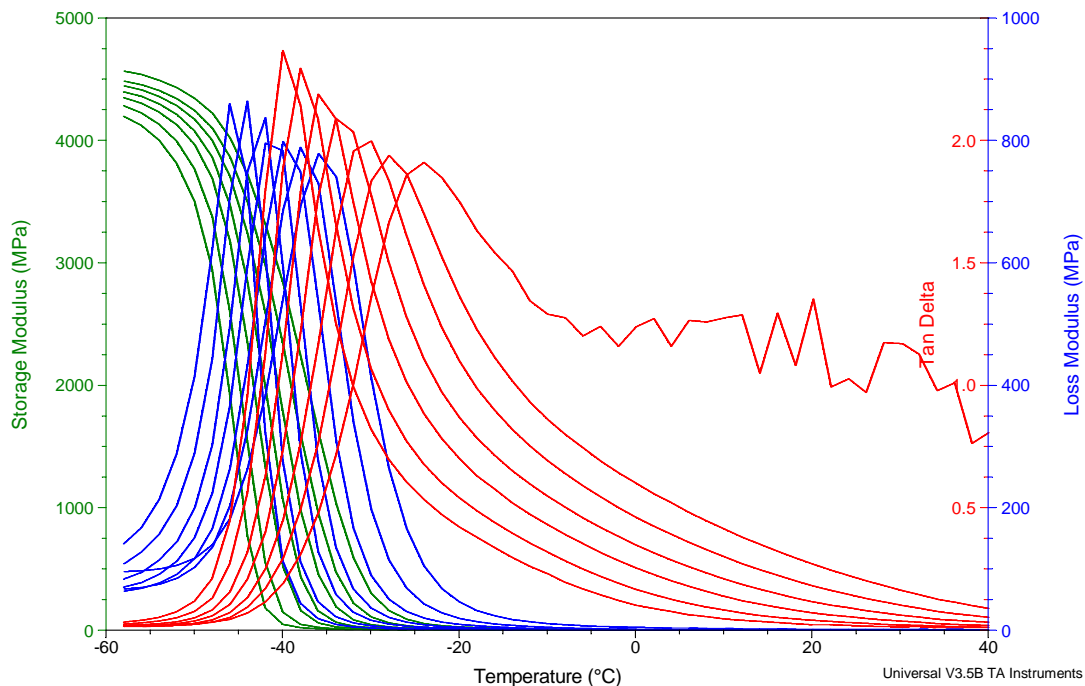
I de foregående resultatene har man kun fokusert på glasstransisjonstemperaturer og ikke selve verdiene på lagringsmodul og tapsmodul. Det skyldes at de fleste polymermatrisene var ganske myke og fleksible, og både tilkutting til jevne prøvestykker samt måling av nøyaktige dimensjoner var derfor vanskelig. Verdien på prøvens moduler er sterkt avhengig av dimensjonen, og det er derfor ikke undersøkt om og eventuelt hvordan myknerinnhold, hardhet, etc førte til modulvariasjoner fra prøve til prøve. Det eneste man kan driste seg til å si på dette punktet er at GAP-prøvene hadde noe høyere moduler enn HTPE-prøvene, i alle fall under  $T_g$ .

Typiske verdier var 5-6 GPa ( $E'$ ) og 0,8 GPa ( $E''$ ) for GAP-prøver, mens typiske HTPPE-verdier var på henholdsvis 3-4 GPa og 0,4 GPa. Det så dessuten til å være en trend at tapsmodulene var høyest for prøver med mest mykner. Det virker rimelig, da mykneren ikke inngår i kryssbindinger og har svært liten elastisitet i seg selv.

### 3.4.2 Flere frekvenser i samme forsøk - masterkurver

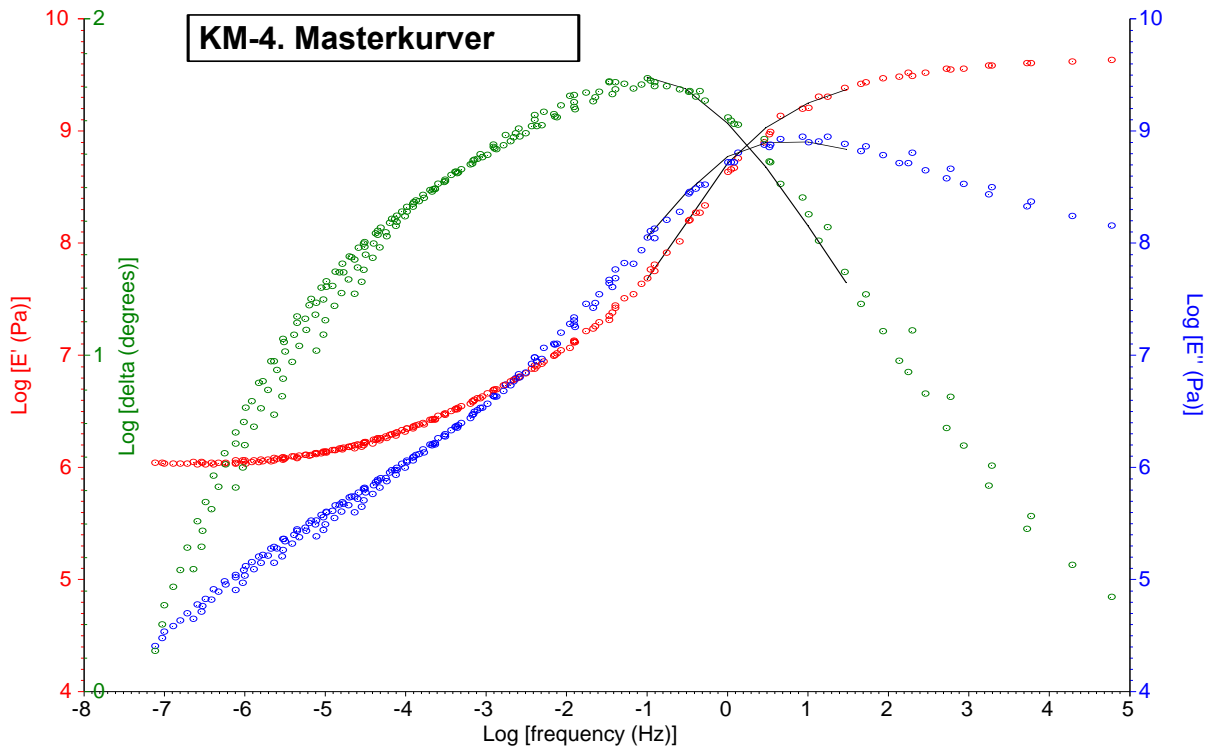
Multifrekvensopptak av KM-4 er vist i Figur 21. Man ser at  $E'$  økte med økende frekvens, og en kvalitativ bekreftelse på TTS-prinsippet ble således registrert. Figuren viser videre at  $E''$ -kurvene ble forskjøvet mot høyere temperaturer når frekvensen økte, slik at man måler en høyere  $T_g$  ved høy frekvens enn ved lav frekvens. Toppunktet på  $E''$ -kurven ved 1 Hz ble for øvrig funnet ved  $-42,9^\circ\text{C}$ , og det passer godt med  $T_g$ -punktet som tidligere ble bestemt for KM-4 (Tabell 12).

Alle kurvene vist i Figur 21 var relativt glatte, bortsett fra 100 Hz-kurvene. Dette kan man lettest se fra  $\tan\delta$ -kurven over ca  $-15^\circ\text{C}$ . Masterkurver konstruert på grunnlag av lagringsmodulene ble derfor foretatt uten å benytte 100 Hz-verdiene. WLF-ligningen gjelder kun for temperaturer i nærheten av og over  $T_g$  <sup>(13)</sup>, og derfor ble ikke verdier målt ved temperaturer lavere enn  $-48^\circ\text{C}$  benyttet. Verdier målt ved temperaturer over  $20^\circ\text{C}$  ble heller ikke tatt med, da modulene forandret seg lite over romtemperatur.

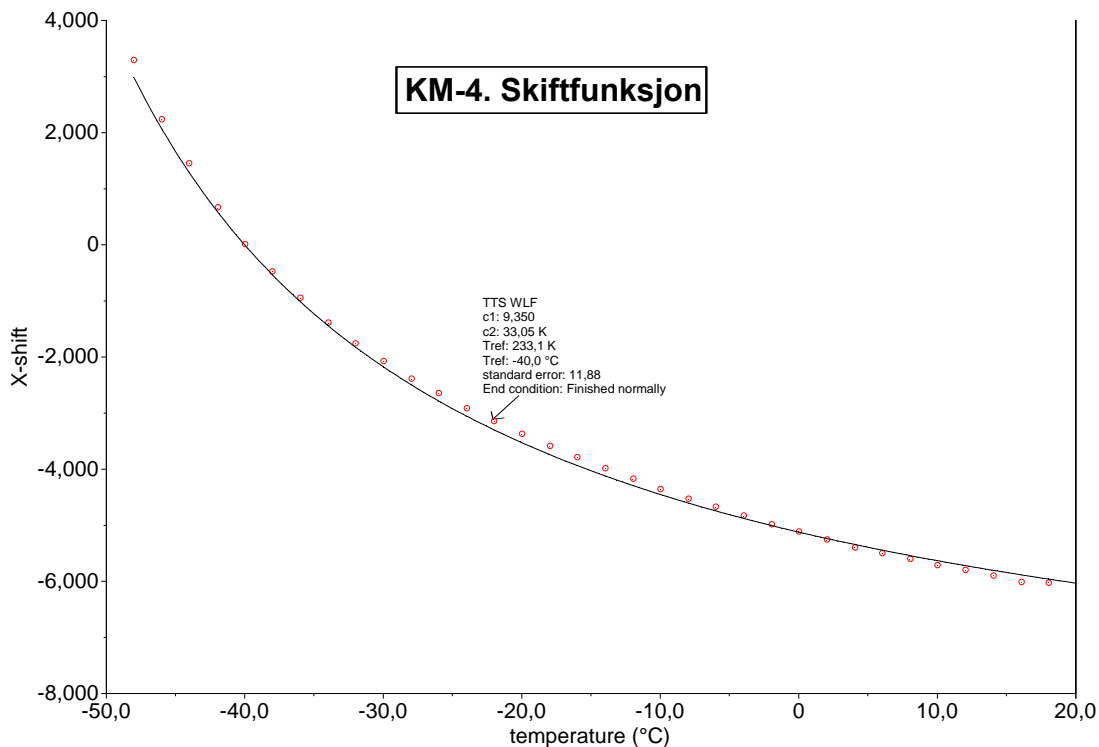


Figur 21. Multifrekvensopptak av KM-4. Frekvenser (fra venstre til høyre på figuren): 0, 1-0, 3-1-3-10-30-100 Hz

Masterkurver for KM-4 er gjengitt i Figur 22. De spenner over hele 12 dekaner på frekvensaksen. En sammenhengende kurve for  $\log E'$  viser at kurveskiftingen var vellykket, og relativt sammenhengende kurver for  $\log E''$  og  $\log \delta$  viser at også disse kunne skiftes ved hjelp av den samme funksjonen. Den er vist i Figur 23, og passet meget godt med WLF-ligningen med konstanter  $C_1=9,4$  og  $C_2=33$  K (referansetemperatur:  $-40^\circ\text{C}$ ).



Figur 22. Masterkurver for KM-4 basert på lagringsmodul i temperaturintervallet  $[-48^{\circ}\text{C}, +20^{\circ}\text{C}]$ .  $T_{ref}$ :  $-40^{\circ}\text{C}$ . Frekvensgrunnlaget var 0,1-30 Hz. Y-akser: Modulene er justert med faktoren  $T_{ref}/T$  (logaritmisk skala). X-akse: Frekvensen er justert med skiftfaktoren  $\log(a_T)$ .

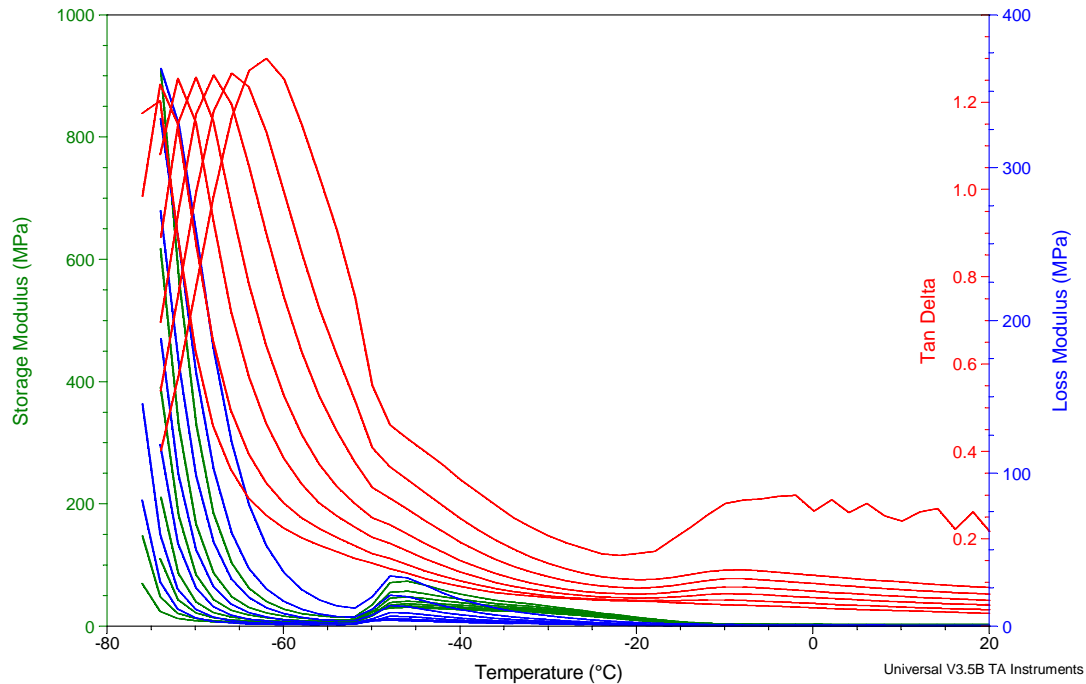


Figur 23. Skiftfunksjon (X-shift) for KM-4 basert på lagringsmodul i temperaturintervallet  $[-48^{\circ}\text{C}, +20^{\circ}\text{C}]$ .  $T_{ref}$ :  $-40^{\circ}\text{C}$ . Frekvensgrunnlaget var 0,1-30 Hz

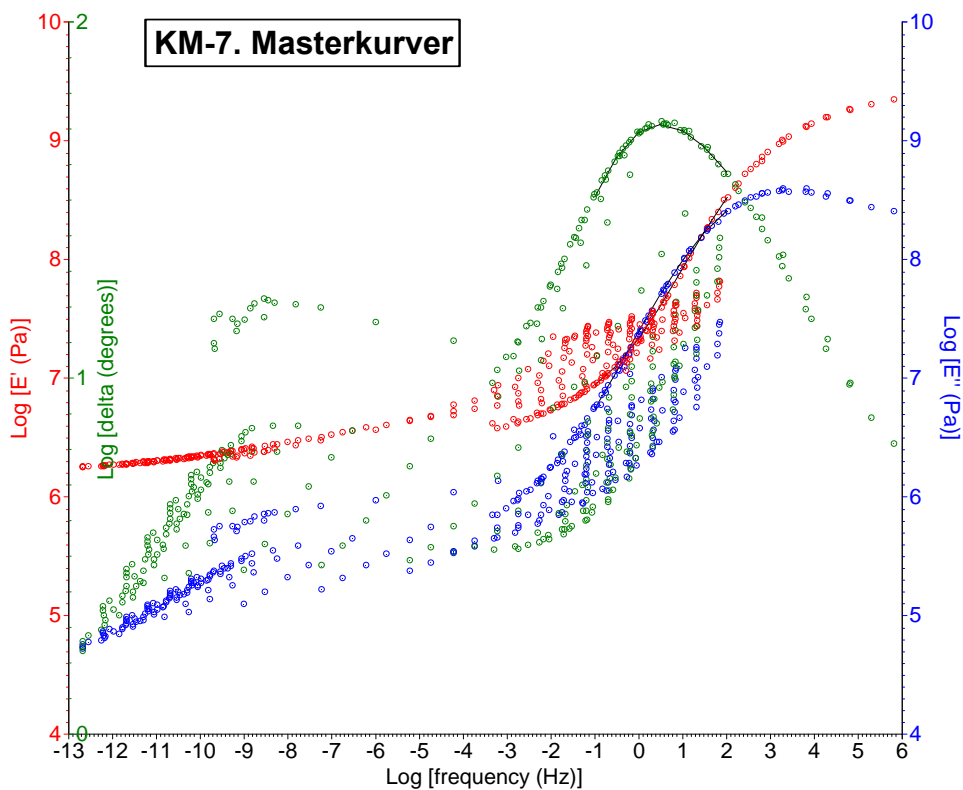
Multifrekvensopptak og masterkurver for KM-7 er vist i henholdsvis Figur 24 og Figur 25. Modulkurvene var ikke like regelmessige som de var for KM-4, men også her ble det observert at kurven ved den høyeste frekvensen (100 Hz) var svært ujevn. I og med at det bare ble foretatt én parallell skal man være forsiktig med å si om kurvefasongene er reelle eller om tilfeldige feil



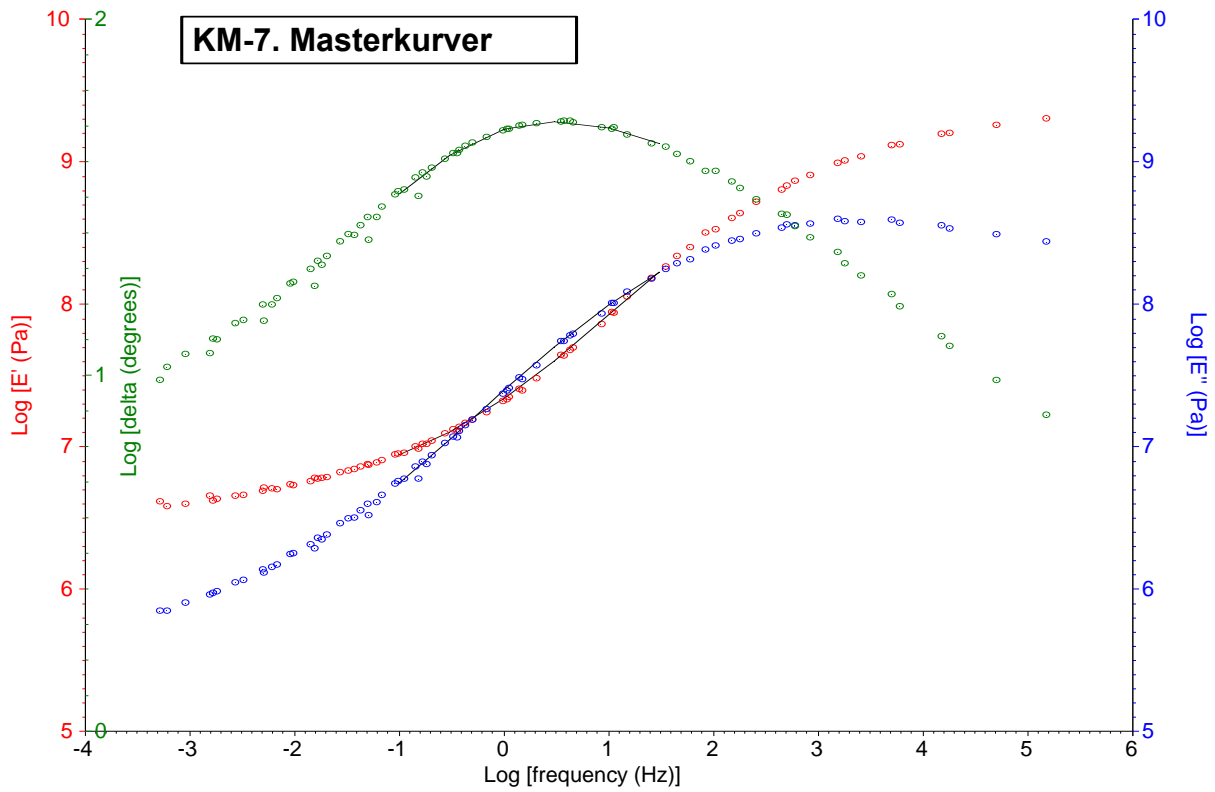
under forsøket kan ha spilt inn. Eksempelvis vil det alltid være en mulighet for at prøven kan løsne litt fra prøveholderen under forsøket og dermed forskyves litt. Det var uansett vanskelig å få til noen god kurveskifting i hele temperaturintervallet, men mellom  $-80^{\circ}\text{C}$  og  $-54^{\circ}\text{C}$  kunne dette gjøres med konstanter  $C_1=6,6$  og  $C_2=203$  K (referansetemperatur:  $-70^{\circ}\text{C}$ ), se Figur 26 og Figur 27. Videre fikk man en god overensstemmelse med WLF-ligningen ved å skifte kurvene i temperaturområdet fra  $-8^{\circ}\text{C}$  til  $+20^{\circ}\text{C}$ , se Figur 28 og Figur 29. Da ble  $C_1=6,6$  og  $C_2=203$  K (referansetemperatur:  $+8^{\circ}\text{C}$ ).



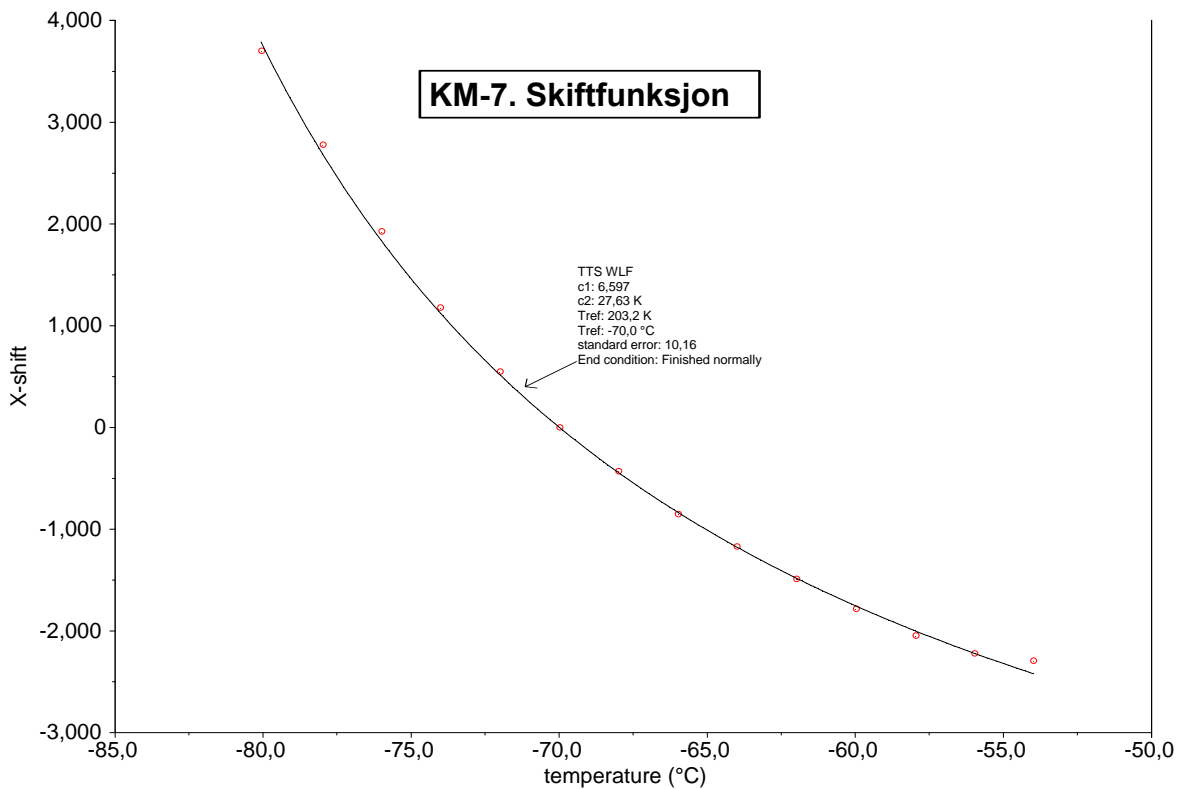
Figur 24. Multifrekvensopptak av KM-7. Frekvenser (fra venstre til høyre på figuren): 0,1-0,3-1-3-10-30-100 Hz



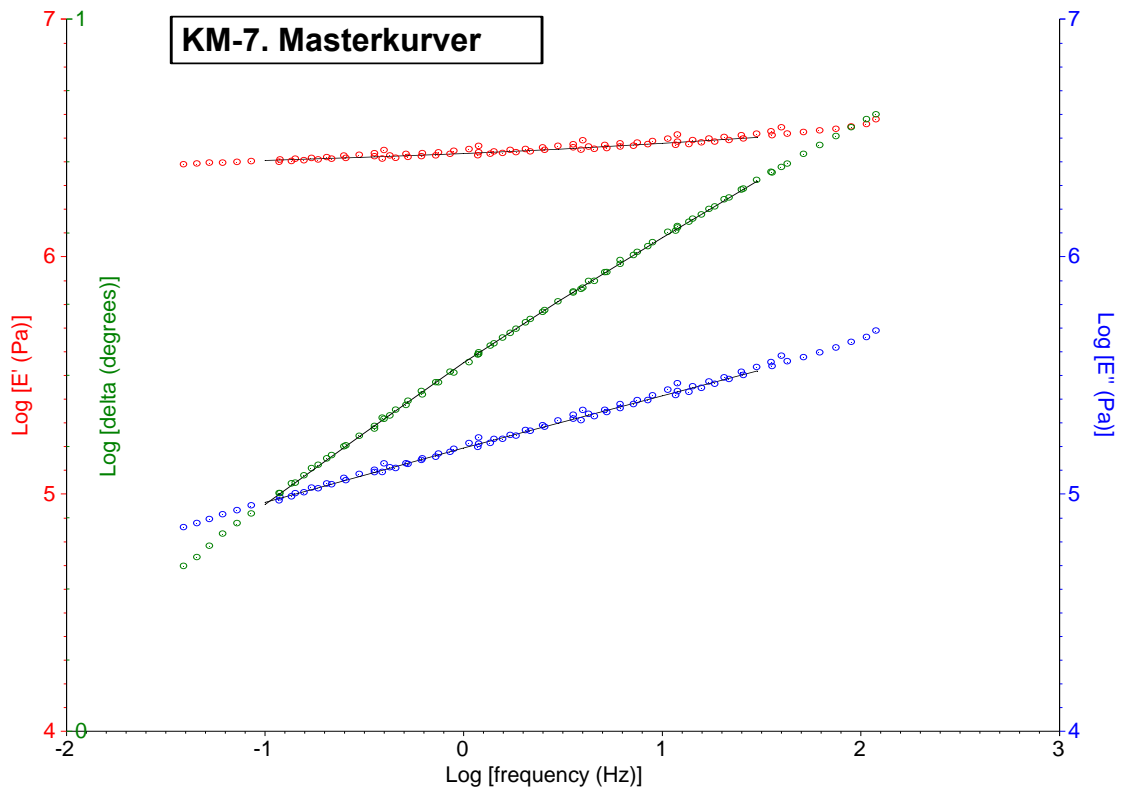
Figur 25. Masterkurver for KM-7 basert på lagringsmodul i temperaturintervallet  $[-80^{\circ}\text{C}, +20^{\circ}\text{C}]$ .  $T_{ref}: -70^{\circ}\text{C}$ . Forklaring av aksene: Se figurtekst for Figur 22.



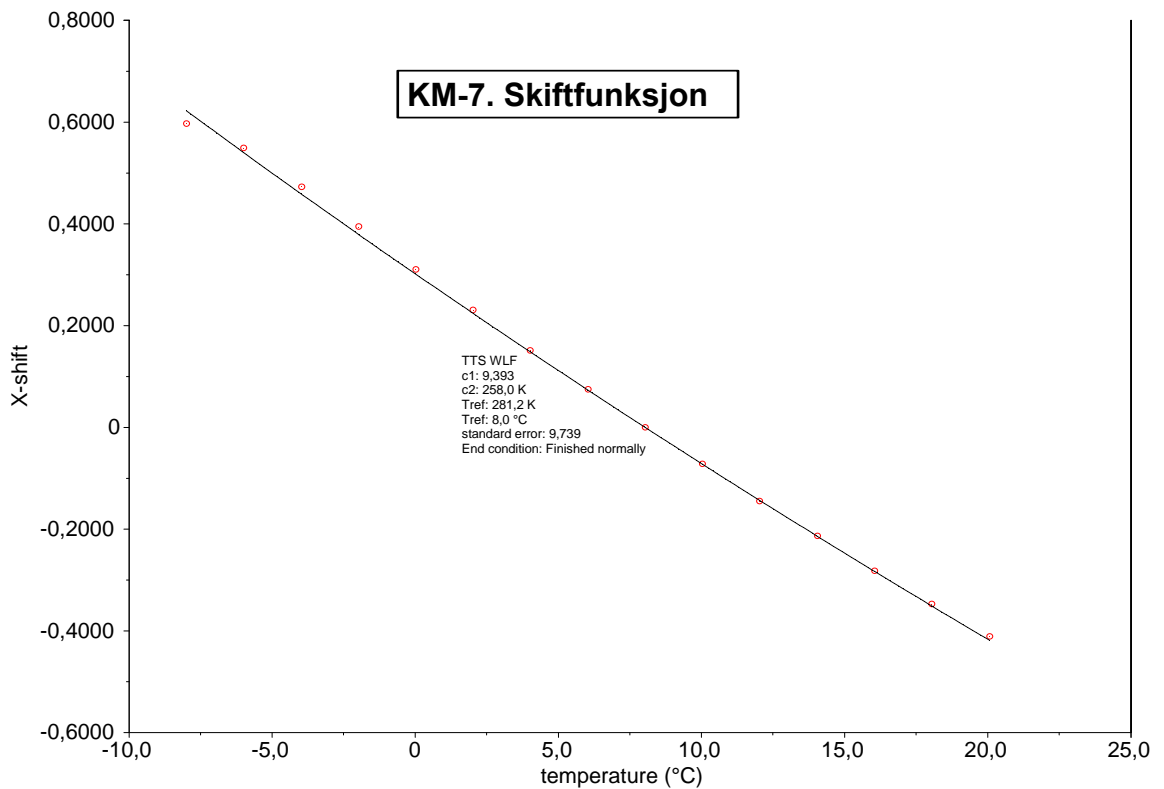
Figur 26. Masterkurver for KM-7 basert på lagringsmodul i temperaturintervallet  $[-80^{\circ}\text{C}, -54^{\circ}\text{C}]$ .  $T_{ref}$ :  $-70^{\circ}\text{C}$ . Forklaring av aksene: Se figurtekst for Figur 22.



Figur 27. Skiftfunksjon (X-shift) for KM-7 basert på lagringsmodul i temperaturintervallet  $[-80^{\circ}\text{C}, +54^{\circ}\text{C}]$ .  $T_{ref}$ :  $-70^{\circ}\text{C}$ .



Figur 28. Masterkurver for KM-7 basert på lagringsmodul i temperaturintervallet  $[-8^{\circ}\text{C}, +20^{\circ}\text{C}]$ .  $T_{ref}$ :  $+8^{\circ}\text{C}$ . Forklaring av aksene: Se figurtekst for Figur 22.



Figur 29. Skiftfunksjon (X-shift) for KM-7 basert på lagringsmodul i temperaturintervallet  $[-8^{\circ}\text{C}, +20^{\circ}\text{C}]$ .  $T_{ref}$ :  $+8^{\circ}\text{C}$ .

### 3.5 TGA målinger

#### 3.5.1 Referansemålinger av rene stoffer

Det er viktig å kjenne til enkeltstoffenes termogravimetrisk oppførsel for å kunne si noe om polymerblandingene. TGA-forsøk av prepolymerer, myknere og herderen DN3200 er derfor vist i Tabell 13; for termogrammer henvises det til Appendiks A.12. De fleste av disse stoffene ble kjørt med en konstant oppvarmingshastighet på 10°C/min, da man i første rekke var ute etter å studere forskjeller i termisk stabilitet. Man ser at den minst termisk stabile forbindelsen var TMETN. Den dekomponerte fullstendig rett over 170°C, mens den andre mykneren som ble benyttet i noen av polymerblandingene (BDNPA/F) dekomponerte ved ca 230°C. Like ved eller rett over denne temperaturen undergikk GAP og DN3200 vekttap, men her var det ikke snakk om noen fullstendig dekomponering. Det ene GAP-forsøket (med størst innveid prøvemengde) ga imidlertid et relativt stort vekttap i løpet av temperaturøkningen opp til 300°C, men selv her var det fortsatt en del igjen av prøven etter endt forsøk. Dette residuet er i stor grad karbonrike restprodukter som det kreves høy temperatur og oksygen for å dekomponere fullstendig. HTPE dekomponerte først ved temperaturer godt over 300°C, selv om disse forsøkene ble foretatt i henhold til målemetoden utviklet i 3.3. En nær fullstendig dekomponering ble observert. Årsaken til at man har en forskjell mellom GAP og HTPE kan selvsagt ligge i at man gikk til en høyere temperatur i HTPE-forsøkene, men dette kan eventuelt undersøkes senere. Det som er nærliggende å anta er at GAP ved relativt moderate temperaturer vil undergå oppsplitting av azidgruppen, først og fremst til N<sub>2</sub> som alene vil utgjøre ca 28% på vektbasis. Det er mulig at restproduktet blir mer stabilt enn HTPE (mer temperaturbestandig).

Tabell 13. Termogravimetrisk analyse av enkeltkomponenter. *T* refererer seg til temperaturen for maksimum av den deriverte vektkurven. Vekttapet er i det angitte måleområde for hver prøve

Forbindelse	Innveid mengde (mg)	$\beta$ (°C/min)	Måleområde (°C)	T (°C)	Vekttap (%)
GAP	2,8	10	25-300	236	91
GAP	0,8	10	25-300	247	46
HTPE	2,5	20 (Hi-Res)	25-400	333	99
HTPE	2,4	20 (Hi-Res)	25-400	330	98
BDNPA/F	2,5	10	25-300	237	100
BDNPA/F	1,0	10	25-300	229	99
TMETN	2,4	10	25-250	175	99
TMETN	0,9	10	25-250	171	98
DN3200	2,9	10	50-300	237	57

#### 3.5.2 Målinger av polymerprøver

Da Hi-Res™ med maksimal oppvarmingstemperatur 20°C/min på oppløsning 5.0 ble funnet å være en god metode til å bestemme dekomponeringstemperaturer (se 3.3), ble denne benyttet for de resterende prøvene. Det ble funnet at det holdt å kjøre de GAP-baserte polymermatrisene opp til 300°C, mens HTPE-baserte polymerer måtte varmes opp til 400°C for å få sett hele dekomponeringsforløpet. For KM-7, -8 og -9 var det ikke nødvendig å starte på 25°C, siden de ikke inneholdt mykner. Intervallet fra 200°C til 400°C ble derfor valgt for disse tre prøvene.

Resultater er vist i Tabell 14, mens termogrammer er lagt til Appendiks A.10. I tabellen står  $T_1$  og  $W_1$  for henholdsvis dekomponeringstemperatur og vekttap for myknerdelen av polymermatrisen, mens  $T_2$  og  $W_2$  er tilsvarende verdier for GAP- eller HTPE-fraksjonen.

Tabell 14. Termisk dekomponering av GAP- og HTPE-baserte polymermatriser.

Prøve	Prepolymer	Mykner (vekt% i parentes)	T <sub>1</sub> (°C) <sup>(1)</sup>	W <sub>1</sub> (%)	T <sub>2</sub> (°C) <sup>(1)</sup>	W <sub>2</sub> (%)
KM-1	GAP	Ingen			213 (213)	34
KM-2	GAP	BDNPA/F (25)	178 (163)	31	215 (212)	23
KM-3	GAP	BDNPA/F (50)	172 (161)	50	217 (216)	17
KM-4	GAP	Ingen			213 (212)	36
KM-5	GAP	TMETN (25)	132 (121)	23	213 (212)	28
KM-6	GAP	TMETN (50)	126 (118)	50	217 (215)	18
KM-7	HTPE	Ingen			344 (337)	98
KM-8	HTPE	Ingen			343 (336)	100
KM-9	HTPE	Ingen			347 (337)	97
KM-10	HTPE	BDNPA/F (25)	174 (169)	27	351 (344)	69
KM-11	HTPE	BDNPA/F (50)	169 (166)	51	356 (350)	46
KM-12	HTPE	TMETN (25)	128 (119)	26	350 (337)	71
KM-13	HTPE	TMETN (50)	124 (117)	49	354 (343)	48
KM-14	GAP+HTPE	Ingen	223 (221)	20	363 (351)	58
KM-16	HTPE	BDNPA/F (49)	169 (159)	50	355 (343)	46

<sup>(1)</sup> = Temperaturen for maksimum av den deriverte vektkurven. Temperatur for onset i parentes.

Det var en gjennomgående trend at mens HTPE-prøvene hadde opp mot 100% vekttap i måleområdet, var dette ikke tilfelle for GAP-prøvene. Det ser man spesielt godt for KM-1 og KM-4, der under 40% dekomponerte. Dette må legges til grunn når GAP-prøvene med mykner analyseres, for vi ser at vekttap som skyldes dekomponering av mykner (W<sub>1</sub> i Tabell 14), stemmer ganske godt med blandingsforholdet. Det ser således ikke ut som om mykneren påvirker vekttap av GAP.

Det så heller ikke ut som om mykneren hadde betydning for dekomponeringstemperaturen av herdet GAP eller herdet HTPE, men ved å øke myknermengden fra 25 til 50% sank dekomponeringstemperaturen av mykneren med noen få grader. I tråd med resultatene fra Tabell 13 var TMETN-prøver mindre termisk stabile enn BDNPA/F-prøver. Dekomponeringstemperaturene vist i Tabell 13 kan ikke uten videre sammenlignes med temperaturene i Tabell 14, da de rene myknerne ble undersøkt under andre betingelser enn polymermatrisene.

## 4 KONKLUSJON

### 4.1 Fremstilling av polymermatriser

Samtlige prøver herdet tilfredsstillende, bortsett fra en prøve der kun difunksjonelle reaktanter (diol og diisocyanat) var tilsatt. I dette tilfellet ble det ikke dannet kryssbindinger. Behovet for trifunksjonalitet ble vist da en blanding av diol, diisocyanat og triisocyanat herdet.

Der FTIR ble benyttet for å studere herdingshastigheten (HTPE-prøver) ble det funnet at herdingshastigheten var høyere i en prøve med mykner enn i en tilsvarende uten. Dette kan skyldes forskjeller i diffusjonshastighet, men det ble også observert kinetikkforskjeller mellom prøvene. Det er mulig bireaksjoner, f.eks. mellom isocyanat og vann fra luft, spiller en rolle. FTIR-målingene antydte at dette kan være tilfelle, men forsøksmaterialet er ikke omfattende nok til å trekke ytterligere konklusjoner på dette området.

Som ventet førte økende mengde mykner til at herdet polymermatrise ble mykere. Mykneren TMETN hadde større effekt enn BDNPA/F. Det ble også funnet at økt herdermengde ga hardere prøver som en følge av at polymernetverket blir tettere (mer kryssbundet struktur). Generelt var HTPE-prøver hardere enn GAP-prøver, mens en blandingsprøve GAP/HTPE hadde hardhet nærmere HTPE- enn GAP-basert polymermatrise. Det ble antydte at polymermatriser som inneholder både HTPE og GAP vil kunne ha meget gode mekaniske egenskaper også på andre områder.

### 4.2 Metodeutvikling

For termogravimetrisk analyse ble det funnet at massen på polymerer ikke bør være større enn 2-3 mg for å få et reproducerbart og nøyaktig vekttap, men at den heller ikke bør være mye mindre enn 1 mg, siden dette skaper unøyaktigheter i innveilingen av prøve. For oppvarmingshastighetens del ga 1°C/min gode resultater, men forsøks tiden var forholdsvis lang. 0,1°C/min er heller ikke å anbefale, da uønskede reaksjoner her begynte å spille inn i forholdsvis stor grad, i tillegg til en uforholdsmessig lang forsøks tid. Hi-Res™ forsøk hadde man derimot gode erfaringer med; her ble en god separasjon av ulike vekttap under forsøket oppnådd på forholdsvis kort forsøks tid. For polymermatriser av typen brukt i disse forsøkene anbefales en oppløsning på minst 5.0, ellers vil dekomponeringene bli eksplosive. I tillegg til å bestemme egnede forøksparametere ble det også foretatt en demonstrasjon av hvordan TGA kan benyttes til å bestemme kinetiske data vedrørende termisk stabilitet.

Når det gjelder dynamisk mekanisk analyse ble det funnet at snittet av målinger foretatt under nedkjøling og oppvarming (0,3°C/min) lå veldig nært opptil resultatene fra de mest nøyaktige målingene av glasstransisjonspunkt, som igjen må antas å ligge forholdsvis nær ”korrekte” verdier foretatt ved meget lav oppvarmingshastighet (0,1°C/min). Enkelte eksperimenter med høyere hastigheter (1°C/min) ga forøvrig like snittverdier (nedkjøling og oppvarming) som ved 0,3°C/min. Det kan derfor tenkes at det er ytterligere potensial å hente med hensyn til bruk av både tid og flytende nitrogen.

### 4.3 Termanalyse ved TGA og DMA

Termogravimetrisk analyse på de 15 prøvene, viste at massetapet under forsøkene sammenfalt godt med de prosentvise andelene av de ulike stoffene prøvene består av. Et unntak var GAP, som bare dekomponerte delvis under forsøkene. I polymermatrisene dekomponerte de enkelte komponentene slik under forsøksbetingelsene utviklet i dette arbeidet: TMETN rundt 130°C, BDNPA/F ca. på 170°C, GAP rundt 215°C, og HTPE oppe på 350°C. En usikkerhet på i alle fall 3-4°C må legges til grunn. Det så ikke ut som om mykneren hadde noen betydning for dekomponering av herdet GAP eller HTPE.

DMA-forsøkene viste at herdet GAP uten mykner hadde  $T_g$  på ca  $-45^\circ\text{C}$ , mens tilsvarende HTPE-matrise lå rundt  $-80^\circ\text{C}$ . En 50/50 blanding av GAP/HTPE hadde en  $T_g$ -verdi midt i mellom den for de enkelte stoffene. Dette er interessant, for en slik verdi vil tilfredsstillende krav til  $T_g$  i alle typer rakettmotorer, noe GAP-baserte polymermatriser ikke uten videre vil.

Det så ikke ut som om bruk av IPDI, DN3200 eller en kombinasjon av disse herderne hadde betydning for resultatet. Derimot fant man at ulike myknere spiller inn på forskjellig vis. Prøver med mykneren TMETN har generelt noe lavere glasstransisjonspunkt enn prøver med BDNPA/F. Bruk av begge myknerne har også forskjellig effekt på de to typene prepolymere; prøver med GAP får redusert  $T_g$ -punktet med 10-15°C der prøver med HTPE får hevet det tilsvarende når prøvene er tilsatt 50 % mykner. Dette skyldes at myknernes  $T_g$ -punkter ligger mellom prepolymereenes. Det ble forsøkt å tilpasse disse resultatene med modeller fra litteraturen, men antall punkter på hver kurve var for lite for å avgjøre om tilpasningen var god.

Skifting av DMA-kurver var vellykket for en polymermatrise basert på GAP, og masterkurve kunne konstrueres i et stort temperaturområde. For HTPE-basert polymer gikk ikke kurveskiftingen like bra, men masterkurver kunne beregnes i et mer begrenset temperaturområde for denne prøven.

## 5 FORSLAG TIL VIDERE ARBEID

Med hensyn til DMA kan det være ønskelig å få testet ut hvordan ulike innspenningsverktøy påvirker glasstransisjonstemperaturen. Det ble i innledningen foreslått, i tillegg til ”liten” dual cantilever (20 mm), å prøve med ”stor” dual cantilever (35 mm) og 3-punktsbøy, og det er vel også disse det er mest naturlig å gå i gang med ved en senere anledning.

DMA-metoden med både nedkjøling og oppvarming i samme forsøk ble testet ut med gode resultater. På serieforsøkene ble 0,3°C/min benyttet, men prøver med 1°C/min viste at snittet av disse fortsatt lå veldig nært opptil den ”rette” verdien. Det kan således være interessant å kjøre DMA etter denne metoden også med mer enn 1°C/min ned og opp, for å se om det er ytterligere besparelser å hente med hensyn til forbruk av tid og nitrogen.

For TGA så man at forsøkene med Hi-Res™ ga gode resultater, men tiden brukt til temperaturinnjustering mellom hvert forsøk i en serie tok fortsatt akkurat like lang tid som før, så her er det rom for å eksperimentere med ulike metodeinnstillinger.

Til slutt kan det tas med at det vil være interessant å gå videre med flere av resultatene i dette arbeidet. Bare to (av mange) eksempler nevnes her: Modeller som er foreslått vedrørende sammenhengen mellom myknermengde og  $T_g$  ville kunne sammenlignes bedre med målte verdier hvis prøveutvalget hadde vært større. Dessuten vil en nærmere studie av forskjeller på masterkurver basert på GAP- og HTPE-matriser også være av interesse.



## Litteratur

- (1) N. Wingborg og C. Eldsäter (2002): 2,2-Dinitro-1,3-Bis-Nitrooxy-Propane (NPN): A New Energetic Plasticiser, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 27, 314-319.
- (2) STANAG 4540. Explosives. Procedures for Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and Determination of Glass Transition Temperature.
- (3) TA Instruments (1997): TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer Operator's Manual, Appendix D.
- (4) C. J. Leach et al (1998): Plasticisers in Energetic Materials Formulations – A UK Overview, 29th International Annual Conference of ICT.
- (5) R.J. Young (1983): Introduction to Polymers, Chapman and Hall, London/New York, 241-244.
- (6) H. E. Kissinger (1957): *Analyt. Chem.*, 29, 1702.
- (7) T. Ozawa (1970): *J. Therm. Anal.*, 2, 301.
- (8) ASTM E698 Thermal Stability.
- (9) E. Unneberg (2003): Upubliserte resultater fra DSC-målinger.
- (10) M.D. Cliff og A.V. Cunliffe (1999): Plasticised PolyGLYN Binders for Composite Energetic Materials, 30th Int. Ann. Conf. ICT, Karlsruhe, Tyskland, 85-1.
- (11) P. Bunyan, A. Cunliffe og P. Honey (1998): Plasticisers for new Energetic Binders, 29th Int. Ann. Conf. ICT, Karlsruhe, Tyskland, 86-1, samt referanser i denne.
- (12) G. Fox og S. Loshaek (1955): *J. Poly. Sci.*, 15, 371.
- (13) P.C. Painter og M.C. Coleman (1997): Fundamentals of Polymer Science. An Introductory Text, Technomic Publishing co., Lancaster, Pennsylvania, USA, 446.

## A APPENDIKS

### A.1 Onsettemperaturer for TGA metodeutvikling

Tabell 15. Dekomponeringstemperaturer. Temperaturene angir punktene der initialtangenten skjærer tangenten fra punktet der størst dekomponering/tid finner sted (vendepunktet) for de enkelte massefraksjonene. HR = Hi-Res™. For disse forsøkene betyr  $\beta = x / y$  at forsøket er kjørt med en maksimal oppvarmingshastighet på  $x$ , ved  $y$  oppløsning.  $w$  angir innveid mengde.

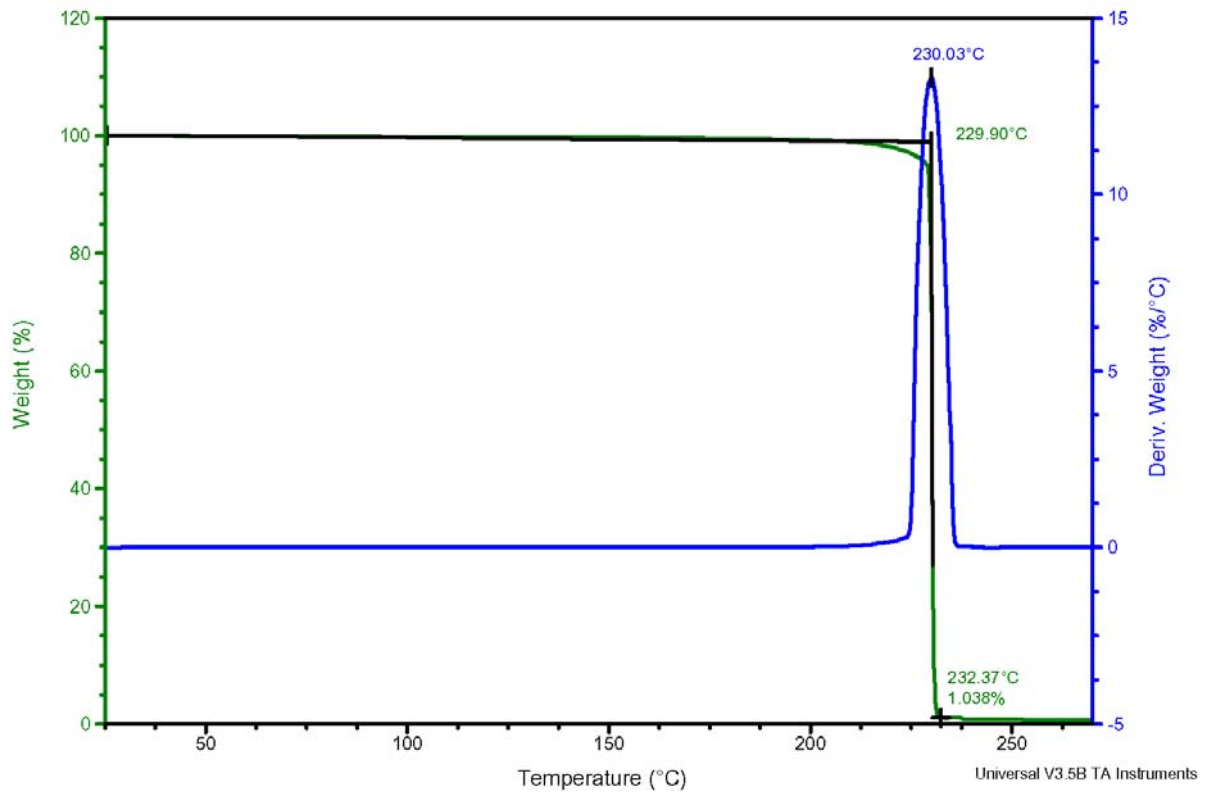
Onset												
Serie	$\beta$ [°C/min]	$w$ [mg]	T i onsepunktet [°C]									
			KM-1	KM-2		KM-3		KM-4	KM-5		KM-6	
006	10	1,0 ± 0,1	231	203	236	191	238	233	129	235	143	233
001	10	2,5 ± 0,2	230	220		222		228	145	230	156	239
004	10	3,7 ± 0,2	226	214		221		225	167	227	159	232
002	10	5,0 ± 0,3	224	212		210		225	166	228	162	233
002.1	10	5,0 ± 0,3	-	-		215		-	169	224	156	233
005	3	2,5 ± 0,2	226	181	223	183	225	225	119	220	127	221
003	1	2,5 ± 0,2	206	152	210	156	213	206	107	207	112	207
007	0,1	2,5 ± 0,1	179	-		-		-	-		-	
002 HR	30 / 5.0	2,5 ± 0,1	214	166	213	163	216	214	122	214	119	216
001 HR	20 / 5.0	2,5 ± 0,1	213	163	212	161	216	212	121	212	118	215

## A.2 TGA målinger – 2,5 mg / 10°C/min (serie 001)

Sample: KM-1  
Size: 2.5460 mg  
Method: N2\_50-300\_10

TGA

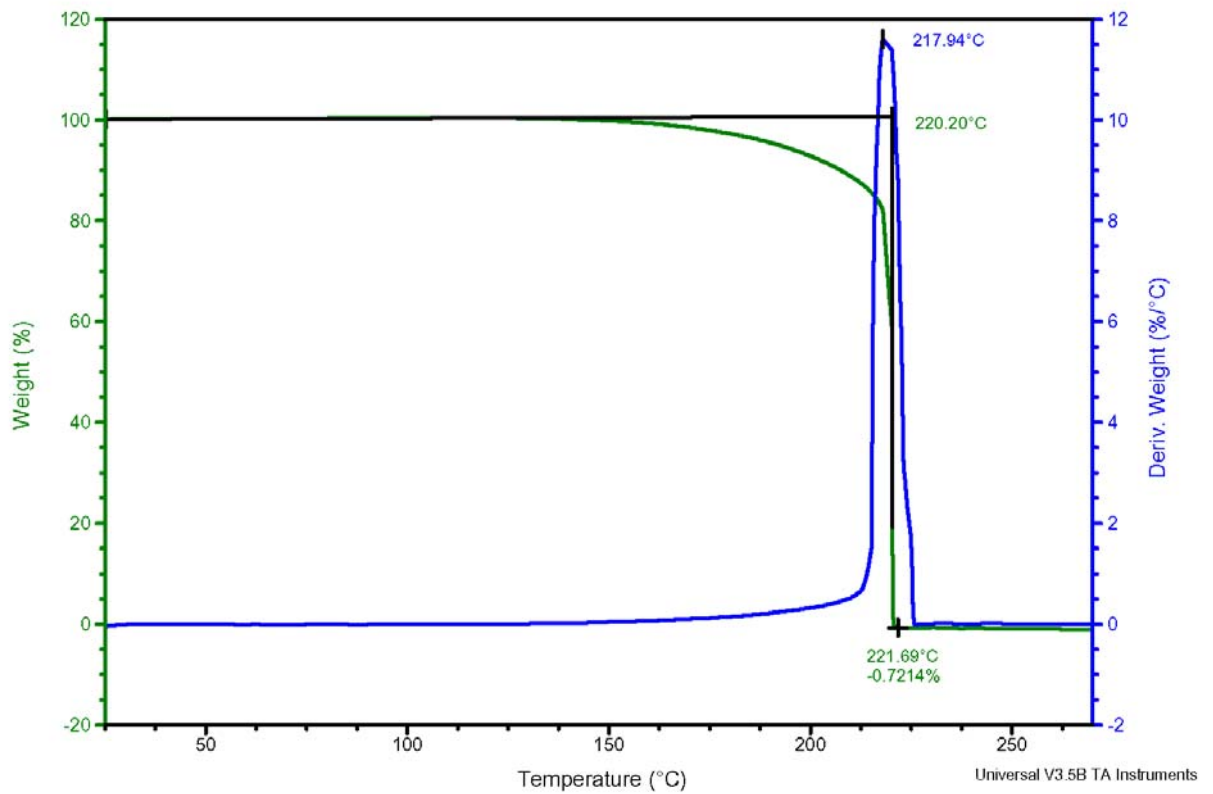
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-1-001.txt  
Operator: kmh  
Run Date: 10-Jun-03 15:24  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-2  
Size: 2.2840 mg  
Method: N2\_50-300\_10

TGA

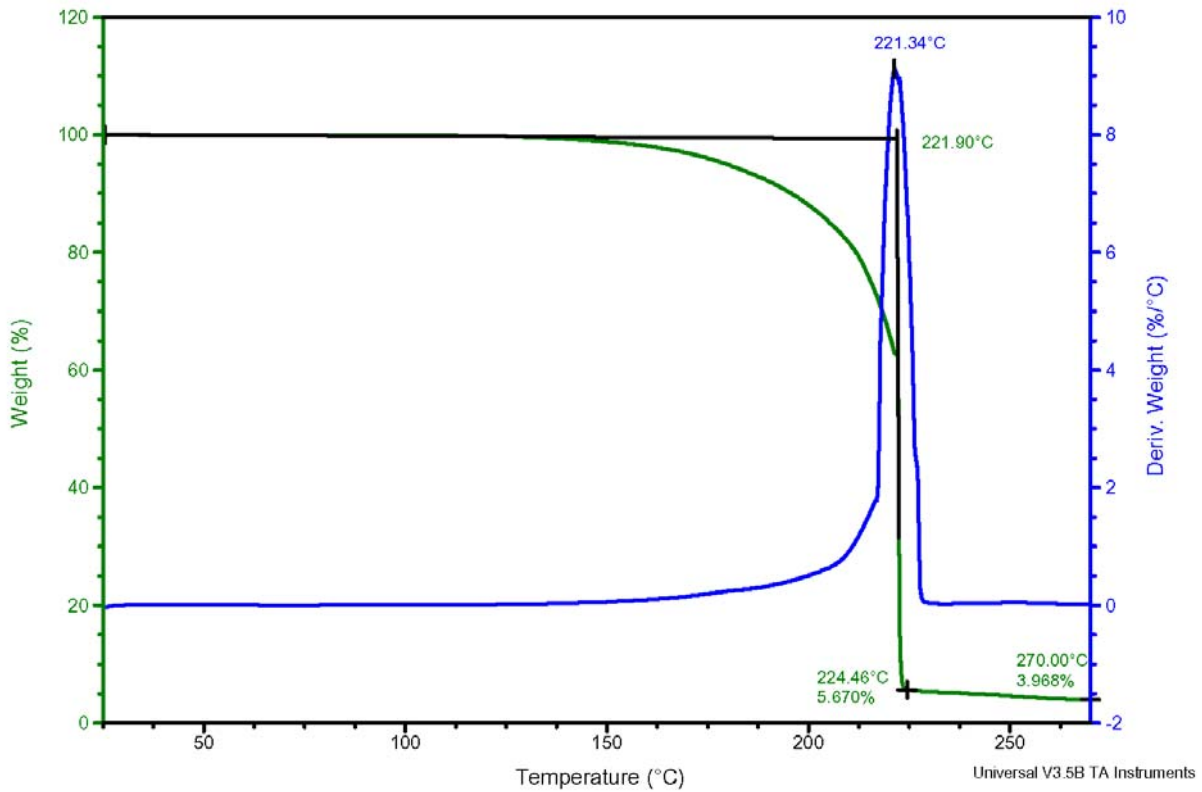
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-2-001.txt  
Operator: kmh  
Run Date: 13-Jun-03 09:29  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-3  
 Size: 2.4580 mg  
 Method: 25-300\_10 til serier

TGA

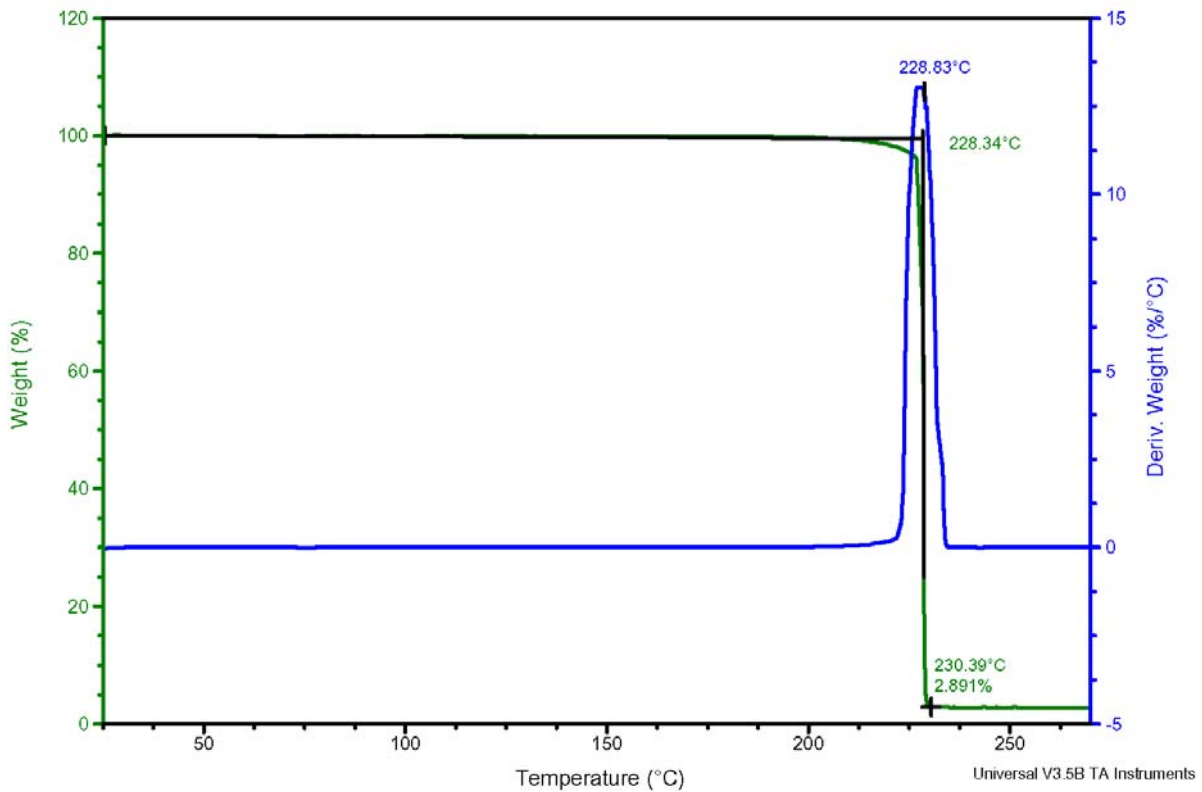
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-3-001.txt  
 Operator: kmh  
 Run Date: 16-Jun-03 10:55  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-4  
 Size: 2.6350 mg  
 Method: 25-300\_10 til serier

TGA

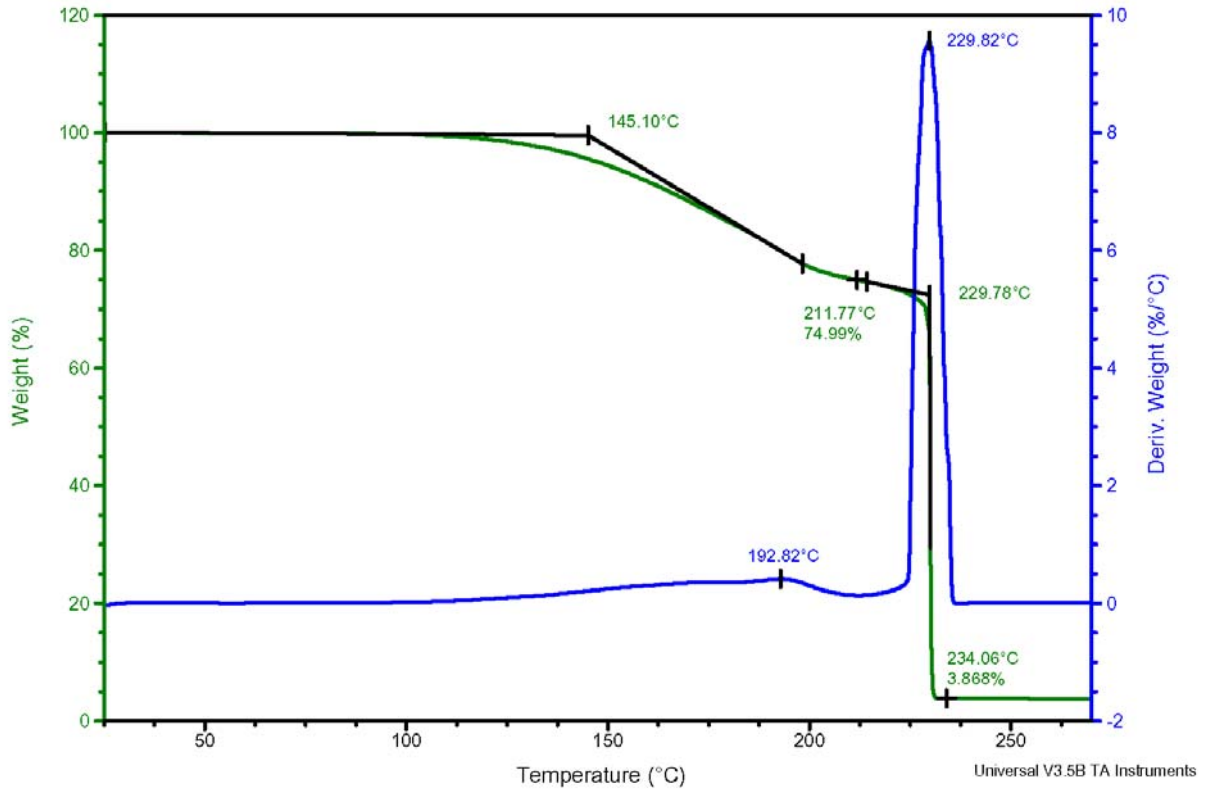
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-4-001.txt  
 Operator: kmh  
 Run Date: 16-Jun-03 12:31  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-5  
 Size: 2.1330 mg  
 Method: 25-300\_10 til serier

TGA

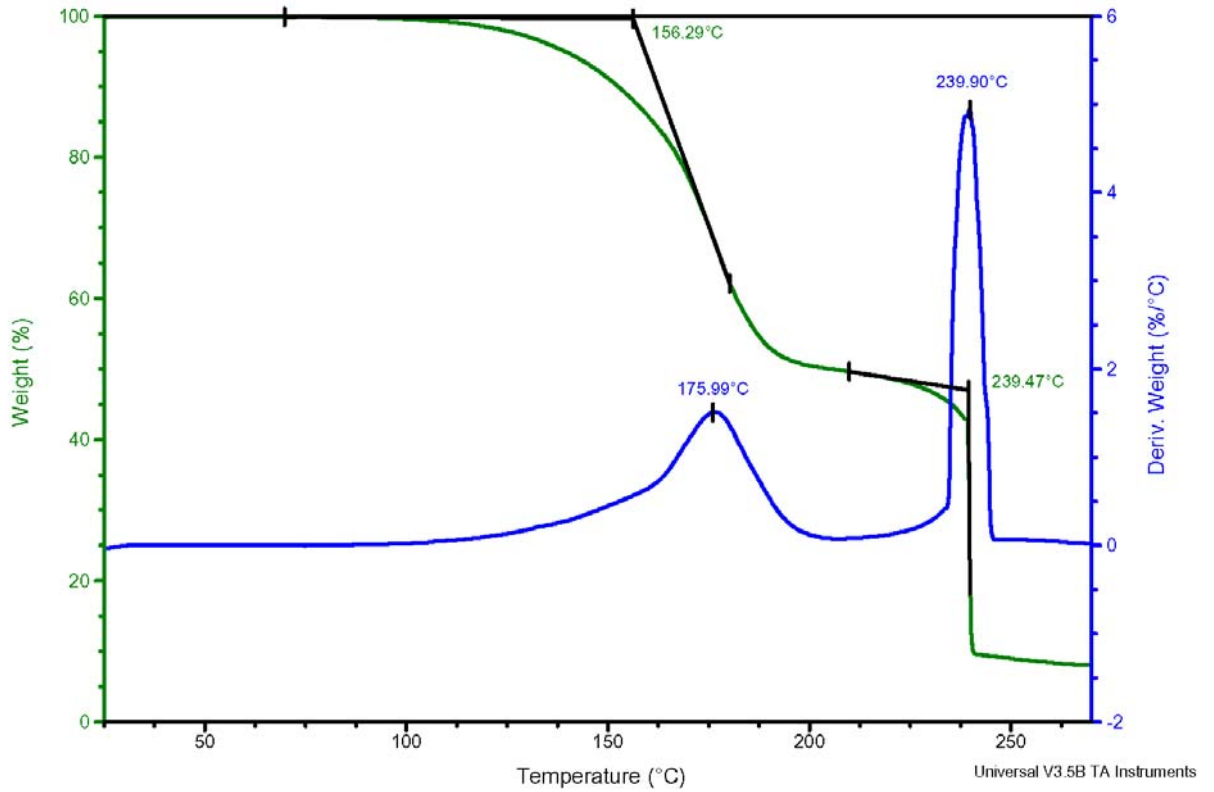
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-5-001.txt  
 Operator: kmh  
 Run Date: 16-Jun-03 14:06  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-6  
 Size: 2.5510 mg  
 Method: 25-300\_10 til serier

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-6.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 13-Jun-03 13:54  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A

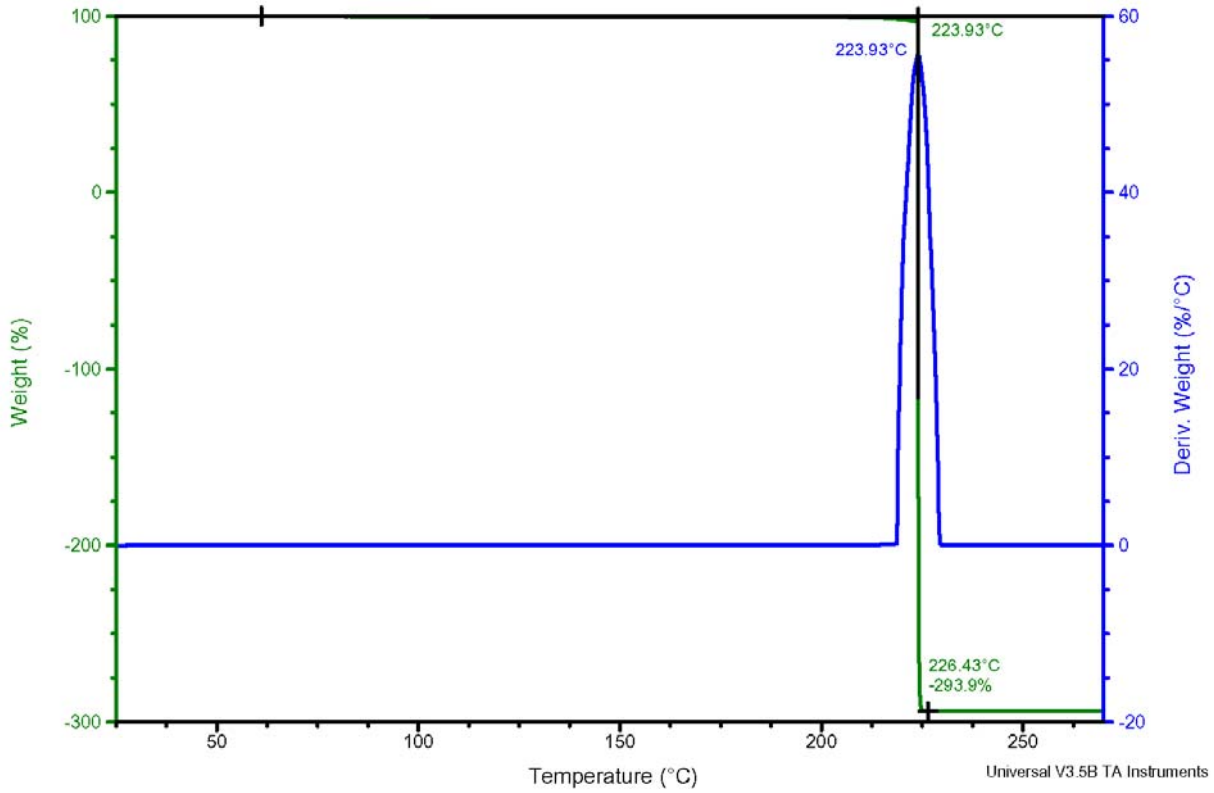


### A.3 TGA målinger – 5,0 mg / 10°C/min (serie 002)

Sample: KM-1  
Size: 5.1030 mg  
Method: 25-300\_10 til serier

TGA

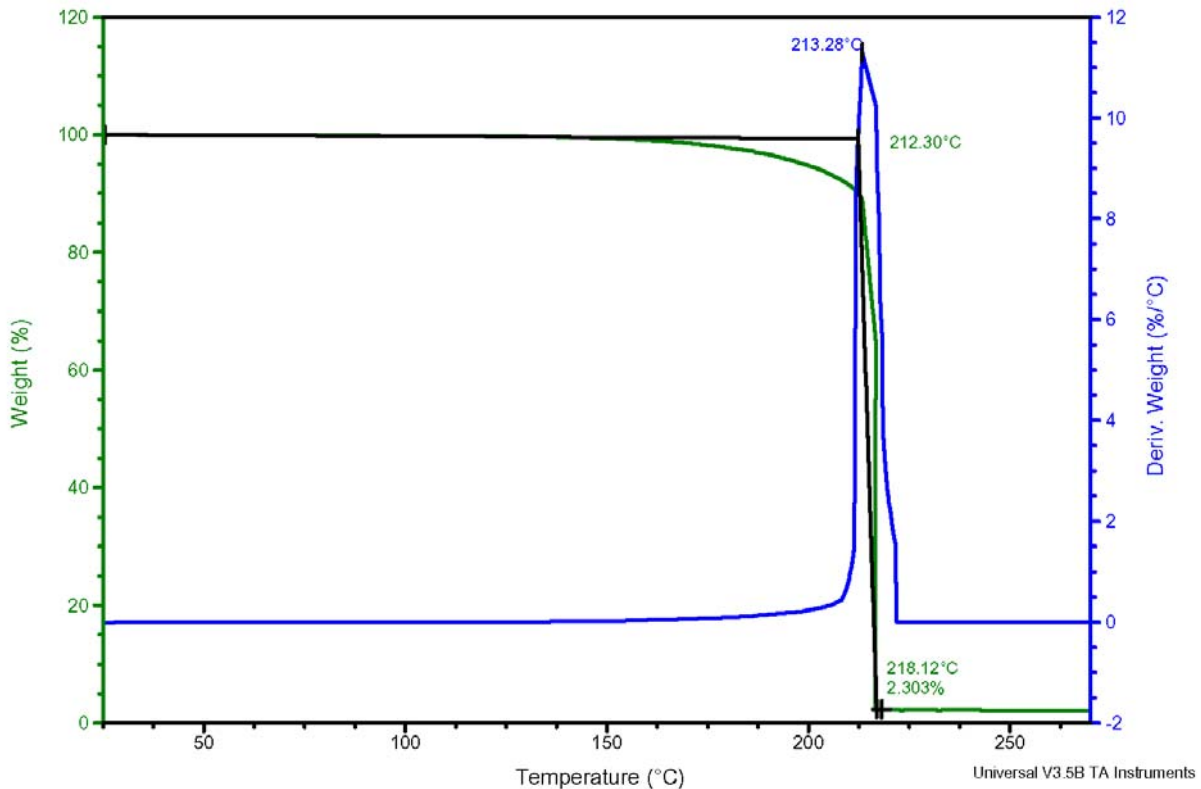
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-1.002  
Operator: kmh  
Run Date: 18-Jun-03 10:16  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-2  
Size: 5.0900 mg  
Method: 25-300\_10 til serier

TGA

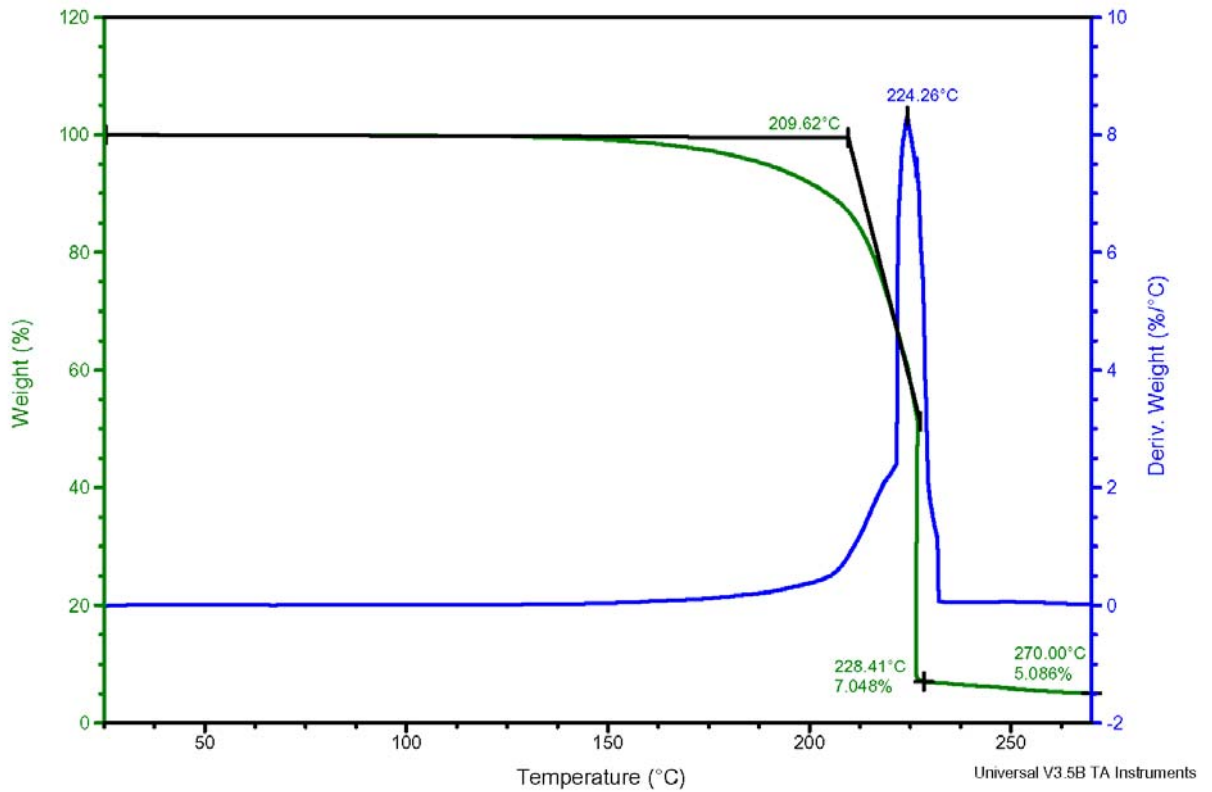
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-2-002.txt  
Operator: kmh  
Run Date: 18-Jun-03 13:01  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-3  
 Size: 4.9470 mg  
 Method: 25-300\_10 til serier

## TGA

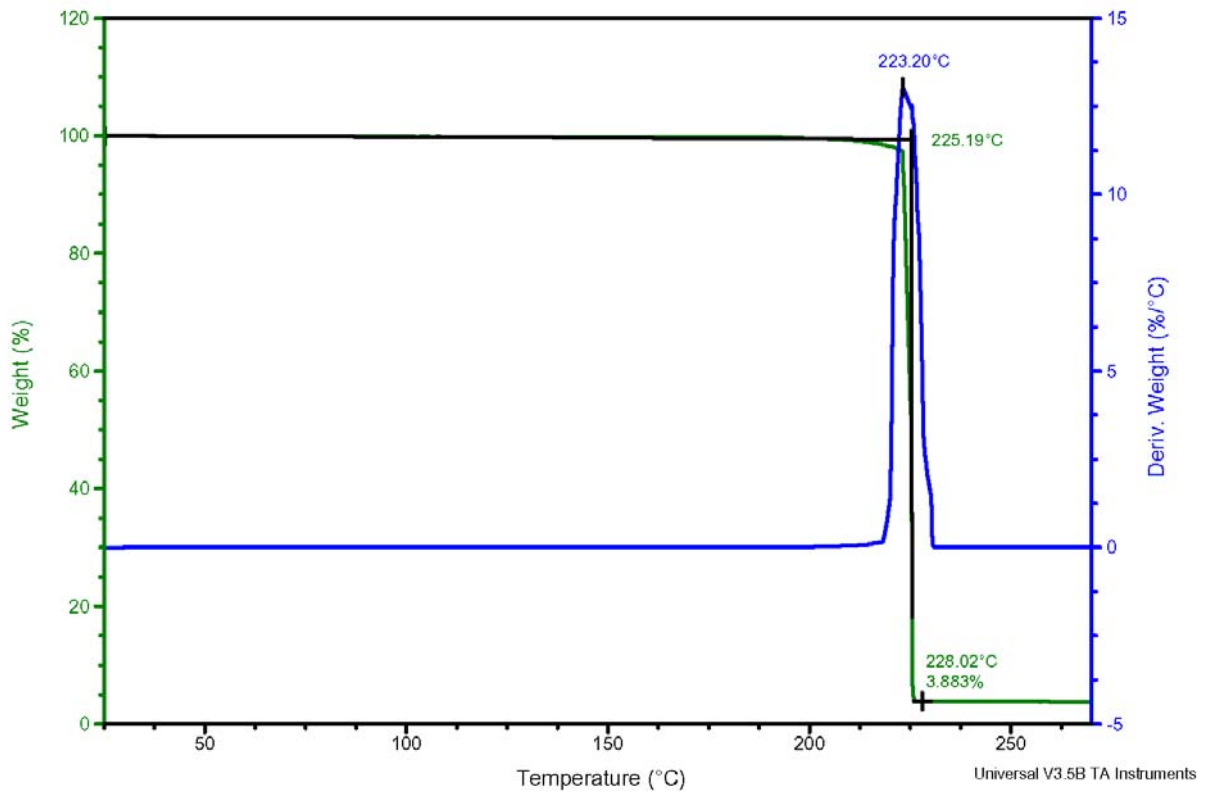
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-3-002.txt  
 Operator: kmh  
 Run Date: 18-Jun-03 14:34  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-4  
 Size: 5.3460 mg  
 Method: 25-300\_10 til serier

## TGA

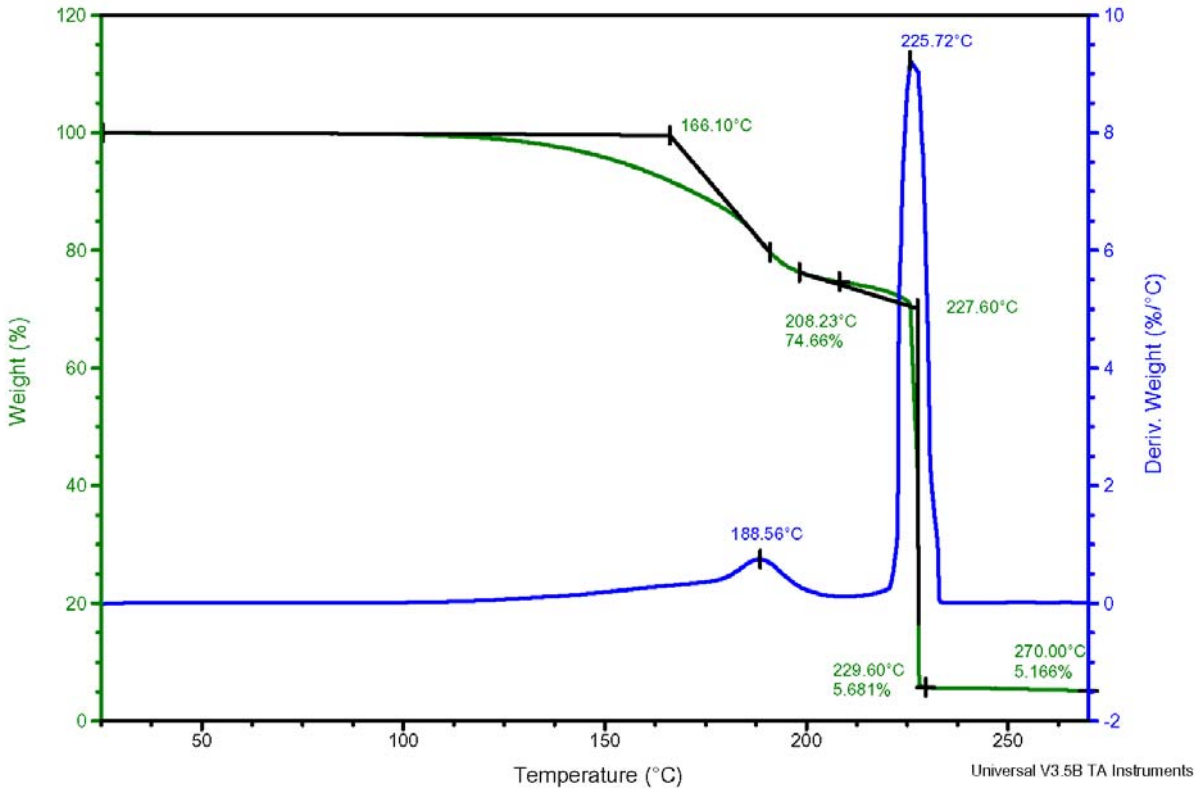
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-4-002.txt  
 Operator: kmh  
 Run Date: 18-Jun-03 16:10  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-5  
 Size: 4.6290 mg  
 Method: 25-300\_10 til serier

TGA

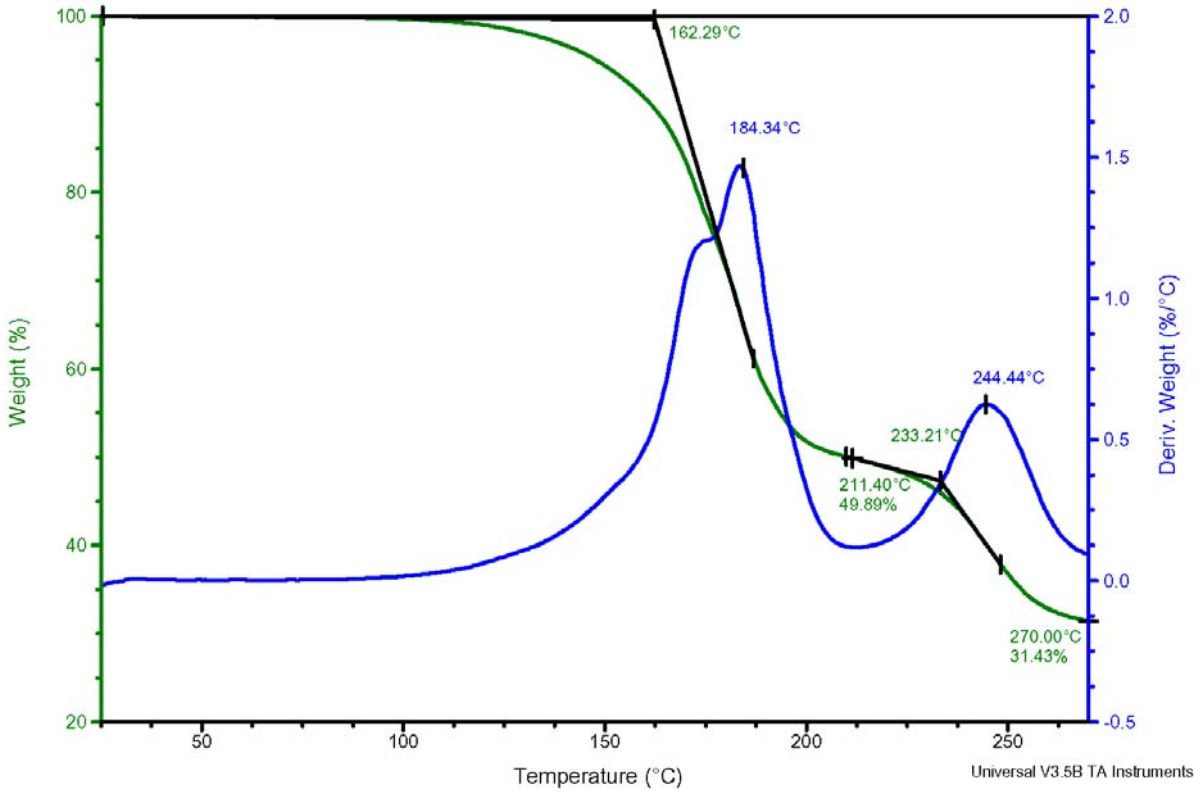
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-5-002.txt  
 Operator: kmh  
 Run Date: 18-Jun-03 17:45  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-6  
 Size: 5.3600 mg  
 Method: 25-300\_10 til serier

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-6.002  
 Operator: kmh  
 Run Date: 18-Jun-03 19:20  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



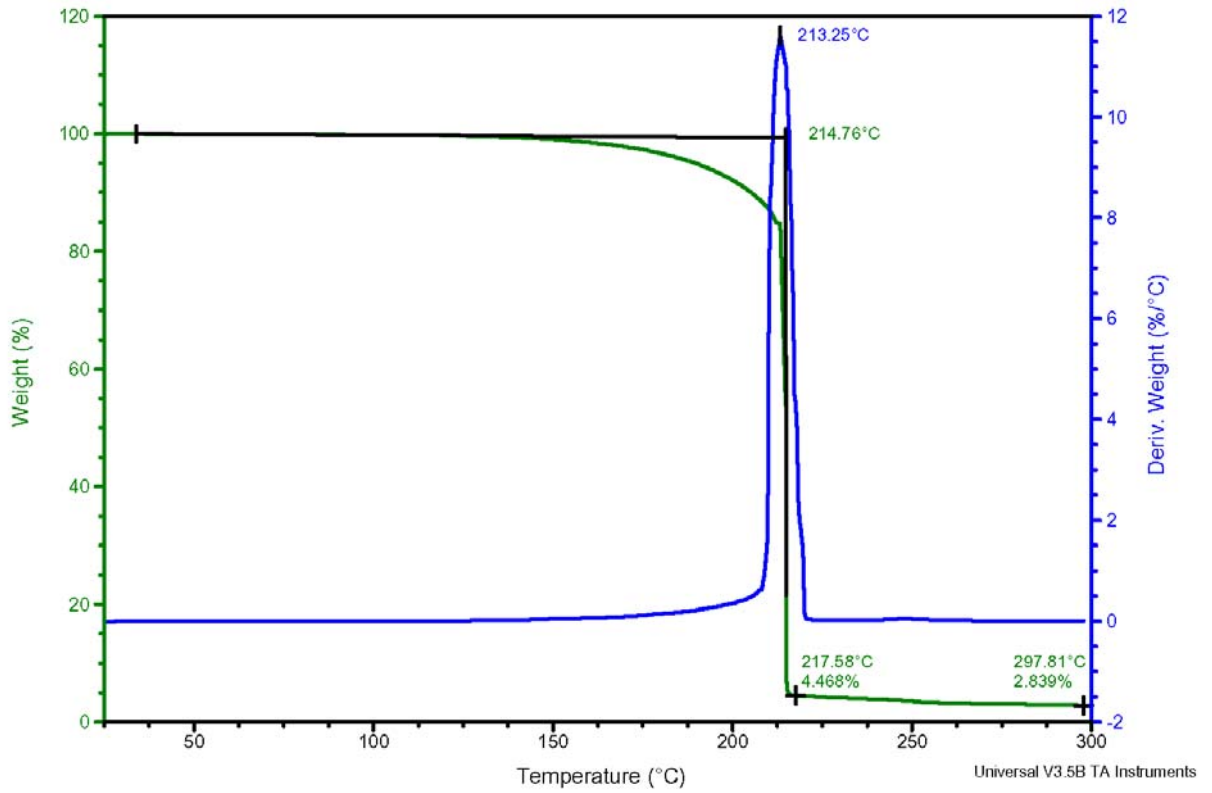


#### A.4 TGA målinger – 5,0 mg / 10°C/min (serie 002.1)

Sample: KM-3  
Size: 4.9110 mg  
Method: 25-300\_10 til serier

TGA

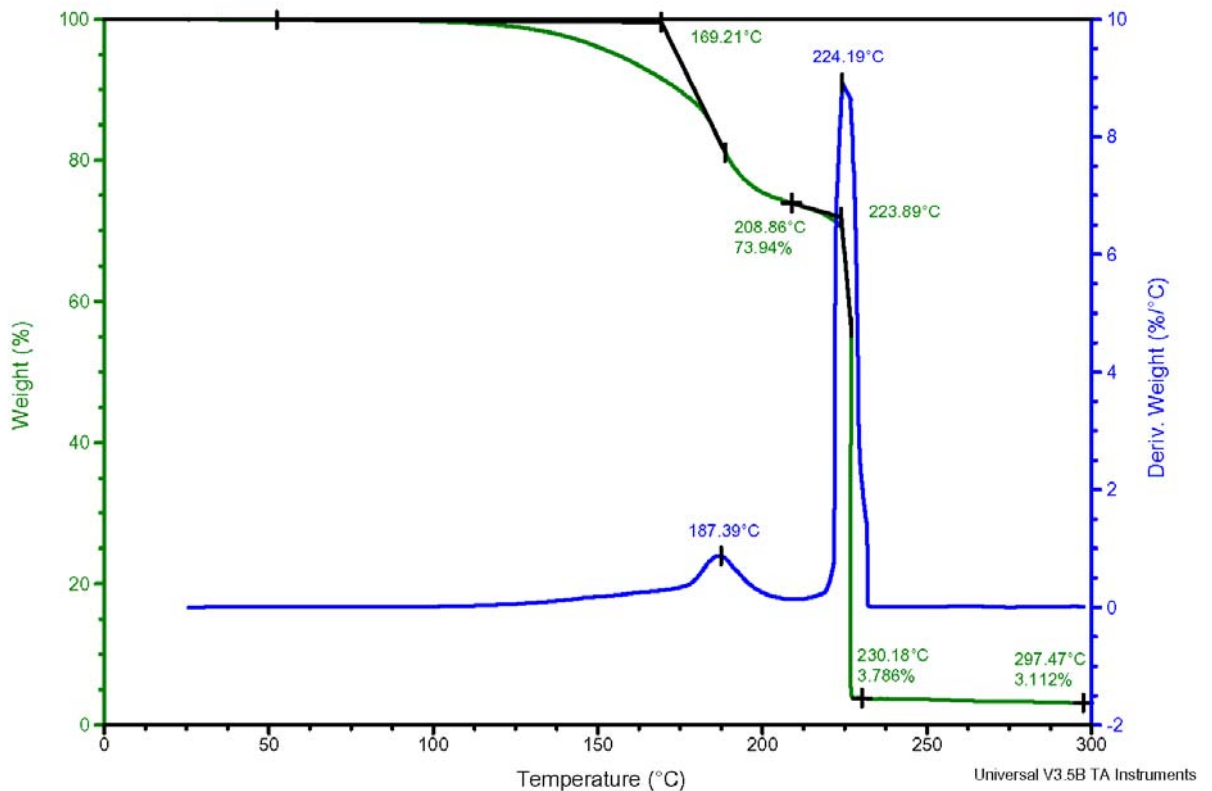
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-3-0021.txt  
Operator: kmh  
Run Date: 25-Jun-03 12:11  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-5  
Size: 5.0160 mg  
Method: 25-300\_10 til serier

TGA

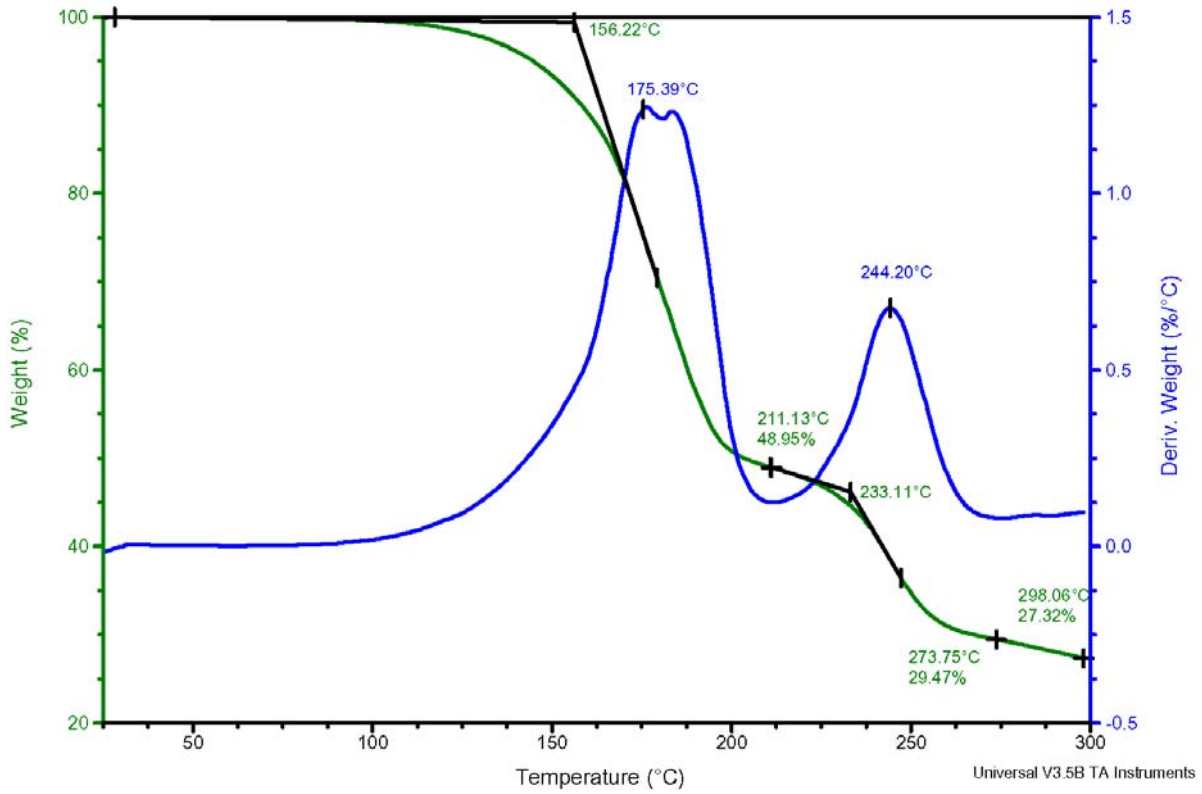
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-5-0021-1  
Operator: kmh  
Run Date: 25-Jun-03 15:24  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-6  
Size: 4.9340 mg  
Method: 25-300\_10 til serier

## TGA

File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-6.0021  
Operator: kmh  
Run Date: 25-Jun-03 16:56  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A

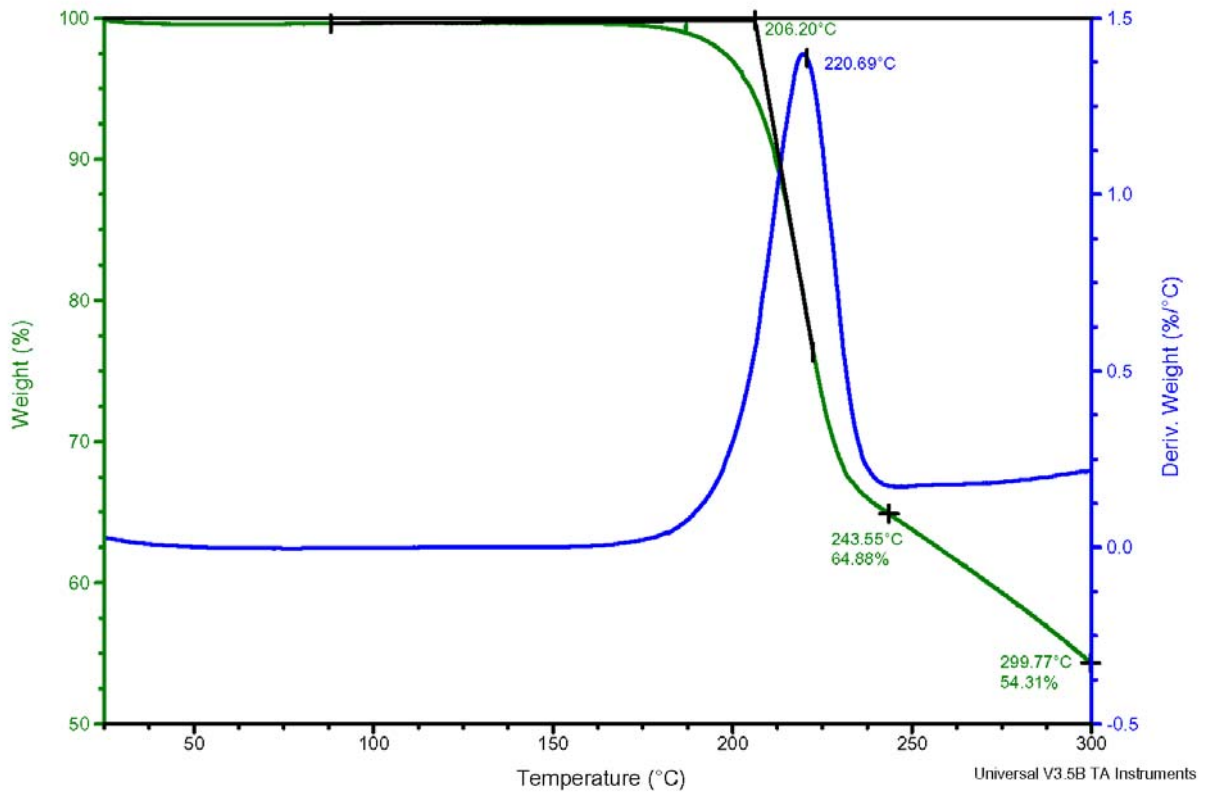


### A.5 TGA målinger – 2,5 mg / 1°C/min (serie 003)

Sample: KM-1  
Size: 2.5360 mg  
Method: 25-300\_1 til serier

TGA

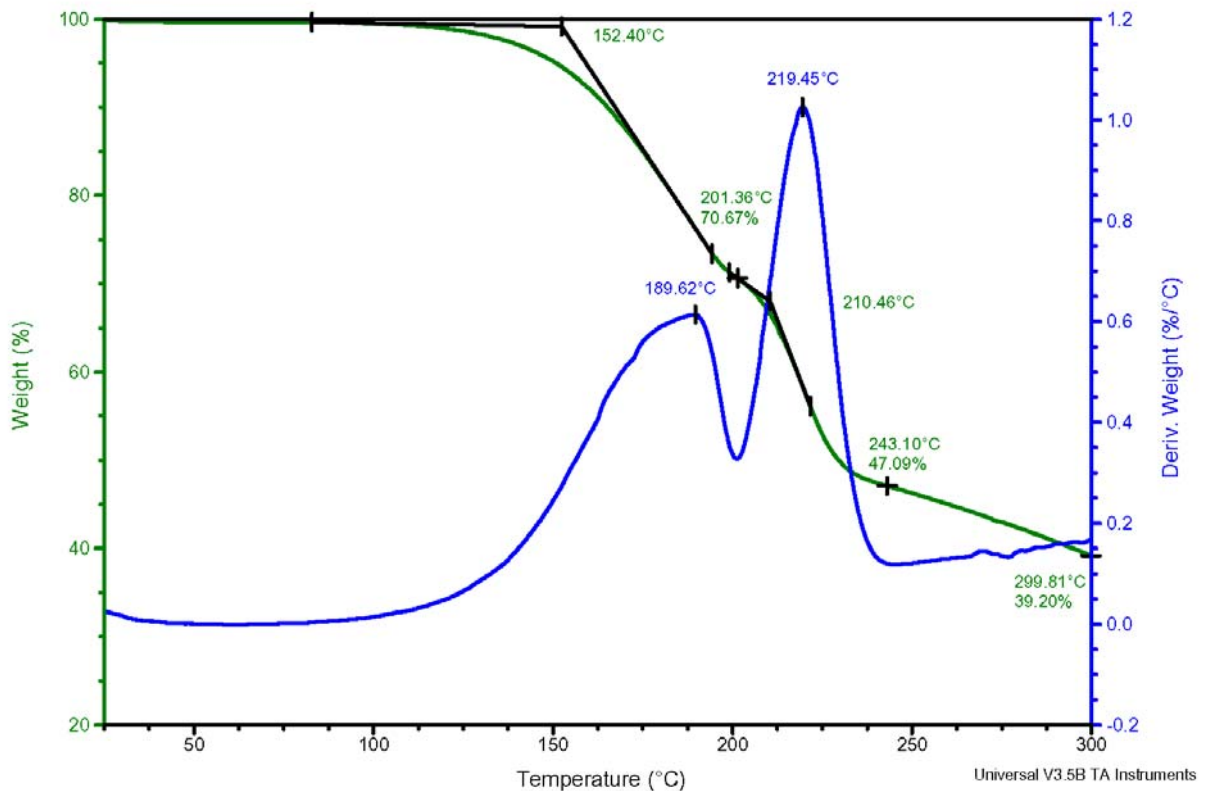
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-1.003  
Operator: kmh  
Run Date: 19-Jun-03 11:14  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-2  
Size: 2.5070 mg  
Method: 25-300\_1 til serier

TGA

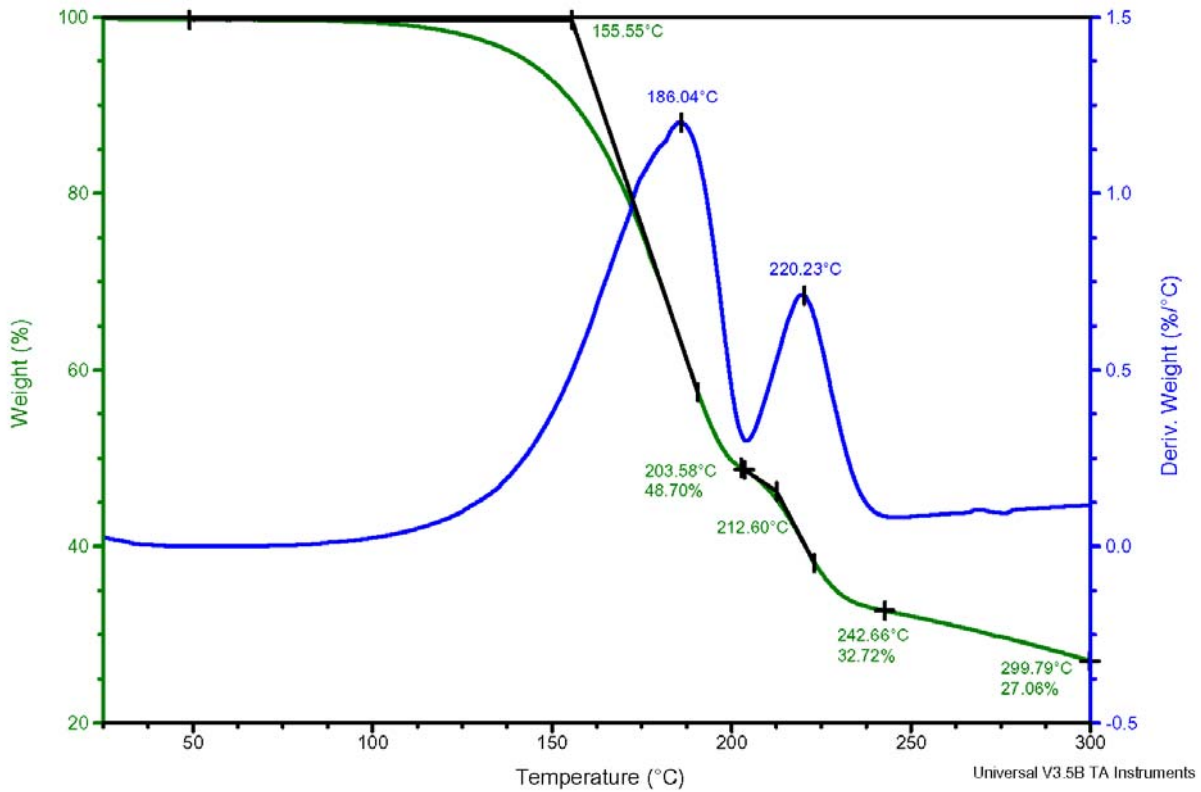
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-2.003  
Operator: kmh  
Run Date: 19-Jun-03 17:03  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-3  
Size: 2.6870 mg  
Method: 25-300\_1 til serier

## TGA

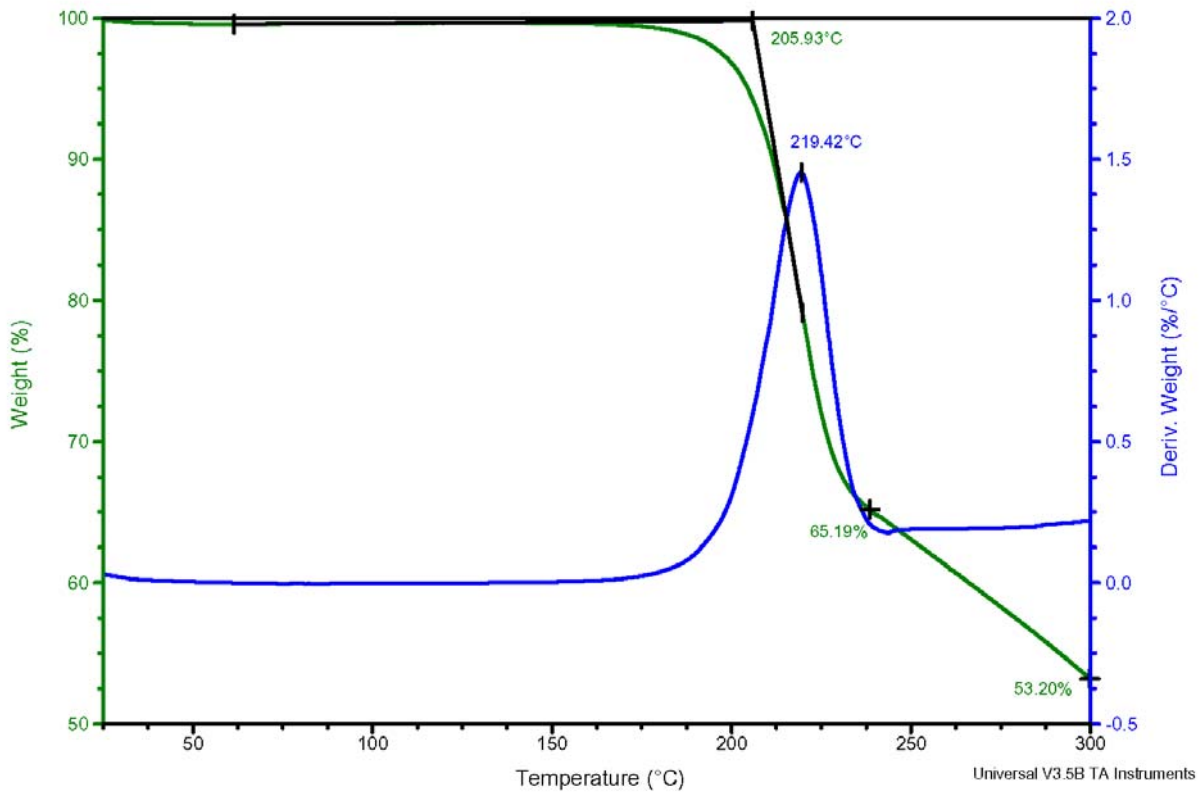
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-3.003  
Operator: kmh  
Run Date: 19-Jun-03 22:50  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-4  
Size: 2.5830 mg  
Method: 25-300\_1 til serier

## TGA

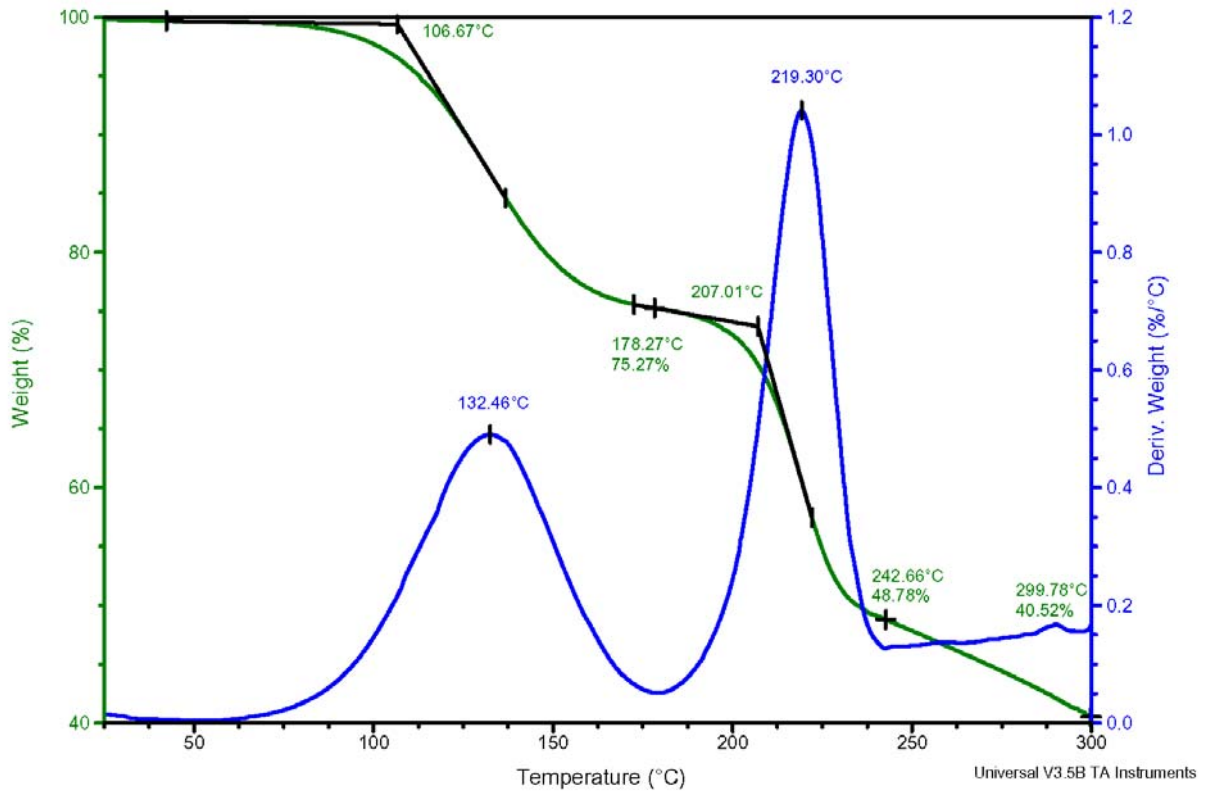
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-4.003  
Operator: kmh  
Run Date: 20-Jun-03 04:37  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-5  
 Size: 2.6450 mg  
 Method: 25-300\_1 til serier

TGA

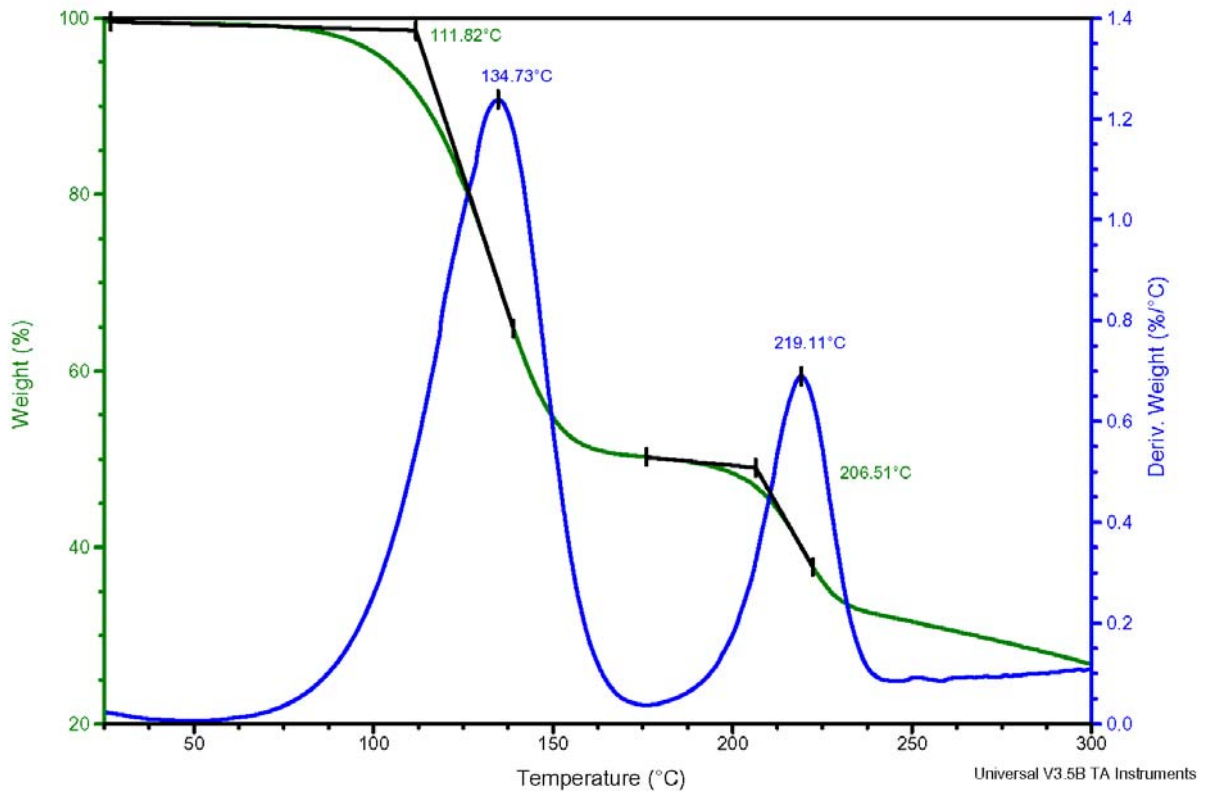
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-5.003  
 Operator: kmh  
 Run Date: 20-Jun-03 10:25  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-6  
 Size: 2.5470 mg  
 Method: 25-300\_1 til serier

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-6.003  
 Operator: kmh  
 Run Date: 20-Jun-03 16:02  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A

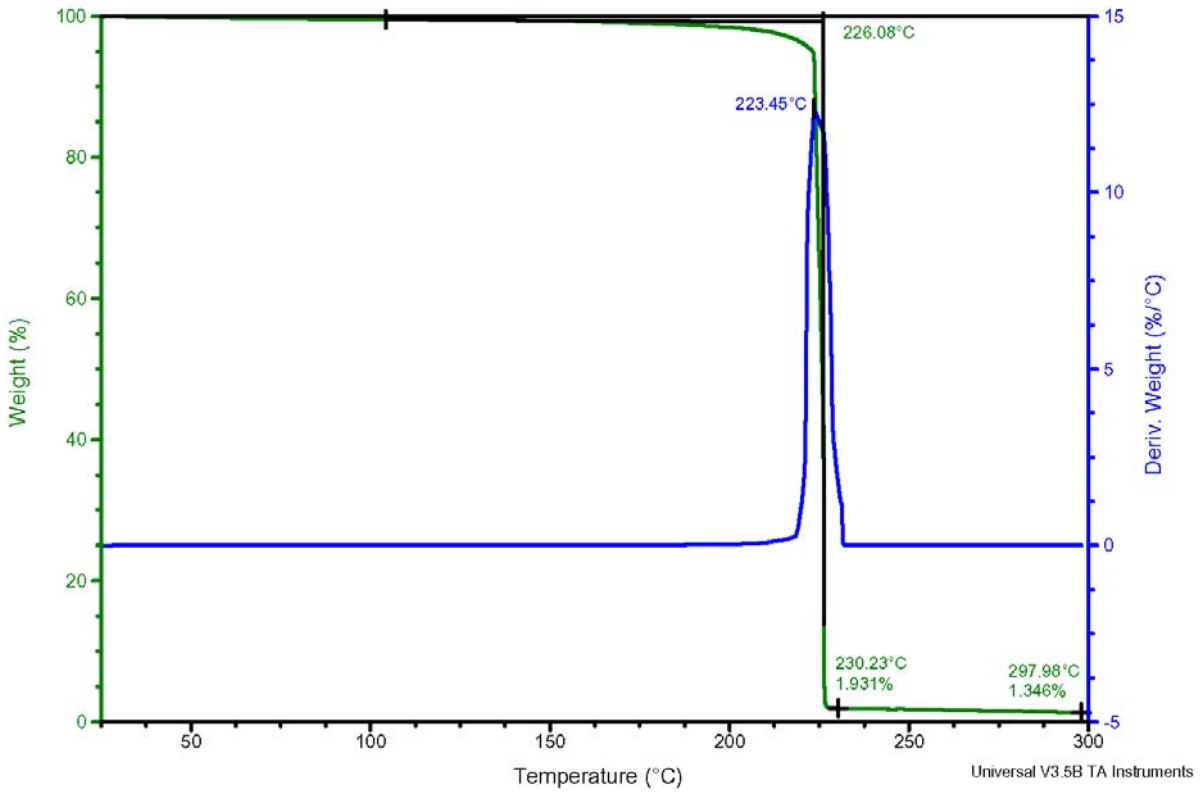


## A.6 TGA målinger – 3,7 mg / 10°C/min (serie 004)

Sample: KM-1  
Size: 3.7690 mg  
Method: N2\_50-300\_10

TGA

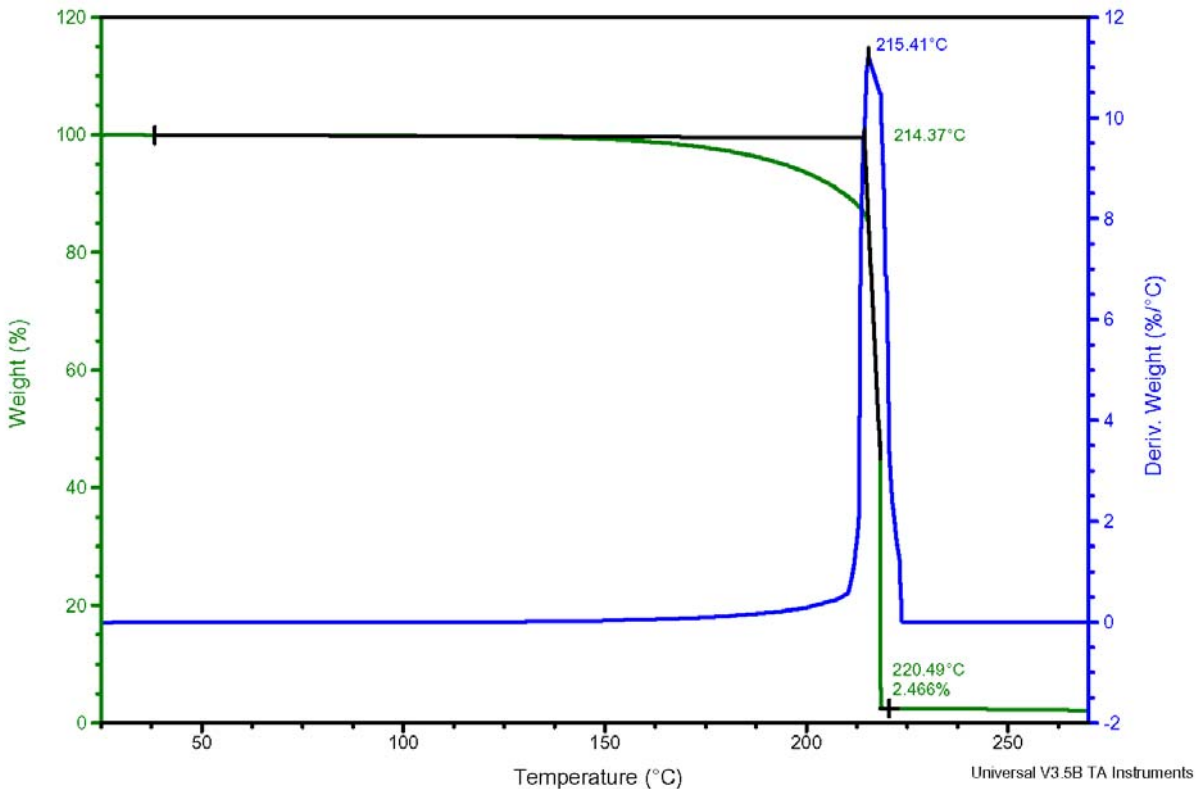
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-1-004.txt  
Operator: kmh  
Run Date: 23-Jun-03 09:25  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-2  
Size: 3.8880 mg  
Method: 25-300\_10 til serier

TGA

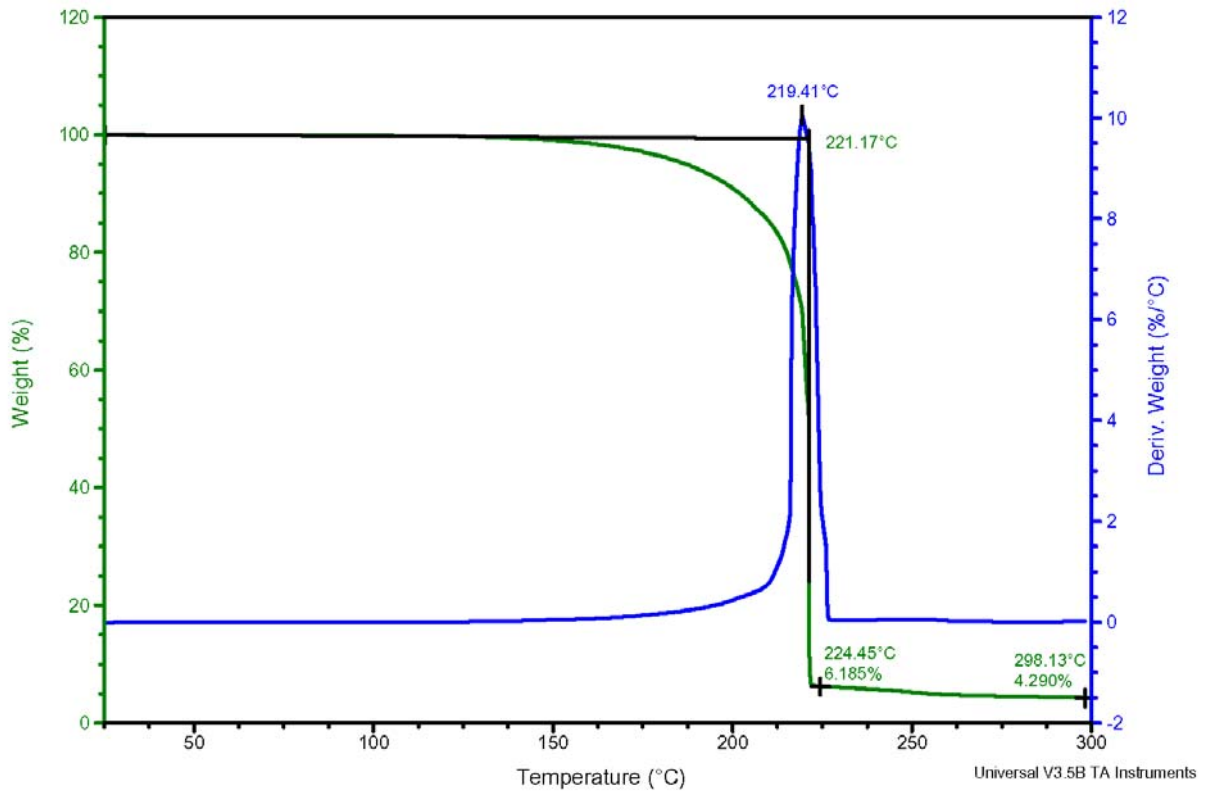
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-2-004.txt  
Operator: kmh  
Run Date: 20-Jun-03 23:21  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-3  
Size: 3.9260 mg  
Method: 25-300\_10 til serier

TGA

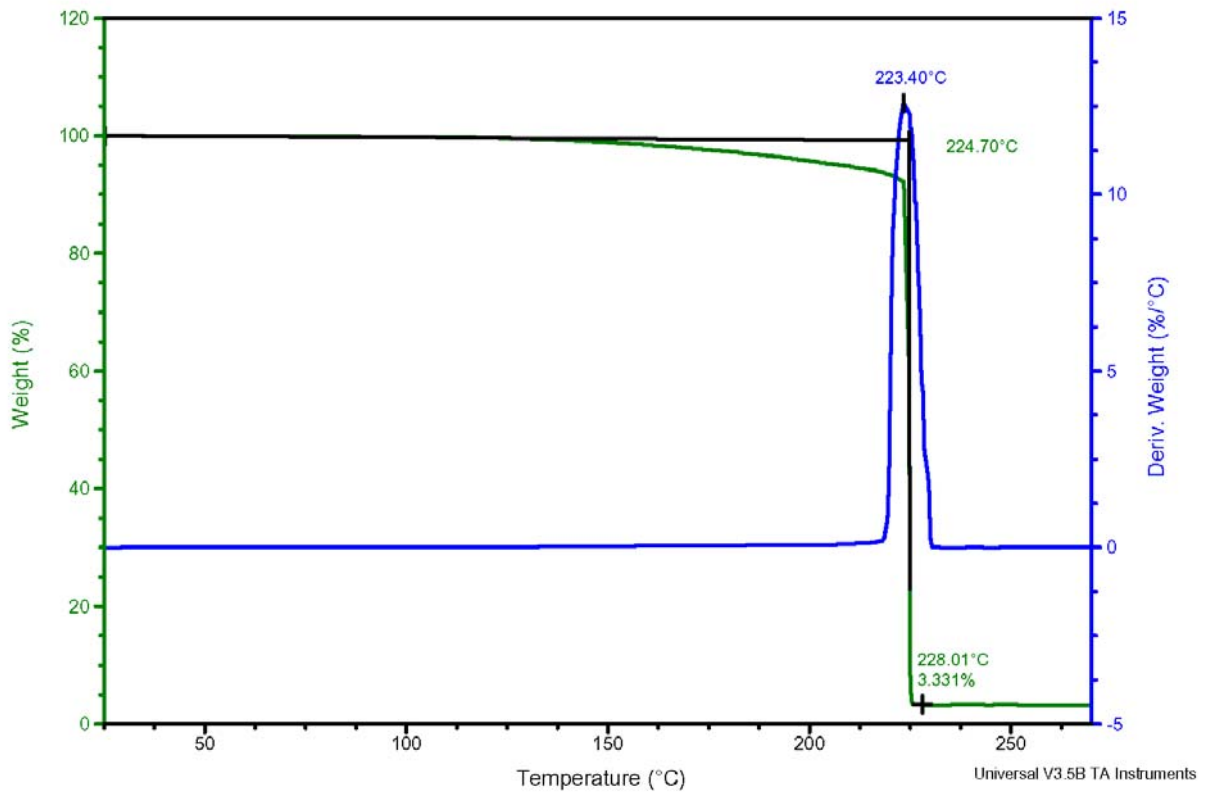
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-3-004.txt  
Operator: kmh  
Run Date: 21-Jun-03 00:55  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-4  
Size: 3.6770 mg  
Method: 25-300\_10 til serier

TGA

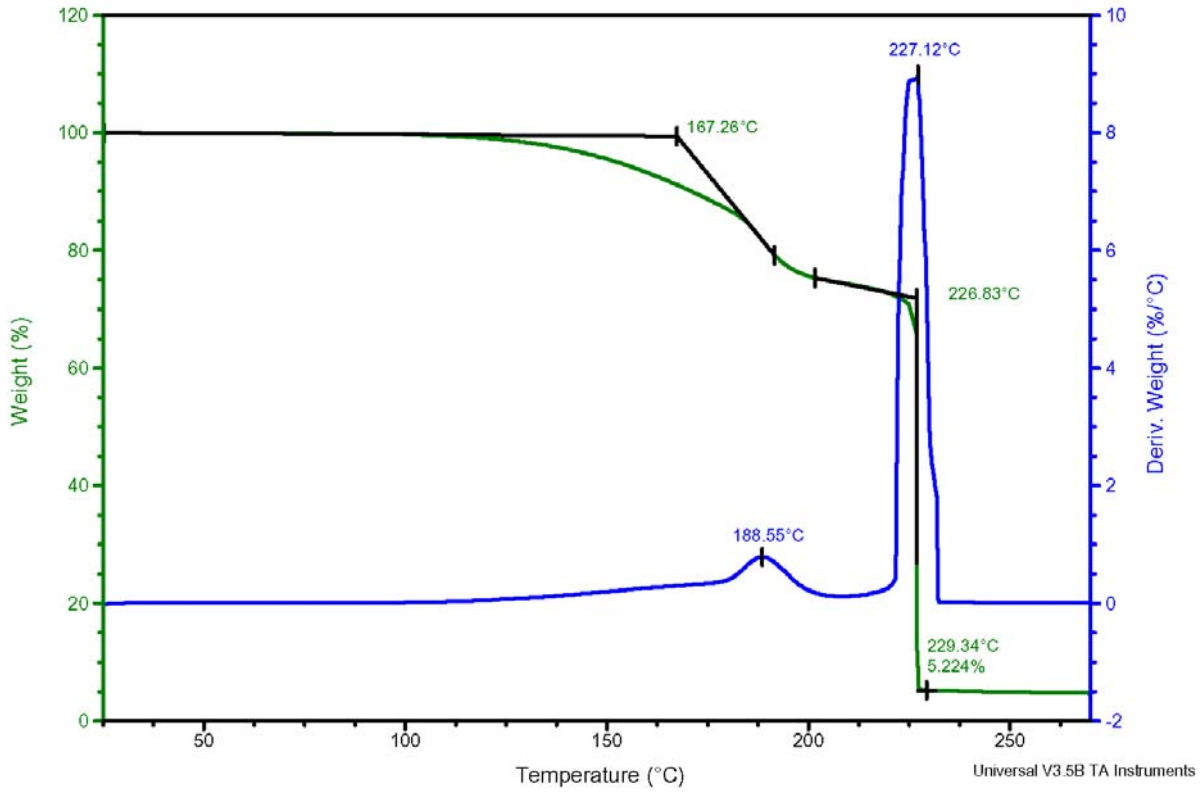
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-4-004.txt  
Operator: kmh  
Run Date: 21-Jun-03 02:30  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-5  
 Size: 3.5440 mg  
 Method: 25-300\_10 til serier

## TGA

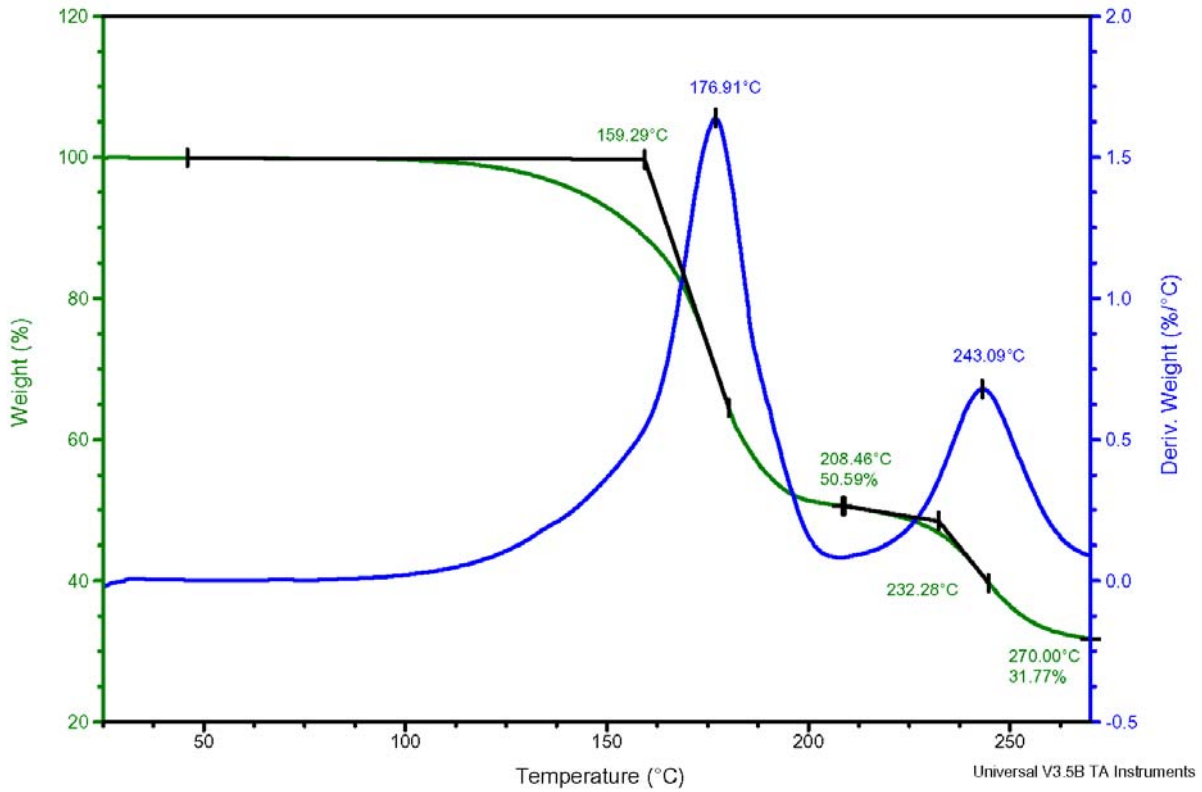
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-5-004.txt  
 Operator: kmh  
 Run Date: 21-Jun-03 04:04  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-6  
 Size: 3.8540 mg  
 Method: 25-300\_10 til serier

## TGA

File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-6.004  
 Operator: kmh  
 Run Date: 21-Jun-03 05:38  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



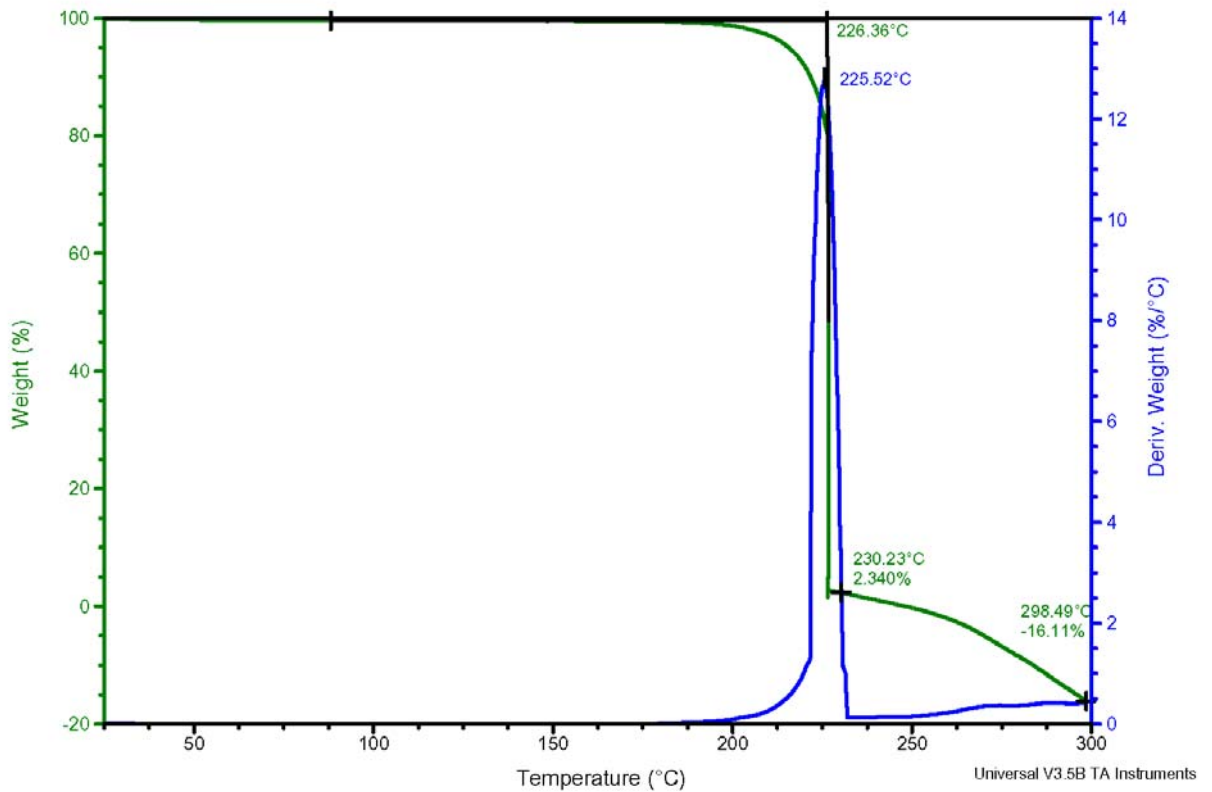


### A.7 TGA målinger – 2,5 mg / 3°C/min (serie 005)

Sample: KM-1  
Size: 2.6200 mg  
Method: 25-300\_3 til serier

TGA

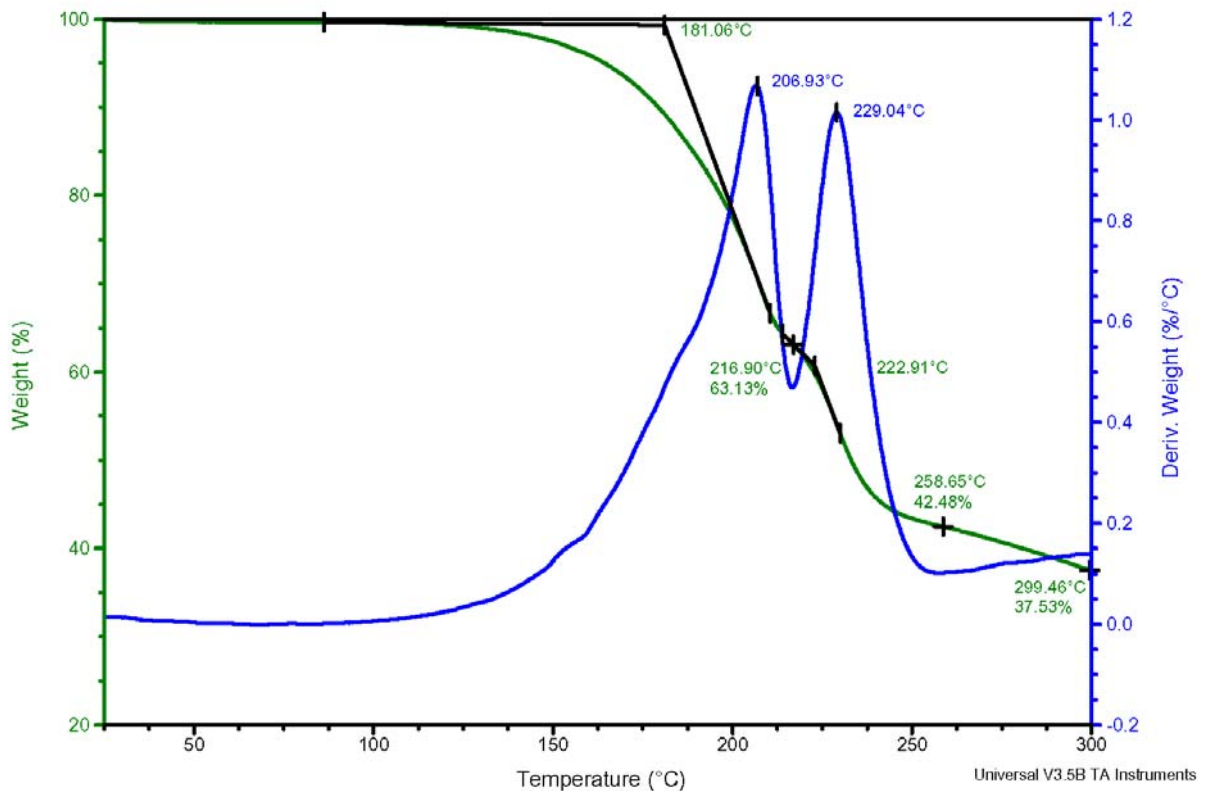
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-1.005  
Operator: kmh  
Run Date: 24-Jun-03 10:27  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-2  
Size: 2.4080 mg  
Method: 25-300\_3 til serier

TGA

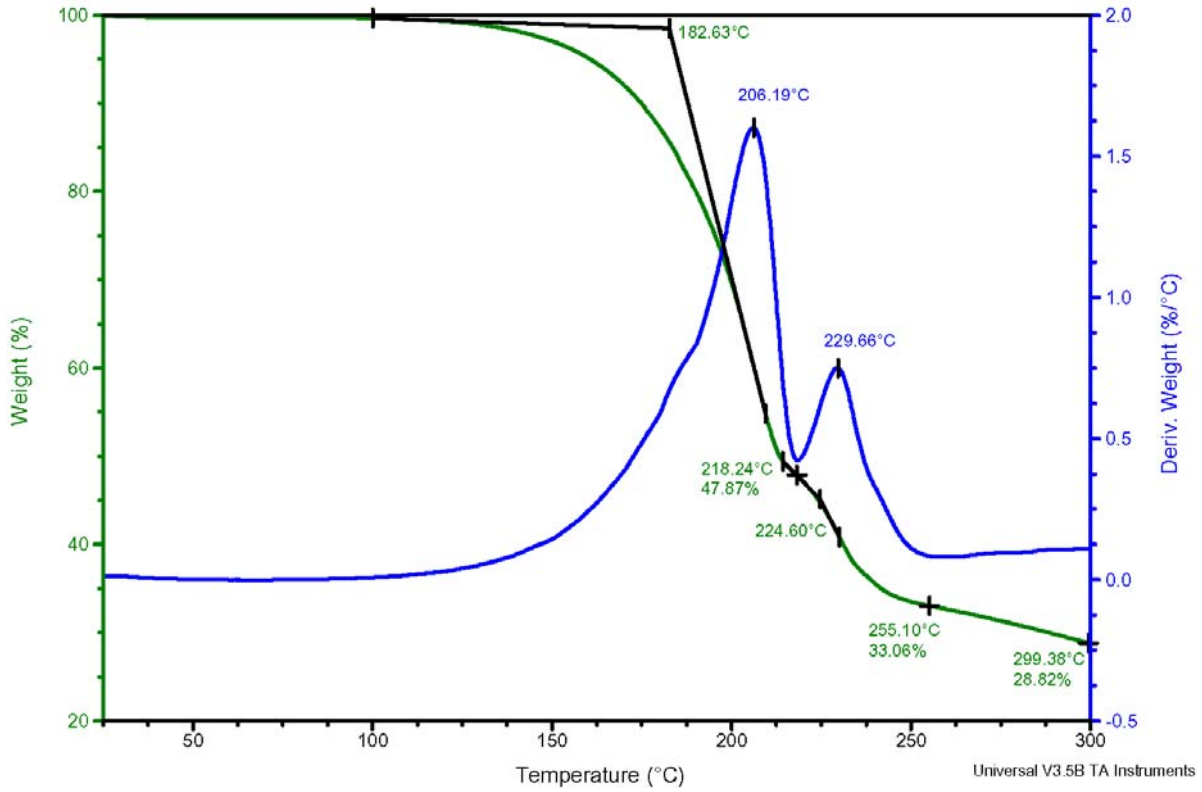
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-2.005  
Operator: kmh  
Run Date: 24-Jun-03 13:39  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-3  
 Size: 2.5890 mg  
 Method: 25-300\_3 til serier

TGA

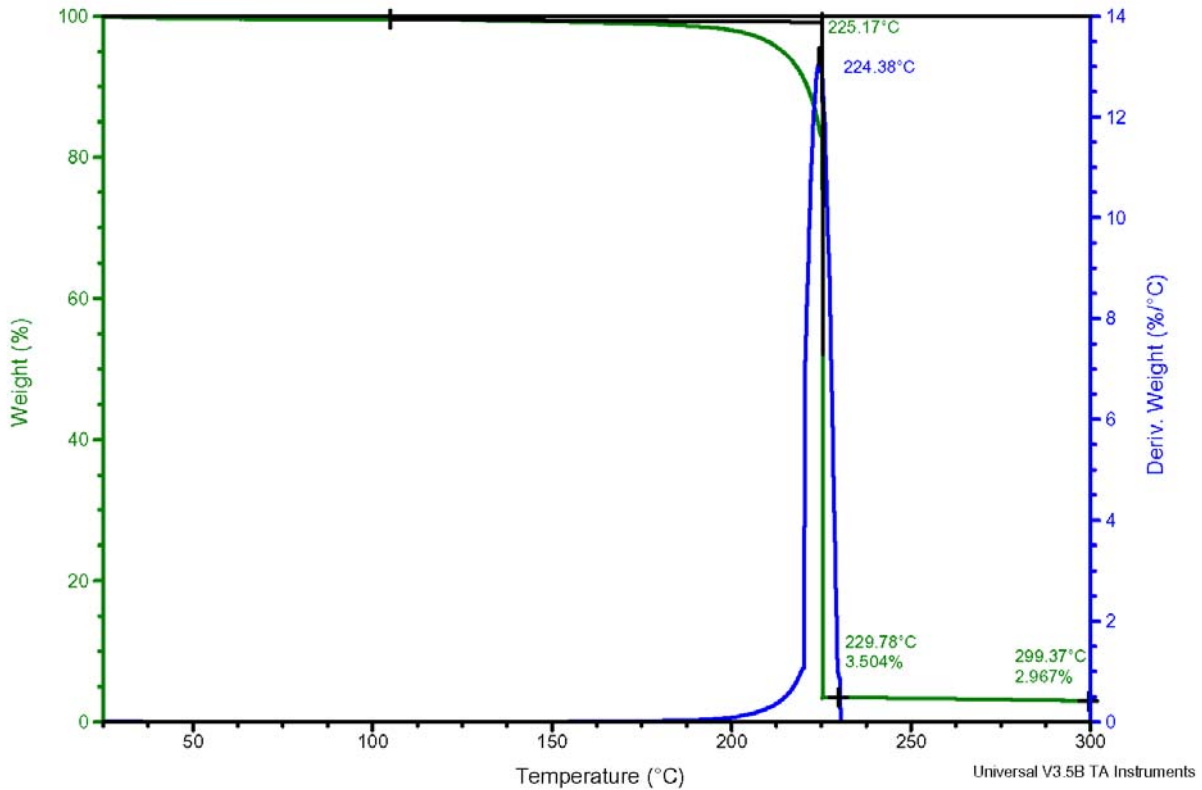
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-3.005  
 Operator: kmh  
 Run Date: 24-Jun-03 16:17  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-4  
 Size: 2.5920 mg  
 Method: 25-300\_3 til serier

TGA

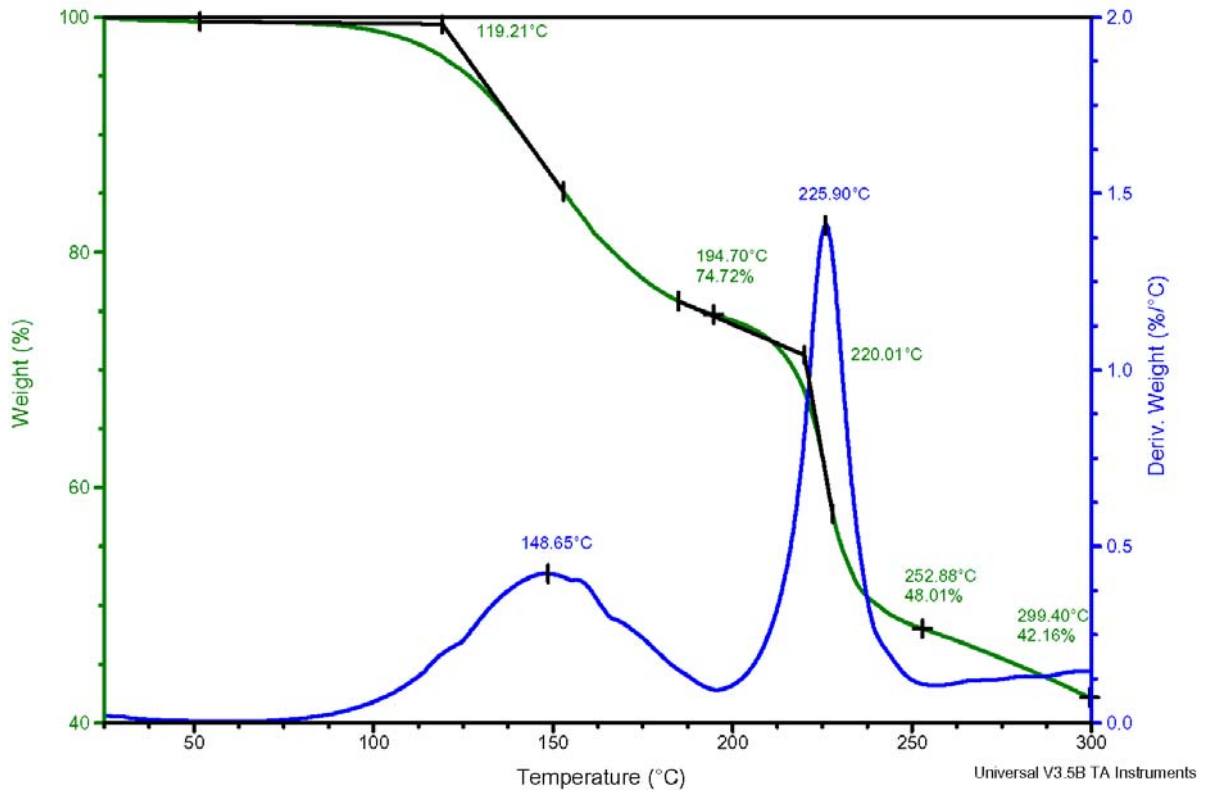
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-4.005  
 Operator: kmh  
 Run Date: 24-Jun-03 18:57  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-5  
 Size: 2.5440 mg  
 Method: 25-300\_3 til serier

## TGA

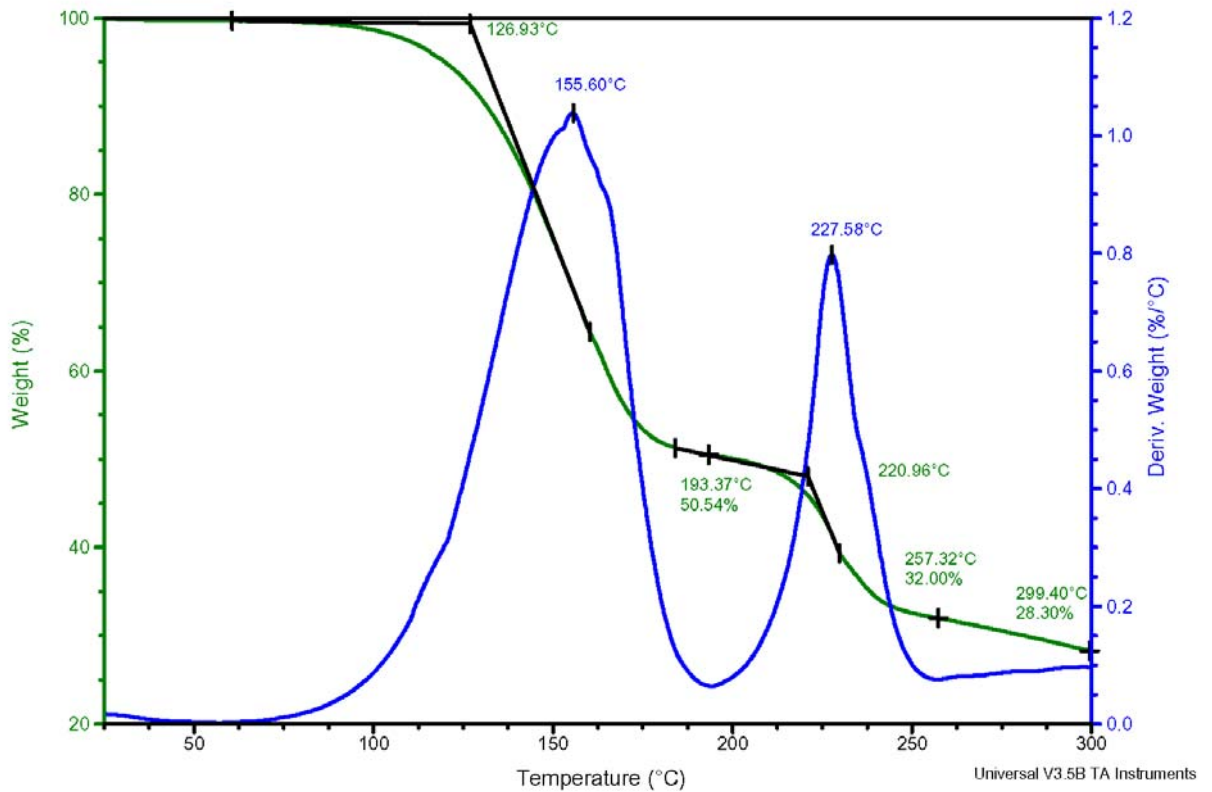
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-5.005  
 Operator: kmh  
 Run Date: 24-Jun-03 21:38  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-6  
 Size: 2.5990 mg  
 Method: 25-300\_3 til serier

## TGA

File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-6.005  
 Operator: kmh  
 Run Date: 25-Jun-03 00:20  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A

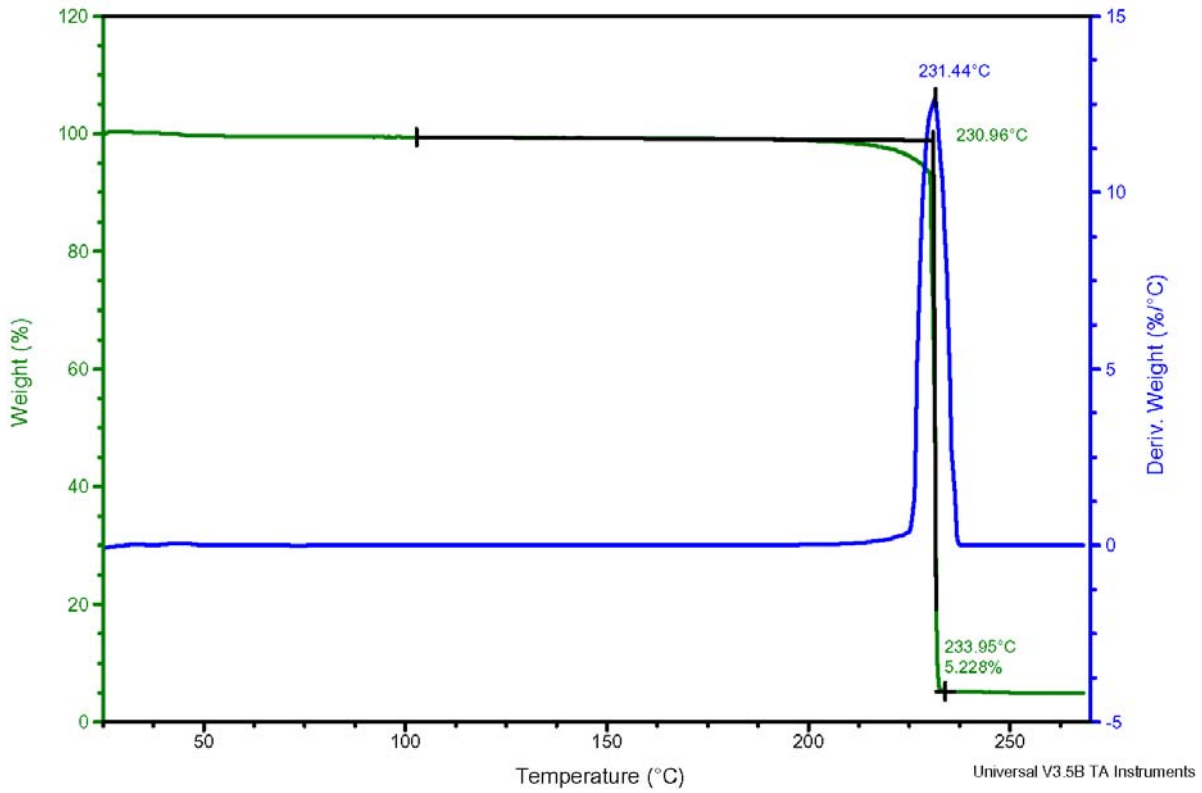


## A.8 TGA målinger – 1,0 mg / 10°C/min (serie 006)

Sample: KM-1  
Size: 1.1020 mg  
Method: 25-270\_10 til serier

TGA

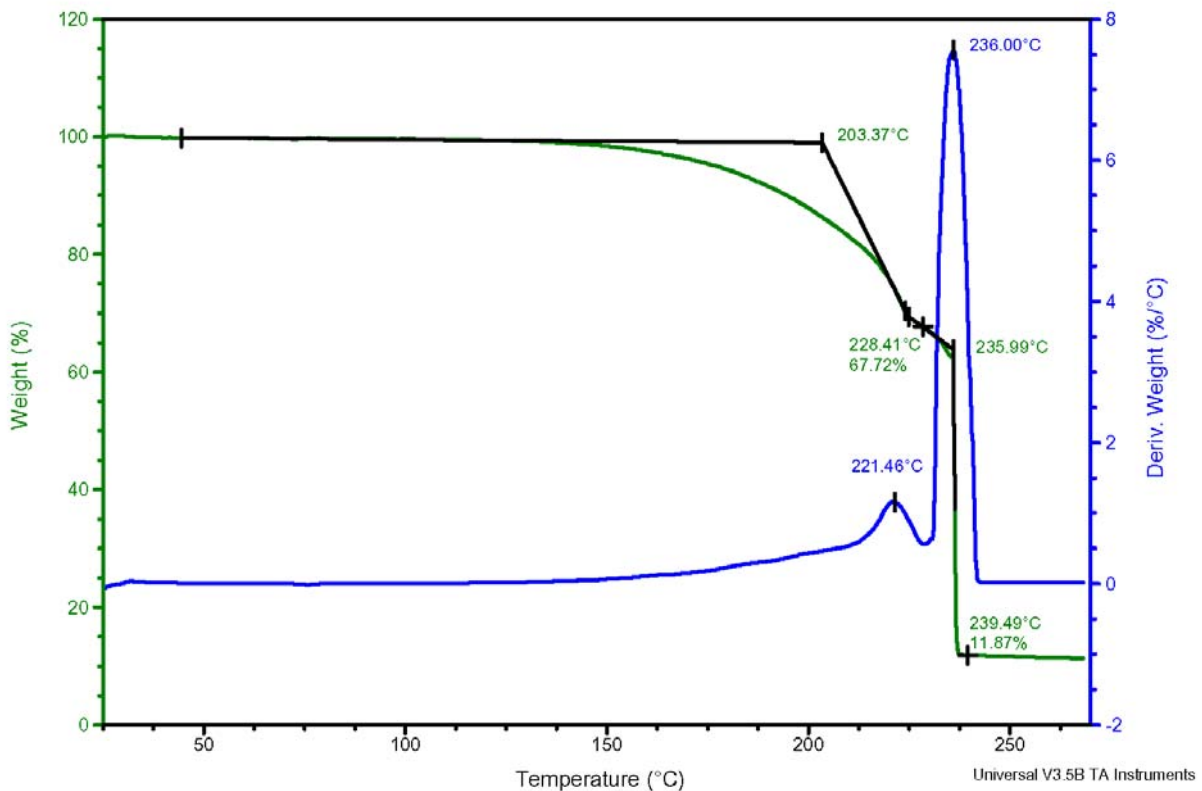
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-1-006.txt  
Operator: kmh  
Run Date: 30-Jun-03 10:10  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-2  
Size: 1.0080 mg  
Method: 25-270\_10 til serier

TGA

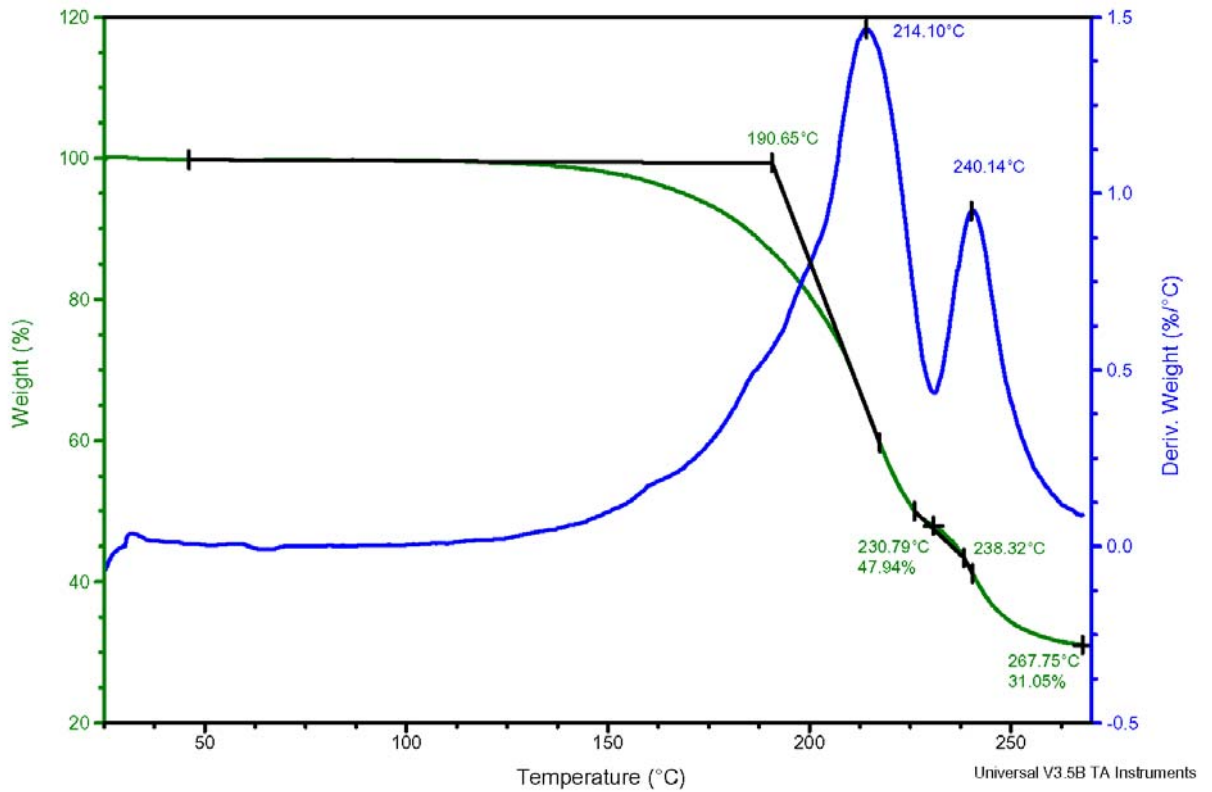
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-2.006  
Operator: kmh  
Run Date: 30-Jun-03 11:39  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-3  
 Size: 0.9240 mg  
 Method: 25-270\_10 til serier

## TGA

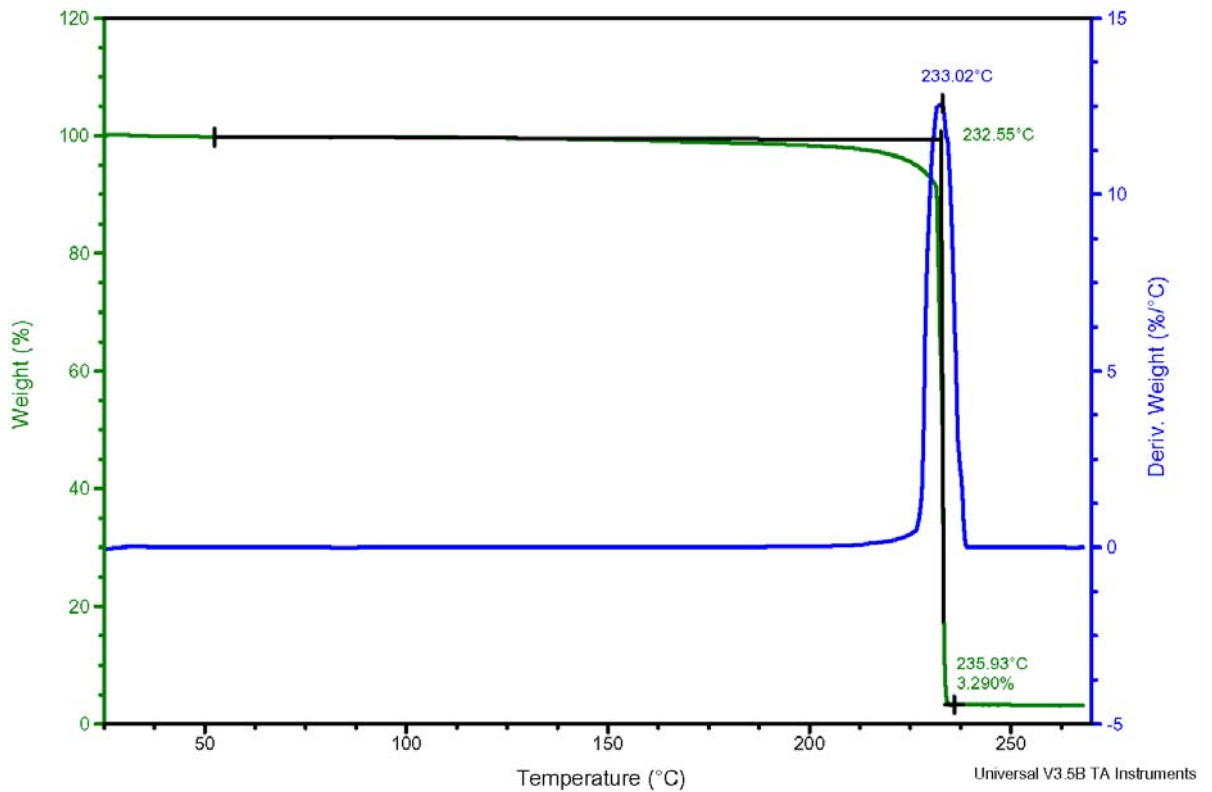
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-3.006  
 Operator: kmh  
 Run Date: 30-Jun-03 13:07  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-4  
 Size: 1.0340 mg  
 Method: 25-270\_10 til serier

## TGA

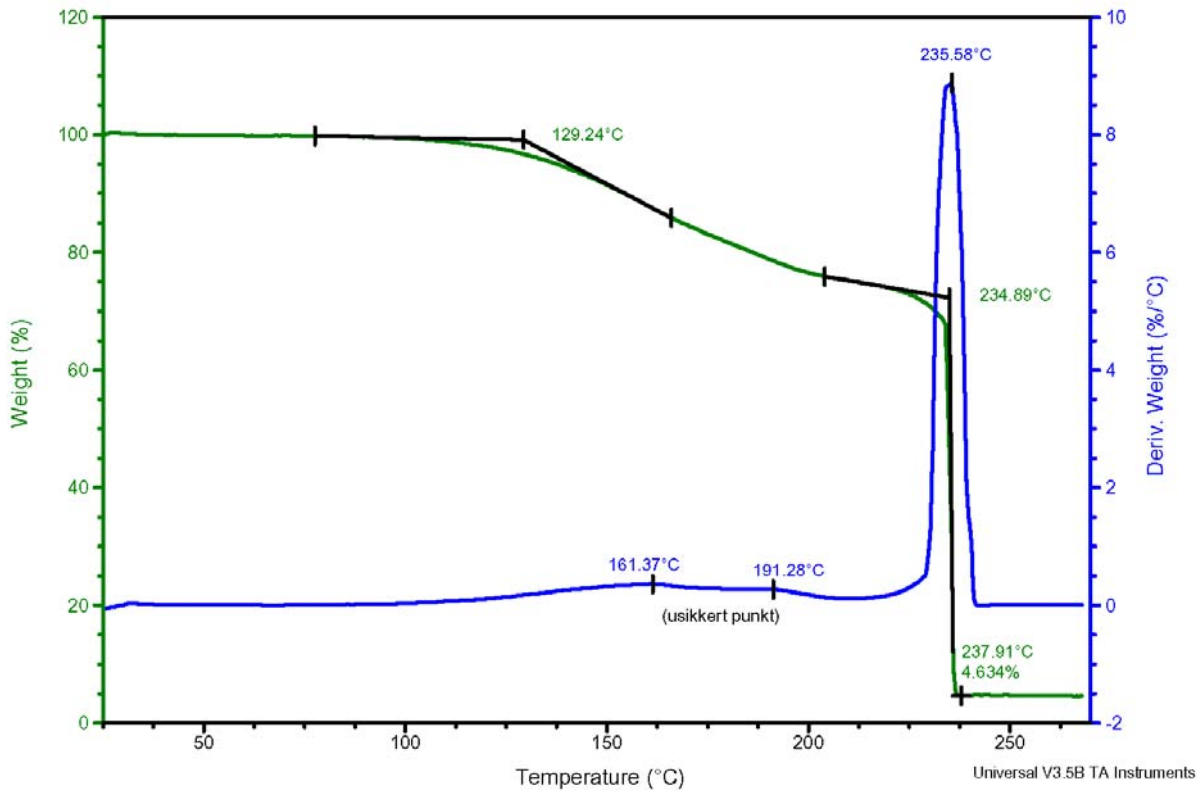
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-4-006.txt  
 Operator: kmh  
 Run Date: 30-Jun-03 14:36  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-5  
 Size: 1.0280 mg  
 Method: 25-270\_10 til serier

TGA

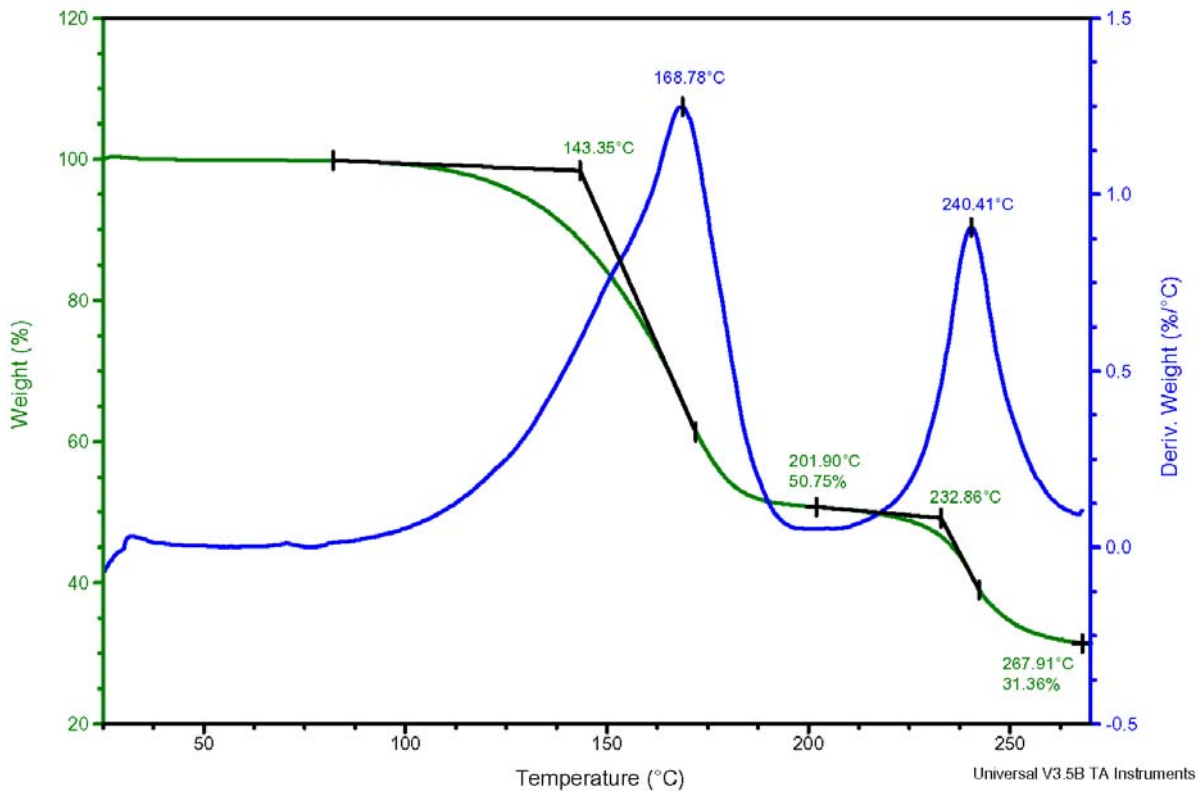
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-5-006.txt  
 Operator: kmh  
 Run Date: 30-Jun-03 16:04  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-6  
 Size: 1.0130 mg  
 Method: 25-270\_10 til serier

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-6.006  
 Operator: kmh  
 Run Date: 30-Jun-03 17:32  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A

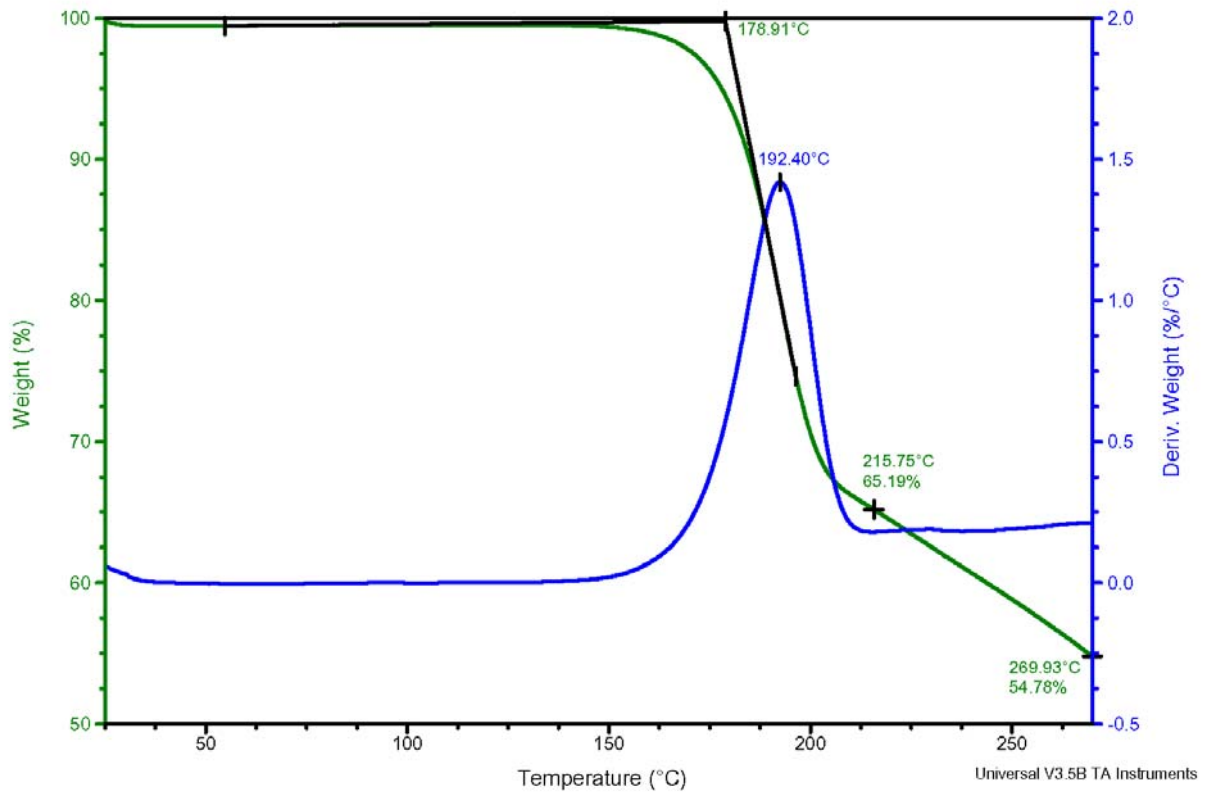


**A.9 TGA målinger – 2,5 mg / 0,1°C/min (serie 007)**

Sample: KM-1  
Size: 2.5640 mg  
Method: 25-270\_01

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-1.007  
Operator: kmh  
Run Date: 11-Jul-03 23:49  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A

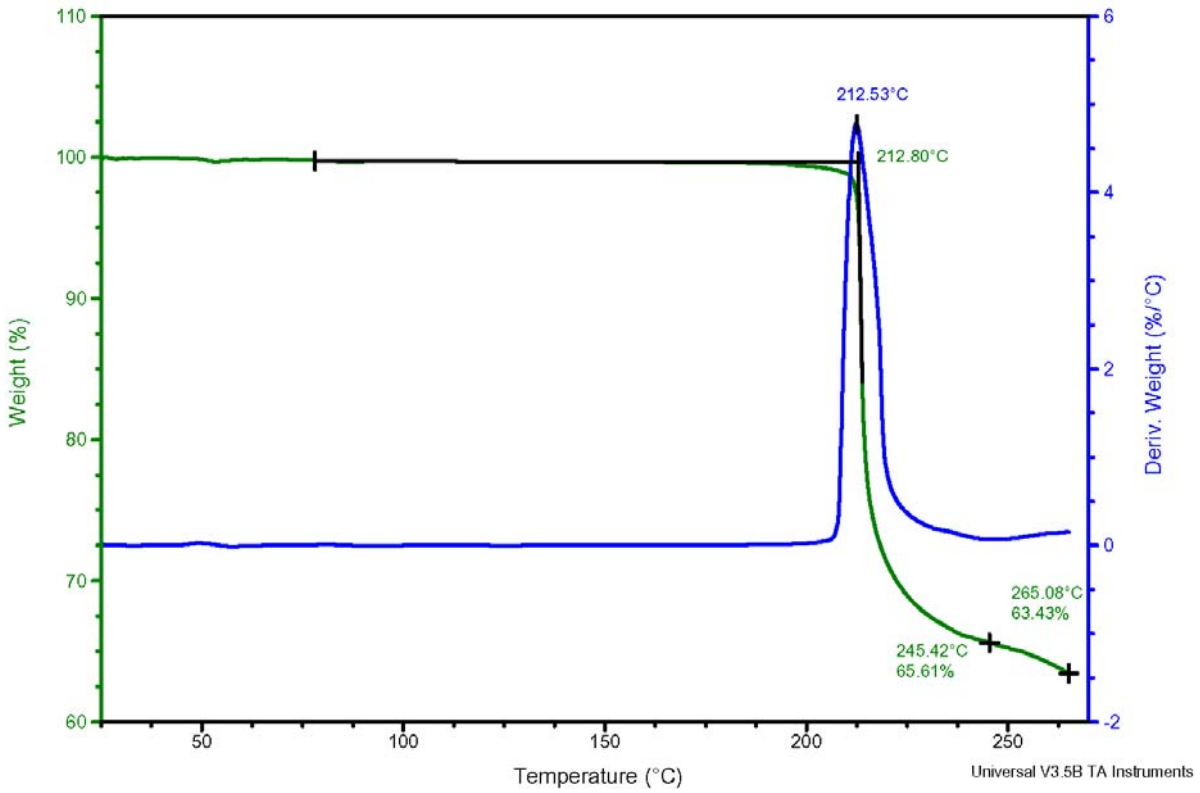


### A.10 TGA målinger – 2,5 mg / 20°C/min maks / 5.0 Hi-Res™ (serie 001 HR)

Sample: KM-1  
Size: 2.4490 mg  
Method: 25-270\_20\_5.0 til serier

TGA

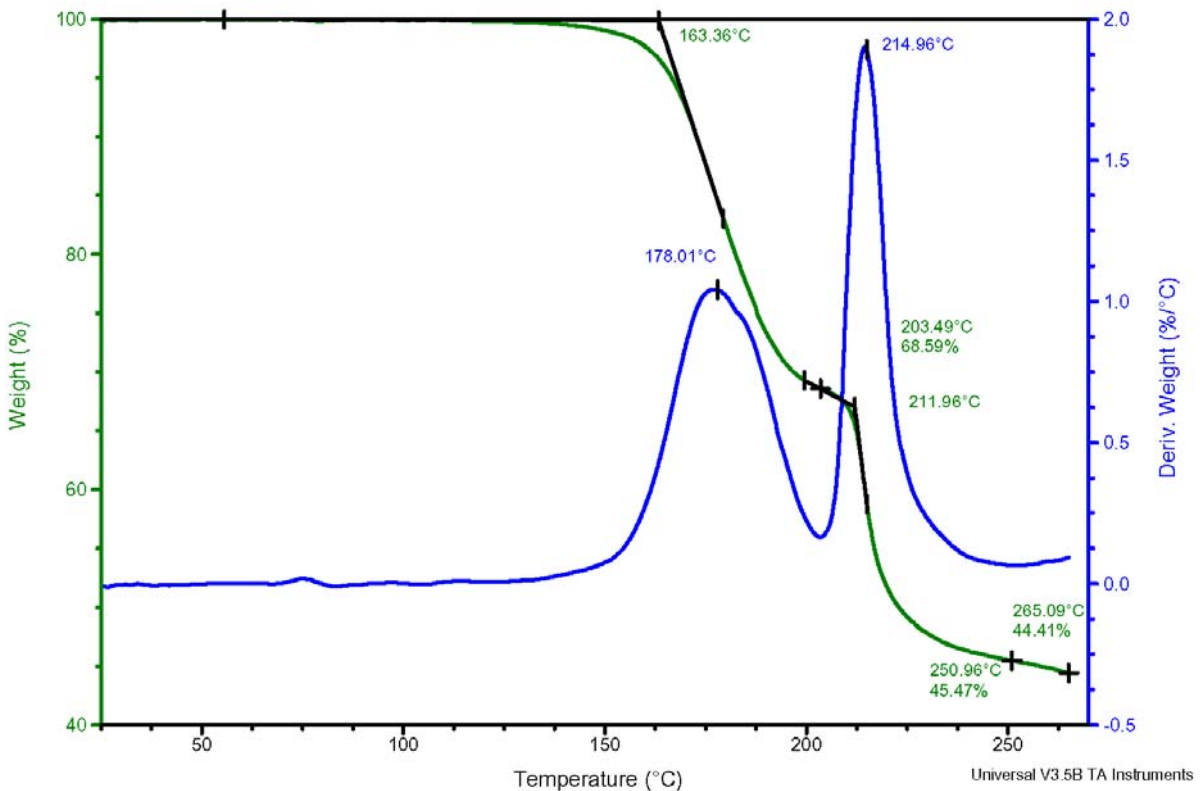
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-1-hr.001  
Operator: kmh  
Run Date: 8-Jul-03 23:27  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-2  
Size: 2.4540 mg  
Method: 25-270\_20\_5.0 til serier

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-2-hr.001  
Operator: kmh  
Run Date: 4-Jul-03 11:09  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A

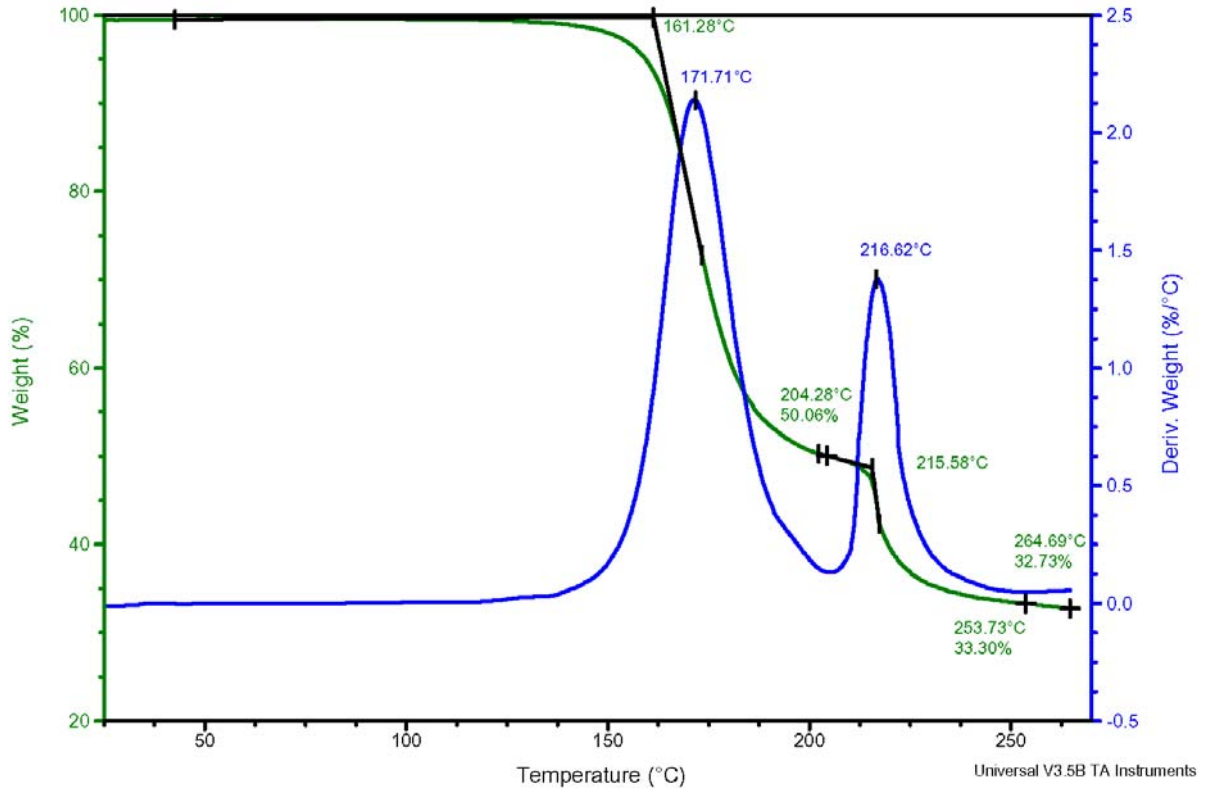




Sample: KM-3  
 Size: 2.5400 mg  
 Method: 25-270\_20\_5.0 til serier

TGA

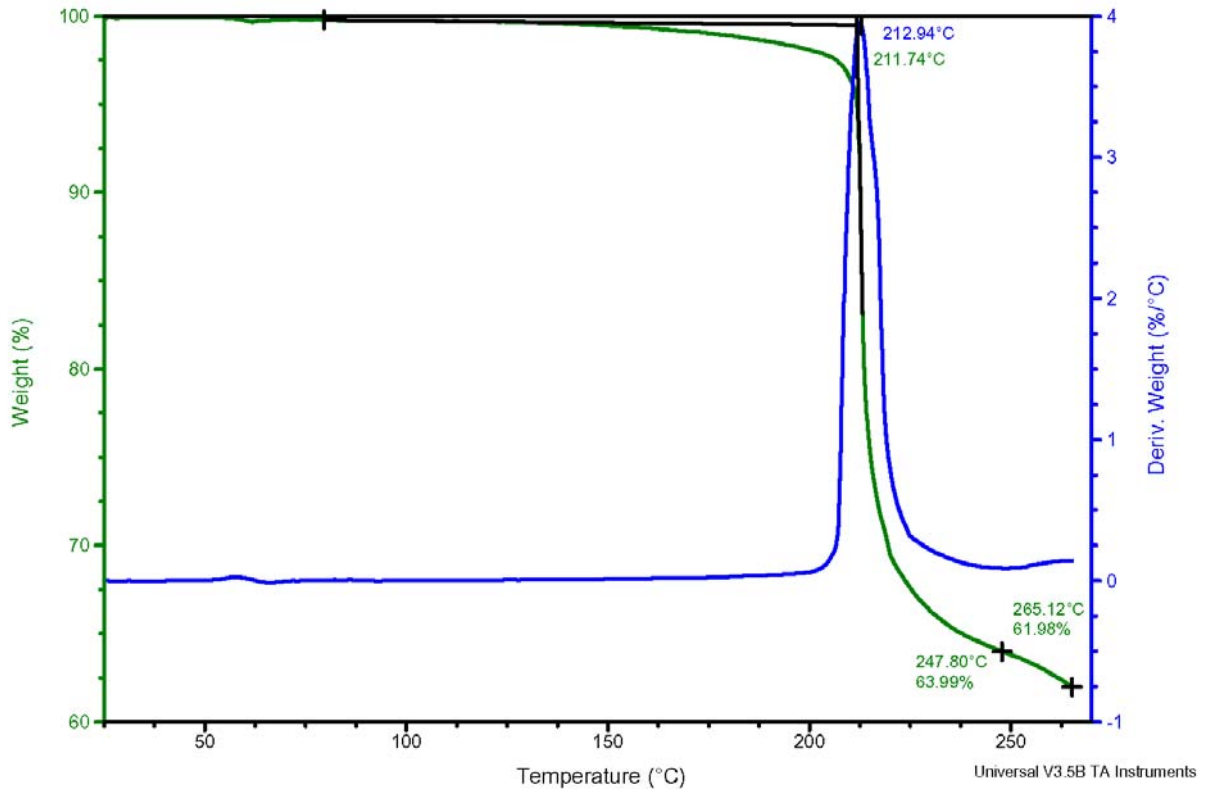
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-3-hr.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 4-Jul-03 12:56  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-4  
 Size: 2.4880 mg  
 Method: 25-270\_20\_5.0 til serier

TGA

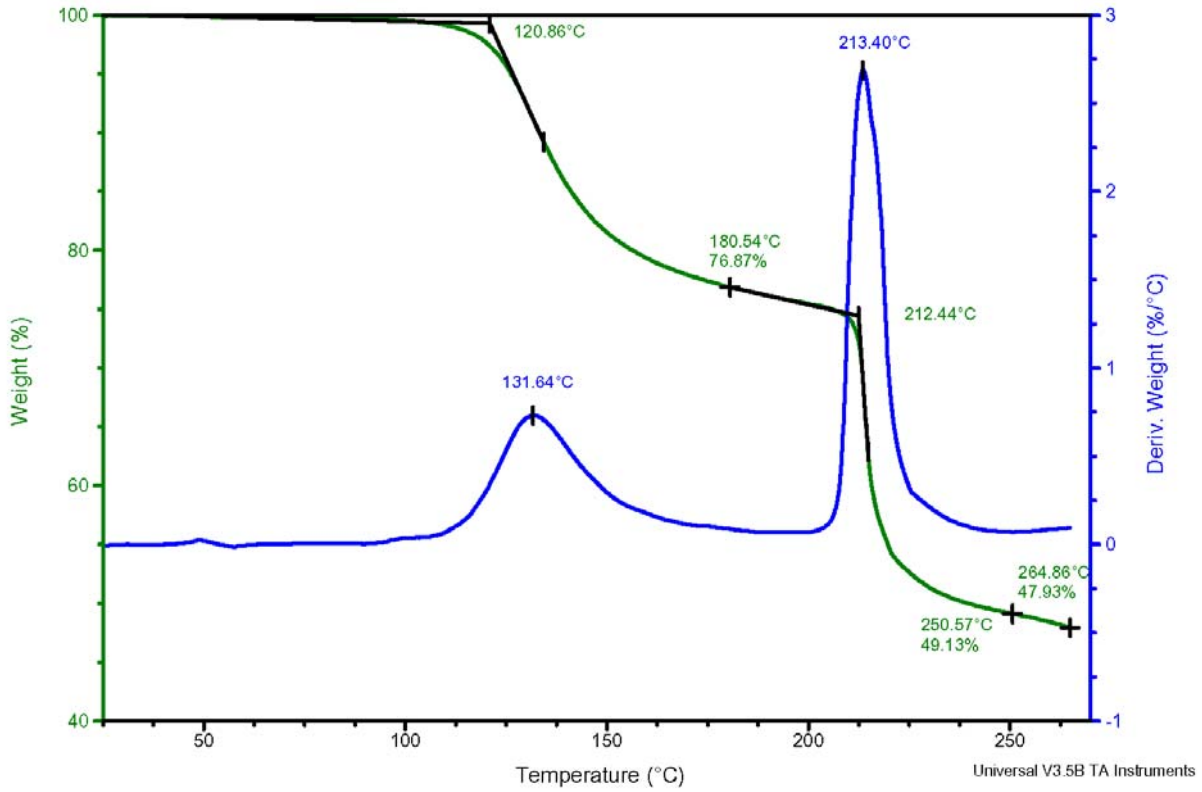
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-4-hr.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 4-Jul-03 16:24  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-5  
 Size: 2.5940 mg  
 Method: 25-270\_20\_5.0 til serier

## TGA

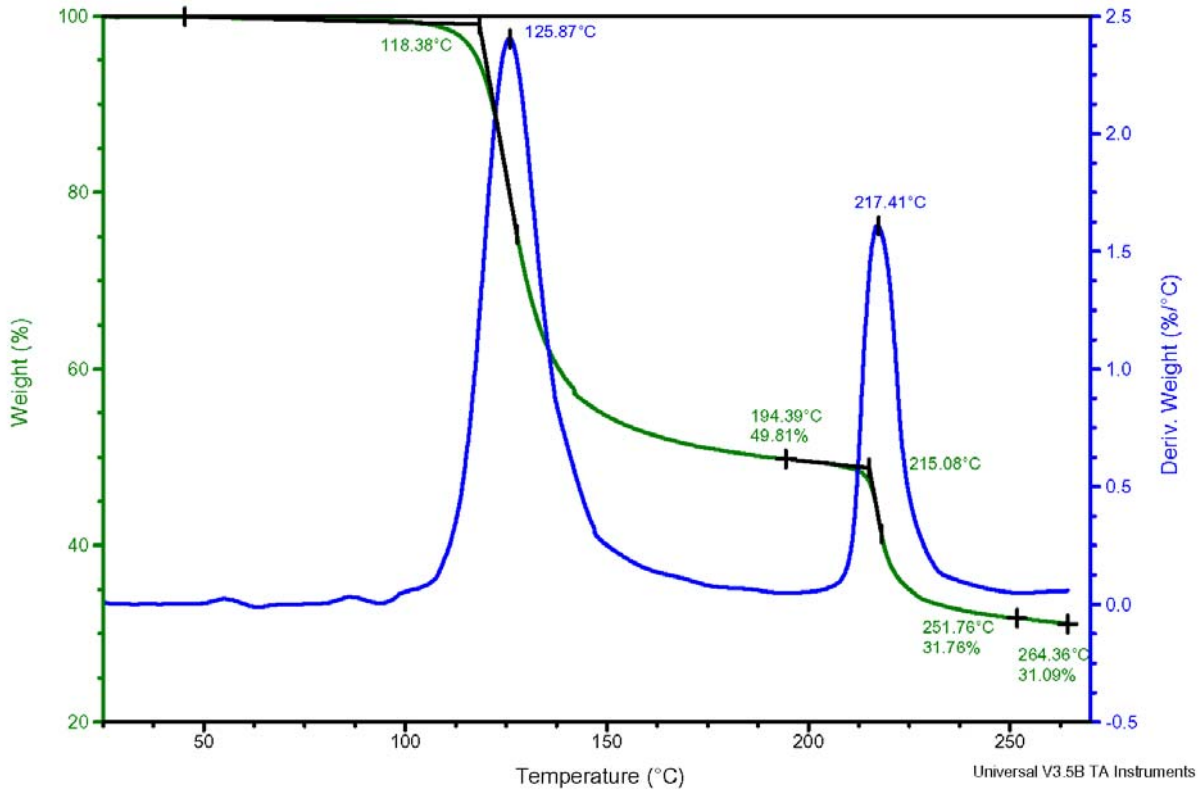
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-5-hr.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 4-Jul-03 18:26  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-6  
 Size: 2.4890 mg  
 Method: 25-270\_20\_5.0 til serier

## TGA

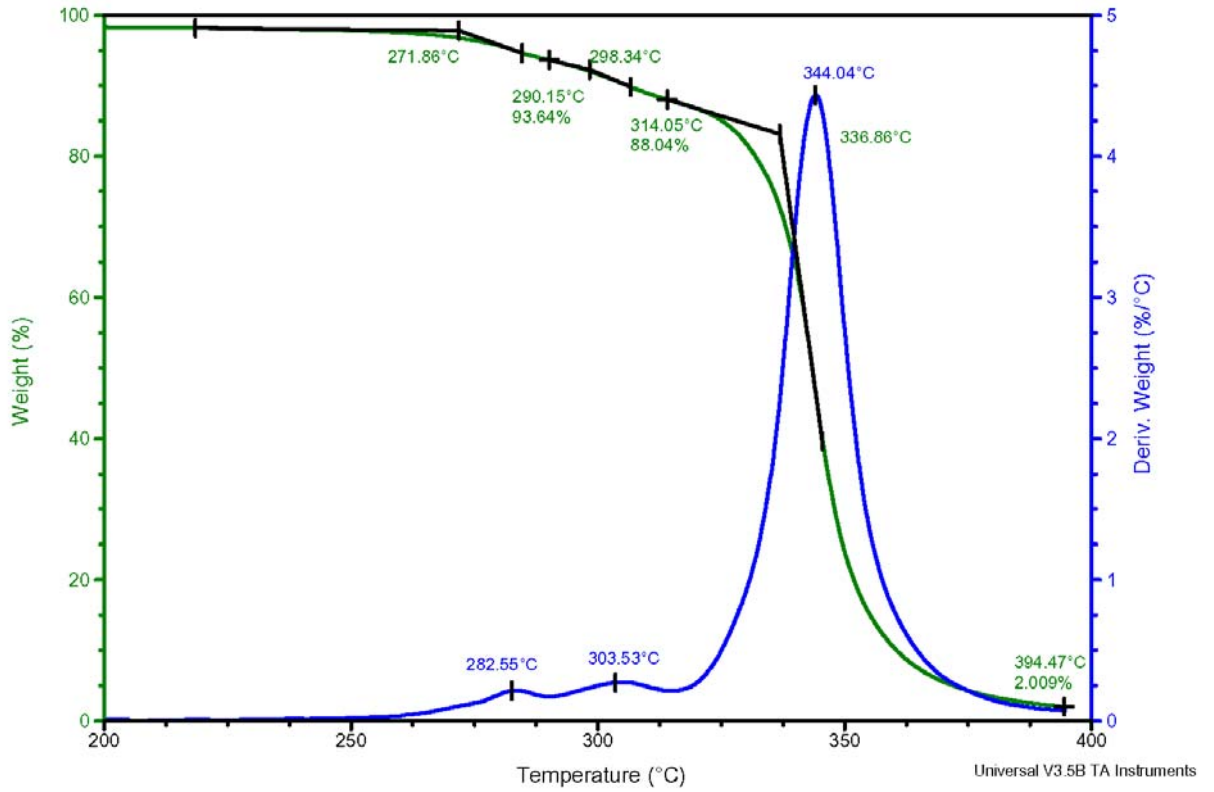
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-6-hr.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 4-Jul-03 21:00  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-7  
 Size: 2.5210 mg  
 Method: 200-400\_20\_5.0 til serie

TGA

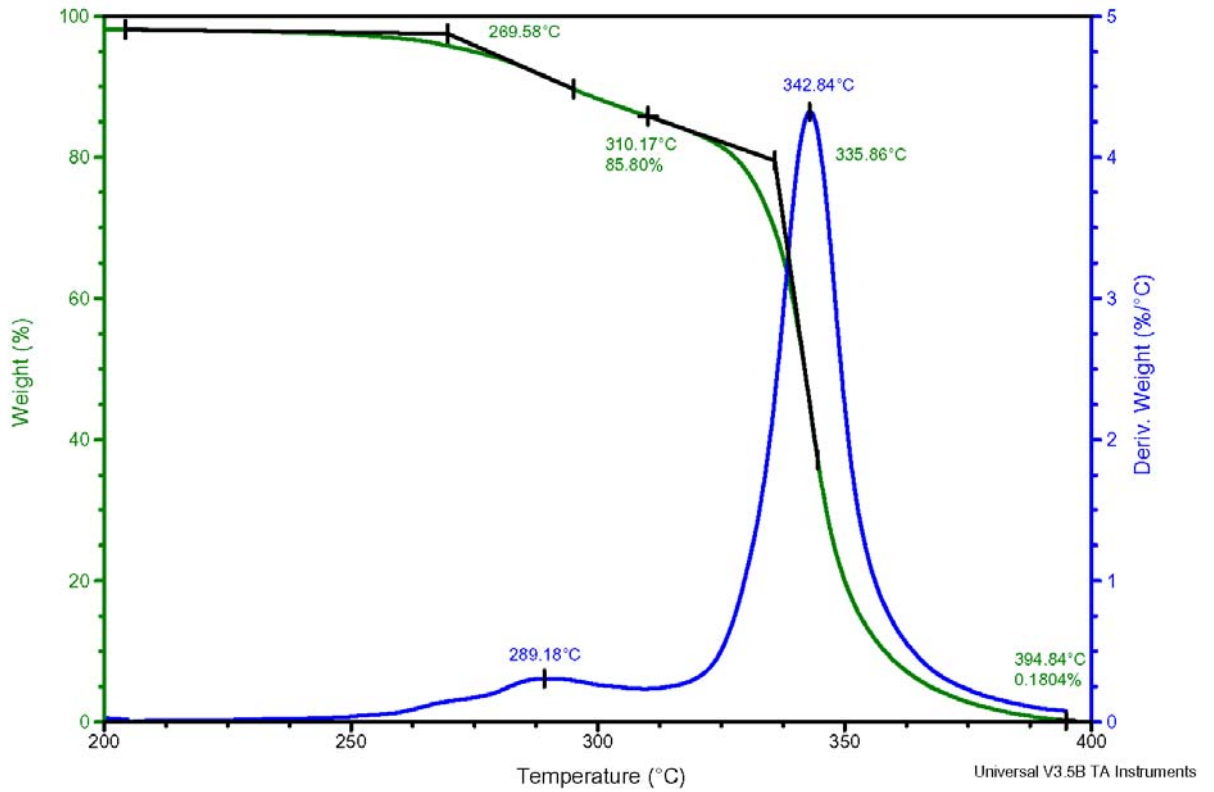
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-7-hr.002  
 Operator: kmh  
 Run Date: 10-Jul-03 14:21  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-8  
 Size: 2.5000 mg  
 Method: 200-400\_20\_5.0 til serie

TGA

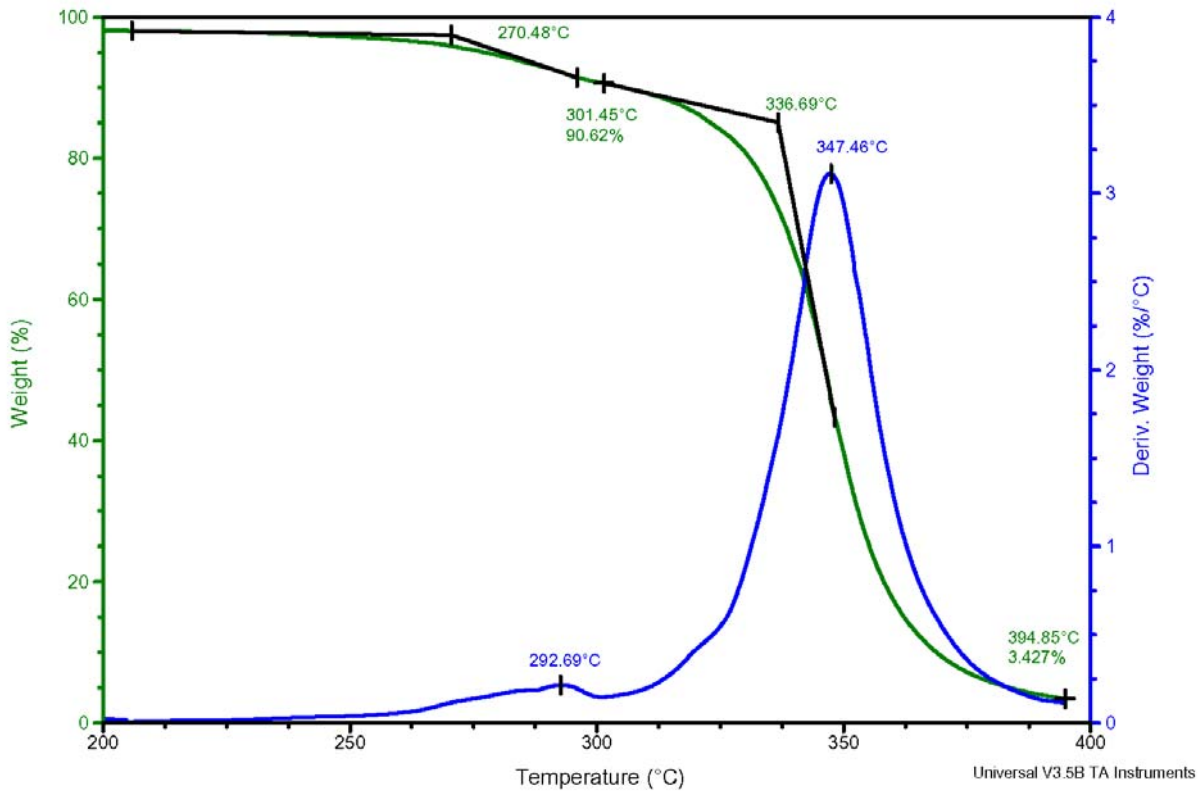
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-8-hr.002  
 Operator: kmh  
 Run Date: 10-Jul-03 16:57  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-9  
 Size: 2.5670 mg  
 Method: 200-400\_20\_5.0 til serie

TGA

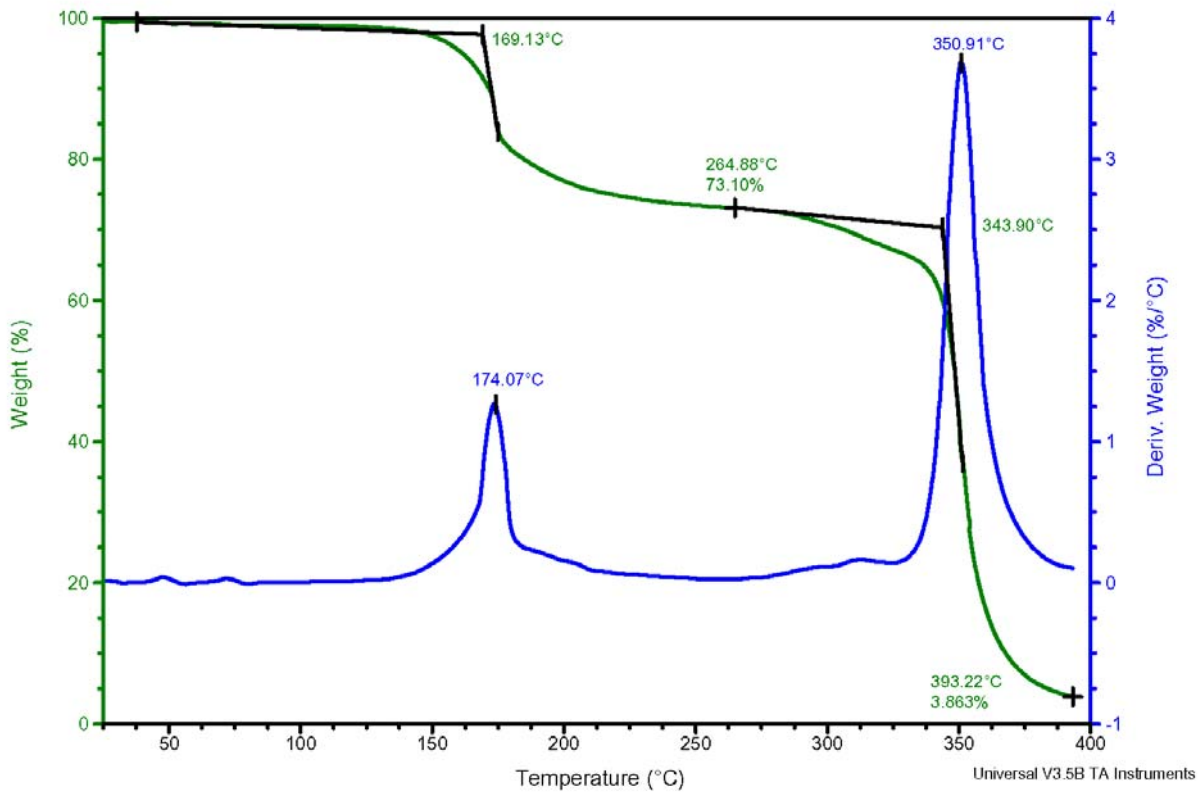
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-9-hr.002  
 Operator: kmh  
 Run Date: 10-Jul-03 19:35  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-10  
 Size: 2.5350 mg  
 Method: 25-400\_20\_5.0 til serie

TGA

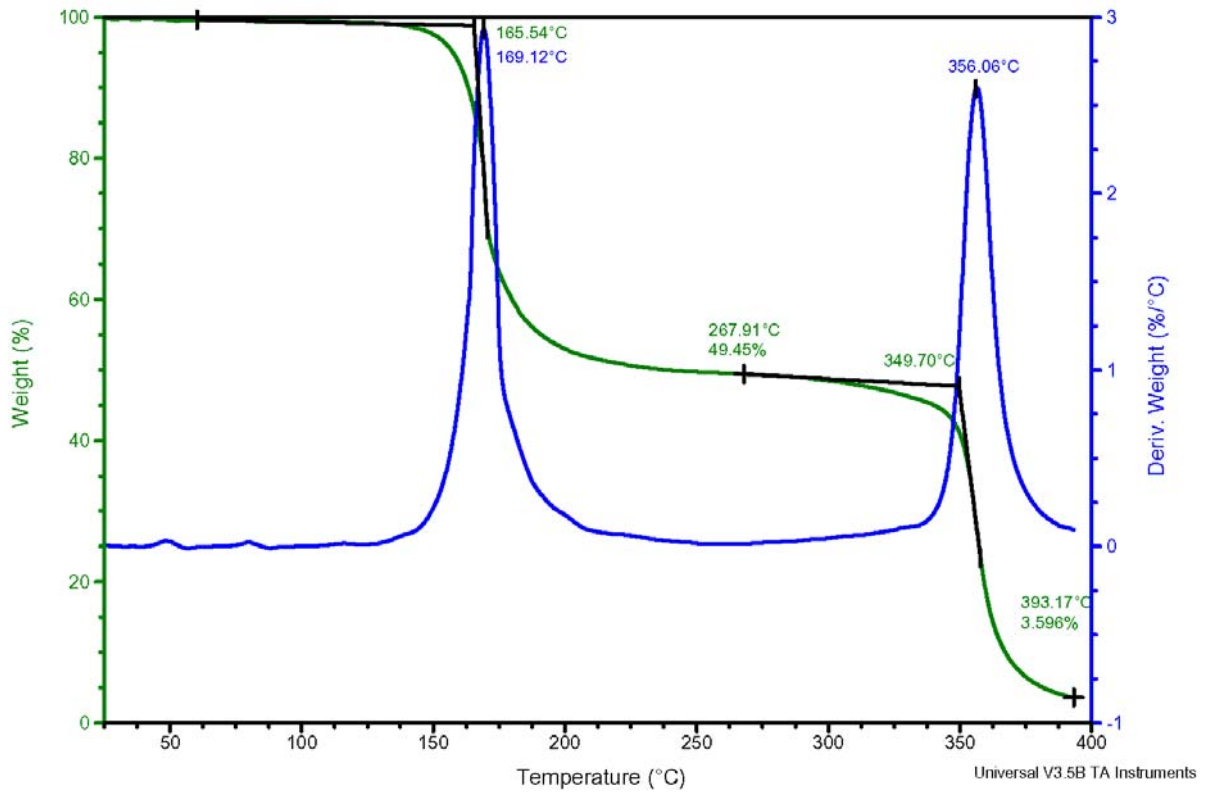
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-10.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 15-Jul-03 10:23  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-11  
 Size: 2.4780 mg  
 Method: 25-400\_20\_5.0 til serier

TGA

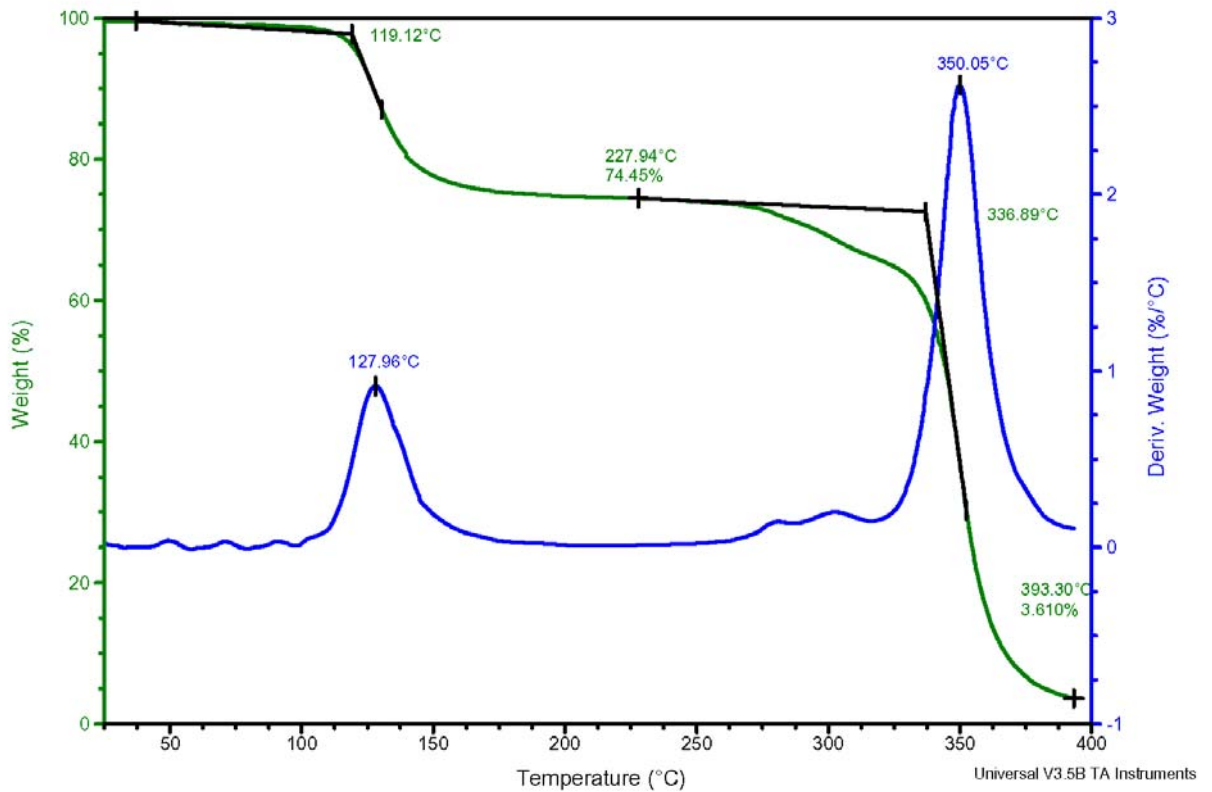
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-11.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 15-Jul-03 14:23  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-12  
 Size: 2.5320 mg  
 Method: 25-400\_20\_5.0 til serier

TGA

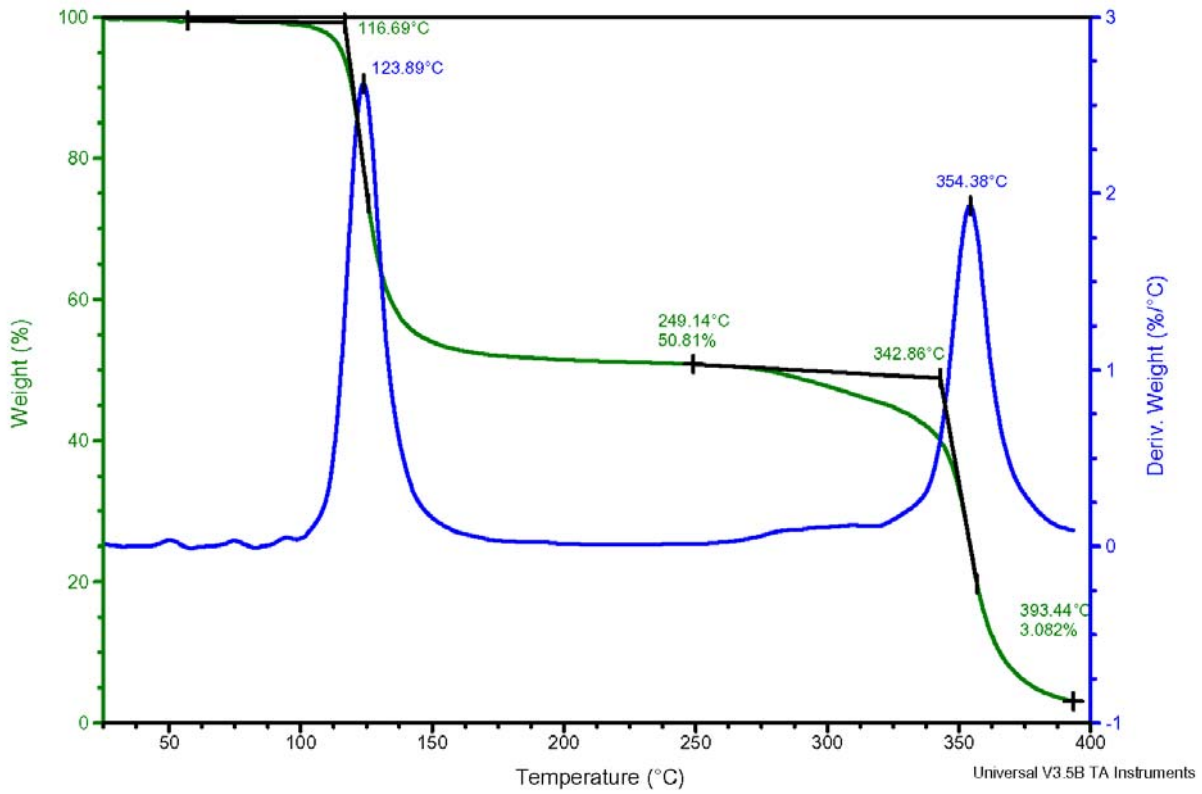
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-12.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 15-Jul-03 18:17  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-13  
 Size: 2.4840 mg  
 Method: 25-400\_20\_5.0 til serier

TGA

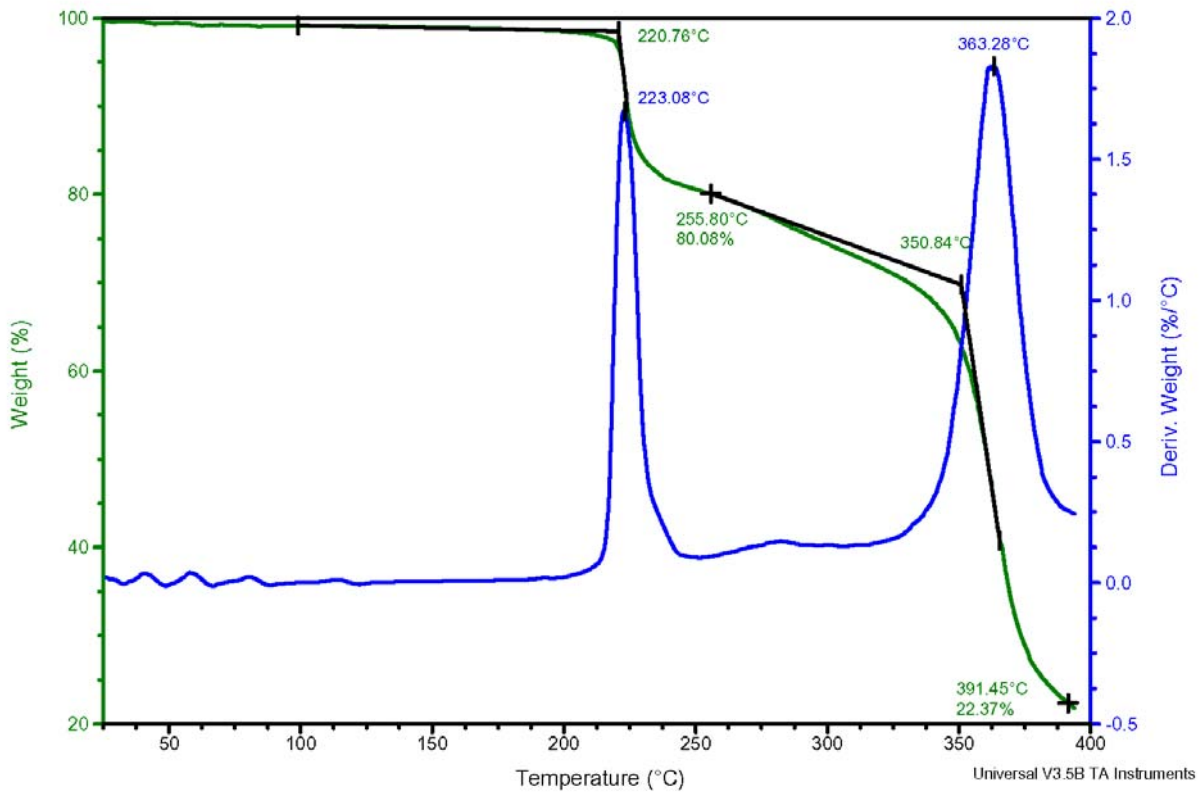
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-13.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 15-Jul-03 22:20  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-14  
 Size: 2.4170 mg  
 Method: 25-400\_20\_5.0 til serier

TGA

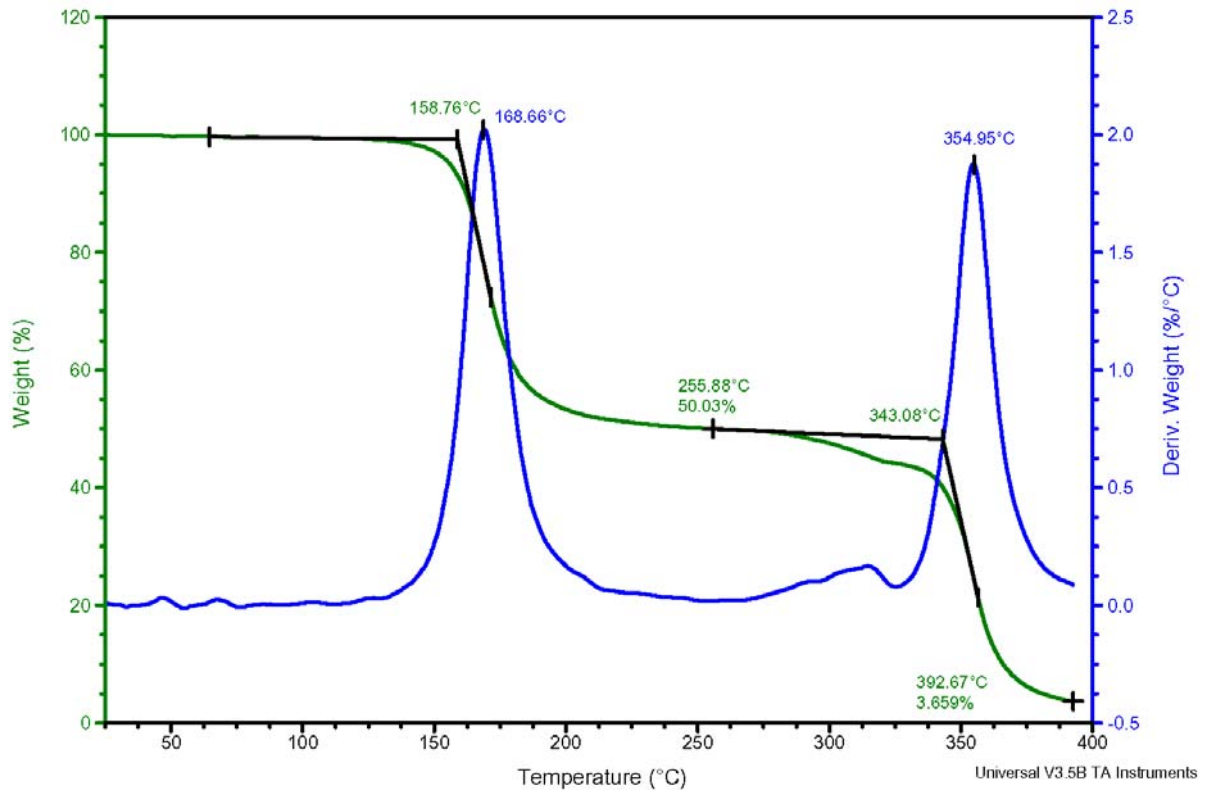
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-14.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 16-Jul-03 02:22  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-16  
Size: 2.4750 mg  
Method: 25-400\_20\_5.0 til serier

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-16.001  
Operator: kmh  
Run Date: 16-Jul-03 06:04  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A

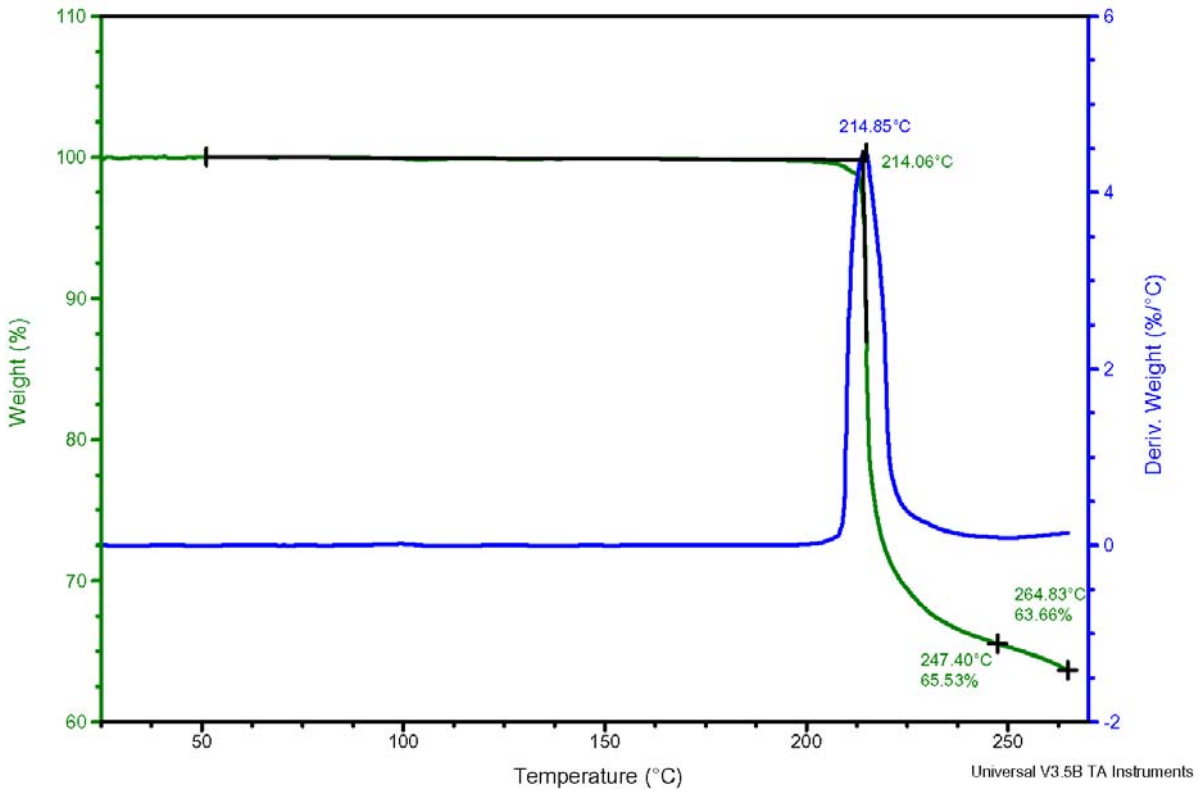


### A.11 TGA målinger – 2,5 mg / 30°C/min maks / 5.0 Hi-Res™ (serie 002 HR)

Sample: KM-1  
Size: 2.5470 mg  
Method: 25-270\_30\_5.0 til serier

TGA

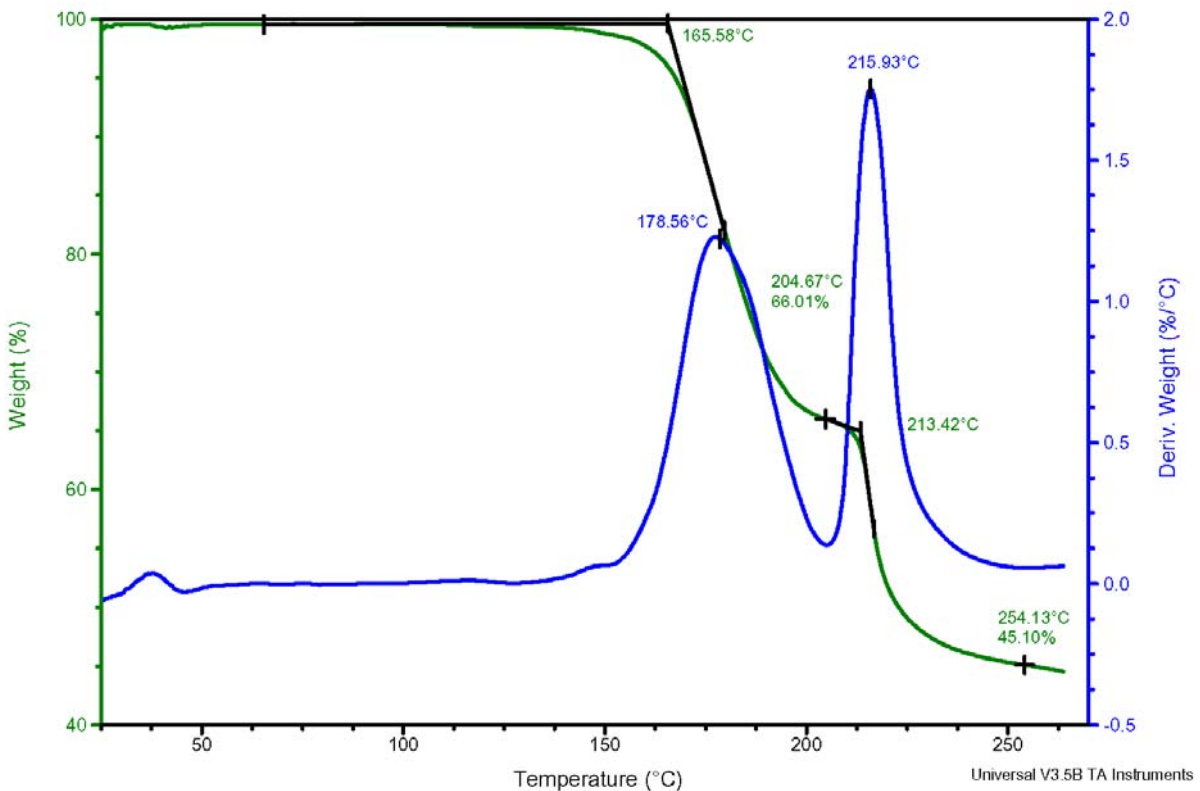
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-1-hr.002  
Operator: kmh  
Run Date: 9-Jul-03 09:58  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-2  
Size: 2.6270 mg  
Method: 25-270\_30\_5.0 til serier

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-2-hr.002  
Operator: kmh  
Run Date: 8-Jul-03 11:32  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A

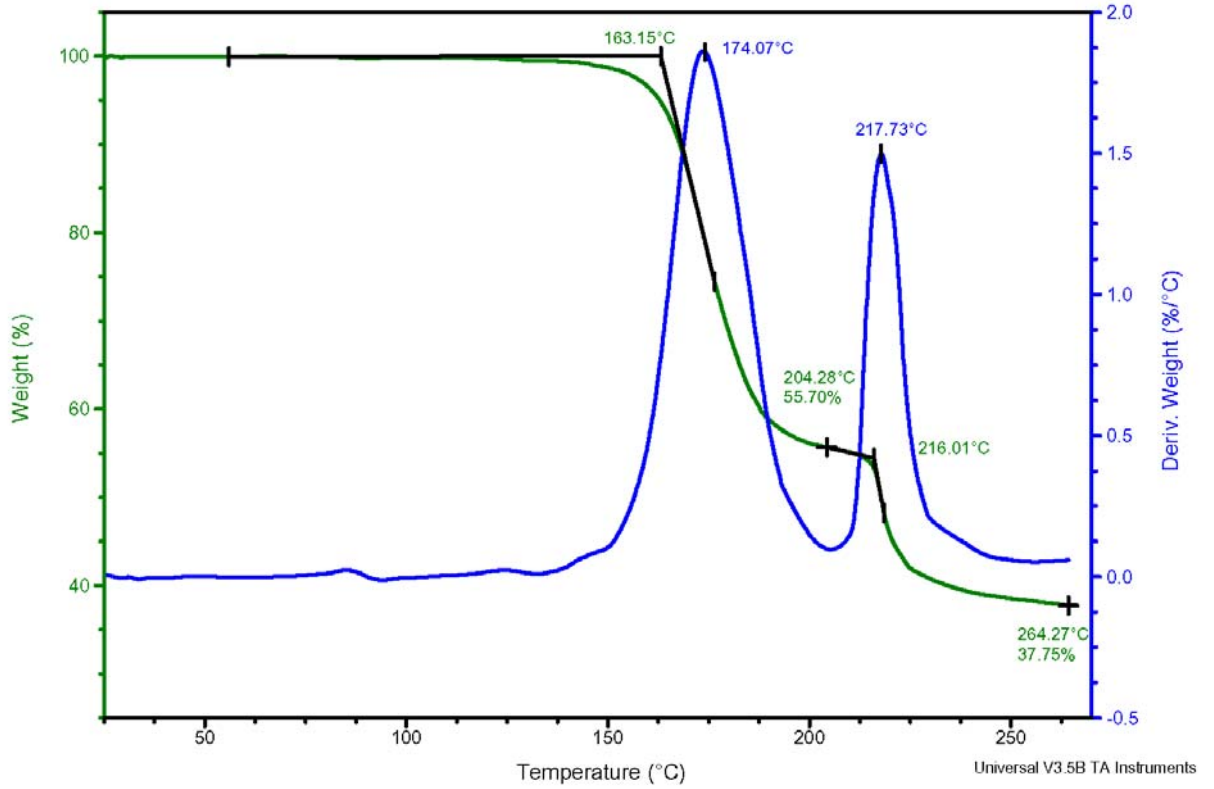




Sample: KM-3  
 Size: 2.5130 mg  
 Method: 25-270\_30\_5.0 til serier

TGA

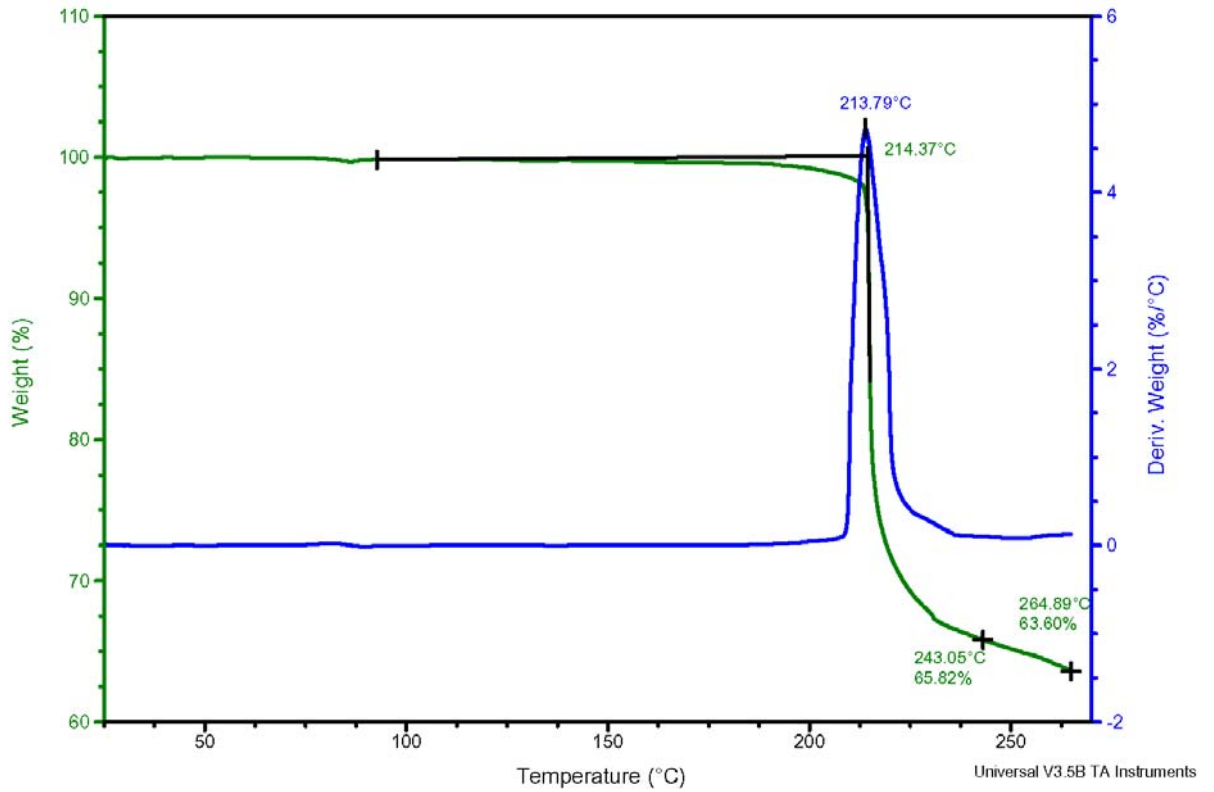
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-3-hr.002  
 Operator: kmh  
 Run Date: 8-Jul-03 14:03  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-4  
 Size: 2.5310 mg  
 Method: 25-270\_30\_5.0 til serier

TGA

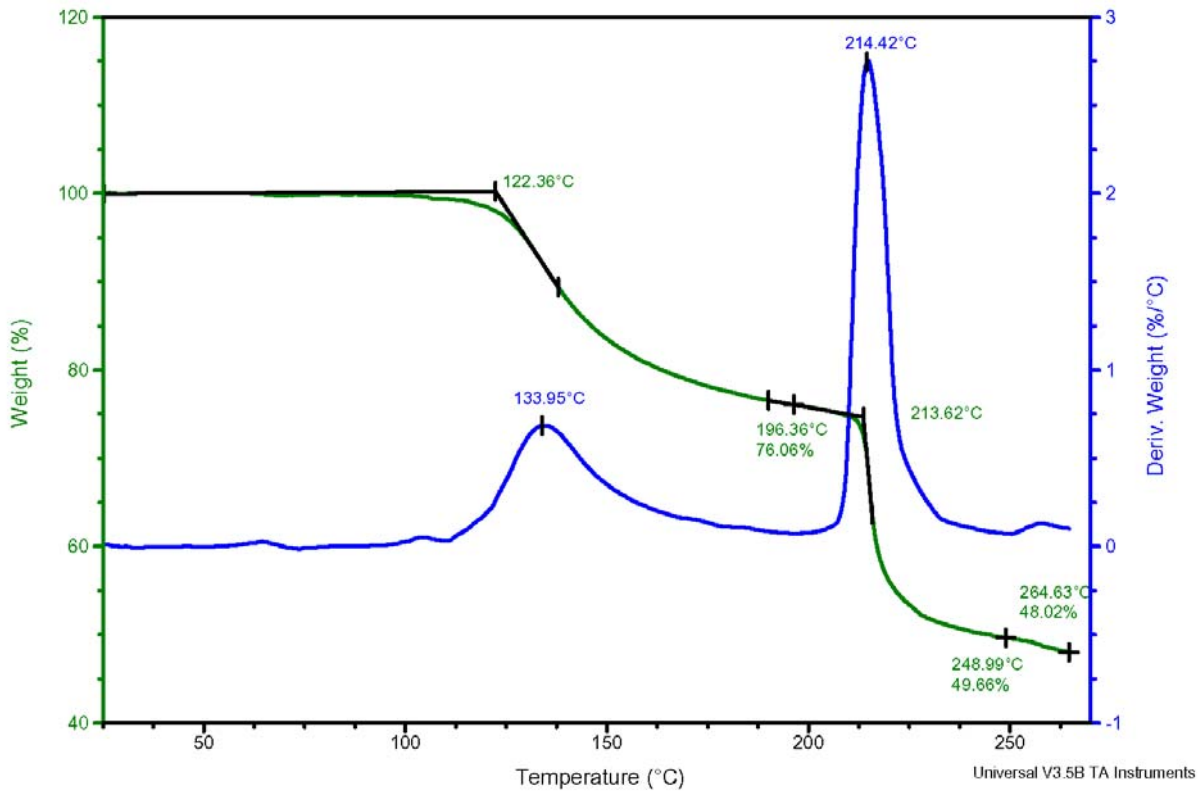
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-4-hr.002  
 Operator: kmh  
 Run Date: 8-Jul-03 16:33  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-5  
 Size: 2.4770 mg  
 Method: 25-270\_30\_5.0 til serier

## TGA

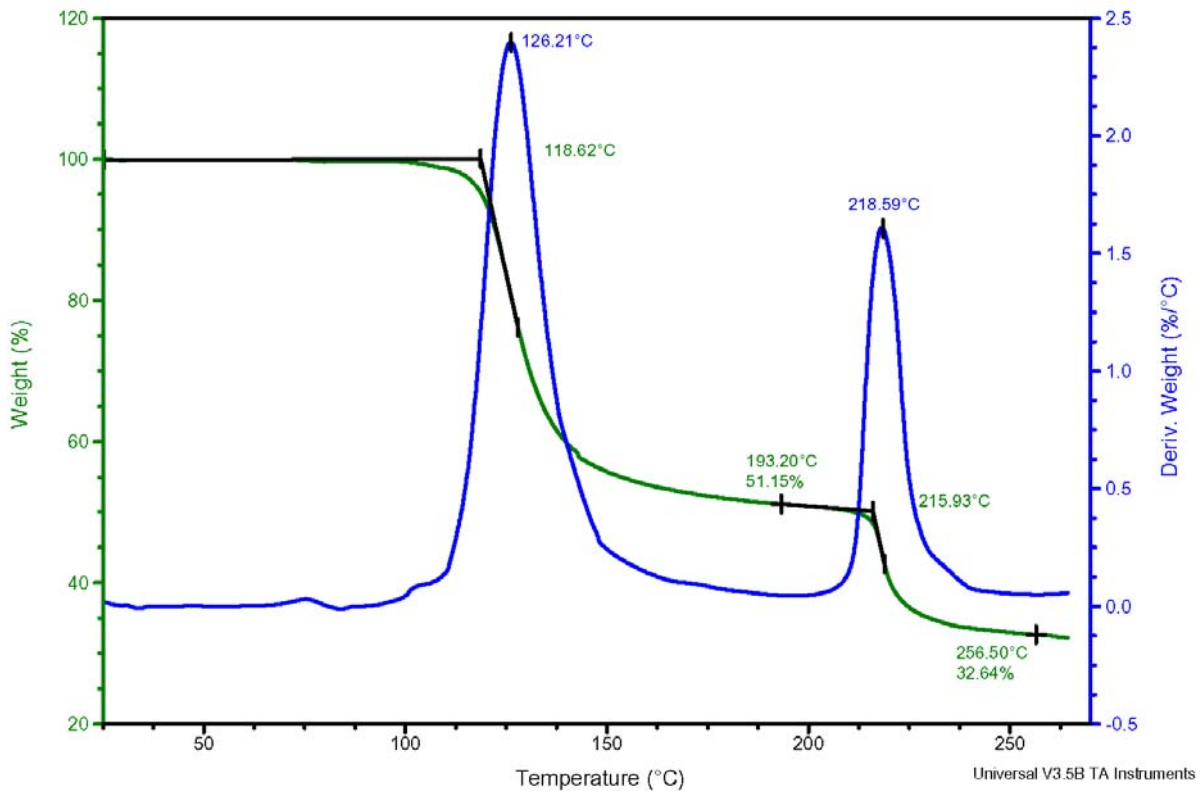
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-5-hr.002  
 Operator: kmh  
 Run Date: 8-Jul-03 18:27  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: KM-6  
 Size: 2.5180 mg  
 Method: 25-270\_30\_5.0 til serier

## TGA

File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\km-6-hr.002  
 Operator: kmh  
 Run Date: 8-Jul-03 20:51  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A

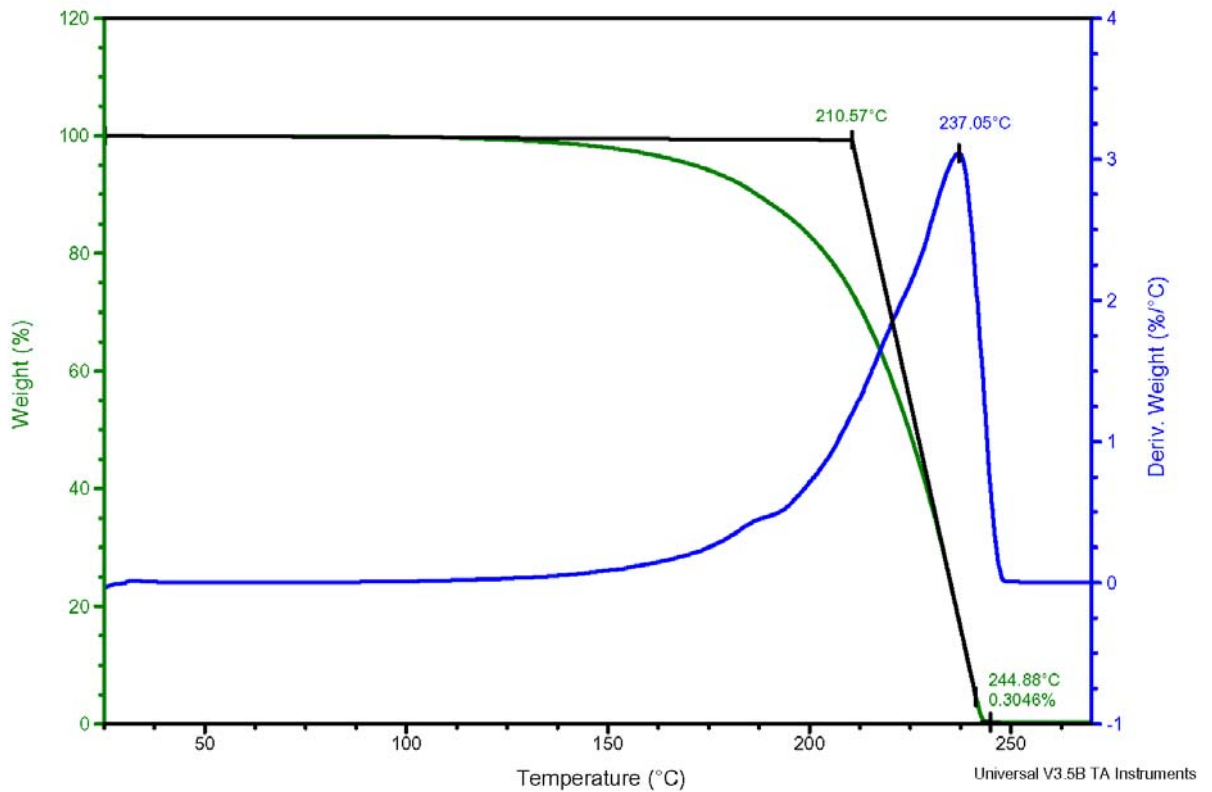


## A.12 TGA målinger – referansemålinger på rene stoffer

Sample: BDNPA/F  
 Size: 2.5370 mg  
 Method: 25-300\_10 til serier

TGA

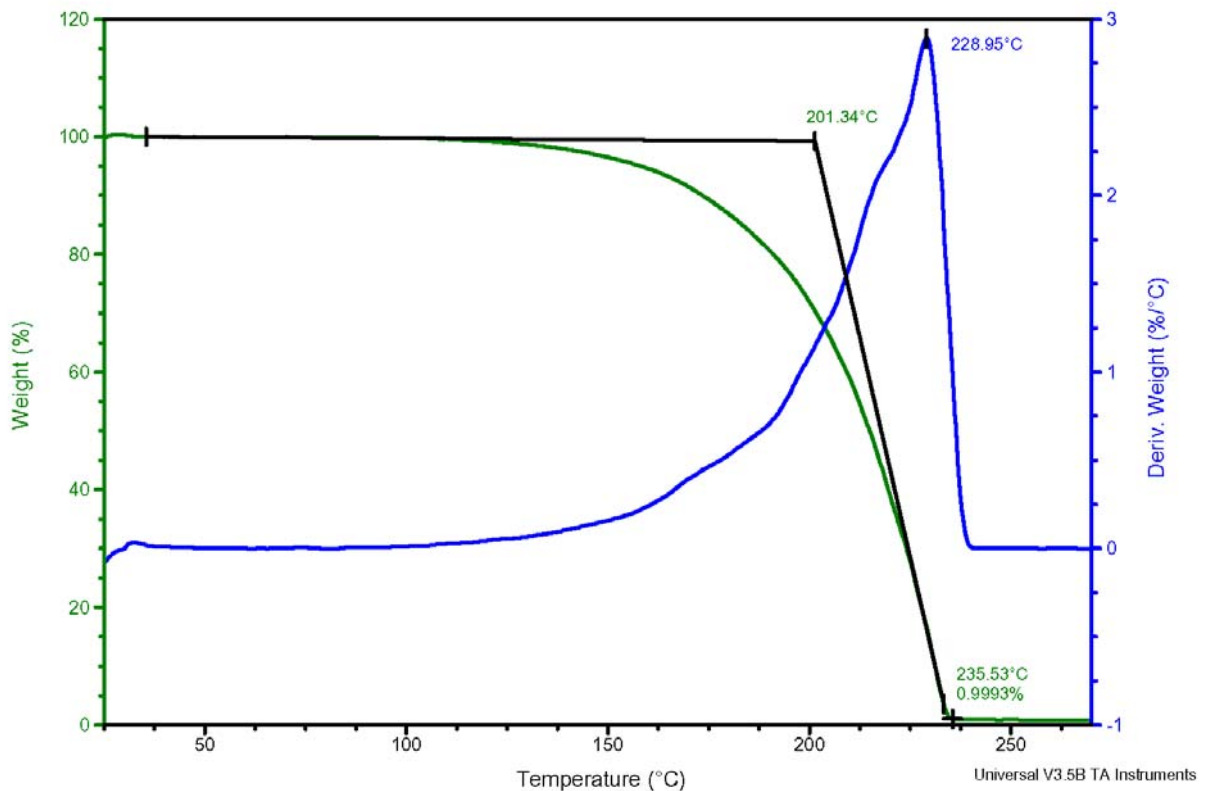
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\bdnpa-f.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 25-Jun-03 20:01  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: BDNPA/F  
 Size: 1.0220 mg  
 Method: 25-300\_10 til serier

TGA

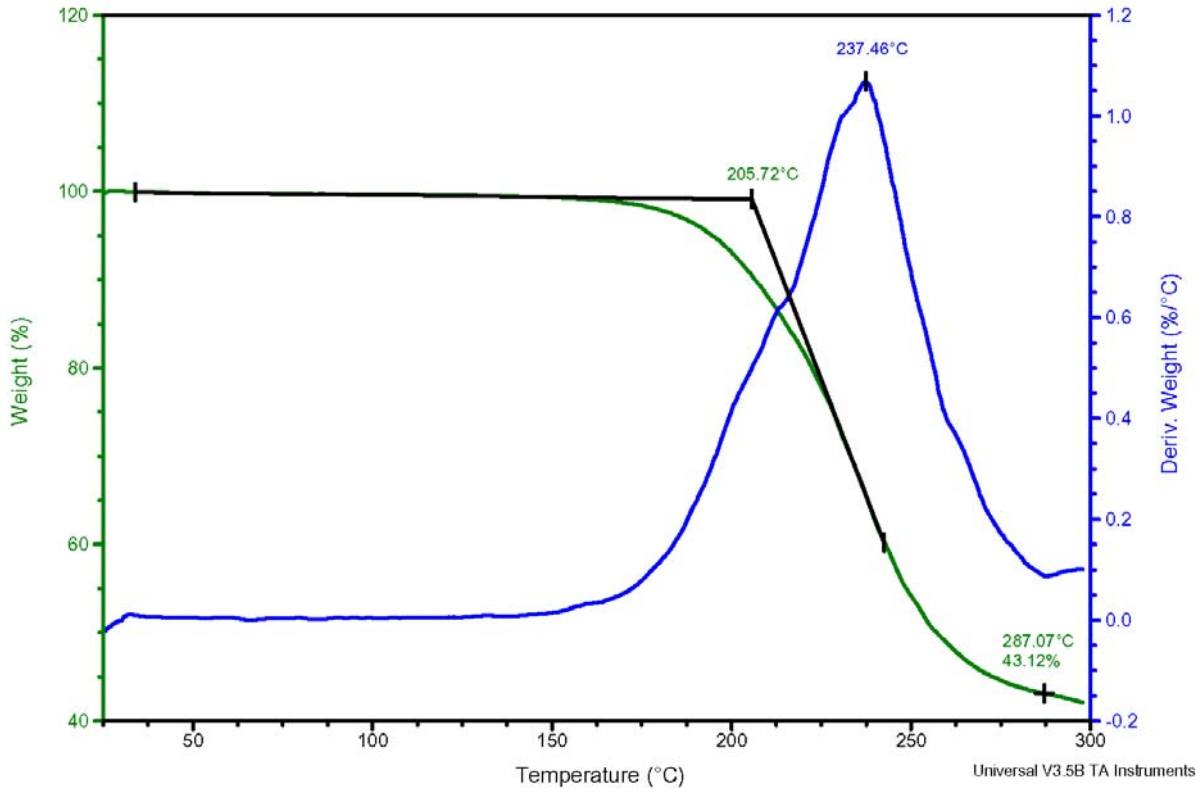
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\bdnpa-f.002  
 Operator: kmh  
 Run Date: 27-Jun-03 13:34  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: DN3200  
 Size: 2.9480 mg  
 Method: N2\_50-300\_10  
 Comment: Desmodur N 3200

## TGA

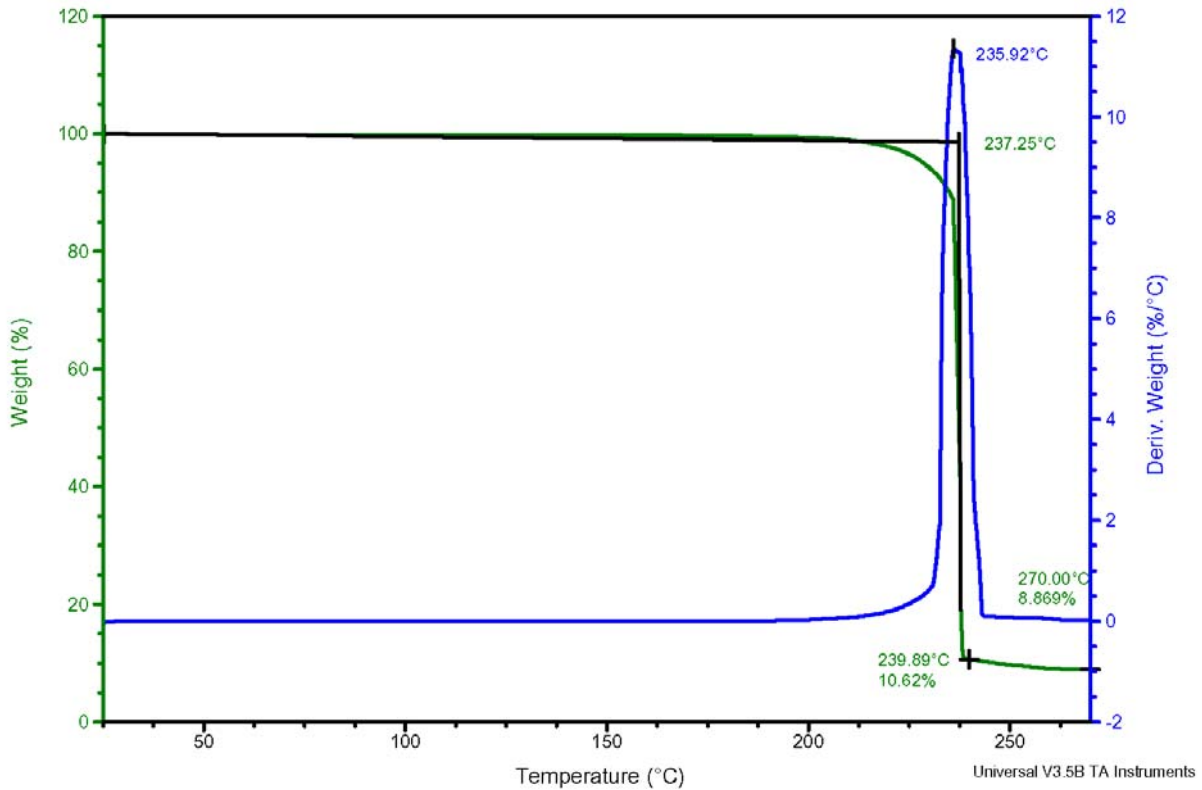
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\DN3200.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 17-Jun-03 15:08  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: GAP diol  
 Size: 2.8450 mg  
 Method: 25-300\_10 til serier

## TGA

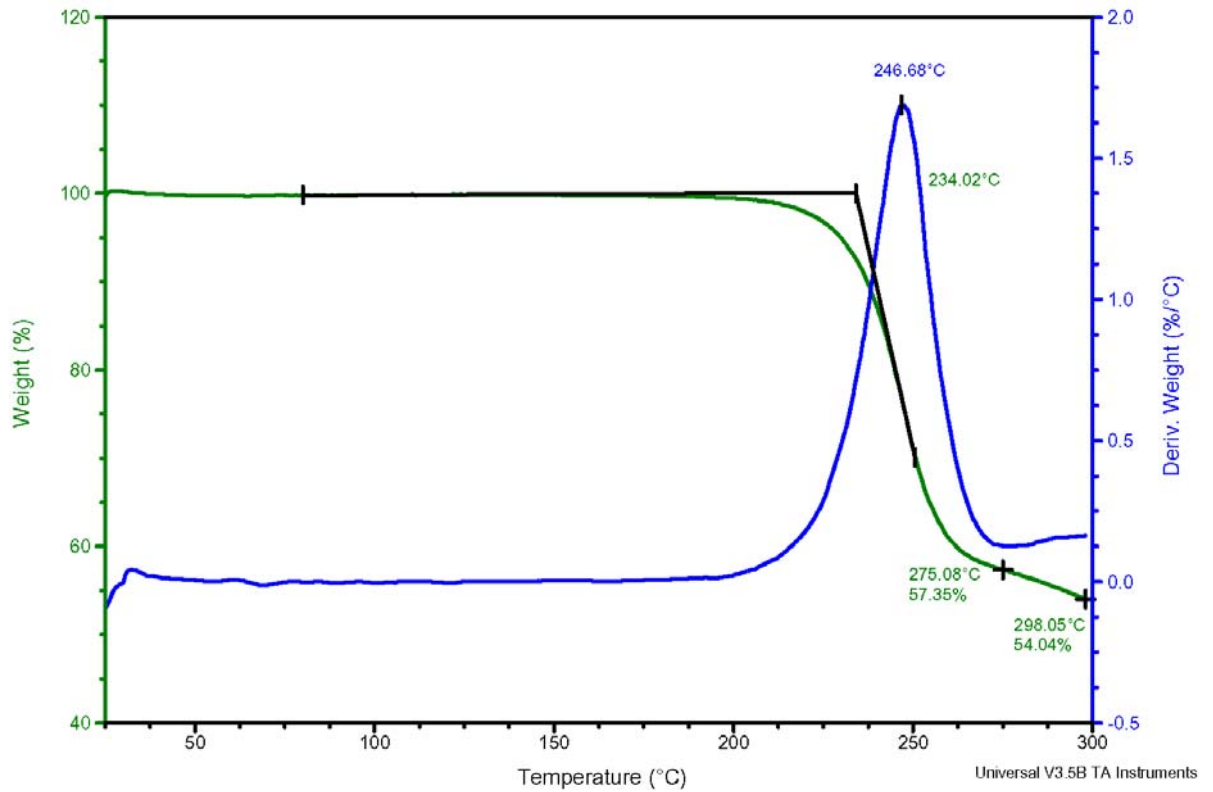
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\gap-001.txt  
 Operator: kmh  
 Run Date: 25-Jun-03 18:28  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: GAP diol  
 Size: 0.7530 mg  
 Method: 25-300\_10 til serier

TGA

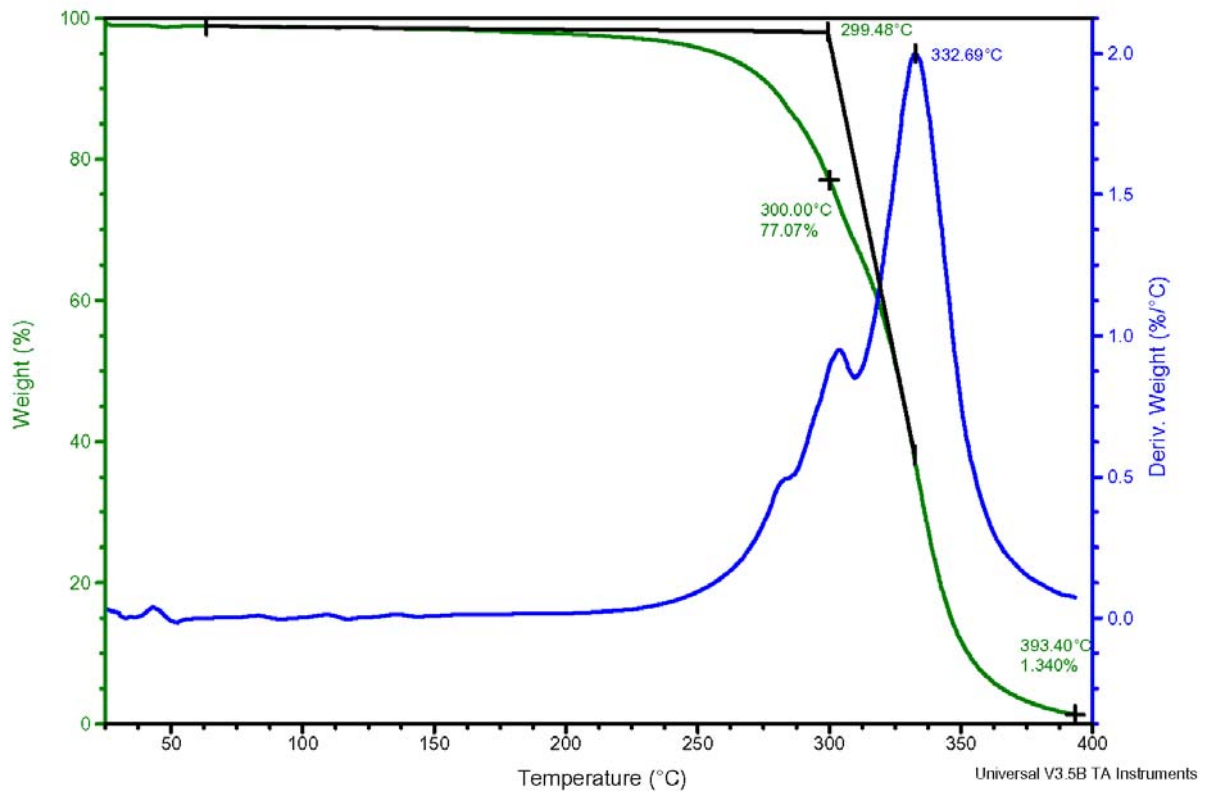
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\gap.002  
 Operator: kmh  
 Run Date: 27-Jun-03 11:58  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: HTPE  
 Size: 2.4950 mg  
 Method: 25-400\_20\_5.0 til serier

TGA

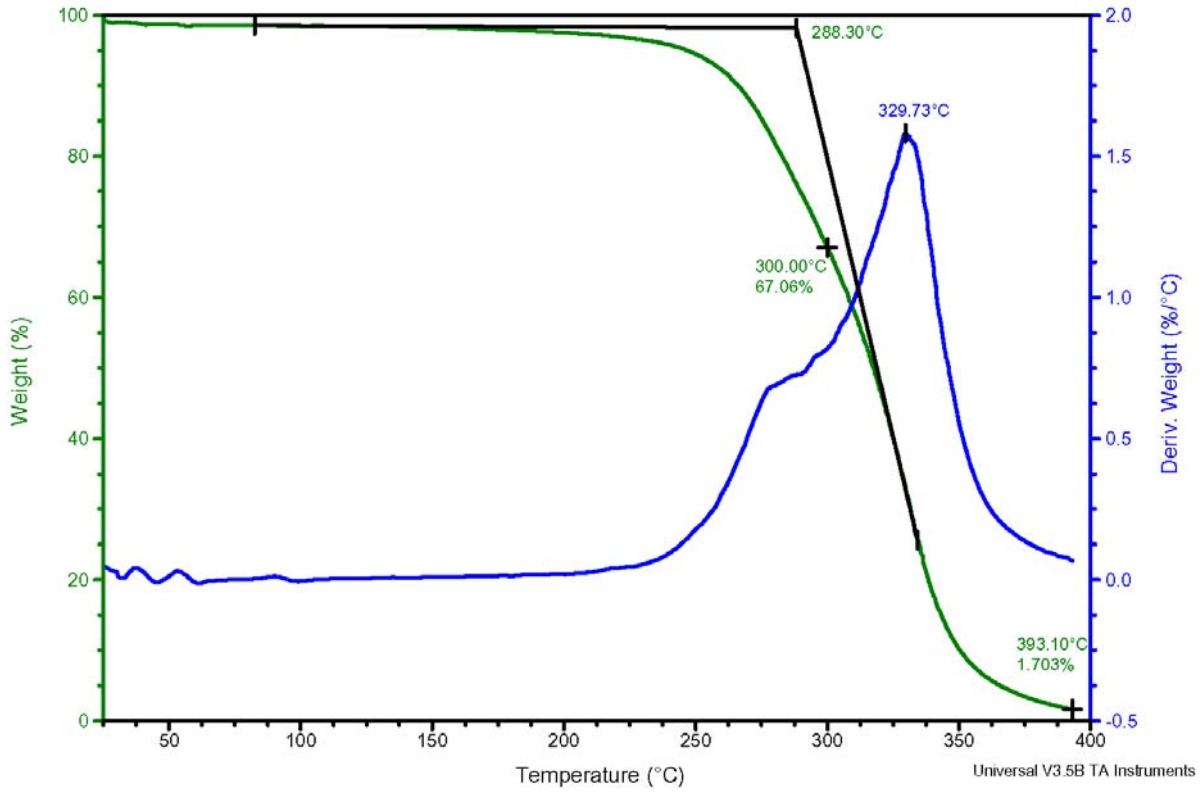
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\htpe.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 11-Jul-03 19:53  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: HTPe torket  
 Size: 2.4480 mg  
 Method: 25-400\_20\_5.0 til serier

TGA

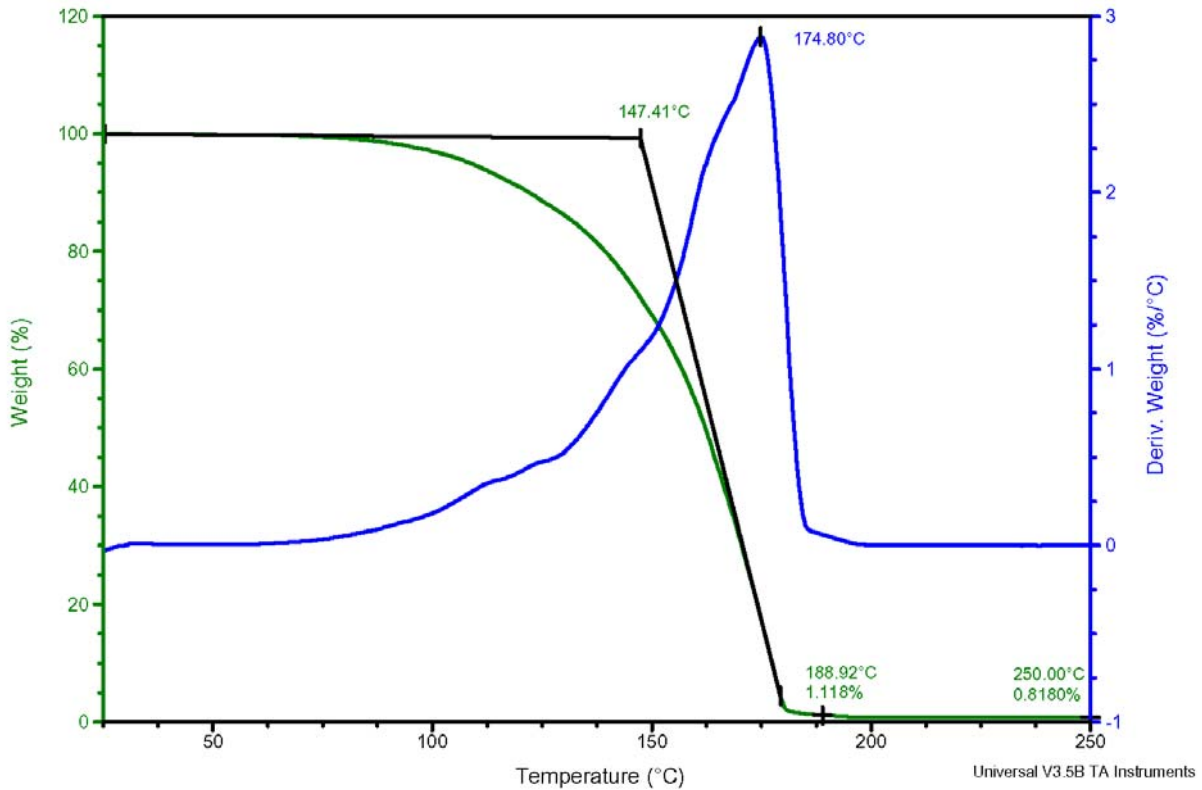
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\htpe-t.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 11-Jul-03 15:54  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



Sample: TMETN  
 Size: 2.3600 mg  
 Method: 25-300\_10 til serier

TGA

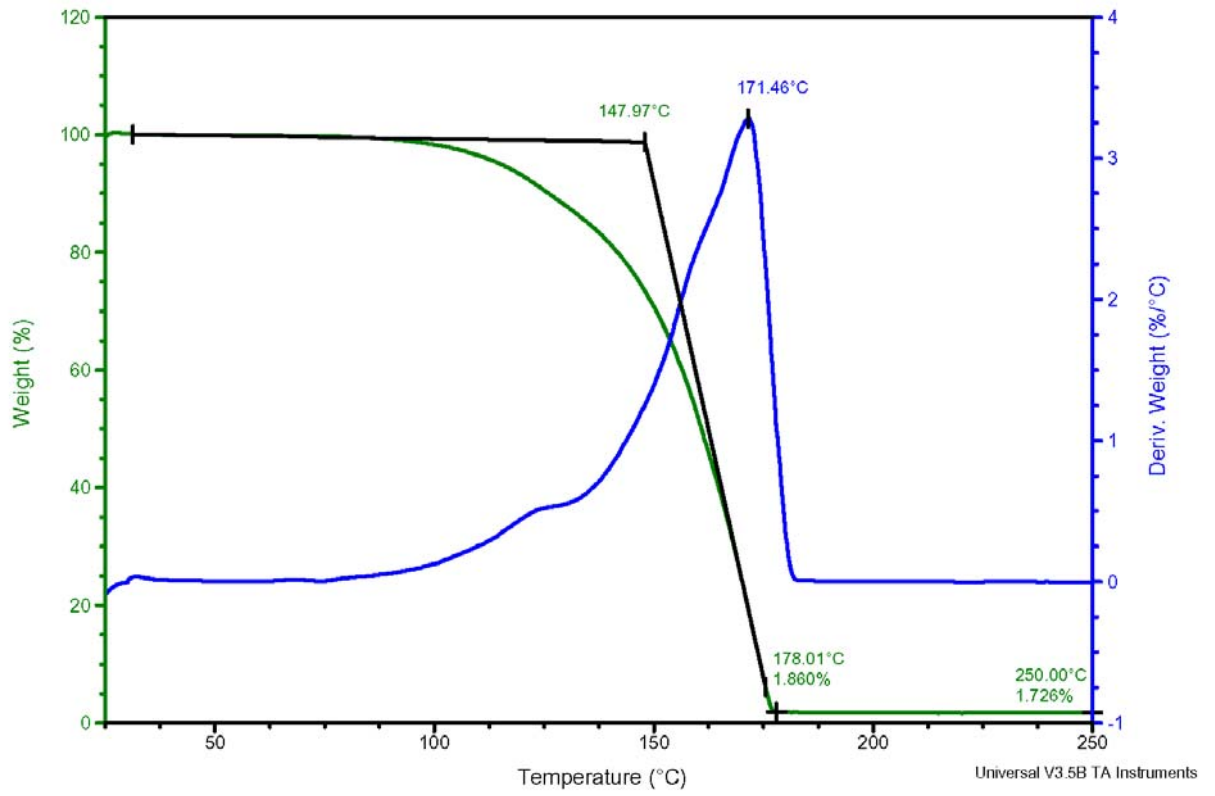
File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\metn.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 27-Jun-03 08:51  
 Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



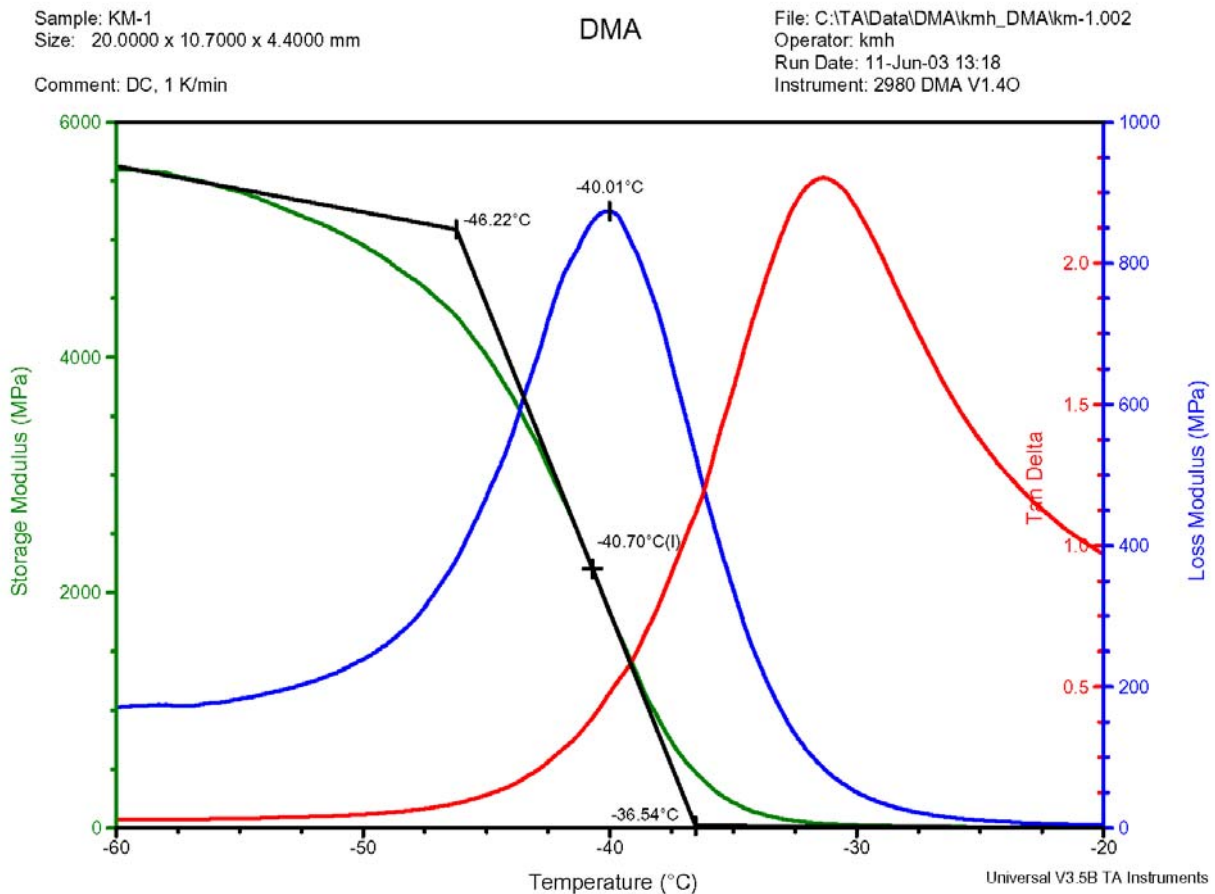
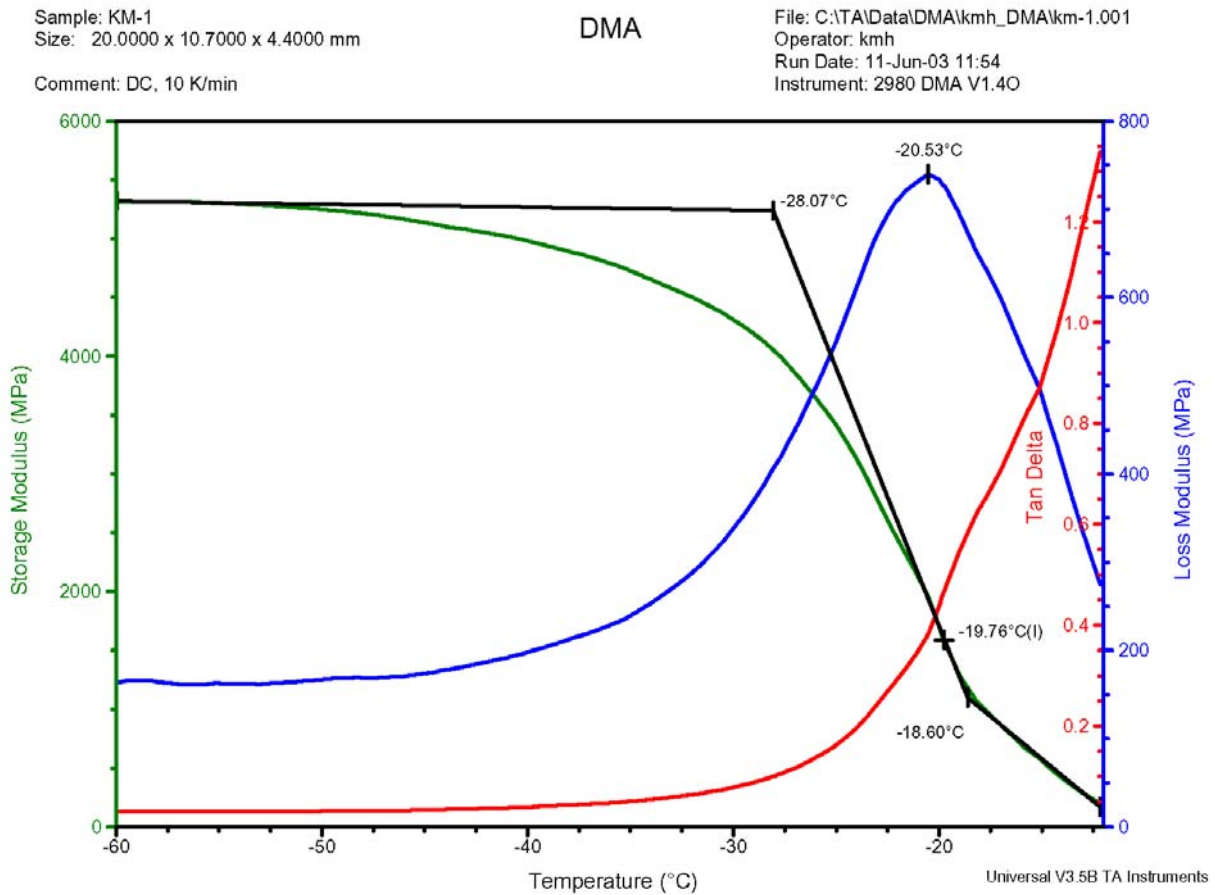
Sample: TMETN  
Size: 0.8500 mg  
Method: 25-300\_10 til serier

## TGA

File: C:\TA\Data\TGA\kmh\_TGA\metn.002  
Operator: kmh  
Run Date: 27-Jun-03 10:24  
Instrument: AutoTGA 2950HR V6.1A



## A.13 DMA målinger – metodeutvikling på KM-1

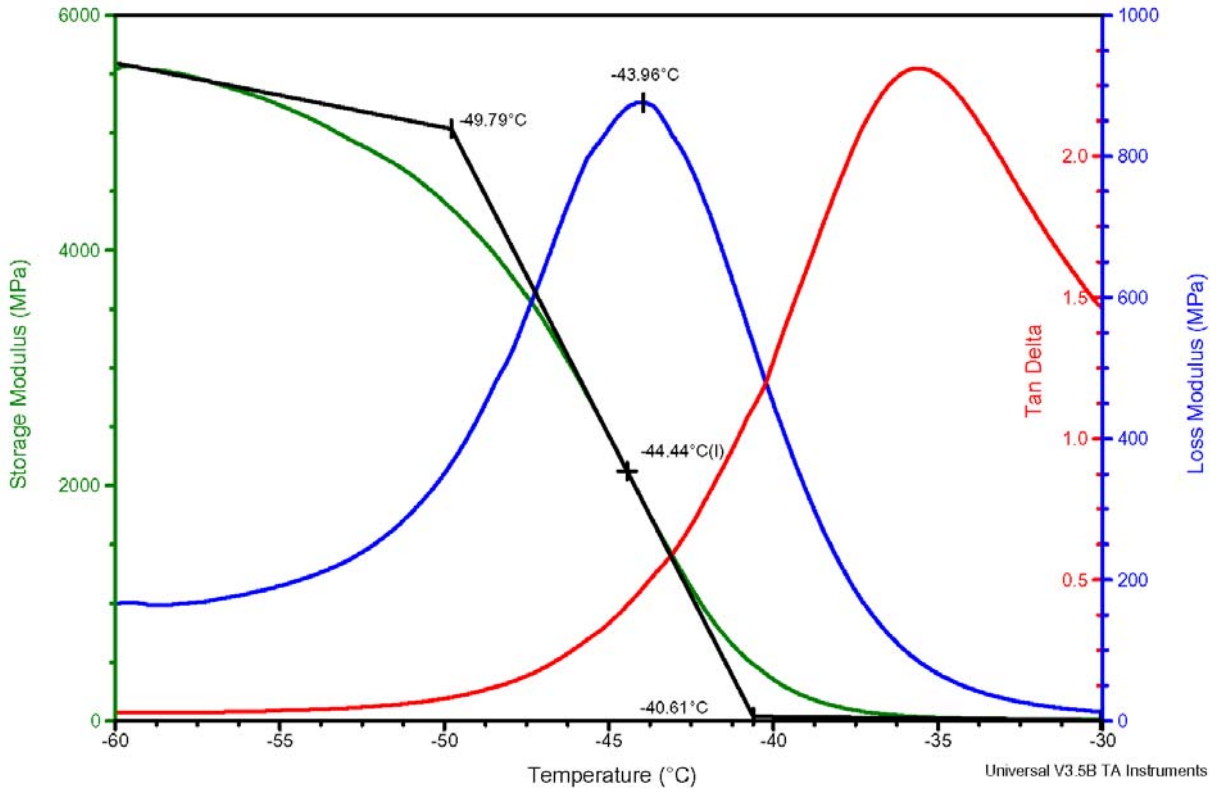




Sample: KM-1  
 Size: 20.0000 x 10.7000 x 4.4000 mm  
 Comment: DC, 0.3 K/min

DMA

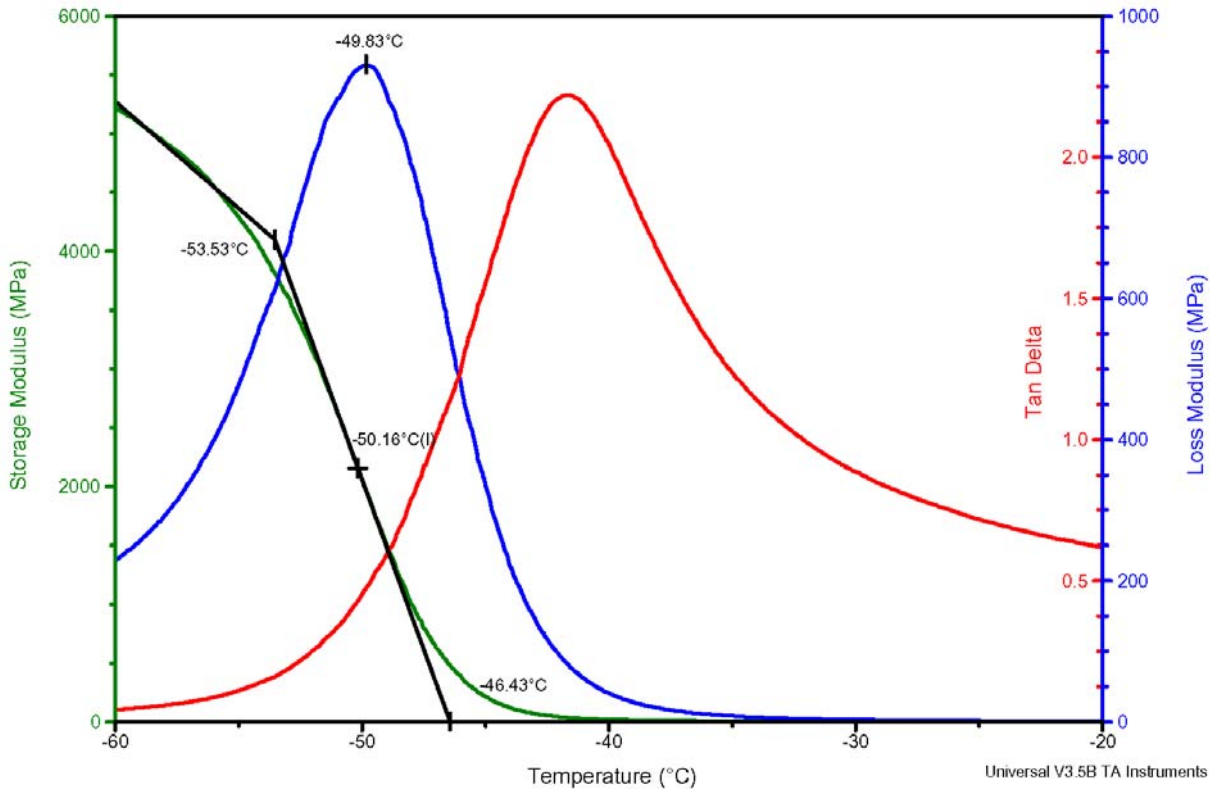
File: C:\TA\Data\DMA\kmh\_DMA\km-1.003  
 Operator: kmh  
 Run Date: 11-Jun-03 15:38  
 Instrument: 2980 DMA V1.40



Sample: KM-1  
 Size: 20.0000 x 10.7000 x 4.4000 mm  
 Comment: DC, -1 K/min

DMA

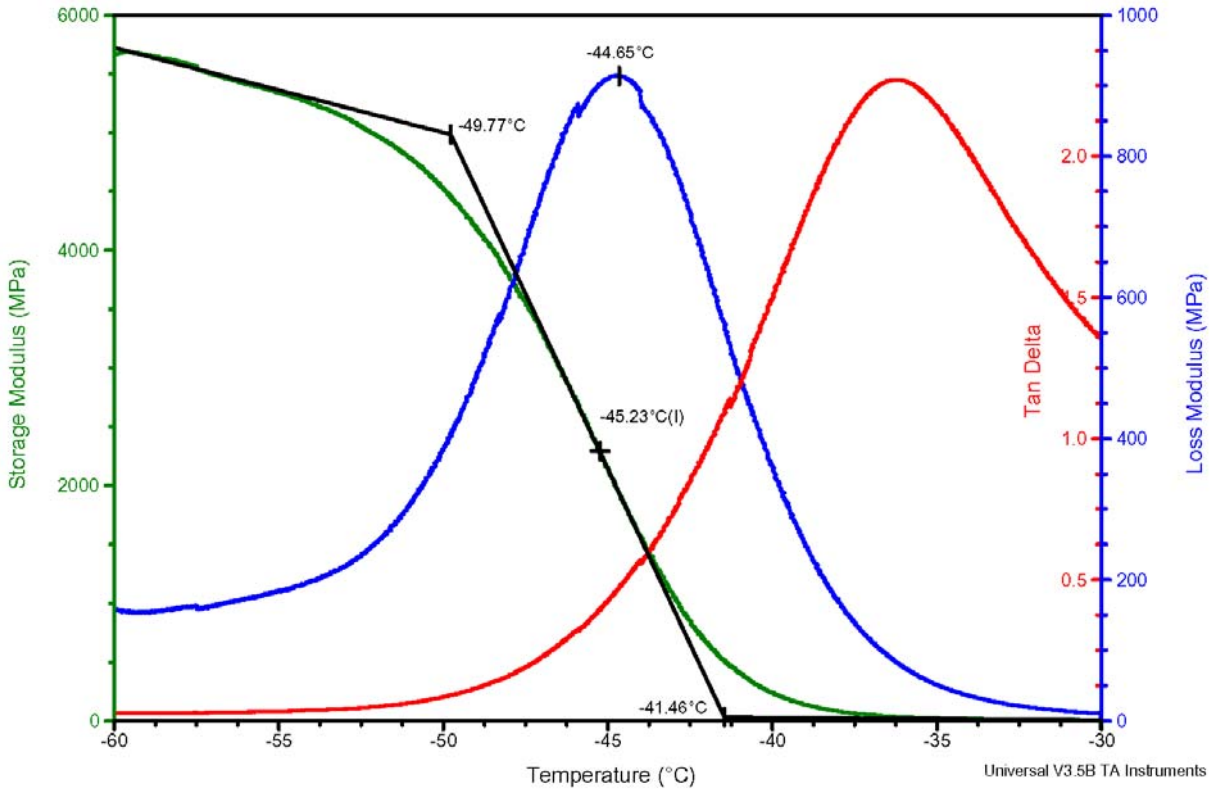
File: C:\TA\Data\DMA\kmh\_DMA\km-1.004  
 Operator: kmh  
 Run Date: 12-Jun-03 09:25  
 Instrument: 2980 DMA V1.40



Sample: KM-1  
 Size: 20.0000 x 10.7000 x 4.4000 mm  
 Comment: DC, 0.1 K/min

DMA

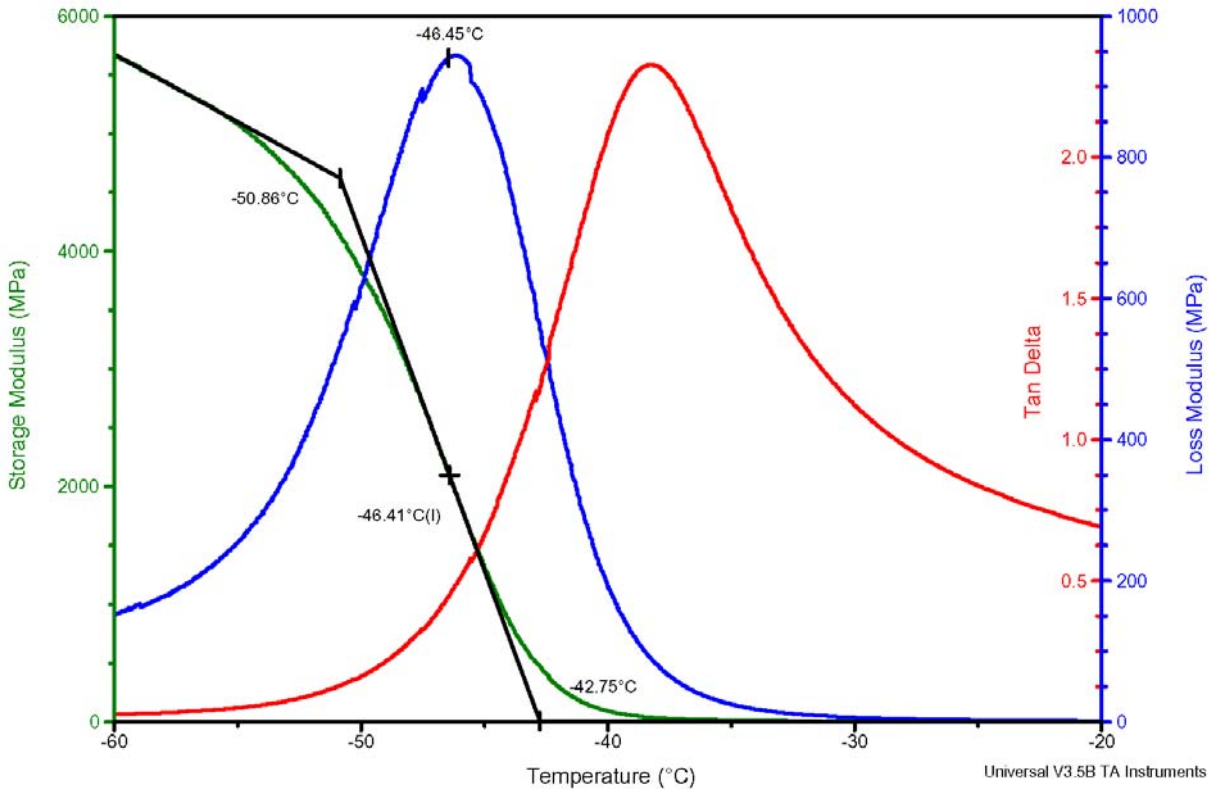
File: C:\TA\Data\DMA\kmh\_DMA\km-1.005  
 Operator: kmh  
 Run Date: 12-Jun-03 15:30  
 Instrument: 2980 DMA V1.40

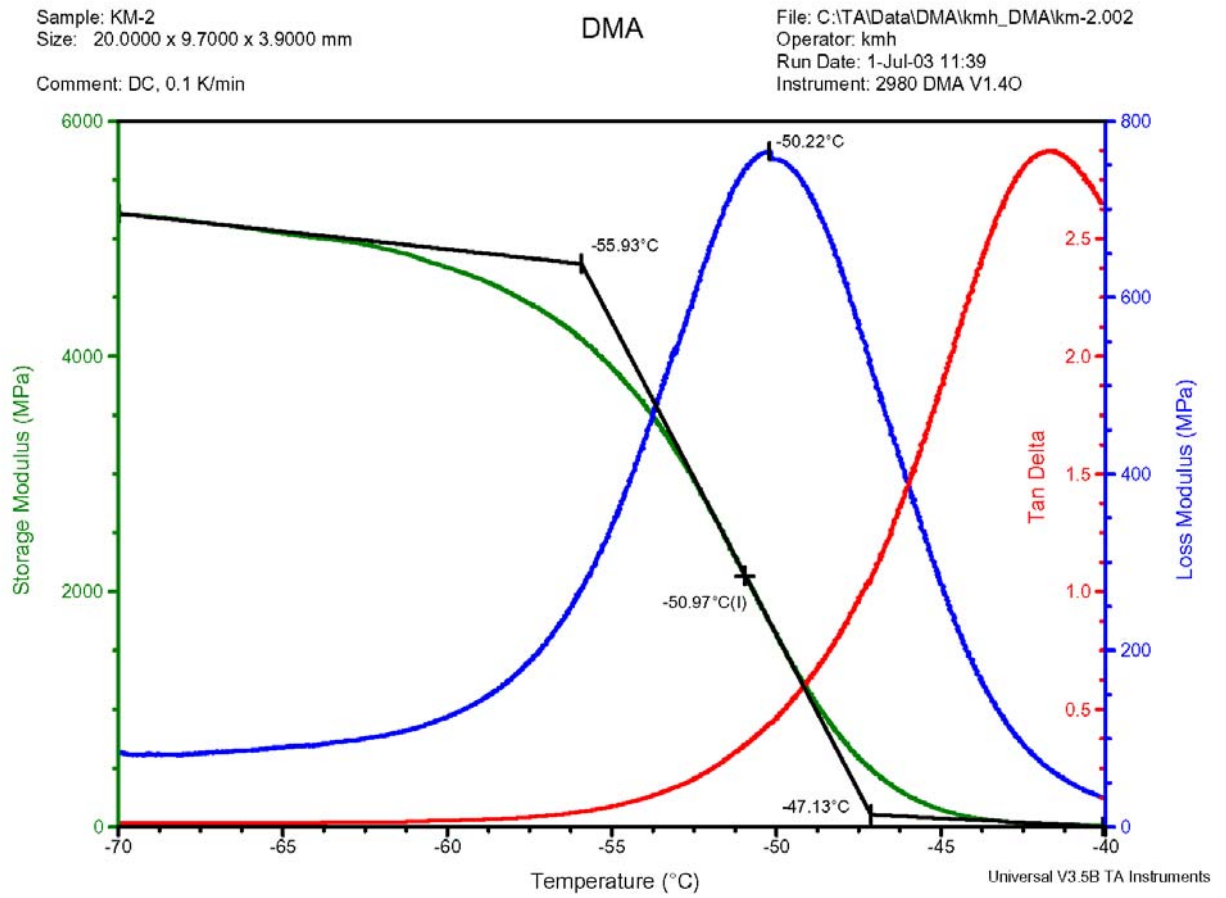


Sample: KM-1  
 Size: 20.0000 x 10.7000 x 4.4000 mm  
 Method: Pluss25\_minus60\_03  
 Comment: DC, -0.3 K/min

DMA

File: C:\TA\Data\DMA\kmh\_DMA\km-1.006  
 Operator: kmh  
 Run Date: 16-Jun-03 14:02  
 Instrument: 2980 DMA V1.40



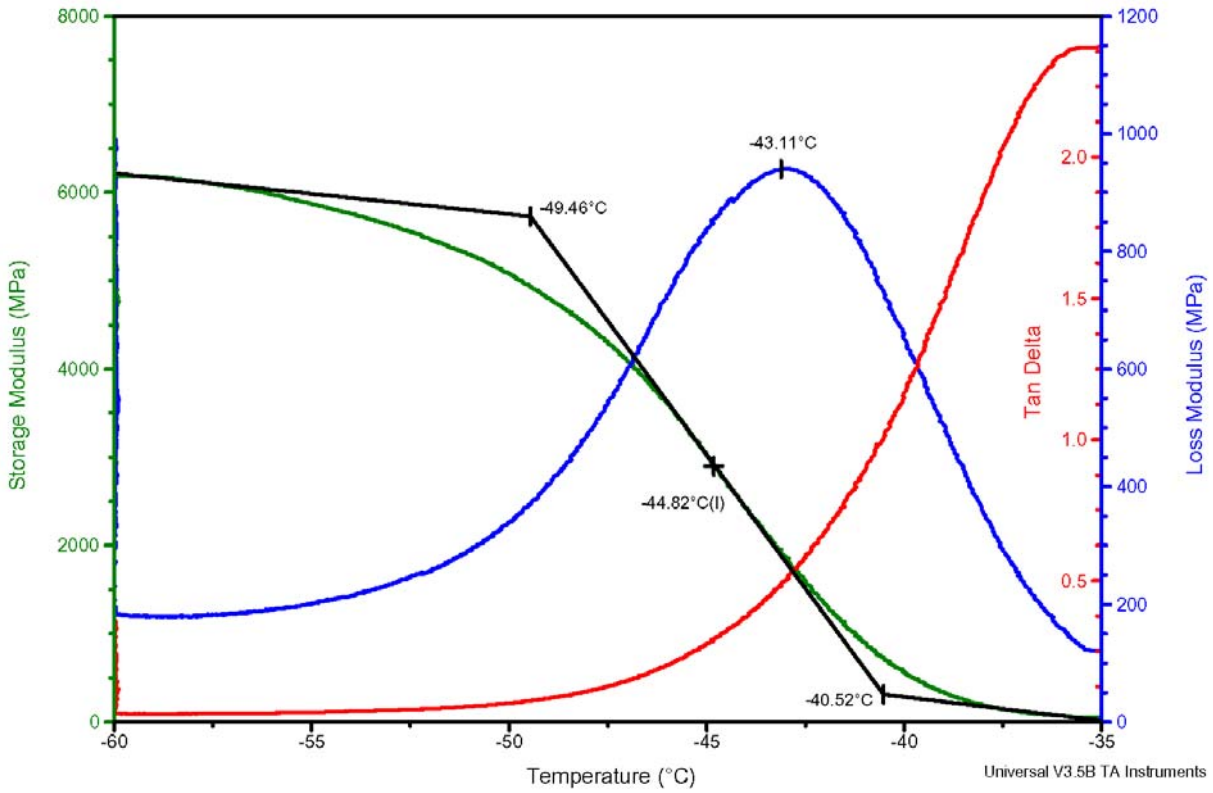
**A.14 DMA målinger – referansemåling på KM-2 ved 0,1°C/min**

**A.15 DMA målinger – metodeutvikling på KM-4**

Sample: KM-4  
 Size: 20.0000 x 8.4000 x 3.2000 mm  
 Comment: DC, 0.3 K/min

DMA

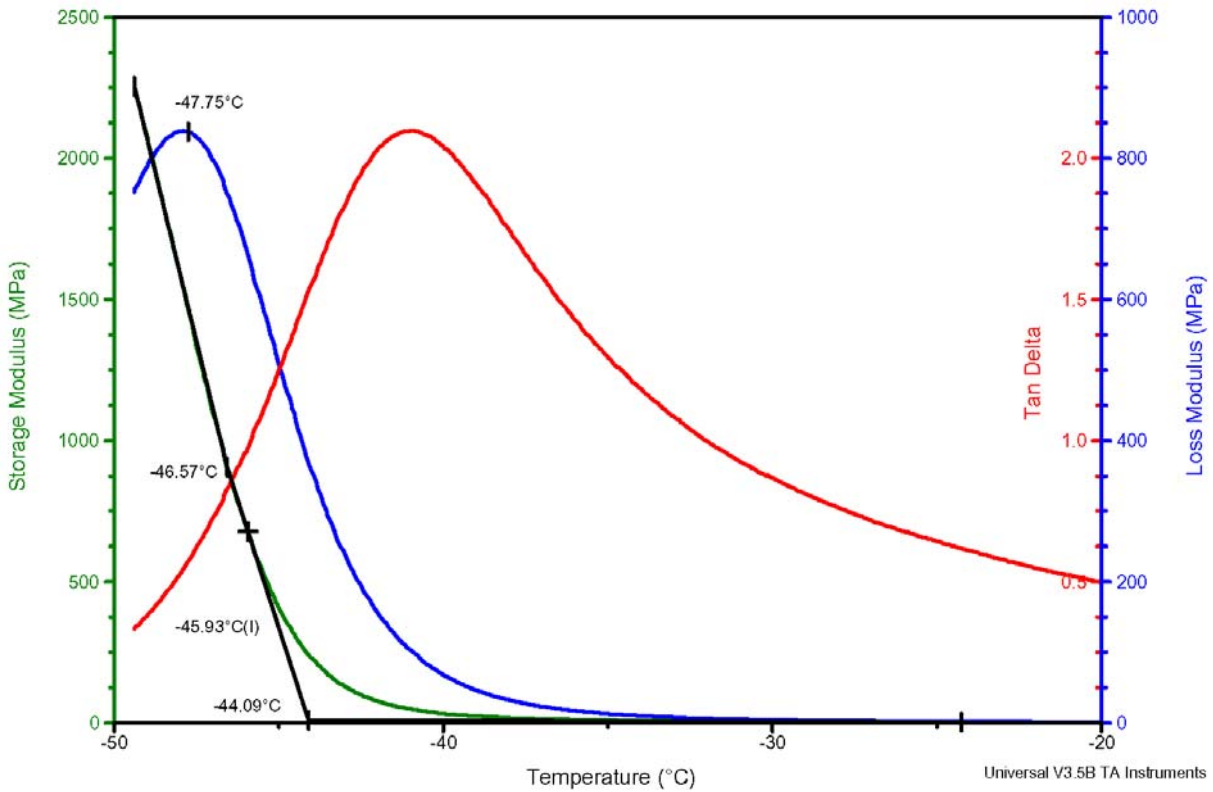
File: C:\TA\Data\DMA\kmh\_DMA\km-4.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 17-Jun-03 14:49  
 Instrument: 2980 DMA V1.40



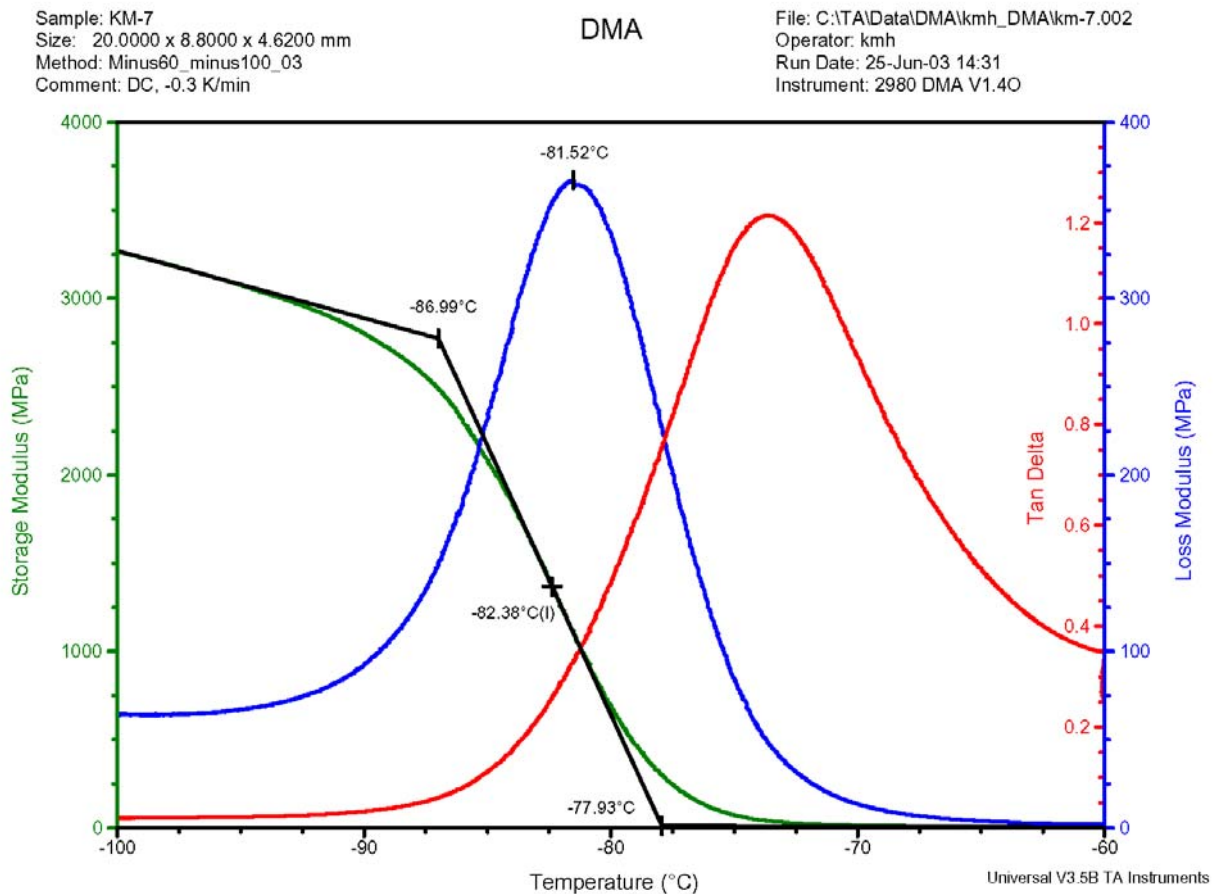
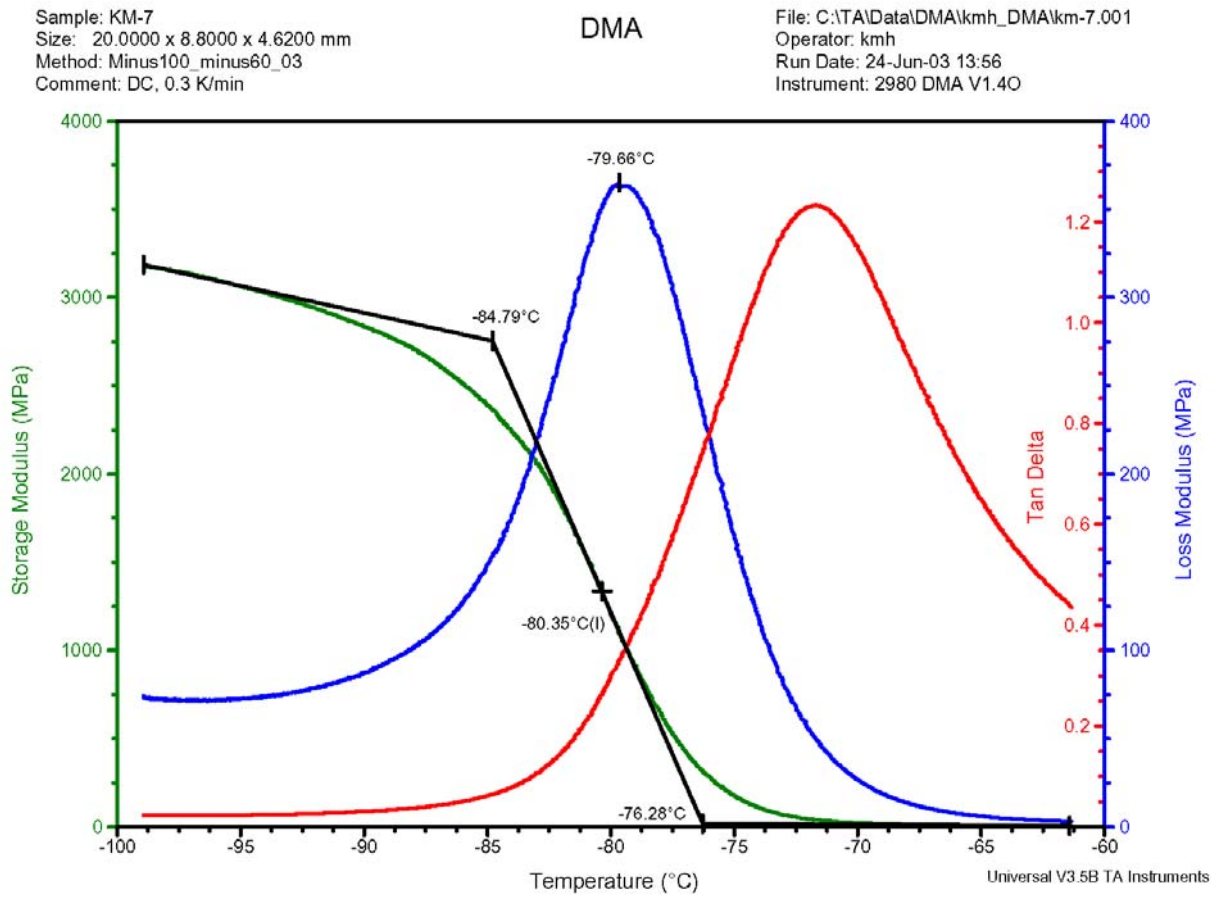
Sample: KM-4  
 Size: 20.0000 x 8.4000 x 3.2000 mm  
 Method: Pluss25\_minus60\_1  
 Comment: DC, -1.0 K/min

DMA

File: C:\TA\Data\DMA\kmh\_DMA\km-4.002  
 Operator: kmh  
 Run Date: 19-Jun-03 11:19  
 Instrument: 2980 DMA V1.40



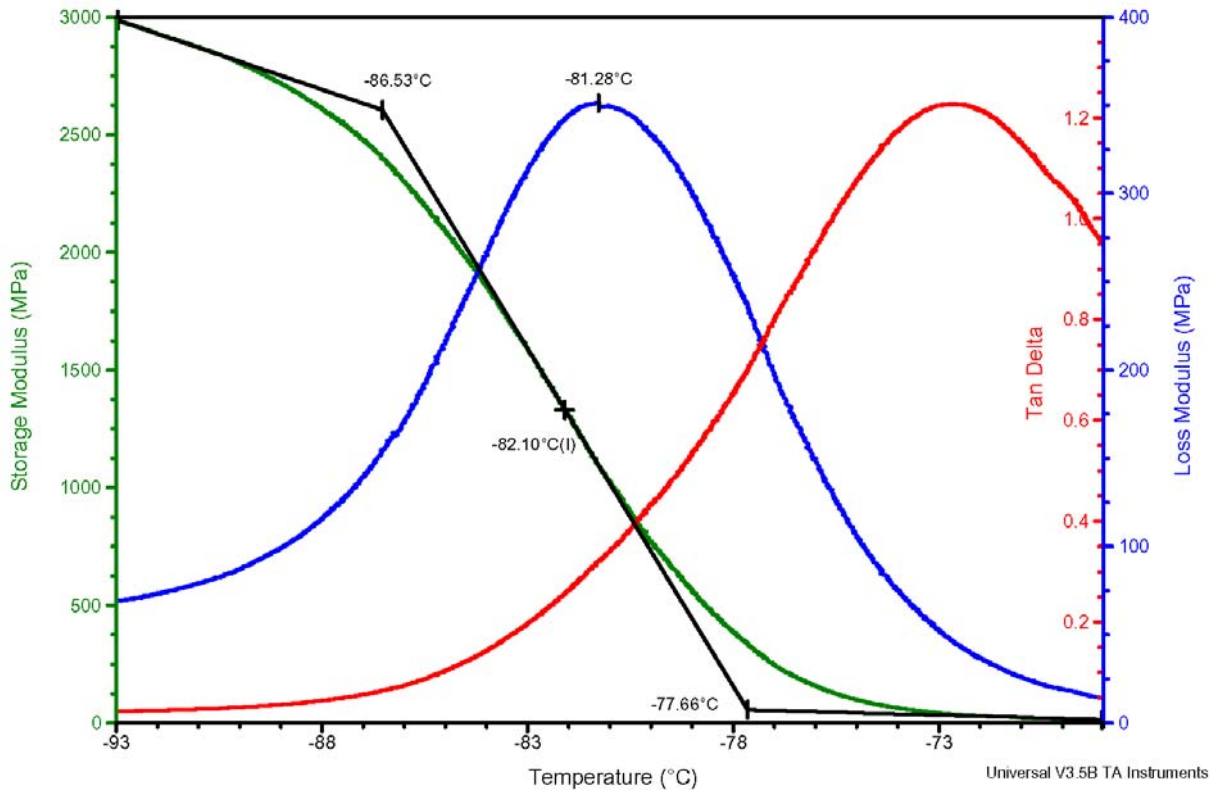
A.16 DMA målinger – metodeutvikling på KM-7



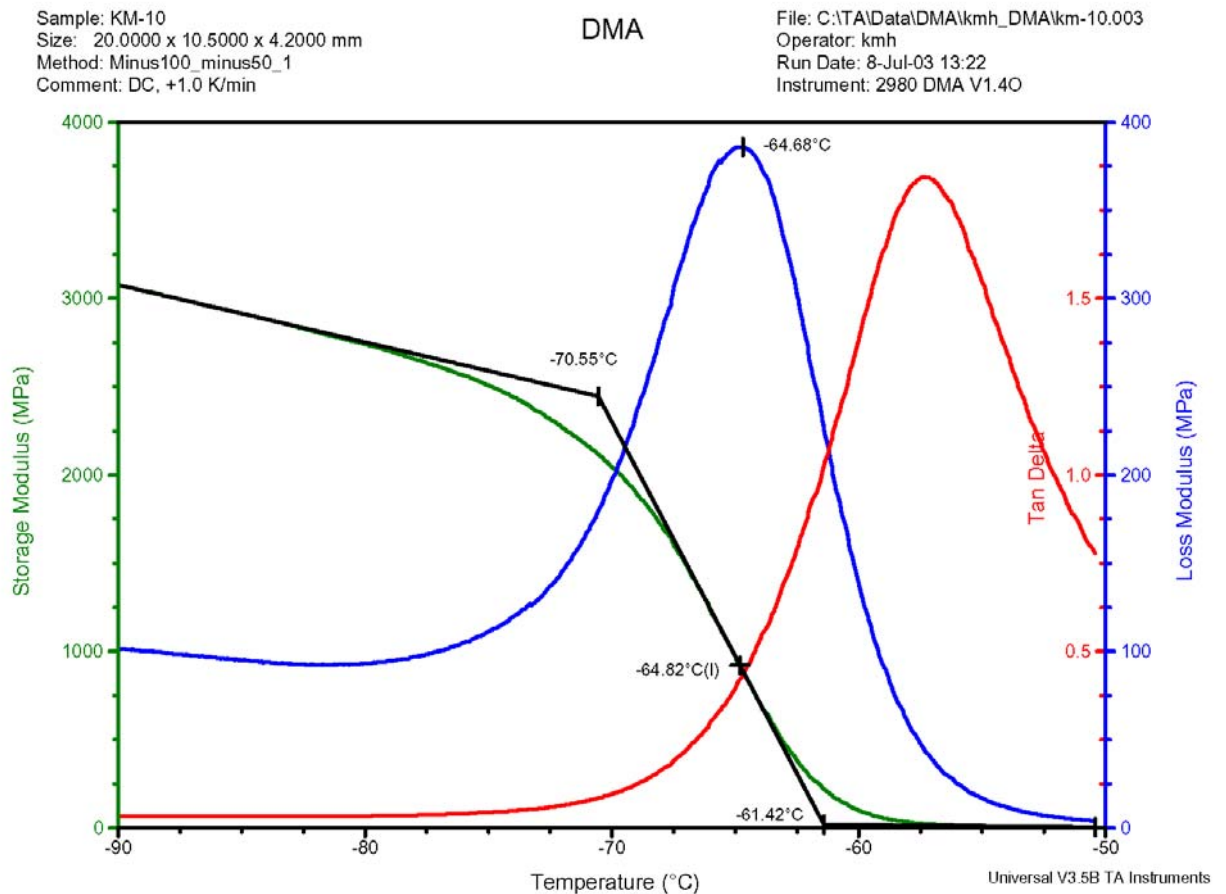
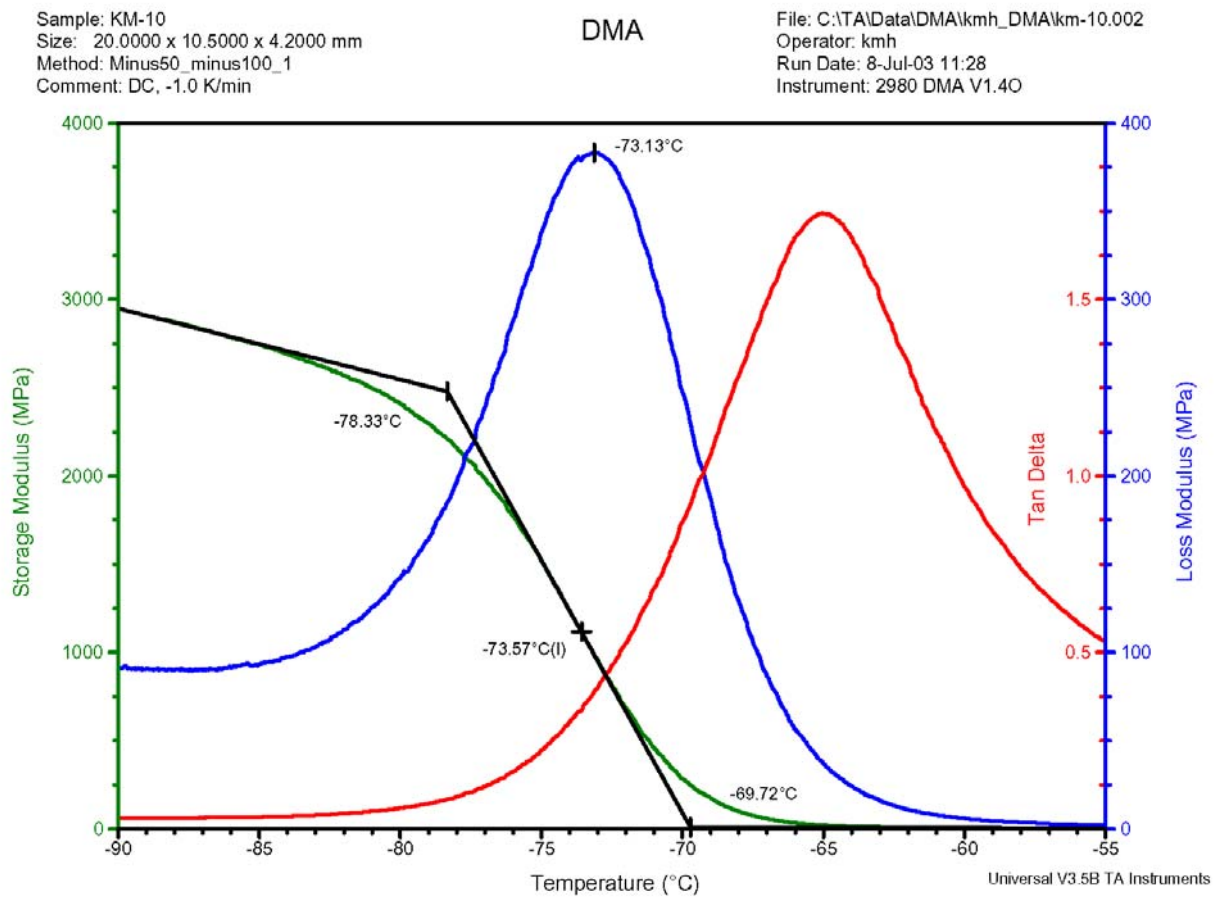
Sample: KM-7  
Size: 20.0000 x 8.8000 x 4.6200 mm  
Method: Min70\_min100\_min70\_01  
Comment: DC, -0.1 K/min, +0.1 K/min

DMA

File: C:\TA\Data\DMA\kmh\_DMA\km-7.004  
Operator: kmh  
Run Date: 27-Jun-03 15:50  
Instrument: 2980 DMA V1.40



## A.17 DMA målinger – metodeutvikling på KM-10

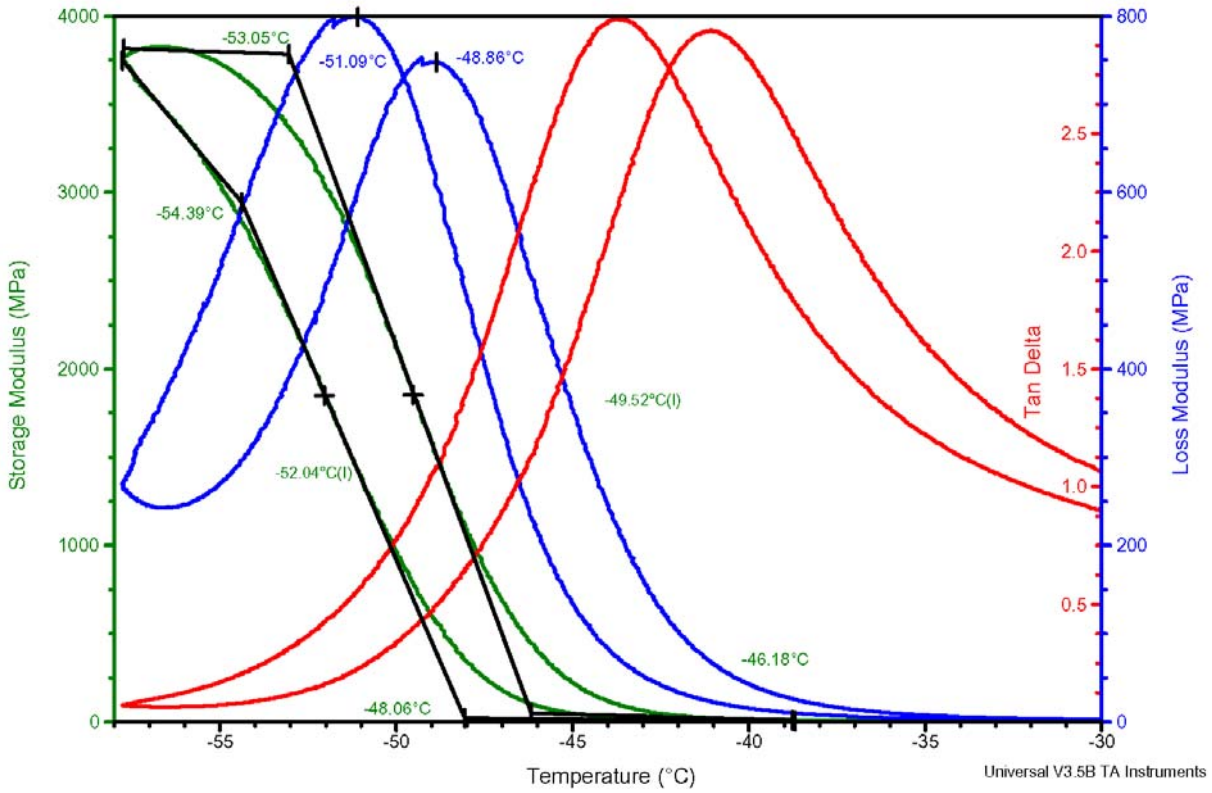


**A.18 DMA målinger – 0,3°C/min ned og 0,3°C/min opp på resterende prøver**

Sample: KM-2  
 Size: 20.0000 x 9.7000 x 3.9000 mm  
 Method: Min20\_min60\_min20\_03  
 Comment: DC, -0.3 K/min, +0.3 K/min

DMA

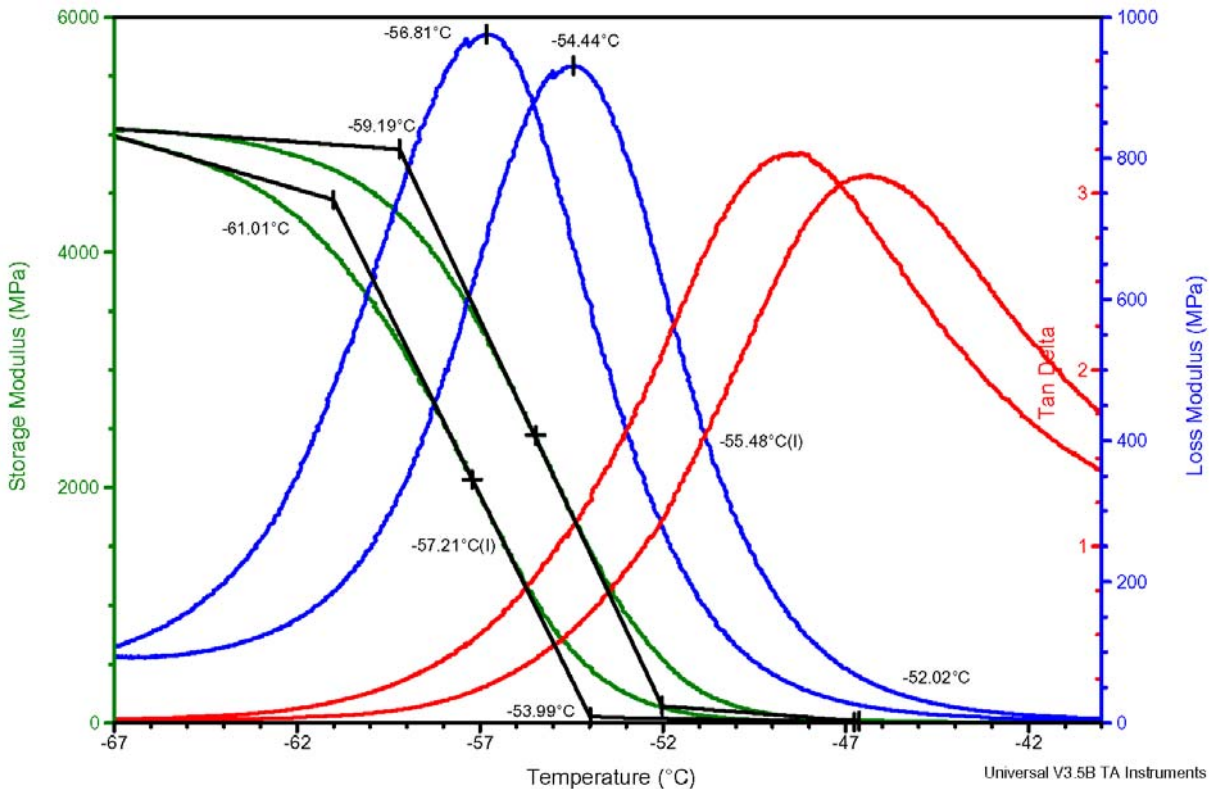
File: C:\TA\Data\DMA\kmh\_DMA\km-2.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 30-Jun-03 15:56  
 Instrument: 2980 DMA V1.40



Sample: KM-3  
 Size: 20.0000 x 8.4000 x 3.8000 mm  
 Method: Min30\_min70\_min30\_03  
 Comment: DC, -0.3 K/min, +0.3 K/min

DMA

File: C:\TA\Data\DMA\kmh\_DMA\km-3.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 2-Jul-03 11:35  
 Instrument: 2980 DMA V1.40

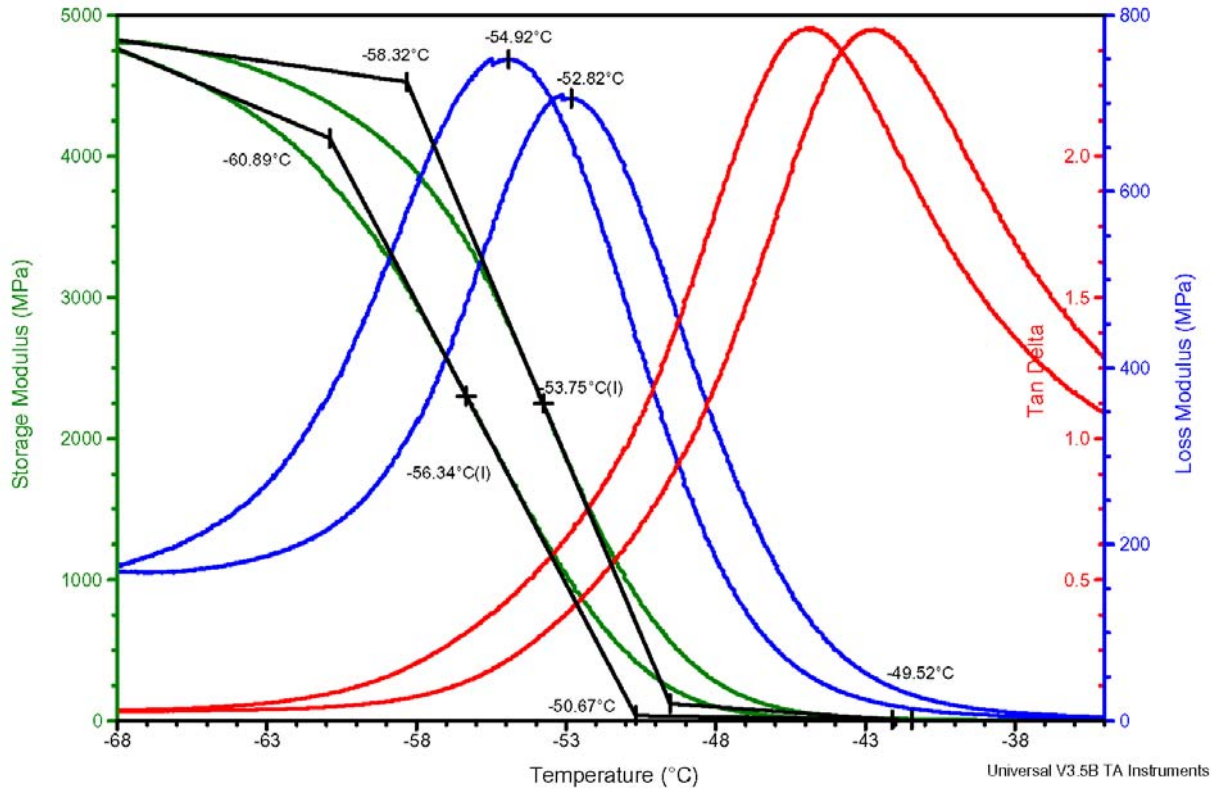




Sample: KM-5  
 Size: 20.0000 x 9.2000 x 3.6000 mm  
 Method: Min30\_min70\_min30\_03  
 Comment: DC, -0.3 K/min, +0.3 K/min

DMA

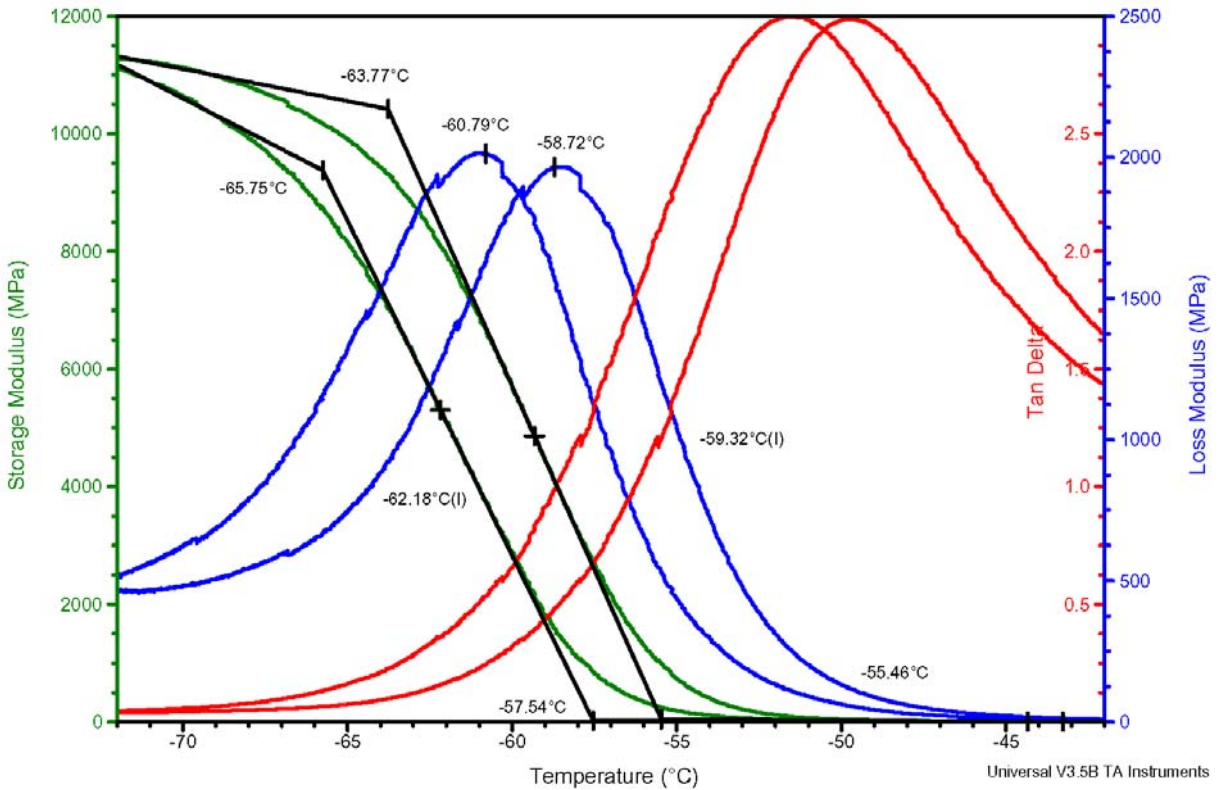
File: C:\TA\Data\DMA\kmh\_DMA\km-5.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 3-Jul-03 09:10  
 Instrument: 2980 DMA V1.40



Sample: KM-6  
 Size: 20.0000 x 9.4000 x 3.5000 mm  
 Method: Min40\_min75\_min40\_03  
 Comment: DC, -0.3 K/min, +0.3 K/min

DMA

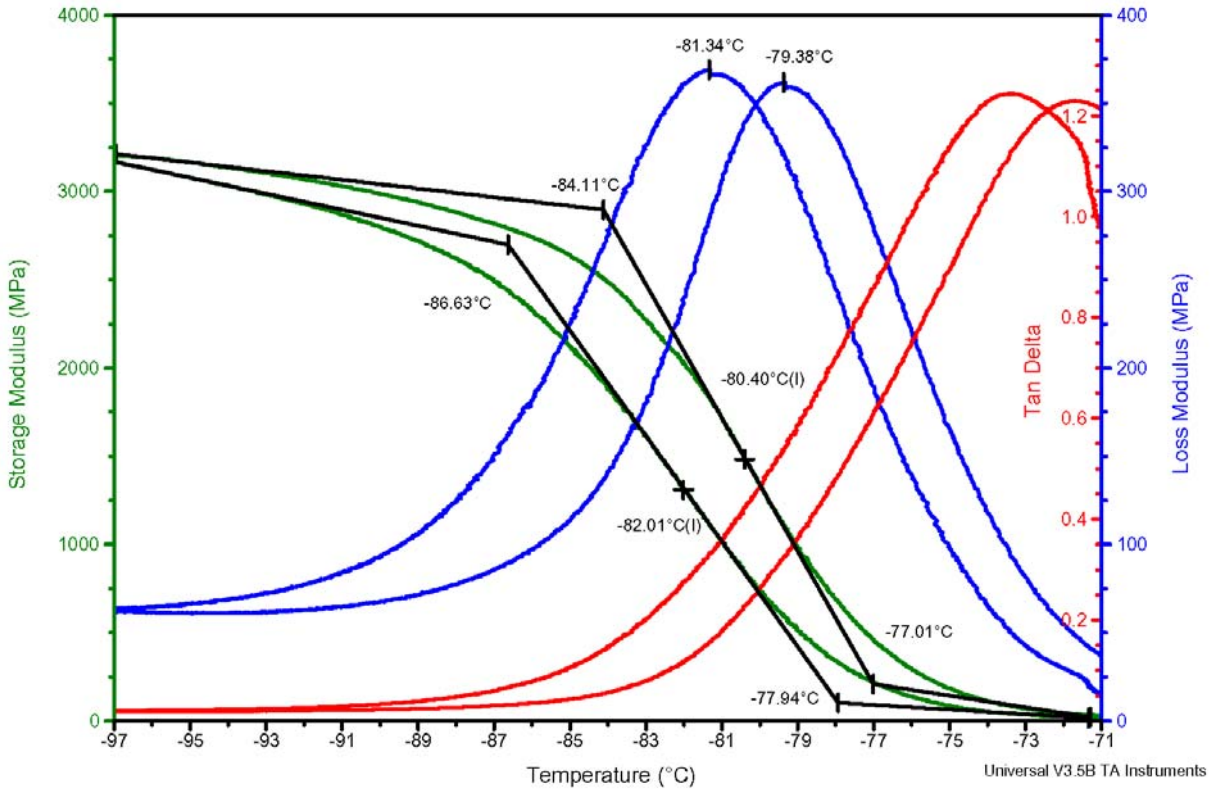
File: C:\TA\Data\DMA\kmh\_DMA\km-6.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 3-Jul-03 15:19  
 Instrument: 2980 DMA V1.40



Sample: KM-7  
 Size: 20.0000 x 8.8000 x 4.6200 mm  
 Method: Min70\_min100\_min70\_03  
 Comment: DC, -0.3 K/min, +0.3 K/min

DMA

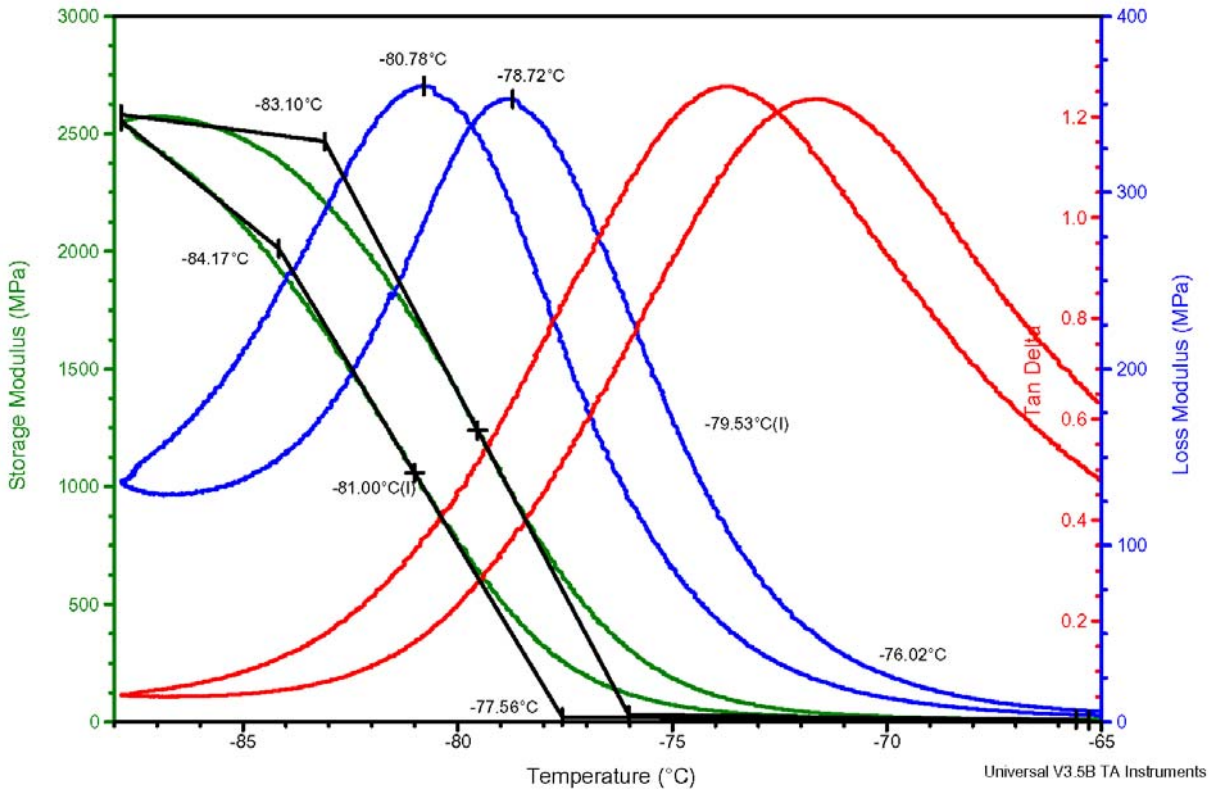
File: C:\TA\Data\DMA\kmh\_DMA\km-7.003  
 Operator: kmh  
 Run Date: 26-Jun-03 15:03  
 Instrument: 2980 DMA V1.40



Sample: KM-9  
 Size: 20.0000 x 9.8000 x 5.0000 mm  
 Method: Min50\_min90\_min50\_03  
 Comment: DC, -0.3 K/min, +0.3 K/min

DMA

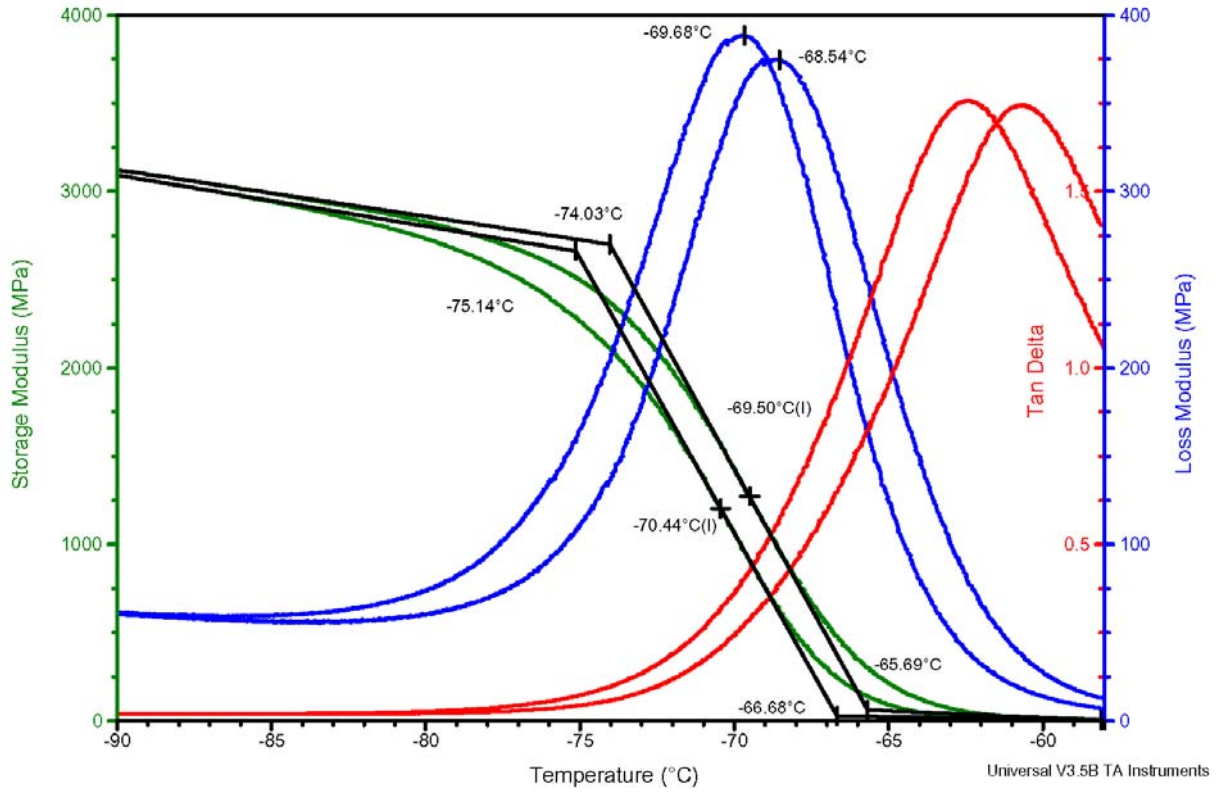
File: C:\TA\Data\DMA\kmh\_DMA\km-9.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 4-Jul-03 09:22  
 Instrument: 2980 DMA V1.40



Sample: KM-10  
 Size: 20.0000 x 10.5000 x 4.2000 mm  
 Method: Min50\_min100\_min50\_03  
 Comment: DC, -0.3 K/min, +0.3 K/min

DMA

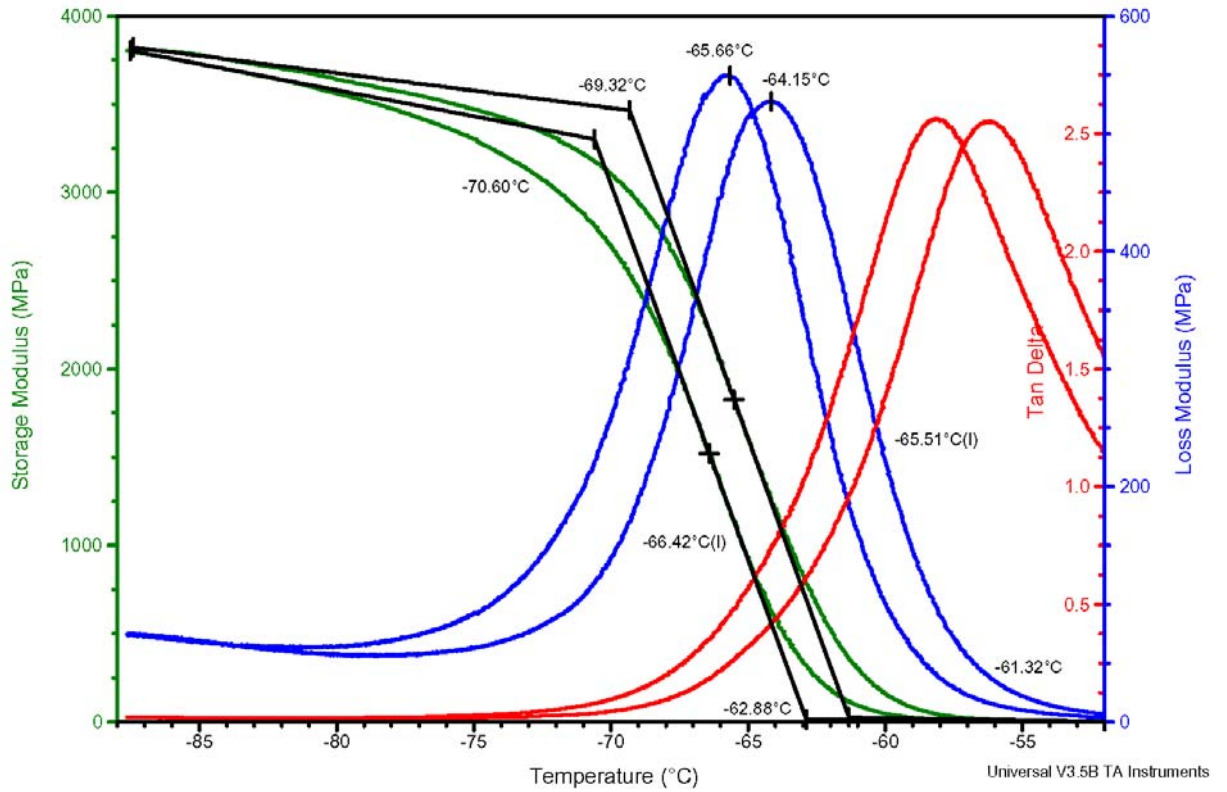
File: C:\TA\Data\DMA\kmh\_DMA\km-10.004  
 Operator: kmh  
 Run Date: 9-Jul-03 09:48  
 Instrument: 2980 DMA V1.40



Sample: KM-11  
 Size: 20.0000 x 10.0000 x 3.7000 mm  
 Method: Min50\_min90\_min50\_03  
 Comment: DC, -0.3 K/min, +0.3 K/min

DMA

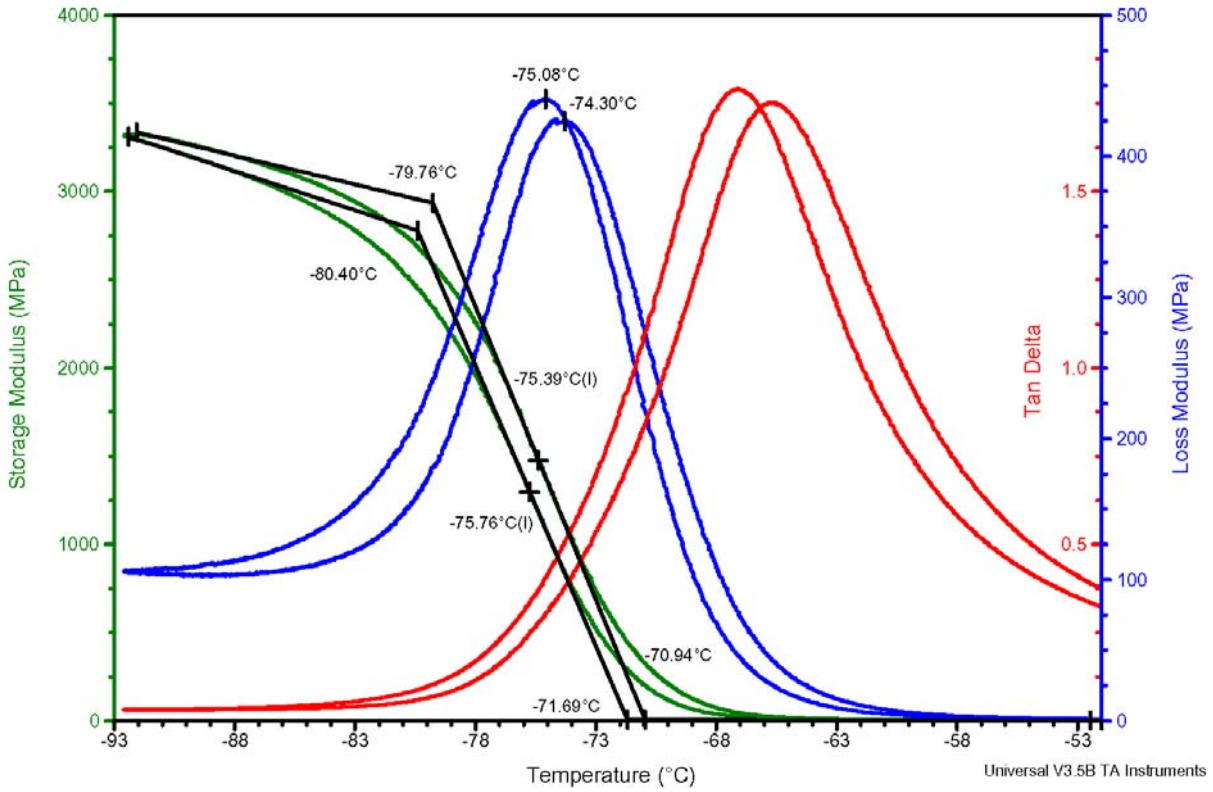
File: C:\TA\Data\DMA\kmh\_DMA\km-11.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 10-Jul-03 09:25  
 Instrument: 2980 DMA V1.40



Sample: KM-12  
 Size: 20.0000 x 10.3000 x 4.1000 mm  
 Method: Min50\_min95\_min50\_03  
 Comment: DC, -0.3 K/min, +0.3 K/min

DMA

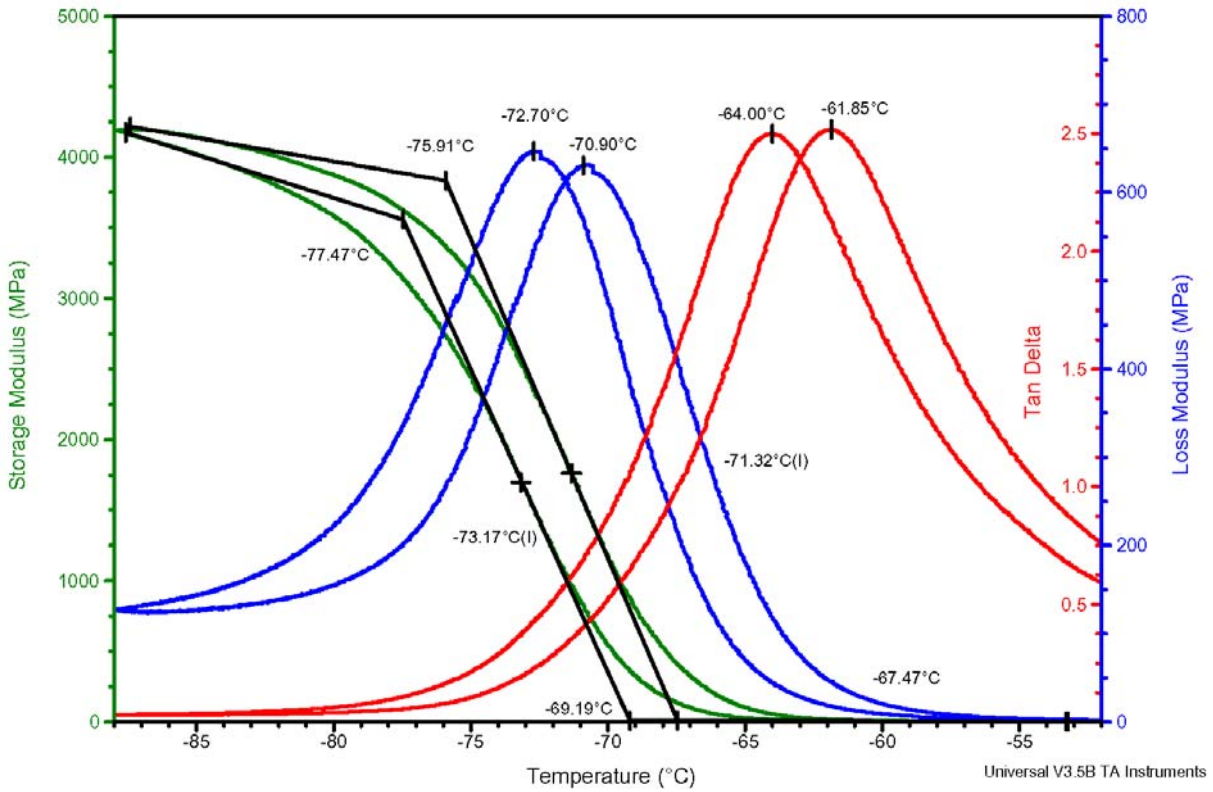
File: C:\TA\Data\DMA\kmh\_DMA\km-12.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 10-Jul-03 15:11  
 Instrument: 2980 DMA V1.40



Sample: KM-13  
 Size: 20.0000 x 10.3000 x 4.2000 mm  
 Method: Min50\_min90\_min50\_03  
 Comment: DC, -0.3 K/min, +0.3 K/min

DMA

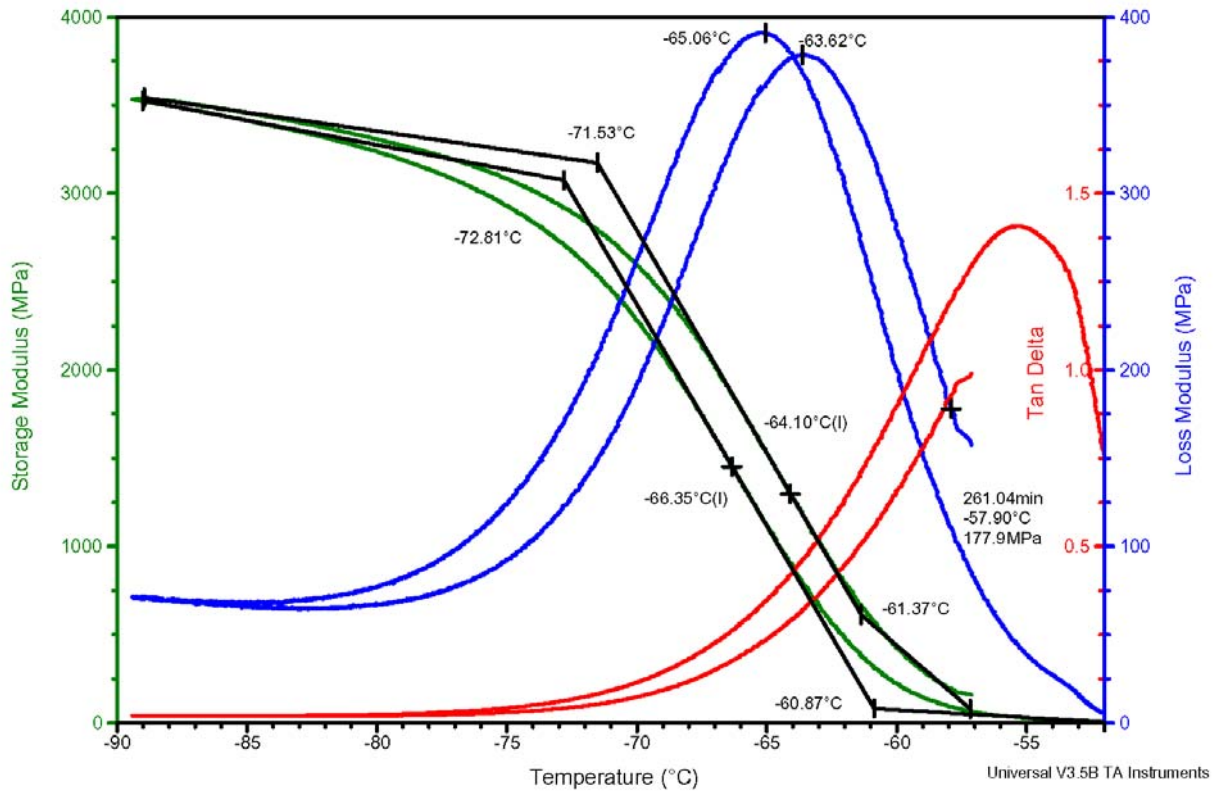
File: C:\TA\Data\DMA\kmh\_DMA\km-13.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 11-Jul-03 09:17  
 Instrument: 2980 DMA V1.40



Sample: KM-14  
 Size: 20.0000 x 8.3000 x 3.8000 mm  
 Method: Min50\_min90\_min50\_03  
 Comment: DC, -0.3 K/min, +0.3 K/min

DMA

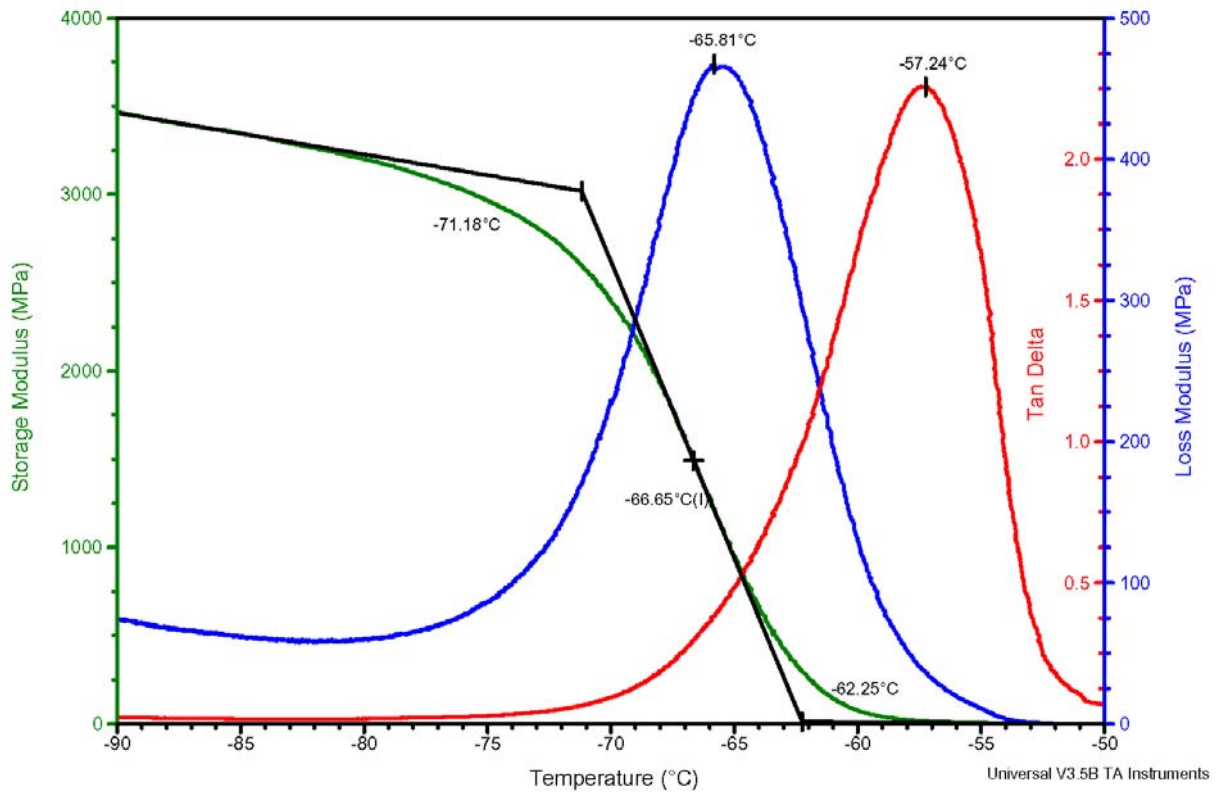
File: C:\TA\Data\DMA\kmh\_DMA\km-14.002  
 Operator: kmh  
 Run Date: 15-Jul-03 13:52  
 Instrument: 2980 DMA V1.40



Sample: KM-16  
 Size: 20.0000 x 10.1000 x 4.3000 mm  
 Method: Min50\_min90\_min50\_03  
 Comment: DC, -0.3 K/min, +0.3 K/min

DMA

File: C:\TA\Data\DMA\kmh\_DMA\km-16.001  
 Operator: kmh  
 Run Date: 16-Jul-03 10:50  
 Instrument: 2980 DMA V1.40



Sample: KM-16  
Size: 20.0000 x 10.1000 x 4.3000 mm  
Method: Minus90\_minus50\_03  
Comment: DC, +0.3 K/min

DMA

File: C:\TA\Data\DMA\kmh\_DMA\km-16.003  
Operator: kmh  
Run Date: 23-Jul-03 12:06  
Instrument: 2980 DMA V1.40

