

应用文献

热分析

Author:

Bruce Cassel

Kevin Menard

PerkinElmer, Inc.

Shelton, CT

采用 TMA4000 测定材料熔点和 软化点

简介

材料的基本特征之一——无论是塑料、金属或者陶瓷——是它的熔点。一台 DSC 能够确定结晶熔融发生时有吸热现象所对应的温度，或者在玻璃化转变的地方有热容的增加，同样也可以用机械分析仪来确定在何温度下样品由刚性变软或弯曲——即模量显著降低。动态机械分析 DMA 给出了最宽范围内的模量变化定量数据，但是通常采用热机械分

析 TMA 这种更简便的测试手段，足以对材料加热时变软的变化加以定性或定量分析。

为满足更宽范围内各种样品的测试要求，TMA 采用压缩、柔性变形（弯曲）和拉伸等特定的探头来适应多种几何形状的样品。当一个样品加热到它的熔点时，它在探头施加的力的作用下变形。TMA 探测并记录下样品高度随温度变化的变化。这种方法是某些工业上常用熔点测试的基本方法，为求简单快速，大多采用 TMA 进行测试。

TMA4000

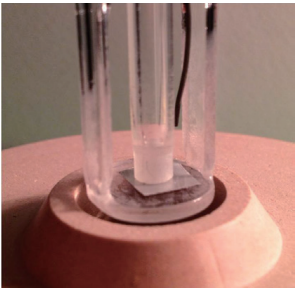
TMA4000 分析仪特别适合于进行快速和可靠的熔融测量方法的要求。图 1 显示的是这台仪器的断面图。这里自下而上给出了它所具有的特点：

- 冷却槽由一个热交换器冷却，因此可以使用流水、水循环或者机械制冷装置，只要通过一个螺栓就可以将热交换器与冷却装置装配固定好。这使你能够根据需要分析测试的最低温度灵活选择更加经济的冷却方式。后期升级一个能达到更低温度的更强的冷却器也很容易。
- 加热样品的炉子的最大高度为 40 毫米，这提供了一个特别宽的温度稳定区。这就意味着更精确的温度控制和温度数据。良好保护且特别可靠的炉子设计可以达到比 TMA4000 使用更高的温度。
- 熔融石英炉管、样品平台和探头尺寸大，并且比同类 TMA 的更牢固。熔融石英的热膨胀最低，抵御热冲击性能优于其他材料。
- 位置传感器，一个线性差动变换器 (LVDT) 具有高灵敏度和宽达 12 毫米的线性检测范围。这提供了对微小变化的灵敏

度，并且如果发生大尺寸的变化也可以跟踪。LVDT 是温度恒定的，这样可以使它的输出不受炉温和实验室温度的影响。

- 一个阿基米德浮体（完全浸没）支撑了样品探头及中心杆的重量。这就提供了对环境震动的阻滞和装样品或停电时对自由下落的石英附件的保护。为什么其他生产厂家不提供这种独特和有用的特性呢？因为他们宁愿给他们的 TMA 提供准 DMA 的功能。
- 力传感器同样也是宽范围的线性的，只根据 TMA 使用者的选择提供向上或向下的力（因为它不需要支持探头和中心杆的重量）。

压缩下的软化



最简单形式的软化点测试方法是把一个样品放进 TMA 中，然后施加一个力将平头探针降到样品上，然后加热。(图 2) 有两种不同平头端的探针可供选择来施加合适大小的应力。

图 2. 在罐内涂层上的膨胀探头

图 3 显示的是铝饮料罐上的一层涂层材料的软化点的测量曲线。内层树脂起到防止饮料与铝反应的作用。饮料罐的生产厂家可以调节软化点、玻璃化转变温度，在较高或较低温度通过调节加热循环次数来促进交联反应。这种玻璃化转变的调节可以优化生产能力，从而满足材料弹性、隔离维护以及加工条件的要求。TMA 提供了一个途径使得这种测试排除了处理有限样品带来的困难。最近在这个领域的研究方向是被用于寻找目前广泛使用的 BPA- 环氧底漆的替代品。

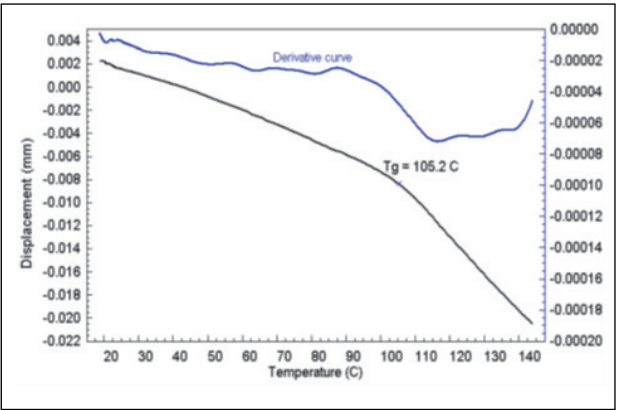


图 3. 探测食品 / 饮料罐内涂层的玻璃化转变温度

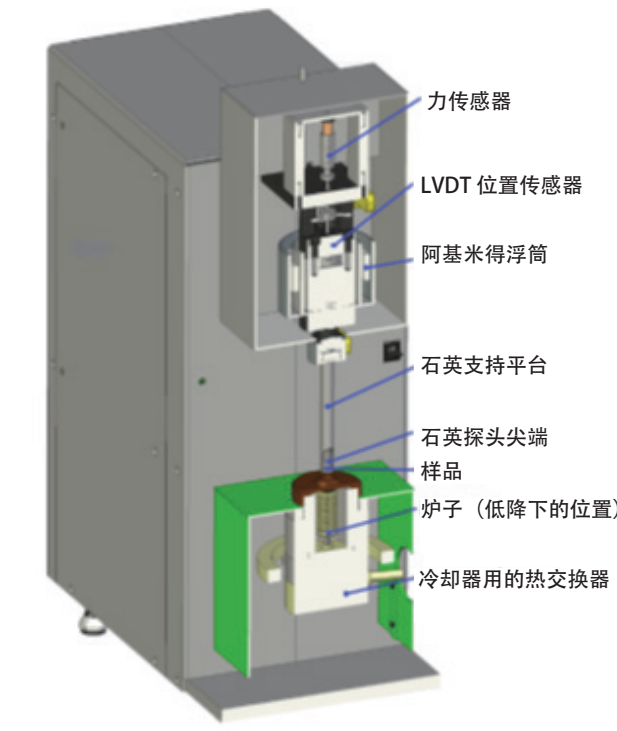


图 1. TMA4000 的横断面图，显示了各个功能性组成部分。

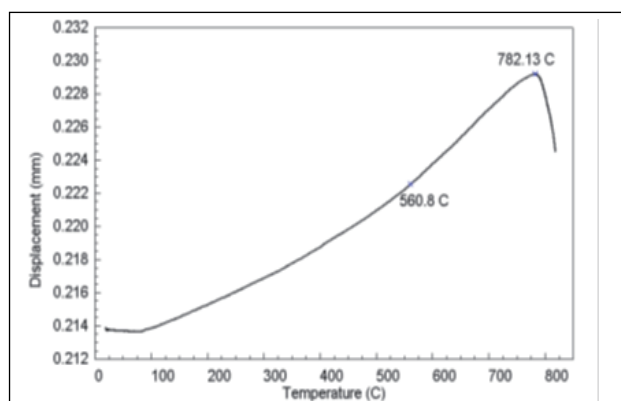


图 4. 一种陶瓷釉料样品的软化点的谱图 - 样品放在同步热分析 STA 盘中

图 4 显示的是测量一种陶瓷釉料样品的软化点的谱图，这种釉料已经用同步热分析 (STA) 测试分析过。这个例子中 STA 曲线显示两个弱玻璃化转变，样品在 TMA 测试可以证明这些结果。这个实验还可以在 DSC 或 STA 盘中进行，盘子可以用松装的盖子来减轻清扫工作。STA 的第一个玻璃化转变与 TMA 中的膨胀系数增加相对应，第二次膨胀系数增加在熔点处发生。

在上述测试中，熔化的起始温度某种程度上取决于所选择力的大小和样品的几何尺寸。该测试采用样品和探头尺寸来计算作用于样品的应力和由此引起的与探头位移有关的应变，使得测试技术对实验结果的影响降低。举两个这样测试的例子：负荷下的热变形实验（例如，ASTM D648 和 ASTM E2092）² 来获得热变形温度 (HDT)；维卡软化温度（例如，ASTM E2347）³。

热变形温度

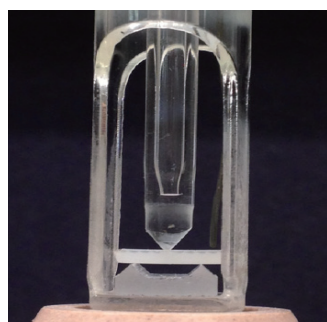


图 5. 图中显示的是用于热变形实验的弯曲分析的几何形状或三点弯曲的几何形状

当想要确定一个样品材料的模量阈值对应的温度（不发生粘性流动），可供使用的探头是弯曲探头。在这个案例中，一定尺寸的条形样品被放置跨越一对平行刀口之上（图 5）。探头下降到两个刀口中间的样品上，施加上一个

特定的力。由样品的几何形状和刀口之间的间距可以计算出施加的应力及其产生的应变。采用这种方式的标准测试方法是 ASTM D648 和 ASTM E2092，类似于工业领域的热变形温度

(HDT) 测试，也就是负荷下的变形温度 (DTUL)。

图 6 显示的是这种试验测试聚苯乙烯样品的一个例子。测试中施加到样品上的力是由样品的几何尺寸而定，要使应力达到 66 英镑 / 平方英寸或 0.445 牛顿。测试条件下的应变设定值为 0.20%。该标准应变下样品的位移是基于其几何尺寸和刀口的间距。这个测试可以确定材料受负荷发生弯曲的软化点。

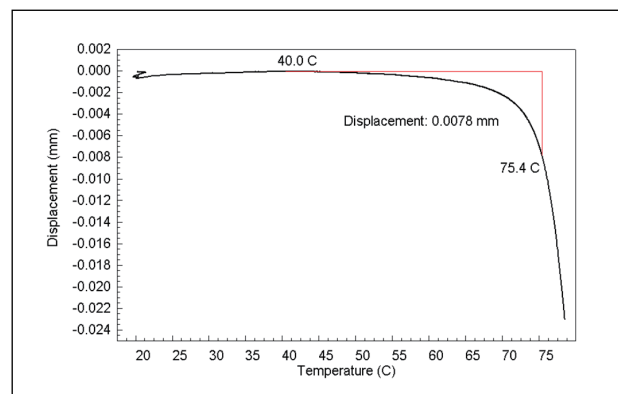


图 6. 热变形温度 (HDT)/ 负荷下的变形温度 (DTUL) 弯曲试验测试聚苯乙烯在 66 英镑 / 平方英寸 (0.445 牛顿) 下的热变形

维卡软化温度

为了确定在局部高应力刺入样品内部而引起变形时的温度，需要采用维卡温度测试。在 TMA 上模拟这个试验可以使用针入探头使力集中在一个小的表面区域（图 7）。维卡温度测试要求的是确定在什么温度材料软化使杨氏模量达到一个特定的值。用样品和探头的几何尺寸并采用 200 克的最大施加力，计算针入 0.32 毫米的温度，这就是维卡 A 的测试模式。对应于这个针入的温度就是一个 TMA 模拟的维卡软化温度。图 8 显示的是用 TMA4000 对高填充、多孔建材聚氯乙烯 PVC 材料的测试。

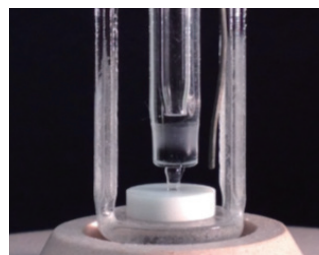


图 7. 模拟维卡软化测试的 TMA 试样几何形状

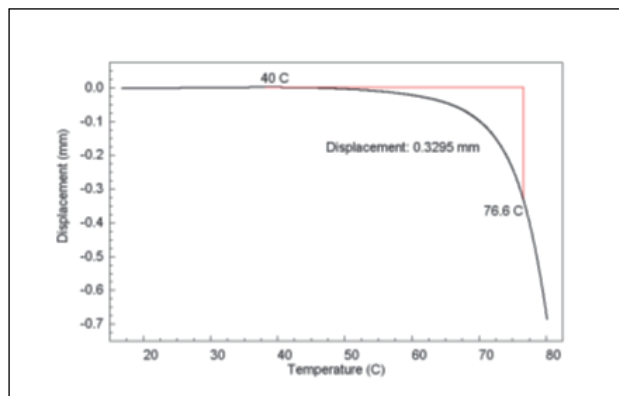


图 8. 维卡类技术测试的软化点

总结

TMA4000 在包括确定有机物、金属、塑料和陶瓷的熔化和软化点在内的很宽的应用领域里得到了广泛的应用。它的灵敏度足以检测弱的相变或者薄膜层的熔化，动态量程可以达到 100% 的尺寸变化以观测熔化现象。由于其简便、牢固的设计，TMA4000 是许多工业特定试验条件下表征熔化性质的理想选择，从而免去复杂的流变测试。它的牢固可靠也使其成为教学装置最佳选择。

参考文献

1. Wicks, Z. W., et. al., 有机涂层科学与技术, Wiley, 2007。
2. ASTM 标准, ASTM, 费城, 宾夕法尼亚州, 标准测试方法 D-648 和 E2092。
3. ASTM 标准, ASTM, 费城, 宾夕法尼亚州, 标准测试方法 D-1525 和 E2347。

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司

地址：上海张江高科技园区张衡路 1670 号

邮编：201203

电话：021-60645888

传真：021-60645999

www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问 [http:// www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs](http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs)

版权所有 ©2013, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是 PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。