

Thermal Analysis

Authors:

Bruce Cassel

Kevin Menard

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT

包装材料的 TMA表征

背景

食品和其他消费产品的包装是一个竞争激烈而又发展迅速的行业。塑料容器、塑料包装纸、泡沫包装等的使用，结合印刷信息、消费者信息和标识，使得产品的最好形象得到展示。除了展示的需求，塑料包装还必须运用一种快速、自动化的封装过程来封装产品；它必须价格划算的，还有再循环利用能力的要求也与日俱增。热分析，包括动态热机械分析，对于发展新的包装材料和调整现有材料以适应新的包装产品和加工要求非常有用。材料的难题之一是尺寸问题，也就是说，确定材料随温度变化产生的尺寸变化，因为这会导致生产和封装过程中产生应力。珀金埃尔默公司近期开发出一种花费适中的热机械分析仪（TMA），TMA4000，其他地方也有报道，它非常适用于膨胀系数和应力释放导致的尺寸变化的测试，这两种情况被塑料加工的多种场合所特别关注。

本文介绍的是采用珀金埃尔默的TMA4000对塑料薄膜产品进行分析的几个例子。每个案例中，对一个大约10毫米的包装材料成品进行了分析，它在X和Y轴构成的平面上进行过拉伸，在垂直于该面的Z轴方向进行过压缩。施加到TMA探头上的力是最小的，以便使材料内部的应力以膨胀或收缩的形式释放。由于作者对于要测试的样品的技术信息了解甚少，这里强调的是分析技术和仪器的表现。当应用于工业部件时，TMA关注的问题在解决和特殊包装产品进展上。

食品包装纸

食品包装的典型要求是，首先，要有阻隔特性以保证口感质量和安全不受污染，其次，可印刷性、透明性、容易打开，还有关键的一点，加工的生产能力。为实现这些迥然不同的目标，常采用多层膜技术。由于多层膜的各层具有不同的热膨胀系数（CTE），封装过程中会产生应力，这在软化时会导致破裂。

要在分子间水平解释这些现象，或许需要用差示扫描量热仪（DSC）和TMA这两种仪器来进行分析，DSC在热流方面提供解释，TMA则记录尺寸变化。DSC8000用来观察热流方面的行为，包括说明玻璃化转变温度（Tg）区域和结晶熔化。Pyris软件为比较多种热分析技术，诸如DSC，TMA，TGA和STA的数据提供了便利。

图1显示的是一种用于单独包装健康食品条的覆铝多层聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）包装纸的DSC热流扫描谱图。由DSC数据可以看到两个明显的熔化吸热峰，高温处的似乎是聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）的。没有放热峰表示这里的PET是与许多商标名为Mylar™的双向拉伸聚酯类似的晶态。

图2显示的是这种零食包装纸的TMA分析，用压缩模式分析，观察垂直于薄膜平面的Z轴方向上薄膜的软化和收缩。六层膜的薄膜呈三明治结构放置于一个DSC样品皿中以放大位移，同时避免了熔化后的清理工作。

图3显示的是同一个包装纸的纵向和横断面的TMA图谱。第一次60℃时包装纸显示的是在纵向和横断面方向都膨胀。在150℃时收缩有差异，随之而来的是第一次熔化。

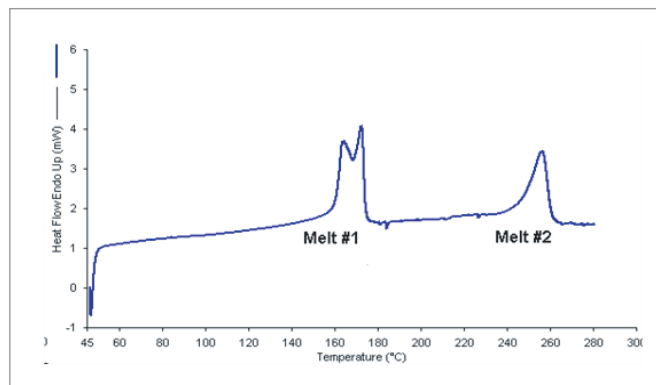


图1带图的零食包装纸的DSC热流分析谱图（吸热向上）

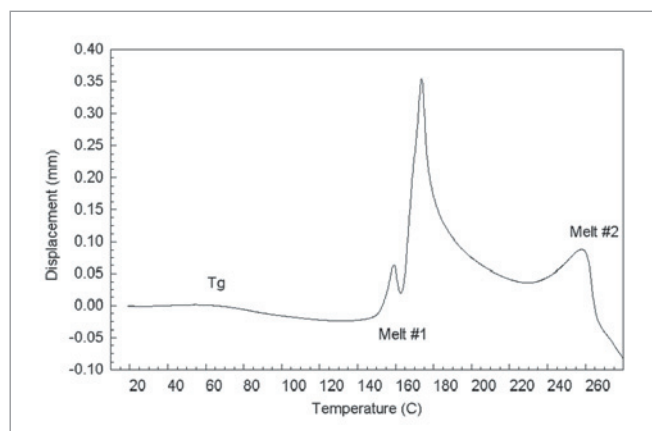


图2用作零食包装纸的26微米厚薄膜的Z轴膨胀和收缩

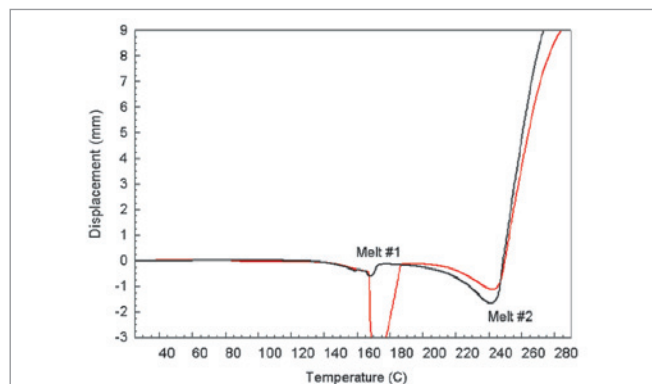


图3零食包装纸的纵向和横断面的TMA伸展图谱。向下的斜线表示收缩，向上的斜线表示软化或者伸长。

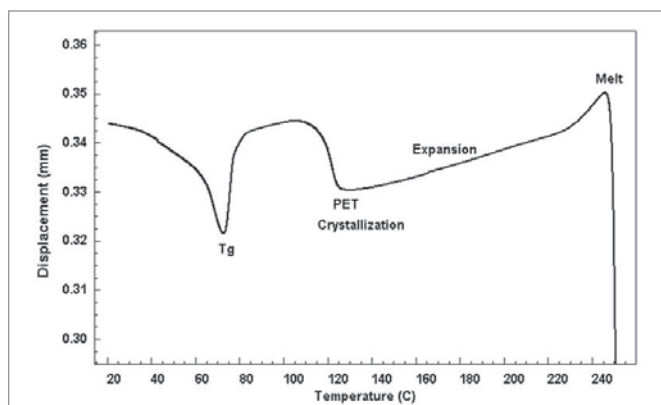


图4蛤壳式包装PET的TMA曲线，显示在压缩模式下Z轴方向的位移。

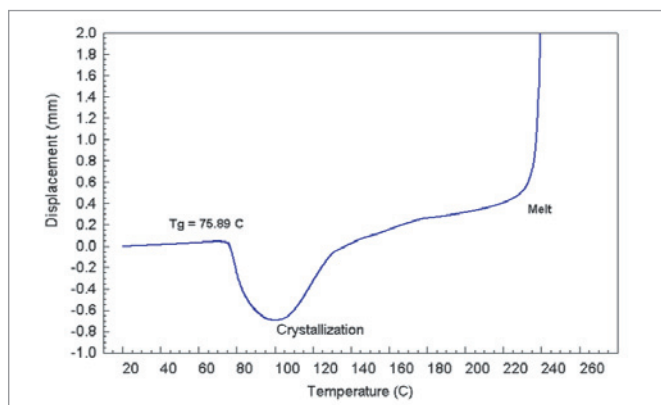


图5蛤壳式包装PET的TMA曲线，显示在拉伸模式下XY平面的位移。

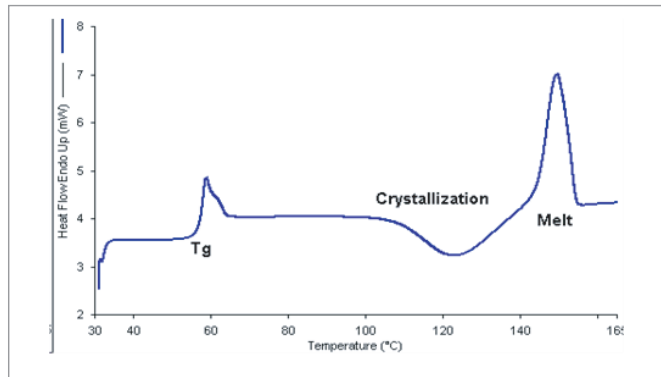


图6 聚乳酸PLA的DSC曲线显示的热流（反向变形是吸收热量）

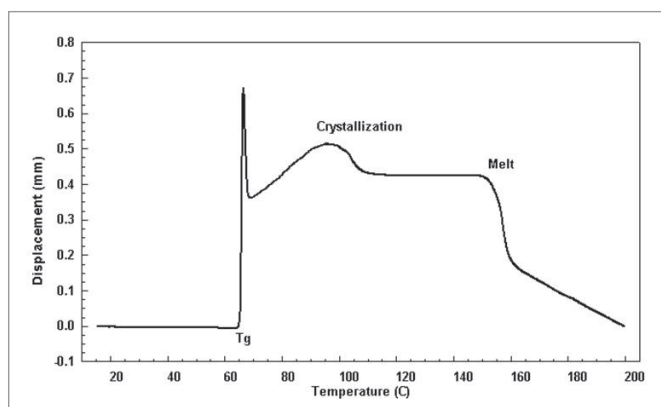


图7蛤壳式包装聚乳酸PLA的TMA曲线，在压缩模式下Z轴方向零负荷。

进一步加热导致收缩，在最终熔化时变为伸展。由于TMA4000的动态范围很宽，无论是膨胀还是收缩，位移能够在几个毫米之内跟踪到。又因为有悬浮阻尼，能够采用低力值（约1克）而不引入不适当的噪音。在玻璃化转变温度区域的应力释放也非常小，因为应力在薄膜生产的牵伸卷取过程中已经被释放。

蛤壳式包装

蛤壳式包装—典型的非晶PET—其表现与PET食品包装纸完全不同。这里在玻璃化转变区域有大量的应力释放，这种应力来自模塑成型过程中伴随有冷结晶过程的反向尺寸恢复。见图4和图5。

蛤壳封装材料领域的一个新材料是非晶的聚乳酸（PLA）蛤壳包装材料，它正在回收再利用存在问题的领域开展应用。聚乳酸PLA蛤壳包装材料在风化环境中能够生物降解。在过去几十年中，PET的制造问题得到很大程度的解决，但聚乳酸PLA的热信息还不够充分。图6所示是10°C/分钟扫描的DSC热流曲线，显示的是一些相同特性的非晶聚酯PET，换句话说，一个占主导地位的玻璃化转变随后是结晶，再接着是熔融。这些热现象也可以在图7所示的Z轴方向的TMA膨胀曲线中观察到。

图8显示的是聚乳酸PLA在XY平面的膨胀，所示的两个样品相互间相差90度，一个由蛤壳的中心向外辐射，另一个与此相切。

测试伸展薄膜样品的建议

当测试纤维或脆性薄膜样品时，要在低负荷下获得好的尺寸变化数据的关键，是注意仔细制备和安装样品。样品应该按尺寸裁切而不产生应力，它应该直线安装在夹具里使分析仪施加的力均匀分布于样品上。夹具应该绝对地平行且彼此成直线。图9所示的装样夹具对于进行这类测试没有参考价值，而是为在拉伸模式下做动态机械分析设计的，它要求夹具非常平行且保持刚性，这样样品夹持到位后它的长度就被测量了。

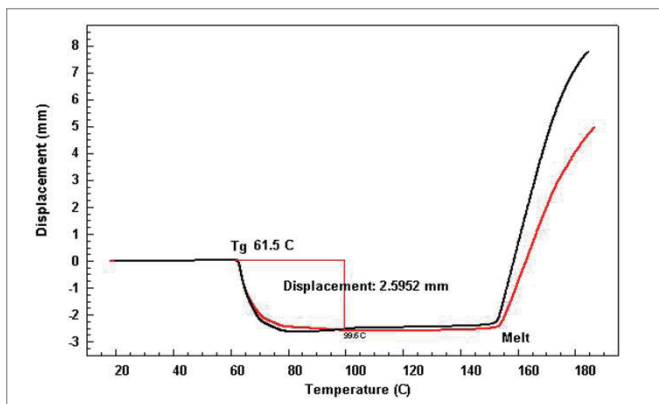


图7蛤壳式包装聚乳酸PLA的TMA曲线，薄膜在拉伸模式下XY轴方向（中心辐射方向和切向）。

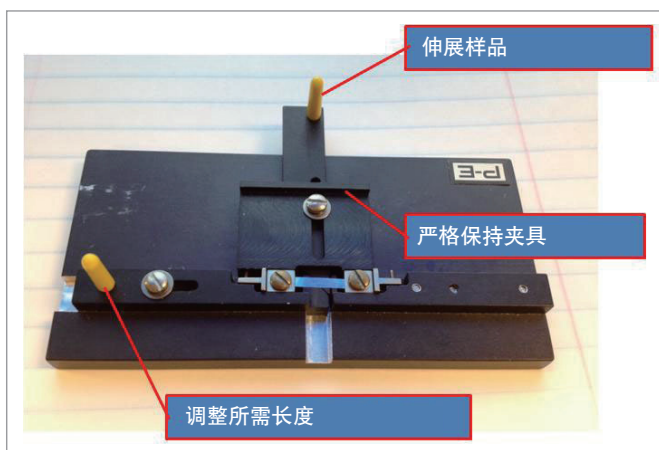


图9 拉伸用夹具的直线对准

小结

虽然动态机械分析能够确定一个塑料制品的模量，诸如包装中使用的薄膜，而TMA作为一项操作更简便的技术，能更简单地揭示与加工过程中机械尺寸相关的产品问题的来源，尤其是那些与应力释放相关的问题。从上述案例可以很清楚地看到包装成品塑料薄膜在加热时由于应力释放表现出可测量的尺寸变化。TMA4000热机械分析仪是专门设计以满足电子工业应用中测量小膨胀系数材料的灵敏度要求的，但它同样也拥有宽的动态范围和低加载力性能，可以用于包装材料工业中分析产品问题，或者其它塑料工业。

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。