

TMA4000 热 机 械 分 析 基 础

作者：

Kevin Menard

Bruce Cassel

珀金埃尔默公司

谢尔顿 康奈提格州 美国

介绍

热机械分析一直以来都是材料科学最基本的工具之一。珀金埃尔默公司的新款 TMA4000，如图 1 所示，在继续保持了高灵敏度 TMA 的传统的前提下，还是一款价格很有吸引力的产品。

TMA 的基本原理是测量一个样品的尺寸随温度改变的变化，它可被近似看作一台非常灵敏的测微计。



图 1. TMA4000 热机械分析仪

背景

商业化的 TMA 是由硬度或针入试验发展而来的，于 1948 年被用于聚合物领域¹，而后发展成为分析实验室的一个强有力的工具。TMA 测试记录了由聚合物自由体积变化而导致的变化²。工程师和流变学家倾向于使用 TMA 数据作为分析材料性能变化的依据，而高分子物理学家和化学家的研究兴趣集中在使用自由体积理论来解释 TMA 数据。自由体积的变化， v_f ，即聚合物的体积变化，可以利用一系列变化过程中的吸放热来监测得到，这些变化过程包括：刚性降低；流动性增加；或松弛时间的变化等。一种聚合物的自由体积， v_f ，往往是与粘弹性³，时间⁴，溶剂的渗入⁵，以及冲击性能⁶都有关系。

聚合物的玻璃化转变温度 T_g 在膨胀曲线上对应的点就是自由体积增大到链段开始运动的温度（图 2）⁷。 T_g 区在热膨胀曲线上表现为拐点出现的区域，一般对该区域左右两端的热膨胀曲线做切线获得的交点横坐标为玻璃化转变温度（图 3），但这个方法在切线的选取上有主观性，会对缺乏经验的用户造成一些麻烦，他们常常担心当与其他不同的热分析方法的结果作比较时，为什么 TMA 测得的玻璃化转变温度值与其他方法获得的值不能完美地相一致。玻璃化转变区域的宽度作为一个材料变化的重要指标，与 T_g 值一样重要。

实际证明，一个包含成套分析设备的 TMA 可以实现位置的精确测量和依照已知标准对其进行校正。炉子、散热器和样品的温度测量装置（最常见的是热电偶）构成了温度控制系统。测量时，样品的固定装置一般由石英制成，因为它的热膨胀系数低，尽管陶瓷和恒范钢可能也可以采用。用于膨胀、三点弯曲或弯曲、平板和针入试验的固定装置都已实现商业化生产。

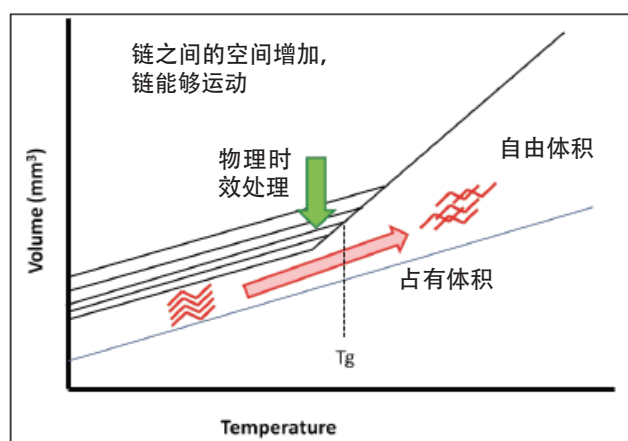


图 2. 链段吸收的能量增加导致自由体积增加，自由体积的增加可以使多种类型的链运动能够发生。在玻璃化转变温度以下存在具有不同自由体积的各种路径，这些自由体积依赖于聚合物加工过程和热历史，最少自由体积的路径可以得到最大限度的松弛。

TMA 的应用

TMA 可以说是操作最简便的热分析技术。TMA 只测量样品在高度上的变化。由它得到的信息是非常有用的，它为设计和过程提供了所需要的信息，其应用范围涵盖芯片加工、食品包装以及发动机等领域。由于现代 TMA 产品的高灵敏度，它经常被用于测试 DSC 难以测到的玻璃化转变温度，譬如那些高交联度的热固性材料。

膨胀和热膨胀系数

玻璃化转变温度与热膨胀系数可以用同一组 TMA 数据来分析获得⁸。由于在最终的产品中，许多产品采用多层材料叠加的结构，了解热膨胀速率和膨胀量有助于设计时避免能导致最终产品破坏的错配情况。这个数据只有在玻璃化转变是由热膨胀引发而非其他测试方法的情况下有意义。每种模式的测试测得的玻璃化转变温度是不同的⁹。热膨胀系数 CTE 是从曲线上的线性部分计算得到的，如图 3 所示。一旦得到这个值，它可以用来与用于同一个产品的其他材料作比较。热膨胀系数差异大将会导致马达受阻、焊接连接失效、复合材料在胶层剥离，或者在材料内部产生应力。

如果材料是不均匀的或者各向异性的，那它就具有随测试方向不同而不同的热膨胀。例如，一种石墨纤维与环氧树脂的复合材料在对应于 X, Y 和 Z 方向上有三个不同的热膨胀。液晶与聚酯的混合物在不同方向上显示出一个非常显著的热膨胀差异，因而可以用 TMA 来确定结晶的取向的方向¹⁰。类似的，取向的纤维和薄膜在取向方向和垂直于取向方向上也具有不同的热膨胀系数。这时一般需要记录 X, Y 和 Z 三个方向上的热膨胀系数（图 4a）。

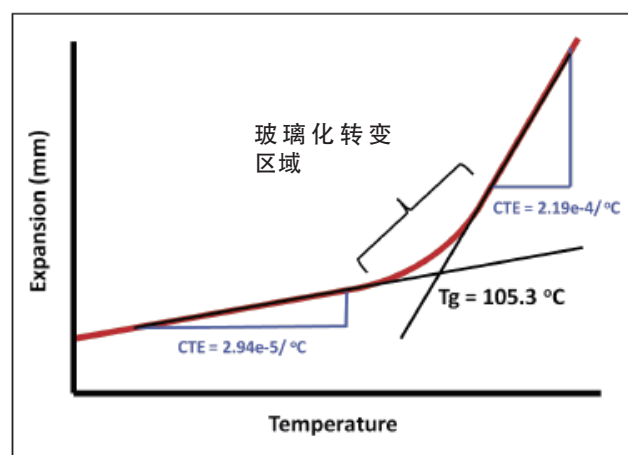


图 3. 显示的是聚苯乙烯的玻璃化转变和热膨胀系数。基线的斜率用于计算热膨胀系数。玻璃化转变是一个从 90 到 110 °C 的温度区间，计算得到的玻璃化转变温度如图所示。

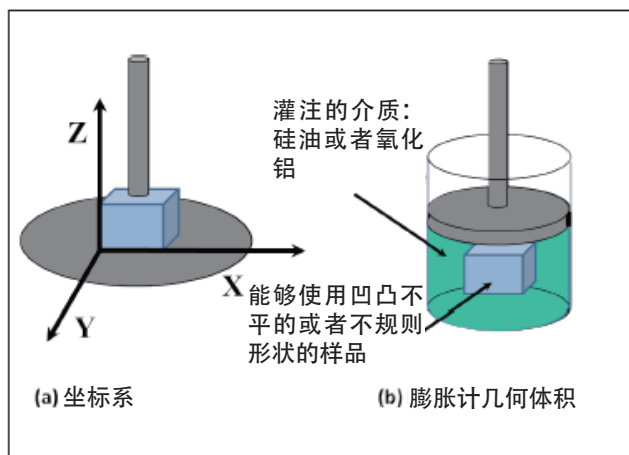


图 4. 各向异性的样品需要确定 x , y 和 z 平面方向的热膨胀系数 (a) 或者块体在膨胀计中得到体膨胀系数 (b)

膨胀计和块体测量

另一个测量各向异性材料的手段是用膨胀计测量材料的体膨胀系数 (如图 4b 示)。这个技术本身已经相当古老。在 19 世纪 40 年代它被用于进行研究本体聚苯乙烯聚合的初始反应速率的拓展研究¹¹, 这个实验, 在热分析课程的关于 TMA 的内容中还在使用。通过将样品浸没在含有一种液体 (通常是硅油) 或者粉末 (通常是氧化铝) 的膨胀计中, 所有方向的膨胀转化为垂直方向的移动, 它可以用 TMA 测得。这个技术在过去的几年内正在复兴, 因为现代 TMA 使这种方法比在过去的旧款仪器上更容易操作。它对于研究热固性材料固化过程的收缩特别有用^{12, 13}。这个技术本身相当简单: 一个样品浸没在带有像硅油那样的液体的或者埋入装有氧化铝粉末的膨胀计, 然后运行温度程序。如果使用的是纯液体或单体, 无需使用硅油或氧化铝。

热历史, 自由体积和玻璃化转变

图 2 中玻璃化转变由两条切线的交点来表示。高于玻璃化转变温度, 材料的尺寸变化是由链段或大分子的自由运动引起的。低于玻璃化转变, 材料的尺寸变化由非晶向引起, 它的转动和移动被冻结。当液体快速冷却时 (如常发生在塑料加工过程中), 会形成一种具有数量多、体积大的空穴的固体结构。而慢速冷却或者长时间保持在玻璃化转变区域的低温端而形成的固体结构中的空穴数目和体积要小得多。后面的这种处理方式称为“物理时效处理” (图 2 中用绿色箭头表示)。玻璃化转变温度下冻结的无定型态会改变材料的力学性质, 例如模量, 最终将影响它的加工特性。通过 TMA 测量,

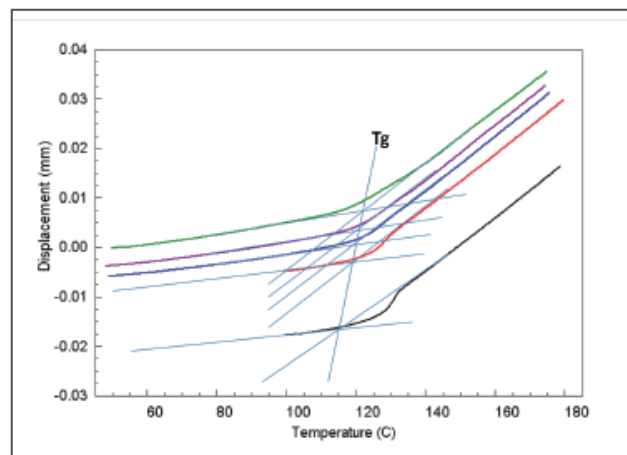


图 5 热历史对环氧 PC 板的玻璃化转变的影响: TMA4000 以 40°C / 分钟、5°C / 分钟、2°C / 分钟、0.5°C / 分钟和 0.1°C / 分钟冷却后以 5°C / 分钟加热的数据扫描图谱。为了与图 2 比较, 数据在高于玻璃化转变区域的某些温度排列。

用高于和低于玻璃化转变的线性部分的斜率的交点得到的玻璃化转变显示了物理时效的范围。如果用一个膨胀计, 则体积变化的范围可以测量 (然而测量有一定难度)。图 5 为某种环氧印刷电路板在经过不同的冷却速率冷却后以 5°C / 分钟加热的图谱, 曲线由上至下的冷却速率依次为 40°C / 分钟、10°C / 分钟、2°C / 分钟、0.5°C / 分钟和 0.1°C / 分钟。延长时间 (即使用慢的冷却速率) 降低了玻璃化转变温度。与 DSC 测试的玻璃化转变温度不同, TMA 测量的玻璃化转变温度直接测量了这种时温效应的影响¹⁴。并且, 它可以直接由冷却曲线获得而且能保证测试结果的精确性 (为了简化图谱没有在图 5 上显示)。

参考文献

1. V. 卡津 等, Doklady 化学, 苏联, 1948, 62, 239.
2. R. 伯德, C. 寇蒂斯, R. 阿姆斯特朗, O. 海辛格, 聚物流体动力学 第 2 版, 威利出版社, 纽约 (1987).
3. J.D. 费里, 聚合物的粘弹性, 第 3 版, 威利出版社, 纽约, (1980). J.J. 阿克洛尼斯, W.J. 麦克奈特, 聚合物粘弹性简介, 第 2 版, 威利出版社, 纽约, (1983).

4. L. C. E. 斯特罗伊克, 非晶聚合物及其他材料的物理时效, 爱思唯尔, 纽约 (1978). L. C. E. 斯特罗伊克, 塑料的破坏, W. 布罗斯托, R.D. 康耐留森主编, 汉泽出版社, 纽约 (1986). S. 马托克斯, 塑料的破坏, W. 布罗斯托, R.D. 康耐留森主编, 汉泽出版社, 纽约 (1986). S. 马托克斯, 聚合物中的松弛现象, 汉泽出版社, 纽约 (1992)。

5. J.D. 芬特斯, J.L. 杜达, J.W. 黄, 大分子, 19, 1718 (1986)。

6. W. 布罗斯托, M.A. 麦切普, 大分子, 22(6), 2761 (1989)。

7. K. 梅纳德, 动态机械分析: 实用性介绍, CRC 出版有限公司出版, 博卡拉顿, (1999). K. 梅纳德, 塑料的性能, W. 布罗斯托, 主编, 汉泽出版社, 慕尼黑, 147, (2000) K. 梅纳德, B. 比利厄, 分析化学手册, R. 迈耶斯, 主编, John Wiley and Sons 出版公司, 牛津, 7562, (2001). K. 梅纳德, 塑料测试手册, J. 博尼拉, H. 洛博, 主编, Marcel Dekker 出版公司, 纽约, 2002。

8. 热膨胀性经常指聚合物科学家和老的文献里用的热膨胀系数或 CTE。

9. G. 柯伦, J. 罗杰斯, H. 奥尼尔, S. 韦尔奇, 和 K. 梅纳德, 先进材料, 1995, 26(3), 49。

10. W. 布罗斯托, A. 阿金耐, H. 厄特平纳, 和 B. 洛佩兹, 国际高分子学会 POLYCHAR -3 加工过程, 3, 46, (1993)。

11. R. 邦迪, R. 波伊尔, S. 斯托瑟, 主编, 苯乙烯及其聚合物, 共聚物和衍生物, 莱因霍尔德出版公司, 纽约, 纽约 (1952)。

12. A. 斯诺, 和 J. 阿米斯特德, 应用高分子科学, (1994) 52, 401。

13. B. 比利厄, 和 K. 梅纳德, 国际高分子学会 POLYCHAR-6 加工过程, 1998. B. 比利厄, 和 K. 梅纳德, 高分子工程与科学, 正在评论中。

14. 理查德森, M. J., 萨维尔, N. G., 聚合物 16, (10) 十月 1975, 753-757 页

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>

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。