

TMA 曲线的解释

原作: Georg Widmann

假象

我们在进行热机械分析研究时经常碰到假象:

- 有时, 当通过探头施加在样品或硅片上的力较弱时, 探头会出现在样品上“跳舞”的现象。这种现象会导致很大的噪音曲线(钉状的噪音 $\geq 0.5 \mu\text{m}$)。如果这种振动是由于安装TMA的实验台引起的, 那么我们最好将仪器安装在石制的台面上。否则提高施载力的大小, 至少在0.01N。
- 当样品的上下表面不平行时, 例如样品呈楔形时, 就常常会出现假象。这是由于探头在样品表面向下滑动所致(见图1)。

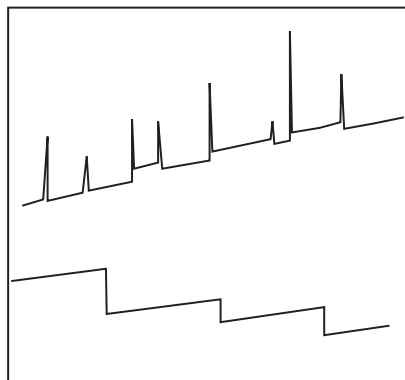


图1: “跳舞”探头(上)和楔形样品(下)形成的TMA假象

测量模式

膨胀测量

热机械分析仪的膨胀测量常常用来测定样品的热膨胀系数。为了防止样品在施力的过程中产生形变, 这种实验常常在较低的压缩力或拉伸力的情况下进行实验。通过施加在较大样品面积(样品和圆点探头间的石英玻璃片)上一个非常弱的力(例如0.01 N)来保持压缩应力, 也即每单位面积上的力。

由于绝大多数材料都是正膨胀系数, 因此样品的膨胀曲线随着温度的升高向上走, 除非样品在某一阶段由于内应力或取向的变化而出现收缩。

TMA测量

TMA测量常常会在较大力如0.5 N下进行实验。标准的测量模式是穿透或弯曲, 主要是考察样品在施力状态下的形变。圆探头常常用来进行穿透实验, 刚开始, 探头与样品的接触面是很小的, 随着温度的升高, 样品变软, 探头就会逐渐地穿透样品, 探头与样品的接触面就会变大。

热机械分析仪的实验结果与施力大小和样品硬度密切相关。例如石英晶体的尺寸变化曲线在0.5 N的施力状态下, 样品无任何形变; 而对于有机物质, 例如可食用脂肪, 只需用0.01 N的力, 就会清楚地看到从固体状态到熔融状态的全过程: 初始时膨胀, 一旦融化, 轻微的力就会导致样品坍塌, 变成液态。对于金属, 必须要较大的力如0.5 N, 因为表面的氧化膜也要变形。

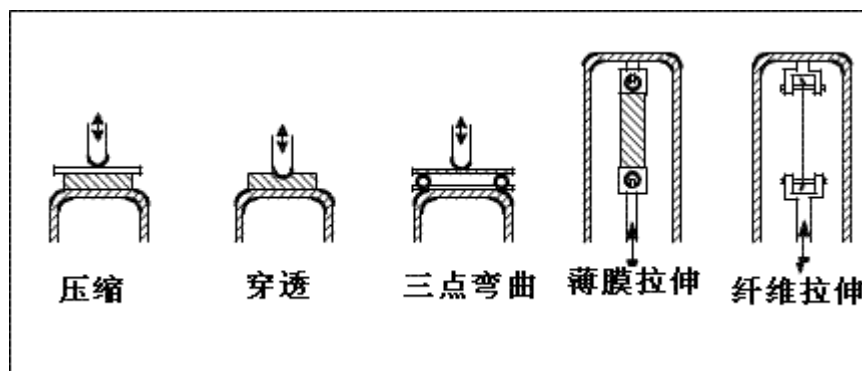


图2: 标准TMA测量模式: 压缩、穿透、弯曲、薄膜拉伸和纤维拉伸; 前三种模式采用直径3mm的圆探头, 另两种模式拉伸样品, 探头的施力范围是0.001N至1N。

DLTMA测量

所谓DLTMA测量就是在周期性变化的负载下进行的TMA测量。选择两种力进行实验, 就可以交替地在较低的负载下测量尺寸变化部分, 和在较高的负载下测量穿透的TMA曲线。对于聚合物而言, 这种变化常常会延迟, 特别是在玻璃化转变区域表现得更为明显, 这是由于弛豫现象所造成的。

TMA测量常常采用动态温度程序, 升温速率为2 K/min至10 K/min, 使用最多的是5 K/min。

TMA测量通常在样品分解前结束以避免熔融或发泡分解产物造成样品支架的污染。

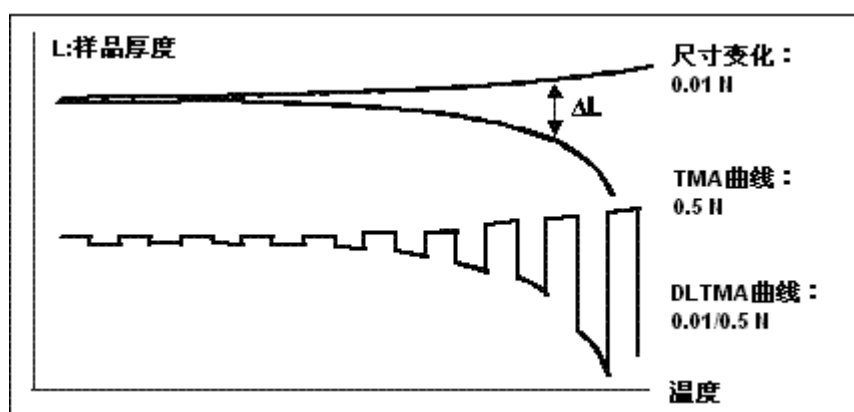


图3: 膨胀尺寸变化曲线 (在可忽略的施力负载下) 样品由于热膨胀而呈现向上的趋势; 当样品被施以较大的负载时由于变软, 探头会下降; DLTMA可以用来在一个实验中进行上述两种情况的测试。

图谱解释

物理转变的TMA效应

为考察熔融行为, 我们通常把样品夹在两个石英片之间, 采用0.5 N的负载和0.5 K/min的升温速率。夹在石英片间的样品愈小, 熔化的时间愈短, 对较小的样品量, 起始温度对应于样品的熔点 (图4a)。

对于塑料薄膜或涂层等平坦的样品，可直接用圆探头进行测量。当样品熔化时，探头就会完全穿透样品。

对于半结晶的聚合物由于熔化过程的粘滞性，样品在石英片间的挤出相对要慢；对于一个三维尺寸的交联弹性体（如交联PE、交联PE-X），样品就会被压缩而不是被挤出（图4b）。

在冷却熔融样品上没有观察到TMA效应，因为熔融物已被挤出。交联PE是例外，它结晶时体积收缩。

无定形聚合物在加热时常常会存在结晶的倾向，叫做冷结晶（图4c）。

对于固-固相转变（同质多晶）由于伴随着尺寸的变化（如强烈的各向异性）可通过TMA技术检测到。在这种测量中最好采用 1 mm^2 的探头施力于单个的晶体上（图4d）。

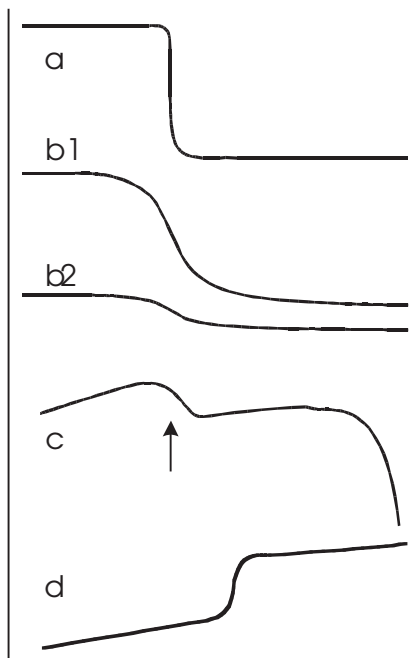


图4：转变时的典型TMA曲线

a: 熔化

b1: 具有较宽熔程的半结晶高聚物的熔化

b2: 交联PE-X未熔化

c: 无定形聚合物的冷结晶和熔化

d: 同质多晶：固-固相转变

玻璃化转变的TMA

应用TMA技术进行热分析研究的一个重要内容就是玻璃化温度的确定。膨胀系数显示在玻璃化温度转变区域会有一个显著的增长，这也正是尺寸变化曲线在玻璃化温度转变区会变陡的原因（图5a）。

一个新样品首次升温曲线有时会在玻璃化温度转变区表现出反常的倾向。这是由于体积和压力的松弛效应、干燥效果或者是外来物体（灰尘粒子）在样品变软时穿过样品（图5b、c）。

在穿透模式测量时，圆探头直接施力于样品上，在玻璃化转变时越来越穿透入样品（图5d）。

对于高度填充的聚合物，如碳纤维增强的复合物，使用穿透模式不合适，需采用弯曲模式，如采用0.5 N 的负载进行弯曲实验（图5e）。

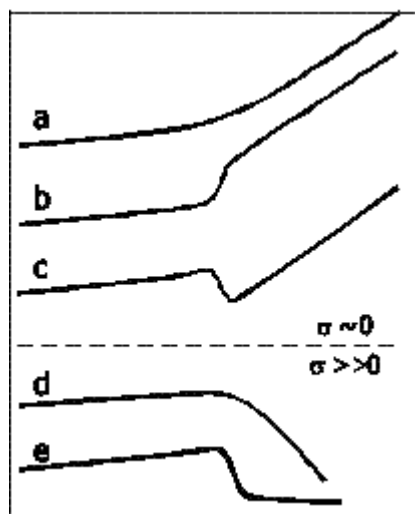


图5: TMA曲线中的玻璃化转变(a...c采用较低的应力 δ):

a: 膨胀系数增加的理想玻璃化转变

b: 在玻璃化转变时样品的膨胀

c: 在玻璃化转变时样品的收缩

d: 在穿透模式下的玻璃化转变

e: 高度填充的聚合物的玻璃化温度在其它模式下无法测得，可通过弯曲模式来确定

化学反应

TMA技术主要用来测量表面反应，如涂层表面的热或氧化分解：如果发生完全的分解，台阶高度就相对应于涂层的厚度（图9a）。在一些情况下，灰尘、无机填充物和纤维添加剂会保留。有机物样品的分解有时会伴随泡沫，特定的添加剂可以用来扩大样品在变软时的泡沫效应，类似于这样的样品最好在穿孔的坩埚中进行测量，当达到最大的膨胀时，泡沫通常会坍塌。

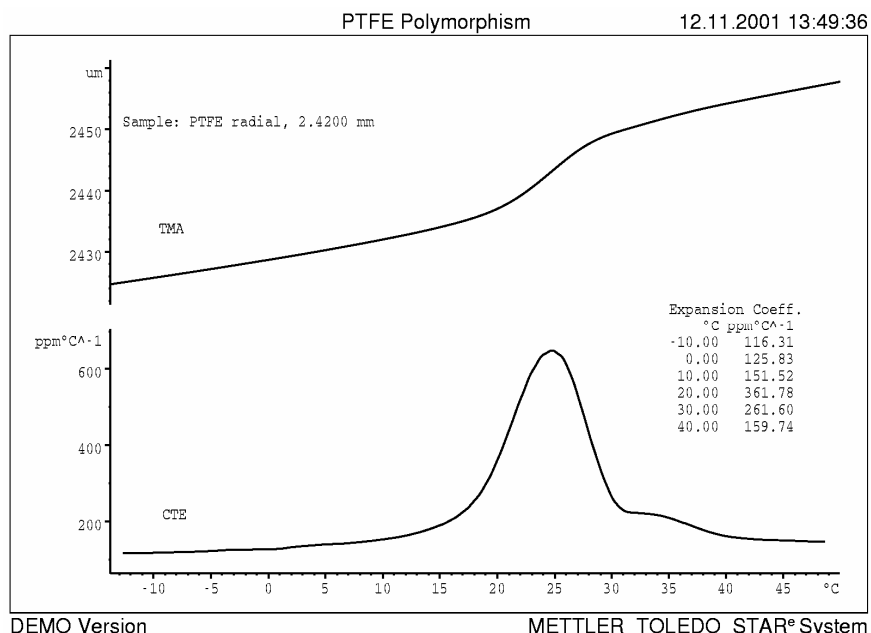


图6: PTFE的热膨胀。发生在25°C的固-固相转变造成额外的膨胀。升温速率: 5 K/min、力0.05N、石英薄片夹于样品与探头之间; 热膨胀系数 α 见图下半部 (CTE)。

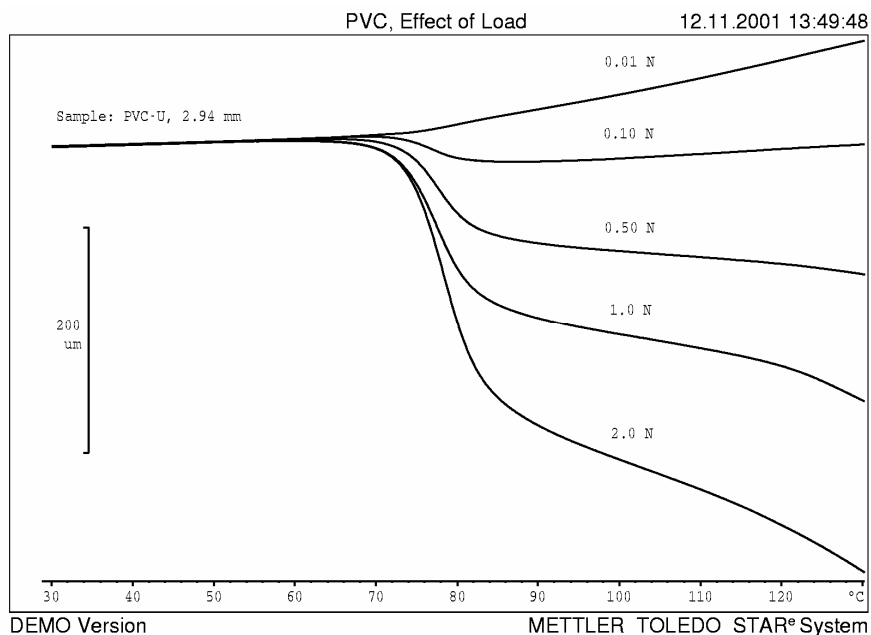


图7: PVC-U在各种不同施力状态下从完全的膨胀到完全的压缩, 而起始温度保持不变; 升温速率: 5 K/min, 直径3 mm圆探头。

对于模制的薄片, 分解常常会形成气体产物而导致样品的膨胀和分层。

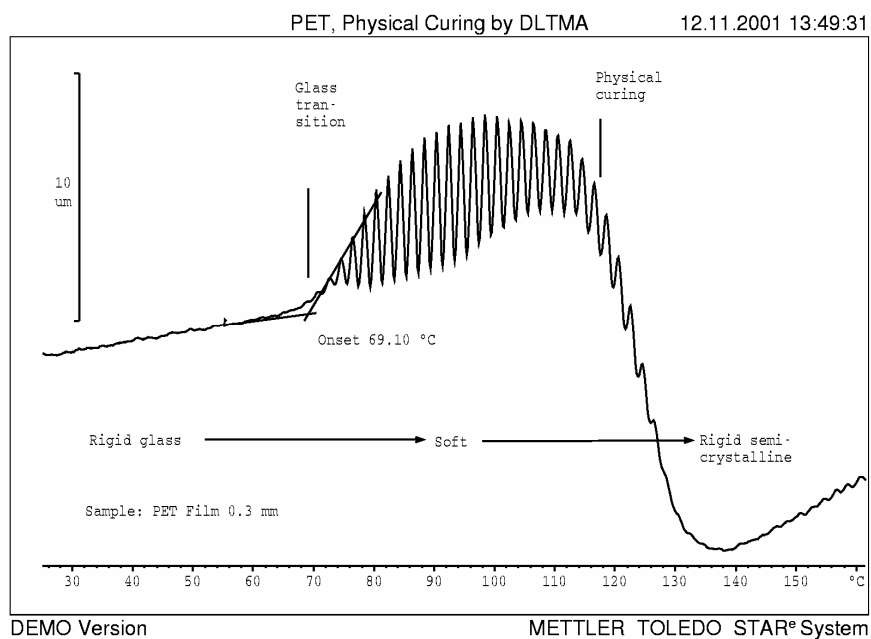


图 8 PET的DLTMA曲线显示玻璃化转变温度在70°C (振幅增大, 模量下降); 冷结晶发生在120 °C (模量上升, 由于密度增大而厚度下降)。

综述

上面详细解释了应用TMA技术进行分析时，物质发生的各种变化在TMA图谱上的反映，这十分有助于对图谱的解释。如果仍有疑惑，可考虑采用下面的分析技术：

- DSC和TGA测量
- 逸出气体分析
- 样品的显微热台分析

图 9

a: 有机样品的分解（例如表面涂层）

b: 一加热，样品形成大量的泡沫接着坍塌

c: 模制薄片的分层（箭头处）

