

# 热机械—差热分析同测仪及其在高聚物中的应用

梁葵铭 余笑波

(高分子研究所)

热机械分析(TMA)和差热分析(DTA)在高聚物方面获得了极其广泛的应用。但国内研制的仪器多是单独分析,未见将TMA和DTA进行同时分析,国外仅见Pekin-Elmer公司有报导<sup>[1]</sup>。TMA-DTA同时分析,实验条件相同,TMA和DTA曲线同步,这给高聚物结构和形态提供更多的信息。我们研制的TMA-DTA同测仪,经一年半的试用,证明仪器稳定、结构简单、灵敏度高,既可进行TMA、DTA单独分析,又可进行同时分析。

## 1. 仪器工作原理

图1为TMA-DTA同测仪的示意图。将样品支架(8)置于电炉中,支架有两孔,装有平板型镍铬—镍硅差示热电偶(9)。样品池(6)和参比池(5)分别置于热电偶上。样品与石英冲头(3)接触,石英冲头与差动变压器(2)相连,施以样品的机械力可由砝码(1)读出。电炉由温度程序装置控制。在升温过程中,样品的形变信号通过差动变压器及CW-1型微位移测量仪变成电信号,送至X-Y函数记录仪Y轴的记录笔记录TMA曲线。样品和参比的温差信号则通过差示热电偶将产生的温差电动势送至ZSG-1型差热微伏放大器放大后,再送至X-Y函数记录仪Y轴的另一支记录笔记录DTA曲线。从样品池底的热电偶接记录仪X轴的记录笔,记录样品温度,便得到T-TMA-DTA曲线。

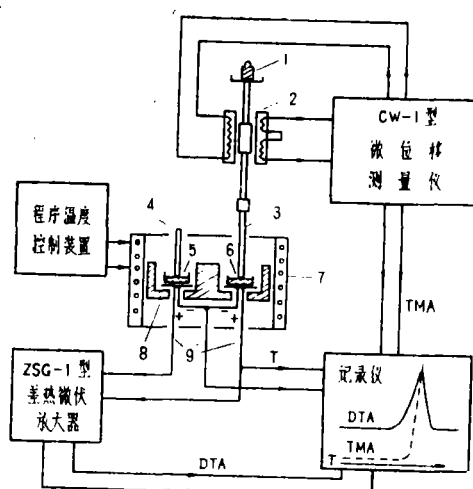


图1 TMA-DTA同测仪示意图

- 1. 砝码
- 2. 差动变压器
- 3. 石英冲头
- 4. 石英棒
- 5. 参比
- 6. 样品
- 7. 电炉
- 8. 样品架
- 9. 热电偶

## 2. 实验条件

样品均为本高分子研究所提供,DTA单独分析系采用 $\phi 5 \times 4$ 样品池,量为5~20mg。粉料、粒料、薄片均可。TMA单独分析或DTA-TMA同时分析系采用 $\phi 8 \times 5$ 样品池,量

本文1983年9月收到。

为20~50mg。粉料及薄片均可。粉料样品需预先在室温下用特制玻棒压紧。除另有说明外，一般升温速率为10°C/分，自然降温，DTA 量程±100 微伏，TMA 励磁电压4伏，石英冲头φ5，负荷191克，空气下测定。

### 3. 结果与讨论

(1) TMA 单独分析 图2为无规聚苯乙烯的TMA曲线。可以看出，曲线发生了两次转变，75°C的转变点为玻璃化转变温度 $T_g$ ，133°C为粘流温度。曲线清楚地表现出无定形高聚物力学上的三种状态。用TMA测量 $T_g$ ，比DTA、DSC更灵敏简便。有些高聚物试样，例如等规聚苯乙烯，其 $T_g$ 在DTA、DSC曲线上不易观察出，而在TMA则很明显。

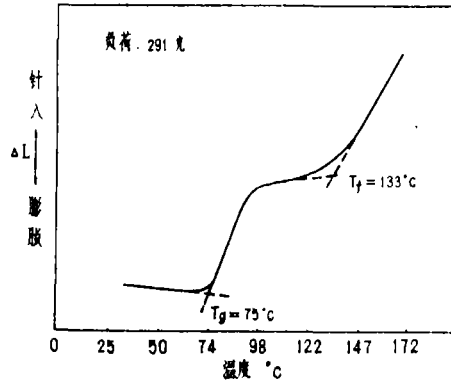


图2 无规聚苯乙烯的TMA曲线

(2) DTA单独分析 图3为高密度聚乙烯(MI=1.13)两次升温的DTA 熔化曲线及熔融冷却结晶峰。可看出两次升温所测得的熔点分别为135°C和144°C。结晶峰温为120°C。曲线平滑、峰很尖锐、基线平直，表明仪器灵敏，重现性好。

(3) TMA-DTA同时分析

①热处理后的超高分子量(151万)聚乙烯的TMA-DTA曲线。从图4可看出，在140.9°C下热处理15分钟后，其DTA曲线出现熔融吸热双峰，峰温为135°C和144°C。(而未经热处理的样品仅呈单熔融峰，峰温144°C)。在TMA曲线相应于熔融的温度位

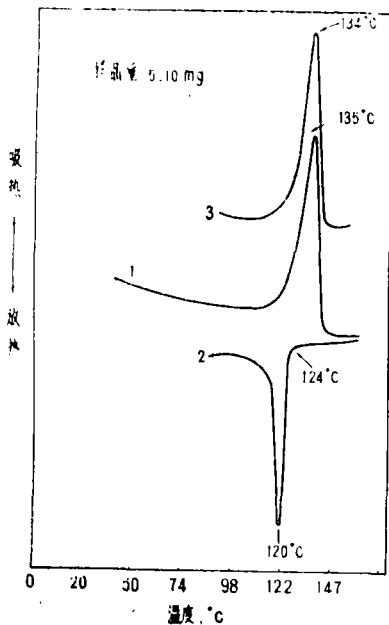


图3 高密度聚乙烯两次升降温的DTA曲线  
1.第一次升温 2.降温 3.第二次升温

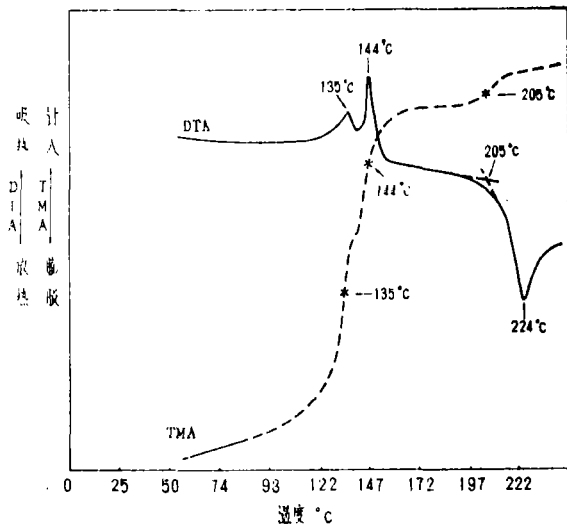


图4 热处理后的超高分子量聚乙烯的TMA-DTA曲线

置上亦出现两次转折。我们认为，双峰出现乃两种不同聚乙烯晶体构象共存结果。高温峰为初生态粉料以伸展链为主的晶体所致，低温峰是较少伸展链且部分折叠、缺陷较多的晶体引起。因样品为超高分子量，故熔融后 TMA 曲线出现平台（高弹态）。再升温，DTA 曲线在 205°C 出现放热峰，TMA 曲线亦出现小转折，此为氧化所致。上述说明 TMA 和 DTA 曲线同步，数据相互补充。

② 无定形涤纶薄片的 TMA-DTA 曲线。图 5 表明，在 DTA 曲线上，从 72°C 开始基线向吸热方向偏移且出现一小峰，这是玻璃化转变；从 115°C 开始出现一放热峰，峰温 126°C，这是冷结晶峰；峰温为 255°C 的吸热峰为熔融峰。对应于 TMA 曲线，在 72°C 开始出现第一次转折，这是  $T_g$  转变；从 93°C 开始又发生第二次转变，且其形变量比  $T_g$  转变的形变大 5 倍左右，这可能是无定形涤纶的塑性形变且后期出现冷结晶的收缩；从 127°C 开始，曲线表现出不断膨胀，这是因冷结晶结束后，样品结晶变硬，石英冲头无法针入样品中，故随温度升高而不断膨胀。直至 249°C 开始，因熔融使 TMA 曲线再次急剧转折进入熔融态。

从图 5 可看出，TMA-DTA 同时分析有独到之处，可提供更多的信息。如果 DTA 单独分析，则看不到  $T_g$  与冷结晶之间样品会易于形变。如果 TMA 单独分析，则不知冷结晶从何开始。而 TMA-DTA 同时分析一目了然，有利于判断。涤纶薄片的拉伸之所以要选择高于  $T_g$  而低于冷结晶开始的温度<sup>[2]</sup>，是因为此时样品易于形变，以较小的能量得到最大的拉伸效果。

#### 4. 结论

使用国产元件试制成 TMA-DTA 同测仪，经一年半使用证明仪器稳定，结构简单，灵敏度高，数据可靠。TMA-DTA 同测仪给高聚物的热性能和流变行为提供更多的信息。

#### 参 考 文 献

- [1] Perkin-Elmer, *The Model TMS-2 Thermo-mechanical System*, Order No. I-518.
- [2] W. P. Brennan, *Thermal Analysis Application Study*, No. 15 (1974).

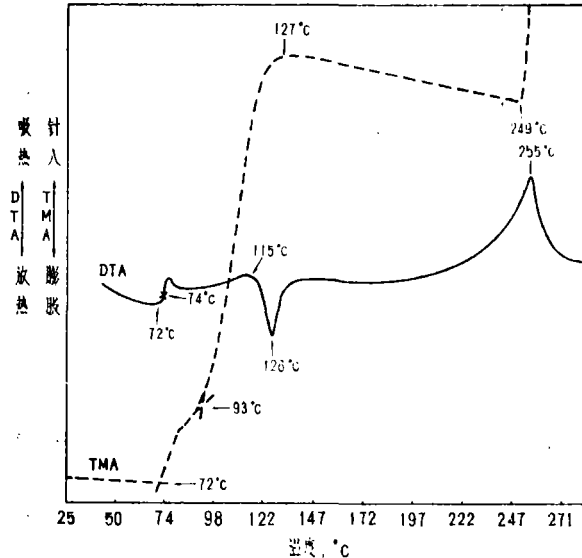


图5 无定形涤纶薄片的TMA-DTA曲线