



*Термомеханический анализатор PerkinElmer TMA 4000*

## ТМА 4000. Руководство для начинающих

Термомеханический анализ (ТМА) - это один из фундаментальных методов, измеряющих основные свойства материалов. Прежде всего этот метод позволяет определить температуры размягчения или стеклования ( $T_g$ ) таким же образом, как это происходит в методе Вика, а также температуру изгиба под нагрузкой. Главным критерием для всех перечисленных выше процессов является температура стеклования  $T_g$ , при которой образец из жесткого становится мягким. Кроме нее, ТМА позволяет измерять коэффициент термического расширения. Это крайне важная характеристика в поведении материалов, и, если ее не учитывать, то это может привести к выходу из строя электронных и механических компонентов, либо утере свойств пищевой упаковки.

В данном руководстве мы рассмотрим несколько основных вопросов, крайне полезных для начинающих пользователей ТМА-анализатора. Мы расскажем, как интерпретировать данные ТМА и немного коснемся теории метода, сильно не углубляясь в математику. Мы надеемся, что это Руководство поможет вам в понимании метода термомеханического анализа и окажется полезным при проведении экспериментов.

## Что такое термомеханический анализ?

Термомеханический анализ (ТМА) – это метод, позволяющий измерять изменение размера образца в зависимости от температуры, времени и приложенной нагрузки. Такие измерения помогут выявить изменение размера образца при его расширении, либо сжатии, а также обнаружить размягчение или деформацию образца. Данные, полученные в результате таких экспериментов, помогут вам понять, как будут вести себя материалы при различных температурных условиях.

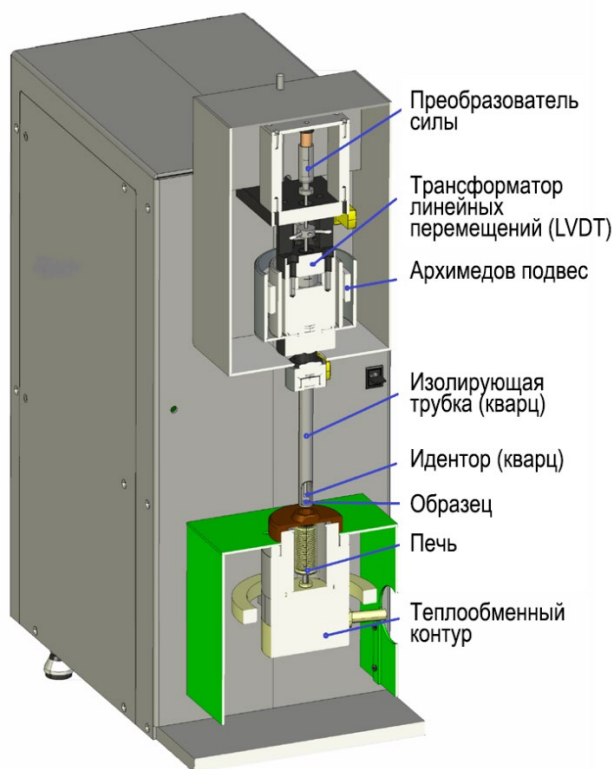


Рисунок 1. Основные внутренние узлы анализатора ТМА 4000

## Как работает ТМА?

Условно ТМА-анализатор можно представить как микрометр, который находится в печи. Мы поместим образец в анализатор, установим его в держатель и будем прикладывать к нему постоянную нагрузку, а также контролировать температурные условия и атмосферу. Сверху на образец будет давить длинный стержень (так называемый идентор) для анализа расширения. Иденторы изготавливают из материалов с низким температурным расширением, например из синтетического кварца, боросиликатного стекла или из керамических материалов. За второй конец идентор крепится к аналитическому узлу прибора, состоящему из электродвигателя, датчика линейных перемещений (LVDT-датчика) и верхнего зонда. Как правило, силу к образцу прикладывают с помощью электродвигателя, но также для этого можно использовать и специальные гири. В идеальных условиях прикладываемая к образцу сила близка к нулю, поэтому расширение образца ничем не сдерживается. Для определения изменения размера в ТМА-анализаторе в условиях контролируемой температуры используется трансформатор линейных перемещений (LVDT). Для компенсации веса аналитического узла в анализаторе ТМА 4000 используется архимедов подвес. (см. Рисунок 1).

## Что можно делать с помощью ТМА?

ТМА позволяет нам понять, как ведут себя материалы под действием тепла. Это крайне важно, как для стадии производства материалов, так и для контроля качества готовой продукции. Метод ТМА может показать насколько ваш материал способен расшириться при изменении температуры (коэффициент термического расширения, КТР, либо СТЕ (англ.)), определить, при какой температуре происходит стеклование материала, либо другие изменения. ТМА в 10 раз чувствительнее определяет переходные состояния материала, чем HyperDSC (ДСК с быстрой скоростью сканирования). Если ваши материалы планируется использовать при различной температуре, то крайне важно для описания их свойств использовать метод ТМА.

## Какие материалы можно измерять?

Метод ТМА можно использовать для самых различных материалов, от твердых материалов до резин, а также от тонких пленок, установленных в держатель на расширение, до жидкостей и гелей в дилатометрической кювете. Среди материалов, которые можно анализировать с помощью ТМА можно также упомянуть образцы мышечной ткани, полимеры, керамику, гели, металлы и отверждающиеся системы. Поскольку все материалы обладают термическим расширением, метод ТМА используется в самых различных областях науки и техники. Конечно же, есть и некоторые материалы с близким к нулю, или даже с отрицательным коэффициентом термического расширения, однако, они встречаются довольно редко, а подобный эффект они проявляют в весьма узком температурном диапазоне.

## Что такое КЛТР (СТЕ)?

Для расширяющегося материала мы будем определять такое расширение, как функцию его начальной длины. Таким образом мы получим нормированное значение расширения, называемое изобарической расширяемостью, либо коэффициентом термического расширения (КТР). Для нормировки необходимо разделить изменение длины образца на произведение его начальной длины и изменения температуры:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L \cdot \Delta T}$$

Полученное значение обычно имеет порядок миллионных долей, например для алюминия оно составляет  $22.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . Типичная зависимость расширения образца от температуры показана на Рисунке 2.

Термическое расширение также удобно описать, как изменение свободного объема материала.

Внимание: эту величину очень часто называют коэффициентом линейного термического расширения (КЛТР или LSTE) для того, чтобы отличать ее от объемного расширения, измеряемое в дилатометре.

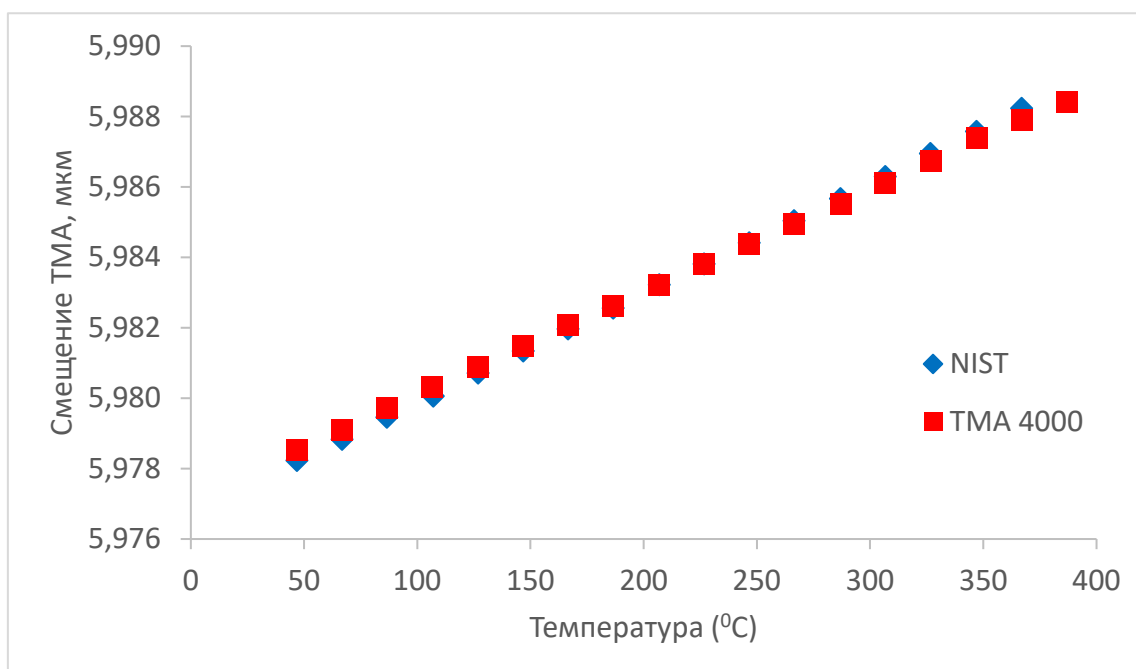


Рисунок 2. Измеренные значения КЛТР для образца боросиликатного стекла, а также значения КЛТР, полученные из базы данных NIST. Это увеличение при расширении материала происходит благодаря его свободному объему.

### Что такое свободный объем?

Давайте представим, что атомы, из которых состоит материал, являются твердыми сферами. Мы будем их сжимать до тех пор, пока между ними совсем не останется места. В этом случае мы имеем дело с так называемым занятым объемом при абсолютном нуле. По мере увеличения температуры, атомы начинают двигаться, и то пространство, которое они смогут в результате занять, называется свободным объемом материала. Увеличение свободного объема в зависимости от температуры как раз и дает нам то самое расширение, которое мы измеряем на ТМА и называем КЛТР (см. Рисунок 3).

### Почему свободный объем так важен?

Свободный объем объясняет почему материалы расширяются при нагревании. Кроме этого, можно описать как будут изменяться материалы при достижении переходных состояний. Это может потребоваться для того, чтобы исследовать подвижность боковых цепей полимеров, либо фазовые переходы с изменением свободного объема в кристаллической фазе. С помощью ТМА мы сможем обнаружить такие переходные состояния, как, например, температуру стеклования ( $T_g$ ) или температуру усадки волокон. На кривых ТМА такие переходы, например, стеклование, проявляются как изменение угла наклона прямой. Это вполне очевидно, поскольку термическое расширение до и после температуры стеклования будет различаться, и, следовательно, будут различаться и многие другие свойства материала. Кроме этого, сокращение свободного объема в полимерах позволит нам объяснить такие явления, как чрезмерный рост энтальпии во время стеклования полимеров, увеличение объема упаковочного материала при его деградации и многое другое (см. Рисунок 3).

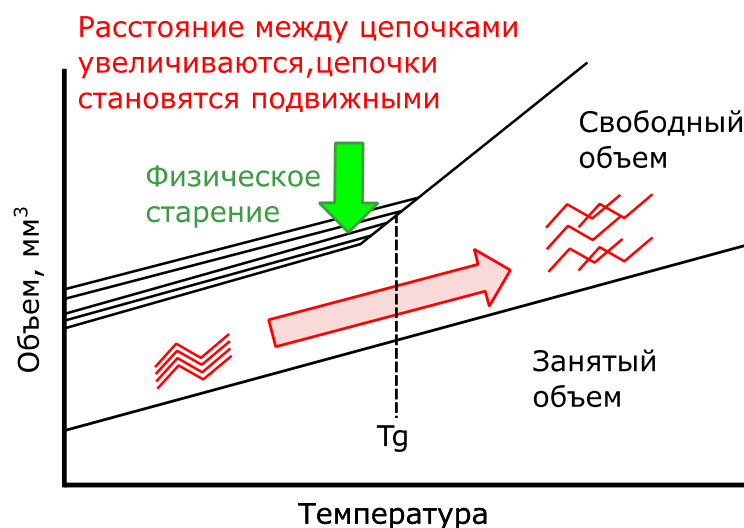


Рисунок 3. Иллюстрация понятия свободного объема и коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) в полимерах.

### Как убедиться в том, что КЛТР измерен точно?

Для калибровки КЛТР мы используем стандартные образцы, например, алюминий, серебро, либо боросиликатное стекло. Эти материалы позволят нам определить расширение используемых держателей и аналитического узла. Насколько это возможно, мы стараемся использовать держатели для ТМА, изготовленные из материалов с низким расширением, например из синтетического кварца или керамики. Поскольку КЛТР зависит от температуры, мы также контролируем температуру LVDT-датчика для того, чтобы учесть ее во время измерений.

### Что такое стеклование?

Стеклование ( $T_g$ ) - это фазовый переход, при котором аморфный материал из жесткого становится гибким или даже текучим. Оно связано с движением 3-6 атомов углерода в основной полимерной цепи. При таком движении происходит сильное изменение свободного объема, и следовательно и КЛТР. В зависимости от теплопередачи этот переход может быть плавным, либо резким.

Важно отметить, что с помощью ТМА можно увидеть не только температуру стеклования, но и непосредственно само поведение материала во время этого перехода. Температура стеклования на кривой ТМА-анализа определяется как абсцисса точки пересечения касательных, проведенных к линиям КЛТР до стеклования и после (Рисунок 4). Несмотря на это, необходимо помнить, что вся область, ограниченная этими касательными, относится к стеклованию, а не только одна единственная точка. В самом деле, если рассматривать только единственную точку, очень часто данные трех методов, с помощью которых определяют температуры стеклования, ДСК, ТМА и ДМА, могут различаться. Это связано с тем, что в качестве аналитических сигналов в этих приборах используются совершенно различные величины и эти сигналы, соответственно, обладают различной природой и различной чувствительностью.

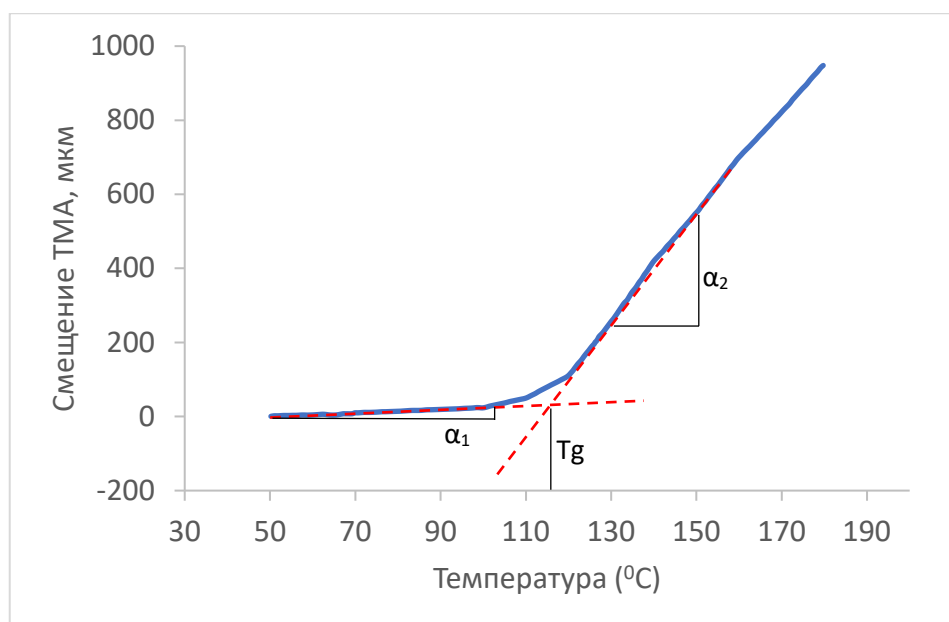


Рисунок 4. Температура стеклования и кривые КЛТР полистирола. Для расчета КЛТР используются наклоны соответствующих базовых линий. Область стеклования лежит в интервале температур от 90 до 120 °С.

### Можно ли увидеть другие переходы?

Кроме стеклования, которое, как известно, наблюдается в аморфных и стеклообразных полимерах, с помощью ТМА можно изучать и другие фазовые переходы в твердом теле, например, переходы в кристаллических материалах, эвтектические и эвтектоидные переходы в металлах, а также переходы, вызванные напряжениями. В качестве примера последнего из перечисленных переходов, можно привести переход, связанный с термической усадкой волокон.

### Что такое термическая усадка?

При создании синтетических тканей из полимеров материал нагревается выше температуры стеклования для того, чтобы его структура искажилась и стала подобной натуральному волокну для пряжи. Затем, при окрашивании ткани нам также необходимо нагреть ее выше температуры стеклования  $T_g$  для того, чтобы молекулы красителя могли поникнуть в волокно. Ткань нельзя перегреть до температуры усадки, поскольку при этом потеряются ощущения похожести ткани на натуральную. На кривых ТМА термическая усадка проявляется в виде пологого пика. При этом КЛТР до этого процесса и после него практически не отличаются. Поскольку при усадке исчезают и скрытые напряжения и тепловая память, вызвавшая их, то термическая усадка - это необратимый процесс.

### Как анализируют пленки и волокна?

Пленки и волокна анализируют в специальных держателях, при этом к ним прикладывают тянущую силу и измеряют растяжение. Для измерения их линейного расширения необходимо использовать очень небольшую по величине силу для того, чтобы образец не сложился под его собственным весом. Для других узкоспециализированных тестов необходимо знать конкретное значение силы.

## Зачем необходимо знать про усадку?

Когда материалы сушат или отверждают, их объем, как правило, уменьшается. Например, в системе, состоящей из аминов и эпоксидов, при ее отверждении происходит усадка на 5-6%. При большой толщине конечного изделия скомпенсировать эту потерю довольно сложно. Усадка может приводить к появлению пор и к внутренним изломам материала, а также к росту напряжений в нем. Как вариант можно измерять усадку, поместив образец в дилатометрическую кювету, где ничего не будет препятствовать усадке, и можно будет легко определить уменьшение размеров образца.

## Что такое дилатометр?

Существует два понятия, подходящих под определение дилатометра: это может быть специализированный ТМА-анализатор для больших образцов, либо специальная кювета, в которой можно измерять объемное изменение образца на простом ТМА-анализаторе. Обычно с помощью ТМА мы измеряем только линейное расширение, а для неоднородных материалов, нам необходимо измерять его в трех направлениях - вдоль осей X, Y и Z.

Иногда, особенно в случае образцов неправильной формы, крайне далекой от кубической, либо в случае недостаточно твердых образцов, не способных поддерживать собственный вес, либо вообще для жидкостей и гелей, измеряют их объемное расширение и для этого пользуются дилатометрической кюветой. В этом случае образец помещают в дилатометр и погружают в иммерсионную среду, в качестве которой может выступать оксид алюминия, либо силиконовое масло. С помощью плунжера объемное расширение образца превращается в линейное и именно линейное расширение плунжера затем измеряют на ТМА (см. Рисунок 5).

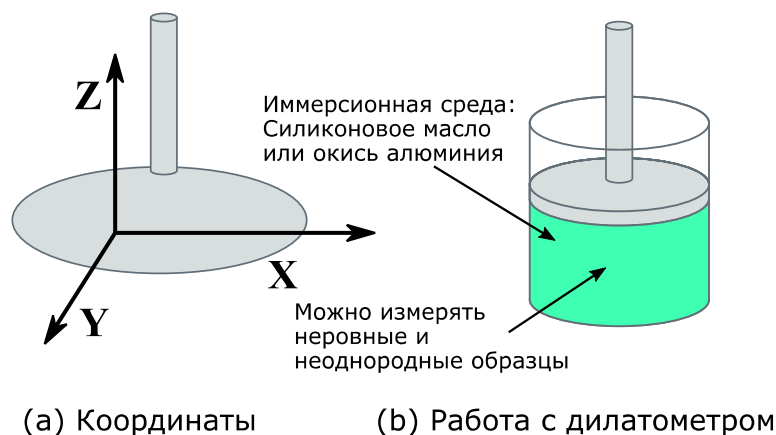


Рисунок 5. КЛТР гетерогенных образцов необходимо измерять либо вдоль трех осей X,Y,Z (a), либо с помощью объемного расширения в дилатометре (b).

## Для чего используются тесты на пенетрацию?

Тесты на пенетрацию, часто встречающиеся среди многих базовых механических тестов позволяют определить температуру размягчения материала. Для таких целей обычно на образец устанавливают идентор известной массы и нагревают систему до тех пор, пока идентор не проникнет в слой материала. Эту температуру затем регистрируют, как верхний предел диапазона рабочих температур материала.

Для некоторых материалов до сих пор необходимо выполнять подобные тесты. Кроме этого, такой способ поможет определить и температуру стеклования для образцов с неровной поверхностью. В анализаторе ТМА 4000 для теста на пенетрацию используется иденитор с полусферическим наконечником.

### Для чего используются тесты на изгиб?

Геометрия на изгиб используется также весьма популярна в механических тестах. В ТМА мы применяем ее для определения теплового рассеяния материалов. В этом случае, образец за края фиксируется в двух зажимах, а нагрузка будет прикладываться к его центру. По мере приближении материала к температуре стеклования  $T_g$  прикладываемая нагрузка по центру будет вызывать большее отклонение в связи с размягчением материала.

## Нормативные документы, посвященные ТМА

### Нормативные документы ГОСТ, действующие в Российской Федерации

**ГОСТ Р 57754-2017** Композиты полимерные. Метод определения линейного теплового расширения при помощи термомеханического анализа.

**ГОСТ 32618.1-2014 (ISO 11359-1:1999)** Пластмассы. Термомеханический анализ (ТМА). Часть 1. Общие принципы

**ГОСТ 32618.2-2014 (ISO 11359-2:1999)** Пластмассы. Термомеханический анализ (ТМА). Часть 2. Определение коэффициента линейного теплового расширения и температуры стеклования

**ГОСТ Р 56723-2015 (ISO 11359-3:2002)** Пластмассы. Термомеханический анализ (ТМА). Часть 3. Определение температуры пенетрации

### Важнейшие международные и зарубежные нормативные документы

**ASTM E831 -19** Стандартный метод испытаний для линейного термического расширения твердых материалов с помощью термомеханического анализа.

**ASTM E2092 -18a** Стандартный метод испытания температуры искажения при трехточечном изгибе с помощью термомеханического анализа.

**ASTM E1824 -19** Стандартный метод испытаний для определения температуры стеклования с использованием термомеханического анализа: метод натяжения.

**ASTM D696 -16** Стандартный метод испытаний для коэффициента линейного теплового расширения пластмасс между  $-30^{\circ}\text{C}$  и  $30^{\circ}\text{C}$  с помощью дилатометра из кремнезема.

**ASTM D3386 - 00** Стандартный метод испытаний для коэффициента линейного теплового расширения электроизоляционных материалов.

**IPC-TM-650 2.4.24.5** Температура стеклования и тепловое расширение материалов, используемых для печатных плат высокой плотности (HDI) и структурированных полостей (Microvias)- метод ТМА