

## Analiza termiczna – Interpretacja krzywych (cz. V)

## Krzywe TMA

Melanie Nijman

Interpretacja krzywych TMA niejednokrotnie stwarza pewne trudności, ponieważ różne zjawiska fizyczne dają takie same lub podobne efekty na krzywych pomiarowych. W takich przypadkach zachodzi konieczność dokonywania zmian parametrów pomiarowych stosowanych w pomiarach TMA (tryb pomiaru, program siłowy, program temperaturowy) lub uzyskania dodatkowych informacji przy pomocy innych metod analizy termicznej. W tym artykule szczegółowo omówiliśmy różne praktyczne podejścia.

## Wstęp

Przypisanie efektów występujących na krzywej TMA do konkretnych procesów fizycznych nie zawsze jest możliwe. Zależy to w znacznej mierze od metody i trybu zastosowanych w rzeczywistym pomiarze. Na przykład, skokowe zmiany w kierunku zmniejszających się długości w trybie ściskania może wskazywać na występowanie przemiany szklistej, topnienia lub przemiany ciała stałe-ciało stałe. W takich przypadkach wymagane jest wykonanie dodatkowych pomiarów w celu właściwej interpretacji otrzymanej krzywej TMA. Możliwe są następujące podejścia:

- zmiany w programie siłowym polegające na stosowaniu różnych sił statycznych (dodatnich lub ujemnych) lub sił oscylujących (DLTMA);
- zmiany w programie temperaturowym polegające na stosowaniu cykli grzanie-chłodzenie-grzanie lub dokonywaniu zmian szybkości grzania;

- zastosowanie innego trybu pomiarowego (np. rozciąganie zamiast ściskania);

- zastosowanie innej techniki analizy termicznej takiej jak DSC, TGA (EGA) lub DMA.

W artykule postaramy się pokazać, że skorzystanie z tych możliwości może pomóc lepiej zrozumieć procesy zachodzące w danym materiale.

## Wpływ program siłowego

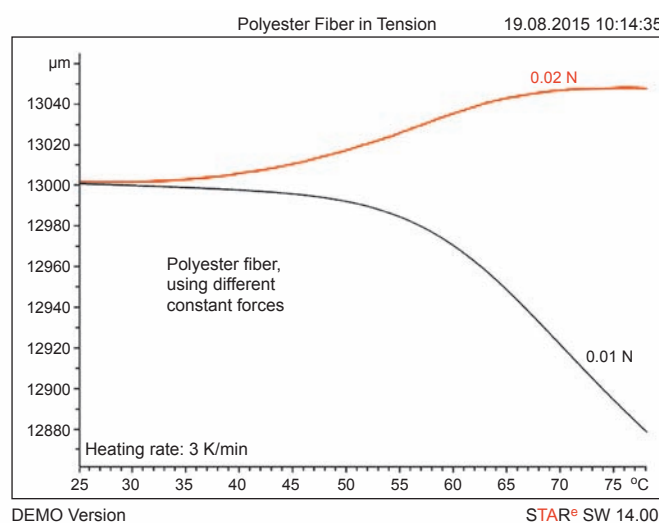
Program siłowy zastosowany w ramach pomiaru TMA ma decydujący wpływ na kształt krzywej pomiarowej. Na przykład, jeśli badany jest materiał amorficzny w warunkach, gdzie przykładana jest niewielka siła, przemiana szklista pojawia się jako wzrost nachylenia krzywej TMA (krzywa TMA staje się bardziej stroma).

Jeśli badanie tej samej próbki odbywa się w warunkach występowania większej siły, przemianę szklistą obserwuje się w formie skoku na krzywej TMA (grubość próbki maleje). Technika TMA zapewnia siły w zakresie od -0,1 N do +1 N. Poza tym, istnieje możliwość stosowania programów siłowych, w których przyłożona siła nie jest stała, lecz ulega zmianom mającym kształt fali sinusoidalnej lub fali kwadratowej.

## Przykład 1. Wielkość przyłożonej siły

Na rysunku 1 przedstawiono zachowanie się włókna poliestrowego podczas kurczenia się i rozciągania. Pomiar kurczenia się wymaga zazwyczaj użycia niewielkich sił. Czarną krzywą otrzymano w warunkach użycia stałej siły 0,01 N. Widzimy, że próbka kurczy się (długość próbki maleje).

Czerwoną krzywą uzyskano, przykładając siłę 0,02 N. Widzimy tutaj, że włókno rozciąga się po przemianie szklistej.



Rys. 1. Badanie włókna polimeru semikrystalicznego w trybie rozciągania z siłą 0,01 N i 0,02 N



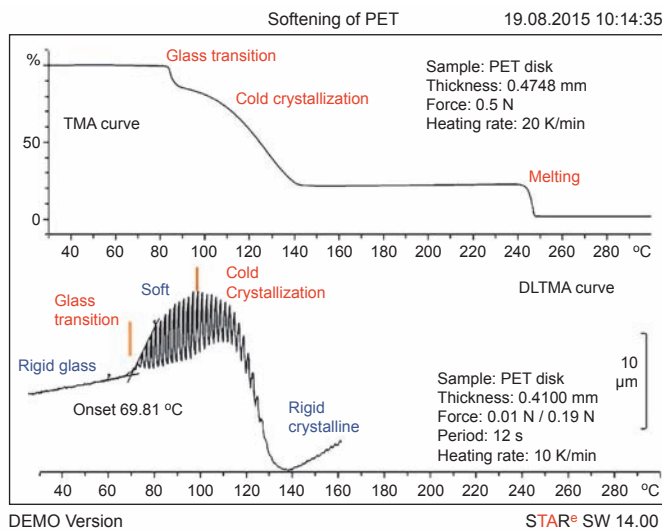
Siła kurczenia się materiału (siła, przy której próbka ani się nie kurczy, ani nie rozciąga) mieści się zatem w zakresie od 0,01 N do 0,02 N dla próbki badanej w tym konkretnym przypadku.

Kurczenie się jest typowe dla rozciągniętych włókien semikrystalicznych; w wyniku procesu produkcji wszystkie kryształy są zorientowane w tym samym kierunku. Orientacja ta znika po przemianie szklistej, a włókna kurczą się w kierunku rozciągania (i stają się grubsze). Porównywanie materiałów w ten sposób pozwala wyciągnąć wnioski dotyczące różnic w produkcji oraz samych materiałów.

**Przykład 2. DLTMA**

W przypadku dynamicznej analizy termomechanicznej (DLTMA) siła działająca na próbkę zmienia się. Możemy stosować program siłowy mający kształt sinusoidy lub fali kwadratowej. W przypadku programu siłowego mającego kształt fali kwadratowej przyłożona siła zmienia się okresowo od wartości mniejszej do większej. Wartości tych dwóch sił i okres (wartość domyślna wynosi 12 s) należy zdefiniować w metodzie.

W przypadku programu siłowego mającego kształt fali sinusoidalnej wartość siły zmienia się tak jak funkcja sinus. W metodzie siły należy również zdefiniować wartości skrajne. W tym przypadku także można swobodnie zmieniać okres. Na rysunku 2 przedstawiono wynik badania techniką DLTMA cienkiego dysku tereftalanu polietylenu (PET) o grubości 0,5 mm. Dla porównania,



Rys. 2. Badanie cienkiego dysku PET w warunkach występowania stałej siły (0,5 N, powyżej) i siły zmieniającej się naprzemiennie (DLTMA, 0,01 N / 0,19 N, poniżej)

krzywą na górnym wykresie uzyskano z badań tego samego materiału wykonanych techniką TMA w trybie ściskania ze stałą siłą. Na krzywej TMA widać trzy wyraźne kroki, w których następuje spadek grubości próbki w miarę jak sonda pomiarowa penetruje próbkę coraz intensywniej.

Pomiar nie pozwala nam jednak w sposób jednoznaczny przypisać tych trzech efektów – mogą one być spowodowane przemianą szklistą, topnieniem, krystalizacją, kurczeniem się, rozkładem lub innymi efektami.

Badanie techniką DLTMA dostarcza informacji, które są nam potrzebne do zinterpretowania krzywej uzyskanej z pomiarów TMA [1]. Do temperatury około 70°C, zmiana siły nie ma żadnego wpływu, a materiał pozostaje twardy. W temperaturze około 70°C próbka mięknie i następuje wzrost amplitudy przemieszczenia. Materiał jed-

nocześnie rozszerza się, czemu towarzyszy nagła zmiana współczynnika rozszerzalności cieplnej (CTE).

Takie zachowanie jest typowe dla przemiany szklistej. Amplituda następnie obniża się, materiał natomiast staje się twardszy i kurczy się.

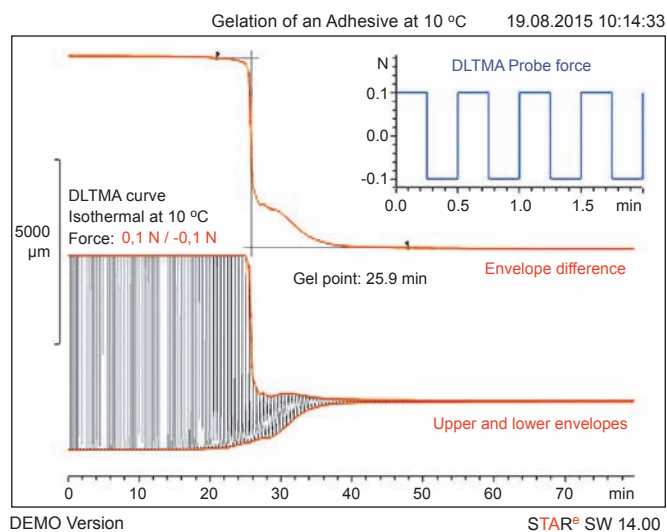
Zachowanie takie jest charakterystyczne dla zimnej

krystalizacji. Po tej przemianie amplituda przemieszczenia wynosi praktycznie zero, a materiał jest teraz ponownie twardy, ale jest krystaliczny i nie jest już amorficzny. Teraz gdy udało nam się przypisać pierwsze dwa skoki, końcowy skok może być wynikiem topnienia powstałych krystalitów.

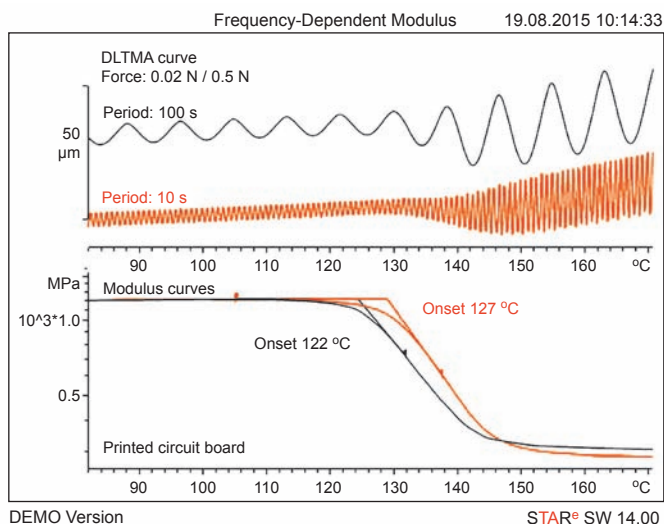
**Przykład 3. DLTMA z siłami dodatnimi i ujemnymi**

Pomiary DLTMA wykonuje się zazwyczaj w warunkach przykładania sił dodatnich. W niektórych aplikacjach przykładane są także siły zmieniające się naprzemiennie, raz dodatnie, raz ujemne.

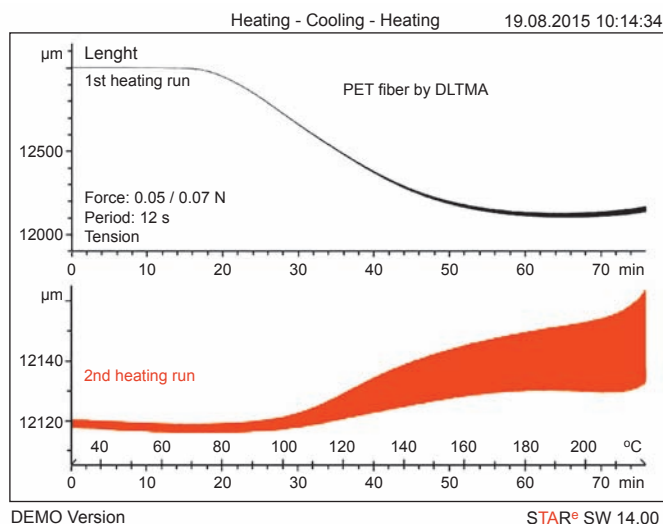
Stosowny przykład przedstawiono na rysunku 3, gdzie widać krzywe pomiarowe początkowo ciekłego kleju. Klej znajdował się w aluminiowym tyglu o pojemności 40 µl, aby zapobiec jego płynięciu. Pomiar wykonano, stosując płaską sondę pomiarową (pole powierzchni 1 mm<sup>2</sup>) w stałej temperaturze 10°C.



Rys. 3. Proces twardnienia kleju badany techniką DLTMA



Rys. 4. Krzywe DLTMA płytki z obwodami drukowanymi pokazujące zależność temperatury przemiany szklistej od częstotliwości



Rys. 5. Pierwszy i drugi cykl grzania dla włókna PET badanego techniką DLTMA

Program siłowy przedstawiono w górnym prawym rogu wykresu. Krzywa DLTMA (czarna) wykazuje początkowo bardzo duże wygięcia. Gdy próbka pozostaje ciekła, siła ujemna utrzymuje sondę całkowicie poza cieczą.

Po pewnym czasie, wraz ze wzrostem sieciowania, lepkość kleju wzrasta, który staje się coraz bardziej kleisty. W związku z tym, siła ujemna nie jest wystarczająca, aby unieść sondę poza masę kleju, stąd amplituda przemieszczenia staje się mniejsza, aby po 40 minutach osiągnąć wartość prawie zerową.

Czas, który upłynął do momentu, gdy amplituda zaczęła po raz pierwszy spadać, jest nazywany czasem żelowania. Jest on zazwyczaj wyznaczany jako początek skoku na krzywej różnicy obwiedni górnej i dolnej obwiedni.

Czas żelowania jest czasem wpływającym do momentu, gdy klej lub żywica stają się bardzo lepkie. W praktyce

stosuje się takie pojęcia jak okres przydatności i okres roboczy. Wszystkie trzy pojęcia są ze sobą powiązane, ale są zdefiniowane w trochę inny sposób.

Zasadniczo wskazują okres, w którym klej lub tworzywo termoutwardzalne mogą być nadal wykorzystywane do zamierzonego zastosowania, zanim staną się żelem lub zacinającą twardnieć i nie mogą już dać spodziewanego wyniku.

Przykład 4. Wpływ częstotliwości w pomiarach DLTMA

Gdy w pomiarach DLTMA stosowany jest program siłowy mający kształt sinusoidy, ważnym parametrem jest częstotliwość lub okres wzbudzenia siły w kształcie sinusoidy. Parametr ten można wykorzystać, aby odróżnić od siebie efekty zależne od częstotliwości od efektów niezależnych od częstotliwości. Na przykład, topnienie następuje zawsze w tej samej temperaturze, a zatem jest niezależne

od częstotliwości. Temperatura przemiany szklistej jest natomiast zależna od częstotliwości i ulega przesunięciu w kierunku wyższych temperatur przy wyższych częstotliwościach. Zależność efektu od częstotliwości najlepiej widać, porównując ze sobą krzywe modułu. Krzywą modułu można wyznaczyć z uzyskanej z pomiarów krzywej DLTMA, wykorzystując geometrię próbki oraz zastosowany program siłowy [2].

Zilustrowano to na rysunku 4. W górnej części wykresu przedstawiono krzywe DLTMA płytki z obwodami drukowanymi. Krzywe uzyskano, stosując program siłowy w kształcie sinusoidy odpowiednio o okresie 100 s lub 0,01 Hz (czarna krzywa) i 10 s lub 0,1 Hz (czerwona krzywa).

Amplituda siły wynosiła 0,48 N. W dolnej części rysunku przedstawiono odpowiednie krzywe modułu. Porównanie obydwu krzywych wskazuje, że przemiana szklista

przy wyższej częstotliwości jest przesunięta w kierunku wyższej temperatury o około 5 K.

Jeśli chodzi o zależność przemiany szklistej od częstotliwości, to zasada jest taka, że przemiana szklista ulega przesunięciu o  $\pm 5$  K na dekadę. Podobna zasada ma zastosowanie w przypadku pomiarów DSC; jeśli szybkość grzania (lub chłodzenia) ulega zmianie o rząd wielkości, przemiana szklista ulega przesunięciu również o około  $\pm 5$  K.

**Programy temperaturowe typu grzanie-chłodzenie-grzanie**

W analizie termicznej ważną rolę odgrywa tzw. historia termiczna próbki. Historia termiczna próbki zawiera warunki obróbki podczas produkcji oraz warunki, działaniu których poddany został materiał podczas przechowywania lub stosowania. Historię termiczną można zaobserwować jedynie w pierwszym cyklu grzania.



Właśnie z tego powodu krzywe pomiarowe pierwsze- go i drugiego cyklu grzania często różnią się od siebie. W związku z tym, w wielu przypadkach zaleca się wyko- nywać badanie dla pierwsze- go i drugiego cyklu grzania. Dotyczy to pomiarów TMA oraz DSC i DMA. Przykład na rysunku 5 przed- stawia pierwszy i drugi cykl grzania dla włókna PET ba- danego techniką DLTMA [3]. W pierwszym cyklu grzania (czarna krzywa) długość włók- na pozostaje stała do tempe- ratury około 80°C, natomiast amplituda przemieszczenia jest mała. Włókno następnie zaczyna się kurczyć powyżej temperatury 80°C. Włókno jednocześnie mięknie, czego konsekwencją jest wzrost amplitudy przemieszczenia. Takie zachowanie jest charaktery- styczne dla przemiany szklis- tej rozciągniętego włókna. Po pierwszym cyklu grza- nia wszystkie naprężenia wewnętrzne zamrożone we włóknie podczas procesu pro-

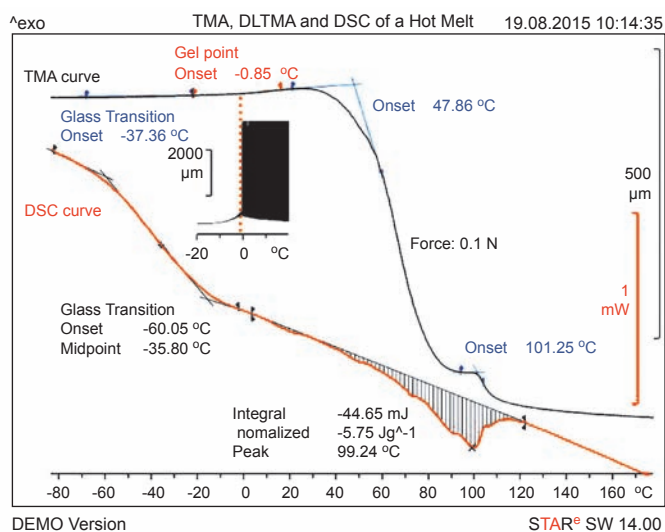
dukcyj zostały wyeliminowa- ne w następstwie relaksacji. W związku z tym, próbka nie kurczy się już w drugim cyklu grzania.

**Zastosowanie innych tech- nik**

Zdarzają się sytuacje, gdy technika TMA nie pozwala jednoznacznie scharaktery- zować właściwości materiału, nawet w warunkach stosowa- nia zmiennej siły i temperatu- ry. W takich przypadkach inne techniki analizy termicznej mogą dostarczyć przydatne informacje, przyczyniając się w ten sposób do lepszego po- znania właściwości materiału. W kolejnych rozdziałach omó- wimy różne przykłady.

*TMA i DSC oraz SDTA*

Krzywe w kolorze czarnym w górnej części rysunku 6 przedstawiają krzywą TMA oraz fragment krzywej DLT- MA kleju termotopliwego [5]. Krzywa TMA wskazuje na przemiany w temperaturze -37°C i 0°C.



Rys. 6. Pomiar TMA, DLTMA i DSC kleju termotopliwego



**Pomiary w laboratorium chemicznym**

Rozwiązania METTLER TOLEDO do laboratorium obejmują automatyczne pomiary analityczne, wydajne opracowywanie procesów chemicznych oraz automatyzację pomiarów laboratoryjnych i procesów produkcyjnych. Dodatkowe usługi gwarantują zgodność z oficjalnymi normami oraz spójne i dokładne dane pomiarowe.

**Produkty i rozwiązania**

- Automatyzacja badań chemicznych
- Wagi, ważenie laboratoryjne
- Instrumenty analityczne
- Pipety i końcówki
- Analiza termiczna



[www.mt.com](http://www.mt.com)

**METTLER TOLEDO**

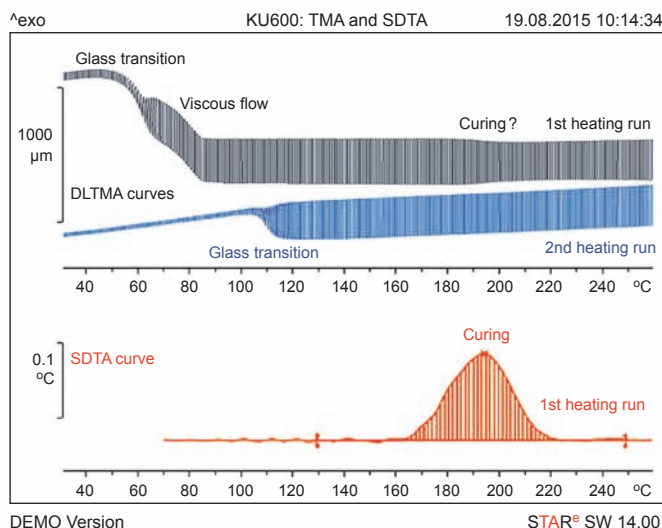
Jest to odpowiednio przemiana szklista i punkt żelowania. Punkt żelowania zaznacza się bardziej wyraźnie na krzywej DLTMA, co pokazano na wstawionym wykresie poniżej krzywej TMA w zakresie temperatur od -20°C do +20°C. W temperaturze 0°C następuje bardzo wyraźne przejście do fazy bardziej stabilnej. W wyższych temperaturach uwidaczniają się dwa kolejne efekty, które powodują kurczenie się lub mięknięcie materiału.

Te ostatnie efekty można zidentyfikować jako topnienie, korzystając z krzywej DSC przedstawionej poniżej w kolorze czerwonym – na krzywej znajduje się endotermiczny pik topnienia w odpowiednim zakresie temperatur. Te dwa etapy pomiaru TMA wskazują, że to zachowanie jest wynikiem dwuetapowego procesu topnienia lub próbka jest mieszanką dwóch składników o podobnych temperaturach punktu topnienia.

Krzywa DSC potwierdza przemianę szklistą w temperaturze około -37°C; punkt żelowania jest właściwością fizyczną, której detekcja techniką DSC nie jest możliwa.

*Wykorzystanie sygnału SDTA w celu uzyskania dodatkowych informacji*

Oprócz długości próbki analizator TMA METTLER TOLEDO mierzy również temperaturę próbki. Instrument oblicza sygnał SDTA, bazując na temperaturze referencyjnej i temperaturze próbki. Uzyskuje się w ten sposób informacje kalorymetryczne. Przykład na



Rys. 7. Twardnienie żywicy epoksydowej badane techniką DLTMA i SDTA

rysunku 7 przedstawia pierwszy (czarna krzywa) i drugi (niebieska krzywa) cykl grzania dla żywicy epoksydowej, która była badana techniką DLTMA. Sygnał SDTA zarejestrowany w trakcie pomiaru został przedstawiony w dolnej części wykresu (czerwona krzywa).

Bazując na tych dwóch krzywych DLTMA, sądzimy, że żywica epoksydowa twardnieje podczas pierwszego cyklu grzania w temperaturze około 195°C. W tej temperaturze modulacja staje się mniejsza w następstwie reakcji sieciowania.

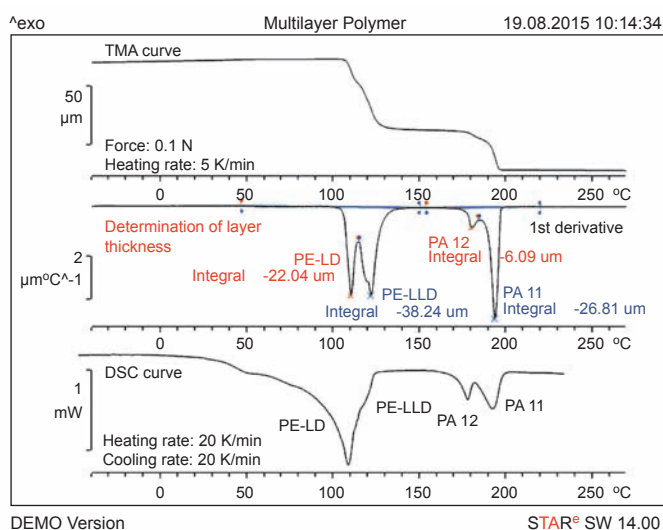
W drugim cyklu grzania przemiana szklista jest przesunięta w stronę wyższej temperatury. Domniemane twardnienie potwierdza krzywa SDTA (egzotermiczny pik w temperaturze 195°C). Sygnał SDTA mierzony jednocześnie z krzywą TMA można zatem wykorzystać do potwierdzenia lub odrzucenia założeń o pewnych efektach takich jak twardnienie, topnienie lub krystalizacja.

wchodzi głębiej w materiał. Uzyskane skoki są w przybliżeniu proporcjonalne do grubości poszczególnych warstw. Różne skoki można z łatwością dostrzec na krzywej TMA.

Nie są one od siebie całkowicie oddzielone. Utrudnia to określenie ich wysokości. Tak samo jak w przypadku pomiarów TGA, użycie pierwszej pochodnej krzywej TMA (środkowa krzywa) pozwala rozwiązać problem. Na krzywej pierwszej pochodnej pojawiają się skoki, ponieważ piki i powierzchnia pod pikami odpowiada wysokości odpowiedniego skoku na krzywej TMA.

Dla porównania, dolna krzywa na rysunku 8 przedstawia krzywą przepływu ciepła DSC. Piki topnienia różnych materiałów wchodzących w skład filmu odpowiadają efektom obserwowanych na krzywej TMA lub krzywej pierwszej pochodnej i pozwalają zidentyfikować różne materiały w filmie.

Słaby efekt w temperaturze około 50°C na krzywej DSC jest wynikiem przemiany szklistej



Rys. 8. Oznaczenie grubości warstw wielowarstwowego filmu techniką TMA



## PORADA

### Do oceny krzywych TMA stosuj pierwszą pochodną

PA 11. Można go również dostrzec na krzywej TMA (patrz wykres wstawiony w górnym prawym rogu na rysunku 8). Nie ma możliwości określenia grubości poszczególnych warstw z krzywej DSC.

#### TMA i TGA

Drut miedziany jest stosowany w elektronice, na przykład, w transformatorach i silnikach elektrycznych. Drut miedziany jest zazwyczaj izolowany przy pomocy cienkiej powłoki lakieru. W warunkach eksploatacji zwoje drutu miedzianego mogą nagrzewać się dość mocno. Aby nie doszło do zwarcia, powłoka lakieru musi być stabilna w wysokich temperaturach. W przykładzie poniżej przedstawiono wyniki badania stabilności powłoki ochronnej drutu miedzianego techniką TMA i TGA.

Pomiar techniką TMA został wykonany dla próbki stanowiącej kawałek drutu miedzianego o długości około 3 mm. Zastosowano sondę kulkową. Przyłożono siłę o wartości 0,02 N. Otrzymano krzywą TMA (czarna krzywa), na której widać dwa wyraźne skoki (rys. 9). Bez dodatkowych informacji trudno jest jednoznacznie stwierdzić, co tak naprawdę jest przyczyną tych dwóch skoków.

Pomiar TGA wyjaśnia całą sytuację. Krzywa TGA (niebieska krzywa) wskazuje na stratę masy, poczynając od tempe-

ratury 260°C wzwyż, co jest związane z termicznym rozkładem powłoki lakieru. Skok od temperatury około 260°C wzwyż na krzywej TMA również koresponduje z termicznym rozkładem powłoki.

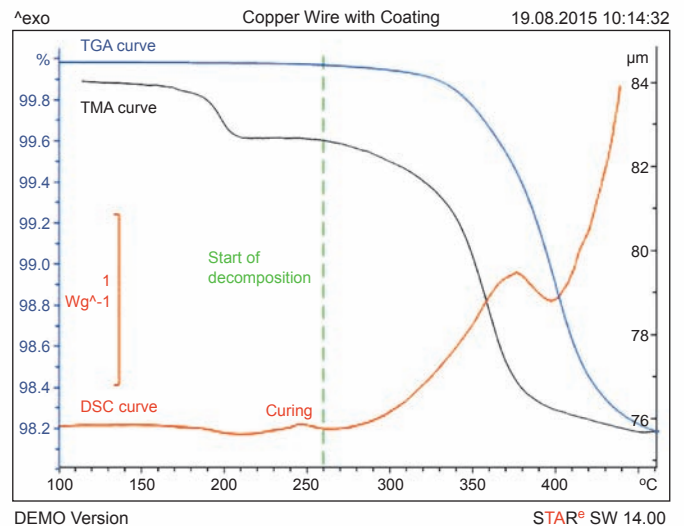
Pierwszemu skokowi na krzywej TMA, w temperaturze około 180°C, nie towarzyszy strata masy, a zatem jest on konsekwencją przemiany szklistej powłoki. Powyżej temperatury 180°C powłoka staje się miękka. Jest zatem oczywiste, że w warunkach praktycznego zastosowania temperatura drutu miedzianego nie może przekroczyć 180°C. Całkowita wysokość skoku na krzywej TMA (około 8  $\mu\text{m}$ ) wskazuje, że grubość powłoki lakieru wynosi około 4  $\mu\text{m}$ .

#### TMA i EGA

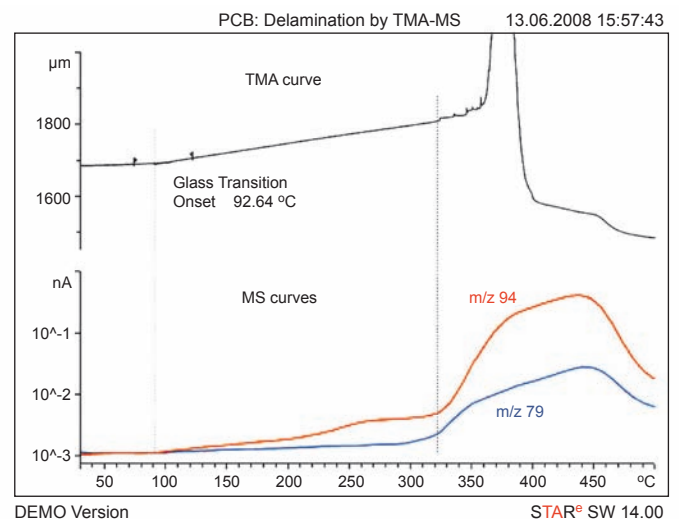
W wielu przypadkach przedmiotem zainteresowania nie jest wyłącznie zakres temperatur, w którym dany materiał może być stosowany. Nie mniej ważna jest natura gazów, które są uwalniane, gdy materiał zaczyna ulegać termicznemu rozkładowi. Aby uzyskać informacje tego rodzaju, instrument TMA można sprząc ze spektrometrem masowym (MS) lub spektrometrem podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Rozwiązanie to pozwala określić temperaturę, w której dojdzie do uwolnienia potencjalnie szkodliwych gazów.

Na rysunku 10 przedstawiono wyniki analizy płytki z obwodami drukowanymi techniką TMA-MS [6]. Krzywą TMA przedstawiono w górnej części rysunku. Z kształtu krzywej wynika, że przemiana szklista następuje w temperaturze około 93°C, natomiast w temperaturze około 320°C zaczyna się delaminacja, po czym powyżej temperatury 360°C następuje rozkład termiczny.

Bromowane substancje odporne na ogień takie jak tetrabromobisfenol A (TBBPA lub TBBA) są często stosowane w płytkach z obwodami drukowanymi. Typowymi produktami rozkładu tetrabromobisfenolu A są brom i bromek metylu. Te dwie cząsteczki można zidentyfikować, wykonując badanie przy pomocy spektrometru masowego i wykazując obecność jonów  $m/z$  70 i  $m/z$  94.



Rys. 9. Badanie powłoki drutu miedzianego techniką TMA, TGA i DSC



Rys. 10. Delaminacja i rozkład termiczny płytki z obwodami drukowanymi badana techniką TMA i EGA

W dolnej części rysunku 10 zamieszczono krzywe MS dla tych dwóch mas. Można zauważyć, że delaminacja TBBPA zaczyna się w punkcie przemiany szklistej, a zatem w znacznie niższej temperaturze niż rzeczywista delaminacja lub rozkład termiczny płytki.

## Wnioski

Nie zawsze istnieje możliwość jednoznacznego przypisania efektów na krzywej TMA do konkretnych procesów fizycznych. Będzie to zależało

od metody lub trybu użytych podczas pomiarów. W takich przypadkach pomiary wykonane w innych warunkach mogą pomóc w lepszym zrozumieniu procesów zachodzących w materiale.

Istnieje możliwość wykonania pomiarów wykorzystujących różne programy siłowe (siła statyczna, DLTMA, DLTMA z różnymi częstotliwościami), pomiarów wykorzystujących różne tryby pomiarowe (na przykład rozciąganie zamiast penetracji) lub pomiarów wy-

korzystających różne programy temperaturowe (grzanie-chłodzenie-grzanie, zmienna szybkość grzania). W wielu przypadkach zastosowanie innych technik analizy termicznej (DSC, TGA-EGA lub DMA) może również dostarczyć ważnych informacji pomocnych w interpretacji krzywych TMA.

## Literatura

[1] R. Riesen and J. Schawe, METTLER TOLEDO Collected Applications Handbook: Thermoplastics, 101–102.

[2] G. Widmann, J. Schawe, R. Riesen, Interpreting DMA curves, Part 1, UserCom 15, 1–6.

[3] Expansion and shrinkage of fibers, UserCom 11, 20–24.

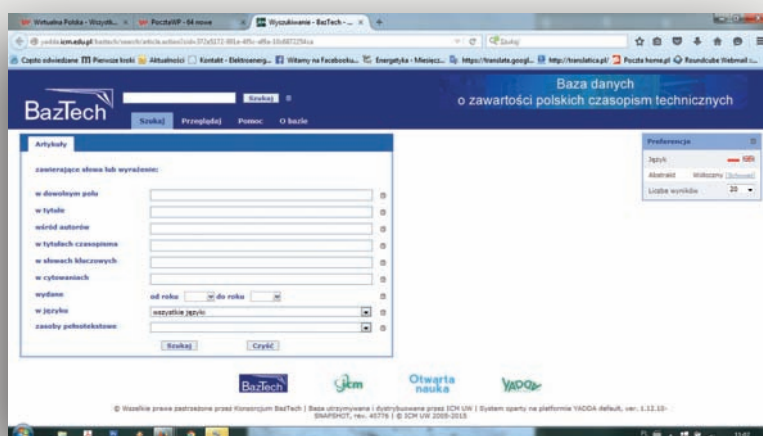
[4] A. Hammer, Analysis of thin multilayer polymer films by DSC, TMA, and microscopy, UserCom 30, 15–17.

[5] A. Hammer, Investigation of a hot melt adhesive by TMA, UserCom33, 21–22.

[6] C. Darribère, Investigation of delamination and foaming by TMA-MS, UserCom 15, 21–22.

## BazTech – kopalnia wiedzy

Baza danych o zawartości polskich czasopism technicznych BazTech jest bibliograficzno-abstraktową bazą danych rejestrującą od 1998 r. artykuły z 645 polskich czasopism z zakresu nauk technicznych, ścisłych i ochrony środowiska. BazTech rozwija się w kierunku pełnotekstowej bazy cytowań. Do opisów artykułów dodawane są bibliografie załącznikowe (od 2006 r.), a na podstawie odrębnych umów z wydawcami rekordy uzupełniane są o pełne teksty artykułów. Tymi działaniami baza wpisuje się w ruch otwartej nauki.



W bazie zamieszczone są również artykuły z archiwalnych numerów LAB.

Szukaj pod adresem: [yadda.icm.edu.pl/baztech/](http://yadda.icm.edu.pl/baztech/)