



尊敬的用户/客户:

我们非常高兴能在本期用户通讯中介绍两款最新的热分析超越系列仪器和一个新的软件版本。

新仪器的性能和操作方便性都得到了提高,例如,现在可以使用可视触摸屏或者非触摸SmartSens红外传感器来操作仪器。

新的TGA和DSC仪器可以提供多种不同的传感器选择。TGA-DSC传感器以非常高的准确度同时测量重量变化和热焓变化。他们的区别为最大样品量和性能,独特的具有六对热电偶的TGA-DSC传感器可以非常灵敏地测试热流信号。

在复合材料的DMA测试中选择最优化的方法和分析参数

Jurgen Schawe 博士

本文讨论了各向同性和各向异性材料的热机械行为的不同。特别地,因为层状材料不同测试模式下的结果是可以预测的,所以通过对结果的分析可以解释如何获得优化的结果,并解释哪种测试曲线应该显示。研究显示当测试多层系统的时候,通常对柔量进行分析会更好,而不是模量。

前言

动态机械分析(DMA)除了用来测试材料的机械性能以外,还是一种测试诸如玻璃化转变等特征值的很好方法。这常常会得到有关材料组分的信息。对于各向同性的材料,数据的分析和计算相对容易,因为性能和测试值不会随着测试方向的变化而变化。

目录 5/2008

TA技巧

- 在复合材料的DMA测试中选择最优化的方法和分析参数 1

新产品信息

- 新的STAR[®]超越系列产品 5
- 经过认证的用于在加热和冷却模式下校准和调节DSC仪器的液晶标准材料 9

应用

- 酵母的热重和量热分析 11
- TGA测定弹性体中油的含量 14
- 测定水泥中的二水硫酸钙和半水硫酸钙 16
- 通过压力依赖性OIT测试确定氧化稳定性 18
- HgI₂的热致变色 21

而且,对于各向同性的材料来说,从不同测量模式(例如剪切、拉伸和三点弯曲)得到的结果可以直接进行比较。

对于各向异性的材料,机械性能和测试值会依赖于空间方向、材料的结构和测试的模式。本文使用层状材料样品讨论了这些因素的影响。

机械性能数据的表示

模量

在DMA测试中,样品在特定的频率下经历一个动态力 F 。样品对施加的应力的反应为一个动态的形变 x 。形变和力具有相同的频率,但是有些滞后。这种滞后可以表述为相角 ϕ 。复合模量可以从力的振幅 F_0 、形变 X_0 和相角中得出,而且要考虑几何因子。

根据使用的应力类型可以获得剪切模量 G^* 或者弹性模量(杨氏模量、拉伸模量) E^* 。 G^* 和 E^* 都是由储能部分(G' 或 E')和损耗部分(G'' 和 E'')组成。这两种模量组分都是温度 T 和频率 f ($\omega = 2\pi f$)的函数。

$$G^*(T,\omega) = G'(T,\omega) + iG''(T,\omega) \quad (1a)$$

$$E^*(T,\omega) = E'(T,\omega) + iE''(T,\omega) \quad (1b)$$

储能模量表征材料的弹性行为,它对应于与施加的周期性应力同相的形变部分。对于粘性组分,力和位移的相角为 $\pi/2$,这一组分对应于损耗模量,它是损耗的机械能的度量(即转化为热能)。在方程(1a)和(1b)中,相角用一个虚拟的单位 $i = \sqrt{-1}$ 来表示。

柔量

模量描述材料的“刚度”,而柔量表征材料的“柔软度”。通常情况下,柔量是复合模量的倒数。剪切柔量 J^* 和拉伸柔量 D^* 的区别为:

$$J^*(T,\omega) = 1/G^*(T,\omega) \quad (2a)$$

$$D^*(T,\omega) = 1/E^*(T,\omega) \quad (2b)$$

从而复合剪切柔量为:

$$J^*(T,\omega) = J'(T,\omega) - iJ''(T,\omega) \quad (3)$$

这里储能柔量

$$J' = \frac{G'}{G'^2 + G''^2} \quad (4)$$

损耗柔量

$$J'' = \frac{G''}{G'^2 + G''^2} \quad (5)$$

对于拉伸柔量可以得出相同的关系。

损耗因子

样品模量和柔量的测定依赖于样品的几何因子。特别地,当使用弯曲、拉伸或者压缩模式测试 E^* 和 D^* 时,结果明显受测试过程中样品几何因子变化的影响。理论上不受这种影响的量为损耗因子, $\tan \delta$ 。

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{D''}{D'} \quad (6)$$

类似地, $\tan \delta$ 也可以从剪切测试的数值得到。

实际上,损耗因子与几何因子无关仅仅在一定的范围内有效。当几何因子具有更大改变时,例如拉伸测试时的长度变化,当过了拉伸测试的操作点以后, $\tan \delta$ 开始发生变化。

各向同性材料

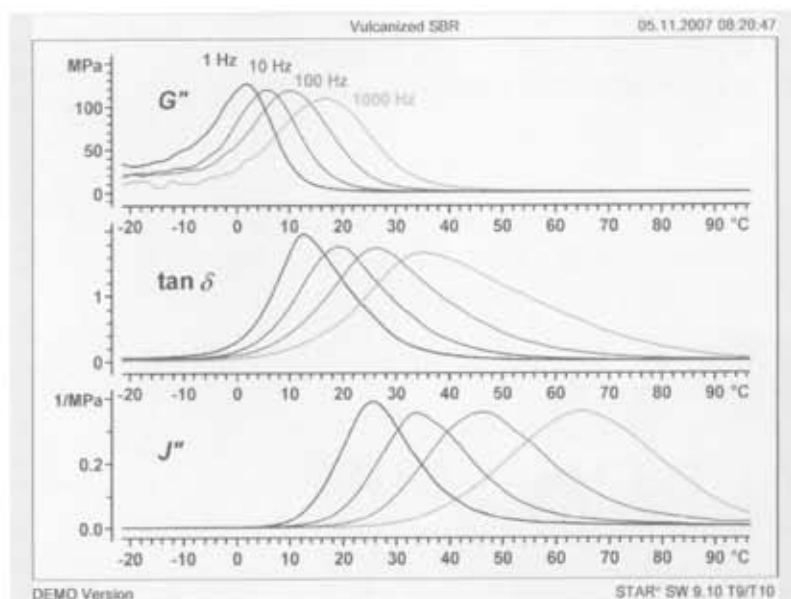
对于各向同性材料,所有方向上的机械性能都是相同的。

模量、柔量和损耗因子的比较

在一个各向同性材料中,松弛区域内储能模量呈台阶式下降,例如玻璃化转变温度。模量可以改变几个数量级(典型的聚合物为三个数量级)。损耗模量在这个区域显示为一个峰。峰温接近储能模量曲线的拐点。

柔量曲线显示相似的行为。然而,当损耗柔量显示峰的时候储能柔量提高。损耗模量比损耗柔量在更低的温度出现最大值。这两个峰之间的差值依赖于松弛区域的储能模量的变化。模量变化越大两个峰之间的差值越大。损耗因子($\tan \delta$)峰几乎出现在模量峰和柔量峰之间。这显示在图1的例子当中。对于各向同性材料,模量和柔量提供的信息是相当的。

图1
硫化 and 未硫化
SBR样品在1Hz
和1kHz之间的
 G' 、 J' 和 $\tan \delta$ 曲线。



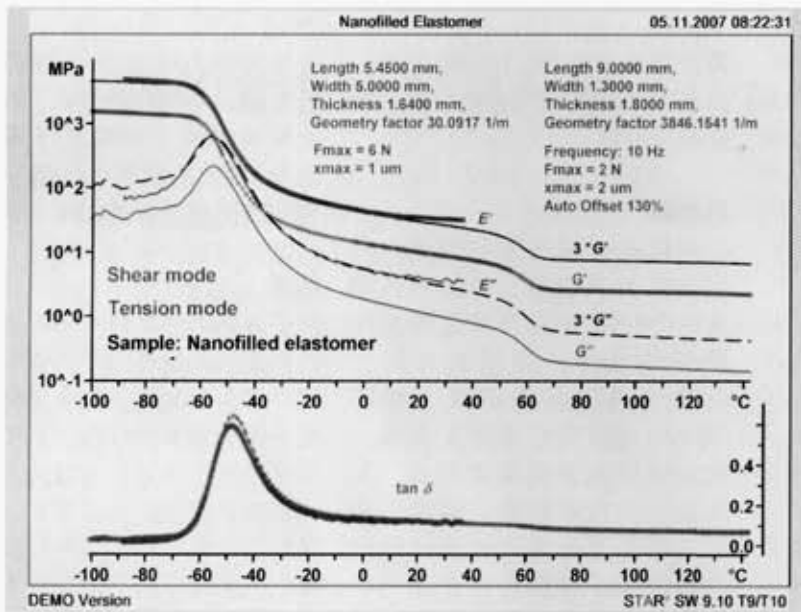


图2 填充弹性体的弹性模量、剪切模量和损耗因子。为了更好地对比，剪切模量曲线乘以一个因子3(虚线)

剪切模量和弹性模量的比较

如图2所示，从原理上讲，剪切和拉伸测试曲线的区别仅仅为模量的绝对值，曲线的形状和温度位置没有区别。

在图2所示的例子中，弹性模量是剪切模量的三倍。当温度高于30°C，样品非常软。对于这种厚度的样品，测试会受样品夹具的影响。这种夹具的影响可以通过使用薄一点的样品来减小，但是不能完全消除。采用剪切模式测试，这种夹具效应不会发生。这就可以在一个几何因子的条件下测试更宽的温度范围。

图3 显示了弹性模量比剪切模量大的原因。

在剪切测试中，样品会经历变形。在线性范围内，样品的体积为常数。与之对照，当使用拉伸模式测试弹性模量时，样品的长度发生变化。这会引起样品截面积的减小或者样品体积的增加。这两种过程我们都进行了研究。这来源于测试中提供的机械能所

以减小了期望的长度变化。拉伸模式下体积的变化 ΔV 和长度的变化 Δl 可以用泊松比 μ 来表述：

$$\frac{\Delta V}{V} = (1 - 2\mu) \frac{\Delta l}{l} \quad (7)$$

如果体积为常数($\Delta V=0$)，泊松比 $\mu=0.5$ 。如果截面积 A 为常数(见图3)，泊松比 $\mu=0$ 。这些是各向同性材料的泊松比的极限值。

剪切模量和弹性模量之间的关系可以表述如下：

$$G = \frac{E}{2 \cdot (1 + \mu)} \quad (8)$$

从而我们可以得出 $3G \leq E \leq 2G$ ，当体积为常数时泊松比最大。图2中的曲线与这种估计吻合得很好。然而必须指出这种估计仅仅对各向同性材料有效。对于各向异性材料，弹性模量明显大于剪切模量。

各向异性材料

各向异性材料在不同方向上的机械性能不同。从原理上，各向异性材料的一个重要的分类为取向

的复合材料，例如多层材料或者填充长纤维或织物的热塑性塑料。对于这样的材料，测试方向和测试模式都起到了决定性的作用。例如由聚合物层和金属组成的复合材料的测试。在拉伸测试中，更刚硬的金属决定了总的模量，然而在剪切测试中，总模量主要决定于柔软的聚合物层。

为了说明这种关系，我们考虑一个简单的模型，例如多层复合材料或纤维增强的热固性材料。一层为高模量的组分，另一层为柔软的组分。对于纤维增强热固性材料，硬组分为纤维软组分为聚合物。

图4显示了一个两组分多层材料不同测试模式的结果。在层的方向上进行拉伸测试，模量为根据各层厚度的归一化值。例如，如果硬组分的模量比软组分的模量高一个数量级，那么软组分仅仅贡献同样厚度单一材料模量的10%。当软组分材料层的厚度减小时这种贡献相应减小。如果用剪切模式垂直于层的方向进行测试，会存在相同的关系。在这种情况下必须考虑每一层的剪切模量。对于这种测试，总模量主要由具有更高模量的“硬”组分决定。

如果在相反的方向进行测试，这种关系将会发生改变。使用剪切模式在层的方向上进行测试，

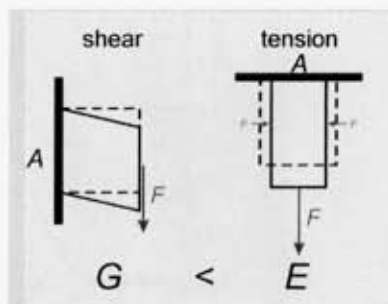


图3. 剪切模量和弹性模量的区别示意图

归一化的柔量是具有加和性的，而不是模量。测试被具有更高柔量的软材料控制。如果使用拉伸模式在与层的方向成直角的方向测试拉伸柔量，可以获得相似的图。

从原理上来讲，压缩测试和拉伸测试具有相似的关系。对于弯曲测试或单(双)悬臂测试，关系要复杂得多，因为几何因子会依赖于样品的结构和层的厚度。如果想获得每一种材料组分的性能信息，需要做合适的实验。例如，估计填充的环氧树脂的固化度，可以做纤维方向的剪切测试或者与纤维成直

角方向上的拉伸(或压缩)测试，这些测试模式的结果比其它测试模式的好。

层状材料的测试

上面所阐述的关系可以用一个层状样品来说明。样品的组成为0.4mm厚的铝箔粘上两层不同的弹性体。在层的方向上对样品进行剪切测试，频率10Hz。图5显示了测试曲线。如果测试结果用模量显示，只看到一个松弛转变。模量的变化主要由首先显示玻璃化转变的层决定。损耗因子曲线同样强调了第一个玻璃化转变。第二种聚合物层的玻璃化转变仅

仅显示为10°C左右比较弱的肩峰，很容易被忽略掉。如果分析柔量曲线，结果是不同的。由于柔量J的加和性，每一个玻璃化转变都可以清楚得分辨。

结论

对于各向同性材料，不同方向上的模量和柔量是相等的。与之对照，因为各向异性复合材料的机械性能具有方向依赖性，所以测试结果不仅依赖于测试的方向，也依赖于使用的测试模式。要想获得最多的信息，在计划测试方案的时候就应该把这些因素考虑进来。如果可能，也应该使用样品的几何因子，因为它们可以使相互关系很容易被辨别。这意味着剪切、拉伸和压缩测试比弯曲模式(例如三点弯曲、单悬臂)更适合这种测试。

由于梅特勒-托利多DMA/SDTA861[®]的多功能性，在测试模式上几乎没有限制。这主要决定于高刚度的夹具、大力值、外部制备样品以及准确的力和位移测试。

根据具体的分析项目，需要注意选择最佳的测试数据显示方式。柔量曲线可能比广泛使用的模量曲线更清楚地显示需要的信息[1]。

参考文献

[1] J. Schawe, UserCom 16, 1-5.

图4. 剪切和拉伸模式下不同的测试方向示意图。A是截面积，d是层的厚度，l是长度

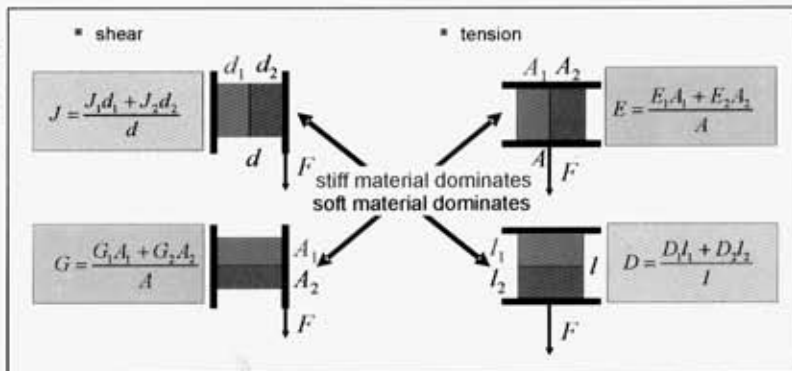


图5. 铝/弹性体/弹性体层状材料剪切模式测试曲线。测试方向为层的方向，频率为10Hz。上：剪切模量；中：损耗因子；下：损耗柔量

