

(Dynamic thermomechanical analysis)

动态热机械分析(Dynamic thermomechanical analysis), 简称 DMA, 是测量粘弹性材料的力学性能与时间、温度或频率的关系。使样品处于程序控制的温度下, 并施加单频或多频的振荡力, 研究样品的机械行为, 测定其储能模量、损耗模量和损耗因子随温度、时间与力的频率的关系。

高聚物的粘弹性是指同一高聚物可以呈现弹性固体到粘性液体之间的各种性能。是高聚物力学性能的重要特性。一个理想的弹性固体具有确定的形状，在外力作用下可以变形，达到新的平衡状态，与外力的作用时间无关。除去外力后，物体可完全恢复原来的形状。一个理想的粘性液体则没有确定的形状，在外力作用下发生不可逆流动。高聚物的力学行为往往介于弹性固体和粘性液体之间。在外力作用下，聚合物分子链由卷曲状态变为伸展状态，该过程发生的是弹性形变。在外力的作用下伸展的分子链相互滑移，此过程属于粘性形变，外力对体系做功用于高分子链间的摩擦生热。

DMA 在 高 分 子 方 面 的 主 要 用 途 是：(1)测 定 聚 合 物 的 玻 璃 化 转 变 温 度；(2)测 定 共 混 聚 合 物 的 相 容 性；(3)研 究 聚 合 的 力 学 损 耗、阻 尼 性 能。

一. 实验目的

1. 了解动力学分析仪（DMA）测量原理及仪器结构。
2. 聚合物动态模量和力学损耗与温度关系曲线的测定。
3. 通过 DMA 测定聚合物的 T_g ，理解在不同温度下不同运动单元的运动状态。

二. 实验原理

1. DMA 简介

在外力作用下，对样品的应变和应力关系随温度等条件的变化进行分析，即为动态力学分析。动态力学分析能得到聚合物的动态模量 (E')，损耗模量 (E'')

和力学损耗 ($\tan\delta$)。动态力学分析对聚合物分子运动十分灵敏, 通过跟踪模量和力学损耗随温度, 频率以及其他条件的变化可得到聚合物结构和性能的许多信息, 如阻尼特性, 相结构以及相转变、分子松弛过程, 聚合反应动力学等。

高聚物是粘弹性材料, 具有粘性和弹性固体的特性。它一方面像弹性材料具有贮能的特性, 这种特性不消耗能量; 另一方面, 它又具有粘性流体的特征, 会损耗能量。当高分子材料形变时, 一部分能量变成热而损耗。材料的内耗是很重要的。

如果一个外应力作用于一个弹性体, 产生的应变正比于应力, 根据虎克定律, 比例常数就是该固体的弹性模量。形变产生的能量由物体贮存起来, 除去外力物体恢复原状, 贮存的能量又释放出来。如果所作用的应力是一个周期性变化的力, 产生的应变与应力同位相, 过程也没有能量损耗。当应力作用于黏性液体上, 液体产生永久变形, 在这个过程中消耗的能量正比于液体的粘度, 应变落后于应力, 聚合物对外力的响应是弹性和粘性两者兼有。这种粘弹性是由于外应力与分子链间相互作用, 而分子链又倾向于排列成最低能量的构象。在周期性应力作用的情况下, 这些分子重排跟不上应力变化, 造成了应变 (ε) 落后于应力 (σ), 而且使一部分能量损耗。正弦应变落后一个相位角 δ 。当应变 $\varepsilon(t)=\varepsilon_0\sin\omega t$ 时, 因应力变化比应变领先一个相位角 δ , 则

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \\ &= \sigma_0 \cos \delta \sin \omega t + \sigma_0 \sin \delta \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})\end{aligned}$$

根据模量的定义: $E = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)}$

$$E' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \cos \delta$$

$$E'' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \sin \delta$$

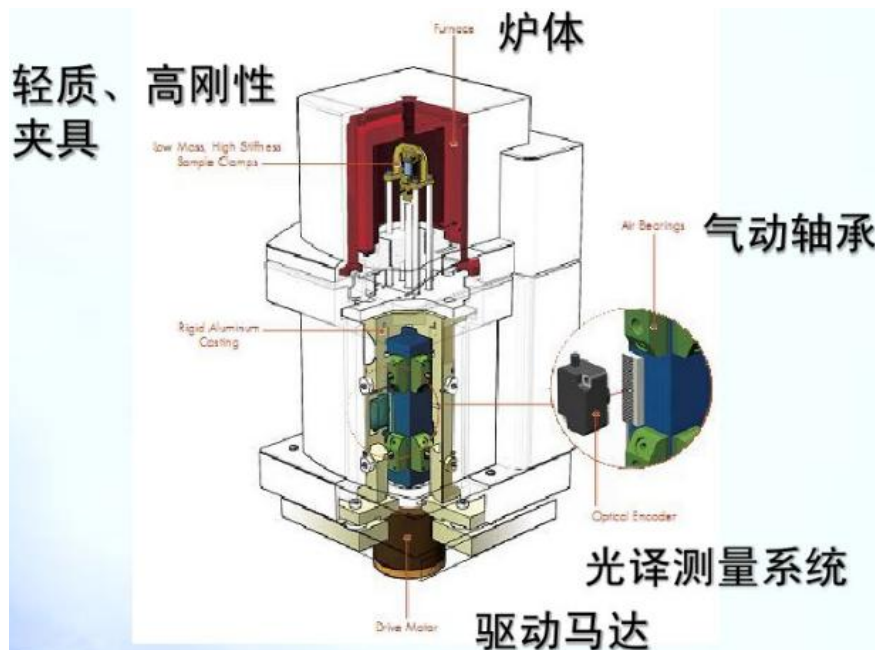
$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

则应力的表达式变成: $\sigma(t) = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t$

上述定义 E' 为同相位的应力和应变的比值, 而 E'' 为相差 90° 的应力和应变的振幅的比值。

因此在程序控制的条件下不断地测定高聚物 E' 、 E'' 和 $\tan\delta$ 值, 就可以得到动态力学—温度谱 (动态热机械分析图谱), 对非晶态高聚物而言, 最主要的转变是玻璃化转变, 此时 E' 显著下降, 伴随出现与损耗有关的 E'' 和 $\tan\delta$ 的峰。

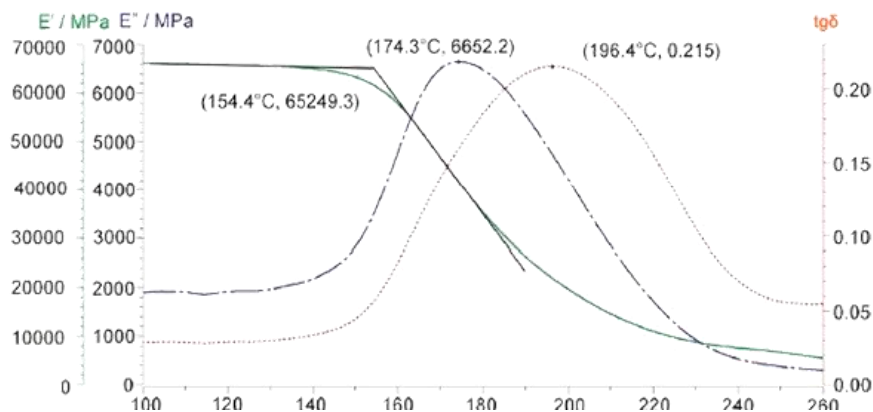
图一为 Q800 型 DMA 的内部结构示意图。



图一 Q800 型 DMA 的内部结构示意图

2. DMA 曲线

聚合物的转变和松弛与分子运动有关。由于聚合物分子是一个长链分子，它的运动形式多样，包括侧基的转动和振动、短链段的运动、长链段的运动以及整条分子链的运动。各种形式的运动都是在热量激发下发生的。随着温度的升高，不同结构单元开始运动。而各种形式的分子运动会引起聚合物物理性质发生变化而导致转变或松弛，体现在动态力学曲线上的就是聚合物的多重转变。图二是 聚合物的动态热机械分析图谱。



图二 聚合物的动态热机械分析图谱

三. 仪器和试剂

1. DMA Q800 动态热机械分析仪是由美国 TA INSTRUMENTS 公司生产的新一代动力学分析仪。它采用非接触式线性驱动马达代替传统的步进马达直接对样品施加应力，以空气轴承取代传统的机械轴承以减少轴承在运行过程中的摩擦力，并通过光学读书来控制轴承位移，精确度达 1nm。

2. 聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）样条。。

四. 准备工作

1. 开机：开启电脑和 DMA 测试仪，带机器打开以后，打开空气压缩机（压力要大于 60MPa）打开 TA 仪器，等待 Air Bearing 为 OK，Frame Temp 为 OK。

2. 仪器校正（包括位置校正、夹具校正），根据测试要求选择合理的夹具。

3. 样品：再将样品放入仪器之前，用游标卡尺测定其长、宽、高。

4. 设定测量参数：测量类型：样品；操作者：xxx；材料：xxx；样品编号：xxx；
样品名称：xxx； 样品尺寸：xxx

5. 设定程序温度：

程序：般选择升温速度为 5℃/min

扫描频率为：1Hz

所施加的振幅：20um （由老师提前做确定线性粘弹区的实验，此处直接告诉学生所施加的振幅）

6. 定义测试文件名

五. 实验步骤

1、将样品转入仪器，关上加热炉。

2、在计算机中选择“开始”测试，仪器自动开始运行，运行结束后可以打印所得到的谱图。

3、用随机软件处理谱图，获得样品的储存模量、损耗模量以及损耗因子，确定玻璃化转变温度。

4、样品测试结束以后，打开仪器，戴着手套立即将样品取下来，否则当温度冷却至室温时样品会和夹具及空气轴承粘结在一起，从而不易取出。先关 DMA 仪器，再关空气压缩机，退出程序即可。

六. 数据处理

1. 分析储能模量、损耗模量以及损耗因子曲线，从而得到材料的玻璃化转变温度。

实验记录及报告

实验 25

动态热机械分析

(Dynamic thermomechanical analysis)

班 级: 姓 名: 学 号:

同组实验者: 实验日期:

指导教师签字: 评 分:

(实验过程中, 认真记录并填写本实验数据, 实验结束后, 送交指导教师签字)

一. 实验过程及数据记录

1. 试样尺寸:
2. 升温速度:
3. 测试频率及振幅:

二. 数据处理

1. 由 DMA 图确定样品的玻璃化温度。

三. 回答问题及讨论

1. 动态热机械分析(DMA)的基本原理是什么?在聚合物的研究中有哪些用途?

2、动态热机械分析(DMA)测试时的注意事项有哪些?