

微米级薄膜的动态力学性能测试

韩吉策 张玉凤

(中国航空工业集团公司济南特种结构研究所, 济南 250012)

摘要 利用动态热机械分析仪对微米级薄膜的动态力学性能进行了拉伸模式和剪切模式测试,得到了玻璃化转变温度、损耗因子、储能模量、损耗模量等参数。实验结果表明,DMA的剪切模式是一种理想、可靠的测试模式,可以提供更多的信息。

关键词 微米薄膜 动态力学性能 拉伸模式 剪切模式

对于薄膜类物质而言,通常是用动态热机械分析(DMA)仪的拉伸模式进行动态力学性能测试^[1-3],其前提是该类薄膜可以夹持到DMA的拉伸夹具上。而对于脆性、非常薄的薄膜或薄片而言,传统DMA的拉伸实验无法进行。

当厚度小于0.2 mm的薄样品被夹装在剪切夹具上时,风险是夹具会微微倾斜,从而相互碰到,在这种条件下测定的DMA结果是完全错误的。为确保夹具盘不相互碰到,直觉应该是测试大直径的样品,但这样样品的刚度也许比夹具的刚度还大。在这种情况下,夹具的变形在总变形中所占的比例比样品的变形还大。当计算模量时,必须进行刚度修正^[4]。

在STAR[®]软件中,夹具刚度的默认值储存在数据库中,研究表明^[5],若样品刚度小于夹具刚度默认值的20%,那么夹具刚度的默认值对于刚度修正而言是足够准确的。若样品刚度超过夹具刚度,用夹具刚度默认值进行修正所得到的模量值偏低。在这种情况下,可以通过改变样品的几何因子,使得样品刚度小于夹具刚度默认值的20%,这样可以得出正确的实验结果。

笔者利用DMA/SDTA 861[°]的拉伸和剪切模式对微米级薄膜进行了动态力学性能测试,得到了理想的实验结果,得到了玻璃化转变温度(T_g)、储能模量(G')、损耗模量(G'')、损耗因子($\tan \delta$)等热学性能参数。

1 实验过程

1.1 实验准备

对于微米级尤其是厚度为50~200 μm 的薄膜或薄片,减小刚度的办法有2个:提高样品厚度和减小样品直径。

提高样品厚度即将多层样品叠在一起,通过提高样品厚度的方法减小刚度,这需要确保样品制备

可重复,样品层之间需通过更刚硬的分离层隔开,这种分离层由剪切时不变形的材料制成。

减小样品直径是在保持样品厚度不变的情况下,减小样品直径。如此小的试样能够成功装备到DMA/SDTA 861[°]上,主要是基于该DMA设计的可桌面式装样的方便快捷。

实验选择了2种样品,1[#]样品为改性环氧树脂类薄膜,较脆;2[#]样品为改性聚氨酯薄膜,韧性较好,均采用减小直径的方法制样。装样需要注意的是:将同等尺寸的2个样品夹在两个铝片或石英片之间。在这种情况下,添加铝片或石英片的目的是防止剪切夹具倾斜。

1.2 性能测试与表征

1[#]样品:采用DMA剪切模式测试,温度范围130.0~330.0 $^{\circ}\text{C}$,升温速率3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,应力10.00 N,应变3.00 μm ,测试频率10.0 Hz,样品尺寸1.7900 mm $\times$ 1.0000 mm $\times$ 0.08 mm。

2[#]样品:采用DMA拉伸模式和剪切模式测试,拉伸测试温度范围-100~160 $^{\circ}\text{C}$,升温速率5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,测试频率1.0 Hz;剪切测试温度范围-100~210 $^{\circ}\text{C}$,升温速率5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,测试频率1.0 Hz。

2 结果与讨论

2.1 1[#]样品的DMA剪切测试

图1示出1[#]样品的DMA剪切测试曲线。从图1可以看出,样品从约240 $^{\circ}\text{C}$ 开始软化,从DMA曲线上可以看到 $\tan \delta$ 和 G'' 的增加以及 G' 的减小。 $\tan \delta$ 曲线清晰显示出 T_g 在10.0 Hz频率下约为300 $^{\circ}\text{C}$,在玻璃化转变过程中,损耗 G'' 增加了约一个数量级, G' 减少了约一个数量级, $\tan \delta$ 出现峰值0.72。

从图1还可以看出,自300 $^{\circ}\text{C}$ 亦即玻璃化转变开始,伴随着 G' 、 G'' 、 $\tan \delta$ 的略微波动。选取的实验

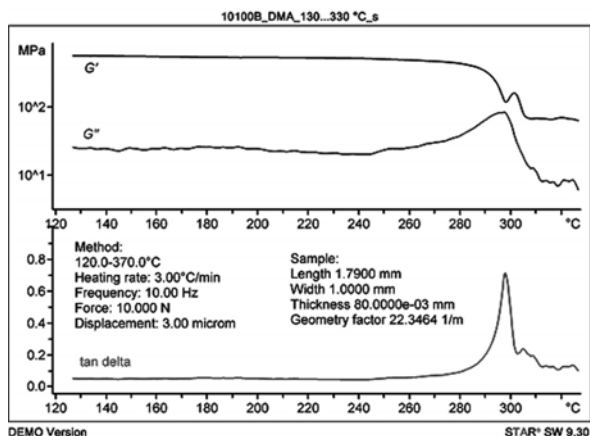


图1 1#样品的 DMA 剪切测试曲线

样品的厚度为0.08 mm,基本上可以排除样品各相异性的影响。该现象的发生,最主要的原因在于玻璃化转变之后样品开始软化,在软化过程中样品与夹具的接触不好造成的,或者理解为样品在夹具上的扭曲或失真,这基本上是无法避免的,更高温度条件下的动态力学性能需要借助流变仪^[6-7]等方能实现测试。

与DMA的其它测试模式如三点弯曲模式(单、双悬臂)、拉伸模式等相比,剪切模式是非常理想、可靠的一种测定模式。这是因为在拉伸测试中需要预拉伸,尤其在玻璃化转变温度之后,伴随着材料软化的加深及预拉伸的影响,样品会越拉越长,会超出DMA测试的线性范围,DMA测试曲线上会出现明显的杂讯。在三点弯曲(单、双悬臂)测试中,材料的两端(或一侧)有夹持力的作用,致使在较高的温度条件下无法得到理想的测定结果。

2.2 2#样品的 DMA 剪切测试与拉伸测试

图2为2#样品的DMA拉伸测试曲线。5条曲线自上而下依次为 G' 曲线、 G'' 曲线、 $\tan \delta$ 曲线、应力曲线、位移曲线。

从 $\tan \delta$ 曲线可以清晰看出,样品在 $-50 \sim 40^\circ\text{C}$ 的较宽的温度范围内有一个次级转变。从约 60°C 开始样品出现玻璃化转变。在玻璃化转变过程中, G' 减少了约3个数量级。当温度低于约 0°C ,样品受应力控制;当温度高于约 0°C ,样品受应变控制,应力控制和应变控制的切换过程由仪器自动完成。

由于样品在玻璃化转变之后逐渐发生粘流现象,所以样品的蠕变性加强, G' 、 G'' 明显波动。这样导致在更高的温度下用拉伸模式进行测试不太合适。然而用剪切模式可以测试更高温度条件的动态力学性能,DMA剪切测试不会受粘流后的蠕变行为

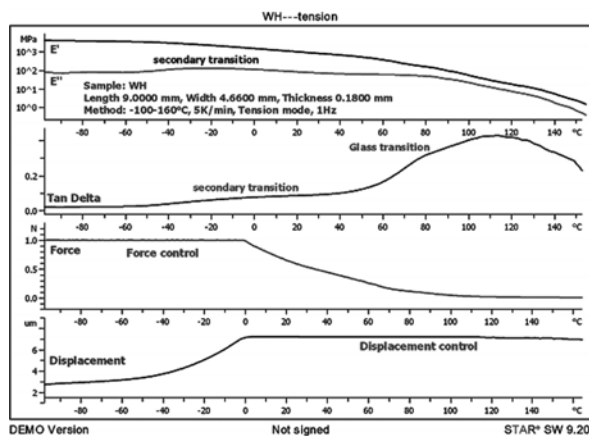


图2 2#样品的 DMA 拉伸测试曲线

所影响。

图3为2#样品的DMA剪切测试曲线。与拉伸测试不同的是,DMA剪切测试的温度范围更宽,为 $-100 \sim 210^\circ\text{C}$ 。从图3的 $\tan \delta$ 曲线可以看出,在 $-50 \sim 40^\circ\text{C}$ 的较宽的温度范围内,样品有一个次级相转变。从约 60°C 开始,样品出现玻璃化转变。在约 60°C ,测试由应力控制自动切换为应变控制。这与拉伸测试的结果一致。

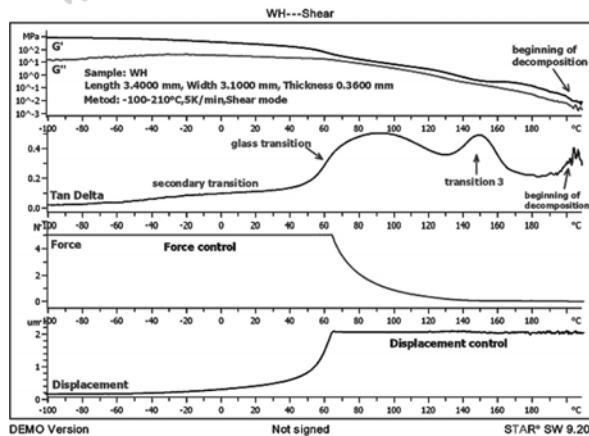
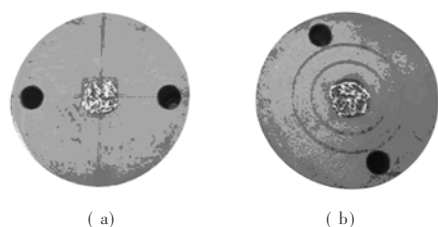


图3 2#样品的 DMA 剪切测试曲线

在约 150°C ,样品还存在另外一个相转变,这是样品由橡胶态向粘流态的相转变。该信息是DMA拉伸测试无法提供的,样品从约 200°C 开始分解。图4示出DMA剪切测试之前以及DMA测试结束之后的样品照片比较。从图4可以看出,测试到 210°C 以后,样品已经呈粘流状态,颜色发黄,开始发生分解。

从2#样品的DMA拉伸测试和剪切测试的结果比较可以看出,DMA剪切测试是一种非常理想、可靠的测试模式,DMA剪切模式实验可以达到更高的温度范围,提供更多的信息。这主要是基于DMA



a—测试前; b—测试后

图4 测试到 210℃前后剪切夹具中的样品形态

的剪切测试不需要施加预应力,这一优势使得剪切模式可以测试非常软的样品,甚至可以得到样品在粘流状态下的动态力学信息。

3 结语

在 DMA 拉伸测试中需要预拉伸,有时这使得选择合适的测试参数(如应力、振幅)变得很困难。在拉伸模式测试过程中明显软化的材料,只能被测试到软化的开始。而 DMA 的剪切测试不需要施加预应力,甚至可以得到样品粘流态下的 DMA 信息,是一种非常理想、可靠的测试模式。另外,对于非常薄的、脆性的薄膜样品,无法用拉伸模式进行实验,

动态力学性能评估只能用剪切模式进行。

参考文献

- [1] Sheppard N F. Dielectric analysis of the cure of thermosetting epoxy/amine systems [D]. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 1986.
- [2] Hale A, Bair H E. Thermal Characterization of Polymeric Materials [M]. 2ed. New York: Academic Press, 1995.
- [3] Haran E B, Kin M, Wan H. Phenol-formaldehyde-type resins made from phenol-liquefied wood for the bonding of particle board [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112: 1436 - 1443.
- [4] Stefania P M, Penab C, Ruseckaitea R A, et al. Processing conditions analysis of eucalyptus globules plywood bonded with resol-tannin adhesives [J]. Bio Resource Technology, 2008, 23: 5977 - 5980.
- [5] Arika A, Kliynak C, Tincer T. Influence of liquid elastomers additive on the behavior of short glass fiber reinforced epoxy [J]. Polymer Composites, 2002, 23 (5): 125 - 126.
- [6] 陈华鑫,袁迎捷,张争奇,等.动态剪切流变仪试验影响因素研究[J].中南公路工程,2005,30(2):32 - 37.
- [7] 李剑,程宝家,周持兴,等.低等规聚丙烯流变性能研究[J].塑料工业,2001,29(4):18 - 22.

MEASUREMENT OF MICRON FILMS BY DMA

Han Jie, Zhang Yufeng

(The Research Institute for Special Structures of Aeronautical Composite AVIC, Jinan 250012, China)

ABSTRACT Thin films' dynamic mechanical analysis is usually measured in tension in the DMA, which is, however, not fit for brittle thin films and a thickness less than 100 um. IMicron films are measured in shear and tension mode of DMA, which offers the glass transition temperature, the modulus and the Tan Delta. Results showed that shear mode of DMA is a perfect and reliable measurement mode, which can offer more dynamic mechanical information.

KEYWORDS micron film, dynamic mechanical property, tension mode, shear mode

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业,生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家赵文聘负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品,为客户创造价值”。公司通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨:信誉第一;质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种: PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。
- 适用行业: 家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理: 徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工: 赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址: 辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编: 114225

电话: 0412 - 8935903 传真: 0412 - 8935803 网址: www.asjls.com