

动态热力学分析在高分子材料中的应用

刘晓

(山东荣成出入境检验检疫局, 荣成 264300)

摘要 介绍了动态热力学分析(DMA)在高分子材料玻璃化转变温度测定、耐热耐寒性评价、阻尼性能表征、相容性研究、固化过程研究、老化机理研究及寿命预估等方面的应用,指出 DMA 已成为研究高分子材料性能的重要方法之一。

关键词 动态热力学分析 应用 高分子材料

动态热力学分析(DMA)属于动态热机械分析技术的一种,是指在程序控制温度下,测量材料在振动载荷下的动态模量及力学损耗与温度关系的技术。它测定的参数主要有储能模量(E')、损耗模量(E'')及损耗因子($\tan \delta$)。 E' 反映材料粘弹性中的弹性成分,表征材料的刚度; E'' 与材料在周期中以热的形式消耗的能量成正比,反映材料粘弹性中的粘性成分; $\tan \delta$ 是 E' 与 E'' 的比值,表征材料的阻尼性能。DMA 能模拟实际使用情况,而且它对玻璃化转变温度(T_g)、结晶、交联、相分离及分子链各层次的运动都十分敏感,所以它是研究高分子材料分子松弛运动行为极为有用的方法,目前已经成为研究高分子性能的重要方法之一。

1 DMA 在 T_g 测定方面的应用

T_g 是度量高分子材料链段运动的特征温度,在 T_g 以下,高分子材料处于玻璃态, T_g 是非晶态塑料的使用上限,是橡胶的使用温度下限,测定 T_g 无论对非晶塑料和橡胶都具有重要的意义。尤其是对于玻璃纤维增强塑料,由于采用差示扫描量热(DSC)法测试时所用样品量太少,热效应不明显,此时用 DMA 法就能反映出比较明显的 T_g 。由于玻璃化转变的松弛特性, T_g 强烈地依赖于测试作用力的频率和升温速率。

图 1 是高分子材料典型的 DMA 温度谱图。

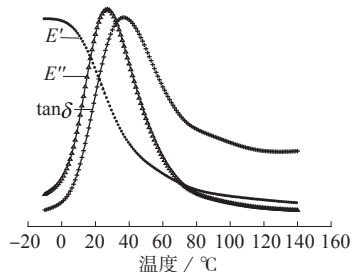


图 1 典型 DMA 温度谱图

在 DMA 曲线中,有三种定义 T_g 的方法^[1]:第一种是以 E' 曲线上 E' 下降的转折点对应的温度为 T_g ;第二种是以 E'' 的峰值所对应的温度为 T_g ;第三种是以 $\tan \delta$ 的峰值对应的温度为 T_g 。从图 1 可以看出,依三种方法所测得的 T_g 依次升高。在 ISO 标准中建议以 E'' 峰值所对应的温度为 T_g 。实际应用中,如果以 T_g 表征结构材料的最高使用温度时,用第一种方法较为保险,因为只有这样才能保证结构材料在使用

温度范围内模量不会出现大的变化,从而保证结构件的稳定性;在研究阻尼材料性能时,通常以 $\tan \delta$ 峰值作为 T_g 。很多学者^[2-3]以 DMA 技术表征环氧树脂等材料的 T_g ,考察各种因素对 T_g 的影响及利用 T_g 来表征动态力学性能变化的规律。

2 DMA 在评价短期耐热性和耐寒性方面的应用

高分子材料的短期耐热性和耐寒性一般指在秒至小时量级的时间范围内,高分子材料的应用性能随温度、时间的变化关系。例如,对结构高分子材料,最关注的性能是刚度、强度、韧性和尺寸稳定性等。根据刚度随温度变化来评价高分子材料耐热性的方法很多,工程上常采用热变形温度(HDT)、维卡软化温度、马丁耐热等,它们本质上就是试样的模量降到规定值时所对应的温度。通过测定材料的 DMA 温度谱图,可以表征在宽广温度范围内高分子材料模量和阻尼的变化,从而很方便地估算各种耐热温度。

以 HDT 为例,ASTM D648 - 1972 规定了试样尺寸为: $L = 10 \text{ mm}$, $b = 3 \sim 13 \text{ mm}$, $h = 13 \text{ mm}$,规定应力 $\sigma = 1.82 \text{ MPa}$ 或 0.455 MPa 。作 DMA 谱图,选择三点弯曲模式,试样的挠度 $[D(T)]$ 与模量 $[E(T)]$ 之间存在以下关系:

$$D(T) = \frac{PL^3}{4bh^3E(T)} \quad (1)$$

式中: P ——载荷。

对于三点弯曲模式,模量与应力的关系为:

$$E(T) = \frac{\sigma L^2}{6hD(T)} \quad (2)$$

按照 ASTM D648 - 1972, HDT 是试样的 $D(T) = 0.25 \text{ mm}$ 时对应的温度,以 $\sigma = 1.82 \text{ MPa}$ 为例,可算出 HDT 下的模量 $E(T) = 933 \text{ MPa}$ 。从已测得的 DMA 温度谱图上很容易找出对应此模量下的温度。此方法对于试样量较少及 HDT 较高(高于 200°C)的材料尤其实用。徐任信等^[4]利用 DMA 温度谱图中模量曲线的拐点得到乙烯基树脂、E-51 树脂和 F-51 树脂浇注体的耐热温度,与材料的 HDT 测试结果基本一致。他们还利用 HDT 和 DMA 技术表征了合成的低度支化聚酯环氧树脂的耐热性能,结果表明二者也基本吻合^[5]。

工程上常用脆化温度(T_b)来表征塑料的耐寒温度。 T_b 常用冲击试验来确定,但测定冲击强度需要的试样量很大。研究表明某些非晶态塑料的 T_b 接近它们的次级玻璃化转变温度(T_β),因此在只有少量材料的情况下,可用 DMA 法测定塑料的 T_β 来估算其 T_b 。

3 DMA 在表征阻尼性能方面的应用

对于作为阻尼材料使用的高分子材料,要求它们在使用温度和频率范围内具有较高的力学损耗。因而利用 DMA 温度谱图上的 $\tan \delta$ 曲线可以很容易地比较出高分子材料在某个温度下阻尼性能的好坏。利用 DMA 温度谱图还可以轻松地表征出不同配方的橡胶低温阻尼性能的变化,从而对研制满足要求的阻尼材料起到指导作用。例如丁国芳等^[6]分析了丁基橡胶和树脂硫化剂共混体系的动态力学性能,找出其不同配比下硫化橡胶共混体系的动态力学性能的变化规律,并对其变化规律的机理进行了研究。

4 DMA 在研究相容性方面的应用

从理论上讲,若高分子材料共混体系中的两组分完全不相容,则有两个对应于两组分的 T_g ;若两组分部分相容,则有两个位于两组分 T_g 之间的 T_g ,且随两组分相容性的提升,两个 T_g 越来越接近;若两组分完全相容,则只有一个 T_g 。因而在 DMA 谱图上很容易反映出高分子材料共混体系相容性的好坏。陈宝栓等^[7]利用 DSC、DMA 等方法对同步合成法合成的互穿网络聚合物(IPNs)进行研究,表明两组分是完全相容的,同时对各种组分比的 IPNs 材料进行力学性能测试,用相容性 IPNs 中互穿、缠结结构解释其力学行为。杨文斌等^[8]利用 DMA 技术研究了聚苯乙烯(PS)木塑复合材料中木材与 PS 的复合机理,结果表明二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)胶粘剂作为相容剂是有效的,它改善了非极性 PS 与极性木材之间的结合力。

5 DMA 在研究预浸料及树脂固化过程方面的应用

先进复合材料结构件一般都用预浸料制备,在其固化过程中模量会不断增大。在恒温或动态温度下测定预浸料或树脂的动态模量及损耗随温度的变化可以获得其固化特性或凝胶时间、固化开始温度、最大固化速率处的温度等信息。图 2 是某种预浸料在动态温度下的 DMA 固化曲线。

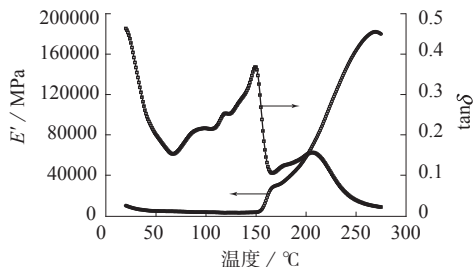


图 2 某种预浸料的 DMA 固化曲线

从图 2 可以看出,随着温度升高或时间延长,预浸料的 E' 增大。从固化曲线上找到固化开始温度为 155°C,固化结束温度为 270°C。固化分为明显的两步,第一步模量增加不是很大,但 $\tan \delta$ 峰显著增大,粘度增加,树脂处于凝胶化状

态。第二步才是进一步的固化,模量迅速增大。

通过对固化后树脂的 T_g 测试,还可以研究预浸料及树脂的固化程度。例如赵军等^[9]利用 DMA 法研究了室温条件下固化环氧树脂的固化程度。吴晓青等^[10]利用 DSC 和 DMA 计算了 TDE-85/THPA 环氧树脂体系的固化动力学参数。

6 DMA 在老化机理研究及寿命预估方面的应用

高分子材料因其出色的比强度和比刚度、优良的耐疲劳性及灵活的可设计性得到越来越广泛的应用,但是它们在热、湿、紫外光、烟雾等环境因素下会发生老化,因此对高分子材料老化机理及老化寿命的预估受到分外关注。老化后高分子材料的 E' 和 T_g 都会发生变化,图 3 示出尼龙(PA)66 经老化前后 E' 与 $\tan \delta$ 的变化。

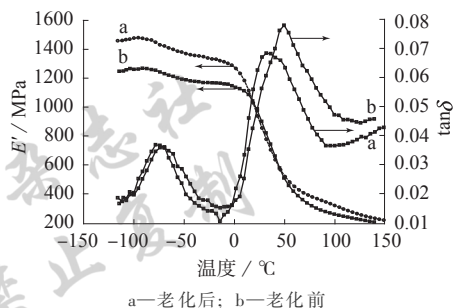


图 3 老化对 PA66 的 E' 与 $\tan \delta$ 的影响

通过这些变化的分析可以帮助了解老化的机理。一般认为,老化后低温模量的增加是导致材料变硬、韧性变差的原因,模量在较低的温度下就出现明显下降。 T_g 向低温方向移动一般是由分子链断裂引起的。

此外 DMA 多频温度谱图可以根据时温叠加原理转化为频率谱图,根据位垒理论,温度 T 对分子构象变化频率 f 的影响主要取决于老化活化能(E_a),即有^[11]:

$$f = f_0 e^{-E_a/RT} \quad (3)$$

式中: f_0 ——初始温度下的变化频率;

R ——阿佛加德罗常数。

T_1 、 T_2 下由于水平位移因子 $a_T = f_1/f_2$ (f_1 、 f_2 分别为温度 T_1 、 T_2 下的频率),式(3)可以变为:

$$\ln a_T = \ln \frac{f_1}{f_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4)$$

设老化寿命为 τ 则有 $\tau \sim 1/f$,则式(4)为:

$$\ln \frac{\tau}{\tau_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (5)$$

式中: τ_2 、 τ_1 ——温度 T_2 、 T_1 下的老化寿命。

式(5)即为按动态力学性能获得的寿命方程。所以只要通过某个温度下的热加速老化数据即可得到在此老化温度下的临界失效时间,即知道(T_1 , τ_1),再求得材料玻璃化转变的 E_a ,就可以利用式(5)推算出材料在所要求温度下的贮存寿命。

目前用此方法估算高分子材料老化寿命的研究很多,例如刘子如等^[12]以动态力学性能的变化为失效模式,利用

DMA 测定了老化推进剂的动态力学性能,对 N-15 推进剂、PE 推进剂的贮存寿命进行了评估。孟祥艳等^[13]利用 DMA 法对 PA66 工程材料的热老化寿命进行了预估。预估结果与自然老化结果进行比较,结果可信度较高。

7 结语

DMA 技术是研究高分子材料结构及其化学与物理力学性能常用的表征方法之一,其在高分子材料测试和表征的各个方面都获得了广泛的应用,目前已成为研究高分子材料性能的重要方法之一。

参考文献

- [1] 过梅丽.高聚物与复合材料的动态力学热分析[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [2] 蔡浩鹏,等.武汉理工大学学报,2006,28(11):5-7.

- [3] 程瑞香,等.林业科学,2006(7):19-21.
- [4] 徐任信,等.国外建材科技,2007,28(4):12-14.
- [5] 徐任信,等.武汉理工大学学报,2008,30(7):11-13.
- [6] 丁国芳,等.功能材料,2004,35(z1):2233-2236.
- [7] 陈宝栓,等.高分子学报,1996(4):399-404.
- [8] 杨文斌,等.福州大学学报,2005,33(3):318-321.
- [9] 赵军,等.中国胶粘剂,2000,10(3):33-34.
- [10] 吴晓青,等.固体火箭技术,2007,30(3):264-268.
- [11] 何曼君.高分子物理[M].3版.上海:复旦大学出版社,2007.
- [12] 刘子如,等.力学松弛动力学和 PE 推进剂的寿命预估[C]//全国热分析动力学和热动力学研讨会论文集.西安:中国化学会,2001:293-296.
- [13] 孟祥艳,等.工程塑料应用,2006,34(10):57-59.

APPLICATION OF DYNAMIC MECHANICAL THERMAL ANALYSIS ON POLYMER MATERIAL

Liu Xiao

(Shandong Rongcheng Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Rongcheng 264300, China)

ABSTRACT The applications of dynamic mechanical thermal analysis(DMA) on the measurement of glass transition temperature, evaluation of heat and cold resistance, characterization of damping property, study of curing process, research of aging mechanism and estimate of life-time of polymer material were introduced. Then it was pointed out that DMA had become a method among the foremost methods that studying the properties of polymer material.

KEYWORDS dynamic mechanical thermal analysis, application, polymer material

我国 ABS 进口持续增长或难维系

2010 年 5 月我国(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)进口总量约 189 696 t,同比增加 12.89%,环比减少 1.86%。2010 年 1~5 月累计进口量约 867 209 t,同比增加 7.7%。依照卓创资讯跟踪的数据显示,我国 ABS 进口量已连续三个月同比大幅增加,如若扣除春节假期因素的影响,我国 ABS 进口量则是连续 11 个月同比持续上升。

一般来说汽车、器具和电子电器是 ABS 树脂三大应用领域。在我国 ABS 树脂中接近 80% 的消费量用于电子和电器配件上。去年国家出台的“汽车、家电下乡、家电以旧换新、汽车减免购置税等一系列消费刺激计划无疑让 ABS 行业收益匪浅,行业发展速度也由此得到提升。不过在供需矛盾不断变化的情况下,任何市场很难保持一路上扬的走势。受制于下游无力转嫁高成本及欧洲债务危机等外围环境打压,5 月份开始国内 ABS 市场一蹶不振,市场价格接连受挫。

虽然 5 月份我国 ABS 进口总量依然维持在高位,但由于合约货商谈时间限制,此数据无法作为需求季节性回落的佐证。一般来说 5 月份签定的进口合约货要在 6~7 月份陆续进港报关,因此若真正想从数据上印证近阶段的需求下滑,则要等待 6~7 月份进口数据公布之后才能见分晓。

(工塑网)

饮水桶 PC 瓶片新技术实现工业化应用

江苏仪征化纤股份有限公司开发的饮水桶用聚酯瓶片专用料日前通过中石化组织的鉴定,已形成成熟的成套工

艺技术,实现了工业化生产,为聚碳酸酯(PC)产品开拓了新的应用领域。

仪征化纤首先确定了饮水桶聚酯瓶片专用料的生产配方,再利用自身生产的基础切片进行增粘,确定了水桶聚酯瓶片的质量指标及生产工艺。经过工业化试生产,各项指标逐步完善,在工业生产装置上实现了批量生产。利用仪征化纤原料生产的 PC 水桶使用后可回收利用,且回收利用率高于其它材料。如果作为废弃物燃烧处理,则不产生有害气体。

(中聚网)

PET 在热灌装塑料瓶市场中的前景不明

塑料瓶行业是一个技术更新比较频繁的行业,新产品、新技术的及时掌握对于一个企业的发展是至关重要的。热灌装塑料瓶的出现也是在这样的一种契机下产生的结果。塑料瓶的开发经历了添加聚羧二甲酸乙二酯、涂覆阻隔性涂料等几个过程。目前较为可行的方案是采用多层瓶生产技术,中间采用(乙烯/乙烯醇)共聚物或尼龙做为阻隔层,但受成本等因素的影响,这一市场何时启动尚不明确。聚碳酸酯(PC)目前是制作 19 L 饮水桶的主要材料,已有报道称用聚对苯二甲酸乙二酯(PET)制造的饮水桶同样可以达到质量要求,但短时间内 PET 塑料瓶依然没有替代 PC 的可能。

热灌装 PET 塑料瓶的瓶口结晶技术是关键因素,目前最新的技术已经可以使瓶子耐受 93℃ 的灌装温度,虽然从杀菌角度讲,更高的温度未必是必须的。热灌装塑料瓶未来的发展趋向主要集中在减轻重量和发展更多瓶型上。

(慧聪网)