



动态力学分析在聚合物材料中的应用

何超¹, 程飞², 周密², 杨昌跃¹

(1. 四川大学 高分子科学与工程学院, 成都 610065; 2. 四川大学 轻工科学与工程学院, 成都 610065)

摘要: 动态力学分析功能繁多, 在聚合物领域中, 一般都用其来测试聚合物的玻璃化转变温度或储能模量(损耗模量), 还有许多功能有待开发。该文通过介绍动态力学分析的测试原理, 并对动态力学分析测试在聚合物玻璃化转变、力学性能测试、乙烯基酯的次级转变测量、共混材料相容性表征、薄膜粘接涂层的作用效果、树脂-固化剂体系的等温固化反应动力学以及形状记忆材料的研究方面的应用进行归纳总结, 力求最大限度地发挥仪器本身的功能价值, 从而为聚合物材料的开发作出相应的贡献。

关键词: 动态力学分析; 聚合物材料; 形状记忆材料; 玻璃化转变温度; 力学性能

中图分类号: O657.99

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20180109

Application of Dynamic Mechanical Analysis in Polymer Materials

HE Chao¹, CHENG Fei², ZHOU Mi², YANG Changyue¹

(1. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. College of Biomass Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Dynamic mechanical analysis (DMA), provided with a variety of functions, is commonly used for measurement of the glass transition temperature or storage modulus (loss modulus) of polymer. However, there are numerous functions yet to be explored. This paper gives a brief introduction to the testing principle of DMA and makes a summary of the application of DMA in glass transition of polymer, mechanical property testing, measurement of secondary transition of vinyl ester, the compatibility of polymer blends, the effect of adhesive coating, the isothermal curing reaction kinetics of resin-curing agent system and investigation of shape memory materials. This paper aims to maximize the functional value of the instrument, thereby making corresponding contributions to the development of polymer materials.

Key words: dynamic mechanical analysis; polymer materials; shape memory material; glass transition temperature; mechanical property

动态力学分析(DMA)作为一种现代科学分析仪器,能测定材料在不同频率下交变应力(或应变)随应变(或应力)响应的情况,属于动态热机械分析技术领域中的一种重要测试手段。众所周知在受热或者受应力状态下,高分子材料的物理或化学性质将会发生变化,并在材料的粘弹性和热膨胀性方面有所体现。DMA在不破坏样品结构的条件下能同时提供高分子材料的弹性性能、粘性性能、以及粘弹性变化情况,

因此其对于高分子材料科学的发展有着重要的指导意义。

目前,动态力学分析技术作为一种广泛应用于研究材料结构与力学性能表征的手段,其在高分子材料的研究领域中发挥着重要的作用。因此,熟练掌握DMA的测试原理、测试方法以及测试范围,可灵活应用其来解决高分子材料在实际应用或基础研究中出现的有关问题。

收稿日期: 2018-03-19; 修回日期: 2018-06-26

基金项目: 国家自然科学基金(51603134); 四川大学 2017 年实验技术立项(20170099)。

作者简介: 何超(1989-), 男, 博士, 实验师, 主要从事生物医用材料方面的研究。

通信作者: 杨昌跃(1967-), 男, 本科, 高级工程师, 主要从事实验室管理、实验教学、高分子材料的分析测试以及聚氨酯水乳液方面的研究。E-mail: yangchangyue@scu.edu.cn

1 动态力学分析简介

DMA 一般可用于测量宽范围内大多数材料的力学性质，如具有粘弹性的聚合物(既像粘性液体又像弹性固体)。由于 DMA 可以通过瞬态或动态实验来表征材料的粘弹性，其被广泛应用于聚合物的粘弹性和粘弹行为的研究。瞬态测试主要包括应力松弛或蠕变：应力松弛是测量应力在一定的形变状态下随时间的变化情况；而蠕变是测量形变在一定的应力状态下随时间的变化情况，然后测量其在应力撤除后的回复情况。由于高分子的动态力学性能可以灵敏地反映出其分子运动的变化，而分子运动状态与高分子的结构(包括相分离、取向、结晶、玻璃化转变等)密切相关，故 DMA 可作为一种可靠的研究手段用于高分子性能-分子运动-结构变化之间关系的分析^[1]。通过调整测试条件(包括温度和应力频率等)，可以得到高分子材料的复合模量并确定各种特征拐点，如聚合物的玻璃化转变温度^[2]。

目前有很多种试验方法可用于聚合物的动态力学测试，其中根据振动模式可以分为四大类：强迫共振法、自由衰减振动法、声波传播法、强迫非共振法，而根据形变模式可分为弯曲(包括单悬臂梁、双悬臂梁、三点弯曲和 S 形弯曲等)、拉伸、扭转、剪切(包括夹芯剪切和平行板剪切)和压缩等，具体可根据测试样品的尺寸来选择对应的形变模式，以美国 TA DMAQ800 为例，如图 1 所示。

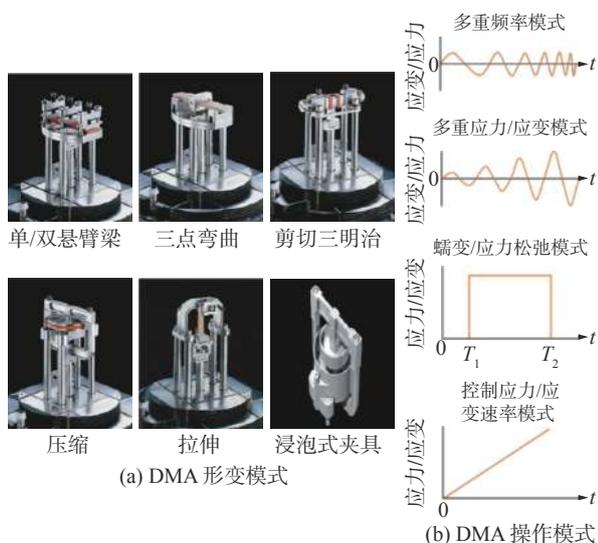


图 1 动态力学分析的主要形变模式和操作模式

试验中测定的模量取决于形变模式，不同形变模式所得模量不同。DMA 的操作模式有多重频率模式(多重频率模式可以用来评估在振幅保持恒定的情况下，材料的粘弹性与频率的关系。这样的实验可以采用单个或多个频率，进行时间、升温或步阶恒温扫描)、多重应力/应变模式(在该模式中，频率和温度保持恒定，测量材料的粘弹性随应力或应变的变化而变化的情况。该模式主要用来确定材料的线性粘弹范围)、蠕变/应力松弛模式(蠕变模式中应力不变，测量形变与时间的关系；应力松弛模式中形变不变，测量应力与时间的关系)、控制应力/应力速率模式(该模式温度不变而应力或应变呈线性变化，测量应力/应变图谱；或者应力不变，测量应变随线性升温速率的变化而变化的情况)。

2 动态力学分析在聚合物材料中的应用

由于聚合物材料(比如橡胶、塑料、纤维及其复合材料等)都具有粘弹性，因此用动态力学的方法研究聚合物材料的粘弹性已被证明是一种非常有效的方法。此外，DMA 能模拟实际使用情况，而且测试结果能为高分子材料的结构、分子运动以及其转变等的研究提供依据，因此其在高分子领域得到了比较广泛的应用。DMA 在程序控温条件下，通过测量物质在振动负荷下的动态模量或力学损耗与温度的关系，可用于评价高分子复合材料的耐热及耐寒性、材料本身的力学行为、高分子的运动机理及相容性等，从而为制备高性能的高分子复合材料提供理论依据。

2.1 高分子材料玻璃化转变温度的测定

玻璃化转变温度(T_g)，作为高分子材料最常用的技术参数，是其链段运动的特征温度。在玻璃化转变温度以下材料处于玻璃态，故玻璃化转变温度是橡胶的使用温度下限和非晶态塑料的使用上限，因此测定玻璃化转变温度除了在研究高分子结构-分子运动-宏观性能的关系中具有理论意义外，还具有重要的实用价值。一般来说，测量 T_g 的方法有差示扫描量热法(DSC)和动态力学分析。由于 DSC 测试时样品量太少，对于一些热效应不明显的塑料并不适用。而 DMA 则能反映出明显的玻璃化转变温度，这是因为玻璃化转变强烈依赖于测试作用力的频率和升温速率。因此，相对于 DSC，DMA 测量 T_g 灵敏度较高。 T_g 可用 $\text{Tan}\delta$

的峰温来表征。若 T_g 峰较高,则说明分子链段需要更大的能量才能实现松弛转变,若 T_g 峰宽,则说明高分子的链段运动分散性大和链段松弛过程长^[3]。聚丁二酸丁二醇酯(PBS)采用拉伸夹具、1 Hz 频率下的 DMA 温度扫描曲线如图 2 所示^[4]。从损耗因子的峰值对应的温度我们可以判断出 PBS 的玻璃化转变温度为 $-18.4\text{ }^{\circ}\text{C}$, 玻璃态平均储能模量为 $1.787 \times 10^9 \text{ Pa}$ 。当然不仅是 T_g 温度,材料的各种粘弹性参数的绝对值也是非常重要的,比如材料的损耗模量、熔点和粘流温度等,这些参数对于材料制备过程中各个条件的调控也是非常重要的。此外,这些特征参数的测定对于确定材料的使用温度范围和指导加工具有非常重要的意义^[5-6]。例如,对于非晶热塑性聚合物,玻璃化转变温度是它的最高使用温度和加工中模具温度的上限值;粘流温度是它以流动态加工成型时熔体温度的下限,而各次级转变温度则接近它的脆化温度。对于部分结晶聚合物而言,熔点则是其最高使用温度,而次级转变温度和熔点之间的温度区间则是纤维冷拉和塑料冲压成型温度范围。玻璃化转变温度的高低决定了此种材料在使用条件下的刚性和韧性。如果材料的玻璃化转变温度低于室温,那么其在常温下既有一定刚性,又有良好的韧性,比如聚乙烯(PE),聚四氟乙烯(PTFE);而玻璃化转变温度若高于室温,那么其在常温下具有良好的刚性,如聚酰胺和聚对苯二甲酸丁二醇酯。

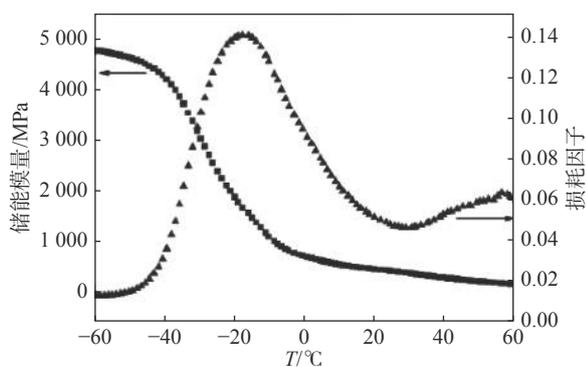


图2 聚丁二酸丁二醇酯的动态力学性能

2.2 高分子材料力学性能的测定

与其他的力学测试方法相比,DMA 具有两个明显的特征:其一是传统的拉伸测试只关注弹性组份而忽略了非弹性或粘性的组份,而这部分研究对材料的性能是很重要的(如抗冲击性能);其二是传统的拉伸测试不关注线性粘弹区,而 DMA

主要在此区域内进行测试。因此,DMA 对材料的结构测定更加敏感。当 DMA 的形变模式选择为拉伸模式时,可以作为一个小型拉伸机使用,用于测量材料的力学性能(拉伸强度、弹性模量和断裂伸长率等)。相对于常用的万能拉伸机而言,DMA 的灵敏度更高。但其所能承受的拉力有限,最大只能达到 18 N 左右(TA DMAQ800),因此适用于一些薄膜类材料的力学性能的测试。此外,DMA 还可以测试不同温度下材料的力学性能^[7],连续地监测材料的储能模量与损耗模量随温度的变化,从而计算出高分子材料的耐热使用温度,为材料的应用温度提供科学依据。

2.3 乙烯基酯的次级转变测定

聚合物内部结构中分子链的运动状态决定了其力学性能,而分子链运动的松弛时间在很大程度上又决定了分子链的运动状态。在低温条件下,虽然聚合物分子链的主链处于冻结状态,但在外力作用下某些链段仍具有一定的运动能力,可发生形变并吸收能量。DMA 是一种能够测量材料低温条件下的 β 和 γ 次级转变的技术。所谓次级转变反映的是伴随分子主链振动的侧链、基团的运动或侧链基团的内旋。这些转变发生在玻璃化转变温度 T_g 和室温以下。因为材料的次级转变在很大程度上可以影响其使用性能(如抗冲击性),故对其转变温度和范围的准确测量是极为重要的。采用 DMA 的频率扫描模式,在固定的温度和应力下考察材料的动态模量和损耗与频率的关系,从而得到高分子的次级转变^[4,8]。

此外根据 DMA 频率谱还可以获得各级转变的特征频率,而将各特征频率取倒数,即可得到各转变的特征松弛时间。通过时温等效叠加原理,还可以将不同温度下有限频率范围的频率谱组合成跨越几个甚至十几个数量级的频率主曲线,大大扩展了实验仪器所不能达到的频率范围,从而用于评价高分子材料超瞬间或超长时间的使用性能。

2.4 高分子共混复合材料相容性的表征

高分子共混复合材料是由两种及以上聚合物共混得到的,而共混物的相容性是否良好决定了高分子复合材料的力学性能。若参与共混的两种聚合物完全相容,则共混物的结构和性质几乎相同,此时 DMA 的损耗因子-温度曲线上将出现一个峰。反之,如果参与共混的两种聚合物完全不

相容, 则损耗因子-温度曲线上将出现二个峰并分别对应两种组分的玻璃化转变温度。若两种聚合物的玻璃化转变温度互相靠近则说明两者有一定的相容性。同时, 共混物中各组分的含量可以根据对应峰的强度来判断, 一般峰强度越高其含量也越多^[9-10]。

2.5 薄膜粘接涂层的作用效果

DMA 也可用于评价薄膜粘接涂层的作用效果。三种聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)样品如图 3 所示。标准粘接层样品性能良好, 非标准粘接层样品的性能较差。性能好的样品由于粘接剂引起的 $\text{Tan}\delta$ 转变峰的温度大约在 40°C 附近。而性能差的样品在此区间只显示一个很小的峰。根据 DMA 曲线中的这个区别, 我们可以来进行涂层工艺和产品的质量控制^[11]。

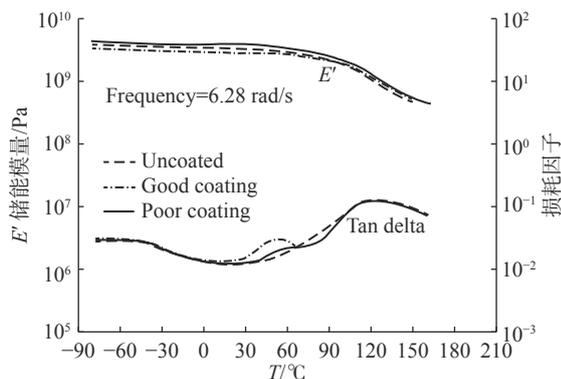


图 3 三种 PET 样品的 DMA 曲线

2.6 研究树脂-固化剂体系的等温固化反应动力学

DMA 的时间扫描模式主要用于研究材料的动态力学性能的时间依赖性。而时间扫描模式是一种在固定温度和频率下探索材料动态力学性能与时间关系的试验方式。可通过 DMA 的时间谱来研究树脂-固化体系的等温固化反应动力学, 从而得到固化反应动力学参数, 如凝胶时间、固化反应活化能、凝胶系数等。这些参数是预测该体系在任一温度下的固化过程、合理制定工艺条件的重要依据。在热固性树脂基复合材料的成型工艺中, 加压时间的选择常以凝胶时间为主要参考依据, 既要避免因流动而损失树脂含量, 又要保证基体能均匀浸润增强纤维^[8]。

2.7 形状记忆材料的研究

衡量一个形状记忆聚合物(SMP)的性能好坏通常用两个参数, 形状回复率和形状固定率^[12]。形变固定率为室温固定的形变与高温时总形变之

比; 形变回复率为第 N 次的回复形变与第 $N-1$ 次的回复形变之比。如图 4 所示, 形状记忆聚合物的操作流程为:

- 1) 加热样品至 T_1 温度, 到达 T_1 后恒温一定时间至热平衡状态, 然后保持 T_1 温度, 拉伸样品至应变 ϵ_m ;
- 2) 保持样品的应力与应变, 降温至 T_2 保持一定时间至热平衡状态;
- 3) 撤去应力后的应变记作 ϵ_u ;
- 4) 再次加热样品至 T_1 , 温度到达 T_1 后恒温一定时间至热平衡状态测定样品应变 ϵ_m ;
- 5) 重复做循环实验^[13]。

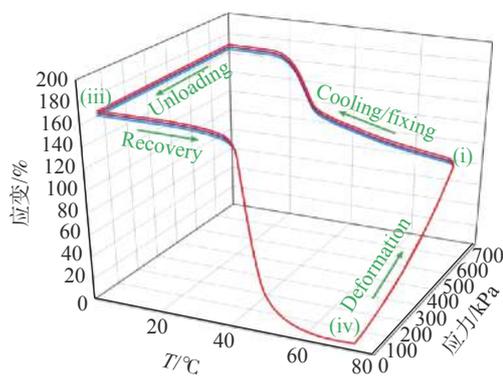


图 4 形状记忆聚合物的操作流程示意图

在现有研究形状记忆聚合物性能的方法中, 动态力学分析(DMA)由于其精确控温、控制力、精确测量位移、应变的特性, 是应用最广泛的表征手段^[14]。如图 5 所示, 可以通过选择合适的应力、形变模式和设定升降温程序, 来测定形状记忆聚合物的性能, 包括形状记忆回复率和固定率等^[15-16]。

对于一些具有复杂结构的多重形状记忆聚合物, 可以设定更复杂的程序来测定它的多重形状记忆行为(如三重、四重形状记忆效应)。2010 年有研究者^[17]报道了一种可以实现多向形状记忆效应的聚合物膜, 其拥有较宽温度范围的玻璃化转变温度, 并可实现多重转变。这种形状记忆材料具有较宽形变转变的温度范围, 被认为是由无数个转变过程构成的集合。将其加热后施加形变并固定后, 开始升温, 在不同的温度下保持一段时间, 它可以表现多阶形状记忆行为。

形状记忆聚合物往往具有一定的化学或物理交联结构, 以保证分子链在高温施加变形到冷却

固定住形变过程中不要发生松弛,因此松弛时间是其形状记忆性能的一个重要参数。我们可以在应力松弛模式中,形变保持恒定,测量应力随时间的变化^[18]。

DMA 的恒应变模式(在线性升温中应变保持

恒定)可以用来评价薄膜和纤维中的应力收缩情况。如图6所示,可以通过DMA的恒应变模式来测定SMP的回复力,拉长SMP会在其形变转变温度附近收缩,但此时形变固定,从而产生收缩力,即回复力^[19]。

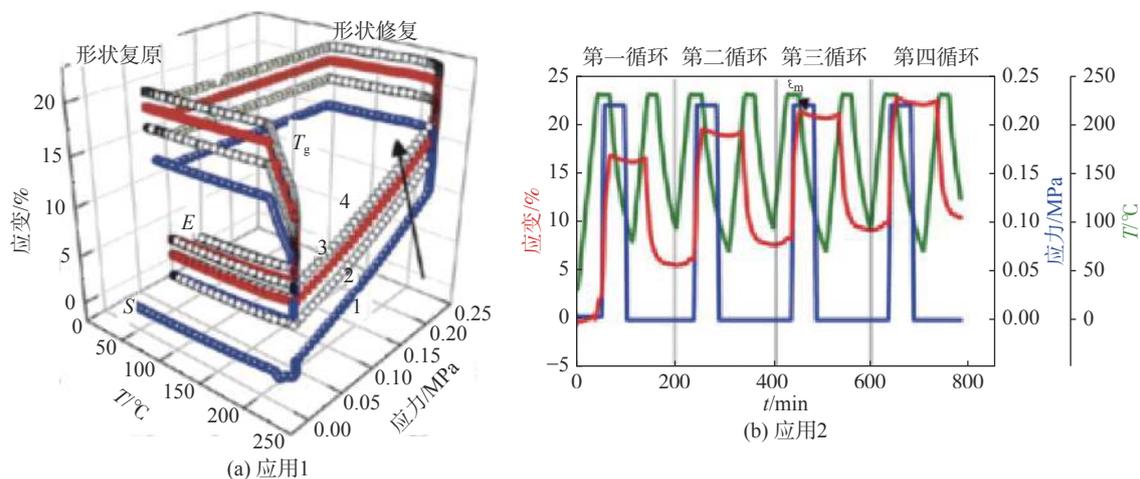


图5 形状记忆聚合物的形状记忆行为^[16]

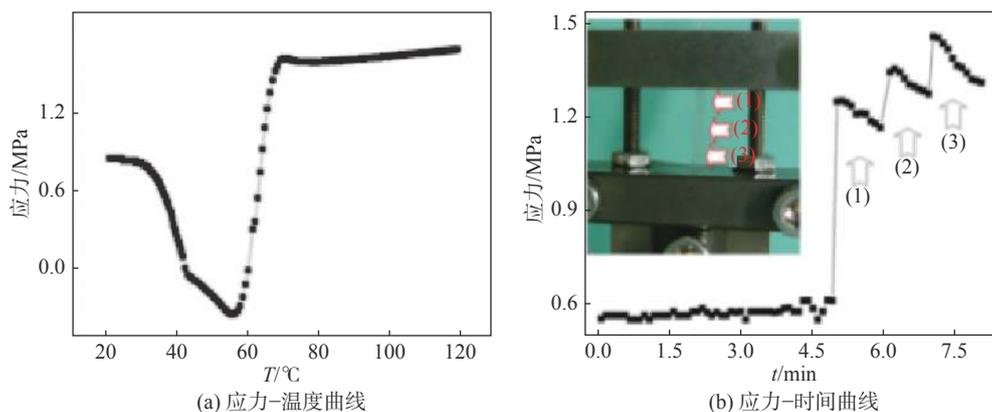


图6 DMA 恒应变模式测定 SMP 的回复力

3 结束语

动态力学分析(DMA)具有试样温度范围宽的动态扫描功能,它能通过不同的扫描模式来评价材料的力学性能对温度、频率以及时间的依赖性,因此在高分子材料的测试中得到广泛使用,但研究者们更多的都是用来测定聚合物的储能模量和玻璃化转变。其实DMA也是一台精确控温、控制力、精确测量位移、应变的仪器,可以通过选择合适的应力、形变模式和设定升降温程序,来测定材料的力学性能、乙烯基酯的次级转变、共混高分子材料相容性表征、薄膜粘接涂层的作

用效果、树脂-固化剂体系的等温固化反应动力学以及形状记忆聚合物的性能(如固定率、回复率、多重/多阶/双向形状记忆行为、应力松弛、回复力等等)。总之,无论是在基础研究或实际应用中,动态力学分析都可用来解决高分子材料研究中的有关问题,是研究共聚物材料性能的最重要方法之一。此外,还可将DMA技术与其它热分析技术进行联用,扩大分析范围,为高分子材料的开发与研制提供理论基础。

参考文献

[1] 王雁冰,黄志雄,张联盟. DMA在聚合物材料研究中的

- 应用[J]. 国外建材科技, 2004, 25(2): 25-27.
- [2] 宋亦兰, 陈建, 李俊玲, 等. 动态热机械分析及在含氟高分子材料研究中的应用[J]. 化工生产与技术, 2016, 23(1): 14-16.
- [3] 台会文, 夏颖. DM T A在高分子材料中的应用[J]. 塑料科技, 1998(2): 55-58.
- [4] ZHOU M, YAN J, LI Y, et al. Interfacial strength and mechanical properties of biocomposites based on ramie fibers and poly (butylene succinate)[J]. RSC Advances, 2013, 3(48): 26418-26426.
- [5] 邓友娥, 章文贡. 动态机械热分析技术在高聚物性能研究中的应用[J]. 实验室研究与探索, 2002, 21(1): 38-39.
- [6] 温丽萍, 周晓玲, 蔺万峰, 等. 浅谈热分析技术的应用[J]. 江西化工, 2016(5): 33-36.
- [7] GAO J, BAI H, ZHOU X, et al. Observation of strong nano-effect via tuning distributed architecture of graphene oxide in poly (propylene carbonate)[J]. Nanotechnology, 2014, 25(2): 025702.
- [8] 刘晓. 动态热力学分析在高分子材料中的应用[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(7): 84-86.
- [9] 张醒. 动态热力学分析在高分子材料中的运用分析[J]. 中国战略新兴产业, 2017(4): 176-177.
- [10] 杜俊达. 动态热力学分析在高分子材料中的实践运用[J]. 化工管理, 2016(35): 222.
- [11] 尹磊, 冯圣玉, 吴苏友, 赵云鹏. 耐候防腐涂层的动态力学行为研究[J]. 表面技术, 2007, 36(1): 25-27.
- [12] LENDLEIN A, KELCH S. Shape Memory Polymers[J]. Angewandte Chemie, 2002, 41(12): 2034-2057.
- [13] MATHER P T, LUO X, ROUSSEAU I A. Shape memory polymer research[J]. Annual Review of Materials Research, 2009(39): 445-471.
- [14] 李兴灵. 动态热力学在材料研究中的应用[J]. 科技创新导报, 2014(21): 38.
- [15] QI X, YANG G, JING M, et al. Microfibrillated cellulose-reinforced bio-based poly (propylene carbonate) with dual shape memory and self-healing properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(47): 20393-20401.
- [16] YOONESSI M, SHI Y, SCHEIMAN D A, et al. Graphene polyimide nanocomposites; thermal, mechanical, and high-temperature shape memory effects[J]. ACS nano, 2012, 6(9): 7644-7655.
- [17] XIE T. Tunable polymer multi-shape memory effect[J]. Nature, 2010(464): 267.
- [18] JUNG D H, JEONG H M, KIM B K. Organic-inorganic chemical hybrids having shape memory effect[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(17): 3458-3466.
- [19] ZHANG H, ZHAO Y. Polymers with dual light-triggered functions of shape memory and healing using gold nanoparticles[J]. ACS applied materials & interfaces, 2013, 5(24): 13069-13075.

编辑 钟晓

(上接第 11 页)

- [6] CHITRPHIROMSRI P, KUZNETSOV A V. Modeling heat and moisture transport in firefighter protective clothing during flash fire exposure[J]. Heat and Mass Transfer, 2005, 41(3): 206-215.
- [7] GHAZY A, BERGSTROM D J. Numerical simulation of heat transfer in firefighters' protective clothing with multiple air gaps during flash fire exposure[J]. Numerical Heat Transfer, 2012, 61(8): 569-593.
- [8] 彭芳麟. 数学物理方程的MATLAB解法与可视化[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004.
- [9] 卓金武. MATLAB在数学建模中的应用[M]. 2版. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2014.
- [10] FAN J T, WEN X H. Modeling heat and moisture transfer through fibrous insulation with phase change and mobile condensates[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2002, 45(19): 4045-4055.
- [11] 杨璨, 张皋鹏. 阻燃防护服的功能性与舒适性[J]. 轻工科技, 2012, 28(6): 101-102.

编辑 张俊