

动态热机械分析性能检测高分子材料表观温度滞后的成因分析

刘嘉成, 水晓雪, 刘 蔓, 李亚飞

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315000)

摘要: 动态热机械分析仪(DMA)是一种用于检测材料模量变化及玻璃化转变温度(T_g)等性能的仪器, 而 DMA 在加热过程中普遍存在热效应的表观滞后, 即数显温度高于样品实际温度, 这是由于炉体加热样品到达目标温度的差异引起的, 取决于样品本征的热扩散特性, 热扩散系数越高, 表观温度滞后误差越小. 以材料的储能模量和 T_g 作为参考值, 从样品的热扩散系数、尺寸、温度程序等因素入手, 研究高分子材料的表观温度滞后现象. 研究表明, 低热扩散系数的高分子材料产生的表观热信号滞后随着材料本身的热扩散系数增大而减小. 当热扩散系数较小时, 特征温度(如 T_g)的实测值与真实值差距较大, 其温度差值可以通过对照恒温下的储能模重与升温下同一储能模重下的温度差值估算. 在测试时, 应在兼顾测试效率的前提下, 采用较低的升温速率可缩小差距. 另外, 在一定的厚度范围内, 厚度的增加对 T_g 测试结果基本无影响.

关键词: 动态热机械分析; 温度滞后; 储能模量; 玻璃化转变温度

中图分类号: O658.6⁺3

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2025)04-0228-07

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2025.04.003

CSTR: 32263.14.j.1006-3757.2025.04.003

Analysis of Causes for Apparent Temperature Hysteresis of Polymer Materials in Dynamic Thermomechanical Analysis

LIU Jiacheng, SHUI Xiaoxue, LIU Man, LI Yafei

(Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences,
Ningbo 315000, Zhejiang China)

Abstract: Dynamic thermomechanical analyzer (DMA) is an instrument used to detect changes in material modulus and glass transition temperature (T_g). However, DMA commonly exhibits thermal hysteresis during heating, where the displayed temperature is higher than the actual temperature of the sample. This is because the rate at which the furnace heats the sample to the target temperature is determined by the intrinsic thermal diffusion of the sample. The higher the thermal diffusivity coefficient, the smaller the apparent temperature hysteresis error. Using the storage modulus and T_g of the material as reference values, the apparent temperature hysteresis phenomenon of polymer materials was investigated with respect to factors such as the thermal diffusivity, size, and temperature program of the sample. The result showed that the hysteresis of the apparent thermal signal generated by polymer materials with low thermal diffusivity decreases as the material thermal diffusivity increases. When the thermal diffusivity is low, there is a significant difference between the measured values of characteristic temperatures (such as T_g) and the true values. The temperature difference can be estimated by comparing the storage modulus at a constant temperature with the temperature difference corresponding to the same storage modulus.

Key words: dynamic thermomechanical analysis; temperature hysteresis; storage modulus; glass transition temperature

高分子材料可作为电子器件封装材料^[1-2]、涂层防护材料、胶黏剂等, 其在使用过程中要求具有低

热应力特性^[3], 否则将会造成器件翘曲、形变或破裂. 热应力的产生是高分子材料在加热成型固化中

收稿日期: 2025-04-15; 修订日期: 2025-06-17

作者简介: 刘嘉成(1995-), 男, 实验师, 从事仪器分析检测行业, E-mail: liujiacheng@nimte.ac.cn

因收缩产生的内部应力,以及器件在冷热循环过程中与其他部件挤压产生的应力. 高分子材料在处于玻璃化转变温度(T_g)以上时,链段可以自由运动,这有助于释放成型过程中产生的内部应力. 然而,材料在 T_g 以上的膨胀速率将会产生突跃^[3],从而产生挤压引力,因此需要平衡两种应力,这使得 T_g 的准确检测^[4]对高分子材料的热应力调控尤为重要.

采用动态热机械分析仪(DMA)对高分子工程固体材料进行 T_g 检测是目前行业的主流方法^[5],其具有灵敏度高、特征温度易判断等优点. 研究人员研究了各种因素对 T_g 测试结果的影响,例如,李健丰等^[6]对比研究了差示扫描量热仪(DSC)和 DMA 测量 T_g 方面的差异,提出针对高度交联体系,采用 DMA 检测更加可靠. 孟祥艳等^[7]研究了振动频率对橡胶材料 T_g 检测的影响,提出频率的增大会使 T_g 向高温方向移动. 狄海燕等^[8]研究了振幅和动/静态力等试验条件对尼龙 6 改性材料损耗因子峰值温度的影响,发现采用匹配的振幅和力能使检测结果更加准确.

目前,关于 DMA 普遍存在的热效应表观滞后现象的研究还较少,该现象由炉体加热样品到达目标温度的时间差异引起,取决于样品本征的导热性能,导热越高,表观滞后误差越小. 滞后误差理论上可通过降低升温速率来减小,但是过低的升温速率将会显著延长检测时间,不仅会导致材料老化,还会降低检测效率. T_g 的表观滞后会影响到材料的实际使用,即实际使用温度低于检测获得的额定温度.

基于高分子材料热扩散能力的差异,本研究探讨了 DMA 测定其 T_g 过程中的表观滞后现象,提出通过样品热扩散系数差异选择最佳升温速率或修正结果温度,是解决高分子材料 T_g 检测表观滞后问题的关键.

1 试验部分

1.1 材料与试剂

无水乙醇(AR, 国药集团化学试剂有限公司); 石墨喷灌(KONTAKT CHEMIE 公司); 聚烯烃弹性体 POE(浙江巨化股份有限公司); 金刚石铝(浙江驰宇空天技术有限公司); 高纯氮气(99.999%, 宁波市江东华宇化工气体经营部).

1.2 仪器与设备

LFA467 激光热导仪(德国耐驰公司); DMA 850 动态热机械分析仪(美国 TA 仪器公司); 千分

尺(上海量具刃具厂); 游标卡尺(美国 Fowler 公司).

1.3 试验方法

热扩散系数测定: 将待测的 POE 和金刚石铝样品切割成 10 mm×10 mm 的小块,用千分尺准确量取样品中心厚度,并采用石墨喷灌对样品进行双面喷涂,待晾干后放入激光热导仪待测.

依据标准 GB/T 22588—2008^[9],在氮气吹扫的环境下,采用软件控制检测器精确定位于样品正上方,确保光源、样品和检测器在垂直方向上同轴,设置合适的激光电压、脉冲宽度,并将样品厚度输入至测试软件,设置测试温度 25 °C 进行激光闪射,待得到稳定的温升信号曲线后正式进行测试.

动态热机械分析. 变温储能模量测试: 设置动态力 0.5 N, 频率 1 Hz, 升温速率分别为 3、5、10 °C/min. 恒温储能模量测试: 设置动态力 0.5 N, 频率 1 Hz, 测试温度 25 °C, 恒温时间需至少保持至储能模量变化量≤5%.

2 结果与讨论

2.1 材料热扩散系数比较

试验分别测试了 POE 与金刚石铝的温升信号曲线,如图 1 所示. 通过软件拟合计算出各自的半升温时间,并通过公式(1)得出其在常温下的热扩散系数分别为 0.115 mm²/s 和 168 mm²/s,如表 1 所列. 由此可知,POE 样品内部的热传导速率远低于金刚石铝样品,即热平衡所需的时间更长. 因此,在后续的变温试验中,POE 样品与环境温度达到一致的速度预计会更慢,即会出现明显的热信号滞后现象.

$$\alpha = \frac{0.1388 \times L^2}{t_{1/2}} \quad (1)$$

其中, α : 热扩散系数, mm²/s; L : 样品厚度, mm; $t_{1/2}$: 半升温时间, s.

2.2 热扩散系数对表观温度滞后的影响

在一定的温度范围内,材料的储能模量通常会随温度的升高而下降^[10],金刚石铝样品在恒定温度下储能模量的变化幅度不大,如图 2(a)红色曲线所示. 而 POE 样品的储能模量随检测时间的增加呈现先上升后趋于稳定的趋势,如图 2(b)红色曲线所示,这并非样品自身反应所致,而是由于样品自身的温度变化无法实时跟随炉体控制的温度变化,样品的温度存在时间上的滞后,而此滞后又与样品自身的热扩散系数相关. 在准备阶段,样品从室温降至 -60 °C,储能模量随温度下降而升高,待炉体温度恒

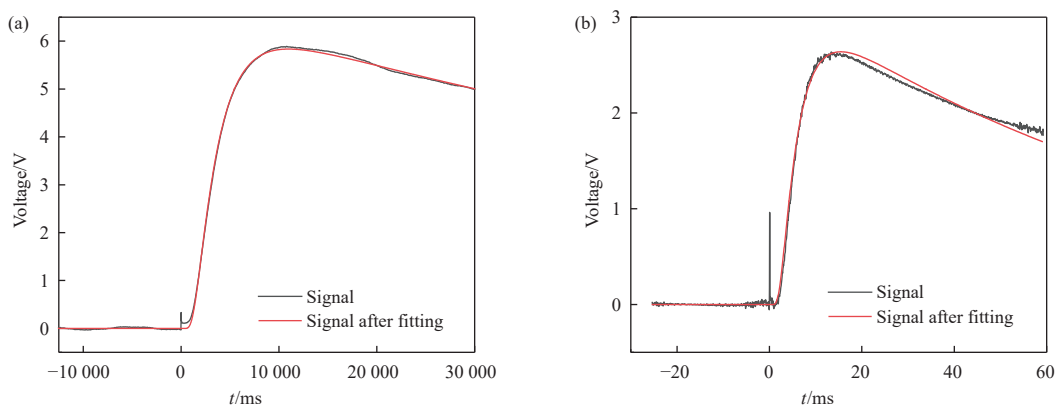


图 1 (a) POE 和 (b) 金刚石铝样品升温信号曲线

Fig. 1 Temperature rise signal curves of (a) POE and (b) diamond aluminum samples

表 1 POE 与金刚石铝样品热扩散系数

Table 1 Thermal diffusivity of POE and diamond aluminum samples

样品名称	测试温度/°C	热扩散系数/(mm ² /s)
POE	25	0.115
金刚石铝	25	168

定并开始记录数据时,样品的温度仍继续降低,因此储能模量仍继续升高,直至样品温度与环境温度一致时才趋于稳定,如图 2(b)红色曲线所示.以测量终点对应的储能模量(2 854 MPa)作为参考,测试时间 825 s 时,POE 的储能模量达到终止点对应值的 95%,即趋于稳定.而金刚石铝样品热扩散系数相对较高,样品自身温度能够紧随炉体环境温度,

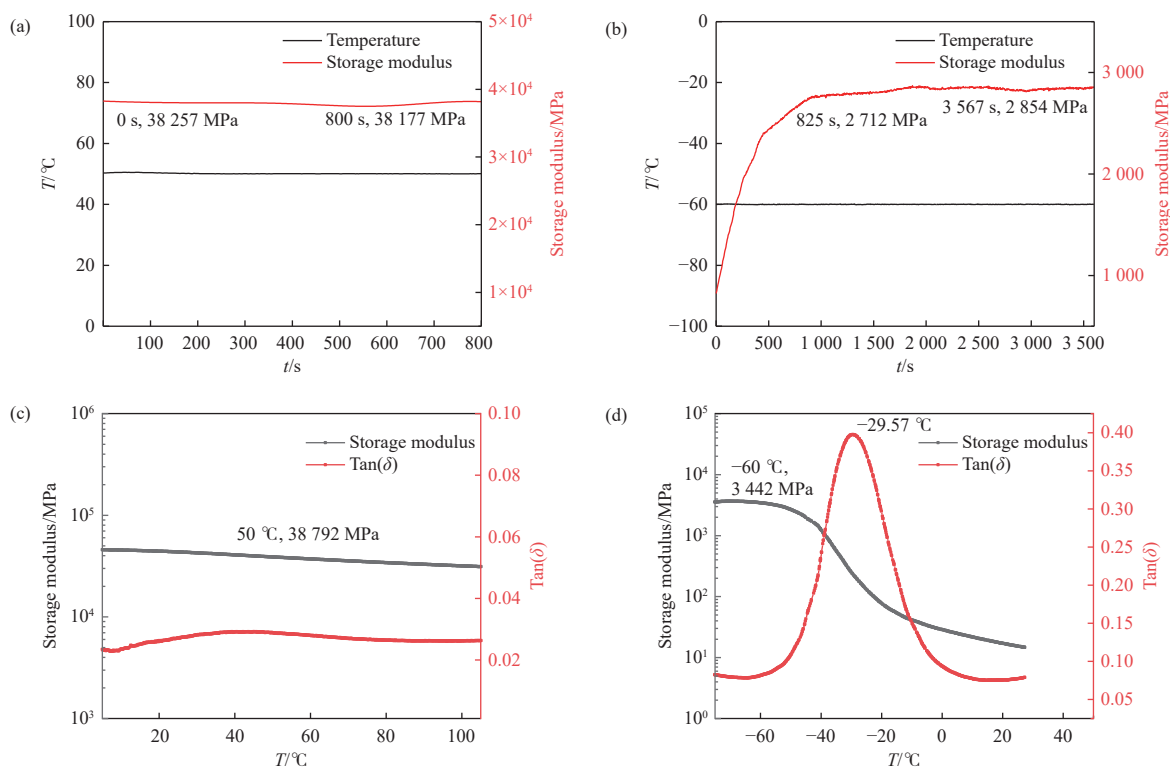


图 2 (a) 金刚石铝和 (b) POE 样品恒定温度下的储能模量, (c) 金刚石铝和 (d) POE 样品升温条件下(3 K/min) 储能模量的变化情况

Fig. 2 Storage modulus of (a) diamond aluminum and (b) POE at constant temperature, changes in storage modulus of (c) diamond aluminum and (d) POE under heating condition (3 K/min)

因此其在恒温时间内的储能模量基本维持恒定。

此外,在图2(c)~(d)的升温条件下,分别对比POE和金刚石铝样品对应温度下的储能模量,发现金刚石铝样品无论是升温或恒温测试,在同一个温度点下储能模量基本不变,如图2(c)黑色曲线所示。而POE样品相较恒温下增长了21%,如图2(d)黑色曲线所示。这是因为POE样品热扩散系数较低,导致样品内部达到热平衡所需时间长。在升温过程中,当表观显示温度达到 -60°C 时,样品实际温度仍低于该值,即存在滞后现象,而通过对比这两种

材料可知,材料的热扩散系数越高,存在的滞后越小。这说明低热扩散系数的高分子材料在DMA升温测试过程中,其曲线上的储能模量并非该样品在恒定温度下的储能模量。

2.3 升温速率对表观温度滞后的影响

通常测试人员根据经验设置DMA测试的升温速率^[11-12]或采用国家标准的建议值,如标准GB/T 40396—2021^[13]中建议聚合物基复合材料的升温速率为 5 K/min ,然而,关于该升温速率是否会影响检测结果的讨论还较少。由图3(a)、(c)、(e)可知,升

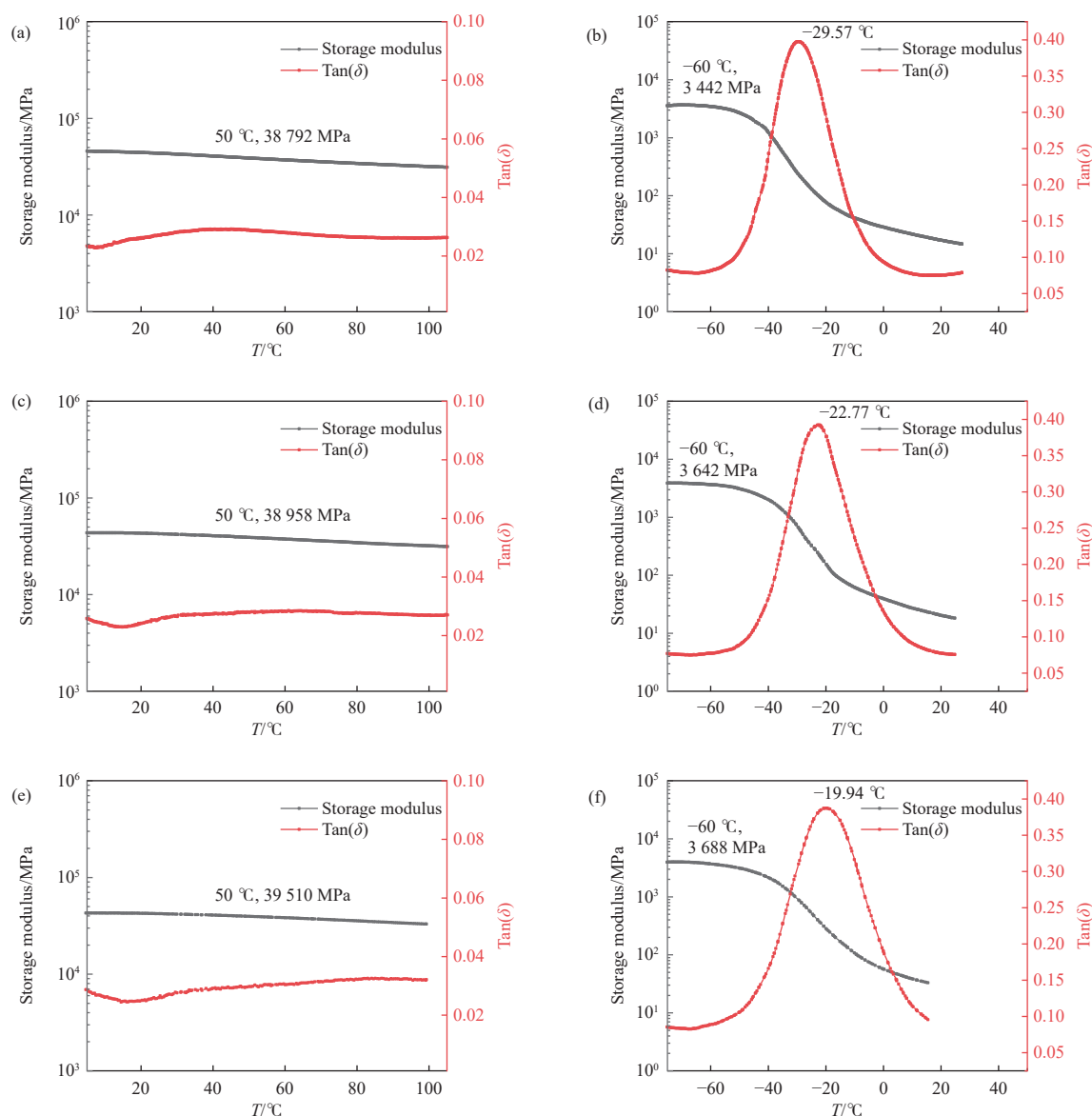


图3 金刚石铝样品在(a) 3 K/min 、(c) 5 K/min 、(e) 10 K/min 以及 POE 样品在(b) 3 K/min 、(d) 5 K/min 、(f) 10 K/min 下的 DMA 测试曲线

Fig. 3 DMA test curves of diamond aluminum at (a) 3 K/min , (c) 5 K/min , and (e) 10 K/min , as well as POE at (b) 3 K/min , (d) 5 K/min , and (f) 10 K/min

温速率的变化对热扩散系数较高的金刚石铝样品产生的影响较小,储能模量的变化量均小于 5%,而对 POE 样品的影响较大,为方便对照,将图 3(b)、(d)、(f)中的重要结果汇总于表 2.由表 2 可知,随着升温速率的增加,样品的实际温度与仪器数显记录的表观样品温度之间的差距逐渐增大,这导致-60℃下测得的储能模量值逐渐变大.以图 2(b)中 POE 在-60℃下恒温 3 567 s 后稳定的储能模量(2 854 MPa)作为参考值,发现升温速率与温度滞后差值呈正相关,具体表现:当升温速率为 3 K/min 与 5 K/min 时,测试结果差距显著,而当升温速率高于 5 K/min 时,结果变化不大.通常高导热材料与环境的温差越大,材料自身的升温速率相应也会越快,而高分子样品由于热扩散速率较低,虽然样品实际温度与环境温度差值较大,但其热量传递受限.因此,相较于 3 K/min 与 5 K/min 的升温速率,5 K/min 与 10 K/min 的升温速率对结果差值的影响更小.

此外,研究人员常用样品 DMA 测试曲线中损耗因子的峰值温度^[14-15]作为材料的 T_g ,该值与升温速率的关系也与储能模量的滞后差值温度变化类似.

表 2 POE 样品在不同升温速率下对应点储能模量与特征温度变化情况

Table 2 Changes in corresponding point of storage modulus and characteristic temperature of POE under different heating rates

样品名称	升温速率/(K/min)	-60℃下储能模量/MPa	2 854 MPa 下对应温度/℃	损耗因子峰值温度/℃
POE	3	3 442	-51	-30
	5	3 642	-47	-23
	10	3 688	-47	-20

2.4 样品厚度对表观温度滞后的影响

样品的体积大小可能会影响样品内部传热的速率,因此控制样品的有效长度和宽度一定,检测程序和参数一致,改变样品的厚度,考察其对 T_g 检测结果的影响,图 4(a)~(d)中样品的厚度分别为 1.6、3.2、4.3 和 6.2 mm.

由图 4(a)~(b)可知,当厚度 ≤ 3.2 mm 时,样品测试曲线及 T_g 变化不大,这说明在一定范围内,样品厚度对样品传热速率影响不大;而当样品厚度 ≥ 4.3 mm

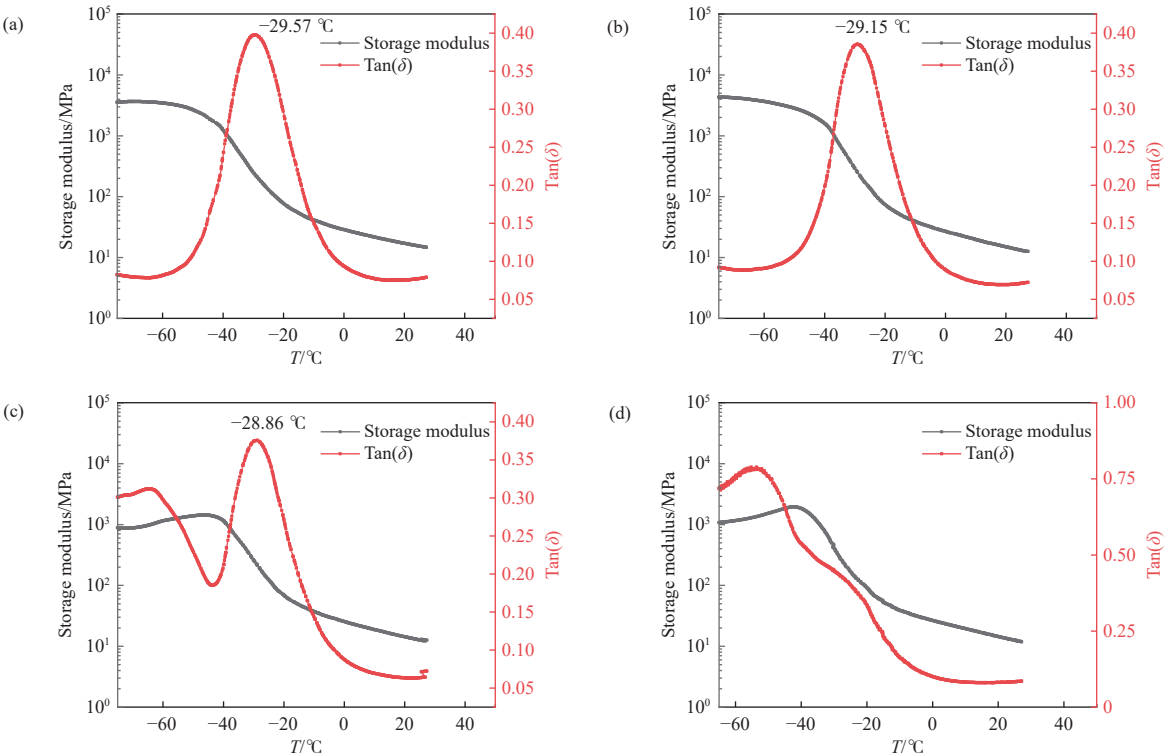


图 4 不同厚度 POE 样品的 DMA 测试曲线
(a) 1.6 mm, (b) 3.2 mm, (c) 4.3 mm, (d) 6.2 mm
Fig. 4 DMA test curves of POE with different thicknesses

时,样品的储能模量测试曲线在初始段开始异常上升,且损耗因子曲线变形失真,甚至在样品 T_g 附近未见明显峰值[图4(c)~(d)].这种异常变化与传热速率无关,而是源于样品自身的刚度增加.随着样品厚度增加,刚度也逐渐上升,低温下样品处于玻璃态,仪器施加至样品上的力不足以使样品形变或超出仪器测量范围,因此曲线异常.而随着温度的升高,样品从玻璃态转变为高弹态,其刚度大幅下降恰好能落在仪器的测试范围内,故 T_g 之后的后半段曲线恢复正常.

3 结论

(1)在 DMA 检测过程中,低热扩散系数的高分子材料在测试曲线上的储能模量并非该样品恒定温度下的储能模量,且其产生的表观热信号滞后随着材料本身的热扩散系数增大而减小.热扩散系数较小时, T_g 等特征温度的实测值与真实值会有较大差距,其温度差值可以通过对照恒温下的储能模量与升温下同一储能模量下的温度差值估算.

(2)对于热扩散系数较小的高分子样品,在 DMA 测试 T_g 的过程中,在兼顾仪器测试效率的前提下,采用较低的升温速率能够缩小实测值与真实值之间的差距.

(3)在一定厚度范围内,样品厚度的增加对样品的 T_g 测试结果基本无影响,但是样品厚度上限需要考虑仪器的刚度要求范围,样品厚度过大往往会使样品的刚度超限,从而得到错误的测试曲线.

参考文献:

- [1] 郑敏敏,孙岳,陈婷婷,等. DMA 测量环氧树脂灌封材料线膨胀系数的研究[J]. 绝缘材料, 2021, 54(9): 92-96. [ZHENG Minmin, SUN Yue, CHEN Tingting, et al. Linear expansion coefficient of epoxy resin potting materials measured by DMA[J]. Insulating Materials, 2021, 54(9): 92-96.]
- [2] Lee Sanchez W A, Li J W, Chiu H T, et al. Highly thermally conductive epoxy composites with AlN/BN hybrid filler as underfill encapsulation material for electronic packaging[J]. *Polymers*, 2022, 14(14): 2950.
- [3] 王畅鸥,翟磊,高梦岩,等. 聚酰亚胺薄膜材料的热膨胀行为研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2022, 52(3): 437-451. [WANG Chang'ou, ZHAI Lei, GAO Mengyan, et al. Research progress in thermal expansion behavior of polyimide films[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2022, 52(3): 437-451.]
- [4] 张颖,汪燕,徐旗,等. 不同牌号低玻璃化转变温度溶聚丁苯橡胶在轿车轮胎胎面胶中的应用性能对比[J]. 橡胶科技, 2024, 22(12): 686-689. [ZHANG Ying, WANG Yan, XU Qi, et al. Application performance comparison of different low glass transition temperature solution polymerized styrene butadiene rubber in tread compound of passenger car tire[J]. *Rubber Science and Technology*, 2024, 22(12): 686-689.]
- [5] 赵康,陶强,吴雄杰,等. 环氧树脂玻璃化转变温度的3种测定方法比较[J]. 上海塑料, 2023, 51(6): 44-49. [ZHAO Kang, TAO Qiang, WU Xiongjie, et al. Comparison of three measurement for the glass transition temperature of epoxy resin[J]. *Shanghai Plastics*, 2023, 51(6): 44-49.]
- [6] 李健丰,徐亚娟. 测试方法对聚合物玻璃化温度的影响[J]. 塑料科技, 2009, 37(2): 65-67. [LI Jianfeng, XU Yajuan. The effects of different measurement methods on the glass transition temperature of polymer[J]. *Plastics Science and Technology*, 2009, 37(2): 65-67.]
- [7] 孟祥艳,魏莉萍,刘运传,等. 测试参数对橡胶阻尼材料动态热机械分析结果的影响[J]. 理化检验(物理分册), 2013, 49(4): 241-243. [MENG Xiangyan, WEI Liping, LIU Yunchuan, et al. Effects of testing parameters on dynamic mechanical analysis results of damping rubbers[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part A: Physical Testing)*, 2013, 49(4): 241-243.]
- [8] 狄海燕,吴世臻,杨中兴,等. 各种因素对动态热机械分析结果的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(4): 188-191. [DI Haiyan, WU Shizhen, YANG Zhongxing, et al. Analysis of factors influencing the result of dynamic mechanical analysis[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2007, 23(4): 188-191.]
- [9] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 闪光法测量热扩散系数或导热系数: GB/T 22588—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination of thermal diffusivity or thermal conductivity by the flash method: GB/T 22588—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009.]

- [10] 柴涛. 改性氧化石墨烯对环氧树脂固化行为及宏观性能的影响 [J]. 塑料科技, 2025, 53(3): 18-23. [CHAI Tao. Effect of modified graphene oxide on curing behavior and macroscopic properties of epoxy resin[J]. *Plastics Science and Technology*, 2025, 53(3): 18-23.]
- [11] 党海春, 伍伟玲, 吕嘉敏, 等. 高强度星型水性聚氨酯胶膜的制备及性能研究 [J]. 化工新型材料, 2022, 50(1): 108-112. [DANG Haichun, WU Weiling, LÜ Jiamin, et al. Preparation and property of star-shaped waterborne polyurethane film with high tensile strength[J]. *New Chemical Materials*, 2022, 50(1): 108-112.]
- [12] 王玉合, 王晓龙, 司虎, 等. PA66/PET 复合帘子线的性能对比研究 [J]. 合成技术及应用, 2024, 39(4): 42-45. [WANG Yuhe, WANG Xiaolong, SI Hu, et al. Comparative study on the performance of PA66/PET composite cord[J]. *Synthetic Technology & Application*, 2024, 39(4): 42-45.]
- [13] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. 聚合物基复合材料玻璃化转变温度试验方法 动态力学分析法(DMA): GB/T 40396—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [14] 曹亚奇, 胡素佩, 孙俪文, 等. 铌改性医用温敏性聚乳酸基聚氨酯弹性体 [J]. 工程塑料应用, 2024, 52(8): 64-71. [CAO Yaqi, HU Supei, SUN Liwen, et al. Niobium modified medical temperature-sensitive polylactic acid based polyurethane elastomer[J]. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(8): 64-71.]
- [15] 冯浩洋, 胡靖媛, 陈青, 等. 生物基胺固化的可降解、可再加工环氧树脂的合成及性能 [J]. 精细化工, 2022, 39(12): 2577-2584. [FENG Haoyang, HU Jingyuan, CHEN Qing, et al. Synthesis and properties of degradable and recycled bio-based amine cured epoxy resin[J]. *Fine Chemicals*, 2022, 39(12): 2577-2584.]