聚碳酸酯微孔塑料的动态力学热分析

卢子兴 张 慧

(北京航空航天大学 航空科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 通过对聚碳酸酯微孔塑料进行动态力学热分析,得到了不同密度微孔塑料动态力学性能的温度图谱和频率图谱,研究了储能模量和损耗因子与温度、频率及密度之间的变化规律和玻璃化转变温度与密度之间的关系. 结果表明:在高频或低温时,随着温度的升高,微孔塑料储能模量降低,损耗因子增加;当温度高于材料的玻璃化转变温度或者频率较低时,随着频率的降低和温度的升高,储能模量和损耗因子都急剧地降低;聚碳酸酯微孔塑料的玻璃化转变温度 T_g 在 175°C 左右,次级转变在 70 ~ 100℃之间,结果与密度几乎无关.

关 键 词: 微孔塑料; 动态性能; 粘弹性; 储能模量; 损耗因子

中图分类号: TB 301; O 341

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2006)09-1109-04

Thermal analysis for dynamic behavior of microcellular polycarbonate

Lu Zixing Zhang Hui

(School of Aeronautic Science and Technology, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: The dynamic behavior of microcellular polycarbonate for different densities at different temperatures and frequencies was investigated by means of dynamic mechanical thermal analysis. The relations of storage modulus and loss factor with temperature, frequency and density were discussed at the same time. Furthermore, the relation of glass transition temperature of microcellular polycarbonate with density was also discussed. The results show that when the microcellular polycarbonate is at high frequency or low temperature, the storage modulus is decreased and the loss factor is increased with increasing temperature. Meanwhile, when the temperature is higher than the glass transition temperature of microcellular polycarbonate or the frequency is very low, the storage modulus and the loss factor are decreased significantly with increasing temperature or decreasing frequency . In addition, the experimental results also show that the glass transition temperature of microcellular polycarbonate is about 175℃ and the secondary transition temperature of microcellular polycarbonate is in the range of 70 ~ 100℃, which almost have nothing to do with density.

Key words: microcellular plastics; dynamic behavior; visco-elasticity; storage modulus; loss factor

微孔塑料是一种新型的发泡材料,具有独特的力学性能,如较高的冲击强度、断裂韧性、疲劳寿命等[1]. 因微孔塑料在使用过程中不可避免地承受周期性载荷以及温度环境的共同作用,而且材料密度和发泡工艺都会对其动态性能产生影响,所以,在工业产品的力学设计中,研究这些因素对微孔塑料动态粘弹性力学行为的影响具有重要意义. 然而,国内外对微孔塑料动态力学行为和粘弹性特性的研究还比较少见,主要工作有:Shimbo 等[2]研究了具有各种胞体形貌和结晶度的微孔塑料的储能模量,发现微孔塑料的粘弹性行为与基体材料明显不同. 而 Jae 和 Sung[3]则利用动态力学分析方法对微孔塑料的玻璃化转变温度进行了研究. 为弥补国内对微孔塑料的力学性

收稿日期: 2005-12-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10572013); NSAF 联合基金资助项目(10276004); 北京市教育委员会共建项目建设计划资助项目(XK100060522)

作者简介: 卢子兴(1960-),男,河北枣强人,教授,luzixing@263.net.

能研究的不足,本文对聚碳酸酯(PC)微孔塑料进行了动态力学热分析,给出了不同密度微孔塑料动态力学性能的温度图谱和频率图谱,研究了储能模量、损耗模量以及损耗因子与温度、频率及密度之间的变化规律和玻璃化转变温度与密度之间的关系.

1 实验描述

采用气体过饱和技术[1]制备了 4 种密度的 PC 微孔塑料板,即 0.276 g/cm^3,0.364 g/cm^3,0.416 g/cm^{3}和 0.544 g/cm^3,本文图中分别用数字 1,2,3 和 4 表示这 4 种密度的材料. 将微孔塑料板加工成尺寸为 25 mm×8 mm×2 mm 的长方形片状试样. 动态力学热分析测试分两组进行. 第一组测试条件为:温度从室温(20℃)连续升温到 180℃左右,对试件施加频率为 1 Hz 的远小于微孔塑料屈服应变的动态应变载荷(振幅 $\varepsilon<0.1\%$). 当温度高于材料的玻璃化转变温度,试件变软后结束实验,由此可获得不同密度微孔塑料的动态力学热分析的温度图谱. 第二组测试条件为:所加动态应变载荷的幅值大小不变,温度也保持不变(室温),但频率从 0.1 Hz 到 50 Hz 连续变化,由此可以得到不同密度微孔塑料的动态力学热分析的频率图谱. 实验中加载采用悬臂梁弯曲模式,全部实验在北航材料学院动态力学热分析仪(DMTA Ⅳ)上进行.

2 实验原理

动态力学热分析的主要力学参数有复模量、储能模量、损耗模量和损耗因子,其中只有两个独立参数. 复模量、储能模量和损耗模量都可以称为动态模量. 如果对 PC 微孔塑料试件施加随时间按简谐函数变化的应变,则用复数可表示为

$$\varepsilon(t)=\varepsilon_0 e^{i\omega t}=\varepsilon_0(\cos\omega t+i\sin\omega t) \quad (1)$$

其中,ω 为频率;ε_0 为振幅,在实验中,保持振幅 $\varepsilon_0=0.04\%$ 不变. 在稳态谐振条件下,微孔塑料的应力响应为

$$\sigma(t)=E(i\omega)\varepsilon(t) \quad (2)$$

其中,$E(i\omega)=E'(\omega)+iE''(\omega)$ 为材料的复模量;E' 为储能模量,反映材料形变时的回弹能力;E'' 为材料的损耗模量,反映材料形变时以热能方式耗散机械能的能力,即所谓的阻尼项. 另一个很常用的参数是损耗因子,损耗因子 $\tan\delta$ 的定义为

$$\tan\delta=E''/E' \quad (3)$$

其中 δ 称为损耗角,是应变旋转矢量滞后于应力旋转矢量的位相差. 由动态力学热分析可以方便地测量材料的损耗因子. 通常,材料的 $\tan\delta$ 越大,阻尼也越大,材料的阻尼本领就越强.

3 实验结果和分析

下面从动态力学热分析(DMTA)曲线、玻璃化转变温度、储能模量、损耗因子等几个方面对不同密度的 PC 微孔塑料的动态力学性能进行分析.

3.1 DMTA 曲线

利用动态力学热分析仪可以直接绘制微孔塑料 DMTA 曲线. 图 1 和图 2 分别给出了密度为 0.364 g/cm^{3}的 PC 微孔塑料的温度图谱和频率图谱,即储能模量 E'、损耗模量 E''和损耗因子 $\tan\delta$ 对温度 T 和频率 ω 的依赖关系. 将图 1 中的曲线与文献[4]中的实体 PC 的温度图谱相比,可以发现,二者形状很相似,但微孔塑料的曲线更平缓些. 由图 1 和图 2 的比较可知,PC 微孔塑料在温度降低和频率升高时可呈现出类似的力学性能,这是因为同一个力学松弛现象可以通过较低的温度和较长的作用时间来表现,也可以通过较高的温度和较短的时间来表现,即所谓的时温等效性,这是聚合物粘弹性的一个基本特征.

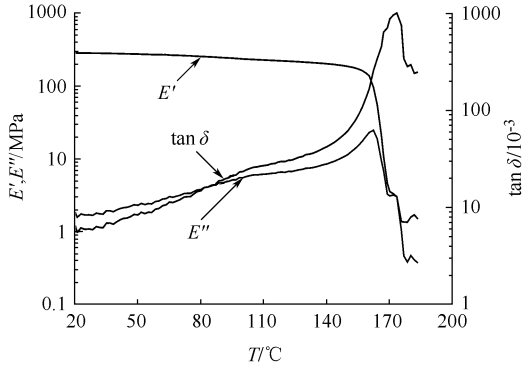

图 1 微孔塑料的温度谱

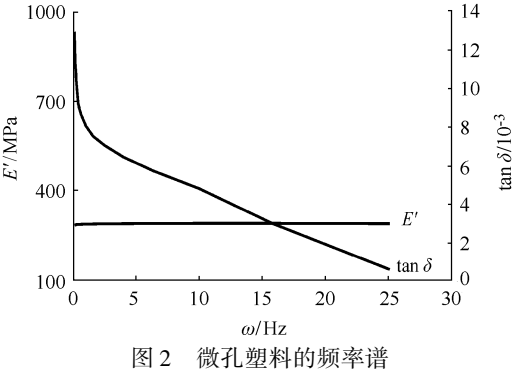

图 2 微孔塑料的频率谱

3.2 玻璃化转变温度

聚合物的玻璃化转变是指非晶态聚合物从玻璃态到高弹态的转变,这一转变区的温度范围为

5 ~ 20℃,该区域的特征温度即为玻璃化转变温度 T_g. 当实验温度接近 T_g 时,高聚物的强度、模量会急剧下降,因此,T_g 代表聚合物的最高使用温度,是材料的耐热性指标. 在玻璃化转变区内,聚合物的模量一般下降 3 个数量级左右. 玻璃化转变温度可以通过储能模量、损耗模量或损耗因子的测量来确定,文中将损耗因子的峰值所对应的温度定义为材料的 T_g. 图 3 给出了 4 种密度微孔塑料的 T_g,可见,PC 微孔塑料的 T_g 大约在 175℃ 左右,它随密度的增加略有下降,但并不明显. 此外,在玻璃态下,高聚物中的大尺寸分子不具有活动性,而小分子链(段)的局部运动在比 T_g 低得多的温度下仍会继续发生,由此引起低温松弛和次级转变. 在实验中发现,PC 微孔塑料在 70 ~ 100℃之间,存在一个次级转变,它不随密度的变化而改变. 由于 PC 塑料的 T_g[4] 也在 170℃左右,在 70 ~ 100℃之间也存在次级转变,这与微孔塑料的情况相差不多,所以在材料中引入气孔基本上不改变材料的 T_g.

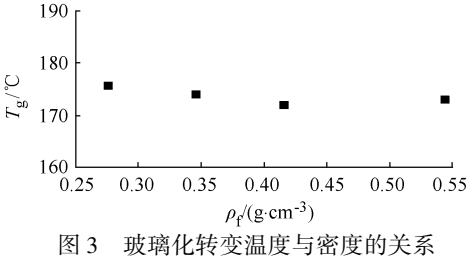

图 3　玻璃化转变温度与密度的关系

3.3　储能模量

图 4 和图 5 中分别给出了 4 种密度 PC 微孔塑料的储能模量与温度和频率的关系. 可见,当温度小于 T_g 时,微孔塑料处于玻璃态,在对数坐标下,E'随温度的升高而缓慢降低,近似呈线性规律变化,但改变量不大. 当温度达到或高于 T_g 时,储能模量的值随温度的升高而急剧降低,此时与密度的关系并不十分明显. 由于实验的频率较高,所以材料基本上处于玻璃态. 由实验数据的分析可知,当频率小于 1 Hz 时,微孔塑料的储能模量随

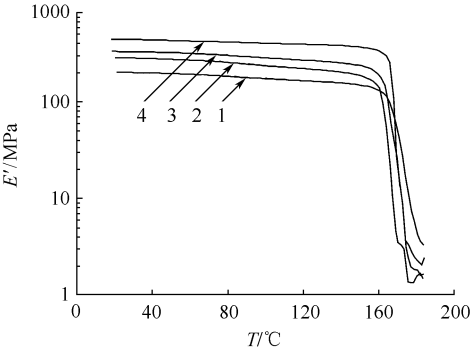

图 4　储能模量的温度谱

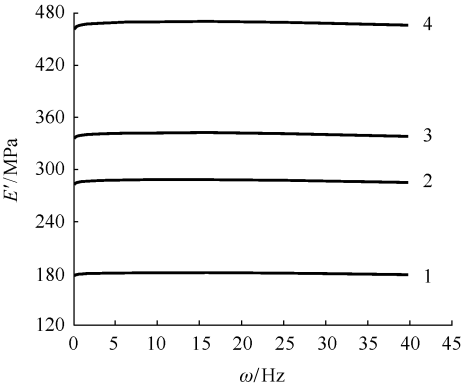

图 5　储能模量的频率谱

着频率的增加而增加,但幅度不大;而当频率超过 1 Hz 后,随着频率的提高,储能模量几乎不变,可以视为常数(见图 5). 另外,从这两个图还可以看出,在玻璃态条件下,不论是温度图谱还是频率图谱均显示出,随密度的增加微孔塑料的储能模量都有明显的增加. 在温度较低(T<70℃,即在次级转变以前)和频率大于 1 Hz 的范围内,微孔塑料的储能模量变化很小(<5%),因此,可以假设在此条件下材料的储能模量仅为密度的函数,与频率和温度无关. 这样,可以用 25℃ 和 1 Hz 对应的储能模量来代替图中变化的储能模量,然后对其与密度的关系进行数值拟合. 通常在玻璃态下,材料的储能模量可近似地反映材料的弹性模量,根据文献[1]所给出的 PC 微孔塑料相对密度和相对模量之间的经验关系可知,用幂律公式对 PC 微孔塑料相对储能模量与相对密度的关系进行拟合较为合适,即

$$\frac{E_f}{E_s} = \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^n \tag{4}$$

其中,E 表示材料的弹性模量;ρ 表示材料的密度;下标 f 表示微孔塑料;下标 s 表示基体;n 为拟合参数. 按照文献[5]可取基体的弹性模量为 1.166 GPa,密度为 1.2 g/cm^3,这样拟合后得到 n = 1.18.

3.4　损耗因子

图 6 和图 7 分别给出了损耗因子随温度和频率的变化规律. 从图 6 的曲线看出,微孔塑料在玻璃态下,损耗因子随温度的升高而缓慢增加. 当温度升高到 T_g 附近时,损耗因子急剧增加;在温度达到 T_g 时,损耗因子达到峰值;而当温度高于微孔塑料的 T_g 后,材料进入高弹态,损耗因子急剧降低. 由图 7 的曲线可以看出,随着频率增加,损耗因子不断减小. 在频率较低的部分,即小于 1 Hz 时,损耗因子降低得很快;当频率大于 1 Hz 时,损耗因子近似为频率的线性函数. 此外,由这两个图

还可以看出,在实验的温度和频率范围内,损耗因子基本上不随密度的变化而改变. 同时可见,温度图谱中损耗因子的峰值也与密度无明显的关系. 上述实验结果与文献[3]给出的 $\tan\delta_s = \tan\delta$ 相一致. 其中,δ 为微孔塑料的损耗角,δ_s 为基体的损耗角. 因此,气孔的引入基本上不改变材料的损耗因子. 同时,考虑到玻璃态下微孔塑料的损耗因子随温度的变化不大,当频率大于 1 Hz 时,其损耗因子可认为仅是频率的函数. 这里采用线性函数对玻璃态下的损耗因子与频率的关系进行了数值拟合,即

$$\tan\delta = A\omega + B \tag{5}$$

其中,ω 为频率;A,B 为拟合参数. 由实验数据拟合后得到:$A = -0.000\,284$;$B = 0.007\,87$.

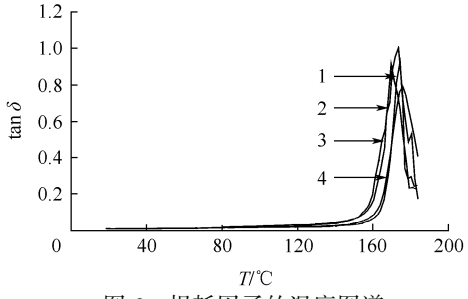

图 6 损耗因子的温度图谱

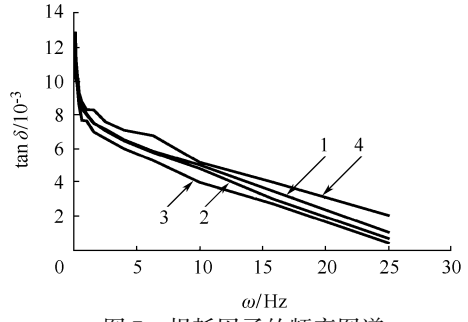

图 7 损耗因子的频率图谱

4 结 论

通过对聚碳酸酯微孔塑料进行动态力学热分析实验,得到如下主要结论:

1) 当微孔塑料在高频或低温时,随着温度的升高,储能模量降低,而损耗因子增加,但是变化量都很小;其中储能模量与密度间近似满足幂律关系,而损耗因子则与密度的关系不大. 但频率的降低使得储能模量减小,而损耗因子却增加;其中储能模量变化不大,损耗因子与频率间近似地呈线性关系,但与密度几乎无关.

2) 当温度高于材料的 T_g 或者频率较低时,随着频率的降低和温度的升高,储能模量、损耗因子都急剧地减小.

致谢 作者感谢丹麦奥尔堡大学机械工程系 R. Pyrz 教授对本文工作的支持,也感谢 C. Lawrence 博士在材料制备工作中提供的帮助.

参考文献 (References)

[1] 卢子兴. 微孔泡沫塑料力学行为的研究综述[J]. 力学进展, 2002,32(3):365-378
Lu Zixing. A review of studies on the mechanical behavior of microcellular plastics[J]. Advances in Mechanics, 2002, 32(3): 365-378(in Chinese)

[2] Shimbo M, Baldwin D F, Suh N P. The viscoelastic behavior of microcellular plastics with varying cell size[J]. Polym Eng Sci, 1995:35(17):1387-1393

[3] Jae D Y, Sung W C. Change of glass transition temperature of polymers containing gas[J]. Polymer Testing, 2001(20): 287-293

[4] 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
Guo Meili. Thermal analysis for dynamic behavior of polymer and composites[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002 (in Chinese)

[5] 卢子兴, 张慧. 聚碳酸酯微孔塑料的拉伸力学性能及本构关系[M]. 北京航空航天大学学报, 2004,30(3):202-205
Lu Zixing, Zhang Hui. Tensile mechanical properties and constitutive relation of microcellular polycarbonate[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2004,30(3): 202-205(in Chinese)

(责任编辑:彭 徽)