

聚合物材料 的动态力学 分析

T. 穆腊亚马 著
湛福特 译 王源身 校



轻工业出版社

聚合物材料的动态力学分析

T. 穆腊亚马 著

谌福特 译

王源身 校

轻工业出版社

Materials Science Monographs 1
Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material

TAKAYUKI MURAYAMA

Elsevier Scientific Publishing Company

1978

Printed in The Netherlands

聚合物材料的动态力学分析

穆腊亚马著

雷振宇译

王源身校

轻工业出版社出版

(北京广安门内大街25号)

张家口地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

850×1168毫米¹/₃₂印张: 7²⁰/₃₂ 字数: 188千字

1988年7月 第一版第一次印刷

印数: 1—2,000 定价: 6.25元

ISBN7—5019—0137—6/TK·001

内 容 提 要

本书详细介绍了聚合物动态力学分析的原理、动态力学数据的分析方法，以及这些数据在结构性能关系分析和各种工业问题中的应用。

本书特别注意理论联系实际，既适合从事聚合物科研和生产的科技人员阅读，也可供大专院校有关专业师生参考。

译 者 的 话

本书根据 T. 穆腊亚马所著《聚合物材料的动态力学分析》(Dynamic Mechanical Analysis Of Polymeric Materials) 一书 (1978年版) 译出。

书中详细介绍了聚合物动态力学分析原理、动态力学数据的分析方法和解释, 以及这些数据在结构-性质关系分析和各种工业问题中的应用。

本书特别注意理论联系实际, 引用了大量文献资料, 详细讨论了许多在类似书籍中未曾涉及到的实际问题, 特别在如何将聚合物动态力学基本原理应用于实际工作方面有较多的介绍。译者曾在为南京大学81、82、83级研究生讲授“聚合物力学概论”的课程中采用了这本书的部分内容, 效果颇好。希望本书的出版能给读者增加一些有关聚合物力学性能方面的实际知识。

本书可供从事聚合物科研和生产的人员参考, 也可供大专院校有关专业师生研读。

译文由王源身同志校阅。何纪元同志为抄写手稿和绘制图表花费了大量精力, 在此深表谢意。

译 者

一九八四年四月于南京大学

原 著 者 序

近十年来,研究材料动态力学性质的技术有了巨大进步。鉴于实践和科学的需要,这些进步激发了人们解释和应用动态力学数据的兴趣。对这类课题进行的广泛研究已确定了许多结果和原理。写出一本包括聚合物材料动态力学分析整个领域的专著,已是当务之急。

本书以介绍聚合物动态力学分析原理、对评价材料性质用的动态力学数据的鉴定和解释以及这些数据在结构-性能关系和各种工业问题中的应用为宗旨。

第一章总结了动态力学分析的原理和有关概念。第二章讨论了供测量动态力学性质用的专门技术的发展。第三章是在分子水平上的动态力学性质解释,涉及到的结构因素包括分子量、交联、结晶度和结晶形态。这些变量都与聚合物的内部结构有关。然而,还有许多聚合物材料是由一些结构单元组合而成的,例如层压塑料,纤维增强复合材料,轮胎和织物等。对这些结构单元的动态力学分析安排在第四章中讨论。

第五章讨论动态性质与粘弹性之间的实验关系。影响动态力学性质的外部因素包括各种形变方式(剪切、拉伸、弯曲等等)和环境(液体或气体)。在第六和第七章中讨论了这些因素对动态性质的影响。

本书可供化学家、物理学家、聚合物技术专家,以及从事研究和发展的机械和化学工程师作参考资料用。在工业界和政府部门中从事实际工作的人员也会发现本书对他们的工作是有用的。本书还可以作为材料或聚合物科学和工程专业的高年级学生和研究生们的教科书。

著者曾在北卡罗林那州三角花园研究中心的Monsante实验室从事材料动态力学性质的研究工作多年。著者感谢Monsante实验室的领导对于这项研究课题的赞助和将此项工作写成书出版的鼓励。著者愿借此机会向他的许多同事鸣谢。他们在本书写作过程中曾以各种方式给予著者帮助。特别要提到的有：H.N.Friedlander) 博士，A.A.Armstrong 博士，Jr.J.P.Bell博士，F.C.Brenner博士，R.Buchdahl博士，J.H.Dumbleton博士，V.F.Holland博士，J.P.Knudsen博士，E.L.Lawton 博士，D.L.Maclean博士，T.A.Orofino 博士，B.Silverman 博士，P.J.Stevenson博士，M.L.Williams 博士，以及北卡罗林那州立大学的C.F.Zorowski 教授。九州大学高柳教授深思熟虑的评论帮助确定了手稿的最后内容。著者特别感激J.J.Burke 博士，他辛勤地研究了手稿并提供了许多改进的建议。

著者对下列出版者惠允在本书中引用有关材料深表谢意：纽约John Wiley & Sons公司，纽约Marcel Dekker 公司，以及达姆斯塔德 (Darmstadt) D.S.Dietrich Steinkopff Verlag 博士，胶体杂志和聚合物杂志 (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere) 的出版者。

著者还愿意对P.M.Tucker夫人和P.L.Haislip小姐在打字和编制索引方面的帮助表示感谢。

T.Murayama (T.穆腊亚马)

三角花园研究中心

北卡罗林那州1977年12月

目 录

第一章 动态力学行为引论	(1)
一、引言.....	(1)
二、动态力学分析原理.....	(2)
1. 自由振动.....	(3)
2. 共振.....	(3)
3. 波传导.....	(3)
4. 正弦激励和响应.....	(3)
三、应力-应变振荡	(6)
四、时间、温度和频率.....	(10)
1. 玻璃化转变温度 T_g 和熔点 T_m	(10)
2. 时-温叠加原理	(16)
3. 动态响应中的频率和温度.....	(19)
五、聚合物材料的结构.....	(21)
1. 化学组成与聚合.....	(21)
2. 聚合物中分子的排布和形态.....	(26)
参考文献.....	(31)
第二章 测试仪器	(36)
一、引言.....	(36)
二、流变振动仪 (Rheovibron)	(36)
三、扭摆.....	(43)
四、扭辫分析.....	(44)

五、振簧	(46)
六、力谱仪 (Mechanical Spectrometer) ,	
DMA和B & K仪器	(48)
1. 力谱仪	(48)
2. 动态力学分析仪 (DMA)	(51)
3. B & K复数模量仪	(52)
七、声学技术	(54)
参考文献	(56)
第三章 分子解释	(61)
一、引言	(61)
二、主转变和次级转变	(61)
三、分子运动和损耗因子	(64)
四、结晶度和分子取向	(67)
1. 退火温度对PET结晶度及晶体尺寸的影响	(68)
2. 结晶度与动态力学性质之间的关系	(72)
3. 对损耗模量峰 ($E''_{\max}$) 位置改变的解釋	(76)
4. 分子取向对 α 峰位置的影响	(78)
五、分子量和交联	(81)
1. 分子量的影响	(81)
2. 交联的影响	(86)
六、聚合物共混物和共聚物	(89)
参考文献	(93)
第四章 几何结构分析	(99)
一、引言	(99)
二、组合中的界面	(99)
1. 加捻纱线的几何因素	(100)
2. 无纺织物中的组合因素	(108)
三、粘合	(113)
1. 用能量损耗测量作动态粘合测试	(113)

2. 粘合测试的结果	(116)
四、结合表征	(123)
五、复合结构	(133)
六、结构阻尼和声学	(136)
参考文献	(139)
第五章 动态性质与粘弹性	(144)
一、引言	(144)
二、唯像理论的应用	(144)
三、应力松弛、蠕变和动态性质	(145)
1. 尼龙66	(145)
2. 聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)	(153)
四、应力-应变行为	(160)
参考文献	(162)
第六章 动态各向异性行为	(164)
一、引言	(164)
二、拉伸	(165)
三、压缩	(170)
四、扭转和剪切	(172)
五、弯曲	(175)
参考文献	(179)
第七章 在气体和液体介质中的动态性质	(183)
一、引言	(183)
二、在气体中	(183)
三、在液体中	(188)
1. 装置；液体粘度和频率的影响	(188)
2. 溶剂对聚对苯二甲酸乙二酯的影响	(196)
四、湿度的影响	(205)
五、扩散	(207)
1. 聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)	(209)

2. 丙烯腈类纤维.....	(217)
六、生物聚合物	(222)
参考文献	(225)
附录 模量、应力和粘度的换算因子	(231)

第一章 动态力学行为引论

一、引言

聚合物材料，诸如橡胶、塑料、织物纤维、薄膜、泡沫和复合材料等，已日益广泛地应用于工业生产和人们的生活中。在过去的几十年内，这些聚合物材料的生产发展十分迅速。除其它因素外，可以说就是由于聚合物材料具有的多种多样的力学性质，才有这样广泛的应用和迅速的发展。已有许多专著^[1~3]从理论和实验的观点对聚合物的各种力学行为作过讨论。各种力学性质（应力-应变行为、聚合物强度、蠕变和应力松弛）的一般原理以及有用的经验规律，都按照粘弹性的观点建立了起来。作为这些力学性质的一部分，当然也曾讨论过动态力学行为。然而近年来研究材料动态力学性质的技术又有了巨大的进步，从实践和科学的观点上激起了人们解释和应用动态数据的兴趣。因而，对这类课题进行了广泛的研究，并建立了各种各样的结论和原理。

常用动态力学仪器测量的是将材料作为对振动外力响应的形变。由这些测量结果可以确定动态模量、损耗模量、力学阻尼或内摩擦。模量表示材料的劲度，按照实验设备的不同，它可以是剪切、拉伸、或挠曲模量。力学阻尼（内摩擦）给出了在形变过程中以热的形式耗散掉的能量的度量。

聚合物是粘弹性材料，兼有粘性流体和弹性固体的某些特性。弹性材料能够贮存力学能而无能量耗散；相反，处于非流体静力学应力状态下的粘性流体则会耗散能量而无能量贮存。当聚合物材料形变时，一部分能量以位能的形式被贮存，另一部分能量以热的形式被耗散。能量以热的形式被耗散表明其本身就是一

种力学阻尼或内摩擦。材料的内摩擦之所以重要，不仅由于它是一项性质指标，也由于它对环境保护和工业的应用。因为声音是通过物体——特别是具有很小内摩擦（0.001~0.004）的金属材料——的振动而辐射的，将阻尼材料涂敷于振动物体表面，就可以把能量转化为热，使其耗散于阻尼材料之中，而不再以空间噪音的形式辐射出来。无定形粘弹性聚合物是一类优良的阻尼材料，具有高的内摩擦（0.1~0.3）。高的阻尼或内摩擦对于减轻有害振动的影响、使振动的振幅减小到安全限度以内，以及对于从飞机到建筑物的各种结构材料，都是至关重要的[3~5]。

业已证明：在宽广的温度和频率范围内测定动态模量和内摩擦，对于研究聚合物结构以及各种与最终使用性能有关的性质变化，是十分有用的。已将各种动态参数用于决定玻璃化转变区域、松弛谱、结晶度、分子取向、交联、相分离、因加工而造成的结构或形态的改变、聚合物共混物、接枝聚合物和共聚物的化学组成等问题中。

除了这些结构-性质之间的关系外，动态力学研究也已扩展到复合材料和结构物系统的领域。对复合材料结构的动态力学行为，已经给予了相当的注意。这主要是因为绝大多数用于空间和宇航的材料的结构都要承受动态负荷。复合材料动态模量和性质的知识，对于涉及到此类材料的合理设计，是必不可少的。

二、动态力学分析原理

动态力学分析系指对聚合物及其组合体的动态力学性质的测定。作为这类分析的结果，可以解释动态性质与结构参数（结晶度、分子取向、分子量、交联、共聚和增塑等等）和环境或外部变量（温度、压力、时间、频率、形变类型、周围气氛、湿度等等）之间的关系。

为了测量动态力学性质（诸如动态模量 E' 、损耗模量 E'' ，以及阻尼或内摩擦 $\tan \delta = E''/E'$ ），在非破坏性测试中采用了各

种振动方法。这些方法测定的都是材料对周期性外力的响应（形变）。因此，振动参数——振幅、频率、波传导和振荡类型——在这类分析中具有重要意义。作为这类应用基础的振动和波物理学，业已发展完善〔6, 7〕。

通常用于动态力学分析的振动方式有下述四种〔8〕。

1. 自由振动 如果所研究材料的力学性质是线性的（即其力学性质与振动的振幅无关），则在给定的振动频率下，周期和对数减量就决定其力学行为。这是所有自由振动实验的基本原理。

2. 共振 当一个振幅固定，而频率可以改变的振荡力作用于力学系统时，所得振动的振幅在某一频率处通过一极大值，这一频率叫做系统的共振频率。共振频率的值取决于系统的弹性性质，而共振的宽度给出了耗散力大小的度量。

3. 波传导〔9〕 若干种弹性（或非弹性）波能在固体中传导。例如，挠曲、伸缩和扭转波都可沿固体杆传播。在平面中，只需考虑伸缩和挠曲波。所有这些波的传导速度都依赖于材料的弹性常数和密度。因此，可以根据在给定介质中的波传导速度计算出动态弹性常数。当材料除了弹性响应外还显示出粘性行为时，描述耗散力的参数可由以下测定量决定：

（1）耗散的能量

（2）应力与应变的相位关系

（3）沿样品在两个不同位置测得应力（或应变）的振幅比。

此类实验已在固体（例如混凝土、塑料、纸、复合材料、单丝等）中广泛采用，以得到对弹性和粘弹性固体动态力学性质的更多了解。

4. 正弦激励和响应 在聚合物材料的粘弹性研究中，正弦激励和响应的方法非常有用〔8, 10, 11〕。在这种情况下，施加的力和所产生的形变两者都以正弦形式随时间变化，其速率可用频

率 f (Hz) 或 $\omega=2\pi f$ (rad/s) 表示。对于线性粘弹行为, 应变虽是正弦形式的, 但和应力不同相位, 如图1.1B所示。这种相位滞后起因于分子重排需要时间, 是与松弛现象有关的^[12]。应力 σ 和应变 ε 可表示如下:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (1.1)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (1.2)$$

其中 ω 是角频率, δ 是相位角。进一步将 (1.1) 写成:

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta \quad (1.3)$$

即认为应力可包括两部分, 一部分 ($\sigma_0 \cos \delta$) 是与应变同相位的, 另一部分 ($\sigma_0 \sin \delta$) 与应变的相位相差 90° 。用应变去除, 就可将模量分成同相 (实部) 和异相 (虚部) 成分, 其关系为:

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t \quad (1.4)$$

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \text{ 和 } E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (1.5)$$

式中 E' 为模量的实部, E'' 为虚部。模量的复数表达如图1.1A, 可以表示如下:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp i \omega t \quad (1.6)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp i(\omega t + \delta) \quad (1.7)$$

则:

$$\frac{\sigma}{\varepsilon} = E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE'' \quad (1.8)$$

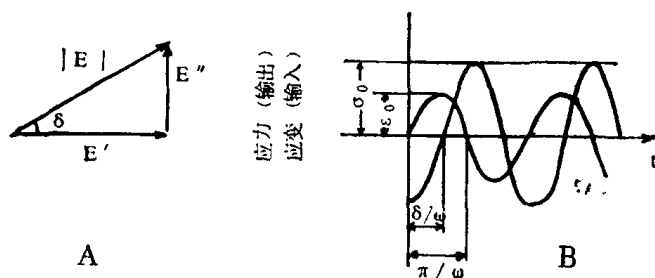


图 1.1 用以表示动态力学测定结果的各种参数之间的关系

以上是在拉伸下的情况, 对其它类型的形变也有类似的结果。如对剪切, 其峰值应力与峰值应变之比为^[8]:

$$|G^*|^2 = G'^2 + G''^2 \quad (1.9)$$

式中 G^* 为剪切复数模量, G' 是复数模量的实部, G'' 是虚部, 相位角 δ 由下式给出:

$$\tan \delta = G''/G' \quad (1.10)$$

$$G' = |G^*| \cos \delta \text{ 和 } G'' = |G^*| \sin \delta \quad (1.11)$$

模量的实部 E' 和 G' 称为储能模量, 因为它们是与以位能形式储存起来, 并在周期形变中释放出来的那部分能量有关的。模量的虚部 E'' 和 G'' 称为损耗模量, 是与材料在形变时以热的形式耗散掉的那部分能量有关的。

动态模量也可以表示成复数柔量的形式:

$$J^* = 1/G^* = J' - jJ'' \quad (1.12)$$

式中 J' 为储能柔量, 而 J'' 为损耗柔量。

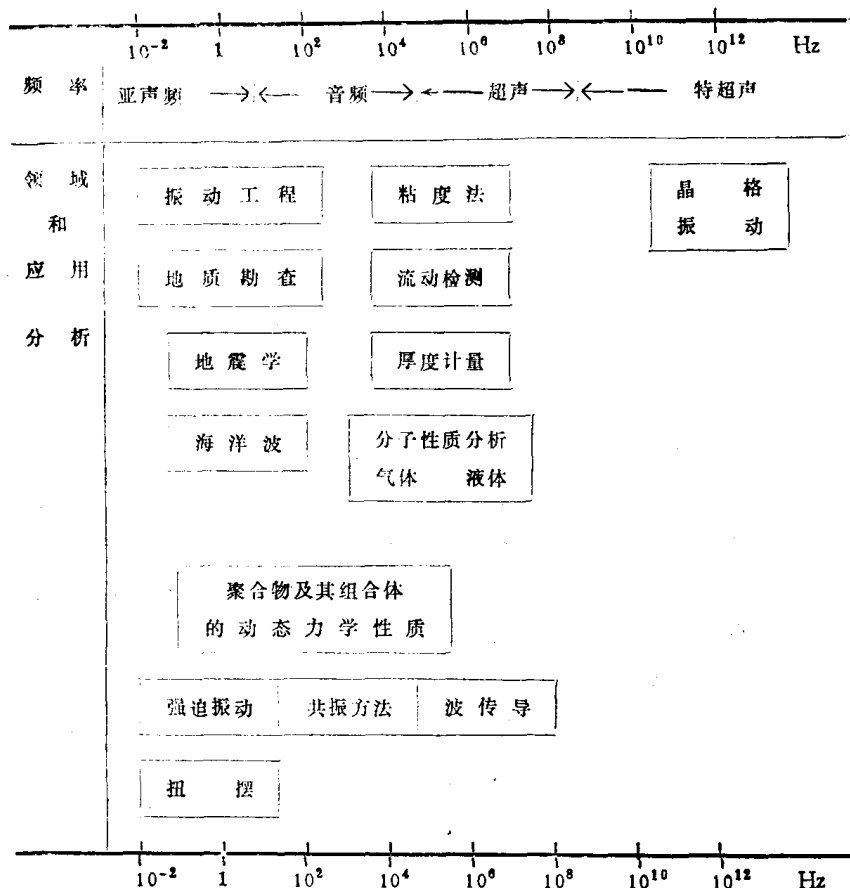
损耗正切 $\tan \delta$ 称为内摩擦或阻尼, 是每周期耗散能量与在一周期内的最大储存位能之比。

动态力学分析的一个重要方面是关于复合材料和结构系统的动态研究。这些材料不是单组分而是多组分的, 例如纤维增强橡胶(轮胎)、夹心材料和层压板。一般地说, 这类多组分体系的动态分析比较复杂, 需要微观力学和结构方程的概念^[4, 13]。

动态力学分析也与声学 and 流变学有关。广义地看, 声学涉及的是在各种物体中所有频率的力学波。流变学涉及的是材料的形变和流动。动态力学分析研究材料在振动力作用下的形变, 故与上述两个领域都有关系。

声学或动态分析的应用领域极广, 从地震学(地波)、海洋学、建筑工程学一直到分子动态力学(晶格振动)等等。表1.1给出了在不同应用领域中所包含的频率。在聚合物材料动态力学分析中, 常用的频率范围为 $10^{-2} \sim 10^9 \text{ Hz}$ 。

表 1.1 动态力学分析应用的频率范围



三、应力-应变振荡

研究材料对周期性外力作用的响应（形变），关键因素是应力、应变和频率。施加在粘弹体上的应力产生的动态响应可以是线性的，也可以是非线性的。例如，若应力以给定的频率随时间作正弦形式的变化，则应变也以同样的频率作周期性改变。如果应力的振幅足够小，则应变也是时间的正弦函数，且在给定的温