

DMA 测量高聚物粘弹性参数重复性研究

魏莉萍 刘运传 郑会保 孟祥艳
(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 分别在双悬臂弯曲和剪切模式下对某改性聚丙烯(PP)材料和某粘性阻尼材料进行了动态热机械分析(DMA)重复性试验。通过对试验数据的详细分析,对所用 DMA 仪测量高聚物粘弹性参数的重复性作出了评估,得出了 DMA 剪切模式下测量的重复性较双悬臂弯曲模式差、负温区测量的重复性低于常温区测量重复性、频率对 DMA 测量的重复性有一定影响等结论。

关键词 动态热机械分析 粘弹性 储能模量 损耗模量 损耗因子 测量重复性

高聚物材料是当今新材料发展的重点和热点。动态热机械分析(DMA)仪是测试高聚物材料动态力学性能、粘弹性的常用仪器。随着时代的发展,要求不断研发新材料,而新材料的开发离不开材料特性的测试和分析。动态力学性能及粘弹性是高聚物材料的重要特性,如储能模量、损耗模量、损耗因子等。DMA 测试的重复性和准确性是研究者们非常关心的问题。一个好的测试分析结果必须达到一定的测量精度和准确度。因不同厂家、不同型号的 DMA 仪在设计、结构和使用材质上的差异,加之没有评价基准,使得当前不同 DMA 仪测量结果的准确度仍无法统一衡量。但是仪器的重复性究竟如何,则可以通过重复性试验进行分析。为此,笔者对两种高聚物材料进行了 DMA 重复性试验,并据此对本 DMA 仪测试的重复性进行了分析和评估。其结果将有助于读者对 DMA 测试的重复性有一个概貌的了解。

1 实验部分

1.1 实验仪器与材料

DMA 仪:242 型,德国 Netzsch 公司;
改性聚丙烯(PP)材料:试样尺寸为 32 mm ×10 mm ×4 mm,丹东包装材料厂;
粘性阻尼材料:NPZN-13,试样尺寸 5 mm ×1.8 mm,中国兵器工业集团第五三研究所。

1.2 实验条件

表 1 列出改性 PP、粘性阻尼材料的 DMA 重复性试验条件。

2 结果与分析

按照表 1 所示变形模式和试验条件,分别对改性 PP 材料和粘性阻尼材料试样进行了 9 次和 7 次 DMA 重复性试验。经过 Grubbs 法异常值剔除后得到试验结果。

表 1 两种材料的 DMA 重复性试验条件

材料	变形模式	测试频率/Hz	温度范围/℃	升温速率/℃·min ⁻¹	最大振幅/μm	最大动态力/N
改性 PP	双悬臂弯曲	10.00	20 ~122	3	240	3.0
粘性阻尼材料	剪切	1.66, 2.00, 2.50, 3.33	-100 ~50	3	80	6.0

2.1 改性 PP 材料 DMA 双悬臂弯曲重复性试验结果

图 1 示出对改性 PP 材料进行 9 次单频率 DMA 重复性试验的弯曲储能模量(E')、弯曲损耗模量(E'')及损耗因子($\text{tg } \delta$)曲线。从图 1 可以看出, E' 在起始温度处最分散,随温度上升而趋向于收敛; E'' 在曲线中部峰值处最分散;而 $\text{tg } \delta$ 曲线随温度上升而分散,在温度结束处最分散。本研究的 DMA 测量重复性分析均选择曲线最大分散处进行。据此笔者分析了改性 PP 试样在 25℃ 处的 E' 、122℃ 处的 $\text{tg } \delta$ 和曲线中部处的 E'' 值的标准偏差 S 及重复性 r (取置信概率为 95%, $r = 2.83 S$),结果列于表 2。

表 2 改性 PP 材料在 10 Hz 下的 DMA 双悬臂弯曲重复性结果

序号	$E'_{25^\circ\text{C}} / \text{MPa}$	$\text{tg } \delta_{122^\circ\text{C}}$	$E''_{\text{峰值}} / ^\circ\text{C}$	$E''_{\text{峰值}} / \text{MPa}$
1	1 620.49	0.260 9	58.4	92.41
2	1 489.54	0.261 3	58.8	85.59
3	1 504.71	0.282 6	59.2	86.98
4	1 657.49	0.263 2	59.9	94.29
5	1 530.77	0.252 5	63.6	90.10
6	1 583.53	0.257 3	61.2	89.50
7	1 563.96	0.258 9	57.5	89.21
8	1 545.10		58.0	88.63
9	1 602.55	0.262 3	57.8	91.26
标准偏差 S / 重复性 r	55.07 / 155.85	0.01 / 0.03	2.00 / 5.66	2.66 / 7.53
平均值 $\bar{x}$	1 566.46	0.26	59.40	89.77
离散系数 $S/\bar{x}$	3.52	3.37	3.30	2.96

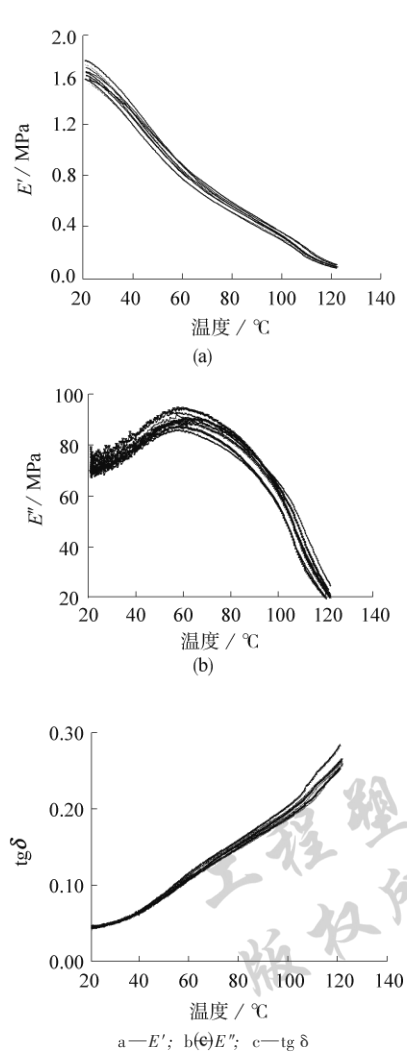


图1 改性 PP 材料双悬臂弯曲 E' 、 E'' 、 $\text{tg } \delta$ 重复性试验曲线

表2 表明,对本仪器而言,改性 PP 材料双悬臂弯曲 E' 、 E'' 、 $\text{tg } \delta$ 测量的离散系数(即相对标准偏差)均在3%~4%。

2.2 粘性阻尼材料剪切 DMA 重复性试验结果

粘性阻尼材料的重复性试验在 1.66、2.00、2.50、3.33 Hz 等 4 个频率下进行,其中在 3.33 Hz 下 7 次剪切储能模量 G' 、剪切损耗模量 G'' 和 $\text{tg } \delta$ 的重复性试验曲线如图 2 所示,其它频率下的粘弹性参数曲线与此雷同。与 2.1 分析相同,测量重复性分析选择各曲线的最大分散处或峰值处。表 3~表 6 为不同频率下粘性阻尼材料的 G' 、 G'' 、 $\text{tg } \delta$ 测量重复性的分析结果。从表 3~表 6 可看出,各个频率下粘性阻尼材料各动态力学参数的分散性(离散系数)次序为:

$G''_{\text{起始}} > \text{tg } \delta_{\text{起始}} > G'_{\text{起始}} > \text{tg } \delta_{\text{峰值}} > \text{tg } \delta_{\text{峰值}}$
显然,测量重复性的次序恰好与上述次序相反。因

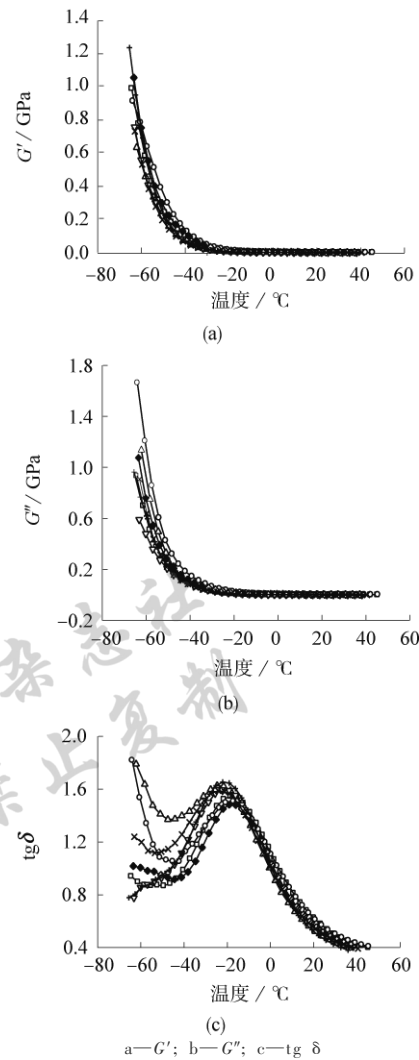


图2 粘性阻尼材料在 3.33 Hz 下的剪切 G' 、 G'' 、 $\text{tg } \delta$ 重复性试验曲线

此在考察、分析或比较粘性阻尼材料的剪切储能模量 G' 、剪切损耗模量 G'' 和损耗因子 $\text{tg } \delta$ 时,应尽量避免采用起始温度处的测量值。采用 $\text{tg } \delta_{\text{峰值}}$ 和 $\text{tg } \delta_{\text{峰值}}$ 相对来说是比较可靠的。

表 3 粘性阻尼材料在 1.66 Hz 下的剪切 DMA 重复性结果

序号	$G'_{-70^\circ\text{C}} / \text{MPa}$	$G''_{-70^\circ\text{C}} / \text{MPa}$	$\text{tg } \delta_{-66^\circ\text{C}}$	$\text{tg } \delta_{\text{峰值}} / ^\circ\text{C}$	$\text{tg } \delta_{\text{峰值}}$
1	1049.35	1374.97	1.169	-27.8	1.591
2	1315.68	1089.41	0.863	-22.0	1.543
3	1122.61	2017.90	1.502	-22.6	1.492
4	866.70	1808.22	1.592	-26.7	1.618
5	1001.26	699.76	0.761	-25.3	1.590
6	1442.89	1388.19	0.913	-21.7	1.483
7	1430.43	1009.95	0.693	-25.0	1.647
标准偏差 S / 重复性 r	223.82 / 633.41	458.98 / 1298.91	0.36 / 1.02	2.40 / 6.80	0.06 / 0.18
平均值 $\bar{X}$	1175.56	1341.20	1.07	-24.40	1.57
离散系数 $S/\bar{X}$	19.04	34.22	33.55	-9.80	3.98

表 4 粘性阻尼材料在 2.00 Hz 下的剪切 DMA 重复性结果

序号	$G'_{-68\text{℃}} / \text{MPa}$	$G''_{-68\text{℃}} / \text{MPa}$	$\text{tg } \delta_{-60\text{℃}}$	$\text{tg } \delta_{\text{峰值}} / \text{℃}$	$\text{tg } \delta_{\text{峰值}}$
1	1001.39	1283.62	1.128	-26.2	1.593
2	1235.79	1051.75	0.855	-21.2	1.544
3	1109.78	1888.76	1.306	-21.2	1.498
4	775.03	1449.95	1.545	-26.0	1.621
5	952.46	712.16	0.854	-24.4	1.593
6	1390.23	1358.04	0.971	-20.4	1.481
7	1372.52	1021.54	0.830	-24.1	1.647
标准偏差 $S /$ 重复性 r	227.83/ 644.76	374.51/ 1059.86	0.27/ 0.76	2.41/ 6.80	0.06/ 0.17
平均值 $\bar{X}$	1119.60	1252.26	1.07	-23.40	1.57
离散系数 $S/\bar{X}$	20.35	29.91	25.45	-10.3	3.98

表 5 粘性阻尼材料在 2.50 Hz 下的剪切 DMA 重复性结果

序号	$G'_{-62\text{℃}} / \text{MPa}$	$G''_{-68\text{℃}} / \text{MPa}$	$\text{tg } \delta_{-58\text{℃}}$	$\text{tg } \delta_{\text{峰值}} / \text{℃}$	$\text{tg } \delta_{\text{峰值}}$
1	563.95	1927.94	1.246	-25.5	1.596
2	740.26	1954.87	0.974	-19.9	1.551
3	695.05	3074.33	1.521	-20.0	1.510
4	453.62	2703.72	1.897	-24.9	1.630
5	596.37	1015.57	0.928	-23.1	1.600
6	822.39	2320.37	1.112	-19.3	1.489
7	820.68	1522.25	0.977	-22.9	1.655
标准偏差 $S /$ 重复性 r	138.43/ 391.76	697.39/ 1973.61	0.36/ 1.01	2.50/ 7.10	0.06/ 0.17
平均值 $\bar{X}$	670.33	2074.15	1.24	-22.20	1.58
离散系数 $S/\bar{X}$	20.65	33.62	28.86	-11.30	3.90

表 6 粘性阻尼材料在 3.33 Hz 下的剪切 DMA 重复性结果

序号	$G'_{-66\text{℃}} / \text{MPa}$	$G''_{-68\text{℃}} / \text{MPa}$	$\text{tg } \delta_{-60\text{℃}}$	$\text{tg } \delta_{\text{峰值}} / \text{℃}$	$\text{tg } \delta_{\text{峰值}}$
1	955.77	1743.32	1.701	-23.8	1.588
2	1195.22	1324.07	1.504	-18.0	1.547
3	1021.88	2530.77	1.195	-18.2	1.509
4	758.96	2109.14	1.002	-23.5	1.628
5	966.42	837.97	0.887	-21.4	1.598
6	1303.64	1716.02	0.851	-17.8	1.486
7	1300.36	1175.40	0.854	-21.3	1.655
标准偏差 $S /$ 重复性 r	202.55/ 573.22	575.71/ 1629.26	0.34/ 0.97	2.60/ 7.40	0.06/ 0.18
平均值 $\bar{X}$	1071.75	1633.81	1.14	-20.60	1.57
离散系数 $S/\bar{X}$	18.90	35.24	29.88	-12.57	3.93

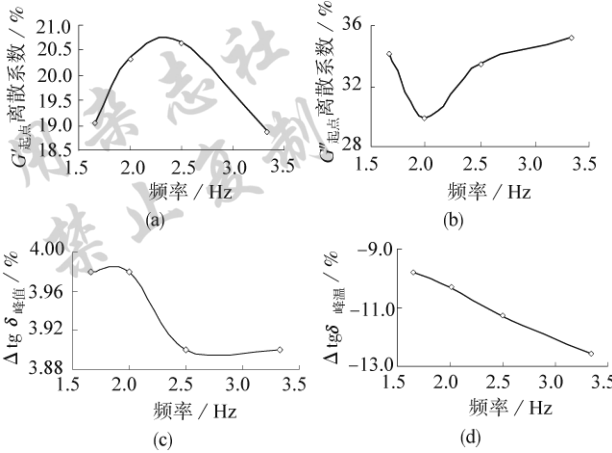
2.3 DMA 不同变形模式测量重复性的比较

比较双悬臂弯曲模式与剪切模式的重复性试验结果,显然前者的重复性远远好于后者。从离散系数看,剪切变形是弯曲变形的 6~10 倍,即剪切测量的分散性是弯曲测量的 6~10 倍。其中固然有材料本身均匀性方面的原因,但更多的是仪器本身、变形

模式、温度区间和试验操作方面的原因。一般在负温区,尤其是在 -100℃左右的温度下仪器测量的分散性将高于常温测量。这是因为在 DMA 仪炉体及试样的降温过程中很难控制达到完全相同的热平衡状态。其深层次的原因还有待进一步的研究。

2.4 DMA 不同频率测量重复性的比较

分析表 3~表 6 不同频率下各动力学参数的离散系数可以看出,测试频率对测量重复性是有影响的,各参数的离散系数随频率的变化曲线如图 3 所示。其中, $G'_{\text{起点}}$ 的离散系数随频率的增加而出现极大值; $G''_{\text{起点}}$ 的离散系数则随频率的增加而出现极小值。 $\text{tg } \delta_{\text{峰值}}$ 的离散系数随频率增加而变好; $\text{tg } \delta_{\text{峰值}}$ 的离散系数则随频率的增加而呈线性降低。



a— $G'_{\text{起点}}$; b— $G''_{\text{起点}}$; c— $\text{tg } \delta_{\text{峰值}}$; d— $\text{tg } \delta_{\text{峰值}}$

图 3 粘性阻尼材料各参数离散系数与频率的关系曲线

3 结论

通过采用本 DMA 仪对改性 PP 材料和粘性阻尼材料的上述试验与分析,可得出以下结论:

- (1) 剪切模式下粘弹性参数测量的重复性较弯曲模式差。
- (2) 低温粘弹性参数测量的重复性低于常温测试。
- (3) 粘性阻尼材料低温起始处 G' 、 G'' 与 $\text{tg } \delta$ 的分散性太大,应尽量避免采用;其 $\text{tg } \delta_{\text{峰值}}$ 与 $\text{tg } \delta_{\text{峰值}}$ 的重复性较好,可用于材料粘弹性的分析和筛选。
- (4) 频率对 DMA 测量的重复性有一定影响,但影响规律因参数的不同而不同。但 $\text{tg } \delta_{\text{峰值}}$ 与 $\text{tg } \delta_{\text{峰值}}$ 的重复性均随频率的增加而提高。
- (5) 按照 95% 的置信概率计, DMA 对高聚物材料粘弹性参数的测量重复性是较差的,不容乐观,尤其是对粘性大的阻尼材料。

RESEARCH ON THE REPEATIBILITY OF POLYMER VISCOELSTIC
PARAMETERS MEASURMENTS BY DMA

Wei Liping, Liu Yunchuan, Zheng Huibao, Meng Xiangyan
(CNGC Institue 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The DMA repeatability experiments were made to two materials of a modified polypropylene and a viscous damping material under dual cantilever bending mode and shearing mode respectively. Through the detailed analysis to the experiment data, the repeatibilities in measuring viscoelastic parameters of polymers by DMA instrument were evaluated. The conclusion was derived that the DMA repeatability under shearing mode was worse than dual cantilever bending mode, the temperature range below zero was worse than normal temperature and the frequency had some effects on the repeatibilities.

KEYWORDS DMA, viscoelasticity, storage-modulus, loss-modulus, loss-factor, repeatability of measurement

中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会发展会员单位的通知

各有关单位:

中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会隶属于中国工程塑料工业协会,是一个跨地区、跨部门、跨行业、跨学科的,本着自愿原则,以工程塑料加工应用为纽带,集工程塑料原料生产、加工、应用,仪器设备及模具制造的企事业单位于一体的社团组织。其宗旨是贯彻为行业、为企业服务的原则,产学研相结合,通过经济技术研讨,新产品开发、技术改造、难题招标等多种交流形式,推动我国工程塑料行业的发展,同时促进大专院校、科研院所与生产企业之间的相互了解和合作。本专委会愿意吸收更多的单位以及专家和企业家人会,我们将以协会会刊《工程塑料应用》和“工程塑料网”为会员提供全方位的服务,积极开展各种形式的交流活动。

一、本专委会会员权利和义务

1. 颁发会员单位不锈钢铭牌。2. 优先参加本专委会举办的各项活动,参加研讨会的代表每人少交 200 元会务费。3. 可在《工程塑料应用》杂志“会员之窗”栏目刊登企业介绍,占 1/2 版;每年刊发供求信息二次,占 1/4 版。4. 可在《工程塑料应用》杂志刊登 1/2 版黑白广告。5. 可在“工程塑料网”作首页文字链接 6 个月,下载资料 1000 点,下载网

络版期刊 12 期,网上展厅展示 3 个月,发布企业信息 50 条,浏览信息不限制。并可在“供求栏目”发布信息,在“人才招聘”栏目发布求职和招聘信息。6. 获赠《工程塑料应用》全年 12 期杂志。7. 获赠专委会论文集《2000 年~2007 年》光盘。8. 优先在本协会会刊《工程塑料应用》和《化学分析计量》杂志上发表论文。9. 优先取得本专委会提供的信息资料和咨询服务。10. 在技术合作、成果转让、人才培养等方面享受优先和优惠待遇。11. 会员应遵守本会章程,执行本会决议,完成本会委托的工作,按期缴纳会费,会费每年 2000 元。

二、入会手续

由单位提出书面申请,填写中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会会员单位登记表(见附表),加盖单位公章后寄回或传真至专委会秘书处,经专委会审批通过,交纳会费,即可成为会员单位。

专委会秘书处联系人:李桂珍 张锐 孙安垣
通信地址:山东省济南市 108 信箱 邮编:250031
电话:0531-85878057 85878278
传真:0531-85947355 85878224
E-mail: epa@epa1973.com 网址:www.epa1973.com

中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会会员单位登记表

编号:

单位名称				邮 编	
详细地址				传 真	
法人代表		电 话		手 机	
联系人		电 话		手 机	
网 址			E - mail		
入会时间	年 月 日				
单位简介	请另附纸填写,可传真、可发电子邮件。请注明业务范围、产品名称、产量、产值及利税情况等。				
会 费	贰仟元整(可通过邮局或银行办理汇款,汇款时请注明会费)				
汇 款	邮局汇款: 收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社 邮编:250031 银行汇款: 户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所 开户银行: 济南市工商银行经十一路支行 帐号: 1602001229014425546				