

# 在复合材料的 DMA 测试中选择最优化的方法和分析参数

Jurgen Schawe 博士



本文讨论了各向同性和各向异性材料的热机械行为的不同。特别地，因为层状材料不同测试模式下的结果是可以预测的，所以通过对结果的分析可以解释如何获得优化的结果，并解释哪种测试曲线应该显示。研究显示当测试多层系统的时候，通常对柔量进行分析会更好，而不是模量。

## 前言

动态机械分析(DMA)除了用来测试材料的机械性能以外，还是一种测试诸如玻璃化转变等特征值的很好方法。这常常会得到有关材料组分的信息。对于各向同性的材料，数据的分析和计算相对容易，因为性能和测试值不会随着测试方向的变化而变化。

而且，对于各向同性的材料来说，从不同测量模式(例如剪切、拉伸和三点弯曲)得到的结果可以直接进行比较。

对于各向异性的材料，机械性能和测试值会依赖于空间方向、材料的结构和测试的模式。本文使用层状材料样品讨论了这些因素的影响。

### 机械性能数据的表示

#### 模量

在DMA测试中，样品在特定的频率下经历一个动态力F。样品对施加的应力的反应为一个动态的形变x。形变和力具有相同的频率，但是有些滞后。这种滞后可以表述为相角φ。复合模量可以从力的振幅F<sub>0</sub>、形变X<sub>0</sub>和相角中得出，而且要考虑几何因子。

根据使用的应力类型可以获得剪切模量G\*或者弹性模量(杨氏模量、拉伸模量)E\*。G\*和E\*都是由储能部分(G'或E')和损耗部分(G''和E'')组成。这两种模量组分都是温度T和频率f(ω = 2πf)的函数。

$$G^*(T, \omega) = G'(T, \omega) + iG''(T, \omega) \quad (1a)$$

$$E^*(T, \omega) = E'(T, \omega) + iE''(T, \omega) \quad (1b)$$

储能模量表征材料的弹性行为，它对应于与施加的周期性应力同相的形变部分。对于粘性组分，力和位移的相角为π/2，这一组分对应于损耗模量，它是损耗的机械能的度量(即转化为热能)。在方程(1a)和(1b)中，相角用一个虚拟的单位i=√-1来表示。

#### 柔量

模量描述材料的“刚度”，而柔量表征材料的“柔软度”。通常情况下，柔量是复合模量的倒数。剪切柔量J\*和拉伸柔量D\*的区别为：

$$J^*(T, \omega) = 1/G^*(T, \omega) \quad (2a)$$

$$D^*(T, \omega) = 1/E^*(T, \omega) \quad (2b)$$

从而复合剪切柔量为：

$$J^*(T, \omega) = J'(T, \omega) - iJ''(T, \omega) \quad (3)$$

这里储能柔量

$$J' = \frac{G'}{G'^2 + G''^2} \quad (4)$$

损耗柔量

$$J'' = \frac{G''}{G'^2 + G''^2} \quad (5)$$

对于拉伸柔量可以得出相同的关系。

#### 损耗因子

样品模量和柔量的测定依赖于样品的几何因子。特别地，当使用弯曲、拉伸或者压缩模式测试E\*和D\*时，结果明显受测试过程中样品几何因子变化的影响。理论上不受这种影响的量为损耗因子，tan δ。

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{D''}{D'} \quad (6)$$

类似地，tan δ也可以从剪切测试的数值得到。

实际上，损耗因子与几何因子无关仅仅在一定的范围内有效。当几何因子具有更大改变时，例如拉伸测试时的长度变化，当过了拉伸测试的操作点以后，tan δ开始发生变化。

#### 各向同性材料

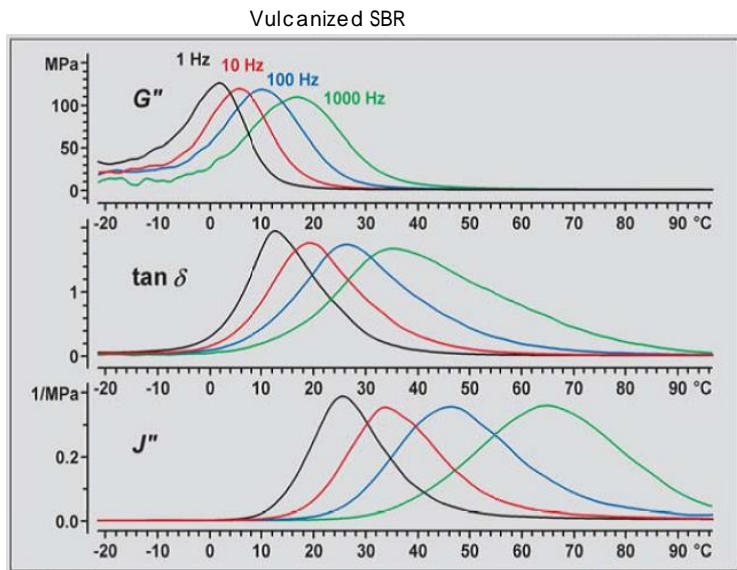
对于各向同性材料，所有方向上的机械性能都是相同的。

#### 模量、柔量和损耗因子的比较

在一个各向同性材料中，松弛区域内储能模量呈台阶式下降，例如玻璃化转变温度。模量可以改变几个数量级(典型的聚合物为三个数量级)。损耗模量在这个区域显示为一个峰。峰温接近储能模量曲线的拐点。

柔量曲线显示相似的行为。然而，当损耗柔量显示峰的时候储能柔量提高。损耗模量比损耗柔量在更低的温度出现最大值。这两个峰之间的差值依赖于松弛区域的储能模量的变化。模量变化越大两个峰之间的差值越大。损耗因子(tan δ)峰几乎出现在模量峰和柔量峰之间。这显示在图1的例子当中。对于各向同性材料，模量和柔量提供的信息是相当的。

图1 硫化化和未硫化SBR样品在1 Hz和1 kHz之间的G'、J'和tan δ曲线。



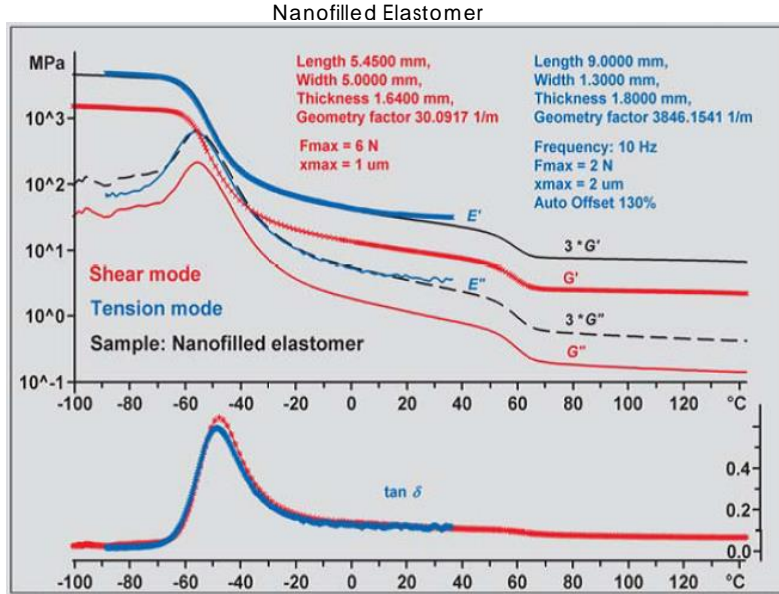


图2 填充弹性体的弹性模量、剪切模量和损耗因子。为了更好地对比，剪切模量曲线乘以一个因子3(虚线)

### 剪切模量和弹性模量的比较

如图2所示，从原理上来讲，剪切和拉伸测试曲线的区别仅仅为模量的绝对值，曲线的形状和温度位置没有区别。

在图2所示的例子中，弹性模量是剪切模量的三倍。当温度高于30°C，样品非常软。对于这种厚度的样品，测试会受样品夹具的影响。这种夹具的影响可以通过使用薄一点的样品来减小，但是不能完全消除。采用剪切模式测试，这种夹具效应不会发生。这就可以在一个几何因子的条件下测试更宽的温度范围。

图3 显示了弹性模量比剪切模量大的原因。

在剪切测试中，样品会经历变形。在线性范围内，样品的体积为常数。与之对照，当使用拉伸模式测试弹性模量时，样品的长度发生变化。这会引引起样品截面积的减小或者样品体积的增加。这两种过程我们都进行了研究。这来源于测试中提供的机械能所

以减小了期望的长度变化。拉伸模式下体积的变化 $\Delta V$ 和长度的变化 $\Delta l$ 可以用泊松比 $\mu$ 来表述：

$$\frac{\Delta V}{V} = (1 - 2\mu) \frac{\Delta l}{l} \quad (7)$$

如果体积为常数( $\Delta V=0$ )，泊松比 $\mu=0.5$ 。如果截面积 $A$ 为常数(见图3)，泊松比 $\mu=0$ 。这些是各向同性材料的泊松比的极限值。

剪切模量和弹性模量之间的关系可以表述如下：

$$G = \frac{E}{2 \cdot (1 + \mu)} \quad (8)$$

从而我们可以得出 $3G \leq E \leq 2G$ ，当体积为常数时泊松比最大。图2中的曲线与这种估计吻合得很好。然而必须指出这种估计仅仅对各向同性材料有效。对于各向异性材料，弹性模量明显大于剪切模量。

### 各向异性材料

各向异性材料在不同方向上的机械性能不同。从原理上，各向异性材料的一个重要的分类为取向

的复合材料，例如多层材料或者填充长纤维或织物的热塑性塑料。对于这样的材料，测试方向和测试模式都起到了决定性的作用。例如由聚合物层和金属组成的复合材料的测试。在拉伸测试中，更刚硬的金属决定了总的模量，然而在剪切测试中，总模量主要决定于柔软的聚合物层。

为了说明这种关系，我们考虑一个简单的模型，例如多层复合材料或纤维增强的热固性材料。一层为高模量的组分，另一层为柔软的组分。对于纤维增强热固性材料，硬组分为纤维软组分为聚合物。

图4显示了一个两组分多层材料不同测试模式的结果。在层的方向上进行拉伸测试，模量为根据各层厚度的归一化值。例如，如果硬组分的模量比较组分的模量高一个数量级，那么软组分仅仅贡献同样厚度单一材料模量的10%。当软组分材料层的厚度减小时这种贡献相应减小。如果用剪切模式垂直于层的方向进行测试，会存在相同的关系。在这种情况下必须考虑每一层的剪切模量。对于这种测试，总模量主要由具有更高模量的“硬”组分决定。

如果在相反的方向进行测试，这种关系将会发生改变。使用剪切模式在层的方向上进行测试，

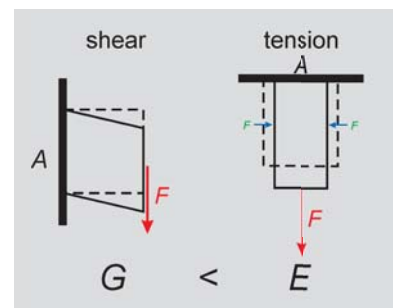


图3. 剪切模量和弹性模量的区别示意图

归一化的柔量是具有加和性的，而不是模量。测试被具有更高柔量的软材料控制。如果使用拉伸模式在与层的方向成直角的方向测试拉伸柔量，可以获得相似的图。

从原理上来讲，压缩测试和拉伸测试具有相似的关系。对于弯曲测试或单(双)悬臂测试，关系要复杂得多，因为几何因子会依赖于样品的结构和层的厚度。如果想获得每一种材料组分的性能信息，需要做合适的实验。例如，估计填充的环氧树脂的固化度，可以做纤维方向的剪切测试或者与纤维成直

角方向上的拉伸(或压缩)测试，这些测试模式的结果比其它测试模式的好。

### 层状材料的测试

上面所阐述的关系可以用一个层状样品来说明。样品的组成为0.4mm厚的铝箔粘上两层不同的弹性体。在层的方向上对样品进行剪切测试，频率10Hz。图5显示了测试曲线。如果测试结果用模量显示，只看到一个松弛转变。模量的变化主要由首先显示玻璃化转变的层决定。损耗因子曲线同样强调了第一个玻璃化转变。第二种聚合物层的玻璃化转变仅

显示为10°C左右比较弱的肩峰，很容易被忽略掉。如果分析柔量曲线，结果是不同的。由于柔量J的加和性，每一个玻璃化转变都可以清楚得分辨。

### 结论

对于各向同性材料，不同方向上的模量和柔量是相等的。与之对照，因为各向异性复合材料的机械性能具有方向依赖性，所以测试结果不仅依赖于测试的方向，也依赖于使用的测试模式。要想获得最多的信息，在计划测试方案的时候就应该把这些因素考虑进来。如果可能，也应该使用样品的几何因子，因为它们可以使相互关系很容易被辨别。这意味着剪切、拉伸和压缩测试比弯曲模式(例如三点弯曲、单悬臂)更适合这种测试。

图4. 剪切和拉伸模式下不同的测试方向示意图。A是截面积，d是层的厚度，l是长度

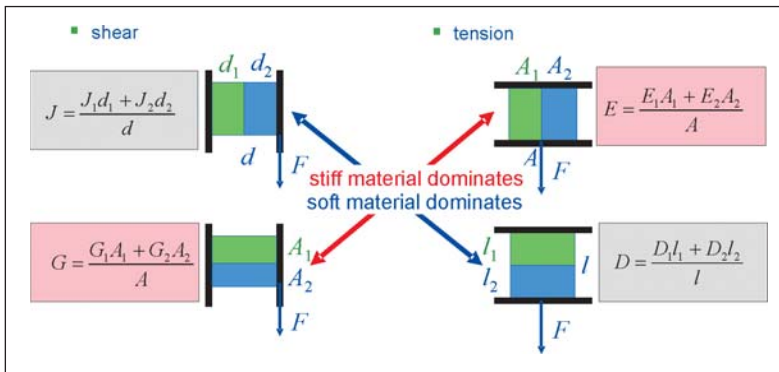
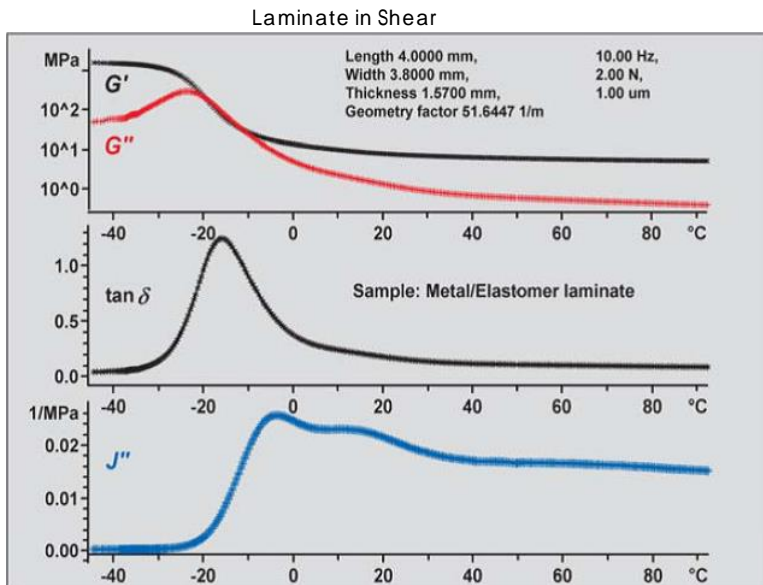


图5. 铝/弹性体/弹性体层状材料剪切模式测试曲线。测试方向为层的方向，频率为10Hz。上：剪切模量；中：损耗因子；下：损耗柔量



由于梅特勒-托利多DMA/SDTA 1+的多功能性，在测试模式上几乎没有限制。这主要决定于高刚度的夹具、大力值、外部制备样品以及准确的力和位移测试。

根据具体的分析项目，需要注意选择最佳的测试数据显示方式。柔量曲线可能比广泛使用的模量曲线更清楚地显示需要的信息[1]。

### 参考文献

[1] J. Schawe, UserCom 16, 1-5.