

A DMA vizsgálat többet tud, mint amit tudnak róla

A dinamikus mechanikai analízisből sokkal több mindent lehet megtudni a polimerek szerkezetéről és mechanikai tulajdonságairól, mint a módszer alkalmazójának többsége gondolná. Ennek a vizsgálati módszernek a lehetőségeit és kapacitását még távolról sem használják ki kellőképpen.

Tárgyszavak: műanyagvizsgálat; dinamikus mechanikai analízis; DMA; viszkoelaszticitás; kúszás.

Mi mindent lehet megtudni a DMA vizsgálatokból?

A polimereknek sok különleges tulajdonsága van, amelyek erősen eltérnek más anyagokétól, pl. a fémekétől. A legjellemzőbbek a következők:

- a (hőre lágyuló) polimerek molekulái ismétlődő szakaszokból felépülő hosszú láncokat alkotnak,
- magát a polimert (szilárd állapotban) ezeknek a láncoknak az egymással összegabalyodott halmaza képezi,
- az egyes láncok között nem képződnek erős kémiai kötések, ami mobilizálhatóvá, egymásból kicsúszhatóvá, eltávolodhatóvá teszi a láncokat. A polimerek tönkremenetelét, alkalmazásra alkalmatlanságát legtöbbször a molekulák szétcsúszása, a gabalyodott szerkezet megszűnése okozza.

A polimerek ennek a furcsa szerkezetnek köszönhetik a viszkoelasztikusságot. Ez az olyan anyagok tulajdonsága, amelyek deformáció hatására egyszerre képesek viszkózusak és elasztikusak lenni. Egy elasztikus anyagból, pl. acélból készített rúd terheléskor meghajlik, de a terhelés megszüntetése után azonnal visszanyeri eredeti alakját. Egy viszkózus anyag, pl. a méz, feszültség hatására időarányosan változtatja meg a formáját, és a feszültség megszűnése után semmiféle visszaalakulás nem következik be.

Ha a viszkoelasztikus anyagokra, így a polimerekre is terhelés hat, azok azonnal „válaszolnak” erre, folyamatosan deformálódnak, de ha a feszültség megszűnik, általában csak fokozatosan és nem tökéletesen alakulnak vissza fel eredeti formájukig. *Egy polimer viszkoelasztikus viselkedése függ a hőmérséklettől, a terhelés nagyságától és annak időtartamától.* A műanyagok viszkoelasztikus „természetének” megismerése nagyon fontos, mert csak így lehet előre megbecsülni, hogy egy konkrét alkalmazás körülményei között hogyan fog az abból gyártott termék viselkedni.

Növekedő hőmérséklet hatására az összegabalyodott láncok között növekszik a szabad térfogat és a kinetikus energia, a molekulaláncok mozgékonyabbak lesznek, megnyúlnak és megesúsznak egymáson. Ennek következménye a polimer merevségének (modulusának) és szilárdságának csökkenése és a polimer nyúlása. Ha a feszültség elér egy olyan határértéket, amelynél a molekulaláncoknak már nincs idejük nyúlni, szétesúsznak, (ez a folyáshatár, angolul yielding point), bekövetkezik a szakadás vagy törés.

Hosszú idő alatt a folyáshatárnál mért jóval kisebb feszültség hatására is bekövetkezhet a molekulaláncok átrendeződése, szétesúszása, ami alakváltozást, nyúlást okoz. Ezt nevezik kúszásnak. Ilyen jelenség néha meglepetést okozó rideg törést válthat ki. Vannak anyagok, amelyek hosszú ideig ható terhelésnek ellenálló szilárdsága sokkal kisebb, mint a rövid időtartamú laboratóriumi vizsgálatokban mért szilárdsági értékek.

A viszkoelasztikus anyagok átvilágítása DMA-val

A DMA olyan termoanalitikai technika, amellyel meghatározhatók a viszkoelasztikus anyagok tulajdonságai és azok hőmérsékletfüggése. *A DMA lényegében az anyagok merevségét méri modulusként a hőmérséklet, az idő vagy a frekvencia függvényében.* A vizsgálandó anyagra vizsgálat közben kismértékű deformációt okozó periodikus terhelés hat. A kapott mérési eredmények: a tárolási vagy rugalmassági modulus (E'), a veszteségi vagy viszkózus modulus (E''); a kettő hányadosa (E''/E') az ún. tan delta. Az utóbbi a viszkoelasztikus anyagokra jellemző, feszültség és a nyúlás között fáziskésést tükrözi. Az erősen elasztikus anyagoknak kicsi, az erősen viszkózus anyagoknak nagy a tan delta értéke. A tárolási modulus az anyagban visszamaradó rugalmas energiát (a terhelésre adott elasztikus „választ”), a veszteségi modulus a hővé alakuló energiaveszteséget (a terhelésre adott viszkózus „választ”) jellemzi.

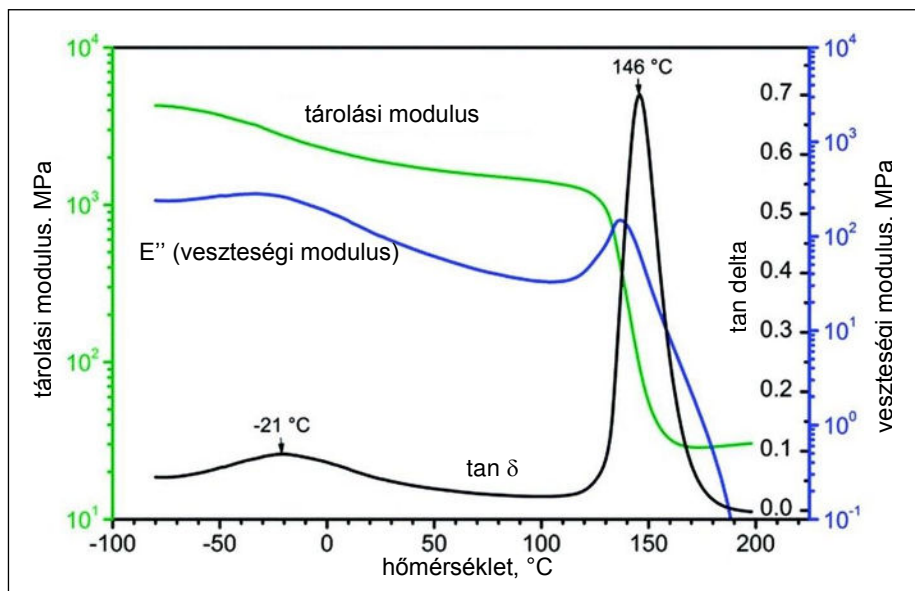
Hőmérséklettől függő viselkedés

Ha egy polimer viselkedését a hőmérséklet függvényében akarják megismerni, a modulusokat a kijelölt hőmérséklet-tartományt folyamatosan végigpásztázva veszik fel azok görbéjét (1. ábra). A terhelést legtöbbször húzással vagy hajlítással végzik, mert a modulus változása az egész alkalmazási tartományban a műanyag termék viselkedésének meghatározó tulajdonsága.

A tárolási modulus görbéje arról ad képet, hogy hogyan viseli el a vizsgált anyag a feszültséget a vizsgált tartományban. A veszteségi modulus és a tan delta görbéjéről azt lehet leolvasni, hogy milyen hőmérsékleten történik az anyag molekulaszervezetében változás, pl. hol megy át üvegszerű állapotba. Emellett olyan másodlagos átalakulásokat is észlelhetővé tesznek, amelyek más elemzési technikákban elsikkadnak.

A DMA az üvegesedési hőmérsékletet (T_g) sokkal markánsabban jelöli ki, mint a differenciál pásztázó kalorimetria (DSC) vagy a termomechanikai elemzés (TMA). A kisebb nagyságrendű másodlagos átalakulások felismerése szintén fontos, mert ezek-

ből lehet, pl. az ütésállóságra következtetni. Egy polikarbonát DMA felvételén pl. a tárolási modulus görbéjén meghatározott T_g érték $138,86\text{ °C}$, a veszteségi modulus görbéjén $146,62\text{ °C}$, a $\tan \delta$ görbéjén $152,84\text{ °C}$ volt, amit az ilyen másodlagos átalakulások okoznak. A gyakorlatban T_g -ként a veszteségi modulus görbéjéről leolvasott legmagasabb értéket szokták megadni.



1. ábra Egy hőre keményedő műanyag DMA görbéje

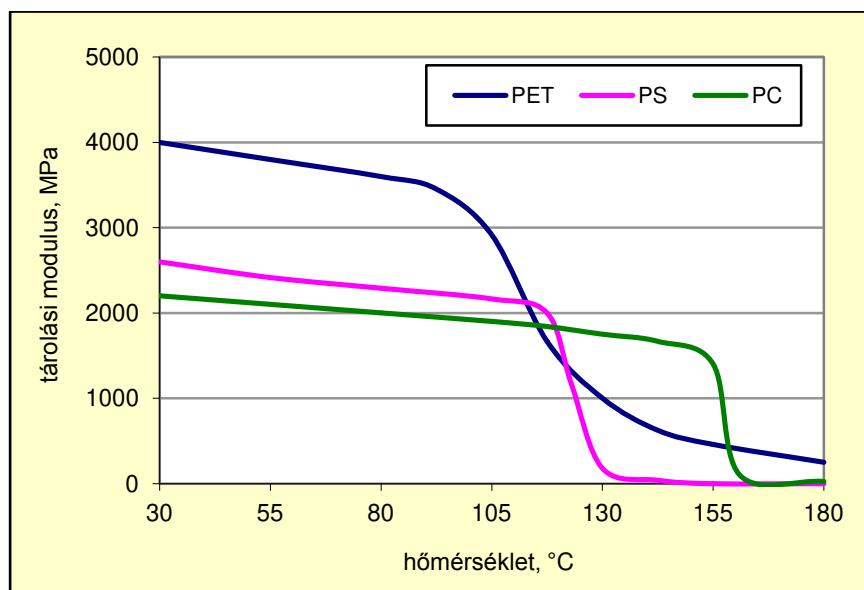
A DMA görbék fontos információkat tartalmaznak a polimerek szerkezetéről és várható viselkedéséről. A 2. ábrán egy poli(etilén-tereftalát) (PET), egy térhálós polisztirol (PS) és egy polikarbonát (PC) tárolási modulusának változása látható. Az alacsony hőmérséklet-tartományban viszonylag lapos görbék arra utalnak, hogy a polimerek itt üvegszerű állapotban vannak. A T_g értéket a görbe lehajlásának kezdetén olvassák le. Ez után a pont után a PC és a PS modulusa hirtelen csökken, ami gyorsan lágyuló, amorf, ill. rugalmas gumiszerű szerkezetre utal. A részlegesen kristályos PET modulusa üvegesedési hőmérséklete felett lassabban csökken, mert a kristályos szerkezet – mint egy fizikai térháló – jobban összetartja a polimer molekuláit.

Időtartamtól függő viselkedés

A DMA mérések egy másik változata a konstans feszültséggel végzett vizsgálatok, amelyekkel a kúszást, vagy konstans nyújtás mellett a feszültségrelaxációt lehet tanulmányozni. Ha a polimer konstans feszültség vagy nyújtás alatt van, modulusa az idő függvényében folyamatosan változik, ilyenkor az ún. látszólagos (apparent) modulusot veszik figyelembe. Ennek kifejeződése attól függ, hogy a polimerre ható feszültség hogyan oszlik el benne a fellépő deformáció (nyúlás) révén.

Konstans feszültség alatt a polimer növekedő mértékben deformálódik, ezt a jelenséget nevezik kúszásnak. A látszólagos modulus csupán egy matematikai konstruk-

ció, amely kifejezi a konstans terhelés és a bekövetkező folyamatos deformáció viszonyát. Ha erősödik a deformáció, a látszólagos modulus csökken. Emellett az anyag valódi merevsége (modulusa) változatlan maradhat.



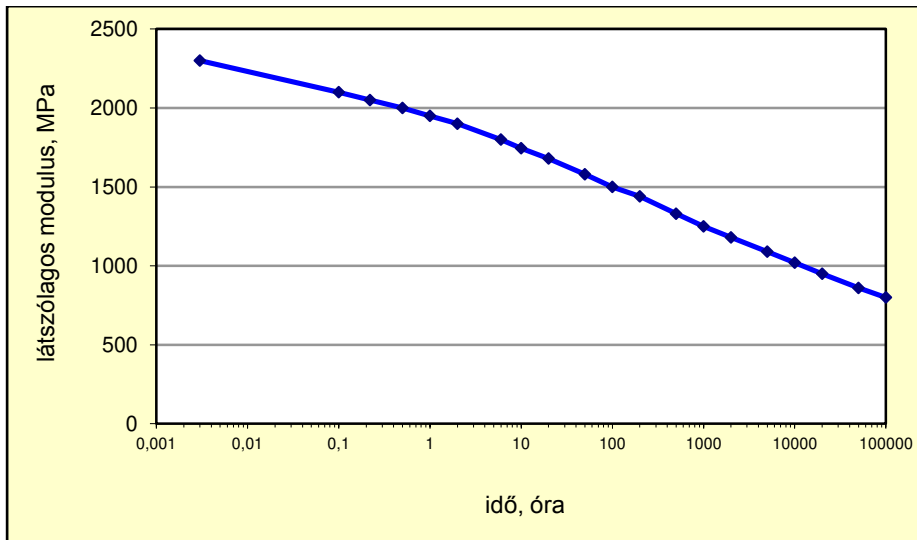
2. ábra
PET, térhálós PS és
PC tárolási modulus-
ának változásai a
30–180 °C-os
hőmérséklet-
tartományban

A polimerek viszkoelasztikus tulajdonságai miatt ezekre az idő és a hőmérséklet hasonló módon hat. Ahogy a hőmérséklet növekedése nyomán egy polimer modulusa csökken, az idő függvényében a látszólagos modulus is kisebb lesz. Egy 2500 MPa körüli modulusú poliacetál tárolási modulusa pl. 1000 MPa-ra esett le, amikor 25 °C-ról felmelegítve elérte a 100 °C-t. Ugyanennek a poliacetálnak hasonló terhelés alatt 25 °C-on kb. 11 000 óra után ugyancsak 1000 MPa volt a látszólagos modulusa.

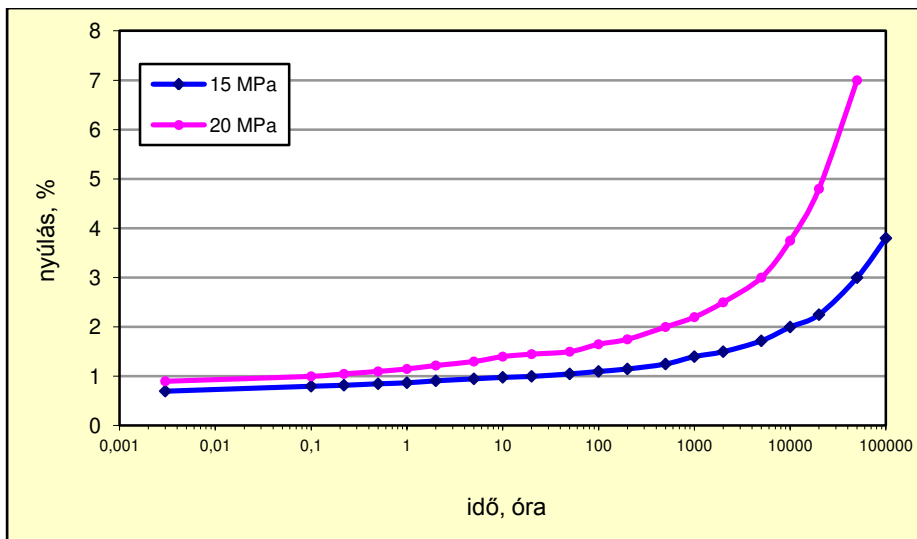
Egy polimer kúszási tulajdonságainak vizsgálatakor viszonylag rövid időtartamú izotermikus méréseket végeznek. Az anyagot konstans feszültséggel terhelik, és előre kiválasztott hőmérsékleteken mérik az erre bekövetkező deformációt. Ebből számítják ki az egyes kísérletek időtartama alatti látszólagos modulusot. Idő-hőmérséklet szuperpozícióval ki lehet terjeszteni az időbeli hatást egy-egy konkrét hőmérsékletre. Ezáltal létrehozható a látszólagos modulus időbeli változásának adott hőmérsékletre érvényes görbéje, az ún. mestergörbe (3. ábra).

Ha meghatározható a folyamatos alkalmazás alatt fellépő feszültség nagyságrendje, a látszólagos modulus mestergörbéjének adataiból és a húzóvizsgálatok eredményeiből előre megbecsülhető az idő folyamán várható alakváltozás. További számítással az is előre jelezhető, hogy milyen élettartamra lehet számítani, azaz mikor lehet számítani az első mikrorepedések megjelenésére. A már említett poliacetál élettartamát 25 °C-on 20 MPa terhelés mellett 45 700 órára, 15 MPa terhelés mellett 200 000 órára becsülték (4. ábra).

A DMA technikában megvan az a lehetőség, hogy kiterjesszék módszereit az anyagok frekvenciafüggésének megismerésére; a polimerkeverékek, a térhálós anyagok, a kristályosság tanulmányozására; az öregedés és a degradálódás okainak vizsgálatára is.



3. ábra
Egy poliacetál
25 °C-ra érvényes mestergörbője



4. ábra
Egy poliacetál
DMA mérések
alapján 25 °C-ra
meghatározott
terhelés alatti
nyúlása (kúszá-
sa) az idő függ-
vényében 15, ill.
20 MPa terhelés
alatt

Összeállította: Pál Károlyné

Jansen, J. Unleashing the power of Dynamic Mechanical Analysis = *Plastics Engineering*, 73. k. 8. sz. 2017. p. 50–53. www.plasticsengineering.org

Gotro, J. Thermoset characterisation Part 15. Experimental aspects of Dynamic Mechanical Analysis (DMA), 21. July 2014. = <https://polymerinnovationblog.com>

Dunson, D.: Characterization of Polymers using Dynamic Mechanical Analysis (DMA) = EAG Laboratories, <https://www.eag.com/resources/whitepapers/characterization-polymers-using-dynamic-mechanical-analysis-dma/>