

Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Zielstellung:

Mittels der dynamisch-mechanischen Analyse sollen verschiedene mechanische Eigenschaften von Polymeren (PET-Probe) bestimmt und daraus Rückschlüsse auf den Aufbau und die Morphologie des Polymeren gezogen werden.

Grundlagen:

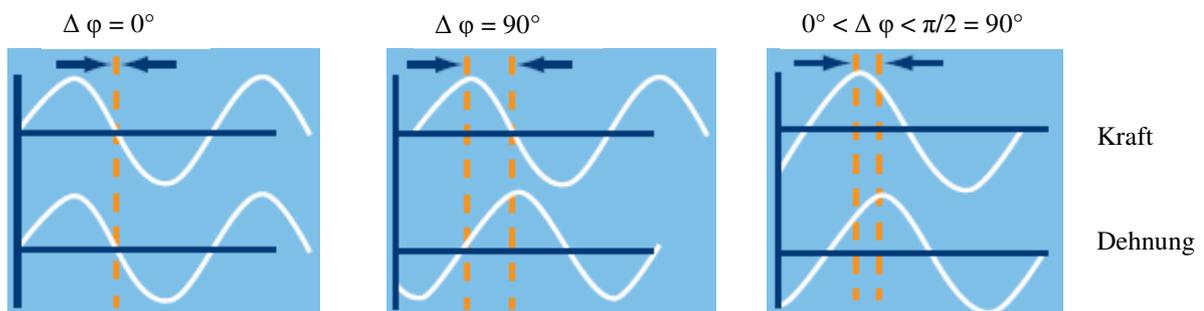
Das Prinzip der dynamisch-mechanischen Analyse ist eine sich zeitlich ändernde sinusförmige mechanische Beanspruchung der Probe. Diese Beanspruchung kann in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt werden. Über die DMA können die Kraftamplitude, die resultierende Verformungsamplitude, sowie die Phasenverschiebung $\Delta \varphi$ zwischen Kraft- und Verformungsamplitude gemessen werden.

Das Ergebnis dieser Messungen ist die Berechnung des komplexen Moduls G^* der Probe, sowie die Bestimmung von $\tan \varphi$. Dafür muss sich die Probe aber die gesamte Zeit während der mechanischen Beanspruchung im Hooke'schen Bereich (linearelastisch) befinden.

Der Elastizitätsmodul G^* setzt sich aus einem Realteil, dem Speichermodul (G') und einem Imaginärteil, dem Verlustmodul (G'') zusammen. Der Speichermodul beschreibt den Teil der mechanischen Energie, die bei einem Scher-/Dehnungsexperiment vom System gespeichert werden kann. Der Verlustmodul hingegen ist ein Maß für die vom Material dissipierte Energie (umgewandelte Energie von mechanischer in Wärmeenergie).

Das Verhalten der Probe bei der Krafteinwirkung kann ich drei Bereiche unterteilt werden:

1. rein elastisches Verhalten – dabei reagiert die Probe ohne zeitliche Verzögerung auf die einwirkende Kraft $\rightarrow \Delta \varphi = 0$
2. rein viskoses Verhalten – Auftreten der größten Dehnung beim Nulldurchgang der einwirkenden Kraft $\rightarrow \Delta \varphi = \pi/2 = 90^\circ$
3. viskoelastisches Verhalten – stellt einen Zwischenfall aus 1. und 2. dar; die Verformung folgt der Kraft mit einer gewissen Phasenverschiebung im Bereich von $\rightarrow 0^\circ < \Delta \varphi < \pi/2 = 90^\circ$



Dem ersten angegebenen Fall gehorchen im Allgemeinen Festkörper. Diese zeigen ein rein elastisches Verhalten und haben somit keine Phasenverschiebung zwischen der einwirkenden Kraft und der resultierenden Verformung. Newton'sche Flüssigkeiten stellen den zweiten Grenzfall des rein viskosen Verhaltens dar.

Polymere liegen nun zwischen den beiden Grenzfällen und reagieren viskoelastisch. Die Phasenverschiebung kann Werte im Bereich $0^\circ < \Delta \varphi < \pi/2 = 90^\circ$ annehmen. Dabei gilt, dass je kleiner der Phasenwinkel $\Delta \varphi$ ist, desto fester ist das untersuchte Polymer. Weiterhin lässt sich eine Temperaturabhängigkeit feststellen, so dass bei Temperaturerhöhung der viskose

Anteil im Polymeren zunimmt und sich der Phasenwinkel demnach zu größeren Werten verschiebt.

Die dynamisch-mechanische Analyse findet Anwendung bei der Bestimmung von Temperatur- und Frequenzabhängigkeiten von Speicher-/Verlustmodul und des Verlustfaktors ($\tan \varphi$). Weiterhin kann mittels der DMA der Glasübergang eines Polymeren und seine Morphologie untersucht werden. Ein weiteres wichtiges Gebiet ist die Charakterisierung von Alterungsvorgängen bei polymeren Werkstoffen

Durchführung:

1. Kalibrierung der Messgeometrie:

- Gerät muss auf die Masse des Messkopfes und die Position des beweglichen Teils des Messkopfes eingestellt werden
 - Position wird durch „Abfahren“ des maximal möglichen Dehnungswegs bestimmt, dabei befindet sich kein Messkopf in der Apparatur
 - danach wird der Messkopf eingebaut und die Masse der Messkonfiguration ermittelt

2. Frequenz-Sweep:

- Bestimmung von Länge, Breite und Höhe des Probenkörpers
L = 18,45 mm – B = 6,41 mm – H = 0,10 mm
- Geräteeinstellung auf „multifrequency – tension/film“
 - statische Kraft = 5 N
 - Amplitude = 20 μm
 - Auto-Strain = 125 %
- Messung wird in Luft (kein Schutzgas) durchgeführt

- folgende Frequenzen werden benutzt: 20 Hz, 10 Hz, 5 Hz, 1 Hz
- Messprogramm:
 - Starttemperatur 30 °C, bis zu einem Gleichgewicht halten (isotherm, 5 min)
 - danach wird die Probe gleichmäßig mit 5 K/min bis auf 150 °C aufgeheizt
 - bei jedem Temperaturwert werden die verschiedenen Frequenzen angewendet und die Datenpunkte aufgenommen

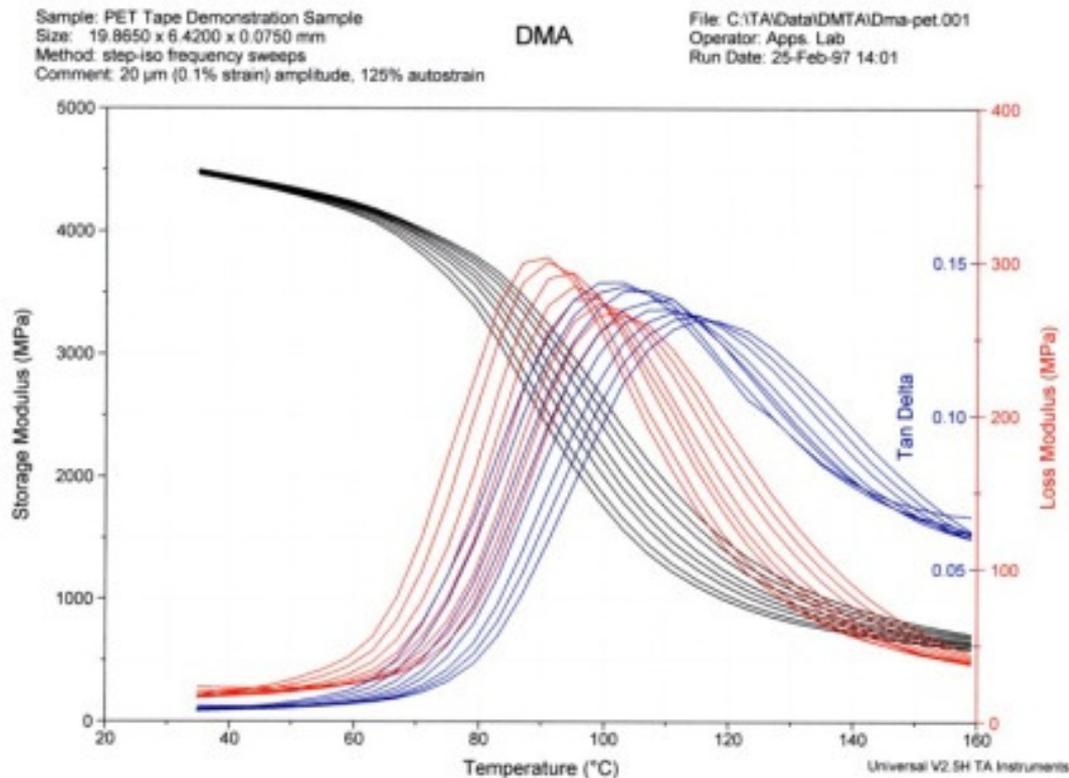
3. Amplituden-Sweep:

- Bestimmung der Probenparameter Länge, Breite und Höhe
L = 18,33 mm – B = 6,41 mm – H = 0,10 mm
- Geräteeinstellung auf „multistrain – tension/film“
 - statische Kraft = 5 N
 - Frequenz = 10 Hz
- Messung wird in Luft (kein Schutzgas) durchgeführt

- folgende Amplituden werden genutzt: 2 μm – 4 μm – 6 μm – 8 μm – 10 μm – 15 μm – 20 μm – 25 μm
- angewendete Methode:
 - Probe wird bei 30 °C in einen Gleichgewichtszustand gebracht (isotherm, 5 min)
 - Amplituden-Sweep
 - Temperaturerhöhung um 5 K, Einstellung eines Gleichgewichts (5 min)
 - erneuter Amplituden-Sweep aller 5 °C bis 150 °C

Ergebnisse/Auswertung:

1. PET-Demonstrationsprobe:



Die Demonstrationsprobe wurde einem Frequenz-Sweeps mit den Frequenzen 0,1 Hz – 0,2 Hz – 0,5 Hz – 1 Hz – 2 Hz – 5 Hz – 10 Hz – 20 Hz durchgeführt. In dem beigefügten Diagramm sind die Kurven für die einzelnen Frequenzen wiedergegeben. Dabei entsprechen die schwarzen Kurven dem Speichermodul G' , die roten Kurven dem Verlustmodul E'' und die blauen Kurven zeigen den Verlustfaktor ($\tan \phi$).

Im Verlust- und Speichermodul zeigt sich bei Temperaturen bis ca. 55 °C nur eine leichte Änderung. Der Verlustmodul ist in diesen Bereichen noch sehr gering, was bedeutet, dass das Polymere eher wie ein Festkörper reagiert und die mechanische Energie während der Deformation fast vollständig gespeichert und anschließend wieder abgegeben wird. Ab einer Temperatur von ungefähr 60 °C bis hin zur Glasübergangstemperatur findet ein starker Anstieg im Verlustmodul G'' statt. In diesem Bereich verliert das Polymere immer mehr seine elastischen Eigenschaften und die durch die Dehnung ins System gebrachte mechanische Energie wird zu einem größeren Anteil in Wärmeenergie umgewandelt. Dadurch sinkt gleichzeitig auch der Speichermodul. Das Maximum erreicht der Verlustmodul im Bereich des Glasübergangs. Der Grund für die Bildung des Maximums liegt in der benötigten Energie zur Erhöhung der Kettenbeweglichkeit, die aber nicht zurück gewonnen werden kann. Dieses Maximum kann dann zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur genutzt werden. Nach diesem Maximum sinkt der Verlustmodul wieder ab und erreicht bei Versuchsende bei einer Temperatur von rund 160 °C fast den Ausgangswert. Der Speichermodul hingegen nimmt über die gesamte Versuchsdauer stetig ab. Anfangs etwas schwächer

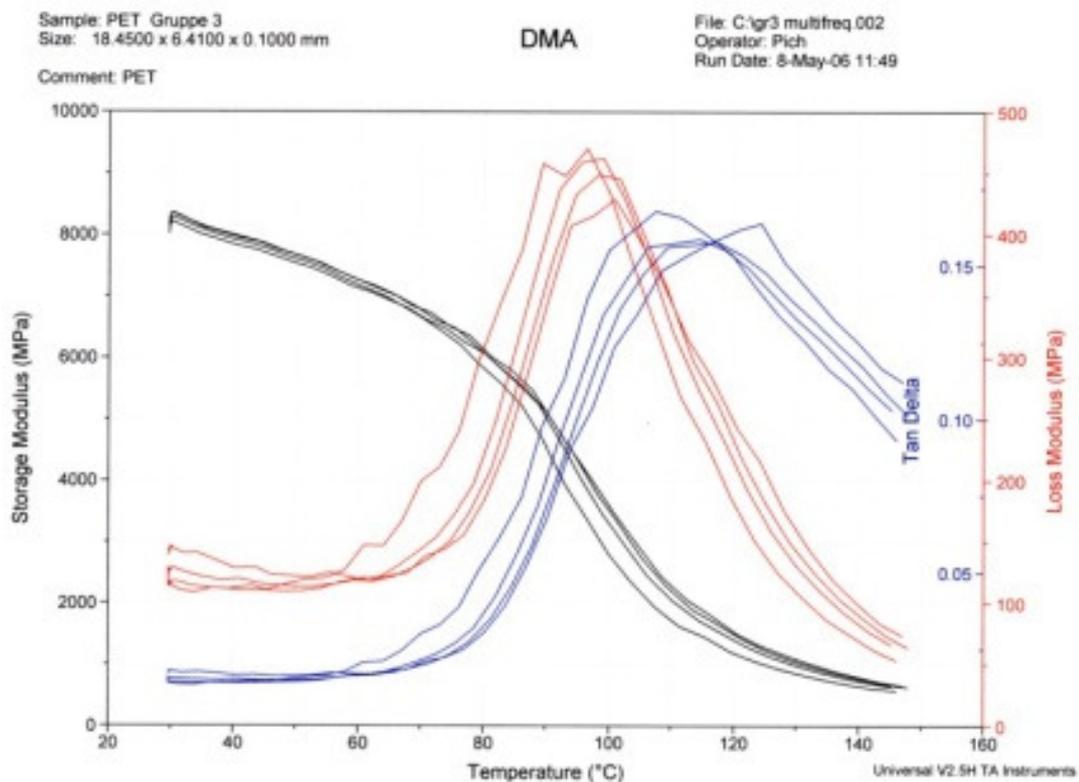
liegt hier im Bereich des Glasübergangs ein Wendepunkt in dieser Kurve, welche zum Ende hin in Richtung eines Plateauwertes absinkt.

Auch aus dem Maximum von $\tan \varphi$ (Verlustfaktor) kann der Glasübergang bestimmt werden. Dieser ist, auch im Verlustmodul zu sehen, abhängig von der Frequenz mit dem das Material beansprucht wird. So wird die Glasübergangstemperatur mit zunehmender Frequenz immer größer. Sie liegt bei der Auswertung über G'' im Bereich von 90 °C (für 0,1 Hz) bis hin zu 105 °C (für 20 Hz). Für die Bestimmung mittels $\tan \varphi$ ergeben sich Glasübergangstemperaturen von 100 °C bis 115 °C je nach benutzter Frequenz.

Frequenz	T _g nach Verlustmodul	T _g nach Verlustfaktor
0,1 Hz	90 °C	101 °C
0,2 Hz	91 °C	103 °C
0,5 Hz	95 °C	107 °C
1 Hz	95 °C	110 °C
2 Hz	99 °C	110 °C
5 Hz	99 °C	112 °C
10 Hz	102 °C	115 °C
20 Hz	103 °C	117 °C

Zusammenstellung der Maxima des Verlustmoduls und des Verlustfaktors (aus Diagramm abgeschätzt)

2. PET Frequenz-Sweep:



In diesem Versuchsteil sollte die Probe einem Frequenz-Sweep im Bereich von 0,1 Hz bis 50 Hz unterzogen werden. Messtechnisch war es aber nicht möglich den größten und den kleinsten Frequenzwert zu messen, so dass für den eigentlichen Versuch die oben in der Durchführung angegebenen Werte benutzt wurden.

Der prinzipielle Kurvenverlauf gleicht dem der Demonstrationsprobe. Die schwarzen Kurven stellen den Speichermodul, die roten den Verlustmodul und die blauen den Verlustfaktor $\tan \phi$ dar. Zuerst einmal kann man erkennen, dass die Kurven nicht so glatt und einheitlich verlaufen, wie dies bei der Demo-Probe der Fall ist. Dies wird zu aller erst an einer geringeren Datenmenge liegen, kann aber auch von der verwendeten Probe herrühren. Diese war bereits vor einigen Jahren synthetisiert worden und liegt seit dem herum.

Bei dieser Probe verläuft der lineare Bereich des Verlustmoduls bis zu einer Temperatur von 60/65 °C. Im gleichen Bereich sinkt der Speichermodul bereits deutlich ab, wenn man den Verlauf mit der Demonstrationsprobe vergleicht. Das Maximum im Speichermodul und damit der Glasübergangsbereich wird zwischen 95 °C (bei 2 Hz) und 100 °C (bei 20 Hz) erreicht. Bei weiterer Temperaturerhöhung sinkt diesmal der Verlustmodul sogar bis unter den Ausgangswert der Messung bei 30 °C ab. G' (Speichermodul) folgt auch bei dieser Messung einem stetigen Abfall. Die Wendepunkte der einzelnen Kurven liegen bei einer Temperatur von ca. 90-95 °C. Am Ende streben die Kurven einem konstantem Wert, dem Kautschukplateau, zu.

Die Maximalwerte des Verlustfaktors liegen auch bei dieser Messung über den Maxima des Verlustmoduls. Dadurch ergeben sich über diese Auswertung wieder höhere Werte für den Glasübergang. Die Temperatur liegt zwischen 105 °C und 125 °C. Wie bereits in der ersten Proben zeigt der Glasübergang eine Frequenzabhängigkeit und verschiebt sich mit steigender Frequenz zu höheren Temperaturen.

Frequenz	T_g nach Verlustmodul	T_g nach Verlustfaktor
1 Hz	93 °C	108 °C
5 Hz	98 °C	112 °C
10 Hz	99 °C	115 °C
20 Hz	101 °C	124 °C

Zusammenstellung der Maxima des Verlustmoduls und des Verlustfaktors (aus Diagramm abgeschätzt)

Aus der Frequenz-Sweep-Messung kann man noch die nötige Aktivierungsenergie für den Glasübergang ermitteln. Dazu wird die Frequenz logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen. Der Anstieg der dabei erhaltenen Gerade entspricht der Aktivierungsenergie (siehe Diagramm).

Für die Ausgleichsgerade ergibt sich folgende Gleichung:

$$\ln f = -27101 \cdot \frac{1}{T} + 71$$

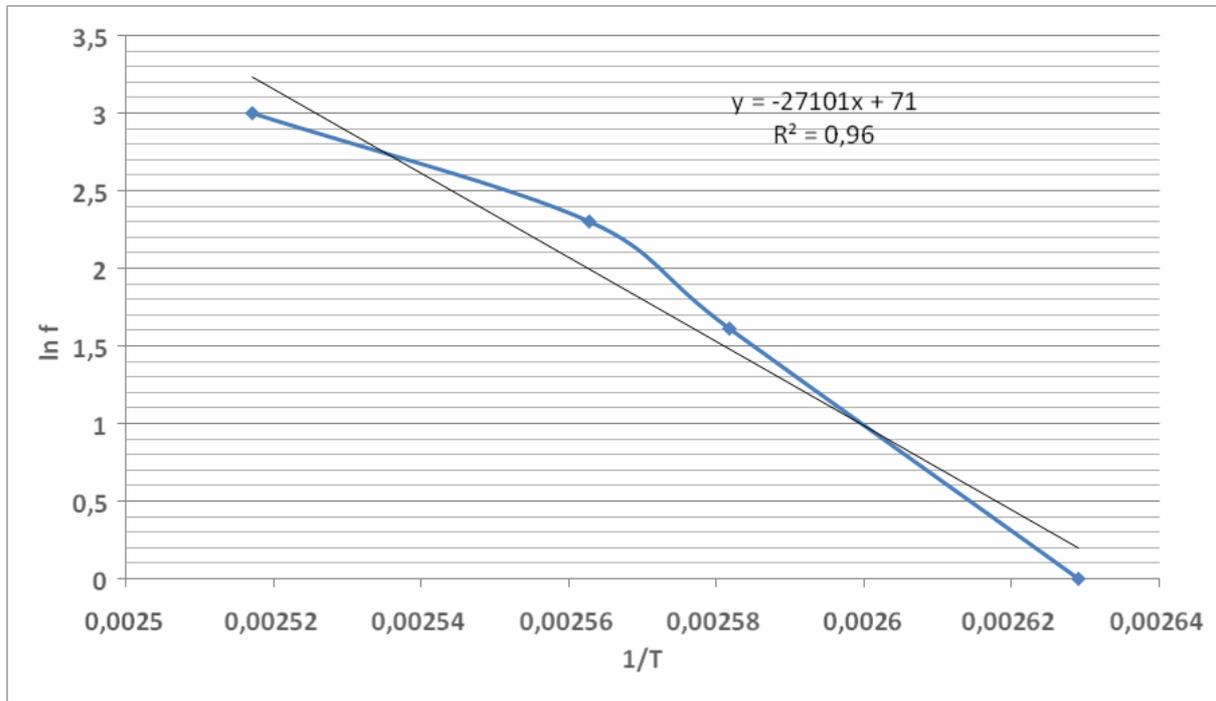
Aufgrund der geringen Datenpunkte pro Messfrequenz lässt sich das Maximum nicht sehr genau bestimmen. Dadurch kommt es zu einer großen Abweichung der einzelnen Messwerte zur angestrebten Linearität.

Über die Arrheniusgleichung $y = e^{-\frac{E_A}{RT}}$ ergibt sich für die Geradengleichung folgende Form:

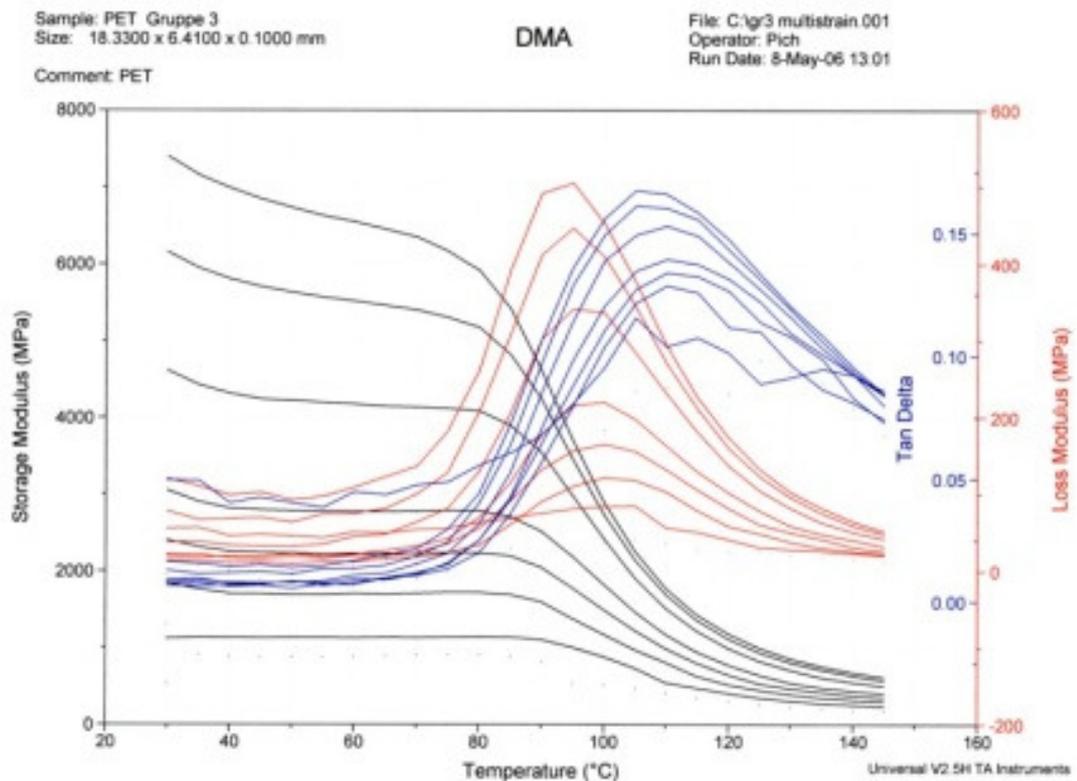
$$\ln f = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + k = m \cdot x + n$$

Nach dem Auflösung nach der Aktivierungsenergie erhält man:

$$E_A = -m \cdot R = 27101K \cdot 8,314 \frac{J}{mol \cdot K} = \underline{225,3 \frac{kJ}{mol}}$$



3. PET Amplituden-Sweep:



Für die amplitudenabhängige Messung sind sieben verschiedene Amplituden im Bereich von 2 μm bis 25 μm verwendet worden. Die erhaltenen Kurven zeigen hier nun einen anderen Verlauf als beim Frequenz-Sweep. Besonders im Speichermodul (G') treten bereits beim Messbeginn große Unterschiede im gemessenen Wert auf. So verlaufen die einzelnen Kurven für den Speichermodul bei kleinen Amplituden (bis 8 μm) bis zu einer Temperatur von 80 bis 90 °C fast linear mit einem konstanten Wert, bevor es bei höheren Temperaturen zu einem Abfall und der Annäherung eine konstanten Plateauwertes kommt. Für größere Amplituden ist der lineare Bereich nicht vorhanden und die Kurvenformen gleichen denen des Frequenz-Sweeps. Alle gemessenen G' -Kurven durchlaufen aber wiederum einen Wendepunkt, welcher sich im Bereich des Glasübergangs befindet. Der angenommene Plateauwert am Ende der Messung stimmt bei den verschiedenen Amplituden annähernd überein.

Der Verlauf der roten (Verlustmodul) und blauen Kurven (Verlustfaktor) kann wie der der beiden vorherigen Messungen angesehen werden. Beiden Kurvenscharen durchlaufen Maxima, welche die Lage des Glasübergangs widerspiegeln. Dabei liegen die Werte für T_g nach dem Verlustmodul wiederum unterhalb derer nach dem $\tan \phi$. Die Abhängigkeit der Glastemperatur von der einwirkenden Amplitude ist deutlich geringer als bei der frequenzabhängigen Messung oder sogar nicht vorhanden.

Amplitude	T_g nach Verlustmodul	T_g nach Verlustfaktor
4 μm	95 °C	105 °C
6 μm	95 °C	106 °C
8 μm	96 °C	110 °C
10 μm	99 °C	110 °C
15 μm	100 °C	110 °C
20 μm	101 °C	110 °C
25 μm	105 °C	nicht möglich

Zusammenstellung der Maxima des Verlustmoduls und des Verlustfaktors (aus Diagramm abgeschätzt)