Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (Dynamic Mechanical Analysis)

Γ. Χ. Ψαρράς

Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 26504

E-mail: G.C.Psarras@upatras.gr http://smatlab.upatras.gr/









Μηχανική Ανάλυση

Οι δύο βασικές κατηγορίες μηχανικής ανάλυσης είναι:

 Η Θερμομηχανική Ανάλυση (thermomechanical analysis – TMA). Στην TMA εξέταση καταγράφεται η παραμόρφωση του υλικού υπό σταθερό φορτίο (τάση ή παραμόρφωση) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου.

Η Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (dynamic mechanical analysis – DMA). Κατά την DMA εξέταση ασκείται στο υλικό μία ημιτονειδής τάση, η οποία παράγει μία μεταβαλλόμενη παραμόρφωση που καθυστερεί ως προς την αρχική διέγερση. Η διαφορά φάσεως που εμφανίζεται σχετίζεται με την δομή του υλικού.

Και στις δύο τεχνικές εφαρμόζεται μία ελεγχόμενη μεταβολή της θερμοκρασίας. Η διάκριση μεταξύ των τεχνικών TMA και DMA έχει σχεδόν εξαλειφθεί στις μέρες μας, καθώς οι σύγχρονές διατάξεις συνδυάζουν και τις δύο λειτουργίες (DMTA).







- Η Θερμική Ανάλυση αναφέρεται στην μέτρηση κάποιων χαρακτηριστικών ή ιδιοτήτων ενός υλικού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου.
- Η Ρεολογία μελετά την ροή και την παραμόρφωση ορισμένων υλικών.
- Η τεχνική DMA παραμορφώνει μηχανικά ένα δοκίμιο και μετρά την απόκρισή του. Η παραμόρφωση μπορεί να εφαρμοσθεί ημιτονοειδώς, με σταθερά βήματα ή με δεδομένο ρυθμό. Η απόκριση του δοκιμίου καταγράφεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου.



Smart materials & nanodielectrics-lab





- Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών καλύπτουν ένα πολύ μεγάλο εύρος από διαφορετικές συμπεριφορές:
 - Πολύ σκληρά και άκαμπτα
 - Δύσκαμπτα έως Μαλακά ελαστομερή
 - Ιξωδοελαστικά ρευστά
- Η μηχανική συμπεριφορά των πολυμερών σχετίζεται με:
 - Την Χημική Σύνθεση του πολυμερούς
 - Την Μοριακή Δομή του πολυμερούς



Smart materials & nanodielectrics-lab





Εφαρμογἑς της τεχνικἡς DMA – χαρακτηρισμὀς δομἡς/ιδιοτἡτων

- Ανίχνευση μεταβάσεων που προέρχονται από μοριακές κινήσεις
- Προσδιορισμός μηχανικών ιδιοτήτων (μέτρο αποθήκευσης, συντελεστής απόσβεσης δονήσεων) φάσμα χρόνου (ή συχνότητας) και θερμοκρασίας
- Μελέτη σχέσεων δομής-ιδιοτήτων-μορφολογίας
- Υαλώδης μετάπτωση, δευτερεύουσες μεταβάσεις
- Κρυσταλλικότητα
- Διαχωρισμός φάσεων (πολυμερικά μείγματα, συμπολυμερή)
- Σύνθετα
- Γήρανση (φυσική ή χημική)
- Προσανατολισμός
- Επίδραση των προσθετικών (πλαστικοποιητές, υγρασία)







Φάσμα Ιξωδοελαστικότητας Χαρακτηριστικού Άμορφου Πολυμερούς



Temperature







Department of Materials Science

Παραμόρφωση των Στερεών

- Όλα τα υλικά μεταβάλλουν τις διαστάσεις τους (το σχήμα, τον όγκο τους ή και τα δύο) κάτω από την επίδραση μηχανικής τάσεως.
- Το μέτρο ελαστικότητος εκφράζει την αντίσταση του υλικού στην παραμόρφωση που προκαλεί η εφαρμογή εξωτερικής δυνάμεως.





Ιδανικά Στερεά



$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$
$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \qquad \sigma = E\varepsilon$$

 $\tau =$ A_0 $=\frac{x}{h}$ γ

 $\tau = G\gamma$

$$v = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_z} = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z}$$



Smart materials & nanodielectrics-lab



R. P. Chartoff, J. D. Menczel, S. H. Dillamn, Dynamic Mechanical Analysis (DMA) in J. D. Menczel, R. B. Prime, edts, Thermal Analysis of Polymers, p. 387-495, Wiley, 2009.

 $E = 2G(1 + \nu)$



F

Ιδανικά Ρευστά



Figure 5.7. Illustration of two parallel plates separated by a fluid under shear, indicating the corresponding definitions of shear stress and strain rate.







Ιξωδοελαστικότητα

Εύρος Συμπεριφοράς των Υλικών

Στερεό Σώμα ----- Ρευστό Ιδανικό Στερεό ---- Συνήθη Υλικά ----Ιδανικό Ρευστό Πλήρως Ελαστική ---- Ιξωδοελαστική ---- Πλήρως Ιξώδης

Ιξωδοελαστικότητα: Η συμπεριφορά κατά την οποία παρατηρούνται ταυτόχρονα ιξώδεις και ελαστικές ιδιότητες.



Smart materials & nanodielectrics-lab





Ιξωδοελαστική Συμπεριφορά

Υπάρχουν τρεις θεμελειώδεις μέθοδοι για την μελέτη της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς των πολυμερών:

- Ο ερπυσμός (creep),
- Η χαλάρωση τάσης (stress relaxation) και
- Η δυναμική μηχανική ανάλυση (dynamic mechanical analysis).



Smart materials & nanodielectrics-lab





Δοκιμή Ερπυσμού

Σε μία δοκιμή ερπυσμού το δοκιμιο τίθεται υπό την επίδραση σταθερής τάσης και καταγράφεται η προκύπτουσα παραμόρφωση συναρτήσει του χρόνου.

Ένα ιδανικό ελαστικό στερεό επιδεικνύει ακαριαία παραμόρφωση σύμφωνα με τον νόμο του Hooke.

Σε ένα ιδανικό ρευστό δεν υφίσταται αρχική ελαστική παραμόρφωση και η παραμόρφωση αυξάνει συνεχώς με κλίση αντιστρόφως ανάλογη του ιξώδους του. Ο ρυθμός παραμόρφωσης παραμένει σταθερός. Αφαίρεση της τάσης δεν επιφέρει ανάκτηση της ελαστικής παραμόρφωσης. Το ρευστό σταματά να ρέει, δηλαδή ο ρυθμός παραμόρφωσης μηδενίζεται.











Figure 5.8. Typical stress (----) and strain (—) curves as a function of time during a creep experiment.

Τα ιξωδοελαστικά υλικά επιδεικνύουν ενδιάμεση συμπεριφορά. Η συνάρτηση της παραμόρφωσης με τον χρόνο παρουσιάζει τέσσερεις διακριτές περιοχές: την **περιοχή ελαστικής απόκρισης**, την περιοχή μετάβασης (dε/dt<0), την **περιοχή ισορροπίας** (dε/dt=σταθ.) και την **περιοχή ανάκτησης ή αποκατάστασης**, που χαρακτηρίζεται από ανάκτηση της αρχικής ελαστικής παραμόρφωσης και εκθετική μείωση της παραμόρφωσης τείνοντας σε μία σταθερή μη-μηδενική τιμή.



Smart materials & nanodielectrics-lab

smatlab.upatras.gr



Επειδή η παραμόρφωση στις δοκιμές ερπυσμού είναι χρονικά εξαρτώμενη, ενώ η τάση παραμένει σταθερή, χρησιμοποιείται συνήθως, για την περιγραφή των δεδομένων, το μέτρο ένδοσης (compliance):

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma}$$

$$J(0) = \frac{\varepsilon(0)}{\sigma} = \frac{1}{E}$$



Smart materials & nanodielectrics-lab





Χαλάρωση Τάσης

Σε μία δοκιμή χαλάρωσης τάσης το δοκίμιο τίθεται υπό σταθερή παραμόρφωση και η προκύπτουσα τάση καταγράφεται ως συνάρτηση του χρόνου. Η απόκριση ενός ιδανικού ελαστικού στερεού θα είναι μία τάση σταθερή ανεξάρτητη από τον χρόνο. Ενώ ένα ιδανικό ρευστό αποκρίνεται με μηδενισμό της τάσης μόλις εφαρμοστεί παραμόρφωση. Τα ιξωδοελαστικά υλικά επιδεικνύουν τάση που μειώνεται με τον χρόνο.

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon}$$



Smart materials & nanodielectrics-lab





Δυναμική Μηχανική Ανάλυση

Το εξεταζόμενο δοκίμιο τοποθετείται στις κατάλληλες αρπάγες και σε αυτό ασκείται μεταβαλλόμενη τάση της μορφής:

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

Η απόκριση του δοκιμίου δίνει μία μεταβαλλόμενη παραμόρφωση που μπορεί να εκφρασθεί μέσω της σχέσεως:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$$
 $\dot{\eta}$ $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$

Οι δύο ποσότητες συνδέονται με την σχέση:

$$\sigma(t) = E^*(\omega \cdot) \gamma(t)$$

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega)$$











Οι όροι Ε'(ω) και Ε''(ω) αναφέρονται ως το (δυναμικό) μέτρο αποθήκευσης και το (δυναμικό) μέτρο απωλειών αντίστοιχα. Για ένα ιξωδοελαστικό πολυμερές το Ε' χαρακτηρίζει την ικανότητα του πολυμερούς να αποθηκεύει ενέργεια (ελαστική συμπεριφορά), ενώ το Ε'' εκφράζει την τάση του υλικού να διαχέει ενέργεια (ιξώδης συμπεριφορά).

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$







Department of Materials Science

Δοκιμές Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης

- Εφαρμόζεται μία χρονικά μεταβαλλόμενη (ημιτονοειδής) διέγερση (τάση ή παραμόρφωση) στο δείγμα.
- Μετράται η απόκριση (τάση ή παραμόρφωση) του υλικού.
- Μετράται η διαφορά φάσεως δ, μεταξύ διέγερσης και απόκρισης.





Απόκριση στις δύο Οριακές Συνθήκες





Smart materials & nanodielectrics-lab





Ιξωδοελαστική Απόκριση





Smart materials & nanodielectrics-lab



Department of Materials Science

Ιξωδοελαστικοί Παράμετροι

Η τάση σε ένα δυναμικό πείραμα είναι μιγαδική ποσότητα σ*,
Η μιγαδική τάση χωρίζεται σε πραγματικό και φανταστικό μέρος:
1) Η ελαστική τάση που βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση.

 $\sigma' = \sigma_0 \cos \delta$

όπου ο όρος σ' εκφράζει τον βαθμό κατά τον οποίο το υλικό συμπεριφέρεται ως τέλειο ελαστικό σώμα.

 2) Μία ιξώδη τάση σε φάση με τον ρυθμό παραμόρφωσης. σ"=σ₀sinδ
 όπου ο όρος σ" εκφράζει τον βαθμό κατά τον οποίο το υλικό συμπεριφέρεται ως ιδανικό ρευστό.



Μιγαδικό Μέτρο

$$E^* = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = \frac{\sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}}{\varepsilon_0 e^{i\omega t}} = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\right) e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \left(\cos\delta + i\sin\delta\right)$$

Το μιγαδικό μέτρο είναι χαρακτηριστική ιδιότητα των υλικών. Σε συνθήκες επιβολής μικρών παραμορφώσεων είναι συνάρτηση του χρόνου και η απόκριση των υλικών βρίσκεται στην γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή. Δηλαδή, τα μεγέθη της τάσης και της παραμόρφωσης συνδέονται γραμμικά.

$$E^* = E' + iE''$$
$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta$$
$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$$













DMA Ιξωδοελαστικοί Παράμετροι

<u>Το Μιγαδικό Μέτρο:</u> Εκφράζει την συνολική αντίσταση του υλικού στην παραμόρφωση.

<u>Το Μέτρο Αποθήκευσης</u> (Ελαστικό): Εκφράζει (μετρά) την ελαστικότητα του υλικού και την ικανότητά του να αποθηκεύει ενέργεια.

Το Μέτρο Απωλειών (ιξώδες): Εκφράζει την ικανότητα του υλικού να διαχέει ενέργεια. Η ενέργεια «χάνεται» ως θερμότητα.

Εφαπτομένη των Απωλειών: Εκφράζει (μετρά) την ικανότητα απόσβεσης δονήσεων του υλικού.



Smart materials & nanodielectrics-lab

σματ-lab

smatlab.upatras.gr

E* (G*) = Stress/Strain

 $E'(G') = (stress/strain)cos\delta$

E " (G") = (stress/strain)sin δ

Tan $\delta = E''/E'$ (G''/G')



Σάρωση Συχνοτήτων: Απόκριση του Υλικού



log Frequency (rad/s or Hz)





 $\sigma \vec{\mu} \alpha \tau - lab$



Μεταβολή της Θερμοκρασίας: Απόκριση του Υλικού



Temperature

Smart materials & nanodielectrics-lab





of Materials Science

Το Ιξωδοελαστικό Φάσμα



Αρπάγες







σματ-lab



DMA : Dual Cantilever Mode





Smart materials & nanodielectrics-lab





DMA : Single Cantilever Mode





Smart materials & nanodielectrics-lab



Department of Materials Science

DMA : Κάμψη Τριών Σημείων





Smart materials & nanodielectrics-lab





DMA : Αρπάγες Εφελκυσμού





Smart materials & nanodielectrics-lab



Department of Materials Science

DMA : Αρπάγες Θλίψεως





Smart materials & nanodielectrics-lab





Μοριακές Κινήσεις/Μεταβάσεις/Χαλαρώσεις

Γενικά, οι μεταβάσεις σχετίζονται με διαφορετικές κινήσεις μοριακών τμημάτων, που μπορούν να συνεργάζονται μεταξύ τους και που είναι εντοπισμένες τοπικά ή εκτείνονται σε μέσο ή μεγαλύτερο εύρος.

•Αυτές οι κινήσεις αναφέρονται και ως χαλαρώσεις.

Reference: Turi, Edith, A, Thermal Characterization of Polymeric Materials, Second Edition, Volume I., Academic Press, Brooklyn, New York, P. 486.







Department of Materials Science



Figure 5.18. This diagram illustrates the loss peaks associated with the various transitions found in semicrystalline and amorphous polymers. [From Chartoff (1997); reprinted with permission of Elsevier.]

Σημεία μεγάλου ενδιαφέροντος για τον χαρακτηρισμό διεργασιών χαλάρωσης: (α) προσδιορισμός της φάσης στην οποία εκκινούν, (β) περιγραφή των υποκείμενων μοριακών διεργασιών, (γ) σύνδεση της συμπεριφοράς χαλάρωσης με τεχνικές ιδιότητες και πρακτικές εφαρμογές.





smatlab.upatras.gr





Figure 5.19. DMA E', E", and tan δ (\triangle) curves for a butadiene–styrene copolymer; the data illustrate that E" and tan δ have different maxima (Nielsen 1962).

T_g, η κορυφή του Ε", "the onset point", έναρξη της μετάβασης. T_g, η κορυφή του tanδ, "the softening point", κοντά στο μέσον του θερμοκρασιακού εύρους μετάβασης και του σημείου καμπής, η μετάβαση έχει σχεδόν ολοκληρωθεί.









Figure 5.21. Experimental DMA data for PVC at various frequencies; a general decrease in the intensity of $\tan \delta$ or E'', a broadening of the loss peak, and a slight decrease of the slope of the storage modulus curve in the transition region occur with increasing frequency (from Becker, 1955, with permission of Springer Science and Business Media).



Smart materials & nanodielectrics-lab $\sigma \mu \alpha \tau - lab$

smatlab.upatras.gr





Figure 5.22. DMA curves for polycarbonate at several frequencies. [From Chartoff (1997); reprinted with permission of Elsevier.]



Smart materials & nanodielectrics-lab σματ-lab

smatlab.upatras.gr





Figure 5.23. Arrhenius plots for the α and β transitions in poly(methyl acrylate) indicating the different temperature dependences for the two transitions. [From McCrum et al. (1967); reprinted with permission of John Wiley and Sons, Inc.]

$$f_{\max} = f_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)$$
$$\tau_{\max} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right)$$



 $f_{\max} = f_0 \exp\left(-\frac{AT_0}{T - T_0}\right)$ $\left(AT_0\right)$

$$\tau_{\rm max} = \tau_0 \exp\left(\frac{AI_0}{T - T_0}\right)$$

R. P. Chartoff, J. D. Menczel, S. H. Dillamn, Dynamic Mechanical Analysis (DMA) in J. D. Menczel, R. B. Prime, edts, Thermal Analysis of Polymers, p. 387-495, Wiley, 2009.



smatlab.upatras.gr

 $\sigma \mu \alpha \tau - lab$

Smart materials &

nanodielectrics-lab



Επίδραση της κρυσταλλικότητας στο T_g

Smart materials & nanodielectrics-lab $\sigma \vec{\mu} \alpha \tau - lab$

smatlab.upatras.gr

Figure 5.27. Schematic illustration of the effect of rigid particulate fillers on the storage modulus of amorphous and crystalline polymers in the vicinity of T_g ; fillers increase the storage modulus E' and shift the T_g to a higher temperature; the glass transition tan δ peak (not shown) broadens and the peak position shifts to a higher temperature. [From Lee and Nielsen (1977); reprinted with permission of John Wiley and Sons, Inc.]

Κοκκώδη Σύνθετα Υλικά Πολυμερικής Μήτρας

Smart materials & nanodielectrics-lab $\sigma \vec{\mu} \alpha \tau - lab$

smatlab.upatras.gr

LDPE: Χαλαρώσεις α και β τάξεως (α', β')

Sample: Polyethylene in Tension Size: 8.4740 x 5.7500 x 1.0000 mm

DMA

File: F:...\DMADATA\Peten.tr1 Operator: RRU Run Date: 18-Jan-99 16:10

terials

CA

Comment: 15 microns, 120% Autostrain, -150°C to 100°C

Χαλαρώσεις α και β τάξεως (α', β')

Sample: PET Film in Machine Direction Size: 8.1880 x 5.5000 x 0.0200 mm Method: 3°C/min ramp Comment: 1Hz; 3°C/min from -140° to 150°C, 15 microns, File: A:\Petmd.001 Operator: RRU Run Date: 27-Jan-99 13:56

terials

Ce

Zytel - Nylon in Torsion

Δομή Πολυμερών – Ιδιότητες Χαρακτηρισμός

Υαλώδης Μετάπτωση

Μεταβάσεις β΄τάξεως (β΄χαλαρώσεις)

Κρυσταλλικότητα

- Μοριακό βάρος/σταυροδεσμοί
- Διαχωρισμός φάσεων (πολυμερικά μείγματα,
- συμπολυμερή,...)
- ο Σύνθετα
- ο Γήρανση
- Σκλήρυνση (curing) δικτύων
- Προσανατολισμός
- Επίδραση προσθετικών

Reference: Turi, Edith, A, Thermal Characterization of Polymeric Materials, Second Edition, Volume I., Academic Press, Brooklyn, New York, P. 489.

Σύνθετο Ινών Βινυλεστέρα – β΄χαλάρωση

smatlab.upatras.gr

aterials

PET - Polyethylene terepthalate

Graphite nanoplatelets/polymer nanocomposites: thermomechanical, dielectric, and functional behaviour. A. C. Patsidis, K. Kalaitzidou, G. C. Psarras, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 116, (2014), 41-49.

Fig. 7 Imaginary part of electric modulus versus frequency and temperature for pure PUR

Fig. 9 Imaginary part of electric modulus versus frequency and temperature for PUR reinforced Smart materialished 0 phr alumina particles. The mean diameter of alumina particles is 25 nm Relaxation phenomena in elastomeric nanodielectrics-lab

nanocomposites, G. C. Psarras K. G. Gatos, 89- Department 118, in "Recent advances in elastomeric nanocomposites", edited by V. Mittal, J. K. Kim and K. Pal, Springer-Verlag, 2011.

Fig. 12 Imaginary part of electric modulus versus frequency and temperature for PUR/NR/LS Fig. 8 Imaginary part of electric modulus versus frequency and temperature for PUR/NR blend Smart materials monocomposite (in 10 phr filler loading)

Relaxation phenomena in elastomeric nanocomposites, G. C. Psarras K. G. Gatos, 89- Department 118, in "Recent advances in elastomeric nanocomposites", edited by V. Mittal, J. K. Kim and K. Pal, Springer-Verlag, 2011.

Μηχανική Απόκριση Κραμάτων Μνήμης **Σχήματος – NiTiCu(12%)**

Plain NiTiCu(12%). (a) Storage modulus as a function of temperature, (b) static stress-strain curve at ambient.

fibres composites incorporating shape memory alloy wires. N. Makris, P. Petalis, N.-M. Barkoula, G. C. Psarras, 7th Mediterranean Department **Conference on Calorimetry and Thermal**

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

- 1. W. Haase, S. Wróbel, Relaxation Phenomena, Springer, 2003.
- 2. S. Havriliak Jr, S. J. Havriliak, Dielectric and Mechanical Ralaxation in Materials, Hanser, 1997.
- 3. T. Hatakeyama, F. X. Quinn, Thermal Analysis, John Wiley &Sons, 1994.
- 4. G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, Rheology of Polymers, MIR, 1980.
- 5. I. Perepechko, Low-Temperature Properties of Polymers, MIR, 1980.
- 6. J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, John Wiley &Sons, 1980.
- 7. R. P. Chartoff, J. D. Menczel, S. H. Dillamn, Dynamic Mechanical Analysis (DMA) in J. D. Menczel, R. B. Prime, edts, Thermal Analysis of Polymers, p. 387-495, Wiley, 2009.

