

Karakterizacija i identifikacija proizvoda

DINAMIČKA MEHANIČKA ANALIZA (DMA)



Definicija DMA

- DMA je tehnika kod koje se **uzorak podvrgava cikličkom naprezanju** i mjeri se odziv (**deformacija**) materijala. Deformacija može biti u **funkciji temperature ili vremena**.
- Deformacija i naprezanje mijenjaju se **sinusoidalno** s vremenom
- **Brzina deformacije** definirana je frekvencijom f (broj ciklusa/sekundi) ili kutnom frekvencijom, a deformacija se može prikazati izrazom:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin \omega t$$

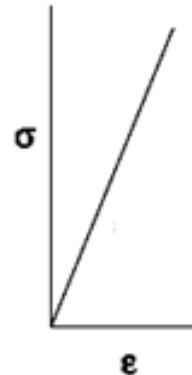
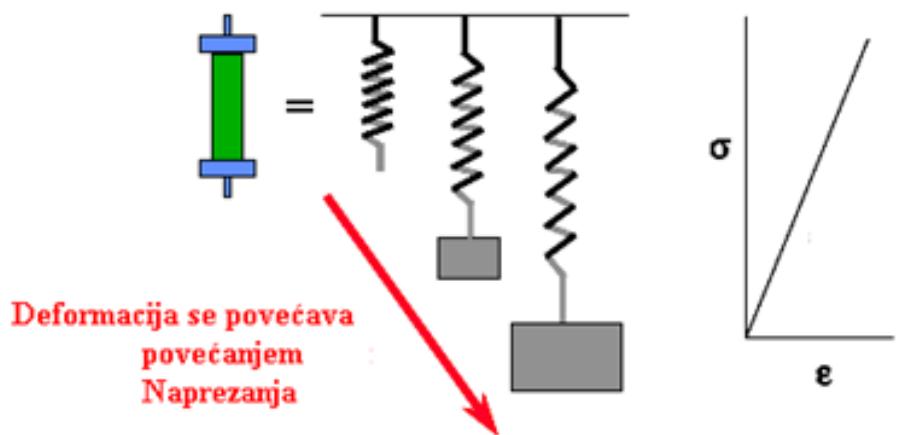
ε_0 - amplitudna vrijednost deformacije

ω - kutna frekvencija

$$\omega=2\pi f$$

Idealno elastična krutina

Što se dešava ako je sinusoidalno naprezanje primjenjeno na **idealno elastičnu krutinu**?

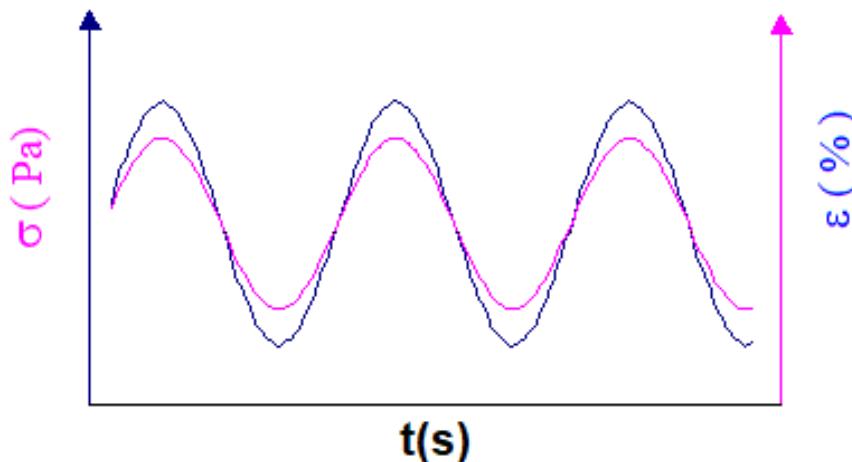


Modul elastičnosti (Youngov modul), E , za linearno elastični materijal stavlja u odnos naprezanje i deformaciju:

$$\sigma = E \epsilon$$

Idealno elastična krutina

Pri cikličkom opterećenju idealno elastičnih krutina deformacija i naprezanje su u fazi i mjenjaju se sinusoidalno s vremenom.



Naprezanje pri cikličkom opterećenju elastičnog materijala definirano je sljedećim izrazom:

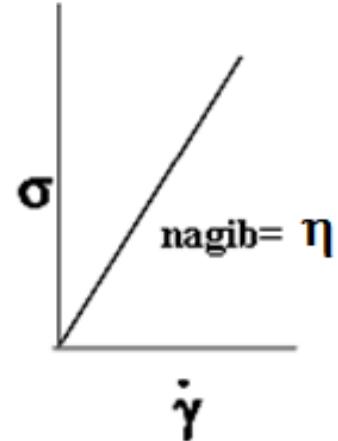
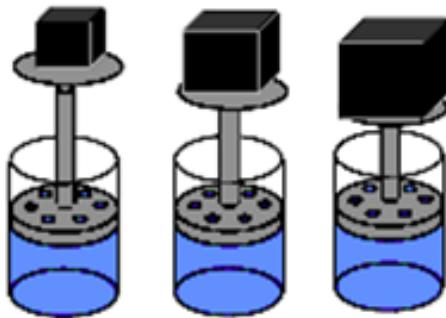
$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin \omega t$$

$$\sigma = E \cdot \varepsilon_0 \sin \omega t$$

$$E = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}$$

Idealno viskozna tekućina

Što se dešava ako je sinusoidalno naprezanje primjenjeno na **idealno viskoznu tekućinu**?

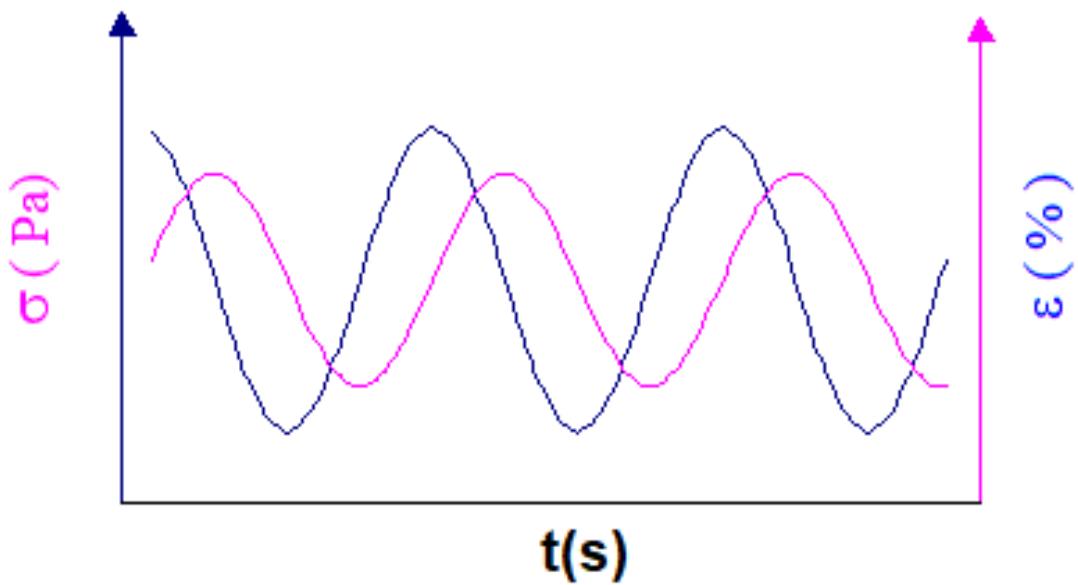


Brzina kojom fluid teče kroz
otvore (rastezna brzina)
povećava se naprezanjem

$$\sigma = \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt}$$

Idealno viskozna tekućina

Pri cikličkom opterećenju viskoznog materijala deformacija zaostaje za naprezanjem za kut $\pi/2$.

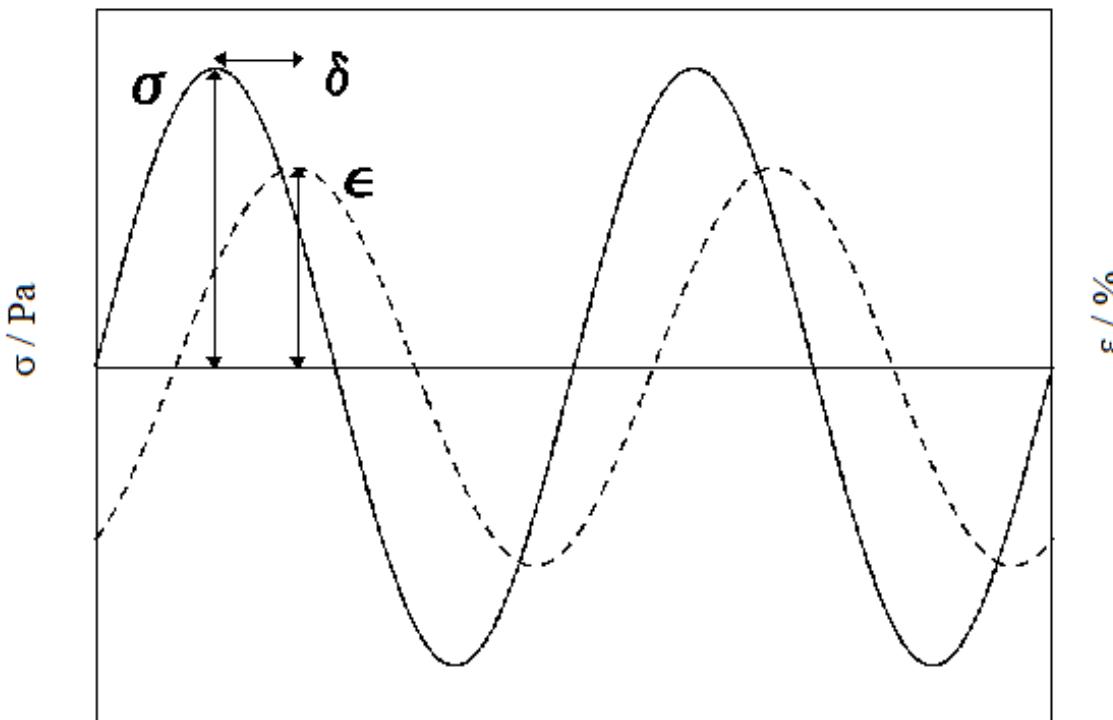


$$\sigma = \eta \cdot \varepsilon_0 \cdot \cos \omega t$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \cos \omega t$$

Viskoelastični materijali

Polimerni materijali se ponašaju kao viskoelastični materijali i kad se podvrgnu sinusoidalnom opterećenju deformacija zaostaje za naprezanjem za kut δ ($0 < \delta < \pi/2$) to je posljedica prestrukturiranja i relaksacijskih procesa u materijalu.



Primarne viskoelastične funkcije

Naprezanje i deformacija viskoelastičnih polimernih materijala opisuju se sljedećim izrazima:

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

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin \omega t$$

Za idealno elastično ponašanje vrijedi Hook-ov zakon prema kojem je naprezanje:

$$\sigma_0 = E \cdot \varepsilon_0$$

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

Uvrštavanjem Hook-ovog izraza dobije se:

$$\sigma = \varepsilon_0 \cdot E' \cdot \sin \omega t + \varepsilon_0 \cdot E'' \cdot \cos \omega t$$

Primarne viskoelastične funkcije

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos \omega t$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{E''}{E'}$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin \omega t$$

Primarne viskoelastične funkcije

Komponenta naprezanja koja je u fazi s deformacijom naziva se **modul pohrane (E')** (engl. storage modulus)- vezan za **elastičnu komponentu**

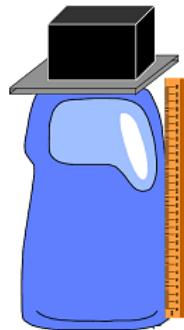
Komponenta naprezanja, vezana za **viskoznu komponentu** naziva se **modul gubitka (E'')** (engl. loss modulus) - proporcionalan je izgubljenoj mehaničkoj energiji, odnosno energiji koja se pri deformaciji zbog unutrašnjeg trenja u materijalu pretvara u toplinu.

Kut faznog pomaka ($\tan\delta$) predstavlja energiju utrošenu na svladavanje trenja unutar kinetičkih jedinica, a definiran je omjerom modula gubitka i modula pohrane

Sekundarne viskoelastične funkcije

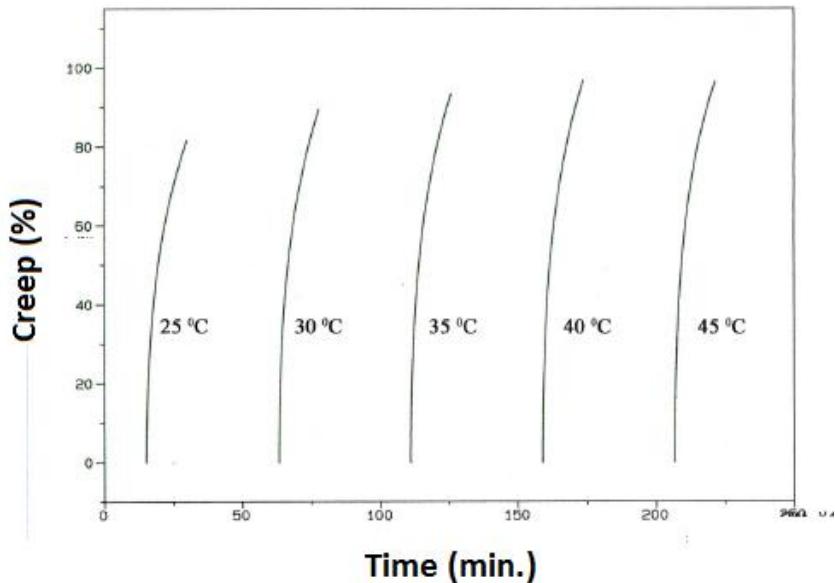
Materijal se podvrgava konstantnom opterećenju u određenom vremenskom periodu **puzanje** (creep), nakon čega se uklanja djelovanje sile - **oporavak (recovery)**- promjena deformacije s vremenom i temperaturom

Mjerenjem puzanja u nekom vremenu dobivaju se temeljne krivulje – rezultat=vrijeme daleko duže od trajanja eksperimenta- procjena trajnosti materijala- useful life

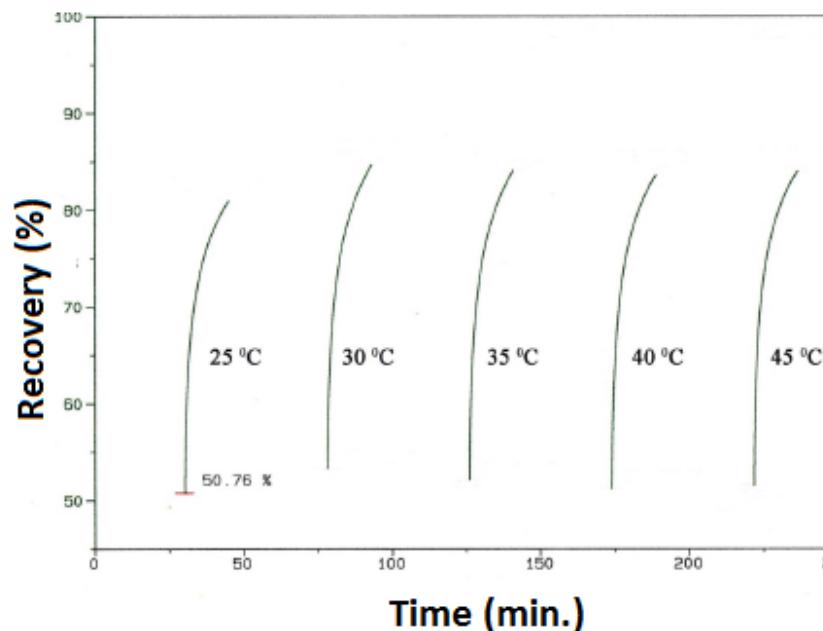


Sekundarne viskoelastične funkcije

$t = 15 \text{ min}$

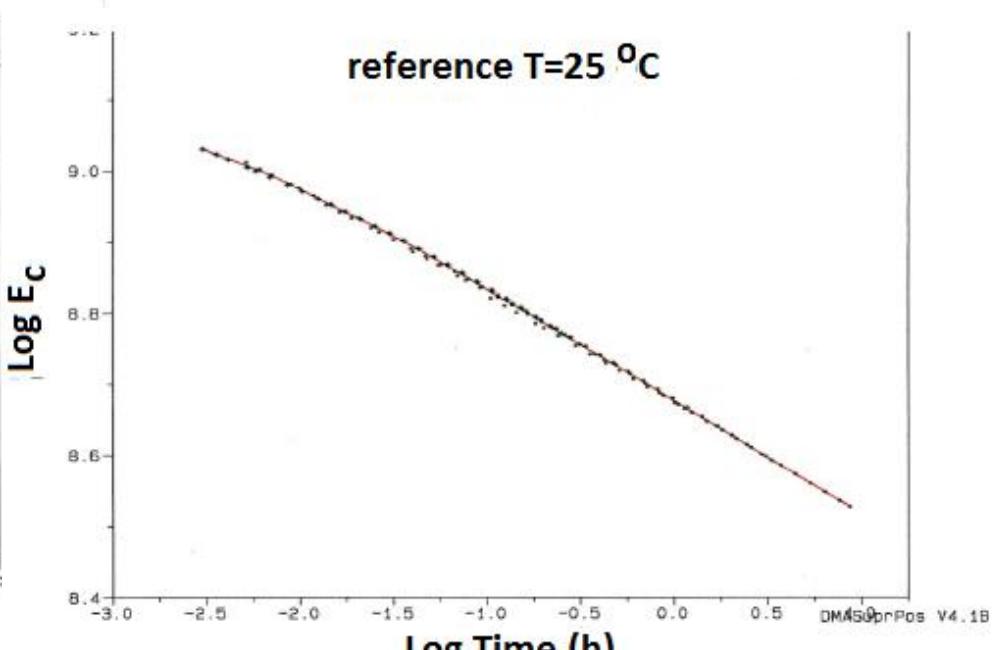
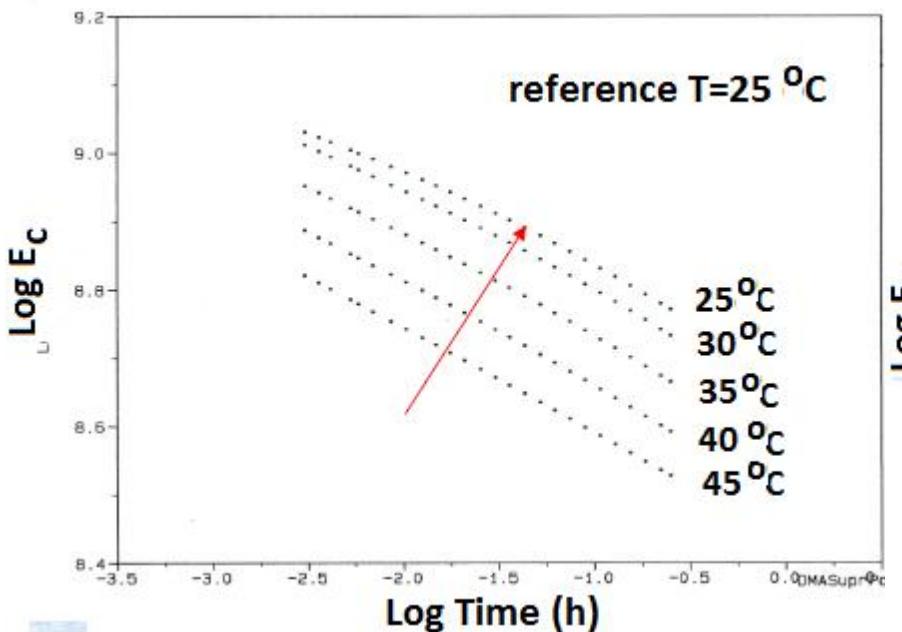


$t = 15 \text{ min}$



Sekundarne viskoelastične funkcije

Vremensko temperaturna superpozicija (TTS-engl. Time Temperature Superposition)-temeljna krivulja (master krivulja)



WLF (Williams, Landel, and Ferry) jednadžba:

$$\log a_T = \frac{-c_1(T - T_{ref})}{c_2 + T - T_{ref}}$$

$$\log a_T = \frac{E_a}{R(T - T_{ref})}$$

Arrhenius-ova jednadžba

Dinamičko mehanički analizator DMA 983, proizvođač TA instruments



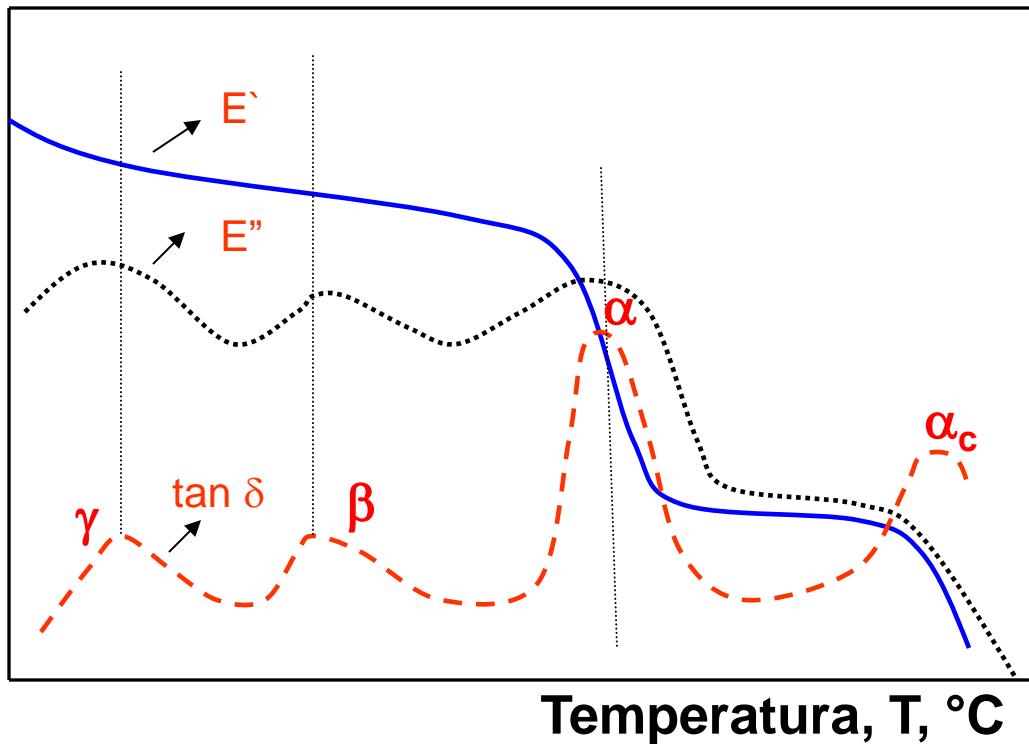
- Temperatura -150 do 500°C
- Amplituda -0.2 do 2.0mm
- Frekvencija – 0.001 do 10.0 Hz



Prije mjeranja namjesti se temperturni interval u kojem se ispituje materijal, brzina zagrijavanja, frekvencija, amplituda i dimenzije uzorka.

Rezultat DMA analize

DMA krivulja semikristaliničnog polimera



Princip rada DMA

Kada se na polimerni materijal primjeni cikličko (sinusoidalno) naprezanje koje također ima odgovarajuću frekvenciju , u trenutku kad se frekvencija naprezanja i frekvencija kinetičkih jedinica poklope, brzina gibanja kinetičke jedinice raste što se očituje pojavom pika na krivulji relaksacije

Rezultat DMA analize

Pikovi na krivulji tan δ vezani su za relaksacijske procese pojedinih kinetičkih jedinica u polimernom materijalu.

Što je veća kinetička jedinica veći je i pik na krivulji. Relaksacijski proces u području staklastog prijelaza povezan je s pokretanjem cijelog sustava te rezultira najvišim pikom- α **pik = Tg-staklište**

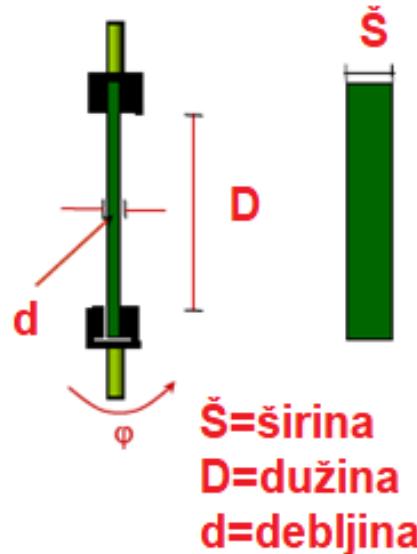
Pikovi čiji je intezitet manji od α - pika označavaju se s β, γ -pokretanje manjih kinetičkih jedinica

β prijelaz- kretanje bočnih skupina glavnog lanca

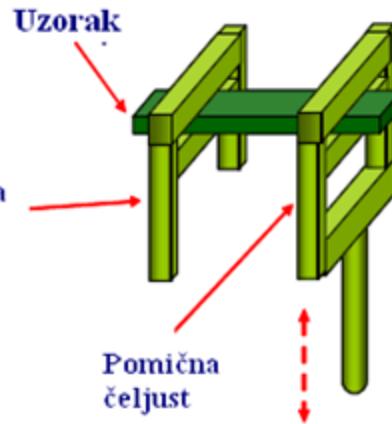
γ prijelazi- gibanje i rotiranje manjih bočnih skupina

Uzorak, vrste čeljusti

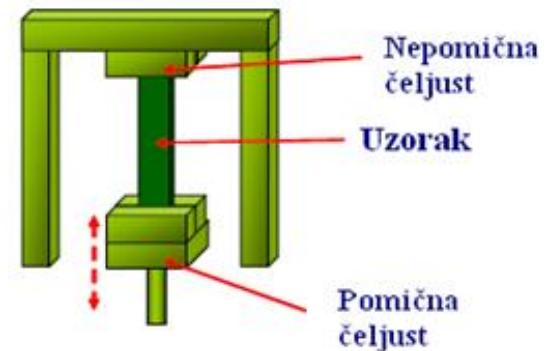
Dimenziije uzorka



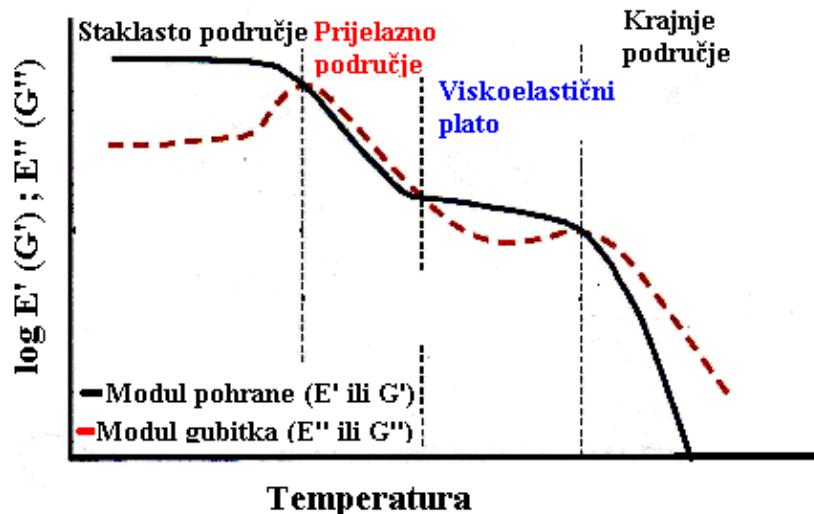
Horizontalne čeljusti



Vertikalne čeljusti



Deformacijska stanja



U **staklastom stanju** gibljivost makromolekula je vrlo mala, do deformacije dolazi uslijed lokalnih gibanja pojedinih dijelova makromolekula

U području prijelaza iz staklastog u **viskoelastično stanje** djelovanjem cikličkog opterećenja dijelovi makromolekula postaju pokretljiviji, a veliki dio energije gubi se u obliku topline (na svladavanje trenja), modul pohrane naglo pada, dok istovremeno modul gubitka naglo raste

U viskoelastičnom stanju energija toplinskog gibanja je dovoljno velika za svladavanje potencijalne barijere

U **viskoznom stanju** pokretljivost kinetičkih jedinica je vrlo velika. Deformacija raste porastom temperature, materijal prelazi u talinu

Osnovni parametri i jedinice

Naprezanje= Sila/Površina [Pa]

σ =rastezno naprezanje ; τ = smično naprezanje

Deformacija= Geometrijska promjena oblika (nema jedinicu)

ε =rastezna deformacija ; γ =smična deformacija

Rastezna ili smična brzina= $d(\text{deformacija})/dt$ [1/s]

ε =brzina rastezne deformacije ; γ =brzina smične deformacije

Modul=naprezanje/Deformacija [Pa]

E=Young-ov modul

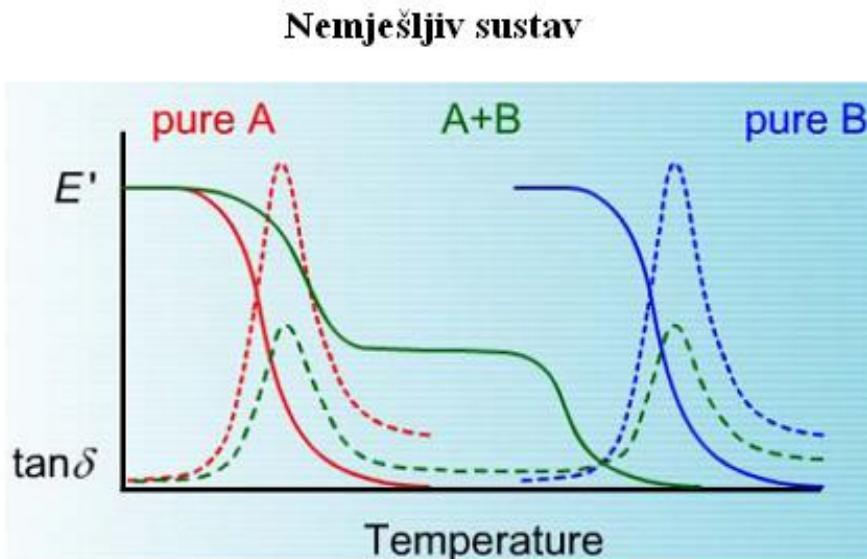
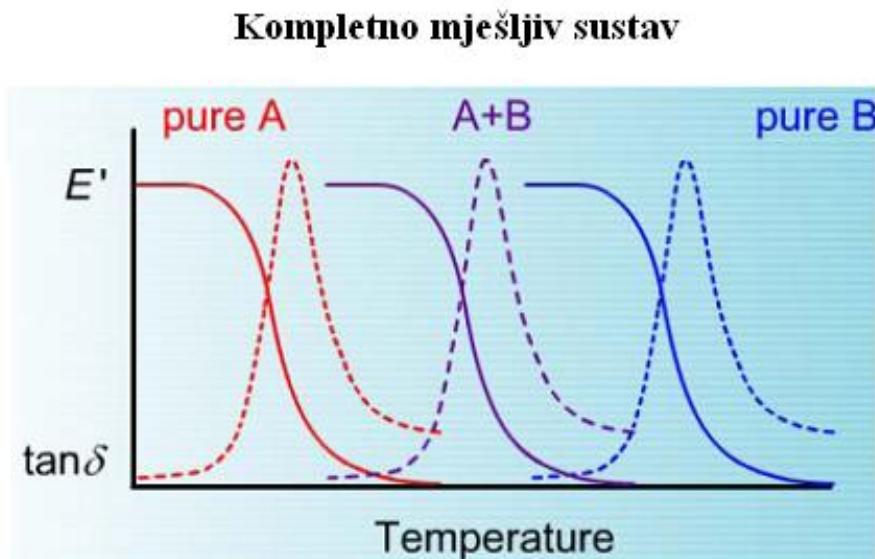
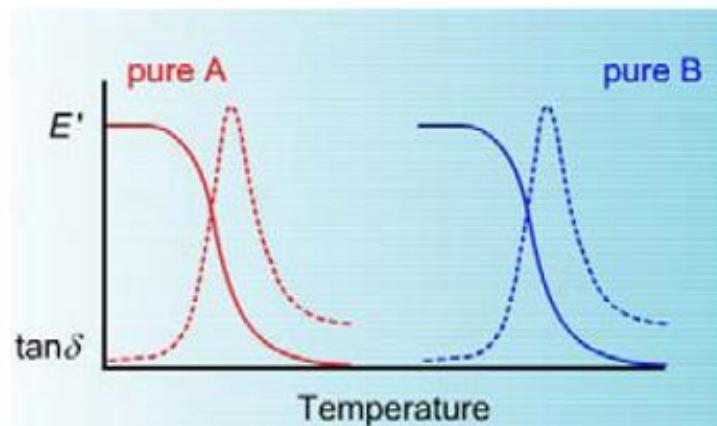
G= Modul smičnosti

Kompliansa(popustljivost) J = Deformacija/Naprezanje
[1/Pa]

Viskoznost η = Naprezanje/rastezna brzina [Pa.s]

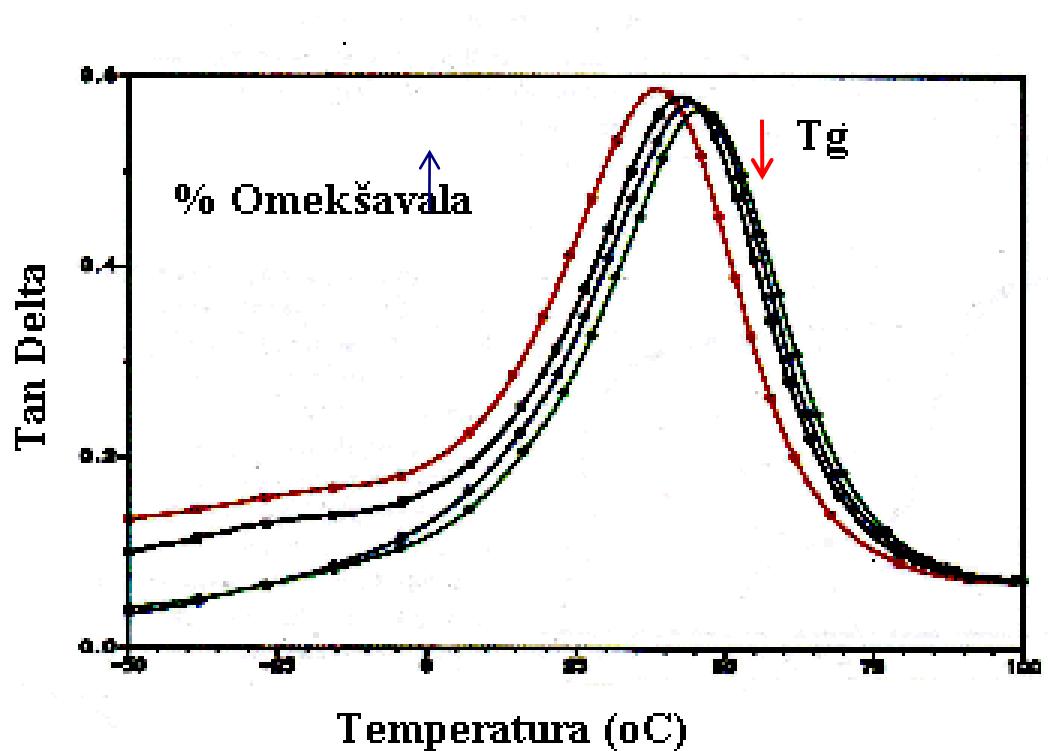
Polimerne mješavine-određivanje mješljivosti

Na osnovi DMA analize iz položaja temperature T_g može se odrediti mješljivost polimera u mješavini.

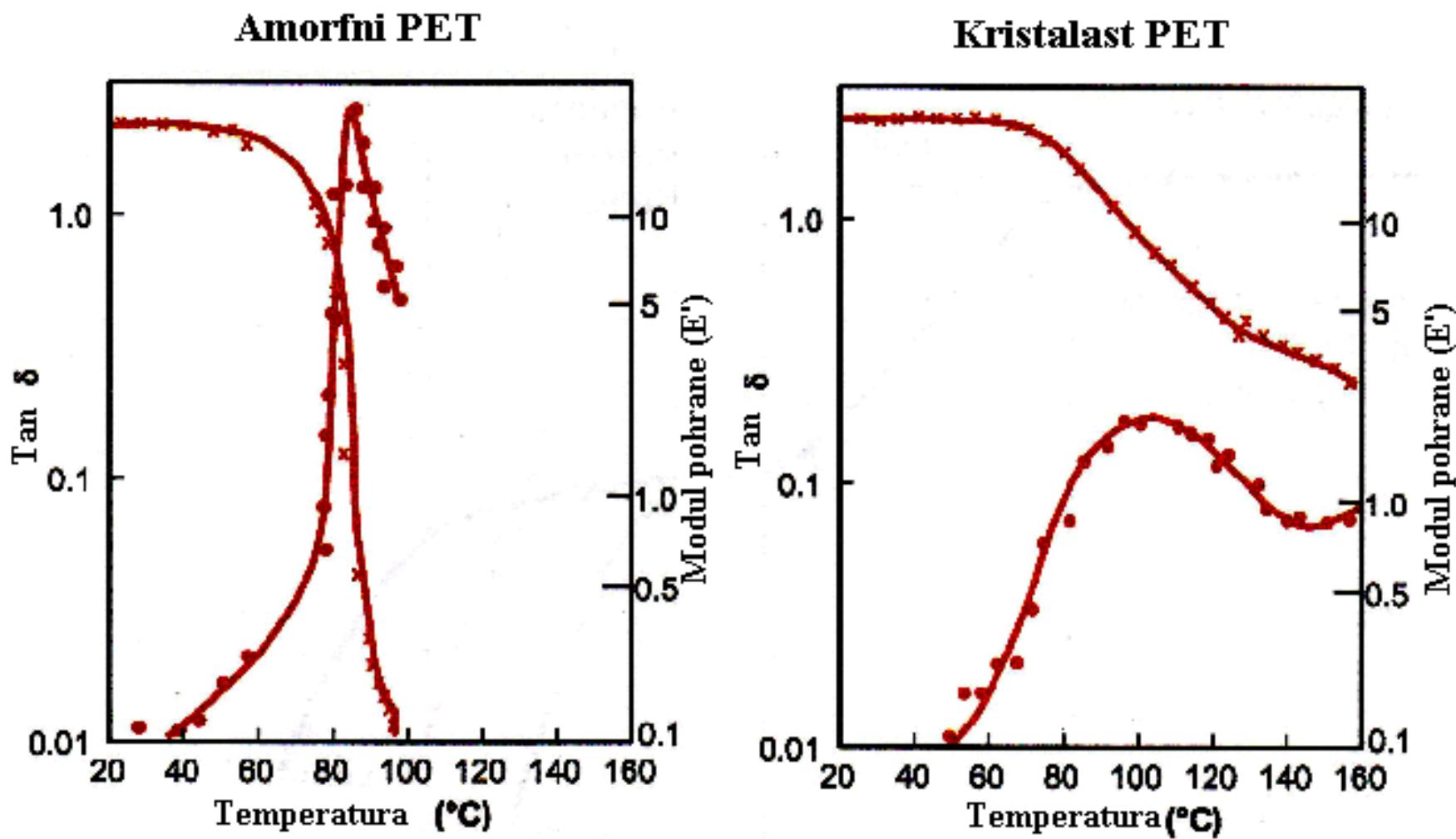


Utjecaj omekšavala na T_g

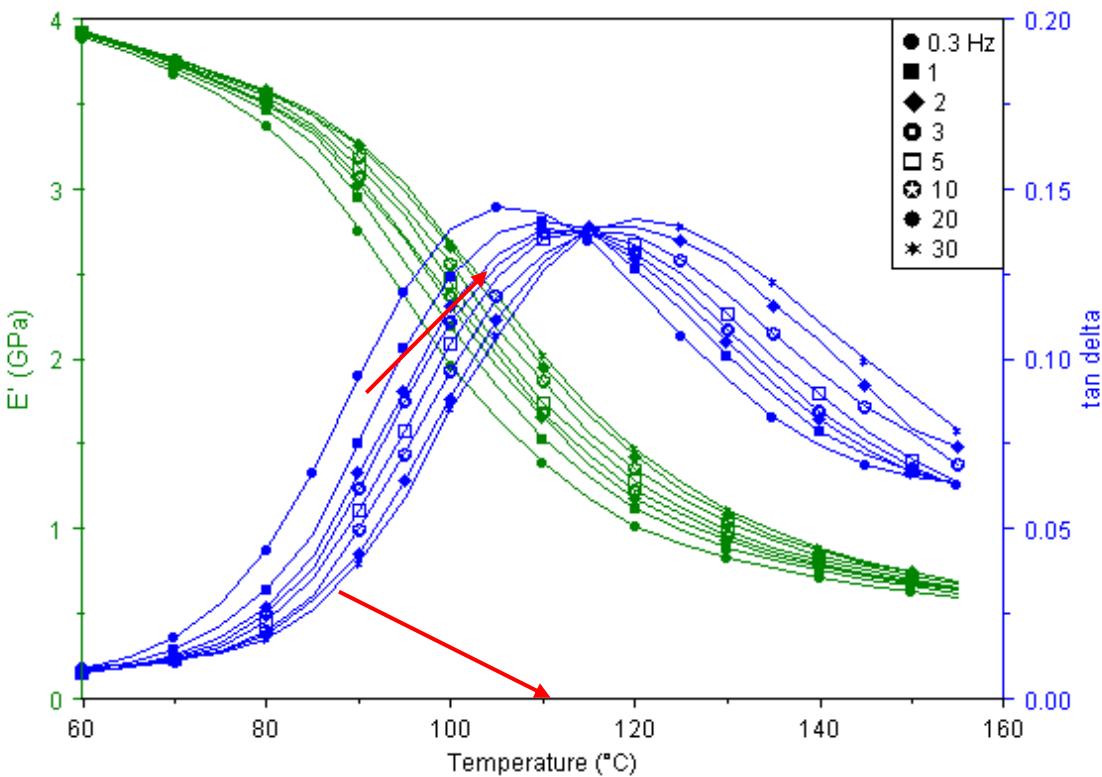
- Omekšavala su niskomolekulske organske aditivne supstance koje se dodaju u polimere u cilju omekšavanja krutih polimera.
- U polimere se dodaju iz dva razloga:
 1. Sniženjem staklišta kruti polimeri postaju mekši i elastičniji.
 2. Poboljšavaju prerađljivost polimera.



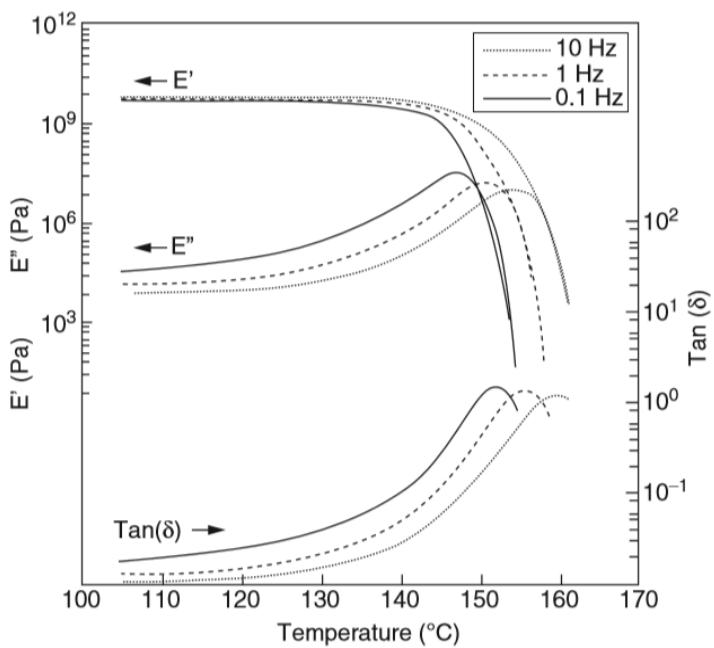
Utjecaj kristalnosti na T_g



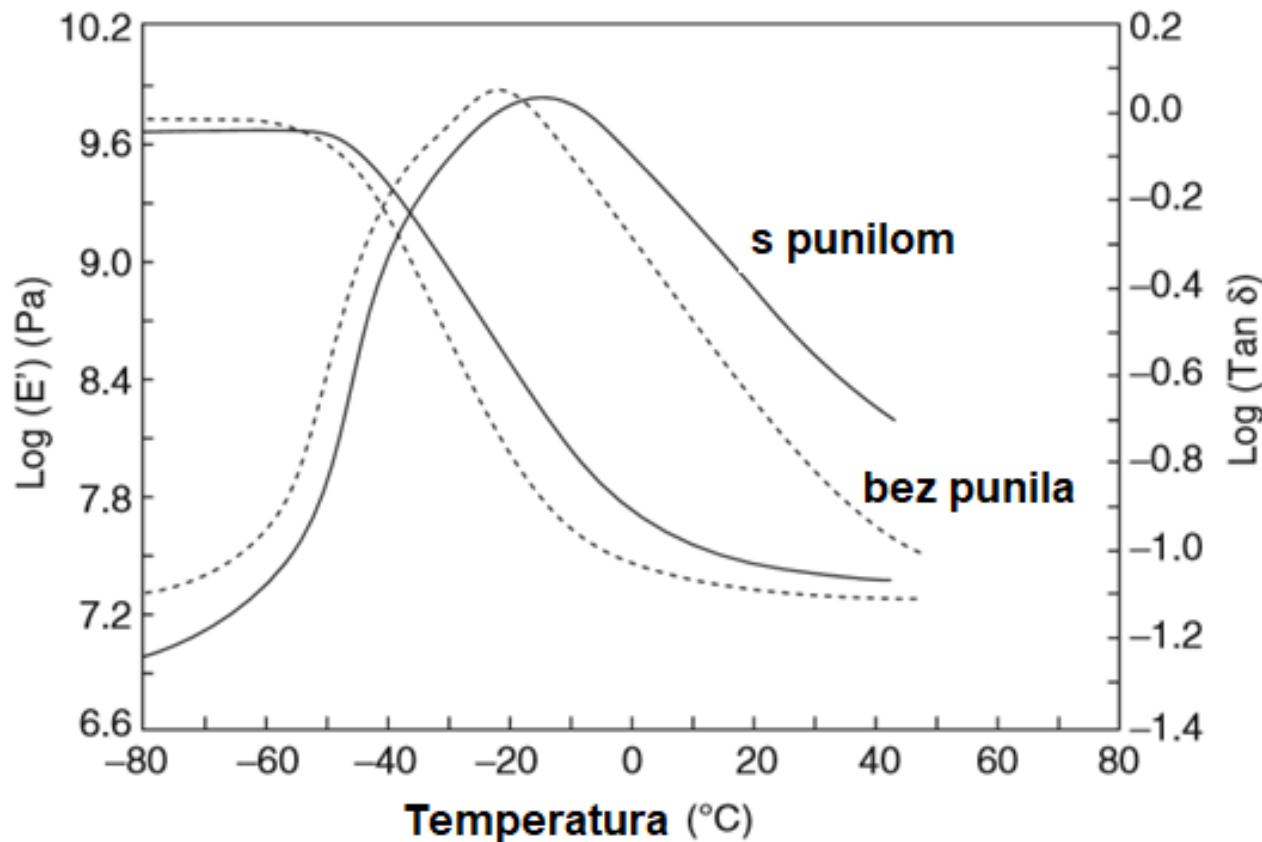
Utjecaj frekvencije na T_g



DMA za Polikarbonat (PC)

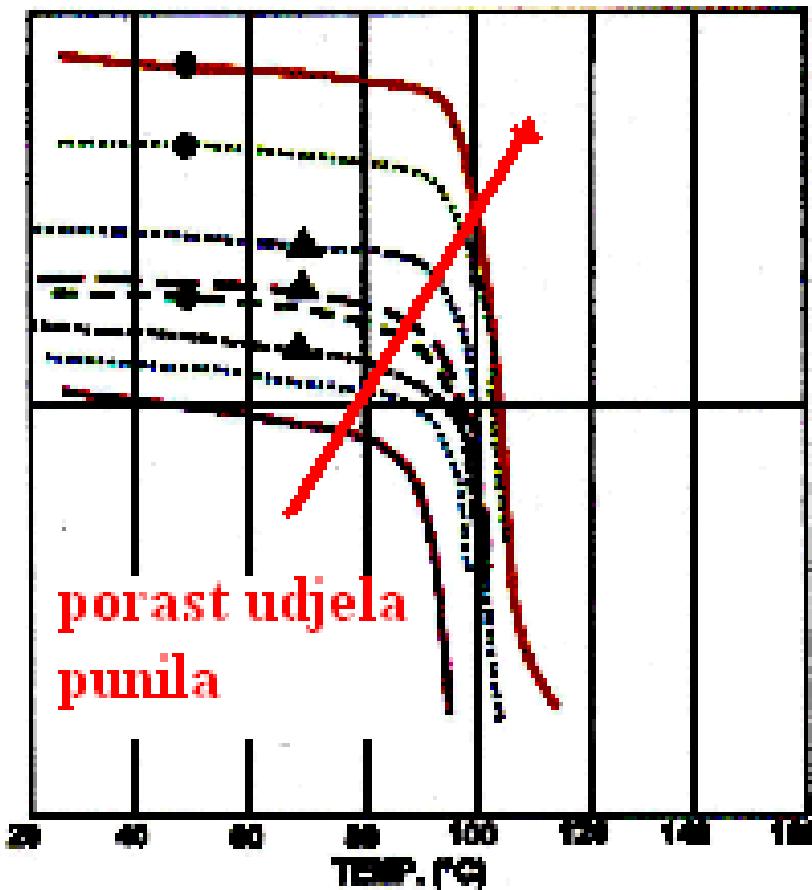


Utjecaj čestica punila na Tg i modul E'



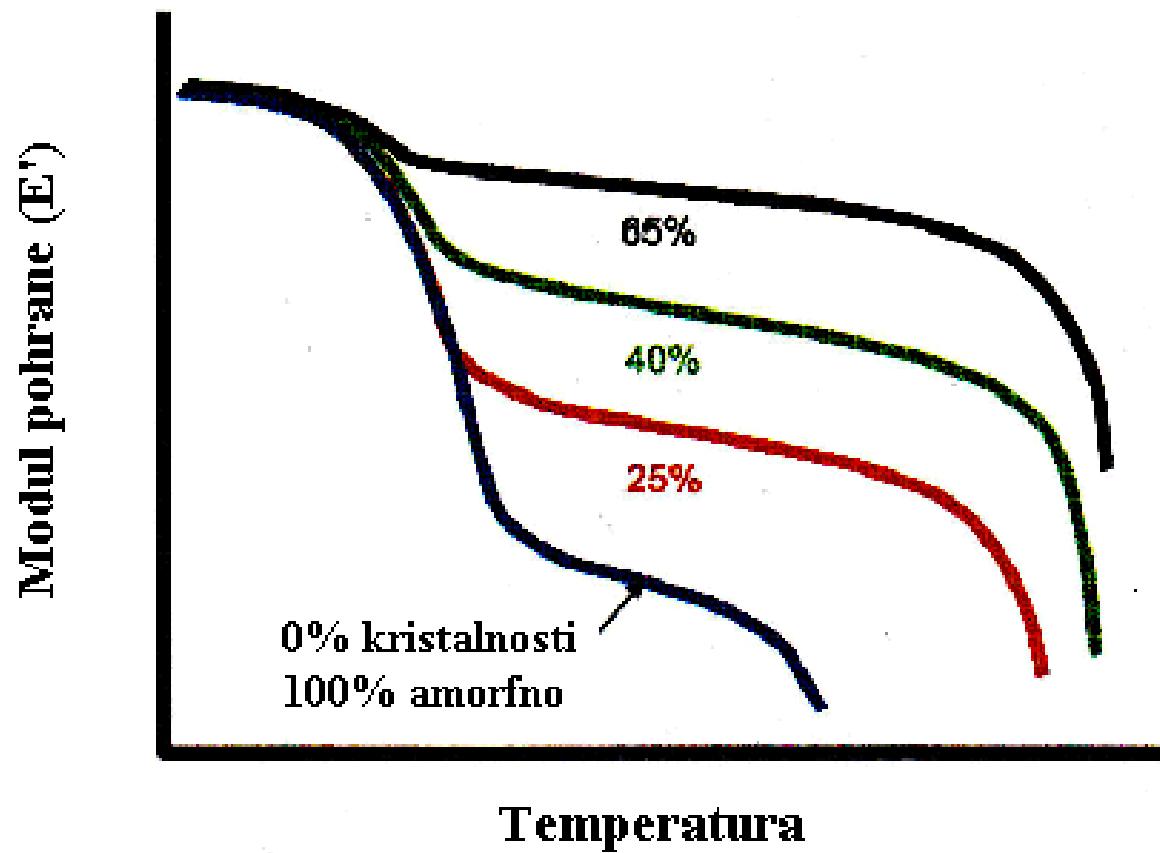
- udio punila
- oblik punila
- vrsta punila
- interakcije između čestica punila i matrice

Utjecaj punila na modul E'



Povećanjem udjela punila raste E'

Utjecaj % kristalnosti na modul E'



Povećanjem kristalnosti raste E'

HVALA NA PAŽNJI

PITANJA ?