



FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju

KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

Prof.dr.sc.Emi Govorčin Bajsić

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:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin \omega t \qquad \omega = 2\pi f$$

ε_0 - amplitudna vrijednost deformacije

Primjena DMA i karakterizacija struktura-svojstva

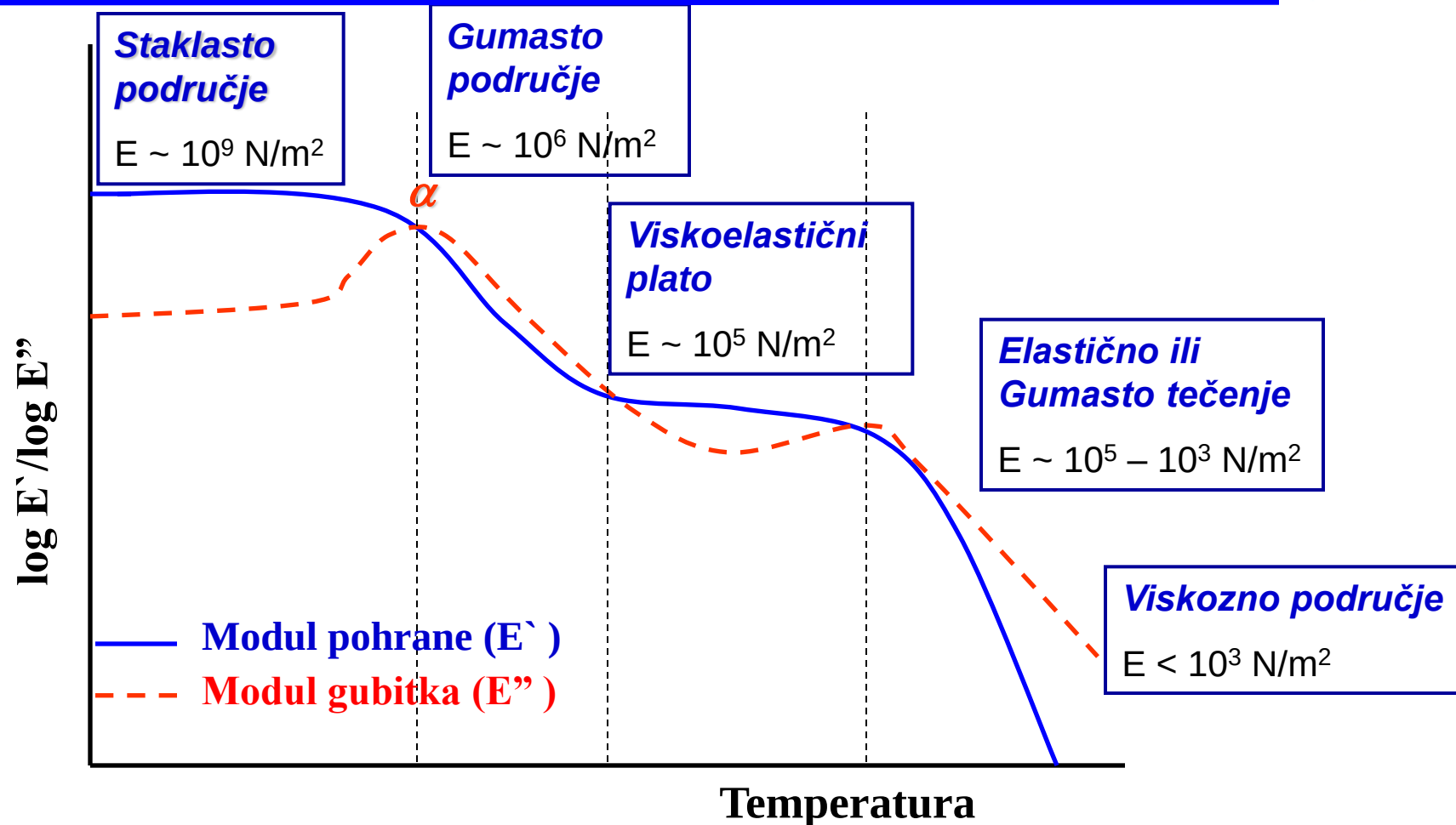
Dinamičko mehanička analiza

1. Detektiranje prijelaza nastalih pokretanjem molekula
2. Određivanje viskoelastičnih svojstava materijala u ovisnosti o vremenu ili temperaturi
3. Istraživanje odnosa struktura-svojstva ili morfologije

Karakterizacija struktura-svojstva za polimere

1. Temperatura staklastog prijelaza, T_g
2. Sekundarni prijelazi
3. Kristalnost
4. Molekulska masa/umreženost
5. Fazna separacija (polimerne mješavine, kopolimeri)
6. Kompoziti
7. Starenje (fizikalno i kemijsko)
8. Utjecaj aditiva (punila, omekšavala, vlaga)

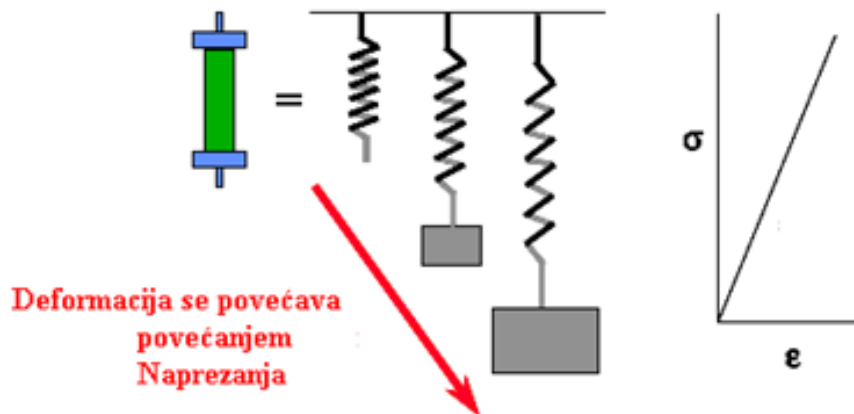
DMA krivulje za linearne amorfne polimere



α - relaksacija = temperatura staklastog prijelaza- T_g -
pokretanje amorfni lanaca, cijele makromolekule

Idealno elastična krutina

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

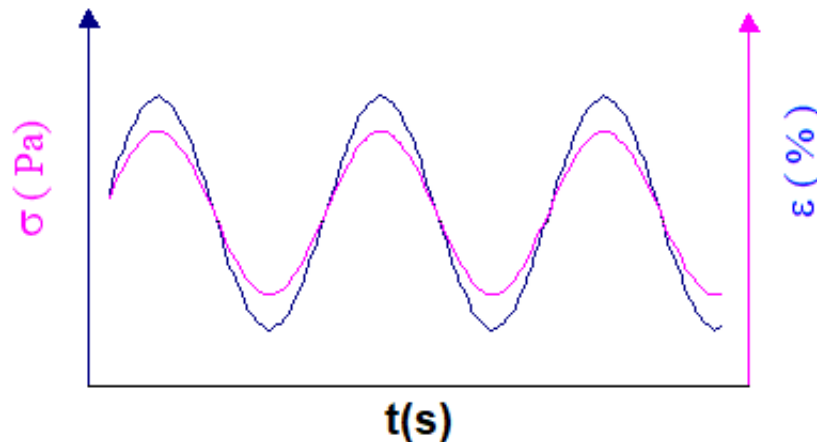


Modul elastičnosti (Youngov modul), E , za linearno elastični materijal stavlja u odnos naprežanje i deformaciju:

$$\sigma = E\epsilon$$

Idealno elastična krutina

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



Naprezanje pri cikličkom opterećenju elastičnog materijala definirano je sljedećim izrazom:

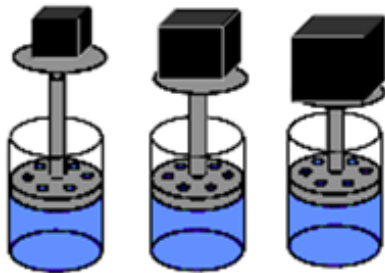
$$\sigma = E \cdot \varepsilon_0 \sin \omega t$$

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

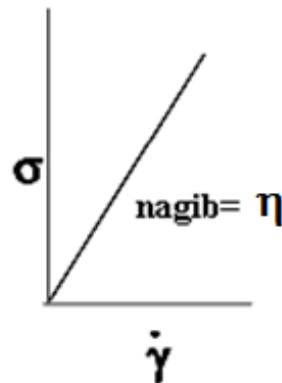
$$E = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}$$

Idealno viskozna tekućina

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



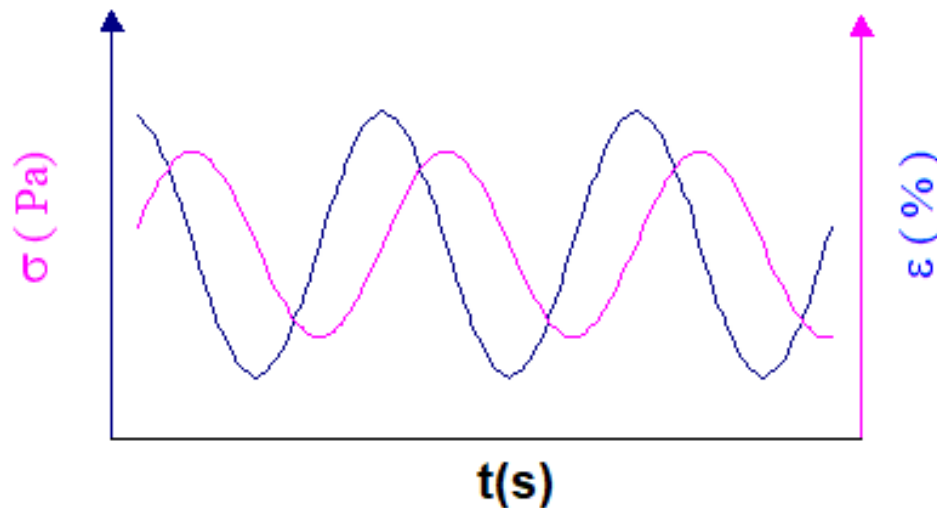
Brzina kojom fluid teče kroz
otvore (rastezna brzina)
povećava se naprezanjem



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

Idealno viskozna tekućina

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

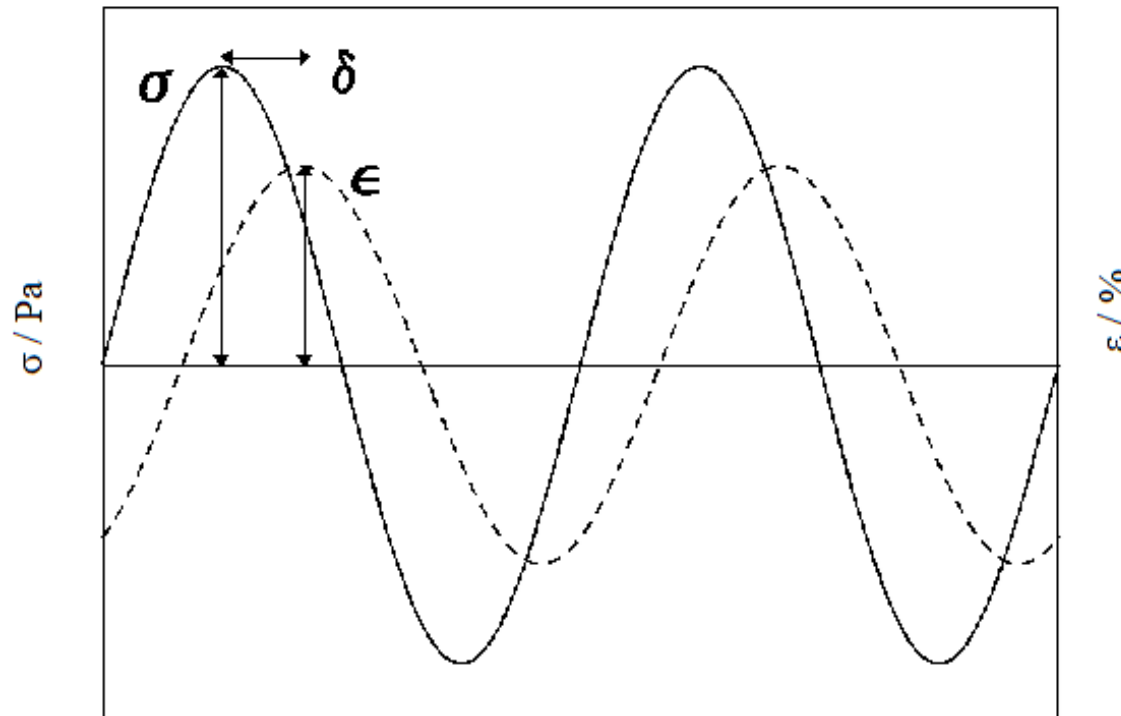


$$\sigma = \eta \cdot \varepsilon_0 \cdot \cos \omega t$$

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

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 po 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

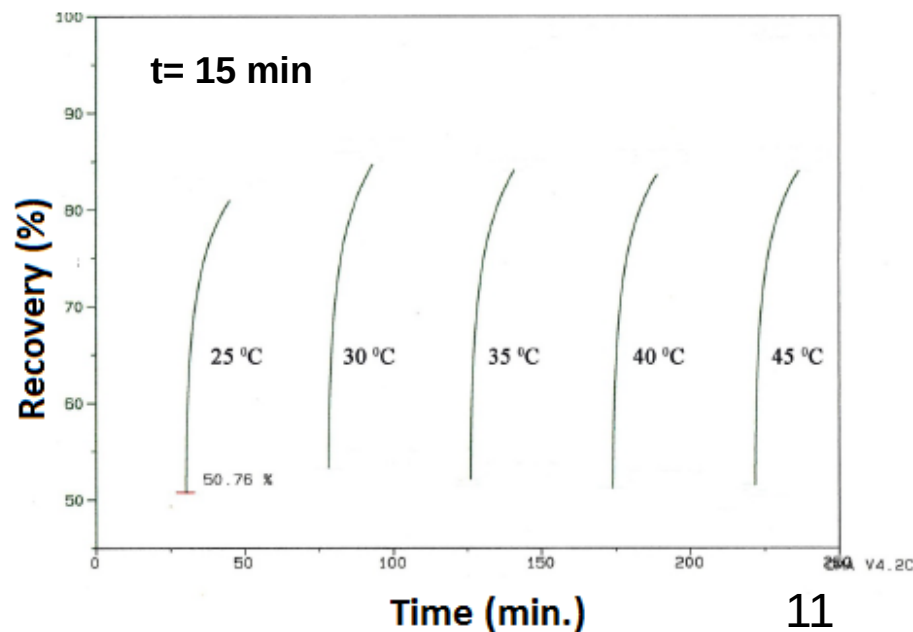
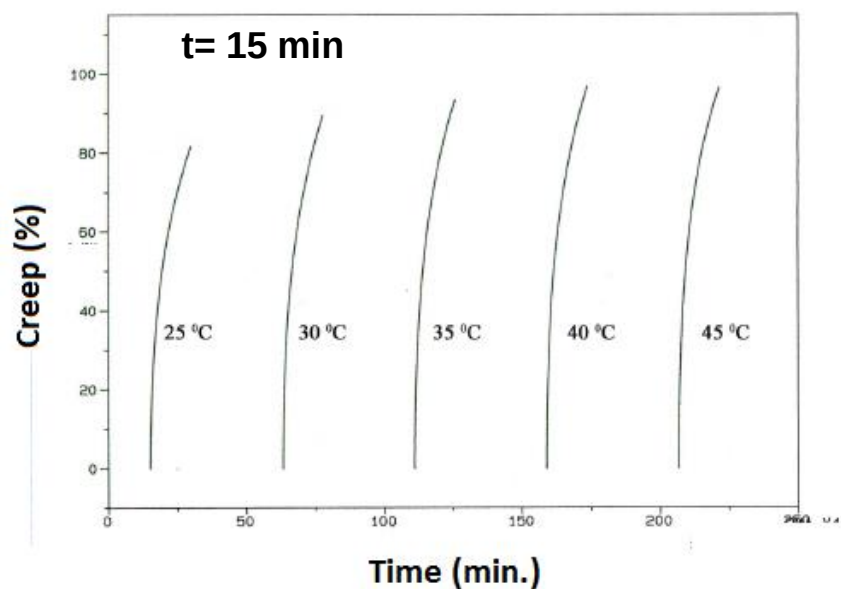
$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos \omega t$$

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

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

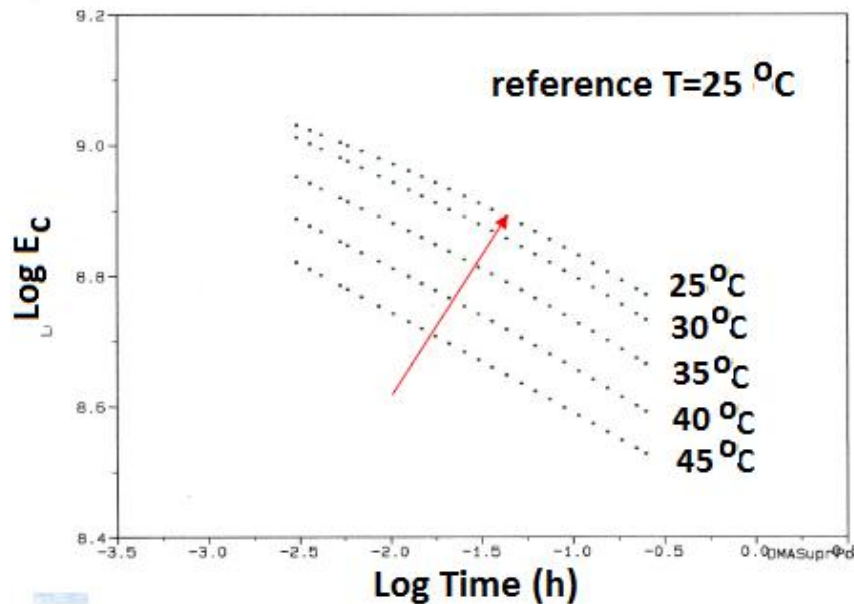
Sekundarne viskoelastične funkcije

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.



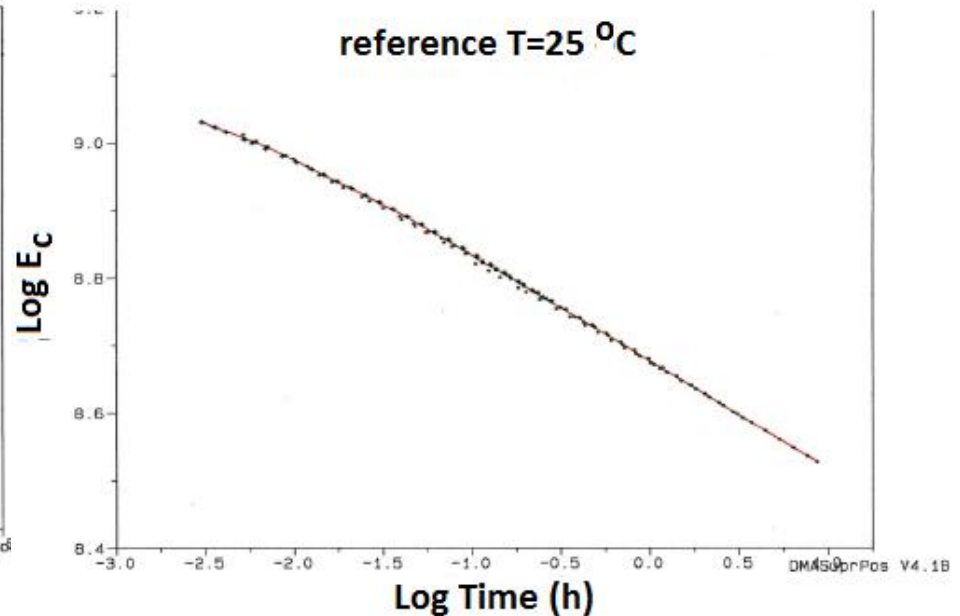
Sekundarne viskoelastične funkcije

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



WLF (Williams, Landel, and Ferry) jednadžba

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



Arrhenius-ova jednadžba

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

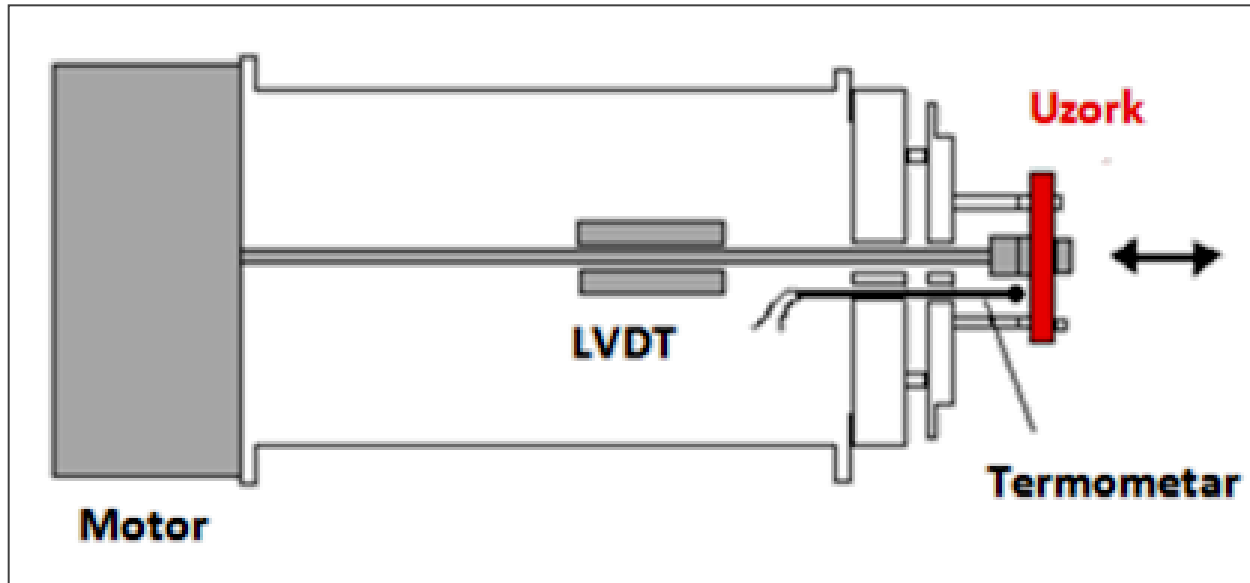
Dinamičko mehanički analizator DMA 983, proizvođač TA instruments



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

Princip rada DMA analizatora 983

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



LVDT (linearni varijabilni diferencijalni transformator)

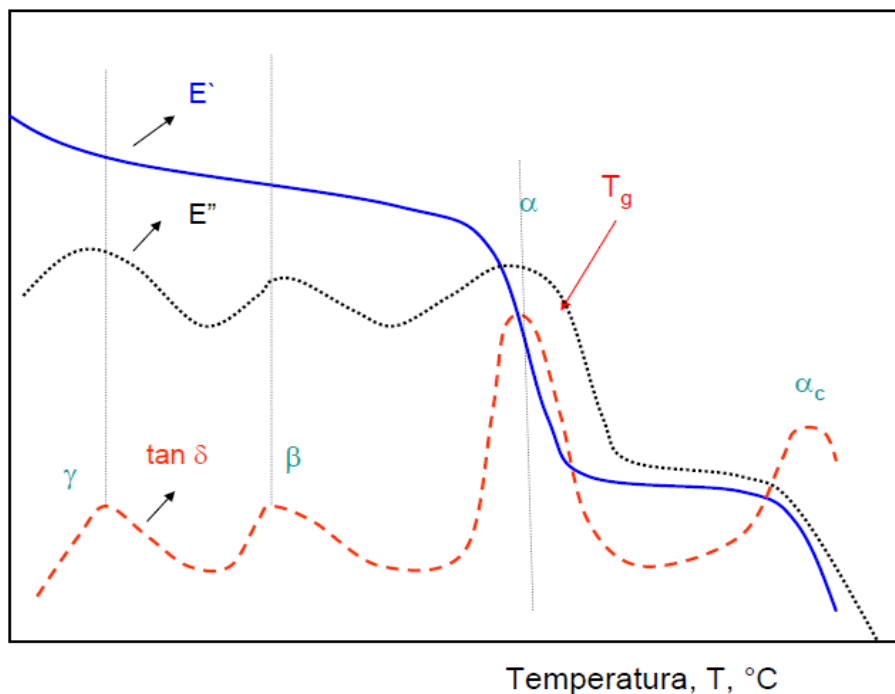
Motor -sinusoidalni signal- uzorak

odgovor uzorka bilježi LVDT (linearni varijabilni diferencijalni transformator)
 elektromehanički pretvornik koji pravocrtne pomake uzorka za koji je mehanički pričvršćen pretvara u odgovarajući električni signal.

Rezultat DMA analize

- frekvencija naprezanja i frekvencija kinetičkih jedinica poklope
- pojava pika na krivulji relaksacije

Dinamičko mehanički spektar

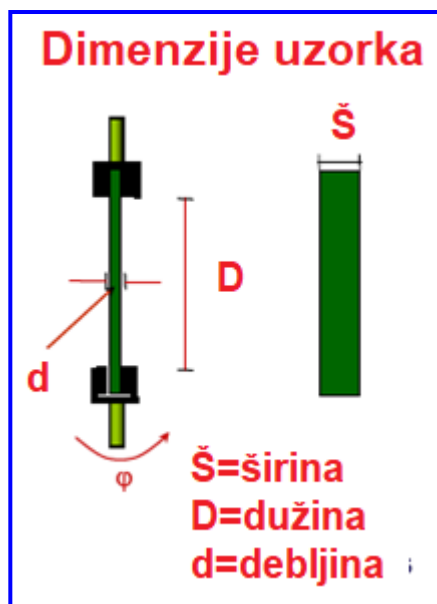


α pik = Tg-staklišće

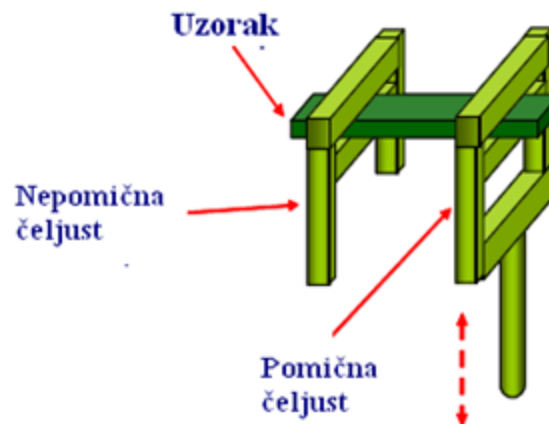
β i γ - maksimumi – pokretanje manjih - kraćih kinetičkih jedinica (4-6 atoma i pokrajnjih skupina na glavnom lancu)

α_c - amorfna faza u kristalnoj

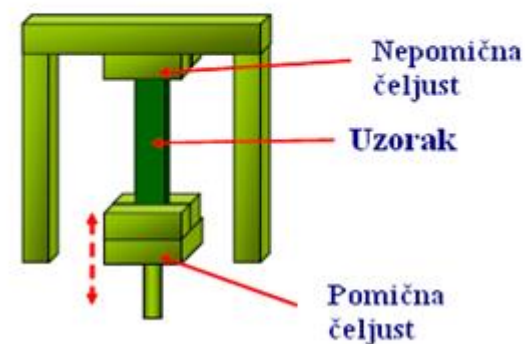
Uzorak, vrste čeljusti



Horizontalne čeljusti



Vertikalne čeljusti



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(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]

ODREĐIVANJE T_g S DMA

DMA tehnika u usporedbi s DSC tehnikom, ima veću osjetljivost za određivanje T_g .

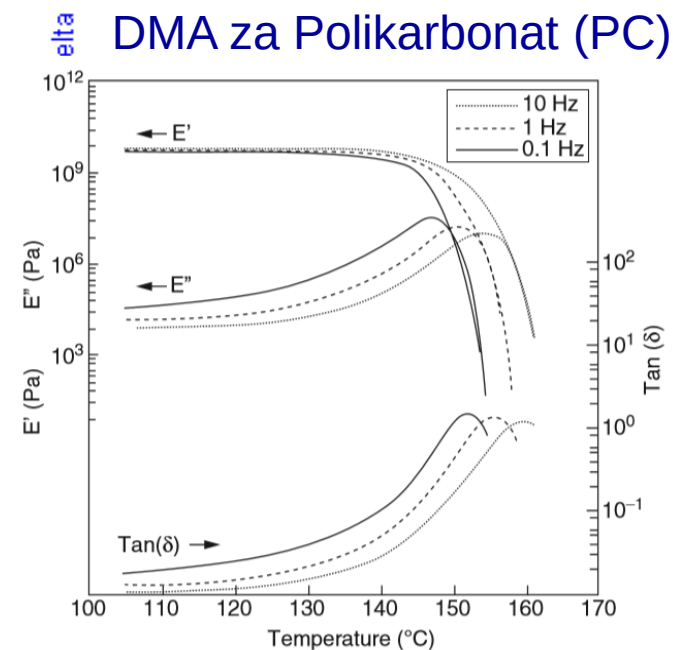
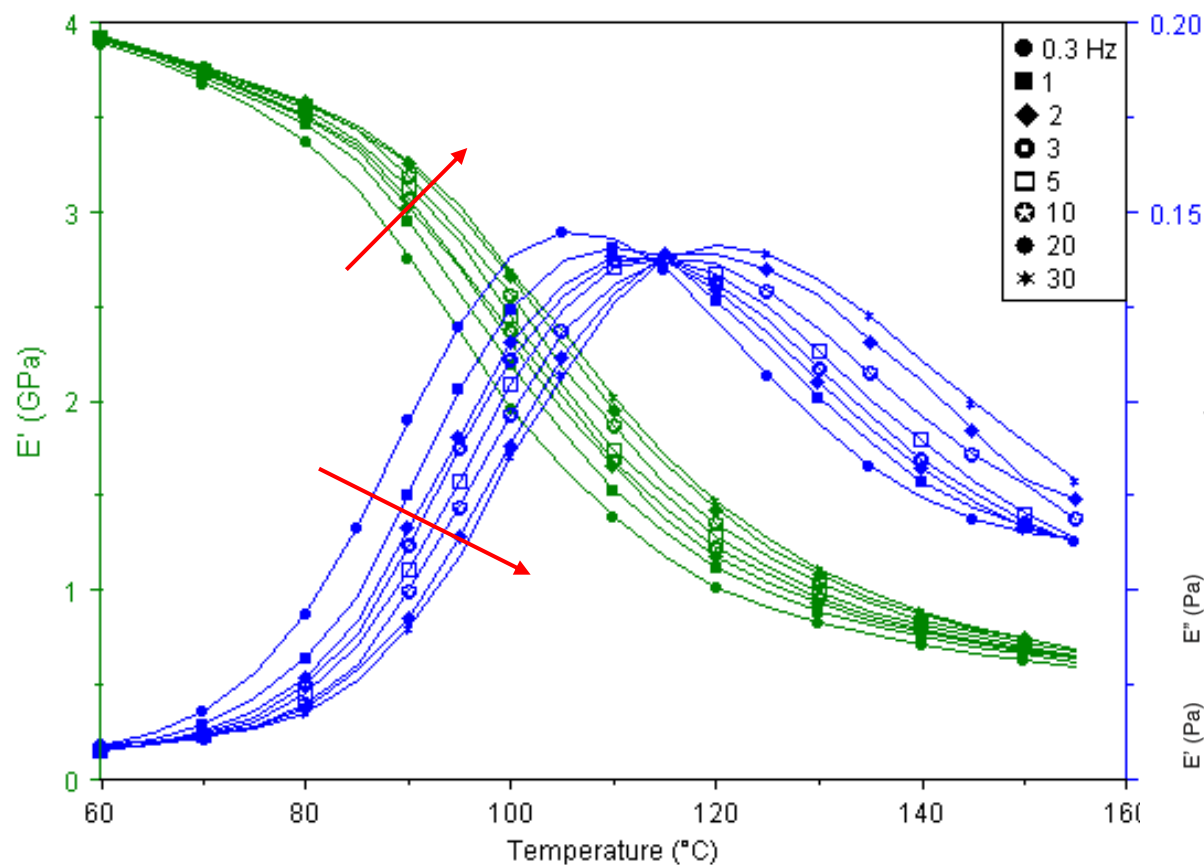
Čimbenici koji utječu na T_g

- Instrumentalni čimbenici
- Frekvencija
- Karakteristike materijala

Instrumentalni čimbenici

- Greške kod osjetila temperature ili u njegovom položaju
- Temperaturni gradijenti unutar komore za uzorke (ili peći) ili unutar uzorka
- Promjena brzine zagrijavanja

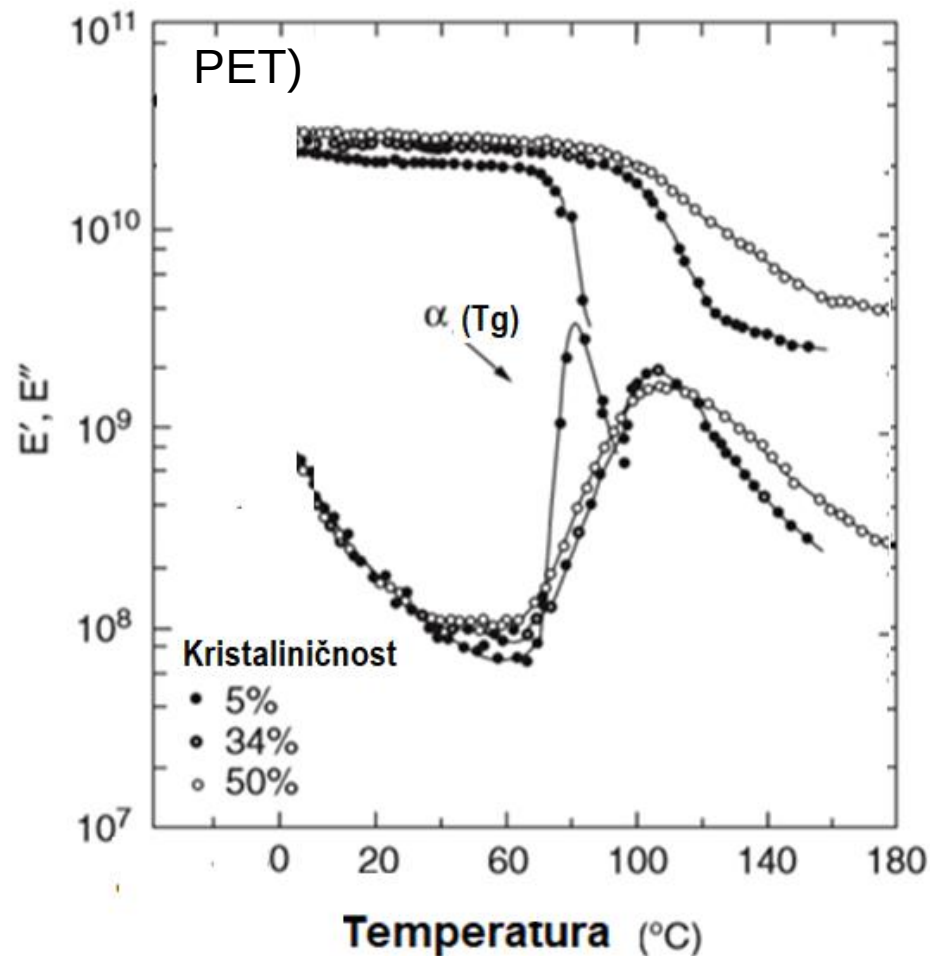
Utjecaj frekvencije



Čimbenici koji utječu na T_g

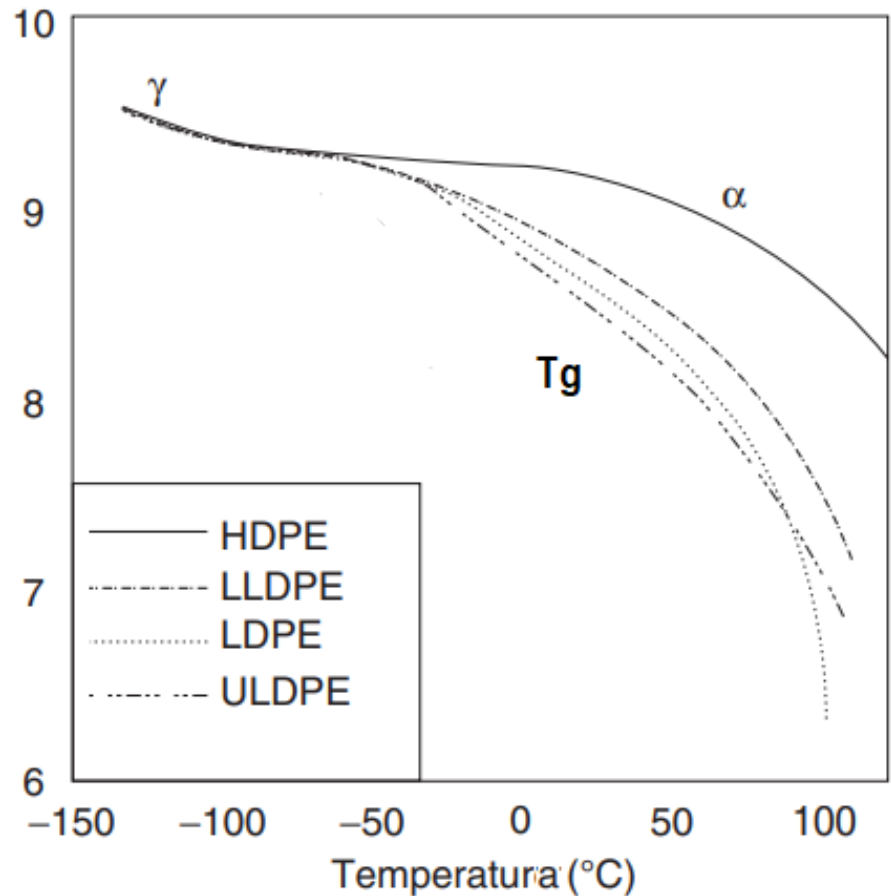
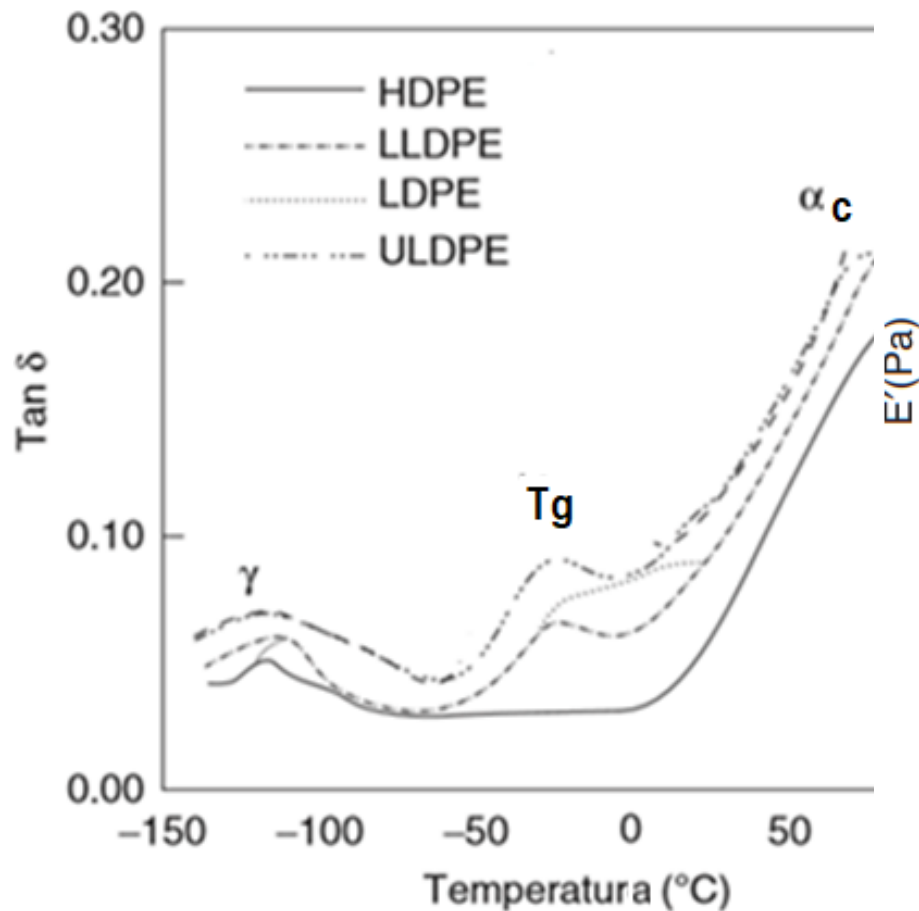
Karakteristike materijala

visoki stupanj kristalnosti porast T_g -a.



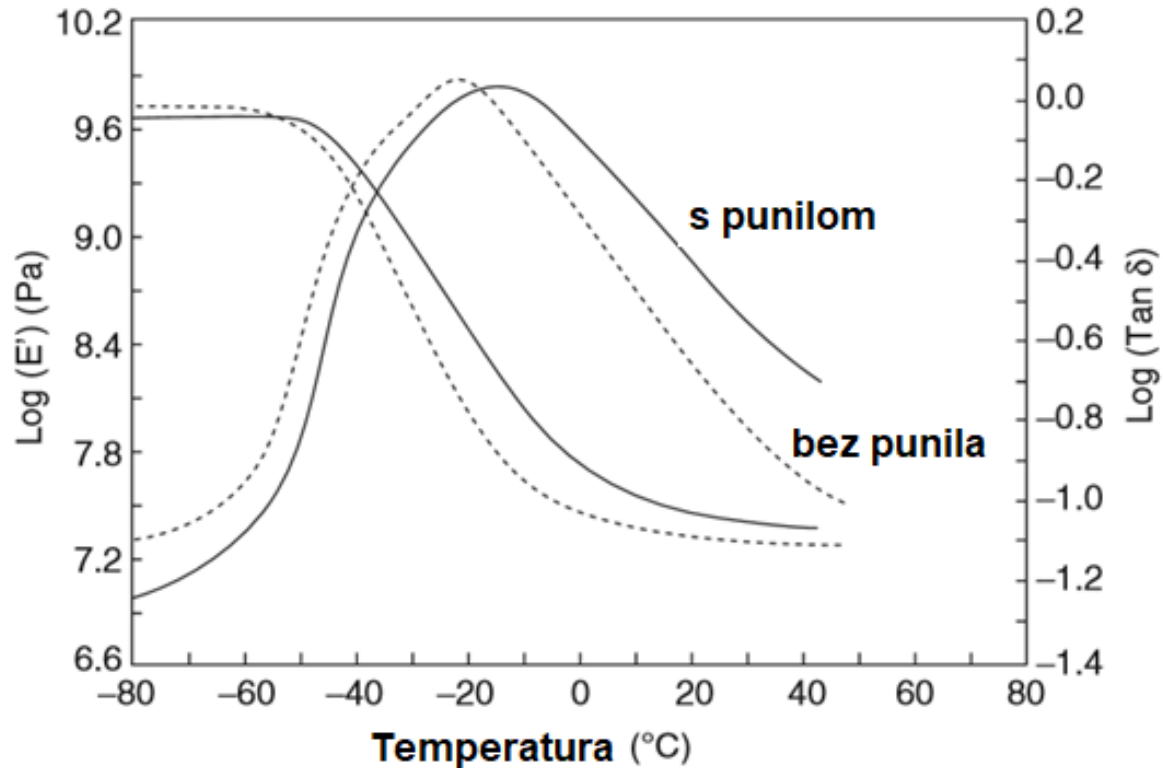
Čimbenici koji utječu na T_g

Razgranatost $\rightarrow$ Kristalnost $\rightarrow$ Intenzitet T_g $\rightarrow$ primjer Polietilen (PE)



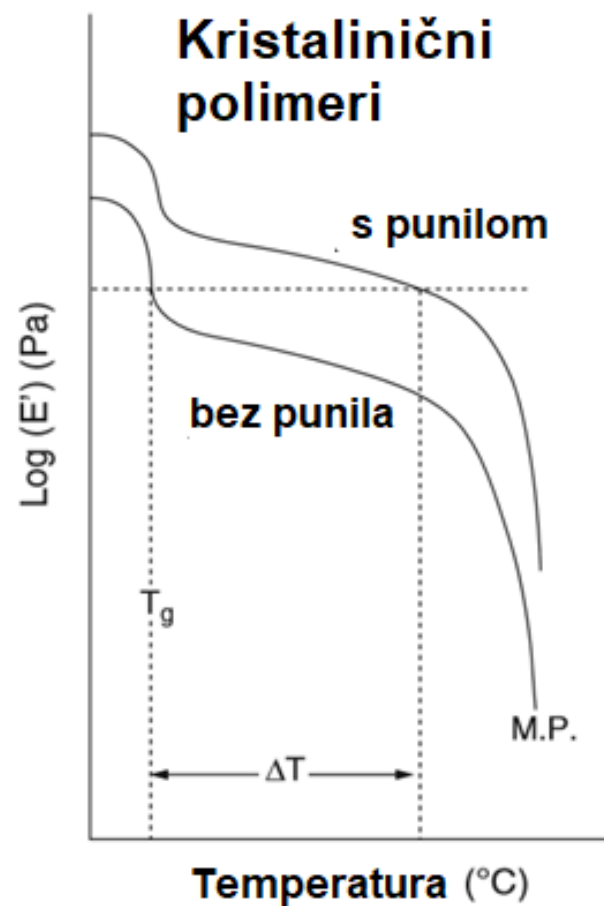
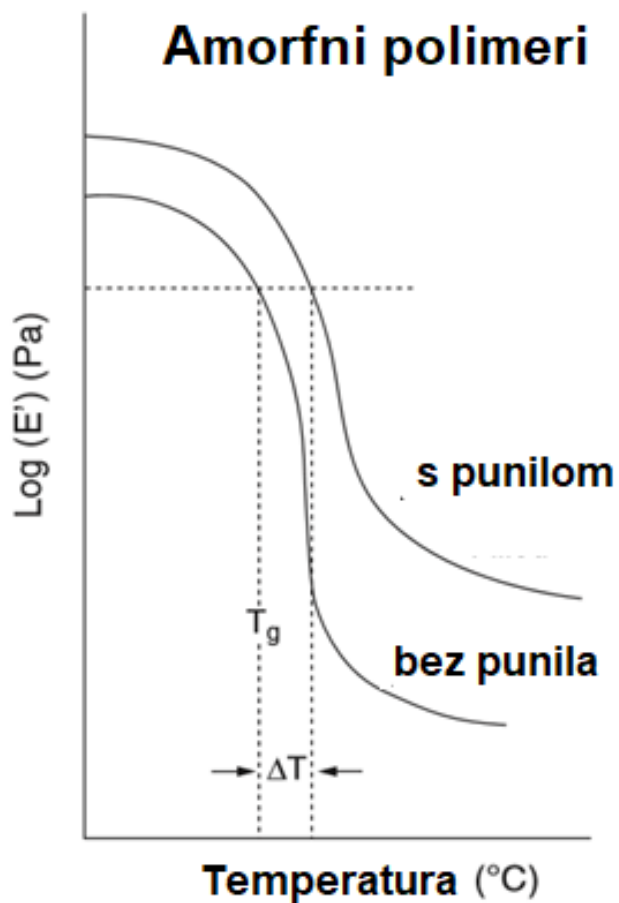
Čimbenici koji utječu na T_g

Ujecaj čestica punila



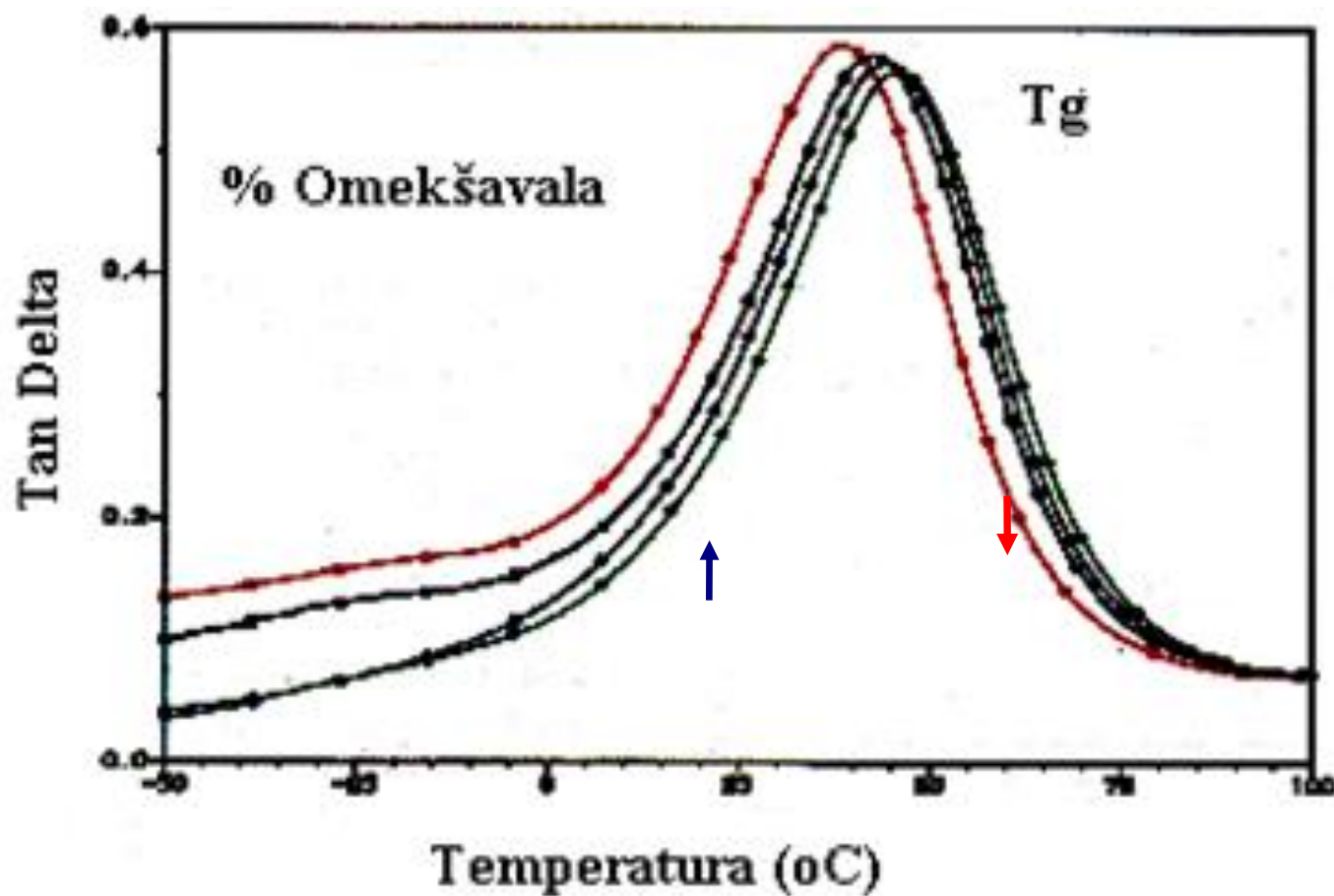
- udio punila
- oblik punila
- vrsta punila
- interakcije između čestica punila i matrice

Čimbenici koji utječu na T_g



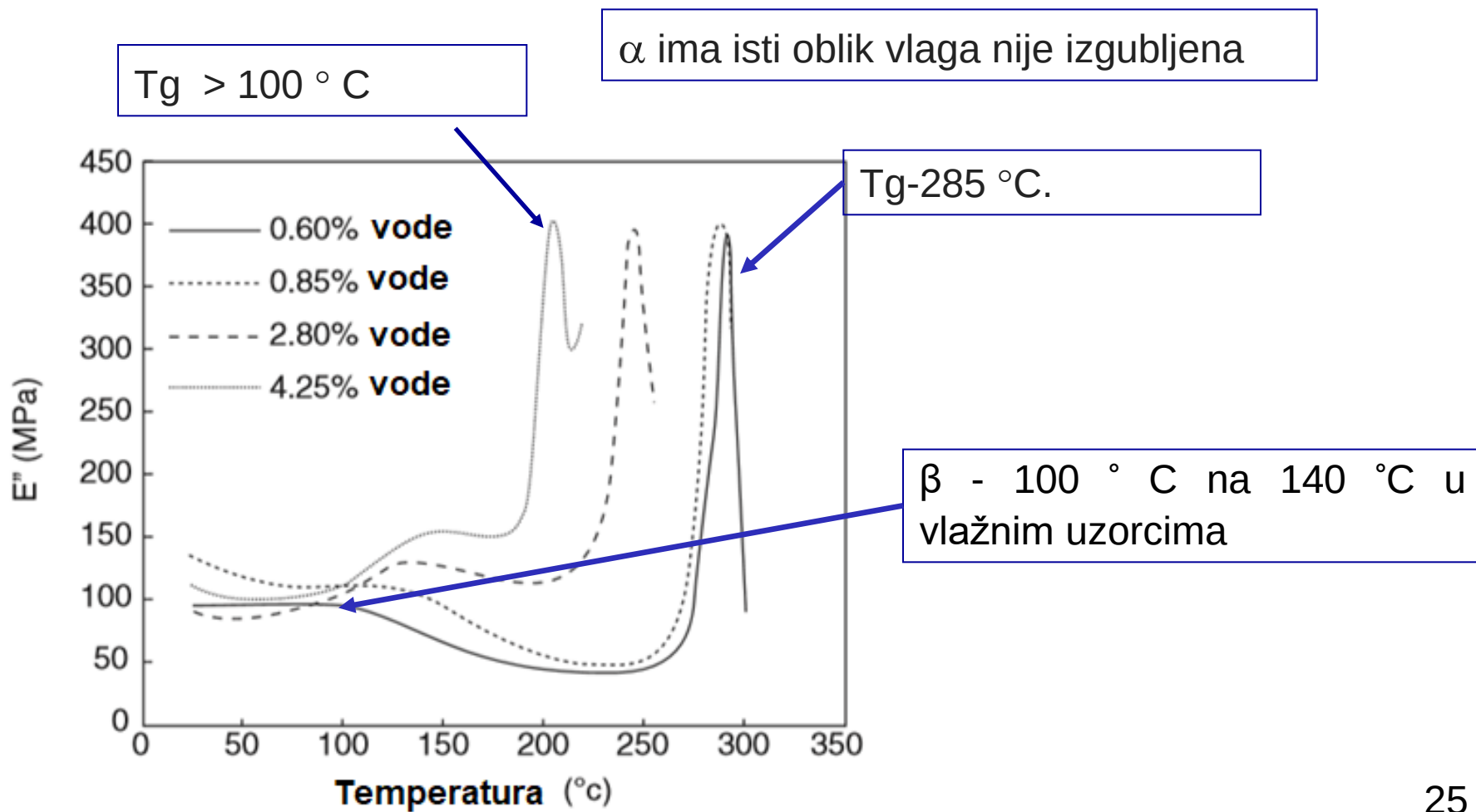
Čimbenici koji utječu na T_g

Utjecaj omekšavala



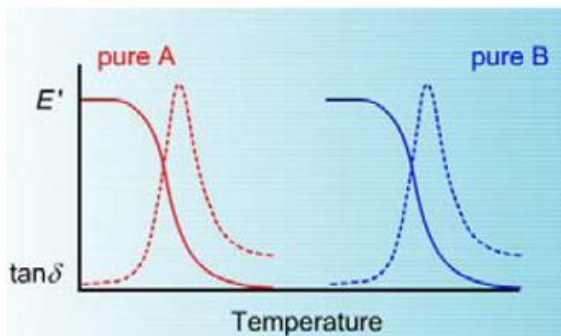
Utjecaj vode (vlage)

amorfni aromatski poliamid-imid polimer

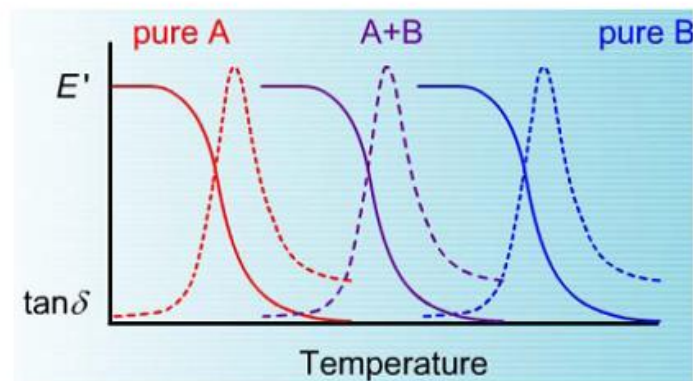


DMA-ODREĐIVANJE MJEŠLJIVOSTI

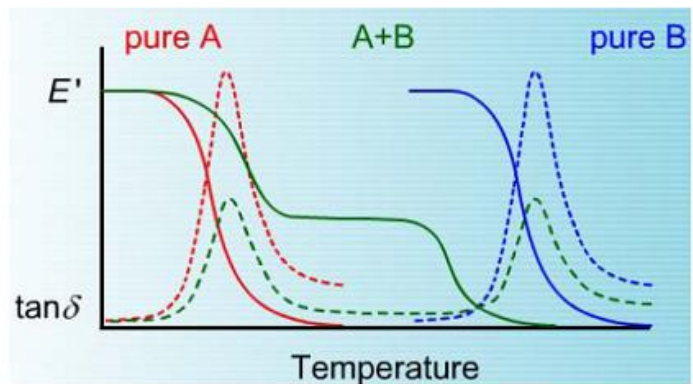
Na osnovi DMA analize iz položaja temperature T_g može se odrediti mješljivost polimera u mješavini.



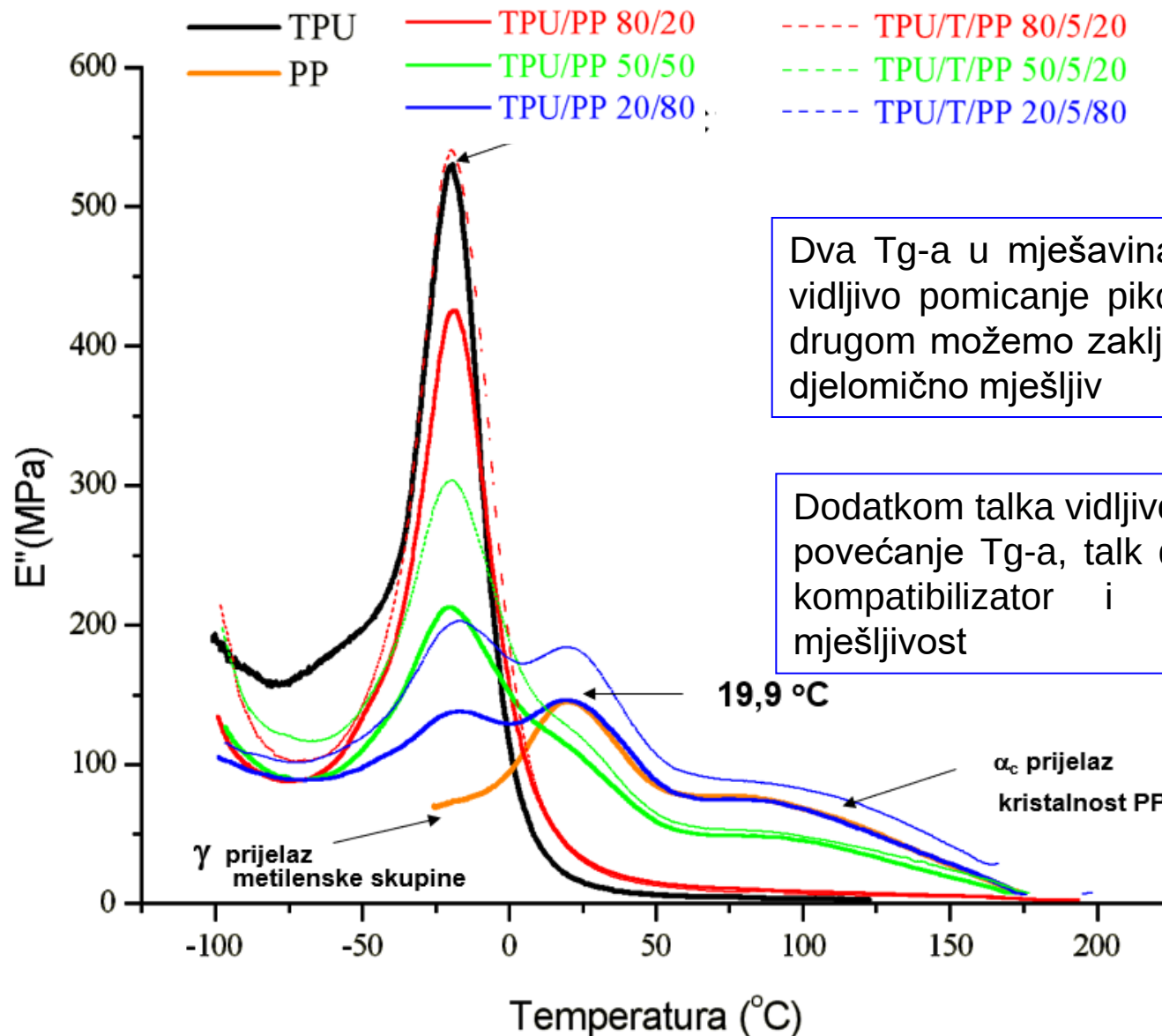
Kompletno mješljiv sustav



Nemješljiv sustav



Primjer mješljivosti termoplastičnog poliuretana (TPU) i polipropilena (PP) dodatkom talka (T)



Dva Tg-a u mješavinama kod kojih je vidljivo pomicanje pikova jedan prema drugom možemo zaključiti da je sustav djelomično mješljiv

Dodatkom talka vidljivo povećanje Tg-a, talk djeluje kao kompatibilizator i poboljšava mješljivost



UZORAK	$T_g(\text{TPU})$ $^{\circ}\text{C}$ E''	$T_g(\text{PP})$ $^{\circ}\text{C}$ E''
TPU	-19,8	-
PP	-	19,9
TPU/PP 80/20	-18,8	-
TPU/PP 50/50	-19,4	13,8
TPU/PP 20/80	-16,7	18,5
TPU/T/PP 80/5/20	-19,3	-
TPU/T/PP 50/5/50	-19,1	11,9
TPU/T/PP 20/5/80	-15,6	18,5

DMA INSTRUMENTI

Mettler Toledo, Inc

Specifikacija:

Temperatura: - 150 ° C do 500 ° C

Načini mjerenja: savijanje u tri točke

Frekvencija: 0,001 - 200 Hz ili 0,001 - 1000 Hz

Netzsch Instruments, Inc

Specifikacija:

Temperatura: - 170 ° do 600 ° C

Brzine grijanja i hlađenja: 0,01 - 20 K / min

Vrijeme hlađenja: 10 min (od 20 ° C do - 150 ° C)

Frekvencije: 0,01 - 100 Hz

DMA INSTRUMENTI

TA Instruments Inc.

Specifikacija:

Temperaturna: - 150 - 600 ° C

Brzina grijanja: 0,1 - 20 ° C / min

Brzina hlađenja: 0,1 - 10 ° C / min

Frekvencija: 0,01 - 200 Hz

Perkin - Elmer DMA

Specifikacija:

Temperatura: - 190 - 400 ° C

Frekvencija: raspon 0 - 300 Hz

Brzina grijanja 0 - 20 ° C / min

Brzina hlađenja 0 - 40 ° C / min

HVALA NA PAŽNJI

PITANJA?