

Karakterizacija i identifikacija proizvoda



DINAMIČKA MEHANIČKA ANALIZA (DMA)

Dr.sc.Emi Govorčin Bajsić,red.prof.

Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku
tehnologiju

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:

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

$$\omega = 2\pi f$$

ε_0 - amplitudna vrijednost deformacije

ω - kutna frekvencija

U slučaju **idealno elastičnih materijala** naprezanje se prema Hookovom zakonu mijenja po sinus funkciji:

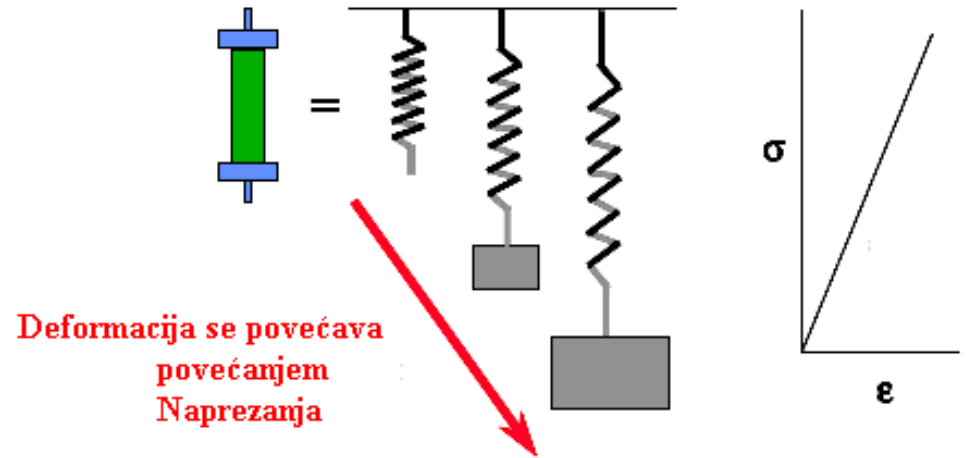
$$\sigma = E\varepsilon$$

Odnosno,

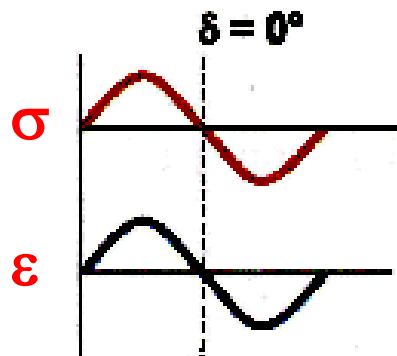
$$\sigma = E \cdot \varepsilon_0 \sin \omega t$$

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

σ_0 - amplituda naprezanja

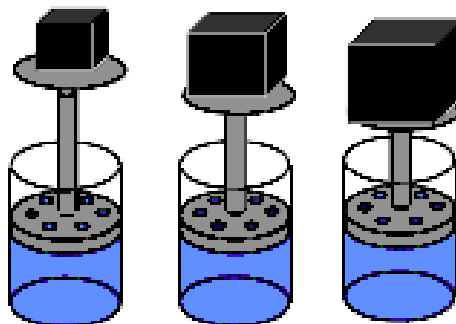
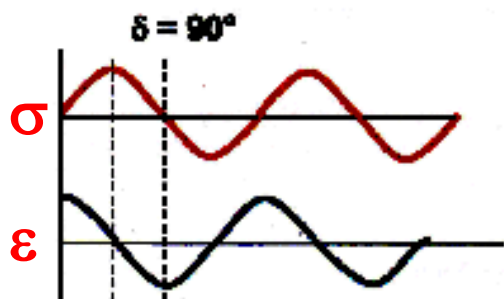


Naprezanje i deformacija su u fazi, mehanička energija dovedena naprezanjem idealno elastičnom materijalu akumulira se u materijalu, a deformacija koja pri tome nastaje je povratna

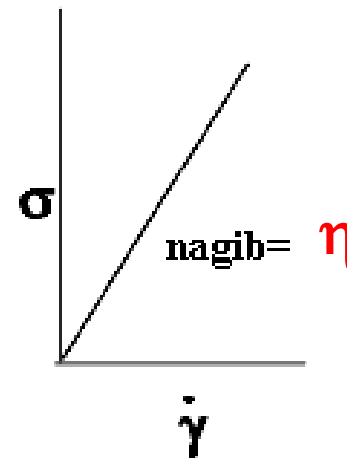


U slučaju **idealno viskoznih materijala** koji slijede Newtonov zakon, naprezanje je u slučaju cikličke deformacije proporcionalno viskoznosti (η), te brzini deformacije ($d\varepsilon/dt$):

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



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



Kod idealno viskoznih materijala mehanička energija dovedena naprezanjem, troši se na svladavanje unutarnjih trenja, nastala deformacija je nepovratna.

Deformacija i naprezanje nisu u fazi jer se naprezanje troši na svladavanje unutrašnjih trenja, te kasni za deformacijom za **kut kašnjenja $\delta = 90^\circ$**

Deformacija se mijenja po kosinus funkciji:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \cos \omega t \quad \text{pa je naprezanje dano izrazom} \quad \rightarrow \quad \sigma = \eta \cdot \varepsilon_0 \cdot \cos \omega t$$

Polimeri



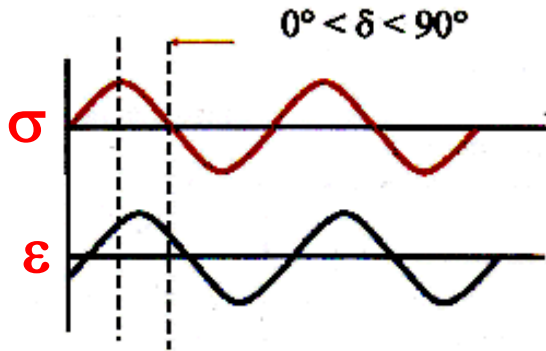
Viskoelastični materijali



Elastična

Viskozna

komponenta



- Naprezanje se mijenja po sinus funkciji
- deformacija zaostaje za naprežanjem za kut δ ($0 < \delta < \pi/2$)

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

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

Uvrštavanjem Hook-ovog izraza dobije se:

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

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

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

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

E' modul pohrane

E'' modul gubitka

Tanges kuta gubitka

Primarne viskoelastične funkcije

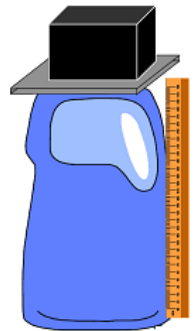
Komponenta naprezanja koja je u fazi s deformacijom naziva se **modul pohrane** (E')(storage modulus)- vezan za **elastičnu komponentu**

Komponenta naprezanja, vezana za **viskoznu komponentu** naziva se **modul gubitka** (E'') (loss modulus) - proporcionalan je izgubljenj 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

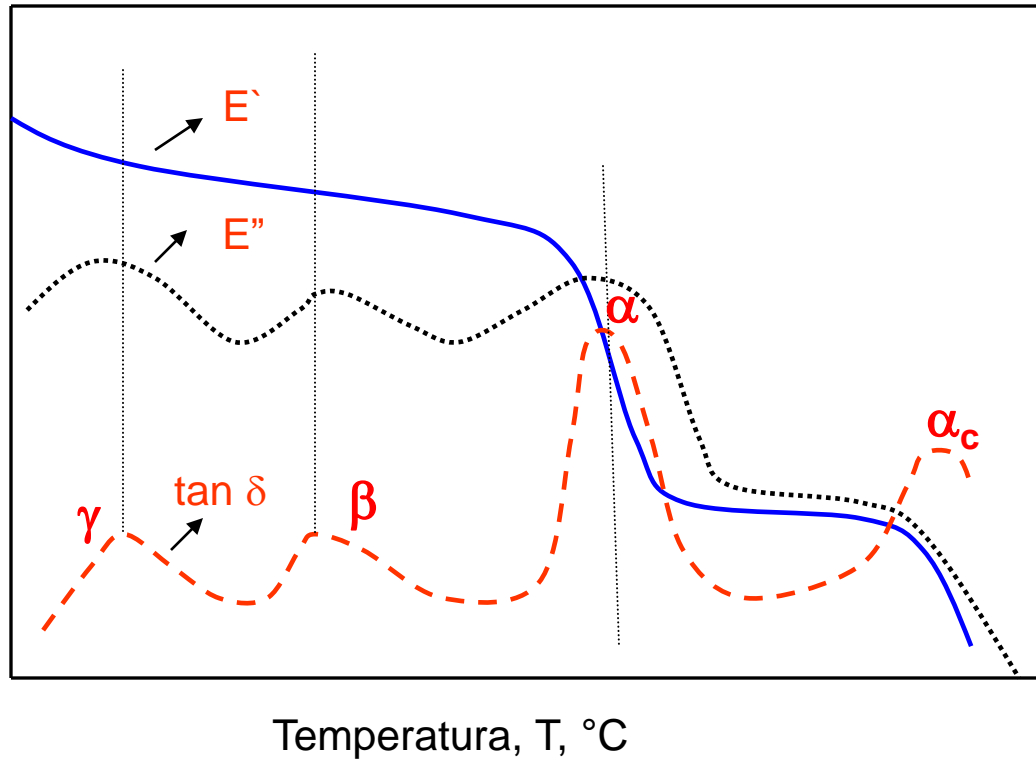
Sekundarne viskoelastične funkcije

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

DMA krivulja semikristaliničnog polimera



Princip DMA tehnike

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

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

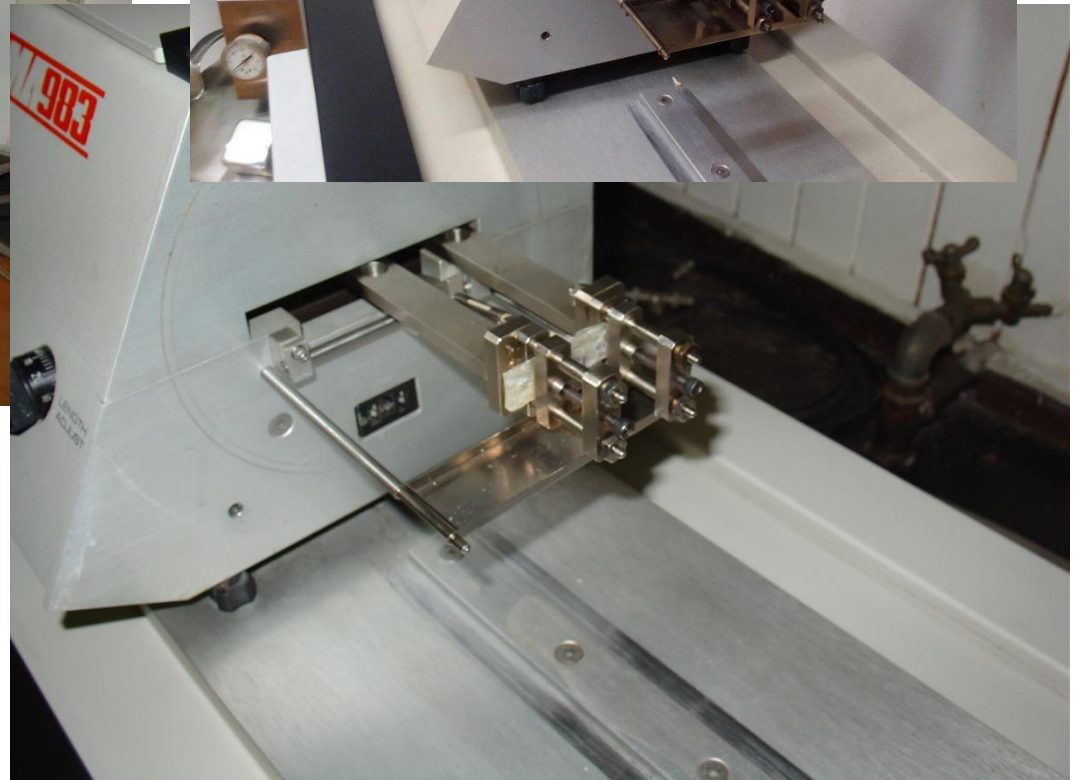
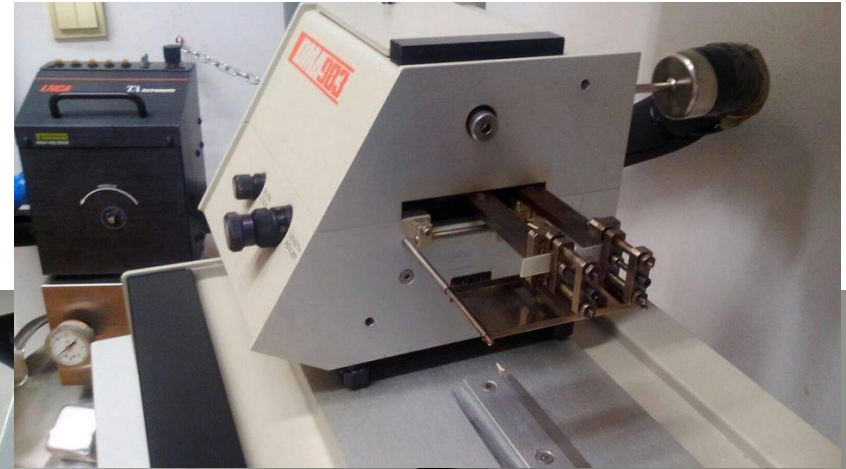
Što je veća kinetička jedinica veći je i pik na krivulji. Relaksacijski proces u području staklastog prijelaza povezan je s pokretanjem cijelog sustava te rezultira najvišim pikom- α
pik = Tg-staklište

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

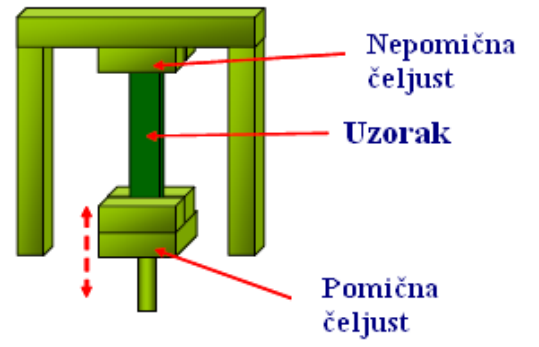
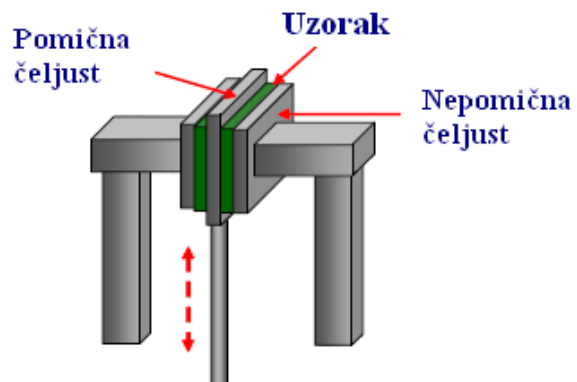
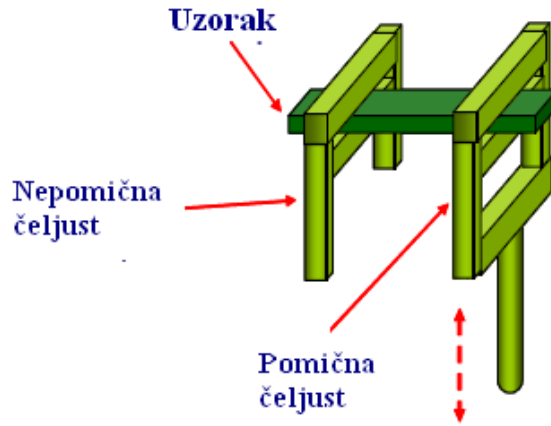
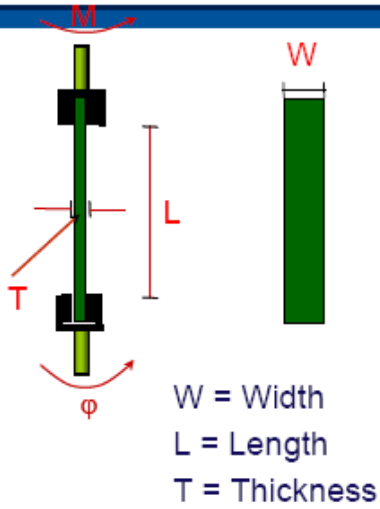
β prijelaz- kretanje bočnih skupina glavnog lanca

γ prijelazi- gibanje i rotiranje manjih bočnih skupina

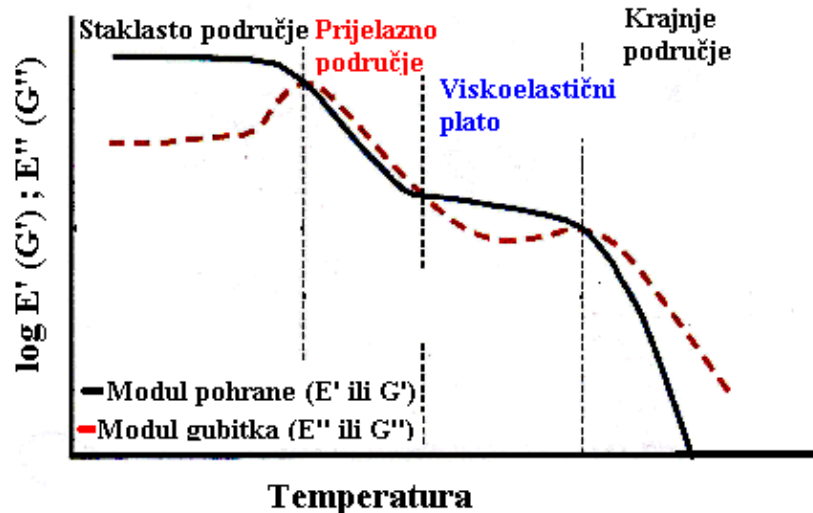
Dinamički mehanički analizator DMA 983, proizvođač TA instruments



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



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(deformacija)/dt [1/s]

ε =brzina rastezne deformacije ; γ =brzina smične deformacije

Modul=naprezanje/Deformacija [Pa]

E=Young-ov modul

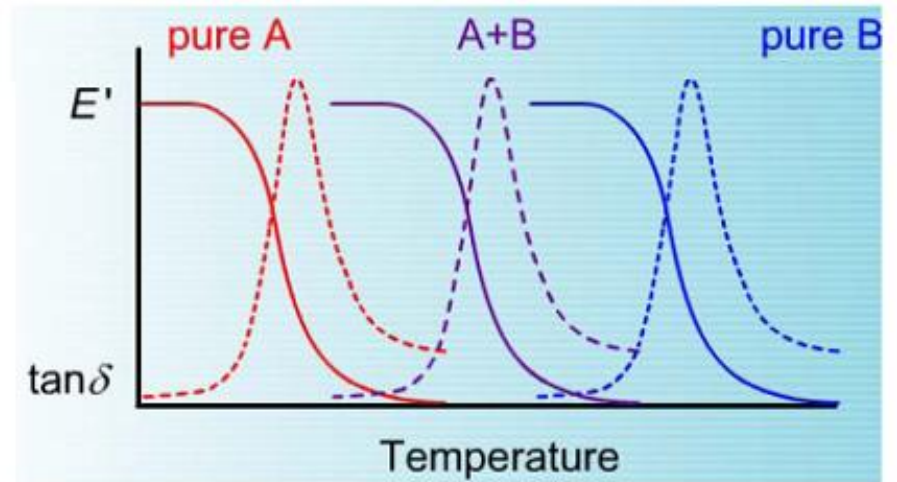
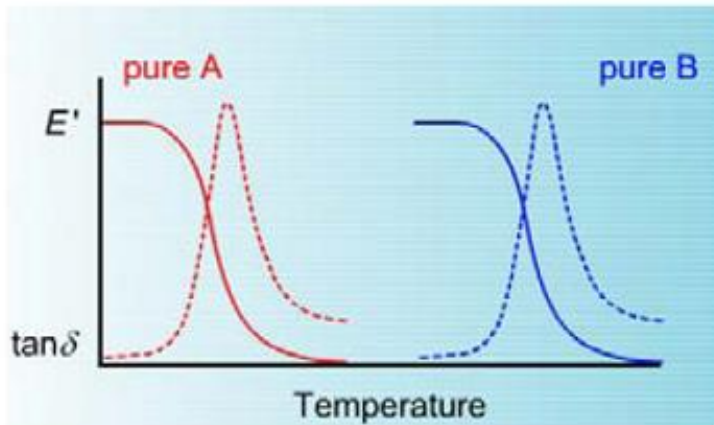
G= Modul smičnosti

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

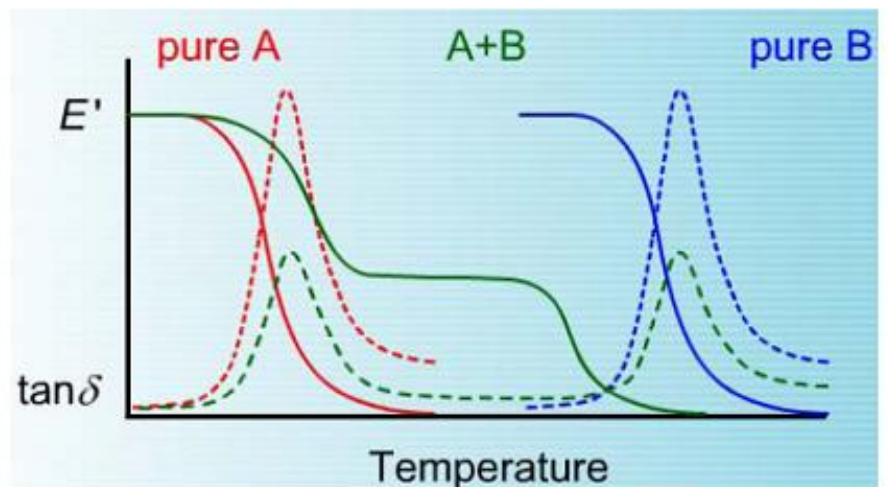
Viskoznost η = Naprezanje/rastezna brzina [Pa.s]

Polimerne mješavine

Kompletno mješljiv sustav

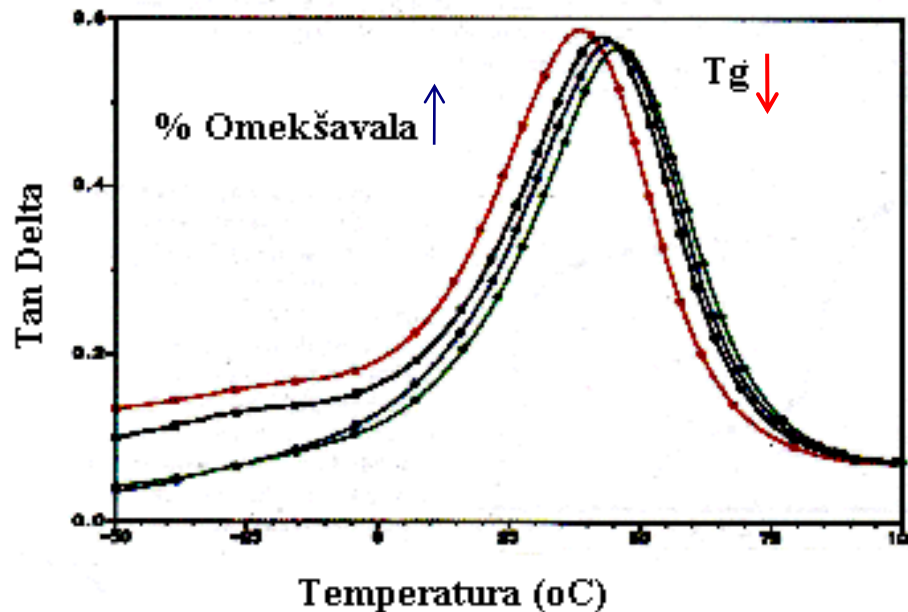


Nemješljiv sustav

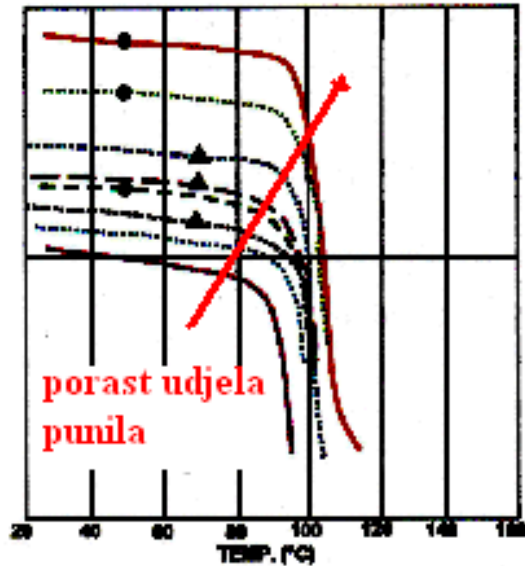


Utjecaj omekšavala

- **Omekšavala** su niskomolekulski organski aditivi koji se dodaju u polimere u cilju omekšavanja krutih polimera.
- U polimere se dodaju iz dva razloga:
 1. Snižanjem staklišta kruti polimeri postaju mekši i elastičniji.
 2. Poboljšavaju preradljivost polimera.

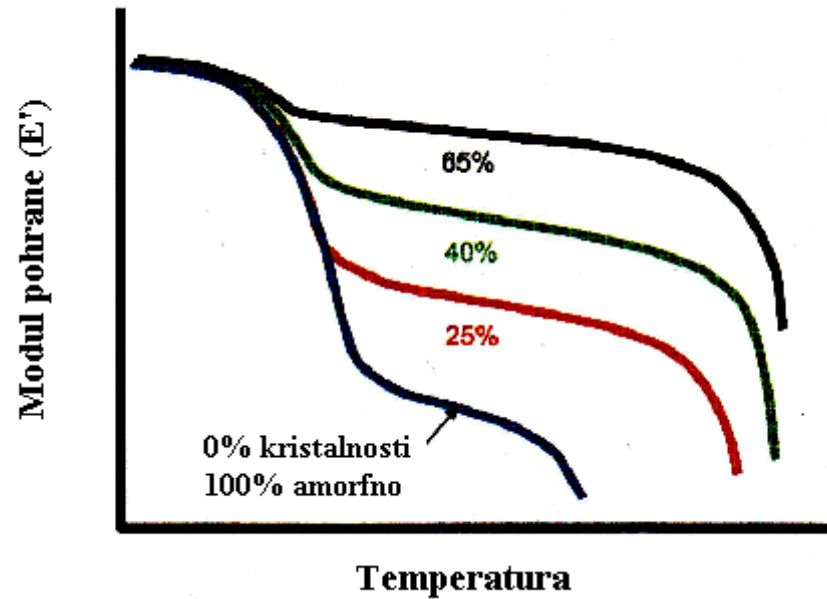


Utjecaj punila na Modul E'



Povećanjem udjela punila raste E'

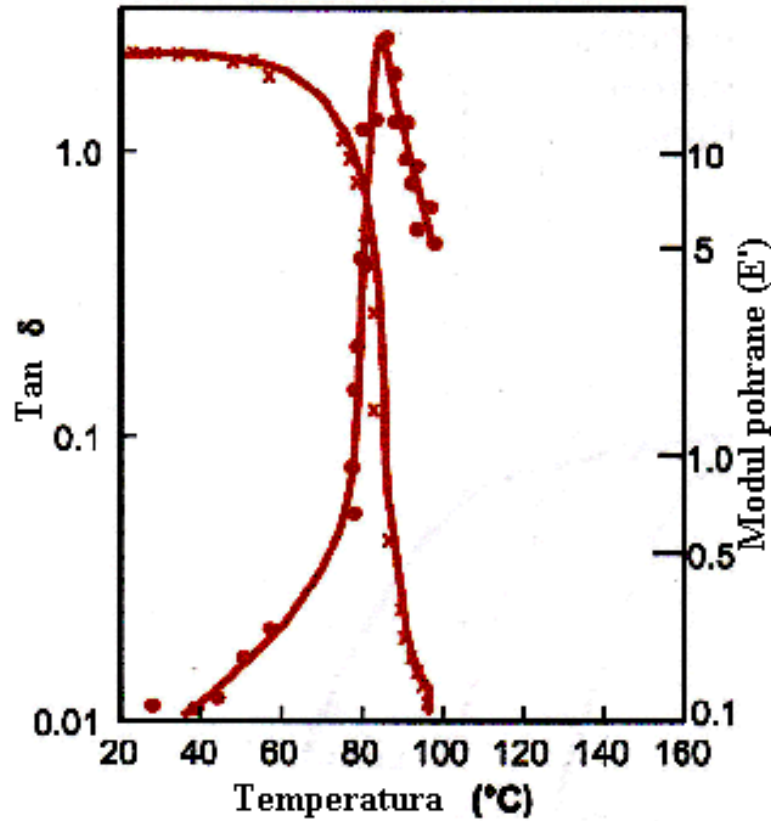
Utjecaj % kristalnosti na Modul E'



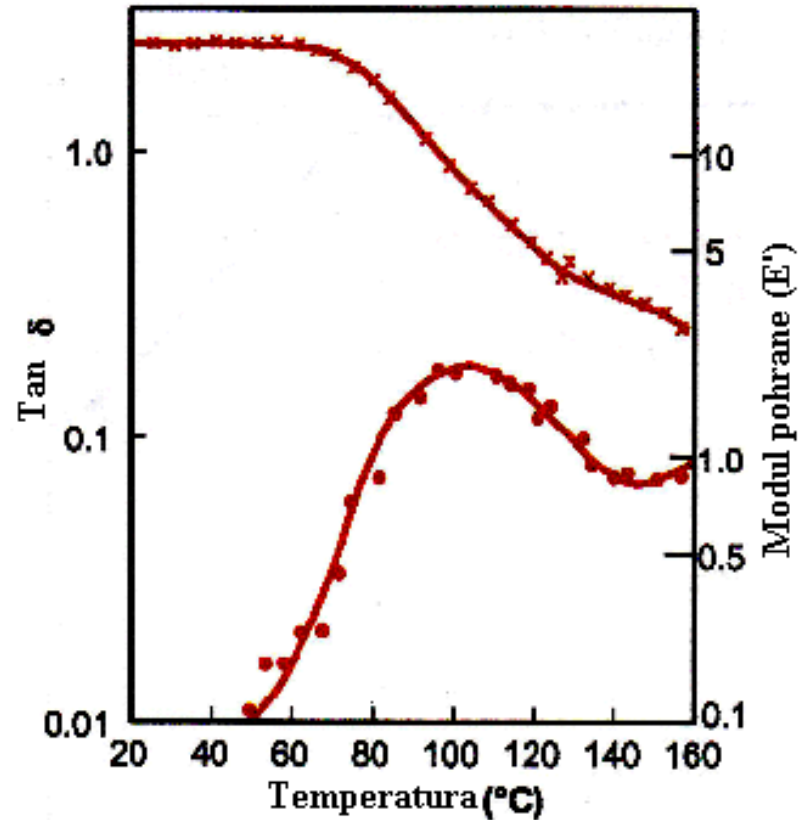
Povećanjem kristalnosti raste E'

Utjecaj kristalnosti na Tg

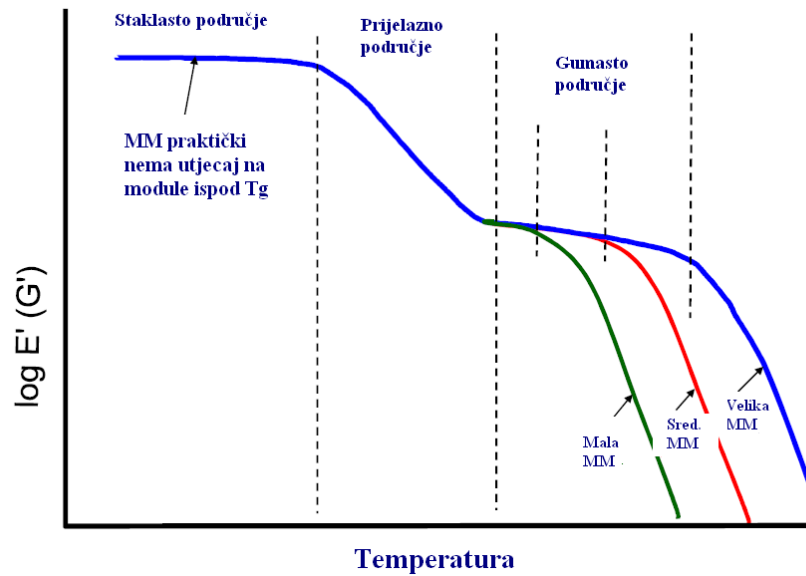
Amorfni PET



Kristalast PET

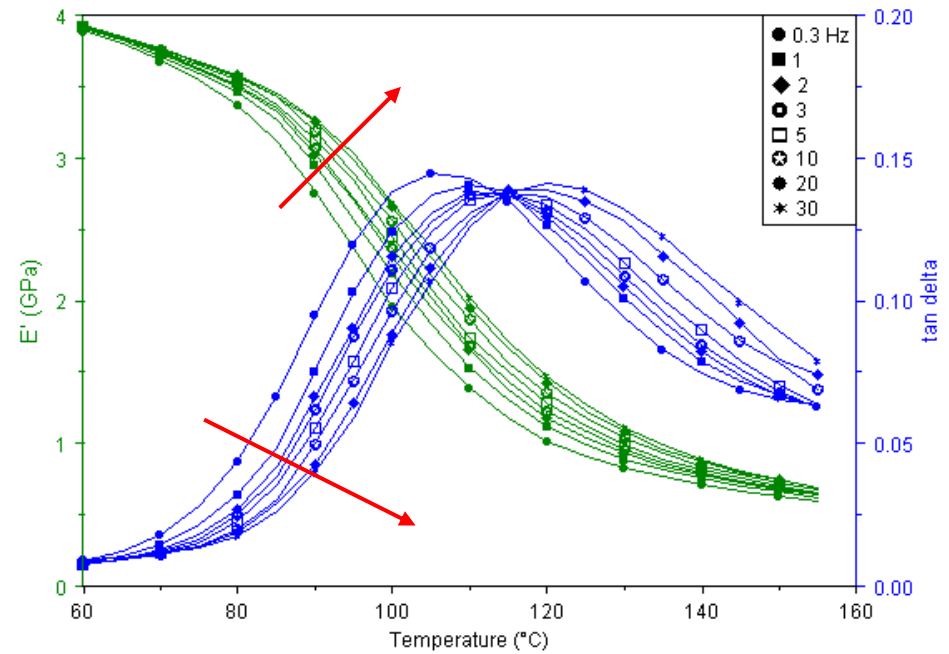


Utjecaj molekulne mase (MM)



Porastom molekulske mase E' raste

Utjecaj frekvencije na Tg



Porastom frekvencije Tg se povećava

HVALA NA PAŽNJI

PITANJA ?