



FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju

KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

Prof.dr.sc.Emi Govorčin Bajsić

VISKOELASTIČNOST

Polimeri su viskoelastični materijali, sadrže elastičnu komponentu koja materijalu daje krutost i viskoznu komponentu koja materijalu daje elastičnost.

Struktura viskoelastičnih materijala značajno utječe na njihova dinamičko mehanička svojstva, te je na temelju poznavanja ovisnosti dinamičko mehaničkih svojstava materijala o njihovoj strukturi moguće podešavati njihova željena svojstva.

Za ispitivanje viskoelastičnih svojstava polimernih materijala vrlo je korisna tehnika dinamičko mehaničke analize (DMA).

Primjena DMA i karakterizacija struktura-svojstva

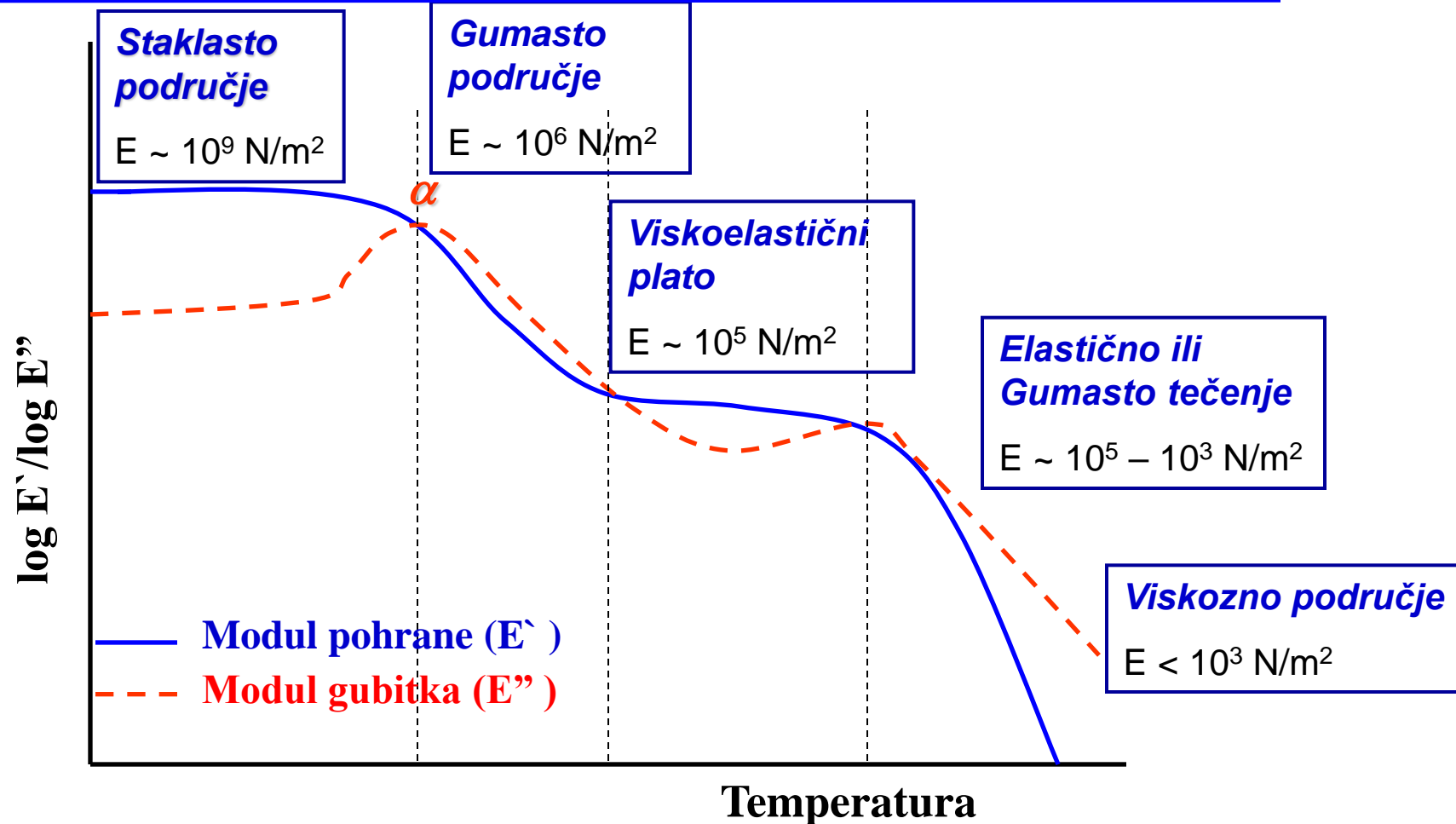
Dinamičko mehanička analiza

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

DMA krivulje za linearne amorfne polimere - objašnjenje

Kod linearnih amorfni polimera javlja se pet osnovnih karakterističnih fizikalnih stanja (područja) na DMA termogramu.

Svi linearni amorfni polimeri (kao što su termoplasti:PS; PMMA ili PC) prolaze kroz ova fizikalna stanja kad su izloženi širokom rasponu temperature ili vremena.

Umreženi i kristalasti polimeri ne prolaze kroz područje gumastog tečenja i viskozno područje dok kristalasti polimeri pokazuju viskozni odgovor na temperaturama iznad tališta.

Općenito moduli opadaju ili sa smanjenjem frekvencije ili porastom temperature.

DINAMIČKO MEHANIČKA ANALIZA -DMA

Dinamičko mehanička analiza (DMA) daje uvid u reološko ponašanje krutih polimernih materijala, dinamičko-mehaničko ponašanje materijala, te odziv elastične i viskozne komponente pri cikličkim deformacijama, viskoelastična svojstva materijala.

Kod DMA se deformacija i naprezanje mijenjaju sinusoidalno s vremenom. Brzina deformacije definirana je frekvencijom f (broj ciklusa/sekundi) ili **kutnom frekvencijom**, $\omega = 2\pi f$ (rad/sekundi).

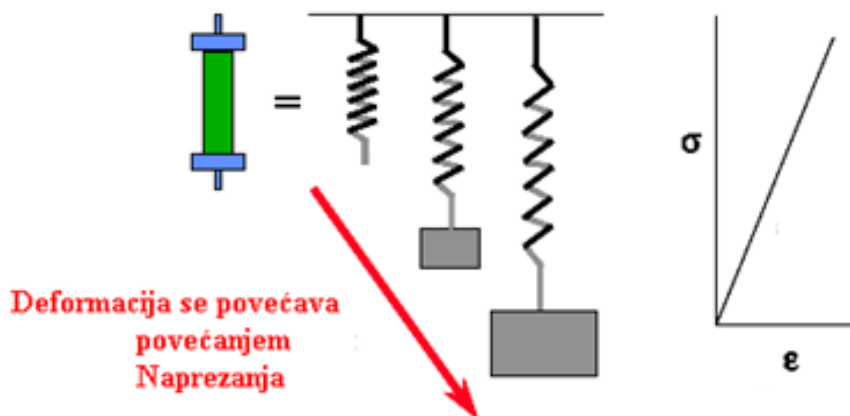
$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin \omega t$$

Određivanje dinamičko mehaničkih svojstava materijala bazira se na mjerenju odziva (deformacije) materijala na primijenjeno cikličko naprezanje.

Idealno elastična krutina

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

Hookeov zakon opisuje odgovor savršeno elastičnog materijala na primijenjeno naprezanje (analogija između linearno elastičnih materijala i opruge). Pri deformaciji elastičnog materijala dolazi do pohrane potencijalne energije i oporavka materijala nakon djelovanja naprezanja na sličan način kao kod opruge.

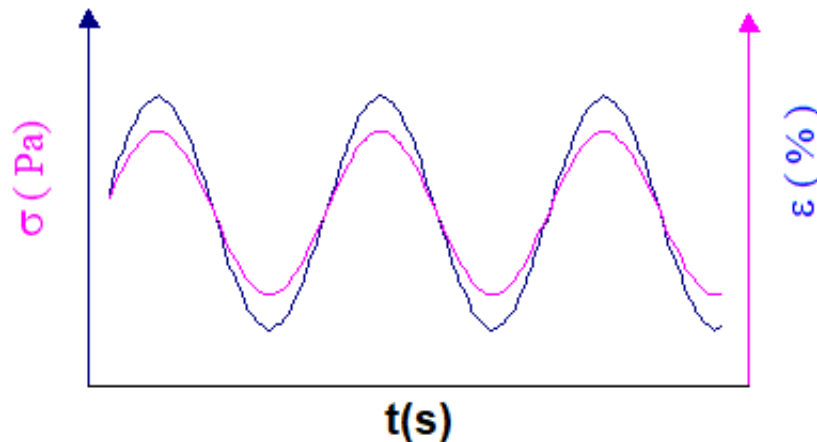


Modul elastičnosti (Youngov modul), E , za linearno elastični materijal stavlja u odnos naprezanje i deformaciju:

$$\sigma = E\varepsilon$$

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:

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

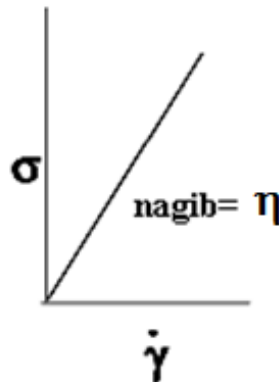
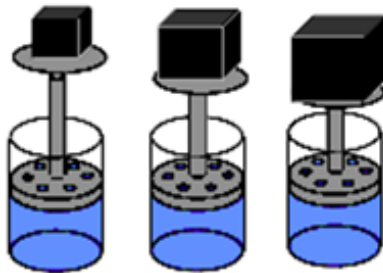
$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin \omega t$$

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

Idealno viskozna tekućina

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

Newtonov zakon opisuje odgovor idealne tekućine na primijenjeno naprezanje, tj. $\sigma/d\varepsilon/dt = \text{konstanta}$, ta konstanta proporcionalnosti naziva se viskoznost (η). Za opisivanje ponašanja idealno viskozne tekućine koristi se klip. Može se izvesti analogija između idealno viskozni tekućina i klipa. Pretpostavlja se da konstantno primijenjeno naprezanje dovodi do konstantne deformacije (brzina deformacije) u klipu. Nakon prestanka djelovanja naprezanja deformacija koju klip prolazi je trajna.

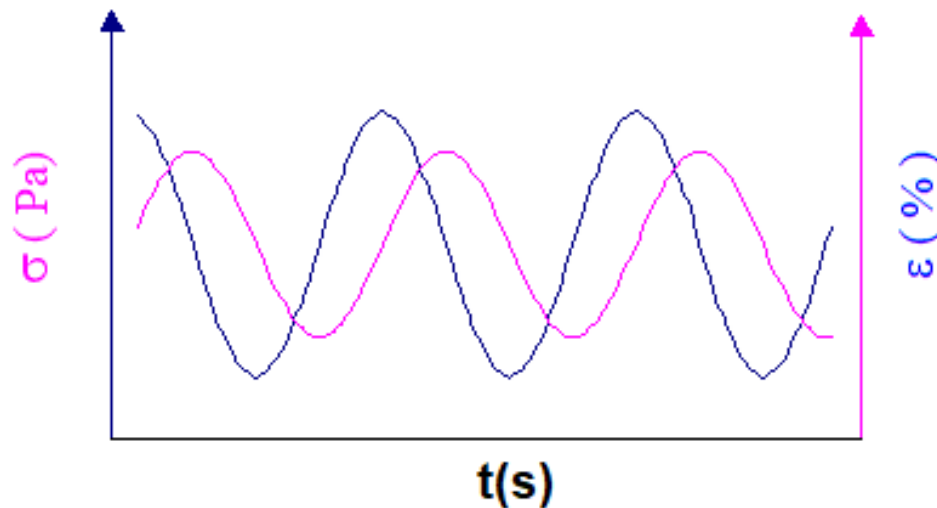


$$\sigma = \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt}$$

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

Idealno viskozna tekućina

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

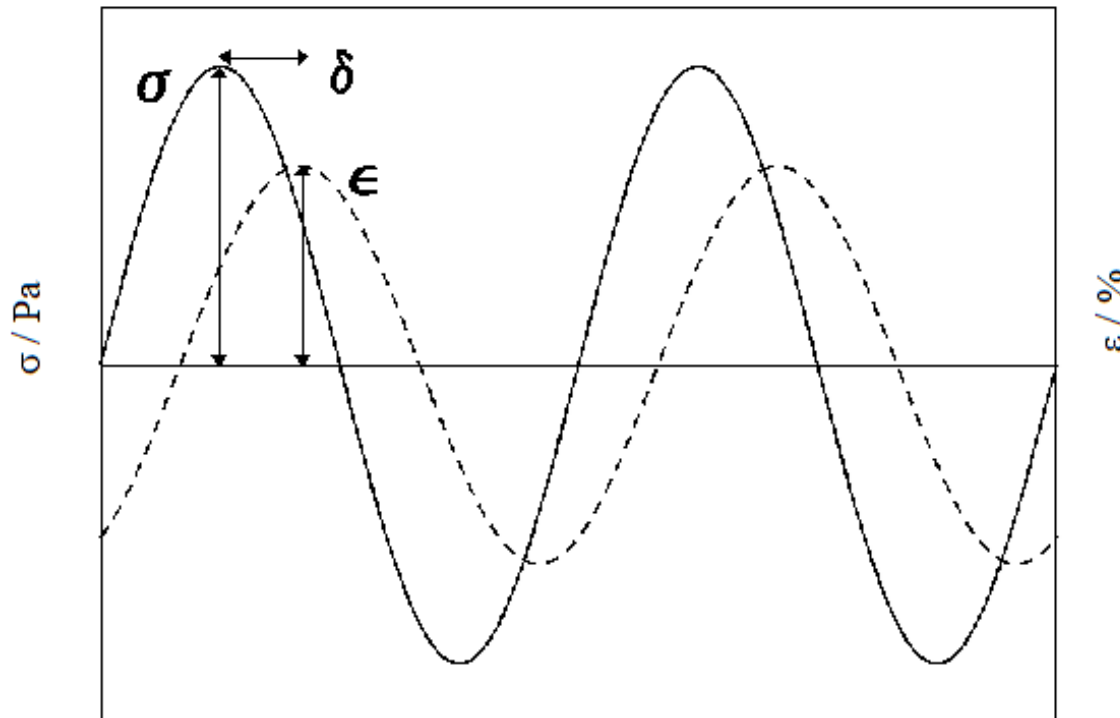


$$\sigma = \eta \cdot \varepsilon_0 \cdot \cos \omega t$$

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

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 relativna deformacija:

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

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

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

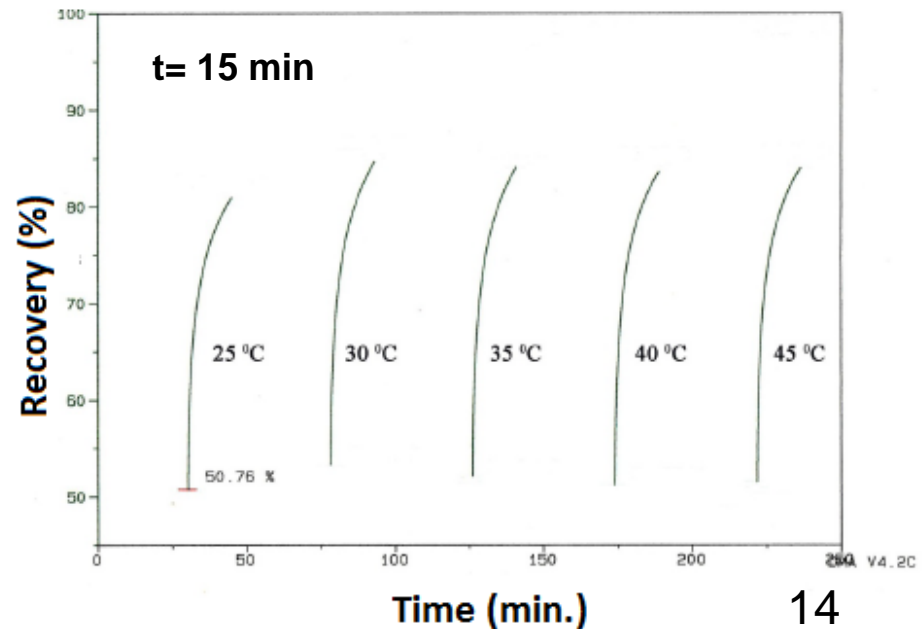
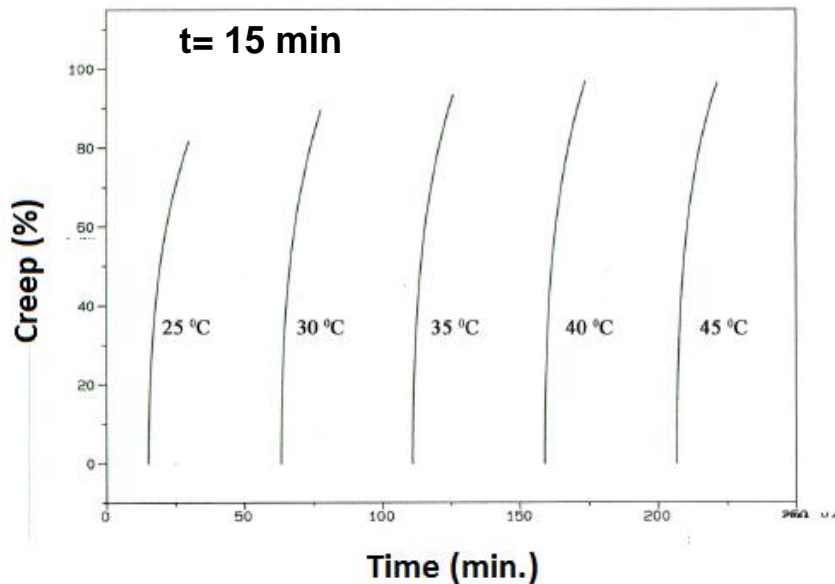
Komponenta naprezanja koja je u fazi s deformacijom naziva se **modul pohrane (E')** (engl. *storage modulus*), a povezana je sa svojstvom elastične komponente u polimernom viskoelastičnom materijalu.

Komponenta naprezanja, vezana za viskoznu komponentu naziva se **modul gubitka (E'')** (engl. *loss modulus*). Modul gubitka je proporcionalan 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 savladavanje trenja unutar kinetičkih jedinica, a definiran je omjerom modula gubitka i modula pohrane.

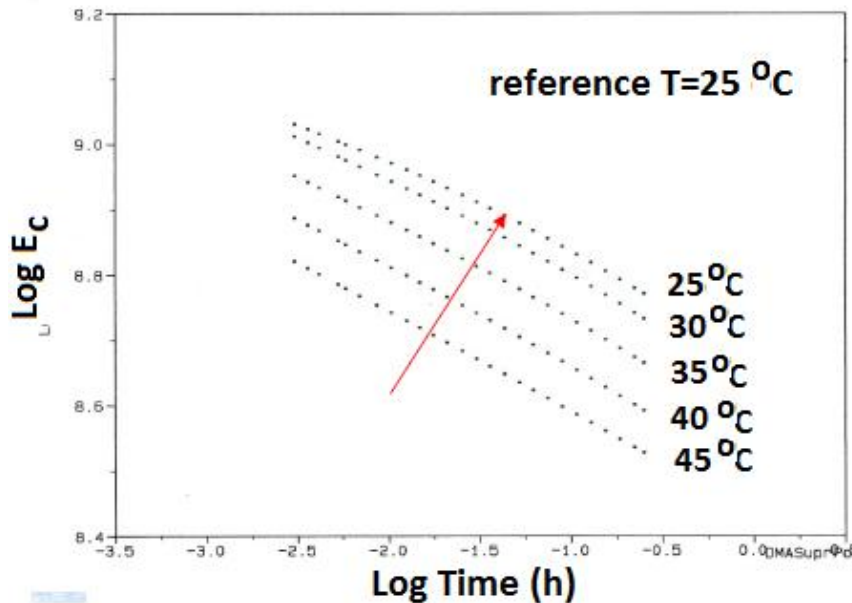
Sekundarne viskoelastične funkcije

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.



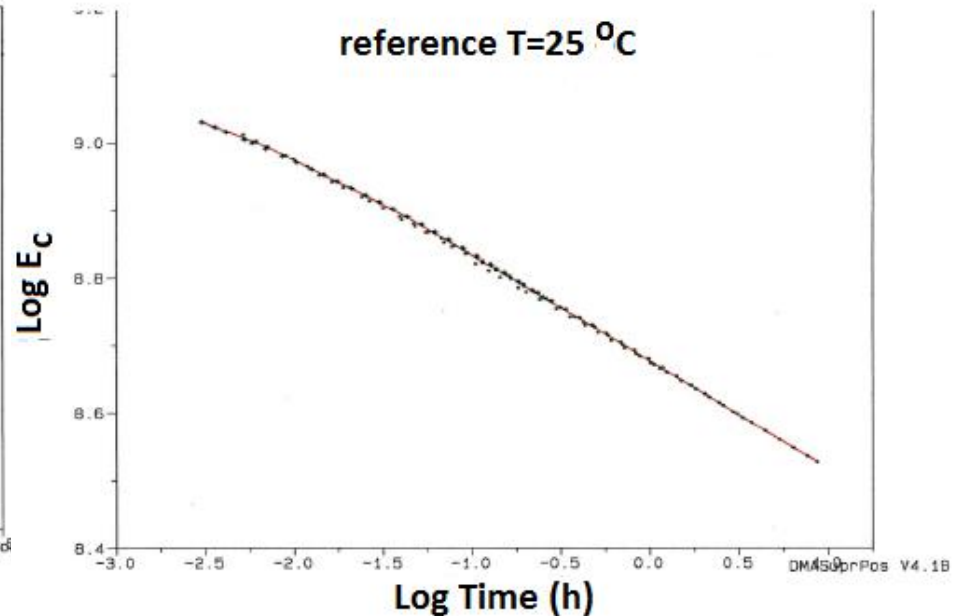
Sekundarne viskoelastične funkcije

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

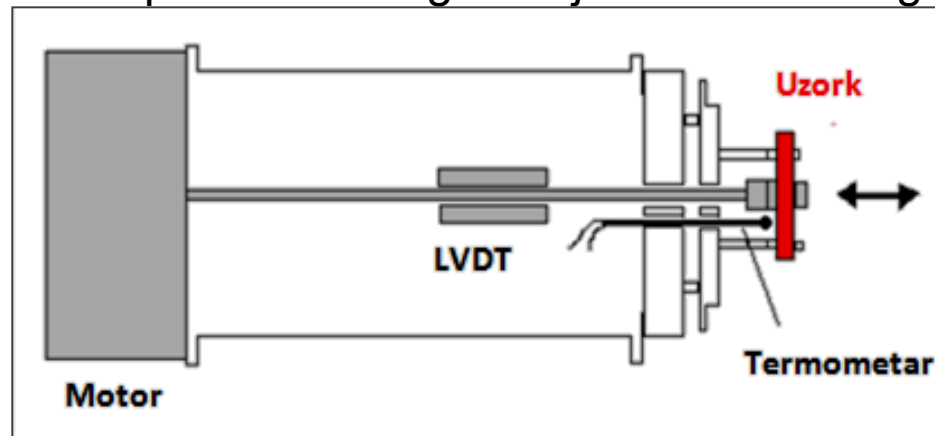


- ✓ Temperatura -150 do 500°C
- ✓ Amplituda -0.2 do 2.0mm
- ✓ Frekvencija – 0.001 do 10.0 Hz

Princip rada DMA analizatora 983

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

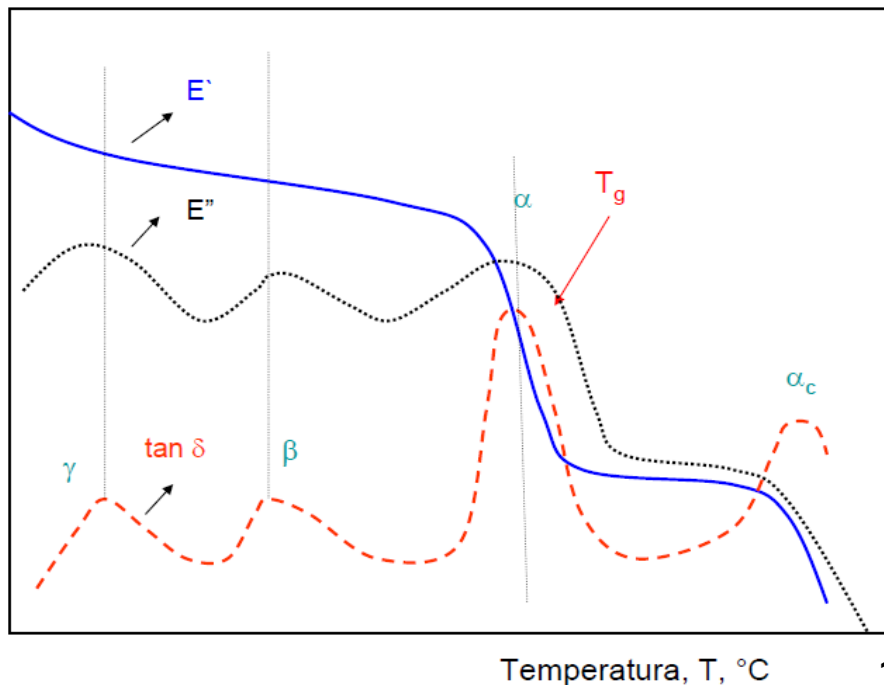
Uzorak se podvrgava kontroliranom naprezanju i temperaturi, uslijed čega dolazi do njegove deformacije ovisno o primijenjenom naprezanju, a kolika će biti deformacija ovisi o krutosti uzorka. Motor služi za stvaranje sinusoidalnog signala koji se prenosi na uzorak, a odgovor uzorka bilježi LVDT (linearni varijabilni diferencijalni transformator) elektromehanički pretvornik koji pravocrtne pomake objekta za koji je mehanički pričvršćen pretvara u odgovarajući električni signal.



Rezultat DMA analize

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

Kao rezultat DMA analize dobije se dinamičko mehanički spektar koji prikazuje primarne viskoelastične funkcije u ovisnosti o temperaturi: E' - modul pohrane, E'' – modul gubitka i $\tan \delta$ - kut faznog pomaka.



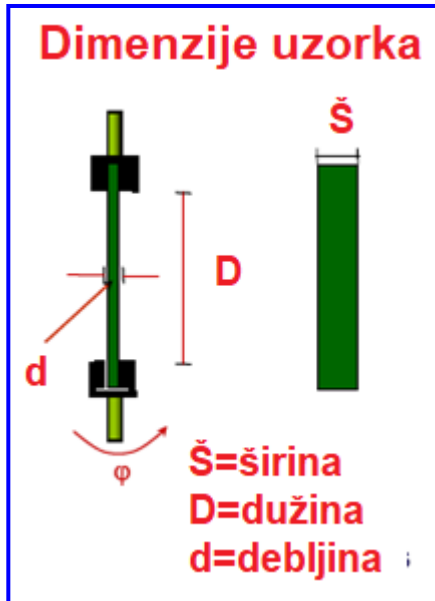
Pikovi na krivulji $\tan \delta$ vezani su za relaksacijske procese pojedinih kinetičkih jedinica u polimernom materijalu.

α pik = Tg-staklište

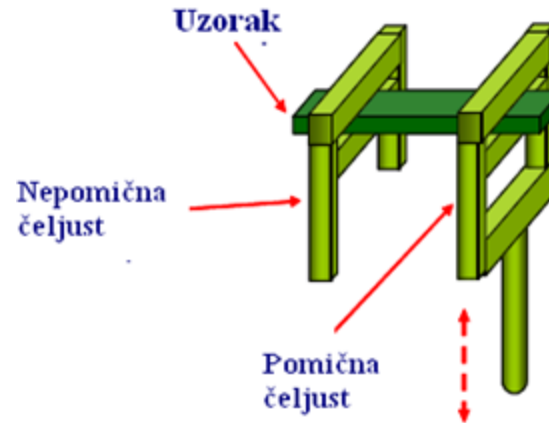
β i γ - maksimumi – pokretanje manjih - kraćih kinetičkih jedinica (4-6 atoma i pokrajnjih skupina na glavnom lancu)

α_c - amorfna faza u kristalnoj

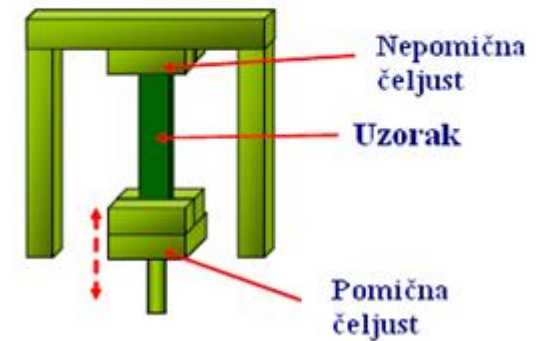
Uzorak, vrste čeljusti



Horizontalne čeljusti



Vertikalne čeljusti



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]

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

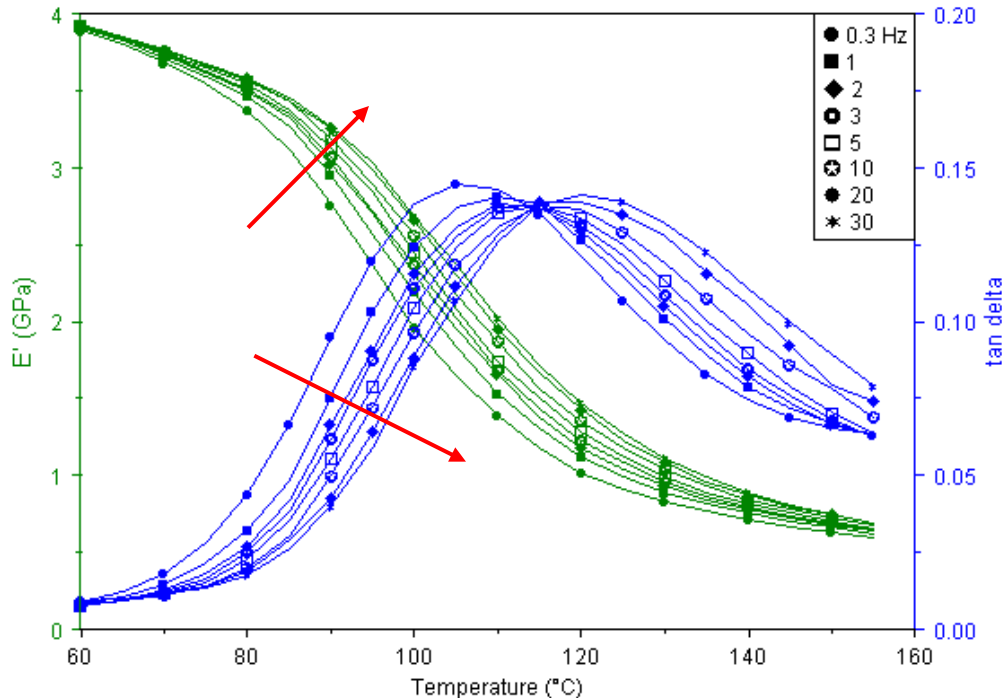
Instrumentalni čimbenici

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

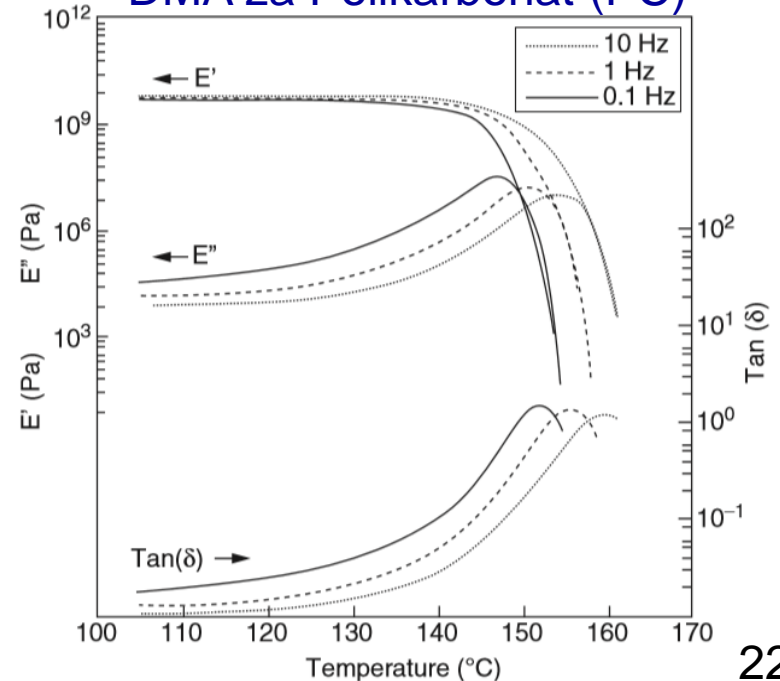
Čimbenici koji utječu na Tg

Utjecaj frekvencije

S obzirom da je Tg prijelaz kinetički parametar, na njega ima utjecaj frekvencija: povećanjem frekvencije Tg se pomiče prema višim temperaturama (raste). S druge strane dolazi do smanjenja inteziteta i proširenja relaksacijskog maksimuma $\tan\delta$ i E'' . E' -raste.



DMA za Polikarbonat (PC)

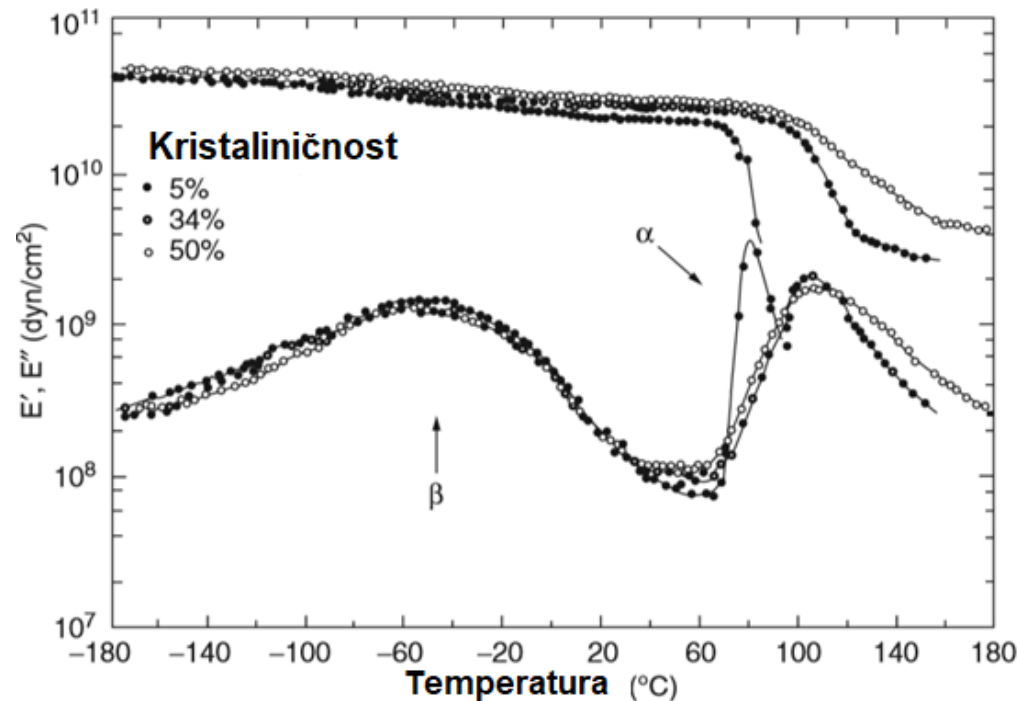


Čimbenici koji utječu na Tg

Karakteristike materijala

U djelomično kristaliničnim polimerima međusobna povezanost amorfne i kristalne faze ima značajan utjecaj na relaksacije u staklastom prijelazu, dolazi do proširenja pika. U polimerima koji imaju visoki stupanj kristalnosti dolazi do porasta Tg-a.

Primjer proširenja staklenog prijelaza vidljiv je kod Polietilen tereftalata (PET) s različitim stupnjem kristalnosti. PET s niskim stupnjem kristalnosti pokazuje Tg na 80°C, dok PET s višim stupnjem kristalnosti pokazuje α relaksacije na oko 105°C. Kako se stupanj kristalnosti povećava, relaksacijski prijelaz se širi i pomiče se na više temperature.

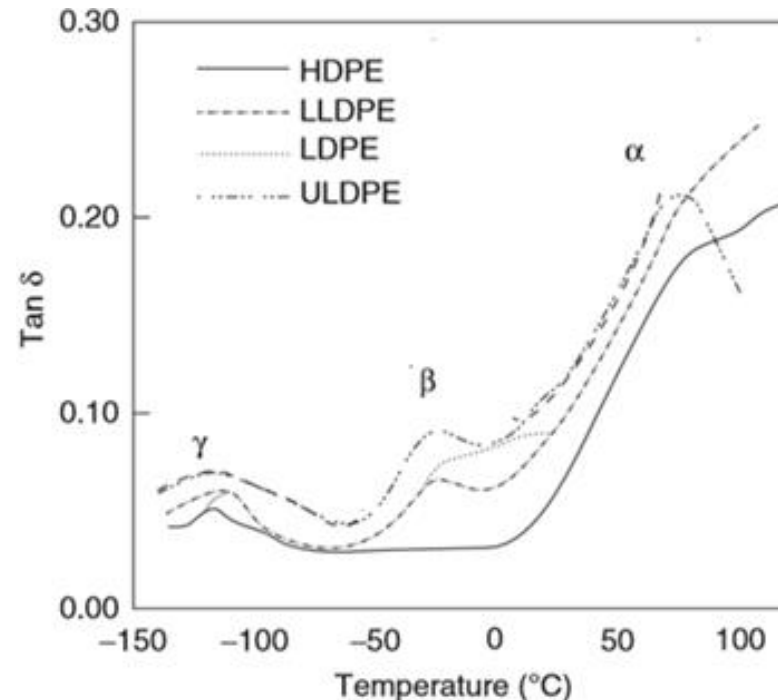


Čimbenici koji utječu na T_g

Razgranatost → Kristalnost → Intenzitet T_g → primjer Polietilen (PE)

Poznato je da je stupanj kristalnosti razgranatog Polietilena niske gustoće (LDPE) znatno manji od linearnog Polietilena visoke gustoće (HDPE) uslijed narušavanja strukture kristalita grananjem.

Na slici je prikazan utjecaj razgranatosti na intenzitet β (T_g) za različite tipove PE. Vidljivo je da smanjenjem razgranatosti (HDPE) raste stupanj kristalnosti i smanjuje se intenzitet β, kod velikog stupnja kristalnosti jedva se detektira β (HDPE).

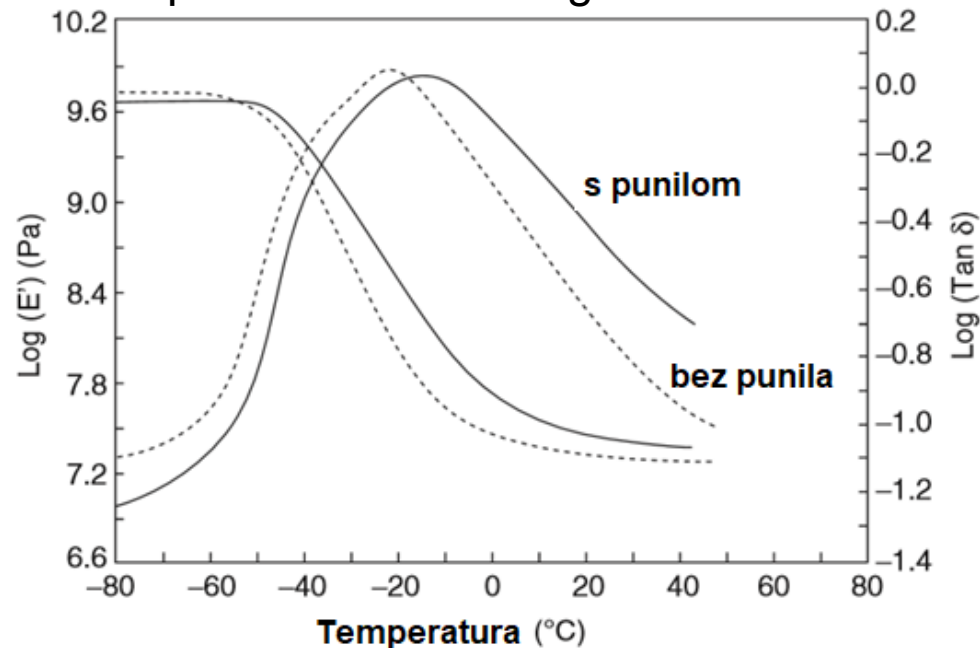


- LDPE- polietilen niske gustoće
- HDPE- polietilen visoke gustoće
- LLDPE- linearni polietilen niske gustoće
- ULDPE- polietilen ultra niske gustoće

Čimbenici koji utječu na Tg

Ujecaj čestica punila

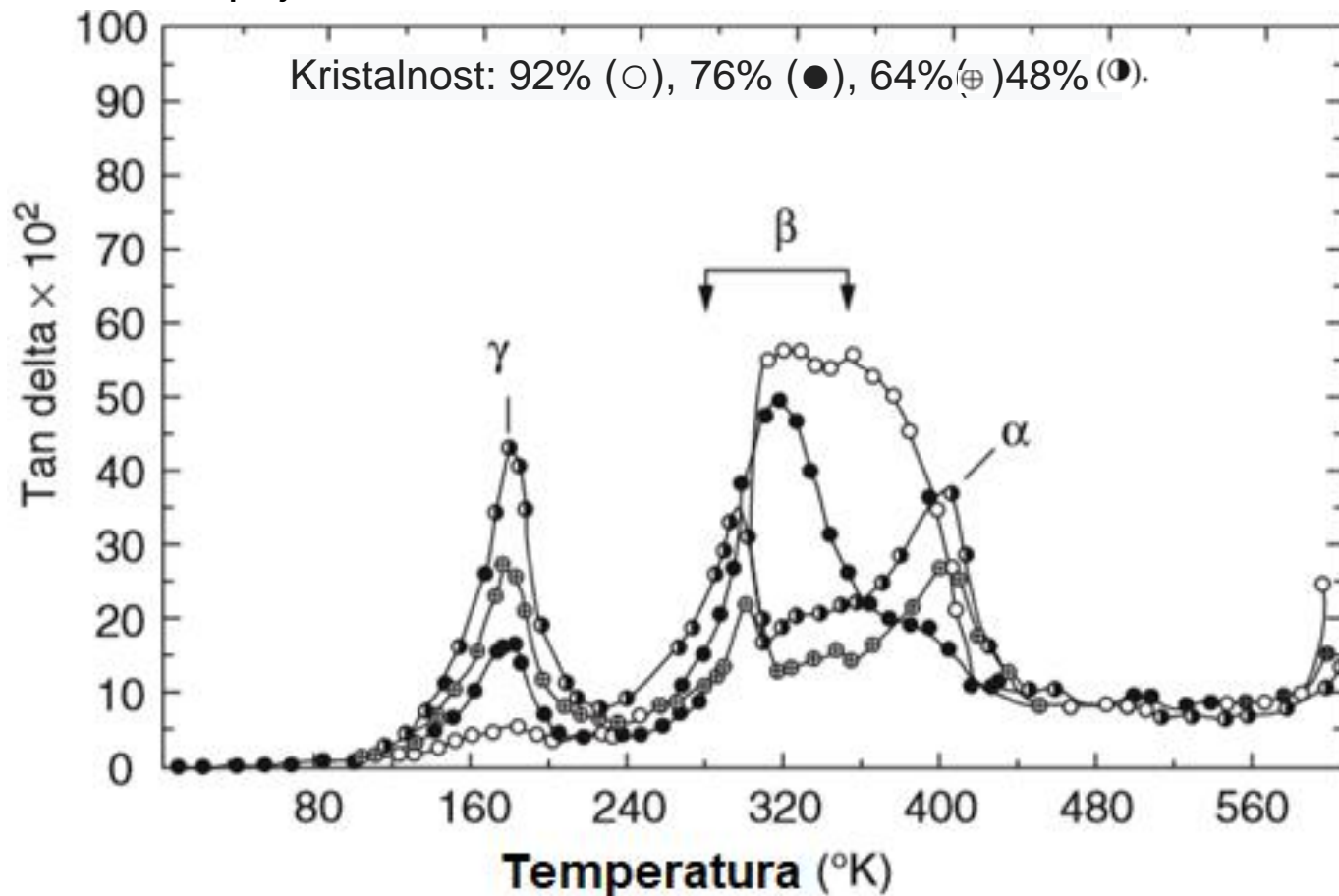
Čestice punila mogu uzrokovati značajne promjene viskoelastičnih svojstava amorfnih polimera u blizini Tg-a.



- Kruta punila povećavaju modul E' i pomiču Tg na višu temperaturu, relaksacijski maksimum se proširuje. Širina maksimuma raste porastom udjela punila ili smanjenjem veličine čestica punila (sferične čestice).
- Na Tg utječe i tip punila kao i interakcije između čestica punila i matrice.

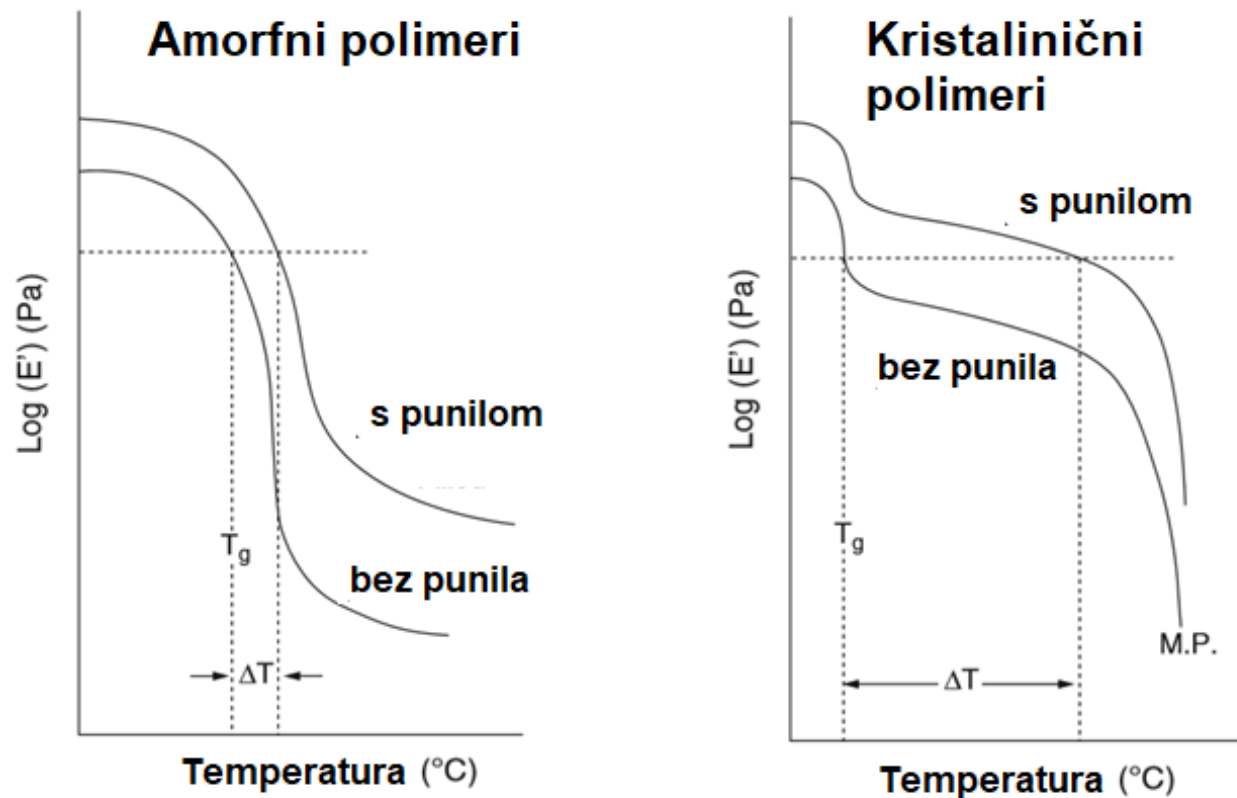
Čimbenici koji utječu na T_g

Slično imamo kod Politetraflouretilena (PTFE) kod kojeg se intenzitet staklenog prijelaza, zabilježen kao α na oko 135°C smanjuje povećanjem stupanja kristalnosti. α prijelaz u PTFE-u je prihvaćen kao stakleni prijelaz za PTFE.



Čimbenici koji utječu na T_g

Kod amorfni i kristaliničnih polimera krute čestice punila utječu na modul E' u blizini T_g -a. Čestice punila povećavaju E' modul i pomiču T_g na višu temperaturu. Kod kristaliničnih polimera proširuje se viskoelastični plato.

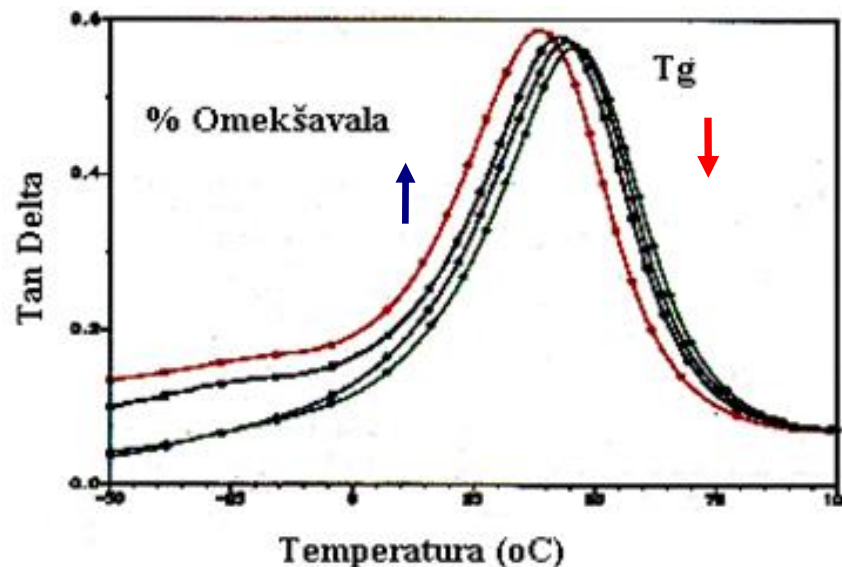


Čimbenici koji utječu na Tg

Utjecaj omekšavala

Dodatkom tekućih organskih omekšavala u amorfne polimere Tg se pomiče na nižu temperaturu. Objašnjenje: budući da su molekule omekšavala male i pokretljive, povećavaju slobodni volumen za gibanje segmenata.

Najbolji primjer utjecaja omekšavala na Tg je komercijalni poli (vinil klorid) (PVC), koji može varirati od vrlo krutih do mekih proizvoda, ovisno o sadržaju omekšavala.



Čimbenici koji utječu na T_g

Utjecaj vode (vlage)

Primjer djelomično kristaliničnih polimera kod kojih vlaga ima utjecaj na DMA relaksacije su alifatski poliamidi kao što je Najlon 6-6.

➤ Tri osnovne relaksacije u **Najlonu 6-6** su: α relaksacija koja predstavlja staklasti prijelaz vezan za gibanje dugih segmenata u amorfnom području. β relaksacije koje se pripisuju gibanju labilnih amidnih skupina koje se vežu vodikovim vezama na vodu i mogu biti odsutne ako su uzorci suhi. γ relaksacije vezane za gibanje kratkih polimetilenskih segmenata uz prisustvo susjednih amidnih skupina.

➤ Dodavanje male količine vode pomiče α maksimum na niže temperature i dolazi do njegovog sužavanja. Vlaga također snižava temperature i β i γ relaksacije ali u manjem stupnju nego α relaksaciju.

Čimbenici koji utječu na Tg

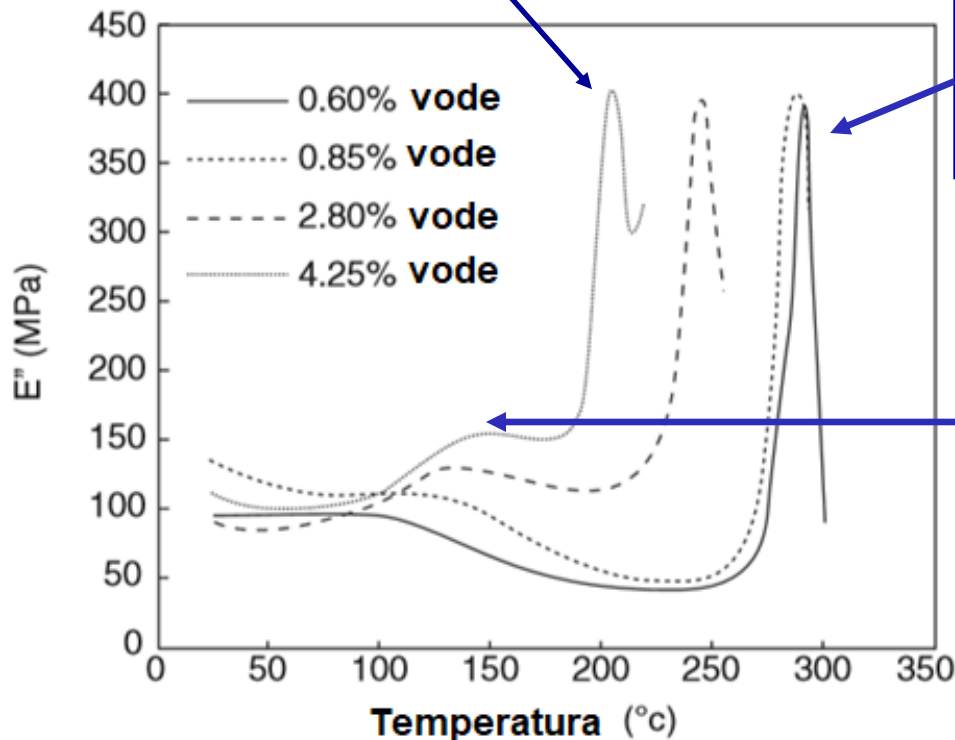
Na Tg također ima utjecaj i različita količina vlage (vode) što je prikazano na uzorku amorfnog aromatskog poliamid-imid polimera.

smanjenje Tg od
> 100 ° C pri količini
vlage od 4,25%.

Relaksacijski maksimum α ima isti
oblik, što ukazuje da vlaga nije
izgubljena tijekom mjerenja.

Vrijednost Tg-a kod
0,6% količine vode je
oko 285 °C.

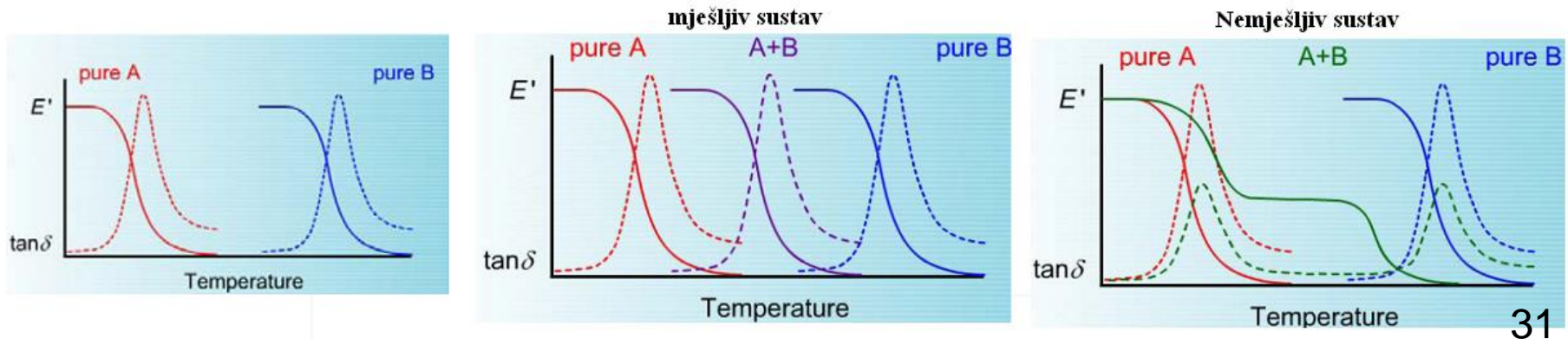
Široki β relaksacijski
maksimum na oko 100 ° C
postaje oštriji, povećava mu se
intenzitet i pomiče se prema
višim temperaturama do oko
140 °C u vlažnim uzorcima.



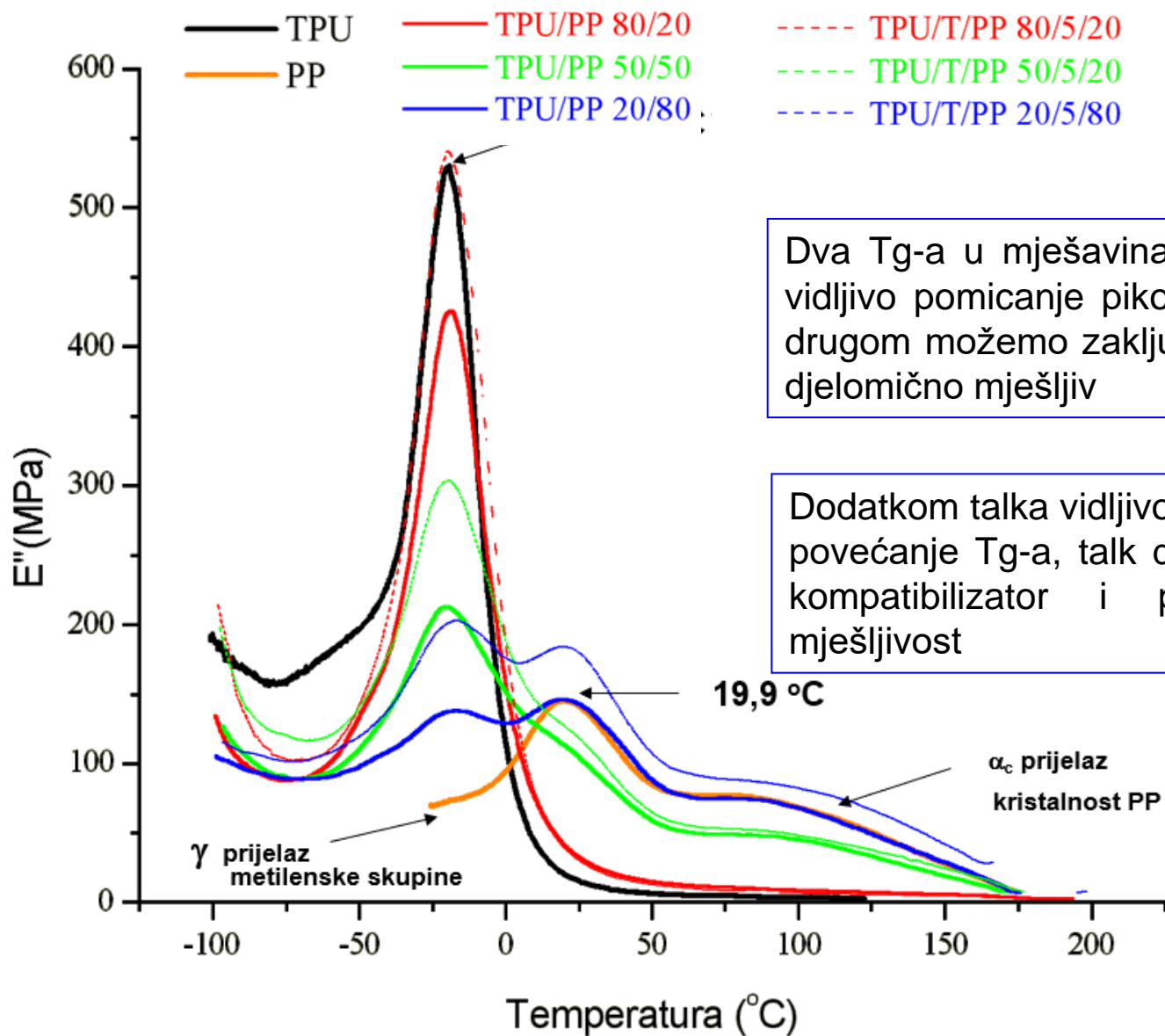
DMA-ODREĐIVANJE MJEŠLJIVOSTI

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

Dinamička mehanička svojstva polimernih mješavina određena su prije svega njihovom međusobnom mješljivošću. Ako su dva polimera kompatibilna svojstva mješavine gotovo su ista kao svojstva kopolimera istog sastava. Zbog loše mješljivosti polimera mješavine tvore dvije faze. U tom slučaju krivulja modula gubitka ima dva relaksacijska prijelaza pri čemu je svaki od prijelaza vezan za staklasti prijelaz komponenti.



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 ?