

DINAMIČKA MEHANIČKA ANALIZA (DMA)



Definicija DMA

Dinamičko mehanička analiza (DMA) je tehnika toplinske analize koja 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 tehnike **uzorak se podvrgava cikličkom naprezanju** i mjeri se odziv (**deformacija**) materijala pri kontroliranom zagrijavanju materijala. Deformacija može biti u **funkciji temperature ili vremena**.

Primjena DMA i karakterizacija struktura-svojstva

Dinamičko mehanička analiza

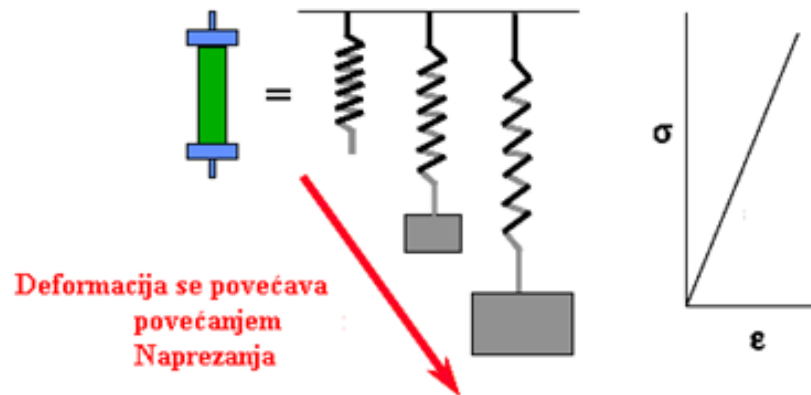
1. Detektiranje prijelaza nastalih pokretanjem molekula
2. Određivanje viskoelastičnih svojstava materijala u ovisnosti o vremenu ili temperaturi
3. Istraživanje odnosa struktura-svojstva ili morfologije

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)

Idealno elastična krutina

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



Slika 1. Odnos naprezanje- deformacija za idealno elastičnu krutinu

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

$$\sigma = E \epsilon$$

Hookeov zakon

Idealno elastična krutina

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

Objašnjenje slike 1

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. Djelovanjem sile (naprezanje) na oprugu ona se toliko istegne (deformira) kolika je težina utega, nakon prestanka djelovanja naprezanja opruga se vraća u prvobitni položaj.

Idealno elastična krutina

Što se dešava ako je **cikličko naprezanje** primijenjeno na **idealno elastičnu krutinu**?

Naprezanje pri cikličkom opterećenju elastičnog materijala definirano je sljedećim izrazom:

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

Sinusoidalno cikličko naprezanje materijala rezultira **deformacijom** koja se **sinusoidalno** mijenja s vremenom pri istoj frekvenciji

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

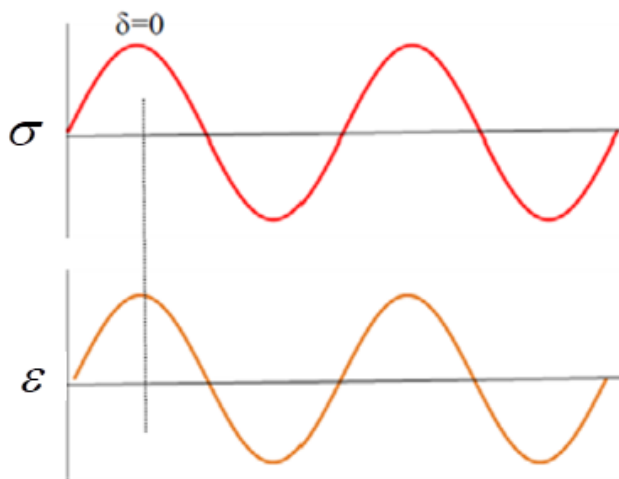
ε_0 - amplitudna vrijednost deformacije

ω - kutna frekvencija

$$\omega = 2\pi f$$

Idealno elastična krutina

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

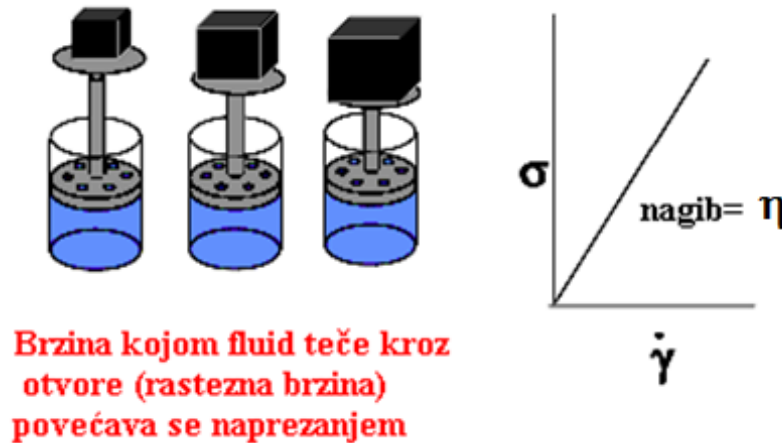


Slika 2. Odnos naprezanje- deformacija za idealno elastične krutine

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

Idealno viskozni fluidi

Što se dešava ako je naprezanje primijenjeno na **idealno viskozni fluid**?



Slika 3. Odnos naprezanje- brzina deformacije ($\dot{\gamma}$) za idealno viskozne fluide

U slučaju **idealno viskoznih fluida** koji slijede Newton-ov zakon, naprezanje je u slučaju deformacije proporcionalno viskoznosti (η) , te brzini deformacije ($d\varepsilon/dt$):

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

Newton-ov zakon

Idealno viskozni fluid

Što se dešava ako je naprezanje primijenjeno na **idealno viskozni fluid**?

Objašnjenje slike 3

Newton-ov zakon opisuje odgovor idealno viskozne tekućine na primijenjeno naprezanje pri čemu je konstanta proporcionalnosti viskoznost (η). Za opisivanje ponašanja idealno viskozne tekućine koristi se klip u cilindru. Pretpostavlja se da konstantno primijenjeno naprezanje (težina utega) dovodi do konstantne deformacije (brzina deformacije $\dot{\gamma}$) u cilindru s klipom. Nakon prestanka djelovanja naprezanja deformacija koju klip prolazi je trajna. Brzina kojom viskozna tekućina teče kroz otvore na klipu povećava se naprežanjem.

Idealno viskozni fluid

Što se dešava ako je **cikličko naprezanje** primijenjeno na **idealno viskozni fluid**?

Naprezanje pri cikličkom opterećenju viskoznog materijala definirano je sljedećim izrazom :

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

Deformacija pri cikličkom opterećenju jednaka je:

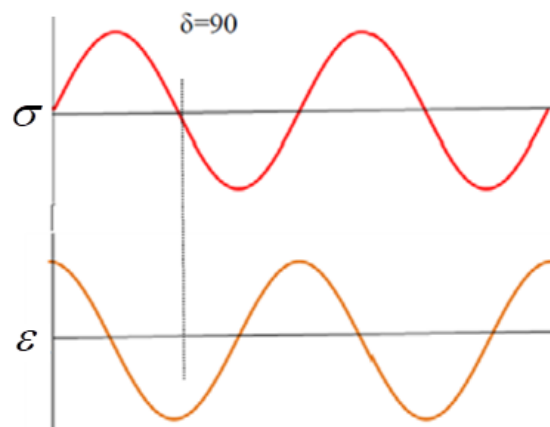
$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \cos \omega t$$

Naprezanje i deformacija mijenjaju se po kosinus funkciji

Idealno viskozni fluid

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 unutarnjih trenja



Slika 4. Odnos naprezanje- brzina deformacije za idealno viskozne fluide

Pri cikličkom opterećenju viskoznog materijala deformacija zaostaje za naprezanjem za kut **kut kašnjenja** $\pi/2 = 90^\circ$

Viskoelastični materijali



Naprezanje i deformacija pri cikličkom opterećenju dani su jednađžbom:

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

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

Naprezanje je dano sumom elastične komponente (naprezanje i deformacija u fazi) i viskozne komponente (deformacija kasni za naprežanjem za 90°).

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

Za idealno elastično ponašanje vrijedi Hook-ov zakon po kojem je relativna deformacija proporcionalna naprežanju

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

Viskoelastični materijali

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

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

E' modul pohrane

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

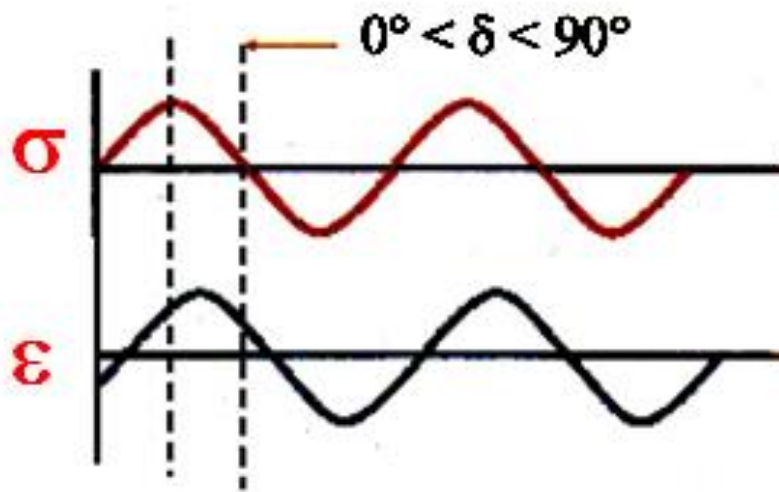
E'' modul gubitka

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

Tanges kuta gubitka

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.



Slika 5. Odnos naprezanje- brzina deformacije za viskoelastične materijale

Primarne viskoelastične funkcije

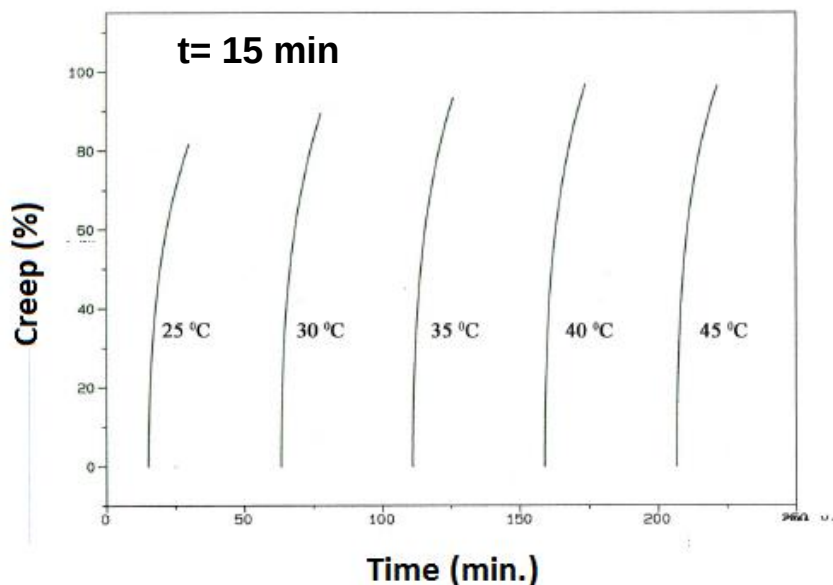
Komponenta naprezanja koja je u fazi s deformacijom naziva se **modul pohrane (E')** (engl. *storage modulus*), a povezana je sa svojstvom elastične komponente u polimernom viskoelastičnom materijalu.

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.

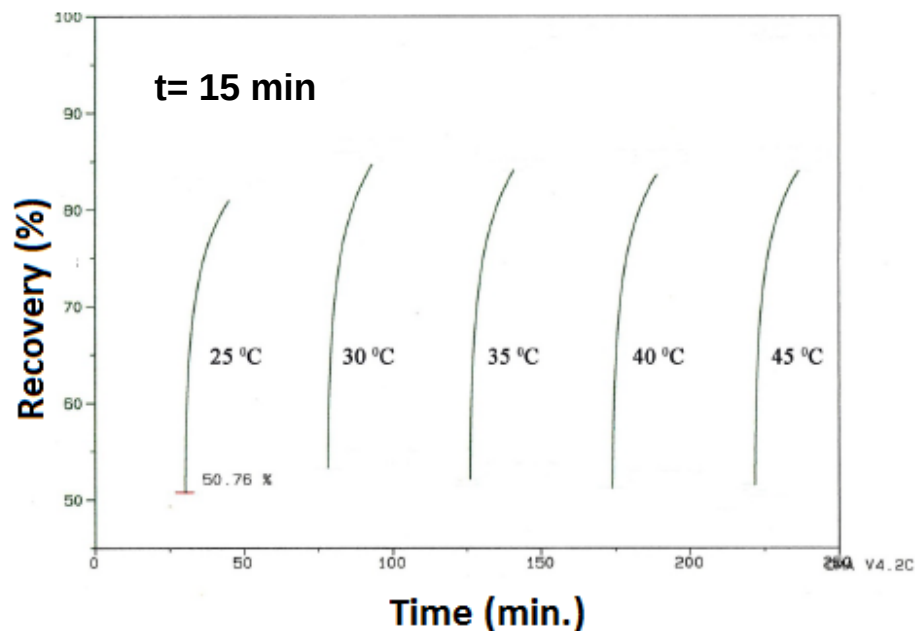
Kut faznog pomaka ($\tan\delta$) predstavlja energiju utrošenu na savladavanje trenja unutar kinetičkih jedinica, a definiran je omjerom modula gubitka i modula pohrane.

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.



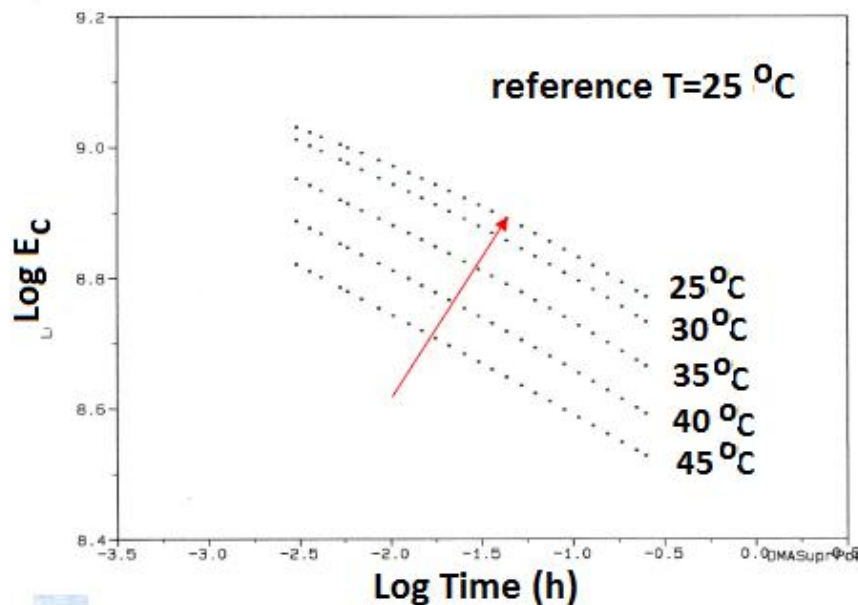
Slika 6. Odnos puzanje/vrijeme



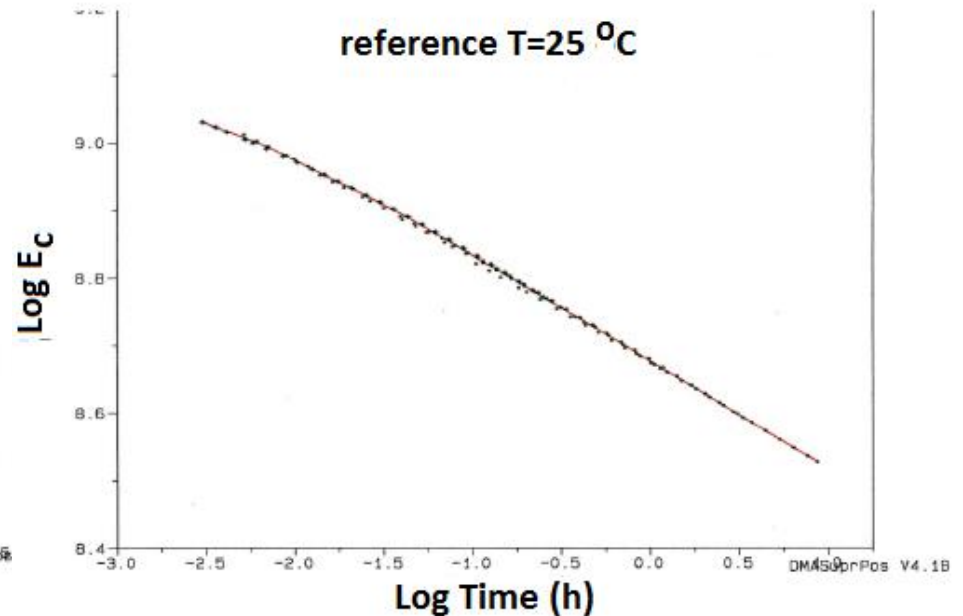
Slika 7. Odnos oporavak/vrijeme

Sekundarne viskoelastične funkcije

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



Slika 8. Odnos puzanje/vrijeme



Slika 9. Master (temeljna) krivulja

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



Slika 10. DMA instrument, TA Instruments 18

Princip rada DMA analizatora 983

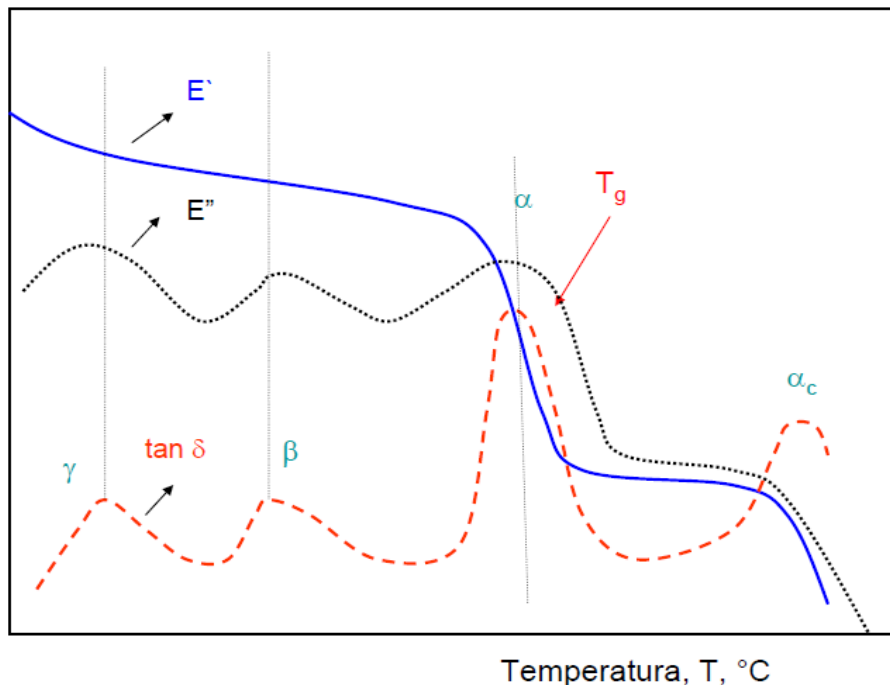
Prije mjerenja namjesti se temperaturni interval u kojem se ispituje materijal, brzina zagrijavanja, frekvencija, amplituda i dimenzije uzorka.

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.

Kada se na polimerni materijal primjeni cikličko (sinusoidalno) naprezanje pri odgovarajućoj frekvenciji, 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

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 (tg kuta gubitka).



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

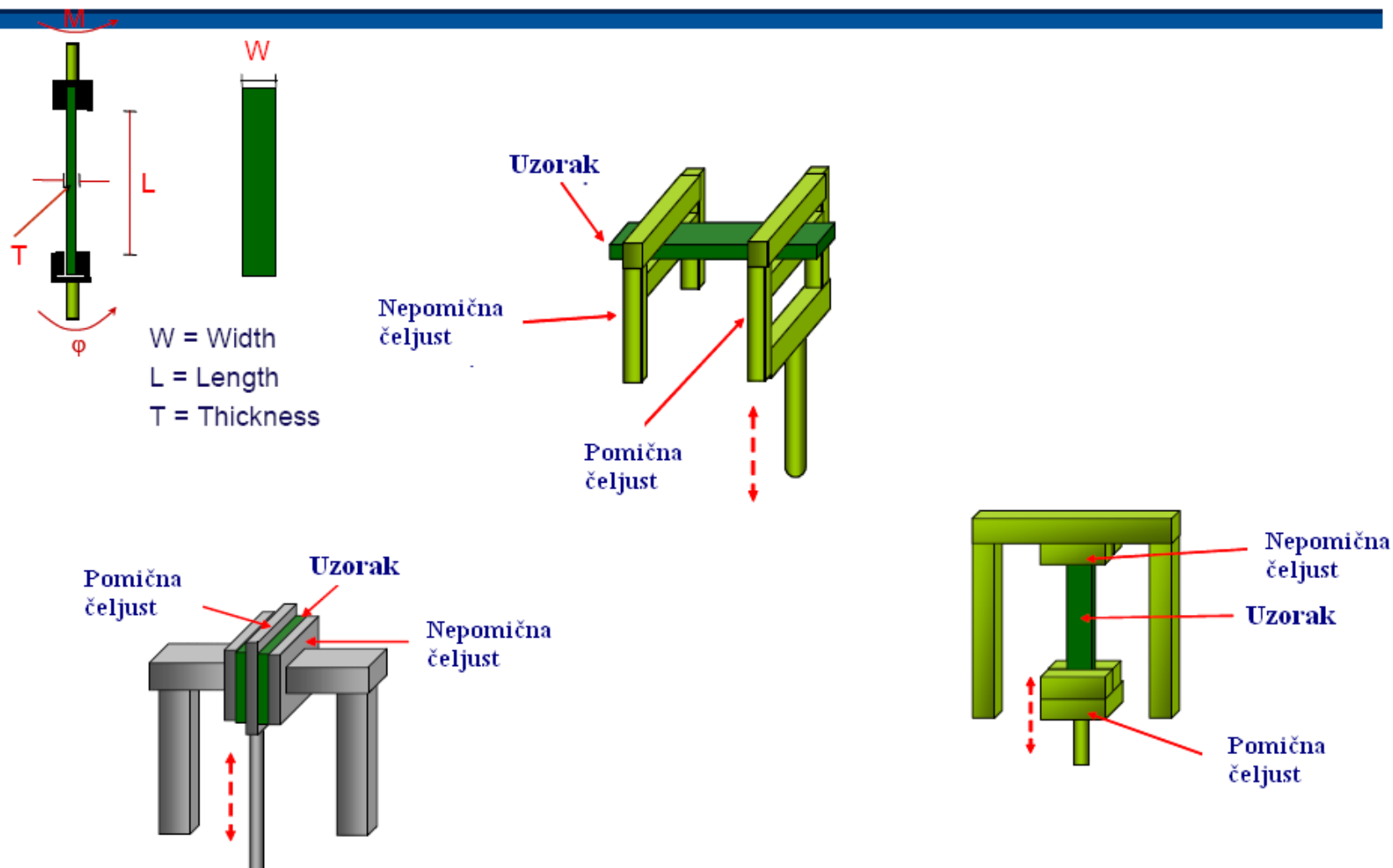
α pik = Tg-staklište

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

α_c - amorfna faza u kristalnoj

Slika 11. Viskoelastične funkcije u ovisnosti o T

Uzorak, vrste čeljusti



Slika 12. DMA 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]

$\dot{\varepsilon}$ =brzina rastezne deformacije ; $\dot{\gamma}$ =brzina smične deformacije

Modul=naprezanje/Deformacija [Pa]

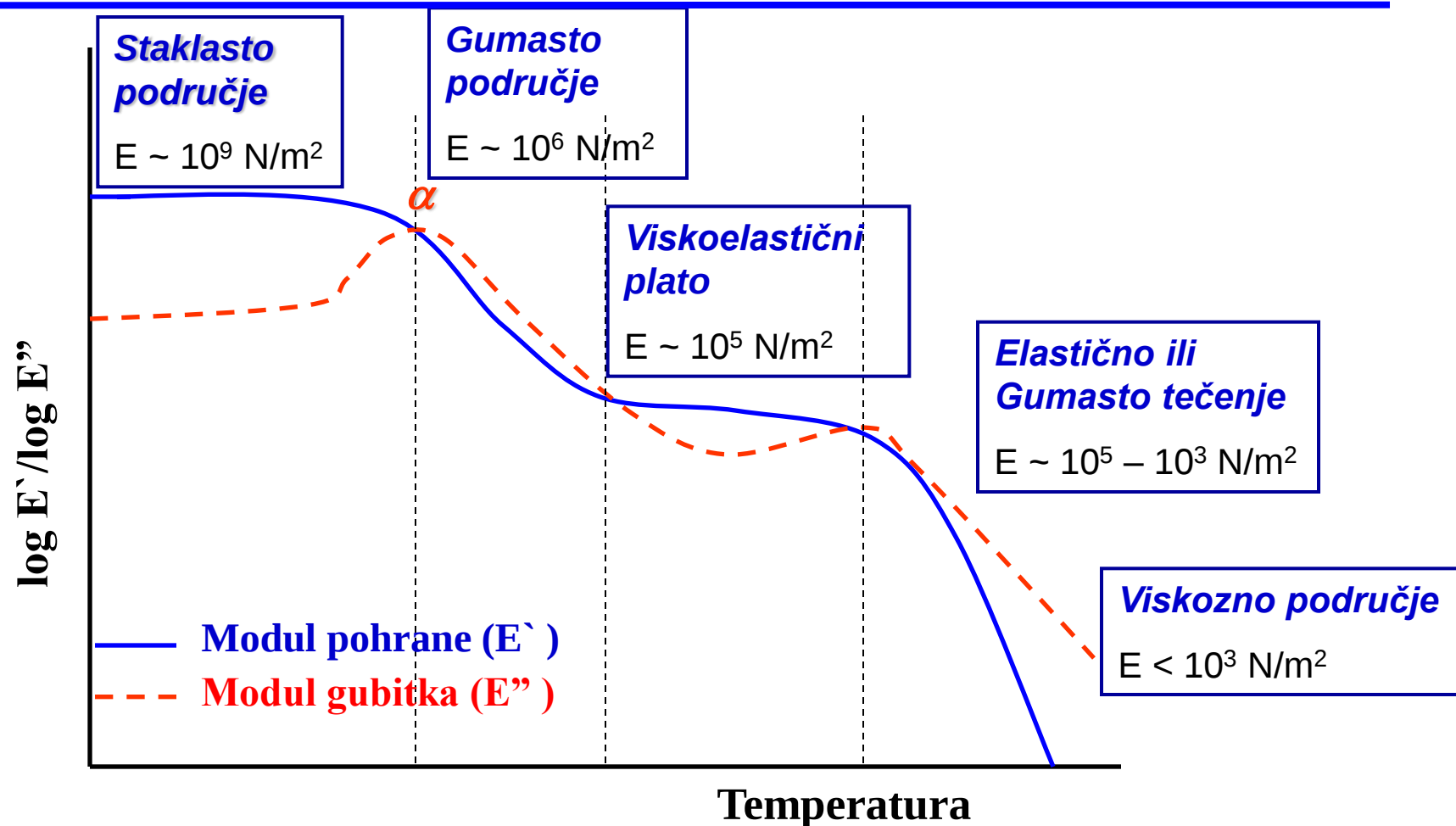
E=Young-ov modul

G= Modul smičnosti

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

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

DMA krivulje za linearne amorfne polimere



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

DMA krivulje za linearne amorfne polimere-deformacijska stanja

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

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

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

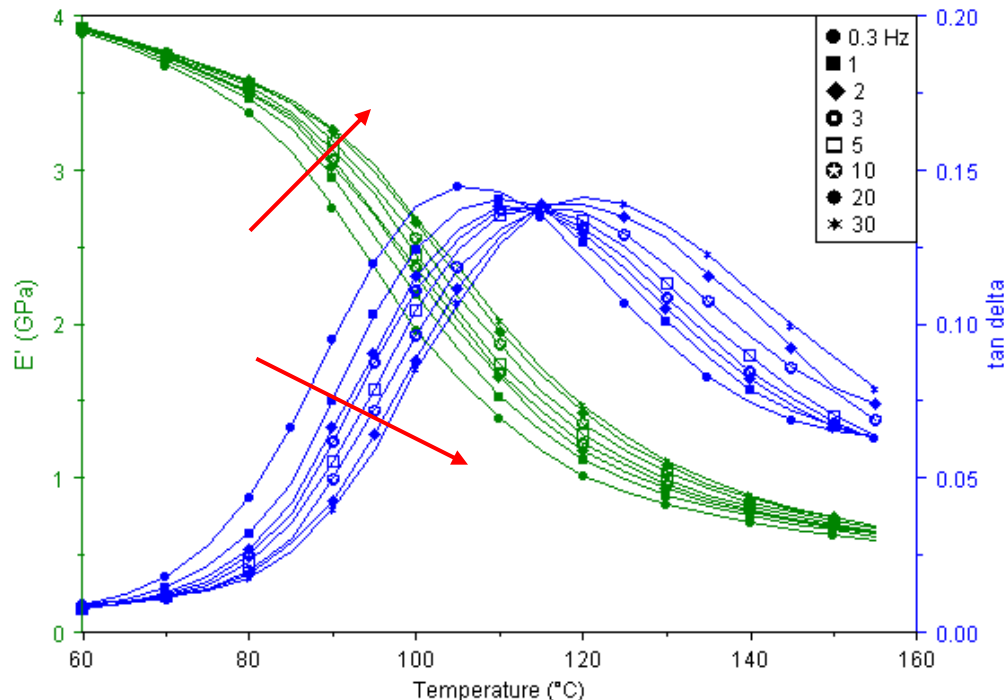
Instrumentalni čimbenici

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

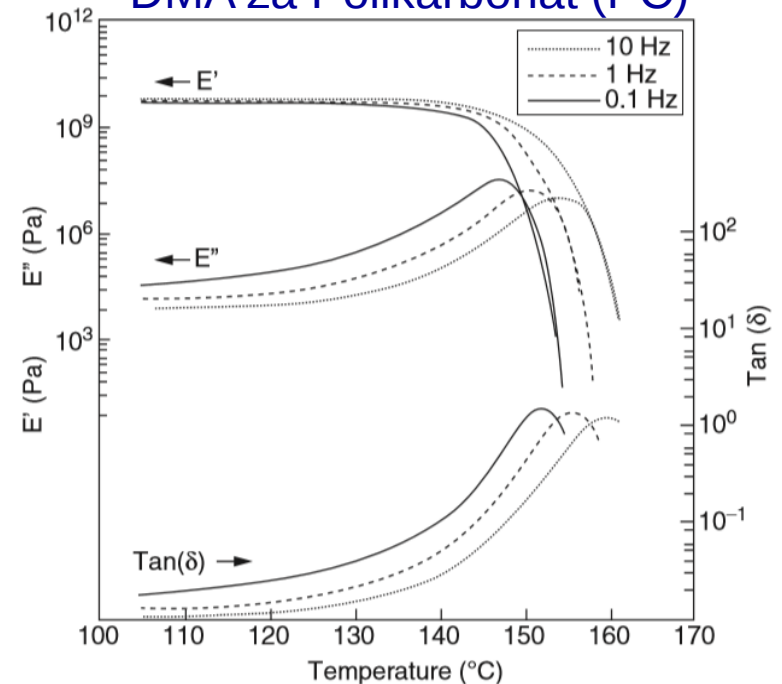
Čimbenici koji utječu na T_g

Utjecaj frekvencije

S obzirom da je T_g prijelaz kinetički parametar, na njega ima utjecaj frekvencija: povećanjem frekvencije T_g 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)

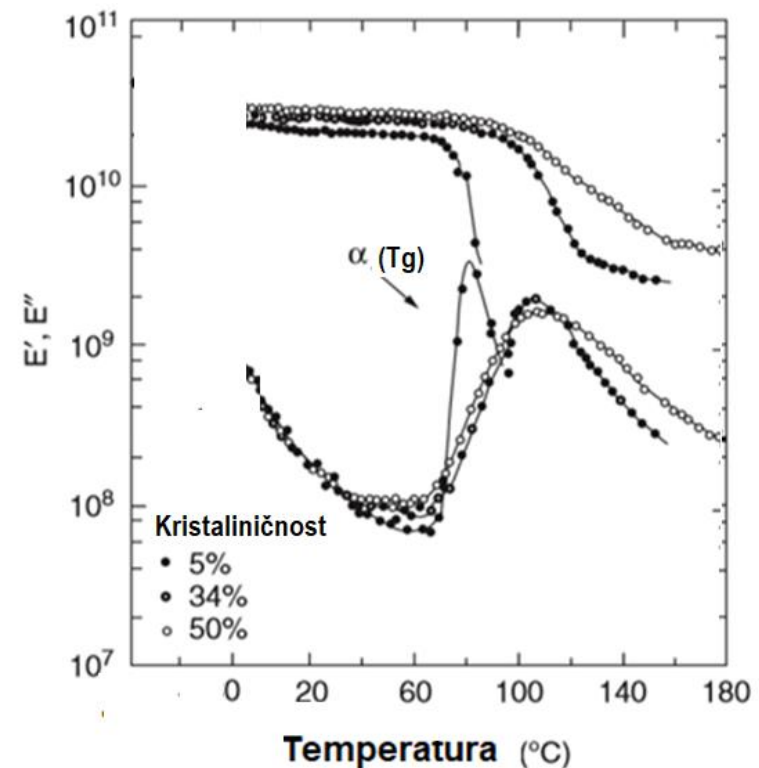


Čimbenici koji utječu na T_g

Karakteristike materijala

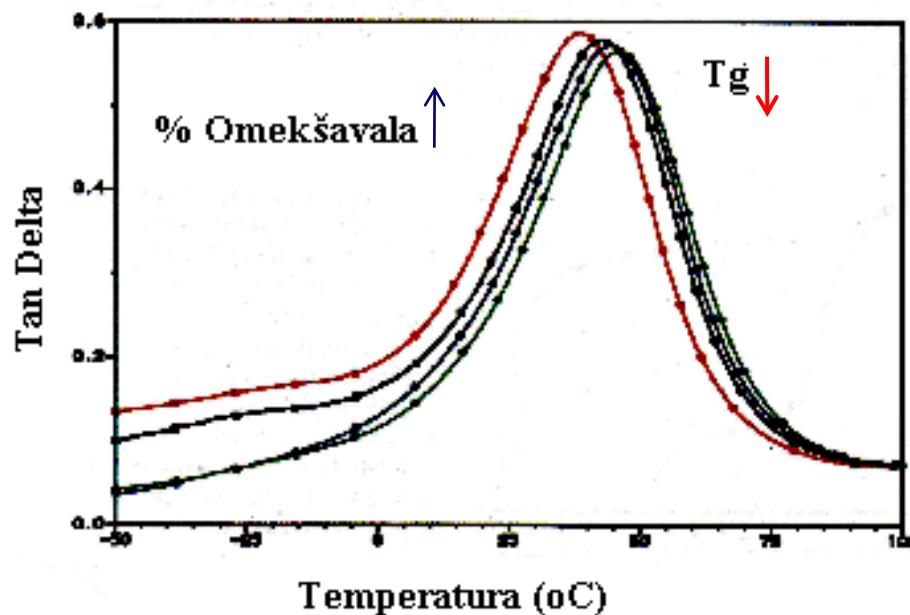
U **djelomično kristalnim polimerima** međusobna povezanost amorfne i kristalne faze ima značajan utjecaj na relaksacije u staklastom prijelazu, dolazi do proširenja pika. U polimerima koji imaju visoki stupanj kristalnosti dolazi do porasta T_g -a.

Primjer proširenja staklenog prijelaza vidljiv je kod Polietilen tereftalata (PET) s različitim stupnjem kristalnosti. PET s niskim stupnjem kristalnosti pokazuje T_g 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.

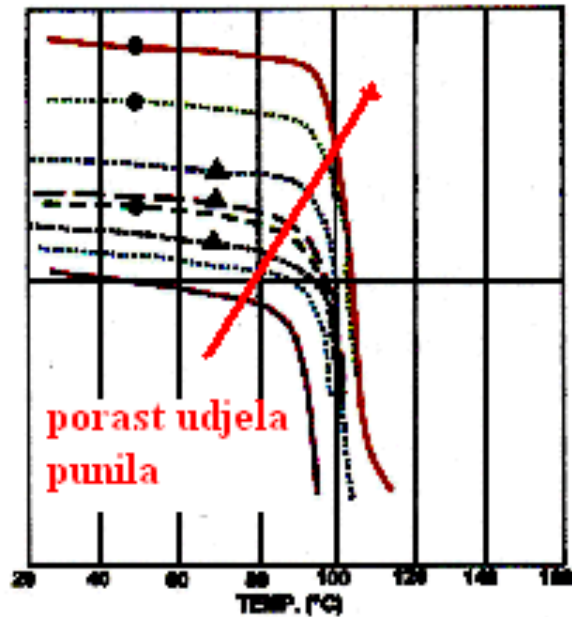


Utjecaj omekšavala

- **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.

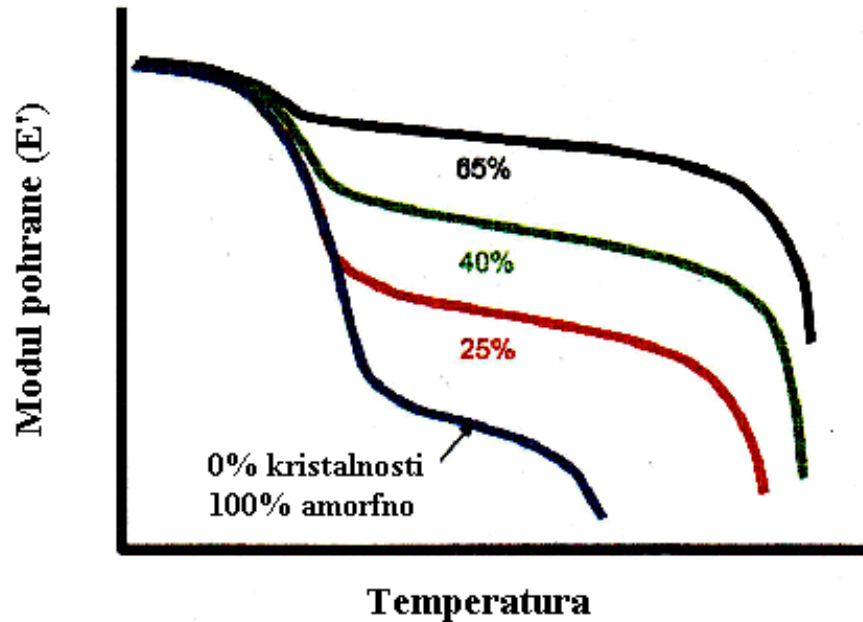


Utjecaj punila na Modul E'



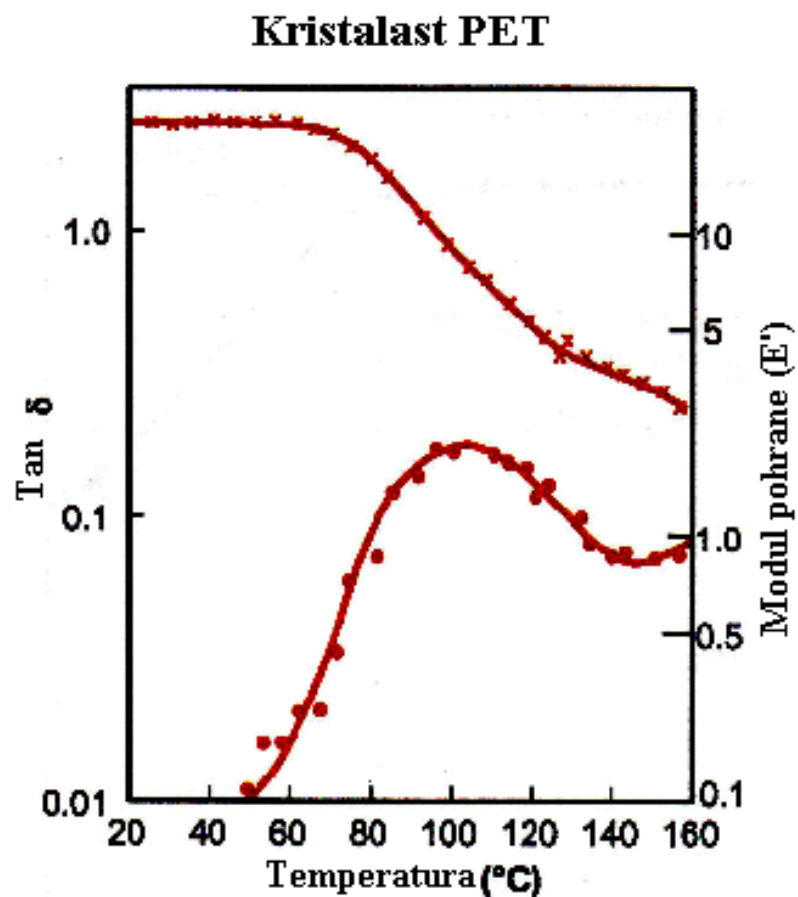
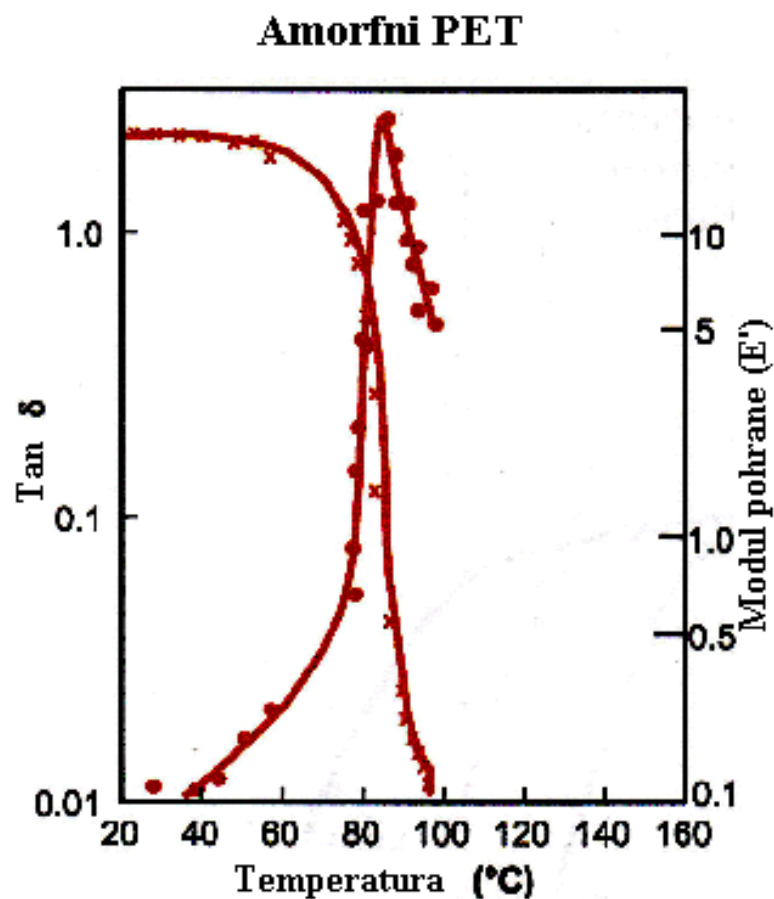
Povećanjem udjela punila raste E'

Utjecaj % kristalnosti na Modul E'

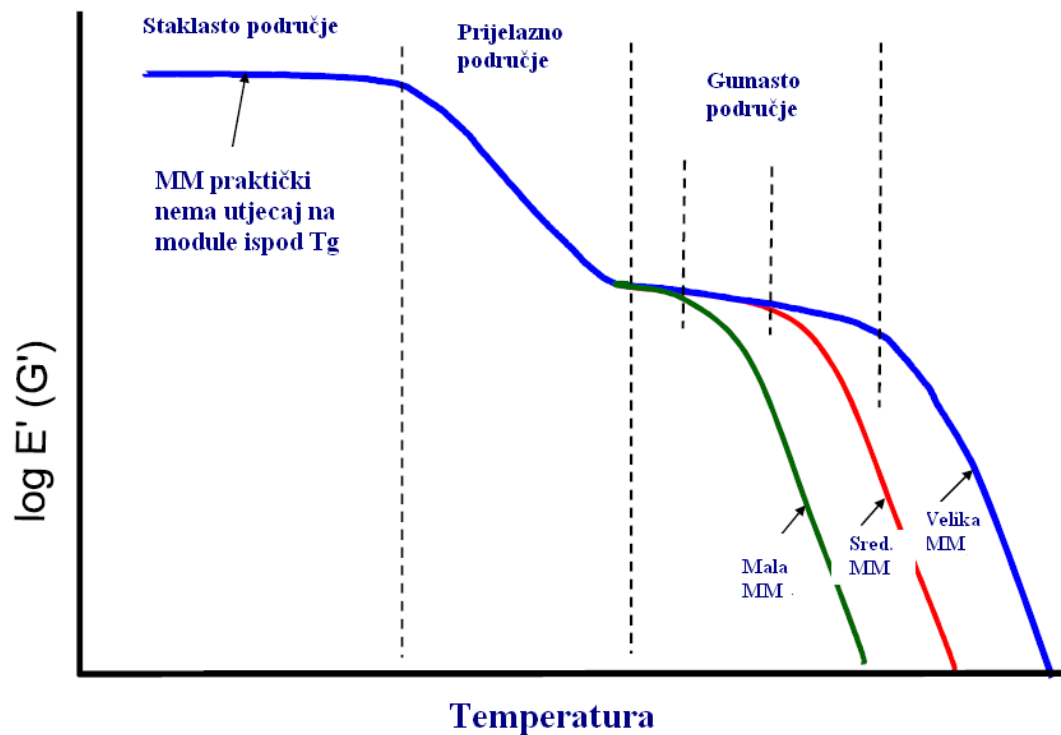


Povećanjem kristalnosti raste E'

Utjecaj kristalnosti na Tg



Utjecaj molekulske mase (MM)

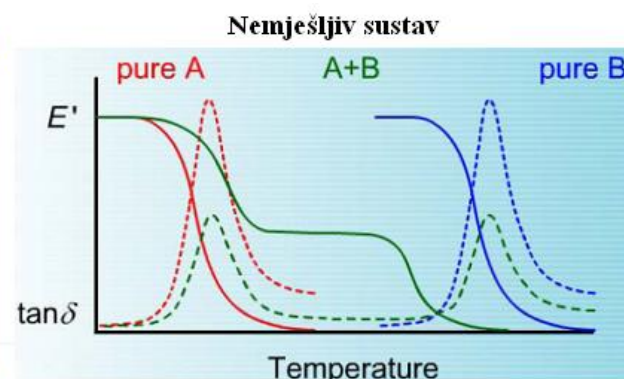
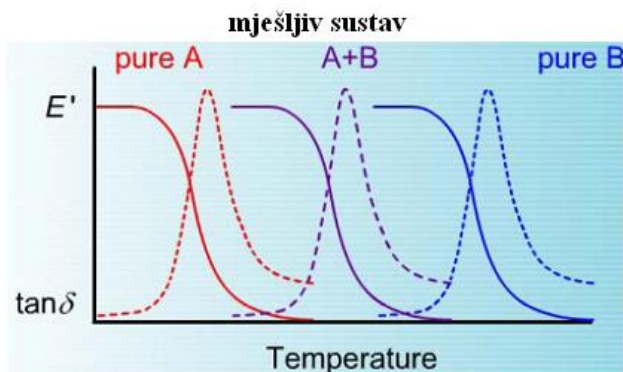
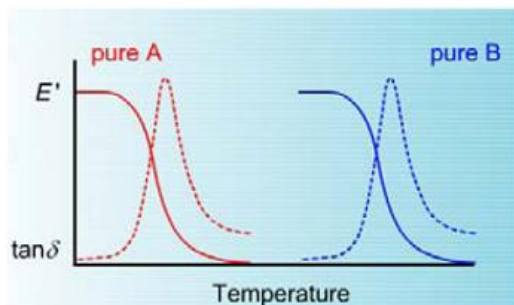


Porastom molekulske mase E' raste

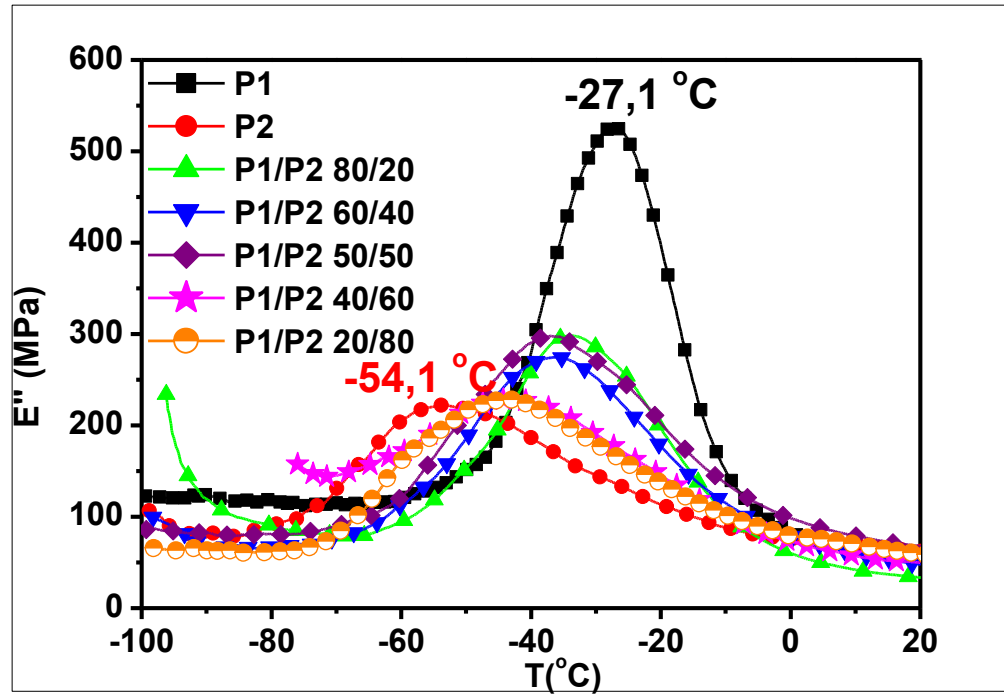
DMA-ODREĐIVANJE MJEŠLJIVOSTI

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.

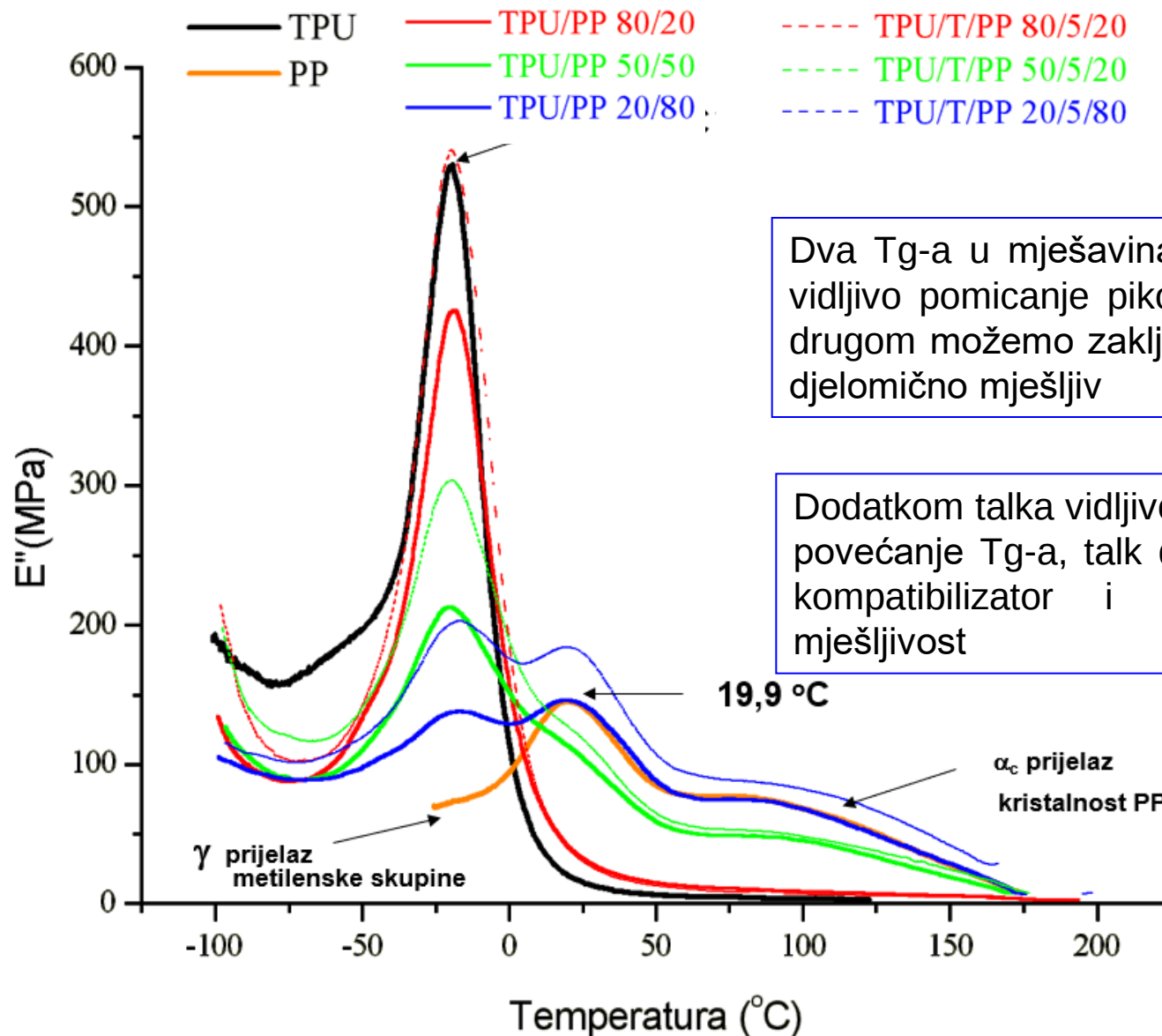


Primjer potpune mješljivosti polimera 1 i 2



Uzorak	T_g (°C)
P1	-27,1
P2	-54,1
P1/P2 80/20	-33,8
P1/P2 60/40	-36,1
P1/P2 50/50	-36,5
P1/P2 40/60	-43,3
P1/P2 20/80	-43,3

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



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

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

HVALA NA PAŽNJI

PITANJA?