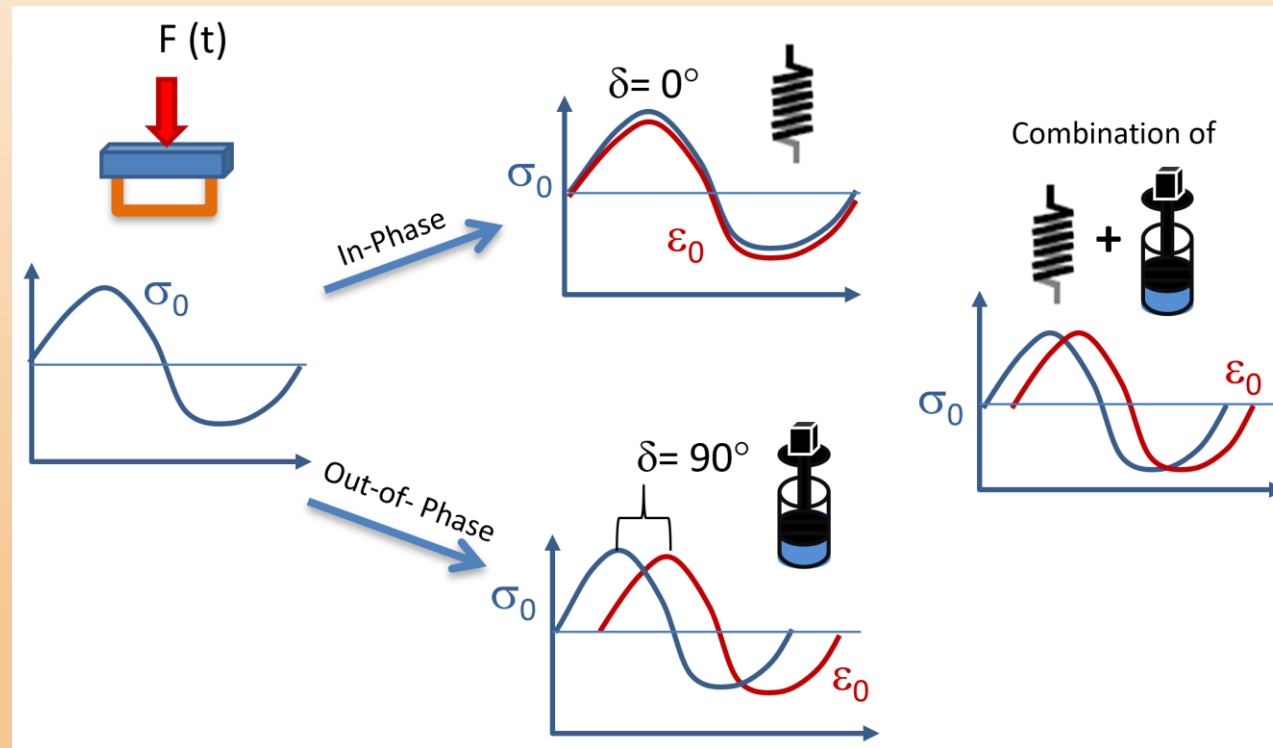


4. Δυναμική Συμπεριφορά Πολυμερών



Δυναμική Φόρτιση (Dynamic Loading)

Οι δοκιμές χαλάρωσης τάσης και ερπυσμού είναι κατάλληλες για τη μελέτη της απόκρισης ενός υλικού για μεγάλες χρονικές περιόδους (λεπτά έως ημέρες), αλλά λιγότερο ακριβείς για μικρότερους χρόνους (δευτερόλεπτα ή και λιγότερο).

Οι δυναμικές δοκιμές, στις οποίες μετράται η τάση (ή η παραμόρφωση) που προκύπτει από την επιβολή μίας ημιτονοειδώς μεταβαλλόμενης παραμόρφωσης (ή τάσης), είναι συχνά κατάλληλες για τη συμπλήρωση του «βραχυχρόνιου» εύρους απόκρισης ενός πολυμερούς.

Όταν ένα ιξωδοελαστικό υλικό υποβάλλεται σε ημιτονοειδώς μεταβαλλόμενη τάση, θα επιτευχθεί τελικά μια σταθερή κατάσταση στην οποία η προκύπτουσα παραμόρφωση είναι επίσης ημιτονοειδώς μεταβαλλόμενη, έχει την ίδια γωνιακή συχνότητα αλλά καθυστερεί σε φάση κατά μια γωνία δ .

Αυτό είναι ανάλογο με την καθυστερημένη παραμόρφωση που παρατηρείται σε πειράματα ερπυσμού. Η παραμόρφωση καθυστερεί σε σχέση με την τάση κατά τη γωνία φάσης δ , και αυτό ισχύει ακόμη και αν η παραμόρφωση και όχι η τάση είναι η ελεγχόμενη μεταβλητή.

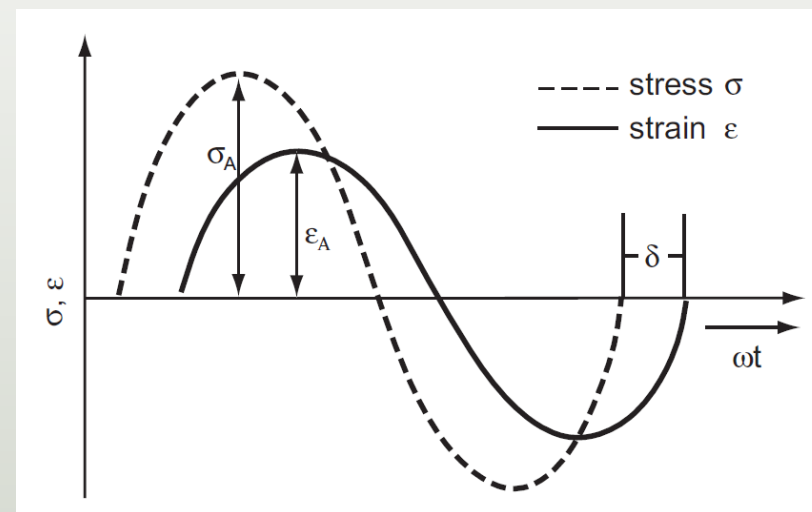
Η Αρχή Λειτουργίας του DMA

Η δυναμική μηχανική ανάλυση (**D**ynamic **M**echanical **A**nalysis, **DMA**) μας δίνει πληροφορίες σχετικά με τις μηχανικές ιδιότητες ενός δείγματος που διεγείρεται με μία αρμονική μεταβολή, συνήθως ημιτονοειδή, της επιβαλλόμενης δύναμης ή μετατόπισης, συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας.

Το επιβαλλόμενο μηχανικό φορτίο, αναπτύσσει στο υλικό μια αντίστοιχη τάση και αυτή, με τη σειρά της, μία παραμόρφωση της οποίας το πλάτος και η μετατόπιση φάσης μπορούν να προσδιοριστούν, (βλ. Εικ.1).

Αντίστροφα, η διέγερση μπορεί να είναι η παραμόρφωση, οπότε η απόκριση θα είναι η τάση.

Το ISO 6721-1 [1] δηλώνει ότι ο τρόπος παραμόρφωσης καθορίζει εάν το μετρούμενο μιγαδικό μέτρο είναι το E^* , G^* , K^* ή L^* . Οι άλλες σχέσεις παρουσιάζονται παρακάτω για το μέτρο ελαστικότητας E , βλέπε επίσης ASTM D 4092 [2].



δ = phase angle, E = tensile modulus, G = shear modulus, K = bulk compression modulus, L = uniaxial strain modulus.

Το Μιγαδικό Μέτρο (Complex Modulus) E^*

Το μιγαδικό μέτρο E^* είναι ο λόγος του πλάτους τάσης προς το πλάτος της παραμόρφωσης και αντιπροσωπεύει την δυσκαμψία του υλικού.

Το μέτρο του μιγαδικού μέτρου είναι:

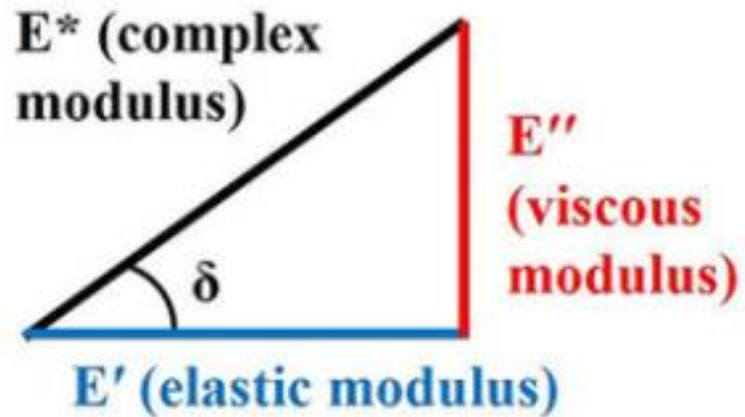
$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A}$$

Το **μιγαδικό μέτρο**, E^* , έχει δύο συνιστώσες: το **μέτρο αποθήκευσης** (*Storage modulus*), E' , (το πραγματικό μέρος) και το **μέτρο απωλειών** (*Loss modulus*), E'' , (το φανταστικό μέρος), (βλ.Εικ.2).

Αυτά είναι δυναμικά ελαστικά χαρακτηριστικά και εξαρτώνται, εκτός των άλλων, από το υλικό. Το μέγεθός τους εξαρτάται σημαντικά από τη συχνότητα, τη θερμοκρασία, καθώς και από τον τρόπο διέγερσης και το ιστορικό του δείγματος.

Σε όλο το γραμμικό-ιξωδοελαστικό εύρος, η απόκριση τάσης έχει την ίδια συχνότητα ($\omega=2\pi f$) με τη διέγερση παραμόρφωσης. Οι αναλυτικές παράμετροι σε δυναμικές δοκιμές είναι τα πλάτη της παραμόρφωσης και της τάσης καθώς και η χρονική **διαφορά φάσης** δ/ω μεταξύ παραμόρφωσης και τάσης και χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των δυναμικών χαρακτηριστικών του δείγματος.

Βασικές Εξισώσεις



$$E^* = E' + iE''$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = Q^{-1}$$

$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A}$$

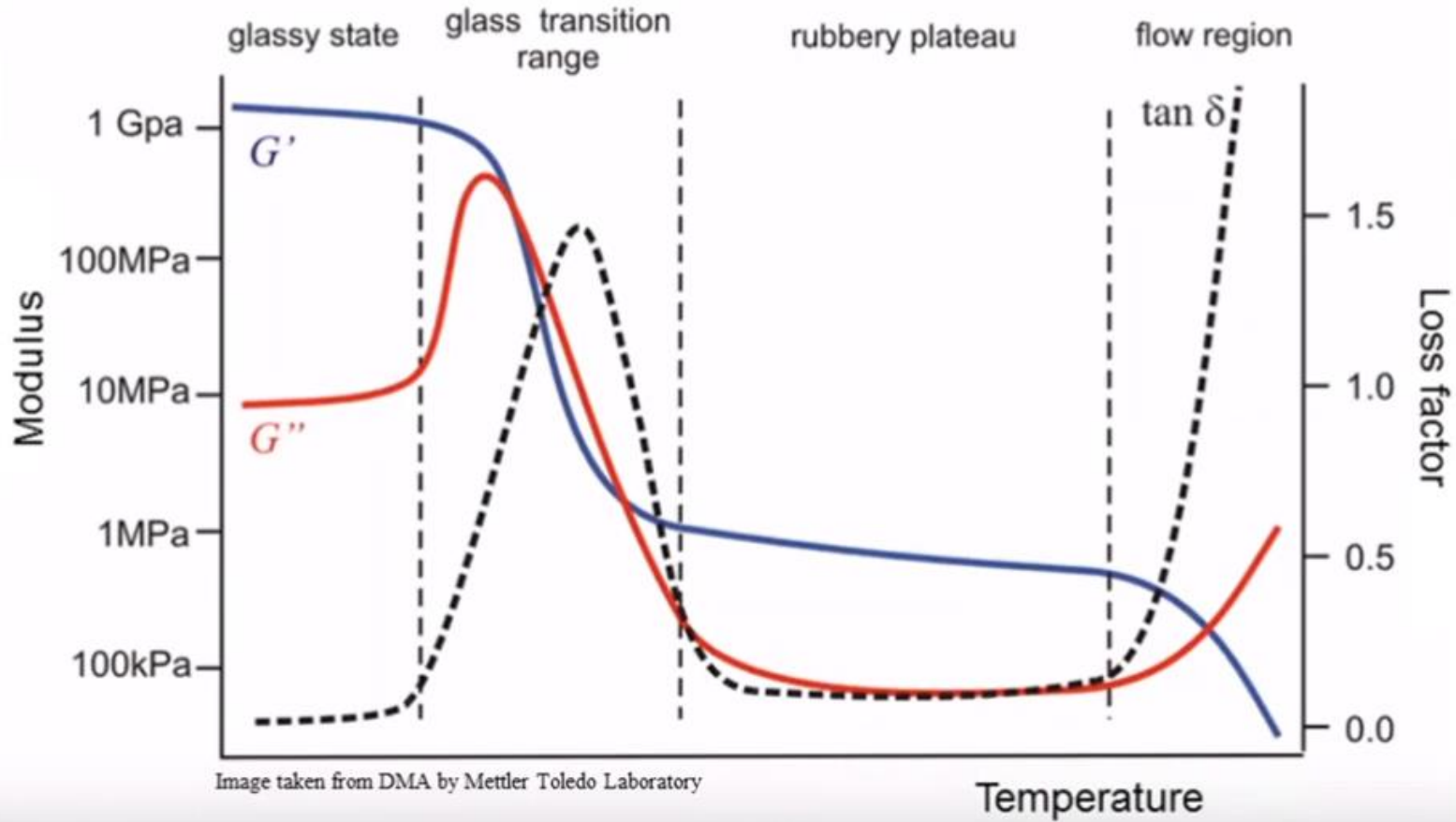
$$|E^*| = \sqrt{[E'(\omega)]^2 + [E''(\omega)]^2}$$

$$E'(\omega) = |E^*| \cdot \cos \delta$$

$$E''(\omega) = |E^*| \cdot \sin \delta$$

$$\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)}$$

Typical DMA Scan



DMA Viscoelastic Parameters

- The Modulus: Measure of materials overall resistance to deformation.
- The Elastic (storage) Modulus: Measure of elasticity of materials. The ability of material to store energy.
- The Viscous (loss) Modulus: the ability of the material to dissipate energy. Energy loss as heat.
- Tan Delta: Measure of materials damping-such as vibration or sound damping.

$$E^* = \left(\frac{\text{Stress}^*}{\text{Strain}} \right)$$

$$E' = \left(\frac{\text{Stress}^*}{\text{Strain}} \right) \cos \delta$$

$$E'' = \left(\frac{\text{Stress}^*}{\text{Strain}} \right) \sin \delta$$

$$\tan \delta = \left(\frac{E''}{E'} \right)$$

Φυσική σημασία των δυναμικών παραμέτρων

Σύμφωνα με το ISO 6721-1 [1], **το μέτρο αποθήκευσης E'** αντιπροσωπεύει την δυσκαμψία ενός ιξωδοελαστικού υλικού και είναι ανάλογο με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο δοκίμιο κατά τη διάρκεια ενός κύκλου φόρτισης.

Στο ίδιο πρότυπο ISO [1], **το μέτρο απωλειών E''** , ορίζεται ως ένα μέτρο ανάλογο της ενέργειας που διαχέεται από το δοκίμιο στο περιβάλλον κατά τη διάρκεια ενός κύκλου φόρτισης. Αντιπροσωπεύει, για παράδειγμα, την ενέργεια που χάνεται ως θερμότητα, και είναι ένα μέτρο της δυναμικής ενέργειας που έχει μετατραπεί σε θερμότητα κατά τη διάρκεια της ταλάντωσης και δεν μπορεί να ανακτηθεί.

Σύμφωνα με το [1], οι τιμές των μέτρων εκφράζονται **σε MPa, ή N / mm²**.

Το πραγματικό μέρος E' , μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση των ελαστικών ιδιοτήτων, ενώ το φανταστικό μέρος, E'' , για τις ιξώδεις ιδιότητες [3].

Φυσική σημασία των δυναμικών παραμέτρων

Η γωνία δ είναι η διαφορά φάσης μεταξύ της δυναμικής τάσης και της δυναμικής παραμόρφωσης (δηλαδή μεταξύ διέγερσης και απόκρισης του υλικού) σε ένα ιξωδοελαστικό υλικό που υπόκειται σε ημιτονοειδή ταλάντωση. Η γωνία φάσης εκφράζεται σε ακτίνια (rad) [1].

Ο συντελεστής απωλειών $\tan\delta$ είναι ο λόγος του μέτρου απωλειών προς το μέτρο αποθήκευσης [1]. Είναι ένα μέτρο της απώλειας ενέργειας, εκφραζόμενο συναρτήσει της ανακτήσιμης ενέργειας, και αντιπροσωπεύει την μηχανική απόσβεση ή εσωτερική τριβή σε ένα ιξωδοελαστικό σύστημα.

Ο συντελεστής απωλειών $\tan\delta$, είναι καθαρός αριθμός.

Η υψηλή τιμή του $\tan\delta$ είναι ενδεικτική ενός υλικού που έχει υψηλές απώλειες ενέργειας κατά την ταλάντωση, ενώ μια χαμηλή τιμή δείχνει ένα υλικό με χαμηλές απώλειες ενέργειας, δηλαδή πιο ελαστικό.

Storage and Loss of Viscoelastic Material

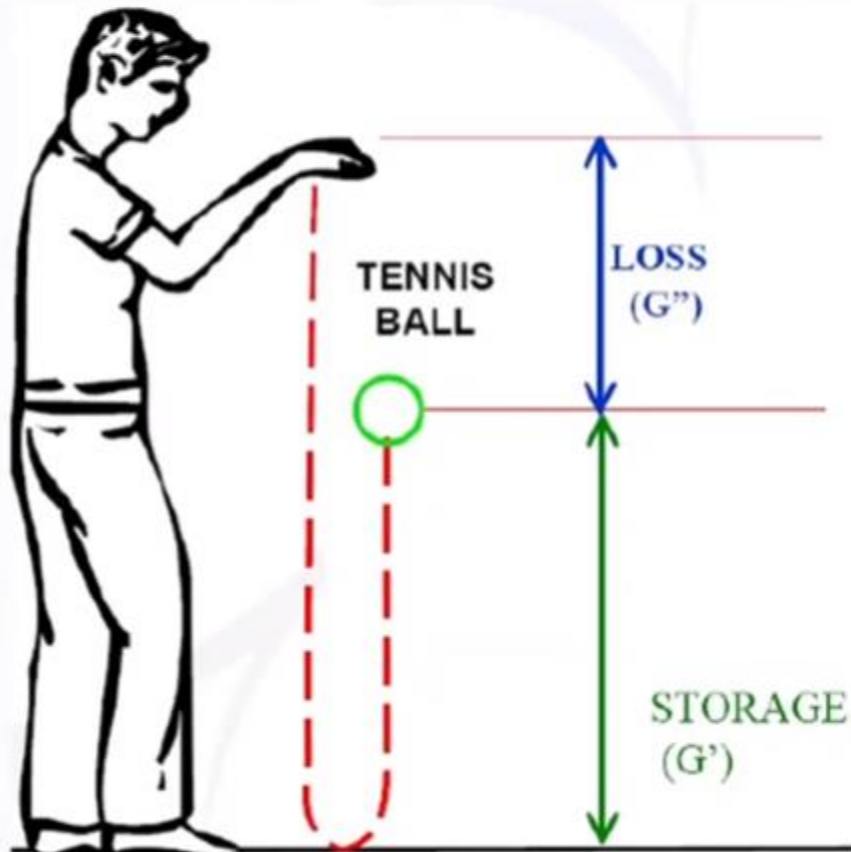


Image taken from tainstruments.com

On impact the ball undergoes deformation and does not bounce back up to the height from which it was dropped

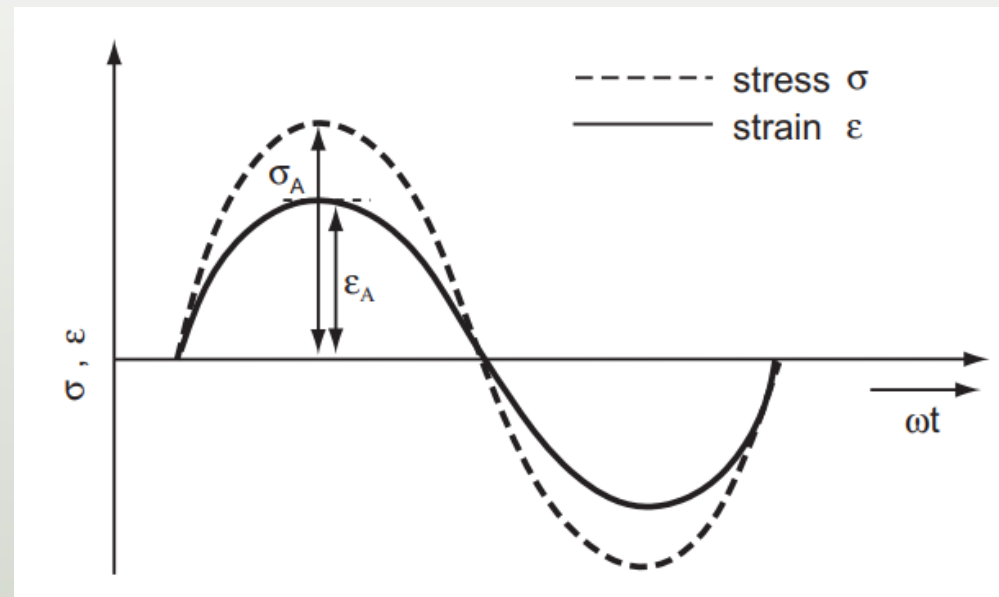
The height of the ball reaches after the deformation corresponds to the energy stored elastically (storage modulus)

Energy that has been dissipated as heat corresponds to the loss modulus

Ελαστική συμπεριφορά

Κατά την ελαστική συμπεριφορά ενός υλικού, η τάση και η παραμόρφωση βρίσκονται σε φάση ($\delta=0$).

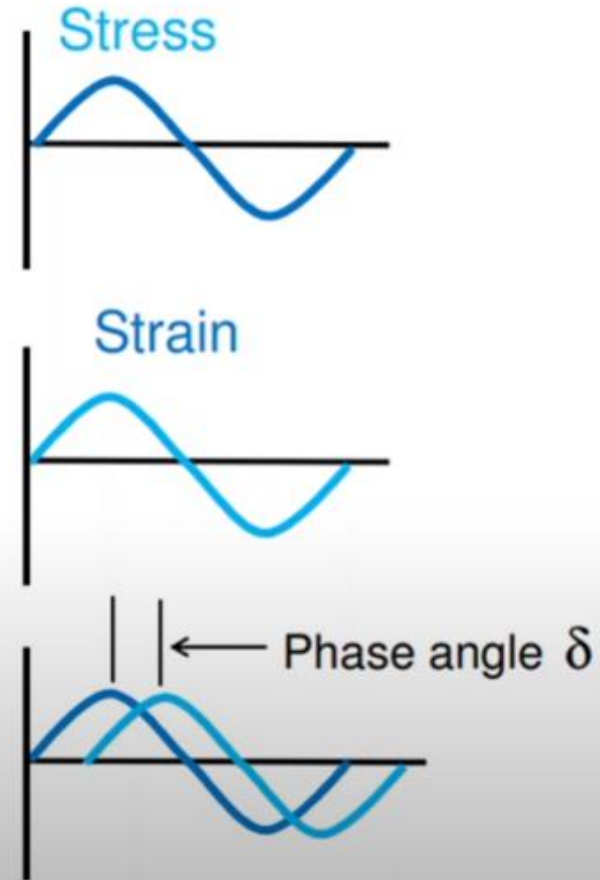
Δηλαδή το μιγαδικό μέτρο E^* ισούται με τον λόγο του πλάτους της τάσης προς το πλάτος της παραμόρφωσης και είναι ίσο με το μέτρο αποθήκευσης E' (Για $\delta=0$, οπότε $\cos\delta=1$ και $\sin\delta=0$ και επομένως, $E^*=E'$). Ο χάλυβας είναι υλικό με σχεδόν απόλυτα ελαστική συμπεριφορά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αντίθετα, σε ένα υλικό με απόλυτα ιξώδη συμπεριφορά, όπως είναι ένα υγρό, η διαφορά φάσης δ είναι 90° . Σε αυτήν την περίπτωση, το μιγαδικό μέτρο E^* προφανώς θα ισούται με το μέτρο απωλειών E'' (δηλ. Την ιξώδη συνιστώσα του E^*).



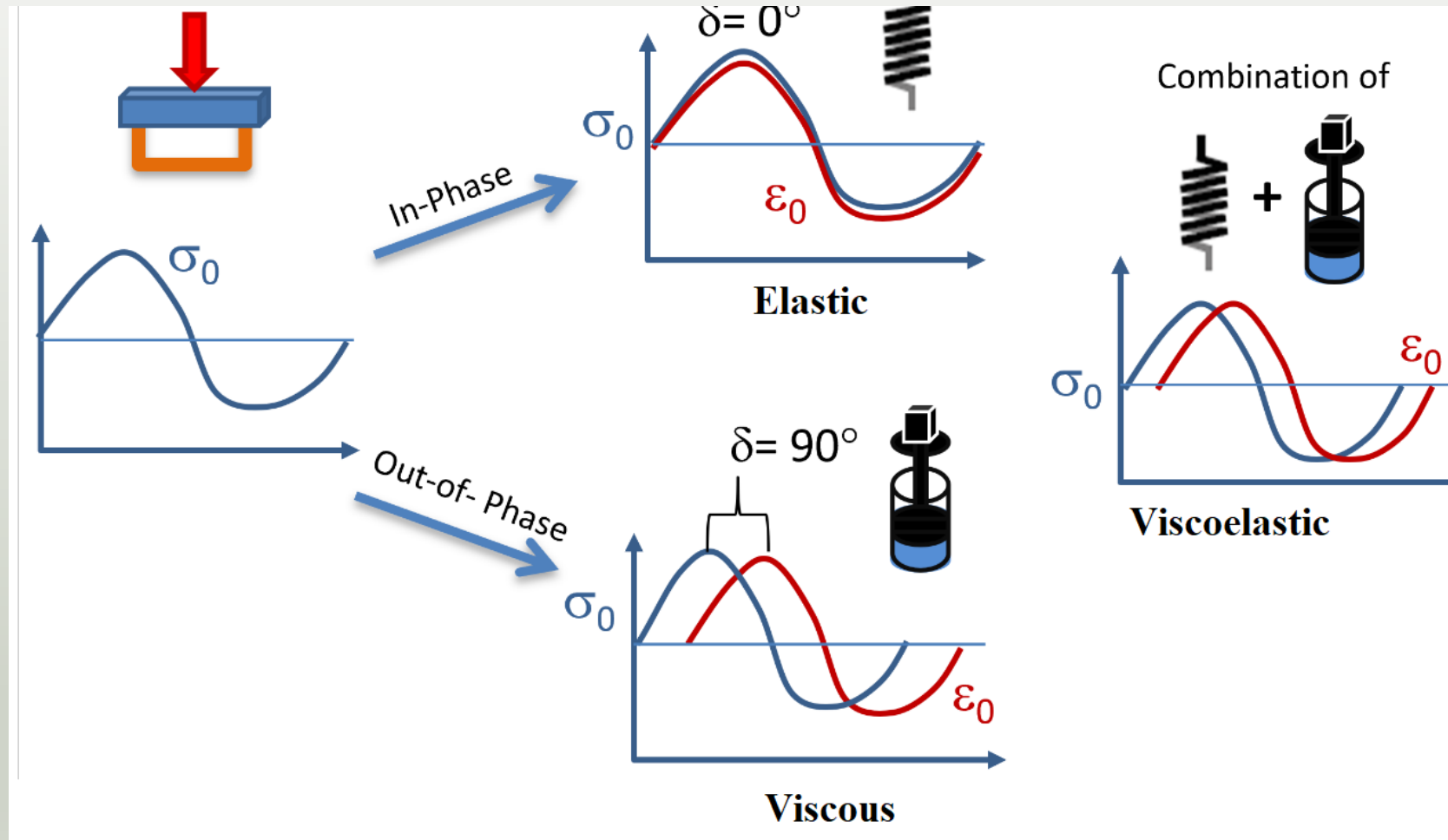
Μεταβολή της τάσης και της παραμόρφωσης συναρτήσει του χρόνου, σε ένα υλικό που παρουσιάζει ελαστική συμπεριφορά. Η τάση και η παραμόρφωση βρίσκονται σε φάση.

Dynamic Mechanical Testing

- An oscillatory (sinusoidal) stress is applied to a sample.
- The materials response (strain/deformation) is measured.
- The phase angle δ , loss factor, between the deformation and response is measured.



Ελαστική, Ιξώδης και Βισκοελαστική Συμπεριφορά

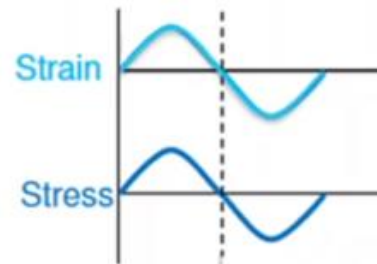


Dynamic Mechanical Testing

Elastic, Viscous and Viscoelastic Materials Response

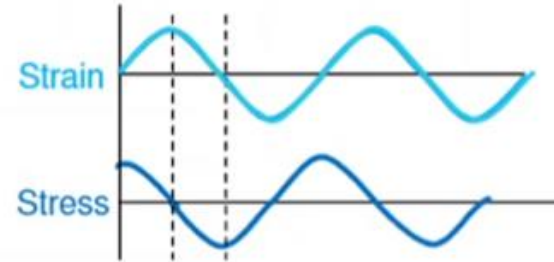
Purely Elastic Materials Response

$$\delta = 0^\circ$$



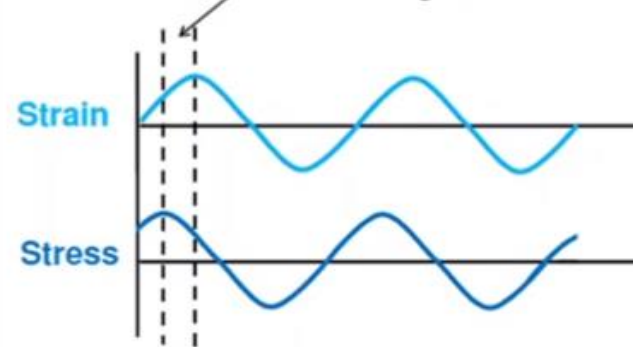
Purely Viscous Materials Response

$$\delta = 90^\circ$$

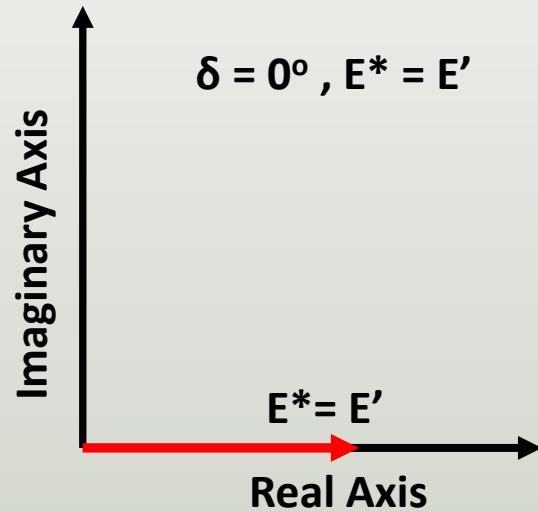


Viscoelastic Materials Response

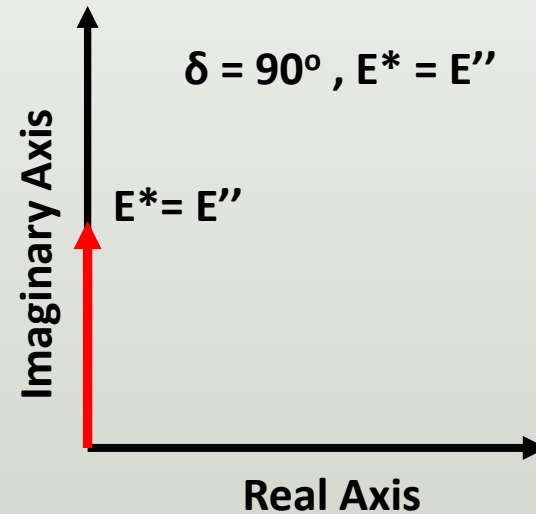
Phase angle $0^\circ < \delta < 90^\circ$



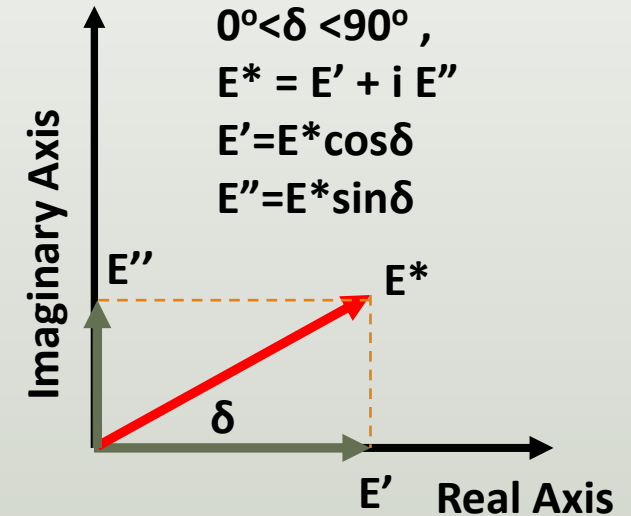
Ελαστική, Ιξώδης και Βισκοελαστική Συμπεριφορά



Ελαστική Συμπεριφορά



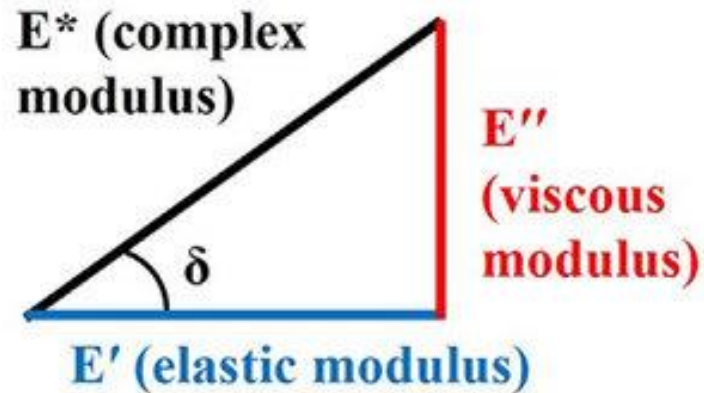
Ιξώδης Συμπεριφορά



Βισκοελαστική
Συμπεριφορά

Βασικές Εξισώσεις

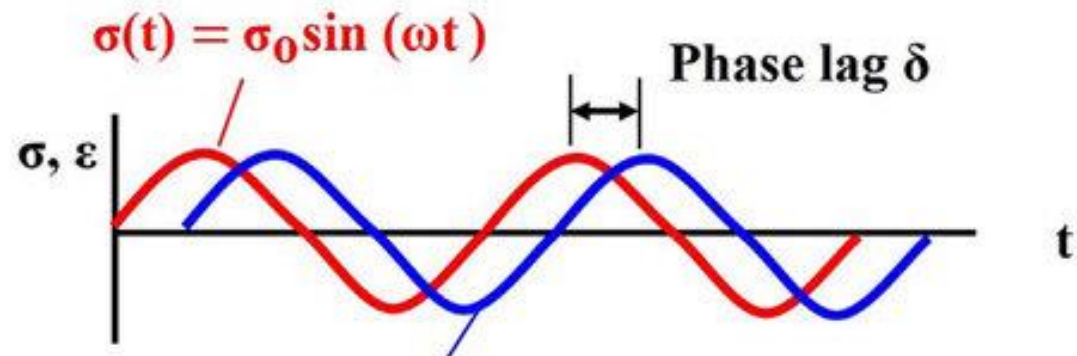
(a)



$$E^* = E' + iE''$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = Q^{-1}$$

(b)



$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \sin(\omega t + \delta)$$

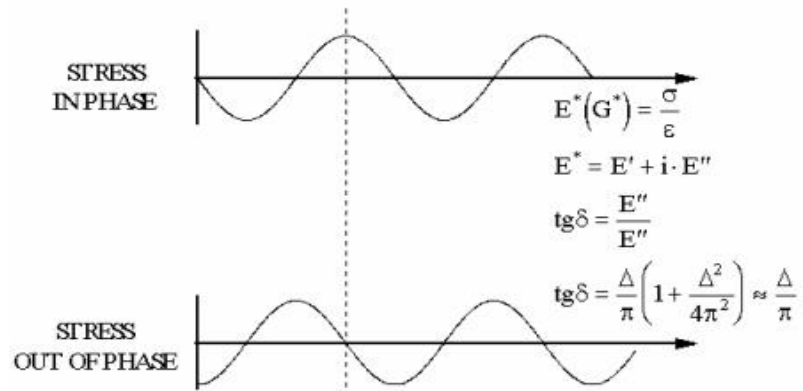
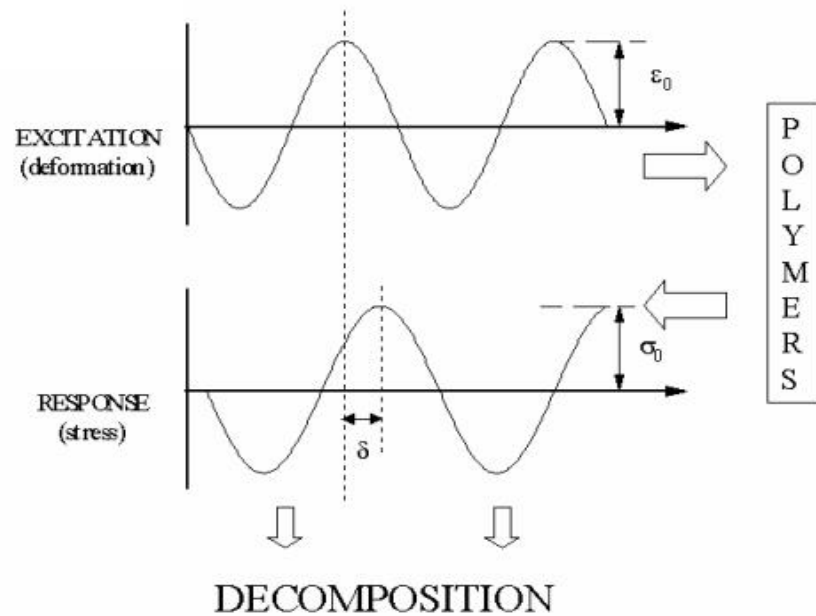
$$= \epsilon_0 [\sin(\omega t) \cos(\delta) + \cos(\omega t) \sin(\delta)]$$

$$\epsilon^* = \epsilon_0 \sin(\delta) + i \epsilon_0 \cos(\delta) = \epsilon' + i \epsilon''$$

$$E' = (\sigma_0 / \epsilon_0) \cos(\delta)$$

$$E'' = (\sigma_0 / \epsilon_0) \sin(\delta)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = Q^{-1}$$



**ΔΙΕΓΕΡΣΗ
ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ**

ΑΠΟΚΡΙΣΗ ΤΑΣΗΣ

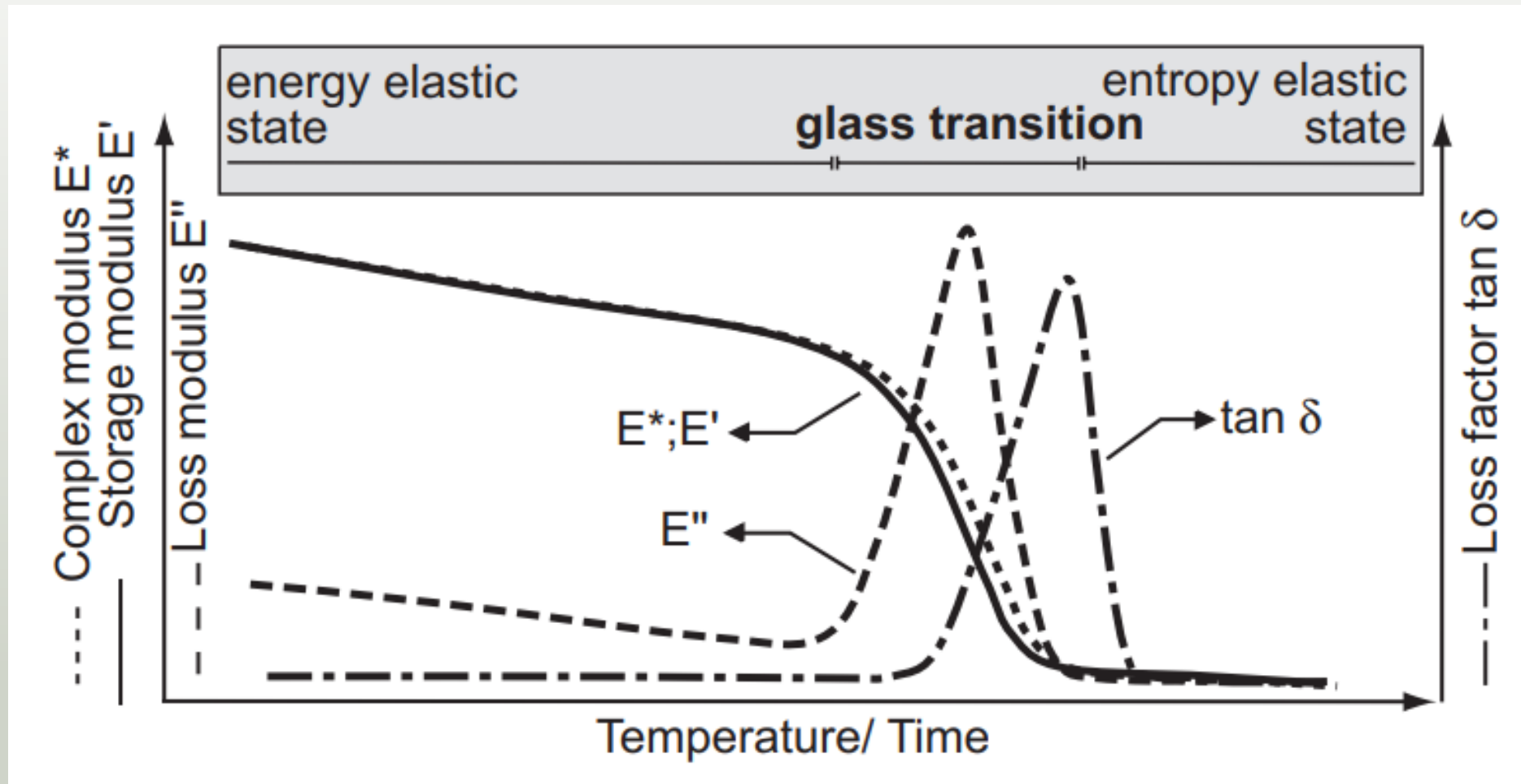


ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΤΑΣΗΣ

**ΣΥΝΙΣΤΩΣΑ ΤΑΣΗΣ ΣΕ
ΦΑΣΗ
ΜΕ ΤΗ ΔΙΕΓΕΡΣΗ**

**ΣΥΝΙΣΤΩΣΑ ΤΑΣΗΣ ΕΚΤΟΣ ΦΑΣΗΣ
ΜΕ ΤΗ ΔΙΕΓΕΡΣΗ**

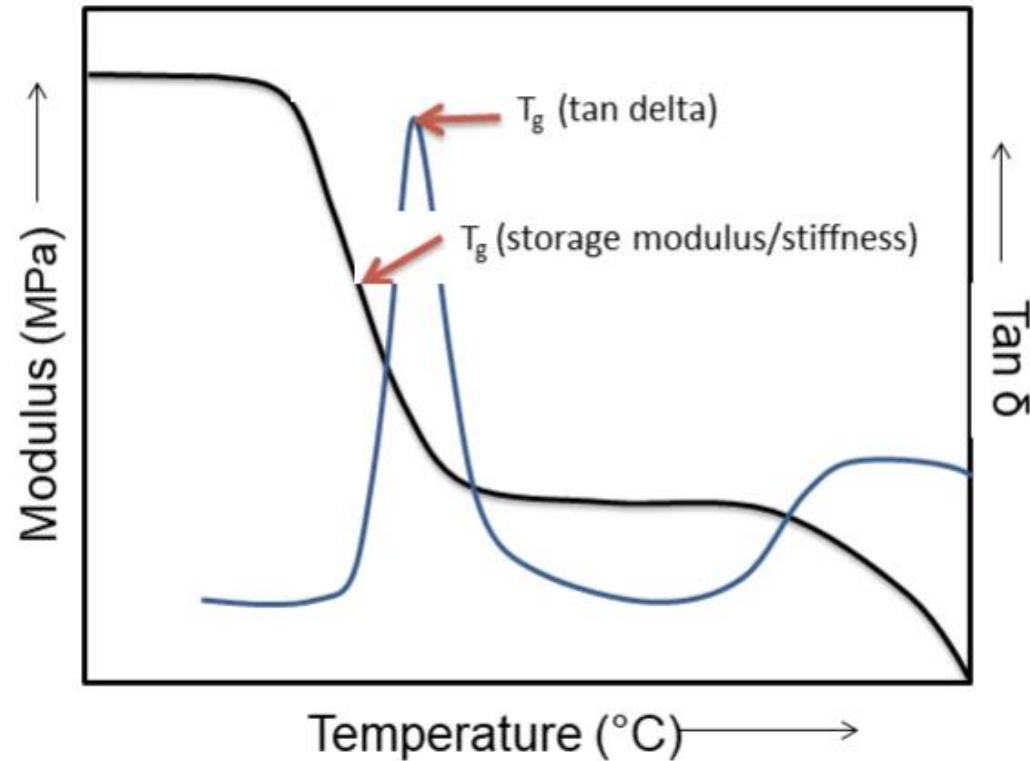
Βισκοελαστική Συμπεριφορά



Σχηματικό διάγραμμα καμπυλών του DMA για ένα άμορφο πολυμερές

Determination of Glass Transition Temperature (T_g)

Dynamic mechanical analyzer (DMA)



T_g is taken at significant stiffness (modulus) loss and $\tan \delta$ peak temperature

Ερμηνεία των καμπυλών DMA στα άμορφα πολυμερή

- Στην προηγούμενη διαφάνεια, είδαμε τυπικές καμπύλες των μεταβολών των E' , E'' και $\tan\delta$, συναρτήσει της θερμοκρασίας (για σταθερό ρυθμό θέρμανσης) , ή συναρτήσει της συχνότητας (για σταθερή θερμοκρασία), ενός άμορφου θερμοπλαστικού.
- Σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα μόρια είναι τόσο ακίνητα που δεν μπορούν να συντονιστούν με τα μεταβαλλόμενα φορτία και συνεπώς παραμένουν άκαμπτα. Τα μακρομοριακά τμήματα δεν μπορούν να αλλάξουν σχήμα, ειδικά μέσω περιστροφής γύρω από τους δεσμούς C-C, και έτσι οι μοριακές εμπλοκές ενεργούν ως άκαμπτοι σταυροδεσμοί.
- Σε αυξημένες θερμοκρασίες, τα μοριακά τμήματα γίνονται πιο ευκίνητα και δεν έχουν καμία δυσκολία να συντονιστούν με το φορτίο. Οι εμπλοκές των μακρομορίων παραμένουν σταθερές στη θέση τους, αλλά μπορεί, περιστασιακά, να γλιστρήσουν και να αποσυνδεθούν.

Ερμηνεία των καμπυλών DMA στα άμορφα πολυμερή

- Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή καθώς και τα ελαστομερή έχουν επιπλέον, σε σχέση με τα θερμολαστικά, χημικούς σταυροδεσμούς που διατηρούνται ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία.
- Το αδύναμα σταυροσυνδεδεμένο καουτσούκ έχει έναν σταυροδεσμό ανά 1000 άτομα ενώ τα πολυμερισμένα εύθραυστα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή, έχουν ένα για κάθε 20 άτομα.
- Το υλικό λέγεται ότι βρίσκεται στην **υαλώδη κατάσταση** ή **σε κατάσταση ελαστικής ενέργειας** στις χαμηλές θερμοκρασίες, και στην **ελαστική κατάσταση ελαστομερούς** ή **αυξημένης εντροπίας** στις υψηλές θερμοκρασίες.

Ερμηνεία των καμπυλών DMA στα άμορφα πολυμερή

- Μια μετάβαση από την υαλώδη κατάσταση στην ελαστομερική κατάσταση ονομάζεται **υαλώδης μετάβαση**. Όταν η κλίμακα χρόνου της μοριακής κίνησης συμπίπτει με αυτή της μηχανικής παραμόρφωσης, κάθε ταλάντωση χαρακτηρίζεται από τη μέγιστη δυνατή εσωτερική τριβή και μέγιστη μη ελαστική παραμόρφωση.
- Το μέτρο απωλειών, E'' , που είναι ένα μέτρο αυτής της απώλειας ενέργειας, επίσης φτάνει στο μέγιστο. Στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης, το μέτρο αποθήκευσης, E' , πέφτει κατά τη θέρμανση σε ένα χαμηλότερο επίπεδο που βρίσκεται σε τιμές από 10^{-3} έως 10^{-4} της αρχικής του τιμής.
- Επειδή ο συντελεστής απωλειών (loss factor) είναι ο λόγος του μέτρου απωλειών, E'' , προς το μέτρο αποθήκευσης, E' , η μείωση του μέτρου αποθήκευσης καταστέλλει την αύξηση του παράγοντα απωλειών (loss factor) αρχικά και επομένως η θερμοκρασία στην οποία είναι μέγιστος ο συντελεστής απωλειών (loss factor) είναι υψηλότερη από τη θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο μέγιστο του μέτρου απωλειών, E'' .

Σημαντική Παρατήρηση

Η θερμοκρασία όπου εμφανίζεται το $\tan\delta_{\max}$ είναι πάντα μεγαλύτερη της θερμοκρασίας όπου εμφανίζεται το $E'_{\max}$

$$T_{g(\tan\delta)} > T_{g(E'')}$$

Ερμηνεία των καμπυλών DMA στα άμορφα πολυμερή

- Στις μετρήσεις DMA, ο σχεδιασμός της συσκευής απαιτεί τα εφαρμοζόμενα φορτία να είναι μικρά. Κατά συνέπεια, τα υλικά παρουσιάζουν σχεδόν καθαρά ελαστική ή, τουλάχιστον, γραμμικά-εξωδοελαστική απόκριση.
- Επειδή η κύρια διαφορά μεταξύ του μιγαδικού μέτρου, E^* , και του μέτρου αποθήκευσης, E' , είναι το μη ελαστικό μέρος, όσο μικρότερο είναι το μη ελαστικό μέρος, τόσο μικρότερη είναι η διαφορά (E^*-E').
- Επομένως, το E^* γίνεται ίσο με το E' όταν η συμπεριφορά είναι απολύτως ελαστική. Μόνο στην υαλώδη μετάβαση, όπου η μη ελαστική παραμόρφωση ανά κύκλο είναι μέγιστη, αυτή η διαφορά, εμφανίζεται ως πτώση αρκετών βαθμών Κελσίου νωρίτερα από το αναμενόμενο.
- Όταν τα αποτελέσματα μιας μέτρησης DMA μεταφράζονται σε πραγματικά μεγέθη, πρέπει πάντα να θυμόμαστε ότι, καθώς αυξάνεται το μέτρο και/η διάρκεια της φόρτισης, γεγονότα όπως η υαλώδης μετάβαση, συμβαίνουν μερικούς βαθμούς Κελσίου νωρίτερα από ό, τι δείχνει η μέτρηση DMA [4].

Αρχές της Μέτρησης DMA

Βασικά, υπάρχουν δύο τύποι μετρήσεων DMA. Ο πρώτος τύπος μέτρησης είναι αυτός της ελεγχόμενης παραμόρφωσης (deformation-controlled tests).

Ο τύπος ελεγχόμενης παραμόρφωσης: Σε αυτόν τον τύπο μέτρησης εφαρμόζουμε στο δοκίμιο μία ημιτονοειδή παραμόρφωση και μετράμε την τάση που θα αναπτυχθεί σε αυτό. Ο δεύτερος τύπος μέτρησης είναι αυτός της ελεγχόμενης τάσης (stress-controlled tests).

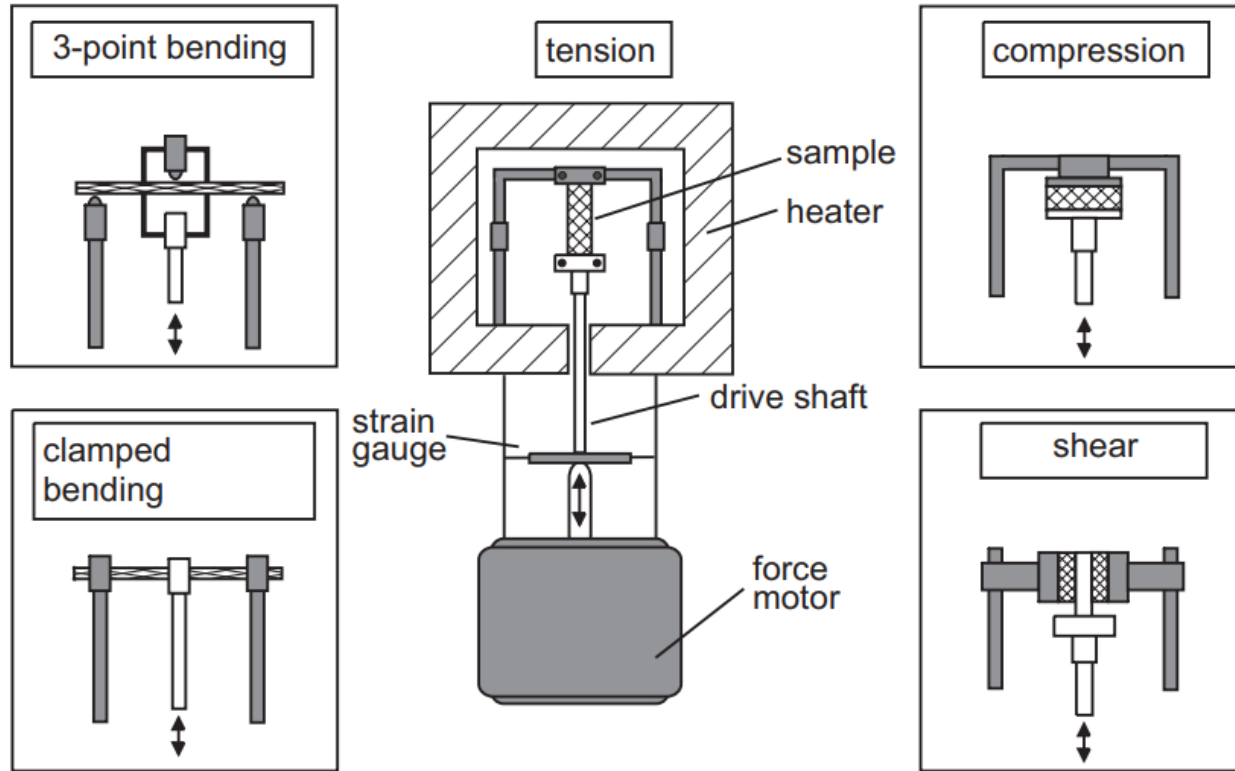
Ο τύπος ελεγχόμενης τάσης: Σε αυτόν τον τύπο μέτρησης, εφαρμόζουμε στο δοκίμιο μία ημιτονοειδή τάση και μετράμε την παραμόρφωση που αναπτύσσεται στο δοκίμιο.

Επίσης, το δυναμικό φορτίο μπορεί να είναι προϊόν ελεύθερης (**Free vibration**) ή εξαναγκασμένης ταλάντωσης (**forced vibration**).

Τέλος, υπάρχουν δύο τύποι συσκευών:

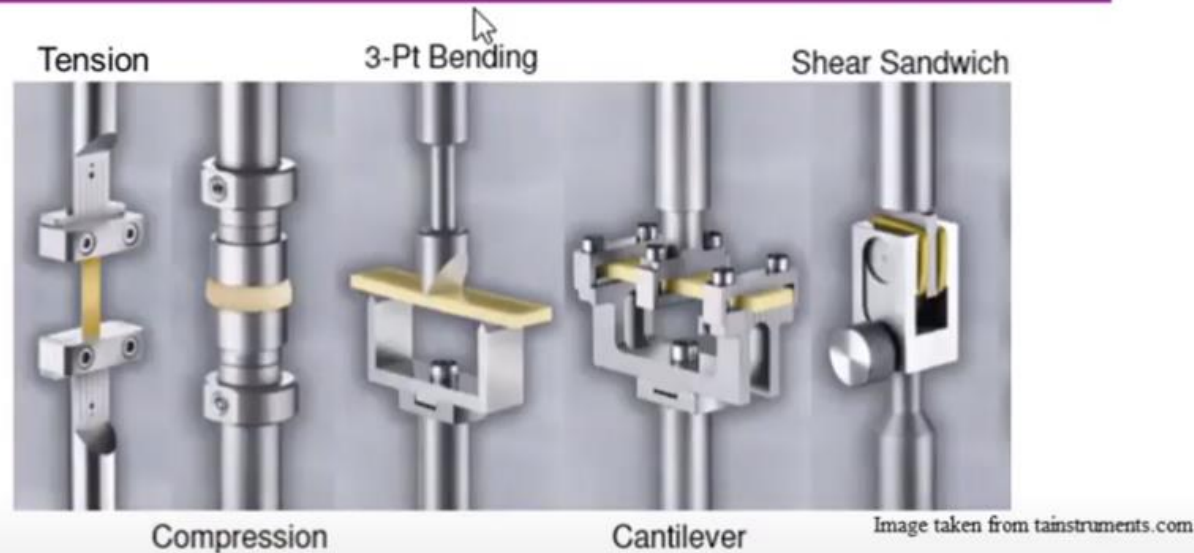
1. Ο στρεπτικός τύπος (**Torsion type**)
2. Ο καμπτικός, εφελκυστικός, θλιπτικός και διατμητικός τύπος (**Bending, tension, compression, shear type**)

Τύποι Δοκιμών DMA



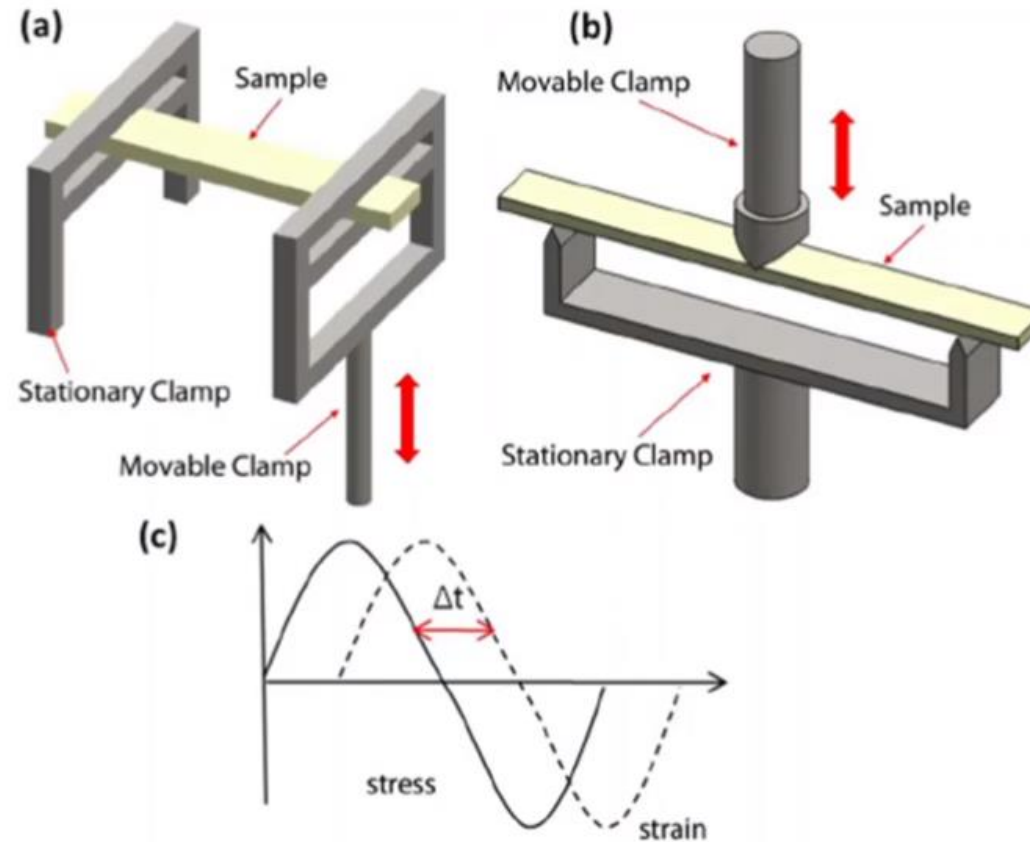
Schematic design of a dynamic-mechanical analyzer under vertical load, and showing the various possible test arrangements

Different types of Clamps and Measurement Modes

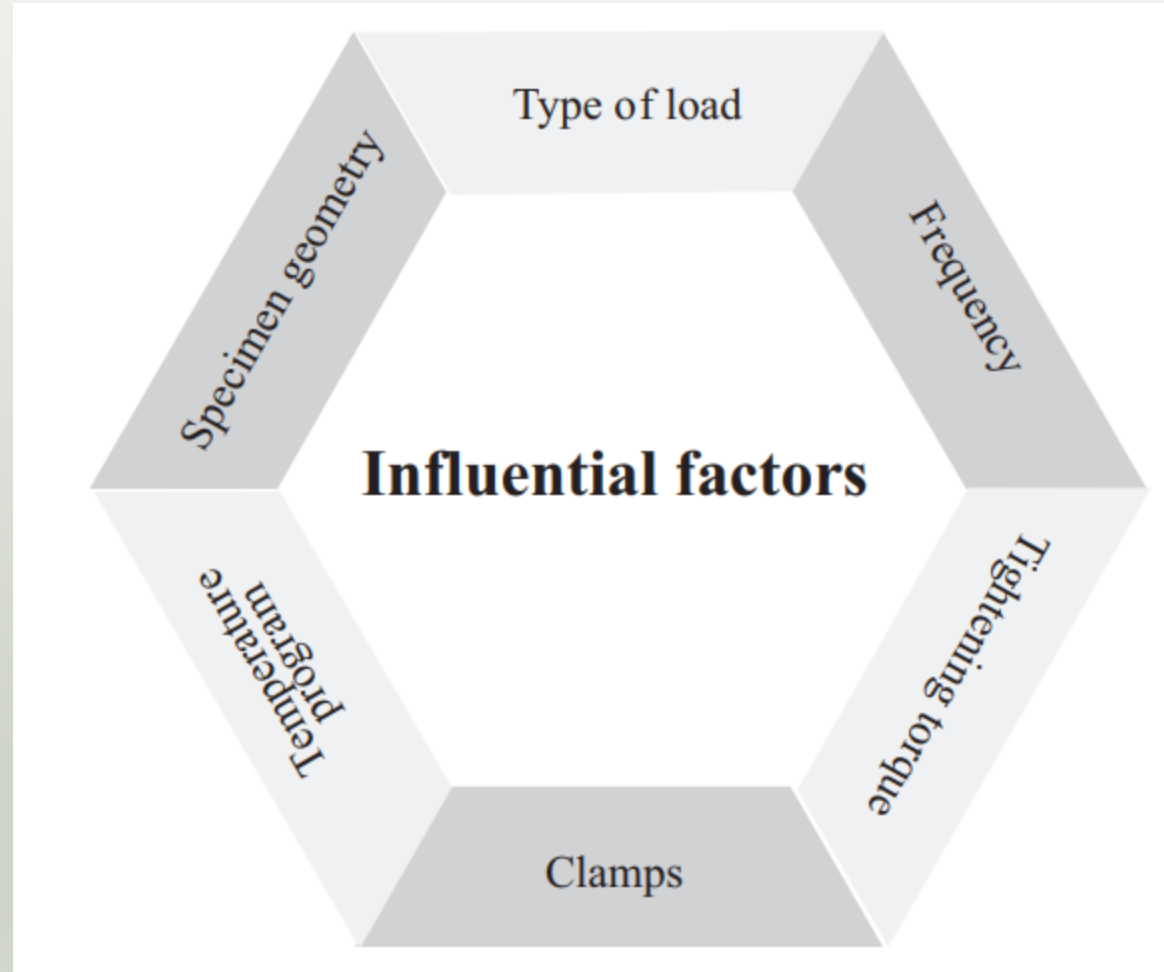


- **Tension:** Thin bar, films and fibers
- **Compression:** Foams, aerogels
- **3-point bending:** Very stiff materials
- **Single and dual cantilever:** Low thermal stability materials
- **Shear:** Polymers (solid and viscous materials)

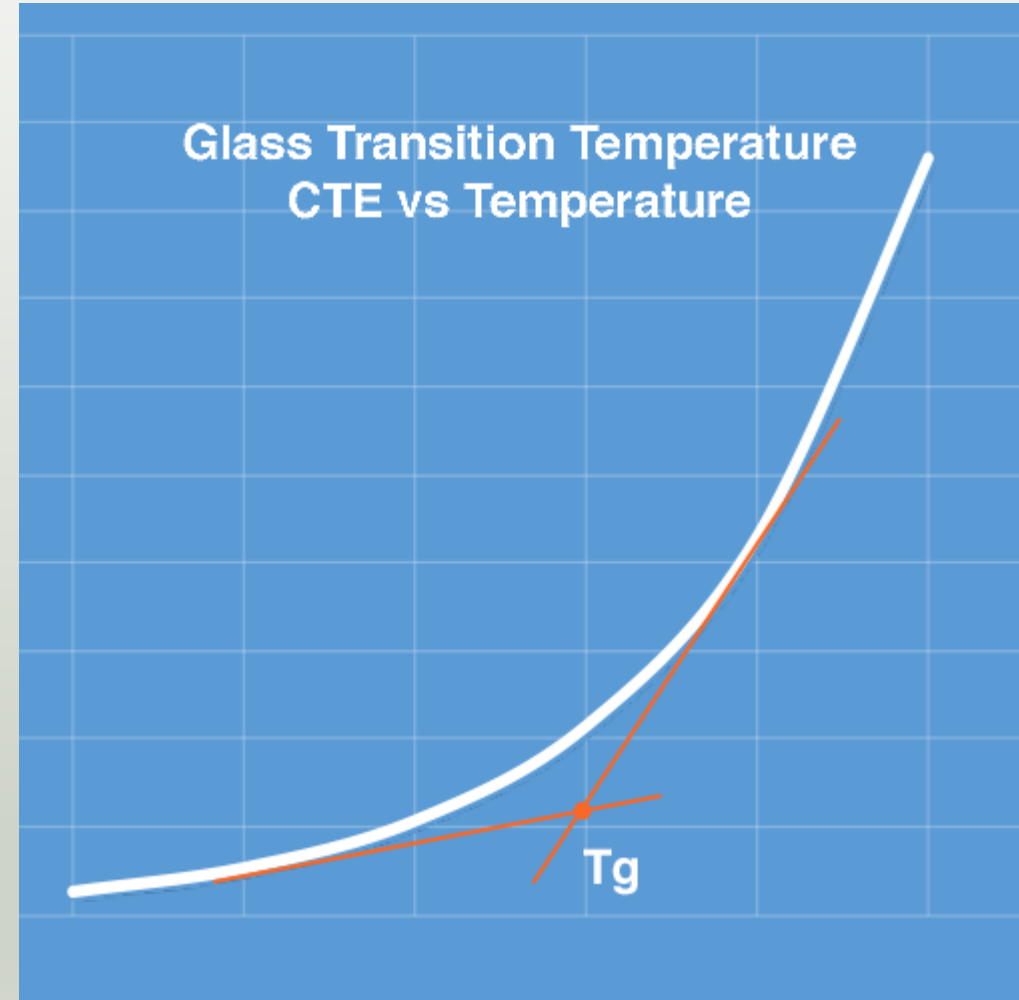
Different Types of Clamps & Measurement Modes



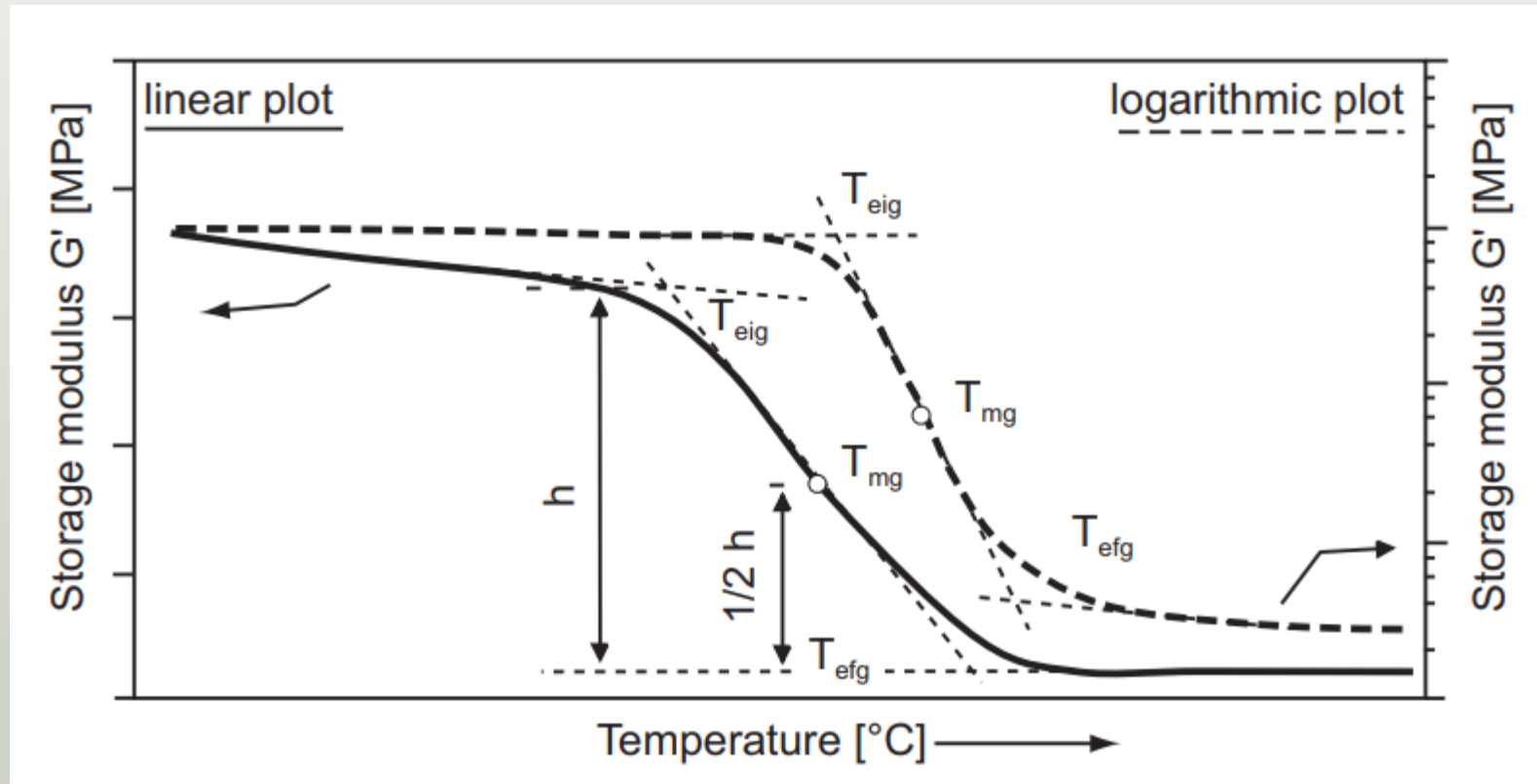
Παράγοντες που επηρεάζουν τις μετρήσεις DMA



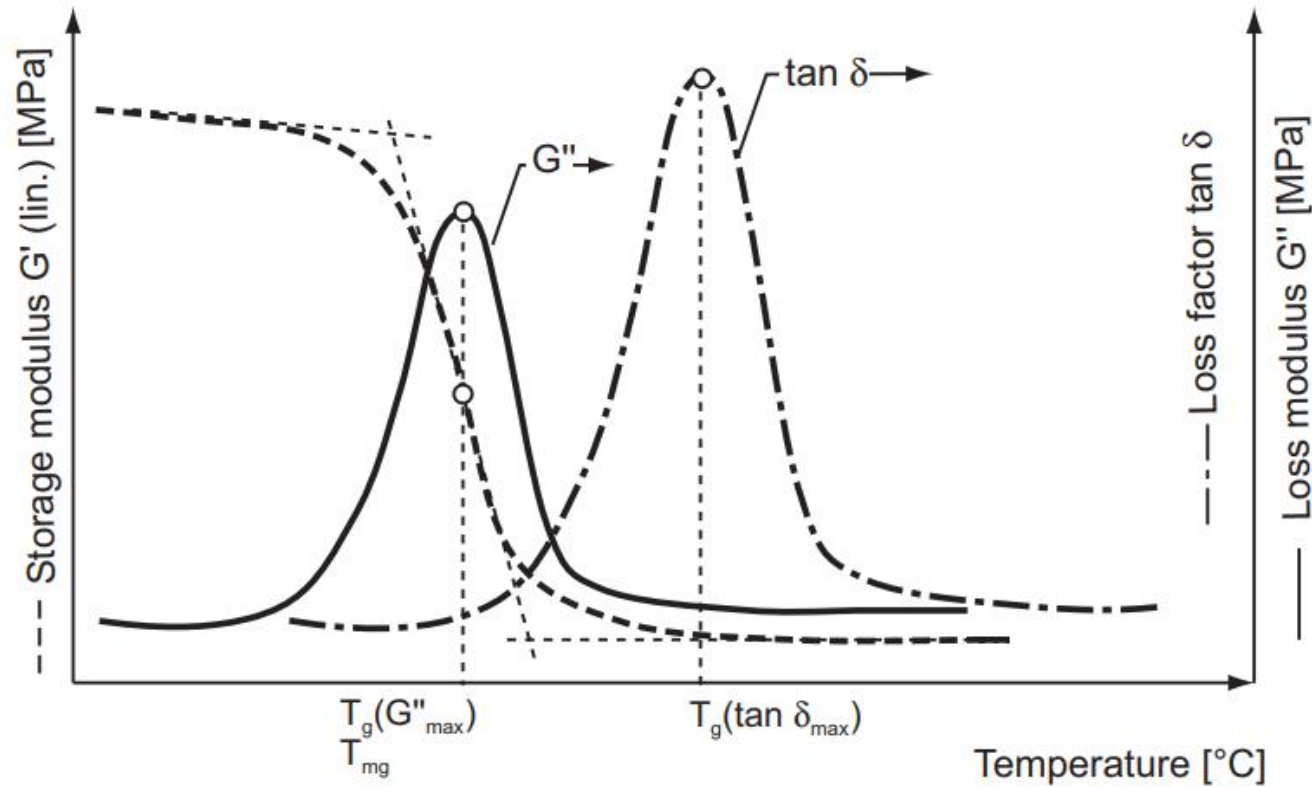
8. Παράγοντες που Επηρεάζουν την τιμή της T_g



Γραμμική και Λογαριθμική Κλίμακα Μέτρου



Προσδιορισμός της T_g από τις καμπύλες DMA



Glass transition temperature as the maximum loss modulus $G''_{\max}$ and maximum loss factor $\tan \delta_{\max}$ as opposed to the midpoint temperature T_{mg} used in step evaluation

Σημαντικές Παρατηρήσεις

Peaks are relatively easy to evaluate.

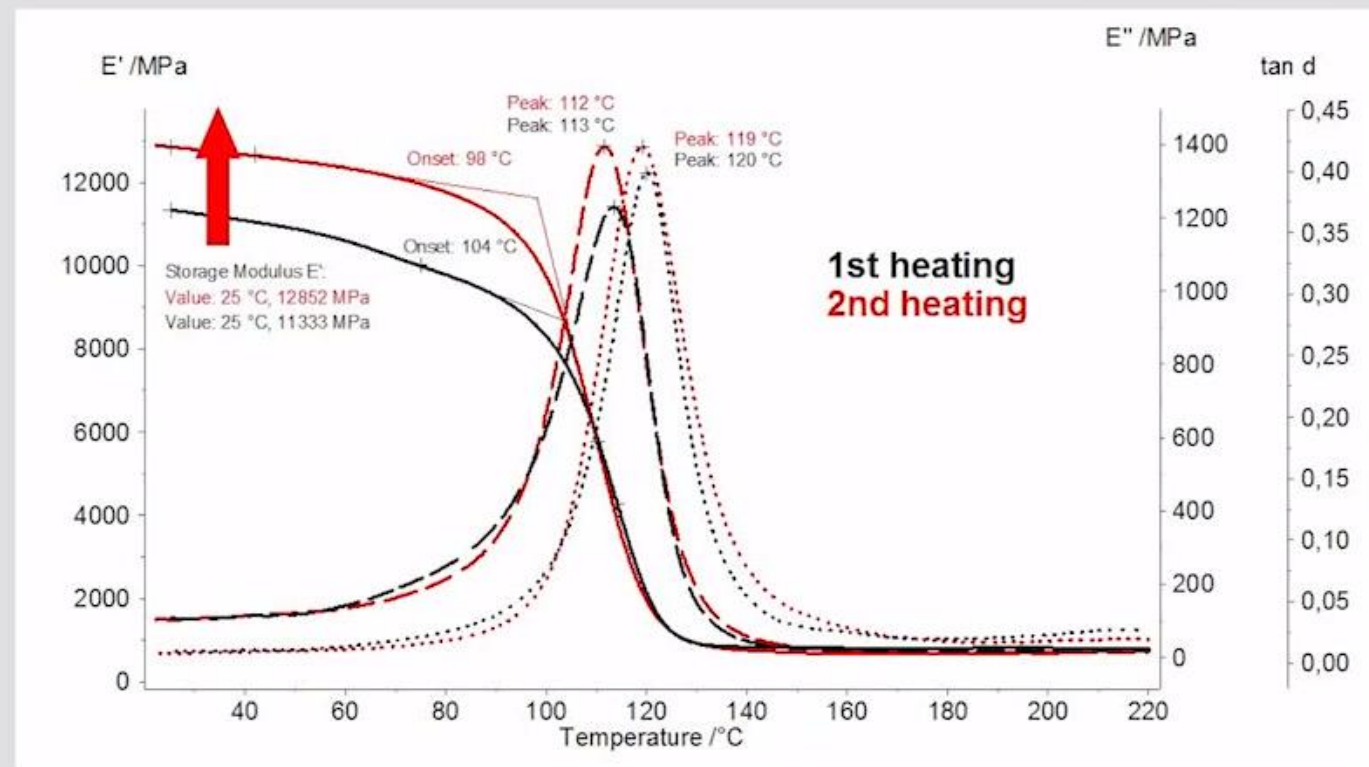
$T_g (\tan \delta_{\max})$ always $> T_g (G''_{\max})$

$T_g (G''_{\max}) \approx T_{mg} (\text{step, linear}) \approx T_{mg} (\text{DSC})$

When stating T_g values, describe the evaluation method and measuring parameters.

Επίδραση της επαναθέρμανσης

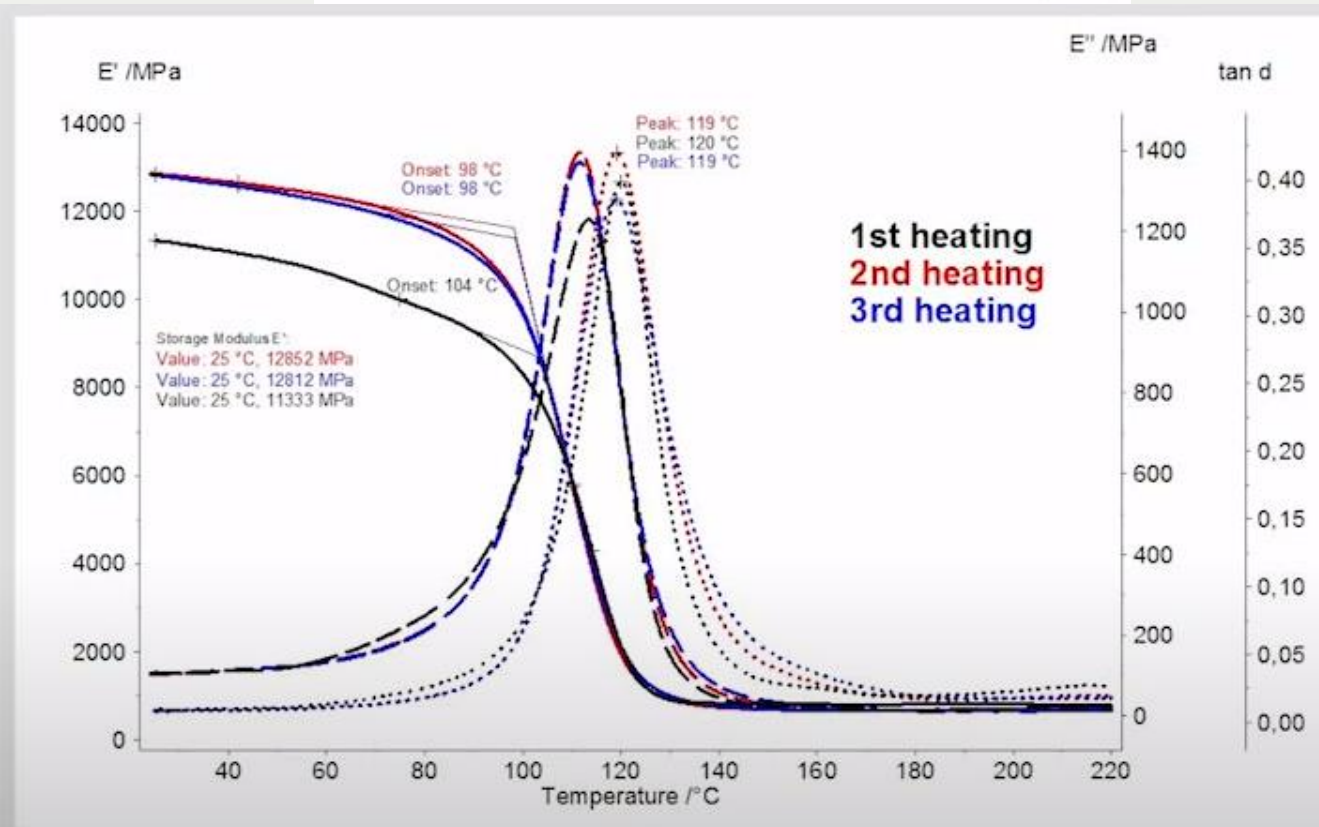
Thermoset – Post-Curing I



2nd heating: Modulus at 25°C increasing
⇒ **Post-Curing** of resin matrix (of more than 10%)

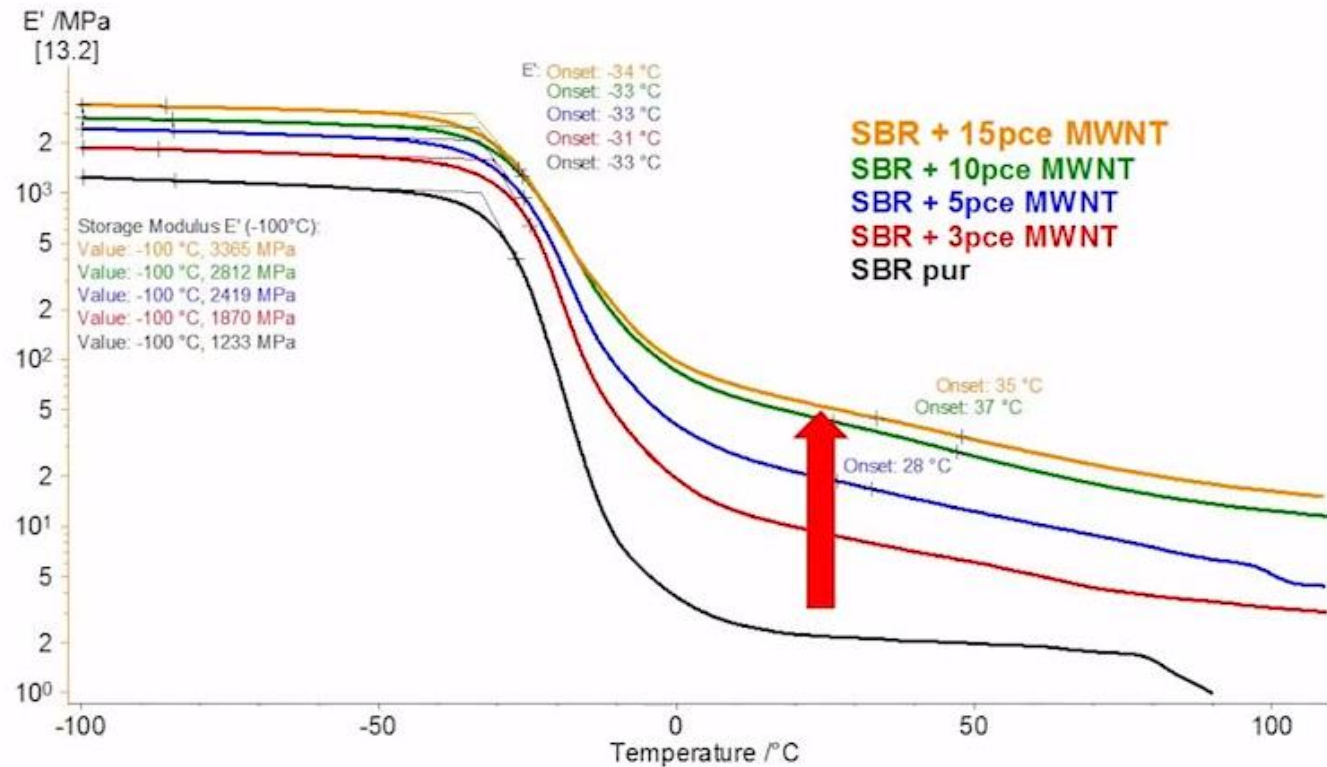
Επίδραση της επαναθέρμανσης

Thermoset – Post-Curing II



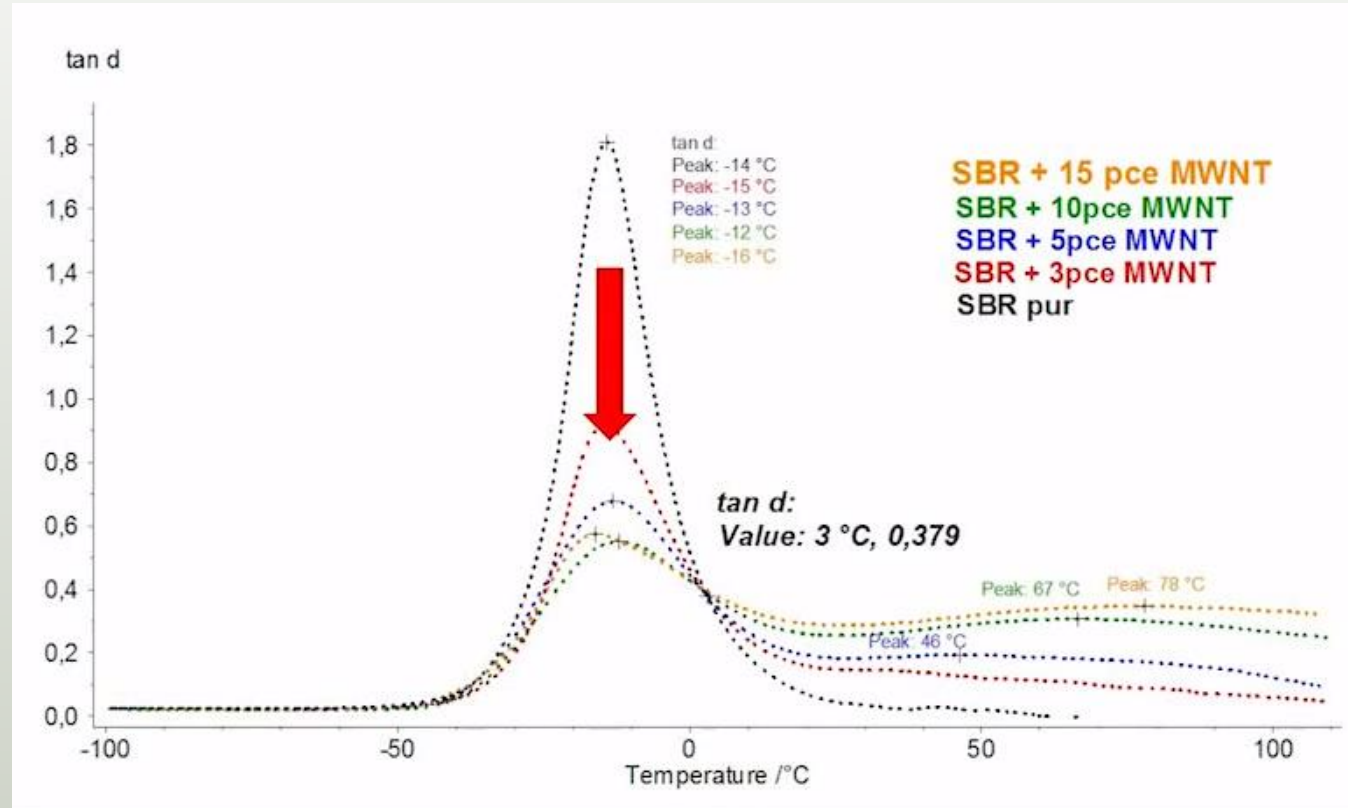
3rd heating to check curing state
⇒ the part is fully cured!

SBR + MWNT – storage modulus E'



Storage modulus increase with higher CNT content (15phr $\Rightarrow$ **3000% increase** at room temperature)

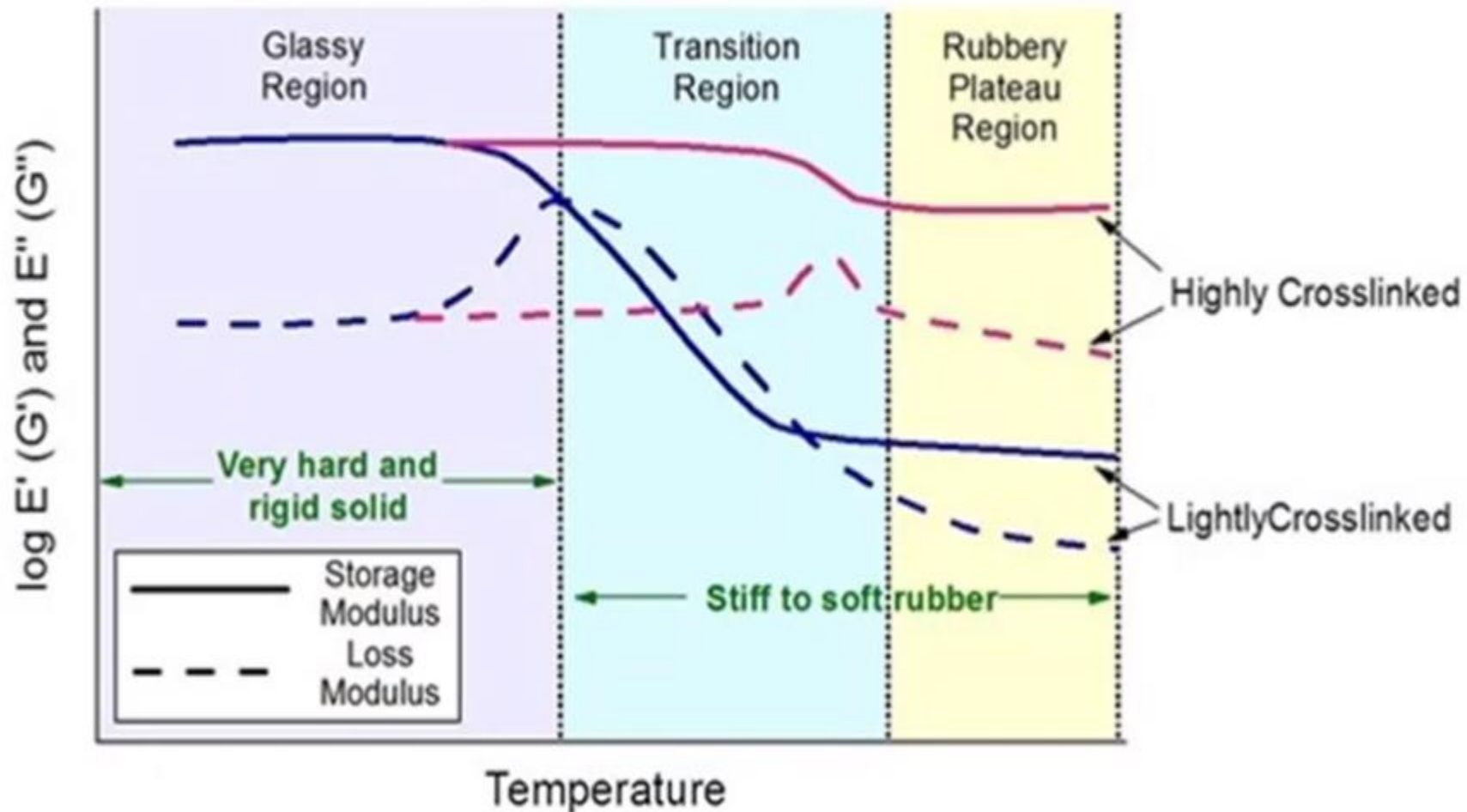
SBR + MWNT – loss factor $\tan \delta$



- Decrease of damping peak for higher MWNT content
- Higher damping above glass transition for higher filler content

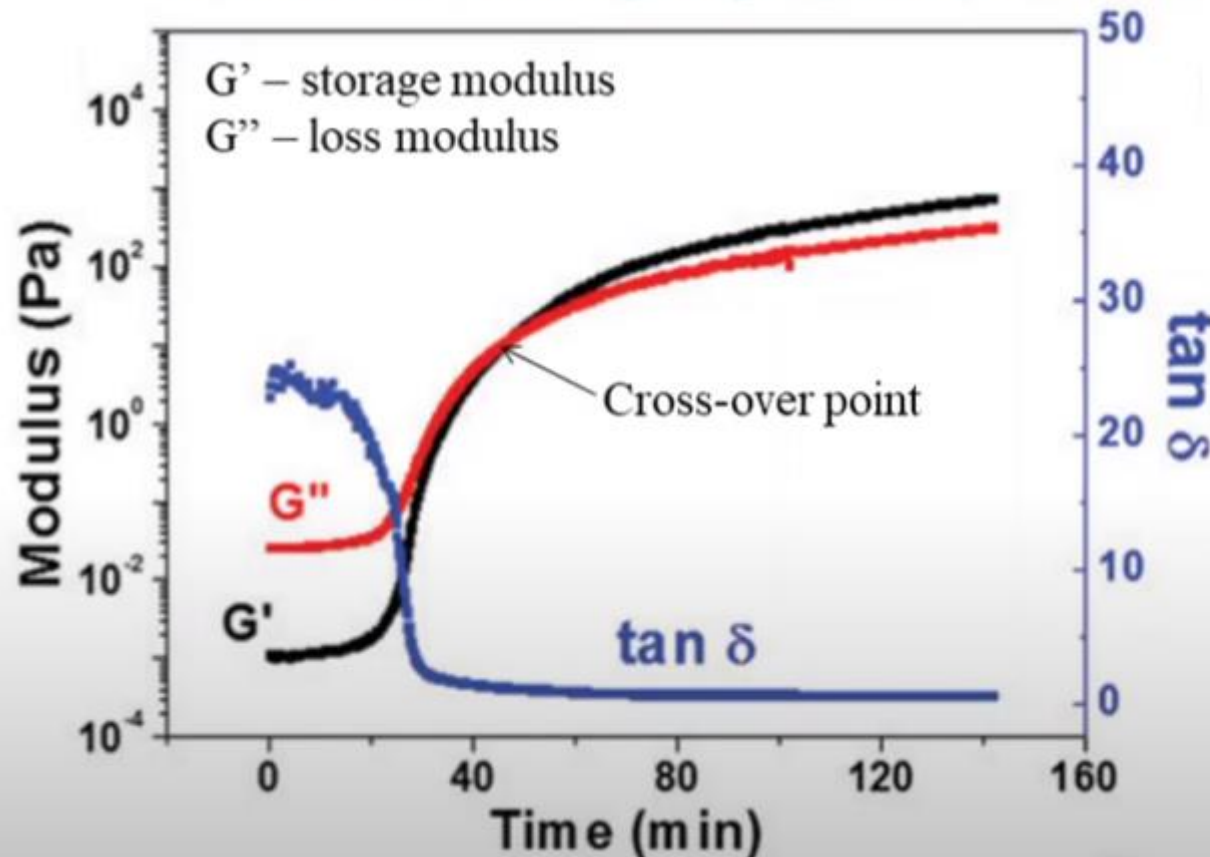
DMA: Temperature Dependent Curing

Non-isothermal curing of thermosetting polymer



DMA: Time Dependent Curing of Poly(acrylic acid)

Isothermal curing of poly(acrylic acid)

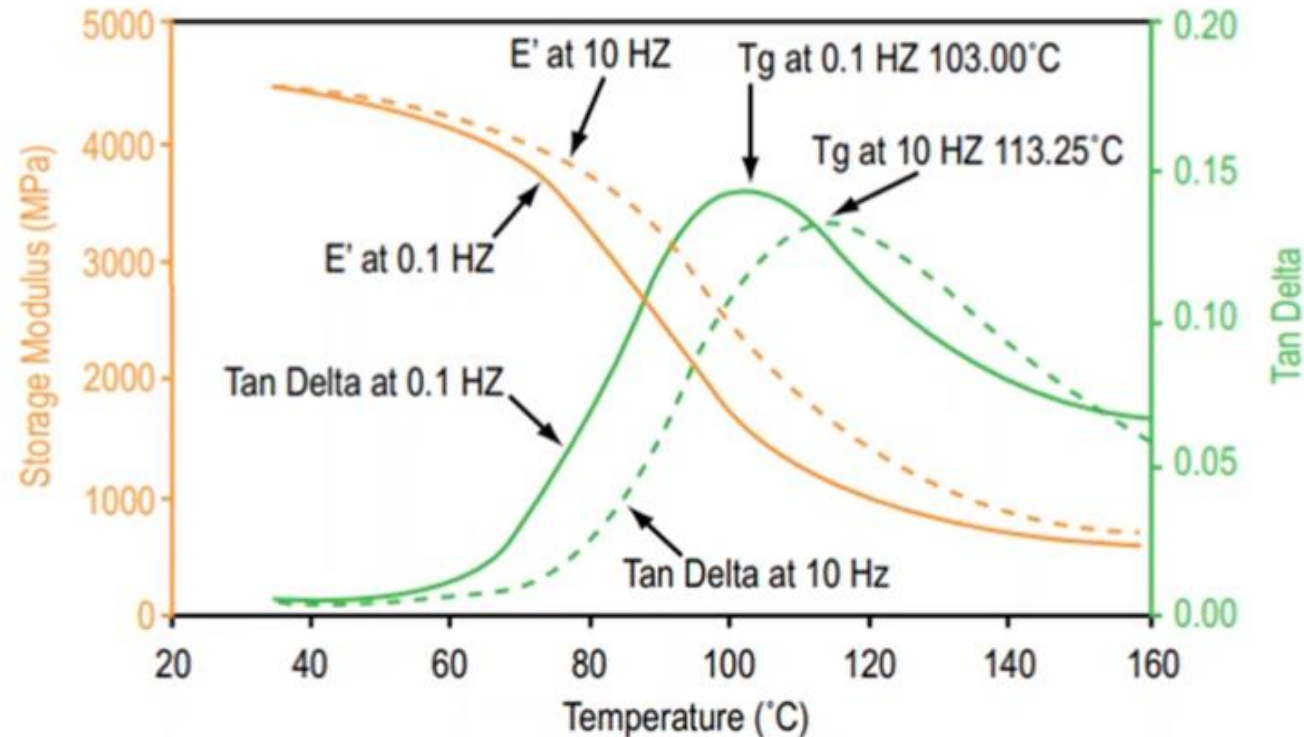


Storage modulus increases with increasing numbers of cross-link density

Crossover point is taken as gelation point

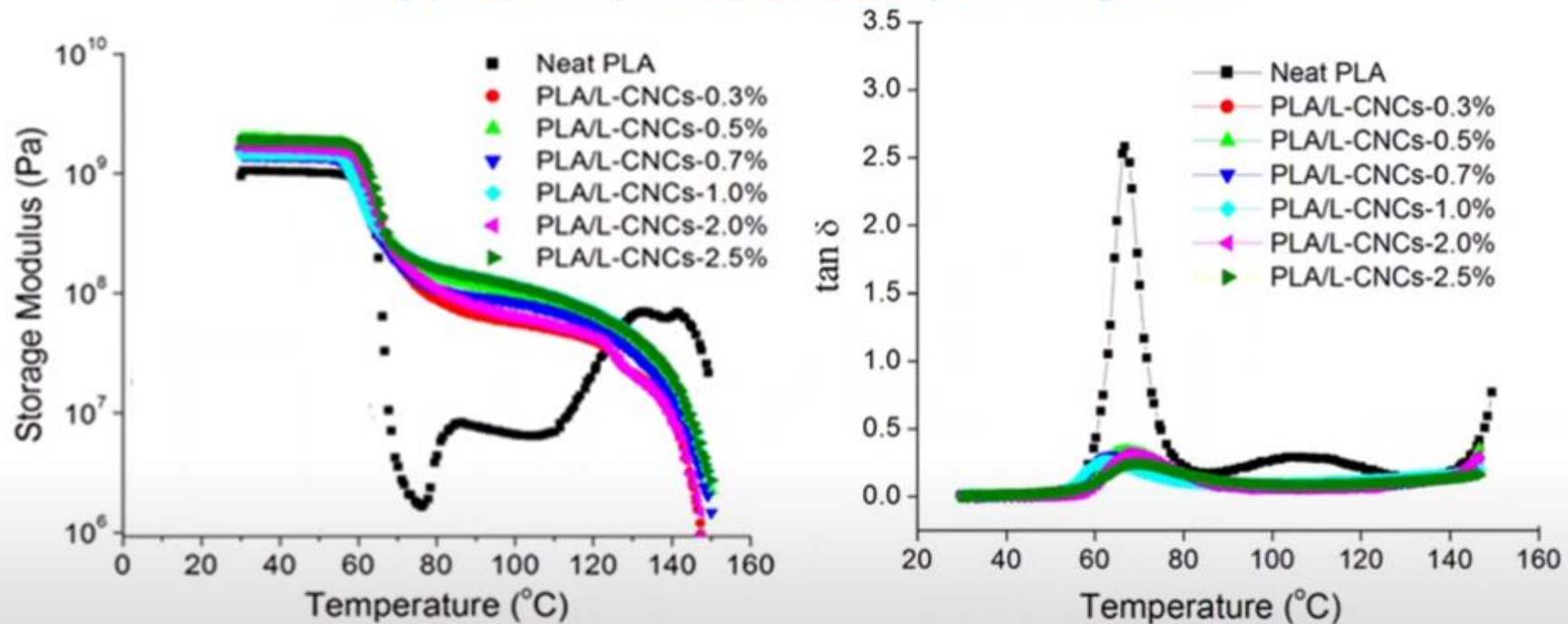
Effect of Frequency on T_g

- Frequency = $1/\text{time}$, high frequencies are analogous to short times and low frequencies to long times.
- Higher frequency, higher the T_g



Effect of Fillers on Viscoelastic Properties of Polymer

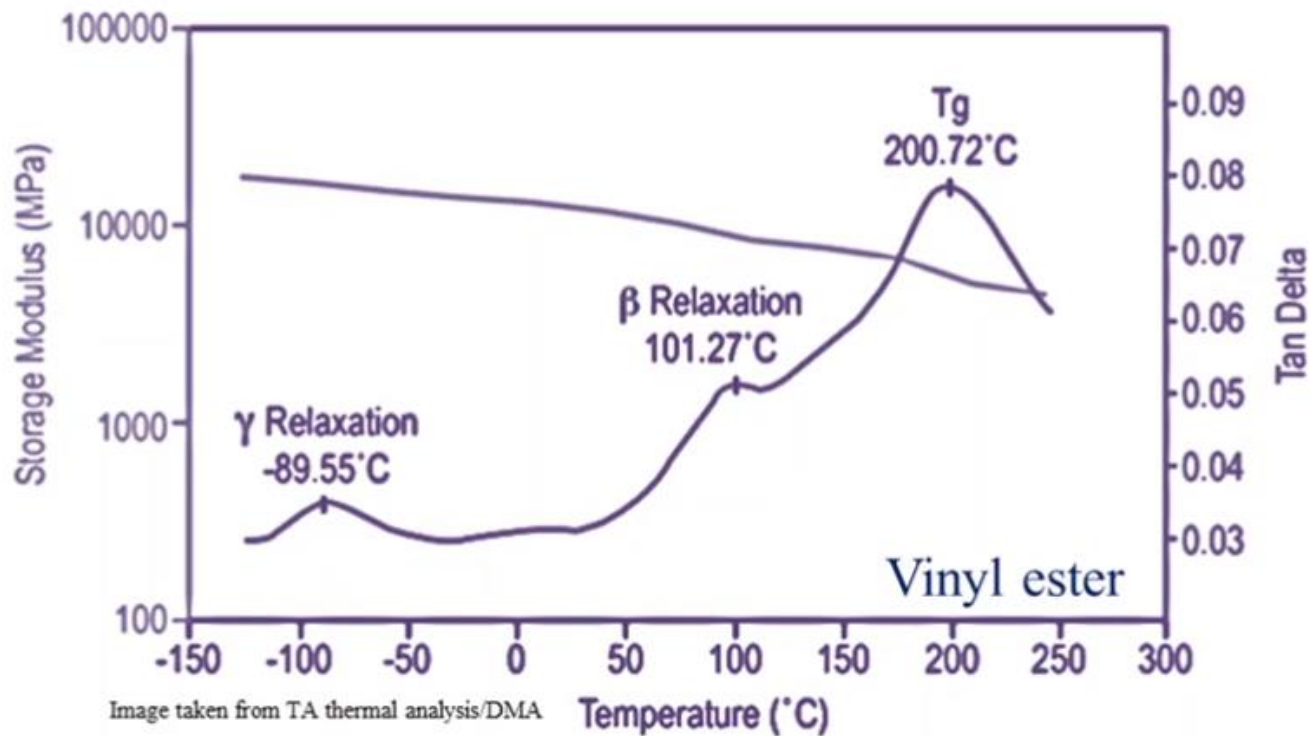
Poly(lactic acid)/cellulose nanocrystal composites



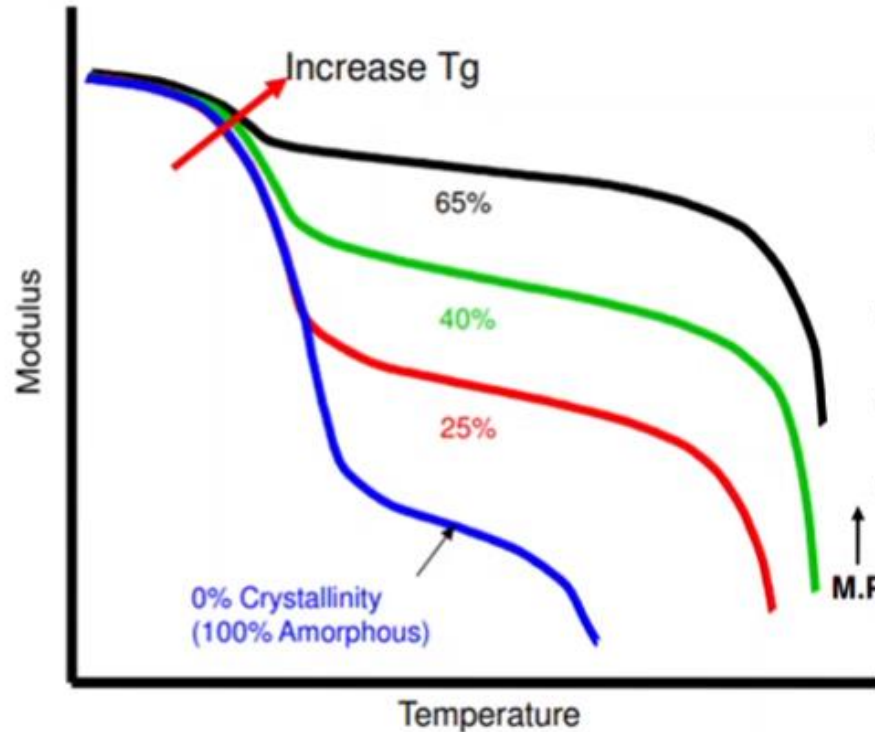
- Interaction between filler and matrix and good dispersion of filler is crucial in achieving good mechanical properties.
- Poly(lactic) acid shows increase in modulus after T_g due to cold crystallization.

DMA: Secondary Transition Measurement

Secondary transitions are associated with some degree chain backbone mobility at low temperature and strain. Presence of secondary transition shows better impact resistance.

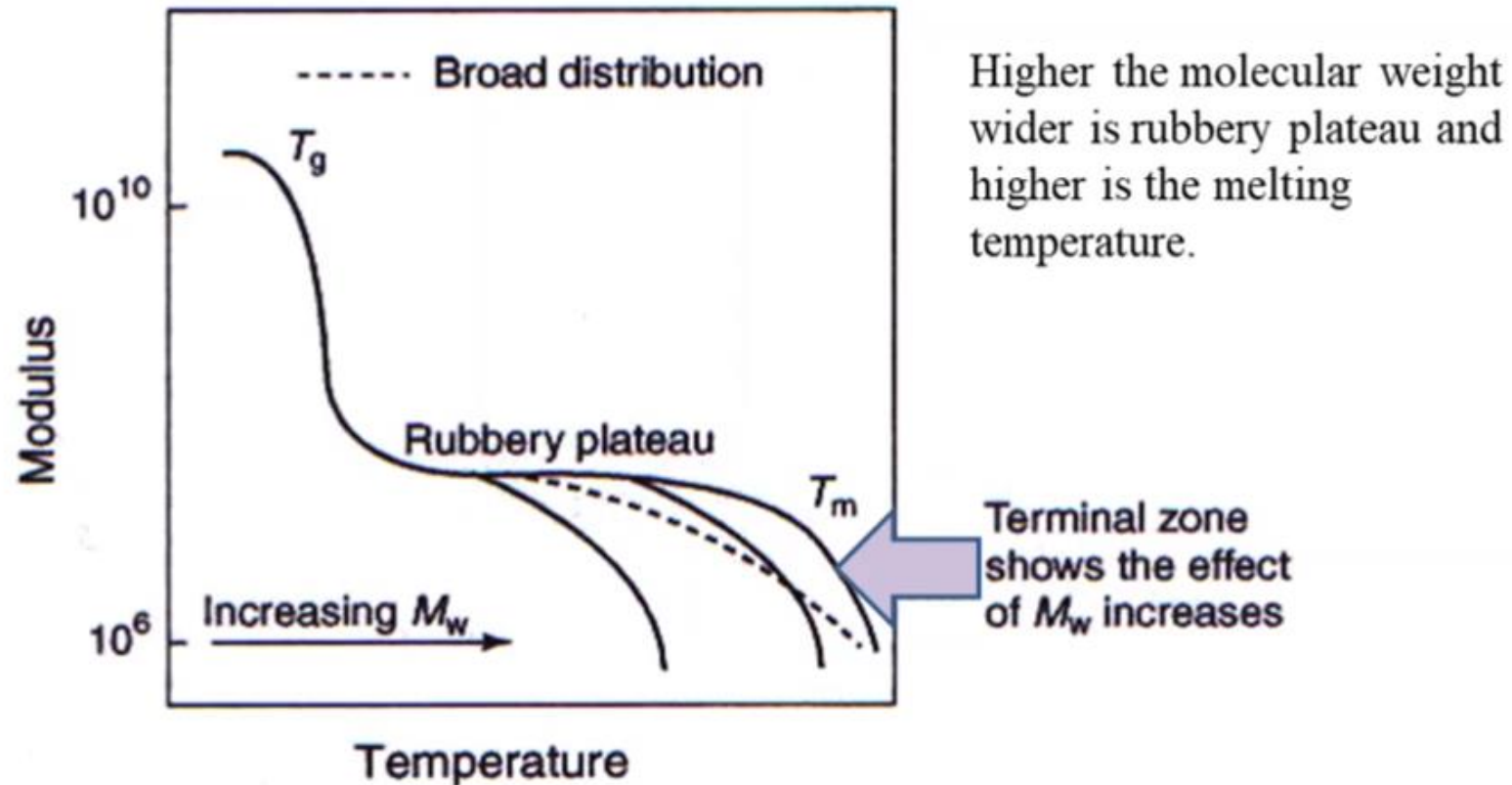


DMA: Effect of Crystallinity on T_g



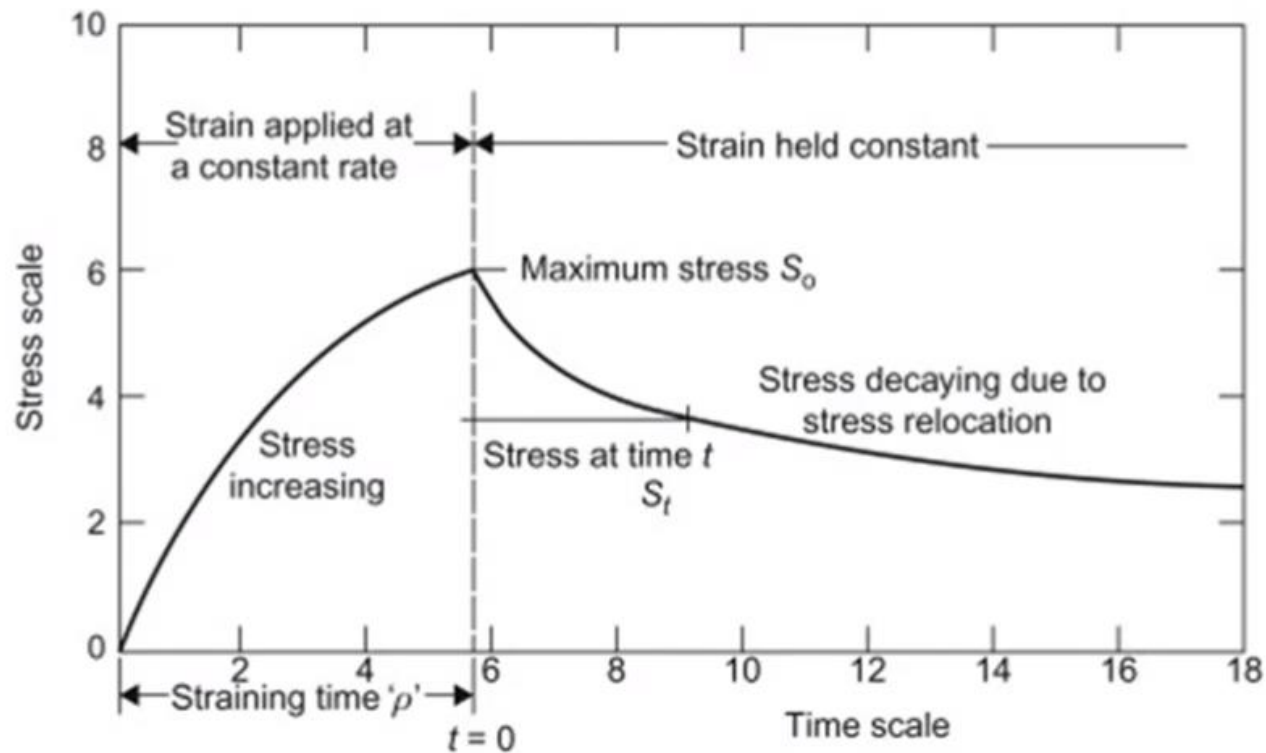
- Crystallinity mainly affect the T_g and T_m
- Below T_g effect on modulus is small
- Crystals acts as cross linking points
- Modulus, T_g and T_m increases with increasing crystallinity

DMA: Effect of Molecular Weight on T_m

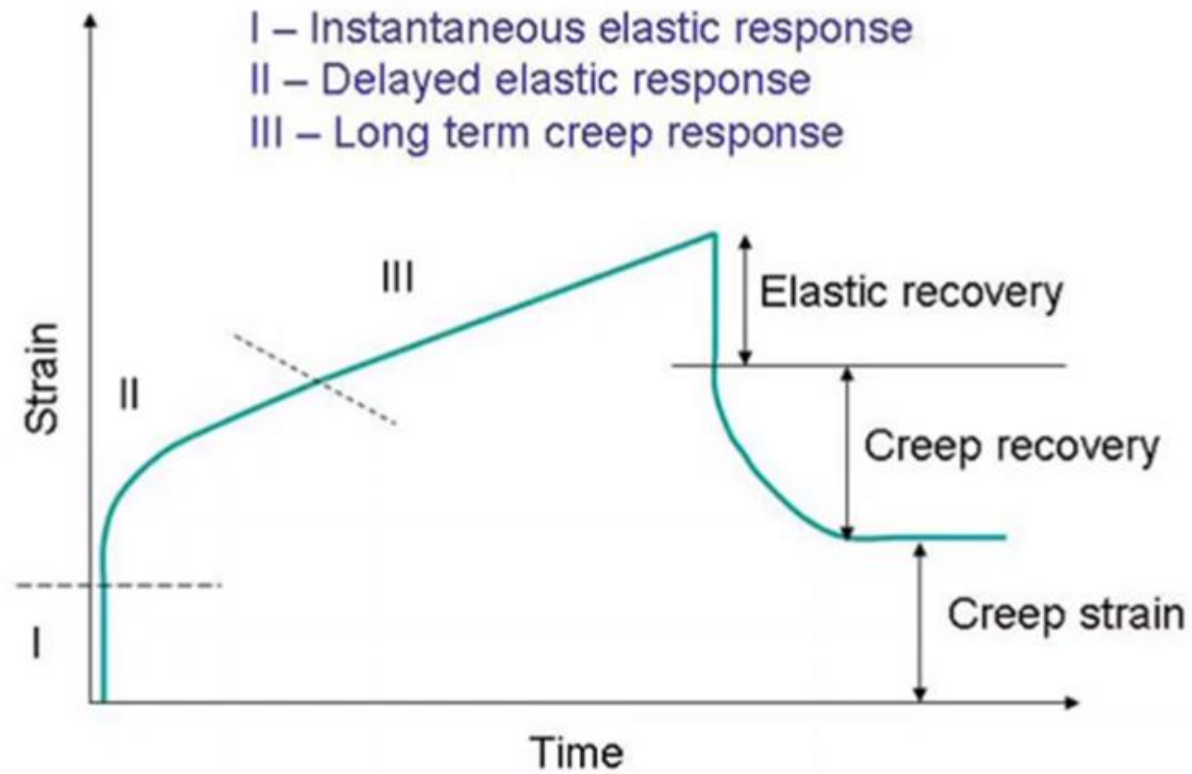


DMA: Stress Relaxation Test

Stress relaxation is a time-dependent decrease in stress under a constant strain. It is measured by applying a fixed amount of deformation to a specimen and measuring the load required to maintain it as a function of time.



DMA: Creep Recovery Test

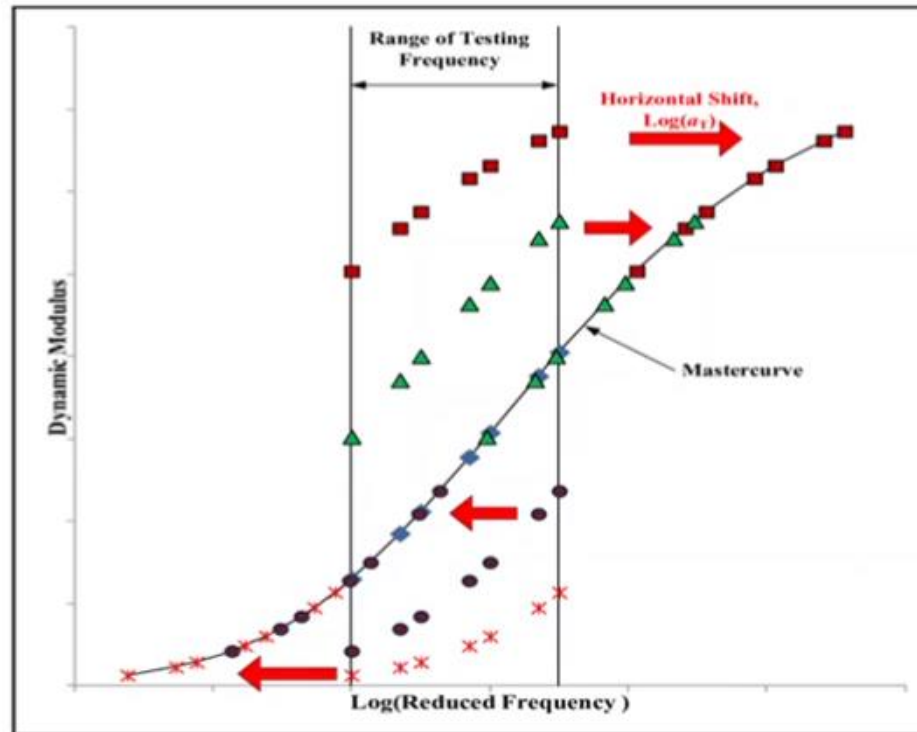


Greater the elasticity, the greater the recovery

Materials Performance Prediction Using Time Temperature Superposition Curve (TTS)

TTS works with pure polymers. It does not work if sample is partially crystallized, crosslinked, or highly filled (blends and composites).

TTS is used as empirical rules to predict sample properties over long time scales



Development of a new solution for viscoelastic wave propagation of pavement structures and its use in dynamic back calculation by Hyung Suk Lee

Summary

1. Temperature Scan: Modulus and damping is recorded as the sample is heated (T_g , crystallinity, curing, and damping behavior)
2. Frequency Scan: Modulus and damping is recorded as the sample is vibrated at increasing speeds (Relaxation behavior, T_g , molecular interactions, and damping behavior)
3. Amplitude Scan: Modulus and damping is recorded as the sample stress or strain is increased (non-linear properties and effect of filler)
4. Transient Testing (not oscillatory): Creep-Relaxation and Stress-Recovery

DMA method - Summary

- DMA measures:
 - **elastic** response (storage modulus E')
 - **viscous** response (loss modulus E'')
 - **damping** (loss factor $\tan \delta$)
- DMA **directly** displays the **mechanical properties**, e.g. as a function of temperature (glass transition)
- DMA is **most sensitive** to mechanical influences on the microscopic structure, such as filler interaction, crosslinking state, crystallinity, humidity, etc.
- Even More: DMA can tell you about **frequency dependence**, static behaviour (**relaxation, creep**), **time-temperature superposition** (master curve)

Summary on DMA

Applications

- Material development
- Quality control
- Failure analysis
- Material properties for mechanical Simulation

Instruments

- DMA
- Humidity Generator
- UV-DMA
- DMA-DEA Coupling

Materials

- Thermoplastics
- Polymer blends
- Thermosets
- Coatings
- Elastomers
- TPE
- Composites
- Metals
- Ceramics

Information:

- Storage and loss modulus values
- Mechanical damping
- Glass transition
- Recrystallization
- Vulcanization
- Thermal stability
- Multifrequency data
- Master Curve (Time-temperature superposition)
- Creep/relaxation
- Thermal expansion

Applications

Temperature

Relaxation transitions
Glass transition temp.
Crystallization
Curing
Damping behavior

Frequency

Relaxation behavior
Glass transition temp.
Molecular interactions
Damping behavior

Time

Creep recovery
Relaxation
transitions

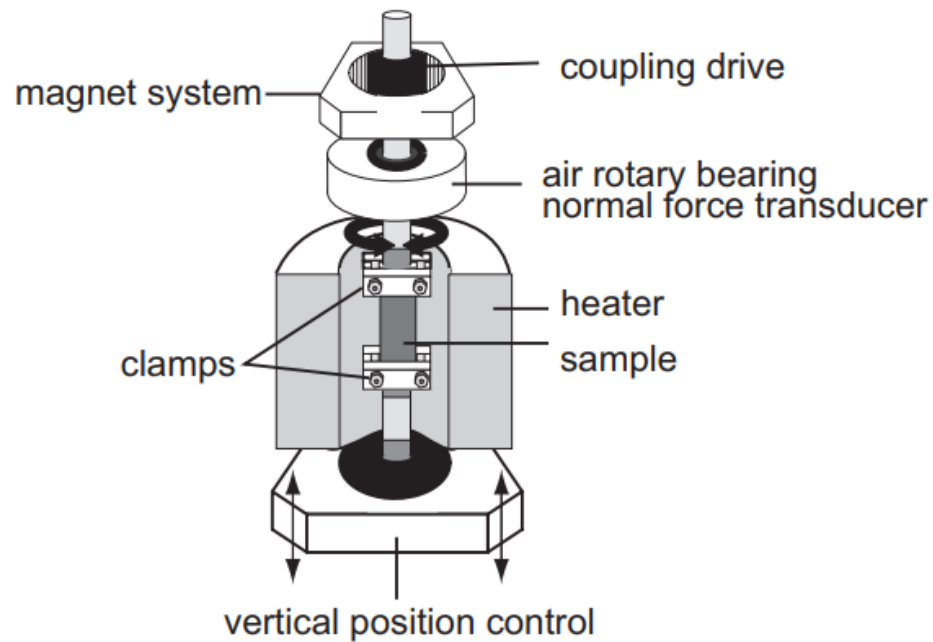
Amplitude (stress or strain)

Non-linear
Properties
Effect of fillers

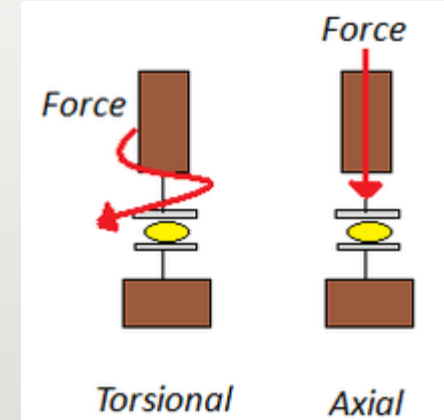
Application	Characteristic	Example
Regions in which state is dependent on temperature	E'	Energy and entropy-elastic region, start of melting
Temperature-dependent stiffness	E' , E'' , T_g , $\tan \delta$	Elastic and nonelastic response
Thermal limits on use	T_g	Start of softening or embrittlement
Frequency- and temperature-dependent damping	$\tan \delta (f)$	Response of damping elements
Blend of constituents difficult to identify by DSC	T_g	Impact-modification of Polyamid 6 through butadiene rubber

Application	Characteristic	Example
Influence of fiber reinforcement on mechanical parameters	E' , E'' , $\tan \delta$	Anisotropic stiffness
Recycling, repeated processing, aging	T_{g1} , T_{g2}	Shift in butadiene T_g from ABS to higher temperatures
State of aging (conditioning)	T_g	Water content of PA
Degree of curing, postcuring	T_g	T_g rises, $\tan \delta$ falls, modulus rises
Thermal degradation	T_g	T_g falls

Ελεύθερη Στρεπτική Ταλάντωση στο DMA



Schematic design of a torsion vibration apparatus with variable frequency [10]



TORSIONAL SDOF

$$I\ddot{\varphi} + k_{\text{torsion}}\varphi = 0$$

$$\frac{T}{\varphi} = \frac{JG}{L}$$

$$J = \frac{\pi}{2}r^4$$

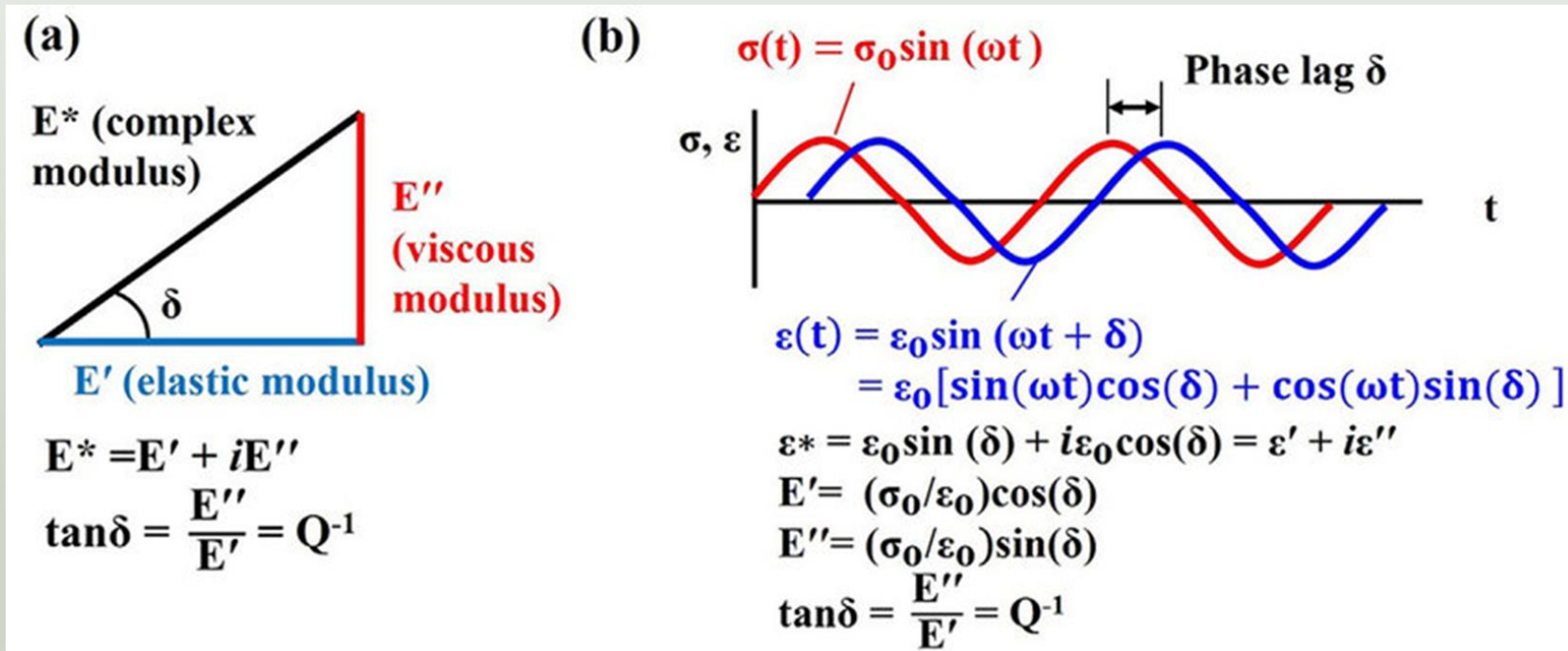
polar moment of inertia of cross-section

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

$$k_{\text{torsion}} = \frac{JG}{L}$$

disk 01.SLDPRT

9. Εισαγωγή στη Δυναμική Διέγερση και την Δυναμική Απόκριση



Δυναμική Διέγερση και Δυναμική Απόκριση

Ας υποθέσουμε ότι ένα δοκίμιο από πολυμερές ταλαντώνεται με κυκλική συχνότητα ω , και ότι η παραμόρφωσή που του επιβάλλουμε, ε , μεταβάλλεται σύμφωνα με την σχέση

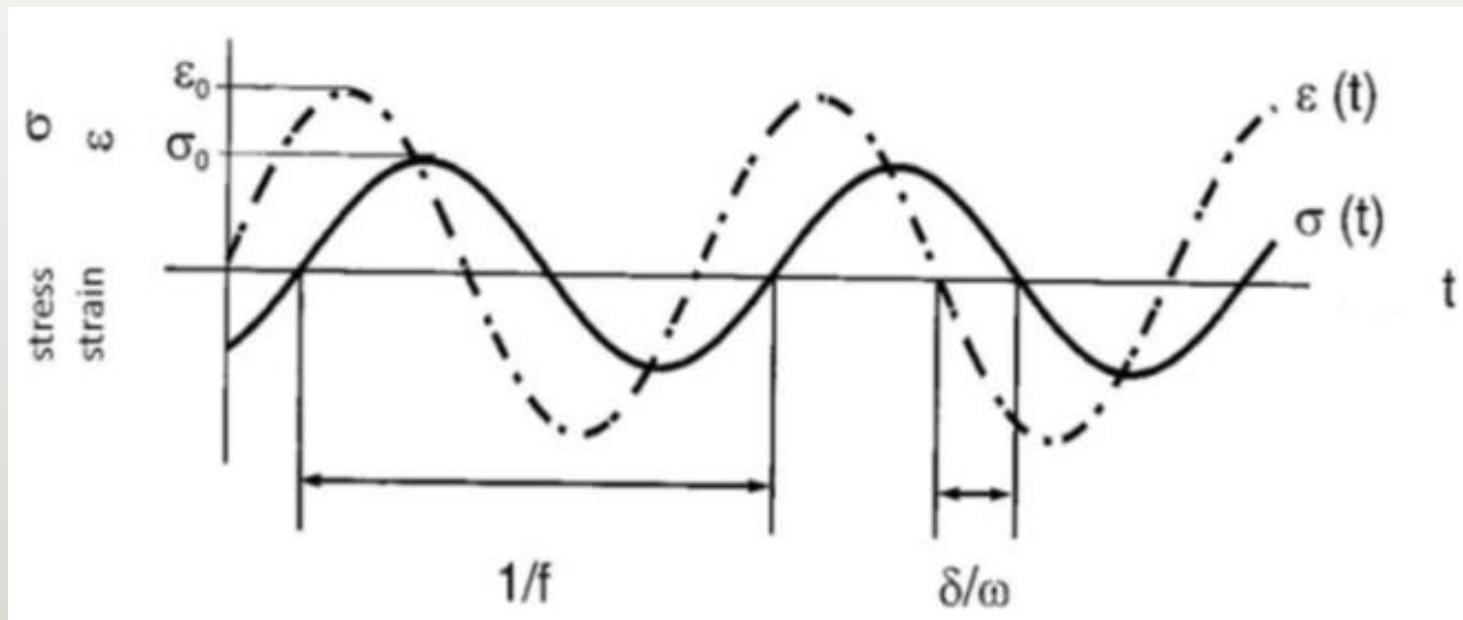
ΔΙΕΓΕΡΣΗ:
$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$$

Αν η συμπεριφορά του πολυμερούς είναι γραμμικά βισκοελαστική, τότε η απόκρισή του, δηλαδή η τάση που θα αναπτυχθεί σε αυτό, θα είναι και αυτή αρμονική συνάρτηση του χρόνου αλλά θα βρίσκεται σε διαφορά φάσης με την παραμόρφωση

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

όπου δ είναι η διαφορά φάσης μεταξύ τάσης και παραμόρφωσης.

Διαφορά Φάσης μεταξύ Τάσης και Παραμόρφωσης



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

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

Στην **απολύτως ελαστική συμπεριφορά**, $\delta = 0$

Στην **ιδανικά ιξώδη συμπεριφορά**, $\delta = \pi/2$

Δυναμική Διέγερση και Δυναμική Απόκριση

Από την τελευταία σχέση προκύπτει ότι:

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

Παρατηρούμε ότι η τάση εκφράζεται από δύο συνιστώσες:

- α) Την $(\sigma_0 \cos \delta)$ που **βρίσκεται σε φάση** με την παραμόρφωση, και
- β) Την $(\sigma_0 \sin \delta)$ που **βρίσκεται 90° εκτός φάσεως** με την παραμόρφωση.

Δυναμική Διέγερση και Δυναμική Απόκριση

Η σχέση που συνδέει την τάση με την παραμόρφωση κατά την ταλάντωση του δοκιμίου, γράφεται εξ' ορισμού ως:

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

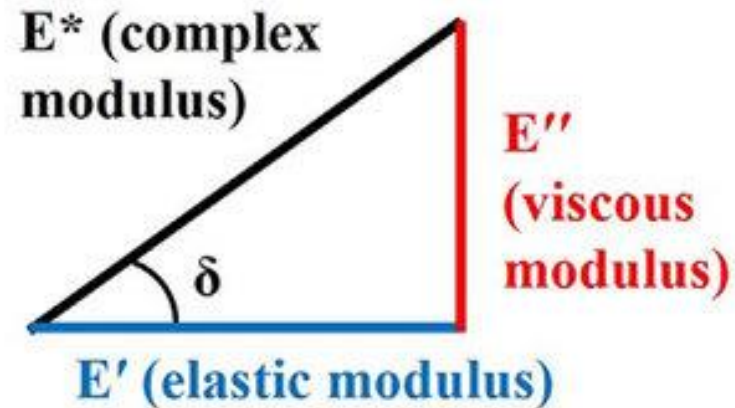
Όπου:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad \text{και} \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$$

Έτσι, η συνιστώσα της τάσης $E'\varepsilon_0$ είναι σε φάση με την παραμόρφωση, ενώ η συνιστώσα $E''\varepsilon_0$ είναι 90° εκτός φάσεως με την παραμόρφωση.

Δυναμική Διέγερση και Δυναμική Απόκριση

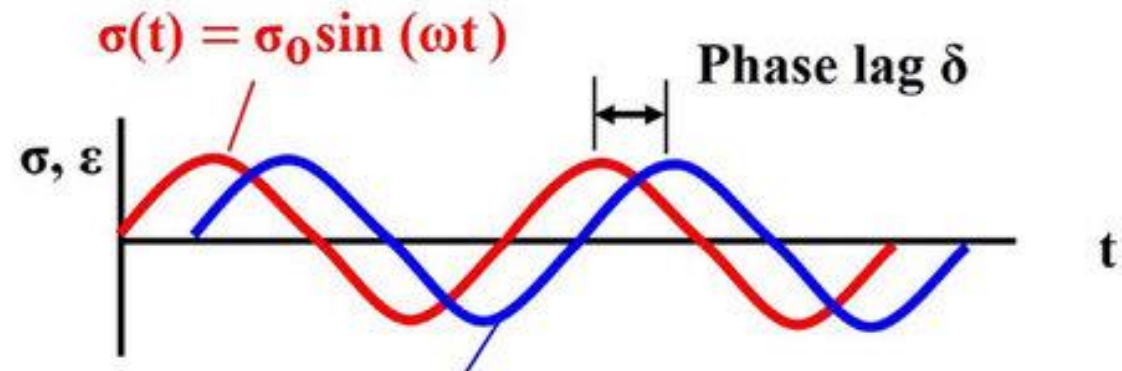
(a)



$$E^* = E' + iE''$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = Q^{-1}$$

(b)



$$\begin{aligned}\epsilon(t) &= \epsilon_0 \sin(\omega t + \delta) \\ &= \epsilon_0 [\sin(\omega t) \cos(\delta) + \cos(\omega t) \sin(\delta)]\end{aligned}$$

$$\epsilon^* = \epsilon_0 \sin(\delta) + i \epsilon_0 \cos(\delta) = \epsilon' + i \epsilon''$$

$$E' = (\sigma_0 / \epsilon_0) \cos(\delta)$$

$$E'' = (\sigma_0 / \epsilon_0) \sin(\delta)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = Q^{-1}$$

Χρήσιμες Σχέσεις για τη συνέχεια

$$e^{i\omega t} = \cos(\omega t) + i \sin(\omega t)$$

$$e^{-i\omega t} = \cos(\omega t) - i \sin(\omega t)$$

$$\cos(\omega t) = \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2}$$

$$\sin(\omega t) = \frac{e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}}{2}$$

Μιγαδικό ή Δυναμικό Μέτρο Ελαστικότητας E^*

Αν εκφράσουμε την παραμόρφωση και την τάση σε μιγαδική μορφή τότε:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \exp(i\omega t) \quad \text{και} \quad \sigma^* = \sigma_0 \exp i(\omega t + \delta)$$

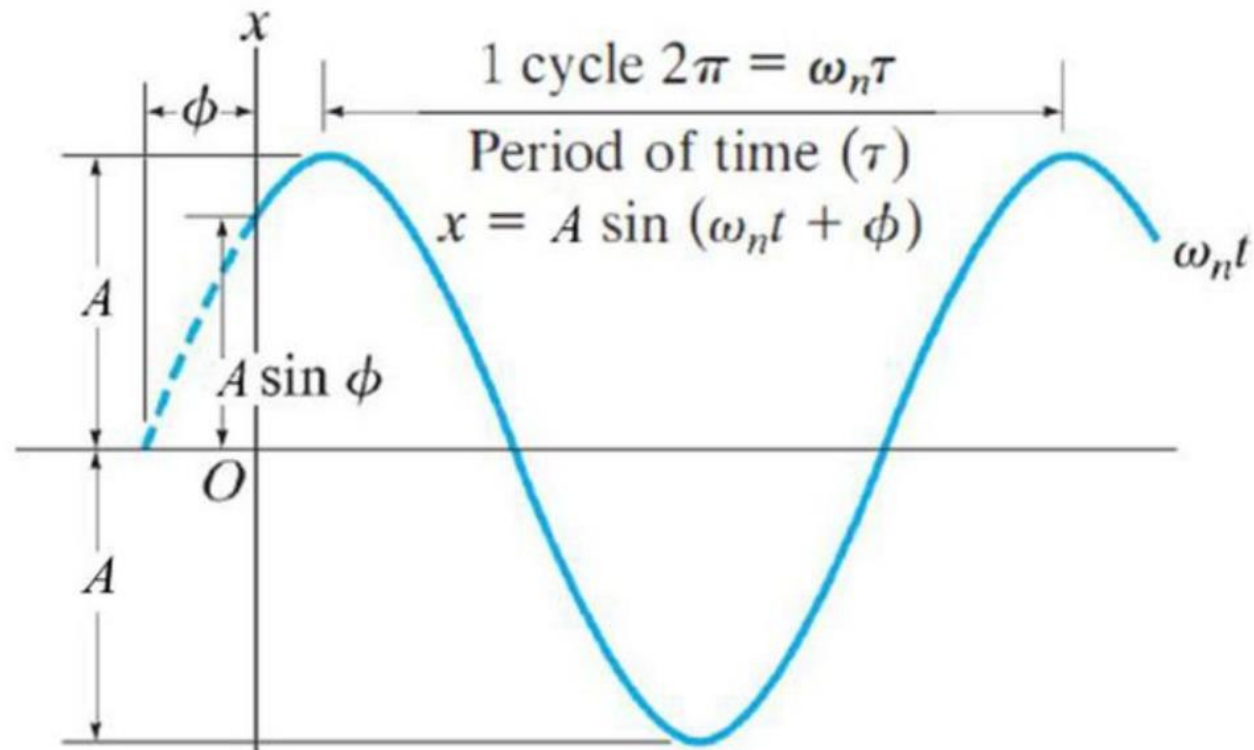
τότε το **Μιγαδικό ή Δυναμικό Μέτρο Ελαστικότητας** ορίζεται ως:

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \exp(i\delta) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE''$$

$$E^* = E' + i E''$$

όπου E' είναι η πραγματική συνιστώσα του μιγαδικού μέτρου ελαστικότητας και καλείται **Μέτρο Αποθήκευσης** (*storage modulus*) και E'' είναι η φανταστική συνιστώσα του μιγαδικού μέτρου ελαστικότητας και καλείται **Μέτρο Απωλειών** (*loss modulus*).

$$x = A \sin(\omega_n t + \phi)$$



A – amplitude of vibration; ϕ - phase angle; one cycle in time - period $t = \tau = \frac{2\pi}{\omega_n}$

Μιγαδική Αναπαράσταση της Τάσης και της Παραμόρφωσης

Αν θεωρήσουμε την μιγαδική αναπαράσταση της τάσης και της παραμόρφωσης με την μορφή περιστρεφόμενων με σταθερή γωνιακή ταχύτητα ω διανυσμάτων και ως αρχή των χρόνων επιλέξουμε την χρονική στιγμή κατά την οποία η παραμόρφωση παρουσιάζει μέγιστη τιμή, και τέλος, θεωρήσουμε ότι οι παρατηρούμενες τιμές είναι οι προβολές τους στον πραγματικό άξονα, τότε η παραμόρφωση και η τάση θα περιγράφονται από τις σχέσεις

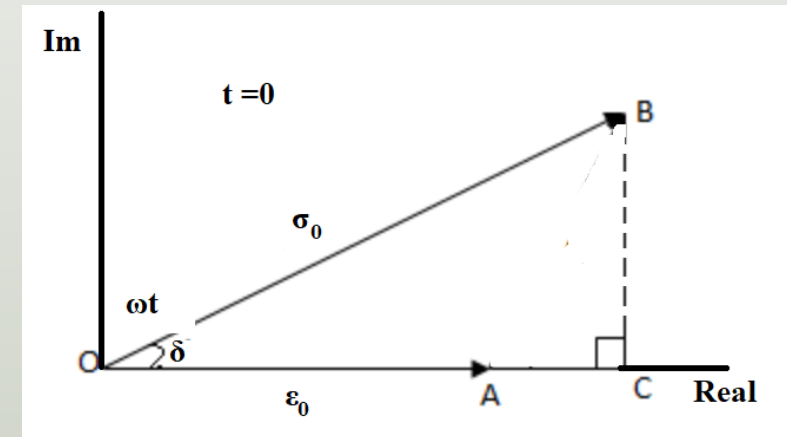
$$\epsilon = \epsilon_0 \cos \omega t$$

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

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

$$\sigma'_0 = \sigma_0 \cos \delta$$

$$\sigma''_0 = \sigma_0 \sin \delta$$



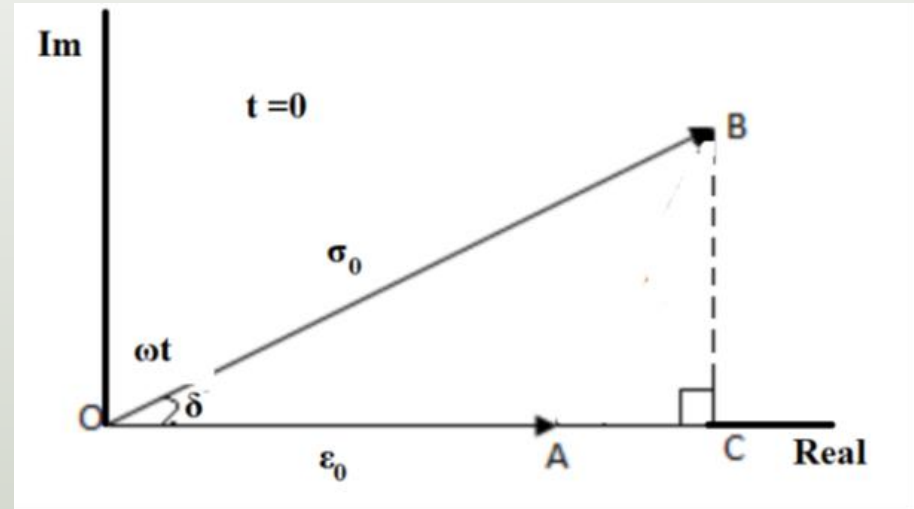
$$\sigma^* = \sigma'_0 \cos \omega t + i \sigma''_0 \sin \omega t$$

$$i = \sqrt{-1}$$

Μιγαδική Αναπαράσταση της Τάσης και της Παραμόρφωσης

Από το Σχήμα, προκύπτουν οι σχέσεις:

$$\begin{aligned}\tan \delta &= \sigma_0'' / \sigma_0' \\ |\sigma^*| &= \sigma_0 = \sqrt{(\sigma_0')^2 + (\sigma_0'')^2} \\ \sigma_0' &= \sigma_0 \cos \delta \\ \sigma_0'' &= \sigma_0 \sin \delta\end{aligned}$$



$$E' = \sigma_0' / \epsilon_0$$

“real,” or “storage,” modulus,

Μέτρο Αποθήκευσης

$$E'' = \sigma_0'' / \epsilon_0$$

“imaginary,” or “loss,” modulus,

Μέτρο Απωλειών

Φυσική Σημασία των Μέτρων Αποθήκευσης και Απωλειών

Οι όροι “**Μέτρο Αποθήκευσης**” και “**Μέτρο Απωλειών**”, μπορούν να κατανοηθούν αν θεωρήσουμε το μηχανικό έργο ανά κύκλο φόρτισης.

Η ποσότητα $\int \sigma d\varepsilon$ Εκφράζει την ενέργεια παραμόρφωσης ανά μονάδα όγκου (γιατί $\sigma = [\text{N/m}^2]$ και $\varepsilon = [\text{m/m}]$).

Αν
$$\sigma^* = \sigma'_0 \cos \omega t + i \sigma''_0 \sin \omega t \quad \text{όπου} \quad \sigma'_0 = \sigma_0 \cos \delta \quad \text{και} \quad \sigma''_0 = \sigma_0 \sin \delta$$
$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cos \omega t \quad \Rightarrow \quad \frac{d\varepsilon}{dt} = -\varepsilon_0 \omega \sin \omega t$$

Τότε η ενέργεια παραμόρφωσης ανά μονάδα όγκου στη διάρκεια ενός κύκλου θα είναι:

$$W = \int_0^{2\pi/\omega} \sigma d\varepsilon = \int_0^{2\pi/\omega} \sigma \frac{d\varepsilon}{dt} dt = \int_0^{2\pi/\omega} (\sigma'_0 \cos \omega t)(-\varepsilon_0 \omega \sin \omega t) + \int_0^{2\pi/\omega} (\sigma''_0 \sin \omega t)(-\varepsilon_0 \omega \sin \omega t) dt$$
$$W = \pi \sigma''_0 \varepsilon_0 = \pi \sigma_0 \varepsilon_0 \sin \delta$$

Φυσική Σημασία των Μέτρων Αποθήκευσης και Απωλειών

Από τα προηγούμενα παρατηρούμε ότι οι συνιστώσες της τάσης και της παραμόρφωσης που βρίσκονται σε φάση και εμφανίζονται στο πρώτο ολοκλήρωμα, δεν παράγουν έργο, αφού το ολοκλήρωμα είναι μηδέν. Αυτό σημαίνει ότι η ελαστική ενέργεια που αποθηκεύεται στο μισό της περιόδου, αποδίδεται αυτούσια στο επόμενο μισό, με αποτέλεσμα, συνολικά, σε μία περίοδο να έχουμε μηδενικό έργο.

Αντίθετα, οι συνιστώσες της τάσης και της παραμόρφωσης που βρίσκονται σε διαφορά φάσης 90° , και εμφανίζονται στο δεύτερο ολοκλήρωμα, σε έναν κύκλο, αποδίδουν συνολικά μία ενέργεια η οποία δεν είναι ανακτήσιμη και η οποία εκφράζει το ποσό της θερμότητας που παράγεται σε έναν κύκλο και αποδίδεται στο περιβάλλον.

Επομένως, $W_{dis} = \pi \sigma''_0 \varepsilon_0 = \pi \sigma_0 \varepsilon_0 \sin \delta$ και επειδή $E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$

$$W_{dis} = \pi E'' \varepsilon_0^2$$

Συνεπώς, σε κάθε κύκλο, η παραπάνω ενέργεια «χάνεται» στο περιβάλλον υπό μορφήν θερμότητας.

Φυσική Σημασία των Μέτρων Αποθήκευσης και Απωλειών

Το μέγιστο της ενέργειας που αποθηκεύεται στο υλικό και προκύπτει από τις συνιστώσες της τάσης και της παραμόρφωσης που βρίσκονται σε φάση, συμβαίνει στο ένα τέταρτο του κύκλου και είναι:

$$W_{st} = \int_0^{\pi/2\omega} (\sigma'_0 \cos \omega t) (-\varepsilon_0 \omega \sin \omega t) dt = -\frac{1}{2} \sigma'_0 \varepsilon_0 = -\frac{1}{2} \sigma_0 \varepsilon_0 \cos \delta$$
$$W_{st} = -\frac{1}{2} E' \varepsilon_0^2$$

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι σε απόλυτες τιμές, ισχύει:

$$\frac{W_{dis}}{W_{st}} = 2\pi \tan \delta$$

Όπως είδαμε παραπάνω, η μέγιστη αποθηκευμένη ενέργεια είναι ανάλογη του E' , ενώ η ενέργεια που μετατρέπεται σε θερμότητα σε κάθε κύκλο είναι ανάλογη του E'' . Για τον λόγο αυτό, το E' καλείται Μέτρο Αποθήκευσης (Storage Modulus) και το E'' , Μέτρο Απωλειών

Δυναμική ή Μιγαδική Ένδοση S^*

Αντίστροφα, μπορούμε να ορίσουμε την *μιγαδική ή δυναμική ένδοση* S^* , ως εξής:

$$S^* = \frac{\varepsilon^*}{\sigma^*} = \frac{\varepsilon_0}{\sigma_0} \exp(-i\delta) = \frac{\varepsilon_0}{\sigma_0} (\cos \delta - i \sin \delta) = S' - i S''$$

$$S^* = S' - i S''$$

$$S' = \frac{\varepsilon_0 \cos \delta}{\sigma_0} \quad \text{και} \quad S'' = \frac{\varepsilon_0 \sin \delta}{\sigma_0}$$

Εδώ θα πρέπει να παρατηρήσουμε ότι ισχύει

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{S''}{S'} = \frac{\text{συνιστώσα εκτός φάσεως}}{\text{συνιστώσα εν φάσει}}$$

Μία Σημαντική Παρατήρηση

Μία σημαντική παρατήρηση είναι ότι ο προσδιορισμός της τιμής του E^* σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και κυκλική συχνότητα σημαίνει ταυτόχρονο προσδιορισμό και της τιμής του S^* , δεδομένου ότι τα δύο αυτά μεγέθη συνδέονται μεταξύ τους μέσω της σχέσεως

$$E^* = \frac{1}{S^*}$$

ενώ, μία παρόμοια σχέση, εκτός της περιπτώσεως της γραμμικής ελαστικής συμπεριφοράς, δεν ισχύει στην στατική περίπτωση μεταξύ των $E(t)$ και $C(t)$. Δηλαδή

$$E(t) \neq \frac{1}{C(t)}$$

Δυναμικό Μέτρο Διάτμησης

Ας υποθέσουμε τώρα ότι ένα δοκίμιο από πολυμερές ταλαντώνεται με κυκλική συχνότητα ω , και ότι η διατμητική παραμόρφωση, γ , που αναπτύσσεται σε αυτό, μεταβάλλεται σύμφωνα με την σχέση:

ΔΙΕΓΕΡΣΗ:
$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$$

Αν η συμπεριφορά του πολυμερούς είναι γραμμικά βισκοελαστική, τότε η απόκρισή του, δηλαδή η τάση που θα αναπτυχθεί σε αυτό θα είναι και αυτή αρμονική συνάρτηση του χρόνου αλλά θα βρίσκεται σε διαφορά φάσης με την παραμόρφωση

ΑΠΟΚΡΙΣΗ:
$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta)$$

όπου δ είναι η διαφορά φάσης μεταξύ τάσης και παραμόρφωσης.

Δυναμική Διέγερση και Δυναμική Απόκριση

Από την τελευταία σχέση προκύπτει ότι

$$\tau = (\tau_0 \cos \delta) \sin \omega t + (\tau_0 \sin \delta) \cos \omega t$$

Παρατηρούμε ότι η τάση εκφράζεται από δύο συνιστώσες:

- α) Την $(\tau_0 \cos \delta)$ που βρίσκεται σε **φάση** με την παραμόρφωση, και
- β) Την $(\tau_0 \sin \delta)$ που βρίσκεται **90° εκτός φάσεως** με την παραμόρφωση.

Δυναμική Διέγερση και Δυναμική Απόκριση

Έτσι, η σχέση που συνδέει την τάση με την παραμόρφωση κατά την ταλάντωση του δοκιμίου, γράφεται εξ'ορισμού ως:

$$\tau = \gamma_o [G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t]$$

Όπου:

$$G' = \frac{\tau_o}{\gamma_o} \cos \delta$$

και

$$G'' = \frac{\tau_o}{\gamma_o} \sin \delta$$

Έτσι, η συνιστώσα της τάσης **$G' \gamma_o$** είναι σε φάση με την παραμόρφωση, ενώ η συνιστώσα **$G'' \gamma_o$** είναι **90°** εκτός φάσεως με την παραμόρφωση.

Μιγαδικό ή Δυναμικό Μέτρο Διάτμησης G^*

Αν εκφράσουμε την παραμόρφωση και την τάση σε μιγαδική μορφή ως:

$$\gamma^* = \gamma_o \exp(i\omega t) \quad \text{και} \quad \tau^* = \tau_o \exp i(\omega t + \delta)$$

τότε το **Μιγαδικό ή Δυναμικό Μέτρο Διάτμησης** ορίζεται ως:

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*} = \frac{\tau_o}{\gamma_o} \exp(i\delta) = \frac{\tau_o}{\gamma_o} (\cos \delta + i \sin \delta) = G' + iG''$$

$$G^* = G' + i G''$$

όπου G' είναι η πραγματική συνιστώσα του μιγαδικού μέτρου διάτμησης και καλείται **Διατμητικό Μέτρο Αποθήκευσης** και G'' είναι η φανταστική συνιστώσα του Μιγαδικού Μέτρου Διάτμησης και καλείται **Διατμητικό Μέτρο Απωλειών**.

Μιγαδική ή Δυναμική Διατμητική Ένδοση J^*

Αντίστροφα, μπορούμε να ορίσουμε την **Μιγαδική ή Δυναμική Διατμητική Ένδοση J^*** , ως εξής:

$$J^* = \frac{\gamma^*}{\tau^*} = \frac{\gamma_o}{\tau_o} \exp(-i\delta) = \frac{\tau_o}{\sigma_o} (\cos \delta - i \sin \delta) = J' - i J''$$

$$J^* = J' - i J''$$

όπου

$$J' = \frac{\gamma_o \cos \delta}{\tau_o} \quad \text{και} \quad J'' = \frac{\gamma_o \sin \delta}{\tau_o}$$

Εδώ θα πρέπει να παρατηρήσουμε ότι ισχύει

$$\tan \delta = \frac{J''}{J'} = \frac{G''}{G'} = \frac{\text{συνιστώσα εκτός φάσεως}}{\text{συνιστώσα εν φάσει}}$$

Μία Σημαντική Παρατήρηση

Στα στερεά τα οποία συμπεριφέρονται απολύτως ελαστικά σε συνθήκες περιβάλλοντος, όπως είναι τα μέταλλα και ο χαλαζίας, η τιμή του δ και επομένως του $\tan\delta$ είναι σχεδόν μηδενική. Αντίθετα, πολυμερή όταν βρίσκονται σε θερμοκρασία που πλησιάζει την T_g η τιμή του δ μπορεί να είναι της τάξεως των 30° .

Μία άλλη σημαντική παρατήρηση είναι ότι ο προσδιορισμός της τιμής του G^* σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και κυκλική συχνότητα σημαίνει ταυτόχρονο προσδιορισμό και της τιμής του J^* δεδομένου ότι τα δύο αυτά μεγέθη συνδέονται μεταξύ τους μέσω της σχέσης

$$G^* = \frac{1}{J^*}$$

ενώ, μία παρόμοια σχέση, εκτός της περιπτώσεως της γραμμικής ελαστικής συμπεριφοράς, δεν ισχύει μεταξύ των $G(t)$ και $J(t)$. Δηλαδή

$$G(t) \neq \frac{1}{J(t)}$$