

TORZIJSKA RELAKSACIJA POLIAMIDOV

TORSIONAL RELAXATION OF POLYAMIDS

Klemen Možina¹, Vili Bukošek¹, Igor Emri²

¹Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, Snežniška 5, 1000 Ljubljana, Slovenija

²Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo, Center za eksperimentalno mehaniko, Cesta na Brdo 49, 1000 Ljubljana, Slovenija
klemen@ntftex.uni-lj.si

Prejem rokopisa - received: 2001-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 2002-06-20

Relaksacija napetosti je pomemben pokazatelj mehanske stabilnosti polimernih materialov. Osnovni namen preiskave je bil ugotoviti, ali se vzorci PA 6 po vrednosti torzijskih modulov približajo PA 66, kar je praktično zanimivo, saj so vhodne surovine za proizvodnjo PA 6 cenejše od PA 66. Preskušali smo alifatske poliamide: PA 66, PA 6 in tri kemično modificirane vzorce PA 6 (A, B, C). Primerjava je bila izvršena na osnovi temperaturno - časovnih meritev modula torzijske relaksacije $G(t)$ v območju od 20 do 100 °C in izračunana navidezna aktivacijska energija torzijske relaksacije ΔH za omenjene vzorce z upoštevanjem Williams - Landel - Ferryjeve (WLF) enačbe.

Rezultati modulov torzijske relaksacije kažejo, da se v merjenem temperaturnem območju pri kemično modificiranih vzorcih PA 6 praviloma povečajo torzijski moduli $G(t)$, pri čemer najbolj pri vzorcu B.

Ključne besede: polimeri, PA 6, PA 66, torzija, relaksacija, modul, navidezna aktivacijska energija

Stress relaxation is an important indicator of the mechanical stability of polymeric materials. The experimental work includes experiments on PA 6, PA 66 and on three chemically modified PA 6 specimens (A, B, C). The primary goal was to determine whether the chemically modified PA 6 specimens approach the torsionally more stable PA 66, because the raw materials for producing PA 6 are cheaper than the raw materials for PA 66. The analysis was made on the basis of temperature-time measurements on the modulus of relaxation $G(t)$ in the temperature range between 20 and 100 °C. The apparent activation energy ΔH in torsional relaxation was then calculated using the Williams-Landel-Ferry equation (WLF).

The results show an increase in the shear relaxation modulus, $G(t)$, of chemically modified specimens PA 6 in the measured temperature range, where the specimen B has the highest increase in the shear relaxation modulus.

Keywords: polymers, PA 6, PA 66, torsion, relaxation, modulus, apparent activation energy

1 UVOD

Polimeri se zaradi dobre obdelovalnosti, kemijske odpornosti, visoke žilavosti in dobrih mehanskih lastnosti uporabljajo na različnih področjih, npr.: v tekstilni industriji, strojništvu, gradbeništvu in v visoko zahtevnih tehnologijah (npr. v astronautiki, medicini, letalstvu, pomorstvu, avtomobilizmu itd.).

Pojav relaksacije napetosti je pomemben pokazatelj mehanske stabilnosti polimernih materialov. Relaksacija je odvisna od kemične sestave polimera (molekulske mase, njene porazdelitve, količine somonomerov) kakor tudi od strukture na molekulski (konfiguracije, stereoregularnosti, premreženja, rotacijskih izomerov) in nadmolekulski ravni (morfološke strukture, kristalnosti, orientiranosti molekul). Hitrost relaksacije napetosti se časovno zmanjšuje vse do navideznega ravnotežja.

Preiskovali smo torzijske relaksacije alifatskih poliamidov PA 6 in PA 66 ter treh kemično spremenjenih vzorcev PA 6 z oznakami A, B in C (vsi preiskovani polimerni vzorci so izdelek nemškega podjetja BASF).

Ker so polimerni preskušanci (vzorci A, B in C) v razvoju, je bil osnovni namen raziskave ugotoviti nekatere značilnosti, tj. torzijski modul relaksacije ter navidezno aktivacijsko energijo pojava torzijske relaksacije napetosti pri PA 6 in PA 66, in na osnovi meritev ugotoviti, ali se kateri od vzorcev PA 6 (A, B in

C) po temperaturno - časovnem preskusu torzijske relaksacije v merjenem temperaturnem območju (med 20 in 100 °C) približa vrednosti torzijskega modula PA 66.

Pri merjenju torzijske relaksacije v merjenem temperaturnem območju se pokaže, da kemično spremenjen vzorec B, doseže višje vrednosti torzijskih modulov od drugih PA 6.

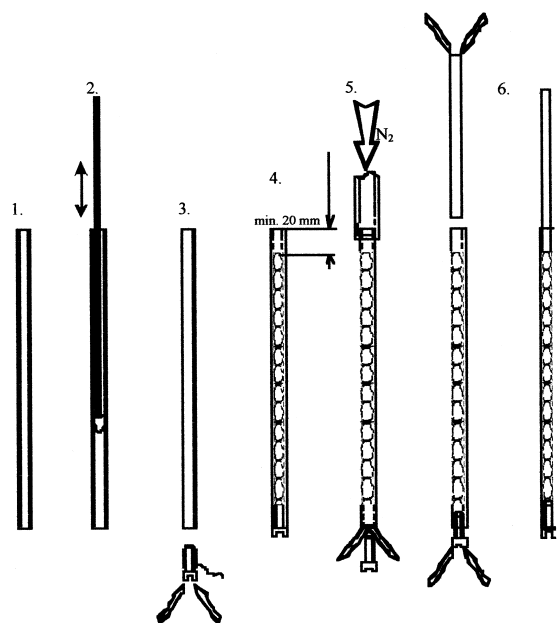
2 EKSPERIMENTALNO DELO

Eksperimentalno delo, ki vključuje izdelovanje preskušancev ter meritve torzijske relaksacije, je bilo pripravljeno in izvedeno v Centru za eksperimentalno mehaniko (CEM) Fakultete za strojništvo Univerze v Ljubljani.

2.1 Izdelava in priprava polimernih preskušancev

Preskušanci iz PA 66, PA 6 in modificiranih materialov PA 6, ki smo jih imenovali A, B in C, so bili pripravljene s stiskanjem taline z majhnimi tlaki. Postopek je shematsko prikazan na **sliki 1**, kjer so posamezni koraki:

- stekleno cevko namažemo z loščilom, ki preprečuje, da bi se talina zlepila s cevko
- čiščenje steklene cevke
- zapiranje spodnjega dela cevke z vijakom



Slika 1: Priprava vzorca
Figure 1: Specimen preparation

- polnjenje cevke s polimernimi sekanci
- preprihanje z dušikom, da med taljenjem ne pride do oksidacije polimerne mase in porumenitve
- stiskanje taline skozi zgornjo odprtino.

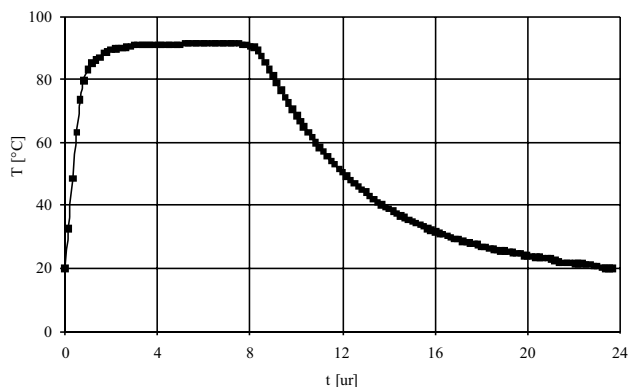
Tako pripravljene steklene cevke smo postavili v grelec, ki ima za vsak PA točno predpisano temperaturo.

Ko so se polimerni sekanci stalili, smo talino potiskali s fino brušeno kovinsko palico proti spodnjemu zaprtemu delu cevke, dokler v polimerni masi ni bilo več nobenega mehurčka.

Po ohladitvi steklene cevke na sobno temperaturo, smo ločili polimerni vzorec od te cevke.

Tako pripravljen polimerni preskušaneec mora imeti enakomerno debelino, ki jo dosežemo z natančno izdelano stekleno cevko. Poleg tega mora biti brez mehurčkov, saj le-ti oslabijo polimerni preskušaneec.

Zadnja stopnja priprave polimernih preskušancev pred merjenjem je lepljenje le-teh z epoksidnim lepilom



Slika 2: Toplotno popuščanje polimernih preskušancev
Figure 2: Annealing of polymer specimens

na standardna pritrdila za vzorce (**slika 3**), ki se uporabljajo v torzijskem relaksometru ¹.

Tako pripravljen vzorec nato vpneemo v torzijski relaksometer ter ga toplotno popuščamo 6 ur pri temperaturi 95 °C, s čimer odstranimo termomehansko "zgodovino" vzorca ter ga nato 16 ur ohlajamo do sobne temperature (**slika 2**), s čimer zagotovimo, da je vzorec v termo - mehanskem ravnovesnem stanju.

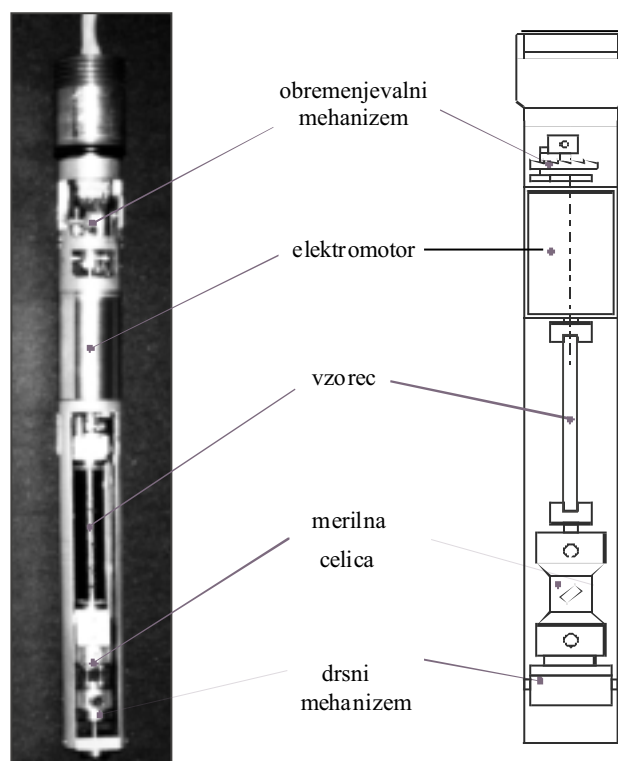
2.2 Naprava za merjenje relaksacije torzijsko obremenjenih preskušancev

Relaksometer je sestavni del naprave za merjenje torzijske relaksacije materialov pod vplivom hidrostatičnega tlaka in temperature. Namenjen je za meritve torzijske relaksacije časovno odvisnih materialov ².

Celotna naprava je sestavljena iz termostatske kopeli s tlačno posodo, krmiljenega termostata, mostičnega ojačevalnika, naprave za pripravljanje tlaka in sistema za zbiranje podatkov.

Vzorec obremenimo s hitrim zasukom zgornjega dela za kot ϕ_0 , ki je približno 3° (naprava omogoča pet kotov obremenjevanja med 3° in 15°). Merilna celica na dnu naprave nato zaznava pojemanje torzijskega momenta. Torzijski modul relaksacije je definiran kot razmerje med časovnim potekom izmerjenega momenta ter specifično torzijsko deformacijo ϕ_0 in je:

$$G_{(t)} = \frac{32M(t)}{\pi D^4 \phi_0} \quad (\text{Nmm}^{-2}) \quad (1)$$



Slika 3: Shematski prikaz relaksometra
Figure 3: Schematics of relaxometer

kjer je: $M(t)$ - časovni potek izmerjenega momenta (Nmm), D - premer vzorca (mm), φ_0 - kot zasuka vzorca na enoto dolžine (rad m^{-1}).

Premer polimernega preskušanca mora biti na stotinko milimetra natančno izmerjen, saj že zelo majhen odmik povzroči precejšnjo napako meritev. Če je premer polimernega preskušanca npr. $d = 5$ mm in je določen z odstopkom $\pm 0,01$ mm, je napaka določitve modula 1,1 %.

Meritve torzijske relaksacije smo opravili pri 20, 30, 40, 50, 65, 80 in 95 °C. Pri posamezni temperaturi (npr. 20 °C) smo 30 minut izvajali meritev relaksacije materiala, nato smo vzorec vrnili v začetno lego ter temperaturo zvišali (npr. na 30 °C). Čas popuščanja materiala po relaksacijski meritvi in temperiranja na naslednji višji temperaturi je bil približno 7,5 ure.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

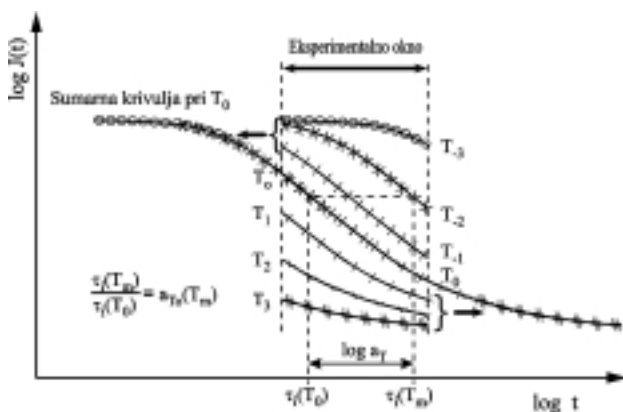
3.1 Sestavljena krivulja

Rezultati meritev torzijske relaksacije preiskovanih poliamidov so prikazani v obliki sestavljenih krivulj. Sestavljeno krivuljo generiramo z uporabo časovno - temperaturnega superpozicijskega principa. Izberemo referenčno temperaturo (slika 4) T_0 , ki je v našem primeru 50 °C, in to krivuljo fiksiramo. Druge krivulje (tri krivulje pod T_0 : 20, 30 in 40 °C, ter tri krivulje nad T_0 : 65, 80 in 95 °C) premaknemo tako, da se konci krivulj prekrijejo. Premike krivulj nam opisujejo premaknitveni faktorji a_T , ki so materialu svojstveni in odvisni od temperature.

Na podlagi eksperimentalno določenih temperaturnih premaknitvenih faktorjev lahko določimo koeficiente WLF (Williams - Landel - Ferry) - enačbe:

$$\log a_T = \frac{-c_1(T - T_0)}{c_2 + (T - T_0)} \quad (2)$$

kjer so: T - temperatura (°C), T_0 - referenčna temperatura (v našem primeru 50 °C), c_1 in c_2 - konstanti materiala, določeni za vsak vzorec posebej.



Slika 4: Tvorjenje sestavljene krivulje s premaknitvenim faktorjem a_T
Figure 4: Forming master curve with shift factor a_T

WLF - enačba (2) temelji na izpeljavi polempiričnega izraza za viskoznost tekočin. Doolittle je predvideval, da je sprememba viskoznosti kapljevine odvisna od porazdelitve praznin v kapljevini, ki so velikostnega reda molekul. V primeru WLF - enačbe je osnovna prosta enota monomer v polimerni molekuli. Skupek praznin je "prosti" volumen tekočine, ki najbolj neposredno vpliva na gibljivost molekul. Takšen miselni koncept privzema WLF - enačba, ki opisuje časovno odvisnost polimerov.

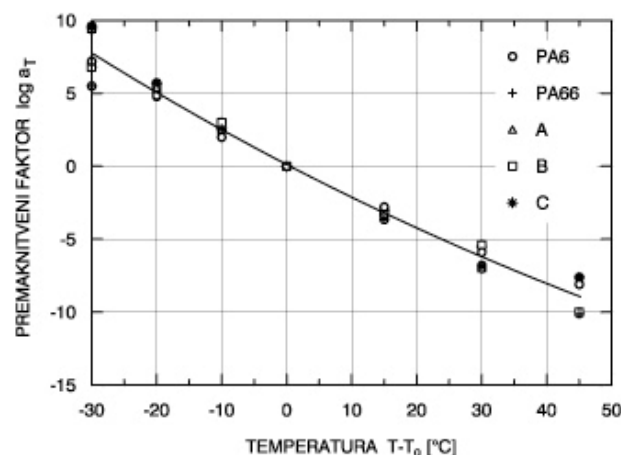
Z WLF - enačbo lahko napovemo premik relaksacijskega modula v skali $\log t$ pri neki temperaturi. Ker je eksperimentalno okno navzgor in navzdol časovno omejeno, lahko s tem in z uporabo časovno-temperaturnega superpozicijskega principa napovemo vedenje materiala pri zelo kratkih ter zelo dolgih časih, ki eksperimentalno niso dosegljivi ³.

Popolen viskoelastičen odziv polimera pri določenih eksperimentalnih razmerah lahko dobimo s poznanjem dveh od naslednjih treh funkcij: sestavljene krivulje pri različnih temperaturah, odvisnosti modula pri različnih časih in premaknitvenega faktorja, relativno na referenčno temperaturo.

Premaknitveni faktor je temperaturno odvisen in je za alifatske poliamide različne kemične sestave prikazan na sliki 5 s točkami, odvisno od razlike temperatur pri eksperimentu in referenčne temperature. Krivulja ponazarja WLF - enačbo za izbrano referenčno temperaturo $T_0 = 50$ °C. Razvidno je, da je premaknitveni faktor bolj ali manj enak za PA različne kemične sestave in zelo dobro ustreza WLF - enačbi v območju temperatur $T = T_0 \pm 30$ °C.

3.2 Rezultati meritev torzijske relaksacije

Zaradi preglednejše primerjave so rezultati meritev modula torzijske relaksacije $G(t)$ [MPa], prikazani na sliki 6, podani v obliki sestavljenih krivulj torzijskega



Slika 5: Temperaturna odvisnost a_T , uporabljenega za konstrukcijo krivulj na sliki 6

Figure 5: Temperature dependence of the shift factor used in plotting

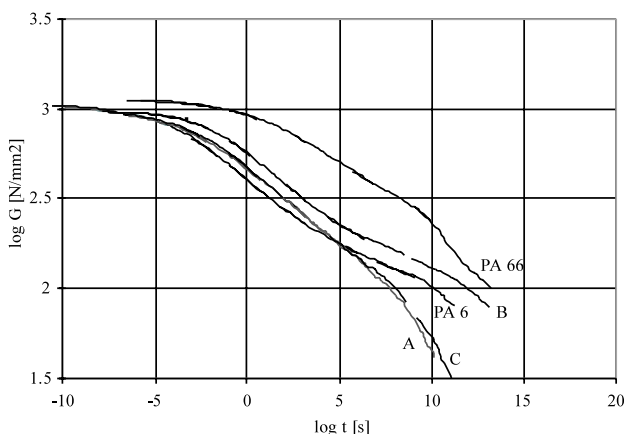
modula relaksacije vseh petih preskušancev (PA 6, PA 66 ter vzorci A, B in C).

Materialni konstanti c_1 in c_2 imata za preskušane vzorce naslednje vrednosti:

Material	c_1	c_2
PA 6	-42,56	196,70
PA 66	-49,64	189,00
A	-45,83	193,33
B	-43,10	172,60
C	-33,00	150,00

Vrstni red sestavljenih krivulj po velikosti torzijskega modula relaksacije je naslednji: PA 66, vzorec B, vzorec C, vzorec A in PA 6. Iz vrednosti sestavljenih relaksacijskih krivulj ugotovljamo, da so vzorci B, A, C po mehanskih lastnostih torzijskega modula relaksacije višji od PA 6. To potrjuje, da je mogoče sintetizirati tak material PA 6, ki glede modula torzijske relaksacije prekaša standardni PA 6.

Rahla upočasnitev modula torzijske relaksacije pri PA 6 in vzorcu B okoli vrednosti 160 MPa, je mogoče povezati z zazankanjem (zapletanjem) molekul. Daljša ko je molekula, več časa potrebuje za odpravo pojava "zapletanja". PA - vzorci se vedejo podobno kot viskozne tekočine le pri dolgotrajnih učinkovanjih torzije, tj. v območju drugega hitrega znižanja relaksacijskega modula. Pri PA 66 in pri vzorcih A in C upočasnitev modula ni jasno izražena. Modul torzijske relaksacije se znižuje in doseže drugo hitro znižanje brez pojava vmesnega počasnega znižanja modula, kar lahko pomeni nižjo molekulsko maso ali manjše možnosti zapletanja molekul. Pomemben dejavnik, ki določa hitrost relaksacije torzijske napetosti v amorfnih predelih polimera, je prosti volumen. Molekulska gibljivost ni mogoča brez prostega volumna, tj. večji ko je, več je možnih oblik toplotne gibljivosti in večja je relaksacija oziroma manjši je modul. Tako imajo vzorci PA 6, A in C hitrejšo relaksacijo torzijske napetosti in manjše module kakor vzorca B in PA 66.



Slika 6: Sestavljene krivulje modula torzijske relaksacije vzorcev PA 6, PA 66, A, B in C.
Figure 6: Torsional relaxation modulus master curve for PA 6, PA 66, A, B and C.

Temperatura je tudi pomemben dejavnik torzijske relaksacije, in PA 66 z najvišjo toplotno stabilnostjo ima tudi najvišje torzijske module. Moduli vseh vzorcev se menjajo s časom relaksacije za nekaj dekad. Največje spremembe modula se kažejo s časom in temperaturo v območju steklastega prehoda.

V območju zelo kratkih časov (leva stran **slike 6**) molekule nimajo dovolj časa, da bi se dejansko premeščale, zato se na torzijsko napetost odzovejo v največji meri le s spremembo medmolekulskih razdalj. Take spremembe zahtevajo precej energije, in rezultat je visok torzijski modul. Pri daljših časih (desna stran **slike 6**) je premeščanje molekulskih segmentov mogoče in zelo pogosto. Molekulski segmenti s premeščanjem sproščajo lokalne deformacije, ki jih povzročajo torzijska napetost, in prehajajo v energijsko nižje konformacijsko stanje, kar se kaže v zmanjševanju modula.

3.3 Izračun navidezne aktivacijske energije torzijske relaksacije

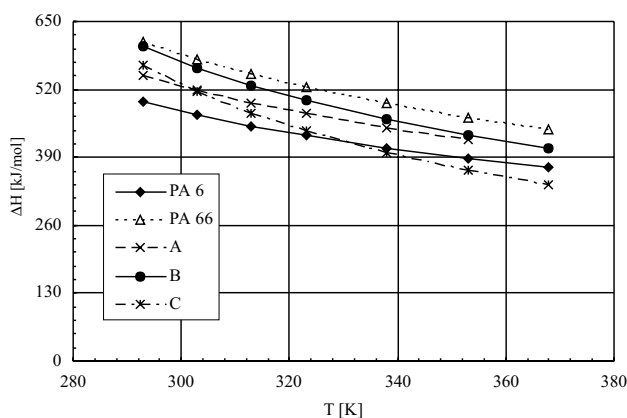
Aktivacijske energije ΔH časovno odvisnih pojavov, kot je torzijska relaksacija, ki potekajo v polimerih, izračunamo iz enačbe (3) ⁴:

$$\Delta H = R \frac{d(\log a_T)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{2,303 R c_1 c_2 T^2}{(c_2 + T - T_0)^2} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] \quad (3)$$

kjer so: T - temperatura (K), T_0 - referenčna temperatura (50 °C), c_1 in c_2 - konstanti materiala, R - plinska konstanta (8,3143 JK⁻¹mol⁻¹).

Vrednosti c_1 in c_2 so izračunane iz WLF - enačbe (enačba 2). V ta namen iz odvisnosti $(T - T_0)/\log a_T = f(T - T_0)$ ugotovimo odsek na ordinati in naklon premice, iz katerih izračunamo $c_1 = -1/\text{naklon}$ in $c_2 = \text{odsek/naklon}$.

ΔH je močno odvisna od prostega volumna polimera in nekoliko od temperature, ni pa odvisna od kemične strukture, razen tiste, ki se izraža pri steklastem prehodu.



Slika 7: Navidezne aktivacijske energije torzijske relaksacije v odvisnosti od temperature

Figure 7: Apparent activation energy of torsional relaxation versus temperature

3.4 Rezultati navideznih aktivacijskih energij torzijske relaksacije

Skupni diagram navideznih aktivacijskih energij torzijske relaksacije za preskušane vzorce PA je prikazan na **sliki 7**.

Krivulje navideznih aktivacijskih energij pojava torzijske relaksacije se dobro ujemajo s temperaturno - časovno odvisnostjo torzijskih modulov. Pri referenčni temperaturi je vrednost torzijskih modulov za preskušane vzorce v naslednjem zaporedju od najvišjega k najnižjemu: PA 66, B, A, C, PA 6 (**slika 6**). Enako je tudi zaporedje navideznih aktivacijskih energij torzijske relaksacije (**slika 7**). Pojav je mogoče pojasniti v kontekstu molekulske razlage temperaturno - časovnega vedenja polimerov, tj. pri konstantni temperaturi in funkciji časa. Pri višjih vrednostih torzijskega modula ali krajših časih so premaknitve molekulskih segmentov majhne in odvisne pretežno le od spremembe medmolekulskih razdalj, ki so visokoenergijski pojavi. Za aktiviranje relaksacije torzijske napetosti je zato potrebna tudi višja aktivacijska energija. Taka zakonitost velja za vse vzorce, zato so navidezne aktivacijske energije za vzorce z visokim torzijskim modulom višje, za tiste z nizkim modulom pa nižje. Pri daljših časih in manjših vrednostih torzijskega modula je premeščanje segmentov v energijsko nižje konformacijsko stanje znatno in energijsko manj zahtevno. Zato so tudi za aktiviranje relaksacijskega pojava potrebne manjše aktivacijske energije (**slika 7**).

Ker se s povišanjem temperature, tj. segrevanjem, povečuje tudi segmentna gibljivost molekul polimera, dobimo različen naklon krivulj navideznih aktivacijskih energij (ΔH) torzijske relaksacije, ki so pri višji temperaturi manjše. Čim višja je temperatura, tem lažja je segmentna gibljivost molekul in posledično so višje vrednosti torzijske relaksacije, s tem pa tudi nižje aktivacijske energije. Navidezna aktivacijska energija pomeni tisto energijo, ki jo polimerni preskušanec porabi za začetek torzijske relaksacije med merjenjem pri določeni temperaturi.

4 SKLEPI

Osnovni namen raziskave je bil ugotoviti torzijske module relaksacije $G(t)$ za PA 6 in PA 66 ter ugotoviti,

kateri od kemično modificiranih vzorcev PA 6 (A, B in C) se po temperaturno - časovno odvisnih preskusih torzijske relaksacije najbolj približa PA 66 v merjenem temperaturnem območju (med 20 in 100 °C).

Rezultati raziskave torzijske relaksacije alifatskih poliamidov omogočajo naslednja sklepa:

Meritve torzijskega modula relaksacije kažejo, da se v merjenem temperaturnem območju pri kemično modificiranih vzorcih PA 6 praviloma povečajo torzijski moduli $G(t)$, pri čemer najbolj pri vzorcu B. Približevanje vzorcev A, B in C lastnostim standardnega PA 66 je tudi namen kemičnih sprememb PA 6, zaradi cenejše proizvodnje PA 6 od PA 66.

Pri vzorcih A in C se po daljših časih (28 urah) zelo hitro zniža torzijski modul, kar ni primer pri PA 66, vzorcu B in PA 6.

Zahvala

Avtorji se zahvaljujemo sodelavcem Centra za eksperimentalno mehaniko Tedu Prodanu, Robertu Cvelbarju in Anatoliju Nikonovu, za posredovanje podatkov in pomoč pri delu ter obdelavi podatkov.

5 LITERATURA

- ¹ Možina, K., Torsional Creep and Relaxation of PA 6 and PA 66: Bachelor's degree. Ljubljana: University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of Textiles, 2001, 46 - 128
- ² Prodan, T., Shear dilato - relaxometer: Users manual. Ljubljana: Center for Experimental Mechanics, Department of Faculty of Mechanical Engineering, 1st Edition, October 2000, 14 - 19, (internal material, CEM-SK-404)
- ³ Kralj, A., Apparatus for Studying the influence of pressure and temperature on a time - dependent materials: Master's degree. Ljubljana: University of Ljubljana, Faculty of Mechanical Engineering, 1999, 10 - 18, 65 - 66 and 75
- ⁴ Arridge, R. G. C., *Mechanics of Polymers*, Clarendon Press, Oxford University Press, 1975, 90 - 93