

Klemen Možina, univ. dipl. inž.

doc. dr. Vili Bukošek, univ. dipl. inž.

red. prof. Igor Emri, univ. dipl. inž.*

Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo,

Snežniška 5, SI-1000 Ljubljana; klemen@ntftex.uni-lj.si; vili.bukosek@ntftex.uni-lj.si

*Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo, Center za eksperimentalno mehaniko, Ljubljana; Cesta na Brdo 49, SI-1000 Ljubljana; igor.emri@ki.si

Lezenje in relaksacija PA 6 in PA 66

Dinamično mehanska pojava lezenje in relaksacija sta pomembna pokazatelja mehanske stabilnosti polimernih materialov. Eksperimentalno delo je obsegalo poskuse s PA 66, PA 6 in tremi kemično spremenjenimi PA 6 (A, B, C) podjetja BASF. Osnovni namen je bil ugotoviti, ali se kemično spremenjeni vzorci PA 6 glede torzijske stabilnosti približajo PA 66, saj so vhodne surovine za proizvodnjo PA 6 cenejše od PA 66. Primerjane so dinamično mehanske lastnosti vzorcev; kompleksni modul torzijske relaksacije $G^(t)$ ter kompleksna torzijska voljnost lezenja $J^*(t)$ v območju med 20 °C in 100 °C ter izračunane navidezne aktivacijske energije ΔH torzijskega lezenja ter relaksacije iz William-Landel-Ferry enačbe.*

Rezultati kažejo, da se v merjenem temperaturnem območju v dinamično mehanskih lastnostih kemično spremenjen PA 6 približa PA 66. Temu najbolj ustreza vzorec B in sicer v modulu torzijske relaksacije $G^(t)$. Torzijska voljnost lezenja $J^*(t)$ kemično spremenjenih PA 6 ni tako dobra, saj so podvrženi torzijskemu lezenju celo bolj od standardnega PA 6.*

Ključne besede: PA 6, PA 66, torzija, lezenje, relaksacija, voljnost, modul, navidezna aktivacijska energija, dinamično mehanski pojavi, mehanska stabilnost polimerov

Creep and Relaxation of PA 6 and PA 66

Mechanical creep and relaxation phenomena are important indicators of the mechanical stability of polymeric materials. The experimental work included experiments on PA 6, PA 66 and on three chemically modified PA 6 (A, B, C) of the company BASF. The primary goal was to determine whether the chemically modified PA 6 specimens approached the torsionally more stable PA 66, in view of the fact that raw materials for PA 6 are cheaper than raw materials for PA 66. The analysis was made on the basis of dynamic mechanical measurements; the complex modulus of relaxation $G^(t)$ and the complex modulus of creep $J^*(t)$ in the temperature range between 20 °C and 100 °C. A comparison of the apparent energies ΔH in torsional creep and relaxation calculated from the William-Landel-Ferry equation is included.*

The results show that the chemically modified PA 6 approaches the dynamic mechanical properties of PA 66 in the measured temperature range. The specimen B is the closest as regards the shear relaxation modulus $G^(t)$. However, in regard to torsional creep $J^*(t)$, the chemical modification was not successful, because the specimens A, B, and C are subjected to torsional creep even more than the unmodified PA 6.*

Keywords: PA 6, PA 66, torsion, creep, relaxation, compliance, modulus, apparent activation energy, dynamic mechanical phenomena, mechanical stability of polymers

UDK 677.494.675.017.45

1.0 UVOD

Polimeri se zaradi dobre obdelovalnosti, kemijske odpornosti, visoke žilavosti in dobrih mehanskih lastnosti uporabljajo na različnih področjih: v tekstilni

industriji, strojništvu, gradbeništvu in v visoko zahtevnih tehnologijah (npr. astronautiki, medicini, letalstvu, pomorstvu, avtomobilizmu itd.).

Dinamično mehanska pojava lezenje in relaksacija sta pomembna pokazatelja mehanske stabilnosti poli-

mernih materialov. Odvisna sta od kemične sestave polimera (srednje molekulske mase, njene porazdelitve, količine somonomerov), kakor tudi od strukture na molekulski ravni (konfiguracije, stereoregularnosti, premreženja, rotacijskih izomerov) in nadmolekulski ravni (morfološke strukture, kristalnosti, orientiranosti molekul). Hitrost torzijskega lezenja in relaksacije se časovno zmanjšuje do navideznega ravnotežja.

V članku sta predstavljena dinamično mehanska pojava torzijskega lezenja in torzijske relaksacije PA 6 in PA 66 ter treh kemično spremenjenih PA 6.

Glede na to da so kemično spremenjeni preskušanci v razvoju, je bil osnovni namen ugotoviti substančne konstante, tj. torzijski modul lezenja in relaksacije, ter izračunati navidezne aktivacijske energije torzijskega lezenja in relaksacije PA 6 in PA 66 in na osnovi meritev napovedati, kateri od kemično spremenjenih PA 6 vzorcev se po časovno odvisnih testih lezenja in relaksacije, znotraj merjenega temperaturnega območja med 20 °C in 100 °C, najbolj približa ali celo preseže vrednosti PA 66.

2.0 EKSPERIMENTALNI DEL

2.1 Opis polimernih preskušancev

Preskušeni so bili poliamidni vzorci in sicer dva standardna, PA 6 in PA 66, ter trije kemično spremenjeni PA 6 preskušanci, z oznakami A, B in C in temperaturo tališča med 221,4 °C in 224,9 °C za PA 6 ter 264,5 °C za PA 66. Natančnejši podatki o kemično spremenjeni strukturi niso bili dostopni, ker vzorci predstavljajo razvojni material BASF-a. Za preskušanje torzijskega lezenja in relaksacije smo uporabljali vzorce dimenzij med 54 mm in 58 mm ter premera 3 mm.

2.2 Izdelava in priprava polimernih preskušancev

Polimerni preskušanci so bili pripravljani v Centru za eksperimentalno mehaniko (CEM), Oddelek strojne fakultete, Univerze v Ljubljani.

Postopek izdelave polimernih preskušancev je bil sledeč:

- najprej se napolni steklena cevka, prereza npr. 3 mm, s PA 6 oz. PA 66 sekanci, ter na spodnjem koncu zapre z vijakom, s čimer se prepreči izstop taline na spodnji strani,
- napolnjene cevke preprihajo z dušikom, zato da med taljenjem vzorcev ne pride do oksidacije in porumenitve polimera,
- tako pripravljene steklene cevke postavimo v grelec, ki ga naravnamo na temperaturo taljenja polimera, ki je v izdelavi; za PA 6 med 215 °C in 219 °C ter za PA 66 na 264 °C,
- ko se polimerni sekanci stalijo, se prične ročno stiskati talino skozi zgornjo odprtino steklene cevke

s fino brušeno kovinsko palico proti spodnjemu zaprtemu delu cevke, vse dokler v polimerni masi niso bili vidni mehurčki,

- po ohlaiditvi steklene cevke na sobno temperaturo je potrebno ločiti polimerni vzorec od steklene cevke navadno tako, da jo razbijemo in preskušaneč očistimo drobcev stekla.

Tako pripravljen polimerni preskušaneč mora imeti enakomerno debelino in biti brez vidnih mehurčkov po celotni dolžini. Prisotnost mehurčkov oslabi polimerni preskušaneč in predstavlja šibko točko, v kateri lahko pride do prekomernega in nenadzorovanega bodisi torzijskega lezenja bodisi torzijske relaksacije. Dolžina polimernega preskušanca mora biti izmerjena na stotinko natančno, saj že zelo majhno odstopanje povzroči precejšnjo napako meritev. Enakomernost premera polimernega preskušanca se doseže z natančno izdelano stekleno cevko, ki jih izdelujejo na Inštitutu Jožef Štefan v Ljubljani. Če je premer polimernega preskušanca npr., $d = 5$ mm in je določen z odstopkom ± 0.01 mm, je celotna napaka že 1,1 %. Pri odstopku $\pm 0,1$ mm pa je celotna napaka že kar 8,3 % [1]. Tako izdelan polimerni vzorec nato v komori toplotno popuščamo 6 ur pri temperaturi 105 °C, s čimer odstranimo notranje napetosti ter ga nato v komori ohlajamo na sobno temperaturo, približno 24 ur.

Zadnja stopnja priprave polimernih preskušancev pred merjenjem je lepljenje le-teh z epoksidnim lepilom na standardna pritrdila za polimerne preskušance. [2]

2.3 Naprava za merjenje lezenja torzijsko obremenjenih preskušancev

Osnovna zamisel natančne naprave za merjenje lezenja torzijsko obremenjenih polimernih preskušancev je, da se gibljivi deli (ležaji, obremenitvena gred) ne dotikajo ničesar drugega kakor preskušanca. Zato mora gred, preko katere obremenjujemo polimerni preskušaneč in katere zasuk merimo, lebdeti v magnetnem polju ali na zračni blazini. Torzijski moment se lahko ustvari z indukcijo ali s kolesom, vrvico in utežjo. Zasuk se lahko meri z ogledalcem in svetlobnim žarkom, z induktivnim merilnikom kota zasuka ali s spremembo vrtenja v premo gibanje in merjenjem letega z induktivnim merilnikom pomika.[1] V CEM-u ima naprava za merjenje torzijsko obremenjenih polimernih preskušancev najpreprostejšo različico uležajenja, torej v zračnih ležajih, obremenjevanja z utežjo in merjenjem zasuka s spreminjanjem vrtenja v premo gibanje, zaradi česar polimerni preskušaneč torzijsko leze. Podobno kot je to pri Kennerjevem aparatu.[1]

Voljnost torzijskega lezenja, $J^*(t)$, polimernega preskušanca s polarnim vztrajnostnim momentom, I_p , ter kotom zasuka, φ_p , izračunamo po enačbi (1):

$$J^*(t) = \frac{I_p}{I} \frac{1}{T} \varphi(t) \quad (1)$$

kjer je: $J^*(t)$ – voljnost torzijskega lezenja, I_p – polarni vztrajnostni moment, I – vztrajnostni moment, T – torzijski moment, $\varphi(t)$ – kot zasuka

2.4 Naprava za merjenje relaksacije torzijsko obremenjenih preskušancev

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

Merilni modul oz. relaksometer je sestavni del naprave za določevanje značilnosti materialov pod sestavljenim vplivom hidrostatičnega tlaka in temperature. Namenjen je merjenju torzijske relaksacije časovno odvisnih materialov.^[3]

Polimerni preskušavec obremenimo s hitrim zasukom zgornjega dela (z obremenjevalnim mehanizmom) za približno 3° (naprava omogoča pet kotov obremenjevanja med 3° in 15°). Merilna celica na dnu naprave nato zaznava pojemanje statičnega torzijskega momenta in nam v obliki spremembe napetosti poda rezultat meritve, ki ga nato iz podatkov o premeru in dolžini, v zato posebej pripravljenem računalniškem programu, preračunamo v torzijski modul relaksacije, $G^*(t)$, po enačbi (2):

$$G^*(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} \quad (2)$$

kjer je: $G^*(t)$ – modul torzijske relaksacije, $\sigma(t)$ – izmerjeni časovni potek torzijske napetosti, γ_0 – začetna oz. trajna deformacija preskušanca

Meritve smo izvajali pri sedmih različnih temperaturah med 20 °C in 95 °C, (20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 65 °C, 80 °C in 95 °C). Pri vsakem temperaturnem koraku smo 30 min odvezemali podatke o spremembi napetosti ter nato te podatke prenesli v zato posebno pripravljen računalniški program, kjer smo jih nadalje obdelali s pomočjo WLF enačbe (3) in jih grafično predstavili v sestavljenih krivuljah.

3.0 RAZPRAVA O REZULTATIH

3.1 Sestavljena krivulja

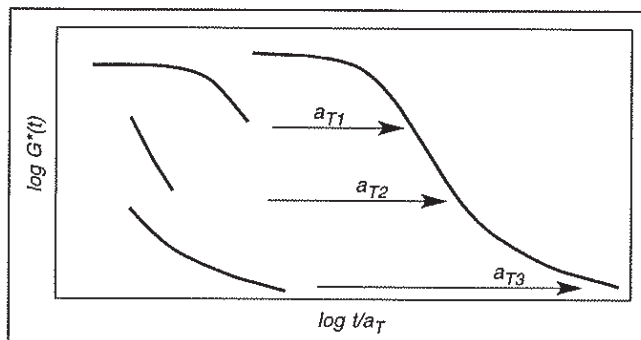
Rezultati meritev torzijskega lezenja in relaksacije so prikazani v obliki sestavljenih krivulj, ki jih dobimo iz Williams-Landel-Ferry (WLF) enačbe (3).

$$\log a_T = \frac{-c_1 (T - T_0)}{c_2 + T - T_0} \quad (3)$$

kjer je: $\log a_T$ – premaknitveni faktor, T – temperatura merjenja, T_0 – referenčna temperatura (50 °C), c_1 in c_2 – konstanti materiala, določeni za vsak material posebej

Če izberemo za referenčno temperaturo (T_0) temperaturo steklastega prehoda (T_g), sta za večino polimerov konstanti materiala c_1 (-17.44) in c_2 (51.60).^[4]

Sestavljeno krivuljo dobimo tako, da izberemo referenčno temperaturo (T_0) in tej temperaturi prilegajočo krivuljo; na njo z nekoliko občutka postavimo ostale krivulje oz. jih premaknemo za vrednost premaknitvenega faktorja (a_T), kot je shematično prikazano na sliki 1.



Slika 1: Tvorjenje sestavljene krivulje s premaknitvenim faktorjem a_T

WLF enačba (3) temelji na Dolittlovi izpeljavi polem-piričnega izraza za viskoznost tekočin. Dolittl je predvideval, da je sprememba viskoznosti kapljavine odvisna od porazdelitve vrzeli v kapljavini, ki so velikostnega reda molekul. Skupek teh vrzeli predstavlja »prosti« volumnen tekočine, ki najbolj neposredno vpliva na gibljivost molekul.

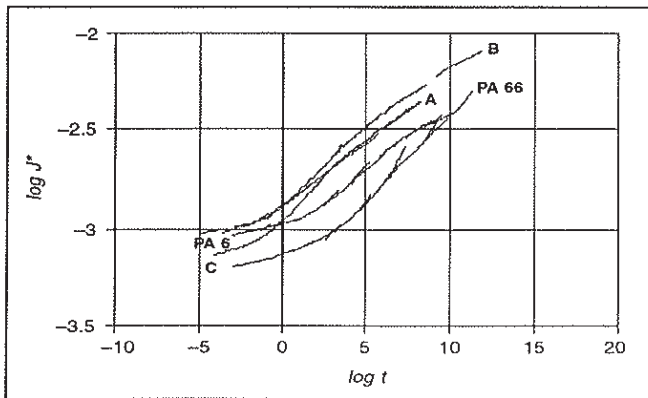
Takšen miselni koncept privzema WLF enačba (3), ki popisuje časovno odvisnost polimerov. V primeru WLF enačbe predstavlja osnovno prosto enoto monomer v polimerni verigi, koncept prostega volumna pa je uporabljen za relaksacijo mehanskih lastnosti polimera. Z WLF enačbo (3) lahko napovemo vrednost zamika relaksacijske krivulje ali krivulje lezenja.^[5]

3.2 Rezultati meritev torzijskega lezenja

Zaradi preglednejše primerjave rezultatov meritev kompleksne torzijske voljnosti $J^*(t)$ je na sliki 2 prikazan skupen diagram petih sestavljenih krivulj raziskovanih vzorcev PA 6, PA 66 ter vzorci A, B in C.

V diagramu (sl. 2) vidimo sestavljene krivulje torzijskega lezenja vseh petih preskušancev (PA 6, PA 66 ter treh kemično spremenjenih vzorcev PA 6 A, B in C). Vzorca A in C sta pri temperaturah med 40 °C in 100 °C zelo podobna oz. se dodobra prekrivata.

Vzorec B v primeru torzijskega lezenja odstopa od tistega, kar bi pričakovali, saj je bila osnovna ideja podjetja BASF izdelati PA 6 material s podobnimi mehanskimi lastnostmi (lezenje in relaksacija), kot jih ima PA 66, čigar proizvodnja je občutno dražja, kot je proizvodnja PA 6. Kot je razvidno s slike 2, je vzorec B najbolj podvržen torzijskemu lezenju, nato mu sledita vzorca C in A ter nazadnje PA 6 in PA 66. Vzrok za takšno torzijsko

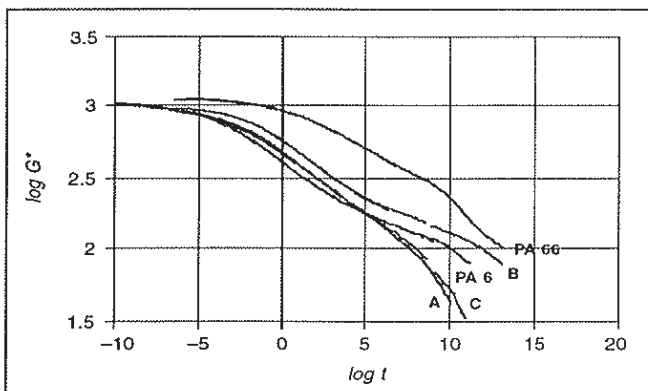


Slika 2: Skupni diagram petih sestavljenih krivulj torzijskega lezenja

lezenje vzorca B ni znan (na razpolago ni bilo podatkov o molekularni masi, stopnji kristaliniteti, viskoznosti, itd.), saj so vzorci (A, B in C) v stopnji razvoja.

3.3 Rezultati meritev torzijske relaksacije

Zaradi preglednejše primerjave so rezultati meritev kompleksnega modula torzijske relaksacije $G^*(t)$ prikazani na diagramu (sl. 3) sestavljenih krivulj torzijskega modula relaksacije vseh petih raziskovanih polimernih preskušancev (PA 6, PA 66 ter vzorci A, B in C).



Slika 3: Skupni diagram petih sestavljenih krivulj torzijske relaksacije

Vrstni red sestavljenih krivulj torzijske relaksacije je takšen: PA 66, vzorec B, vzorec C, vzorec A in PA 6. Iz vrednosti sestavljenih relaksacijskih krivulj vidimo, da se vzorec B po mehanskih lastnostih torzijske relaksacije najbolj približa PA 66 in doseže predvidene vrednosti, ki potrjujejo, da je mogoče izdelati PA 6 podobne torzijske relaksacije kot PA 66.

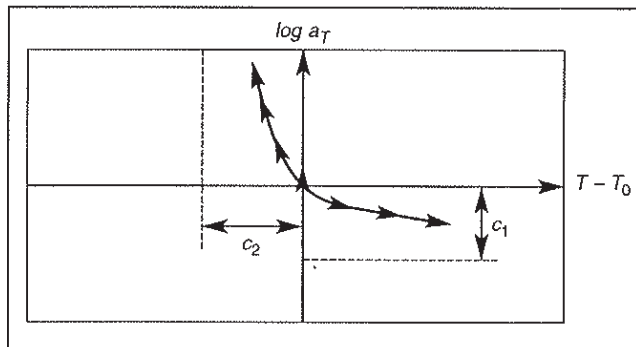
3.4 Preračun navideznih aktivacijskih energij torzijskega lezenja in relaksacije

Z WLF enačbo (4) lahko izračunamo navidezno aktivacijsko energijo pojavov torzijskega lezenja in relaksacije ΔH [5]:

$$\Delta H = R \frac{d(\log a_T)}{d(1/T)} = \frac{2.303 R c_1 c_2 T^2}{(c_2 + T - T_0)^2} \quad (4)$$

kjer je: ΔH – navidezna aktivacijska energija, a_T – premaknitveni faktor, R – plinska konstanta ($8.3143 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
 T – temperatura merjenja, T_0 – referenčna temperatura ($50 \text{ }^\circ\text{C}$), c_1 in c_2 – konstanti materiala

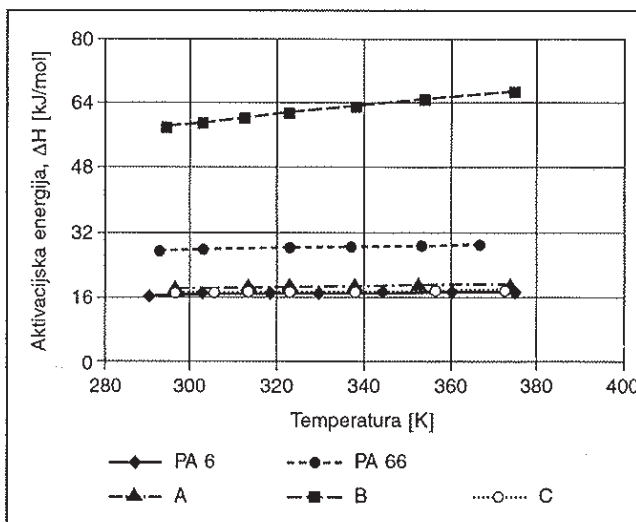
Vrednosti c_1 in c_2 so izračunane iz WLF enačbe (enačba 3), kjer poznamo premaknitveni faktor a_T , ki ga dobimo empirično z »ročnim« premikanjem delov sestavljene krivulje okoli referenčne temperature (T_0). Le-ta je v našem primeru $50 \text{ }^\circ\text{C}$, kar je približno temperatura steklastega prehoda poliamida.



Slika 4: Shematični prikaz pomena c_1 in c_2

3.5 Rezultati navideznih aktivacijskih energij torzijskega lezenja

Na sliki 5 imamo skupen prikaz odvisnosti navidezne aktivacijske energije torzijskega lezenja od temperature vzorcev.



Slika 5: Skupni diagram navideznih aktivacijskih energij torzijskega lezenja v odvisnosti od temperature

Na sliki 5 vidimo, da vzorec B najbolj izstopa od vseh merjenih polimernih preskušancev pri merjenju torzijskega lezenja in ima najvišje vrednosti navidezne aktivacijske energije (ΔH). Vzrok visokim vrednostim navidezne aktivacijske energije je v tem, da vzorec B

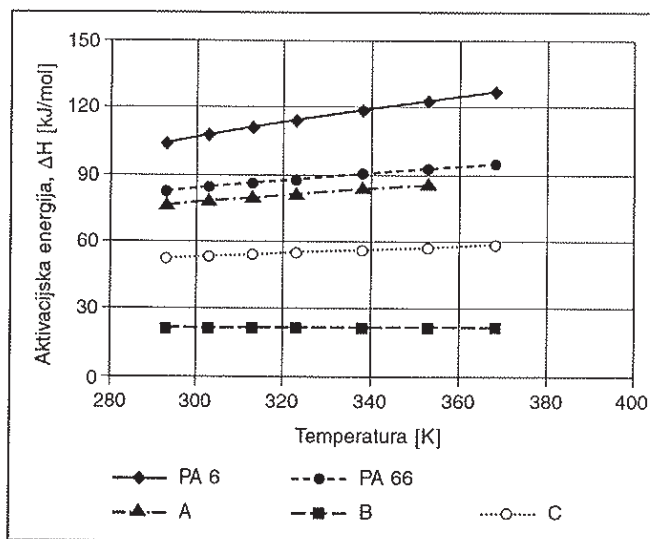
torzijsko najbolj leze, kar opazimo kot največjo spremembo voljnosti lezenja (J^*) v odvisnosti od časa (t), od pričetka merjenja ($\log t = 0,60$) do konca merjenja ($\log t = 3,40$), pri določeni temperaturi (med 20 °C in 100 °C, s temperaturnim korakom 10 °C). Sledijo mu PA 66, vzorec A, vzorec C in PA 6.

3.6 Rezultati navideznih aktivacijskih energij torzijske relaksacije

Skupni diagram navideznih aktivacijskih energij torzijske relaksacije (sl. 6) je nazorni prikaz obratnosti pojavov relaksacije in lezenja.

Krivulja navidezne aktivacijske energije torzijskega lezenja vzorca B (sl. 5) je na vrhu, medtem ko je krivulja torzijske relaksacije vzorca B (sl. 6) najnižja med vsemi krivuljami navidezne aktivacijske energije torzijske relaksacije. Vrsten red od spodaj navzgor je torej: vzorec B, vzorec C, vzorec A, PA 66 in nazadnje PA 6. Vzorec B se pri merjenju torzijske relaksacije izkaže kot najboljši material, kateremu se naklon krivulje navidezne aktivacijske energije skozi celoten čas merjenja (1000 s) ne spreminja preko temperaturne skale. Ker se s poviševanjem temperature spreminja segmentna gibljivost molekul polimera, dobimo različen naklon krivulj navideznih aktivacijskih energij (ΔH) torzijske relaksacije. Višja ko je temperatura, večja je segmentna gibljivost molekul in posledično so višje vrednosti torzijskega lezenja in relaksacije, s tem pa tudi energij. Navidezna aktivacijska energija predstavlja energijo, ki jo polimerni preskušanelec (PA 6, PA 66 ter vzorci A, B in C) porabi za proces torzijskega lezenja oz. relaksacije med merjenjem.

Torzijsko lezenje in relaksacija sta termodinamsko različna procesa. Proces torzijskega lezenja se odvija pri konstantni obremenitvi (stalno dodajamo energijo



Slika 6: Skupni diagram navideznih aktivacijskih energij torzijske relaksacije v odvisnosti od temperature

z obežanjem uteži). Medtem ko je na drugi strani torzijska relaksacija proces, ki ima omejeno količino energije, ki se v celoti doda na začetku merjenja (vzorec v trenutku deformirano za 3°) in nato se ne dodaja več. Tako se vzorec najbolj relaksira na začetku, nato pa s časom vse manj.

4.0 ZAKLJUČEK

Raziskava lastnosti kompleksne torzijske voljnosti lezenja (J^*) in kompleksnega torzijskega modula relaksacije (G^*) PA 6 in PA 66 ter kemično spremenjenih PA 6 vzorcev (A, B in C) nam daje le delno pozitivne rezultate. Vzorci so prvi izmed tovrstnih v podjetju BASF, kjer se raziskave o možnostih kemičnega spreminjanja PA 6 z namenom približanja dinamično mehanskih lastnosti PA 66, nadaljujejo.

Na podlagi rezultatov raziskav dinamičnih mehanskih lastnosti poliamidnih preskušancev ugotavljamo naslednje:

- meritve kompleksne torzijske voljnosti lezenja, $J^*(t)$ kažejo, da kemično spremenjeni vzorci PA 6 A, B in C ne dosegajo pričakovanih rezultatov in so glede na standardni PA 6 in PA 66 slabši in bolj podvrženi torzijskemu lezenju in
- meritve kompleksnega torzijskega modula relaksacije, $G^*(t)$ kažejo na približevanje vzorcev A, B in C k lastnostim standardnega PA 66, kar je tudi bil namen kemične spremembe PA 6.

ZAHVALA:

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

VIRI

- [1] METLIKOVIČ, P. in EMRI, I. Naprava za merjenje lezenja torzijsko obremenjenih polimernih preskušancev, *Strojniški vestnik*, 1990, let. 36, št. 7-9, str. 101-104.
- [2] MOŽINA, K. *Torzijsko lezenje in relaksacija PA 6 in PA 66: Diplomsko delo*. Ljubljana: Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, 2001, str. 46-128.
- [3] PRODAN, T. *Strižni dilato-relaksometer: Navodila za uporabo*. Ljubljana: Center za eksperimentalno mehaniko, Oddelek strojne fakultete, 1. izdaja, oktober 2000, str. 14-19, (interno gradivo, dosegljivo na CEM-SK-404).
- [4] WARD, IM. in HADLEY, DW. *Mechanics of Polymers* R. G. C. Arridge. Oxford: Clarendon Press, 1975, p. 51-80, 90-94.
- [5] KRALJ, A. *Naprava za študij vpliva tlaka in temperature na vedenje časovno odvisnih materialov: Magistrsko delo*. Ljubljana: Univerza v Ljubljani, Strojna fakulteta, 1999, str. 10-18, 65-66 in 75.

Prispelo/Received: 09-2001; sprejeto/accepted: 11-2001