

## TOPLOTNI PREHODI PRI POLIMERIH

Pri dovolj nizkih temperaturah so polimeri trdi, togi in krhki. Pri povišanih temperaturah pa se nekateri polimeri zmečajo. To velja za amorfne, delno kristalinične in kristalinične polimere.

Pri polimerih poznamo dva toplotna prehoda:

- **TALIŠČE KRISTALINIČNEGA DELA,**  
ki ga označujemo s temperaturo tališča -  $T_m$  (ang.: melting temperature)
- **STEKLAST PREHOD AMORFNEGA DELA,**  
ki ga označujemo s temperaturo steklastega prehoda -  $T_g$  (ang.: glass transition temperature)

Pri obeh toplotnih prehodih prihaja do **sprememb v specifičnem volumnu in specifični toploti materiala**. Pri obeh toplotnih prehodih se spremenijo mehanske lastnosti polimerov, zato temperatura tališča in temperatura steklastega prehoda določata temperaturno območje uporabe polimerov.

Delno kristalinični polimeri imajo oba toplotna prehoda, amorfni in kristalinični (z zelo nizko oz. z zelo visoko stopnjo kristaliničnosti) pa samo enega.

Visoko zamreženi polimeri se pri povišanih temperaturah ne zmečajo, nimajo toplotnih prehodov.

### Tališče kristaliničnega dela

Taljenje polimerov poteka v širokem temperaturnem območju zaradi polidisperznosti molekulskih mas in ker lahko polimer vsebuje kristale različnih velikosti.

Pri taljenju prehaja polimer iz **urejenega, kristaliničnega (trdnega) stanja v viskozno (tekoče) stanje**. Po taljenju so makromolekule v obliki neurejene viskozne tekočine, taline.

Če na staljen polimer delujemo z neko silo, se le-ta premika v smeri delovanja zunanje sile. Premikajo se cele molekule. Gibljivost makromolekul in njihovih segmentov je velika. Deformacija, ki je posledica delovanja sile, je velika in nepovratna.

V kristaliničnem stanju je deformacija zaradi vpliva zunanje sile zelo majhna in skoraj v celoti povratna.

Obraten proces od taljenja je kristalizacija.

### Steklast prehod amorfne deli

Tudi steklast prehod polimerov poteka v širokem temperaturnem območju. Zaradi polidisperznosti molekulskih mas.

V steklastem prehodu (pri segrevanju) prehaja polimer **iz steklastega (trdega in krhkega) stanja v viskoelastično (gumijasto) stanje**. Pri ohlajanju prehaja polimer **iz gumijastega v steklasto stanje**.

V steklastem stanju so polimerne molekule "zamrznjene" v neurejeni obliki in ni nihanj oz. rotacij okoli enojnih C-C vezi glavne polimerne verige. V steklastem stanju lahko nihajo ali rotirajo le posamezni kratki odseki verig (kratki premiki). V gumijastem stanju postanejo gibljivi odseki glavne polimerne verige, prisotna so nihanja in rotacije okoli enojnih vezi glavne polimerne verige.

V gumijastem stanju se linearne ali razvejene makromolekule ali dolgi linearni ali razvejeni odseki makromolekul pod vplivom delovanja zunanje sile orientirajo v smeri delovanja sile. Deformacija je velika in v večji meri povratna.

V steklastem stanju je deformacija zaradi vpliva zunanje sile zelo majhna in skoraj v celoti povratna.

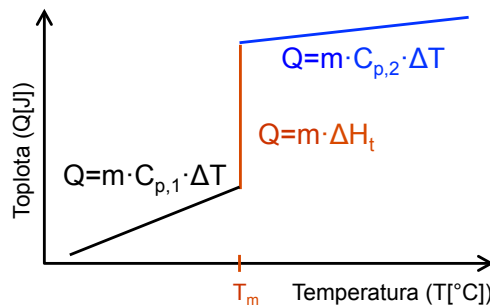
Poleg temperature steklastega prehoda in temperature tališča, imajo lahko polimeri tudi **temperaturo tečenja ( $T_f$ )**

$T_f$  je temperatura, pri kateri amorfen polimerni material prehaja iz viskoelastičnega stanja v tekoče stanje.

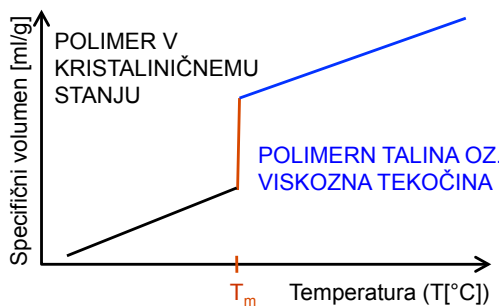
Temperatura tečenja ( $T_f$ ) je praviloma višja kot temperatura steklastega prehoda ( $T_g$ ).

### TALJENJE IN KRISTALIZACIJA

### TOPLOTNI PREHODI



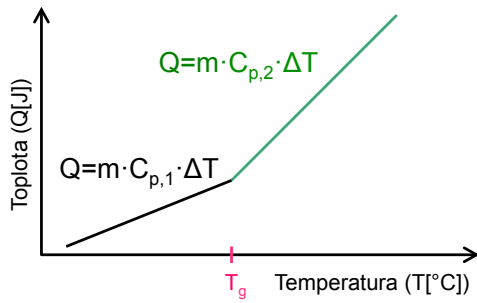
Taljenje je toplotni prehod prvega reda



Slika: Sprememba specifičnega volumna in toplote med taljenjem

## STEKLASTI PREHOD

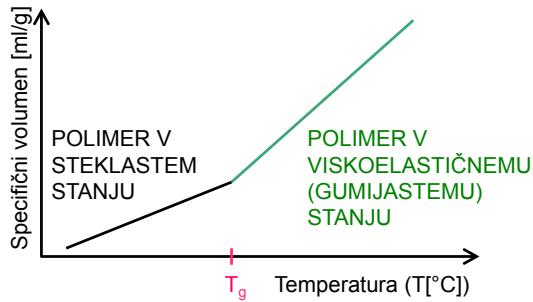
TOPLOTNI PREHODI



Steklast prehod je toplotni prehod drugega reda

← PREHOD V STEKLASTO STANJE

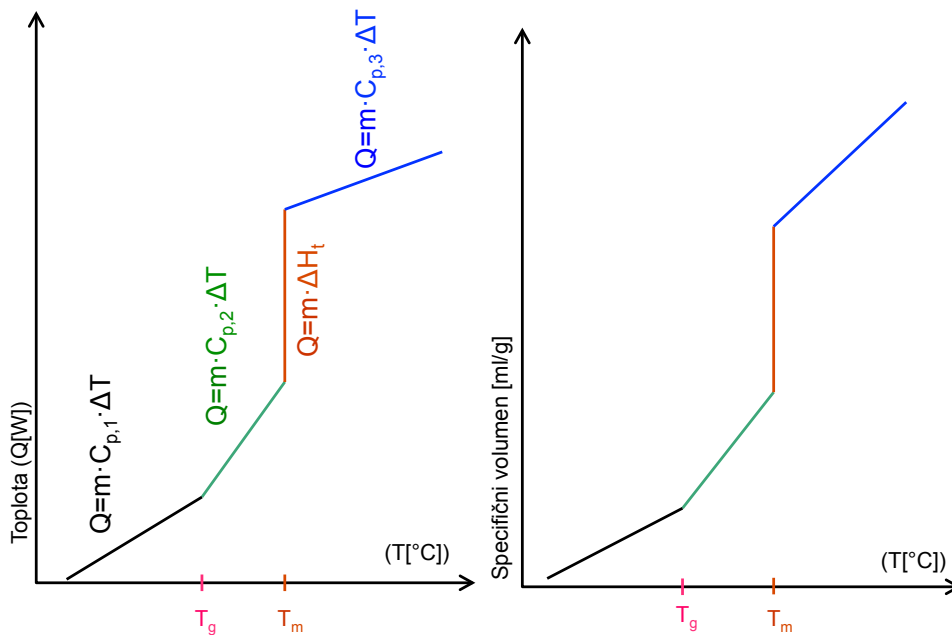
→ PREHOD V GUMIJASTO STANJE



Slika: Sprememba specifičnega volumna in toplote med steklastim prehodom

## DELNO KRISTALINIČNI POLIMERI

TOPLOTNI PREHODI



Slika: Sprememba specifičnega volumna in toplote med steklastim prehodom in tališčem za delno kristaliničen polimer

Vplivi na toplotne prehode:

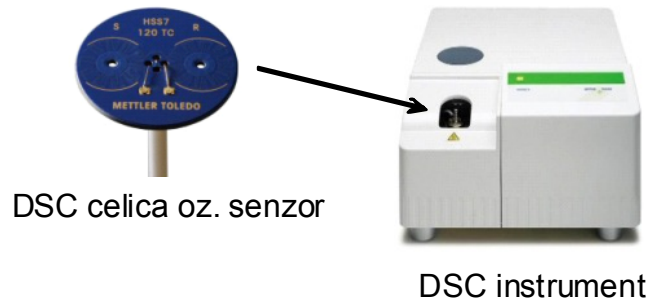
- Gibljivost oz. togost polimerne glavne verige: polimeri s toga (manj gibljivo) glavno verigo imajo praviloma višji  $T_m$  in  $T_g$ .
- Dolžina polimerne stranske verige: z dolžino stranske verige  $T_m$  in  $T_g$  praviloma padata.
- Velikost stranske skupine (sterični vpliv): večja je stranska skupina, višja je  $T_g$ . primer:  $T_g$  polipropilena (-CH<sub>3</sub> stranska skupina) je nižja od  $T_g$  polistirena (fenilna stranska skupina).
- Taktičnost:  $T_g$  sindiotaktičnaga polimetilmetakrilata je višja od  $T_g$  ataktičnaga polimetilmetakrilata.  $T_m$  izotaktičnega polipropilena je višja od  $T_m$  sindiotaktičnaga polipropilena.
- Simetrija:  $T_g$  polipropilena (ena -CH<sub>3</sub> stranska skupina na C atomu) je nižji od  $T_g$  poliizobutilena (dve -CH<sub>3</sub> stranski skupini na C atomu).
- CIS- ali TRANS- konfiguracija:  $T_g$  TRANS- polidienov je višja od  $T_g$  CIS- polidienov.
- Oblika: bolj kot so polimeri razvejani, nižji sta  $T_m$  in  $T_g$ .  $T_g$  narašča s stopnjo zamreženosti,  $T_m$  pa s stopnjo kristaliničnosti.
- Polarnost strukturnih enot zvišuje  $T_m$  in  $T_g$ .
- Jakost sekundarnih interakcij:  $T_m$  narašča z jakostjo in številom nekovalentnih interakcij med posameznimi molekulami.
- Molekulska masa:  $T_m$  in  $T_g$  naraščata z molekulsko maso.

Temperature tališča in temperature steklastega prehoda za nekatere polimere in uporabnost polimerov:

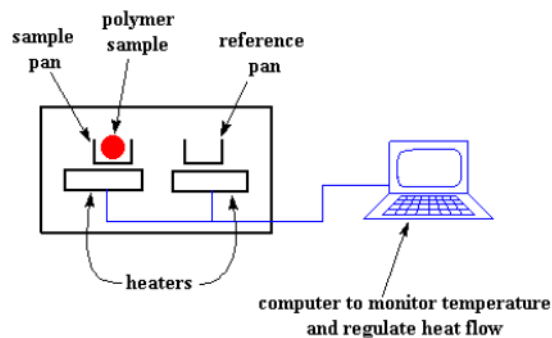
- Polimetilmetakrilat (PMMA),  $T_g = 105\text{ °C}$ ,  $T_m = 220\text{ °C}$ ; pleksi steklo.
- Polistiren (PS),  $T_g = 100\text{ °C}$ ,  $T_m = 250\text{ °C}$ ; (styropor) lončki za hladne in tople napitke.
- Nylon 6,6 (PA 6,6),  $T_g = 50\text{ °C}$ ,  $T_m = 265\text{ °C}$ ; oblačila.
- Polietilentereftalat (PET),  $T_g = 61\text{ °C}$ ,  $T_m = 270\text{ °C}$ ; plastenke.
- Politetrafluoroetilen (PTFE - teflon),  $T_g = 117\text{ °C}$ ,  $T_m = 327\text{ °C}$ ; ležaji, tesnila, obloga posod (gospodinjstvo), vesoljska plovila.
- Sintetični kavčuki,  $T_g < -20\text{ °C}$ ,  $T_m < 0\text{ °C}$ ; pnevmatike.

## Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

DSC (ang.: differential scanning calorimetry) je tehnika, s katero spremljamo toplotne prehode v materialu. Spremljamo, kaj se dogaja z materialom, ko se ohlaja, segreva ali pa je izpostavljen določeni temperaturi.



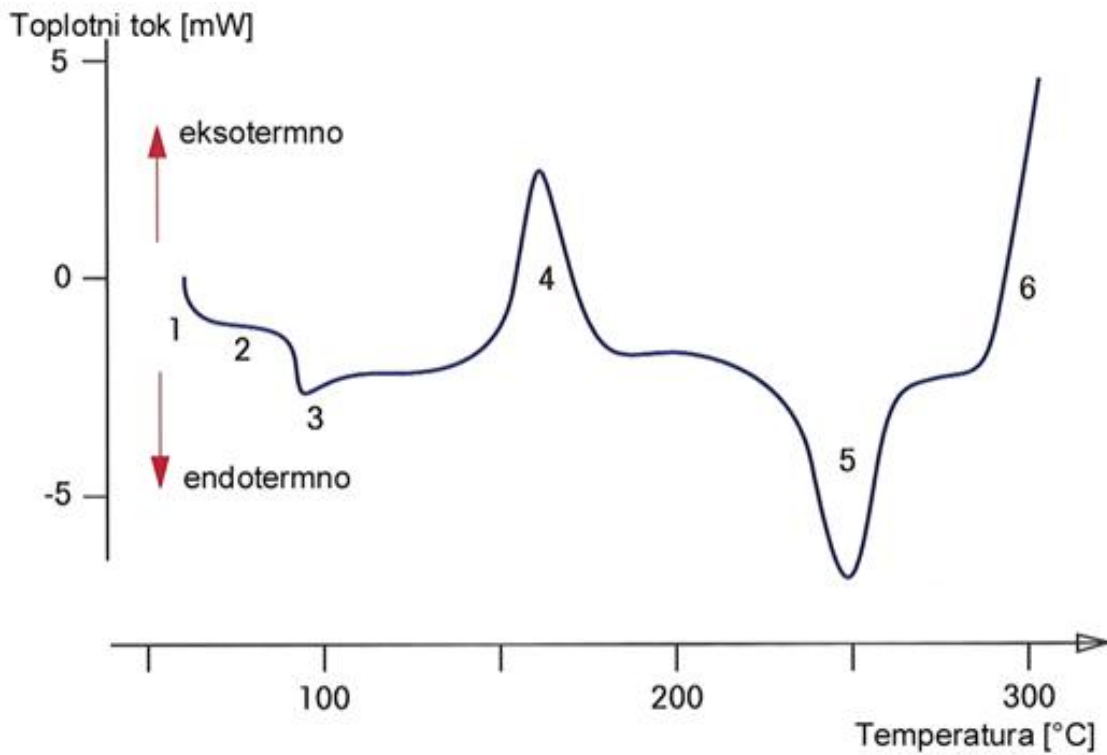
Slika: DSC instrument



Slika: DSC meritev

Postopek in meritev na DSC instrumentu:

- V DSC instrument vstavimo lonček z vzorcem (navadno 10 – 20 mg) in referenčni lonček (lonček brez vzorca).
- Lonček z vzorcem in referenčni lonček ločeno segrevamo ali ohlajamo po istem temperaturnem programu. Na primer: segrevamo od  $-120^{\circ}\text{C}$  do  $300^{\circ}\text{C}$  s hitrostjo segrevanja  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .
- Instrument meri razliko v toplotnem toku (W ali J/s), ki je doveden (oz. odveden) vzorcu in referenci, da oba sledita temperaturnemu programu.
- Rezultat meritve je termogram. Termogram prikazuje razliko v toplotnem toku, ki je posledica eksotermnih in endotermnih procesov v vzorcu, v odvisnosti od temperature oz. časa.



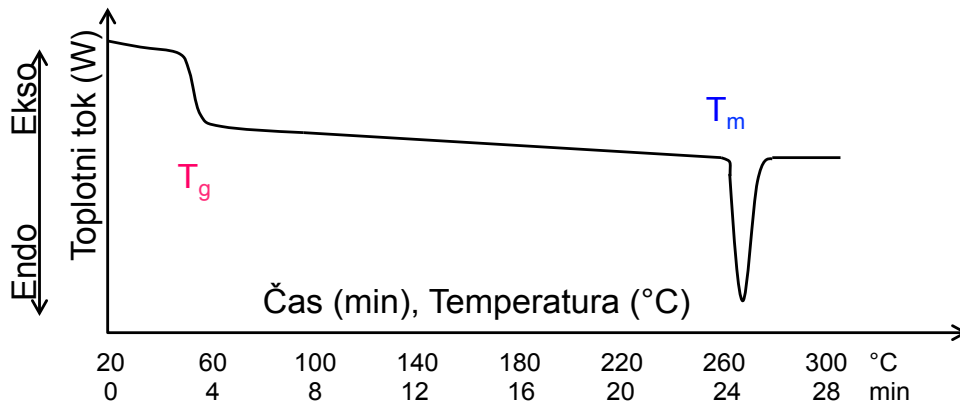
Slika: Rezultat meritve je DSC termogram

Eksotermni vrhovi na termogramu so lahko posledica kristalizacije ali eksotermne kemijske reakcije.

Endotermni vrhovi na termogramu so lahko posledica taljenja ali endotermne kemijske reakcije.

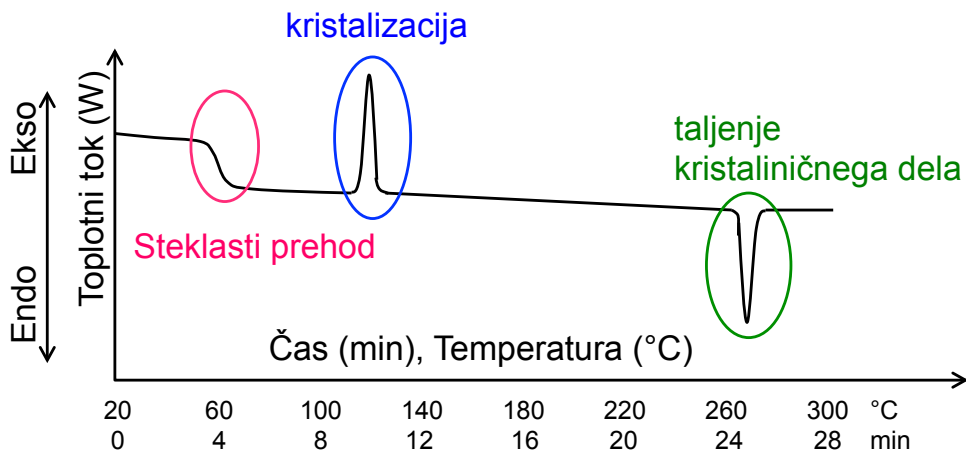
Endotermni prevoj je navadno posledica steklastega prehoda.

Primer 1: Segrevanje poliamida 6,6 od 20 °C do 300 °C z 10 °/min.  
 Poliamid 6,6 ima  $T_g = 50$  °C in  $T_m = 265$  °C.



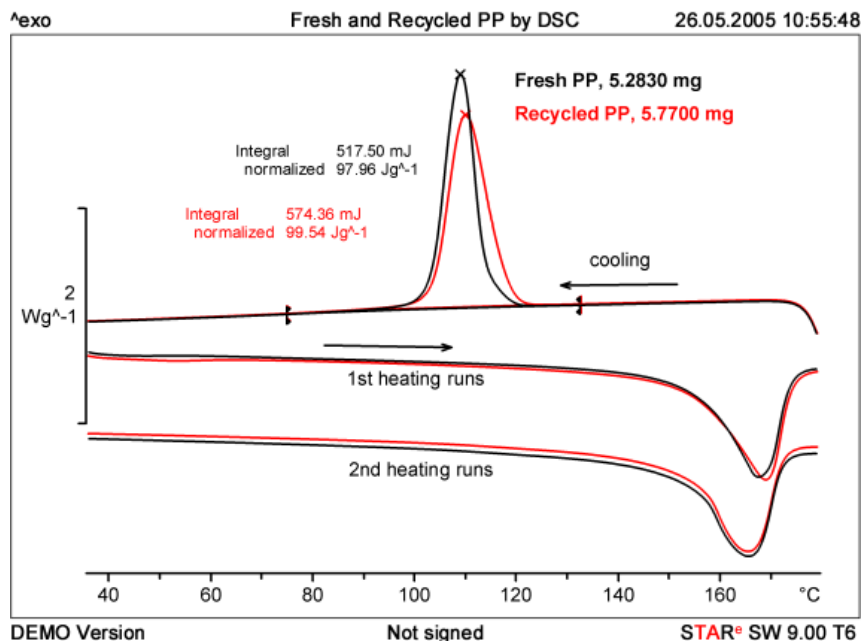
- V steklastem prehodu je vzorec sprejemal toplotni tok. Toploto (energijo) je potreboval za prehod iz steklastega v gumeno stanje.
- Tudi pri taljenju (endotermni proces) je vzorec toploto prejemal.

Primer 2: Segrevanje polietilentereftalata od 20 °C do 300 °C z 10 °/min.  
 Polietilentereftalat ima  $T_g = 61$  °C in  $T_m = 270$  °C.

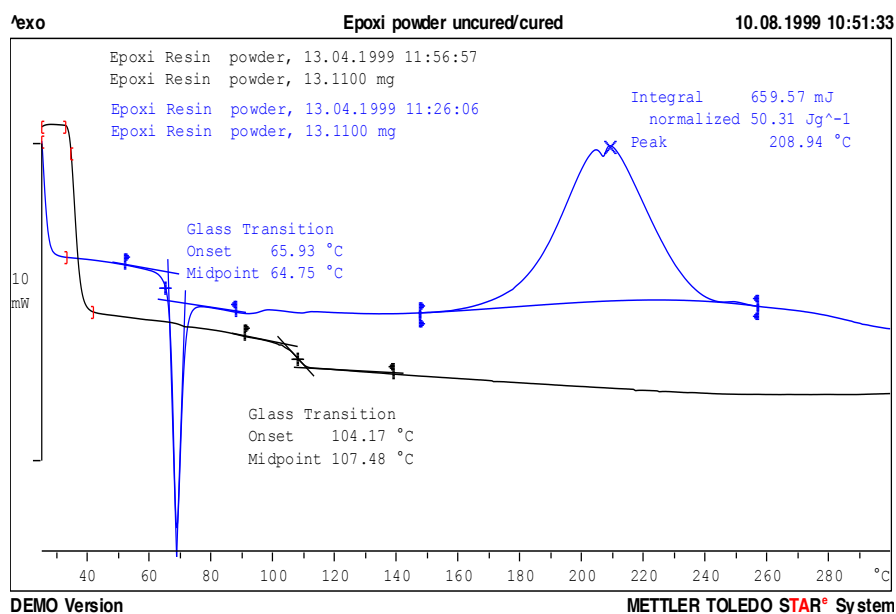


- Pri kristalizaciji se toplota sprošča (eksotermni proces).

Primer 3: Analiza svežega in recikliranega polipropilena. Najprej segrevanje od 40 do 180 °C, nato ohlajanje od 180 do 40 °C in ponovno segrevanje d 40 do 180 °C. Razlike med vzorcema pri prvem segrevanju in ohlajanju so posledice termične zgodovine vzorcev, ki sta sicer iz istega materiala. Pri drugem segrevanju sta termograma za oba vzorca enaka, ker imata sedaj vzorca enako termično zgodovino.



Primer 3: Analiza nezamrežene in zamrežene epoksidne smole. Segrevanje od 25 do 300 °C. Termograma obeh vzorcev imata prevoj v območju steklastega prehoda. Temperatura steklastega prehoda zamreženega vzorca je višja. Nezamreženi vzorec zamrežuje. Zamreževanje, ki je eksotermna kemijska reakcija, je na termogramu vidno kot eksotermni vrh.





## Dinamična mehanska analiza (DMA)

DMA je tehnika s katero spremljamo mehanske lastnosti materialov.

Z DMA instrumentom merimo, kako se spreminjajo mehanske in viskoelastične lastnosti materiala s temperaturo in frekvenco, ko je material izpostavljen oscilirajoči napetosti ali oscilirajoči deformaciji. Posledica oscilirajoče napetosti je oscilirajoča deformacija in obratno.



Slika: DMA instrument

**Youngov modul (E) je lastnost materiala**, ki jo lahko določamo z DMA analizo. Podajamo ga v Pa (Pascalih). Je razmerje med uporabljenjo napetostjo in relativno deformacijo vzorca, ki je posledica uporabljene napetosti.

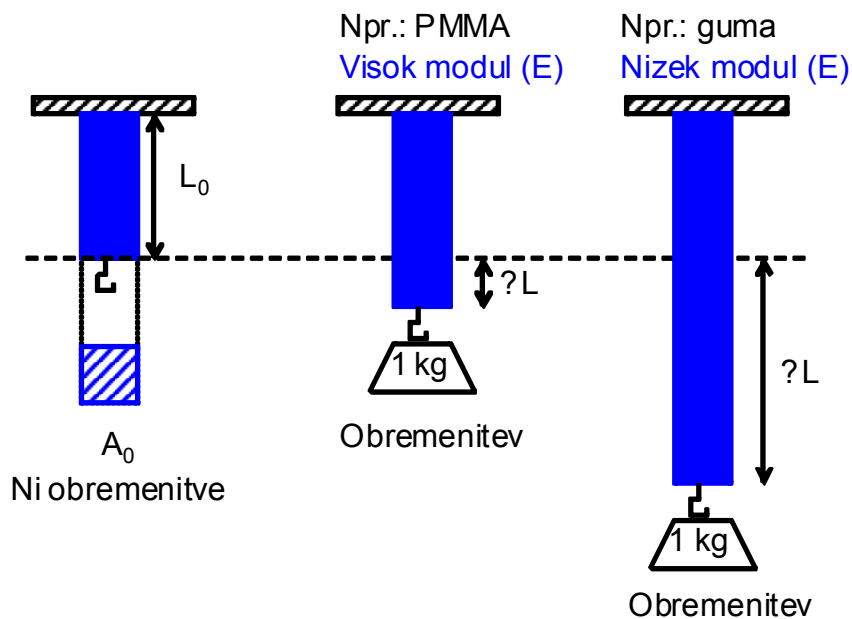
$$\sigma = \frac{F}{A_0} = E \cdot \varepsilon = E \cdot \frac{\Delta L}{L_0}$$

$$E = \frac{F/A_0}{\Delta L/L_0}$$

F je sila, s katero vzorec obremenimo,  $A_0$  in  $L_0$  sta površina in dolžina nedeformiranega vzorca,  $\Delta L$  je sprememba dolžine vzorca zaradi obremenitve in  $\varepsilon$  je relativni raztezek.

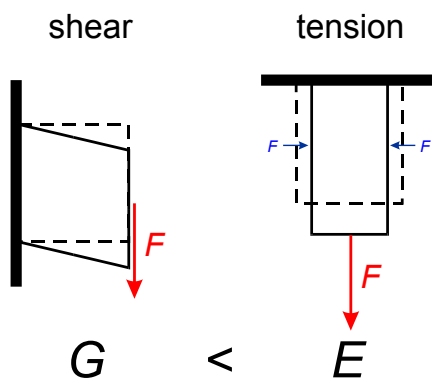
Vrednosti E za nekatere materiale:

- Jeklo            210 000 MPa
- Baker            130 000 MPa
- Svinec           16 000 MPa
- Polistiren       3 300 MPa
- Guma             1 MPa



Slika: Obremenjevanje materialov z različnima E z enako napetostjo

E je definiran za natezno deformacijo. Če obremenjujemo vzorec na strig, govorimo o strižnem modulu (G). Če ne podajamo (specificiramo) vrste deformacije, modul označimo z M.



Slika: Razlika med strižnim in Youngovim modulom.

Ko so deformacije majhne, velja:

$$G_0 = \frac{E_0}{2 \cdot (1 + \mu)}$$

$\mu$  je Poissonovo razmerje in je 0,5 za nestisljive materiale.

**Polimeri so viskoelastični materiali.** Izkazujejo viskozne in elastične lastnosti. Viskoznost je lastnost tekočin. Elastičnost je lastnost trdnih materialov.

**Kompleksni modul ( $M^*$ )** ima elastično in viskozno komponento; Youngov kompleksni modul ( $E^*$ ) pri obremenitvi na nateg ali kompresijo, strižni kompleksni modul ( $G^*$ ) pri strižnih obremenitvah.

$M^*$  pove kakšna napetost je potrebna za določeno deformacijo vzorca. Del deformacije je povraten (elastična deformacija), del pa nepovraten (viskozna deformacija)

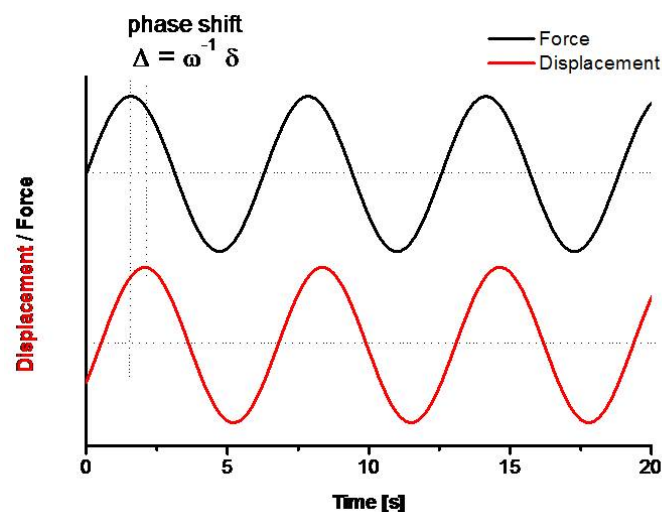
$$M^* = M' + i M''$$

- $M'$  je elastični modul ali modul akumulacije energije ( $E'$ ,  $G'$ ).  $M'$  je proporcionalen reverzibilno oz. elastično shranjeni energiji.
- $M''$  je viskozni modul ali modul energetskih izgub ( $E''$ ,  $G''$ ).  $M''$  je proporcionalen energiji, ki se pretvori v toplotno energijo oz. ireverzibilno izgubljeni energiji.
- Faktor izgub  $\tan \delta$ , je razmerje med  $M''$  in  $M'$ .

Moduli materiala ( $M^*$ ,  $M'$  in  $M''$ ) so odvisni od frekvence ( $\omega$ ), s katero material obremenjujemo.

$$M^*(\omega) = M'(\omega) + i M''(\omega)$$

Če material obremenjujemo z oscilirajočo napetostjo oziroma silo, je posledica oscilirajoča deformacija oziroma raztezek materiala. Napetost in deformacija nihata s časovnim oziroma faznim zamikom  $\Delta$ :  $\Delta = \delta \cdot \omega^{-1}$ .



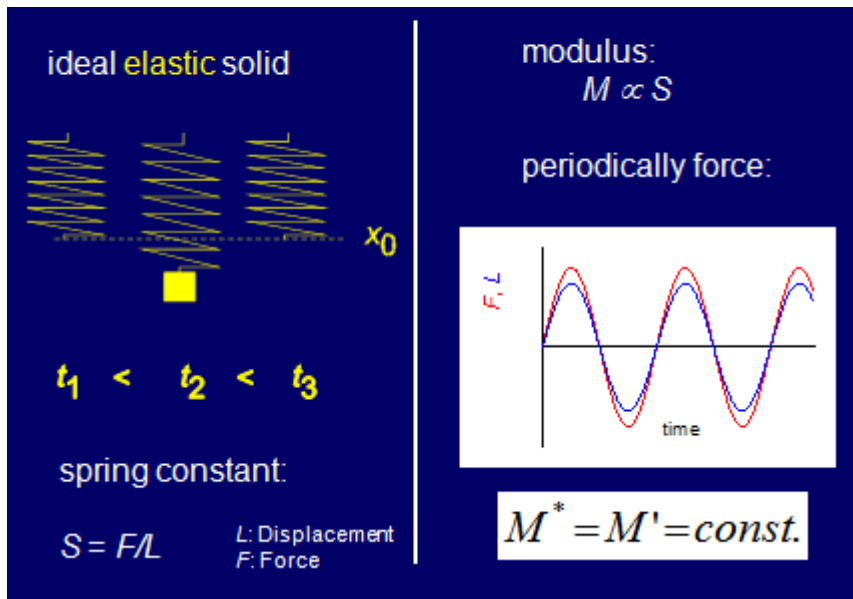
Slika: Nihanje sile (zgoraj) in raztezka (spodaj).

Za idealno trdno telo je  $\delta = 0^\circ$  in sta  $M'' = 0$  ter  $M' = M^*$ .

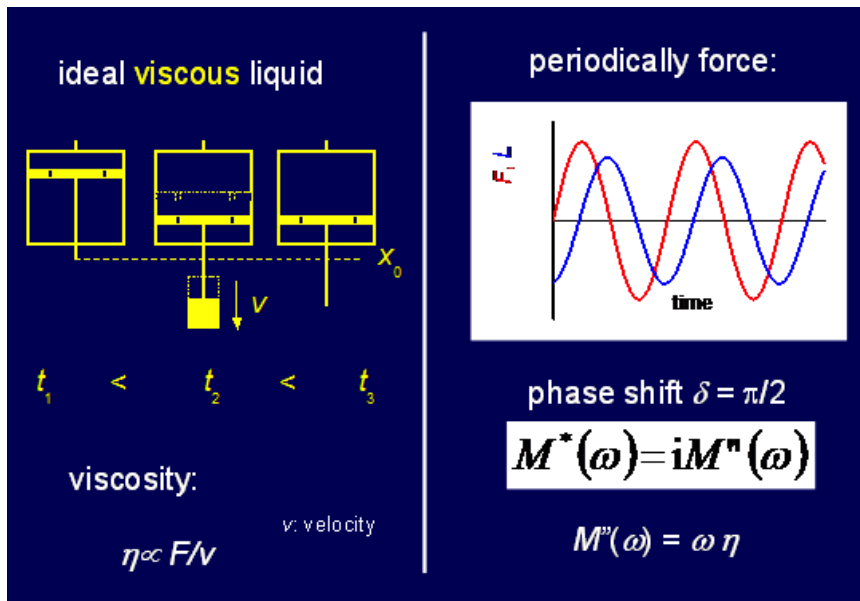
Za idealno tekočino je  $\delta = 90^\circ$  in sta  $M' = 0$  ter  $iM'' = M^*$ .

Za viskoelastična telesa je  $0^\circ < \delta < 90^\circ$  in je  $M^* = M' + iM''$ .

Idealno trdno oz. idealno elastično telo: vsiljena napetost in posledična deformacija nihata sočasno. Ni časovnega oz. faznega zamika.  $\Delta = 0$ ;  $\delta = 0^\circ$ .

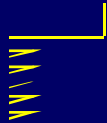


Idealna tekočina oz. idealna viskozna snov: vsiljena napetost in posledična deformacija ne nihata sočasno. Imamo časovni oz. fazni zamik.  $\Delta \neq 0$ ;  $\delta = 90^\circ$ .

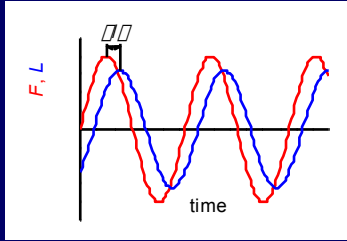


Viskoelastično telo: vsiljena napetost in posledična deformacija ne nihata sočasno. Imamo časovni oz. fazni zamik.  $\Delta \neq 0$ ;  $0^\circ < \delta < 90^\circ$ .

viscoelastic material



periodically force:

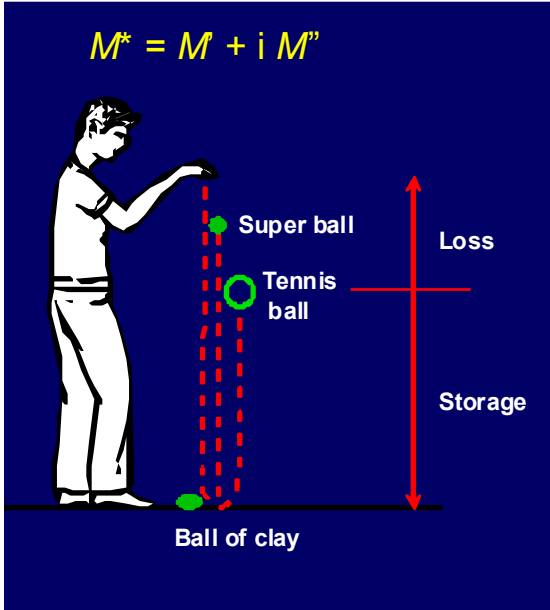


phase shift:  $0 < \delta < \pi/2$

$$M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega)$$

Primer: Primerjava padca, udarca ob tla in odboja glinene žogice in teniške žogice. Teniška žogica (več reverzibilno shranjene energije) se odbije, glinena (več ireverzibilno izgubljene energije) pa ne.

$M^* = M' + iM''$



Super ball

Tennis ball

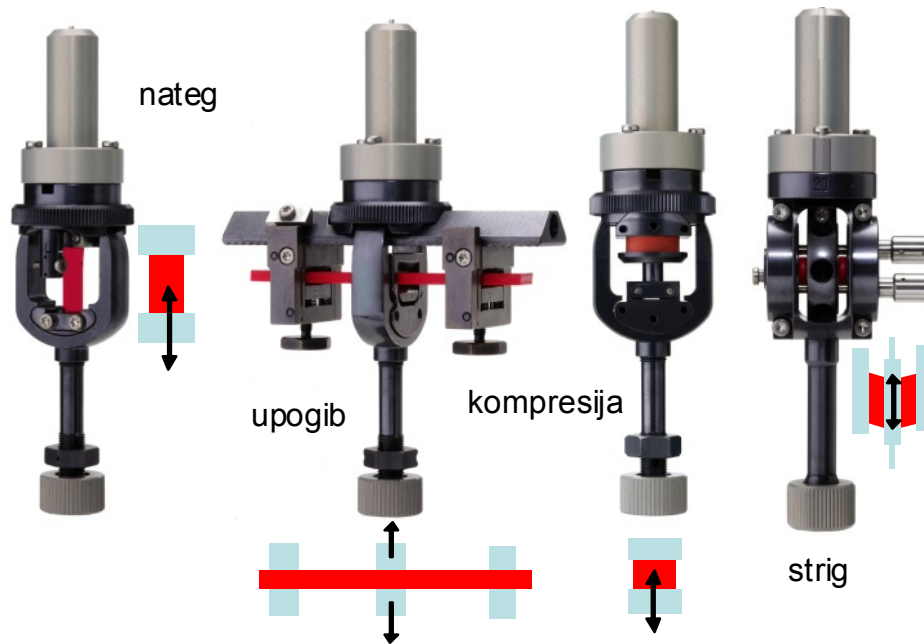
Ball of clay

Loss

Storage

Meritev na DMA instrumentu:

- Z DMA instrumentom merimo, kako se spreminjajo mehanske in viskoelastične lastnosti materiala s temperaturo in frekvenco, ko je material izpostavljen oscilirajoči napetosti ali oscilirajoči deformaciji.
- Aparat meri silo in raztezek ter preko geometrije (dimenzij) vzorca izračuna module, ki so mehanske lastnosti materiala.
- Instrument omogoča obremenitev na nateg, strig upogib in kompresijo.

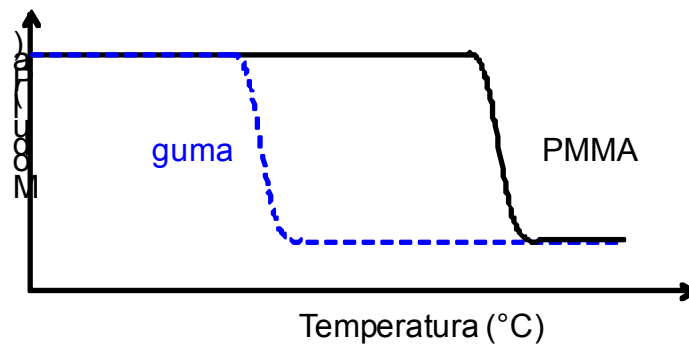


Slika: Vpetje (obremenitev) vzorca na DMA instrumentu

- Z DMA instrumentom določimo:
  - kompleksni modul  $M^*$ ,
  - elastični modul ali modul akumulacije energije  $M'$ ,
  - viskozni modul ali modul energetskih izgub  $M''$ ,
  - faktor izgub  $\tan \delta$ .

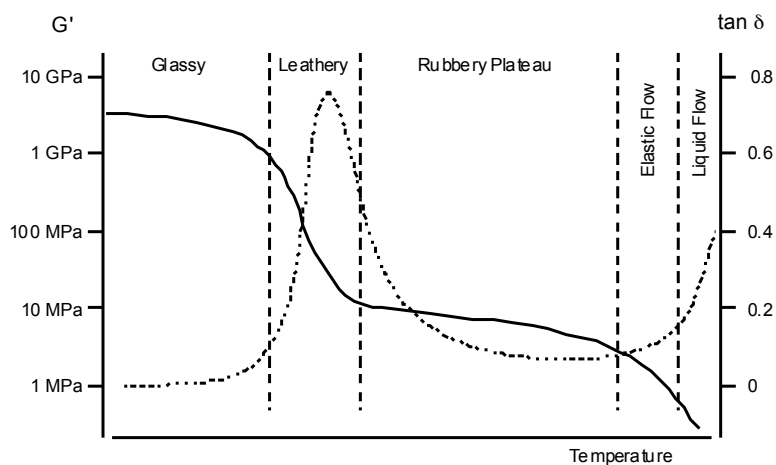
### Spreminjanje modula s temperaturo:

- Pri nizki temperaturi je material trd – ima višji modul, pri visoki pa je material mehek in ima nižji modul.
- Različnim materialom se med segrevanjem materiala modul zniža pri različnih temperaturah, enim zaradi taljenja kristaliničnega dela, drugim zaradi steklastega prehoda (primera spodaj).
- Med segrevanjem, se v območju steklastega prehoda modul amorfni polimerov zmanjša za nekaj velikostnih redov.
- Če med segrevanjem prihaja do hladne kristalizacije ali zamreževanja polimera, modul naraste.
- Določitev steklastega prehoda je odvisna od uporabljene frekvence. Določitev tališča in kristalizacija je neodvisna od uporabljene frekvence.



Slika: Padanje modula z naraščajočo temperaturo za gumo in polimetilmetakrilat

### Shear Modulus and Loss Factor of an Amorphous Thermoplastic

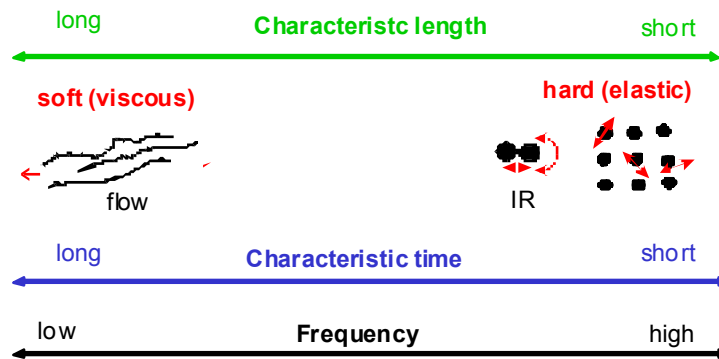


Slika: Padanje modula z naraščajočo temperaturo za amorfni polimer.

## Spreminjanje modula s frekvenco:

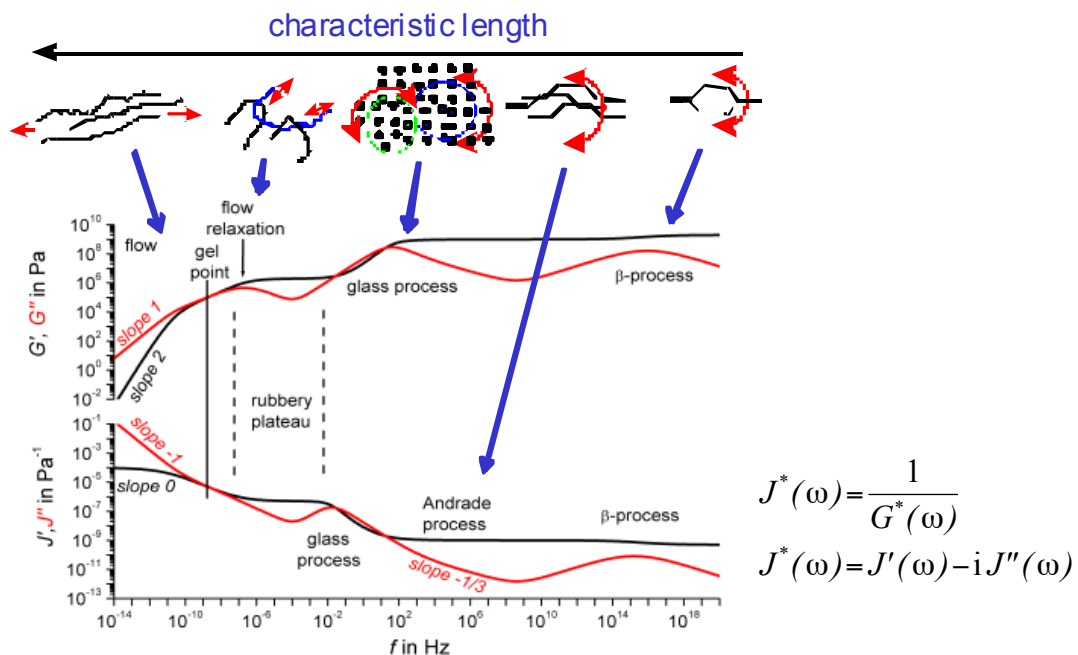
Mehanske lastnosti materiala so odvisne od dogajanj oz. procesov na molekularnem nivoju, od molekularnih premikov. Za različne molekularne premike so potrebni različni karakteristični časi. Tipično so za večje premike potrebni daljši časi. Zato se pri različnih frekvencah, katerim je material izpostavljen, na molekularnem nivoju dogajajo različni procesi, različni molekularni premiki.

Zato so mehanske lastnosti materiala odvisne od frekvence.



Slika: Molekularni premiki pri različnih frekvencah

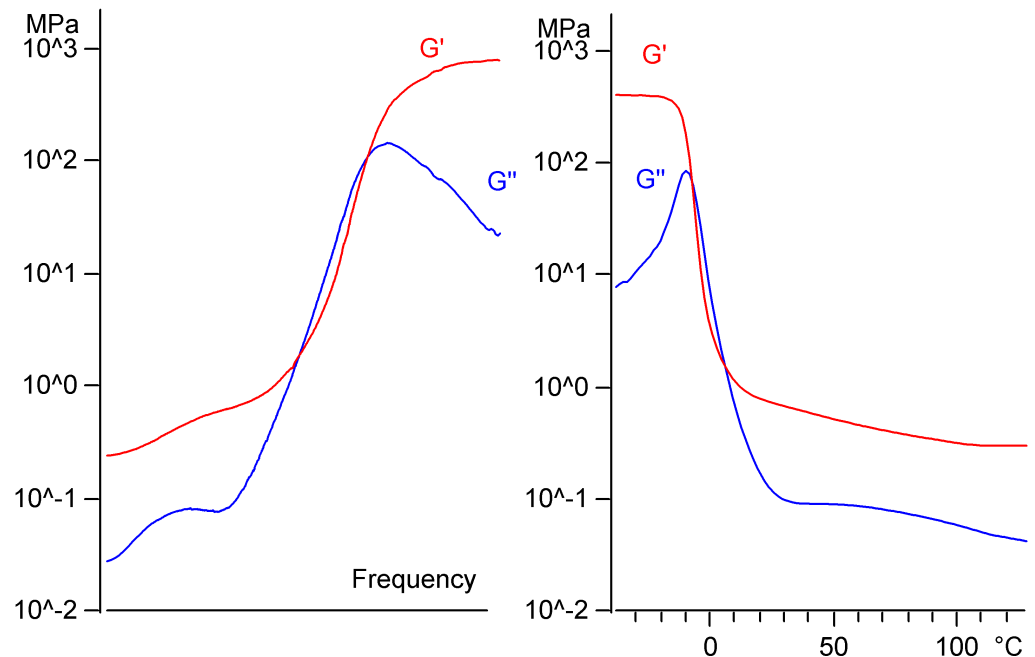
Pri DMA material obremenjujemo z oscilirajočo napetostjo ali deformacijo. Da se med meritvijo posamezen molekularni premik zgodi, mora biti nihajni čas (čas med nastankom in prenehanjem obremenitve) daljši od karakterističnega časa, ki je potreben za spremembo (premik).



Slika: Spreminjanje elastičnega in viskoznega modula s frekvenco.



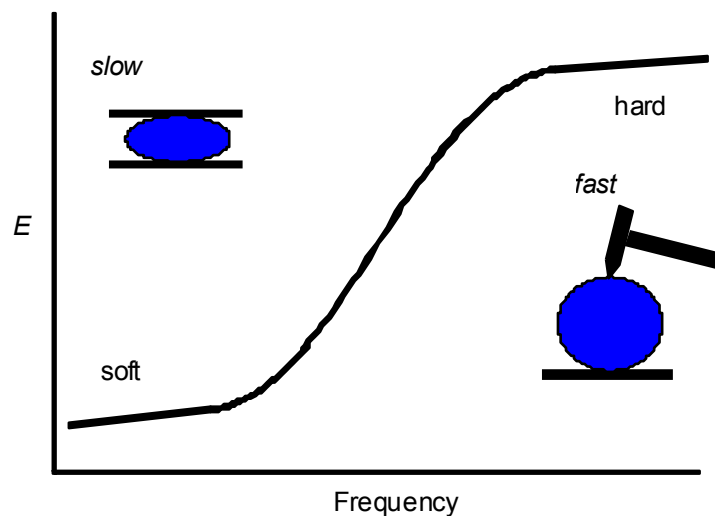
**Amorfni materiali se obnašajo pri nizkih temperaturah kot pri visokih frekvencah in pri visokih temperaturah kot pri nizkih frekvencah!**



Slika: Temperaturna in frekvenčna DMA analiza amorfnega materiala

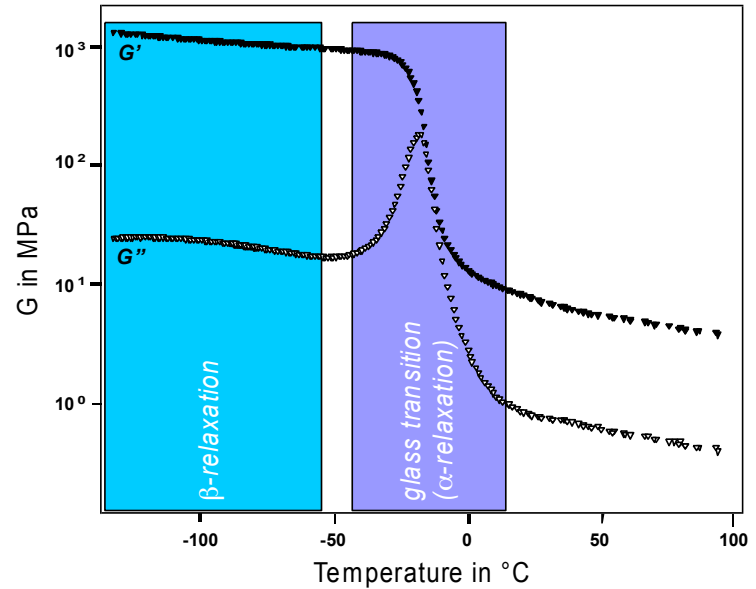
Pri povišani temperaturi ima amorfni material nižji modul, je mehkejši. Pri nižji temperaturi ima amorfni material višji modul, je trši.

Če amorfni material z neko napetostjo obremenjujemo pri nižji frekvenci ima material nižji modul, je mehkejši. Če amorfni material z isto napetostjo obremenjujemo pri višji frekvenci ima material višji modul, je trši.

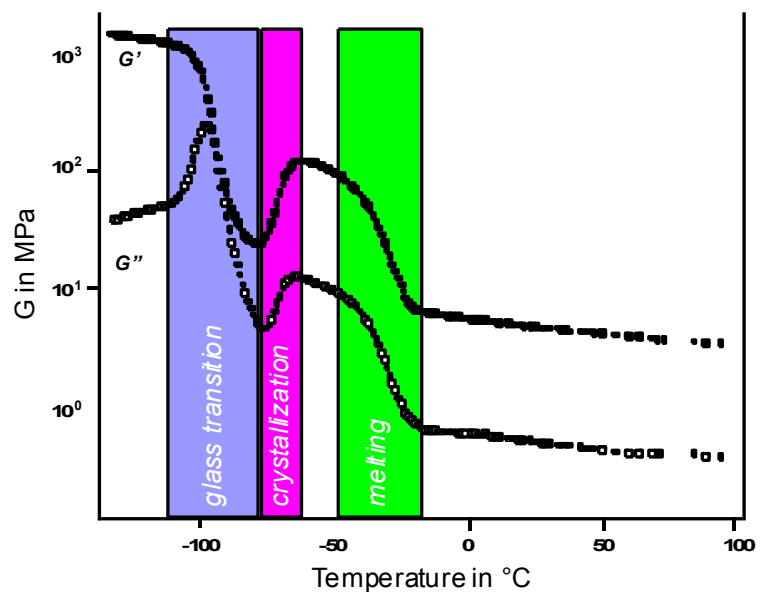


Slika: Odvisnost modula od frekvence

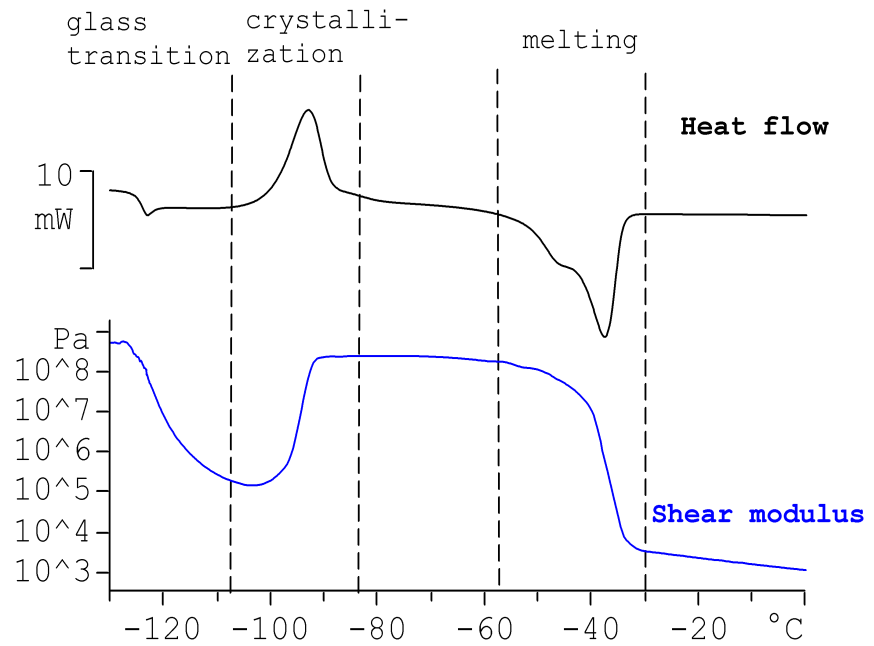
Primer 1: Rezultat DMA meritve amornega polimera pri obremenitvi na strig med segrevanjem. Meritev je bila izvedena pri konstantni frekvenci in naraščajoči temperaturi. Padec  $G'$  in naraščanje ter nato padanje  $G''$  povesta, da v tem območju temperatur material prehaja iz steklastega v gumeno stanje - steklast prehod.



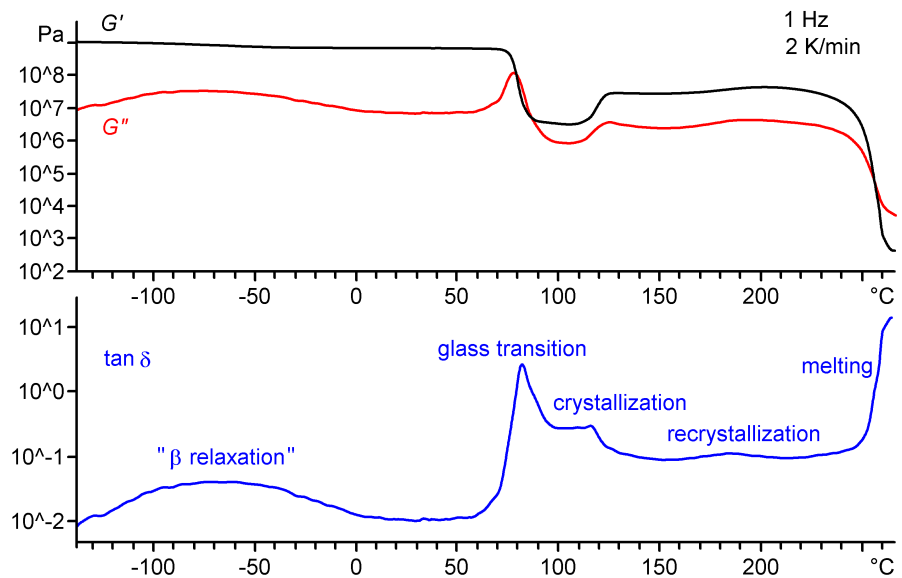
Primer 2: Rezultat DMA meritve delno kristaliničnega polimera pri obremenitvi na strig med segrevanjem. Meritev je bila izvedena pri konstantni frekvenci in naraščajoči temperaturi. Padec  $G'$  in naraščanje ter nato padanje  $G''$  je posledica steklastega prehoda. Sledi naraščanje  $G'$  in  $G''$ , ki je posledica hladne kristalizacije. Padanje  $G'$  in  $G''$ , ki sledi, je posledica taljenja kristalov.



Primer 3: Primerjava rezultatov DSC in DMA analize za delno kristaliničen polimer. Segrevanje vzorca.

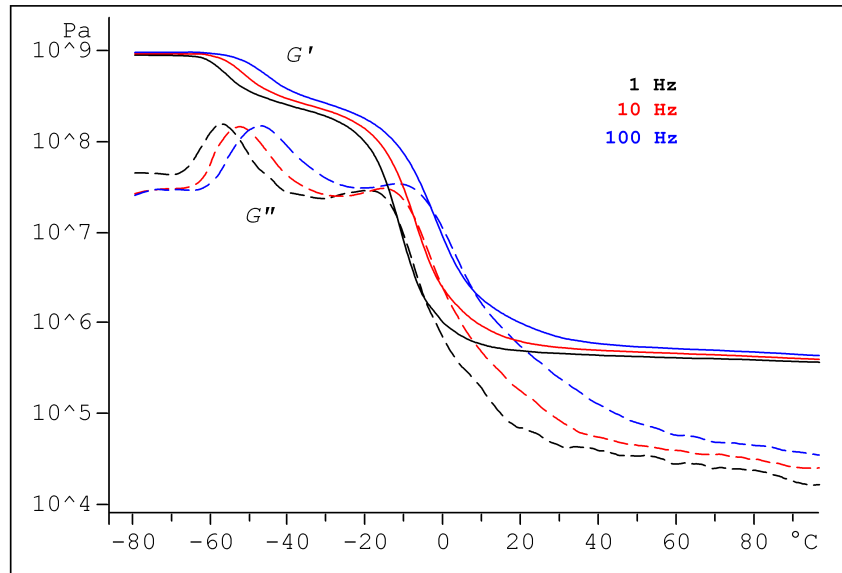


Primer 4: DMA analiza polietilentereftalata. Obremenitev na strig med segrevanjem.

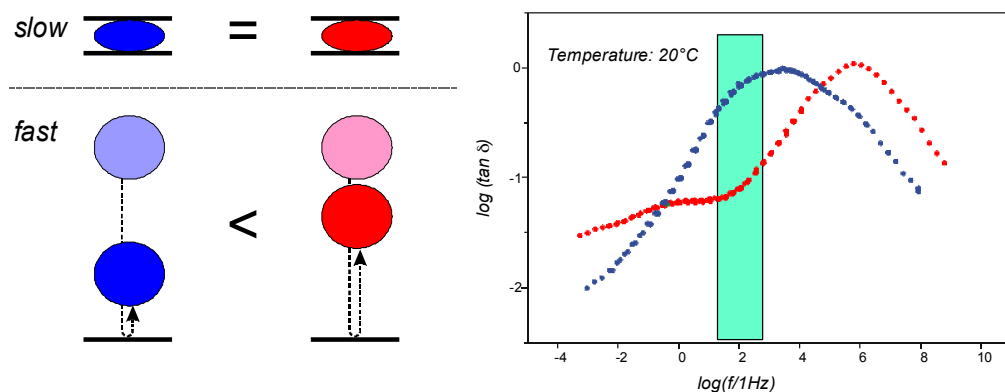


Primer 4: DMA analiza gumene zmesi, ki vsebuje stirenbutadienski in nitrilni kavčuk, pri obremenitvi na strig med segrevanjem vzorca. Analiza je bila opravljena pri treh različnih frekvencah.

Iz slike je razvidno, da ima material dva steklasta prehoda. Enega za nitrilni kavčuk, drugega za stirenbutadienski kavčuk. Iz slike je razvidno tudi, da je določitev temperature steklastega prehoda odvisna od uporabljene frekvence.



Primer 5: Dve žogici iz različnih gumenih materialov: Če žogici počasi stisnemo, ugotovimo, da se obnašata enako. Če pa žogici spustimo na tla z iste višine, se rdeča žogica odbije višje. Materiala, iz katerih sta žogici narejeni, analiziramo z DMA. Naredimo frekvenčna testa.



$\tan \delta$  je v frekvenčnem območju, ki odgovarja dejanski frekvenci med udarcem žogice ob tla, za modro žogico večji. Pomeni, da je tudi delež izgubljene energije ob udarcu ob tla večji. Zato se modra žogica odbije do nižje.

Pri nižji frekvenci, ki odgovarja počasnemu stisku žogice, pa sta si vrednosti  $\tan \delta$  podobni. Zato se pri počasnem stiskanju žogici obnašata enako.