Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

FKITMCMXIX

Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju

INTERNA SKRIPTA

KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

Autor: dr. sc. Zvonimir Katančić

SADRŽAJ

Vježba 1 VISKOZIMETRIJSKO ODREĐIVANJE MOLEKULSKE MASE

Vježba 2 ISPITIVANJE GORIVOSTI POLIMERNIH MATERIJALA

VJEŽBA 1: VISKOZIMETRIJSKO ODREĐIVANJE MOLEKULSKE MASE

Primjena polimernih materijala zasniva se na poznavanju njihovih fizičkih i kemijskih svojstava, a ta su svojstva posljedica molekulske i nadmolekulske strukture, te dinamike molekulskih gibanja.

Prema tome, osnovna karakteristika polimera je njegova molekulska masa. Budući da se polimeri dobivaju procesima polimerizacije ili polikondenzacije, sintetski polimeri sastoje se od molekula različitih veličina. Sa stajališta molekulske mase sintetski polimeri su polidisperzni tj. postoji raspodjela molekulskih masa, a tip raspodjele i širina raspodjele ovise o postupku dobivanja polimernog materijala. Podaci o tipu i širini raspodjele daju uvid u polidisperznost određenog polimera, no podatak do kojega se lakše dolazi i koji zbog toga ima veće praktično značenje jest prosječna molekulska masa (odnosno relativna prosječna molekulska masa).

Podaci o molekulskoj masi polimera služe i za provjeru mehanizma polimerizacije, koji postoje pri danim uvjetima i ukazuju na početak propagacije i terminacije lančanih makro molekula. Prosječnu molekulsku masu jednostavno je odrediti, ako se poznaje ukupna masa uzorka i broj molekula u uzorku. S tom su svrhom razvijene kemijske metode prebrojavanja molekula u uzorku, no češće se masa molekule mjeri posredno, kroz neku posljedicu u fizičkom procesu u kojem masa molekule dolazi do izražaja kao mjera inercije. Prosječne molekulske mase polimernih molekula izmjerene različitim metodama nisu jednake veličine, jer u različitim fizičkim procesima veće i manje molekule ne dolaze uvijek na isti način do izražaja. Zato postoji nekoliko prosječnih molekulskih masa, a nazvane su po načinu određivanja:

$\overline{M}_n \Rightarrow$ prosječna brojčana molekulska masa

$\overline{M}_v \Rightarrow$ prosječna viskozna molekulska masa

$\overline{M}_w \Rightarrow$ prosječna masena molekulska masa

$\overline{M}_z \Rightarrow$ prosječna z - molekulska masa

Viskozna prosječna molekulska masa ide u red slabije definiranih prosjeka, jer ovisi o dodatnim empirijskim parametrima. No, njena je velika prednost u jednostavnosti i dostupnosti mjerne metode. Uređaj je jednostavan, a vrijeme potrebno za provedbu mjerenja relativno kratko. Mjerenje viskoznosti otopine provodi se mjerenjem brzine protjecanja kroz kapilaru. Brzina protjecanja otopine kroz kapilaru dana je Hagen-Poiseuilleovim zakonom:

$$v = \frac{\pi r^4 p t}{8 l \eta}$$

gdje je

v = volumen otopine koji u vremenu *t* proteče kroz kapilaru

l = dužina kapilare

r = promjer kapilare

p = hidrostatski tlak

η = dinamička viskoznost, Pa s

Otopine polimera pokoravaju se Newtonovom zakonu, samo kada su otopine jako razrijeđene, to znači η = konstantan. Otopine se pokoravaju Newtonovom zakonu kada je strujanje laminarno.

Prilikom mjerenja viskoznosti uspoređuju se vremena protjecanja otopine, *t* i čistog otapala t_0. Omjer vremena protjecanja otopine i otapala proporcionalan je njihovim viskoznostima, a taj odnos definiran je relativnom viskoznošću. Tako otapalo gustoće ρ_0 protječe u vremenu t_0, a otopina gustoće ρ protječe u vremenu *t*. Budući je otopina jako razrijeđena može se reći da vrijedi $\rho_0 = \rho$.

Prema Hagen-Poiseuilleovom zakonu o viskoznosti tada vrijedi

$$\eta = \frac{\pi r^4 g h \rho t}{8 v l}$$

$$\eta_0 = \frac{\pi r^4 g h \rho_0 t_0}{8 v_0 l}$$

uz napomenu da je $\boldsymbol{p=\rho gh}$ hidrostatski tlak

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} = \frac{t}{t_0}$$

uz uvjet $\rho \approx \rho_0$

Povećanje viskoznosti otopine u odnosu na otapalo proporcionalno je volumenu molekula u otopini, tj. duljini lanaca i konformaciji molekula u otopini, a naziva se specifičnom viskoznošću, η_{sp}.

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{rel} - 1$$

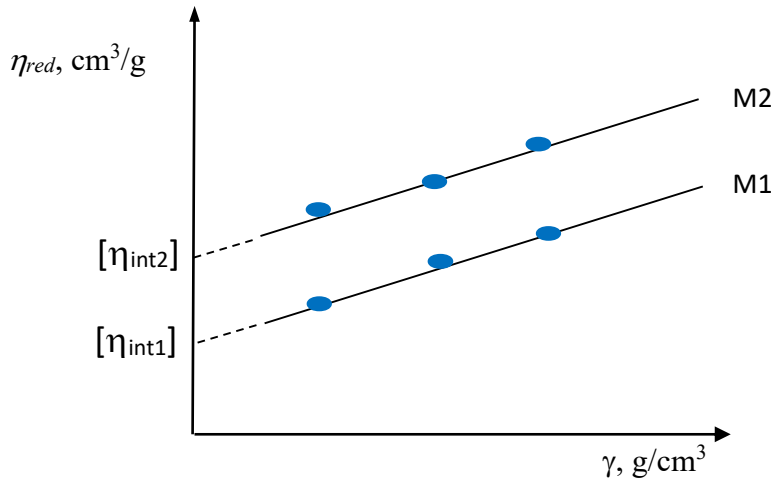
Omjer specifične viskoznosti i koncentracije naziva se reducirana viskoznost η_{red}.

$$\frac{\eta_{sp}}{\gamma} = \eta_{red}$$

Reducirana viskoznost uveden kako bi se eliminirao utjecaj koncentracije. Njene vrijednosti za vrlo razrijeđene polimerne otopine mogu se aproksimirati pravcem za vrijednost koncentracije, $\gamma = 0$ g/cm^3, kao na slici 1. Ekstrapolacijom pravca na koncentraciju nula dobiva se vrijednost granične viskoznosti, $[\eta]$ ili η_{int}, intrinzične viskoznosti, (dimenzije: volumen/masa) Intrinzična viskoznost povezana je s viskoznim prosjekom molekulske mase, $\overline{M}_v$ Mark-Houwinkovom relacijom

$$\eta_{int} = k\overline{M}_v^{\alpha}$$

gdje su k i α konstante ovisne o sistemu polimer - otapalo pri određenoj temperaturi, a određuje se kalibracijom pomoću uzoraka poznate molekulske mase: Konstanta α karakterizira konformaciju molekula u otopini. Viskoznost otopina u prvom je redu mjera veličine i konformacije molekula, a empirijski je povezana s molekulskom masom, pa rezultat dobiven tom metodom nije apsolutna mjera molekulske mase.



Slika 1. Ovisnost reducirane viskoznosti, η_{red}, o koncentraciji otopine, γ.

$$[\eta_{int}]_{M2} > [\eta_{int}]_{M1} \Rightarrow M_2 > M_1$$

IZVEDBA POKUSA:

Od mnoštva različitih izvedbi viskozimetra za mjerenje viskoznosti polimernih otopina najprikladniji je Ubbelohdeov viskozimetar (slika 2). Zbog specifičnosti makro-molekularnih otopina, koncentracije polimera ne smiju biti prevelike (maseni udio do 0,8 %).
Da bi se postigla veća preciznost u mjerenju, potrebno je održavati konstantnu temperaturu sistema i relativno duga vremena protoka (iznad 10 s), što se postiže pravilnim izborom viskozimetra određenog promjera kapilare. Za mjerenje viskoznosti polimernih otopina najčešće se upotrebljavaju kapilare promjera oko 0,5 mm i duljine oko 20 cm.
Ubbelohdeov viskozimetar smjesti se u termostat s vodom, konstantne temperature 25 °C u njega se doda 25 mL otapala, tijekom cijelog eksperimenta potrebno je termostatiranje. Nakon 5 minuta termostatiranja otapala, prstom se zatvori cijev (6) i otapalo se pomoću gumene propipete na cijevi iznad rezervoara (1) dovede u kapilarnu cijev, i napuni se i rezervoar (1) iznad oznake (4). Nakon uklanjanja propipete i prsta uzorak počinje slobodno teći. Mjerenje vremena protoka počinje uključivanjem štoperice u trenutku prijelaza gornje razine tekućine u kapilari preko oznake (4), a završava istekom uzorka preko znake (5). Da bi se postigao što točniji rezultat mjerenja, potrebno je ponoviti mjerenje nekoliko puta, najmanje tri puta, te srednju vrijednost mjerenja zapisati kao $\bar{t}$. Isti postupak se ponovi za sve priređene koncentracije otopine polimera (navedene u tablici 1).
Nakon mjerenja viskozimetar se isprazni, dobro opere s otapalom polimera. Iz dobivenih vrijednosti vremena protoka otopina i čistog otapala, pomoću navedenih jednadžbi, izračunaju se navedene viskoznosti, tablica 1. Ovisnost reducirane viskoznosti o koncentraciji prikaže se

grafički, zatim se kroz dobivene točke aproksimira pravac i očita viskoznost za vrijednost koncentracije nula, tj. intrinzička viskoznost.
Iz Mark - Houwinkove jednadžbe i iz danih konstanti izračuna se prosječna viskozna molekulska masa polimera.

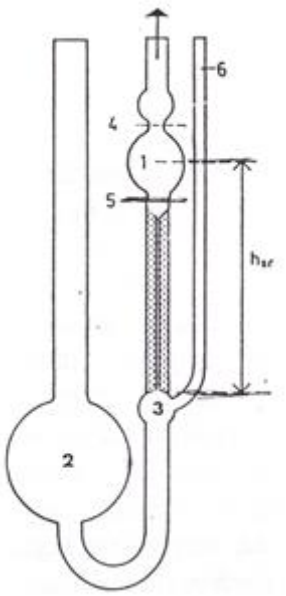
Tablica 1. Vremena protjecanja otopine kroz kapilaru, *t*, i njihova srednja vrijednost, relativna viskoznost, specifična viskoznost i reducirana viskoznost

γ g/25cm^3	t_1	t_2	t_3	$\bar{t}$	$\bar{t}/t_0$	$\frac{\bar{t}}{t_0}-1$	$\frac{\eta_{sp}}{\gamma}$
otapalo					-	-	-
0,05							
0,10							
0,15							

$\bar{t}_0$ **= vrijeme protjecanja čistog otapala**

Potrebne kemikalije: polimer (PVAc), otapalo za dotični polimer (aceton)

Posuđe za izvedbu pokusa: Ubbelohdeov viskozimetar, štoperica, propipeta,
Erlenmayer tikvica od 25 mL, 4 kom.



Slika 2. Ubbelohdeov viskozimetar

VJEŽBA 2: ISPITIVANJE GORIVOSTI POLIMERNIH MATERIJALA

Uslijed svoje kemijske strukture koja se sastoji većinom od ugljika i vodika polimeri su lako zapaljivi materijali. Zapaljivost se definira kao sposobnost tvari da se lako zapali i brzo gori, te je jedan od indikatora rizičnosti od požara a procjenjuje se vremenom do zapaljenja ili minimumom toplinske energije potrebne za zapaljenje. Proces gorenja započinje povećanjem temperature polimernog materijala iz nekog vanjskog izvora topline što uzrokuje pucanje polimernih veza. Hlapivi fragmenti koji nastaju raspadom makromolekula difundiraju u zrak i stvaraju zapaljivu smjesu koju nazivamo gorivo. Takva zapaljiva smjesa se može spontano zapaliti kada temperatura dovoljno poraste i to se zove temperatura samozapaljenja koja se definira kao temperatura na kojoj je dosegnuta aktivacijska energija reakcije izgaranja. Smjesa se može zapaliti i na nižoj temperaturi ako postoji neki vanjski izvor poput iskre ili plamena i ta temperatura se zove temperatura zapaljenja ili plamište. U tablici 2 su prikazane temperature zapaljenja i samozapaljenja za neke značajnije polimere.

Tablica 2. Temperature zapaljenja i samozapaljenja nekih značajnijih polimera

Polimer	Temperatura zapaljenja (°C)	Temperatura samozapaljenja (°C)
Polietilen	340	350
Poliproplien	320	350
Polistiren	350	490
Poli(vinil-klorid)	390	450
Poliamid 6	420	450
Poliamid 66	490	530
Poli(etilen-tereftalat)	440	480
Poli(metil-metakrilat)	300	430
Poli(tetrafluoretilen)	560	580

Smanjenje gorivosti polimernih materijala postiže se dodavanjem posebnih spojeva, aditiva, tj. dodataka za usporavanje gorivosti koji se još nazivaju usporivači gorenja, a ugrađuju se u osnovni polimerni materijal: miješanjem u taljevini, kopolimerizacijom ili naknadnom obradom površine izratka. Temelji se na zaustavljanju, tj. inhibiciji jednog ili više stupnjeva u ciklusu procesa izgaranja. Konačan rezultat je smanjenje brzine prijenosa topline na čvrsti polimer što smanjuje ili potpuno zaustavlja proces toplinske razgradnje i nastajanje gorivih produkata. Usporivači gorenja imaju fizički ili kemijski mehanizam djelovanja. Fizički djeluju hlađenjem i razrjeđivanjem gorive smjese te stvaranjem zaštitnog sloja, dok kemijski djeluju kroz niz kemijskih reakcija u kondenziranoj ili plinskoj fazi te time utječu na procese koji se odvijaju prilikom gorenja polimera

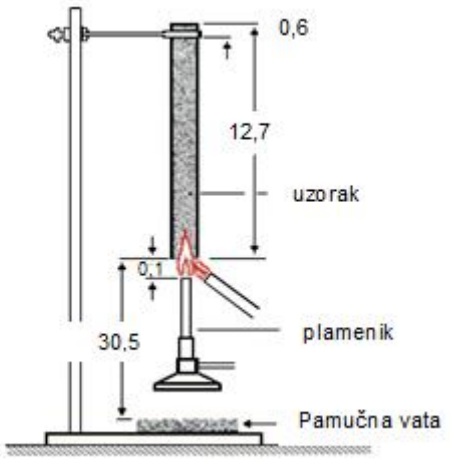
Fizičko djelovanje:

Neki usporivači gorenja se raspadaju endotermno i na taj način troše toplinu te uzrokuju sniženje temperature gorive smjese ispod temperature potrebne za gorenje polimera. Tako se aluminijev (III) hidroksid i magnezijev hidroksid počinju raspadati pri 200 do 300 °C, pri tome oslobađaju vodu i djeluju kao ponori topline. Kada se usporivači gorenja raspadaju uz nastajanje inertnih plinova (H_2O, CO_2, NH_3 itd.) zapaljiva goriva smjesa se razrjeđuje, te se smanjuje mogućnost zapaljenja.

Kemijsko djelovanje:
Kemijsko djelovanje usporivača gorenja može biti u plinskoj ili kondenziranoj fazi. Slobodno radikalski mehanizam izgaranja u plinskoj fazi može biti usporen ili potpuno zaustavljen dodatkom usporivača gorenja koji svojim raspadom otpuštaju radikale u plinskoj fazi koji mogu reagirati s visoko reaktivnim •H i •OH radikalima (koji su odgovorni za lančane reakcije u procesu gorenja) pri čemu nastaju manje reaktivne ili čak inertne molekule. Zbog takvog promijenjenog reakcijskog puta dolazi do smanjenja egzotermnosti reakcije i sniženja temperature, a time i smanjene količine nastalog goriva. Drugi tip djelovanja je da usporivači uzrokuju nastanak karboniziranog ili vitroznog sloja na površini polimera kemijskom transformacijom razgradnog polimernog lanca. Takav sloj onda djeluje kao izolacija između plinske i kondenzirane faze i time smanjuje difuziju produkata nastalih razgradnjom kao i provođenje topline do polimerne mase.

Gorivost polimera se ocjenjuje na temelju zapaljivosti, brzine širenja plamena i otpuštanju topline. Ovisno o namijeni polimernog materijala jedan ili više ovih kriterija je potrebno izmjeriti prikladnim testovima. Postoje različiti testovi gorivosti koji se mogu provesti ili na već gotovom proizvodu ili na testnim primjercima. Iako se mogu pratiti trendovi rezultata dobivenih laboratorijskim testovima i testovima na velikoj skali, među njima ne postoji direktna povezanost. Razvijeni su brojni testovi gorivosti na kojima se temelji niz nacionalnih i međunarodnih standarda, a u industrijskim i znanstvenim laboratorijima se najčešće koriste UL-94, test graničnog indeksa kisika, stožasti kalorimetar i kalorimetrija toka pirolitičkog sagorijevanja.

Underwriters' Laboratories UL-94 je test gorivosti plastičnih materijala za dijelove u uređajima. Uključuje niz testova (vertikalni, horizontalni, mali i veliki plamen), ali najčešće korišteni je vertikalni test, UL-94V koji je prihvaćen kao međunarodni standard (IEC 60695-11-10). Test mjeri zapaljivost i širenje plamena polimernih materijala izloženih malom plamenu, a ovisno o rezultatima polimeri se razvrstavaju u 3 kategorije: V-0, V-1 i V-2. Pločasti plastični uzorak se postavi okomito i pričvrsti s gornje strane kao što je prikazano na slici 3. Debljina uzorak može biti od 0,8 do 3,2 mm.



Slika 3. Eksperimentalna postava UL-94 testa

Pamučna vata postavi se 30 cm ispod uzorka, te se uzorak zapali s donje strane Bunsenovim plamenikom (kalibrirani, visina plamena 20 mm). Plamenik se prislanja dva puta po 10 s te se mjeri vrijeme samoodrživog gorenja. V-0 dobiva materijal koji se ugasi u manje od 10 s od svakog prislanjanja plamenika. Srednje vrijeme gorenja 5 ispitaka ne smije biti veće od 5 s, te ne smije biti kapi koje zapale vatu. V-1 kategorija se dodjeljuje materijalu čije je maksimalno

vrijeme gorenja manje od 50 s, srednje manje od 25 s i ne smije biti zapaljivih kapi. Za kategoriju V-2 vrijede isti uvjeti kao i za V-1, ali su dopuštene zapaljive kapi.

IZVEDBA POKUSA:

Postavi se pločica polietilena visoke gustoće (PE-HD) kako je prikazano na slici 3. te se 30 cm ispod nje postavi pamučna vata. Prisloni se Bunsenov plamenik na 10 sekundi nakon čega se plamenik miče i bilježi se vrijeme gorenja te se evidentira pojava gorućih kapi koje zapale vatu. Na temelju dobivenih rezultata polimer se svrstava u jednu od 3 kategorije (V-0, V-1, V-2) ili ostaje nekategoriziran što znači da je pao na testu.

Identično mjerenje se ponavlja s uzorcima PE-HD polimera koji sadrže usporivače gorenja:

a) PE-40ATH 40 mas % aluminijevog hidroksida
b) PE-40APP 40 mas % amonijevog polifosfata
c) PE-40OP 40 mas% miješanih organskih polifosfita (20% OP1312 + 20% OP1230)

Svi rezultati se upisuju u tablicu 3.

Tablica 3. Vrijeme gorenja uzoraka

Uzorak	t_1 (s)	t_2 (s)	t_{max} (s)	t_{sr} (s)	goruće kapi	kategorija
PE						
PE-40ATH						
PE-40APP						
PE-40OP						