



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR

POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

JUHÁSZ ZSOLT

TDK DOLGOZAT

SZÉLES FREKVENCIATARTOMÁNYÚ MESTERGÖRBE MÉRÉSE ÉS
VALIDÁLÁSA

Konzulens:

Virág Ábris Dávid

doktorandusz

BUDAPEST, 2022

TARTALOMJEGYZÉK

Jelölések jegyzéke	iv
1. Bevezetés	6
2. Szakirodalmi áttekintés.....	7
2.1. Mérőberendezések és mérési eljárások	7
2.1.1. <i>Dinamikus mechanikai analízis</i>	7
2.1.2. <i>Rotációs reométer</i>	15
2.2. Mestergörbék szerkesztése	18
2.2.1. <i>Hőmérséklet-idő szuperpozíció</i>	18
2.2.2. <i>Mestergörbék elkészítésének menete frekvenciatartományban</i>	19
2.2.3. <i>Mestergörbék a szakirodalomban</i>	23
2.3. Mestergörbék validálása.....	25
2.3.1. <i>Általánosan a validálás kérdésköréről</i>	25
2.3.2. <i>Eltolási tényezők alapján</i>	26
2.3.3. <i>Van Gurp-Palmen diagram</i>	28
2.3.4. <i>További validálást segítő diagramok</i>	31
2.4. Az irodalomkutatás összefoglalása, a dolgozat célkitűzései.....	33
3. Felhasznált anyagok, alkalmazott berendezések	35
3.1. Minták előkészítésének mente	35
3.2. DMA és rotációs reométer vizsgálat	35
4. Eredmények értékelése	37
4.1. Klasszikus mestergörbe szerkesztés.....	37
4.2. Mestergörbe szerkesztés vGP korrekcióval	41
4.2.1. <i>Frekvencia és felfűtési sebesség hatása</i>	48
4.2.2. <i>Vastagság hatása</i>	51
4.2.3. <i>Mestergörbe ellenőrzése hőmérsékletsöpréssel</i>	53

5. Összefoglalás.....	55
6. Felhasznált források	57

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

Latin betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
a_T	horizontális eltolási tényező (horizontal shift factor)	-
b_T	vertikális eltolási faktor (vertical shift factor)	-
d	veszteségi tényező (loss factor)	-
f	frekvencia (frequency)	Hz
C_1	WLF konstans (WLF constant)	-
C_2	WLF konstans (WLF constant)	°C
E	húzó rugalmassági modulus (Young-modulus)	MPa
E'	tárolási modulus (storage modulus)	MPa
E''	veszteségi modulus (loss modulus)	MPa
E^*	komplex rugalmassági modulus (complex modulus)	MPa
E_a	Arrhenius konstans/aktivációs energia (activation energy)	kJ/mol
F	erő (force)	N
G'	nyíró tárolási modulus (shear storage modulus)	MPa
G''	nyíró veszteségi modulus (shear loss modulus)	MPa
G^*	komplex nyíró rugalmassági modulus (complex shear modulus)	MPa
M_w	tömegátlagos molekulatömeg (weight averaged molecular weight)	kg/mol
M_n	számátlagos molekulatömeg (number averaged molecular weight)	kg/mol
M_e	áthurkolódások közötti molekulaláncrész átlagos tömege (entanglement molecular weight)	kg/mol
R	univerzális gázállandó (universal gas constant) $R=8,314$	J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
T_m	kristályolvadási hőmérséklet (crystalline melting temperature)	°C
T_{ref}	referencia hőmérséklet (reference temperature)	°C
T	hőmérséklet (temperature)	°C
T_g	üvegesedési átmeneti hőmérséklet (glass transition temperature)	°C

Görög betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
δ	fáziseltolás (loss angle)	°
$\tan\delta$	veszteségi tényező (loss factor)	-
ε	relatív megnyúlás (relative strain)	-
ε_0	periodikus deformációgerjesztés/deformációválasz amplitúdója (strain amplitude)	-
π	pi ~3,14	-
ρ	sűrűség (density)	kg/m ³
σ	mérnöki húzófeszültség (tensile stress)	MPa
σ_0	periodikus feszültséggerjesztés/feszültségválasz amplitúdója (stress amplitude)	MPa
ω	körfrekvencia (angular frequency)	rad/s

Rövidítések

Rövidítés	Megnevezés
vGP	van Gorp-Palmen
DMA	dinamikus mechanikai analízis (dynamic mechanical analysis)
LVER	lineárisan viszkoelasztikus régió (linear viscoelastic region)
TTS	hőmérséklet-idő szuperpozíció (time-temperature superposition)
PS	polisztirol (polystyrene)
PLA	politejsav (Polylactic acid)
SS	nyíró befogó (Shear Sandwich clamp)
WLF	Williams-Landel-Ferry

1. BEVEZETÉS

Napjainkban elképzelhetetlen lenne az élet polimerek nélkül, hiszen mind a hétköznapi életben, mind a műszaki életben számtalan polimer terméket használunk. Éppen ezért, a feldolgozás és a felhasználás szempontjából is elengedhetetlen, hogy ezen polimerek viselkedését pontosan ismerjük. Azonban a polimerek viszkoelasztikus viselkedése számos környezeti és igénybevételi paramétertől függ, mint például a hőmérséklet, a nedvességtartalom, az igénybevételi sebesség, vagy dinamikus igénybevétel esetén a frekvencia és az amplitúdó. Továbbá a mérhetőséget korlátozza a berendezések mérési tartománya is, így ha egy adott paraméter függvényében szeretnénk széles tartományban becsülni az anyagi viselkedést az sok esetben egy meglehetősen összetett feladat, ami speciális módszereket kíván.

Például a frekvenciafüggő dinamikus mechanikai tulajdonságok esetén az erre alkalmas berendezésekkel elérhető mérési (frekvencia) tartomány jellemzően 2-4 dekádos, majd ezekből a rövid távú mérésekből ún. mestergörbét készítve tudunk becslést adni a mértnél jóval nagyobb, akár 12-14 dekádos tartományra. Ugyanakkor a mestergörbe szerkesztés egy meglehetősen empirikus eljárás, amely számos egyszerűsítésen és nagyon durva közelítésen alapul.

Jelen dolgozatom célja, hogy széles hőmérséklettartományban mérjem egy polisztirol anyag frekvenciafüggő dinamikus mechanikai tulajdonságait, majd ezekből az eredményekből egy új megközelítéssel nagyon széles frekvenciatartományt lefedő mestergörbét készítek, továbbá megvizsgáljam az így kapott görbe validálási lehetőségeit.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

A következőkben bemutatom a frekvenciatartományban készített, dinamikus mechanikai jellemzőkre (tárolási-, veszteségi-, komplex modulus, veszteségi tényező) vonatkozó mestergörbék szerkesztésének módját, továbbá az ehhez szükséges, az adott jellemzőt a frekvencia függvényében mérni képes mérőberendezéseket és mérési eljárásokat. Mivel egy mestergörbe időtartományban is készülhet (kúszás és feszültségrelexációs vizsgálatokból), így fontosnak tartom kiemelni, hogy mestergörbe alatt a továbbiakban a frekvenciatartományban készített mestergörbék fogom érteni. Végül pedig hosszabban tárgyalom a nagy frekvenciatartományt lefedő mestergörbék validálásának kérdéskörét.

2.1. Mérőberendezések és mérési eljárások

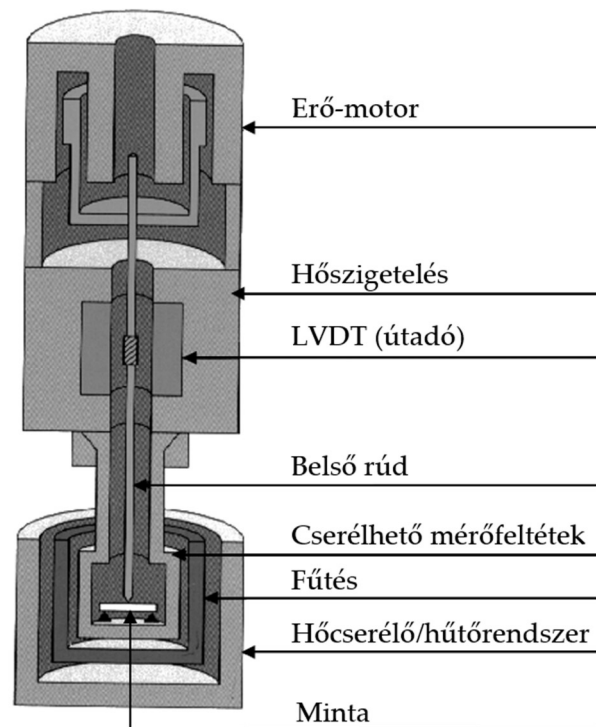
Ebben a fejezetben áttekintem egy mestergörbe elkészítéséhez szükséges leggyakoribb mérőberendezéseket (dinamikus mechanikai analizátor, rotációs reométer), amelyek a szükséges mechanikai jellemzőket a frekvencia függvényében képesek mérni, illetve az alapvető mérési módokat (hőmérékletsöprés, frekvenciasöprés, amplitúdósöprés).

2.1.1. *Dinamikus mechanikai analízis*

A Dinamikus Mechanikai Analízis -DMA- napjainkban az egyik legelterjedtebb, elsősorban polimer anyagokhoz használt vizsgálati módszer.

Egy DMA mérés során jellemzően periodikus gerjesztéseket alkalmazunk és az erre érkező anyagi választ vizsgáljuk a hőmérséklet, a frekvencia, vagy az amplitúdó függvényében. Az így kapott eredmények segítségével:

- nyomon követhetjük az anyag viszkoelasztikus viselkedésének és mechanikai tulajdonságainak változásait az adott paraméter függvényében,
- meghatározhatjuk az anyagra jellemző átalakulási hőmérsékleteket (üvegesedési átmeneti hőmérséklet – T_g , kristályolvadási hőmérséklet – T_m),
- megvizsgálhatjuk a fázis szétválásokat blendekben és kopolimerekben,
- következtethetünk különféle adalék-, töltő-, és erősítőanyagok hatására,
- a hőmérséklet-idő szuperpozíciót kihasználva becsülhetjük a hosszútávú anyagi viselkedést [4,6].



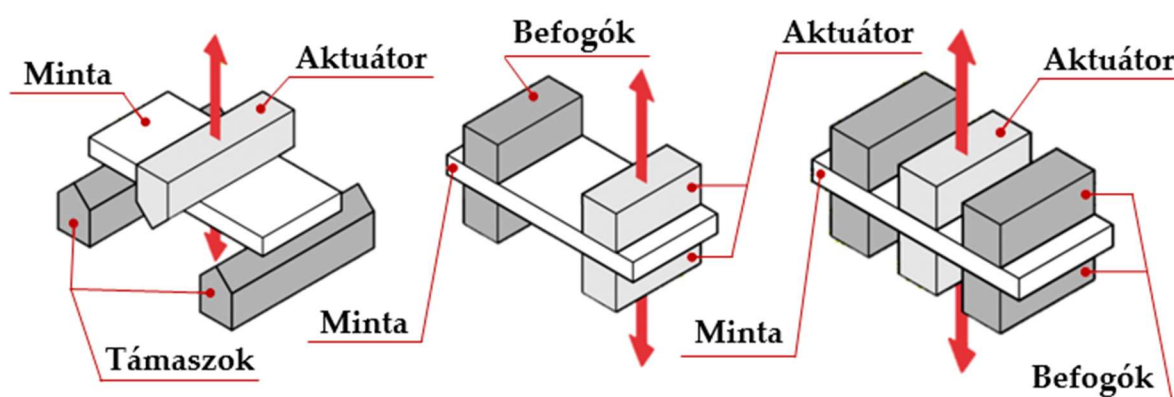
1. ábra A DMA berendezés sematikus felépítése [9]

A DMA berendezés (1. ábra) egyik fő részegysége az erő-motor és az erő átviteléért felelős gépelemek, mivel ezek biztosítják a statikus és periodikus terheléseket. Ez előbbi gyakorlatilag előterhelésként is értelmezhető, ennek segítségével biztosítható, hogy a minta és a mérőfej a teljes mérés alatt stabilan érintkezzenek egymással és a periodikus gerjesztés tökéletesen átadódjon a mintára. A mérőfeltétől függően a gerjesztés hatására más-más igénybevétel ébred a mintában. Ebből fakadóan alapvetően négy mérési módot különböztethetünk meg, a húzó, a hajlító, a nyomó és a nyíró módot. Az ezekhez tartozó mérőfeltéteket a 2. ábra szemlélteti [6,12].



2. ábra Különféle mérőfeltétek (balról-jobbra: húzó, hajlító, nyomó és nyíró) [6]

Hajlító módban három különböző mérőfeltét is rendelkezésre áll, a sima hárompontos hajlító feltét, az egyoldalon megfogott tartó (single cantilever clamp) és a kétoldalon megfogott tartó (dual cantilever clamp, 2. ábra). Ezek sematikus felépítését és működését a 3. ábra mutatja. Érdeemes megemlíteni, hogy míg a megfogott tartók esetén a gerjesztés középértéke nulla, mivel nincs szükség a megfogás miatt előterhelésre, addig a sima hárompontos hajlító feltét esetén a stabil minta-aktuátor érintkezés érdekében szükséges előterhelést alkalmazni [12].



3. ábra Hajlító feltétek (balról-jobbra: hárompontos hajlító feltét, egyoldalon megfogott tartó, kétoldalon megfogott tartó) [17]

Fontos, hogy minden feltét esetén eltérő a szükséges minta geometriájára, ezért a mérés első lépése mindig a mérőfeltét kiválasztása és az ehhez szükséges mintadarab előállítása a vizsgálni kívánt anyagból.

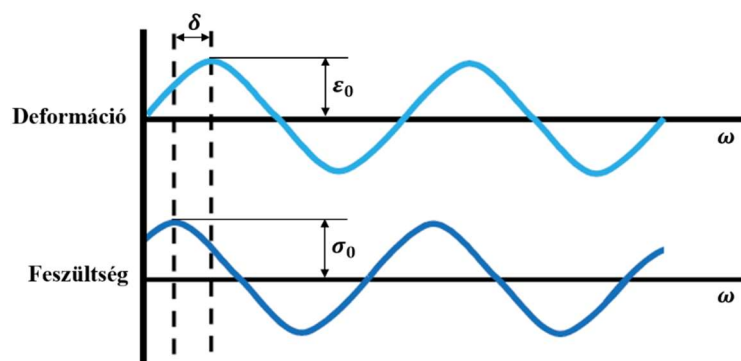
A mérőberendezés további kulcsfontosságú részei a pontosan szabályozható hűtő-, fűtőegység, illetve az elmozdulás és erőmérő szenzorok, amelyek lehetővé teszik az anyagi válasz detektálását [12].

Attól függően, hogy melyik paramétert változtatjuk a mérés során három fő mérési módot különböztethetünk meg:

- amplitúdósöprés,
- hőmérsékletsöprés,
- frekvenciasöprés.

A berendezéssel továbbá idősöprés is végezhető, ami lehetővé teszi a kúszás és feszültségrelexációs vizsgálatok elvégzését is, azonban mivel a dolgozat fő célja egy nagy frekvenciatartományt lefedő mestergörbe elkészítése, így az idősöpréssel részletesebben nem foglalkozom [1,4-6].

Mindhárom felsorolt mód esetén a mérés alapelve azonos. Alkalmazunk egy tisztán szinuszos periodikus gerjesztést, amely lehet nyúlás- vagy feszültséggerjesztés. A legtöbb esetben nyúlásgerjesztést alkalmazunk, mivel így a legkönnyebb biztosítani azt, hogy a mérés végig az anyag lineárisan viszkoelasztikus régiójában (LVER) történjen (amennyiben ez a cél), hiszen mi adjuk meg a mérés során alkalmazandó amplitúdót hosszsmértékegységben, ami a deformációt eredményezi. A gerjesztés fő paraméterei az amplitúdója (ε_0) és a körfrekvenciája (ω). A vizsgálat során a berendezés folyamatosan méri az erőt és ebből kalkulálja a feszültség és modulus értékeket az elmozdulás és a minta geometriai paramétereiből számolt geometriai faktor ismeretében. A feszültségértékekből ábrázolható az anyag feszültségválasza, amely a LVER-en belül szintén tisztán szinuszos és két fő paramétere az amplitúdója (σ_0) és fáziseltolása (δ). Fontos kiemelni, hogy a válasz csak a tranziens, bekapcsolási jelenségek lecsengése után, tehát állandósult állapotban lesz tisztán szinuszos. Egy lehetséges gerjesztés-válasz kapcsolatot a 4. ábra szemléltet [1,4-10].



4. ábra A deformációgerjesztés/nyúlásgerjesztés és a feszültség válasz nulla középtértékű gerjesztés esetén

[12]

A dinamikus mechanikai jellemzők (komplex-, tárolási-, veszteségi modulus, veszteségi tényező) számításához szükséges összefüggéseket nyíró igénybevétel esetén mutatom be, mivel a méréseim során is a nyíró feltételt használtam. Azonban ha a mintát húzó, nyomó, vagy hajlító igénybevétellel terhelik a megfelelő mérőfeltét segítségével, akkor a bemutatásra kerülő egyenletekkel analóg módon számolható a tárolási (E') és a veszteségi modulus (E'').

A fáziseltolás ismeretében meg lehet állapítani, hogy egy polimer anyag mennyire viselkedik elasztikusan, és mennyire viszkózusan. Ennek a meghatározására vezették be a nyíró tárolási (G') és a nyíró veszteségi modulust (G''), amelyek a komplex nyíró rugalmassági modulus (G^*) valós és képzetes komponenseiként értelmezhetők. A komplex rugalmassági modulus az (1) összefüggés alapján határozható meg. A valós része a nyíró tárolási modulus, amely a mintadarabban rugalmasan tárolt, visszanyerhető energiával arányos, tehát más szóval a polimer elasztikus viselkedését jellemzi, és a válasz azon komponenséből számolandó, amely a gerjesztéssel azonos fázisban van (2). A képzetes része pedig a nyíró veszteségi modulus, amely az anyagban disszipálódó energiamennyiség arányát adja meg. Ez az energiaszétoszóródás az anyag molekuláris, konformációs mozgásai közben fellépő súrlódás hatására hővé alakuló energiát jelent és abból a válaszkomponensből határozható meg, amely $\pi/2$ -vel késik a gerjesztéshez képest (3). A viszkoelasztikus viselkedést jól jellemzi még a veszteségi tényező (d) is, amely a nyíró veszteségi és a nyíró tárolási modulus hányadosaként számolható, ami megegyezik a fáziseltolás tangensével is (4). A veszteségi tényező jó képet ad arról, hogy az anyag inkább elasztikusan, vagy inkább viszkózusan viselkedik adott mérési paraméterek mellett, továbbá az anyag csillapítókéességét is jól jellemzi. Egy DMA mérés eredményeként kapott görbéken jellemzően G' és vagy G'' , vagy a $\tan\delta$ változását ábrázolják az adott paraméter (hőmérséklet, frekvencia, amplitúdó) függvényében [1,4-10].

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \quad (1)$$

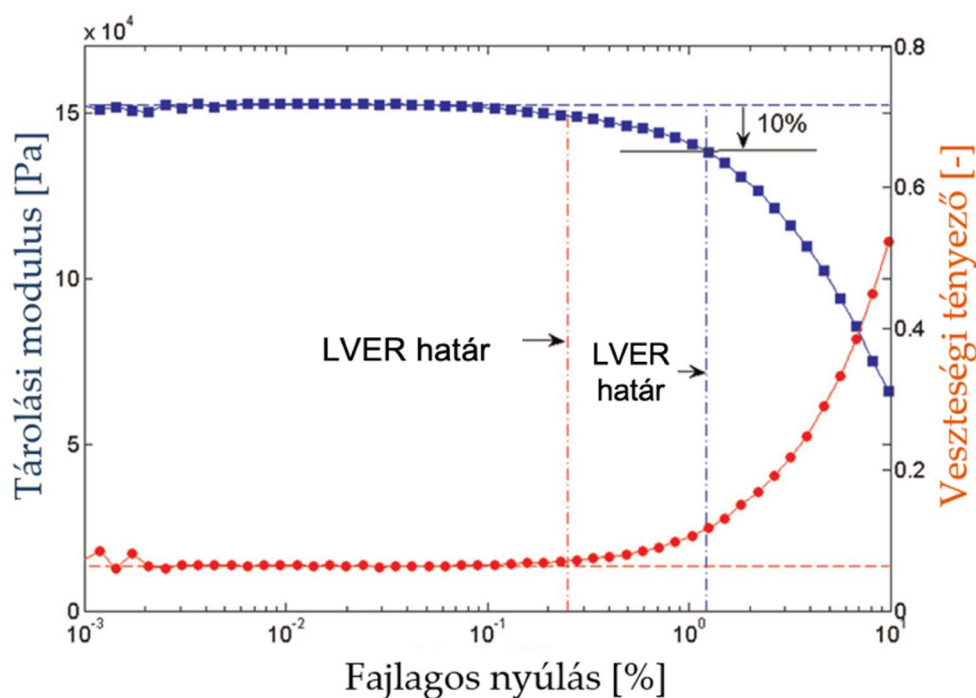
$$G' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos \delta \quad (2)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin \delta \quad (3)$$

$$d = \frac{G''}{G'} = \tan \delta \quad (4)$$

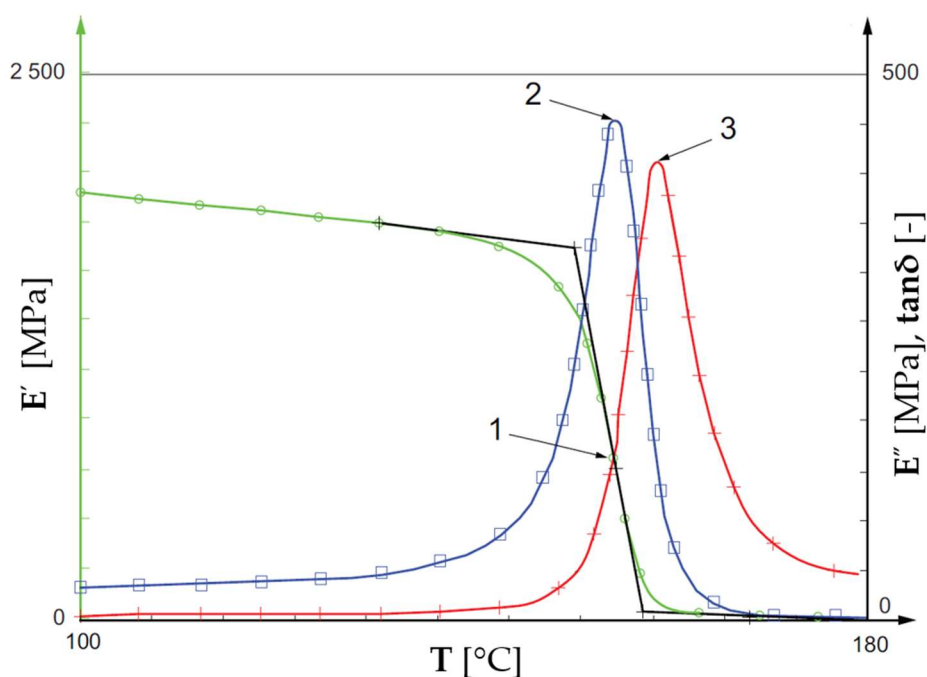
Egy polimer anyag vizsgálata jellemzően egy amplitúdósöpréssel indul, amelynek célja, az anyagra jellemző lineáris viszkoelasztikus régió (LVER) meghatározása. Ez azért fontos, mert a DMA mérés során a célunk elsősorban az, hogy az anyag molekuláris struktúrájában bekövetkező változások és az ebből fakadó viszkoelasztikus tulajdonság változások csak a kiválasztott paramétertől (hőmérséklet, frekvencia) függjenek és a terhelési szinttől (amplitúdó) való függésük elhanyagolható mértékű legyen. A további vizsgálatoknak (hőmérséklet- és frekvenciasöprések) tehát elengedhetetlen feltétele az amplitúdósöprések elvégzése a lineárisan viszkoelasztikus viselkedéshez szükséges amplitúdó meghatározása érdekében. Továbbá azért is fontos, hogy LVER-ben történjen a mérés, mert a mestergörbe szerkesztés alapjául szolgáló elméletek és modellek is csak ebben a régióban érvényesek. Fontos kiemelni, hogy az LVER nem egy állandó anyagi jellemző, hanem erősen függ a hőmérséklettől, és kis mértékben a frekvenciától, így egy mérési sorozat előtt célszerű amplitúdósöpréseket végezni a legkisebb és legnagyobb hőmérsékleten, valamint frekvencián és az így a kiadódó LVER határok közül a legkisebbet alkalmazni. Szabvány szerint az LVER meghatározása úgy történik, hogy meghatározzuk a mechanikai jellemzők kezdeti platójukhoz képesti 5%-os változásához tartozó amplitúdót és a legkisebbel azonosítjuk az LVER határát. Ez azonban nem egy egyetemes módszer, sok esetben önkényesen kerül meghatározásra az LVER [2-6].

Jiang és Lu [20] tanulmányukban az LVER meghatározásáról és a hőmérséklet, valamint a frekvencia felső határra gyakorolt hatásáról értekeznek, azonban ők csak a tárolási modulus alapján definiálták az LVER-t, ami véleményem szerint hibás, mivel általában a veszteségi modulus vagy a veszteségi tényező szerinti LVER határ sokkal kisebbre adódik, mint a tárolási modulus szerinti. Egy másik tanulmányban Agirre-Olabide és társai [21], hasonlóan az előzőhöz, az LVER-t vizsgálták, ők azonban nem 5%-os, hanem 10%-os mechanikai jellemző változással azonosították (5. ábra), ami már nem biztos, hogy ténylegesen LVER.



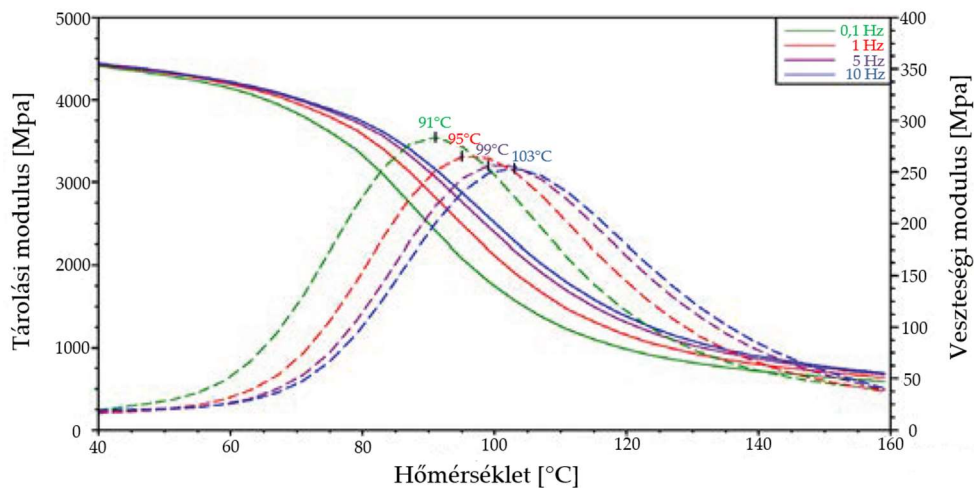
5. ábra LVER felső határának meghatározása amplitúdósöprésből veszteségi tényező (narancssárga) és tárolási modulus (kék) alapján [21].

A hőmérsékletsöprés az egyik leggyakrabban alkalmazott DMA vizsgálat, hiszen egyszerűen meg lehet vele határozni, hogy hogyan függenek egy adott polimer viszkoelasztikus tulajdonságai a hőmérséklettől. A mérés eredményeként kapott diagramról számos, mérnöki szempontból igen fontos információ leolvasható, mint például az üvegesedési átmeneti hőmérséklet (T_g , 6. ábra) és a kristályolvadási hőmérséklet (T_m), a műszakilag használható hőmérséklettartomány és a feldolgozási hőmérséklettartomány is. A hőmérsékletsöprés során úgy mérjük a válaszra jellemző paramétereket (erő, fáziseltolás), hogy folyamatosan vagy lépcsőzetesen növeljük a minta környezetének hőmérsékletét, miközben a többi vizsgálati paramétert (gerjesztés amplitúdója és frekvenciája) állandó értéken tartjuk. Fontos megjegyezni, hogy egy DMA mérés során elérhető maximális hőmérséklet az, ahol a vizsgált anyag ömledék állapotba megy át [4-6,12].



6. ábra T_g meghatározási módjai (1: E' görbe inflexiós pontja szerinti, 2: E'' görbe maximuma szerinti, 3: $\tan\delta$ maximuma szerinti) [18]

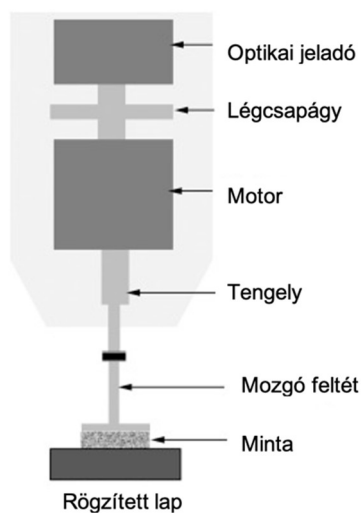
A hőmérsékletsöprések esetén érdemes kitérni a frekvencia hatására, ugyanis ha eltérő frekvenciákon végezzük a hőmérsékletsöpréseket, akkor az tapasztalható, hogy nem ugyan oda adódnak a görbék és a T_g is eltolódik (7. ábra). Ennek az az oka, hogy a gerjesztés növekvő frekvenciájának következtében a polimert alkotó molekuláknak egyre kevesebb idejük van reagálni a periodikus gerjesztésre, ami azt eredményezi, hogy a viszkózus viselkedést eredményező időfüggő válaszkomponensek aránya egyre inkább csökken, így az anyag elasztikusabbnak, ridegebbnek mutatja magát és a T_g is növekszik [6].



7. ábra Eltérő frekvenciákon végzett hőmérsékletsőprések diagramja (tárolási modulus – folytonos vonal; veszteségi modulus – szaggatott vonal) [6]

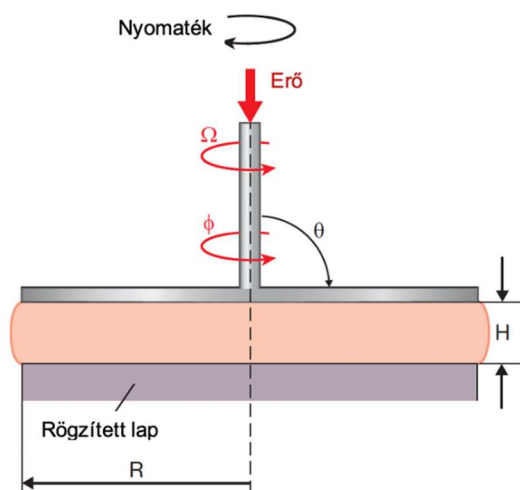
További vizsgálati módszer a frekvenciasőprés, amelynek célja a viszkoelasztikus tulajdonságok frekvencia függésének feltérképezése. A vizsgálat során állandó értéken tartott hőmérséklet és amplitúdó mellett mérjük az anyagi választ, miközben a frekvenciát változtatjuk. A frekvenciasőpréseket elsősorban a mestergörbék szerkesztéséhez használják, amelyről részletesen értekeznek a 2.2.2-es fejezet [4-6].

2.1.2. Rotációs reométer



8. ábra A rotációs reométer sematikus felépítése [14]

A 8. ábra egy rotációs reométer sematikus felépítését szemlélteti. A reométer egyik legfontosabb része a mérőrendszer, amely geometriája alapján több elrendezést különböztethetünk meg (koncentrikus hengerek, kúp-sík, sík-sík). Ezek közül a legegyszerűbb és gyakran használt a sík-sík elrendezés (9. ábra), amelyben az anyagot két, egymással párhuzamos, kör keresztmetszetű lap közé juttatjuk be [2,3,13].



9. ábra A sík-sík elrendezés sematikus felépítése [2]

A lapok egymáshoz viszonyított elmozdulása alapján két üzemmódra bonthatjuk a reométeres vizsgálatokat. A rotációs mód esetén a mozgó lap szögsebessége állandó a másikhoz képest, ezzel szemben oszcillációs módban a mozgó lap nagyon kis szögelfordulásokat végez oda-vissza az álló laphoz viszonyítva. Rotációs módban történő mérések célja elsősorban a folyás- és viszkozitásgörbék kimérése, míg oszcillációs módban a dinamikus mechanikai jellemzők hőmérséklet és/vagy frekvencia függésének feltérképezése. Fontos kiemelni, hogy reométerrel csak ömledék állapotban vizsgálható az anyag, tehát a folyási (T_f) és/vagy kristályolvadási hőmérséklete (T_m) fölött.

A vizsgálat során anyagot juttatunk a lapok közé, majd megömlesztjük azt és megvárjuk, amíg relaxál. Ezt követően rotációs módban a berendezés folyamatosan növeli a beállított program szerint a nyírósebességet ($\dot{\gamma}$), amelyet a mozgó lap fordulatszámából (n) számol (5) és regisztrálja az ehhez szükséges nyomatékot (M), amelyből a mérőrendszer geometriai paramétereinek (CSR - control shear rate, CSS - control shear stress) ismeretében kalkulálja a nyírófeszültséget (γ) (11), majd ábrázolja a folyás- és viszkozitásgörbéket [2,3,13].

$$\dot{\gamma} = n \cdot CSR \quad (5)$$

$$\gamma = M \cdot CSS \quad (6)$$

Oscillációs módban a berendezés a megadott nyírási deformáció alapján meghatározza azt a szögértéket, amivel az oszcilláló mozgást végzi, majd méri az erre, a periodikus gerjesztésre érkező anyagi választ, amely a nyomaték és a fáziseltolás megváltozásában jelentkezik. Ezt követően a berendezés a mért nyomaték értékéből és a geometriai adatokból kiszámolja a nyírófeszültséget, majd ez és a nyírási deformáció ismeretében meghatározza a komplex nyíró modulust a (7)-es összefüggés alapján. Oscillációs reométeres vizsgálatok esetén a komplex nyíró modulus (a DMA-hoz hasonlóan) felbontható egy valós és egy képzetes részre a mért fáziseltolás segítségével. A valós rész a nyíró tárolási modulus, amely az anyagban rugalmasan tárolt energiával van kapcsolatban és a (8)-as összefüggéssel számolható, míg a képzetes része a nyíró veszteségi modulus, amely az anyagban disszipálódó energiamennyiséggel függ össze és a (9)-es képlettel határozható meg [2,3,13].

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \quad (7)$$

$$G' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos \delta \quad (8)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin \delta \quad (9)$$

Az oszcillációs módon belül a DMA-val analóg módon három mérési eljárást különböztethetünk meg, attól függően, hogy melyik mérési paramétert változtatjuk a vizsgálat során:

- amplitúdósöprés,
- hőmérsékletsöprés,
- frekvenciasöprés.

Az átfogó anyagvizsgálatot reométer esetén is egy amplitúdósöpréssel ajánlott kezdeni, amely során meghatározzuk az anyagra jellemző lineárisan viszkoelasztikus régiót és ezt követő hőmérséklet és frekvenciasöpréseket is célszerű ebben a régióban végezni. Itt is

kiemelendő, hogy a mestergörbe szerkesztés alapjául szolgáló elméletek csak az LVER-n belül érvényesek, így ha a mestergörbe szerkesztés a cél, akkor elengedhetetlen, hogy a LVER-ben történjen a mérés [2,3,13].

2.2. Mestergörbék szerkesztése

Az alábbi fejezetben részletezem a frekvenciatartományban készülő mestergörbék szerkesztésének módszerét, külön kitérve a módszer alapját adó hőmérséklet-idő szuperpozícióra.

2.2.1. *Hőmérséklet-idő szuperpozíció*

A mérnöki tervezés folyamatában, azon belül is az anyagválasztás során, általánosan fellépő igény az anyagok hosszútávú viselkedésének ismerete. Ennek a feltérképezése és a minél pontosabb becslése alapján véve sem egy egyszerű feladat, azonban a polimerek esetében halmozottan nehezebb dolgunk van, hiszen a viszkoelasztikus viselkedésük miatt a tulajdonságaik függenek a hőmérséklettől, az időtől és a terhelés paramétereitől (periodikus gerjesztésnél az amplitúdótól és a frekvenciától) is. Az erre irányuló több hónapos, vagy akár éves mérések kivitelezése, főleg ipari körülmények között, nehezen megvalósítható. Egyrészt azért, mert az ilyen vizsgálatok túlmutatnak a legtöbb mérőberendezés határain, illetve a minta stabilitásában is problémák léphetnek föl (pl.: termikus, vagy mechanikai behatások miatti degradáció), másrészt azért, mert ezek a mérések nagyon idő- és erőforrásigényesek [6].

A hosszú mérések helyett a másik lehetőség a hőmérséklet-idő szuperpozíció (time-temperature superposition, röviden TTS) alkalmazása, amelyet 1980-ban Ferry foglalt össze elsőként könyv formájában [16]. A TTS a hasonló hatások elvén alapul, ami azt jelenti, hogy a viszkoelasztikus tulajdonságok dinamikus vizsgálatok esetében hasonló mértékben függenek a gerjesztés periódusidejétől (és frekvenciájától), mint a hőmérséklettől. Ha adott amplitúdó mellett a gerjesztés periódusideje kicsi, azaz a frekvenciája nagy, akkor az anyagban nagy lesz a deformációsebesség, a molekulaláncoknak nincs idejük átrendeződni, így az ridegen fog viselkedni, pontosan úgy, mint ahogy azt alacsony hőmérsékleten tenné. Ezzel szemben, ha növeljük a periódusidőt, tehát csökkentjük a frekvenciát, akkor az anyagban csökken a deformációsebesség, a molekulaláncoknak lesz idejük átrendeződni, ezért az egyre viszkózusabban fog válaszolni a gerjesztésre, egyenértékűen azzal, mintha csak a hőmérséklet növekedett volna. Ezt az analógiát kihasználva viszonylag rövid mérésekből elkészíthetők az

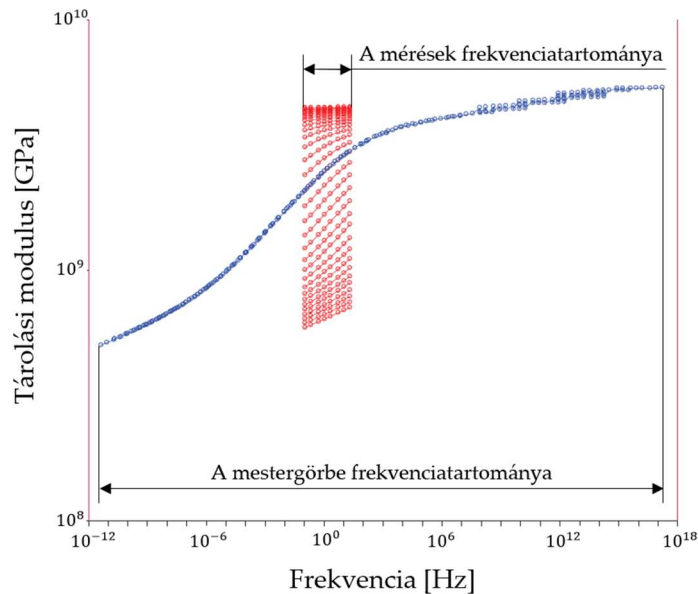
úgynevezett mestergörbék, amelyek segítségével, a mérőberendezés határain túl, hosszútávon is becsülhető a polimerek viselkedése [2-8].

A mestergörbék alapjául az esetek nagyrésztében a TTS-t alkalmazzák, azonban érdekességgként megemlítendő, hogy a hasonló hatások elve nem merül ki a hőmérséklet-idő ekvivalenciában. Mint ahogy a neve is sugallja, a hasonló hatások elvét, és az ez alapján történő mestergörbe készítést, bármely olyan változó párosra lehet alkalmazni, amelyek hasonlóan befolyásolják a polimer viselkedését. Ilyen változók lehetnek például a nedvességtartalom, a deformáció, a polimerizációs fok, az adalékolás mértéke, és így tovább [4].

2.2.2. Mestergörbék elkészítésének menete frekvenciatartományban

Bár a validálási részben részletesen foglalkozok ezzel a kérdéskörrel, ennek a fejezetnek az elején is fontosnak tartom kiemelni, hogy a következőkben bemutatott mestergörbe szerkesztési módszer csak nagyon ideális esetekben működik ilyen egyszerűen, valamint a módszer elvégzése előtt nem is tudjuk előre jelezni, hogy az adott anyagra működni fog-e vagy sem. Továbbá bár úgy tűnhet, hogy a módszer mögött álló TTS és a különféle egyenletek egzaktul leírják a mestergörbék szerkesztését, azonban ezek számos jelentős egyszerűsítést és empirikus elemet tartalmaznak.

Egy mestergörbe elkészítése minden esetben egy amplitúdósöpréssel indul, amely során meghatározzuk a lineáris viszkoelasztikus tartományt. A további méréseknél alkalmazott amplitúdó az LVER tartományból kerül kiválasztásra. Ezt követően a választott amplitúdóval frekvenciasöpréseket végzünk különböző hőmérsékleteken. A frekvenciasöprések során a frekvenciát lépcsőzetesen növeljük egy (általában 2-4 dekád) intervallumon, amelyen a konkrét értékek logaritmikusan kerülnek kiosztásra és mérjük a diszkrét frekvencia értékekhez tartozó anyagi választ, amelyből meghatározzuk a mechanikai jellemzők (tárolás modulus, veszteségi modulus, veszteségi tényező) értékeit. (A továbbiakban a mechanikai jellemző megnevezés alatt a tárolási modulust, veszteségi modulust és veszteségi tényezőt értem.) A mérési sorozat eredményeként a hőmérséklet lépcsőkkel megegyező számú frekvenciasöprés görbe adódik. Fontos, hogy a vízszintes tengely skálázásának minden esetben logaritmikusnak kell lennie, a függőleges tengely esetében ez azonban nem kritérium. A 10. ábra egy ilyen frekvenciasöprés sorozatot (piros görbék) mutat, amely esetében a hőmérsékletet 4°C-os lépcsőkben emelték 35°C-tól 159°C-ig [3,4,6,16,22].



10. ábra Frekvenciasöprések (piros görbék) és a belőlük szerkesztett mestergörbe (kék görbe) [6]

A frekvenciasöprések után ki kell választani egy referencia hőmérsékletet (T_{ref}), amely célszerűen a jövőbeli alkalmazás hőmérséklete, vagy amelyen kíváncsiak vagyunk az anyag viselkedésére, majd alkalmazzuk a TTS módszert. Ez úgy történik, hogy a referencia hőmérsékletnél alacsonyabb hőmérsékleten kapott, adott mechanikai jellemzőhöz tartozó görbéket megfeleltetjük azzal, mintha a referencia hőmérsékleten lettek volna mérve, csak magasabb frekvencián. Tehát gyakorlatilag a referencia hőmérséklet fölött lévő görbéket eltoljuk a magasabb frekvenciák irányába. Ugyanezen gondolatmenet mentén a referencia hőmérséklet alatti görbéket pedig az alacsonyabb frekvenciák irányába toljuk el, ezzel kihasználva azt, hogy az anyag hasonlóan viselkedik a magasabb hőmérsékleteken, mint az alacsonyabb frekvenciákon [3,4,6,16,22].

A görbék eltolására az eltolási tényezőket (a_T , b_T) használják, amelyek segítségével meghatározhatók a redukált frekvencia (ω_r) és redukált tárolási (E'_r) és veszteségi modulus (E''_r) értékek. A redukált frekvencia meghatározása úgy történik, hogy a referencia hőmérséklethez tartozó görbén kívül, minden görbéhez hozzárendelünk egy horizontális eltolási tényezőt (a_T) és ezzel beszorozzuk az adott hőmérsékleten mért frekvencia értékeket (10). A referencia hőmérséklettől magasabb hőmérsékleteknél az a_T értéke 0 és 1 között van, az alacsonyabbaknál pedig nagyobb, mint 1 [3,4,6,16,22].

$$\omega_r = \omega \cdot a_T \quad (10)$$

Az eltolási tényezők meghatározása történhet numerikus úton, vagy különféle modellek alapján. A horizontális eltolási tényező kiszámítására használt két legelterjedtebb modell a WLF- (Williams-Landel-Ferry) (11) és az Arrhenius-egyenlet (12). Ezeknek a modelleknek az alkalmazhatósági hőmérséklet tartománya nincs egzaktul megszabva, de számos szakirodalomban ökölszabályként T_g -tól T_g+100 °C-ig általában a WLF-egyenlet alkalmazását javasolják, ez alatt, illetve ez fölött pedig az Arrhenius-egyenletet. Fontos kiemelni, hogy a modellek arra az alapfeltevésre épülnek, hogy a vizsgált hőmérséklet tartományon egy relaxációs mechanizmus dominál, amelynek hőmérséklet függése nem változik az adott tartományon. Másképpen ez úgy is megfogalmazható, hogy az adott relaxációs mechanizmust jellemző relaxációs idők hőmérséklet függése a teljes hőmérséklet tartományon azonos. Ebből következik az is, hogy a horizontális eltolási faktorok hőmérséklet függésének is azonosnak kell lenni a vizsgált hőmérséklet határok között [3,4,6,16,22].

$$\log a_T = \frac{-C_1 \cdot (T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})} = \log \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_{ref})} \quad (11)$$

$$\log a_T = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (12)$$

Ahol C_1 , C_2 és E_a empirikus konstansok, R az egyetemes gázállandó, η_0 pedig az adott hőmérséklethez tartozó határvizkozitás, amely a nulla nyíró sebességhez tartozó viszkozitás érték, vagy másképpen megfogalmazva, a nyugalomban lévő folyadék viszkozitása. E_a -t más néven aktivációs energiának is nevezik, ami, egyszerűen megfogalmazva, valamilyen kémiai folyamat lejátszódásához szükséges energia. Polimerek esetében ez a különféle relaxációs mechanizmusok beindításához szükséges energiamennyiséget jelenti. Az Arrhenius egyenletben viszont gyakorlatilag a reakciósebesség hőmérséklet függését írja le és optimális esetben konstans az értéke [3,4,6,16,22].

A görbék összetolása történhet manuálisan is, amely során önkényes eltolási tényezőket definiálunk úgy, hogy a mestergörbe folytonosnak tűnjön és az eltolási tényezőket utólag ellenőrizzük a WLF- vagy az Arrhenius egyenlet alapján. Az ily módon történő mestergörbe

szerkesztés történhet numerikus módszerrel, szoftveresen is. Ekkor a szoftverek a görbék összetolásához szükséges eltolási tényezőket a frekvenciasöprések átfedő részei közötti terület minimalizálásával határozzák meg.

A vertikális eltolási faktor (b_T) a sűrűség hőmérséklet függéséből következő pontatlanságokat hivatott kompenzálni a görbék függőleges eltolásával. A b_T segítségével a (13)-as összefüggés alapján meghatározhatók a redukált modulus értékek, magának a b_T -nek a kiszámítási módja pedig a (14)-es összefüggés szerint történik [3,4,6,16,22].

$$E'_r = E' \cdot b_T ; E''_r = E'' \cdot b_T \quad (13)$$

$$b_T = \frac{T_{ref} \cdot \rho(T_{ref})}{T \cdot \rho(T)} \quad (14)$$

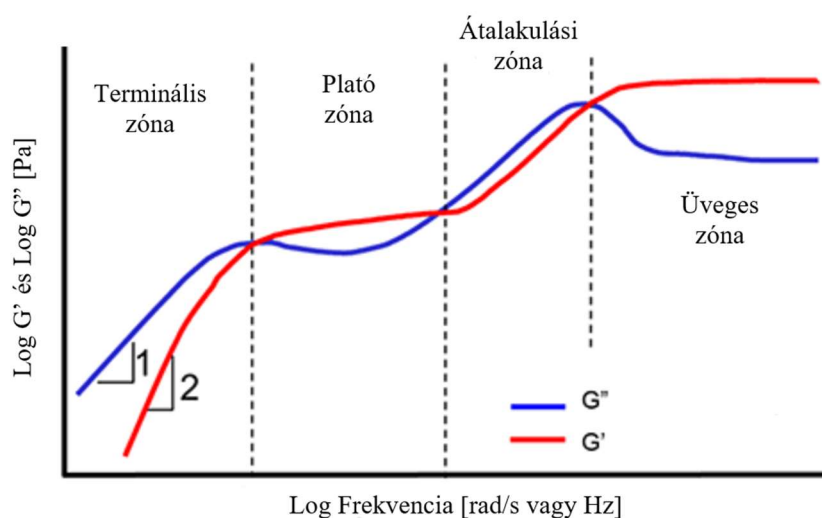
A gyakorlatban azonban nagyon ritkán alkalmaznak ténylegesen vertikális eltolást, az esetek többségében b_T értékét egynek veszik. Ennek az egyik fő oka, hogy a legtöbb anyag esetében a sűrűség nagyon csekély mértékben függ a hőmérséklettől, így a vertikális eltolás elhagyása általában nagyon kicsi, vagy közel nulla hibát eredményez, amely elhanyagolható a mérés többi hibájához képest. A másik oka pedig az, hogy a mérések többnyire önmagukban sem elég precízek ahhoz, hogy ez a jelenség kimutatható legyen [3,4,6,16,22].

A görbék eltolásával optimális esetben kiadódik a tényleges mestergörbe, amely már sokkal nagyobb frekvenciatartományt fed le, mint amivel a frekvenciasöpréseket végeztük. A 10. ábra ezt jól szemlélteti, amely esetében a frekvenciasöprések kicsit több mint 3 dekádod fednek le, viszont a belőlük szerkesztett mestergörbe közel 30 dekádod [3,4,6,16,22].

A fejezet végén érdemes szót ejteni arról, hogy mégis mekkora az a frekvenciatartomány, amelyet még viszonylag pontosan lehet becsülni egy mestergörbe alapján. Sajnos egy egyetemest választ nem találtam erre a kérdésre, azonban az kijelenthető, hogy annál nagyobb tartományt tudunk pontosan becsülni, minél nagyobb frekvenciatartományban végeztük a kiinduló frekvenciasöpréseket. Azonban nagyon fontos kiemelni, hogy a mestergörbe pusztán az anyagi viselkedés frekvencia, vagy idő függését írja le egy adott referencia hőmérsékleten. Tehát a mestergörbe eredménye annál pontatlanabb lesz, minél több anyagi viselkedést befolyásoló tényező (napsütés, eső, hőingadozás, mechanikai behatások, korrozív közeg, stb.) van jelen a felhasználás során.

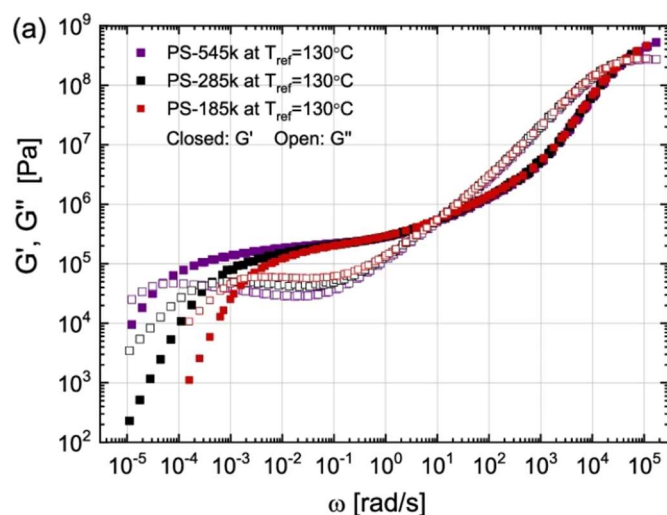
2.2.3. Mestergörbék a szakirodalomban

Egy nagy frekvenciatartományt lefedő mestergörbén négy zónát lehet definiálni, amely zónák határai a tárolási és a veszteségi modulus görbék metszéspontjai (11. ábra). A legkisebb frekvenciákhoz tartozik a terminális zóna, amelyben az anyag ömledék állapotban van. Ezt követi a plató zóna, amelyen az anyag megszilárdul, illetve ennek a zónának jellemző értéke a későbbiekben bemutatásra kerülő plató modulus érték (2.3.3) is. Ezután jön az átalakulási zóna, amelyben az üvegesedési átmenet zajlik le, majd végül az üveges zónában a tárolási modulus egy közel állandó értékre áll be, a veszteségi modulus pedig folyamatosan csökken [32].



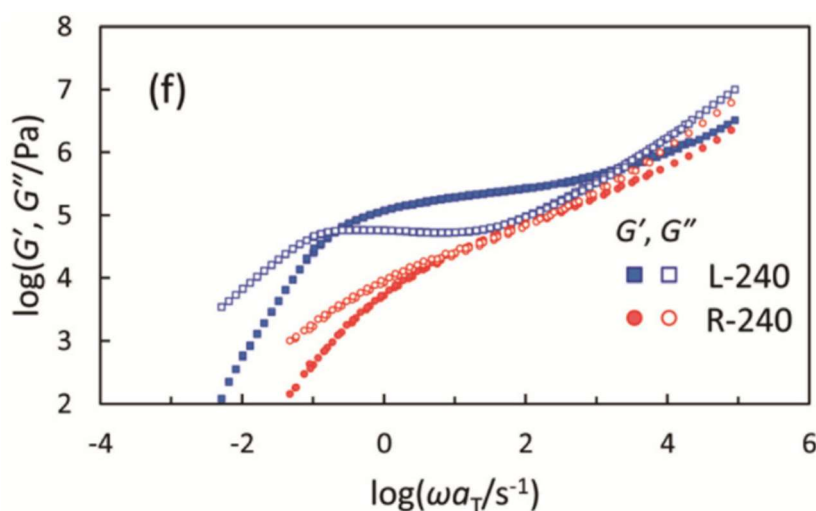
11. ábra A mestergörbékre jellemző négy zóna [32]

A szakirodalomban található mestergörbék a legtöbb esetben csak a terminális és a plató zónára terjednek ki. Még az alapvetően könnyen vizsgálható polisztirol esetén is nagyon ritka, hogy a harmadik metszéig, tehát az átalakulási zóna végéig kimérjük a mestergörbét. Persze van néhány kivétel, például Zhong és társai [31] kimért mestergörbe polisztirol esetén, ugyanis ahogy az ábrán is látszik, ők mindhárom metszékig ki tudták mérni több molekulatömeg esetén is (12. ábra). Azonban azt fontos megemlíteni, hogy a plató zóna utáni részt, tehát ahol már nem lehet ömledék állapotban vizsgálni az anyagot, úgy mérték, hogy oldatba vitték az anyagot és összetolták a két különböző vizsgálattal mért eredményeket.



12. ábra Polisztirol mestergörbék ömledék és oldat állapotú mérésekből eltérő molekulatömeg esetén 130 °C-os referencia hőmérséklet mellett [31]

Doi és társai [30] lineáris és gyűrűs szerkezetű polisztirolokat vizsgáltak, majd mestergörbét készítettek az eredményekből (13. ábra). Ahogy az ábrán látszik ők már nem kapták meg a harmadik metszékét.



13. ábra Polisztirol mestergörbék ömledék és oldat állapotú mérésekből lineáris, illetve gyűrűs szerkezet esetén 160 °C-os referencia hőmérséklet mellett [30]

A fent említett két tanulmányban szereplő mestergörbék nagyobb tartományt fednek le, mint a szakirodalomban átlagosan fellelhető mestergörbék. Az irodalomkutatásom során arra a konklúzióra jutottam, hogy az egy, maximum két metszékét tartalmazó mestergörbék a leggyakoribbak, és már a két metszékét tartalmazó mestergörbéket is általában úgy érik el, hogy

a vizsgálat előtt a polimert oldatokba viszik, olyan tanulmányt pedig nem is találtam, amiben teljesen kimérték volna az elméleti görbét (11. ábra).

2.3. Mestergörbék validálása

A mestergörbékkel kapcsolatban fellépő legjelentősebb dilemma a validálhatóságuk kérdésköre. A következőkben erről értekezek és bemutatom, hogy miként lehet különféle diagramok alapján következtetéseket levonni a mestergörbe hitelességét illetően, valamint milyen lehetőségek vannak a tényleges méréssel történő validálásra.

2.3.1. Általánosan a validálás kérdésköréről

Már egy mestergöbe elkészítése sem egy könnyű feladat, azonban a validálás egy még komplexebb kérdéskör. A probléma abban rejlik, hogy maga a módszer nem egy jól definiált, fizikai és molekuláris elméleteken nyugvó eljárás, hanem számos empirikus elemet tartalmazó egyenleteken alapul, amelyek alkalmazása is önkényesen történik, éppen ezért nem létezik egzakt validációs eljárás, amelyet ha elvégezzünk a mestergörbénkre, akkor biztosan ki tudjuk jelteni annak hitelességét [3,15,16].

Ennek a fő oka az, hogy az anyagi viselkedés sokkal bonyolultabb, minthogy egy ilyen egyszerű módszerrel megjósolható legyen. A mestergörbe szerkesztési eljárás alapjául szolgáló TTS kiinduló feltételezése az, hogy az anyagban lezajló relaxációs mechanizmusokat jellemző relaxációs idők hőmérséklet függése azonos. Ez azt jelenti, hogy tetszőleges két hőmérséklet relaxációs idői között egy arányossági tényező teremt kapcsolatot, amely gyakorlatilag nem más, mint a mestergöbe szerkesztésénél szükséges horizontális eltolási tényező. Ez azonban egy jelentős leegyszerűsítése a valóságnak, ugyanis ez csak az ömledék állapotú homopolimerekre igaz, és azokra is csak jó közelítéssel, viszont már az amorf szilárd állapotú homopolimerekre sem teljesül maradéktalanul. Ennek az az oka, hogy az anyagban lezajló átalakulási folyamatok előtt, közben és után is más-más relaxációs mechanizmusok dominánsok, amelyek relaxációs idői eltérő mértékben, nemlineárisan függnek a hőmérséklettől [3,15,16].

A mestergöbe szerkesztési eljárásról továbbá az is megállapítható, hogy csak termoreológiailag egyszerű anyagoknál működik, azonban a termoreológiai egyszerűség csak hiányában definiálható. Ez azt jelenti, hogy ha elvégezzük a mestergöbe szerkesztési eljárást és folytonos görbéink adódnak megfelelő eltolási tényezők mellett, tehát teljesül a TTS, akkor jó

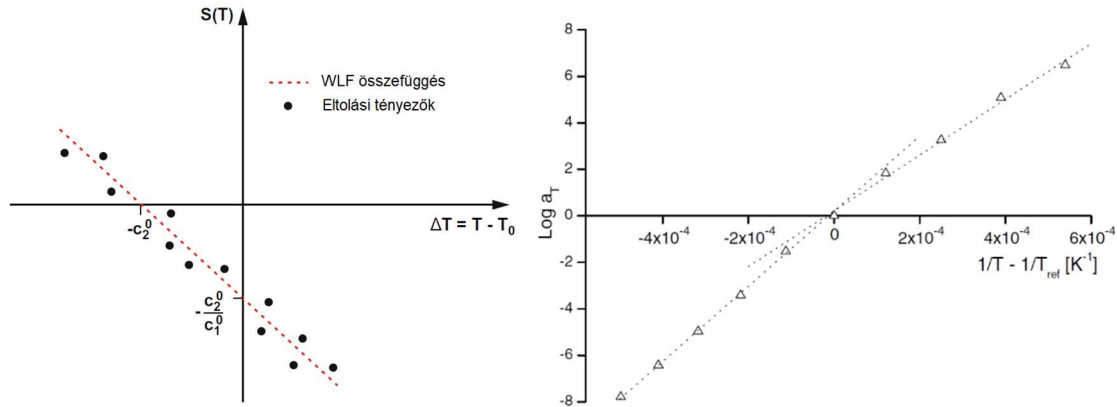
közelítéssel termoreológiaiag egyszerűnek nevezhető a vizsgált anyag, ellenkező esetben pedig termoreológiaiag komplexnek. Bizonyos esetekben a termoreológiaiag komplex viselkedést előre lehet sejteni, ugyanis a töltött, adalékolt rendszerek, kompozitok, blendek, kopolimerek, bonyolult elágazó struktúrájú polimerek és sok esetben a részben kristályos polimerek is általában ebbe a csoportba tartoznak [3,15,16].

Felmerülhet a kérdés, hogy ha ennyi fenntartás van a módszerrel kapcsolatban és nem is mindig működik, akkor egyáltalán milyen létjogosultsága van. Jelenleg tudomásom szerint nem létezik olyan berendezés (de ha mégis, akkor biztosan nagyon drága és nem széleskörűen elterjedt), amivel olyan kis, vagy olyan nagy frekvencián tudunk anyagi viselkedést mérni, mint amit még a mestergörbével bőven becsülni lehet. Továbbá a módszer folyamatosan fejlődik és ha sikerül kiküszöbölni a fennálló kétségeket, valamint létrehozni egy egzakt validációs eljárást, akkor egy nagy gyakorlati hasznú módszerré válhat.

A TTS, legtöbbször maradéktalanul nem teljesülő, alapvetése ellenére azonban sok esetben azt tapasztalható, hogy a mérési eredményekből folytonos mestergörbe szerkeszthető. Egy mestergörbe folytonossága alatt azt kell érteni, hogy mind a veszteségi tényező, mind a tárolási modulus, mind a veszteségi modulus görbék folytonosak. Önmagában ez egy jó indikátora a módszer alkalmazhatóságának, azonban nem jelenti azt, hogy a mestergörbe biztosan hiteles. A következő alfejezetekben ezen mestergörbék validálási lehetőségeiről fogok értekezni [3,15,16].

2.3.2. Eltolási tényezők alapján

Egy mestergörbe elkészítése általában vagy numerikusan, valamilyen szoftver segítségével, vagy manuálisan történik, tehát az eltolási tényezők nem valamelyik fent bemutatott egyenlet (WLF, Arrhenius) alapján kerülnek meghatározásra. Éppen ezért egy mestergörbe ellenőrzésének leggyakrabban alkalmazott módja az eltolási tényezők, illetve azok konstansainak vizsgálata. Ez úgy zajlik, hogy a megszerkesztett mestergöbéhez alkalmazott eltolási tényezőket vagy azok logaritmusát ábrázoljuk a hőmérséklet függvényében és ráillesztjük a WLF – vagy az Arrhenius egyenletnek megfelelő görbealakot. Általában azonban célszerűbb a alábbi ábrán látható ábrázolási módokat alkalmazni, WLF egyenlettel történő ellenőrzés esetén a bal oldalit, míg Arrhenius egyenlet esetén a jobb oldalit (14. ábra) [3,15,16].



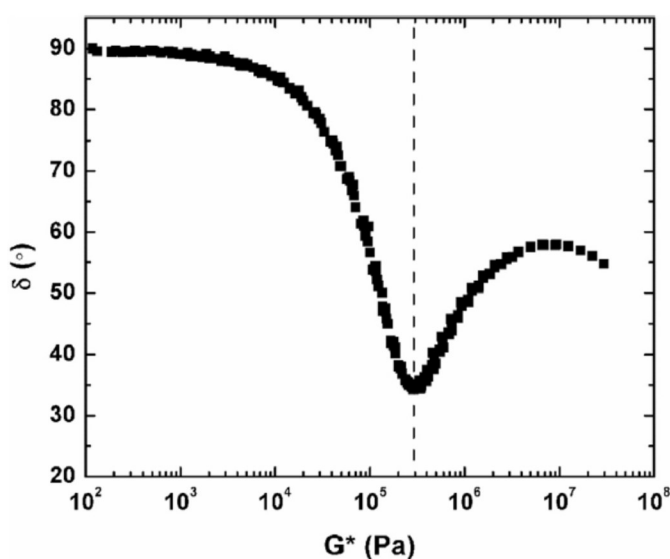
14. ábra WLF- (balra) [8] és Arrhenius (jobbra) [23] összefüggés szerinti ellenőrzés

A bal oldali diagramon a WLF egyenlet illesztése egy egyenes illesztését jelenti, amely egyenes és a koordináta tengelyek metszéspontjai kiadják a C_1 és C_2 konstansokat. A jobb oldali diagramon, az előzővel analóg módon, ugyancsak elég egy egyenes illesztése az Arrhenius egyenlettel történő ellenőrzéshez. Ebben az esetben az egyenes meredekségéből számolható az aktivációs energia. Ezek az ábrázolási módok tehát összességében azért jobbak, mert elég egy-egy egyenest illeszteni és az egyenletek konstansai is könnyedén meghatározhatók. A mestergörbe hitelességével kapcsolatban kétféle módon lehet következtetéseket levonni ezen ellenőrzés alapján. Az egyik, hogy milyen pontossággal illeszkednek az általunk alkalmazott eltolási tényezők a WLF- vagy az Arrhenius egyenletbe. A másik, aminek több valóságtartalma van, hogy a kapott konstansok mennyire vannak összhangban a szakirodalomban szereplőkkel. Továbbá az Arrhenius egyenlet esetén az aktivációs energia akár más méréssel is meghatározható és összevethető az eltolási tényezőkből kapott értékkel. Azonban azt érdemes megemlíteni, hogy sokszor a szakirodalom és tanulmányok sem egységesek a konstansok értékeivel kapcsolatban, illetve speciálisabb anyagok esetén hiányos is lehet [3,15,16].

Mivel az anyagban lezajló relaxációs mechanizmusokat jellemző relaxációs idők hőmérsékletfüggése nem állandó, így általában az eltolási tényezők sem fognak teljes mértékben illeszkedni az egyenletek által kijelölt egyenesekre. Az is előfordul, hogy hőmérséklet tartományonként eltérő meredekségű egyenesek illesztése szükséges (jobb oldali diagram). Azonban ilyen esetekben is hasznos következtetések vonhatók le, ugyanis az illesztett egyenes meredekség változása azt jelzi, hogy az adott hőmérséklet tartományon más relaxációs mechanizmus válik dominánssá. Ily módon tehát ez az ellenőrzési eljárás a relaxációs mechanizmusok feltérképezésére is használható [3,15,16].

2.3.3. Van Gulp-Palmen diagram

A validálást segítő alternatív diagramok közül az egyik legismertebb a van Gulp és Palmen [27] által kitalált ábrázolási mód, miszerint egy mestergörbe elkészítése után célszerű elkészíteni egy $\log G^*$ - delta diagramot (vGP diagram), mivel az ezen kapott görbe folytonossága egy jó indikátora a TTS sikerességének. Azt állapították meg, hogy még ha a mechanikai jellemzők mestergörbéi folytonosra is adódnak, előfordulhat, hogy a vGP diagramon kapott görbe ennek ellenére sem lesz folytonos, ami a TTS kudarcát jelenti. Összességében tehát az jelenthető ki, hogy amennyiben sikerült folytonos mestergörbét szerkeszteni, akkor is érdemes ábrázolni a mérési eredményeinket a vGP diagramon és ha az ezen kapott görbe is folytonos, úgy nagy biztonsággal sikeresnek tekinthető a TTS-t és ez nagyban növeli a kapott mestergörbe validitásába vetett hitünket. A vGP diagram további előnyös tulajdonsága, hogy hőmérséklet és frekvencia független, éppen ezért itt az alkalmazott eltolási tényezők nem befolyásolják a görbe alakját. A vGP görbe jellegzetes alakja lineáris homopolimerek esetén az alábbi ábrán látható (15. ábra) [3].

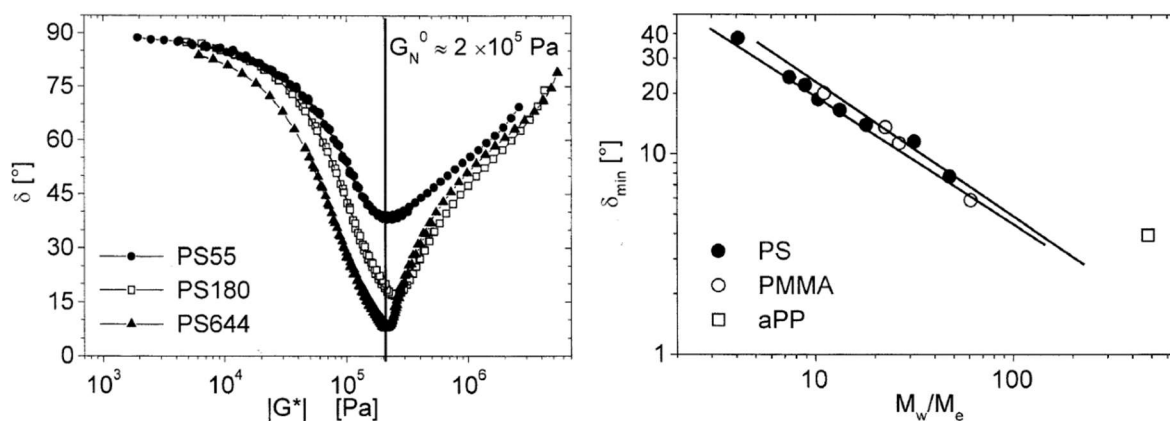


15. ábra Jellegzetes vGP görbe lineáris homopolimerek esetén [25]

A vGP görbék azonban nem csak egy mestergörbe hitelességének vizsgálatára használhatók. A kezdeti plató utáni lokális delta minimum egy kitüntetett pont a vGP görbén, ugyanis ez alapján számos következtetés vonható le az anyag belső struktúrájával kapcsolatban. Az ehhez a ponthoz tartozó komplex modulus érték a plató modulus (G_N^0) meghatározásának egyik módja.

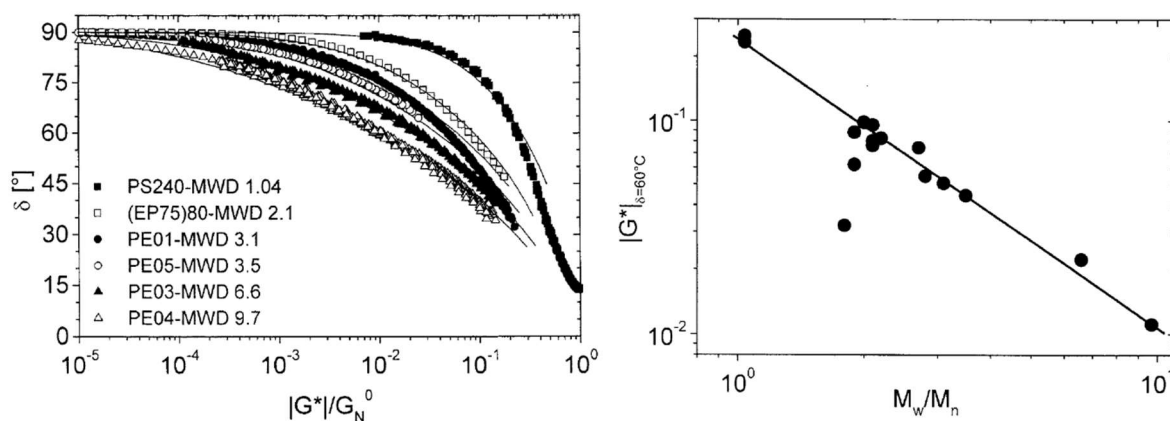
A plató modulus ismeretében következtetések vonhatók le az adott polimer molekulái között lévő áthurkolódások sűrűségéről, illetve a kémiai struktúráról is. Továbbá a G_N^0 értékből meghatározható a molekulák áthurkolódásainak molekulatömege (M_e). Mindkét jellemző fontos paramétere bizonyos modelleknek, mint például a Rouse modellnek, illetve az úgynevezett „Tube” modellnek, azonban ezek nem kötődnek szorosan a jelen dolgozat témájához, így nem ismertetem őket részletesen [3].

A delta minimum értéke továbbá kapcsolatban áll az anyag molekulatömegével (M_w) is. Stefan Trinkle és társa [24] több eltérő molekulatömegű polimert vizsgáltak, többek között polisztirolt is, és megállapították, hogy a molekulatömeg növekedésével a delta minimum értéke egyre kisebbre adódik. Továbbá a kapott delta minimum értékeket ábrázolták az M_w/M_e függvényében és azt kapták, hogy a molekulatömeg növelésével lineárisan csökken a delta minimum értéke (16. ábra). Az így kapott egyenes egyenletének ismeretében elméletben lehetőség nyílik arra, hogy egy hasonló polisztirol esetén pusztán a vGP görbe alapján becsülni tudjuk a vizsgált anyag molekulatömegét.



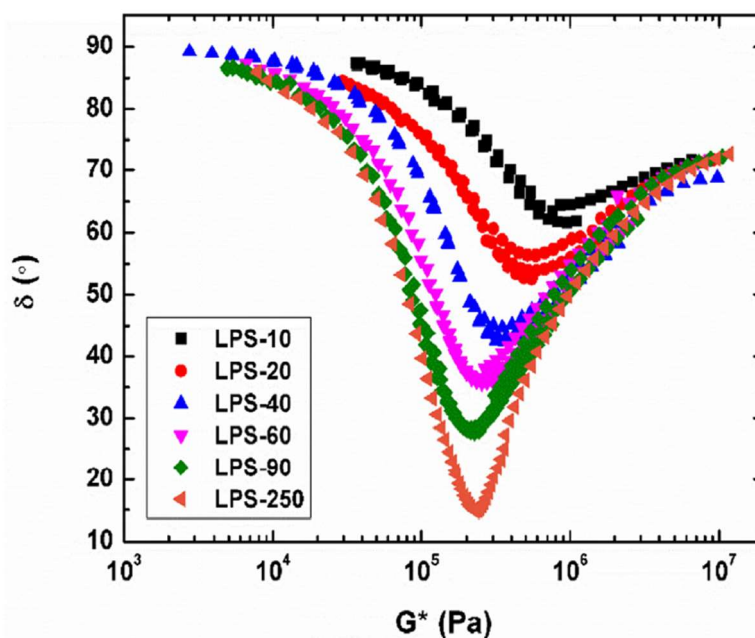
16. ábra Különböző molekulatömegű polisztirolok vGP diagramja (balra) és a delta minimumának alakulása a molekulatömeg függvényében (jobbra) [24]

A szerzők továbbá azt is megállapították, hogy a polidiszperzitás változása is kimutatható vGP görbék alapján, ugyanis azt tapasztalták, hogy a polidiszperzitás csökkenésével, egyre nagyobb komplex modulus értékeknél törik le a kezdeti, 90°-os delta plató, és a csökkenés mértéke is egyre intenzívebb lesz (17. ábra). Továbbá azt tapasztalták, hogy ha egy adott deltához (a cikkben 60°-hoz) tartozó komplex modulus értékek lineárisan csökkennek a polidiszperzitás növelésével. Tehát elméletben a polidiszperzitás becslése is lehetséges vGP görbe esetén, amennyiben rendelkezésünkre áll az ehhez szükséges egyenes egyenlete.



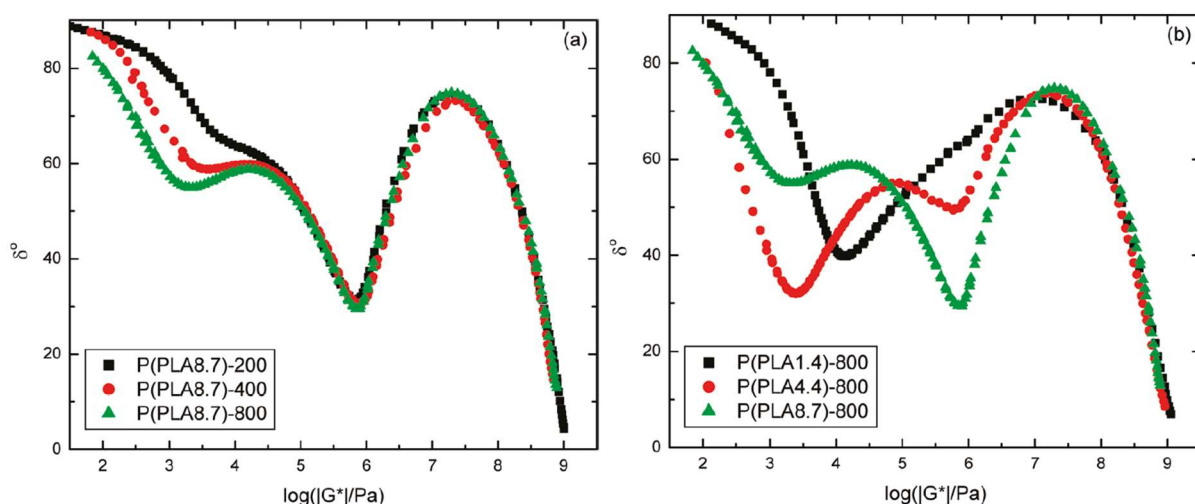
17. ábra Különböző polidiszperzitású polietilének vGP diagramja (balra) és a 60°-os deltához tartozó komplex modulus érték polidiszperzitás függése (jobbra) [24]

Egy másik tanulmányban Z. Qian és társai [25] szintén különböző molekulatömegű polisztirolok vGP görbéivel foglalkoztak. Ők azt is megállapították, hogy a molekulatömeg a plató modulus értékére is kihatással van, méghozzá úgy, hogy a molekulatömeg növekedésével a plató modulus egyre kisebbre adódik (18. ábra).



18. ábra Eltérő molekulatömegű lineáris polisztirolok vGP görbéje [25]

A vGP görbék alakja lineáris homopolimerek esetén adódik ilyenre, azonban más, nem ebbe a kategóriába sorolható polimereknél meglehetősen sokféle lehet. Az összességében elmondható, hogy a vGP görbe meglehetősen érzékeny az anyag belső strukturális változásaira, emiatt viszont nagyon jól használható azok feltérképezésére. M. Hu és társai [26] tanulmányukban sűrű fésűs elágazású politejsav (PLA) mintákat vizsgáltak és a ábrán jól látszik (19. ábra), hogy a leágazások molekulatömegének, illetve a polimerizációs foknak a változtatása milyen jelentősen befolyásolja a vGP görbét.



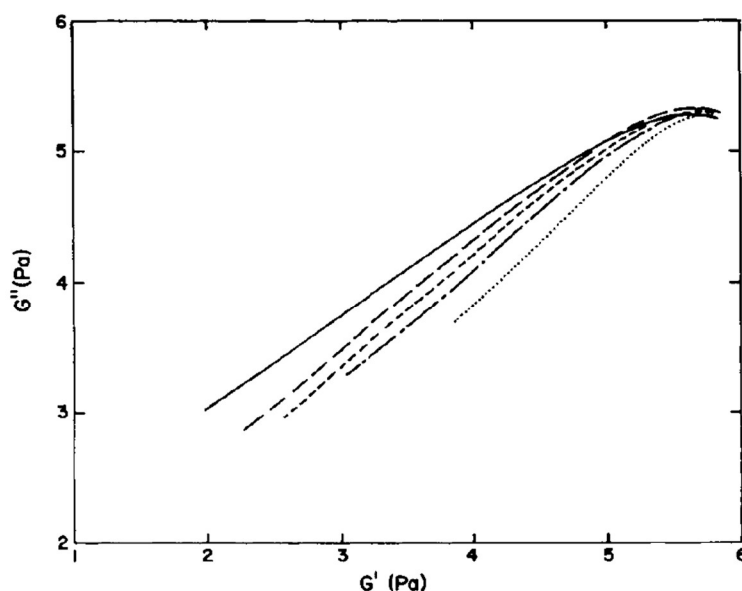
19. ábra Eltérő polimerizációs fokú (balra) és eltérő molekulatömegű leágazásokkal rendelkező PLA minták vGP diagramjai [26]

2.3.4. További validálást segítő diagramok

A validálást segítő alternatív diagramok közül ugyancsak viszonylag ismert a Cole-Cole diagram, amelyen dinamikus mechanikai jellemzők esetén a veszteségi modult ábrázoljuk a tárolási modulus függvényében. Ez az ábrázolási mód azonban kevésbé elterjedt és az anyag belső strukturális változásainak hatása sem kielégítően feltérképezett a Cole-Cole görbére nézve a szakirodalomban. Ennek oka, hogy a Cole-Cole diagramot elsődlegesen folyadékok vizsgálatához használják, főleg a dielektromos állandó meghatározására. Elméletben azonban polimerek vizsgálatára is alkalmazható és ideális esetben a görbe félkör alakú. Mint a vGP diagram esetén, itt is jó indikátora a TTS működésének, ha folytonos mestergörbe mellett a

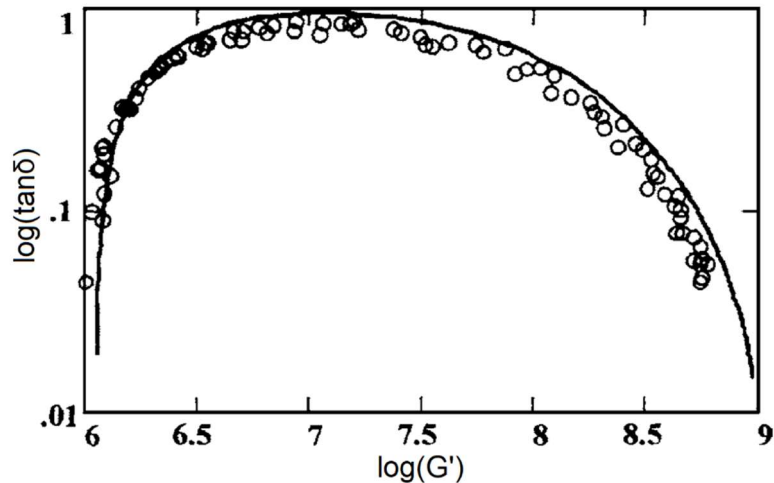
Cole-Cole diagramon kapott görbe is folytonosra adódik és további előny, ha félkör alakú. Itt is érdemes kiemelni, hogy a Cole-Cole diagram is frekvencia és hőmérséklet független [3].

E. R. Harrell és társa [28] azonban elasztomerek viszkoelasztikus tulajdonságainak és molekuláris felépítésének feltérképezésére alkalmazta a Cole-Cole diagramot. Ők csak a görbe kezdeti szakaszát mérték és a tengelyeket logaritmikusan skálázták (ezért nem félkör alakú). Ahogy az ábrán is látszik többek között azt is kimutatták, hogy a leágazások gyakoriságának növelésével a Cole-Cole görbék a kezdeti szakaszon szétválnak, még hozzá úgy, hogy adott veszteségi modulus értékhez egyre nagyobb tárolási modulus érték adódik a leágazási gyakoriság növekedésével (20. ábra).



20. ábra Elterő elágazási gyakoriságú elasztomerek Cole-Cole diagramja [28]

Megemlítenéd még a Wicket diagram is, amelyen a veszteségi tényező kerül ábrázolásra a tárolási modulus függvényében, logaritmikusan skálázott tengelyek mellett (21. ábra). Ezt hosszabban azért nem tárgyalom, mert nagyon hasonló, mint a vGP diagram, viszont kevésbé elterjedt, de folytonosság szempontjából ezen a diagramon is érdemes lehet megvizsgálni az adott mechanikai jellemzőket. Az előző két diagramhoz hasonlóan a Wicket diagram is frekvencia és hőmérséklet független [29].



21. ábra Jellegzetes alakú Wicket diagram [29]

2.4. Az irodalomkutatás összefoglalása, a dolgozat célkitűzései

Egy széles frekvenciatartományt lefedő mestergörbe elkészítésének alapvető feltétele az anyagi viselkedés minél szélesebb hőmérséklettartományon történő vizsgálata. Ehhez szükség van olyan berendezésekre, amikkel ömledék és szilárd állapotban is mérni tudjuk az anyag dinamikus mechanikai jellemzőinek (tárolási-, veszteségi modulus, veszteségi tényező) alakulását a frekvencia függvényében. Az ömledék állapotban történő mérésekhez leginkább rotációs reométert alkalmaznak, szilárd állapotú dinamikus anyagvizsgálathoz pedig leggyakrabban dinamikus mechanikai analízátort (DMA). Mindkét berendezés többféle üzemmódban képes mérni, azonban dinamikus anyagvizsgálathoz a leggyakrabban alkalmazott mérési eljárások a hőmérsékletsöprés, az amplitúdósöprés és a frekvenciasöprés. Mestergörbe szerkesztés esetén ez utóbbi kettőnek van meghatározó szerepe. Az amplitúdósöprés azért lényeges, mert ez alapján tudjuk megállapítani az anyagra, adott vizsgálati paraméterek mellett, jellemző LVER határt, ami többek között azért nagyon fontos, mert a mestergörbe alapjául szolgáló hőmérséklet-idő szuperpozíció (TTS) csak a lineáris viszkoelasztikus tartományon belül érvényes. A TTS a hasonló hatások elvén alapul és azt mondja ki, hogy az anyag viszkoelasztikus viselkedését a hőmérséklet növelése hasonló módon befolyásolja, mint a frekvencia csökkentése. A mestergörbe szerkesztés során ezt használjuk ki, mivel ez alapján a megfelelő eltolási tényezőket definiálva a kiinduló frekvenciasöprések szűk frekvenciatartománya a többszörösére bővíthető. Azokat az anyagokat, amelyek mérési eredményeiből ily módon folytonos mestergörbe szerkeszthető termoreológiaiailag egyszerű

anyagoknak nevezik. Az eltolási tényezők meghatározása történhet manuálisan, numerikusan (szoftverek segítségével), illetve a WLF- és az Arrhenius összefüggés alapján is.

Azonban fontos kiemelni azt is, hogy ez az eljárás empirikus alapokon nyugszik és a módszer mögött nincs egy átfogó fizikai és molekuláris törvényszerűségeken nyugvó elmélet, csupán a hasonló hatások elve, továbbá az alkalmazása is meglehetősen önkényesen történik. Ebből is fakad, hogy az elkészített mestergörbe validálásra nem létezik egzakt módszer, és a jelenleg létező validációs lehetőségek sem biztosítják teljeskörűen a kapott mestergörbe hitelességét. A leggyakrabban alkalmazott validálási eljárások közé tartozik az kapott mestergörbe folytonosság vizsgálata, az eltolási tényezők összevetése a WLF- vagy az Arrhenius összefüggéssel, illetve a különféle alternatív validálást segítő diagramok (vGP, Cole-Cole, Wicket diagram).

Bár a mestergörbe szerkesztés egy régóta ismert technika, a szakirodalom mégis meglehetősen szegény a nagy frekvenciatartományt lefedő mestergörbék terén. Általában csak a terminális és a plató zónára kiterjedő mestergörbék találhatók a tanulmányokban és amik ennél nagyobb frekvenciatartományt fednek le, azok mérése többnyire oldatba vitt polimereken történik.

Éppen ezért a dolgozatom célja elsősorban az, hogy megpróbáljak egy mind a négy zónára kiterjedő mestergörbét készíteni, majd a lehetőségekhez mérten minél átfogóbban megvizsgálni a kapott mestergörbe hitelességét.

3. FELHASZNÁLT ANYAGOK, ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK

3.1. Minták előkészítésének mente

A kiinduló alapanyag a Versalis által gyártott Edistir® N 3840 típusú polisztirol volt. A dolgozatban egy egyszerű belső struktúrájú anyagot szerettem volna vizsgálni, ezért esett erre a választás, hiszen ez egy lineáris szerkezetű homopolimer, amely üvegesedési átmeneti hőmérséklete is szobahőmérséklet fölötti (így például nincs szükség az üveges átmeneti hőmérséklet alatti vizsgálatokhoz folyékony nitrogénre).

Első lépésben 1mm, 2mm, 3mm és 4mm vastagságú préselt lapokat állítottam elő egy PressPlate 200E (Collin, Németország) típusú hidraulikus présel. Azért választottam ezt a technológiát, mert kíméletes és nem lépnek fel nagy nyírások az anyagban, mint például fröccsöntés során. A préslapok hőmérséklete 220 °C volt. Préselés során elsőként 3 percet melegítettem a préslapokat és a préskeretet. Ezt követően behelyeztem a granulátumot a préskeretbe, majd 0 bar-on 3 percig, 50 bar-on 1 percig, 100 bar-on 1 percig, végül pedig 200 bar-on 3 percig préseltem az anyagot. A nyomásemelések között pedig kilevegőztettem a készülő préselt lapot. A 200 bar-os préselés után az elkészült lapot nyomás alatt hűtöttem le szobahőmérsékletig. Az elkészült lapokból úgy akartam kivágni a szükséges mintákat, hogy minél kevesebb hő- és mechanikai terhelés érje az anyagot, így a lapokból tapétavágó késsel és lombfűrészsel nagy precizitással készítettem el a mintákat.

3.2. DMA és rotációs reométer vizsgálat

A DMA mérést egy DMA 800 (TA Instruments, USA) típusú berendezéssel végeztem. A vizsgálatok során nyíró (shear sandwich - SS) mérőfeltétet használtam (2. ábra), amihez 10x10 mm alapú téglatest geometriájú mintákat készítettem mind a négy préselt lapból. Ilyen feltételek mellett végeztem amplitúdó-, hőmérséklet- és frekvenciasöpéréseket a mintákon, amelyek során a gerjesztés amplitúdójának középértéke minden esetben nulla volt (a mérőfeltétnek köszönhetően).

A hőmérséklet- és frekvenciasöpérések előtt minden esetben amplitúdósöpéréseket végeztem a vizsgálni kívánt hőmérséklettartomány határain. Az LVER határát az ISO 6721-10 szabvány [19] alapján határoztam meg, miszerint az LVER határa az az amplitúdó érték, amely a három mechanikai jellemző (tárolási-, veszteségi modulus, veszteségi tényező) kezdeti platójához képesti 5%-os eltéréséhez tartozó amplitúdók közül a legkisebb.

A rotációs reométeres vizsgálatokhoz tiszta granulátumot használtam. Az amplitúdósöprésekben az LVER határát az előzőekben bemutatott módszerrel határoztam meg.

A mestergörbéhez szükséges frekvenciasöpréseket a DMA berendezésen SS mérőfeltétellel végeztem a préselt lapokból kivágott mintákon. A frekvenciasöpréseket LVER-en belüli amplitúdóval, 1-100 Hz-ig mértem, a hőmérsékletet pedig 60-150 °C-ig 10 °C-os lépcsőkben emeltem, illetve ahol szükséges volt, ott 5 °C-ra csökkentettem a lépcsők felbontását. A rotációs reométeren a frekvenciasöpréseket 160, 200 és 240 °C-on végeztem, a frekvenciát pedig 0,01-100 Hz-ig növeltem. Magukat a mestergörbákat az Excel szoftver segítségével készítettem el.

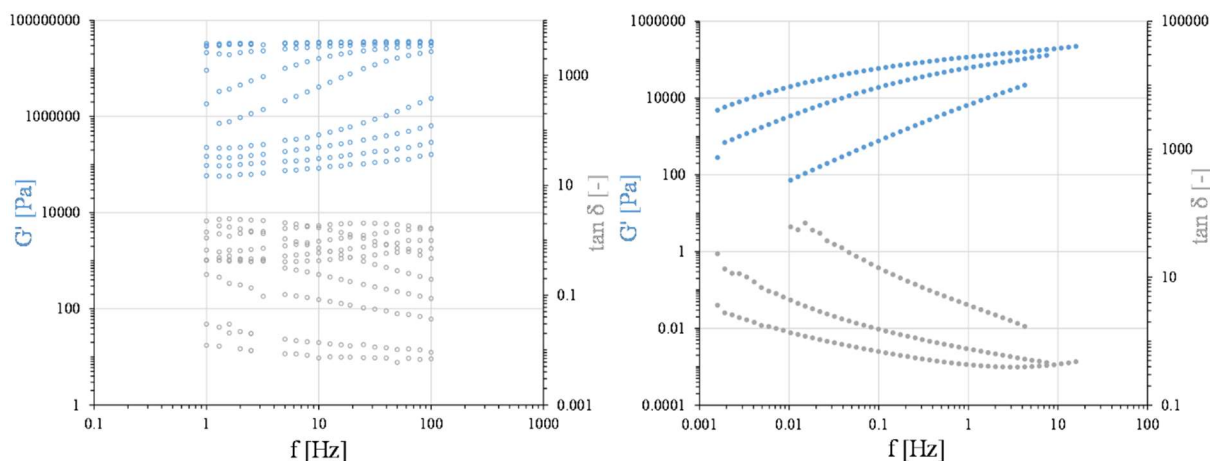
A hőmérsékletsöprések során a méréseket szobahőmérséklettől, illetve bizonyos esetekben 50 °C-tól indítottam addig a hőmérsékletig, amíg a berendezés képes volt mérni az anyagot. Ez a legtöbb esetben 160 °C körüli hőmérsékletet jelentett. A hőmérsékletsöpréseket 1, 10, és 100 Hz-es frekvencia mellett végeztem, 3 és 10 °C /perc-es felfűtési sebességgel.

4. EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

A dolgozatom egyik fő célkitűzése az volt, hogy az elvégzett mérések minél szélesebb hőmérséklet tartományt fedjenek le, és ezekből az eredményekből a lehető legszélesebb frekvenciatartományt átölelő mestergörbét készítsék. A következőkben azt fogom ismertetni, hogy milyen eredményekre jutottam a klasszikus mestergörbe szerkesztési eljárással, illetve az általunk kitalált vGP korrekcióval történő mestergörbe készítési módszerrel. Végül pedig bemutatok alternatív mestergörbe szerkesztési lehetőségeket is.

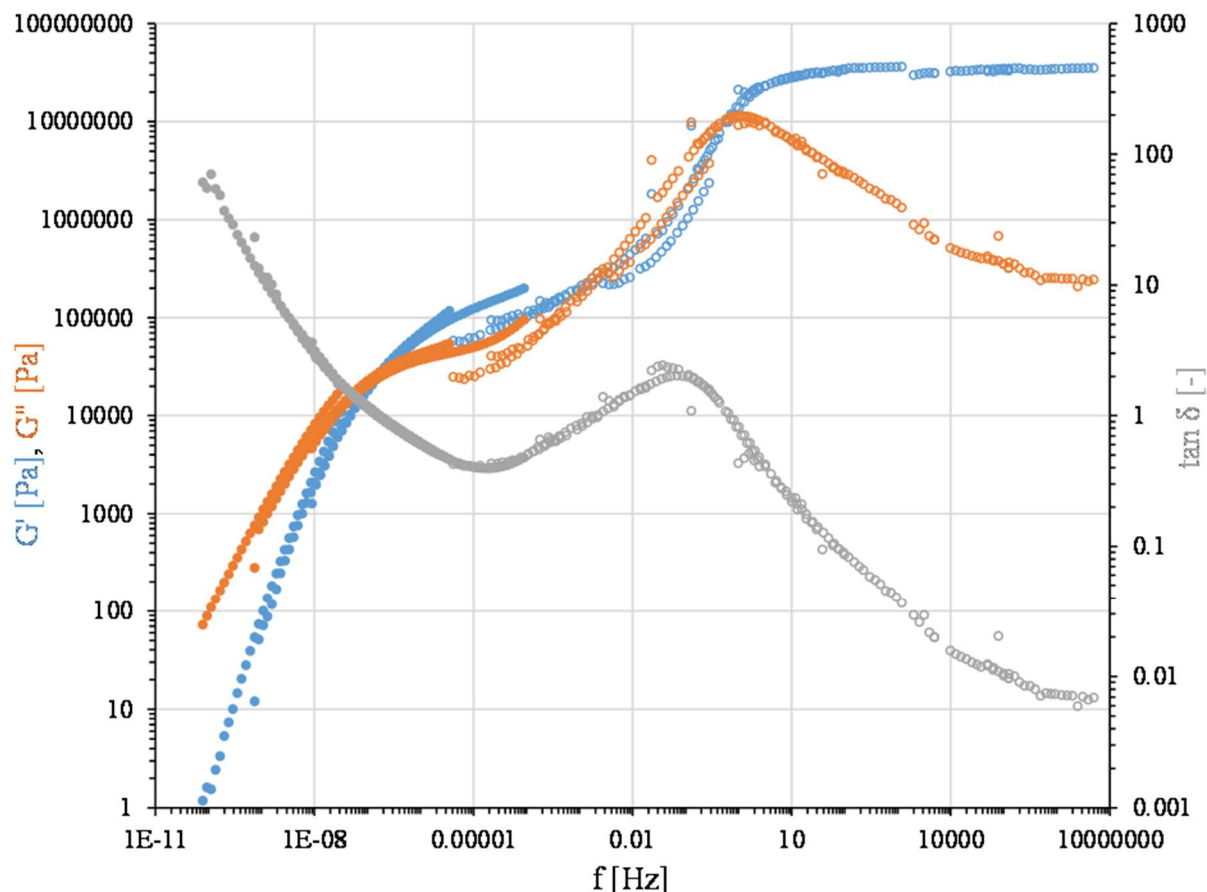
4.1. Klasszikus mestergörbe szerkesztés

A klasszikus mestergörbe szerkesztéshez rotációs reométeren és DMA berendezésen végzett frekvenciasöpések eredményeit a 22. ábra a mutatja. A jobb áttekinthetőség érdekében csak a tárolási modulus (kék) és a veszteségi tényező (szürke) görbéket ábrázoltam.



22. ábra A DMA-val (balra) és a rotációs reométerrel (jobbra) mért frekvenciasöpések eredményeként kapott tárolási modulus (kék) és veszteségi tényező (szürke) görbék

Ezt követően Excelben, manuális (csak vízszintes irányú) eltolást alkalmazva összetoltam a görbéket a veszteségi tényező alapján, az önkényesen választott 100 °C-os referencia hőmérséklet mellett, az így kapott mestergörbét a 23. ábra szemlélteti. Jelen esetben a referenciahőmérséklet lehetett volna bármely a mérések során alkalmazott hőmérséklet, ez csupán annyit változtatna a görbén, hogy 100 °C alatti referenciahőmérséklet esetén vízszintes balra (a kisebb frekvenciák irányába), afölötti esetén pedig vízszintesen jobbra (a nagyobb frekvenciák irányába) tolódna el a mestergörbe.



23. ábra Klasszikus módszerrel készített mestergörbe

Ahogy az ábrán is látható, a veszteségi tényező görbét sikerült meglehetősen folytonosra összeraknom, azonban ugyanezen eltolási tényezők mellett sem a tárolási, sem a veszteségi modulus nem adódott kielégítően folytonosra.

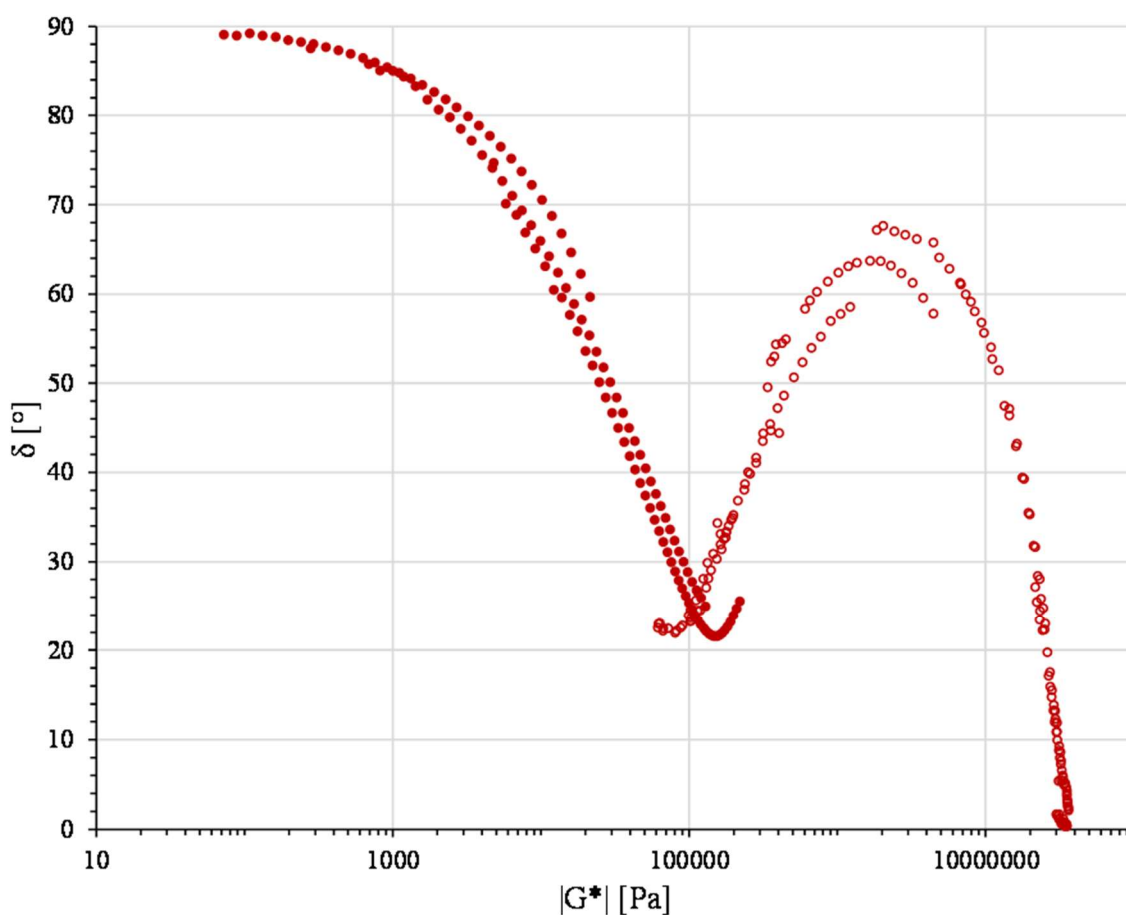
További probléma, hogy a reométeres és a DMA-s eredmények között egy elég nagy eltérés figyelhető meg, ennek köszönhető az első és a második metszék közötti nagy törés a modulus görbéken. Ennek az egyik lehetséges oka lehet az, hogy míg a reométer egy oszcilláló forgó mozgást alkalmaz gerjesztéshez, addig a DMA nyíró feltétje egy egyenes vonalú periodikus mozgást. Így ugyan mindkét berendezés mérési eredményeiből számolhatók nyíró modulus értékek, azonban ezek a gerjesztések eltérő mivolta miatt nem ugyanoda adódnak. A másik lehetséges és logikus magyarázat az lehet, hogy valójában tényleg ekkora különbség van ugyanazon anyag ömledékén és tömbi mintáján végzett vizsgálatok eredményei között. Ez azért lehet, mert a tömbi anyag több hibát (zárványok, repedések, inhomogenitások, nem tökéletes kapcsolat a minta és a befogó között a felületi hibák miatt, stb) hordozhat magában, mint az

ömladék, továbbá a minták elkészítésekor már érte egy hőterhelés az anyagot a fröccsöntés és a préselés során és ez okozhatott egy minimális degradációt, ami a modulus eltérésért felel.

Érdekes továbbá az is, hogy még a tisztán reométeres eredmények sem adódtak teljesen folytonosra, pedig elméletben itt teljes mértékben alkalmazható a TTS és probléma nélkül sikerülnie kellett volna az összetolásnak.

Ezt követően elvégeztem a mestergörbe ellenőrzését a szakirodalmi részben ismertetett módszerekkel (vGP, Cole-Cole, Wicket diagram, illetve eltolási tényezők Arrhenius és WLF modell szerinti függése). Az eltolási tényezők alapján történő ellenőrzést részletesen a 4.2-es fejezetben ismertetem, mivel a korrekcióval ellátott mestergörbénél is ugyan ezeket az eltolási tényezőket alkalmaztam.

A mestergörbéhez elsőként megszerkesztettem a hozzá tartozó vGP diagramot (24. ábra).



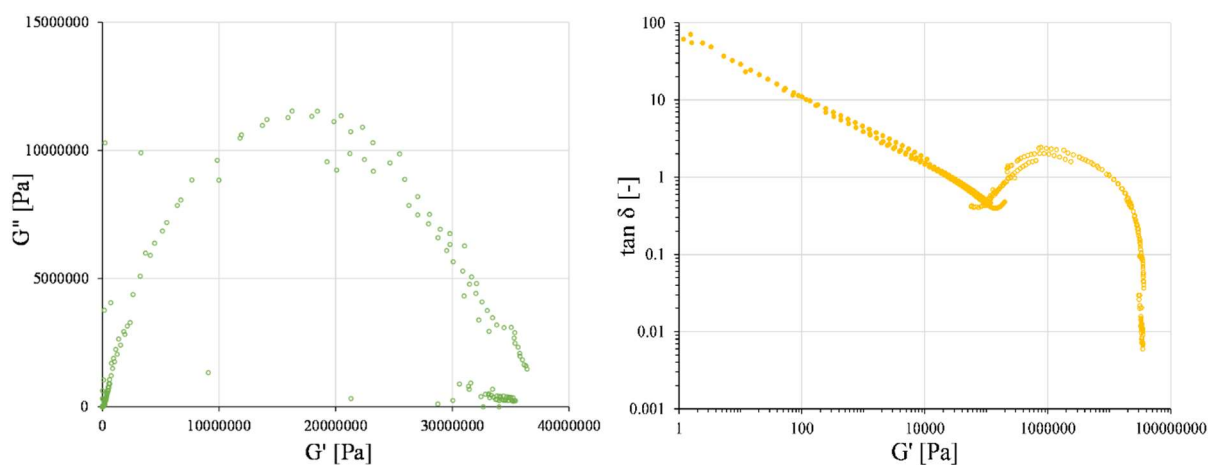
24. ábra A klasszikus mestergörbe ellenőrzésére szolgáló vGP diagram

Mivel a mestergörbe sem adódott folytonosra, így valószínű volt, hogy a vGP görbével is lesznek folytonossági problémák, viszont ezen még szembe tűnőbb a szétcsúszás. Azonban azt érdemes kiemelni, hogy melyek azok a tartományok, ahol a legnagyobb szétcsúszás figyelhető meg. Első sorban, ahogy a mestergörbén is, itt is a reométeres és a DMA-s eredmények között van a legnagyobb törés, ez a lokális delta minimum eltéréseknél figyelhető meg a legjobban, amelynél a nagyobb delta minimum érték majdnem kétszerese a kisebbnek.

Továbbá a lokális maximumnál is jelentős szétcsúszás jelentkezett, pedig ezek az eredmények már mind DMA mérésekből származnak. Ez a rész hőmérséklet szempontjából az T_g környéki és fölötti, valamint a T_m alatti tartomány, az úgynevezett átalakulási zóna. Itt az anyagi viselkedés nehezebben vizsgálható, mivel nagymértékű változások mennek végbe az anyagban (intenzíven megindulnak a szegmensmozgások, amelyek jelentősen befolyásolják a makroszkópikus tulajdonságokat), emiatt a polimer itt különösen érzékeny a vizsgálati paraméterekre. Ebből arra lehet következtetni, hogy nem mindegy melyik „oldalról” közelítem meg a T_g -t a hőmérséklet szempontjából, és az sem, hogy milyen frekvencián fog kiadódni a maximum, mert az így kapott értékek nem fognak megegyezni, ahogy az a diagramon is látható.

A vGP diagramon is megfigyelhető, hogy a reométeres eredmények önmagukban sem adnak folytonos vGP görbét. Mivel a mérés során körültekintően jártam el, minden esetben meghatároztam a lineáris viszkoelasztikus tartományt, illetve a berendezés ismétlési pontossága is 5%-on belül volt, így arra a konklúzióra jutottam, hogy nem nevezhető teljes mértékben termoreológiailag egyszerűnek az anyag. Erre utal a mestergörbén T_g körül fellépő szétcsúszás is.

Ezt követően az eredményeket ábrázoltam Cole-Cole, illetve Wicket diagramon is (25. ábra).



25. ábra Klasszikus mestergörbe ellenőrzése Cole-Cole (balra) és Wicket (jobbra) diagrammal

Bár nem olyan drasztikusan, mint a vGP diagramon, de ezeken a diagramokon is jól látható folytonossági hibák jelentkeznek.

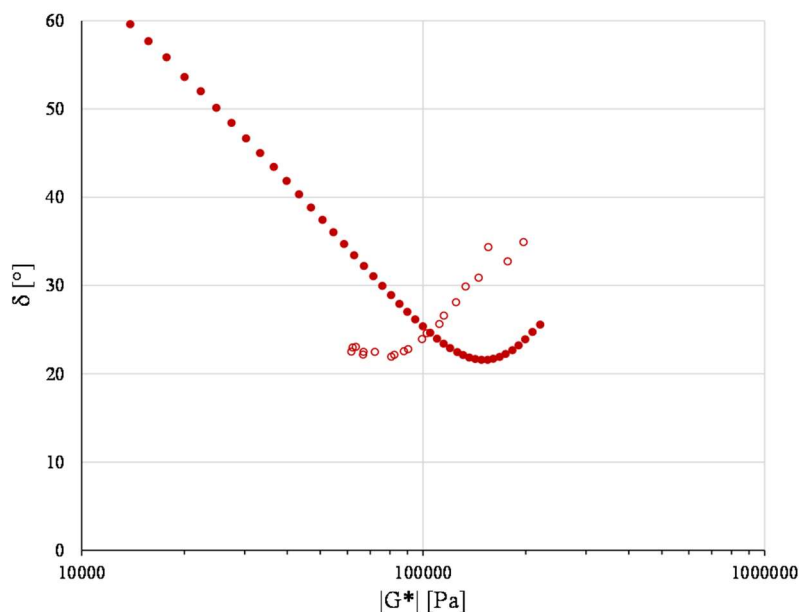
Összességében tehát az eddig felsorolt problémák arra engednek következtetni, hogy a klasszikus mestergörbe szerkesztési módszer ebben az esetben nem működik hibátlanul, mivel a vizsgált anyag nem teljese mértékben termoreológiailag egyszerű.

4.2. Mestergörbe szerkesztés vGP korrekcióval

A klasszikus módszer hibáinak kiküszöbölésére a konzulensemmel azt találtuk ki, hogy a vGP diagramot ne pusztán ellenőrzésre használjuk, hanem egyfajta korrekciós lépésként iktassuk be a mestergörbe szerkesztési eljárásba. A vGP alapvetése, ahogy a szakirodalmi részben részletesebben kifejtettem, hogy ha a mestergörbe folytonos, és a TTS működik, akkor a vGP diagramon is folytonos görbét kell kapnunk. Az ötletünk az volt, hogy ezt fordítsuk meg, és feltételezzük, hogy ha a vGP diagramon a görbe folytonossá tehető, akkor a mestergörbe is folytonosra fog adódni. A vGP görbe folytonossá tételét horizontális eltolással valósítottam meg, ami gyakorlatilag egy vertikális korrekció a mérési eredményeinken, hiszen adott delta érték mellett csak a komplex modulus értéke változik, és nagy előnye, hogy nem önkényes.

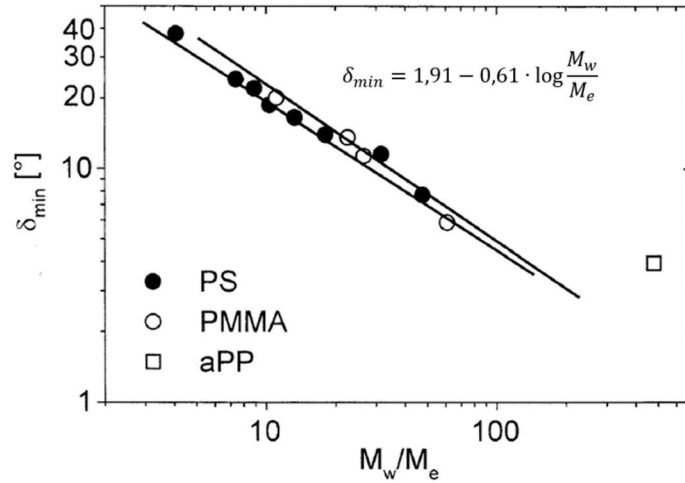
Az eltolás előtt, első lépésben ki kellett választani, hogy a vGP diagramon melyik görbéhez történjen az összetolás. Ez azért nagyon fontos lépés, mivel ha a komplex modulus értékét változtatom, akkor gyakorlatilag a mért eredményeket másítom meg. Azonban az is megállapítható, hogy egy adott frekvenciasőpréből kapott legfontosabb információ az a mechanikai jellemzők frekvencia függése és nem a konkrét mért értékük, így az eltolás egészen addig megengedett, amíg magán a frekvencia függésen nem változtatok. Viszont abban az esetben, ha az összetolás egy hibás értékekkel rendelkező görbéhez történik, akkor a kapott mestergörbe is hibás lesz, még akkor is, ha egyébként folytonos.

Így elsőként keresni kellett egy görbét, amely rendelkezik olyan jellemző értékekkel, amit vagy szakirodalmi adatokkal össze tudok vetni, vagy méréssel tudom ellenőrizni. Mivel a vGP diagram legjellegzetesebb pontja a lokális delta minimum, így adta magát, hogy először azon két görbe ellenőrzésével próbálkozzak, amik ezt a minimumot tartalmazzák (26. ábra), amelyek közül az egyik a 160 °C-on rotációs reométerrel mért görbe volt (teli jelölő), a másik pedig a 150 °C-on mért DMA-s görbe (üres jelölő).



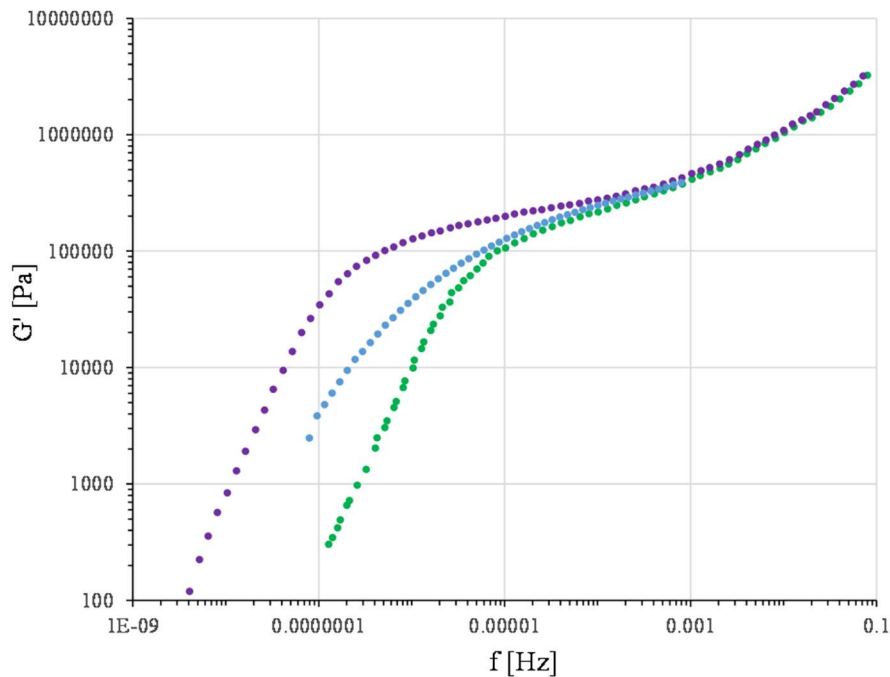
26. ábra Lehetséges referencia görbék a vGP diagramon

A delta minimumának értéke függ az anyag molekulatömegétől, így első lépésben ennek mentén indultam el. Az biztató, hogy a DMA-s és a rotációs reométeres eredményekből is ugyan akkora delta minimum érték adódott. A Trinkle és társa [58] által meghatározott lineáris összefüggés alapján (27. ábra), a delta minimum ismeretében, meghatároztam a molekulatömeget, ami 147 kg/mol-ra adódott. Sajnos hónapokig tartó próbálkozással sem sikerült elintézni egy GPC (gélpermeációs kromatográfia) mérést a vizsgált anyagunkra, amivel pontosan meg lehetett volna állapítani a polisztirolunk molekulatömegét és polidiszperzitását is, így más módszerekhez kellett folyamodnom.



27. ábra A delta minimumának alakulása a molekulatömeg függvényében, az illesztett egyenes egyenletével kiegészítve [24]

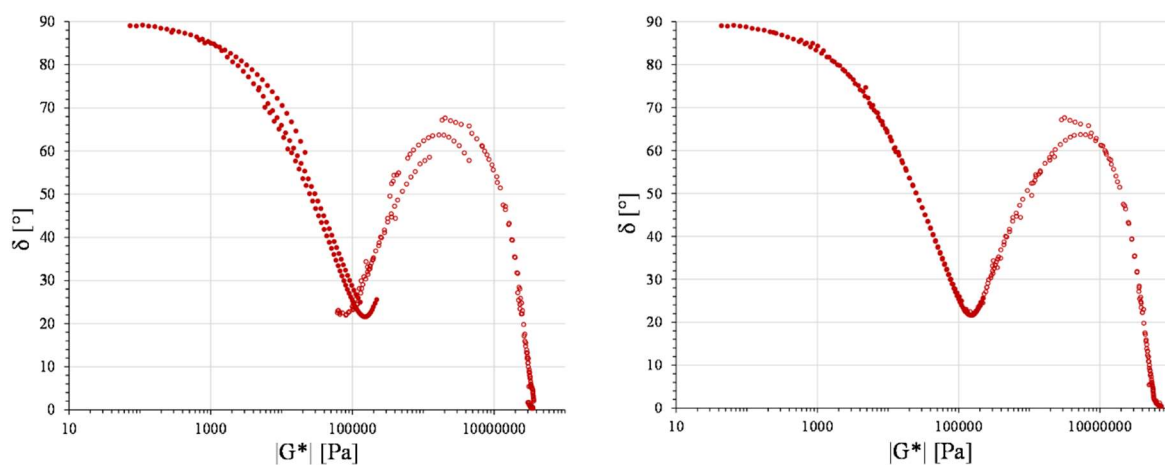
Doi és társai [30] eltérő molekulatömegű lineáris polisztirolokat dinamikus mechanikai jellemzőit vizsgálták a frekvencia függvényében, így össze tudtam vetni a saját eredményeimet az általuk mértekkel. Ahogy az ábrán is látszik 160 °C-on mért rotációs reométeres frekvenciasöpítés éppen a tanulmányban szereplő 90 és 240 kg/mol molekulatömegű polisztirolok görbéi közé esett (28. ábra), így ezek alapján reális a kapott molekulatömeg.



28. ábra A 160 °C-on mért rotációs reométeres tárolási modulus görbe ábrázolva a tanulmányban szereplő 90 és 240 kg/mol molekulatömegű polisztirolok tárolási modulus görbéivel [31]

A következő lépésben a delta minimumhoz tartozó plató modulus értéket vizsgáltam meg, ami a DMA-s görbe alapján 80 kPa-ra, míg a rotációs reométeres görbe alapján 150 kPa-ra adódott, majd ezeket összevettem a szakirodalmi értékekkel. Trinkle és társa [24] a tanulmányukban 200 kPa-os értéket kaptak, míg Zhong és társai [31], akik szintén eltérő molekulatömegű polisztirolokat vizsgáltak, egy kereskedelmi forgalomban kapható, lineáris polisztirol esetén 145 kPa-os plató modulus értékről számoltak be. A szakirodalmi értékekkel a 160 °C-on mért rotációs reométeres mérési eredmény teljes mértékben összhangban van, így tehát megállapítható, hogy az ehhez tartozó görbe értékei nagy biztonsággal hitelesnek tekinthetők, ezért az összetolás során ezt tekintettem referencia görbének a vGP diagramon.

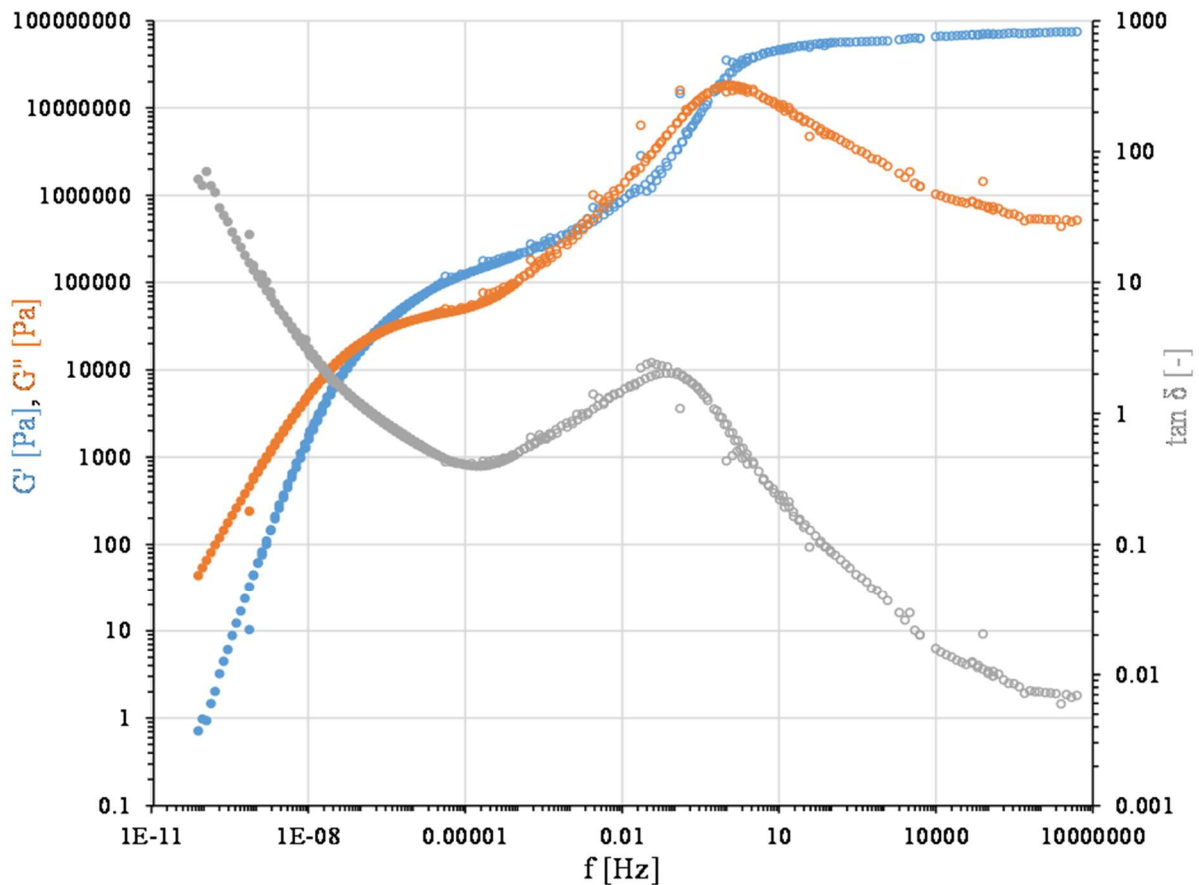
Következő lépésben a vGP diagramon horizontális eltolást alkalmazva elvégeztem az összetolást a referencia görbéhez, így egy folytonos vGP görbét kaptam, amely az alábbi ábrán látható (29. ábra). Az egyszerűbb összehasonlíthatóság végett még egyszer feltüntettem a korrekció nélküli vGP diagramot is.



29. ábra A klasszikus módszernél kapott (balra) és a folytonossá tett (jobbra) vGP diagramok

Ahogy a diagramokon látható a korrekcióval ellátott vGP görbe szinte teljesen folytonosra adódott. Egyedül T_g körül van egy kis bizonytalanság a görbén, ezzel részletesebben a 4.2.1 fejezet foglalkozik.

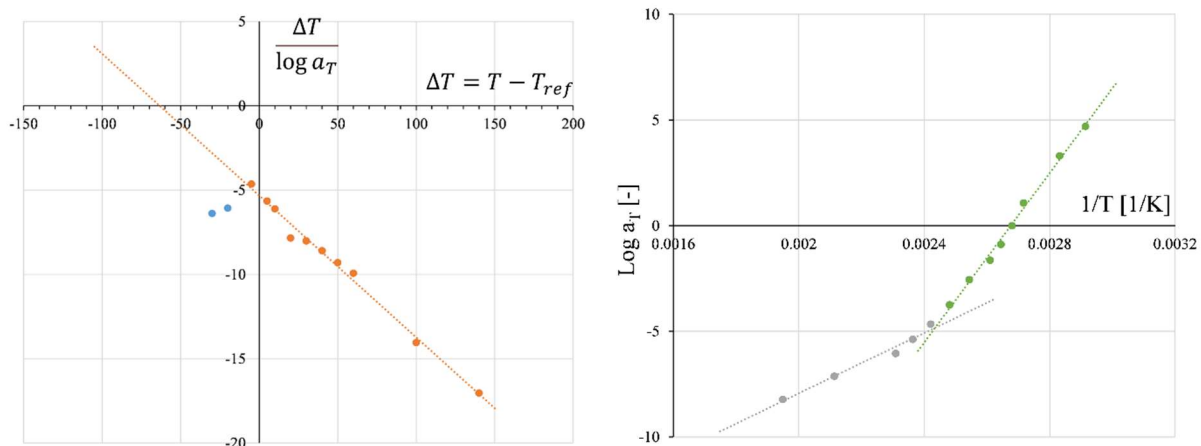
Ezt követően a folytonos vGP görbéből visszaszámoltam a G' és G'' értékeket, majd ezekből megszerkesztettem a mestergörbét a klasszikus módszernél használt eltolási tényezők alkalmazásával (30. ábra).



30. ábra vGP korrekciós eljárással készített mestergörbe

Ahogy az ábrán látszik, a visszaszámolt értékekből egy szinte tökéletesen folytonos mestergörbét tudtam elkészíteni, amely a kiinduló mérések DMA esetén 2, rotációs reométer esetén 4 dekádus frekvenciatartományát 17(!) dekádusra bővítette. A mestergörbére külön hibasávot nem szerkesztettem, mivel a jelölőket úgy állítottam be, hogy azok önmagukban megfelelnek egy 5%-os hibasávnak. A bizonytalanság egyedül T_g környékén nagyobb, mint 5%, de erről a 4.2.1-es fejezet foglalkozik részletesen.

A mestergörbe megszerkesztése után ellenőriztem az alkalmazott eltolási tényezőket. Ehhez a szakirodalmi részben bemutatott ábrázolási módokat használtam (31. ábra).



31. ábra A WLF- (balra) és az Arrhenius (jobbra) ellenőrzéshez használt diagramok

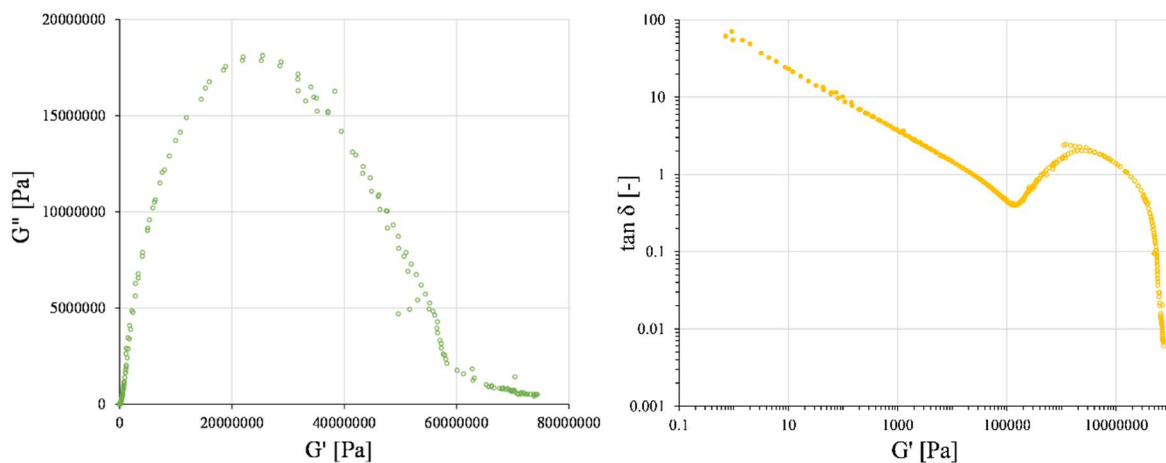
A bal oldali diagramon a WLF összefüggést egy egyenes formájában ráillesztettem a mérési eredményekre. Afféle ökölszabályként a szakirodalomban több helyen azt találtam, hogy a WLF összefüggést általában T_g -tól T_g+100 °C-ig szokás alkalmazni és mivel az általam vizsgált polisztirol T_g -je differenciális pásztázó kalorimetria mérés alapján 90 °C körül található, így ezzel magyarázható, hogy a 70 és 80 °C-hoz (kék pontok) tartozó eltolási tényezők miért nem illeszkednek a többi pont által meghatározott egyenesre. Az egyenes tengelyekkel való metszéspontjaiból meghatároztam a WLF konstansokat (14. ábra), így $C_1 = 11,25$ és $C_2 = 63$ K értékek adódtak. Lomellini [33] tanulmányában azt vizsgálta, hogy a polisztirol ömledékek viselkedését a WLF- vagy az Arrhenius összefüggés közül melyik írja le jobban. A szerzők 150-290 °C-ig 10 fokként vett referencia hőmérsékletekre meghatározta a WLF konstansokat és az Arrhenius összefüggésben szereplő aktivációs energiát. Az általam kapott WLF konstansok értékei jó közelítéssel beleillenek a tanulmányban található által meghatározott trendbe. A minimális eltérés abból is fakadhat, hogy a tanulmányban sokkal nagyobb molekulatömegű (570 kg/mol) polisztirolt vizsgáltak.

Ezt követően megvizsgáltam, hogy a kapott eltolási tényezők mennyire illenek bele az Arrhenius összefüggésbe. Az egyértelműen látszik, hogy a pontok nem egy egyenesre illeszkednek, viszont miután két szűkebb hőmérséklet tartományhoz tartozó eltolási tényezőkre illesztettem két eltérő meredekségű egyenest, azt tapasztaltam, hogy a pontok meglehetősen pontosan illeszkedtek. A meredekség változás körülbelül 135 °C -on következik be. Ennek valószínűleg az lehet az oka, hogy az üvegesedési átmenet lezajlása után, a folyási hőmérséklethez közeledve más relaxációs mechanizmus válik dominánssá, amihez más aktivációs energia tartozik.

Az illesztett egyenesek meredekségéből meghatároztam az aktivációs energiákat, és azt kaptam, hogy a kisebb hőmérsékletekhez tartozó, meredekebb szakaszon az értéke 166 kJ/mol-ra, míg a nagyobb hőmérsékletekhez tartozó, kevésbé meredek szakaszon 73 kJ/mol-ra adódott. A tanulmányban szereplő értékekből kiindulva jóval nagyobb aktivációs energiát kellett volna kapnom 100 °C-os referencia hőmérséklet mellett.

Ez alapján megállapítható, hogy az általam alkalmazott eltolási tényezők hőmérséklet függését sokkal jobban közelíti a WLF összefüggés, mint az Arrhenius összefüggés, tehát lényegében sikerült belátni azt az ökölszabályt, miszerint T_g -tól $T_g + 100$ °C -ig célszerűbb a WLF összefüggést használni. Továbbá az Arrhenius összefüggés alapján történő ellenőrzés során azt is sikerült kimutatni, hogy az eltolási tényezők nem feltétlenül illeszkednek egy egyenesre, aminek valószínűleg a relaxációs mechanizmusokban történő változás az oka. Ennek köszönhetően tehát ezek vizsgálatára is lehetőség nyílik az eltolási tényezők alapján.

Az ellenőrzés következő lépéseként a korrigált mechanikai jellemzők értékeit ábrázoltam Cole-Cole és Wicket diagramon is (32. ábra).



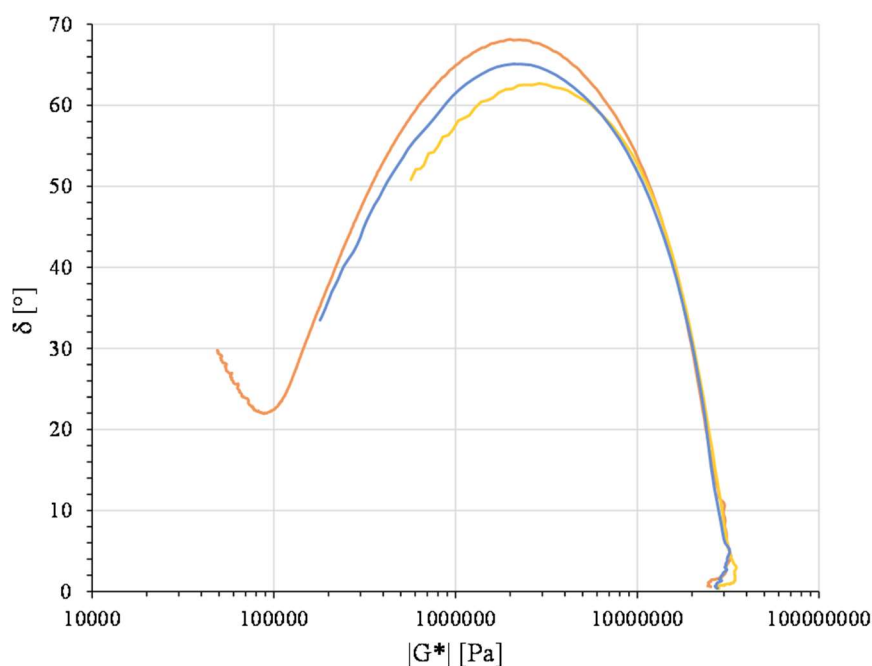
32. ábra A vGP korrekcióval ellátott eredmények Cole-Cole (balra) és Wicket (jobbra) diagramja

A diagramokon jól látható, hogy a görbék sokkal folytonosabbra adódtak, mint a klasszikus mestergörbe szerkesztés esetén.

4.2.1. Frekvencia és felfűtési sebesség hatása

A vGP diagram egyik nagy előnye, hogy frekvencia és hőmérséklet független, mivel így a mestergörbéhez használt eltolási tényezők nem befolyásolják. Ezen feltevés alapján támadt az az ötletünk, hogy akkor elméletben egy hőmérsékletsöpítésből is ugyanolyan alakú vGP görbét kell kapnunk, mint amelyet frekvenciasöpítések esetén.

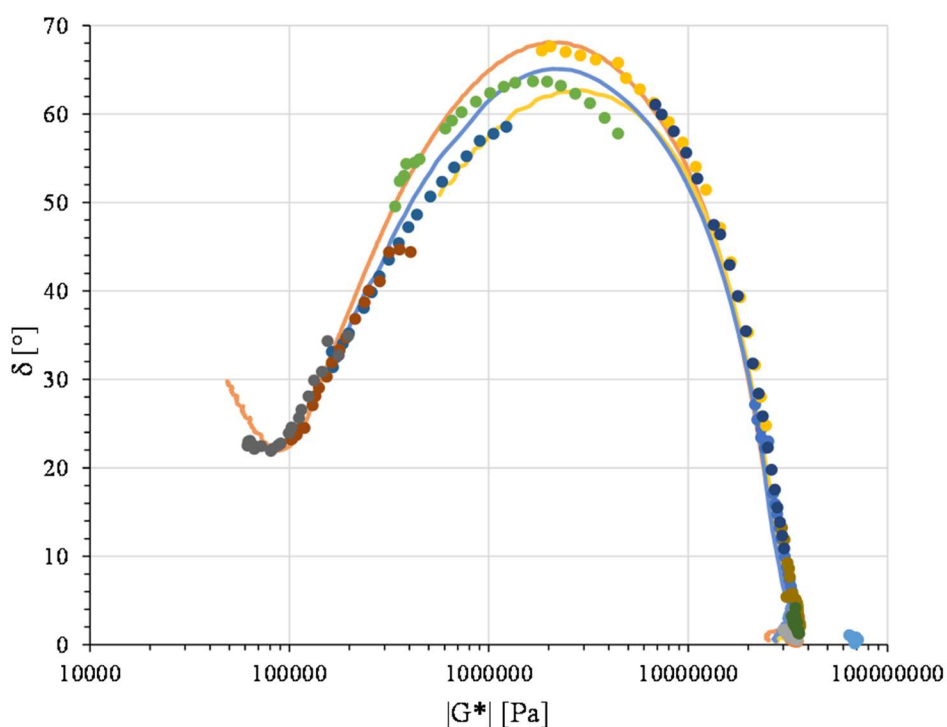
Ennek igazolására hőmérsékletsöpítések végeztem 1, 10 és 100 Hz-en, amelyek vGP diagramja a ábrán látható (33. ábra).



33. ábra Az 1 Hz-en (narancs), 10 Hz-en (kék) és 100 Hz-en (citrom) végzett hőmérsékletsöpítések vGP görbéi

Az ábra alapján megállapítható, hogy a hőmérsékletsöpítés jellegre ugyanolyan vGP görbét ad, mint a frekvenciasöpítések. Azonban az is tisztán látszik a diagramon, hogy az eltérő frekvencián végzett hőmérsékletsöpítések vGP görbéi T_g körül szétválnak. Kijelenthető, hogy a frekvencia növekedésével a delta lokális maximumának értéke csökken, illetve egyre nagyobb komplex modulus értéknél adódik. Ez várható is, hiszen alap esetben a frekvencia T_g toló hatású, azonban itt ez azt jelenti, hogy a frekvencia növelésével ridegebben megy végbe az üvegesedési átmenet.

A következő lépésben megvizsgáltam, hogy a hőmérsékletsöpítések és a frekvenciasöpítések vGP görbéi mennyire vannak összhangban (34. ábra).

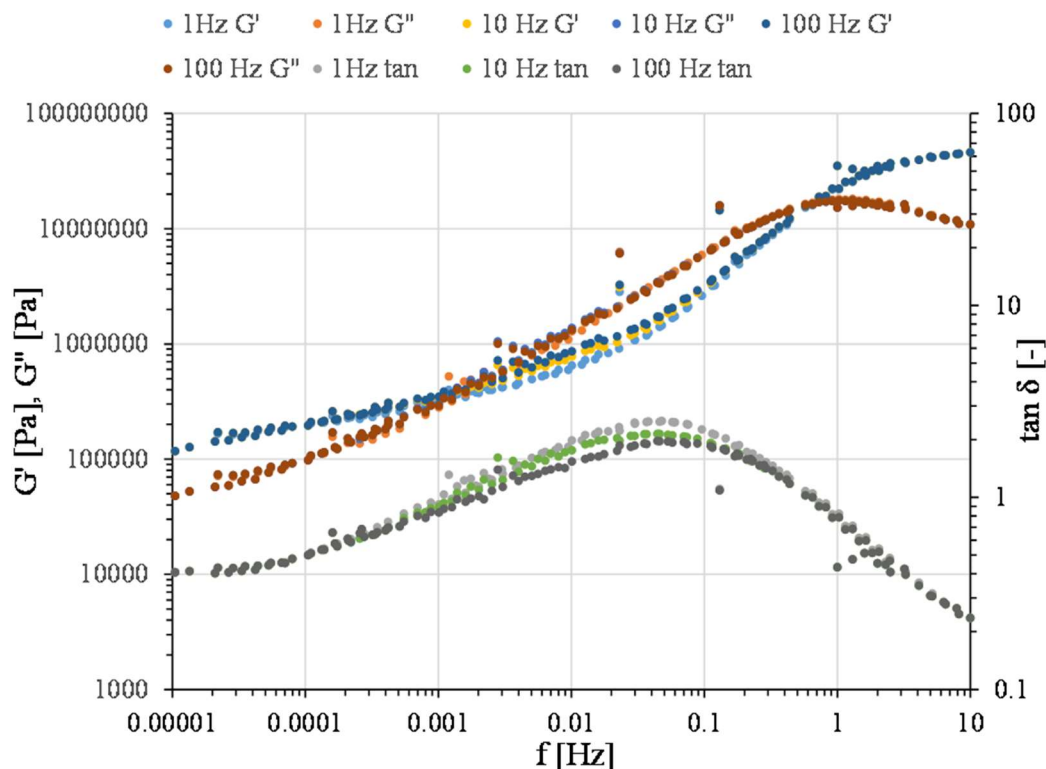


34. ábra Az 1 Hz-en (narancs), 10 Hz-en (kék), 100 Hz-en (citrom) végzett hőmérsékletsöprések és a frekvenciasöprések vGP görbéi

A diagram alapján megállapítható, hogy a delta minimum környékén, illetve a delta maximum utáni szakaszon a hőmérsékletsöprések és a frekvenciasöprések vGP görbéi jó közelítéssel egybeesnek. Az ábrán továbbá az is jól látszik, hogy a frekvenciasöprések görbéi ott csúsznak szét, ahol a hőmérsékletsöprések görbéi szétválnak a frekvencia hatása miatt. A görbéket jobban megvizsgálva az is konstatalható, hogy a frekvenciasöprések vGP görbéi az 1 Hz-es hőmérsékletsöprés vGP görbéről indulnak és tartanak a 100 Hz-es hőmérsékletsöprés görbéje felé. Ez nagy bizonyossággal annak köszönhető, hogy a frekvenciasöprések 1-100 Hz között lettek mérve, így tehát kiderült, hogy frekvenciasöprések esetén tapasztalt T_g körüli bizonytalanság mögött valójában a frekvencia hatása áll.

Ennek tudatában azt vizsgáltam meg, hogy ez a frekvencia hatás mekkora bizonytalanságot eredményez a mestergörbén. Ezt úgy tettem meg, hogy a frekvenciasöprések vGP görbéit nem horizontális eltolással tettem folytonossá, hanem a delta értékeket korrigáltam be az 1, a 10 és végül a 100 Hz-es hőmérsékletsöprés vGP görbéjéhez. Ezt követően visszaszámoltam a mechanikai jellemzők értékeit és az eddig alkalmazott eltolási tényezőkkel létrehoztam három

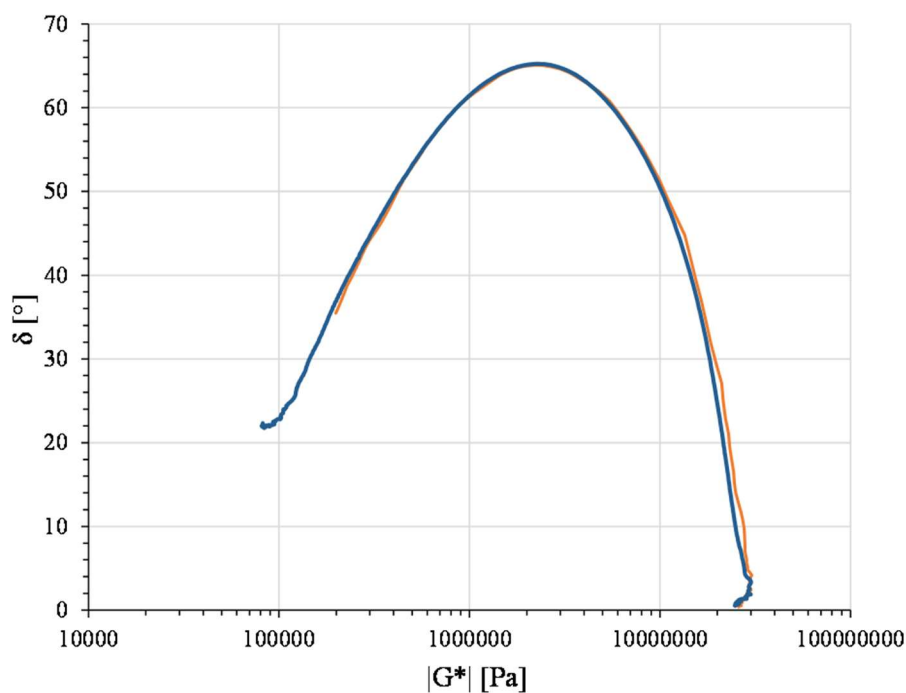
mestergörbét. A mestergörbéknek csak azt a tartományát ábrázoltam, ahol az eltérés megfigyelhető (35. ábra).



35. ábra A különböző frekvencián végzett hőmérsékletsöpések vGP görbéjéhez korrigált eredményekből készített mestergörbék

A diagramon jól látható, hogy a frekvencia hatása nem elhanyagolható, ugyanis T_g környékén számottevő bizonytalanságot okoz (maximálisan 30%-ot), azonban azt is figyelembe kell venni, hogy ez a 17 dekádos mestergörbének csak körülbelül 3 dekádos szakaszát érinti és ezen kívül a görbék teljesen egybeesnek.

A hőmérsékletsöpés eredményeként kapott mechanikai jellemzők alap esetben függenek a felfűtési sebességtől is, így ennek hatását is megvizsgáltam a vGP diagramon. Szemléltetésképpen ábrázoltam a 10 Hz-en 3 és 10 °C/perc-es felfűtési sebességgel mért hőmérsékletsöpések vGP görbéjét (36. ábra).

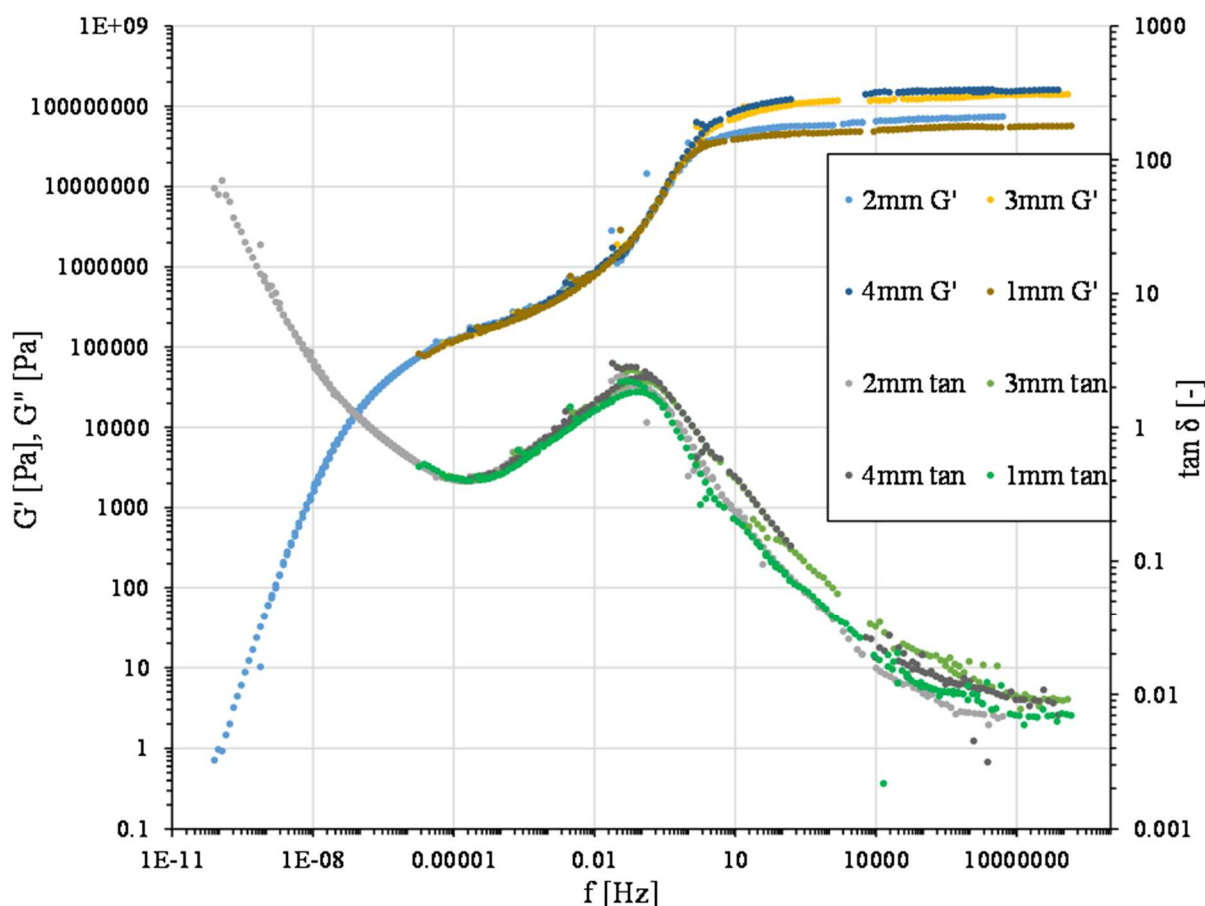


36. ábra 10 Hz-en 3 °C/perc-el (kék) és 10 °C/perc-el (narancs) végzett hőmérsékletsöpörések vGP görbéi

Az eredmények alapján azt a következtetést vontam le, hogy egyik frekvencia esetén sem volt kimutatható hatása a felfűtési sebességnek és az esetleges kismértékű eltérések csak a berendezés ismétlési pontatlanságának köszönhetők.

4.2.2. Vastagság hatása

A teljességre törekedve célom volt, hogy minél több olyan hatást feltárjak, ami befolyásolhatja a mestergörbét. Ezen törekvés mentén kezdtem el vizsgálni a minta vastagságának hatását is. A vizsgálat első lépéseként mind a négy mintavastagság esetén végig csináltam a fent bemutatott vGP korrekciós mestergörbe szerkesztési eljárást, így minden mintavastagság esetén kaptam egy-egy mestergörbét, majd ezeket ábrázoltam egy diagramon (37. ábra). A jobb áttekinthetőség végett csak a tárolási modulust és a veszteségi tényezőt tüntettem fel.



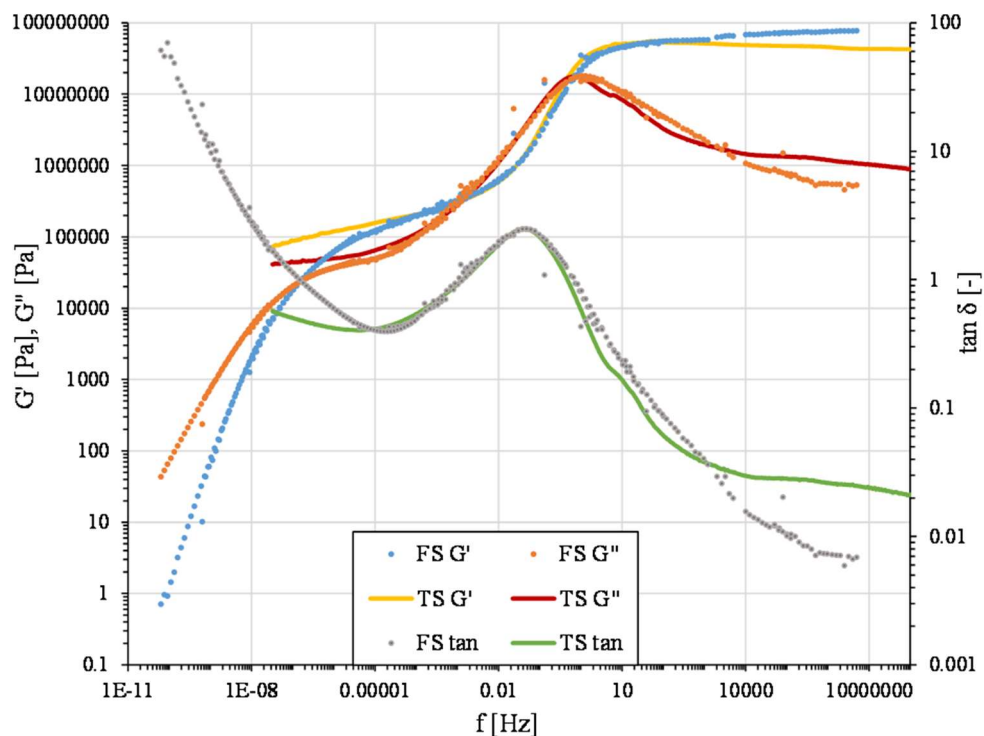
37. ábra Eltérő vastagságú minták mestergörbéi

Meglepetésemre a vastagságnak is van hatása a görbékre és fontos kiemelni, hogy ez a hatás nem csak egy vertikális vagy horizontális eltolást jelent, hanem ahogy a diagramon is látszik, a görbék alakja is megváltozik. Az látszik, hogy a veszteségi modulus görbék 0,001 Hz-ig együtt futnak, utána szétválnak, míg a tárolási modulus esetén ez a szétválás kicsit később, körülbelül 1 Hz-nél következik be. A tárolási modulus görbéken továbbá az is jól látszik, hogy minél vastagabb mintát vizsgáltam, annál magasabb értéken érte el a platót a görbe.

Összességében érdekes kérdéseket vet fel, hogy a mintavastagság befolyásolja a mérési eredményeket, hiszen a berendezés a megadott geometriai paraméterek alapján számolja a modulus értékeket, tehát a minták vastagságkülönbségéből származó eltéréseknek a számolás során el kéne tűnniük. Illetve még ha ilyesfajta számolási probléma lenne az is csak vertikális hibaként jelentkezne, de a görbék alakjára nem lenne hatással, ezért ez kizárható. Sajnos erre a problémára még nem találtam magyarázatot, azonban a továbbiakban mindenképpen érdemes lesz más mérőfeltétek esetén is megvizsgálni ezt a hatást, hogy egy átfogó képet kapjak a jelenségről.

4.2.3. Mestergörbe ellenőrzése hőmérsékletsöpréssel

Az előző eljárásokban az eltolási tényezőket önkényesen definiáltam a görbék folytonosságára törekedve és utólag ellenőriztem őket. Amennyiben így zajlik a mestergörbe szerkesztés, úgy muszáj frekvenciasöprésekből kiindulni, hiszen csak akkor tudom folytonosra összetolni a mestergörbét, ha látom az egyes frekvenciasöprések alakját, illetve azok elején és végén optimális esetben átfedés is van. Azonban, ha a WLF- vagy az Arrhenius összefüggésből indulunk ki, akkor gyakorlatilag egyesével bármilyen frekvenciához tudunk eltolási tényezőt definiálni, amennyiben tudjuk, hogy milyen hőmérsékleten mértük azt. Ez alapján azt találtam ki, hogy akár egy hőmérsékletsöprésből is megvalósítható lenne a mestergörbe szerkesztés, ugyanis egy hőmérsékletsöprés eredményét úgy is meg lehet fogalmazni, hogy nagyon sok hőmérsékleten ismerjük egy adott frekvenciához tartozó mechanikai jellemzők értékeit. Ezen gondolatmeneten elindulva az 1 Hz-es hőmérsékletsöprés összes hőmérséklet értékhez kiszámoltam az eltolási tényezőket az Arrhenius összefüggéssel 100 °C-os referencia hőmérséklet mellett, majd beszoroztam ezekkel a frekvenciát. Ezzel az eljárással az alábbi ábrán látható mestergörbe adódott, amelyet az összehasonlíthatóság végett az 1 Hz-es hőmérsékletsöprés vGP görbéjéhez bekorrigált frekvenciasöprések mestergörbéjével ábrázoltam (38. ábra). A hőmérsékletsöprésből kapott mestergörbét még horizontálisan el kellett tolni, hogy ugyan oda essenek a görbék.



38. ábra A hőmérsékletsöprésből (TS) és a frekvenciasöprésekből (FS) készített mestergörbék

Ahogy a diagramon is látható, a frekvenciatartomány nagy részén elég nagy eltérés van a hőmérsékletsöprés és a frekvenciasöprések mestergörbéi között, illetve alából sem jó helyre adódott a hőmérsékletsöprések mestergörbéje, ezért szükséges volt még utólagos horizontális eltolás alkalmazása is. Azonban az is megállapítható, hogy 0,0001 és 1 Hz között a görbék viszonylag egybeesnek, tehát még ha a hőmérsékletsöprésből önmagában nem is állítható elő hiteles mestergörbe, az átalakulási zóna ellenőrzésére mindenképpen használható módszer.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Munkám során egy Edistir N3840 típusú polisztirol alapanyagot vizsgáltam szilárd állapotban (préselt lapokon) dinamikus mechanikai analizátorral (DMA) és ömledék állapotban rotációs reométerrel. Először amplitúdósöprések alapján meghatároztam a lineárisan viszkoelasztikus régió (LVER) határait, majd frekvenciasöpréseket végeztem ömledék és szilárd állapotban is több különböző hőmérsékleten.

A frekvenciasöprések eredményeiből mestergörbét szerkesztettem a klasszikus mestergörbe szerkesztési módszerrel, 100 °C-os referencia hőmérséklet mellett, a veszteségi tényező alapján, azonban azt tapasztaltam, hogy a kapott mestergörbén jelentős folytonossági problémák adódtak. Egyrészt a DMA-s, illetve a rotációs reométeres eredmények között jelentős törés volt a görbén, másrészt az átalakulási zónában is meglehetősen szétcsúszott a mestergörbe. Ez a folytonossági probléma a vGP, Cole-Cole és Wicket ellenőrzésre szolgáló diagramon is tetten érhető volt.

Ezt követően egy általam fejlesztett módszer alapján a mestergörbe szerkesztés előtt bekorrigáltam a mért eredményeket a vGP diagram segítségével. Ez úgy zajlott, hogy első lépésben kiválasztottam egy referencia görbét a vGP diagramon, ami a 160 °C-on mért rotációs reométeres görbe volt, mivel ez összhangban volt a szakirodalmi adatokkal, majd ehhez a görbéhez, tisztán horizontális eltolást alkalmazva, bekorrigáltam a többi frekvenciasöprés vGP görbéjét. Az így kapott immáron folytonos vGP görbéből visszaszámoltam a mechanikai jellemzők értékeit és ezen új értékeken végeztem el a mestergörbe szerkesztési eljárást. Eredményként egy teljes tartományon folytonos mestergörbét kaptam, amin egyedül az üvegesedési átmenet körüli kis szakaszon volt bizonytalanság. Ezt követően elvégeztem ennek a vGP korrekciós mestergörbe validálását a rendelkezésre álló módszerekkel (eltolási tényezők vizsgálata, Cole-Cole diagram, Wicket diagram) és az ellenőrzési eljárások mindegyike a kapott mestergörbe hitelességét, egyben a módszerem sikerességét támasztotta alá.

Továbbá hőmérsékletsöpréseket is végeztem eltérő frekvenciákon, hogy ezek vGP diagramját össze tudjam hasonlítani a frekvenciasöprések vGP diagramjával. A kapott görbék alapján kimutattam, hogy a T_g körüli bizonytalanság a frekvencia hatásának tulajdonítható, ugyanis azt tapasztaltam, hogy a frekvencia növelésével a delta maximum értéke csökken és eltolódik a magasabb komplex modulus értékek felé. Ennek oka, hogy a frekvencia növelésével az anyag egyre ridegebben viselkedik, valószínűleg ez okozza a delta maximum eltolódását is.

Ezt követően megvizsgáltam, hogy egy hőmérsékletsöprés esetén a felfűtési sebesség miként befolyásolja annak vGP görbáját. Azt találtam, hogy a felfűtési sebességnek nincs kimutatható hatása a vGP görbére nézve.

Végül megvizsgáltam, hogy mintavastagság mennyire befolyásolja a mestergörbék alakját. Azt tapasztaltam, hogy az eltérő vastagságú minták mestergörbéi a terminális, illetve a plató zónában egybeesnek, azonban az üvegesedési átmenetnél szétválnak, és annál nagyobb értéket vesz fel a tárolási modulus görbe az üveges plató zónában, minél vastagabb a minta. A jelenség oka valószínűleg a mérőfeltét alkalmazhatóságában keresendő, ugyanis a gyártó *az üveges átmeneti hőmérséklet* alatt eleve nem javasolja a nyíró befogó használatát, feltételezhetően pont e hatás végett.

A kapott eredmények alapján kijelenthető, hogy a vizsgált polisztirol anyagra sikerült egy új módszert fejlesztenem, amellyel széles, mind a négy (terminális, plató, átmeneti, üveges) zónát lefedő mestergörbe szerkeszthető frekvencia tartományban, anélkül, hogy oldatba kéne vinni a vizsgált anyagot. A továbbiakban szeretném a módszert ellenőrizni egy összetettebb rendszeren, például egy részben kristályos polimeren. Továbbá elengedhetetlen, hogy még behatóbban foglalkozzak a validáció kérdéskörével is és esetlegesen megpróbálkozzak egy új ellenőrzési eljárás megalkotásával, mivel a jelenlegi mestergörbékkel szemben fennálló legnagyobb aggály a hitelességük bizonyíthatóságának problémája.

6. FELHASZNÁLT FORRÁSOK

1. Bodor G., Vas L. M.: Polimer anyagtudomány. Műszaki könyvkiadó, Budapest (1999).
2. Osswald T., Rudolph N.: Polymer Rheology. Hanser Publications, Cincinnati (2015).
3. Dealy J. M., Read D. J., Larson R. G: Structure and Rheology of Molten Polymers. Hanser Publications, Cincinnati (2018).
4. Menard K. P.: Dynamic mechanical analysis: a practical introduction. CRC Press, Boca Raton (2008).
5. Sepe M. P.: Dynamic Mechanical Analysis for Plastics Engineering. Plastics Design Library (1998).
6. Dunson D. (2017). Characterization of Polymers using Dynamic Mechanical Analysis (DMA). <https://www.eag.com/wp-content/uploads/2017/09/M-022717-Characterization-of-Polymers-using-Dynamic-Mechanical-Analysis.pdf>
7. Arzhakov M.: Relaxation in Physical and Mechanical Behavior of Polymers. Taylor & Francis Group, Boca Raton (2019).
8. Altenback H., Öchsner A.: Encyclopedia of Continuum Mechanics. Springer, Berlin (2020).
9. http://pt.bme.hu/~bakonyi/Targyak/Polimer_Anyagtudomany/Seg%20anyag/2_DM_A.pdf (2021.03.16).
10. Czvikovszky T., Nagy P., Gaál J.: A polimertechnika alapjai. Kempelen Farkas Hallgatói Információs Központ, Budapest (2007).
11. Whitcomb K.: Measurement of Glass Transition Temperatures by Dynamic Mechanical Analysis and Rheology.
<https://www.tainstruments.com/pdf/literature/RH100.pdf>
12. <https://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/Boston-DMA-Training-2019.pdf>
13. chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgglefindmkaj/https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5362553/mod_resource/content/1/Rheology_tutorial_Anton%20Paar.pdf
14. Marangoni A. G.: Structure-Function Analysis of Edible Fats (Second Edition). AOCS Press, Illinois (2018).

15. Dealy J.M., Wissbrun K.F.: Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing Theory and Applications. Kluwer Academic Publishers, Norwell (1990).
16. Ferry J. D.: Viscoelastic Properties of Polymers. John Wiley & Sons, New York (1980).
17. Foster G. (2018). What is Dynamic Mechanical Analysis (DMA)?.
<https://coventivecomposites.com/explainers/dynamic-mechanical-analysis-dma/>
18. ISO 6721-11:2012(E): Plastics. Determination of dynamic mechanical properties, Part 11: Glass transition temperature (2012).
19. ISO 6721-10:2015(E): Plastics. Determination of dynamic mechanical properties, Part 10: Complex shear viscosity using a parallel-plate oscillatory rheometer (2015).
20. Jiang J., Lu J.: Impact of temperature on the linear viscoelastic region of wood. Canadian journal of forest research, **39**, 2092–2099 (2009).
21. Agirre-Olabide I., Berasategui J., Elejabarrieta M. J., Bou-Ali M. M.: Characterization of the linear viscoelastic region of magnetorheological elastomers. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, **25**, 2074–2081 (2014).
22. Dealy J. M., Plazek D.: Time-temperature superposition-A Users Guide. Rheology Bulletin, **78**, 16-31 (2009).
23. Alcock B., Cabrera N. O., Barkoula N. M., Reynolds C. T., Govaert L. E., Peijs T.: The effect of temperature and strain rate on the mechanical properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites. Composites Science and Technology, **67**, 2061-2070 (2007).
24. Trinkle S., Friedrich C.: Van Gorp-Palmen-plot: a way to characterize polydispersity of linear polymers. Rheologica Acta, **40**, 322-328 (2001).
25. Quian Z., McKenna G. B.: Expanding the application of the van Gorp-Palmen plot: New insights into polymer melt rheology. Elsevier, **155**, 208-217 (2018).
26. Hu M., Xia Y., McKenna G. B., Kornfield J. A., Grubbs R. H.: Linear Rheological Response of a Series of Densely Branched Brush Polymers. Macromolecules, **44**, 69935-6943 (2011).
27. Van Gorp M., Palmen J.: Time-Temperature Superposition for Polymeric Blends. Rheol Bull, **67**, 5-8 (1998).

28. Harell E. R., Nakajima N.: Modified Cole-Cole Plot Based on Viscoelastic Properties for Characterizing Molecular Architecture of Elastomers. *Journal of Applied Polymer Science*, **29**, 995-1010 (1984).
29. Madigosky W. M., Lee G. F., Niemiec J. M.: A method for modeling polymer viscoelastic data and the temperature shift function. *Acoustical Society of America*, **119**, 3760-3765 (2006).
30. Doi Y., Matsubara K., Ohta Y., Nakano T., Kawaguchi D., Takahashi Y., Takano A., Matsushita Y.: Melt Rheology of Ring Polystyrenes with Ultrahigh Purity. *Macromolecules*, **48**, 3140–3147 (2015).
31. Zhong Y., Yu L., Huang Q.: Investigating the linear viscoelastic behaviour at high frequencies in the transition to glassy regime for polystyrene melts and solutions. *Rheologica Acta*, **61**, 689-700 (2022).
32. chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://cdn.technologynetworks.com/TN/Resources/PDF/WP150324MeasRheologyPolymerSols.pdf
33. Lomellini P.: Williams-Landel-Ferry versus Arrhenius behaviour: polystyrene melt viscoelasticity revised. *Polymer*, **33**, 4983-4989 (1992).