Utjecaj toplinske povijesti na svojstva polimera

Kužnar, Maks

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:363662

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb







FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Maks Kužnar

Zagreb, godina 2020.

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori: Student:

Izv. prof. dr. sc. Tatjana Haramina, dipl. ing. Maks Kužnar

Zagreb, godina 2020.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno, koristeći stečenaznanja tijekom studija i navedenu literaturu.Zahvaljujem se svima koji su me trpili tijekom studija, a posebno izv. prof. dr. sc. Tatjani Haramina i mag.ing.mech Danielu Pugaru koji su me vodili i usmjeravali tijekom izrade ovog rada.

Maks Kužnar

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa: 602 - 04 / 20 - 6 / 3	
Ur. broj: 15 - 1703 - 20 -	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **MAKS KUŽNAR** Mat. br.: 0035197609

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj toplinske povijesti na svojstva polimera**

Naslov rada na engleskom jeziku: **The effect of thermal history on the properties of polymers**

Opis zadatka:

Polimerni materijali sastoje se od makromolekula koje u čvrstom stanju mogu biti u amorfnom ili kristalnom stanju. Kristalna faza je gušća, a jakost veza između makromolekula je veća u odnosu na međumolekulske veze amorfne faze. Materijali s jačim vezama pokazuju bolja mehanička svojstva i bolju toplinsku stabilnost, a udio kristalne faze utječe i na ostala svojstva materijala.
Polimer će kristalizirati ako je to termodinamički povoljno, te ako ima dovoljno vremena da se veliki lanci u viskoznoj masi slože u uredne strukture. Kinetika slaganja molekula ovisi o brzini hlađenja, te će prilikom prerade polimera konačna svojstva proizvoda ovisiti o temperaturi prerade, brzini hlađenja proizvoda u kalupu i ostalim parametrima prerade. Prilikom zagrijavanja i hlađenja polimera može doći i do drugih promjena u materijalu poput oksidacije i razgradnje.
Uz pomoć dinamičko mehaničke analize na primjeru kopolimera etilena i metakrilne kiseline (E/MAA) analizirati utjecaj toplinske povijesti na toplinsko-mehanička svojstva ovog polimera.
U radu je potrebno napraviti;
-pregled različitih efekata koji utječu na promjene u polimerima općenito uslijed zagrijavanja i hlađenja, s posebnim osvrtom na analizirani materijal;
-pregled na koji način stupanj kristalnosti utječe na mehanička, toplinska, optička svojstva, permeabilnost itd. polimernih materijala;
-opis analiziranog materijala;
-opis metode dinamičko mehaničke analize;
-te analizu utjecaja toplinske povijesti na mehanički spektar dobiven DMA metodom.
U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:	Rok predaje rada:	Predviđeni datum obrane:
30. travnja 2020.	2. srpnja 2020.	6. srpnja do 10. srpnja 2020.

Zadatak zadao: Predsjednica Povjerenstva:

prof. dr. sc. Tatjana Haramina prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ 4
SAŽETAK 11
SUMMARY 11
1. UVOD 13
2. TEORIJSKA PODLOGA 15
2.1. Fizička struktura polimera 15
2.2. Fizička stanja polimera 15
2.3. Toplinska povijest polimera 17
2.3.1. Primjeri toplinske povijesti 18
2.3.2. Oksidacija i razgradnja polimera uslijed djelovanja topline 21
2.3.2.1. Utjecaj oksidacije na strukturu polimera 22
2.4. O kopolimerima 22
2.5. O ionomerima 23
2.6. Toplinske pojave kod ionomera 25
2.7. O samozacjeljivanju i mehanizmima samozacjeljivanja 26
2.8. Viskoelastičnost 27
2.8.1. Modeli viskoelastičnog odziva 28
2.8.2. Modeli nastali promatranjem mehaničkih analogija 28
2.8.2.1. Maxwellov model 29
2.8.3. Voigtov model 30
2.8.3.1. Višestruki Maxwellov model 31
2.8.3.2. Voigt-Kelvin model 32
2.8.3.3. Burgeov model 32
2.8.3.4. Modeli nastali korištenjem znanja o molekulama 33
3.DINAMIČKO-MEHANIČKA ANALIZA 34
3.1. Određivanje staklišta kod dinamičko mehaničke analize 38
3.2. Utjecajni faktori na DMA 38
3.2.1. Faktori uređaja 39

3.2.2. Frekvencija ispitivanja 39
3.2.3. Karakteristike materijala 40
3.2.3.1. Stupanj kristalnosti 40
3.2.3.2. Punila u obliku čestica 41
3.2.3.3. Količina vlage u materijalu i omekšavala 41
3.3. Način provođenja DMA ispitivanja i iznos dobivenih veličina 42
4. OPIS MATERIJALA 44
4.1. Kopolimer polietilena i metakriline kiseline, E/MAA 44
4.2. Toplinsko ponašanje E/MAA 45
4.3. Utjecaj temperature na samozacjeljenje E/MAA 46
5. OPIS EKSPERIMENTA 47
5.1. Opis korištenog DMA uređaja 47
5.2. Izrada epruveta 48
5.3. Postupak ispitivanja 52
6. REZULTATI MJERENJA I DISKUSIJA 54
7. ZAKLJUČAK 59

POPIS SLIKA

Slika 2.1 Podjela polimera s obzirom na stupanj uređenosti: (a) amorfna struktura, (b) kristalasta struktura 4
Slika 2.2 Shematska krivulja dobivena DSC metodom [3] 6
Slika 2.3 Polietilen (polimer bez bočnih skupina) 6
Slika 2.4 Izotaktni polipropilen (polimer s malim bočnim skupinama) 7
Slika 2.5 Polistiren (polimer s velikim bočnim skupinama) 7
Slika 2.6 DSC PET-a s raznim režimima izrade [4] 8
Slika 2.7 Skupljanje materijala [5] 9
Slika 2.8 Shematske krivulje zaključene iz DSC metode [5] 10
Slika 2.9 Vrste kopolimera prema načinu slaganja 12
Slika 2.10 Strukture najčešće korištenih ionomera 13
Slika 2.11 Primjena ionomeru 1 [10] 14
Slika 2.12 Primjena ionomera 2 [10] 14
Slika 2.13 Primjer polimera s dodatkom za samozacjeljivanje u kapsulama 15
Slika 2.14 Utjecaj temperature na vrijednosti modula [12] 16
Slika 2.15 Utjecaj vremena na vrijednosti modula [12] 17
Slika 2.16 Elementi korišteni u mehaničkim modelima 18
Slika 2.17 Prikaz Maxwellovog modela 19
Slika 2.18 Prikaz Voigtovog modela 20
Slika 2.19 Prikaz višestrukog Maxwell-a 21
Slika 2.20 Voigt- Kelvin model 21
Slika 2.21 Burgeov model 22
Slika 2.22 Prikaz fleksibilnih lanaca molekula 22
Slika 3.1 DMA metode prema načinu naprezanja 23
Slika 3.2 Ovisnost faktora prigušenja i modula pohrane o temperaturi 25
Slika 3.3 Model gumene loptice [18] 26
Slika 3.4 Vektorski prikaz kompleksnog modula elastičnosti 26
Slika 3.5 Utjecaj frekvencije na DMA rezultate PVC uzorka 28
Slika 3.6 Utjecaj stupnja kristalnosti na staklište kod PET uzorka 29

Slika 3.7 Utjecaj prisutnosti punila na modul pohrane 30
Slika 3.8 Utjecaj vlage na svojstva poliamida 31
Slika 3.9 Grafički prikaz vlačne dinamičko-mehaničke analize [19] 31
Slika 3.10 Naprezanje i istezanje prilikom dinamičko-mehaničke analize. [20] 32
Slika 4.1 EMMA [23] 33
Slika 4.2 Primjer makromolekule Suryna [23] 33
Slika 4.3 Ovisnost modula o temperaturi [26] 35
Slika 5.1 Uređaj i pripadajući aparati [32] 36
Slika 5.2 Uređaj marke Triton Technology [32] 36
Slika 5.3 Vaganje granulate 37
Slika 5.4 Priprema kalupa i vakuum folije 38
Slika 5.5 Ravnomjerna distribucija gradulata 38
Slika 5.6 Izradak prije vakuumiranja i prešanja 39
Slika 5.7 Vakumiranje 39
Slika 5.8 Stavljanje kalupa u prešu 40
Slika 5.9 Dobiveni izradak prije rezanja 41
Slika 5.10 Prihvatna glava korištenog uređaja [32] 41
Slika 6.1 Faktor prigušivanja tan δ u ovisnosti o temperaturi za dva ispitna tijela. Zelena i plava krivulja prikazuju prvo mjerenje (u legendi 1.1 i 2.1), dok su crvena i ljubičasta krivulja rezultati mjerenja ponovljenih nakon hlađenja prvihmjerenja (u legendi 1.2 i 2.2). Mjerenje 1.1. je vođeno 10 °C više nego 2.1. 43
Slika 6.2 Faktor prigušivanja tan δ u ovisnosti o temperaturi za tri ispitna tijela. Zelena, svjetlo plava i tamno plava krivulja prikazuju prvo mjerenje (u legendi 3.1, 4.1 i 5.1), dok su crvena, ljubičasta i narančasta krivulja rezultati mjerenja ponovljenih nakon hlađenja prvihmjerenja (u legendi 3.2, 4.2 i 5.2). Mjerenja 3.1, 4.1 i 5.1 su vođena do iste temperaturet 45
Slika 6.3 Modul pohrane (logaritamska skala) u ovisnosti o temperaturi za dva ispitna tijela. Crvena i plava krivulja prikazuju prvo mjerenje (u legendi 1.1 i 2.1), dok su ljubi;asta i zelena krivulja rezultati mjerenja ponovljenih nakon hlađenja prvih mjerenja (u legendi 1.2 i 2.2). Mjerenje 1.1. je vođeno 10 °C više nego 2.1. 47

Slika 6.4 Modul pohrane u ovisnosti o temperaturi za dva ispitna tijela. crna i plava krivulja prikazuju prvo mjerenje (u legendi 1.1 i 2.1), dok su ljubičasta i crvena krivulja rezultati mjerenja ponovljenih nakon hlađenja prvih mjerenja (u legendi 1.2 i 2.2).. 47
Slika 6.5 Modul pohrane (logaritamska skala) u ovisnosti o temperaturi za tri ispitna tijela. Svjetlo plava zvjezdica i tamno plavi kvadrat i zeleni pravokutnik opisuju krivulje koje prikazuju prvo mjerenje (u legendi 3.1, 4.1 i 5.1), dok zeleni trokut, smeđi pravokutnik i svjetloplavi kvadrat opisuju krivulje rezultata mjerenja ponovljenih nakon hlađenja prvih mjerenja (u legendi 3.2, 4.2 i 5.2). Mjerenja 3.1, 4.1 i 5.1 su vođena do iste temperature. 48
Slika 6.6 Modul pohrane u ovisnosti o temperaturi za tri ispitna tijela. crna, plava i zelena krivulje prikazuju prvo mjerenje (u legendi 3.1, 4.1 i 5.1), dok crvena, ljubičasta i tamnoljubičasta krivulja prikazuje rezultata mjerenja ponovljenih nakon hlađenja prvih mjerenja (u legendi 3.2, 4.2 i 5.2). Mjerenja 3.1, 4.1 i 5.1 su vođena do iste temperature..... 48

POPIS TABLICA

Tablica 2.1 Prikaz odvijanja procesa oksidacije 10
Tablica 4.1 Svojstva Surylina 8940 33
Table 6.1 Maksimalne temperature prvog grijanja 45
Tablica 6.2 Procjenjene temperature staklišta za drugo ispitno tijelo 46
Tablica 6.3 Procjenjene temperature staklišta za prvo, treće, četvrto i peto ispitno tijelo prvo grijanje 46
Tablica 6.4 Procjenjene temperature staklišta za prvo, treće, četvrto i peto ispitno tijelo drugo grijanje 46

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
T	°C	Temperatura
Tg	°C	Staklište
Tm	°C	Talište
ΔS	J	Entropija
ΔH	J	Entalpija
ΔG	J	Gibbsova slobodna energija
E	MPa	Youngov modul elastičnosti
ε_0	mm/mm	Maksimalno istezanje
σ_0	MPa	Maksimalno naprezanje
ε		Istezanje
σ	MPa	Naprezanje
η_e	-	Viskoznost u slučaju istezanja
η	-	Viskoznosti u slučaju smičnog opterećenja
τ		Vrijeme relaksacije
tan δ	-	Faktor prigušenja
E´	MPa	Modul pohrane
E″	MPa	Modul gubitka
ω	rad	Kružna frekvencija
δ	rad	Fazni pomak
t	s	Vrijeme

SAŽETAK

Svojstva polimera uvelike ovise o njihovoj strukturi. Struktura plastomera ovisit će o uvjetima zagrijavanja i hlađenja. Uz pomoć dinamičko-mehaničke analize provedena je usporedba utjecaja toplinske povijesti na svojstva kopolimera etilena i metakrilne kiseline E/MAA. U prvom slučaju u prvom mjerenju materijal je grijan do temperature taljenja i sporo hlađen na sobnu temperaturu, a zatim je s istim ispitnim tijelom ponovljeno mjerenje. U drugom slučaju materijal je u prvom ciklusu mjeren samo do gumastog stanja, hlađen na isti način te je nakon toga također ponovljeno mjerenje.

Pokazalo se da uvjeti hlađenja i zagrijavanja imaju utjecaj na stupanj kristalnosti, djelovanje vlage kao omekšavala, oksidaciju i razgradnju makromolekula, te stoga i na temperaturni interval prijelaza iz staklastog u gumasto stanje, kao i temperaturu mekšanja kristala pri početku taljenja.

Dobiveni rezultati ukazuju na važnost optimiranja parametara prerade s ciljem dobivanja željene strukture, te redukciju broja ciklusa zagrijavanja i hlađenja materijala.

SUMMARY

The properties of polymers largely depend on their structure. The structure of the plastomer will depend on the heating and cooling conditions. With the help of dynamic-mechanical analysis, a comparison of the influence of thermal history on the properties of copolymer (ethylene and methacrylic acid, E / MAA) was performed. In the first case in the first measurement the material was heated to the melting temperature and slowly cooled to room temperature, and then the measurement was repeated. In the second case the material was only heaten up to the rubber state in the first heating cycle, cooled to room temperature and after that the measurement was also repeated.
Cooling and heating conditions have been shown to affect the degree of crystallinity, the effect of moisture as a plasticizer, the oxidation and decomposition of macromolecules, and therefore the temperature interval of transition from glassy to rubbery state, as well as the softening temperature of crystals.

The obtained results indicate the importance of optimizing the processing parameters in order to obtain the desired structure, and reducing the number of heating and cooling cycles of the material.

1. UVOD

Polimeri su skupina materijala koji se danas koriste u gotovo svim aspektima življenja. Bilo da je riječ o transportu i rekreaciji ili skladištenju i pripremi hrane, gotovo je nemoguće zamisliti situaciju bez prisutnih polimernih proizvoda. Postoji vrlo veliki broj tvari i materijala koje je moguće zvati polimerima. Polimeri su kondenzirani sustavi makromolekula. Pri sobnoj su temperaturi većinom u čvrstom stanju. Postoji li kapljevito agregatno stanje ovisit će o vrsti veza između makromolekula. U slučaju fizikalnih međumolekulskih veza oni su rastaljivi, dok ih u slučaju kemijskih međumolekulskih veza ne možemo rastaliti. Zagrijavanjem na visoke temperature polimeri će se ireverzibilno razgraditi na niskomolekulne tvari, te u pravilu nemaju plinovito stanje. Plinovito će stanje postići neki polimeri niže molekulske mase.

Polimeri u čvrstom stanju mogu imati dvije faze amorfnu i kristalnu koje bez obzira na isti kemijski sastav, imaju značajno različita svojstva. Amorfna faza je niže gustoće, slabije su međumolekulske sile, što se odražava na mehanička, kemijska, toplinska, optička i druga svojstva. Neki su polimeri amorfni, a neki imaju kombinaciju amorfne i kristalne faze, te se nazivaju kristalastim. Parametri prerade utječu na udio kristalne faze. Da bi se dogodila kristalizacija, hlađenje mora biti dovoljno sporo da se struktura stigne urediti. Temperatura, tlak, vrijeme držanja u kalupu i uvjeti hlađenja utjecat će na udio kristalne faze u materijalu, ali i na oksidaciju, umrežavanje i ostale toplinski uvjetovane procese. Stoga će svojstva polimera ovisiti o njihovoj toplinskoj povijesti. Jedna posebna vrsta polimera su ionomeri. Ti materijali u svojoj strukturi imaju prisutne ione. Ionomeri E/MAA tipa (materijal nastao kopolimerizacijom etilena s metakrilnom kiselinom) najčešće se koriste kao materijal za pakiranje hrane, a zbog svoje strukture oni pokazuju i svojstvo samozacijeljenja. Zbog tog svojstva razmatraju se, guraju i istražuju načini primjene tih ionomera.

Jedan od mogućih načina primjene koji se razmatra je i u obliku kompozitnih materijala. Kompozitni materijali nastaju kombiniranjem dvaju ili više materijala od kojih svaki za sebe ima specifična svojstva. Ti se materijali međusobno ne otapaju i ne spajaju jedan s drugim. E/MAA bi u tom slučaju mogao biti primijenjen kao matrica kompozitnog materijala. [1] Za izradu kompozita s polimernom matricom, u ovisnosti o načinu pripreme, toplinska povijest matrice može biti različita. U slučaju da se zanemari činjenica da se proizvod mora proizvesti svaki put na isti način, sa svim istim parametrima, moguća su veća odstupanja toplinsko-mehaničkih svojstava. Jedan od načina izrade kompozita sa samoobnovljivom plastomernom matricom je

takav da se prvo izrade polimerne ploče, a potom se vlakna upresavaju između ploča pri temperaturi iznad tališta. Takvim postupkom sâm materijal dvaput prolazi zagrijavanje i hlađenje – prvi puta prilikom izrade polimernih ploča, a drugi puta tijekom izrade kompozita. Prilikom ponovnog zagrijavanja matrice postoji vjerojatnost da se tim postupkom narušavaju njezina mehanička svojstva.

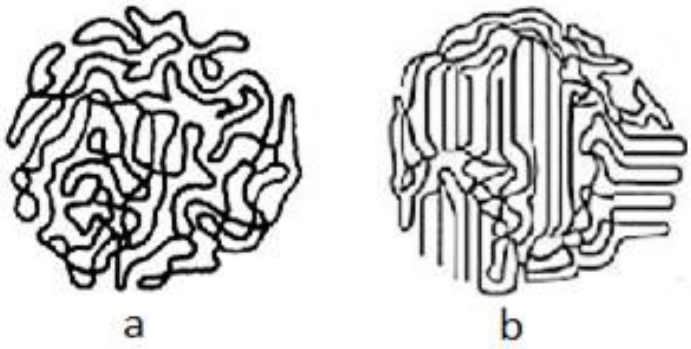
U ovome je radu analizirano kakva će svojstva imati matrica od E/MAA ionomera nakon dva ciklusa zagrijavanja, napravljena je analiza toplinsko-mehaničkih svojstva dinamičko-mehaničkom analizom. Dinamičko-mehaničkom analizom, DMA (eng. *Dynamic mechanical analysis*) dobivene su vrijednosti modula gubitka, modula pohrane i faktora prigušenja. Pomoću tih vrijednosti određeno je staklište za svaki ciklus grijanja, a analizom pomaka staklišta dobivaju se informacije o utjecaju naknadnog zagrijavanja na strukturu, a samim time i mehanička svojstva navedenog polimernog materijala.

2. TEORIJSKA PODLOGA

2.1. Fizička struktura polimera

Molekule duž makromolekularnog lanca povezuju se primarnim (kemijskim) vezama. U slučaju plastomera, sami lanci polimera povezani su međusobno sekundarnim (fizičkim) vezama. Sekundarne veze utemeljene su na interakciji atoma dviju molekula te kao takve imaju znatno nižu energiju veze od primarnih veza. Međutim, zbog toga što ih je količinski mnogo, njihova ukupna energija viša je od energije primarnih veza makromolekule. Kod duromera i elastomera makromolekule su kemijski umrežene, te govorimo o trodimenzionalnim mrežama. Veze između segmenata mogu biti kemijske i fizikalne. Što je viši stupanj umreženosti, viši je udio kemijskih veza.

Polimere možemo razlikovati i s obzirom na stupanj uređenosti nadmolekularne strukture. Oni mogu biti amorfne (neuređena struktura, odnosno uređenost na kratkoj skali), kristalne strukture (potpuno trodimenzionalno uređena struktura) kristalaste (kombinacija amorfne i kristalne faze, gdje su kristali razdvojeni amorfnim područjima) i (Slika 2.1). Stupanj uređenosti strukture kristalastih polimera može se opisati stupnjem kristalnosti. Ukristalastim polimerima mogu postojati određena područja prave, trodimenzionalne strukturne uređenosti. Ta područja nazivamo kristalima te su posljedica savijanja makromolekula u lamele. Lamele mogu, ovisno o uvjetima kristalizacije (brzina, temperatura itd.), formirati razne strukturne oblike od kojih je najčešći oblik sferolitna struktura. [2]



Slika 2.1 Podjela polimera s obzirom na stupanj uređenosti: (a) amorfna struktura, (b) kristalasta struktura

2.2. Fizička stanja polimera

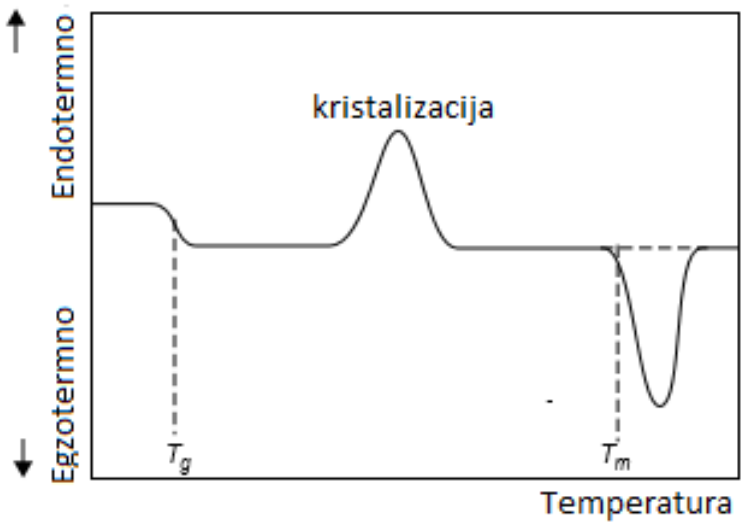
Djelovanje mehaničke sile na amorfni polimerni materijal može rezultirati viskoznim ili elastičnim odzivom. U kojoj mjeri će materijal reagirati viskozno, odnosno elastično, ovisi o mnogim svojstvima, poput uvjeta opterećenja, iznosu naprezanja, vremenu u kojem se

deformacija promatra, a osobito i o temperaturi. Za svaki amorfni polimer postoji temperatura T_g, odnosno temperatura staklišta, ispod koje je amorfni polimer u staklastom stanju te se ponaša pretežno kao čvrsto tijelo. Iznad T_g izraženija je viskozna komponenta, a materijal je u gumastom stanju. Prijelaz iz staklastog u gumasto stanje karakterističnо je za amorfne polimere, a u teoriji ne vrijedi za kristalne. Zbog toga što ni jedan polimerni materijal nije u potpunosti kristalan već takvi materijali uvijek sadrže i određenu količinu amorfne faze (kristalasti polimeri), temperatura staklišta bitnaje za sve polimerne materijale. Uz staklište, kemijski neumreženi polimeri imaju i talište, T_m. Prijelaz iz staklastog u gumasto stanje ovisi o vremenskoj skali eksperimenta (brzini hlađenja, frekvenciji), stoga nije pravi termodinamički prijelaz, već kinetički. Talište je termodinamički prijelaz, gdje sepolimeri ponašaju slično kao metali i keramika slijedeći Gibbsov zakon slobodne energije:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Pritom je *H* entalpija, *S* entropija i *G* Gibbsova slobodna energija. Promjena Gibbsove slobodne energije ukazuje nam na to je li neki proces spontan ili nije. Ukoliko je negativna, proces je spontan, ukoliko je pozitivna proces nije spontan, već treba dovesti energiju u sustav. U slučaju da je jednak 0, sustav je u ravnoteži.

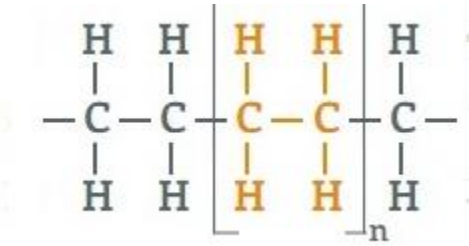
Taljenje i prijelaz iz staklastog u gumasto stanje promjene su, koje se mogu analizirati diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom, odnosno DSC (eng. *Differential scanning calorimetry)* metodom. Ovom metodom paralelno se kontinuirano zagrijava ispitno tijelo u aluminijskoj posudici i prazna istovrsna posudica, te se promatra razlika u toplinskom toku potrebnom za zagrijavanje pune i prazne posudice. U dobivenom dijagramu može se vidjeti da je za prijelaz iz staklastog u gumasto i iz čvrstog u kapeljevito potrebno dovesti energiju u sustav, što je endotermno ponašanje materijala, dok je toplinski tok pri kristalizaciji suprotnog predznaka, odnosno egzoterman (Slika 2.2). [2, 3]



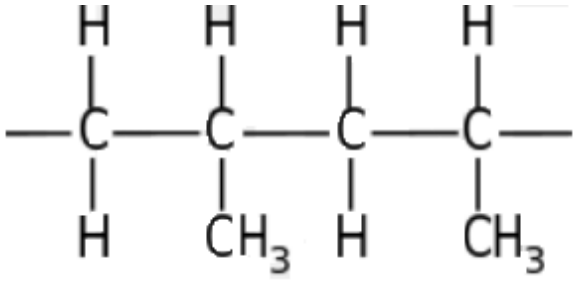
Slika 1.2 Shematska krivulja dobivena DSC metodom [3]

2.3. Toplinska povijest polimera

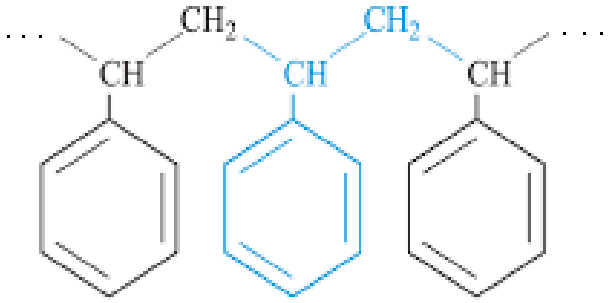
Budući da su polimerni lanci slabo pokretljivi u staklastom stanju ako se naglo ohlade kroz talište do ispod staklišta, ponekad je moguće dobiti metastabilno amorfno stanje. Do toga dolazi kao posljedica brzog hlađenja koje prisilno "zamrzava" makromolekularne lance u poziciji u kojoj su se nalazili. Materijal će ostati u tom metastabilnom stanju dok je god temperatura ispod staklišta. Dakle, brzina hlađenja utječe na udio kristalne faze polimernog materijala što zapravo ukazuje na to da njegova struktura i svojstva ovise o toplinskoj povijesti materijala. [3] Neki polimeri skloniji su od drugih kristalizaciji. To su linearni polimeri koji imaju nemaju bočne skupine (npr. polietilen, vidljiv na slici 2.3) ili imaju male bočne skupine koje su k tome posložene s iste strane glavnom lancu, izotkatno (npr. izotaktni polipropilen, Slika 2.4). Ataktni polimeri imaju statistički posložene bočne skupine i ako su k tome još velike, biti će intrinzično skloni u čvrstom stanju amorfnoj strukturi (npr. polistiren, Slika 2.5).



Slika 2.3 Polietilen (polimer bez bočnih skupina)



Slika 2.4 Izotaktni polipropilen (polimer s malim bočnim skupinama)



2.5 Polistiren (polimer s velikim bočnim skupinama)

2.3.1. Primjeri toplinske povijesti

Jedan od primjera toplinske povijesti primijećen je ispitivanjem poli(etilen-tereftalat)-a. Uzeta su četiri uzorka. Svaki uzorak je tijekom izrade držan pri određenoj temperaturi prije potpunog hlađenja. Temperature pri kojima su uzorci držani međusobno se razlikuju. Na dijagramu dobivenim diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (slika 2.3) vidi se:

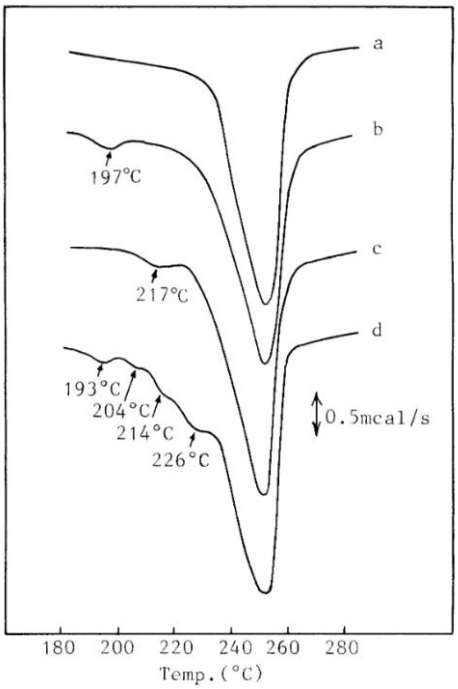
a – PET hlađen s temperature 280 °C do sobne temperature bez držanja,

b – PETdržan pri temperaturi od 190 °Cna 3 minute,

c – PETdržan pri temperaturi od 210°C na 5 minuta,

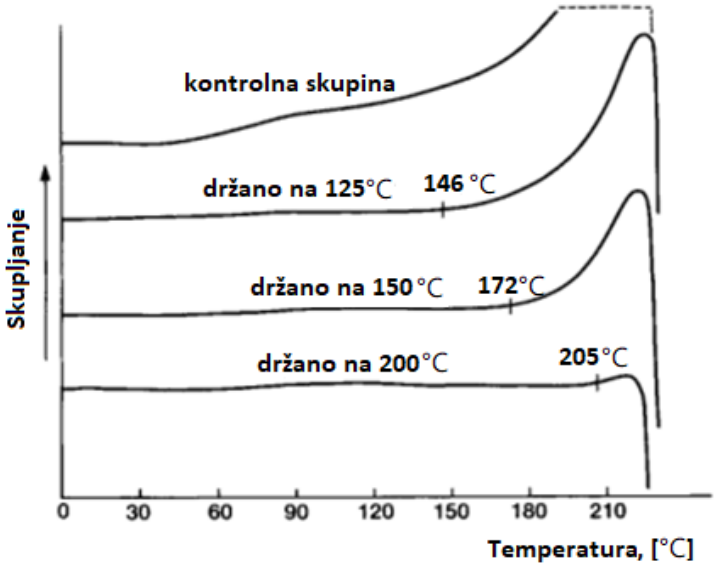
d – PET držan10 minuta te ohlađen za 10°C i tako do temperature od 185°C.

DSC krivulje pokazuju male endotermne vrhove pri temperaturama nešto višim od temperatura pri kojima su se uzorci držali prije hlađenja. Možemo zaključiti kako je držanje uzoraka pri nekoj temperaturi prije potpunog hlađenja rezultiralo stvaranjem endoterma. [4]



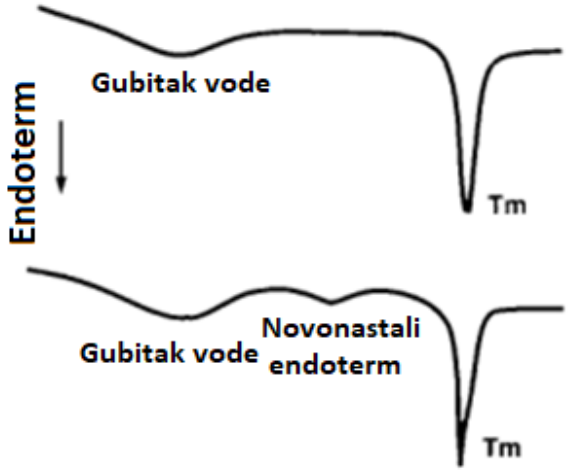
Slika 2.6 DSC PET-a s raznim režimima izrade [4]

Poliamid 6 (PA6) korišten za pakiranje i slične primjene u obliku tanke folije često se podvrgava toplinskoj obradi, čime se smanjuju ili uklanjaju zaostala naprezanja, poboljšava dimenzijska stabilnost i poboljšavaju fizička svojstva. Poznato je da takvi toplinski tretmani uzrokuju morfološke promjene unutar polimera, što utječe na svojstva proizvoda. Poznavanje toplinske povijesti i njezinog utjecaja na svojstva postaje veoma bitno ako se kvaliteta proizvoda pripisuje njenim morfološkim karakteristikama. Jedno od svojstava na koje toplinska obrada ima očiti utjecaj je skupljanje materijala. Na Slici 2.4 jasno je vidljivo kako se kontrolna skupina (uzorak koji nije toplinski obrađen) počinje skupljati već pri temperaturi od oko 40 °C. Za razliku od kontrolne skupine, toplinski obrađeni uzorci ne skupljaju se do poprilično visokih temperatura. Za ovaj se slučaj pretpostavljada se tijekom držanja uzoraka prilikom toplinske obrade pospješuje stvaranje "mikrokristala" u pograničnom sloju između većih kristala. Ti mikrokristali sprječavaju skupljanje materijala do njihove razgradnje, a temperatura razgradnje je 10-30 °C iznad temperature držanja tijekom toplinske obrade. Promatrana krivulja dobivena je termomehaničkom analizom (TMA). [5]



Slika 2.7 Skupljanje materijala [5]

Promatrajući rezultate dobivene DSC-om istog materijala može se vidjeti kako krivulja kontrolne skupine ima dva endoterma (Slika 2.5). Prvi je endoterm rezultat gubitka vode iz materijala, dok drugi endoterm predstavlja talište. Kod krivulja toplinsko obrađenih uzoraka, uz ove, već navedene, endoterme, dolazi do pojave još jednog endoterma između njih (Slika 2.5). Taj se endoterm povećava proporcionalno s povećanjem temperature držanja prilikom toplinske obrade. Povećava se i s obzirom na vrijeme držanja. On predstavlja taljenje kristalnih jezgara tijekom toplinske obrade formiranih u amorfnim područjima mikrostrukture. Povećanje temperature ili vremena toplinske obrade vjerojatno će povećati količinu takvih kristalnih područja, što rezultira već spomenutim porastom endoterma. [5]



Slika 2.8 Shematske krivulje zaključene iz DSC metode [5]

2.3.2. Oksidacija i razgradnja polimera uslijed djelovanja topline

Razgradnja polimera uslijed djelovanja topline vrlo je kompleksan skup reakcija. Tijek razgradnje ovisi o kemijskim i fizičkim svojstvima materijala, tako da se mijenja u ovisnosti o tipu polimera, ali sâm mehanizam po kojem se sve odvija sličan je kod svih. Mehanizam dobiven promatranjem polimera na bazi ugljikovodika općenito se prihvaća kao osnova za sve polimere. Sâm je mehanizam opisan Tablicom 2.1. [6]

Tablica 2.1 Prikaz odvijanja procesa oksidacije

Broj reakciji	Reakcija	Produkti reakcije	Korak procesa
1	RH+IN	R*	Inicijacija
2	R*+O2	ROO*	Propagacija
3	ROO*+RH	ROOH+R*	Propagacija
4	ROOH	RO*+HO*	Lančane reakcije
5	RO*+RH	ROH+R*	Lančane reakcije
6	HO*+RH	HOH+R*	Lančane reakcije
7	ROO* (RO* itd.)	Inertni produkti	Terminacija
8	ROO*+AH	ROOH+A*	Inhibicija
9	RO*+AH	ROH+A*	Inhibicija
10	HO*+AH	HOH+A*	Inhibicija

Tablica opisuje korake procesa oksidacije:

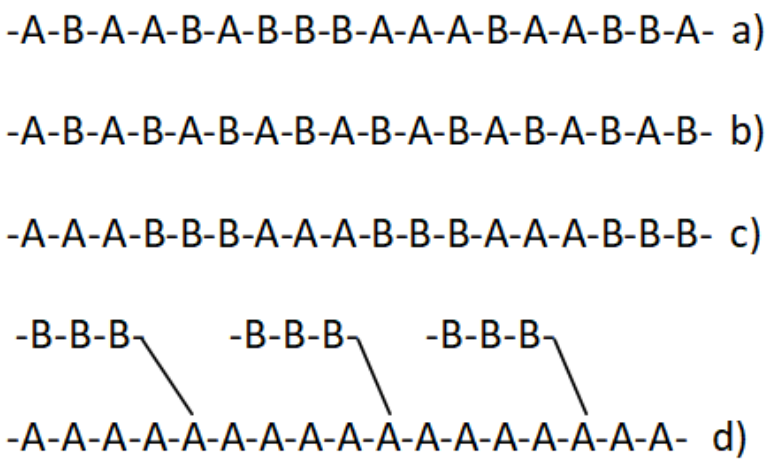
- Inicijacija – Stvara se slobodni radikal (atom, atomska skupina ili molekula koja ima jedan ili više nesparenih elektrona, a može biti električki neutralna ili u obliku iona) zbog unosa energije u materijal (zbog unosa topline, radijacije, svjetlosti i sl.) (reakcija broj 1 u tablici 2.1)
- Propagacija – Radikal reagira s kisikom i stvara peroksidni radikal, nakon čega taj peroksidni radikal absorbira vodik neke druge polimerne molekule čime nastaje hidroperoksidna molekula i novi slobodni radikal. Novi slobodni radikal također prolazi kroz iste korake. (reakcije broj 2 i 3 u tablici 2.1)
- Lančane reakcije – Hidroperoksidna molekula veoma je nestabilna te se homolitičkom reakcijom (kovalentna veza između atoma cijepa se simetrično i svaki učesnik u vezi odnosi po jedan elektron) raspada u radikale. Ti radikali uzrokuju značajno povećanje stupnja oksidacije te je razgradnja u toj fazi najbrža. (reakcije broj 4, 5 i 6 u tablici 2.1)
- Terminacija – Podrazumijeva spajanje dva ili više radikala čime dolazi do trošenja energije ili stvaranja inertnog produkta reakcije (reakcija broj 7 u tablici 2.1)
- Inhibicija – Kraj oksidacije (reakcije broj 8, 9 i 10 u tablici 2.1)

2.3.2.1. Utjecaj oksidacije na strukturu polimera

Kao što je navedeno u poglavlju 2.1., kristalna područja polimera sastoje se od savijenih makromolekula u lamele. Razna su istraživanja pokazala kako oksidacija najvećim dijelom razara mjesta gdje su makromolekule savijene. Zbog tog relativno lokalnog načina djelovanja smatra se da bi kontrolirana i ograničena oksidacija mogla biti korištena za poboljšanje svojstava nekih polimera. [6]

2.4. O kopolimerima

Prema broju tipova mera u makromolekuli razlikuju se homopolimeri i kopolimeri. Kopolimeri su polimerni materijali nastali povezivanjem nekoliko različitih vrsta monomera, dok su homopolimeri građeni od samo jednog tipa mera. Prema načinu slaganja, kopolimeri mogu biti statistički (a), gdje su…, naizmjenični (b), gdje su…, cijepljeni (d)… i blok kopolimeri (c)…. što je vidljivo na Slici 2.6. [2]



Slika 2.9 Vrste kopolimera prema načinu slaganja

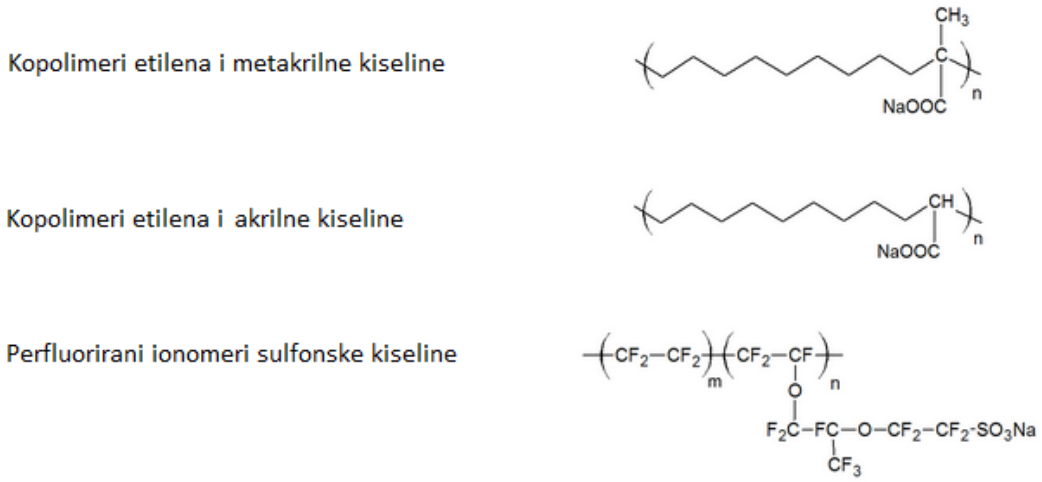
2.5. O ionomerima

Ionomeri su posebna vrsta kopolimera čiji se glavni lanac sastoji od električno neutralnih mera i na njega kovalentno vezanih ioniziranih jedinica (kisele skupine). Ionizirane kisele skupine djelomično su neutralizirane, a neutralizacijom se stvaraju soli. [7] Preostale kisele skupine koje nisu neutralizirane pružaju sidrišno mjesto za vodikove veze između susjednih makromolekula koje su slabije od ionskih veza, ali jače od sekundarnih veza. Budući da mehanička svojstva materijala ovise o jakosti veza u materijalu, povećanje sadržaja kiseline i iona u polimeru rezultira većom čvrstoćom, modulom i žilavošću. [8] Udio iona u takvim materijalima iznosi do 15 mol%. [7] Novije definicije definiraju pojam ionomer prema funkciji umjesto prema samoj strukturi. Prema tome, ionomerom se smatra svaki materijal čija su svojstva uvjetovana ionskim djelovanjem njegove strukture. [9] Kada se zagrijavaju, ionizirane skupine se otapaju, a kad se ohlade, one se ponovno formiraju. [8] Ionizirane skupine također utječu na stvaranje reverzibilnih kovalentnih veza. To sve zajedno daje ionomerima jedinstvenu strukturu i jedinstveno toplinsko ponašanje. Pri niskim temperaturama ponašaju se poput umreženih polimera (elastomera), a pri povišenim temperaturama poput običnih plastomera. [8] Postoje dva načina dobivanja ionomera:

- Direktna sinteza – kopolimerizacija niskofunkcionalnog monomera sa olefinski nezasićenim monomerom
- Naknadnom funkcionalizacijom zasićenog polimernog pripremka. [7]

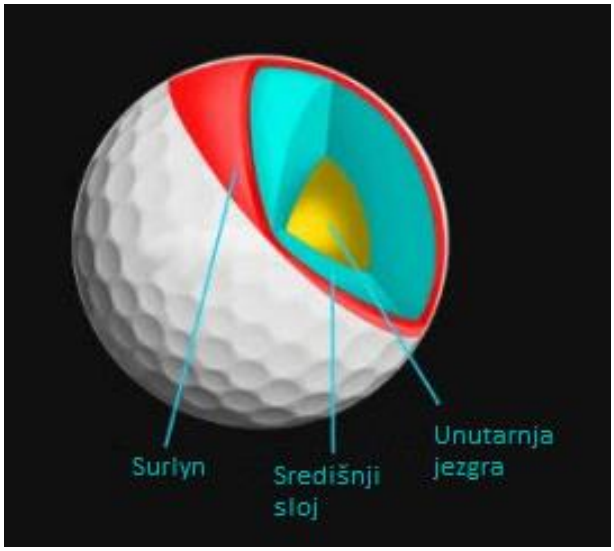
Većina ispitivanih ionomera ima polivinilni ili polidienski glavni lanac i nose anionske grupe (anionomeri) s Na+ i Zn2+. Tri najvažnije ionizirane skupine su karboksilat (-COO-), sulfonat (-SO3-) i fosfonat (-PO32-) koje se razlikuju u jačini ionske interakcije.

Najčešće korišteni ionomeri su kopolimeri etilena i metakrilne kiseline (E/MAA), kopolimeri etilena i akrilne kiseline (EAA) i perfluorirani ionomeri sulfonske kiseline (PF/SA). Ti tipovi i razlike njihovih struktura mogu se vidjeti na Slici 2.7. Neki od komercijalnih naziva za EAA i EMAA su: Surlyn® i proizvođača DuPont, Primacor™ proizvođača SK Global Chemical1 i Eltex® proizvođača Ineos. Komercijalni nazivi za PFSA su Nafion proizvođača DuPont i Aquivion proizvođača Solfay. [8]



Slika 2.10 Strukture najčešće korištenih ionomera

Ionomeri EAA tipa najčešće se koriste kao materijal za pakiranje hrane (Slika 2.9) i kao vezni sloj (kompatibilizator) u višeslojnim filmovima. Ostale važne primjene uključuju prevlake i površinske filmove za loptice za golf (Slika 2.8), sportsku opremu, automobilske dijelove i izradu kozmetičkih boca (kao zamjena za staklo). Ionomeri PFSA tipačak se koriste kao tehnički materijali u obliku membrane koje služe za izradu baterija i sl. [8, 10] Ionomeri se tijekom samog procesa prerade ponašaju kao plastomeri. [7]



Slika 2.11 Primjena ionomeru 1 [10]



Slika 2.12 Primjena ionomera 2 [10]

2.6. Toplinske pojave kod ionomera

Tijekom zagrijavanja ionski grozd prolazi kroz prijelaz prvog reda. To se odvija pri temperaturi tik ispod T_m (tališta) kristalnog područja polimernih lanaca, a karakterizirano je promjenom iz uređenog stanja u neuređeno (ionske skupine prelaze u neuređeno stanje kada se zagriju iznad određene temperature). Pri prijelazima prvog reda se termodinamičke veličine, poput entropije, entalpije, specifičnog toplinskog kapaciteta ili volumena, mijenjaju skokovito i prisutna je latentna toplina. Hlađenjem se ionske skupine ponovno uređuju, ali im je potreban dugotrajni

period (npr. za E/MAA materijale razna su istraživanja pokazala da je period potreban za potpuno uređenje otprilike 38 dana). [9]

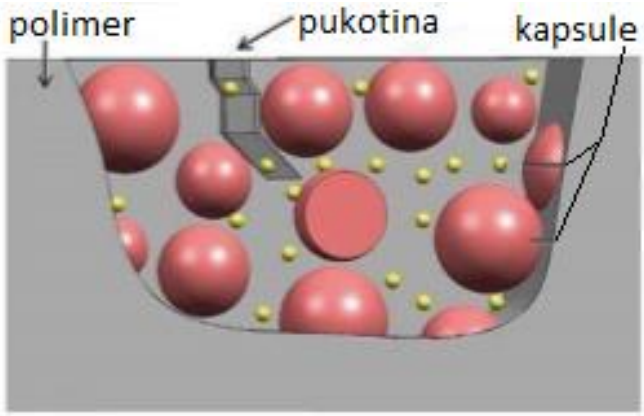
2.7. O samozacjeljivanju i mehanizmima samozacjeljivanja

Samozacjeljenje možemo definirati kao sposobnost materijala za samostalni funkcionalni popravak/oporavak nakon nastanka štete, koristeći sredstva samog oštećenog materijalnog sustava. Postoji još i pojava zarastanja. Zarastanje ili srašćivanje je drugačija pojava i do njezinog nastanka nije prethodno došlo do nekog oštećenja materijala ili havarije. Primjer zarastanja bio bi spajanje dviju polimernih površina stavljenih u međusobni kontakt pri temperaturi iznad njihovih T_g. Te se pojave lako mogu zamijeniti te je bitno znati razliku između njih jer one nisu nužno povezane, a materijal koji pokazuje sposobnost zarastanja ne mora imati svojstva samozacjeljenja.

Samozacjeljivanje se ugrubo može podijeliti na intrinzično (nije potreban vanjski podržaj) i ekstrinzično (potreban vanjski podržaj).

Postoji više mehanizama samozacjeljivanja. Oni se dijele na:

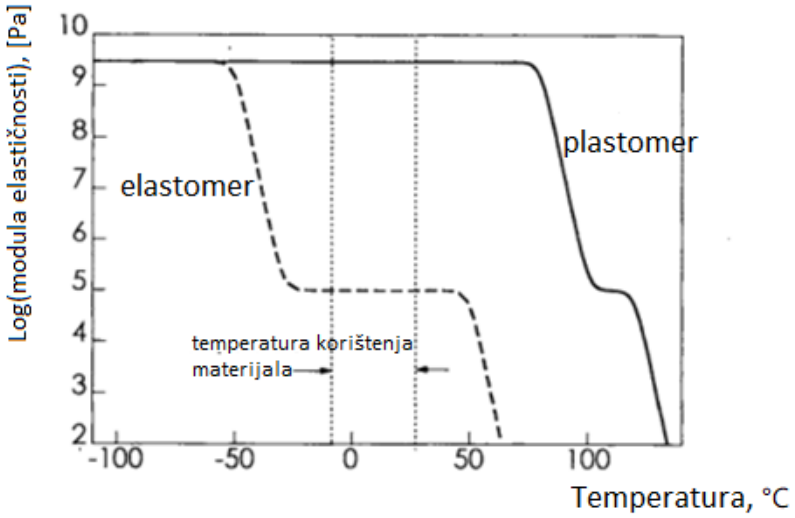
1. Otpuštanje dodataka za samozacjeljenje – Dodaci mogu biti smješteni u kapsulama (Slika 2.10), šupljim vlaknima ili u mikrovaskularnom sustavu, te se prilikom oštećenja oslobađaju te djeluju samozacjeljujuće.
2. Reverzibilne kovalentne veze – Takve veze same po sebi ne osiguravaju samozacjeljivanje, već je uz njih potreban i neki vanjski podržaj poput temperature i sl. Tim podražajem osigurava se sama reverzibilnost. Ionomeri pripadaju ovom mehanizmu.
3. Ostale metode: efekt pamćenja oblika (eng. *shape memory effect*), pomoću električne provodnosti, pomoću elektrohidrodinamike. [7]



Slika 2.13 Primjer polimera s dodatkom za samozacjeljivanje u kapsulama

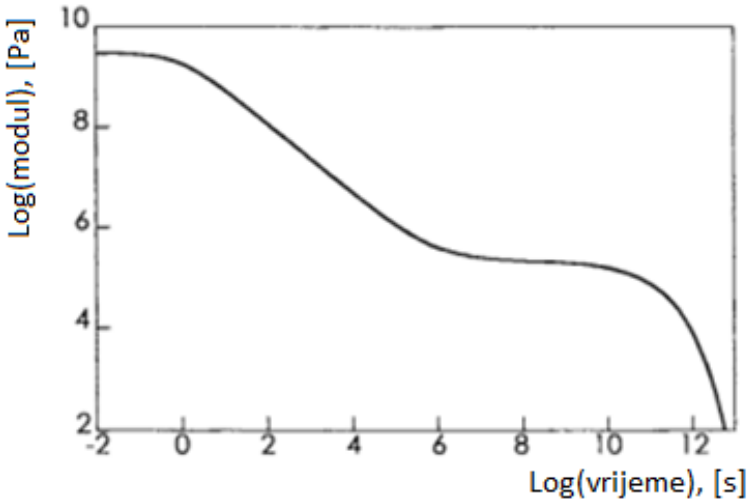
2.8. Viskoelastičnost

Viskoelastičnost materijala svojstvo je koje pokazuje većina materijala, a posebno je izraženo kod polimera, polimernih taljevina, maziva, goriva, različitih emulzija, bioloških tkiva i sl. Na djelovanje vanjske sile viskoelastični materijali pokazuju kombinaciju odziva elastičnog čvrstog stanja i viskozne kapljevine. Na kratkoj vremenskoj skali materijal se ponaša elastično, a na dugoj vremenskoj skali viskozno. Temperatura ima veliki utjecaj na povećanje viskozne komponente. Primjer je dioksil siloksan koji će, oblikovan u lopticu, elastično odskočiti poput čvrste tvari, ali ako se postavi na stol, počet će polako teći, pri čemu će se i pri sobnoj temperaturi preoblikovati i ispuniti kalup poput taljevine. Kad se lagano rasteže, produljuje se neprekidno, ali kad se brzo rasteže, lom postaje krhak. Vremensko trajanje opterećenja i temperatura kritični su za stupanj promjene svojstava poput čvrstoće koje pokazuju viskoelastični materijali. Utjecaj temperature na modul elastičnosti vidi se na Slici 2.11 gdje su prikazane dvije krivulje. [11] Isprekidana krivulja opisuje promjenu modula elastičnosti nekog prosječnog elastomera, a puna linija nekog plastomera. Pri niskoj temperaturi oboje imaju približno isti modul. Modul počinje padati pri prijelazu iz staklastog u gumasto stanje, i to za nekoliko redova veličine. Taj je fazni prijelaz za elastomere ispod sobne temperature te su oni pri sobnoj temperaturi u gumastom stanju. Za većinu plastomera i za duromere fazni prijelaz je smješten iznad sobne temperature. Pri sobnoj temperaturi takvi su materijali u staklastom stanju.



Slika 2.14 Utjecaj temperature na vrijednosti modula [12]

Slika 2.12 prikazuje utjecaj vremena (vrijeme se, u ovom slučaju, definira kao period između primjene sile i mjerenja istezanja) na vrijednosti modula nekog viskoelastičnog polimernog materijala pri konstantnoj temperaturi. Može se primijetiti kako modul s povećanjem vremena strmo pada. [12]



Slika 2.15 Utjecaj vremena na vrijednosti modula [12]

Ta ovisnost ponašanja polimernih materijala o temperaturi i vremenu može se prikazati svojstvom puzanja. Puzanje je definirano kao toplinski aktiviran, ireverzibilan proces deformacije materijala koji nastaje u uvjetima dugotrajnog djelovanja konstantnog opterećenja pri povišenoj temperaturi. [2]

2.8.1. Modeli viskoelastičnog odziva

Kako bismo objasnili viskoelastični odziv polimernih materijala koriste se razni modeli. Postoje dvije veće kategorije modela s obzirom na njihovo nastajanje: modeli nastali na temelju promatranja mehaničkih analogija te modeli nastali korištenjem znanja o molekulama i njihovim interakcijama sa susjednim molekulama.

2.8.2. Modeli nastali promatranjem mehaničkih analogija

Tako nastali modeli najbolje se mogu opisati rastavljajući ih na elemente. Ti se elementi zatim opisuju mehaničkim ekvivalentima. Prvi je element objašnjen kao opruga. Ponašanje je te opruge idealno elastično. Njezino istezanje rezultira istovremenim proporcionalnim naprezanjem, što je opisano Hookeovim zakonom:

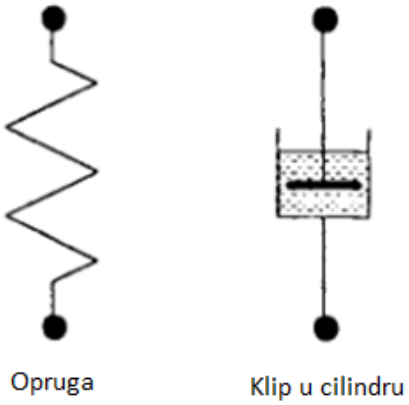
$$\sigma_0 = E \cdot \varepsilon_0 \ ,$$

gdje su: E – Youngov modul elastičnosti,

ε_0 – Istezanje,

σ_0 – Naprezanje.

Hookeov zakon sâm za sebe točno ne opisuje ponašanje niti jednog materijala, ali za mnoge je dovoljno precizan u slučaju niskih istezanja i naprezanja (npr. čelik, staklo). Također ne opisuje ovisnost naprezanja o istezanju koje traje, što je veoma bitno kod viskoelastičnih polimernih materijala. Mehanički ekvivalent drugog elementa je klip u cilindru koji sadrži viskozni fluid viskoznosti η u slučaju smičnog opterećenja, a η_e u slučaju istezanja. Taj se element ponaša kao idealno viskozna komponenta, a njegov drugi naziv je i Newtonov element. Na Slici 2.13 prikazani su grafički prikazi za oba elementa.



Slika 2.16 Elementi korišteni u mehaničkim modelima

2.8.2.1. Maxwellov model

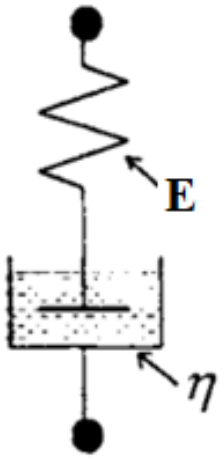
Maxwellov model najlakše je objasniti kao uzastopni spoj dvaju elemenata (jedne opruge i jednog klipa u cilindru) kod kojega se krajnja točka jednoga elementa spaja s početnom točkom drugoga elementa (Slika 2.14). Tu kombinaciju elemenata nazivamo još i Maxwellov element. On bliže opisuje ponašanje viskoelastičnih tijela nego što bi to navedeni elementi zasebno mogli opisati (budući da svaki zasebno opisuju idealne slučaje). Modul elastičnosti opruge i viskoznost Newtonovog elementa povezani su konstantom proporcionalnosti (τ) elementa prema jednadžbi:

$$\eta_e = \tau \cdot E$$

gdje su: η_e – viskoznost,

τ – vrijeme relaksacije,

E – modul elastičnosti.



Slika 2.17 Prikaz Maxwellovog modela

Jednadžba koja je nastala kombinacijom ponašanja oba elementa i opisuje pretpostavljeni odziv prema Maxwellovom modelu, odnosno poveznicu između istezanja i naprezanja je:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\sigma}{Edt} + \frac{\sigma}{\eta_e}$$

Ako bi se Maxwellovim modelom opisali podatci dobiveni dinamičko-mehaničkom analizom, oni bi izgledali ovako:

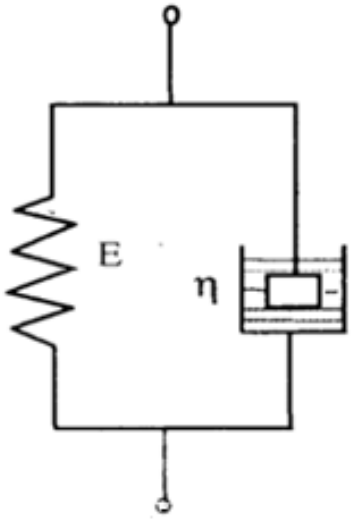
$$E` = \frac{E\tau^2\omega^2}{1+\omega^2\tau^2},$$

$$E`` = \frac{E\tau\omega}{1+\omega^2\tau^2},$$

$$\tan\delta = \frac{1}{\tau\omega}.$$

2.8.3. Voigtov model

Voigtov se model također sastoji od dva elementa: jedne opruge i jednog klipa u cilindru s viskoznim fluidom. Za razliku od Maxwellovog, u Voigtovom modelu ti su elementi međusobno paralelno povezani (Slika 2.15).



Slika 2.18 Prikaz Voigtovog modela

Ako bi se Voigtovim modelom opisali rezultati dinamičko mehaničke analize, oni bi izgledali ovako:

$$E' = E\,,$$

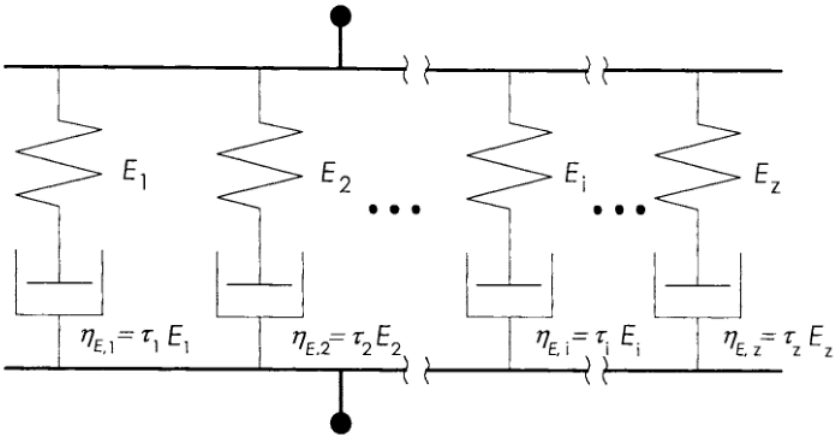
$$E'' = \omega\eta_e\,,$$

$$\tan\delta = \frac{\omega\eta_e}{E}.$$

Rezultati dobiveni Maxwellovim i Voigtovim modelima odudaraju od stvarnih. Dok se kod stvarnih prikaza može primijetiti veći broj faznih promjena, kod navedenih modela postoji samo jedna. Iz toga je moguće zaključiti kako ovi jednostavni modeli, iako daju kvalitativne smjernice, ne daju dobre kvantitativne prikaze opaženog viskoelastičnog ponašanja stvarnih polimera. Zbog toga je nastao niz modela u obliku višestrukog ponavljanja Maxwellovog ili Voigtovog ili njihove brojne kombinacije. U nastavku će biti spomenuto nekoliko takvih.

2.8.3.1. Višestruki Maxwellov model

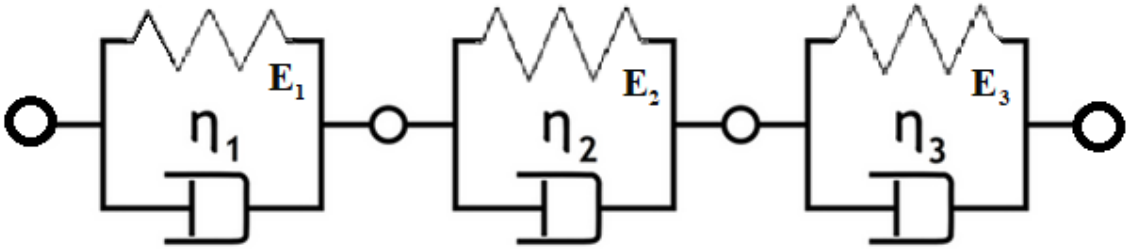
Ovaj se model sastoji od nekoliko međusobno paralelno spojenih Maxwellovih elemenata. Grafički prikaz vidljiv je na Slici 2.16.



Slika 2.19 Prikaz višestrukog Maxwell-a

*2.8.*3.2. *Voigt-Kelvin model*

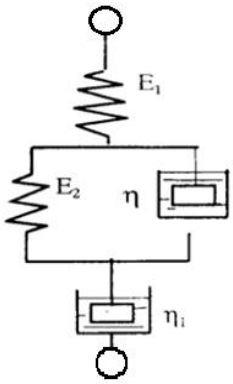
Kada je više Voigtovih elemenata međusobno uzastopno spojeno (krajnja točka jednoga elementa spaja se s početnom točkom drugoga elementa) riječ je o Voigt-Kelvin modelu (Slika 2.17).



Slika 2.20 Voigt-Kelvin model

*2.8.*3.3. *Burgeov model*

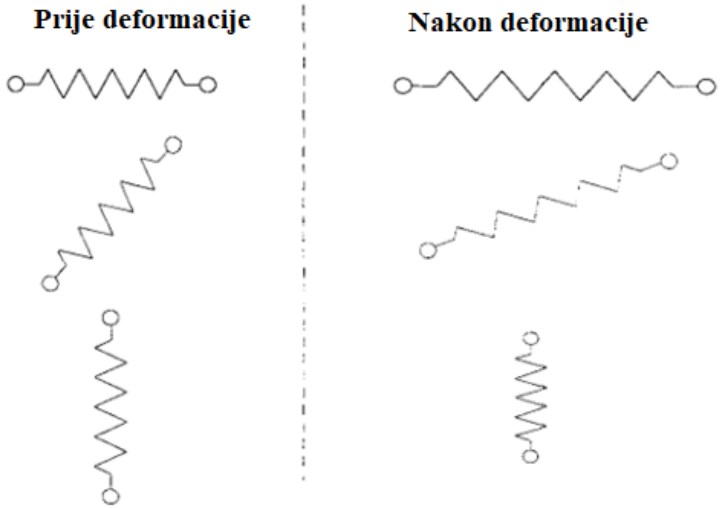
Riječ je o modelu koji je nastao kombinacijom Maxwellovog elementa i Voigtovog elementa (Slika 2.18).



Slika 2.21 Burgeov model

2.8.3.4. Modeli nastali korištenjem znanja o molekulama

Molekularne teorije prate kako su vremena relaksacije (i moduli koji su povezani s vremenima relaksacije) raspodijeljena, što nije bilo poznato ranije opisanim modelima, te na temelju tih raspodjela dolazimo do zaključka o ponašanju molekula, segmenata i bočnih skupina. Vrijednosti koje opisuju ponašanja modela nastalih na temelju znanja o molekulama predstavljeni su preko istih parametara kao i s promatranjem mehaničkih analogija. Najčešći model nastao korištenjem molekularnih teorija je model fleksibilnog lanca (Slika 2.19).



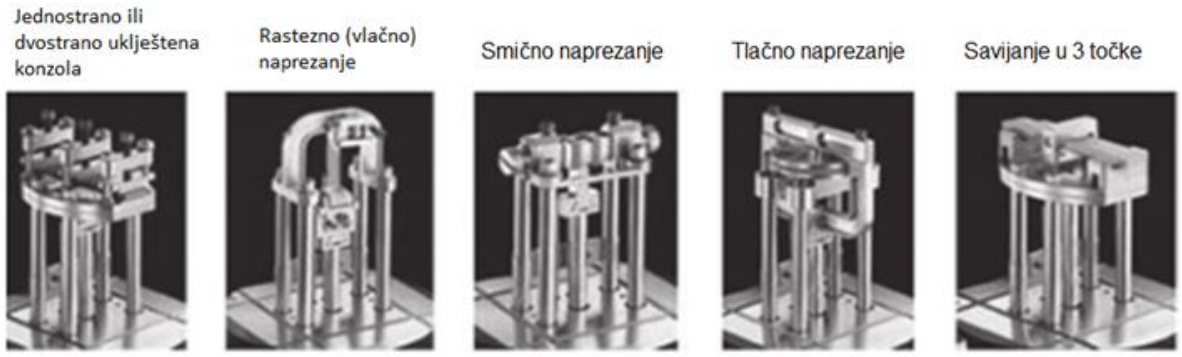
Slika 2.22 Prikaz fleksibilnih lanaca molekula

3.DINAMIČKO-MEHANIČKA ANALIZA

Dinamičko-mehanička analiza, DMA (eng. *Dynamic mechanic analysis),* podrazumijeva ispitivanje dinamički opterećenog materijala malom amplitudom na nekom temperaturnom ili frekvencijskom intervalu. Budući da je viskoelastično ponašanje ovisno o frekvenciji i o temperaturi, prilikom mjerenja jedna od ovih varijabli drži se konstantnom. Tom metodom moguće je ispitivati široki spektar materijala, od viskoznih kapljevina, guma, polimernih kompozita do hrane, lijekova, metala i keramike. Analiza i tumačenje rezultata relativno je složeno i često je dobro napraviti komplementarna mjerenja kako bi se dobilo što više informacija o procesima u materijalu. DMA metoda može se podijeliti prema načinu naprezanja:

- Savijanje u 3 točke,
- Savijanje u 4 točke,
- Jednostrano ili dvostrano ukliještena konzola (eng. *single or dual cantilever bending*),
- Rastezno (vlačno) naprezanje,
- Tlačno naprezanje,
- Smično naprezanje,
- Penetracija.

Na Slici 3.1 možemo vidjeti kako se provode neke od navedenih metoda. [13]



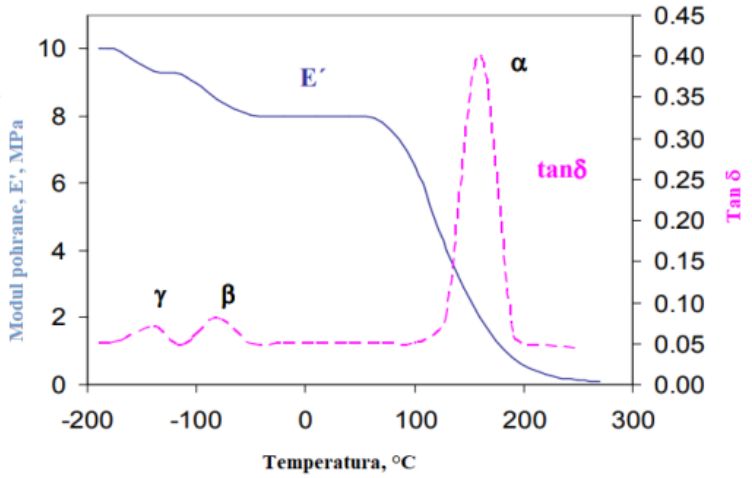
Slika 3.1 DMA metode prema načinu naprezanja

Uz podjelu prema naprezanju bitna je i podjela s obzirom na način provođenja metode:

- Metoda prilikom koje se mijenja temperatura,
- Metoda prilikom koje se mijenja frekvencija,
- Metoda prilikom koje se mijenja sila,

- Metoda prilikom koje se mijenja deformacija. [14]

Metoda prilikom koje se mijenja temperatura najčešći je način provođenja DMA metode na materijalima u čvrstom stanju. Tijekom takvog su ispitivanja frekvencija i amplituda oscilirajućeg naprezanja konstantni, dok se temperatura povećava ili smanjuje (Slika n10). [15] Temperatura se može povećavati postupno (pri čemu se temperatura povećava u većim intervalima (npr. 5 ℃) i ostavi do njezinog izjednačenja prije nego što se ispitivanje nastavi) ili se može koristiti kontinuirano grijanje (1-2 ℃/minuta). [15] Tim načinom ispitivanja dobiva se kompleksni dinamički modul te faktor prigušenja tan δ opisani kao funkcije temperature (izvedeni u kasnijem poglavlju), a pomoću njih dobivaju se informacije poput temperature staklišta, temperature tališta i ostale fazne promjene. [16] Za proučavanje promjena u materijalu DMA je osjetljivija, pouzdanija i bolja metoda od DSC i DTA (eng. *Differential thermal analysis*) metoda. [17] Efekti koji su vidljivi u okviru mjerenja DMA metodom posljedica su kretanja u materijalu na različitim duljinskim skalama, poput kretanja molekula, segmenata molekula, bočnih skupina, difuzije otopljenih plinova i sl. Promjene u materijalu koje utječu na kretanje materijala, poput faznih promjena, oksidacije, apsorpcije plinova, sušenja materijala, umrežavanja itd., vidjet će se u dinamičkom spektru. Pri niskim temperaturama ili visokim frekvencijama DMA metodom mogu se pratiti promjene na kratkoj duljinskoj skali poput vibracije unutar lanaca ili kretanja bočnih skupina, dok se pri višim temperaturama ili niskim frekvencijama mogu pratiti promjene uslijed gibanja većih segmenata, cijelih molekula i kristala. Što je veći element koji sudjeluje o relaksacijskim procesima, to će se relaksacijski proces odvijati pri višoj temperaturi ili nižoj frekvenciji. Na slici 3.2 vidi se ovisnost faktora prigušivanja o temperaturi i različiti relaksacijski procesi za opći polimer pri različitim temperaturama. Ne mora svaki polimer pokazivati sve relaksacijske procese. Dominantni relaksacijski proces je označen s α, a predstavlja prijelaz iz staklastog u gumasto stanje. Vidljivo je da se niti jedan relaksacijski proces ne odvija pri jednoj temperaturi, već je to temperaturni interval. Koja temperatura će se odabrati kao npr. *Tg* (za slučaj α relaksacije), ovisi o materijalu i metodu. To može biti ili vrh ili početak relaksacijskog procesa, odnosno kod nekih metoda ispitivanja točka infleksije (npr. DSC).

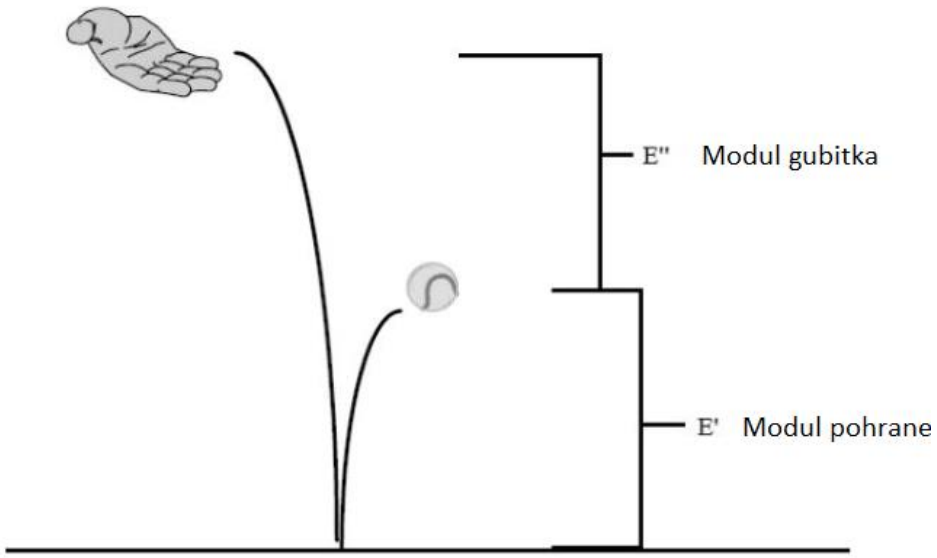


Slika 3.2 Ovisnost faktora prigušenja i modula pohrane o temperaturi

Bitno je napomenuti da kompleksni dinamički modul dobiven DMA metodom nije ekvivalentan Youngovom modulu elastičnosti klasičnog σ-ε dijagrama dobivenog mjerenjem na kidalici. Kod DMA se kompleksni modul E* određuje zbrajanjem vrijednosti modula pohrane E´ i modula gubitka E˝ preko formule:

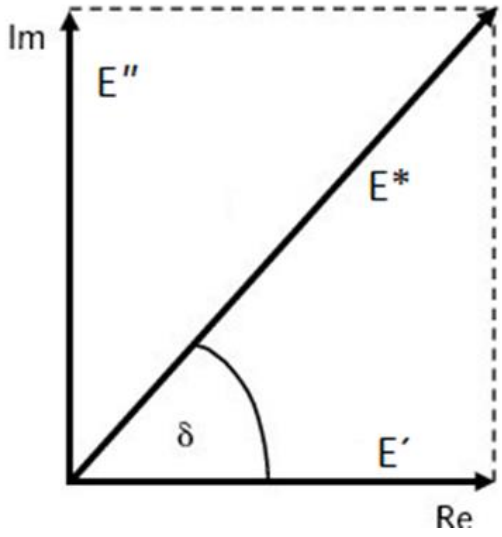
$$E* = E' + iE''. \quad [16]$$

Modul pohrane povezan je sa svojstvom elastičnosti, dok je modul gubitka proporcionalan energiji izgubljenoj zbog unutarnjeg trenja, odnosno toplinskoj energiji koja je nastala tijekom deformacije. Modul gubitka kao takav povezujemo s viskoznim odzivom materijala. Prikaz tih modula može se prikazati pomoću modela gumene loptice (Slika 3.3).



Slika 3.3 Model gumene loptice [18]

Budući da se modul pohrane može povezati s elastičnom, a modul gubitka s viskoznom komponentom polimernog viskoelastičnog materijala, u navedenom prikazu modul pohrane predstavlja visina na koju se loptica vratila nakon pada. Modul gubitka bi prema tome bio prikazan kao razlika između početne i konačne visine. Faktor prigušenja definira se kao omjer izgubljene energije (zbog unutarnjeg trenja) i maksimalne potencijalne energije očuvane u materijalu (Slika 3.4). [18] Modul pohrane nije identičan modulu izmjerenom na kidalici, ali je usporediv pa može poslužiti i kao orijentacijska vrijednost kod karakterizacije materijala.



Slika 3.4 Vektorski prikaz kompleksnog modula elastičnosti

3.1. Određivanje staklišta kod dinamičko mehaničke analize

Prijelaz iz staklastog u gumasto stanje je temperaturni interval. Ponekad je ua usporedbu materijala potrebno odrediti jednu temperaturu staklišta kao najrelevantniju za praćenje. Postoje različiti načini određivanja staklišta na temelju podataka dobivenim dinamičko mehaničkom analizom. Jedan je točka infleksije krivulje modula pohrane E', a drugi je vrh krivulje ili početak relaksacijskog procesa u prikazu tan δ u ovisnosti o temperaturi (ili frekvenciji) ili u prikazu modula gubitka E″ u ovisnosti o temperaturi (ili frekvenciji). Vrh relaksacijskog procesa u prikazu E″ pri istoj je temperaturi kao točka infleksije u krivulji E´. Ove su veličine povezano preko izraza tan δ=E″/E´, pa su i krivulje matematički ovisne jedna o drugoj. Svi kriteriji su valjani, ali vrijednosti su različite. Češće citirana je vrijednost dobivena preko tan δ, premda se smatra da je vrijednost dobivena preko modula gubitka nešto točnija (prema modulu gubitka dobivamo staklište prema normi ASTM E1640-07). Odabir metode je proizvoljan i ovisi o materijalu i rezultatima. Najčešće se uzima ona čiji su rezultati očitiji. Vrijednost dobivena preko tan δ u pravilu je nekoliko stupnjeva viša od vrijednosti dobivene s modulom gubitka, što proizlazi iz ranije navedenog matematičkog izraza, budući da se nazivnik s porastom temperature smanjuje. Vrijednost tan δ krivulje dobiva od središta samog faznog prijelaza. Zbog toga je i osjetljivija na parametre materijala poput molekularne mase, gustoće poprečnih veza, dodataka materijala i sl. Vrijednost dobivena iz početka fazne promjene, odnosno početka pokretanja molekula i opisuje trenutak njihovog “olabavljenja”. Za većinu amorfnih polimera širina prijelaza poprilično je uska (iznosi između 15 i 20°C), a to ujedno znači da razlika između temperatura staklišta dobivenih različitim kriterijima nije prevelika. Širina intervala ovisit će o homogenosti materijala. U slučaju da se promatraju rezultati sa širokim prijelazom, niti jedna od navedenih metoda nije dovoljno precizna za točno određivanje staklišta.

3.2. Utjecajni faktori na DMA

Postoje mnogi utjecajni faktori koji utječu na staklište dobiveno dinamičko-mehaničkom analizom, a mogu se podijeliti u tri skupine:

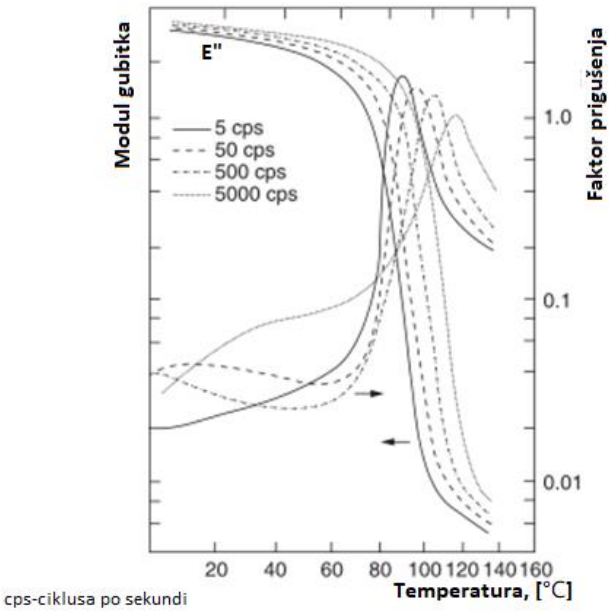
- Faktori uređaja,
- Frekvencija ispitivanja,
- Karakteristike materijala. [11]

3.2.1. Faktori uređaja

Neki od faktora koji pripadaju u tu kategoriju su: položaj senzora za mjerenje temperature, raspodjela temperature po unutrašnjosti peći koja se koristi za ispitivanje, raspodjela temperature kroz ispitno tijelo, ograničenja uređaja… Postoji velika raznolikost uređaja s obzirom na veličine i oblike peći, mehanizme hlađenja i grijanja, načine prihvaćanja ispitnih tijela, što treba uzeti u obzir. Promatrani faktori specifični su za uređaj preko kojeg se ispituje, a neki uređaji nude mogućnost korekcije i kalibracije. [11]

3.2.2. Frekvencija ispitivanja

Frekvencija kojom se provodi DMA ispitivanje ima snažan utjecaj na dobivene vrijednosti. U slučaju kada bi promjena naprezanja bila previsoka, relaksacija koja prati staklište nebi mogla pratiti istezanje materijala, a zbog toga bi prema dobivenim vrijednostima ispitani materijal ispao krući no što to on zapravo jest. S povećanjem frekvencije, vrijednosti tan δ i modula gubitka postaju manje izražene (vrijednosti se šire i vrhovi postaju manje izraženi, vidljivo na Slici 3.5). Iznos frekvencije ispitivanja koja se tradicionalno uzima je 1 Hz. Ispitivanja s tom frekvencijom pokazuju usporedive rezultate ispitivanja (unutar 1 °C tolerancije) s rezultatima dobivenim drugim metodama (DSC i TMA (eng. *Thermomechanical analysis*)). [11]



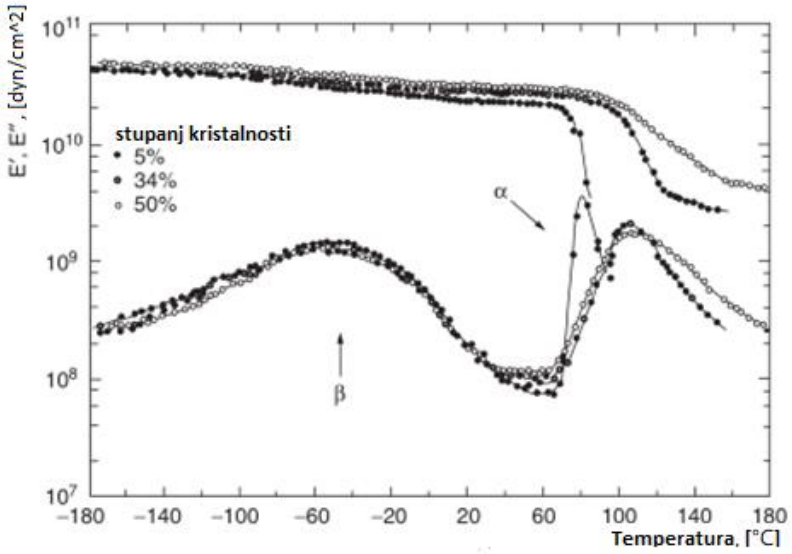
Slika 3.5 Utjecaj frekvencije na DMA rezultate PVC uzorka

3.2.3. Karakteristike materijala

Prednost DMA metode jest što se svaka promjena u strukturi vidi u mehaničkom spektru. Iz tog razloga biti će vidljiv utjecaj stupnja kristalnosti, količina vlage u materijalu i omekšavala, punila i ostali dodaci u materijalu. [11]

3.2.3.1. Stupanj kristalnosti

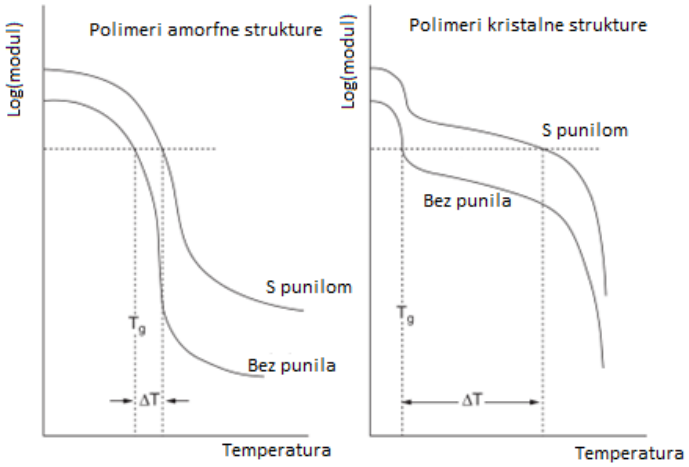
Budući da prijelaz iz staklastog u gumasto stanje prolazi amorfna faza, povećanje stupnja kristalnosti smanjuje izraženost staklišta (Slika 3.6). U materijalima visokog stupnja kristalnosti staklište je slabo izraženo, a čak može biti i neuočljivo. Također, kod materijala visokog stupnja kristalnosti postoji i problem sekundarna kristalizacija, odnosno "hladna kristalizacija" gdje oni spontano kristaliziraju pri temperaturama između staklišta i tališta. U slučaju kada se takvi polimeri naglo ohlade od temperature tališta, oni ne uspijevaju ponovno kristalizirati. [11] Ove razlike u strukturi se odražavaju na uporabna svojstva materijala te se uz pomoć DMA metode u ciklusima gdje se materijal hladi može promatrati utjecaj parametara prerade na strukturu i svojstva materijala.



Slika 3.6 Utjecaj stupnja kristalnosti na staklište kod PET-a.

3.2.3.2. Punila u obliku čestica

Punila u obliku čestica mogu uzrokovati razne promjene u viskoelastičnom ponašanju osnovnog materijala, pogotovo u blizini staklišta. Krute čestice povećavaju modul pohrane i pomiču staklište na više temperature, što je vidljivo na Slici 3.7. One mogu s jedne strane razmaknuti molekule u amorfnoj fazi, a s druge strane povećati stupanj kristalnosti. Zbog slabije homogenosti strukture, proširuje se područje te fazne promjene. U pravilu, povećanje modula pohrane iznosom je najveće iznad temperature staklišta (Slika 3.7). [11]

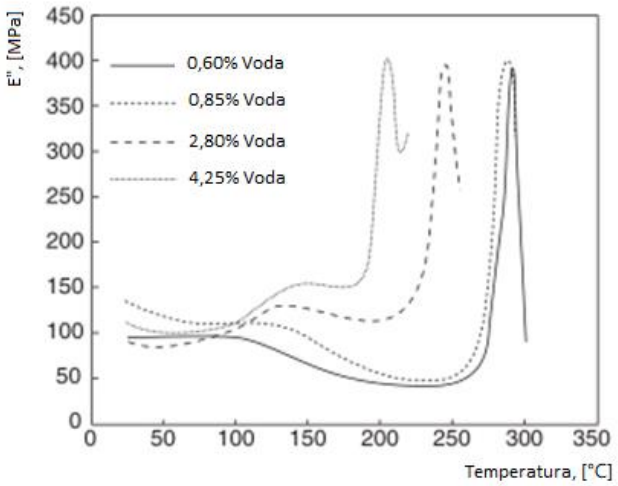


Slika 3.7 Utjecaj prisutnosti punila na modul pohrane

3.2.3.3. Količina vlage u materijalu i omekšavala

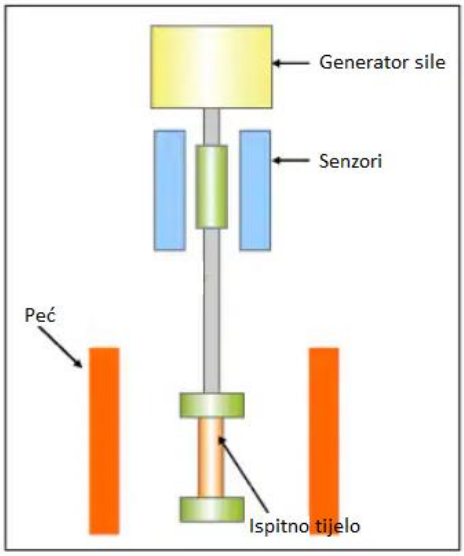
Na vrijednost staklišta ozbiljno utječe prisutnost otapala i omekšavala. Ponekad se materijalu dodaju ukapljena organska omekšavala koja zbog povećavanja razmaka, a time i sila između makromolekula, spuštaju temperaturu staklišta i slabe mehanička svojstva što se odražava i u manjem modulu pohrane. Primjer materijala među komercijalnim polimerima gdje se na taj način modificiraju svojstva je poli(vinil-klorid). PVC proizvodi mogu se pronaći u raznim oblicima, od veoma krutih do mekanih, ovisno o primjeni. Vlaga ili voda u materijalu isto tako djeluje kao omekšavalo. Ona također značajno smanjuje temperature staklišta materijala (Slika 3.8). Na takve promjene temperature staklišta dodavanjem omekšavala izuzetno su podložni amorfni polimeri. Razlog zašto otapala i omekšavala tako snažno djeluju na vrijednosti staklišta u tome je što se oni sastoje od malih i mobilnih molekula. Toplinskim djelovanjem te molekule isparavaju te se iza njih povećavaju udjeli praznih područja, odnosno slobodni volumen, između polimernih makromolekula. Time se olakšava gibanje tih makromolekula, pa se one kreću gibati

već pri nižim temperaturama, i počinje prijelaz u gumasto stanje. [11] Postoje polimeri koji su posebno osjetljivi na vlagu poput poliamida, polivinil-alkohola i sl.



Slika 3.8 Utjecaj vlage na svojstva poliamida

3.3. Način provođenja DMA ispitivanja i iznos dobivenih veličina



Slika 3.9 Grafički prikaz vlačne dinamičko-mehaničke analize [19]

Slika 3.9 prikazuje općeniti grafički prikaz dinamičko-mehaničke analize pri vlačnom opterećenju. Uzorak se steže u mjernoj glavi DMA instrumenta. Tijekom mjerenja ispitno se tijelo izlaže sinusoidnom istezanju iznosa:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(t\omega)$$

gdje su: ε_0 – maksimalno istezanje,

ω – kružna frekvencija,

t – vrijeme.

To sinusoidno istezanje praćeno je iznosom naprezanja koje u pravilu kasni za istezanjem, a iznosi:

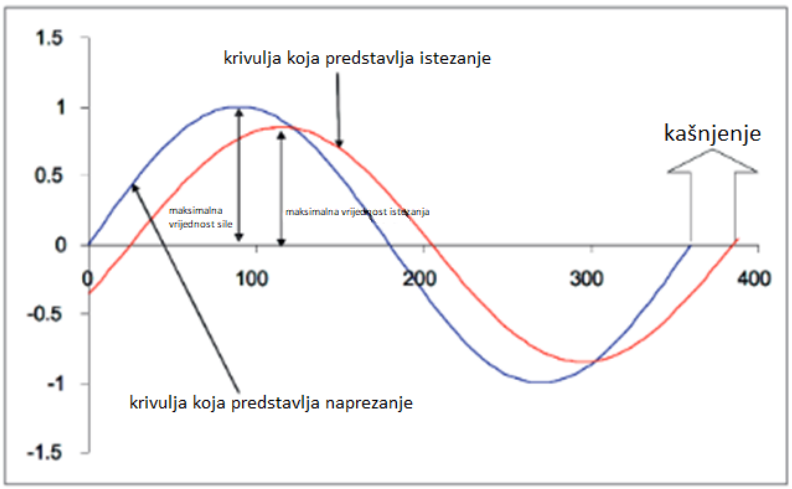
$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta),$$

gdje su: σ_0 – maksimalna sila naprezanja,

ω – kružna frekvencija,

t – vrijeme,

δ – fazni pomak .



Slika 3.10 Naprezanje i istezanje prilikom dinamičko-mehaničke analize. [20]

Grafički prikaz tih krivulja prikazan je Slikom 3.10. Kašnjenje sinusoide naprezanja ovisi o svojstvima materijala. Kada bi materijal bio idealno elastičan, fazni bi pomak iznosio $\delta=0$. Kada bi materijal bio idealno viskozan, fazni bi pomak iznosio $\delta=\frac{\pi}{2}$. Prema tome, fazni pomak svih viskoelastičnih materijala iznosi $0<\delta<\frac{\pi}{2}$.

Dobiveni modul pohrane iznosi:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\cos\delta \qquad (5)$$

a modul gubitka iznosi:

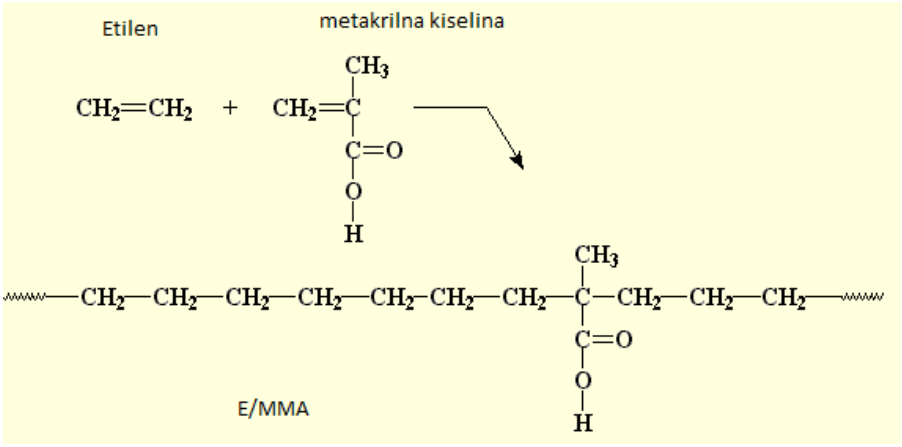
$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\sin\delta \qquad (8)$$

[15, 21]

4. OPIS MATERIJALA

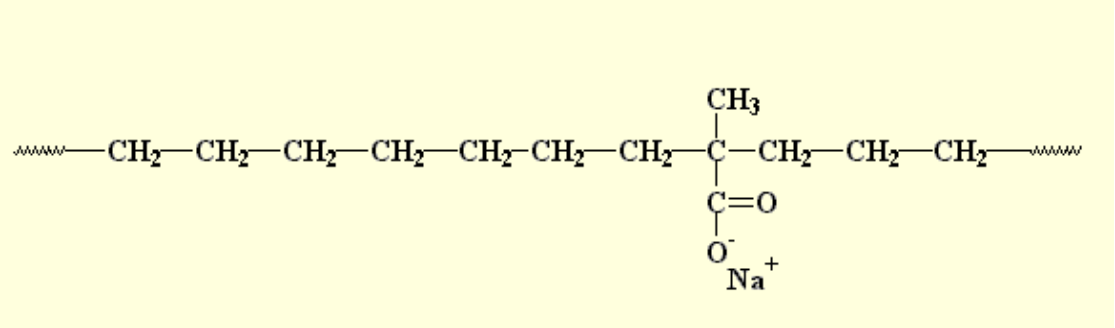
4.1. Kopolimer polietilena i metakriline kiseline, E/MAA

E/MAA je materijal nastao kopolimerizacijom etilena metakrilnom kiselinom, odnosno njihovim solima (Slika 4.1). Tipični je primjer ionomera. [22] Ti materijali imaju odličnu optičku čistoću, žilavost te otpornost na abraziju, rezanje i kemijsku postojanost. Primjenjuju se za prevlake, pakiranje i za sportsku opremu. [9] Stupanj neutralizacije ili ionomerizacija ima poveći utjecaj na optičku čistoću, mehanička i ostala fizikalna svojstva materijala. [9]



Slika 4.1 EMMA [23]

Surlyn® 8940 posebna je vrsta kopolimera E/MMA proizvođača DuPont™ kod kojeg, prilikom kopolimerizacije, djelomičnu neutralizaciju kiselih skupina vrše natrijevi ioni (Slika 4.2). [24]



Slika 4.2 Primjer makromolekule Suryna [23]

Neka svojstva dana od proizvođača Surylina 8940 prikazana su u Tablici 4.1.

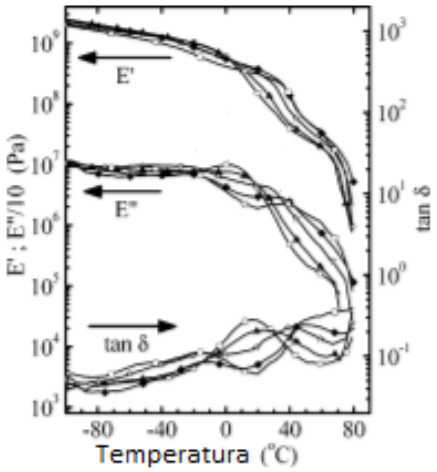
Tablica 4.1 Svojstva Surylina 8940

Svojstvo	Vrijednost	Norme po kojimasu dobivene vrijednosti svojstava
Tvrdoća (po Shoreu)	65	ISO 868, ASTM D2240

Gustoća, [g/cm^3]	0,950	ISO 1183
Vlačna čvrstoća (lom na 22,778 ℃), [N/mm^2]	33,026	ASTM D638
Modul elastičnosti (na 22,78 ℃), [N/mm^2]	350,25	ASTM D790
Temperatura krhkosti, [℃]	-106,11	ASTM D746
Temperatura omekšavanja po Vicatu, [℃]	62,78	ASTM D1525, ISO 306
Temperatura taljenja, [℃]	93,89	ASTM D3418, ISO 3146

4.2. Toplinsko ponašanje E/MAA

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom primijećeno je različito ponašanje četiriju segmenata samog materijala: primarni kristali, sekundarni kristali, područja s manjom koncentracijom iona i područja s povećanom koncentracijom iona. Na sobnoj temperaturi područja s povećanom koncentracijom iona i sekundarni kristali stvaraju kontinuirane „puteve“ kroz amorfni materijal, čime pozitivno utječu na ukupni modul elastičnosti. Pri povišenim temperaturama počinje dolaziti do taljenja sekundarnih kristala čime se već spomenuti putevi prekidaju te zbog toga modul pada (Slika 4.3). [26] Također, nakon duljeg držanja pri sobnoj temperaturi (od nekoliko dana do nekoliko mjeseci) može se primijetiti nastanak endotermnog ponašanja pri temperaturi oko 50 ℃. To je ponašanje ponovno posljedica taljenja tankih interlamelarnih sekundarnih kristala polietilena. [27] Neka istraživanja pokazala su da utjecaj starenja E/MAA materijala na modul velikim dijelom ovisi o vrsti i koncentraciji neutralizacije. [28, 29]



Slika 4.3 Ovisnost modula o temperaturi [26]

4.3. Utjecaj temperature na samozacjeljenje E/MAA

Samozacjeljenje E/MAA ovisi o mehanizmu oštećenja. Da bi došlo do samozacjeljenja mehanizam oštećenja mora imati visok i brz prijenos energije u ispitivani materijal prilikom čega dolazi do stvaranja lokalnog zagrijavanja. To zagrijavanje pospješuje samozacjeljenje. Sama povišena temperatura (60 °C ili više) ima negativan utjecaj na samozacjeljenje. Za razliku od visoke, niska temperatura nema negativan utjecaj na samozacjeljenje, a u slučaju kada udio iona nije previsok može čak pokazati pozitivni utjecaj. [30] Povišena temperatura pospješuje viskozni odziv materijala te se energija koja bi se u uvjetima sobne temperature skoro u potpunosti utrošila na samozacjeljenje troši na plastičnu deformaciju materijala tijekom samog oštećenja. [31]

5. OPIS EKSPERIMENTA

5.1. Opis korištenog DMA uređaja

Za potrebe mjerenja korišten je uređaj proizvođača Triton Technology (TTDMA) (Slike 5.1 i 5.2) koji se nalazi u Laboratoriju za polimere i kompozite na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.



Slika 5.1 Uređaj i pripadajući aparati [32]



Slika 5.2 Korišteni DMA uređaj [32]

Karakteristike mjernog uređaja su sljedeće:

- Temperaturni raspon od -190 do 600 °C (temperature ispod 0 °C postižu se uz pomoć ukapljenog dušika),
- Najveća brzina hlađenja iznosi -15 °C/min,
- Najveća brzina zagrijavanja iznosi 20 °C/min,
- Raspon frekvencija od 10^{-3}do 10^{3} Hz s rezolucijom od 1 mHz,
- Moguće mjerenje materijala krutosti od 2x10^{2}do 1x10^{8} N/m,
- Teoretski je moguće mjerenje materijala modula elastičnosti od 10^{3} do 10^{16} Pa s rezolucijom od 0,0001 Pa,
- Rezolucija tan δ iznosi 0,00001,
- Raspon istezanja je +/- 1 mm s rezolucijom od 10 nm,
- Raspon mogućih sila je +/- 10 N s rezolucijom od 0,00025 N. [32]

5.2. Izrada epruveta

Uzorci su izrađeni na Katedri za preradu polimera. Prvo se važe granulat Surlyna 8940 proizvođača DuPont™. Masa je određena željenom debljinom (3 mm) te veličinom kalupa, a u ovome slučaju iznosi 21,30 grama (Slika 5.3).



Slika 5.3 Vaganje granulate

Prije nego što se stavlja granulat priprema se kalup i vakuum folija (Slika 5.4).



Slika 5.4 Priprema kalupa i vakuum folije

Nakon toga granulat se stavlja u donji dio kalupa i ravnomjerno posloži kako bi se osigurala ujednačena debljina (Slika 5.5).



Slika 5.5 Ravnomjerna distribucija granulata

Kalup se potom zatvara gornjim dijelom i sve se zajedno umotava u vakuum foliju. Između vakuum folije i kalupa stavljaju se graničnici. Oni osiguravaju da ne dođe do mjestimičnog zatvaranja vakuum folije što bi rezultiralo neujednačenim vakuumiranjem (Slika 5.6).



Slika 5.6 Izradak prije vakuumiranja i prešanja

Kalup se vakuumira pri sobnoj temperaturi sat vremena (Slika 5.7).



Slika 5.7 Vakuumiranje

Tako pripremljen kalup zagrijava se na 160 °C te se preša pod tlakom od 40 bara (slika 5.8) uz konstantno vakuumiranje. Taj korak traje 30 minuta, nakon čega slijedi hlađenje i vađenje iz kalupa.

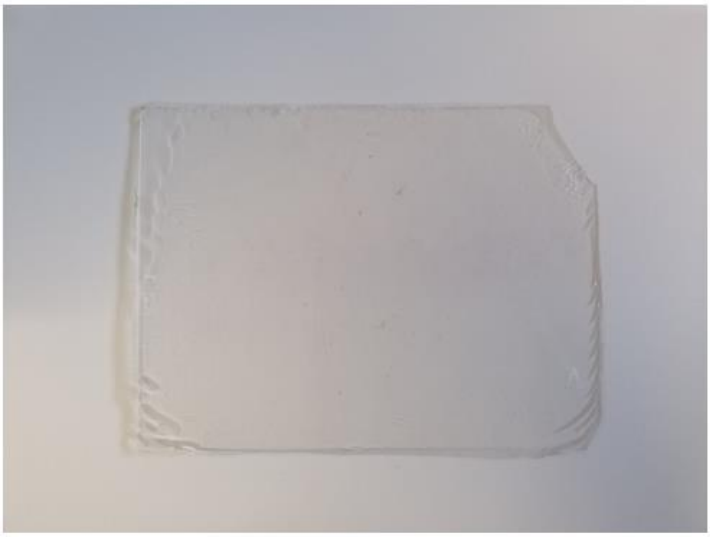


Slika 5.8 Stavljanje kalupa u prešu

Dobiveni uzorak je proziran (Slika 5.9) te se iz njega izrezuju ispitna tijela sljedećih dimenzija:

- 15 mm duljina,
- 3,5 mm širina,
- 3 mm debljina

Rezanje je provedeno cirkularnom pilom debljine 4 mm, kako ne bi došlo do ponovnog srašćivanja izrezanih ploča na upravo razrezanim površinama uslijed razvijanja topline.

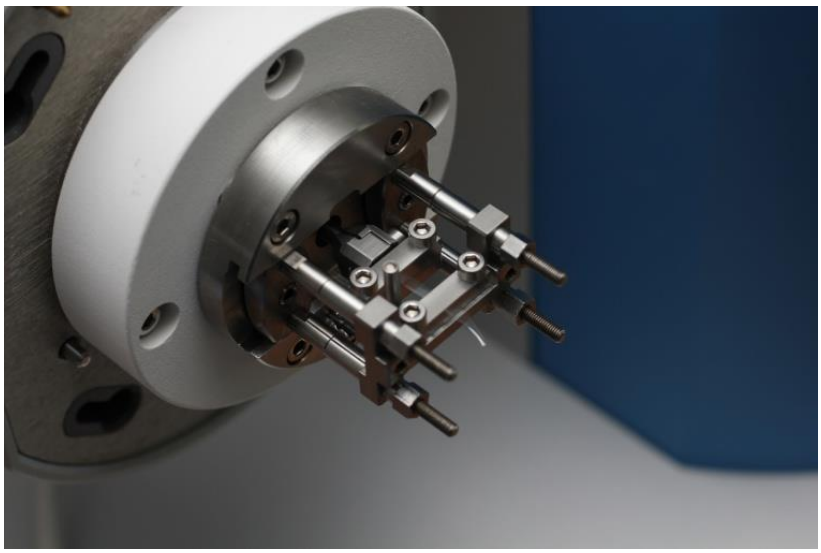


Slika 5.9 Dobiveni izradak prije rezanja

5.3. Postupak ispitivanja

Nakon izrade ispitnih tijela određuju se točni parametri ispitivanja. Svi uzorci su ispitani s frekvencijom dinamičkog opterećivanja od 1 Hz (rezolucija od 1mHz). Ispitivanje se provodi s početkom pri sobnoj temperaturi, bez regulacije temperature ukapljenim dušikom. Brzina zagrijavanja je kontinuirana i iznosi 2 ℃/min. Temperatura ispitnog tijela mjeri se u neposrednoj blizini ispitnog tijela uz pomoć platinastog otpornika Pt1000.

Uzorci se učvršćuju na prihvatnu glavu mjernog uređaja (Slika 5.10) te se ispituju po dva ciklusa zagrijavanja.

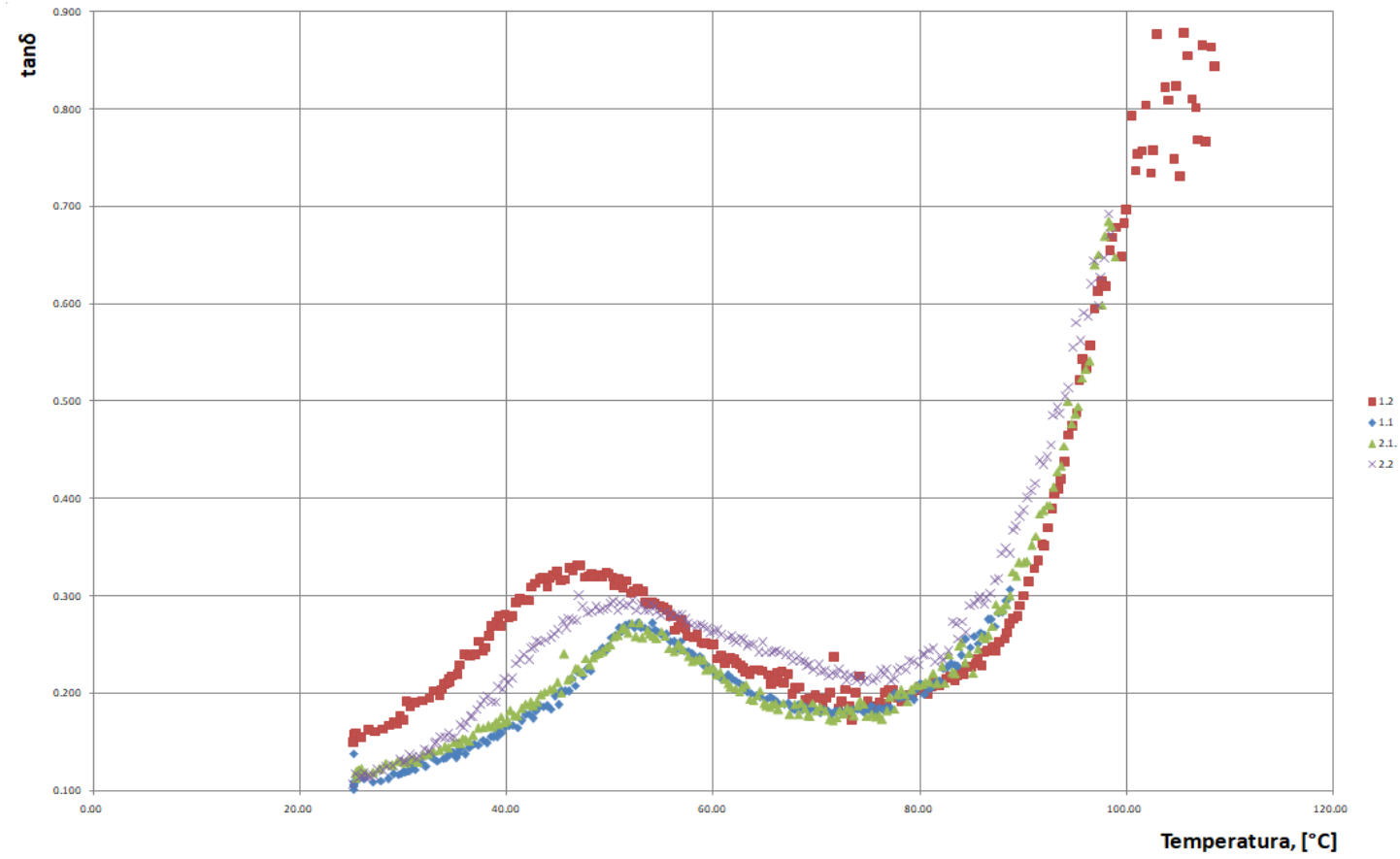


Slika 5.10 Prihvatna glava korištenog uređaja [32]

Između prvog i drugog ciklusa ispitivanja uzorci se hlade pri sobnoj temperaturi najmanje 5 sati. Neposredno nakon hlađenja provodi se drugi ciklus ispitivanja.

6. REZULTATI MJERENJA I DISKUSIJA

S ciljem analize utjecaja toplinske povijesti provedena su dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja. Ponašanje materijala najvećim je dijelom praćeno pomoću tan δ dijagrama te se i preko njega odredilo staklište. To je provedeno na taj način zbog toga što se staklište u ovom slučaju najjasnije uočava preko tan δ. Kako bi se ustanovila ponovljivost, ispitivanje je ponovljeno na drugom ispitnom tijelu. Pri tome su se krivulje prvog grijanja poklopile, a krivulje drugog grijanja nisu. Ustanovljeno je da je prilikom mjerenja drugog ispitnog tijela u prvom ciklusu maksimalna temperatura grijanja bila za 10 °C viša od maksimalne temperature prvog ciklusa prvog ispitnog tijela, te se pokazala važnost identično vođenih postupaka. (Slika 6.1).



Slika 6.1 Faktor prigušivanja tan δ u ovisnosti o temperaturi za dva ispitna tijela. Zelena i plava krivulja prikazuju prvo mjerenje (u legendi 1.1 i 2.1), dok su crvena i ljubičasta krivulja rezultati mjerenja ponovljenih nakon hlađenja prvih mjerenja (u legendi 1.2 i 2.2). Mjerenje 1.1. je vođeno 10 °C više nego 2.1.

Na slici 6.1 vidljivo je da je E/MAA već pri sobnoj temperaturi vrlo blizu staklištu (α relaksacija), odnosno staklasti prijelaz, počinje već u blizini sobne temperature i prolazi kroz

maksimum u prvom ciklusu mjerenja pri temperaturi od 53 °C (Tablica 6.1). Nakon α relaksacije, pri temperaturama iznad približno 80 °C, dolazi do slabljenja veza između segmenata u lamelama kristala i taljenja.

Mjerenje je provedeno od sobne temperature. Prema deklaraciji proizvođača, talište materijala je 98,89 °C. Maksimalna temperatura u oba temperaturna intervala blizu je talištu, pri čemu je u prvom slučaju 88,7 °C, a u drugom 98,9 °C, što je prema deklaraciji talište. Pri toj temperaturi materijal još ne teče, on je još vrlo viskozan, ali mu modul pohrane značajno pada. Iz izraza za faktor prigušivanja, vidljivo je da je modul pohrane u nazivniku, te veliki pad modula rezultira velikim porastom faktora prigušivanja, što se vidi iz dijagrama u blizini temperature taljenja.

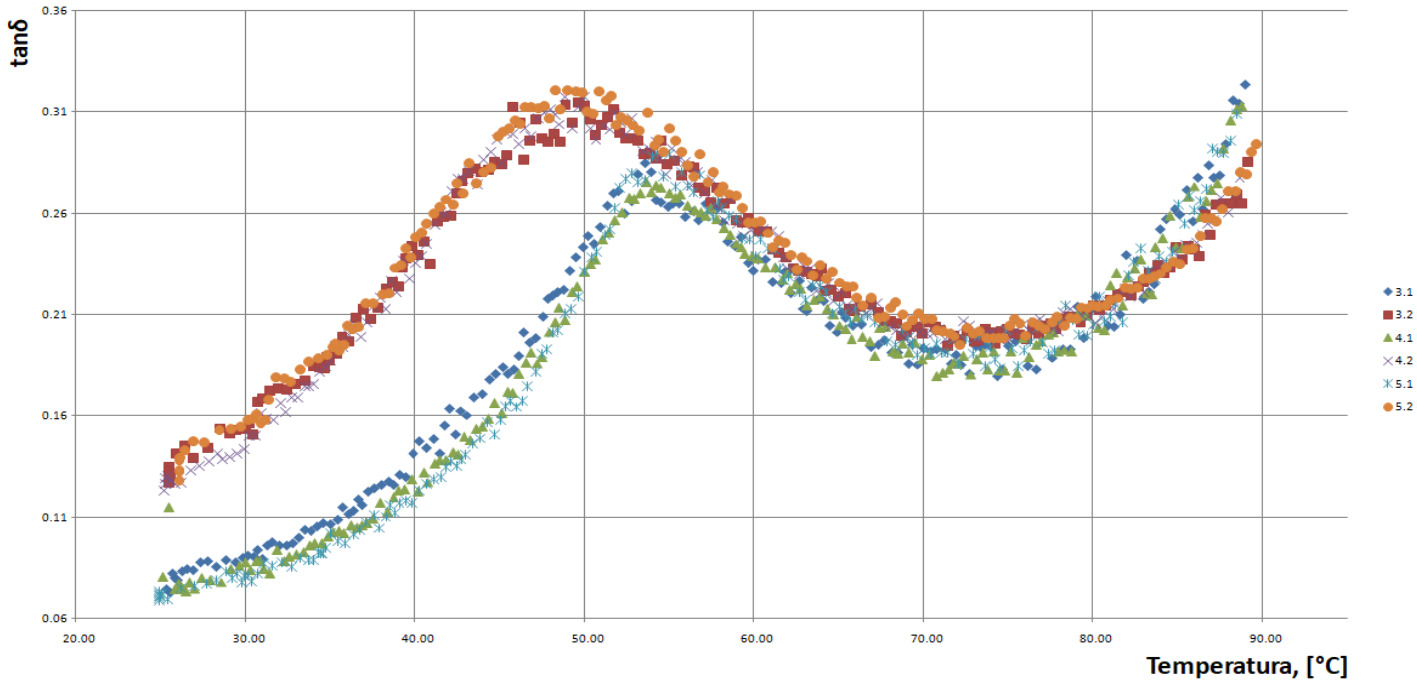
Rezultati ponovljenog ciklusa kod ispitnog tijela grijanog na temperaturu taljenja bili su značajno bliži rezultatima prvog grijanja. Jedan od razloga za to može biti što je ploča iz koje su rezana ispitna tijela dobivena iz taline, koja se isto kao i drugo ispitno tijelo između dva mjerenja hladila sporo od tališta do sobne temperature. Prvo ispitno tijelo je za razliku od drugog nakon prvog mjerenja hlađeno iz gumastog stanja. Obje krivulje (1.2 i 2.2) ponovljenih mjerenja šire su nego kod prvog grijanja (1.1. i 2.1), premda su pri različitim temperaturama. U usporedbi s ponovljenim mjerenjem nakon dosezanja gumastog stanja (1.2), vrh α relaksacije dobiven iz ponovljenog mjerenja tijela prethodno grijanog do tališta, je niži, a maksimum mu se nalazi pri višoj temperaturi (2.2). Niži vrh (2.2) indikacija je da se manje segmenata kreće tijekom prelaska iz staklastog u gumasto, dok je položaj pri višim temperaturama znak da je kretanje malo otežano. Prema izgledu krivulje 1.2, niže staklište i viši vrh ukazuju na veći udio amorfne faze i slabljenje veza unutar amorfne faze, što može biti posljedica omekšavanja uz pomoć vlage i nižeg stupnja kristalnosti. Krivulja 2.2 dobivena je nakon početka taljenja, te je materijal vjerojatno suši i vlaga nema toliko izraženu ulogu omekšavala. S druge strane, relaksacija kristala u krivulji 2.2, koja ukazuje na početak taljenja, odvija se pri nižoj temperaturi od ostalih, što može biti znak da je došlo do izraženije oksidacije na mjestima savijanja molekula i razgradnje makromolekula u nešto većoj mjeri nego kod ispitnog tijela jedan koje je u prvom mjerenju kraće grijano.

S obzirom da je početak taljenja granica za mjerenja u čvrstom stanju, za sva daljnja ispitivanja određena je maksimalna temperatura grijanja tijekom prvog grijanja kod svih ispitnih tijela kao što možemo i vidjeti u Tablici 6.1.

Table 6.1 Maksimalne temperature prvog grijanja

Ispitnotijelo	Maksimalna temperatura prvog ispitivanja, [°C]
1.	88,68
2.	98,90
3.	88,99
4.	88,82
5.	88,50

Rezultati dobiveni ispitivanjem svih ispitnih tijela čija je maksimalna temperatura grijanja prvog ispitivanja ista su ponovljivi (Slika 6.2).



Slika 6.2 Faktor prigušivanja tan δ u ovisnosti o temperaturi za tri ispitna tijela. Zelena, svjetlo plava i tamno plava krivulja prikazuju prvo mjerenje (u legendi 3.1, 4.1 i 5.1), dok su crvena, ljubičasta i narančasta krivulja rezultati mjerenja ponovljenih nakon hlađenja prvihmjerenja (u legendi 3.2, 4.2 i 5.2). Mjerenja 3.1, 4.1 i 5.1 su vođena do iste temperature

Procijenjene vrijednosti temperature staklišta i pripadajući tan δ dobiveni za prvo mjerenje/grijanje ispitnih tijela mogu se vidjeti u tablicama 6.2 i 6.3, a za drugo mjerenje u tablicama 6.2 i 6.4.

Tablica 6.2 Procijenjene temperature u maksimumu staklastog prijelaza i pripadajući faktor prigušenja za drugo ispitno tijelo

Ispitno tijelo	Temperatura stakliša, [°C]	Pripadajući tan δ
Drugo, prvo grijanje	52,04	0,273
Drugo, drugo grijanje	49,98	0,293

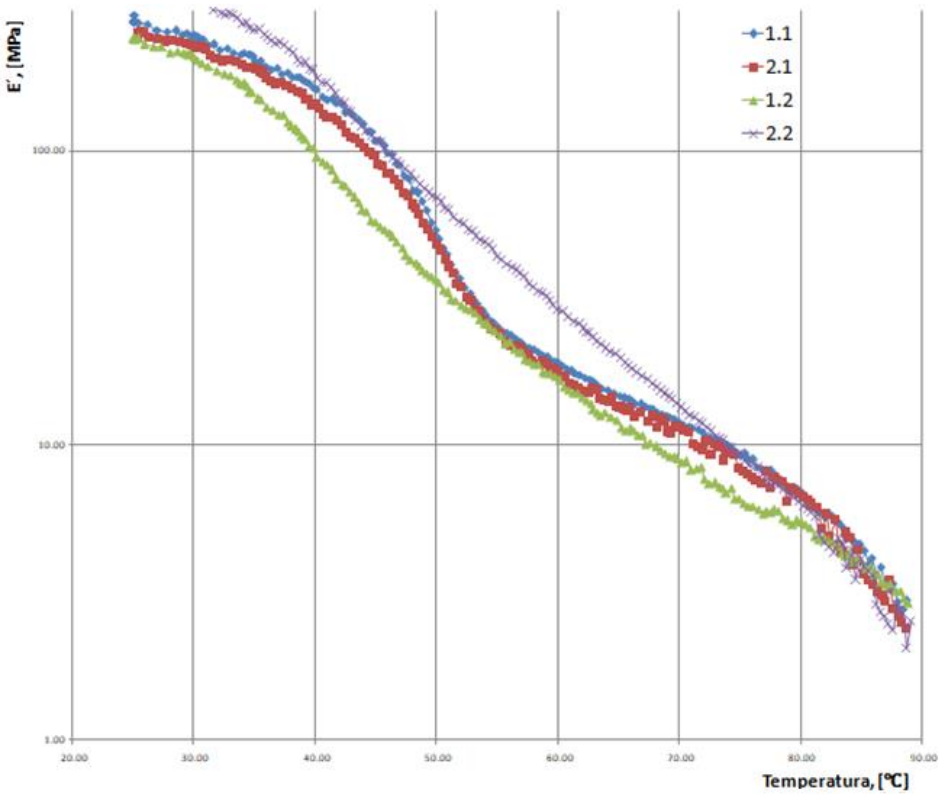
Tablica 6.3 Procijenjene temperature stakliša za prvo, treće, četvrto i peto ispitno tijelo prvo grijanje

Ispitno tijelo	Temperatura stakliša, [°C]	Pripadajući tan δ
Prvo, prvo grijanje	52,73	0,273
Treće, prvo grijanje	53,56	0,283
Četvrto, prvo grijanje	53,65	0,275
Peto, prvo grijanje	54,33	0,290

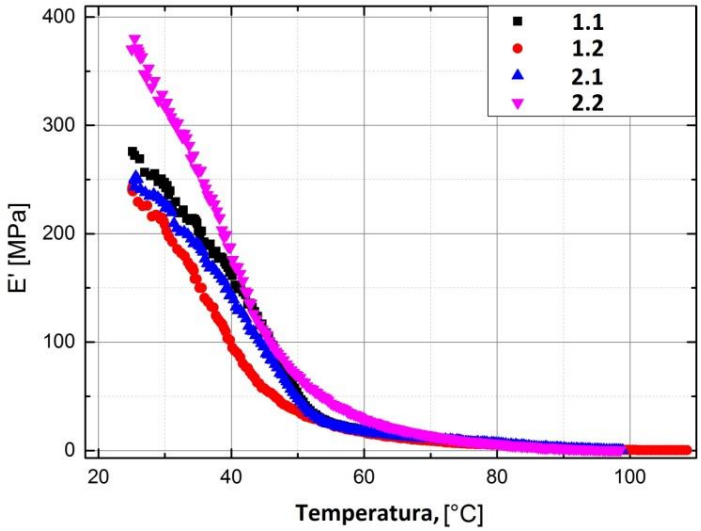
Tablica 6.4 Procijenjene temperature stakliša za prvo, treće, četvrto i petoispitno tijelo drugo grijanje

Ispitno tijelo	Temperatura stakliša, [°C]	Pripadajući tan δ
Prvo, drugo grijanje	46,72	0,331
Treće, drugo grijanje	49,66	0,315
Četvrto, drugo grijanje	48,87	0,317
Peto, drugo grijanje	50,84	0,320

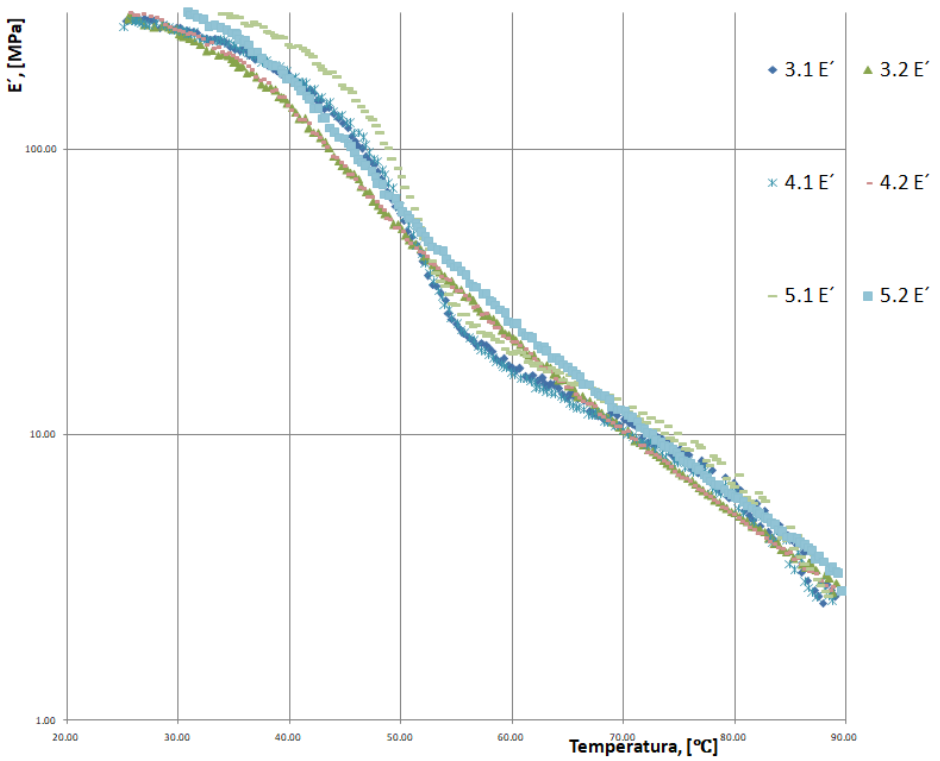
Uz tan δ - T dijagrame izrađeni su i E´- T dijagrami (Slike 6.3 i 6.4). Na dijagramu 6.3 vidljivo je kako je prilikom drugog mjerenja istog ispitnog tijela E´ viši što ukazuje na elastičniji odziv pri niskim temperaturama. I ovaj efekt ukazuje na povećanje stupnja kristalnosti i jače veze između makromolekula.



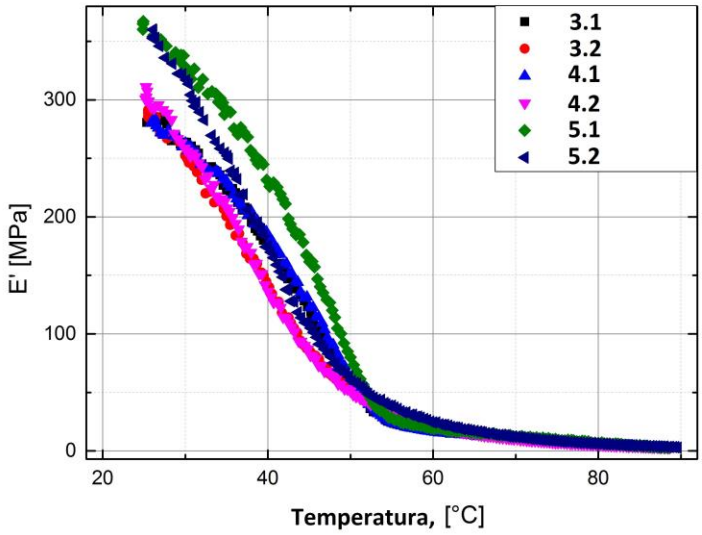
Slika 6.3 Modul pohrane (logaritamska skala) u ovisnosti o temperaturi za dva ispitna tijela. Crvena i plava krivulja prikazuju prvo mjerenje (u legendi 1.1 i 2.1), dok su ljubi;asta i zelena krivulja rezultati mjerenja ponovljenih nakon hlađenja prvih mjerenja (u legendi 1.2 i 2.2). Mjerenje 1.1. je vođeno 10 °C više nego 2.1.



Slika 6.4 Modul pohrane u ovisnosti o temperaturi za dva ispitna tijela. crna i plava krivulja prikazuju prvo mjerenje (u legendi 1.1 i 2.1), dok su ljubičasta i crvena krivulja rezultati mjerenja ponovljenih nakon hlađenja prvih mjerenja (u legendi 1.2 i 2.2).



Slika 6.5 Modul pohrane (logaritamska skala) u ovisnosti o temperaturi za tri ispitna tijela. Svjetlo plava zvjezdica i tamno plavi kvadrat i zeleni pravokutnik opisuju krivulje koje prikazuju prvo mjerenje (u legendi 3.1, 4.1 i 5.1), dok zeleni trokut, smeđi pravokutnik i svjetloplavi kvadrat opisuju krivulje rezultata mjerenja ponovljenih nakon hlađenja prvih mjerenja (u legendi 3.2, 4.2 i 5.2). Mjerenja 3.1, 4.1 i 5.1 su vođena do iste temperature.



Slika 6.6 Modul pohrane u ovisnosti o temperaturi za tri ispitna tijela. crna, plava i zelena krivulje prikazuju prvo mjerenje (u legendi 3.1, 4.1 i 5.1), dok crvena, ljubičasta i tamnoljubičasta krivulja prikazuje rezultata mjerenja ponovljenih nakon hlađenja prvih mjerenja (u legendi 3.2, 4.2 i 5.2). Mjerenja 3.1, 4.1 i 5.1 su vođena do iste temperature.

7. ZAKLJUČAK

Analizom dobivenih rezultata dobivenih dinamičko-mehaničkom analizom možemo zaključiti sljedeće:

- Toplinska povijest ima značajan utjecaj na strukturu i svojstva E/MAA.
- Zagrijavanje na višu temperaturu ima veći utjecaj na oksidaciju i razgradnju makromolekula, te posljedičnu redukciju prosječne molekulske mase, što se odražava na snižavanje temperature stakliša. Nastala struktura je heterogena .
- Približavanjem talištu molekule postaju gibljive. Promjene u mehaničkom spektru dobivene ponovljenim mjerenjem nakon prethodnog zagrijavanja do početka taljenja i hlađenja do sobne temperature, ukazuje da je prilikom hlađenja došlo do većeg udjela kristalne faze. U usporedbi s ispitivanjem gdje je uzorka prethodno grijan do gumastog stanja, grijanjem na više temperature došlo je i do reduciranja vlage koja ima djelovanje poput omekšavala u materijalu. Krutost materijala porasla je tijekom sporog hlađenja od tališta do sobne temperature, kao posljedica povećanog udjela kristalne faze.
- Prijelaz iz staklastog u gumasto stanje ponovljenog mjerenja, kojem je prethodilo mjerenje sa zagrijavanjem u gumasto stanje, ukazuje na porast udjela amorfne faze i značajnog djelovanja vlage kao omekšavala u materijalu.
- Prilikom drugog grijanja ispitnih tijela dolazi do povećanja vrijednosti faktora prigušenja. Takvo ponašanje pokazuje da materijal ima viskozniji odziv, odnosno da dolazi do više vrijednosti rasipane energije.
- Ne može se procijeniti je li došlo do neke mjere samozacjeljenja materijala. Prema teoriji, samozacjeljenje bi trebalo imati negativan utjecaj na svojstva materijala pri povišenoj temperaturi.

Iz svega možemo zaključiti kako ionomer nastao kopolimerizacijom etilena s metakrilnom kiselinom proizvođača DuPont™ (Surlyn® 8940) izrazito osjetljiv na toplinsku povijest. Odabirom parametara prerade može se mijenjati udio kristalne faze i krojiti svojstva materijala po potrebi. Kao i kod ostalih plastomera kod svakog ponovnog zagrijavanja i pretaljivanja, može doći do oksidacije materijala i redukcije molekulske mase, što je u pravilu nepoželjno. Iz tog razloga prilikom osmišljavanja postupka izrade kompozita s plastomernom matricom treba biti što manji broj ciklusa zagrijavanja.

LITERATURA

[1] Ngo, T. D.: Introduction to Composite Materials, IntechOpen, 2020.

https://www.intechopen.com/online-first/introduction-to-composite-materials [20.05.2020.]

[2] Raos P., Šercer M.: Teorijske osnove proizvodnje polimernih tvorevina, FSB, Slavonski Brod/Zagreb, 2010.

[3] Brazel, C. S., Rosen S.L.: Fundamental Principles of Polymeric Materials, John Wiley & Sons Inc., 2012.

[4] https://www.hitachi-hightech.com/file/global/pdf/products/science/appli/ana/thermal/application_TA_012e.pdf [21.05.2020]

[5] Khanna, Y. P.: Evaluation of Thermal History of Polymeric Films and Fibers Using DSC/TMA/DMA Techniques, 1990.

6] Hawkins, W. L.: Thermal and Oxidative Degradation of Polymers, Polymer Engineering Science, Vol.: 4(3), John Wiley & Sons Inc., 1964.

[7] Ghosh, S. K.: Self-healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications, WILEY-VCH Verlag GmbH & KGaA, 2009.

[8]http://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Ionomers.html [26. 05. 2020.]

[9] Kalista, S. J.: Self-healing Ionomers, John Wiley & Sons Inc., 2009.

[10]https://politech.pl/en/blog/not-just-cosmetics-the-number-of-applications-of-surlyn-is-increasing/ [27. 05. 2020.]

[11] Menczel, J. D., Prime, R. B.: Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications, Wiley, 2009.

[12] Shaw, M.T., MacKnight, W.J.: Introduction to Polymer Viscoelasticity, John Wiley & Sons Inc., 2018.

[13] https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/contract-testing/methods/dynamic-mechanical-analysis-dma/ [31. 05. 2020.]

[14]https://www.instron.com/en/our-company/library/glossary/d/dma-dynamic-mechanical-analysis [31. 05. 2020.]

[15] Raja,P. M. V., Barron, A. R.: Dynamic mechanical analysis, Chemistry LibreTexts, 2020. https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.10%3A_Dynamic_Mechanical_Analysis [31. 05. 2020.]

[16] Menard, K. P.: Dynamic Mechanical Analysis, CRC Press LLC, 1999.

[17] Zhang, J. X. J., Hoshino, K.: Surface and Material Characterization Technique, Molecular Sensors and Nano dev

[18] Crnčević, L.: Dinamičko-mehanička analiza polimera različitom frekvencijom, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.ices, 2019.

[19]https://www.hitachihightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/dma.html [31. 05. 2020.]

[20]https://www.perkinelmer.com/labsolutions/resources/docs/GDE_IntroductionToDMA.pdf [31. 05. 2020.]

[21] Meyers, M.A., Chawla K.K.: Mechanical Behavior of Materials, Prentice-Hall, 1999. https://ceimusb.files.wordpress.com/2015/04/mechanicalbehaviormeyers.pdf [22.08.2019.]

[22]https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/DiMP_3_predavanje_2016_2017%5B3%5D.pdf [22. 08. 2019.]

[23]https://pslc.ws/macrog/ionomer.htm [22. 08. 2019.]

[24]http://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=982683b85300430286ef993d1a0ca29e [22. 08. 2019.]

[25] https://www.entecpolymers.com.mx/actions/union/api/datasheet?entryIds=8266 [28.05.2020]

[26] Wakabazashi, K., Register, R.: Morphological Origin of the Multistep Relaxation Behavior in Semicrystalline Ethylene/Methacrylic Acid Ionomer, American Chemical Society, 2006.

[27] Loo, Y. L., Wakabazashi, K., Evelyn, H., Register, R., Hsiao, B.: Thin crystal melting produces the low-temperature endotherm in ethylene/methacrylic acid ionomers, Elsevier Ltd., 2005.

[28] Fall, R.: Puncture Reversal of Ethylene Ionomers – Mechanistic Studies, Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, 2001.

[29]Hirasawa, E., Yamamoto, H., Tadano, K., Yano, S.: Macromolecules, 1989.

[30] Kalista, S. J., Ward, T. C.: Thermal characteristics of the self-healing response in poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers, Journal of the Royal Society Interface, 2007.

[31]] Kalista, S. J.: Self-Healing of Thermoplastic Poly(Ethylene-co-Methacrylic Acid) Copolymers Following Projectile Puncture, 2003.

https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2359838/ [09. 09. 2019.]

[32]https://www.fsb.unizg.hr/DMA/achievements.html [14. 11. 2019]