Utjecaj UV zračenja na poli(vinil-alkohol)

Žužić, Martina

Undergraduate thesis / Završni 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:235:285797

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

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

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Martina Žužić

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentori

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

Student: Martina Žužić

Zagreb, 2020.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Velike zahvale upućujem mentorici doc. dr. sc. Tatjani Haramini na pomoći, susretljivosti, trudu i prenesenim znanjima. Također, zahvaljujem se asistentu mag. ing. mech. Danielu Pugaru i tehničkim suradnicima Mireli Petranović i Božidaru Bušetinčanu koji su odvojili vremena i pomogli mi u izvedbi eksperimentalnog dijela projekta završnog rada. Zahvaljujem se svojoj obitelji, dečku, bliskim prijateljima te kolegama koji su mi bili velika podrška tijekom preddiplomskog studija.

Martina Žužić

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

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Martina Žužić** Mat. br.: 0035209705

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj UV zračenja na poli(vininl-alkohol)**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Effect of UV irradiation on poly(vinyl alcohol)**

Opis zadatka:

Polimeri su u pravilu osjetljivi na UV zračenje, pri čemu degradiraju njihova uporabna svojstva. Poli(vinil-alkohol) (PVA) je sintetski polimer. Topiv je u vodi, biokompatibilan, biorazgradiv, hidrofilan, a posjeduje i dobra mehanička i barijerna svojstva. Jedno od ograničenja uporabe u vanjskim uvjetima je njegova osjetljivost na UV zračenje.
Uz pomoć dinamičko-mehaničke analize (DMA), istražiti utjecaj UV zračenja na strukturu i svojstva PVA.

U radu je potrebno:

- opisati biorazgradive i biokompatibilne polimere
- opisati na koji način UV zračenje djeluje na polimere, s posebnim osvrtom na PVA,
- opisati fenomen viskoelastičnosti i ispitivanje DMA analizom,
- opisati eksperiment zračenja UV komori, opravdanost i ograničenja,
- pripremiti ispitna tijela za DMA i ozračiti ih UV svjetlom pod točkastim izvorom UV zračenja u različitim vremenskim intervalima,
- napraviti DMA polimera ozračenih različitim vremenskim intervalima,
- opisati provođenje eksperimenata,
- napraviti analizu dobivenih rezultata.

Zadatak zadan:

28. studenog 2019.

Zadatak zadao:

T. Haramina

Izv. prof. dr. Tatjana Haramina

Datum predaje rada:
1. rok: 21. veljače 2020.
2. rok (izvanredni): 1. srpnja 2020.
3. rok: 17. rujna 2020.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 24.2. – 28.2.2020.
2. rok (izvanredni): 3.7.2020.
3. rok: 21.9. - 25.9.2020.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ:

POPIS SLIKA II
POPIS TABLICA IV
POPIS OZNAKA V
SAŽETAK VI
SUMMARY VII
1. UVOD 1
2. POLIMER POLI(VINIL-ALKOHOL) 2
2.1. Svojstva i primjena PVA polimera 2
2.2. Biorazgradivost i biokompatibilnost polimera 4
2.3. UV zračenje 5
2.3.1. Utjecaj UV zračenja na PVA 6
3. VISKOELASTIČNOST 7
3.1. Mehanički model 8
3.1.1. Maxwellov model 8
3.2. Viskoelastičnost u dinamičkim uvjetima 9
4. DINAMIČKO-MEHANIČKA ANALIZA (DMA) 10
4.1. Ispitivanje dinamičko-mehaničkom analizom 11
5. ISPITIVANJE DINAMIČKO-MEHANIČKIH SVOJSTAVA ZRAČENIH PVA FOLIJA 14
5.1. Priprema ispitnih uzoraka (PVA folija) 14
5.2. UV zračenje folija 16
5.3. Provođenje dinamičko-mehaničke analize 19
6. REZULTATI ISPITIVANJA I ANALIZA 22
7. ZAKLJUČAK 30
LITERATURA 32
PRILOZI 34

POPIS SLIKA

Slika 1. Kemijska stuktura poli(vinil-alkohola) [2] 2

Slika 2. Shema procesa razgradnje PVA prilikom UV zračenja [10] 6

Slika 3. Krivulja koja prikazuje elastična svojstva amorfnog (lijevo) i kristalastog (desno) plastomera [12] 7

Slika 4. Maxwellov model; odziv istezanja za σ = konst. 8

Slika 5. Princip rada DMA; 11

Slika 6. DMA odnosi; 12

Slika 7. Idealni spektar DMA (krivulja ovisnosti modula pohrane E′ o temperaturi); 13

Slika 8. Fotografija smjese poli(vinil-alkohola) u ambalaži 14

Slika 9. Fotografija folije poli(vinil-alkohola) 15

Slika 10. Osam uzoraka izrezanih iz veće PVA folije 15

Slika 11. Uređaj Hamamatsu UV Spot Light LC8 s točkastim izvorom ultraljubičastog spektra model 02-A 16

Slika 12. Izvor ultraljubičastog spektra 17

Slika 13. Unutrašnjost uređaja za UV zračenje; skala udaljenosti od lampe 17

Slika 14. Distribucija spektra zračenja uređaja Hamamatsu UV Spot Light LC8 [15] 18

Slika 15. Distribucija spektra zračenja ovisno o udaljenosti za tip izvora A10014-70-0110 [15] 18

Slika 16. Uređaj za dinamičko-mehaničku analizu Triton Technology spojen na računalo s programskim paketom 19

Slika 17. Prihvat folije (uzorak 1) u čeljustima DMA uređaja 20

Slika 18. Izgled folije (uzorak 1) nakon ispitivanja u DMA uređaju 21

Slika 19. Mehanički spektar neozračene PVA folije 23

Slika 20. Mehanički spektar PVA folije zračene 10 minuta 24

Slika 21. Mehanički spektar PVA folije zračene 30 minuta 25

Slika 22. Mehanički spektar PVA folije zračene 60 minuta 26

Slika 23. Mehanički spektar PVA folija različitog vremena zračenja 27

Slika 24. Mehanički spektri neozračene PVA folije i 60 minuta zračene PVA folije 28

Slika 25. Usporedba mehaničkih spektara svježe izrađenih PVA folija (PVA_1_1) i PVA folija nakon 22 mjeseca skladištenja (PVA_2_1) [Završni rad, Domagoj Fekonja 2020.]..... 29

POPIS TABLICA

Tablica 1. Vrijeme UV zračenja prema oznaci uzorka 16

Tablica 2. Usporedba temperature stakliśta i maksimalne temperature 26

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
A	mm/mm	istezljivost
E	Pa	modul elastičnosti
E_s	Pa	savojni modul elastičnosti
E*	Pa	kompleksni modul elastičnosti
E'	Pa	modul pohrane
E"	Pa	modul gubitka
G*	Pa	kompleksni modul smičnosti
R_m	Pa	rastezna čvrstoća
t	s	vrijeme
Tan δ	-	faktor prigušivanja
T_g	°C	temperatura stakliśta
γ	mm/mm	deformacija
δ	rad	fazni pomak
ε	mm/mm	istezanje
ε_o	mm/mm	istezanje kod maksimalnog naprezanja
ε*	mm/mm	kompleksna istezljivost
ε'	mm/mm	elastična komponenta vektora istezljivosti
ε"	mm/mm	viskozna komponenta vektora istezljivosti
η	Pa·s	koeficijent viskoznosti
η*	Pa·s	kompleksni koeficijent viskoznosti
η'	Pa·s	izgubljena energija viskoznosti
η"	Pa·s	pohranjena energija viskoznosti
λ	nm	valna duljina
μ	-	Poissonov koeficijent
ρ	g/ mm3	specifična gustoća
σ	Pa	naprezanje

SAŽETAK

Utjecaj UV zračenja na poli(vinil-alkohol)

Polimerni materijali su tijekom eksploatacije često izloženi svjetlu. Ultraljubičasto zračenje (UV) je dio vidljivog spektra s najkraćim valnim duljinama i najvećom energijom na koje su polimeri posebno osjetljivi.

U radu je uz pomoć dinamičko-mehaničke analize ispitan utjecaj UV zračenja na strukturu i toplinsko-mehanička svojstva poli(vinil-alkohola). Ispitni uzorci izloženi su 10, 30 i 60 min djelovanju UV zračenja iz točkastog izvora. Prigušivanje mehaničkih vibracija izrazito ovisi o strukturi materijala, te su promjene uslijed djelovanja zračenja vidljive u mehaničkom spektru, gdje je prikazana ovisnost faktora prigušivanja o temperaturi.

Na temelju eksperimentalnih podataka potvrđeno je da su polimerni materijali osjetljivi na UV zračenje te da je ono utjecalo na toplinsko-mehanička svojstva poli(vinil-alkohola). Nakon zračenja došlo je do promjene u mehaničkom spektru i to u vidu porasta intenziteta vrha u području neposredno prije prijelaza iz staklastog u gumasto stanje, vjerojatno kao posljedica razgradnje molekula u amorfnoj fazi na kratke lance. Osim toga, vrh prijelaza iz staklastog u gumasto stanje pomaknuo se u više temperature, što ukazuje na redukciju pokretljivosti lanaca, vjerojatno uslijed umrežavanja molekula.

Ključne riječi: poli(vinil-alkohol), UV zračenje, DMA, tan δ, staklasti prijelaz, toplinsko-mehanička svojstva

SUMMARY

Effect of UV irradiation on poly(vinyl alcohol)

Polymeric materials are often exposed to light during exploitation. Ultraviolet radiation (UV) is the part of the visible spectrum with the shortest wavelengths and the highest energy that polymers are particularly sensitive to.

The influence of UV radiation on the structure and thermal-mechanical properties of poly (vinyl alcohol) was investigated by means of dynamic-mechanical analysis (DMA). The samples were exposed to UV radiation from a spot light source for 10, 30 and 60 min. The damping of mechanical vibrations is highly dependent on the structure of the material, and the effect of the radiation is visible in the mechanical spectrum, where the damping factor vs. temperature is shown.

Based on experimental data, it has been confirmed that the polymer materials are sensitive to UV radiation and that it has affected the thermal-mechanical properties of poly (vinyl alcohol). After radiation, there was a change in the mechanical spectrum: (i) an increase in the peak intensity in the temperature range just before the glass to rubber transition, probably as a result of the disintegration of molecules in the amorphous phase into short chains; (ii) the peak attributed to the glass to rubber transition shifted to higher temperatures, indicating a decrease in the motility of the chains, probably due to the crosslinking of the molecules.

Key words: poly(vinyl alcohol), UV irradiation, DMA, tan δ, glass transition, thermal-mechanical properties

1. UVOD

Polimeri su u pravilu osjetljivi na zračenje iz ultraljubičastog spektra (UV). Tijekom uporabnog vijeka polimeri su izloženi različitim interakcijama s okolinom kao što je UV zračenje, a to za posljedicu ima njihovu razgradnju. Razgradnja polimera je nepoželjan i štetan proces jer uzrokuje degradaciju uporabnih, mehaničkih i reoloških svojstava. Prilikom razgradnje dolazi do kemijskih i fizikalnih promjena u strukturi polimera.

Zbog izloženosti dinamičkim i toplinskim opterećenjima potrebno je ispitivanje polimera u tim uvjetima radi sprječavanja nepravilnosti u radu i mogućih nesreća. Dinamičko-mehanička analiza omogućava praćenje ponašanja polimera prilikom djelovanja dinamičkog opterećenja malih amplituda kroz širok temperaturni raspon.

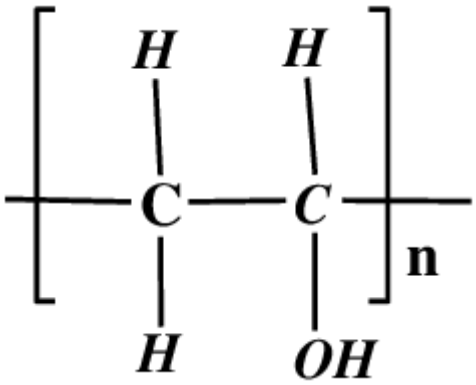
Ispitni uzorak opterećuje se dinamičkom silom u širokom temperaturnom intervalu, a prati se promjena mehaničkih i reoloških svojstava čime se dobivaju podaci o kompleksnom modulu i faktoru prigušivanja. Kompleksni modul sastavljen je od modula pohrane i modula gubitka. Modul pohrane je energija spremljena u materijalu i realni dio kompleksnog modula, a modul gubitka je izgubljena energija koja se iskazuje kao imaginarni dio kompleksnog modula. Ako su pri dinamičkom opterećenju naprezanje i istezanje u fazi, radi se o savršeno elastičnom materijalu. Zbog polimernog viskoelastičnog odziva, postoji fazni pomak δ. Dovođenjem u omjer imaginarne i realne komponente dobiven je faktor prigušivanja, odnosno tan δ. Sposobnost materijala da priguši mehaničke vibracije ovisi o njegovoj strukturi i svaka promjena u strukturi vidljiva je u mehaničkom spektru, pri čemu se prati faktor prigušivanja tan δ u ovisnosti o temperaturi ili o frekvenciji. Promjena viskoelastičnog odziva pri nekoj temperaturi ili frekvenciji ukazuje na promjenu u strukturi materijala, te se upravo tako prate strukturne promjene.

U ovom radu ispitivan je polimer poli(vinil-alkohol) koji je topiv u vodi, biokompatibilan, biorazgradiv, hidrofilan i posjeduje dobra mehanička i barijerna svojstva. Cilj rada je praćenje promjena u strukturi i u toplinsko-mehaničkim svojstvima materijala uslijed djelovanja UV zračenja.

2. POLIMER POLI(VINIL-ALKOHOL)

2.1. Svojstva i primjena PVA polimera

Poli(vinil-alkohol) je sintetski polimer koji je topljiv u vodi i loše topljiv u organskim otapalima, a karakterizira ga dobra biorazgradivost i biokompatibilnost, povoljna barijerna svojstva te otpornost na abraziju [1]. Baziran je na naftnim derivatima sa zanimljivim svojstvima poput visoke prozirnosti, sjaja, kemijske otpornosti i žilavosti. Zbog biokompatibilnosti odgovara primjenama u brojnim biomedicinskim poljima.



Slika 1. Kemijska stuktura poli(vinil-alkohola) [2]

Poli(vinil-alkohol) se općenito sastoji od 1,3-diol jedinice (slika 1). Dobiveni sadržaj 1,2-diola u poli(vinil-alkoholima) nakon hidrolize manji je od 1-2%, a njihov sadržaj može se smanjiti sniženjem temperature polimerizacije vinil-acetata, koji je „roditelj polimer“ poli(vinil-alkoholu). Sadržaj 1,2-diol jedinica utječe na neka svojstva poli(vinil-alkohola). Naprimjer, utječe na stupanj topljivosti PVA filmova u vodi. Poli(vinil-alkohol) je blago razgranate strukture kao rezultat prijenosa lančanih reakcija nastalih tijekom polimerizacije poli(vinil-acetata) [3].

Poli(vinil-alkohol) je kristalni polimer, a stupanj kristalnosti najviše ovisi o strukturi, ali i o povijesti dobivanja samog polimera. Stupanj kristalnosti snižava se uz prisustvo acetilnih ili drugih uključenih skupina, a povećava se toplinskom obradom. Budući da ne postoji monomer poli(vinil-alkohola), proizvodnja ovog polimera moguća je samo primjenom indirektnih postupaka. Najvažniji i najčešće korišteni proizvodni postupak poli(vinil-alkohola) je polimerizacija vinil-estera s naknadnom saponifikacijom (tranesterifikacija) [4].

Najpoželjniji početni materijal je vinil-acetat i vinil-esteri drugih karboksilnih kiselina. Prednost je što se hidroliza poli(vinil-acetata) lako kontrolira i nije praćena nuspojavama [4].

Svojstva poli(vinil-alkohola) ovise isključivo o molekularnoj masi sadržaju ostalih acetilnih skupina pa se proizvodni postupak optimira upravo prema tim dvjema karakteristikama. Poli(vinil-acetat) polimerizira se u metanolu, a pretvorba u poli(vinil-alkohol) može se provestu u otopini ili emulziji s alkalnim katalizatorima ili s katalizatorima kiselina. Hidrolitički uvjeti utječu na svojstva formiranog poli(vinil-alkohola) zato što promjenom količine katalizatora, reakcijske temperature ili vremena izravno se utječe na sadržaj acetilnih skupina koje uvjetuju svojstva poli(vinil-alkohola). Na kraju postupka polimerizacije odvija se još jedan proces, saponifikacija (transesterifikacija) kojom se dobivaju PVA hidrogelovi [4].

PVA hidrogelovi imaju odlične predispozicije za primjenu u inženjerstvu tkiva, odnosno alternativa su tekućih umjetnih implantanata. Prisutnost vodikovih veza u hidrogelovima uzrok je visoke mehaničke čvrstoće [1].

Poli(vinil-alkohol) je biorazgradiv uz prisustvo mikroorganizama, koji najčešće potječu iz otpadnih voda postrojenja tijekom komunalnog pročišćavanja.

Poli(vinil-alkohol) je bijele do žućkaste boje te se kupuje u prahu ili granulama. Fizikalna svojstva poli(vinil-alkohola) ovisit će o svojstvima „roditelj polimera“, odnosno o svojstvima poli(vinil-acetata) te uvjetima njegove polimerizacije i stupnju hidrolize. Temperatura taljenja (T_m) i temperatura stakliśta (T_g) uz sve od navedenog ovise i o sadržaju vode. Temperatura taljenja iznosi 228 °C, a temperatura stakliśta 85 °C [1].

Voda je najvažnije otapalo za poli(vinil-alkohol), a topljivost u vodi raste što je stupanj polimerzacije i hidrolize niži. Naprimjer, poli(vinil-alkohol) sa stupnjem hidrolize manjim od 88 % bolje disocira u vodi pri nižim nego pri višim temperaturama [3].

2.2. Biorazgradivost i biokompatibilnost polimera

Niska cijena i jednostavnost proizvodnje razlog su široke primjene polimera na svjetskoj razini. Zbog sve veće brige za okoliš, biorazgradivi polimeri postali su sve češći predmet istraživanja budući da polimeri čine značajni udio komunalnog otpada.

Biorazgradivost je kemijski proces razgradnje pri čemu nastaju prirodni spojevi, a tvarima se značajno mijenja kemijska struktura. Proces biorazgradnje može se odvijati uz prisustvo mikroorganizama, anaerobno (bez kisika) ili aerobno (uz kisik) ovisno o vrsti polimernog materijala [5]. Važna je činjenica da se biorazgradivi materijali smatraju ekološki prihvatljivim što je danas izuzetno važno. S vremenom je došlo do razvoja raznih biorazgradivih polimera, a jedna od podjela prema načinu dobivanja biorazgradivih polimera je: prirodni biorazgradivi polimeri, biorazgradivi polimeri dobiveni iz obnovljivih izvora energije, biorazgradivi polimeri bazirani na naftnim derivatima i biorazgradivi polimeri bazirani na biljnim uljima [6].

PVA je sintetski polimer baziran na naftnim derivatima i jedini je poznati sintetički polimer ugljikovog lanca koji se biorazgrađuje na velike molekularne mase. Njegova biorazgradivost ovisi o hidroksilnim bočnim skupinama koje daju topljivost u vodi i osjetljivost na biološku oksidaciju. PVA degradira u biološkoj okolini uz prisustvo mikroorganizama stoga je biorazgradiv u okolinama poput jezera, mora, rijeka, ali i u tijelu ljudi i životinja [7].

Pojam biokompatibilnosti podrazumijeva sposobnost materijala da se u ljudskom organizmu ponaša biološki inertno [8]. PVA posjeduje svojstvo biokompatibilnosti te se primjenjuje u izradi obloga za rane, umjetnih organa, kontaktnih leća, ali i raznih funkcionalnih obloga (PVA hidrogelovi). Kada se prati brzina cijeljenja rane, PVA oblozi pokazuju prednosti poput brzog nastajanja gela, sprečavanje bubrenja i dehidracije gela zbog kompaktnije mreže polimera i osiguravaju kontrolirano oslobađanje lijeka zbog dobrih barijernih svojstava [1].

2.3. UV zračenje

Tijekom uporabnog vijeka polimeri su u interakciji s okolinom te postupno dolazi do razgradnje. Razgradnja polimera odvija se tijekom procesa proizvodnje, prerade, uporabe i odlaganja. Tijekom realnog stanja uporabe dolazi do kombinacije nekoliko tipova razgradnje kojima su polimeri izloženi. Neke od posljedica razgradnje su: povećana krhkost, otvrdnjavanje, promjena boje, te ukratko rečeno pogoršanje mehaničkih, električnih, reoloških i mnogih drugih svojstava [9].

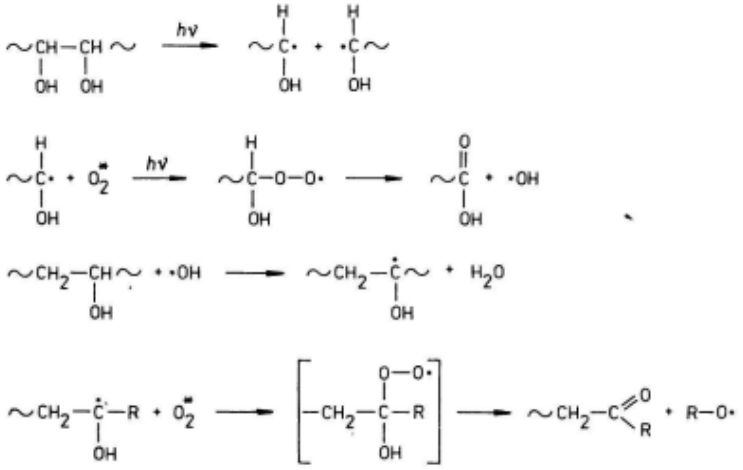
U nekim slučajevima razgradnja može biti i namjerna te se naziva izazvana razgradnja. Za ubrzanu razgradnju polimernih tvorevina nakon njihovog uporabnog vijeka primjenjuje se izazvana biorazgradnja. Međutim, procesi razgradnje polimera uglavnom su nepoželjni. Dodatkom raznih stabilizatora moguće je usporiti razgradnju i produljiti vijek trajanja materijala. Stabilizatori mogu biti toplinski, antioksidansi, antiozonanti ili UV stabilizatori, a njihov izbor ovisi o vrsti polimera i vanjskim uvjetima [11].

Razgradnja se ostvaruje kemijskim procesima, a događa se kroz tri osnovna mehanizma: cijepanje osnovnog lanca, cijepanje bočnih skupina (lanaca) vezanih na osnovni polimerni lanac, ionski katalizirane reakcije bočnih skupina (lanaca) (slika 2). Konačan produkt razgradnje je monomer ili produkti razgradnje monomera. Reakcija cijepanja sastoji se od: inicijacije (javlja se nastajanjem slobodnih radikala), depropagacije (stalno odvajanje dijelova lanca) i terminacije. Cijepanje bočnih skupina osnovnog polimernog lanca je pretvorba linearnih makromolekula u cikličke ili umrežene strukture. O kemijskim i fizikalnim svojstvima polimera ovisit će brzina i način procesa razgradnje. Budući da su amorfna područja, zbog neuređenosti strukture dostupnija kisiku i ostalim agresivnim plinovima, brzina njihove razgradnje veća je od one kod kristalnih područja [11].

2.3.1. Utjecaj UV zračenja na PVA

Istraživanja su pokazala da UV zračenje u različitim vremenskim intervalima utječe na mehanička i strukturna svojstva PVA polimera. Vrijedi da modul elastičnosti, vlačna čvrstoća i krutost rastu s povećanjem vremena UV zračenja. Također, utvrđeno je da apsorpcija svjetlosti u čvrstom PVA filmu raste s opadanjem molekularne mase jer dolazi do cijepanja veza bočnih skupina i osnovnog lanca [10].

Cilj je povezati kako vrijeme izloženosti UV zračenju djeluje na kinetiku unutar polimernog lanca i transformacije koje se pritom odvijaju, na svojstva koja će taj polimer imati u uvjetima opterećenja.



Slika 2. Shema procesa razgradnje PVA prilikom UV zračenja [10]

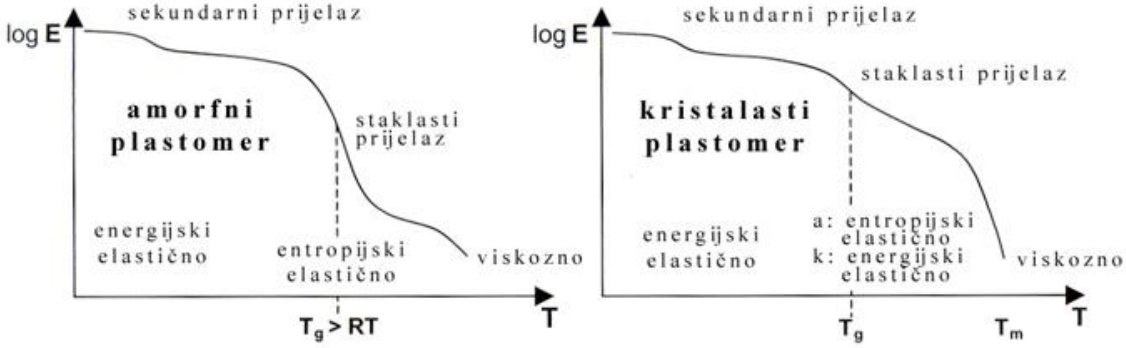
3. VISKOELASTIČNOST

Viskoelastičnost dolazi od riječi viskoznost i elastičnost, a objašnjava se kao pojava da se materijal pri djelovanju vanjske sile ne ponaša čisto elastično (kao kruto tijelo), ali niti čisto viskozno (kao kapljevina) već kao kombinacija tih dviju pojava. Elastični materijali prema djelovanju vanjske sile imaju elastičan odziv i vraćaju se u početno stanje prestankom djelovanja sile i prije prelaska u plastično područje. Kapljevine se zbog svojstva viskoznosti opiru deformaciji tečenjem i ne vraćaju se u početni položaj nakon rasterećenja [11].

Viskoelastična tijela posjeduju obje komponente odziva na djelovanje vanjske sile. Većina materijala su viskoelastična, a opisuju se prema tome koji je efekt dominantniji (viskoznost ili elastičnost), pa razlikujemo visokoelastičnu kapljevinu (polimerna taljevina) te viskoelastičnu krutinu (polimerna tvorevina).

Svojstva polimernih materijala sklona su varijacijama već pri malim promjenama temperature. Kod viskoelastičnih materijala u obzir se mora uzeti vremenska varijabla. Prilikom opeterećenja na kratkoj vremenskoj skali dominira efekt elastičnog odziva, dok na dugoj vremenskoj skali viskoelastična tijela se ponašaju kao viskozna kapljevina.

Viskoelastičnost jako ovisi o temperaturi i brzini deformacije (frekvenciji), a utječu i strukturne varijable poput stupnja kristaličnosti i umreženosti te molekulske mase [11].



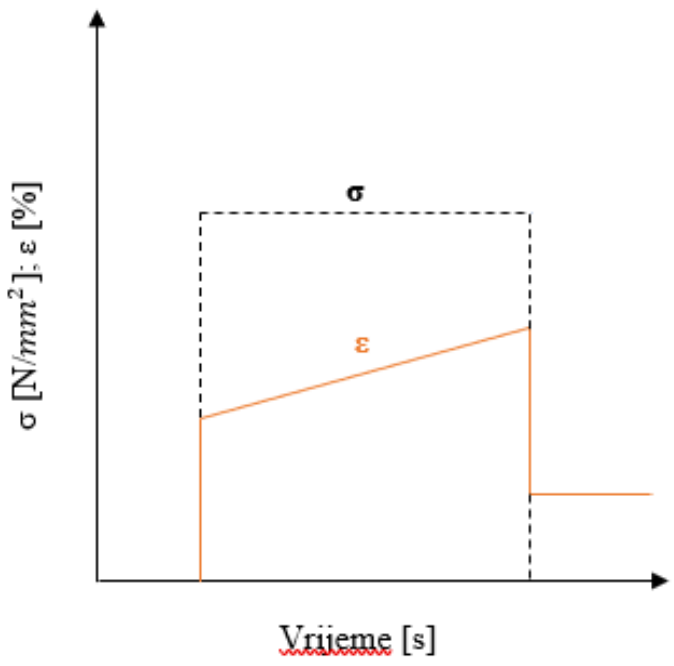
Slika 3. Krivulja koja prikazuje elastična svojstva amorfnog (lijevo) i kristalastog (desno) plastomera [12]

3.1. Mehanički model

Ponašanje viskoelastičnih materijala opisuje se mehaničkim modelima. Mehanički modeli omogućuju matematičku i fizikalnu predodžbu viskoelastičnosti i razumijevanje puzanja, istezanja i relaksacije. Također, mehanički modeli razvijeni su u svrhu ispitivanja svojstva viskoelastičnih materijala. Neki od mehaničkih modela su: Hookeov, Newtonov, Voigt-Kelvinov i Maxwellov model [12].

3.1.1. Maxwellov model

Maxwellov model se sastoji od opruge i prigušnice spojene u seriju te se smatra najjednostavnijim modelom za opisivanje pojave viskoelastičnosti. Model opisuje viskoelastičnost na način da Hookeov element (opruga) opisuje elastični odziv, a Newtonov element (prigušnica) opisuje viskozni odziv [12].



Slika 4. Maxwellov model; odziv istezanja za σ = konst.

Ovaj model tijekom rastezanja reagira tako da opruga na sebe preuzima gotovo kompletno istezanje (t=0), nakon čega se prigušnica postupno rasteže i smanjuje se naprezanje u opruzi (t>0) sve dok ne dođe do relaksacije (t→∞) (slika 3). U trenutku relaksacije prigušnica će se istegnuti do kraja, a opruga vratiti u početno stanje [12].

Viskoelastičnost polimera je posljedica premještanja i istezanja molekula, a svakom pokretanju molekula odgovara određeno vrijeme relaksacije. Modeliranje mehaničkih modela je kompleksno te je potrebno kombinirati više prigušnica i opruga u sustav koji će najbolje opisivati odziv.

3.2. Viskoelastičnost u dinamičkim uvjetima

Radi primjene polimera potrebno je poznavati viskoelastični odziv pri višim frekvencijama dinamičkog opterećenja. Pod dinamičkim ispitivanjem podrazumijeva se ispitivanje gubitka energije pri dinamičkom opterećenju, odnosno prigušivanje [11].

4. DINAMIČKO-MEHANIČKA ANALIZA (DMA)

Dinamičko-mehanička analiza (eng. dynamic mechanical analysis) je postupak karakterizacije i proučavanja materijala, a u pravilu se koristi za ispitivanje viskoelastičnosti kod polimera. Pojednostavljeno, ova metoda uključuje djelovanje promjenjive sile na uzorak i analiziranje odgovora materijala toj sili. Nakon ispitivanja dobivaju se mehanička svojstva poput kompleksnog modula elastičnosti E^* i faktora prigušivanja tan δ. Uz to daje i podatke o temperaturi stakliśta (T_g) i taljenja (T_m). Potrebno je poznavati viskoelastične parametre, a to su: modul pohrane (E'), modul gubitka (E'') i faktor prigušivanja (tan δ) [13].

Modul pohrane (E') se odnosi na elastičnost materijala i proporcionalan je energiji koja je sačuvana tijekom perioda u kojem je materijal bio pod opterećenjem.

Modul gubitka (E'') se odnosi na plastičnost materijala što je mjera za deformaciju materijala bez loma. Ovaj modul je proporcionalan radu koji je izgubljen (disipiran) tijekom perioda pod opterećenjem.

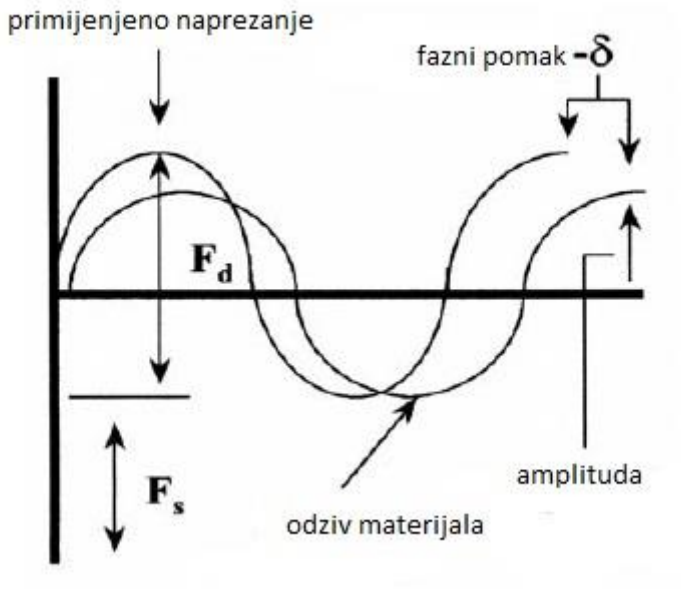
Faktor prigušivanja (tan δ) karakterizira mehaničko prigušenje ili unutarnje trenje viskoelastičnog sustava.

Metodom se najčešće ispituje ovisnost svojstava o temperaturi pri konstantnoj frekvenciji pa se proučava veza između svojstava i strukture pri različitim temperaturama. Ispitivanje se može provoditi i da je temperatura konstantna, a frekvencija promjenjiva. Postoje različite vrste DMA metode ovisno o vrsti naprezanja, a najčešća su rastezna i smična naprezanja [14].

Promjenom temperature dolazi do promjene modula elastičnosti polimera, a ta pojava opisuje se promjenom slobodnog volumena ili relaksacija (prijelaza). Promjena slobodnog volumena opisuje se kao promjena zbog dovođenja i odvođenja topline što uzrokuje gubitak krutosti i povećano tečenje. Svaka polimerna molekula ima određenu pokretljivost koja ovisi o strukturi molekule, ali i o drugim molekulama u blizini koje formiraju prazni prostor. Taj prazan prostor je slobodni volumen čijim rastom dolazi do povećane pokretljivosti i smanjenja modula elastičnosti. Relaksacija je pojam koji opisuje smanjenje naprezanja pri istoj vrijednosti dinamičkog istezanja u ovisnosti o temperaturi ili vremenu za polimerne materijale [14].

4.1. Ispitivanje dinamičko-mehaničkom analizom

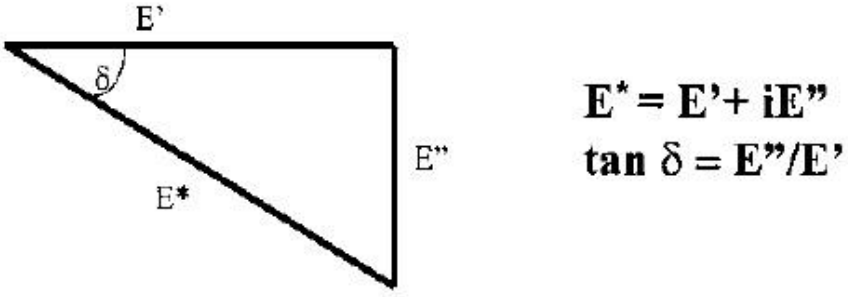
DMA metoda se ubraja u skupinu metoda mehaničke spektroskopije. Svim metodama mehaničke spektroskopije zajedničko je da je uzbuda mehanička, a prati se pomak u fazi između istezanja i naprezanja. DMA primjenjuje promjenjivu silu uzrokovajući sinusoidno naprezanje uzorka koji za posljedicu ima sinusoidno istezanje uzorka. Kada je riječ o elastičnom ponašanju materijala, naprezanje i istezanje moraju biti u fazi (bez zaostajanja). Kada se analizom dobije pomak u fazi između naprezanja i istezanja jasno je da je riječ o viskoelastičnom ponašanju [13].



Slika 5. Princip rada DMA;
primjenjuje se oscilatorna sila koja uzrokuje sinusoidno naprezanje i sinusoidni odziv materijala. Mjeri se amplituda na vrhuncu sinusoidnog vala kao i kašnjenje između naprezanja i deformacije materijala.

Jedna od prednosti dinamičko-mehaničke analize je da možemo dobiti modul svaki put kad se pokaže sinusoidni val prijelaskom preko temperaturnog ili frekvencijskog intervala.

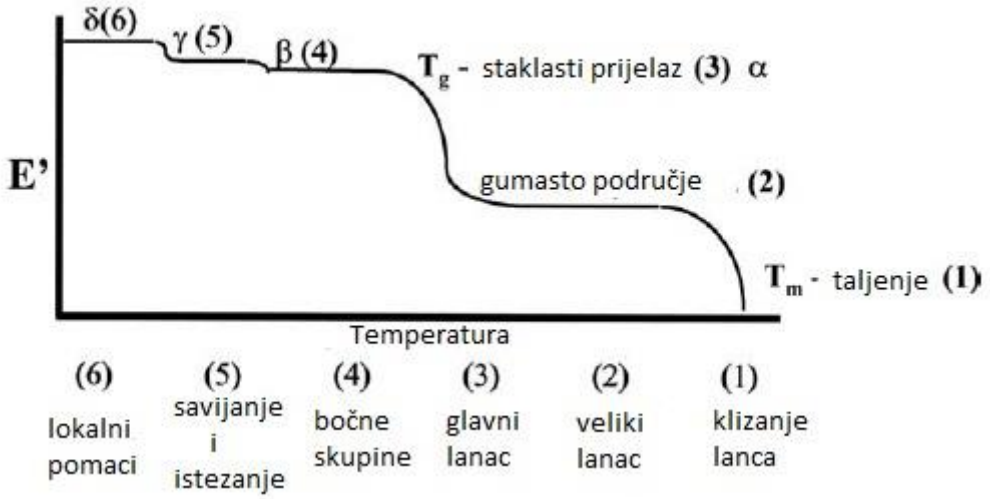
Modul izmjeren ovom analizom nije jednak Youngovom modulu elastičnosti već je to kompleksni modul E^* koji se sastoji od modula pohrane E' (realna komponenta) i modula gubitka E'' (imaginarna komponenta). Modul pohrane i modul gubitka računaju se preko odgovora materijala na sinusoidu. Različiti moduli omogućavaju bolju karakterizaciju materijala jer ukazuju koliko energije materijal može pohraniti i izgubiti, a preko omjera ta dva modula dobivamo faktor prigušivanja (tan δ) (slika 6) [14].



Slika 6. DMA odnosi;

grafički prikaz između odnosa faznog kuta kompleksnog modula elastičnosti (E*), realne komponente modula elastičnosti (E') i imaginarne komponente modula elastičnosti (E'')

Promjene modula elastičnosti s temperaturom opisuju se relaksacijama (prijelazima) polimera raspoređenima unatrag od temperature taljenja (T_m). Temperatura stakliśta (T_g) ili primarni prijelaz (T_α) dodjeljuje se postepenom kretanju lanca, a sekundarni prijelaz (T_β) dodijeljen je promjenama u kretanju molekula, a često se odnosi i na promjene kretanja bočnih skupina lanca pa ukazuje na čvrstoću polimera [13].



Slika 7. Idealni spektar DMA (krivulja ovisnosti modula pohrane E′ o temperaturi); Podjela idealizirane krivulje na 6 skupina različitih pokretljivosti makromolekula

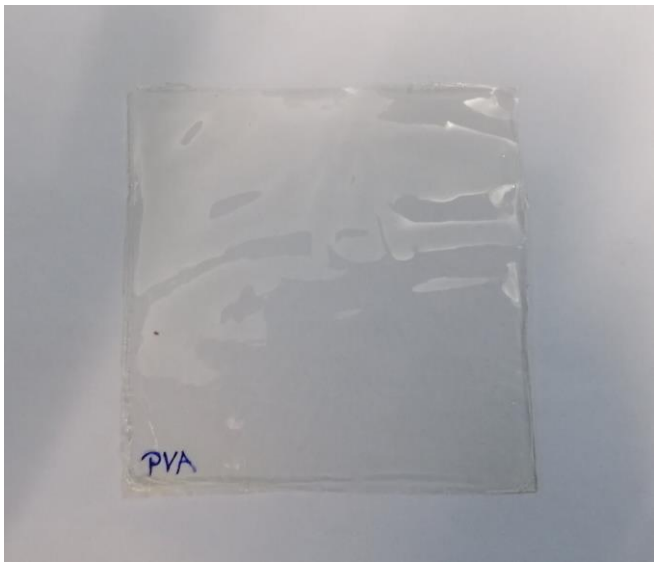
5. ISPITIVANJE DINAMIČKO-MEHANIČKIH SVOJSTAVA ZRAČENIH PVA FOLIJA

5.1. Priprema ispitnih uzoraka (PVA folija)

Folije su izrađene od poli(vinil-alkohol)-a proizvođača Aldrich (slika 8) molekulske mase 89 000 do 98 000, hidroliziranog preko 99%. Bijeli je i praškaste strukture.

Slika 8. Fotografija smjese poli(vinil-alkohola) u ambalaži

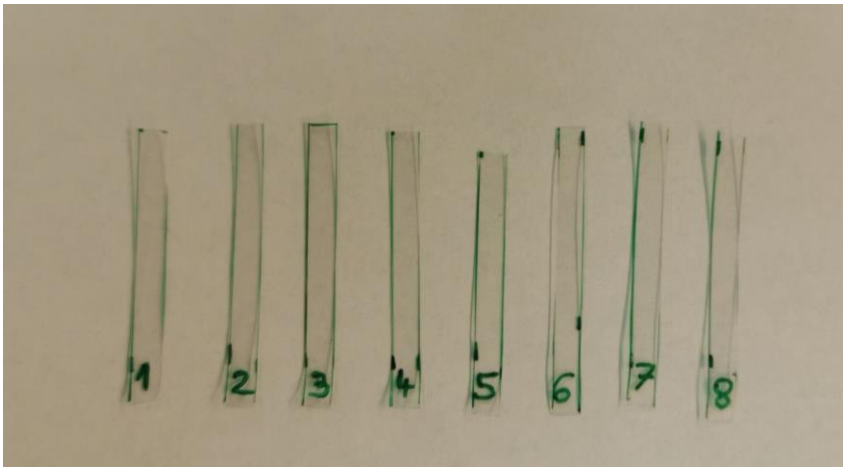
PVA folija dobivena je otapanjem 5 % mase praha u destiliranoj vodi, pošto je voda dobro otapalo za PVA. Smjesa je grijana na 80 °C i miješana na mješalici 2 sata. Takva otopina nanesena je u tankom sloj na staklenu ploču u čeličnom okviru te je sušena 72 h dok voda nije ishlapila. Zatim su folije pažljivo odvojene od stakla i stavljene u peć na 60 °C 24 sata kako bi ishlapio ostatak vode. Postignute su debljine folija od 100 do 150 μm, a debljina je kontrolirana masom otopine izlivene u kalup određene površine. Budući da je ova analiza nastavak prethodnih istraživanja, gotove folije držane su 22 mjeseca u laboratoriju pri sobnoj temperaturi, zapakirane u mraku i na suhom.



Slika 9. Fotografija folije poli(vinil-alkohola)

Iz veće folije je rezanjem dobiveno ukupno osam uzoraka (slika 10). Dimenzije uzoraka su:

- duljina (*l*): 30 mm
- širina (*b*): 3-3,5 mm
- debljina (*s*): 0,1 mm



Slika 10. Osam uzoraka izrezanih iz veće PVA folije

5.2. UV zračenje folija

Odlučeno je dva uzorka podvrgnuti utjecaju UV zračenja 10 minuta, dva uzorka po 30 minuta, dva uzorka po 60 minuta, a radi moguće usporedbe dva uzorka prije dinamičko-mehaničke analiza nisu bila zračena. Svaka folija na sebi posjeduje brojčanu oznaku te vrijeme koliko dugo je bila podvrgnuta UV zračenju.

Tablica 1. Vrijeme UV zračenja prema oznaci uzorka

brojčana oznaka	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
trajanje UV zračenja [min]	/	/	10	10	30	30	60	60

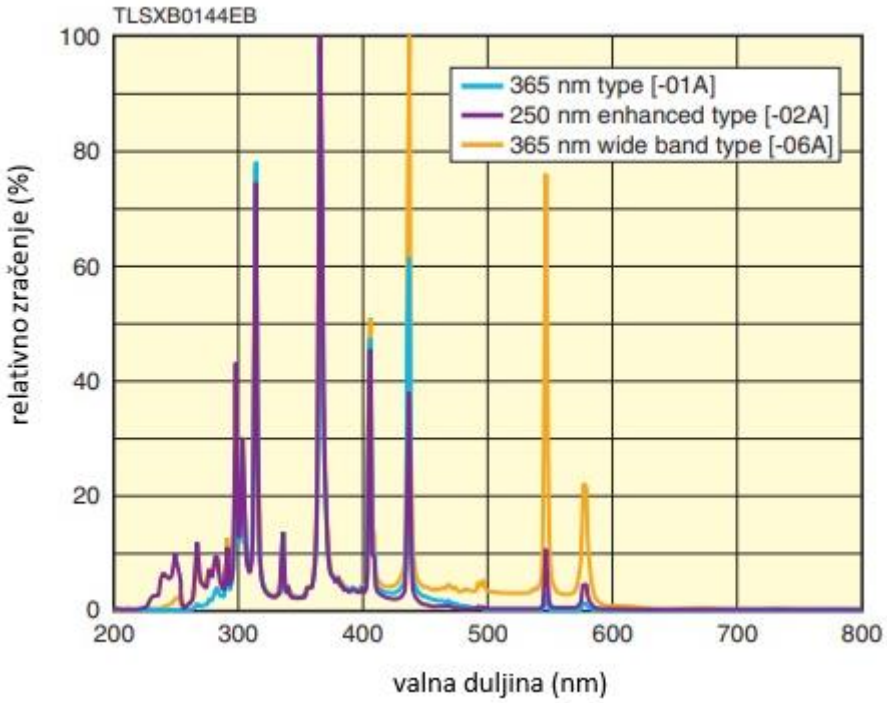
Uređaj za UV zračenje je Hamamatsu UV Spot Light LC8 s točkastim izvorom ultraljubičastog spektra model 02-A (slika 11).

Slika 11. Uređaj Hamamatsu UV Spot Light LC8 s točkastim izvorom ultraljubičastog spektra model 02-A

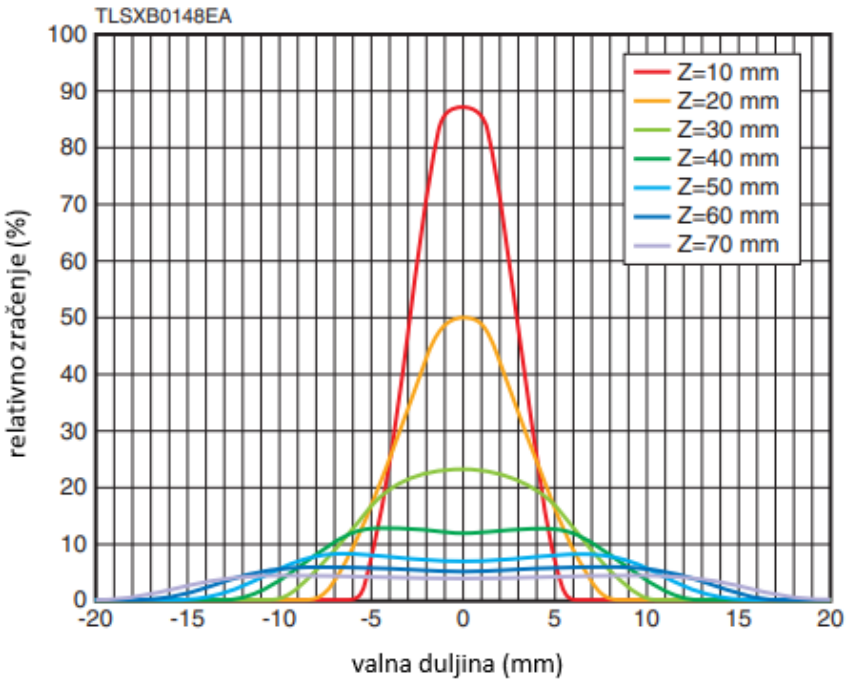
Slika 12. Izvor ultraljubičastog spektra

Svaki od ozračenih uzoraka bio je na udaljenosti od 8 cm od UV lampe (slika 13).

Slika 13. Unutrašnjost uređaja za UV zračenje; skala udaljenosti od lampe



Slika 14. Distribucija spektra zračenja uređaja Hamamatsu UV Spot Light LC8 [15]

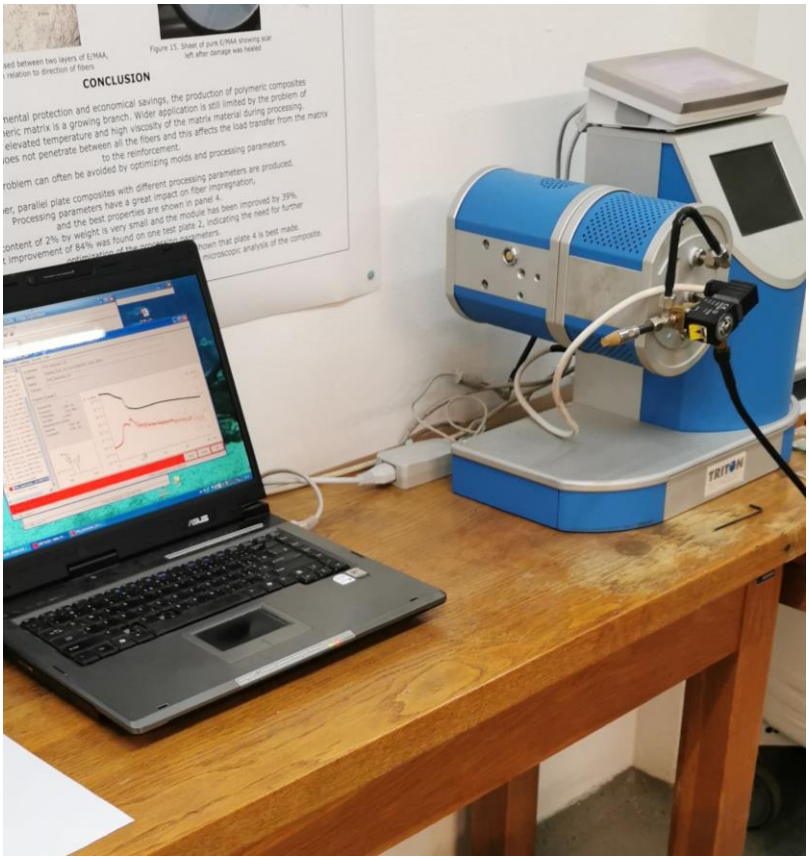


Slika 15. Distribucija spektra zračenja ovisno o udaljenosti za tip izvora A10014-70-0110 [15]

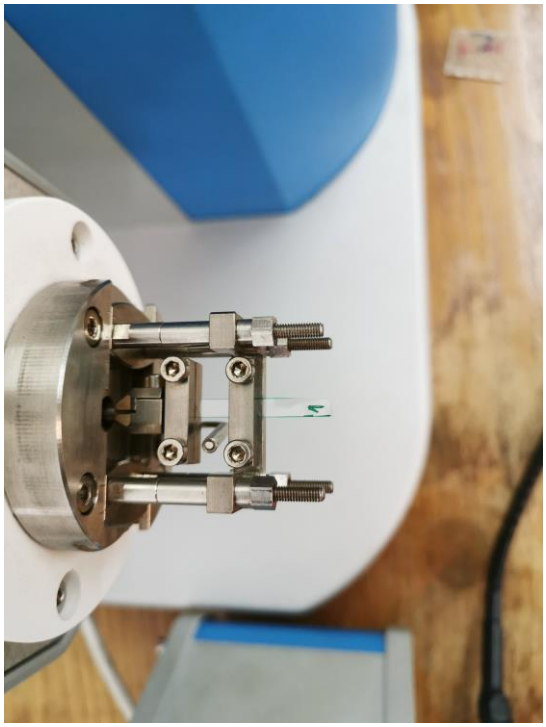
5.3. Provođenje dinamičko-mehaničke analize

Nakon UV zračenja, ispitana su svojstva materijala uz pomoć dinamičko-mehaničke analize. Prilikom ispitivanja prvih epruveta uočene su nepravilnosti na dijagramima, odnosno iz dobivenih krivulja moglo se vidjeti kako temperatura stakliśta ne odgovara karakterističnoj za PVA te su na kraju krivulje uočena velika i nezanemariva rasipanja točaka. Uzevši u obzir činjenicu da je PVA hidrofilni polimer, odlučeno je da će između UV zračenja i DMA ispitivanja svaki uzorak biti dodatno sušen u peći u trajanju od 50 minuta.

Uvođenjem tog međukoraka, krivulje nisu pokazivale već navedene nepravilnosti te je započelo ispitivanje osam uzoraka. Uređaj za dinamičko-mehaničku analizu je od proizvođača Triton Technology. Uređaj je spojen na računalo s programskim paketom koji prati tok cijelog ispitivanja u samom trenutku provođenja istog (slika 16).



Slika 16. Uređaj za dinamičko-mehaničku analizu Triton Technology spojen na računalo s programskim paketom



Slika 17. Prihvat folije (uzorak 1) u čeljustima DMA uređaja

Dinamička ispitivanja određena su sljedećim parametrima:

- Frekvencija: 1 Hz
- sila: 0,1 N
- pomak: 5 μm
- temperaturni raspon ispitivanja: 25-200 °C
- brzina zagrijavanja: 2 K/min

Princip rada DMA uređaja zasniva se na praćenju odziva materijala pri cikličkom opterećenju uz kontinuirano zagrijavanje. Sinusoidno cikličko naprezanje uzrokuje sinusoidnu promjenu deformacije pri konstantnoj frekvenciji.

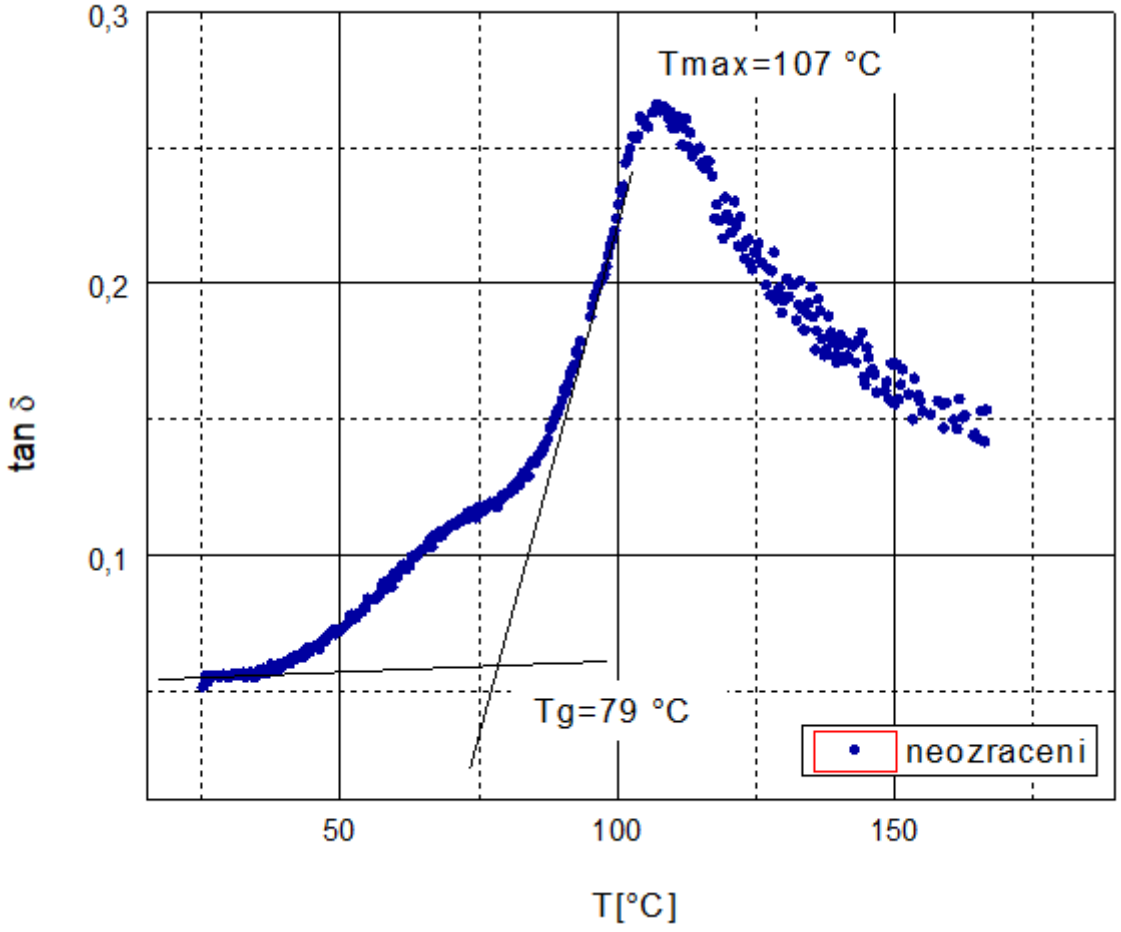
Slika 18. Izgled folije (uzorak 1) nakon ispitivanja u DMA uređaju

U uređaju je podešeno odgovarajuće rastezno prednaprezanje uzorka i cikličko naprezanje koje je sinusoidnog karaktera. Dimenzije uzoraka (folije) uneseni su u prateći računalni program prije početka ispitivanja.

6. REZULTATI ISPITIVANJA I ANALIZA

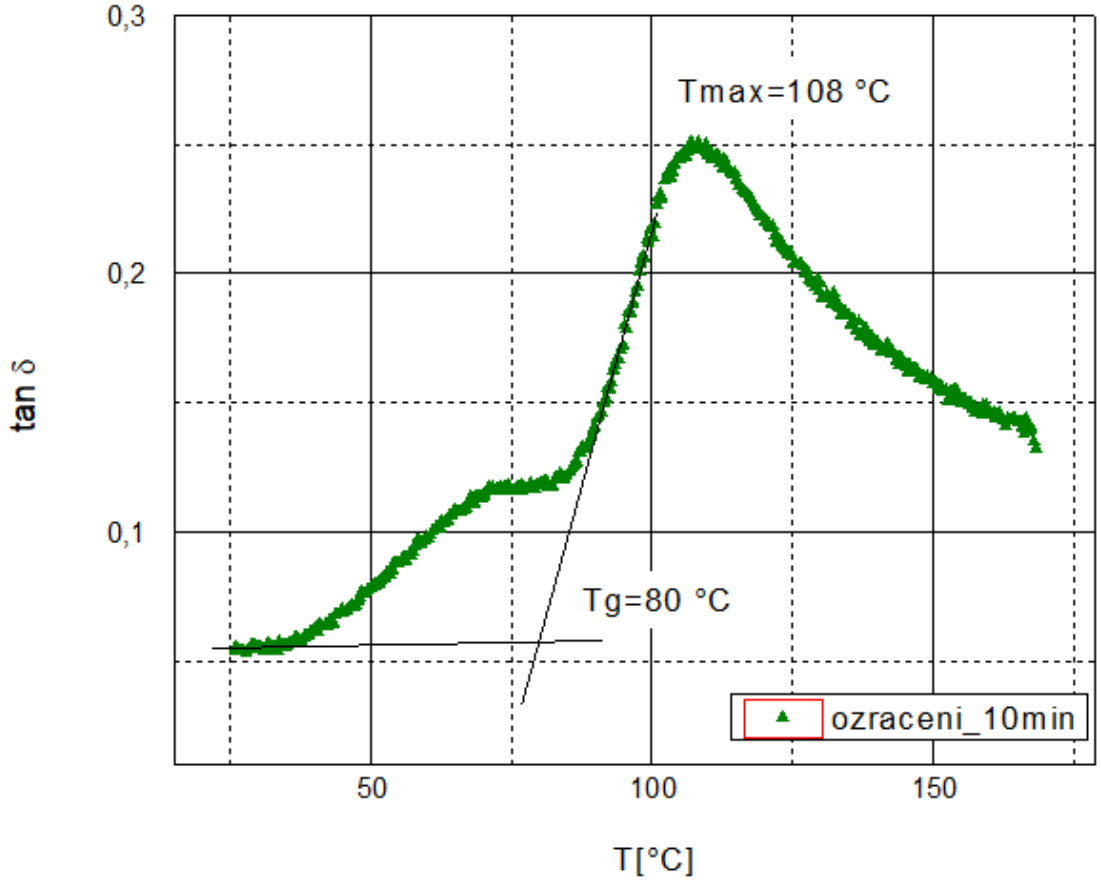
Tijekom ispitivanja, programski paket pohranjuje sve izmjerene vrijednosti (temperatura, sila, frekvencija, fazni pomak, modul pohrane, modul gubitka, itd.) kao ASCII podatke. Kako je svaka promjena u strukturi vidljiva u prikazu ovisnosti faktora prigušivanja tan δ o temperaturi, utjecaj UV zračenja na ovaj polimer praćen je kroz ovo svojstvo. Prikaz u dijagramu tan $\delta - (T)$ obično se naziva mehaničkim spektrom. Premda je DMA metoda iznimno osjetljiva na sve promjene u materijalu, točno definiranje do kojih kemijskih promjena je došlo nije moguće, te bi za detaljniju analizu bilo potrebno raditi dalja istraživanja.

Kako se staklasti prijelaz ne odvija pri jednoj temperaturi, već se radi o temperaturnom intervalu, dogovorno je koja temperatura će se označiti kao temperatura stakliśta T_g. Tehnički gledano, smisleno je temperaturu pri kojoj počinju značajno padati mehanička svojstva nazvati temperaturom stakliśta, što bi odgovaralo temperaturi sjecišta dviju tangenti. Ipak nekad je smisleno i maksimum označiti kao T_g. Neovisno o tome koja temperatura se označi, kod analize mehaničkog spektra nužno je gledati cijeli relaksacijski vrh, a ne samo naznačene temperature.



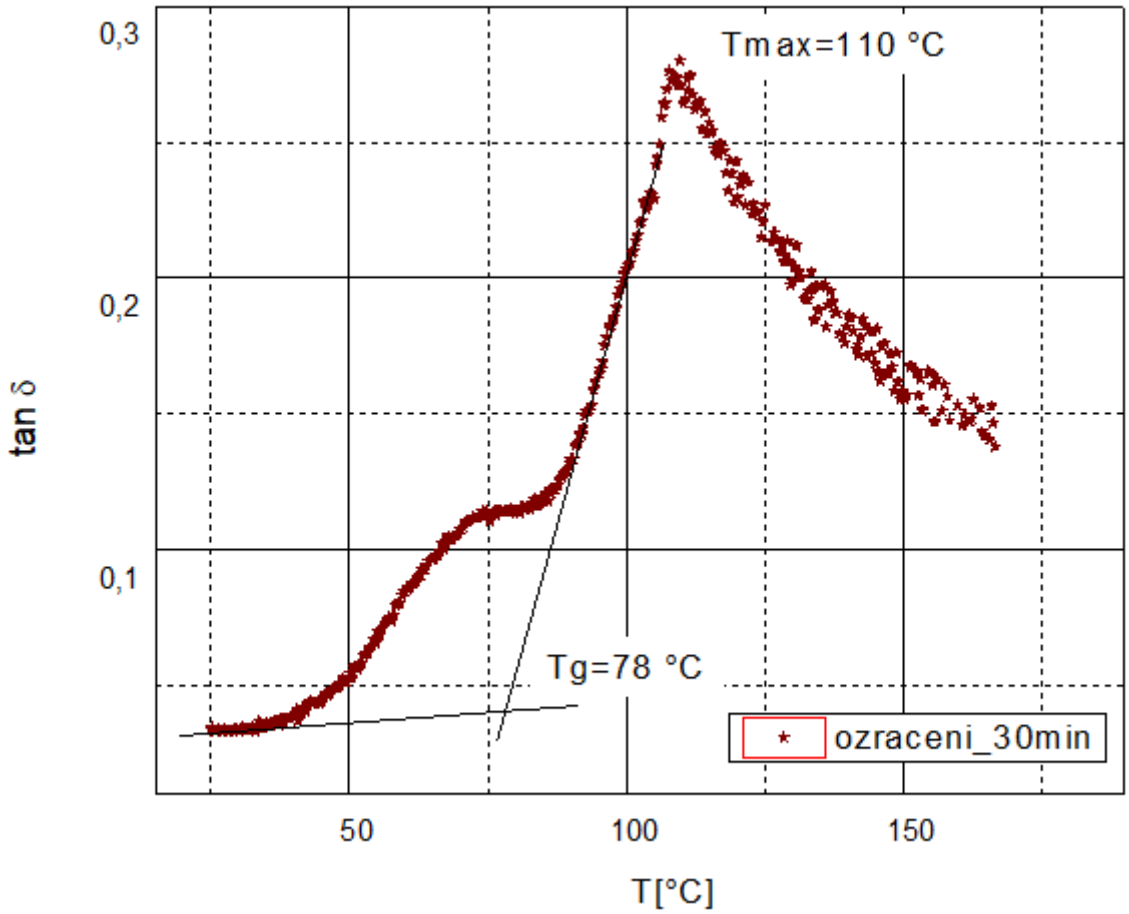
Slika 19. Mehanički spektar neozračene PVA folije

Slika 19. pokazuje mehanički spektar poli(vinil-alkohola) neozračene folije. Ispitivanje je započelo pri sobnoj temperaturi, a povećanjem temperature dolazi do pojava relaksacijskih vrhova. Počevši od nižih temperatura prvo se uočava relaksacijski vrh koji započinje pri temperaturi 38 °C i prolazi kroz maksimum pri temperaturi od 75 °C. To je β relaksacija poli(vinil-alkohola) jer je to prva od mogućih relaksacija. Povećanjem temperature nakon određenog vremena pojavljuje se drugi relaksacijski vrh koji označava prijelaz iz staklastog u gumasto stanje poli(vinil-alkohola). Ovaj vrh započinje pri temperaturi 79 °C, dobiveno iz tangenti na krivulju kako je prikazano na slici 19. i najveći je vrh u mehaničkom spektru, a označava se kao α relaksacija. Temperatura stakliśta za neozračeni uzorak iznosi 79 °C dok je maksimum pri 107 °C. Faktor prigušivnja (tan δ) približno iznosi 0,26.



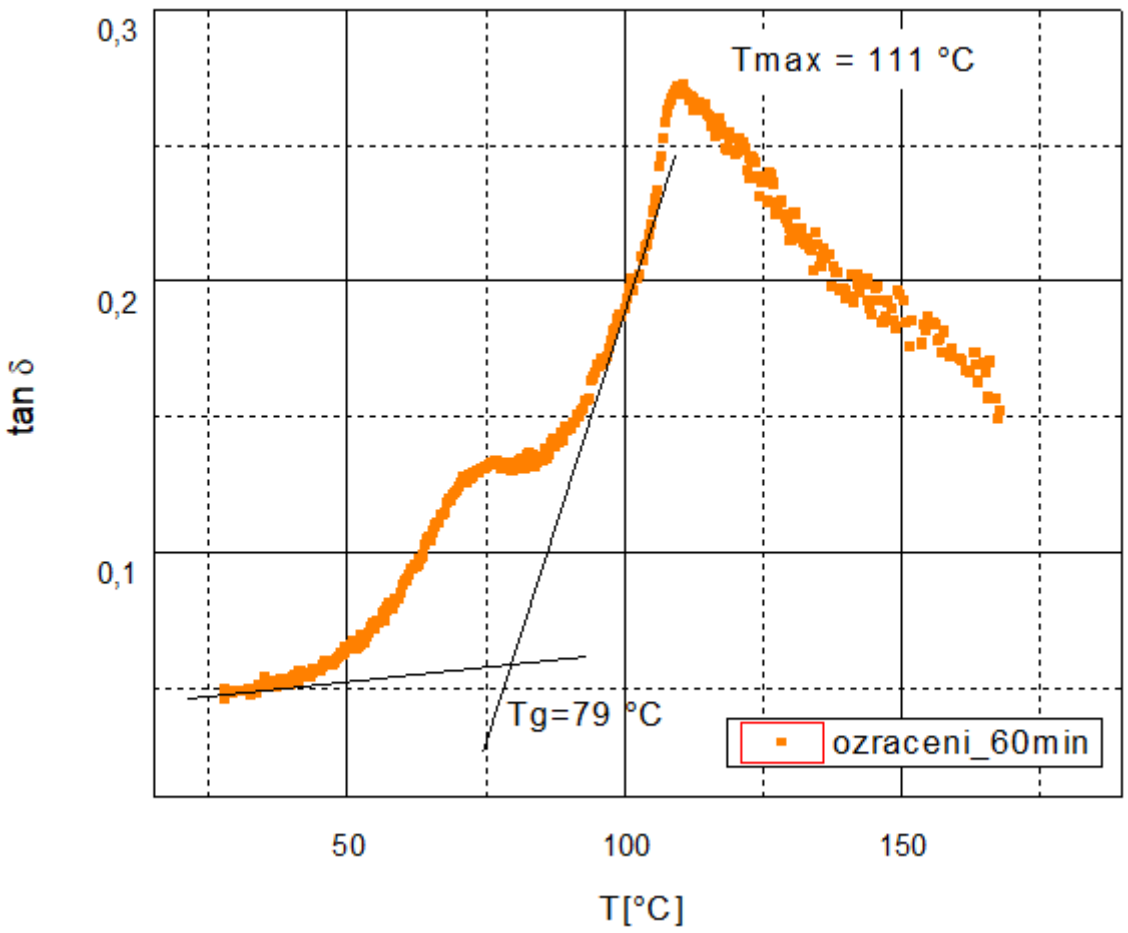
Slika 20. Mehanički spektar PVA folije zračene 10 minuta

Na slici 20. uočava se kako je vrh krivulje pomaknut u desno za razliku od krivulje neozračenog uzorka. Temperatura pri kojoj započinje β relaksacije je približno 35 °C, dok je maksimum ovog relaksacijskog vrha pri 72 °C. Temperatura stakliśta (T_g) za 10 minuta zračeni uzorak iznosi 80 °C dok je maksimum pri 108 °C. Faktor prigušivanja (tan δ) također ne pokazuje značajno odstupanje od prethodnog, a iznosi 0,25.



Slika 21. Mehanički spektar PVA folije zračene 30 minuta

Kod trideset minuta zračenog uzorka temperatura pri kojoj započinje β relaksacija je približno 40 °C, dok je maksimum ovog relaksacijskog vrha pri 73 °C. Temperatura stakliśta T_g iznosi 78 °C, a maksimum je pri 110 °C što je zasada najveća vrijednost. Faktor prigušivanja postiže veću vrijednost od prethodnog te iznosi 0,28.

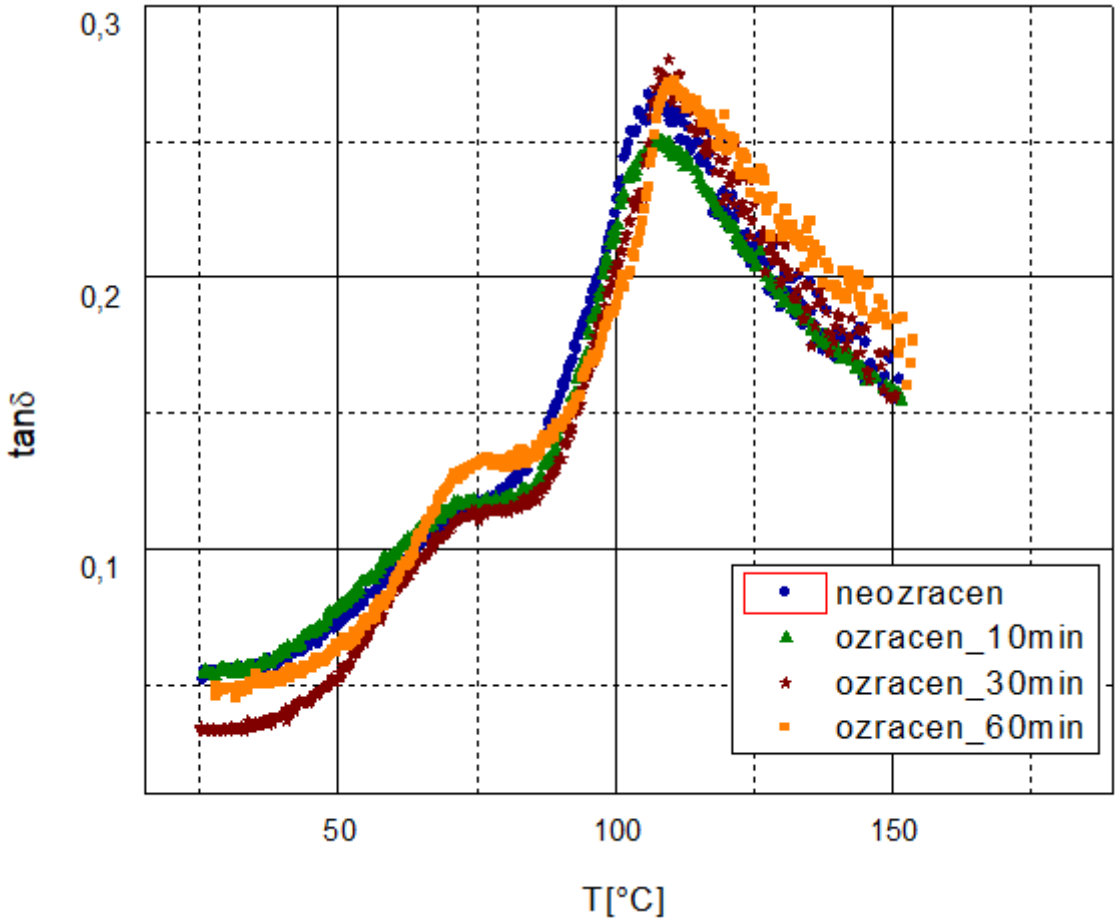


Slika 22. Mehanički spektar PVA folije zračene 60 minuta

DMA krivulja najduže zračenog uzorka (60 minuta) prikazana je na slici 22. Temperatura pri kojoj započinje β relaksacija je približno 40 °C, dok je maksimum ovog relaksacijskog vrha pri 75 °C Temperatura staklastog prijelaza je 79 °C, a maksimum je pri 111 °C.

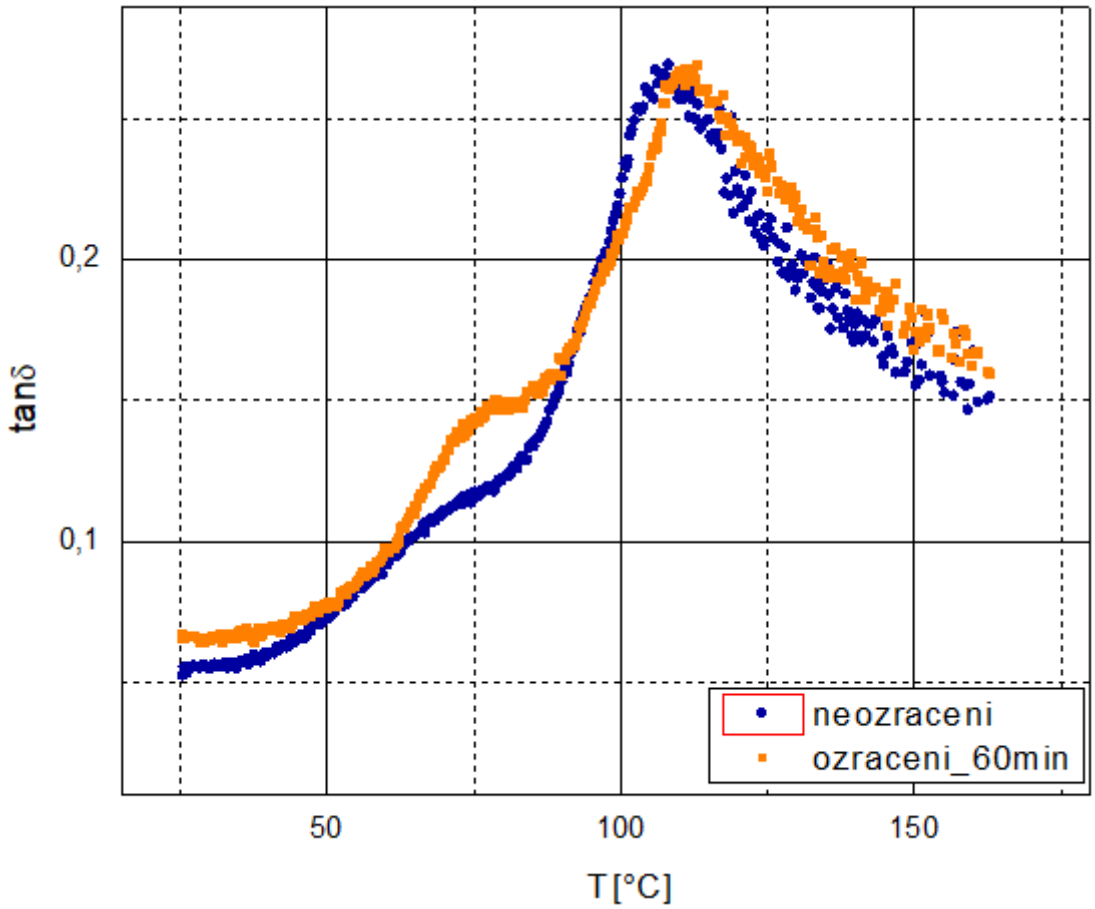
Tablica 2. Usporedba temperature stakliśta i maksimalne temperature

zračenje [min] / temperatura [°C]	neozračen	10	30	60
T_g	79	80	78	79
T_{max}	107	108	110	111



Slika 23. Mehanički spektar PVA folija različitog vremena zračenja

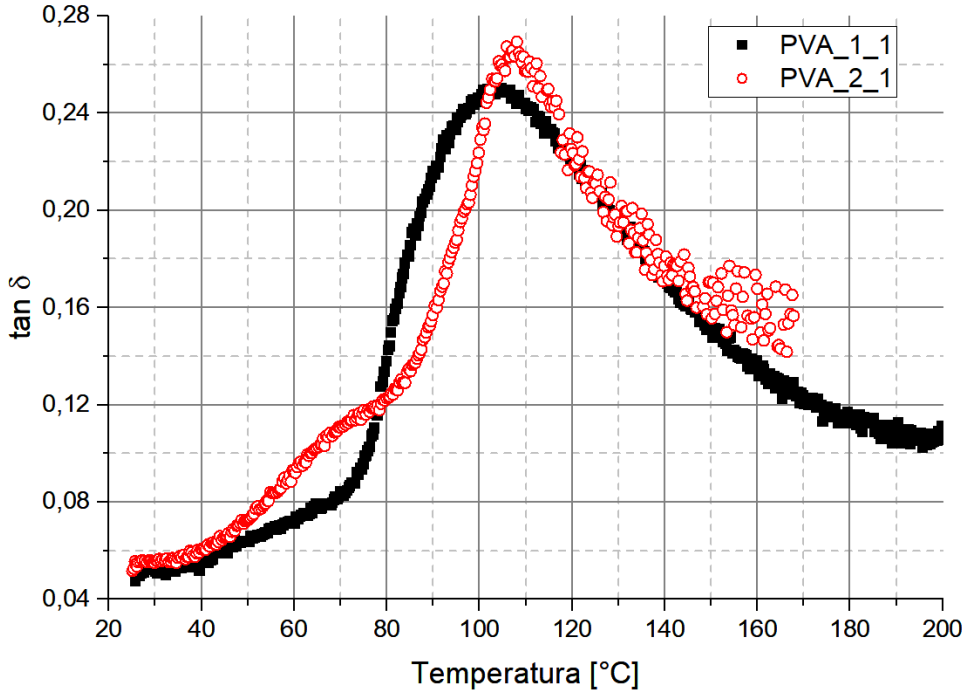
Kako bi tijek DMA krivulje u ovisnosti o različitim periodima zračenja uzoraka bila preglednija, na slici 23. prikazane su DMA krivulje svih uzoraka. Počevši od β relaksacije koja se javlja pri nižim temperaturama, grafički je vidljivo da je vrh krivulje folije ozračene 60 minuta najviši.



Slika 24. Mehanički spektri neozračene PVA folije i 60 minuta zračene PVA folije

Kako bi se najlakše uočile razlike u relaksacijskim vrhovima neozračenih i ozračenih folija, slika 24. prikazuje usporedbu DMA krivulja neozračene i najduže zračene folije. Može se primijetiti kako je prva (β) relaksacija izraženija kod ozračene folije i kako je njena pripadajuća α relaksacija pomaknuta blago u desno. Temperaturni interval koji označava staklasti prijelaz (α relaksacija), doseže maksimum pri temperaturi 4 °C višoj kod uzorka zračenog 60 minuta, nego kod neozračenog uzorka (tablica 2).

Istovremeno s ovim istraživanjem napravljena je usporedba svježe izrađenih folija s neozračenim folijama koje su držane u mraku, na suhom pri sobnoj temperaturi (Završni rad, Domagoj Fekonja 2020.).



Slika 25. Usporedba mehaničkih spektara svježe izrađenih PVA folija (PVA_1_1) i PVA folija nakon 22 mjeseca skladištenja (PVA_2_1) [Završni rad, Domagoj Fekonja 2020.]

Iz te analize (slika 25.) vidljivo je da svježe pripremljene folije nemaju izraženu β relaksaciju, te je ona nastala kao posljedica prirodnog starenja materijala u trajanju od 20 mjeseci. Ubrzanim starenjem uz pomoć zračenja je ova relaksacija postala još izraženija, te je ona vjerojatno posljedica razgradnje molekula. Kratke molekule prolaze kroz staklasti prijelaz pri nižim temperaturama, jer je potrebna manja energija da ih se pokrene. Stoga je u ovom slučaju β relaksacija vjerojatnije povezana uz staklasti prijelaz kratkih lanaca, nego uz gibanje bočnih skupina, te bi iz tog razloga bilo smisleno nazvati ju i α'.

Pomicanje α relaksacije udesno je također primijećeno kod usporedbe svježe izrađene folije s prirodno ostarenom. Kod prirodno ostarene folije vjerojatno se radilo o povećanju udjela kristalne faze, gdje se kristali ponašaju kao fizikalno umreženje. Kod ozračenih folija prilikom zračenja došlo je do povećanja temperature što je moglo dovesti do iniciranja kristalizacije, međutim također je moguće da je došlo i do kemijskog umreženja materijala uz pomoć UV zračenja.

7. ZAKLJUČAK

Polimeri kojima je temperatura stakliśta iznad sobne temperature, kao što je to slučaj kod poli(vinil-alkohola) primjenjuju se u staklastom stanju, ispod svoje temperature stakliśta. Takvi polimeri su pri sobnoj temperaturi tvrdi i krhki što je bilo vidljivo izrezivanjem uzoraka iz PVA folije. Polimeri kojima je temperatura stakliśta ispod sobne temperature, koriste se u gumastom stanju, mekani su i fleksibilni

Ispitivanjem četiri vrsta uzoraka istog materijala (poli(vinil-alkohol)), ali različitog vremena zračenja zaključuje se kako je UV zračenje izazvalo promjene DMA krivulja nakon provedene analize. Djelovanje UV zračenja uzrokuje kemijske promjene polimera, što za posljedicu ima promjene dinamičko-mehaničkih svojstava.

Povećanje tan δ ukazivalo bi na činjenicu da materijal ima više potencijala za disipaciju energije (veći modul gubitka), odnosno što je veći tan δ, veća je mogućnost raspršivanja materijala. S druge strane, smanjenje tan δ značilo bi da materijal djeluje elastičnije i ima više potencijala za pohranu energije (veći modul pohrane). Faktor prigušivanja (tan δ) je kod svih uzoraka bio približno jednakih vrijednosti pa zaključujemo da UV zračenje nije značajno utjecalo na odnos modula gubitka i modula pohrane materijala. Jedan od mogućih razloga tome je taj što u polimerni materijal nisu dodavane čestice koje bi ograničavale pokretanje polimernog lanca i tako pridonosile elastičnijem odzivu materijala.

U svakom od priloženih dijagrama vidljivo je da je zračenje utjecalo na tijek staklastog prijelaza, gdje je vrh brijega α relaksacije neozračenog uzorka od 107 °C narastao na vrijednost od 111 °C nakon 60 minuta zračenja, a vrh neposredno prije staklastog prijelaza označen kao β relaksacija značajno je porastao. Pomicanje vrha α relaksacije u više temperature povezan je s onemogućavanjem kretanja lanaca, odnosno, potrebna je viša temperatura da bi se pokrenuli. To je vjerojatno posljedica umrežavanja molekula, koje može biti fizikalno (uz pomoć kristalića) ili kemijsko. Postojanje β relaksacije nije primijećeno kod svježe napravljenih folija, te je nastala kao posljedica prirodnog starenja. Ona je postala još izraženija UV zračenjem i vjerojatno je posljedica razgradnje lanaca. Kraći lanci lakše se gibaju i potrebna im je niža temperatura za pokretanje. Samo amorfne faze u polimeru podliježu β relaksaciji, za kristalne faze potrebne su puno više temperature od primijenjenih da bi se uočila navedena pojava.

Ove strukturne promjene odražavaju se na mehanička i ostala uporabna svojstva materijala. Poznavanjem mehaničkog spektra moguća je bolja kontrola, razvoj i modificiranje fizikalnih svojstava polimera. Posebno je važno u procjeni ponašanja proizvoda u eksploataciji nakon duljeg skladištenja ili korištenja.

Najduže trajanje zračenja od 60 minuta dovelo je do promjena toplinsko-mehaničkih svojstava. Upravo zbog toga važno je uzeti u obzir okolinu primjene materijala jer znatno utječe na brzinu degradacije i promjene svojstava.

Također, bitno je napomenuti kako je dinamičko-mehanička analiza važna prilikom odabira i karakterizacije materijala zbog podataka o svojstvima koje može pružiti prije uporabe materijala.

LITERATURA

[1] Wikipedia, “Poly(vinyl acohol)”. Poveznica: https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/polyvinyl-alcohol [Zadnji pristup 6.2.2020.]

[2] Poveznica: https://www.researchgate.net/figure/Figure-1-Chemical-structure-of-polyvinyl-alcohol-PVA-1_fig1_323808560 [Zadnji pristup 5.2.2020.]

[3] Hallensleben, Manfred L. (2000). "Polyvinyl Compounds, Others". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.

[4] Kawai F., Kimbara K., Klomklang W., Mamoto R., Tani A.,Ueda T. “Biochemical and molecular characterization of a periplasmic hydrolase for oxidized polyvinyl alcohol”, from Sphingomonas sp. strain 113P3.

[5] Repozitorij FKIT, Sveučilište u Zagrebu. Poveznica: https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/DiMP_2_predavanje_2016_2017%5B1%5D.pdf [Zadnji pristup 4.2.2020.]

[6] Almasi H., Ghanbarzadeh B.; Biodegradable Polymers. “Biodegradation - Life of Science"; ed. Chamy R., Rosenkranz F.; lipanj 2013.

[7] Kawai F.; Xiaoping Hu. “Biochemistry of microbial polyvinyl alcohol degradation.”

[8] Wikipedia, “biokompatibilnost”. Poveznica: http://struna.ihjj.hr/naziv/bioloska-podnosljivost/15890/ [Zadnji pristup 5.2.2020.]

[9] Kovačić T. „Struktura i svojstva polimera“, Udžbenici Sveučilišta u Splitu, Split, 2010.

[10] Čeppan M., Havllnová B., Lapcík I., Polavka J., M. Uher, Valašek J.: „Crosslinking of polymers by the effect of ultraviolet radiation Crosslinking of polyvinyl alcohol) in the presence of terephthalic aldehyde“. Department of Physical Chemistry, Slovak Technical University, 880 37 Bratislav; https://www.chempap.org/file_access.php?file=346a780.pdf [Zadnji pristup 5.2.2020.]

[11] Chawla K., Meyers M. „Mechanical Behavior of Materials“, https://ceimusb.files.wordpress.com/2015/04/mechanicalbehaviormeyers.pdf [Zadnji pristup 5.2.2020.]

[12] T. Haramina, Autorizirana predavanja, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2019.

[13] Menard Kevin P.; „Dynamic Mechanical Analysis“, a practical introduction.pdf

[14] Netzsch, webinar: What does “Challenger” have to do with DMA?

[15] https://www.fsb.unizg.hr/DMA/Uredaji/LC8_TLSZ1008E02.pdf [Zadnji pristup 10.2.2020.]

PRILOZI

1. CD-R kompaktni disk