

Utjecaj starenja na strukturu i svojstva polimera

Fekonja, Domagoj

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:202895>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-26**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering
and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Domagoj Fekonja

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentori:

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

Student:

Domagoj Fekonja

Zagreb, 2020.

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

Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Tatjani Haramini na susretljivosti, nesebičnoj pomoći i savjetima pri izradi ovog rada. Također, zahvaljujem se i asistentu Danielu Pugaru, mag. ing. mech., na pomoći i savjetima pri izradi eksperimentalnog dijela rada.

Na kraju, zahvaljujem se roditeljima i cijeloj obitelji na pružanoj podršci i povjerenju tijekom studiranja.

Domagoj Fekonja



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: **Domagoj Fekonja**

Mat. br.: 0035209794

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj starenja na strukturu i svojstva polimera**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Effect of aging on structure and properties of polymers**

Opis zadatka:

Polimerni materijali se zbog atraktivnih svojstava uvelike koriste za izradu proizvoda široke potrošnje. Većina ih je hidrofobna i nerazgradiva, čime predstavljaju veliko opterećenje za okoliš. Iz tog razloga sve više se istražuju i primjenjuju biorazgradivi polimeri. S druge strane svi polimeri, pa i biorazgradivi polimeri, podložni su starenju pri čemu dolazi do propadanja svojstava.

Poli(vinil-alkohol) (PVA) je sintetski polimer. Topiv je u vodi, biokompatibilan, biorazgradiv, hidrofilan, a posjeduje i dobra mehanička i barijerna svojstva. Zahvaljujući dobroj preradljivosti i hidrofilnosti, mješljiv je s biopolimerima.

U radu je potrebno uz pomoć dinamičko-mehaničke analize (DMA) istražiti utjecaj skladištenja u mračnom i suhom skladištu sobne temperature na PVA te utjecaj dodavanja biopolimera hitozana (CS) na starenje.

U radu je potrebno:

- opisati mehanizame starenja polimera i faktore koji utječu na starenje,
- opisati polimerne mješavine i uvjete mješljivosti,
- opisati PVA i CS općenito, kao i specifičnosti ispitivanih materijala,
- opisati DMA metode i viskoelastičnost,
- opisati eksperiment i korištenu opremu,
- provesti DMA mjerenja na skladištenom materijalu (PVA i PVA/CS) i usporediti rezultate s postojećim za svježe materijale.

Zadatak zadan:
28. studenog 2019.

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.

Zadatak zadao:

Izv. prof. dr. sc. Tatjana Haramina

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA	V
SAŽETAK.....	VI
SUMMARY	VII
1. UVOD.....	1
2. STARENJE POLIMERA	3
2.1. Uzroci starenja polimera	3
2.1.1. Unutarnji uzroci starenja.....	3
2.1.2. Vanjski uzroci starenja.....	4
2.2. Ponašanje uslijed starenja	4
2.2.1. Kemijski procesi starenja (kemijska razgradnja)	5
2.2.2. Fizikalni procesi starenja	5
2.3. Utjecajni faktori na starenje	6
2.3.1. Atmosferski utjecaji	7
2.3.2. Utjecaj kemijske strukture	9
3. BIOKOMPATIBILNI MATERIJALI	11
3.1. Poli(vinil-alkohol) (PVA)	11
3.1.1. Opseg primjene i ostala svojstva.....	11
3.2. Hitozan (CS)	13
3.2.1. Proizvodnja i karakteristike hitozana	14
4. POLIMERNE MJEŠAVINE	16
4.1. Fazna ravnoteža i mješljivost	16
4.2. Razlozi miješanja polimera	18
4.3. Određivanje mješljivosti sustava	19
4.4. Postupci pripreme polimernih mješavina.....	19
5. VISKOELASTIČNOST	20
6. DINAMIČKO-MEHANIČKA ANALIZA (DMA)	22
6.1. Metode DMA	23
6.2. Dinamičko mehaničko ponašanje	23
6.3. Relaksacijski prijelazi u polimerima.....	27
6.4. DMA za analizu polimernih mješavina	29
7. EKSPERIMENTALNI DIO	32
7.1. Priprema folija za ispitivanje	32
7.2. Provođenje ispitivanja dinamičko-mehaničke analize	33
8. ANALIZA REZULTATA	36
8.1. Ponovljivost ispitivanja ispitnih folija	36

8.2. Utjecaj skladištenja na starenje folija od čistog PVA	38
8.3. Utjecaj skladištenja na starenje folija od polimerne mješavine PVA + 20% CS.....	41
8.4. Utjecaj dodatka hitozana poli(vinil-alkoholu) na svježu i skladištenu foliju.....	44
9. ZAKLJUČAK.....	47
LITERATURA.....	48
PRILOZI.....	50

POPIS SLIKA

Slika 2.1. Utjecaj starenja na polimer [4]	4
Slika 2.2. Uzorci krova od PVC-a; a) dio izložen Sunčevoj energiji, b) dio u sjeni [6]	8
Slika 2.3. Starenje gumenih balona [6]	9
Slika 3.1. Kapsule za pranje rublja obložene PVA filmom [8]	12
Slika 3.2. Molekula (lijevo) i strukturna formula PVA (sredina i desno) [9]	13
Slika 3.3. Tok procesa proizvodnje zavoja od hitozana [11]	14
Slika 3.4. Kemijska struktura hitozana [12]	15
Slika 4.1. Mješljiva (lijevo) i nemješljiva (desno) polimerna mješavina [14]	16
Slika 4.2. Shematski dijagram temperatura-volumni udio polimera [15]	18
Slika 4.3. Ovisnost staklišta o udjelu pojedinog polimera u sustavu [15]	19
Slika 5.1. Prikaz dijagrama za elastično čvrsto tijelo i viskoznu kapljevину [6]	20
Slika 5.2. Viskoelastičnost memorijske pjene [6]	21
Slika 6.1. Promjena naprezanja i istezanja s vremenom u viskoelastičnom materijalu [6]	24
Slika 6.2. Geometrijski odnos između E' , E'' i δ [6]	25
Slika 6.3. Shematski prikaz modula pohrane i modula gubitka [19]	26
Slika 6.4. Prikaz DMA krivulja za amorfni materijal; ovisnost svojstva o temperaturi [6]	27
Slika 6.5. Promjene u strukturi dobivene DMA mjerenjem [15]	28
Slika 6.6. Prikaz DMA analize mješavine sastavljene od dva kompatibilna polimera [6]	30
Slika 6.7. Prikaz DMA analize dvaju nekompatibilnih polimera [6]	31
Slika 7.1. Poli(vinil-alkohol) (lijevo) i hitozan (desno) u praškastom obliku [21], [22]	32
Slika 7.2. Uređaj za dinamičko-mehaničku analizu [23]	34
Slika 7.3. Ispitna folija umetnuta između čeljusti [23]	35
Slika 8.1. Ponovljivost ispitivanja na PVA_1 uzorku, svježe pripremljena folija	36
Slika 8.2. Ponovljivost ispitivanja na PVA_2 uzorku, nakon starenja	37
Slika 8.3. Ponovljivost ispitivanja na PVA/CS_1 uzorku, svježe pripremljena folija	37
Slika 8.4. Ponovljivost ispitivanja na PVA/CS_2 uzorku, nakon starenja	38
Slika 8.5. Usporedni prikaz krivulja ovisnosti $\tan \delta$ o temperaturi za PVA	39
Slika 8.6. Usporedni prikaz krivulja ovisnosti E' o temperaturi za PVA	40
Slika 8.7. Usporedni prikaz krivulja ovisnosti $\tan \delta$ o temperaturi za PVA + 20% CS	42
Slika 8.8. Usporedni prikaz krivulja ovisnosti E' o temperaturi za PVA + 20% CS	43
Slika 8.9. Utjecaj dodatka hitozana na svježu foliju	45
Slika 8.10. Utjecaj dodatka hitozana na skladištenu foliju	45
Slika 8.11. Prikaz krivulja $\tan \delta$ vs. T za sve ispitivane materijale	46

POPIS TABLICA

Tablica 7.1. Dimenzije ispitivanih folija	33
Tablica 7.2. Vremena ispitivanja ispitnih uzoraka	33
Tablica 8.1. T_g i pripadajući $\tan \delta$ za svježu i skladištenu foliju od čistog PVA	40
Tablica 8.2. Moduli pohrane svježe i skladištene folije od čistog PVA	41
Tablica 8.3. T_g i pripadajući $\tan \delta$ za svježu i skladištenu foliju PVA + 20% CS	43
Tablica 8.4. Moduli pohrane svježe i skladištene folije od PVA + 20% CS	44

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis oznake
D	m^2/s	Koeficijent difuzije
D_0	m^2/s	Maksimalni koeficijent difuzije
E_D	J/mol	Aktivacijska energija difuzije
R	J/molK	Opća plinska konstanta
T	K	Apsolutna temperatura
ΔG_{mij}	J	Slobodna Gibbsova energija miješanja
ΔH_{mij}	J	Entalpija miješanja
φ	-	Volumni udio polimera
ΔS_{mij}	J/K	Entropija miješanja
μ_i	J/K	Kemijski potencijal komponente i
χ_{12}	-	Faktor međudjelovanja
ΔW	-	Međudjelovanje monomera
k_B	J/K	Boltzmannova konstanta
T_g	$^{\circ}\text{C}$	Temperatura staklišta
E'	MPa	Modul pohrane
E''	MPa	Modul gubitka
$\tan \delta$	-	Faktor prigušenja
E^*	MPa	Kompleksni modul
ε	mm/mm	Istezanje
ε_0	mm	Amplituda istezanja
ω	rad/s	Kružna frekvencija
t	s	Vrijeme
σ	MPa	Naprezanje
σ_0	mm	Amplituda naprezanja
w_1	-	Maseni udio prve komponente
w_2	-	Maseni udio druge komponente
$T_{g(\text{mješavine})}$	$^{\circ}\text{C}$	Temperatura staklišta mješavine
T_{g1}	$^{\circ}\text{C}$	Temperatura staklišta prve komponente
T_{g2}	$^{\circ}\text{C}$	Temperatura staklišta druge komponente

SAŽETAK

S povećanjem ekološke svijesti, sve je veća težnja za primjenom biorazgradivih polimernih materijala. Međutim, glavni nedostatak polimera kao tehničkih materijala predstavlja podložnost starenju što u velikoj mjeri ograničava njihov životni vijek. U radu je pomoću dinamičko-mehaničke analize (DMA) ispitan utjecaj prirodnog starenja pri skladištenju na uzorcima svježih i skladištenih folija od čistog poli(vinil-alkohola) (PVA) te polimerne mješavine od PVA + 20% hitozana (CS). Na skladištenim folijama utvrđena je viša temperatura staklastog prijelaza te je modul pohrane za oko 1000 MPa niži pri sobnim temperaturama u odnosu na svježe folije. U mehaničkom spektru $\tan \delta$ vs. T za čisti PVA uslijed starenja se pojavila beta relaksacija, koja je vjerojatno posljedica razgradnje PVA u amorfnoj fazi. S dodatkom CS, krivulja se izraženije pomiče u područje viših temperatura, a beta relaksacija je slabija. Pomicanje prijelaza iz staklastog u gumasto stanje u više temperature je vjerojatno posljedica porasta udjela kristalne faze u polimeru koja djeluje poput fizikalnog umreženja.

Ključne riječi: starenje, viskoelastičnost, poli(vinil-alkohol), hitozan, DMA, staklište, faktor prigušenja, modul pohrane

SUMMARY

With environmental awareness on the rise, there is a higher tendency for the application of biodegradable polymer materials. However, the main disadvantage of polymers as technical materials is their susceptibility to aging, what reduces their service life significantly. In this work, the effect of natural aging of polymer films made of pure poly(vinyl-alcohol) (PVA) and a polymer blend composed of PVA + 20% chitosan (CS) is examined by means of dynamic-mechanical analysis (DMA). For the aged samples there is a shift of the glass to rubber transition to higher temperatures and a decrease of the storage modulus for about 1000 MPa at the room temperature compared to that of the freshly prepared films. In the mechanical spectrum $\tan \delta$ vs. T for the pure PVA, a new relaxation process appears and that is probably the consequence of degradation of PVA in the amorphous phase. By adding chitosan, the α relaxation shifts notably in the higher temperature ranges and the β relaxation is less clear. Glass to rubber transition is shifted in the higher temperature ranges, probably because of the increase in crystalline phase in polymer which acts as a physical crosslinking site in the network.

Key words: aging, viscoelasticity, poly(vinyl-alcohol), chitosan, DMA, glass transition, damping factor, storage modulus

1. UVOD

Polimerni materijali temelj su modernog tehnološkog razvoja te se svijet sve više okreće njihovoj primjeni. Svi inženjerski materijali poput metala i drva zamjenjuju se polimerima zbog jednostavnosti prerade i oblikovljivosti, sposobnosti podnošenja relativno velikih opterećenja i vrlo male mase (niske gustoće). Nužno je imati dobro pozadinsko znanje o polimernim materijalima prije nego li se odaberu za samu upotrebu, zbog toga što će njihova svojstva odrediti njihovu krajnju primjenu [1].

Za razliku od metala, polimeri su podložni starenju. Većina polimera biti će podvrgnuta promjenama tijekom vremena pri izlaganju toplini, svjetlosti, kisiku i ostalim vremenskim utjecajima. Te promjene će imati značajan utjecaj na životni vijek i svojstva polimera, a to se može spriječiti ili usporiti dodatkom aditiva (UV stabilizatori, antioksidansi...). Kod svih polimera doći će do razgradnje tijekom radnog vijeka što dovodi do propadanja njihovih (mehaničkih) svojstava uzrokovana promjenom molekulske mase i kemijskog sastava polimera. Ostale moguće promjene uključuju povećanje krhkosti, omekšavanje, promjenu boje, pucanje i pougljičavanje [2]. Najveći utjecaj na polimere imat će UV zračenje, kisik, vlaga i toplina. U ovom radu folije od poli(vinil-alkohola) i od mješavine poli(vinil-alkohola) i hitozana držane su u suhom i zatvorenom prostoru, u mraku, te je istražen utjecaj starenja u trajanju od 1,5 godinu u takvim uvjetima.

U današnjoj industriji, sve se više pažnje posvećuje biopolimerima, biokompatibilnim i biorazgradivim polimerima zbog mogućnosti smanjenja protoka toksičnog i nerazgradivog otpada. Sve je veća potražnja za takvim polimerima jer se njihova mehanička, fizikalna i ostala svojstva mogu jednostavno mijenjati [3]. U skupinu biokompatibilnih i biorazgradivih polimera pripada i poli(vinil-alkohol) izvrsnih svojstava koji je topljiv u vodi te može tvoriti polimerne mješavine s biopolimerima poput hitozana, celuloze i drugih.

Polimeri su viskoelastični materijali što znači da imaju izraženu i viskoznu i elastičnu komponentu prilikom deformiranja. Viskoelastičnost je svojstvo koje značajno ovisi o vremenu i temperaturi. Pri sobnoj temperaturi, većina plastičnih materijala ponaša se približno elastično te se nalaze u čvrstom stanju, no s povećanjem temperature njihova viskozna komponenta raste te pri određenoj temperaturi amorfna faza prelazi iz staklastog u gumasto stanje pri čemu dolazi do naglog pada njihovog modula elastičnosti. S povećanjem

viskozne komponente, mijenja se sposobnost apsorpiranja energije. Zbog toga se polimerni materijali podvrgavaju raznim ispitivanjima kako bi se utemeljila njihova svojstva pri određenim uvjetima te utvrdila mogućnost primjene.

Za analizu svojstava viskoelastičnih materijala pri dinamičkom opterećenju najčešće se upotrebljava dinamičko-mehanička analiza (DMA). Pomoću nje, osim specifičnih svojstava pri određenoj temperaturi i frekvenciji, mogu se dobiti informacije o relaksacijskim prijelazima materijala kojeg se ispituje. Najvažnija svojstva koja se dobe pomoću DMA su modul pohrane, modul gubitka te faktor prigušenja pomoću kojih se karakterizira materijal. Pomoću DMA može se utvrditi ponašanje materijala u stvarnim, eksploatacijskim uvjetima dinamičkog opterećenja, što ima veliki značaj za primjenu u strojarstvu.

2. STARENJE POLIMERA

Pod terminom „starenje“ polimera podrazumijeva se sveukupnost kemijskih i fizikalnih promjena u polimernom materijalu u određenom vremenskom periodu koje vode do promjene njihovih mehaničkih svojstava do trenutka u kojem je njihov vijek trajanja skraćen. Općenito, starenje polimera se može definirati kao svaka promjena u molekulskoj, nadmolekulskoj ili faznoj strukturi polimernih materijala koja vodi do modifikacije njihovih fizikalnih i kemijskih svojstava tijekom prerade, proizvodnje, skladištenja ili uporabe.

Prema DIN 50035, utjecaj starenja polimera može se općenito definirati ili pozitivno ili negativno kao bilo koja nepovratna promjena u svojstvima koju polimerni materijal može doživjeti u određenom vremenu iz bilo kojeg razloga [4].

2.1. Uzroci starenja polimera

Svi polimeri su izrazito podložni kemijskoj razgradnji tijekom izloženosti različitim uvjetima okoline u kojima se primjenjuju. Ako se izuzmu ekstremni uvjeti poput visokog zračenja, visoke koncentracije korozivnih plinova i visokih temperatura poput onih koje se javljaju kod izgaranja, velik broj polimera još uvijek je osjetljiv i podložan kemijskoj razgradnji [5]. Svi procesi koji se odvijaju u materijalu rezultat su djelovanja unutarnjih i vanjskih uzroka starenja.

2.1.1. Unutarnji uzroci starenja

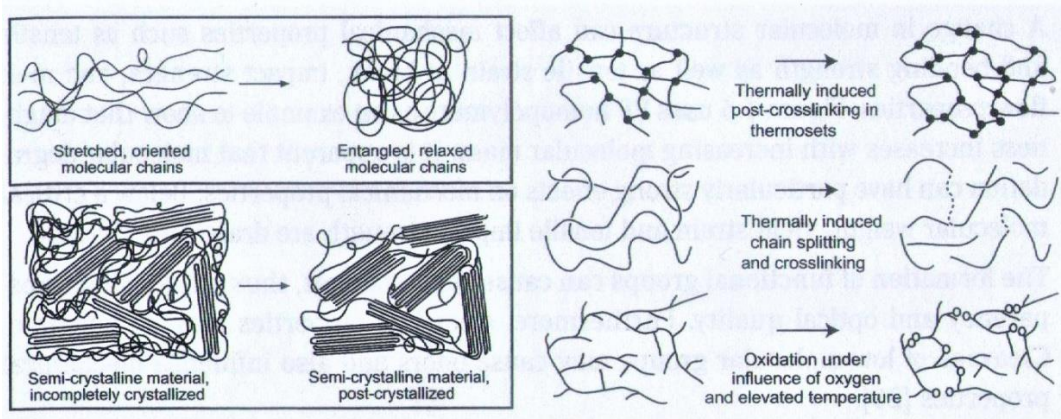
Unutarnji uzroci starenja mogu biti termodinamički nestabilna stanja u materijalu koja potiču procese koji dovode do mjerljivih promjena u svojstvima, najčešće izazvanih topline. Primjeri takvih slučajeva su nepotpuna polikondenzacija, nestabilna stanja kristalizacije, nekompatibilnost sustava polimer/omekšavalo, zaostala naprezanja zbog nehomogene raspodjele gustoće te naprezanja uslijed orijentacije. Često je prisutnost topline u materijalu pri sobnoj temperaturi dovoljno kako bi započeo proces starenja u značajnijoj mjeri, tako da je starenje isključivo ovisno o vremenu bez prisustva vanjskih utjecaja moguće i tijekom rada s polimerom, iako bi ti slučajevi trebali biti označeni kao toplinsko starenje. Skladištenje pri povišenoj temperaturi samo po sebi nije uzrok starenja, već samo njegov ubrzavajući faktor.

2.1.2. Vanjski uzroci starenja

Vanjski uzroci starenja koji mijenjaju postojanost materijala u normalnim uvjetima rada su značajno bitniji od uzroka starenja koji su svojstveni materijalu te uzroka koji ovise o obradi istog. Tu se razmatraju kemijski i fizikalni utjecaji okoline na sami materijal: opterećenje uslijed vremenskih prilika, ionizirajuće zračenje, temperatura, kemijski i biološki medij. Kod većine radnih uvjeta, površina materijala je u kontaktu s kisikom iz atmosfere i vlagom. Povišena temperatura i UV zračenje čine reakciju s kisikom više ili manje dominantnim dijelom procesa starenja, ovisno o uvjetima.

2.2. Ponašanje uslijed starenja

Prilikom uporabe, polimeri su izloženi različitim radnim uvjetima gdje se istovremeno zbivaju kemijski i fizikalni procesi starenja. U fizikalnim procesima dolazi do morfoloških promjena, dok se u kemijskim procesima makromolekule razgrađuju ili počevši od površine završenog dijela (npr. oksidacija kontroliranom difuzijom) ili homogeno (npr. hidrolizom). Utjecaj starenja prikazan je na slici 2.1.; utjecaj fizikalnih procesa starenja (lijevo) na orijentirani i kristalasti plastomer, gdje je iznad prikazana relaksacija, a ispod naknadna kristalizacija te kemijski procesi starenja (desno). Konačna svojstva polimera su određena njegovim kemijskim sastavom te fizikalnom strukturom. Kemijski sastav uglavnom utječe na kemijske procese starenja, dok fizikalna struktura utječe na fizikalne, ali i na kemijske procese starenja. Većinom je nemoguće točno odrediti o kojim utjecajima fizikalnih i kemijskih procesa se radi jer su oni uobičajeno istovremeno prisutni uzrokujući pritom složene efekte u procesu starenja.



Slika 2.1. Utjecaj starenja na polimer [4]

2.2.1. Kemijski procesi starenja (kemijska razgradnja)

Tijekom kemijskih procesa starenja dolazi do promjena u kemijskom sastavu, molekulskoj strukturi i/ili molekulskoj masi materijala, ili u samo jednoj komponenti višekomponentnog sustava materijala. Najvažniji procesi starenja su: oksidacija, razgradnja, hidroliza, naknadna kondenzacija i naknadna polimerizacija. Kemijski procesi starenja su nepovratni, što znači da su promjene u materijalu očuvane nakon što se materijal pretali.

Loša svojstva plastičnih materijala uzrokovana su u najvećoj mjeri njihovom makromolekulskom strukturom i relativno slabim silama vezanja. Stoga je na plastične materijale znatno veći utjecaj djelovanja topline, svjetlosti, kisika itd. u odnosu na metale. Također, dodatni vanjski uvjeti poput kemikalija i zračenja iniciraju kemijske procese starenja koji uzrokuju pogoršanje svojstava te uz prethodno navedene utjecaje uzrokuju skraćenje životnog vijeka plastičnih materijala. Kemijske reakcije u polimernim materijalima uzrokuju promjene na molekulskoj razini i dovode do kidanja lanaca, ali i do umrežavanja i ciklizacije. Navedene promjene mogu se svrstati u tri skupine:

- a) Promjene u molekulskoj strukturi
- b) Stvaranje funkcionalnih skupina
- c) Kidanje niskomolekulskih produkata

Promjene u strukturi mogu utjecati na mehanička svojstva poput rastezne i savojne čvrstoće kao i na prekidnu čvrstoću, udarni rad loma te na indeks protoka taline. Stvaranje funkcionalnih skupina može prouzrokovati promjenu boje, što utječe na prozirnost i optička svojstva. Također, električka svojstva mogu biti oslabljena. Kidanje niskomolekulskih skupina može uzrokovati specifične mirise i utjecati na mehanička svojstva. Vrlo male promjene u molekulskoj masi isto tako mogu izazvati veliku štetu koja rezultira velikim promjenama u viskoznosti polimera.

2.2.2. Fizikalni procesi starenja

Fizikalni procesi starenja uključuju promjene u strukturi, uređenost molekulske strukture, omjer koncentracija pojedinih komponenata (u višekomponentnim sustavima materijala), vanjski oblik i strukturu ili fizikalna svojstva koja su mjerljiva isključivo do trenutka u kojem dolazi do kemijske razgradnje. Najvažnije pojave fizikalnog starenja su relaksacija, naknadna

kristalizacija, separacija, migracija omekšavala i nagomilavanje. Fizikalni procesi starenja su povratni, što znači da promjene u materijalu više nisu prisutne nakon taljenja.

Fizikalni procesi starenja uvijek su rezultat termodinamički nestabilnih stanja (zaostala naprezanja, orijentacija, nepotpuna kristalna struktura) koja su uzrokovana uvjetima hlađenja tijekom proizvodnje određenih plastičnih materijala. Plastični materijal se prevodi u čvrsto stanje iz pothlađene kapljevine pa je nemoguće postići uravnoteženo stanje (eng. equilibrium). Fizikalni procesi starenja se ubrzavaju s povećanjem temperature. Promjene u strukturi uzrokovane fizikalnim procesima starenja često su popraćene promjenom dimenzija koja stvara mehanička naprezanja u materijalu uslijed sprečavanja produživanja ili skupljanja. Rezultat takvih naprezanja su pukotine ili lomovi. Također, fizikalni procesi mijenjaju svojstva poput apsorpcije i difuzije vode te difuzije kisika. Sve to ostavlja posljedice na mehanička svojstva te napredovanje kemijske razgradnje. Vrste fizikalnih procesa starenja:

- a) Naknadna kristalizacija
- b) Relaksacija orijentiranih molekula
- c) Popuštanje zaostalih naprezanja

2.3. Utjecajni faktori na starenje

Faktori koji utječu na starenje dijele se na vanjske i unutarnje:

I. Vanjski faktori:

- a) Temperatura
- b) Koncentracija kisika
- c) Opterećenja iz atmosfere: UV svjetlost, vlaga, okolni medij, zagađenja
- d) Zračenje: valna duljina, intenzitet, tip zračenja
- e) Mehanička opterećenja
- f) Biološka opterećenja (makro i mikro)

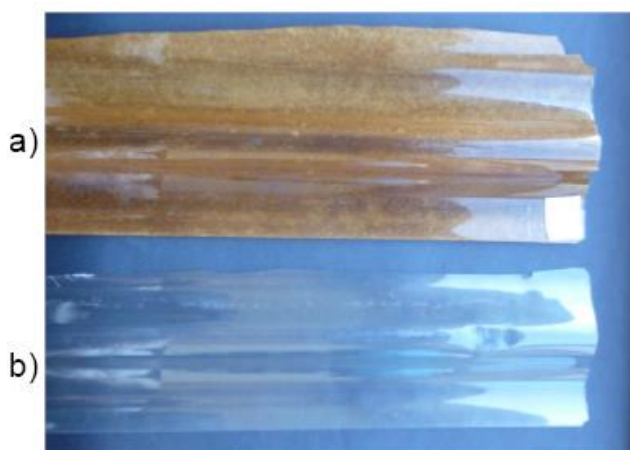
II. Unutarnji faktori:

- a) Kemijska struktura: struktura lanaca, molekulska masa i njena raspodjela, koncentracija radikala
- b) Fizikalna struktura: kristalna struktura, kristalnost, morfologija, slobodni volumen, orijentacija, zaostala naprezanja
- c) Ostali: zagađenost, stabilizatori, preostali katalizatori

2.3.1. Atmosferski utjecaji

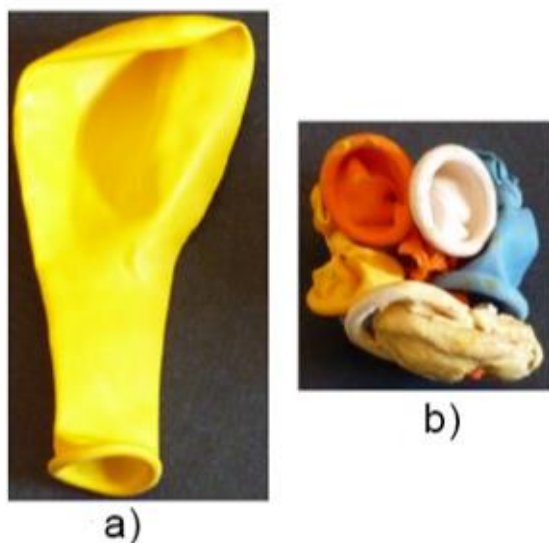
Vrlo je teško procijeniti o kojim atmosferskim utjecajima je riječ zbog velikog broja individualnih faktora koji su uključeni i superpozicije te sinergije između produkata podložnih razgradnji. Iako se svjetlost navodi kao najčešći utjecajni faktor, isto tako moguće je da je i temperatura odlučujući faktor u procesu starenja. S obzirom na to da različiti polimeri drugačije reagiraju na različite uvjete okoline, broj problema koji mogu nastati ne može se procijeniti. To proizlazi iz činjenice da povezanost prirodnih i umjetno izazvanih atmosferskih utjecaja utvrđenih za jedan materijal nema jednaki utjecaj na drugi materijal u istim uvjetima primjene. Nadalje, promatrani atmosferski utjecaji su ovisni o svojstvima koja se ispituju. Naprimjer, jako gubljenje boje može biti popraćeno samo sa sitnim promjenama mehaničkih svojstava. Također, promjene u mikrotvrdoći površine mogu biti velike u odnosu na promjenu makroskopskih svojstava poput Youngovog modula elastičnosti i drugih. Ponašanje starenja plastičnih materijala se može samo ugrubo predvidjeti razmatranjem teorijskog aspekta. Kvantitativni utjecaji različitih klimatskih faktora mogu biti određeni isključivo putem eksperimentalnih ispitivanja [4].

Razgradnja polimera koja nastupa zbog izloženosti polimera vanjskim uvjetima okoline poput kombinacije izlaganja vlazi, UV zračenju i toplini može uzrokovati ubrzanje procesa oksidacije. Naprimjer, pri duljem izlaganju poli(vinil-klorida) (PVC) UV zračenju može doći do stvaranja klorovodika (HCl). Primjer se može vidjeti na slici 2.2. gdje dio krova od čistog PVC-a koji je bio u sjeni drveta nije pretrpio nikakve promjene u boji tijekom vremena (b), za razliku od dijela direktno izloženog Sunčevim zrakama (a).



Slika 2.2. Uzorci krova od PVC-a; a) dio izložen Sunčevoj energiji, b) dio u sjeni [6]

Kisik i ozon sami mogu prouzrokovati cijepanje kovalentnih veza unutar molekula polimera, osobito u gumi zbog postojanosti ranjivijih dvostrukih kovalentnih veza uzduž glavnog lanca molekula. Ta pojava može biti vidljiva u najobičnijim balonima proizvedenih utapanjem porculanskih oblika (prekrivenih koagulantom za koagulaciju lateksa) u prirodni, gumeni lateks. Pogodni antioksidans je dodan lateksu kako bi zaštitio balone od degradacije izazvane oksidacijom, ali ta zaštita djeluje jedino u stanju kad baloni još nisu napuhani. Antioksidans reagira s kisikom iz atmosfere stvarajući pritom zaštitni sloj. Međutim, jednom kad se baloni napušu, njihova površina se znatno povećava i zaštitni sloj puca. Kao posljedica, nastupa oksidacija i uzrokuje cijepanje veza, koje se manifestira kao ljepljiva masa materijala. To se može vidjeti na slici 2.3. koja prikazuje balon koji nije napuhan (a), a isto tako i nekoliko balona koji su bili napuhani i zavezani međusobno te ostavljeni u takvom stanju nekoliko mjeseci (b), pri čemu se jasno vidi da je došlo do starenja [6].



Slika 2.3. Starenje gumenih balona [6]

2.3.2. Utjecaj kemijske strukture

Kemijska struktura polimera jedan je od faktora koji određuje njegovu reaktivnost. Zasićene nerazgranate strukture lanaca ugljikovodika najotpornije su na oksidaciju, reagirajući vrlo sporo s kisikom u normalnim uvjetima i odsutnosti svjetla. Čak i u periodu od nekoliko godina njihovog izlaganja ili rada, ti proizvodi ne mijenjaju svoja svojstva. Iako je energija vezanja C-C veza slabija od C-H veza, C-H veze su osjetljivije na radikale. Pri tome stupanj polimerizacije, konfiguracija veza, ili krajnje skupine ne čine značajnu razliku. Međutim, osjetljivost na djelovanje kisika znatno se povećava u prisutnosti tercijarnih atoma ugljika, kao npr. u polipropilenu (PP). Osjetljivost lanaca na kisik općenito se povećava s grananjem, a metilne i fenilne skupine mogu imati zaštitni učinak.

Brzina difuzije medija znatno je veća u amorfnim nego u kristalnim materijalima zbog većeg udjela slobodnog volumena i pokretljivosti segmenata. U kristalastim materijalima, kisik nije ujednačeno raspodijeljen, ali je ujednačen u amorfim područjima.

Prolazak medija kroz plastični materijal bazira se većinom na aktiviranoj difuziji. Osim toga, moguć je i putem submikroskopskih kapilara prisutnih kao mikropore u plastici. Difuzija je prouzrokovana toplinskim kretanjem među segmentima makromolekule i povezana je s prisutnošću slobodnog volumena. Molekula koja difundira zahtijeva određenu količinu energije za gibanje od jedne do druge točke.

Ta energija aktivacije je potrebna kako bi razdvojila polimerne lance koji su povezani Van-der-Waalsovim silama tako da se difundirajuća molekula može gibati. S druge strane, energija je potrebna kako bi stvorila novi slobodni volumen. Mogućnost i lakoća stvaranja slobodnog volumena ovisna je o makromolekulskom gibanju. Ako je gibanje lanaca otežano, npr. zbog postojanja skupina koje povećavaju kohezijsku energiju između lanaca, propusnost plastičnog materijala se smanjuje. Značajna promjena u slobodnom volumenu zbiva se u polipropilenu zbog pojave sekundarne relaksacije pri temperaturama od 80 °C do 100 °C, koja rezultira značajnim razlikama u ponašanju degradacije iznad i ispod sekundarne relaksacije [4].

Difuzija je toplinski aktivirani proces koji slijedi Arrheniusovu jednadžbu:

$$D = D_0 \times e^{\frac{-E_D}{RT}}$$

gdje je: D - koeficijent difuzije

D_0 - maksimalni koeficijent difuzije, odgovara koeficijentu difuzije za $T \rightarrow \infty$

E_D - aktivacijska energija difuzije

R - opća plinska konstanta

T - apsolutna temperatura

3. BIOKOMPATIBILNI MATERIJALI

Biokompatibilni materijali su sintetski ili prirodni materijali koji se koriste kako bi zamijenili dio živog organizma ili obavljali specifičnu funkciju u neposrednom kontaktu sa živim tkivom. Oni su namijenjeni za povezivanje bioloških sustava liječenjem, povećanjem ili zamjenom nekog tkiva, organa ili funkcije tijela [7]. U biokompatibilne materijale pripadaju i hitozan te poli(vinil-alkohol).

3.1. Poli(vinil-alkohol) (PVA)

Poli(vinil-alkohol) je komercijalno najvažniji polimer u upotrebi koji je topljiv u vodi. Biokompatibilan je, biorazgradiv te bez okusa i mirisa. Osim što je topljiv u vodi, slabo je topljiv u etanolu, ali nije topljiv u ostalim organskim otapalima. Kako se povećala ekološka svijest o odlaganju plastičnog otpada te je fokus usmjeren prema životnom ciklusu i odlaganju proizvoda, PVA je pogodan materijal upravo zbog svojih svojstava. Zbog povećanog interesa u primjeni biorazgradivih i izdrživih alternativnih materijala, PVA pruža zanimljivu opciju proučavanja sintetskog materijala na bazi ulja sa svojstvima biorazgradivog, „zelenog polimera“.

3.1.1. Opseg primjene i ostala svojstva

PVA može biti miješan s velikim brojem prirodnih materijala, čime mu se mogu krojiti svojstva prikladna za niz primjena. Uključenost prirodnih vlakana i punila poboljšava mehanička svojstva bez smanjenja razgradivosti.

Topljivost u vodi i biorazgradivost ključna su svojstva za primjenu PVA. Sve prijašnje primjene uključivale su korištenje PVA kao otopine jer je toplinski stabilan do 150 °C (temperatura staklastog prijelaza PVA je u rasponu od 180 °C do 240 °C), što ograničava njegovu mogućnost da se prerađuje uz pomoć konvencionalne opreme za prerađu plastomera bez modifikacija. Međutim, kad se PVA nalazi u plastičnom stanju, moguće je izbjeći toplinsku dehidrataciju.

PVA nalazi primjenu u različitim područjima:

- poljoprivredi
- zdravlju i higijeni
- hortikulturi
- osobnoj njezi i kozmetici
- specijalnim kemikalijama
- obradi vode
- proizvodima za čišćenje i deterdžentima

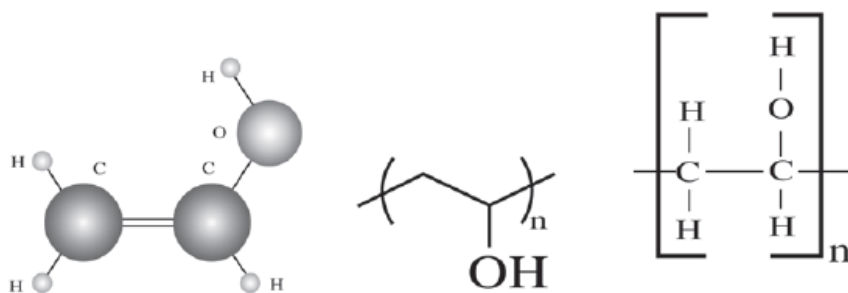
PVA nalazi primjenu u kapsulama za pranje rublja u obliku vodotopljivog filma koje su prikazane na slici 3.1.



Slika 3.1. Kapsule za pranje rublja obložene PVA filmom [8]

Raznolikost sektora i područja primjene poli(vinil-alkohola) moguća su zbog njegovih korisnih i prilagodljivih svojstava. Bez mirisa je, nije toksičan, ima izvrsna adhezijska, emulgirajuća svojstva i svojstva formiranja filma. Također ima dobru otpornost na masti, ulja i veliki broj ostalih otapala. Ima dobra mehanička svojstva s visokom rasteznom čvrstoćom i elastičnosti, kao i dobra barijerna svojstva prema kisiku i mirisima. Međutim, ta svojstva ovise o razini vlage. Voda, koja djeluje kao omekšavalo, uzrokuje smanjenje rastezne čvrstoće, ali i povisuje istezljivost i otpornost trganju materijala.

Fizikalna svojstva i specifične funkcionalne primjene ovise o stupnju polimerizacije i o stupnju hidrolize. PVA je po prirodi kristalne strukture, što je neobično jer je ataktni linearni polimer, što znači da je pozicioniranje bočnih sekundarnih alkoholnih skupina nasumično što je obično popraćeno nemogućnošću kristalizacije. Polimeri koji su višeg stupnja hidrolize imaju veću tendenciju za kristalizaciju i vezanje vodika. Što je viši stupanj hidrolize, to je viši stupanj kristalnosti molekule. Kemijska struktura kojom se najčešće prikazuje PVA prikazana je na slici 3.2. Povišeni stupanj hidrolize dovodi do smanjenja topljivosti u vodi, ali i do povećanja otpornosti na otapala, rastezne čvrstoće i adhezije na hirofobne površine [9].



Slika 3.2. Molekula (lijevo) i strukturna formula PVA (sredina i desno) [9]

3.2. Hitozan (CS)

Hitin i njegov derivat, hitozan, su biopolimeri na bazi monomera N-acetilglukoamina strukture slične celulozi, a sam hitin se dobiva ekstrahiranjem od morskih rakova, insekata i određenih gljiva. Oni se mogu kemijski modificirati kako bi se dobili materijali za primjenu u različitim područjima: biomedicini, biotehnologiji, obradi vode, kozmetici, prehrambenoj industriji, poljoprivredi, nutricionizmu i drugima. Također, njihova primjena ovisi o izvrsnim adhezijskim svojstvima, biokompatibilnosti i poželjnoj biorazgradivosti s ekološkom sigurnosti i niskom toksičnošću u različitim biološkim aktivnostima poput antimikrobnog djelovanja. Hitin je, zapravo, jedan od najzastupljenijih polisaharida (odmah do celuloze) koji se može pronaći u prirodi, što hitozan čini dostupnim i relativno jeftinim proizvodom. Hitozan je, za razliku od hitina, pogodniji za različitu primjenu zbog poboljšane topljivosti i povećane funkcionalnosti. Ovaj biomaterijal ima vrlo veliki potencijal te će u budućnosti istraživanje njegovih novih primjena i mogućnosti zasigurno rasti.

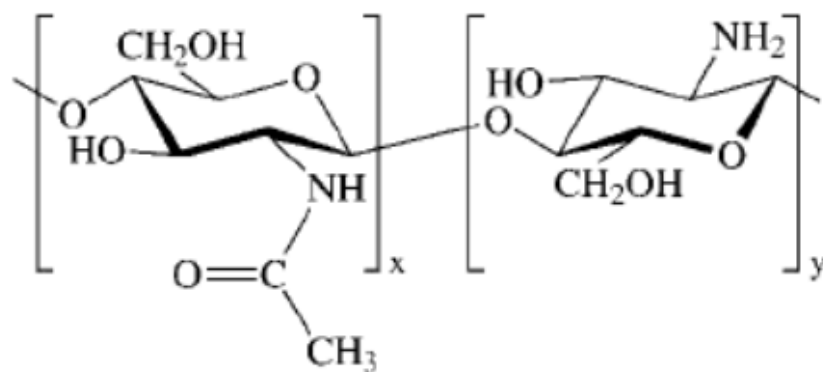
3.2.1. *Proizvodnja i karakteristike hitozana*

Hitozan se proizvodi iz hitina deacetilizacijom u visoko koncentriranim (40-50%) otopinama natrijevog hidroksida pri visokim temperaturama (100-150 °C) bez prisustva zraka, trajanja oko sat vremena. Deacetilizacija je proces koji uključuje uklanjanje acetilnih skupina od molekulskog lanca hitina, ostavljajući pritom hitozan s visokim stupnjem kemijski reaktivne amino skupine ($-NH_2$). Stupanj deacetilizacije utječe na fizikalna i kemijska svojstva hitozana, biorazgradivost i imunološku aktivnost, što određuje njegovu odgovarajuću primjenu [10]. Na slici 3.3. ilustrativno je prikazan tok procesa proizvodnje zavoja od hitozana koji se koristi u medicini za zacjeljivanje rana.



Slika 3.3. Tok procesa proizvodnje zavoja od hitozana [11]

Hitozan je linearni i polikristalni biopolimer kemijske strukture prikazane na slici 3.4. Molekule hitozana imaju amino i hidroksilne skupine koje tvore stabilne kovalentne veze. Biorazgradnja hitozana dovodi do formiranja netoksičnih oligosaharida promjenjivih duljina koji se mogu uključiti u metaboličke procese ili se mogu naknadno izlučiti. Stupanj razgradnje uglavnom je povezan s stupnjem deacetilizacije i molekulskom masom hitozana. Hitozan ima nekoliko bioloških svojstava koje ga čine pogodnim materijalom za primjenu u medicini: biorazgradnja, smanjena toksičnost, antigljivični efekti, ubrzavanje zacjeljivanja rana i stimulacija imunološkog sustava [12].



Slika 3.4. Kemijska struktura hitozana [12]

4. POLIMERNE MJEŠAVINE

Polimerne mješavine (eng. polymer blends) nastaju miješanjem dvaju ili više polimera čime se postižu raznovrsne kombinacije svojstava konačnog materijala, što je obično puno isplativiji način od same sinteze novih polimera. Upravo zbog toga je posvećena velika pozornost istraživanju i razvoju specifičnih materijala na bazi polimernih mješavina [13].

4.1. Fazna ravnoteža i mješljivost

U literaturi se navode tri tipa polimernih mješavina; mješljive, nemješljive i kompatibilne.

Mješljive polimerne mješavine su mješavine dvaju ili više amorfnih polimera homogenih na molekulskoj razini, koje ispunjavaju termodinamičke uvjete za mješljive višekomponentne sustave, a to su negativna energija miješanja ΔG_{mij}

$$\Delta G_{mij} \approx \Delta H_{mij} \leq 0$$

i pozitivna vrijednost druge derivacije koncentracije

$$\frac{\partial^2 \Delta G_{mij}}{\partial^2 \varphi} > 0$$

gdje je: ΔG_{mij} - slobodna Gibbsova energija miješanja

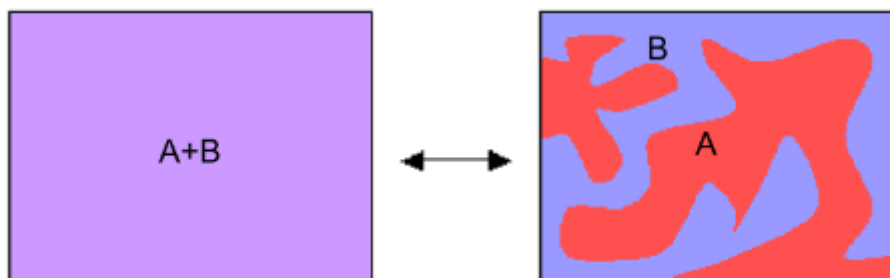
ΔH_{mij} - entalpija miješanja

φ - volumni udio polimera

Nemješljive mješavine su mješavine koje ne ispunjavaju termodinamičke uvjete fazne stabilnosti; kod njih je vidljiva heterogena, fazno odijeljena mješavina

$$\Delta G_{mij} \approx \Delta H_{mij} \geq 0$$

Prikaz razlike između mješljivih i nemješljivih polimernih mješavina prikazan je ilustrativno na slici 4.1.



Slika 4.1. Mješljiva (lijevo) i nemješljiva (desno) polimerna mješavina [14]

Kompatibilne mješavine označavaju komercijalno atraktivne polimerne mješavine koje su vidljivo homogene, često s poboljšanim fizikalnim svojstvima u odnosu na konstituente polimera [13].

Na mješljivost utječu dva glavna čimbenika; Gibbsova slobodna energija miješanja i stupanj međumolekulskih interakcija. Gibbsova slobodna energija miješanja određena je jednadžbom koja se temelji na općem zakonu termodinamike

$$\Delta G_{\text{mij}} = \Delta H_{\text{mij}} - T\Delta S_{\text{mij}} < 0$$

$$i \quad \mu_i' = \mu_i'', i = 1, 2, \dots, n$$

gdje je: ΔG_{mij} – slobodna Gibbsova energija miješanja

ΔH_{mij} - entalpija miješanja (ovisi o međumolekulskim silama)

ΔS_{mij} - entropija miješanja (ovisi o stupnju nesređenosti)

T - apsolutna temperatura

u sustavu koji se sastoji od i komponenata, a μ_i' i μ_i'' su kemijski potencijali komponente i u fazi μ' i μ''

$$\frac{\partial \Delta G_{\text{mij}}}{\partial \varphi} = \mu_i$$

Na slici 4.2. prikazan je shematski dijagram temperatura-volumni udio polimera s binodalnim i spinodalnim krivuljama za različite tipove faktora međudjelovanja χ_{12}

$$\chi_{12} = \frac{(z-2)\Delta W}{k_B T}$$

gdje je: z - koordinacijski broj

$z-2$ - broj mogućih pozicija

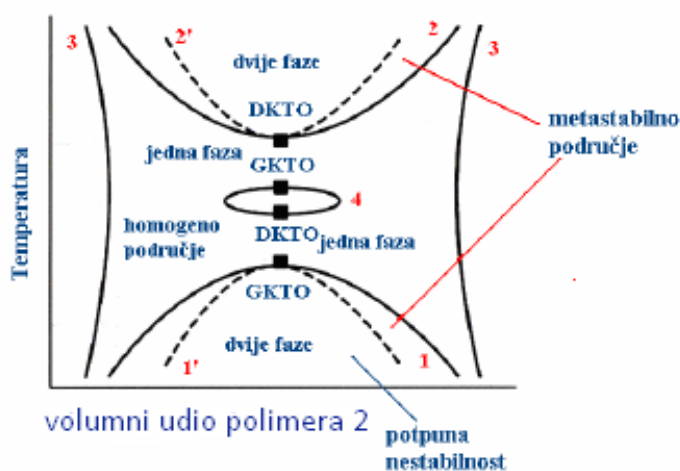
ΔW - međudjelovanje monomera

k_B - Boltzmannova konstanta

T - apsolutna temperatura

Binodalne krivulje označene punim linijama na dijagramu predstavljaju dvofazno područje. Spinodalna krivulja označena crtkanom linijom na dijagramu predstavlja područje potpune nestabilnosti polimerne mješavine. Točka koja je zajednička binodalnim i spinodalnim krivuljama naziva se kritična točka. Položaj kritične točke kod mješavine monodisperznih

polimera podudara se s maksimumom (GKTO - gornja kritična temperatura otopine) ili minimumom (DKTO - donja kritična temperatura otopine) na binodalnoj krivulji. Iznad gornje kritične temperature otopine polimerna mješavina je mješljiva za sve sastave, tj. homogena je. Područje između binodalnih i spinodalnih krivulja naziva se metastabilno područje. Odijeljenost faza u ovom području kontrolirana je mehanizmom nukleacije. U području potpune nestabilnosti dolazi do odijeljenosti faza u cijelom volumenu mješavine [15].



Slika 4.2. Shematski dijagram temperatura-volumni udio polimera [15]

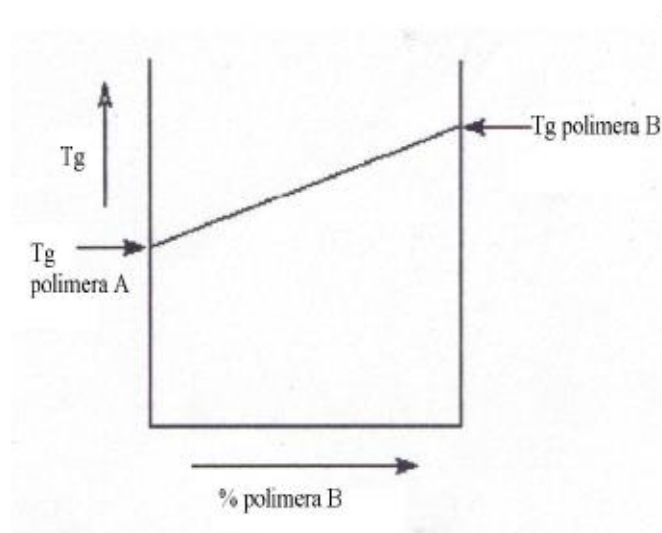
4.2. Razlozi miješanja polimera

Najčešći razlog za razvoj novih polimernih mješavina je poboljšanje mehaničkih svojstava materijala. Ostali osnovni razlozi za miješanje, spajanje i ojačavanje dvaju ili više polimera uključuju:

- Poboljšanje svojstava dodatkom jeftinijeg polimera
- Razvoj materijala željenih svojstava
- Poboljšanje fizikalnih i mehaničkih svojstava mješavina čineći ih boljim u odnosu na pojedine polimere u mješavini
- Dobivanje visoko kvalitetnih mješavina iz polimera sa sinergijskim međudjelovanjem
- Prilagodba svojstava mješavine traženjima kupaca
- Industrijsko recikliranje [15]

4.3. Određivanje mješljivosti sustava

Jednostavan i pouzdan način određivanja mješljivosti mješavina je na osnovi staklastog prijelaza (staklišta). Temperatura staklastog prijelaza ili staklišta, T_g , predstavlja prijelaz iz staklastog (krutog) stanja gdje vibracije malih amplituda predstavljaju dominantno toplinsko kretanje u viskoelastično stanje gdje postoje odgovarajuće translacije, vibracije i unutarnje rotacije. Za mješljive, dvokomponentne sustave karakterističan je jedan, oštri prijelaz u staklasto stanje čija se temperatura nalazi između staklišta čistih komponenti i mijenja se ovisno o sastavu, što je prikazano na slici 4.3. U najvećem broju slučajeva polimeri se slabije vežu međusobno nego sa samim sobom pa je T_g mješavina nešto niži nego se očekuje. Ako se polimeri jače vežu međusobno, nego sami sa sobom, T_g će biti viši jer jače veze smanjuju pokretljivost molekula.



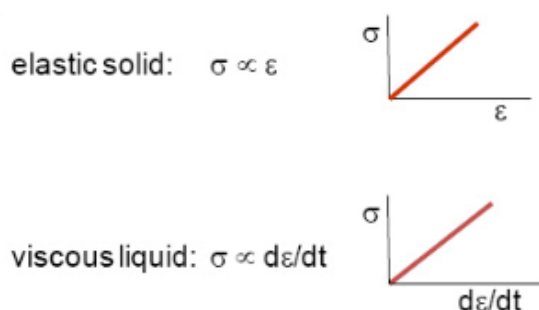
Slika 4.3. Ovisnost staklišta o udjelu pojedinog polimera u sustavu [15]

4.4. Postupci pripreme polimernih mješavina

Većina polimernih parova je nemješljiva i zbog toga se njihove mješavine ne stvaraju spontano. Fazna struktura polimernih mješavina nije u stanju ravnoteže i ovisi o postupcima njihove pripreme. Postoji pet različitih postupaka za pripremu polimernih mješavina: miješanje u taljevini, miješanje u otopini, miješanje u disperziji, djelomična blok i cijepljena kopolimerizacija i priprava interpenetrirajućih mreža [13].

5. VISKOELASTIČNOST

Čvrsta tijela imaju trenutni ili neposredni odziv na primijenjeno opterećenje, to jest elastična su. Približno elastično se ponašaju čelici i anorganska stakla. Suprotno tome, polimeri su viskoelastični; imaju vrlo spori odziv na primijenjeno opterećenje. Viskoelastičnost je svojstvo, tj. ponašanje materijala u kojem je odnos između opterećenja i deformacije vremenski ovisan. Viskoelastični materijali posjeduju i elastičnu i viskoznu komponentu. Na slici 5.1. prikazani su dijagrami naprezanje-istezanje za elastično čvrsto tijelo (gore) i viskoznu kapljevinu (dolje).



Slika 5.1. Prikaz dijagrama za elastično čvrsto tijelo i viskoznu kapljevinu [6]

Stupanj viskoelastičnosti, osim o vremenu, ovisi i o temperaturi materijala. Čvrsti plastični materijali ponašaju se približno elastično pri sobnoj temperaturi, no pri staklastom prijelazu i višim temperaturama, njihovo ponašanje se mijenja. Prilikom naprezanja viskoelastičnog materijala mogu se primijetiti tri deformacijska odziva: početni trenutni elastični odziv, vremenski ovisna odgođena elastičnost (potpuni oporavak) i viskozno, nepovratno tečenje. Eksperimentalno, viskoelastičnost je popraćena puzanjem, relaksacijom naprezanja i dinamičko mehaničkim odzivom (modul pohrane i modul gubitka o kojima će kasnije biti govora).

Na slici 5.2. prikazano je viskoelastično ponašanje memorijske pjene, gdje se ona nakon deformiranja rukom polako vraća u početni položaj nakon određenog vremena. Zanimljivo je spomenuti kako i ljudska koža također pokazuje viskoelastično ponašanje.



Slika 5.2. Viskoelastičnost memorijske pjene [6]

Matematičke jednačbe za opisivanje ponašanja „naprezanje-istezanje“ linearnih viskoelastičnih materijala mogu se izvesti korištenjem jednostavnih mehaničkih modela koji se sastoje od opruge i prigušivača. Opruga predstavlja elastično tijelo (u skladu s Hookeovim zakonom), a prigušivač koji sadrži ulje koje se ponaša kao Newtonova kapljevina, predstavlja viskoznu kapljevinu. Opruga i prigušivač mogu se spojiti jednostavno serijski ili paralelno kako bi prikazali linerano-viskoelastično ponašanje. Pretpostavke za takvo ponašanje:

- 1) Elastično istezanje i brzina viskoznog protoka su izravno povezane s naprežanjem
- 2) Ukupna deformacija i naprežanje jednake su aritmetičkom zbroju viskoznih i elastičnih komponenti, koje se mogu promatrati zasebno [6]

6. DINAMIČKO-MEHANIČKA ANALIZA (DMA)

Dinamičko-mehanička analiza je tehnika karakterizacije materijala koja pruža informacije o svojstvima i toplinskim (relaksacijskim) prijelazima. Temelji se na primjeni oscilacijskog naprezanja (ili istezanja) pri željenoj temperaturi i frekvenciji te se mjeri izazvano istezanje (ili naprezanje) razvijeno u materijalu [16]. Na ispitno tijelo primjenjuje se dinamička (oscilacijska) sila pomoću elektromotora koji se kreće rotacijski (naprijed-nazad) i linerano (tipično gore-dolje) određenom frekvencijom (brzinom oscilacije) i silom unosi energiju na ispitno tijelo [17]. Svojstva koja se mjere pomoću DMA su modul pohrane E' , modula gubitka E'' i faktor prigušenja $\tan \delta$. Ona se značajno mijenjaju tijekom prijelaza iz kristalne u amorfnu fazu, što se događa u blizini tališta. U tim prijelazima dolazi do znatno većih promjena u mehaničkim svojstvima polimera nego u njihovoj specifičnoj toplini. Stoga je DMA preferirana metoda za mjerenja pri nižim temperaturama, pri čemu je posebno zanimljivo područje oko temperature staklastog prijelaza T_g , a mogu se analizirati i ostale manje fazne i strukturne promjena kod polimera. DMA metodom određuju se modul pohrane, modul gubitka i faktor prigušenja kao funkcija temperature, frekvencije ili vremena. Također, DMA se može koristiti za kontrolu kvalitete i u svrhu razvijanja proizvoda [18].

6.1. Metode DMA

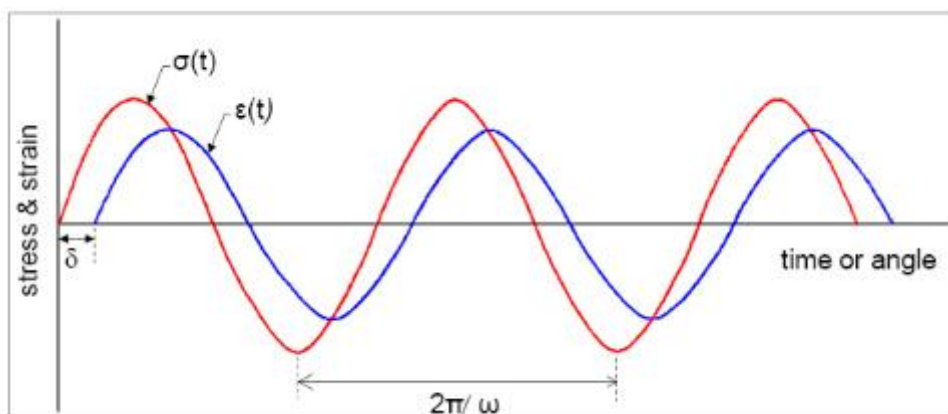
Kod dinamičko-mehaničke analize, najčešće se provodi ispitivanje promjene modula u ovisnosti o temperaturi pri konstantnoj frekvenciji ili se ispitivanje provodi povećavanjem frekvencije pri konstantnoj temperaturi.

Metode DMA:

- 1) Promjena temperature - mjere se modul i faktor prigušenja pri zagrijavanju ispitnog tijela
- 2) Promjena frekvencije - mjere se modul i faktor prigušenja pri vibriranju ispitnog tijela povećavanjem brzine
- 3) Promjena naprezanja - mjere se modul i faktor prigušenja pri povećanju naprezanja ispitnog tijela
- 4) Promjena istezanja - mjere se modul i faktor prigušenja pri povećanju istezanja ispitnog tijela
- 5) Prijelazno ispitivanje (nije oscilatorno) - puzanje-relaksacija i naprezanje-oporavak
- 6) Višestruko ispitivanje kombinacijom ovih metoda [17]

6.2. Dinamičko mehaničko ponašanje

Mjerenje modula u dinamičkim uvjetima (npr. sinusoidno oscilirajuće naprezanje i istezanje) može ukazati na viskoelastičnu prirodu polimera, tj. modula koji se sastoji od realne elastične komponente (modul pohrane E') i imaginarne viskozne komponente (modul gubitka E'') detaljnije objašnjenih u nastavku. Kad je viskoelastični materijal izložen promjenjivom sinusoidnom naprezanju, istezanje u materijalu će se također mijenjati u obliku sinusoide, ali neće biti u istoj fazi kao naprezanje. Istezanje kasni u fazi za naprezanjem za kut δ koji je između 0 i $\pi/2$ što je prikazano na dijagramu naprezanje/istezanje u ovisnosti o vremenu na slici 6.1.



Slika 6.1. Promjena naprezanja i istežanja s vremenom u viskoelastičnom materijalu [6]

Nametnuto sinusoidno istežanje može se izraziti kao:

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

gdje je: ε_0 - amplituda istežanja

ω - kružna frekvencija

t - vrijeme

Izazvano naprežanje jednako je:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \text{ ili}$$

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

Ta jednadžba prikazuje da se naprežanje može podijeliti na dvije komponente: u fazi s istežanjem (s amplitudom naprežanja $\sigma_0 \cos \delta$) i s pomakom u fazi u odnosu na istežanje za $\pi/2$ (s amplitudom naprežanja $\sigma_0 \sin \delta$). Kad se te amplitude u fazi i izvan faze podijele s amplitudom istežanja ε_0 , dobijemo dva modula; E' i E''

$$E' = \frac{\sigma_0 \cos \delta}{\varepsilon_0}; E'' = \frac{\sigma_0 \sin \delta}{\varepsilon_0}$$

Moduli E' i E'' su realni i imaginarni dijelovi kompleksnog broja E^* ,

$$E^* = E' + iE''$$

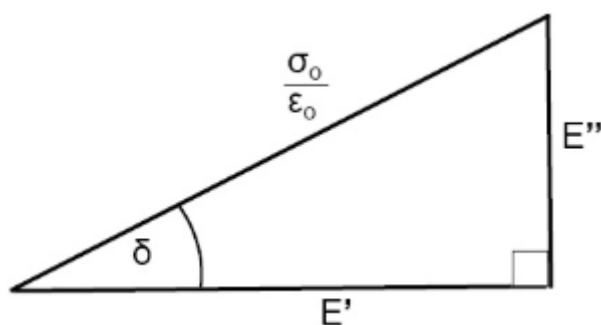
gdje je: E^* - kompleksni modul

E' - modul pohrane, predstavlja elastičnu komponentu viskoelastičnog ponašanja

E'' - modul gubitka, predstavlja viskoznu komponentu viskoelastičnog ponašanja

i - imaginarni broj

Odnos između modula pohrane E' , modula gubitka E'' i faznog kuta δ prikazan je geometrijski na slici 6.2.



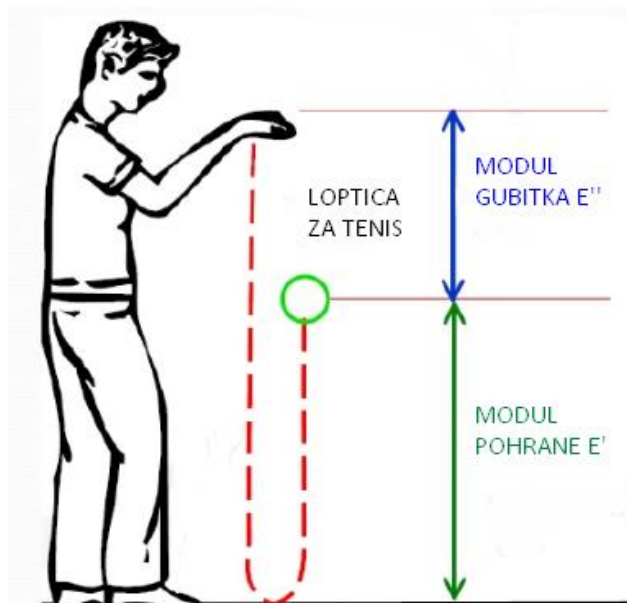
Slika 6.2. Geometrijski odnos između E' , E'' i δ [6]

Kut δ koji predstavlja vremenski pomak između primijenjenog napreznja i istežanja može se izraziti kao omjer, poznat kao faktor rasipanja energije ili faktor prigušenja $\tan \delta$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

što predstavlja udio rasipanja energije tijekom svakog ciklusa oscilacija [6].

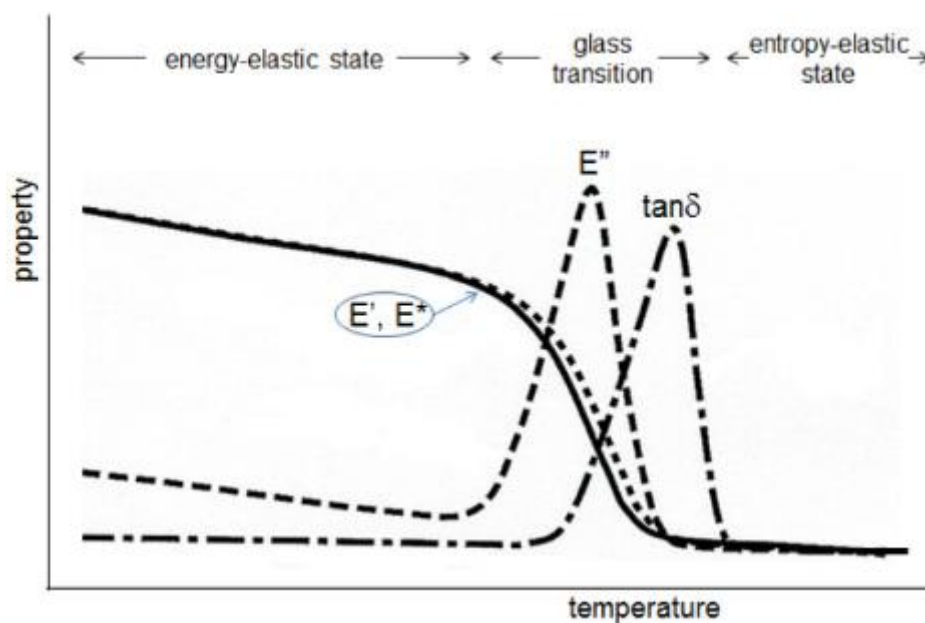
Moduli E' i E'' mogu se prikazati na primjeru odbijanja loptice od tvrde podloge kao što je to ilustrativno prikazano na slici 6.3. Ako lopticu ispustimo s neke visine na podlogu, ona će se odbiti od podloge, ali se neće vratiti na istu visinu sa koje je ispuštena. Visina koju loptica postiže nakon odbijanja predstavlja modul pohrane E' , a razlika između početne visine i visine nakon odbijanja predstavlja modul gubitka E'' .



Slika 6.3. Shematski prikaz modula pohrane i modula gubitka [19]

6.2.1. DMA analiza amornog materijala

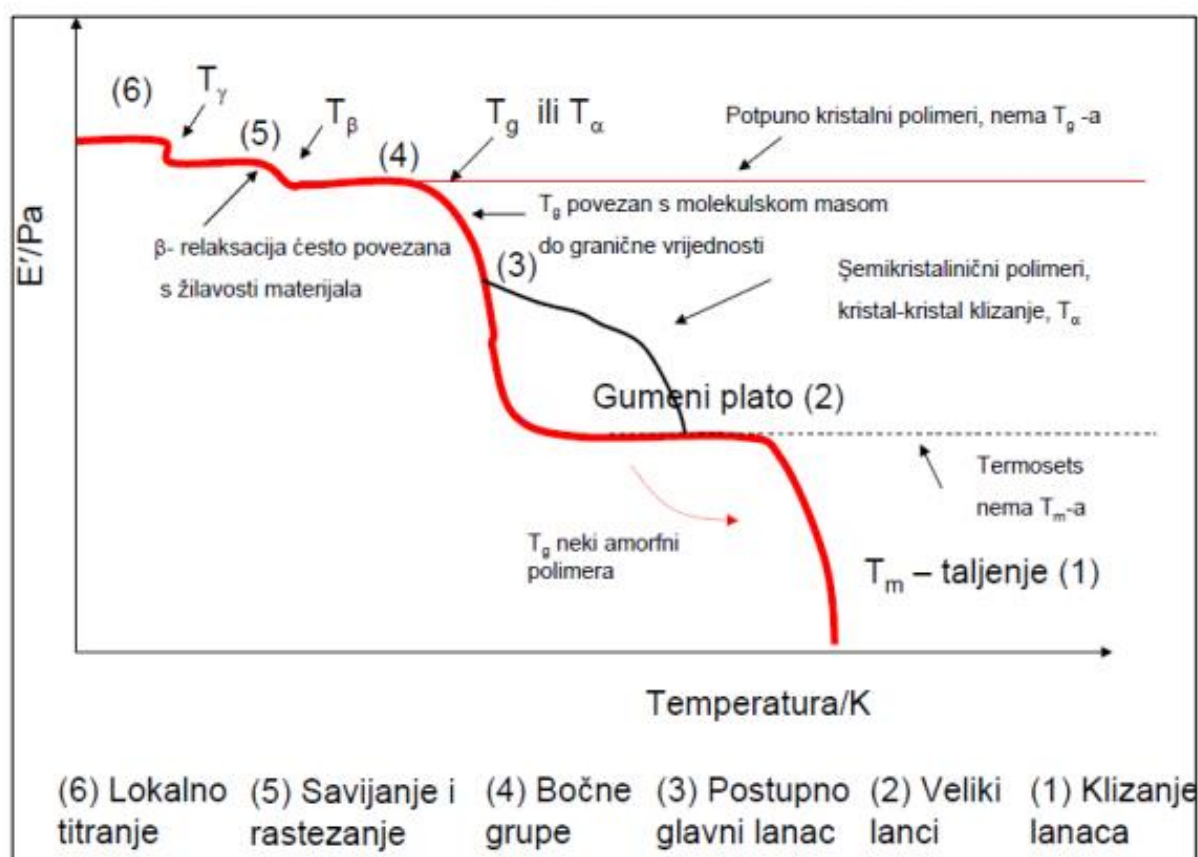
Ovisnost modula pohrane, modula gubitka, kompleksnog modula i faktora prigušenja o temperaturi pri DMA analizi za amorfni polimer prikazana je na slici 6.4. U staklastom stanju elastično ponašanje polimera je pretežno energijsko, a u gumastom stanju je pretežno entropijsko, pogotovo u umreženim polimerima. Daljnje povećanje temperature iznad gumastog stanja uzrokovat će tečenje u plastomerima i zbog toga će se modul pohrane i modul gubitka značajno smanjiti što će rezultirati prijelazom u kapljevito stanje, dok će duromeri održavati svoje gumasto stanje [6].



Slika 6.4. Prikaz DMA krivulja za amorfni materijal; ovisnost svojstva o temperaturi [6]

6.3. Relaksacijski prijelazi u polimerima

Dinamičko-mehaničkom analizom mjere se relaksacijski prijelazi i gibanja određenih dijelova makromolekula, kao što su klizanje pojedinih segmenata u sustavu (γ), klizanje lanaca u kristalu (α_c) ili pokretanje cijele makromolekule (β , staklišće T_g) kao što je prikazano na slici 6.5.



Slika 6.5. Promjene u strukturi dobivene DMA mjerenjem [15]

Na početku, pri vrlo niskoj temperaturi, gdje su molekule čvrsto stisnute (velika gustoća), materijal prolazi kroz prijelaze u čvrstom stanju (6).

Kako se materijal dalje zagrijava i širi, njegov slobodni volumen se povećava tako da može doći do pokretanja lokalnih veza i bočnih skupina. Taj prijelaz naziva se gama prijelaz, T_γ , koji može nastati zbog prisustva vlage kod nekih hidrofilnih polimera. S daljnjim povećanjem temperature i slobodnog volumena, sve bočne skupine i lokalizirane skupine od četiri do osam atoma u glavnom lancu počinju imati dovoljno prostora za kretanje te se materijalu u određenoj mjeri povećava žilavost. Taj prijelaz, koji se zove beta prijelaz T_β , nije tako jasno definiran kako se opisuje na dijagramu iznad (5). Često je to T_g od sekundarne komponente u mješavini ili specifičnog bloka u blok kopolimerima. Međutim, povezanost sa žilavošću je vidljiva empirijski.

Daljnjim zagrijavanjem, postiže se temperatura staklišta T_g ili staklasti prijelaz, gdje se segmenti u amorfnim područjima polimera počinju kretati u velikoj mjeri (4).

Može se reći da su se amorfna područja počela taliti u ovom području. T_g se pojavljuje samo u amorfnim materijalima, a u 100% kristalnim materijalima javlja se T_{α}^* ili T_{II} (3). T_{α}^* se javlja u kristalnim ili kristalastim polimerima i rezultat je klizanja kristala jednih o druge. T_{II} je posljedica gibanja segmenata u amorfnoj fazi što dovodi do smanjenja viskoznosti. Ta dva prijelaza danas još uvijek nisu općeprihvaćena i predmet su daljnjih rasprava.

Konačno, daljnjim zagrijavanjem dolazi do taljenja pri temperaturi taljenja T_m , pri čemu dolazi do klizanja velikih segmenata polimera i do tečenja materijala (2). Kod očvrnutih duromera ne dolazi do promjena nakon T_g sve dok uzorak ne počinje sagorijevati i razgrađivati se jer poprečne veze sprječavaju lance da klize jedni po drugima [20].

Relaksacijski procesi prikazani na slici 6.5. odvijaju se u nekom temperaturnom intervalu te je određivanje jedne temperature poput T_g dogovorno i ovisi o metodi. Kod DMA se može odrediti kao točka infleksije u dijagramu $E'-T$, a može i iz dijagrama $\tan \delta-T$ ili kao početak relaksacijskog vrha ili njegov maksimum. Neovisno o tome kako se određuje temperatura nekog relaksacijskog procesa, uvijek se analizira cijeli prijelaz.

6.4. DMA za analizu polimernih mješavina

DMA je izvrsna metoda za proučavanje i ispitivanje polimernih mješavina raznih kopolimera, uključujući elastoplastomere, interpenetrirajuće polimerne mreže (IPN) i fizikalne mješavine različitih tipova polimera. DMA je izrazito korisna za utvrđivanje kompatibilnosti komponenata mješavina i tipa relaksacijskih prijelaza koji se mogu očekivati. Isto tako, pomoću DMA možemo utvrditi kako se mijenja krutost sustava sa sastavom mješavine. Na slici 6.6. prikazane su idealizirane krivulje ovisnosti dinamičko-mehaničkih svojstava o temperaturi dvaju kompatibilnih polimera (lijevo i desno) i njihove mješavine (sredina). Staklasti prijelaz mješavine smješten je između staklastih prijelaza dvaju polimera u razmjeru s količinom pojedine komponente u mješavini.

Vrijednost T_g mješavine može se predvidjeti pomoću jednadžbe za mješavine:

$$\frac{1}{T_{g(mješavine)}} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

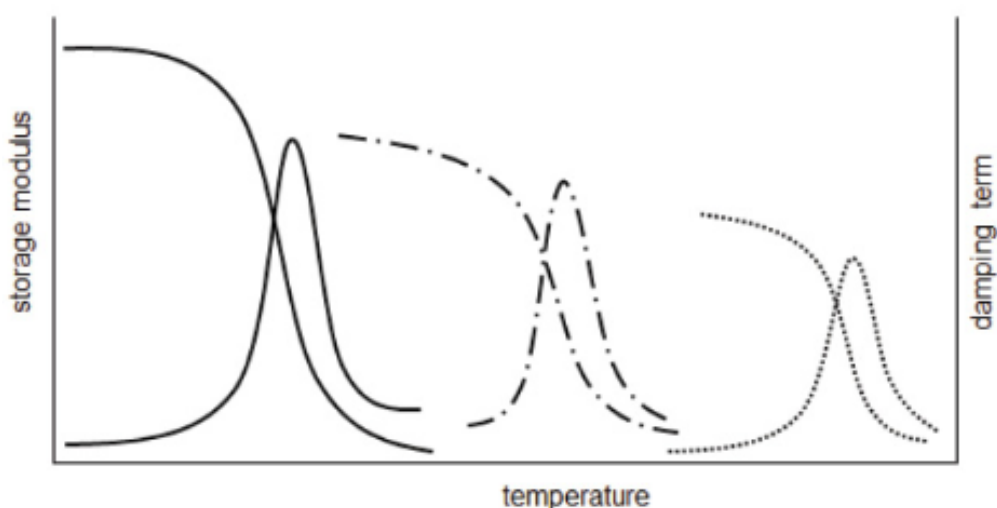
gdje je: w_1 - maseni udio prve komponente

w_2 - maseni udio druge komponente

$T_{g(mješavine)}$ - temperatura staklišta mješavine

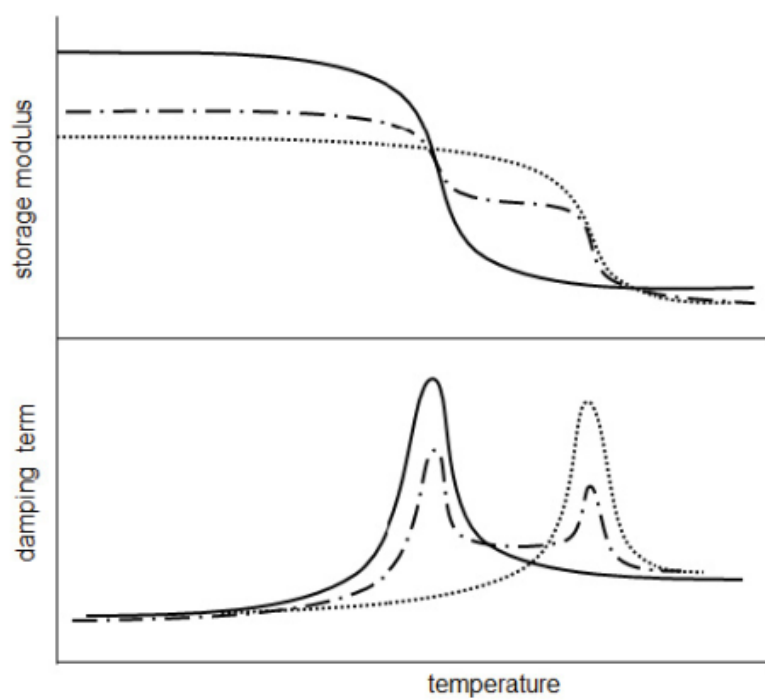
T_{g1} - temperatura staklišta prve komponente

T_{g2} - temperatura staklišta druge komponente



Slika 6.6. Prikaz DMA analize mješavine sastavljene od dva kompatibilna polimera [6]

Opći prikaz DMA analize nekompatibilnih/nemješljivih mješavina polimera prikazan je na slici 6.7.; punom i isprekidanom linijom prikazane su dvije polimerne komponente, a točkasta linijom polimerna mješavina. Prvi dijagram prikazuje ovisnost modula pohrane o temperaturi, a drugi ovisnost faktora prigušenja o temperaturi. Ako polimeri nisu mješljivi, tada rezultirajuća mješavina prikazuje dva odvojena staklasta prijelaza koja odgovaraju matičnim polimerima. Stvarne vrijednosti dinamičkih mehaničkih svojstava u pogledu modula i faktora prigušenja ovise o vrsti polimera koji se mješaju [6].



Slika 6.7. Prikaz DMA analize dvaju nekompatibilnih polimera [6]

7. EKSPERIMENTALNI DIO

7.1. Priprema folija za ispitivanje

Folije koje su ispitivane izrađene su u Laboratoriju za polimere i kompozite na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Jedne folije izrađene su od čistog poli(vinil-alkohola), a druge iz polimerne mješavine poli(vinil-alkohola) i 20 % hitozana.

Folije od čistog PVA izrađene su iz PVA u praškastom obliku proizvođača Sigma-Aldrich prikazanog na slici 7.1 (lijevo). Taj PVA ima prosječnu molekulsku masu (M_w) 89 000-98 000 Da te je preko 99% hidroliziran, a upravo zbog visokog stupnja hidrolize ima bolja mehanička svojstva.

Folije polimerne mješavine PVA + 20% CS izrađene su iz prethodno spomenutog PVA te hitozana u praškastom obliku niske molekulske mase (90 000-190 000 Da), deacetiliranog 75-85%, prikazanog na slici 7.1. (desno).



Slika 7.1. Poli(vinil-alkohol) (lijevo) i hitozan (desno) u praškastom obliku [21], [22]

Kako bi se izradile PVA folije, najprije je potrebno iz materijala, u praškastom obliku, pripremiti njihovu otopinu. PVA u praškastom obliku otapao se u vodi (5% vodena otopina). Otapanje je bilo popraćeno višesatnim miješanjem na magnetnoj miješalici pri povišenoj temperaturi. Nakon višesatnog miješanja i ohlađivanja otopine do sobne temperature, otopina je izlijana u staklene kalupe. Nakon sušenja, folije su se izvadile te su se iz njih izrezali ispitni uzorci sa dimenzijama prikazanim u tablici 7.1.

Tablica 7.1. Dimenzije ispitivanih folija

Dimenzije ispitivanih folija [mm]		
Duljina, l	Širina, b	Debljina, h
30	3,5	0,1

Za izrađivanje folija od polimerne mješavine PVA + 20% CS, također je iz praškastih materijala potrebno pripremiti otopine PVA te CS. Otapanje PVA opisano je u prethodnom odlomku, a hitozan se otapao u razrijeđenoj octenoj kiselini (CH_3COOH) višesatnim miješanjem na magnetnoj miješalici (2,5% otopina). Otopina hitozana je pomiješana sa otopinom PVA u prethodno spomenutom omjeru te je tako pripravljena polimerna mješavina izlijana u kalupe. U vremenskom periodu od približno 24h nakon izlijevanja otopine u kalupe, otapalo je isparilo te su dobivene gotove folije. Iz tako dobivenih folija izrezani su uzorci za ispitivanje na DMA uređaju jednakih dimenzija (tablica 7.1.).

Folije su izrađene 2018. godine; jedni uzorci ispitivani su odmah nakon izrade (označeni brojem 1), dok su drugi ispitani nakon skladištenja u mračnom i suhom skladištu sobne temperature (označeni brojem 2). Vremena ispitivanja uzoraka prikazana su u tablici 7.2. PVA označava foliju od čistog PVA, dok PVA/CS označava foliju iz polimerne mješavine PVA + 20% CS. Drugo ispitivanje nakon skladištenja u skladištu provedeno je nakon 21-og mjeseca.

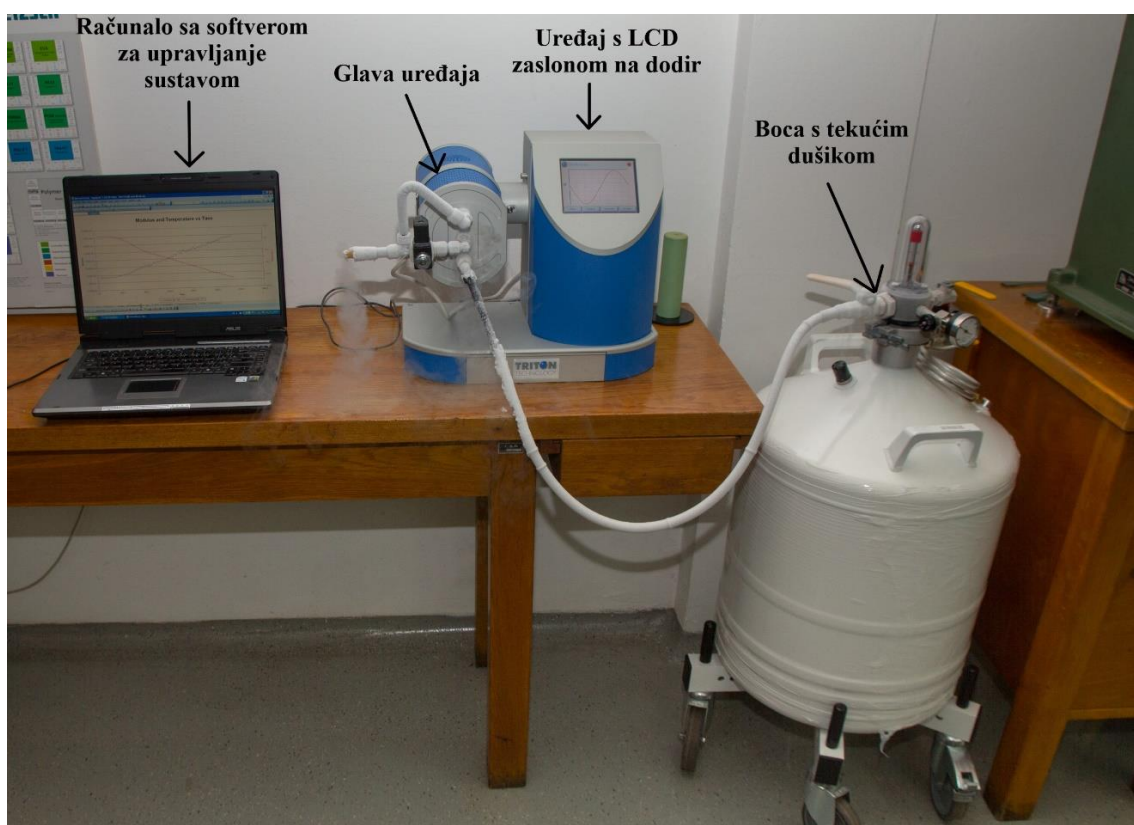
Tablica 7.2. Vremena ispitivanja ispitnih uzoraka

Ispitni uzorak	Vrijeme ispitivanja
PVA_1	Ožujak, 2018. godine
PVA_2	Prosinac, 2019. godine
PVA/CS_1	Travanj, 2018. godine
PVA/CS_2	Siječanj, 2020. godine

7.2. Provođenje ispitivanja dinamičko-mehaničke analize

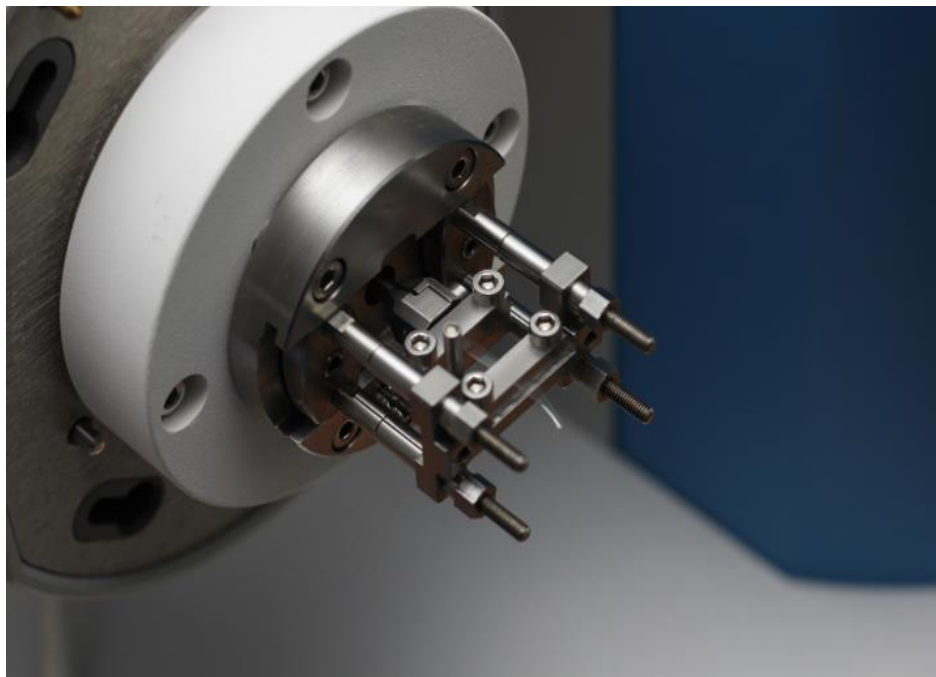
Ispitna tijela (folije) ispitivana su na uređaju za dinamičko-mehaničku analizu kupljenog od proizvođača Triton Technology (Mettler-Toledo AG), a sama ispitivanja su provedena na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Laboratoriju za polimere i kompozite.

Temperaturni interval u kojem se može provoditi ispitivanje na ovom uređaju je od $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ uz kontrolirano hlađenje ili zagrijavanje od $-15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Kod ispitivanja pri niskim temperaturama koristi se tekući dušik koji je spojen na glavu uređaja, a cijeli sustav s komponentama prikazan je na slici 7.2. Glava uređaja je odvojiva što omogućuje korištenje sustava, tj. ispitivanje uzoraka u više pozicija s obzirom na orijentaciju sustava i usklađivanje za rad s drugim instrumentima za analizu poput optičkog ili rendgenskog uređaja. Ispitna tijela mogu se ispitivati u frekvencijskom području od $0,001\text{ Hz}$ do 1000 Hz s rezolucijom $0,001\text{ Hz}$. Sustavom se upravlja preko računala spojenog na uređaj koje ima instalirani računalni softver (Triton Laboratory Software). Softver omogućuje istovremenu kontrolu vlažnosti i temperature sustava što je korisno za proučavanje tih svojstava. Na uređaju se nalazi i LCD zaslon na dodir koji nam omogućuje prikaz dinamičkog sinusoidnog opterećenja te praćenje trenutne temperature i kompleksnog modula elastičnosti tijekom ispitivanja [21].



Slika 7.2. Uređaj za dinamičko-mehaničku analizu [23]

Na slici 7.3. prikazana je ispitna folija stavljena u glavu uređaja između čeljusti spremna za ispitivanje.



Slika 7.3. Ispitna folija umetnuta između čeljusti [23]

Za vrijeme ispitivanja, na računalu se može pratiti promjena kompleksnog modula E^* i faktora prigušenja $\tan \delta$ ovisno o temperaturi, a vrijednosti koje softver bilježi prilikom samog ispitivanja su modul pohrane, modul gubitka i faktor prigušenja ovisni o temperaturi.

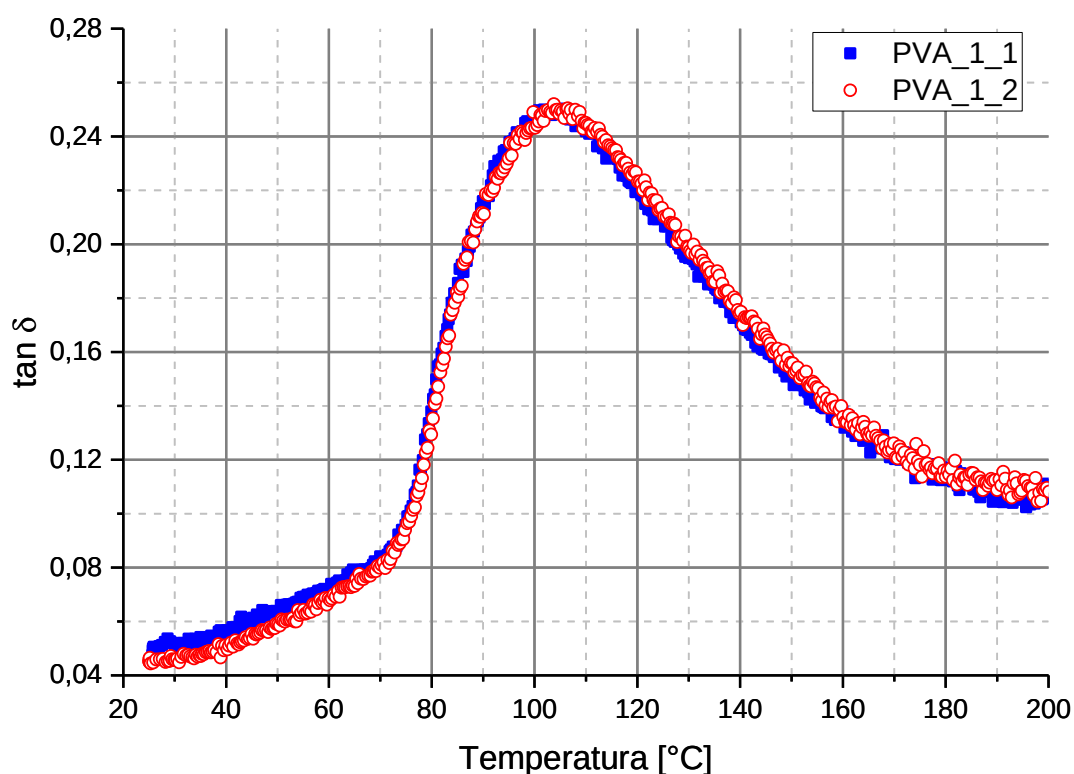
Dimenzije folija (tablica 7.1.) unesene su u program prije ispitivanja, a amplituda kod dinamičkog sinusoidnog opterećenja pri ispitivanju svih ispitnih folija iznosila je 5 μm . Ispitivanje se provodilo pod konstantnom frekvencijom iznosa 1 Hz te kontinuiranim povećanjem temperature.

Završetkom svakog pojedinačnog ispitivanja, izmjerene vrijednosti dobivene pomoću softvera koriste se za izradu karakterističnih dijagrama pomoću kojih se analiziraju rezultati.

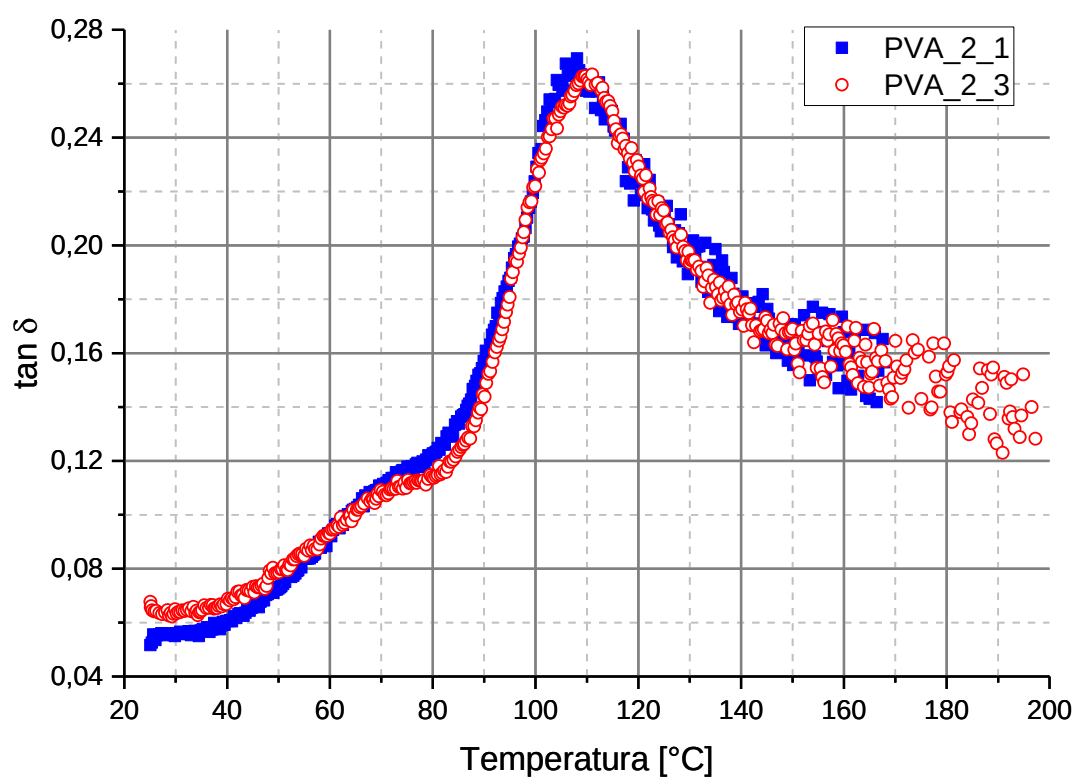
8. ANALIZA REZULTATA

8.1. Ponovljivost ispitivanja ispitnih folija

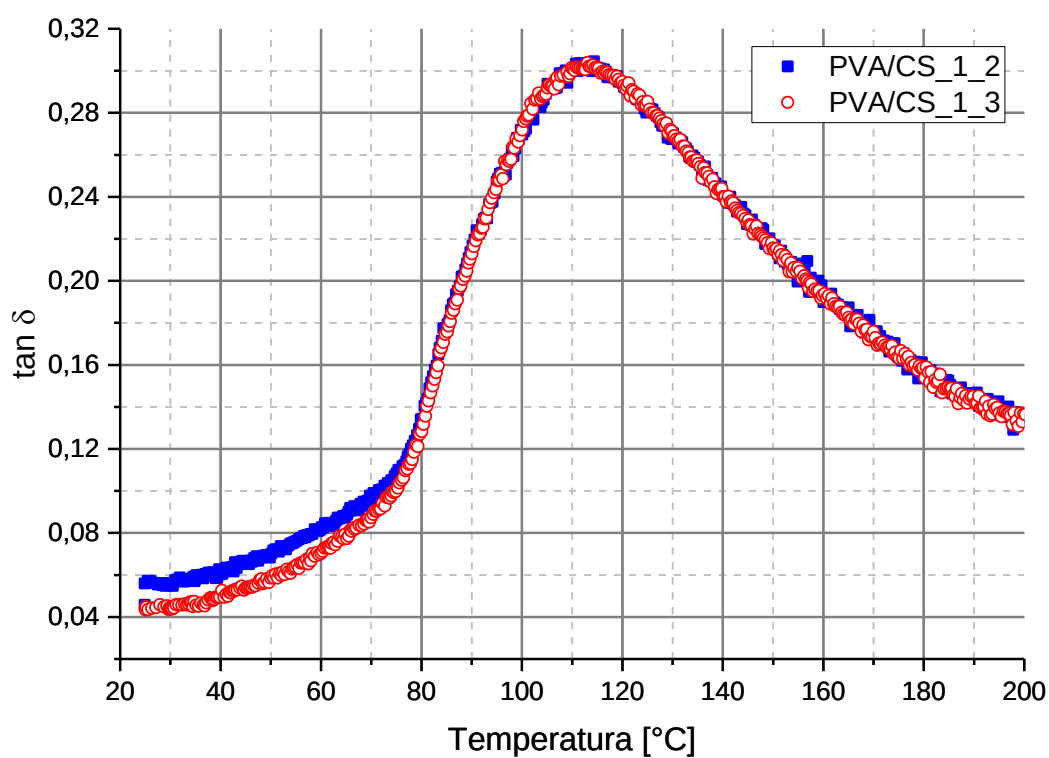
Dinamičko-mehanička analiza provedena je na ukupno 12 ispitnih folija. Za svaki ispitni uzorak naveden u tablici 7.2. provedeno je ispitivanje na 3 folije u istim uvjetima kako bi se osigurala ponovljivost rezultata i smanjila mogućnost pogreške tijekom ispitivanja. Na slikama 8.1., 8.2., 8.3. i 8.4. prikazana je ovisnost faktora prigušenja ($\tan \delta$) o temperaturi (T) za svježe i skladištene ispitne folije. Vidljivo je da se kod ispitivanja svih ispitnih folija postigla ponovljivost rezultata, tj. nema prevelikog rasipanja rezultata ponovljenim ispitivanjima ispitnih folija izrezanih od iste vrste materijala. Stoga te rezultate možemo uzeti kao relevantne, tj. možemo se njima služiti za daljnje analize.



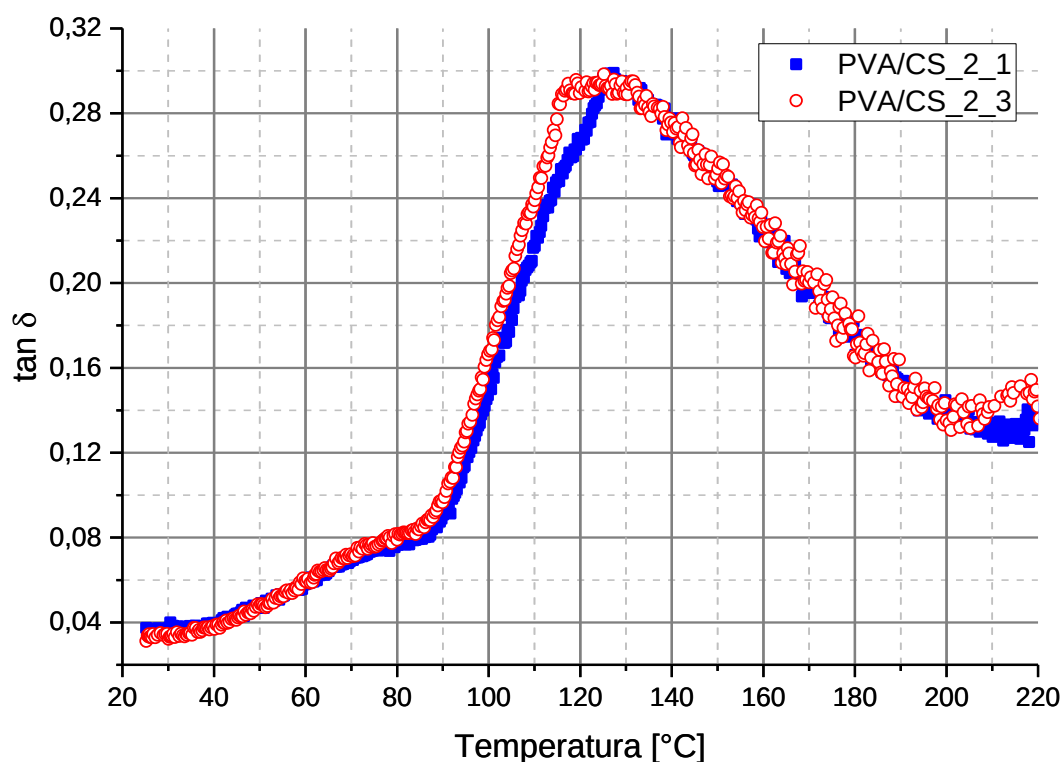
Slika 8.1. Ponovljivost ispitivanja na PVA_1 uzorku, svježe pripremljena folija



Slika 8.2. Ponovljivost ispitivanja na PVA_2 uzorku, nakon starenja



Slika 8.3. Ponovljivost ispitivanja na PVA/CS_1 uzorku, svježe pripremljena folija

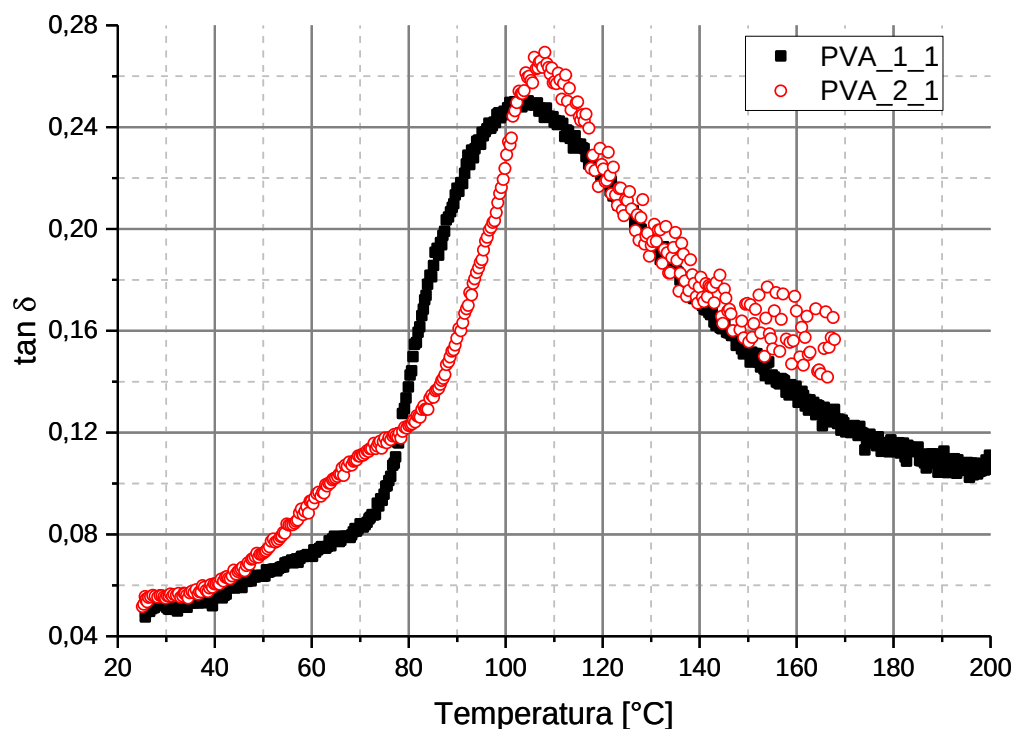


Slika 8.4. Ponovljivost ispitivanja na PVA/CS_2 uzorku, nakon starenja

Ispitivanje svih folija započinje pri sobnoj temperaturi ≈ 25 °C, gdje se materijali nalaze u staklastom stanju. Faktor prigušenja najniži je na samom početku ispitivanja, a najvišu vrijednost postiže kod temperature staklastog prijelaza, tj. prelaska iz staklastog u gumasto stanje.

8.2. Utjecaj skladištenja na starenje folija od čistog PVA

Na slici 8.5. prikazane su usporedne krivulje ovisnosti faktora prigušenja o temperaturi za svježu foliju (označene s PVA_1) i skladištenu foliju u mračnom i suhom skladištu sobne temperature (označene s PVA_2).



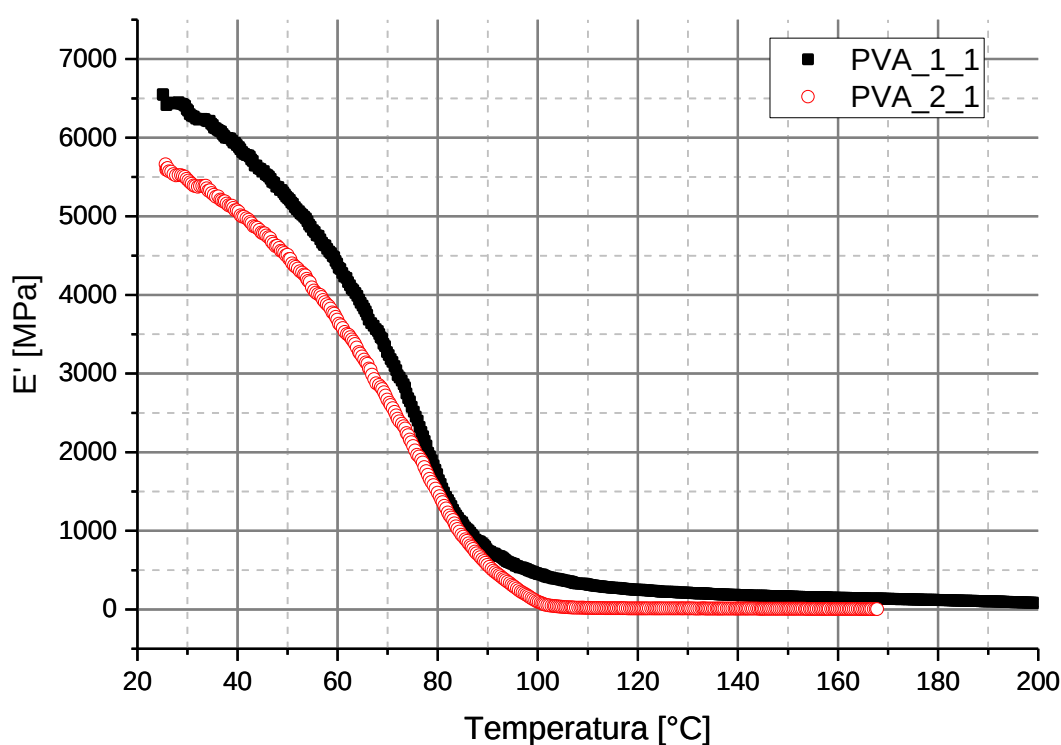
Slika 8.5. Usporedni prikaz krivulja ovisnosti $\tan \delta$ o temperaturi za PVA

Ispitivanje folija započinje pri sobnoj temperaturi ($\approx 25^\circ\text{C}$) pri kojoj se one nalaze u staklastom stanju. S povećanjem temperature, kod svježih folija ne javlja se beta (β) prijelaz, dok se kod skladištenih folija on javlja pri temperaturi od približno 50°C i prolazi kroz maksimum pri približno 75°C , što je vidljivo na slici 8.5. U tom relaksacijskom prijelazu obično dolazi do kretanja bočnih skupina polimernih lanaca, međutim moguće je i da je došlo do razgradnje molekula. Novonastali kratki lanci trebaju manju energiju za pokretanje te je moguće da se α vrh razdvojio, pri čemu bi se pri nižoj temperaturi odvila relaksacija kraćih lanaca, a pri višoj dugih. S povećanjem temperature raste i faktor prigušenja te on postiže svoju maksimalnu vrijednost pri kojoj dolazi do kretanja svih segmenata sustava. Vrijednosti maksimalnih temperatura označene su kao staklište i prikazane su u tablici 8.1. Temperatura maksimuma kod alfa (α) prijelaza svježih folija javlja se pri nižoj temperaturi nego kod skladištenih folija, a isto tako, maksimalna vrijednost faktora prigušenja je niža kod svježih folije. Pošto je $\tan \delta$ viši kod skladištene folije, kod nje dolazi do većeg rasipanja energije, tj. odziv skladištene folije nakon primijenjenog opterećenja je više viskozan od svježih folije. Krivulja skladištene folije pomaknula se u desno pa je tako za skladištenu foliju veća temperatura staklastog prijelaza, što ukazuje na veću energiju potrebnu za pokretanje segmenata molekula u relaksacijskom prijelazu.

Tablica 8.1. T_g i pripadajući $\tan \delta$ za svježu i skladištenu foliju od čistog PVA

Ispitni uzorak	Temperatura staklišta [°C]	Pripadajući $\tan \delta$
PVA_1_1	104	0,25
PVA_2_1	108	0,27

Na slici 8.6. prikazane su usporedne krivulje ovisnosti modula pohrane E' o temperaturi za svježu i skladištenu foliju od čistog PVA.

**Slika 8.6. Usporedni prikaz krivulja ovisnosti E' o temperaturi za PVA**

Kao što je i za očekivati, modul pohrane E' skladištenog materijala se smanjio zbog utjecaja skladištenja, tj. starenja. Na samom početku ispitivanja pri sobnoj temperaturi modul pohrane skladištenog materijala je za oko 1000 MPa niži od modula pohrane svježeg materijala. Najveća razlika je upravo na početku ispitivanja, dok se s povećanjem temperature smanjuje, a vidljivo je i da je kod ≈ 80 °C E' skladištenog i svježeg materijala jednak, što možemo povezati i s prethodnim dijagramom na slici 8.5. gdje je pri istoj temperaturi faktor prigušenja jednak za obje folije. U tablici 8.2. prikazane su neke vrijednosti E' pri određenim temperaturama.

Za obje folije vidljivo je da modul pohrane značajno pada s povećanjem temperature. Modul pohrane se u temperaturnom intervalu od 25 °C do 80 °C smanjuje približno pet puta, što je značajni pad pa to treba uzeti u obzir kod primjene materijala.

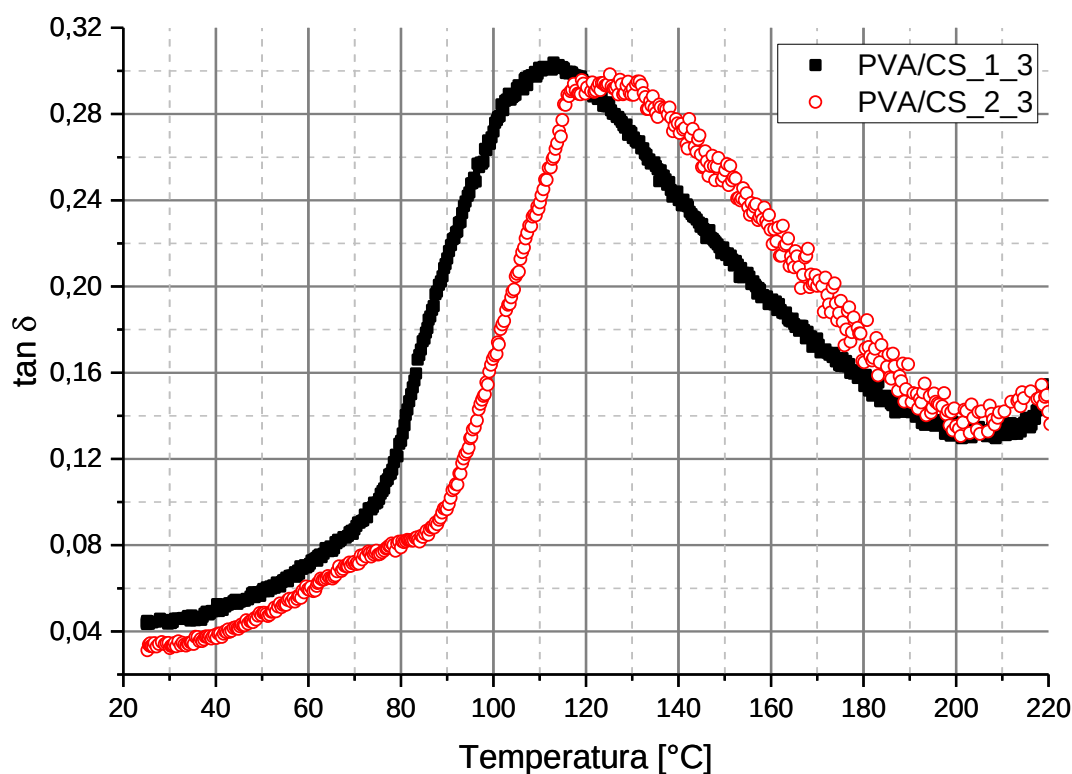
Tablica 8.2. Moduli pohrane svježe i skladištene folije od čistog PVA

Ispitni uzorak	Temperatura ispitivanja [°C]	Modul pohrane E' [MPa]
PVA_1_1	25	6590
	80	1645
	100	450
PVA_2_1	25	5590
	79	1620
	100	90

Iz tablice se vidi da modul pohrane pri 100 °C za skladištenu foliju poprima vrlo nisku vrijednost od 90 MPa, dok kod iste temperature za svježu foliju on iznosi 450 MPa, što nam ukazuje da skladištenje materijala u velikoj mjeri utječe na svojstva.

8.3. Utjecaj skladištenja na starenje folija od polimerne mješavine PVA + 20% CS

Na slici 8.7. prikazane su usporedne krivulje ovisnosti faktora prigušenja o temperaturi za svježu foliju (označene s PVA/CS_1) i skladištenu foliju u mračnom i suhom skladištu sobne temperature (označene s PVA/CS_2).



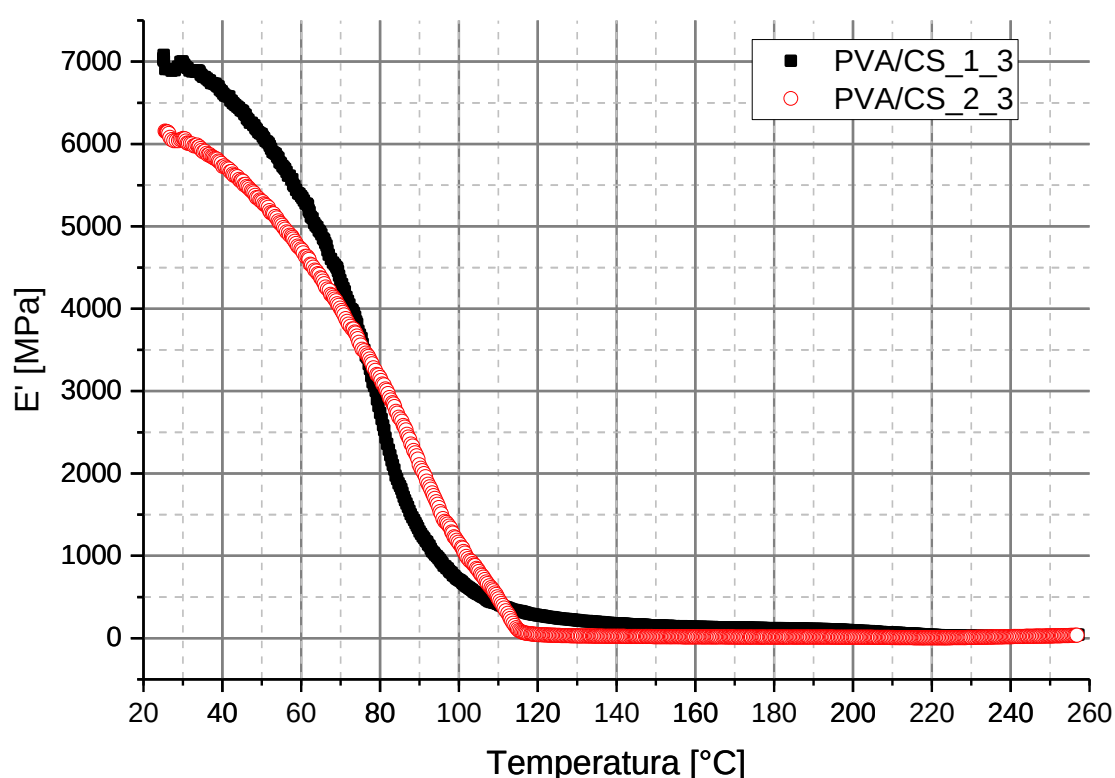
Slika 8.7. Usporedni prikaz krivulja ovisnosti $\tan \delta$ o temperaturi za PVA + 20% CS

Pri 25 °C započinje ispitivanje obje folije te se one nalaze u staklastom stanju. Kod svježe folije izostaje beta relaksacija, dok se kod skladištene folije ona javlja u približno istom temperaturnom intervalu, ali u puno manjoj mjeri. Manji intenzitet posljedica je manjeg udjela PVA u materijalu. Iz samog dijagrama nejasno je ako je miješanje s CS usporilo razgradnju PVA. Kod svježe folije maksimum prijelaza iz staklastog u gumasto stanje je pri temperaturi od oko 105 °C, dok se kod skladištene folije on javlja nešto kasnije pri temperaturi oko 120 °C. Maksimalni faktor prigušenja kod obje folije iznosi približno 0,3, a točne vrijednosti temperatura staklišta s pripadajućim faktorima prigušenja za obje folije prikazane su u tablici 8.3. Krivulja skladištene folije pomaknuta je u desno u odnosu na svježiju foliju, što ukazuje na veću energiju potrebnu za pokretanje segmenata molekula u relaksacijskom prijelazu. Jedan od razloga mogao bi biti povećanje stupnja kristalizacije polimera, gdje bi kristali imali funkciju ometanja kretanja, odnosno fizikalnog umreženja molekula.

Tablica 8.3. T_g i pripadajući $\tan \delta$ za svježu i skladištenu foliju PVA + 20% CS

Ispitni uzorak	Temperatura staklišta [°C]	Pripadajući $\tan \delta$
PVA/CS_1_3	114	0,30
PVA/CS_2_3	108	0,29

Na slici 8.8. prikazane su usporedne krivulje ovisnosti modula pohrane E' o temperaturi za svježu i skladištenu foliju od polimerne mješavine PVA + 20% CS.

**Slika 8.8. Usporedni prikaz krivulja ovisnosti E' o temperaturi za PVA + 20% CS**

Na početku ispitivanja, modul pohrane svježje folije veći je za 1000 MPa u odnosu na skladištenu foliju. S povećavanjem temperature modul pohrane obje folije značajno pada, međutim kod skladištene folije pad E' je puno blaži u odnosu na svježju foliju. Pri temperaturi oko 75 °C moduli pohrane obje folije jednaki su, a nakon te temperature E' kod skladištene folije ima veću vrijednost pri višim temperaturama od svježje folije što je vidljivo iz dijagrama na slici 8.8. Pri temperaturi oko 90 °C modul pohrane kod skladištene folije iznosi 2000 MPa,

dok on pri istoj temperaturi kod svježe folije iznosi 1200 MPa što je značajna razlika. U tablici 8.4. prikazane su neke vrijednosti modula pohrane s pripadajućim temperaturama.

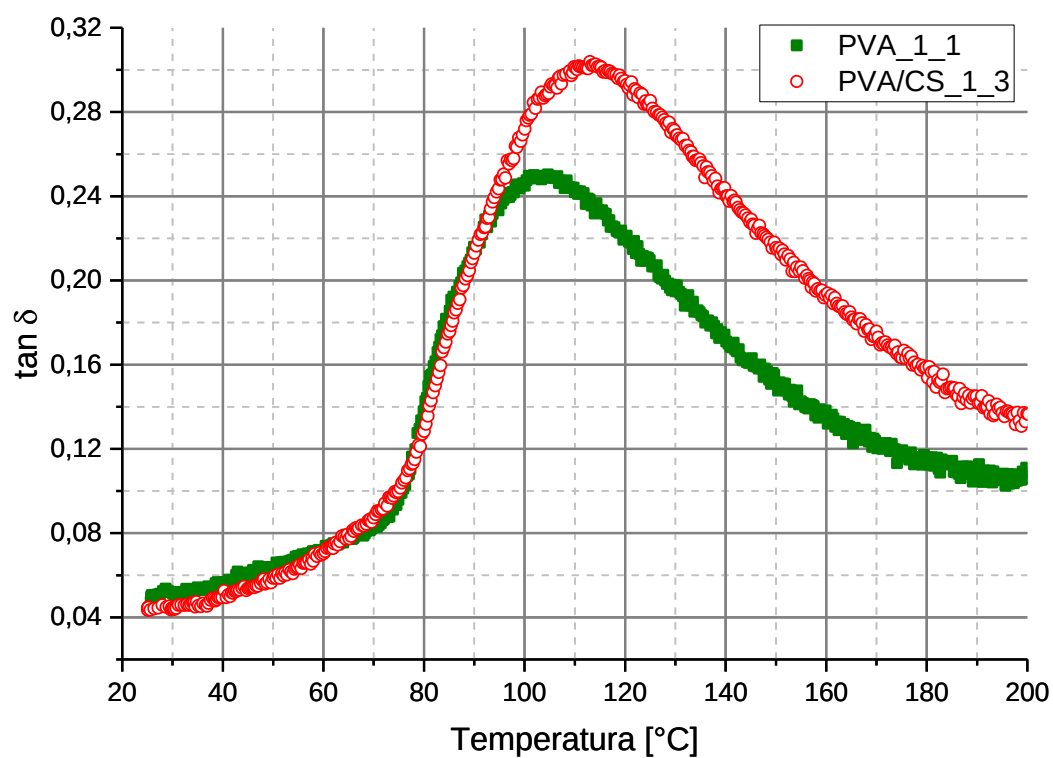
Tablica 8.4. Moduli pohrane svježe i skladištene folije od PVA + 20% CS

Ispitni uzorak	Temperatura ispitivanja [°C]	Modul pohrane E' [MPa]
PVA/CS_1_3	25	7080
	75	3570
	90	1260
	115	330
PVA/CS_2_3	25	5590
	75	3590
	90	2060
	115	110

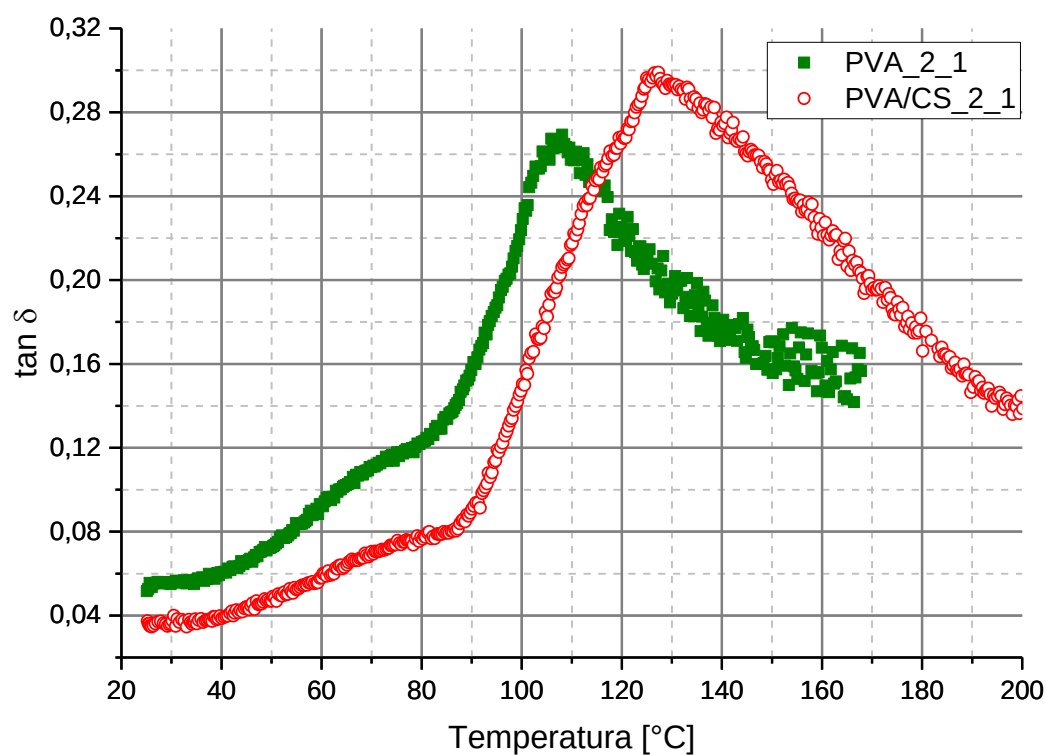
Iz tablice se vidi da je pri sobnoj temperaturi skladištenoj foliji pao modul pohrane za oko 1500 MPa što je uzrok skladištenja, tj. starenja materijala. Međutim, s povećavanjem temperature modul pohrane kod skladištene folije u temperaturnom intervalu od 80 °C do 110 °C je veći od onog od svježe folije, što nam govori da skladišteni materijal pri određenim temperaturama daje bolja svojstva od svježeg.

8.4. Utjecaj dodatka hitozana poli(vinil-alkoholu) na svježu i skladištenu foliju

Na slici 8.9. prikazane su usporedne krivulje faktora prigušenja u ovisnosti o temperaturi za svježe folije od čistog PVA te PVA + 20% CS, dok je na slici 8.10. prikazano isto za skladištene folije PVA te PVA + 20% CS. Iz dijagrama se vidi značajan utjecaj hitozana na svojstva materijala.



Slika 8.9. Utjecaj dodatka hitozana na svježu foliju

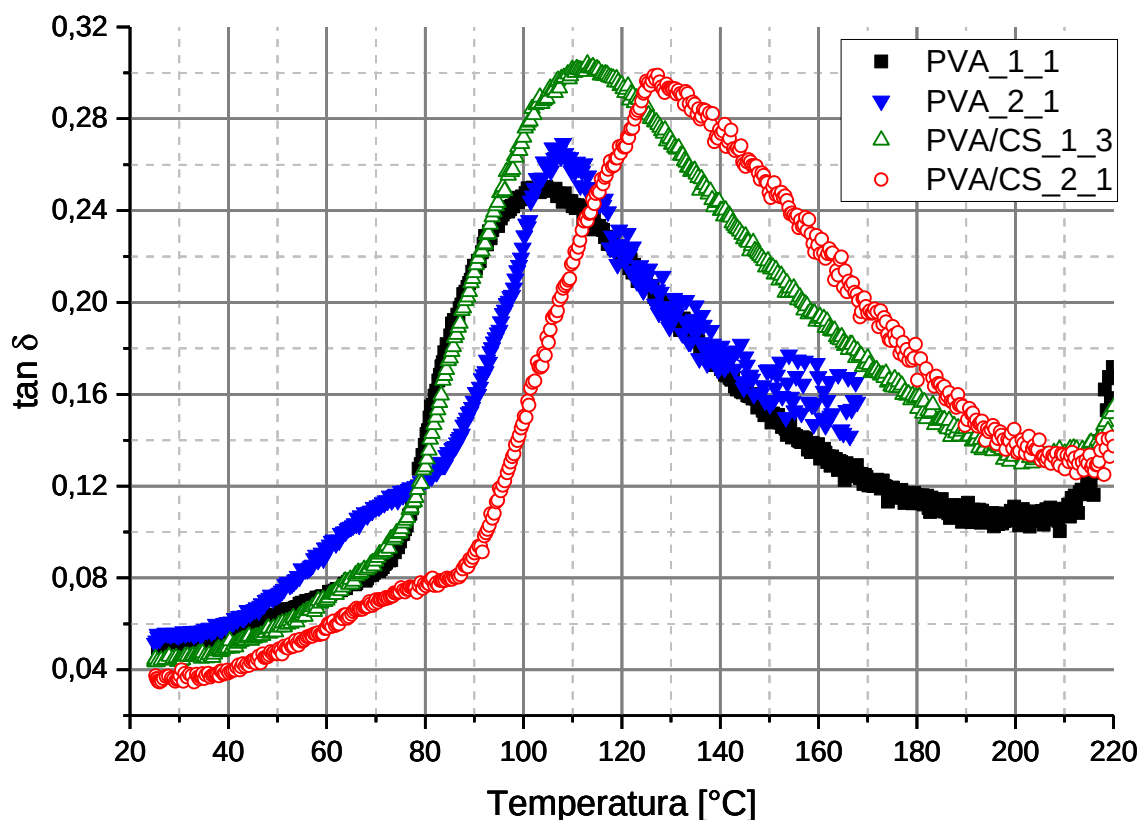


Slika 8.10. Utjecaj dodatka hitozana na skladištenu foliju

Kod svježih folija na slici 8.9. vidljivo je da krivulja polimerne mješavine PVA/CS prati krivulju folije od čistog PVA do približno 90 °C što govori o jednakosti svojstava u tom području. Folija od čistog PVA ima nešto nižu temperaturu staklastog prijelaza, ali joj je faktor prigušenja za oko 0,05 niži u odnosu na foliju od PVA/CS što je značajna razlika, a to govori da je veće rasipanje energije kod PVA/CS folije pri temperaturi staklastog prijelaza. Također, uspoređivanjem tablica 8.2. i 8.4. vidi se velika razlika u modulu pohrane E' , koji je kod PVA/CS folije pri svim, a posebno pri višim temperaturama znatno veći.

Na slici 8.10. vidljivo je da je faktor prigušenja niži kod skladištene PVA/CS folije te on s porastom temperature raste jednoliko za obje folije. Ovdje se primjećuje značajnija razlika u temperaturi pri kojoj dolazi do staklastog prijelaza, koja je za otprilike za 15 °C niža kod folije od čistog PVA. Za razliku od svježih folija, ovdje je kompletna krivulja PVA/CS folije pomaknuta u područje viših temperatura u odnosu na foliju čistog PVA.

Na slici 8.11. dan je pregled krivulja svih ispitanih folija u dijagramu $\tan \delta$ vs. T .



Slika 8.11. Prikaz krivulja $\tan \delta$ vs. T za sve ispitivane materijale

9. ZAKLJUČAK

Sve veća pažnja pridodaje se proizvodnji i istraživanju ekološki prihvatljivih i biorazgradivih polimernih materijala s atraktivnim svojstvima za primjenu u raznim industrijskim granama. Poseban značaj imaju biokompatibilni materijali, poput poli(vinil-alkohola) te hitozana, koji miješanjem mogu tvoriti polimerne mješavine s drugim biopolimerima te tako postići željena karakteristična svojstva. Međutim, glavni nedostatak polimera je podložnost starenju pri čemu dolazi do propadanja njihovih svojstava te skraćanja životnog vijeka.

Dinamičko-mehanička analiza pokazala se vrlo osjetljivom metodom, koja prikazuje promjene u mehaničkom spektru već pri manjim varijacijama u strukturi materijala. Ispitane su svježe i skladištene folije od čistog PVA te od polimerne mješavine PVA + 20% CS. Analiza krivulja ovisnosti $\tan \delta$ o temperaturi pokazala je da se i za PVA i za CS glavni relaksacijski vrh povezan uz prijelaz iz staklastog u gumasto stanje starenjem pomiče u više temperature. Kako je ova relaksacija povezana uz kretanje velikih segmenata i cijelih lanaca unutar amorfne faze, premještanje u područje viših temperatura znači da je došlo do onemogućavanja kretanja molekula. Kretanje nastupa tek kada se u sustav doda veća energija, odnosno kada se povisi temperatura. Kako je poznato da starenjem raste udio kristalne faze kod PVA, kristalna faza je najvjerojatnije u ovom slučaju imala ulogu fizikalnih točaka umreženja.

Kod skladištenih folija javlja se beta prijelaz, dok kod svježih folija on izostaje. On je izraženiji kod folija načinjenih od čistog PVA i najvjerojatnije je posljedica razgradnje PVA u amorfnoj fazi na kraće lance.

Modul pohrane u staklastom stanju znatno je viši pri sobnoj temperaturi kod svježih folija, a razlika E' se značajno smanjuje s povećanjem temperature. Kod skladištene folije s hitozanom, E' ima čak i višu vrijednost od svježe folije pri temperaturama 80-110 °C.

Analiza starenja PVA i mješavine PVA/CS pokazala je kako je teško predvidjeti svojstva polimera te kako pomicanje relaksacijskog vrha u više temperature može rezultirati i padom i porastom krutosti materijala u nekom temperaturnom intervalu. Upravo iz ovog razloga kada se analizira polimerni materijal, uvijek je dobro napraviti analizu materijala na cijelom temperaturnom intervalu na kojem će se eksploatirati.

LITERATURA

- [1] Okele, AI.: An Introduction to Polymers and Some Profiles of Polymer Industries in Nigeria, *SciFed Journal of Polymer Science*, 2017.
- [2] Polymer Properties Database,
<https://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Thermal%20Degradation.html>
(10.2.2020.)
- [3] Gopal Shimpi, N.: Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites, Processing, Properties and Applications, Woodhead Publishing, 2018.
- [4] Ehrenstein, G. W., Pongratz, S.: Resistance and Stability of Polymers, Vol. 1, Hanser Publishers, 2013.
- [5] Allara, D. L.: Aging of Polymers. *Environmental Health Perspectives*, Vol. 11, pp. 29-33., 1975.
- [6] Akay, M.: Introduction to Polymer Science and Technology, Ventus Publishing ApS, 2012.
- [7] Materials Science/Biocompatible Material,
https://en.wikibooks.org/wiki/Materials_Science/Biocompatible_Material (26.1.2020.)
- [8] <https://socochem.en.made-in-china.com/product/SvlQRCqKfHpM/China-PVA-Plastic-Film-Roll-for-Water-Soluble-Capsules-Water-Slouble-Film.html> (27.1.2020.)
- [9] Ogur, E.: Polyvinyl Alcohol: Materials, Processing and Applications, Vol. 16, No. 12, Rapra Review Reports, 2005.
- [10] Davis, S. P.: Chitosan: Manufacture, Properties, and Usage, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2011.
- [11] Chitosan Wound Dressing, UMT, <http://www.UMTmedical.com/antimicrobial/chitosan-wound-dressing.html> (27.1.2020.)
- [12] Ibrahim, H.M., El- Zairy, E.M.R.: Chitosan as a Biomaterial — Structure, Properties, and Electrospun Nanofibers, IntechOpen, 2015.
- [13] Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [14] Haramina, T.: Autorizirana predavanja iz kolegija: „Polimeri i kompoziti“, Zagreb, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2016.
- [15] Govorčin Bajsić, E.: Polimerne mješavine, Skripta, Zagreb, 2012.

- [16] Barsoum, R.G.: Elastomeric Polymers with High Rate Sensitivity: Applications in Blast, Shockwave, and Penetration Mechanics, Elsevier, 2015.
- [17] Instron, Dynamic Mechanical Analysis (DMA), <https://www.instron.com/en/our-company/library/glossary/d/dma-dynamic-mechanical-analysis> (30.1.2019.)
- [18] Ebnesajjad, S.: Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding, 2nd Edition, Elsevier, 2014.
- [19] <https://www.centropiaggio.unipi.it/sites/default/files/course/material/dma.pdf> (1.2.2020.)
- [20] Menard, K. P.: Dynamic mechanical analysis: A practical introduction, CRC Press, 1999.
- [21] https://www.ecplaza.net/products/factory-supply-polyvinyl-alcohol-pva-powder_4472448 (13.2.2020.)
- [22] <https://goldenfine.diytrade.com/sdp/2915088/4/pd-7734562/20732657-0/CHITOSAN POWDER WITH HIGH QUALITY.html> (13.2.2020.)
- [23] www.fsb.unizg.hr/DMA/ (6.2.2020.)

PRILOZI

I. CD-R disc