

# Toplinsko-mehanička analiza utjecaja nanočestica TiO<sub>2</sub> na otpornost i stabilnost nanokompozita na bazi poliestera

---

Rodinger, Tomislav

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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:235:105056>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-20**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Tomislav Rodinger**

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Tatjana Haramina

Student:

Tomislav Rodinger

Zagreb, 2015.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija te stručnu literaturu i raspoloživu opremu.

Zahvaljujem se mentorici, izv. prof. dr. sc. Tatjani Haramini, na odabiru teme i pruženoj stručnoj pomoći tijekom izrade diplomskog rada. Posebno bih se zahvalio svojim roditeljima koji su mi omogućili fakultetsko obrazovanje, te svim prijateljima i kolegama koji su na bilo koji način pridonijeli mom uspješnom završetku diplomskog studija.

Tomislav Rodinger



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo  
materijala i mehatronika i robotika

|  |        |
|--|--------|
| Sveučilište u Zagrebu<br>Fakultet strojarstva i brodogradnje |        |
| Datum  | Prilog |
| Klasa:   |        |
| Ur.broj:   |        |

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Tomislav Rodinger** Mat. br.: 0035185216

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Toplinsko-mehanička analiza utjecaja nanočestica TiO<sub>2</sub> na otpornost i stabilnost nanokompozita na bazi poliestera**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Thermo-mechanical analysis of the effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on resistance and stability of polyester based nanocomposites**

Opis zadatka:

Zbog svoje pristupačnosti i jednostavnog rukovanja, poliesterske smole najčešći su izbor za materijal osnove kod polimernih kompozita. Premda su polimeri iz skupine duromera gusto umreženi, pa su stoga netopivi i netaljivi i smatraju se otpornim na povišene temperature, njihova mehanička svojstva ovisna su o temperaturi. Poznato je da se modul elastičnosti prije i poslije staklastog prijelaza promijeni za nekoliko redova veličine, a pad modula primjećuje se već pri niskim temperaturama iznad 40 °C. Toplina i UV zračenje utječu na svojstva duromera. Naknadno zagrijavanje može utjecati na povećanje stupnja umreženosti i porast temperature staklastog prijelaza, što povećava temperaturno područje visoke krutosti, dok su polimerni materijali osjetljivi na UV zračenje, što ograničava njihovu uporabu u vanjskim uvjetima. Dodavanje nanočestica u materijal mijenja uvjete umrežavanja.

Načinjeni su kompoziti od poliestera s dodatkom nanočestica TiO<sub>2</sub>. U radu je potrebno ozračiti uzorke i napraviti dinamičko-mehaničku analizu u ovisnosti o temperaturi.

- umrežene poliesterske smole i
- umrežene poliesterske smole s dodatkom nanočestica TiO<sub>2</sub>.

Potrebno je usporediti utjecaj prethodnog DMA mjerenja pri rasteznom opterećenju s malom amplitudom (4 μm) do temperature 125 °C na kompleksni modul elastičnosti i temperaturni interval staklastog prijelaza na smolu sa i bez dodatka nanočestica za ozračene i neozračene uzorke.

Zadatak zadan:

7. svibnja 2015.

Rok predaje rada:

9. srpnja 2015.

Predvideni datum obrane:

15., 16. i 17. srpnja 2015.

Zadatak zadao:

*T. Haramina*  
Doc.dr.sc. Tatjana Haramina

Predsjednik Povjerenstva:

*F. Čajner*  
Prof. dr. sc. Franjo Čajner

**SADRŽAJ**

|  |     |
|--|-----|
| SADRŽAJ .....  | I   |
| POPIS SLIKA .....  | II  |
| POPIS TABLICA .....  | IV  |
| POPIS OZNAKA .....   | V   |
| SAŽETAK .....  | VI  |
| SUMMARY .....  | VII |
| 1. Uvod .....  | 1   |
| 2. Dinamičko mehanička analiza .....   | 3   |
| 2.1. Dinamički spektri u ovisnosti o temperaturi [3] .....   | 9   |
| 3. Polimerni nanokompozit s TiO <sub>2</sub> nanočesticama .....   | 12  |
| 3.1. Polimerni nanokompoziti .....   | 12  |
| 3.2. Poliester .....   | 14  |
| 3.3. Titanijev dioksid (TiO <sub>2</sub> ) .....   | 15  |
| 4. Razgradnja polimera .....   | 17  |
| 4.1. Toplinska razgradnja .....  | 19  |
| 4.2. Fotokemijska i fotooksidacijska razgradnja .....  | 20  |
| 5. Ispitivanje dinamičko-mehaničkih svojstava polimernog nanokompozita prethodno izloženog UV zračenju .....           | 22  |
| 5.1. UV zračenje uzoraka .....   | 24  |
| 5.2. Dinamičko-mehanička analiza uzoraka .....   | 26  |
| 6. Rezultati i analiza ispitivanja .....   | 29  |
| 6.1. Utjecaj toplinske povijesti na neozračene uzorke različitih dimenzija .....                                       | 29  |
| 6.2. Utjecaj utjecaja zračenja, kao i kombiniranog utjecaja zračenja i toplinske povijesti na svojstva kompozita ..... | 36  |
| 6.3. Usporedba kompozita i matrice .....   | 45  |
| 7. Zaključak .....   | 47  |
| LITERATURA .....   | 49  |

## POPIS SLIKA

|   |    |
|---|----|
| Slika 2.1. Odziv materijala na primijenjeno dinamičko opterećenje [1].....  | 3  |
| Slika 2.2. Dijagram naprezanje – istežanje [1].....   | 4  |
| Slika 2.3. Shema izgubljene energije i elastičnog povrata [2] .....   | 5  |
| Slika 2.4. Grafički prikaz odnosa između faznih kutova kompleksnog modula elastičnosti $E^*$ , modula pohrane $E'$ i modula gubitka $E''$ [1].....      | 7  |
| Slika 2.5. Ovisnost modula elastičnosti o temperaturi za plastiku i gumu [3].....   | 10 |
| Slika 3.1. Mogućnosti primjene sol-gel postupka [5] .....   | 13 |
| Slika 3.2. Shema sol-gel postupka [5].....  | 14 |
| Slika 3.3. Kristalne modifikacije TiO <sub>2</sub> : a) rutil, b) brukit, c) anatas [6].....  | 15 |
| Slika 4.1. Shematski prikaz procesa toplinske razgradnje polimera [11] .....  | 19 |
| Slika 5.1. Ispitna epruveta .....   | 22 |
| Slika 5.2. Opći model pokusa.....   | 23 |
| Slika 5.3. Uređaj Hamamatsu Spot Light LC8.....   | 24 |
| Slika 5.4. Promjena intenziteta zračenja s udaljenošću od izvora za tip -01A. Intenzitet UV zračenja pada s udaljenosti od izvora zračenja. [13] .....  | 25 |
| Slika 5.5. Dimenzije vodiča A10014-70-0110 [13] .....   | 25 |
| Slika 5.6. Distribucija spektra zračenja [13] .....   | 26 |
| Slika 5.7. Uređaj TT DMA [14].....  | 27 |
| Slika 5.8. Prihvat ispitnih tijela na uređaju TT DMA [14] .....   | 28 |
| Slika 6.1. Usporedba modula pohrane deblje epruvete koja nije bila zračena, tri uzastopna mjerenja .....  | 30 |
| Slika 6.2. Usporedba modula pohrane tanje epruvete koja nije bila zračena, tri uzastopna mjerenja .....   | 30 |
| Slika 6.3. Usporedba modula pohrane deblje i tanje epruvete koje nisu bile zračene, prvo mjerenje .....   | 31 |
| Slika 6.4. Usporedba modula pohrane deblje i tanje epruvete koje nisu bile zračene, drugo mjerenje .....  | 32 |
| Slika 6.5. Usporedba modula pohrane deblje i tanje epruvete koje nisu bile zračene, treće mjerenje .....  | 32 |
| Slika 6.6. Usporedba tan $\delta$ deblje epruvete koja nije bila zračena, tri uzastopna mjerenja .....  | 33 |
| Slika 6.7. Usporedba tan $\delta$ tanje epruvete koja nije bila zračena, tri uzastopna mjerenja .....   | 34 |
| Slika 6.8. Usporedba tan $\delta$ deblje i tanje epruvete koje nisu bile zračene, prvo mjerenje .....   | 35 |
| Slika 6.9. Usporedba tan $\delta$ deblje i tanje epruvete koje nisu bile zračene, drugo mjerenje .....  | 35 |
| Slika 6.10. Usporedba tan $\delta$ deblje i tanje epruvete koje nisu bile zračene, treće mjerenje.....  | 36 |
| Slika 6.11. Usporedba modula pohrane tanje epruvete koja nije bila zračena s tanjim epruvetama koje su bile zračene 5 i 15 min, prvo mjerenje .....     | 37 |
| Slika 6.12. Usporedba modula pohrane tanje epruvete koja nije bila zračena s tanjim epruvetama koji su bile zračene 5 i 15 min, drugo mjerenje.....     | 38 |
| Slika 6.13. Usporedba modula pohrane tanje epruvete koja nije bila zračena s tanjom epruvetom koja je bila zračena 5 min, treće mjerenje .....          | 38 |
| Slika 6.14. Usporedba modula pohrane tanje epruvete koja nije bila zračena s tanjom epruvetom koja je bila zračena 5 min, tri uzastopna mjerenja .....  | 39 |
| Slika 6.15. Usporedba modula pohrane tanje epruvete koja nije bila zračena s tanjom epruvetom koja je bila zračena 15 min, dva uzastopna mjerenja ..... | 39 |

|   |    |
|---|----|
| Slika 6.16. Usporedba tan $\delta$ tanje epruvete koja nije bila zračena s tanjim epruvetama koji su bile zračene 5 i 15 min, prvo mjerenje .....     | 40 |
| Slika 6.17. Usporedba tan $\delta$ tanje epruvete koja nije bila zračena s tanjim epruvetama koje su bile zračene 5 i 15 min, drugo mjerenje .....    | 41 |
| Slika 6.18. Usporedba tan $\delta$ tanje epruvete koja nije bila zračena s tanjom epruvetom koja je bila zračena 5 min, treće mjerenje .....          | 41 |
| Slika 6.19. Usporedba tan $\delta$ tanje epruvete koja nije bila zračena s tanjom epruvetom koja je bila zračena 5 min, tri uzastopna mjerenja .....  | 42 |
| Slika 6.20. Usporedba tan $\delta$ tanje epruvete koja nije bila zračena s tanjom epruvetom koja je bila zračena 15 min, dva uzastopna mjerenja ..... | 42 |
| Slika 6.21. Usporedba modula pohrane deblje epruvete koja nije bila zračena s debljom epruvetom koja je bila zračena, dva uzastopna mjerenja .....    | 43 |
| Slika 6.22. Usporedba tan $\delta$ deblje epruvete koja nije bila zračena s debljom epruvetom koja je bila zračena, dva uzastopna mjerenja .....      | 44 |
| Slika 6.23. Usporedba modula pohrane deblje epruvete koja nije bila zračena s debljom epruvetom koja je bila zračena, drugo mjerenje .....            | 44 |
| Slika 6.24. Usporedba tan $\delta$ deblje epruvete koja nije bila zračena s debljom epruvetom koja je bila zračena, drugo mjerenje .....              | 45 |
| Slika 6.25. Usporedba modula pohrane neozračene polimerne smole s tanjom kompozitnom epruvetom bez toplinske povijesti i zračenja .....               | 46 |
| Slika 6.26. Usporedba tan $\delta$ neozračene polimerne smole s tanjom kompozitnom epruvetom bez toplinske povijesti i zračenja .....                 | 46 |



## POPIS TABLICA

|  |    |
|--|----|
| Tablica 4.1. Tipovi razgradnje polimera [11] .....   | 17 |
| Tablica 5.1. Svojstva POLIPOL 3401-TA-H-17 [12]..... | 22 |

## 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                 |
| $J^*$           | Pa <sup>-1</sup>  | kompleksna smična popustljivost            |
| $R_m$           | Pa                | rastezna čvrstoća                          |
| $R_{ms}$        | Pa                | savojna čvrstoća                           |
| $t$             | s                 | vrijeme                                    |
| $\tan \delta$   | -                 | faktor prigušenja, omjer $E''/E'$          |
| $T_g$           | °C                | staklište                                  |
| $\gamma$        | mm/mm             | deformacija                                |
| $\delta$        | rad               | fazni pomak                                |
| $\varepsilon$   | mm/mm             | istezanje                                  |
| $\varepsilon_o$ | mm/mm             | istezanje kod maksimalnog naprezanja       |
| $\varepsilon^*$ | mm/mm             | kompleksna istezljivost                    |
| $\varepsilon'$  | mm/mm             | elastična komponenta vektora istezljivosti |
| $\varepsilon''$ | mm/mm             | viskozna komponenta vektora istezljivosti  |
| $\eta$          | Pa·s              | koeficijent viskoznosti                    |
| $\eta^*$        | Pa·s              | kompleksni koeficijent viskoznosti         |
| $\eta'$         | Pa·s              | izgubljena energija viskoznosti            |
| $\eta''$        | Pa·s              | pohranjena energija viskoznosti            |
| $\lambda$       | nm                | valna duljina                              |
| $\mu$           | -                 | Poissonov koeficijent                      |
| $\rho$          | g/mm <sup>3</sup> | specifična gustoća                         |
| $\sigma$        | Pa                | naprezanje                                 |
| $\sigma_o$      | Pa                | maksimalno naprezanje                      |
| $\omega$        | rad/s             | kružna frekvencija                         |

## SAŽETAK

Zbog svoje velike površine u odnosu na volumen, nanočestice imaju drugačiji utjecaj na svojstva materijala matrice u usporedbi s istim dodacima većih dimenzija. U radu je provedena dinamičko-mehaničke analiza (DMA) nezasićenog poliestera s dodatkom nanočestica  $\text{TiO}_2$  na temperaturnom intervalu od sobne temperature do  $125\text{ }^\circ\text{C}$ , nakon čega su uzorci sporo ohlađeni na sobnu temperaturu. Na promatranom temperaturnom intervalu odvija se prijelaz iz staklastog u gumasto stanje pri čemu se modul smanji za dva reda veličine.

Uzorci su izloženi UV zračenju velikog intenziteta u trajanju od 5 i 15 min te se uz pomoć DMA analize pratila promjena modula elastičnosti i prijelaza iz staklasto u gumasto stanje uslijed strukturnih promjena nastalih zbog zračenja, kao i promjene nastale zbog sporog zagrijavanja i hlađenja tijekom DMA analize. Pokazalo se da se dodavanjem nanočestica u poliester smanjuje modul na cijelom temperaturnom intervalu, a najviše pri sobnoj temperaturi i to za 42%, a staklišta pada za  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Svojstva kompozita mijenjaju se pod utjecajem UV zračenja i toplinske povijesti pri čemu rastu i modul i temperatura staklišta. Provedena su po tri sukcesivna mjerenja na neozračenim i ozračenim kompozitima pri čemu je primijećeno da je utjecaj prethodnog mjerenja velik kod drugog mjerenja, dok je kod trećeg ovaj utjecaj puno manji. Iz ovoga se zaključuje da nakon drugog zagrijavanja na  $125\text{ }^\circ\text{C}$  i sporog hlađenja dolazi do zasićenja.

Ključne riječi: dinamičko-mehanička analiza;  $\text{TiO}_2$  nanočestice; UV zračenje; toplinska povijest

## SUMMARY

Because of their large surface to volume ratio, nanoparticles have a different effect on properties of matrix materials in comparison with the same additives of larger dimensions. In this thesis dynamic-mechanical analysis (DMA) of the unsaturated polyester with the addition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles was carried out in the temperature range from room temperature to 125 °C, after which the samples were slowly cooled to room temperature. Within this temperature range the transition from a glassy to a rubbery state takes place in which the modulus is reduced by two orders of magnitude.

The samples were exposed to UV radiation of great intensity for 5 and 15 minutes and by means of DMA analysis the effects of heat and irradiation on modulus of elasticity and on the glass-to-rubbery transition were observed. The changes in the spectrum result from structural changes caused by radiation, as well as the slow heating and cooling during the DMA analysis. It has been shown that the addition of nanoparticles to the unsaturated polyester reduces the modulus at the whole temperature range and at room temperature it drops for 42 % whereas the glass transition temperature decreases for 25 °C. The properties of the composite can vary under the influence of UV radiation and thermal history in which the growth of the modulus and glass transition temperature was observed. Three successive measurements of the non-irradiated and irradiated composites were carried out wherein a large effect of the previous measurement was observed in the second measurement, while in the third run this effect is much lower. This leads to the conclusion that the second heating to 125 °C and slow cooling leads to saturation.

Key words: Dynamic-Mechanical Analysis; TiO<sub>2</sub> nanoparticles; UV radiation, thermal history

## 1. Uvod

Tijekom životnog vijeka polimeri su konstantno izloženi različitim opterećenjima i interakciji s okolinom te dolazi do postupne razgradnje. Do razgradnje dolazi tijekom procesa proizvodnje, prerade, uporabe, oporabe i odlaganja. Posljedice razgradnje su otvrdnjavanje, povećanje krhkosti, obojenost, te pogoršanje mehaničkih, reoloških i ostalih svojstava. Razgradnja polimera uglavnom je nepoželjan proces te im se u svrhu usporenja razgradnje dodaju razni stabilizatori.

Kako bi se polimerima poboljšala svojstva otpornosti na štetno UV zračenje dodaju im se čestice titanovog dioksida i cinkovog oksida koji apsorbiraju i raspršuju štetne zrake. U novije vrijeme umjesto čestica dodaju se nanočestice jer imaju veliku površinu zbog čega je velika i kontaktna površina između matrice i punila.

Zbog djelovanja različitih dinamičkih i toplinskih opterećenja ukazuje se potreba za ispitivanjem njihovog ponašanja u tim uvjetima kako bi se spriječile moguće nesreće ili nepravilnosti u radu. Primjenom dinamičko-mehaničke analize proučava se njihovo ponašanje kod djelovanja promjenjivog opterećenja pri višim i nižim temperaturama.

Dinamičko-mehaničkom analizom ispitna epruveta opterećuje se dinamičkom silom na velikom temperaturnom intervalu, a prati se promjena mehaničkih i reoloških svojstava kao što su kompleksni modul i faktor prigušenja. Kompleksni modul sastoji se od realne komponente, modul pohrane, i imaginarne komponente, modul gubitka, a oni predstavljaju energiju spremljenu u materijal (realna), odnosno, izgubljenu energiju (imaginarna). Kod savršeno elastičnih materijala pri dinamičkom opterećenju naprezanje i istežanje su u fazi. Kod polimernih materijala zbog njihovog viskoelastičnog odziva, postoji pomak u fazi  $\delta$ . Omjer imaginarne i realne komponente jednak je  $\tan \delta$  koji se naziva i faktorom prigušenja. Svaka promjena u strukturi materijala odražava se na viskoelastični odziv te se na taj način mogu pratiti u promjene u strukturi materijala. Promjene u strukturi mogu se pratiti preko promjena u dinamici molekula, odnosno različitih relaksacijskih procesa, a najizraženiji od njih je prijelaz iz staklastog u gumasto stanje.

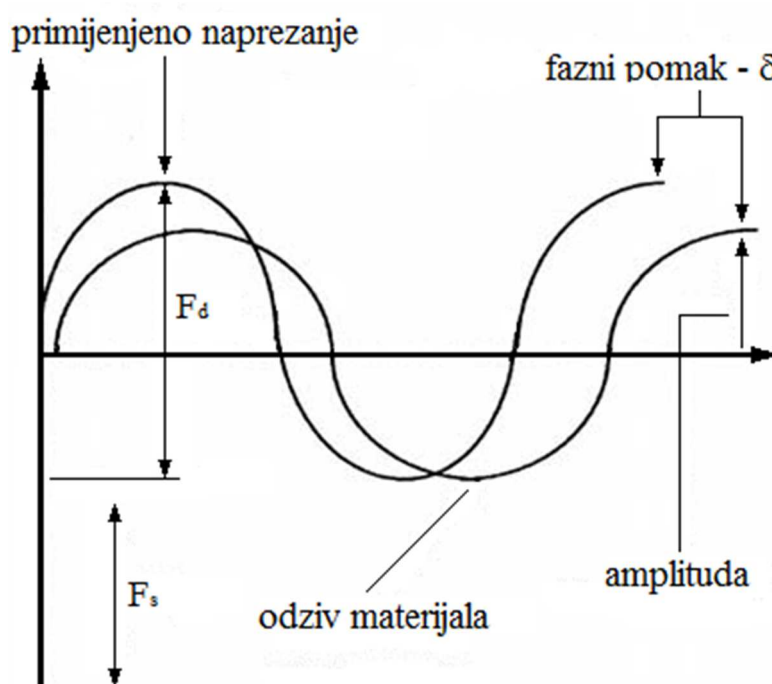
U ovom radu je ispitivan polimerni kompozit pripremljen od nezasićenog poliestera i  $\text{TiO}_2$  nanočestica u blizini temperature staklišta. Korištene su nanočestice titanijevog dioksida čistoće 99,9 % bez naknadnih modifikacija, a maseni udio nanočestica u kompozitu bio je 10 %.

je utjecaj UV zračenja uz pomoć točkastog izvora zračenja, kao i sporog zagrijavanja na temperaturu 125 °C i sporog hlađenja u komori uređaja za dinamičko-mehaničku analizu na sobnu temperaturu. Analizirane su epruvete koje nisu bile izložene UV zračenju, te epruvete koje su bile izložene zračenju 5 i 15 minuta. Također, epruvete su bile različitih debljina kako bi se vidio utjecaj debljine na promatrana svojstva, a ispitivanja su se na istoj epruveti provodila više puta uzastopno zbog usporedbe utjecaja prethodnog mjerenja.

## 2. Dinamičko mehanička analiza

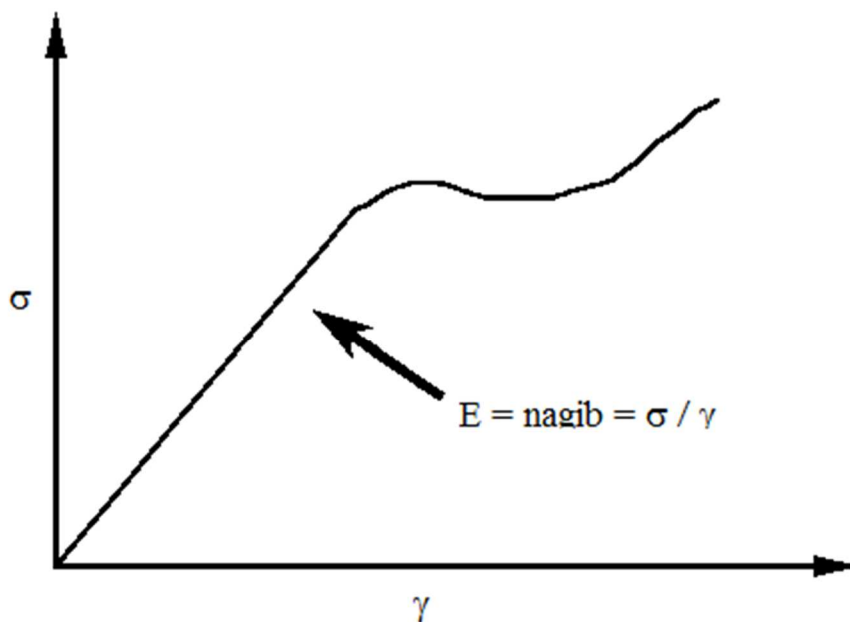
Materijali su u eksploatacijskim uvjetima izloženi dinamičkim i toplinskim opterećenjima te se dolazi do potrebe da se unaprijed zna njihovo ponašanje kako ne bi došlo do raznih nesreća ili nepravilnosti u radu. Ispitivanja se također vrše i zbog provjere ispravnosti izrade, kao i provjere odstupanja od početno zadanih zahtjeva materijala.

Dinamičko-mehanička analiza koristi se za proučavanje i karakterizaciju materijala pod djelovanjem oscilirajuće sile koja predstavlja neko realno dinamičko opterećenje, te dolazi do istežanja. Mjerenjem amplitude i faznog pomaka mjeri se odziv materijala na tu silu, što je i prikazano na slici 2.1. Iz dobivenih podataka izračunavaju se viskoznost (pomoću faznog pomaka), te modul krutosti (pomoću oporavka materijala).



Slika 2.1. Odziv materijala na primijenjeno dinamičko opterećenje [1]

Primijenjena sila ( $\sigma$ ) se naziva naprezanje, te nakon djelovanja te sile na ispitni uzorak dolazi do deformacije ili istežanja ( $\gamma$ ). Uređaj za ispisivanje nam daje dijagram naprezanje – istežanje koji je prikazan na slici 2.2. Nagib pravca daje odnos naprežanja i istežanja, što se označava kao modul elastičnosti ( $E$ ). Modul elastičnosti ovisi o temperaturi i primijenjenom naprežanju, te prikazuje kako će se materijal ponašati u nekim realnim eksploatacijskim uvjetima.

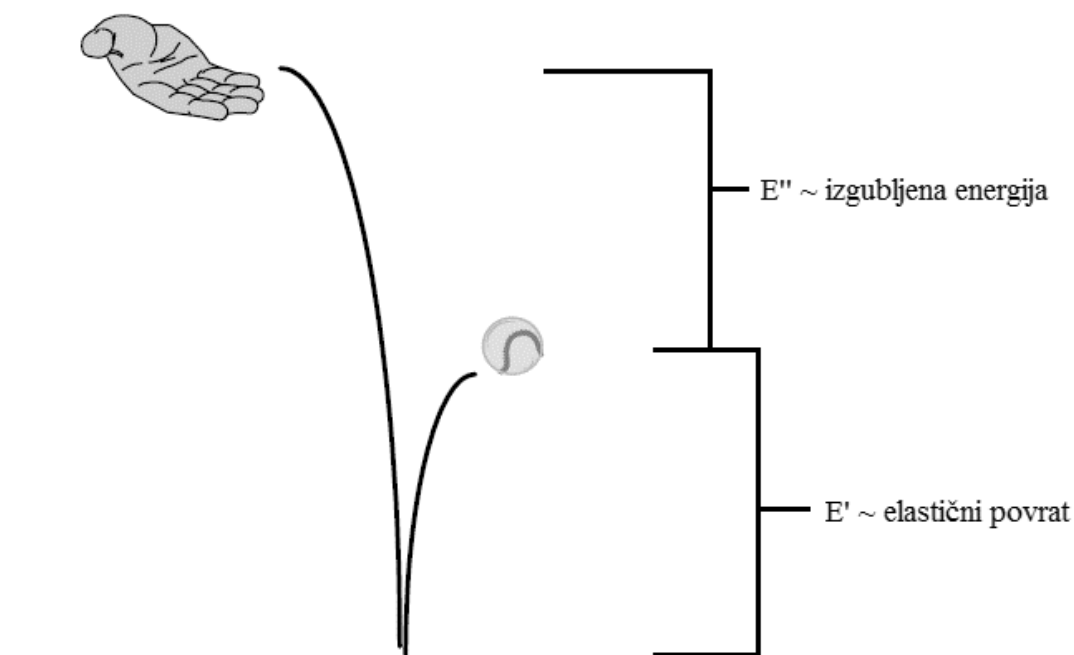


Slika 2.2. Dijagram naprezanje – istezanje [1]

Modul koji se dobije DMA ispitivanjem nije jednak Young-ovom modulu, već se dobiju kompleksni modul elastičnosti ( $E^*$ ), modul pohrane ( $E'$ ), te modul gubitka ( $E''$ ) koji se izračunavaju iz odziva materijala na dinamičko opterećenje. Ti različiti moduli omogućuju bolju karakterizaciju materijala jer se može ispitati sposobnost materijala da pohrani energiju ( $E'$ ), sposobnost da izgubi energiju ( $E''$ ), te faktor prigušenja ( $\tan \delta$ ). [1]

Modul pohrane i modul gubitka najlakše se mogu objasniti tako da se zamisli ispuštanje viskoelastične loptice s određene visine na tvrdu podlogu. Nakon udaranja loptice na podlogu, ona će se odbiti ali na manju visinu od one s koje je ispuštena. Visina na koju se loptica odbila prikazuje modul pohrane, odnosno pohranjenu energiju u loptici, a razlika u visini s koje je loptica ispuštena i visine na koju se odbila prikazuje modul gubitka, odnosno izgublenu energiju. Ilustracija ispuštanja loptice te količine elastičnog povrata i izgubljene energije prikazani su na slici 2.3.





**Slika 2.3. Shema izgubljene energije i elastičnog povrata [2]**

Faktor prigušenja ( $\tan \delta$ ) je omjer modula gubitka i modula pohrane ( $E''/E'$ ), te označava količinu energije rasipanu u obliku energije tijekom ciklusa naprezanja i rasterećenja uzorka. Kod idealno elastičnih materijala faktor prigušenja jednak je nuli, dok je kod idealno viskoznih materijala beskonačan.

Primijeni li se sinusoidno oscilirajuća sila, uzorak se počinje sinusoidno deformirati. Da bi došlo do ponovljivosti, materijal mora ostati u svom viskoelastičnom području. Za bilo koju točku na krivulji može se odrediti primijenjena sila pomoću jednadžbe:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t), \quad (1)$$

gdje je  $\sigma$  opterećenje u vremenu  $t$ ,  $\sigma_0$  je maksimalno opterećenje,  $\omega$  je frekvencija osciliranja i  $t$  je vrijeme. Rezultirajuća krivulja deformacije ovisi o stupnju viskoznosti uzorka. Brzina opterećenja može se dobiti deriviranjem jednadžbe (1):

$$\frac{d\sigma}{dt} = \omega \sigma_0 \cos(\omega t). \quad (2)$$

Mogu se uzeti dva ekstrema ponašanja materijala, elastično i viskozno, tako da se dobiju dva granična ekstrema čija nam suma daje krivulju deformacije nekog realnog materijala. Za

materijal čiji je odziv na oscilirajuće opterećenje elastičan, deformacija u bilo kojem vremenu može se dobiti pomoću:

$$\varepsilon(t) = E \sigma_o \sin(\omega t), \quad (3)$$

gdje je  $\varepsilon(t)$  deformacija u nekom vremenu  $t$ ,  $E$  je modul,  $\sigma_o$  je maksimalno opterećenje na vrhu sinusnog vala, a  $\omega$  je frekvencija. Budući da su u linearnom području  $\sigma$  i  $\varepsilon$  linearno povezani sa modulom  $E$ , također se može zapisati i:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_o \sin(\omega t), \quad (4)$$

gdje je  $\varepsilon_o$  deformacija kod maksimalnog opterećenja. [1]

Kod viskoznog ekstrema opterećenje je proporcionalno brzini deformacije, što je prva derivacija deformacije. Dakle, jednačba za viskozni odziv može se zapisati kao:

$$\varepsilon(t) = \frac{\eta d \sigma_o}{dt} = \eta \omega \sigma_o \cos(\omega t), \quad (5)$$

ili

$$\varepsilon(t) = \eta \omega \sigma_o \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right), \quad (6)$$

gdje je  $\eta$  faktor viskoznosti. Također se, kao i prije, može zamijeniti:

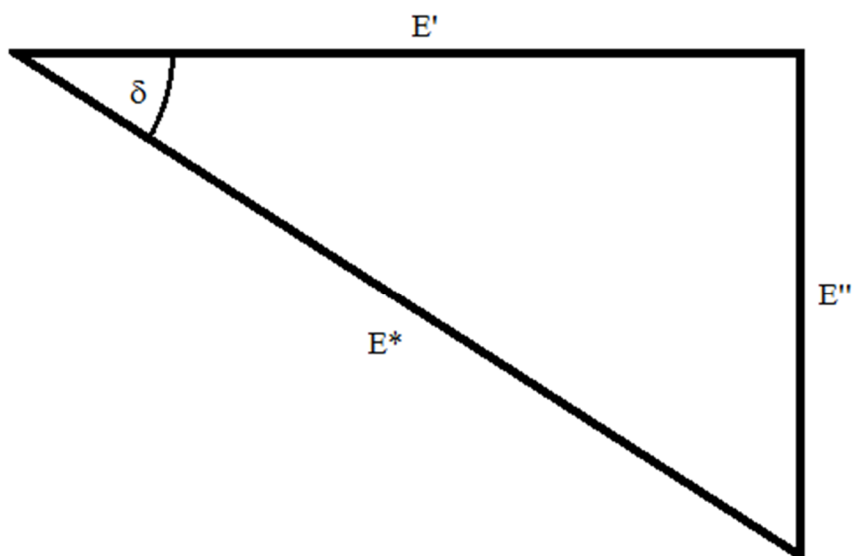
$$\varepsilon(t) = \omega \varepsilon_o \cos(\omega t) = \omega \varepsilon_o \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right). \quad (7)$$

Zbrajanjem krivulja ta dva ekstrema dobije se prijelazna krivulja između dvaju ekstrema, koja vrijedi za viskoelastične materijale. Razlika između primijenjenog opterećenja i rezultirajuće deformacije je kut  $\delta$  koji je prikazan na slici 2.4, te ga je potrebno dodati u jednačbu pa elastični odziv u bilo kojem vremenu može biti zapisan pomoću:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_o \sin(\omega t + \delta), \quad (8)$$

odnosno,

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_o [\sin(\omega t) \cos \delta + \cos(\omega t) \sin \delta]. \quad (9)$$



**Slika 2.4. Grafički prikaz odnosa između faznih kutova kompleksnog modula elastičnosti  $E^*$ , modula pohrane  $E'$  i modula gubitka  $E''$  [1]**

Ova jednadžba odziva istezanja za viskoelastični materijal može se zapisati kao zbroj dviju jednadžbi, odnosno kao kompleksan broj. Pri tome jedna jednadžba odgovara elastičnom odzivu istezanja, a druga viskoznom odzivu istezanja. Elastična komponenta vektora može se zapisati kao:

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 \sin \delta, \quad (10)$$

a viskozna:

$$\varepsilon'' = \varepsilon_0 \cos \delta, \quad (11)$$

te je zbroj jednadžbi (10) i (11) [1]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''. \quad (12)$$

Iz tih podataka izračunavaju se i sva ostala svojstva kod DMA analize. Modul pohrane ( $E'$ ) je mjera elastičnosti materijala, te je u idealnom slučaju jednak Young-ovom modulu elastičnosti. U realnim slučajevima nisu jednaki jer se Young-ov modul dobiva iz omjera opterećenja i istezanja, te se prikazuje pomoću nagiba pravca, dok se modul pohrane dobiva pomoću točke na liniji. Također, načini ispitivanja su veoma različiti. Young-ov modul dobiva se konstantnim

opterećenjem materijala, a modul pohrane dinamičkim opterećenjem. Modul pohrane dobiva se pomoću:

$$E' = \left( \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \cos \delta, \quad (13)$$

gdje je  $\delta$  fazni pomak. Modul gubitka (viskozni ili imaginarni modul) također se izračunava pomoću faznog pomaka:

$$E'' = \left( \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \sin \delta. \quad (14)$$

Omjer realnih i imaginarnih komponenti modula elastičnosti, viskoznosti i istežanja naziva se faktor prigušenja:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{\eta''}{\eta'} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}, \quad (15)$$

te predstavlja jednu od osnovnih veličina koja se mjeri DMA analizom.  $\eta'$  predstavlja dio izgubljene energije viskoznosti, a  $\eta''$  dio pohranjene energije. Faktor prigušenja nam pokazuje koliko efektivno materijal gubi energiju zbog njegovog unutarnjeg trenja i promjene rasporeda molekula. Pošto je faktor prigušenja neovisan o obliku ispitivanog uzorka (dimenzije uzorka se u jednadžbi poništavaju), može se koristiti za provjeru mogućih grešaka tijekom ispitivanja. Na primjer, ukoliko se promijene dimenzije uzorka a sila se ne podesi tako da naprezanje ostane jednako,  $E'$  i  $E''$  će biti različiti (jer modul ovisi o naprezanju), ali  $\tan \delta$  će ostati nepromijenjen. Takva promjena trebala bi uputiti na provjeru da li je došlo do promjene primijenjenog naprezanja. [1]

Nakon izračunavanja osnovnih veličina, iz njih se mogu izračunati i ostala svojstva materijala, kompleksni modul elastičnosti zbroj je modula pohrane i modula gubitka:

$$E^* = E' + iE'', \quad (16)$$

kompleksni modul smičnosti, koji osim o kompleksnom modulu elastičnosti ovisi i o Poissonovom koeficijentu  $\mu$ :

$$G^* = \frac{E^*}{2(1 + \mu)}, \quad (17)$$

kompleksna viskoznost:

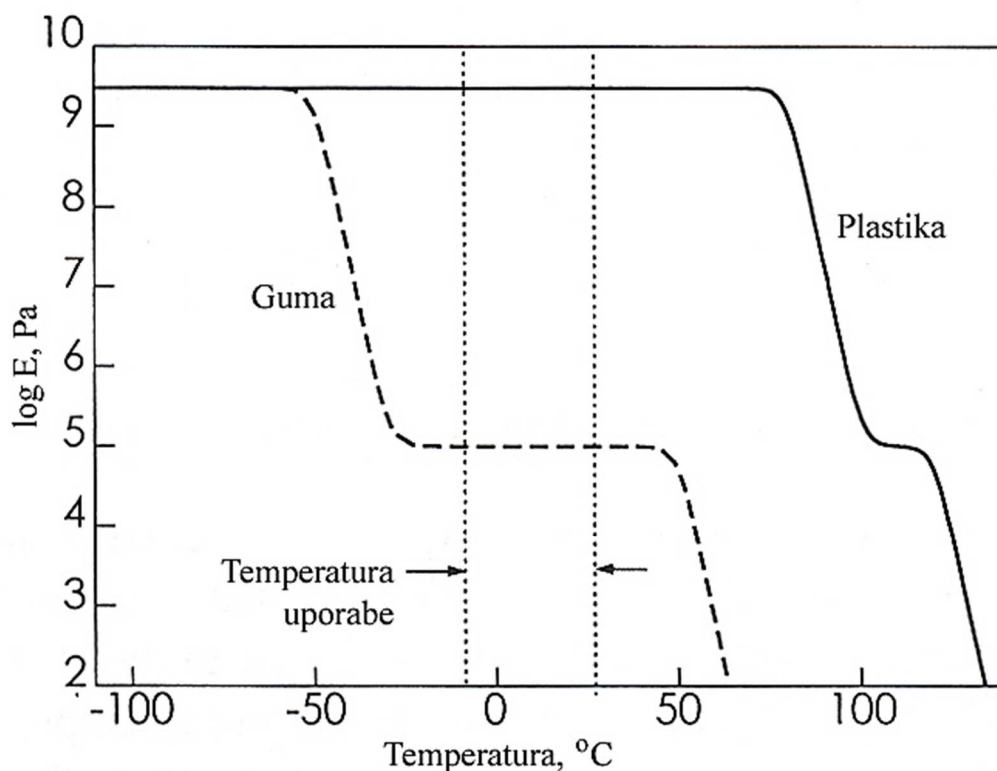
$$\eta^* = \frac{3 G^*}{\omega} = \eta' - i\eta'', \quad (18)$$

te kompleksna smična popustljivost [1]:

$$J^* = \frac{1}{G^*}. \quad (19)$$

### 2.1. Dinamički spektri u ovisnosti o temperaturi [3]

Mehanički odziv posljedica je međumolekularnih i međuatomarnih sila i kod polimera je izrazito ovisan o temperaturi i o frekvenciji ispitivanja. Iz tog se razloga dinamičko-mehanička analiza provodi u ovisnosti o frekvenciji ili o temperaturi. Nezasićeni poliesteri imaju pretežno amorfnu strukturu. Amorfna faza kod polimera pri temperaturama nižim od temperaturnog intervala taljenja prolazi kroz prijelaz iz staklastog u gumasto stanje. Slično kao kod taljenja, ovaj prijelaz također se odvija na određenom temperaturnom intervalu, a naziva se staklasti prijelaz ili prijelaz iz staklastog u gumasto stanje (e. *glass to rubbery transition*). Pri ovom prijelazu slabe međumolekularne sile u amorfnoj fazi što se očituje u značajnom padu mehaničkih svojstava. Na slici 2.5. vidi se kako modul elastičnosti pada za nekoliko redova veličine. Ovaj pad izraženiji je kod plastomera, nego kod duromera zbog postojanja jakih primarnih veza između molekula kod duromera, odnosno zbog njegove kemijski umrežene strukture. Elastomeri, odnosno gume, prolaze kroz ovaj prijelaz pri temperaturi ispod sobne temperature što se očituje u smanjenoj krutosti u odnosu na plastomere i duromere pri uobičajenim temperaturama uporabe polimernih materijala.



Slika 2.5. Ovisnost modula elastičnosti o temperaturi za plastiku i gumu [3]

Pri niskim temperaturama u staklastom stanju modul elastičnosti za većinu će polimernih materijala iznositi nekoliko GPa, dok će nakon prijelaza iz staklastog prijelaza u gumasto stanje biti niži nekoliko redova veličine.

Osim modula, dinamičko-mehanička analiza daje informaciju i o prigušivanju mehaničkih vibracija u vidu prikaza  $\tan \delta$  u ovisnosti o temperaturi (ili frekvenciji) pri čemu je vidljiv porast prigušivanja upravo u temperaturnom intervalu koji odgovara prijelazu iz staklastog u gumastog stanje. Povećano prigušivanje posljedica je veće pokretljivosti molekula u materijalu što se odražava u većem unutarnjem trenju, odnosno sposobnosti materijala da priguše vibracije. Pokretljivost molekula i odgovarajuća energija potrebna za pokretanje molekula mijenja se u ovisnosti o stupnju umreženosti i molekularnoj masi pa će se i položaj brijega u prikazu  $\tan \delta$  u ovisnosti o temperaturi pomicati kada nastupe strukturne promjene. Veći stupanj umreženosti rezultira brijegom pri višim temperaturama, ali nižeg intenziteta, dok će polimeri manje molekularne mase obično prolaziti kroz staklasti prijelaz pri nižim temperaturama, što je

posljedica manje energije potrebne za pomicanje lanaca. Nastali brijeg naziva se i  $\alpha$  relaksacija, budući da se radi o najznačajnijoj relaksaciji u materijalu, gdje se gibaju cijeli segmenti molekula, a vrh brijega naziva se staklištem  $T_g$ . Neki polimeri pokazuju manje izražene relaksacijske procese pri nižim temperaturama koje odgovaraju kretanjima u molekula na manjoj duljinskoj skali.

### 3. Polimerni nanokompozit s TiO<sub>2</sub> nanočesticama

#### 3.1. Polimerni nanokompoziti

Pod pojmom polimerni nanokompoziti podrazumijevaju se kompoziti kod kojih su punila ili ojačavala nanometarskih dimenzija raspršena u polimernoj matrici. Tipična nanopunila uključuju [4]:

- slojevita punila (s nanometarskom debljinom slojeva i pločastom strukturom),
- vlaknasta ojačavala (ugljkove nanocjevčice i nanovlakna),
- nanočestice (čada, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> nanočestice itd.).

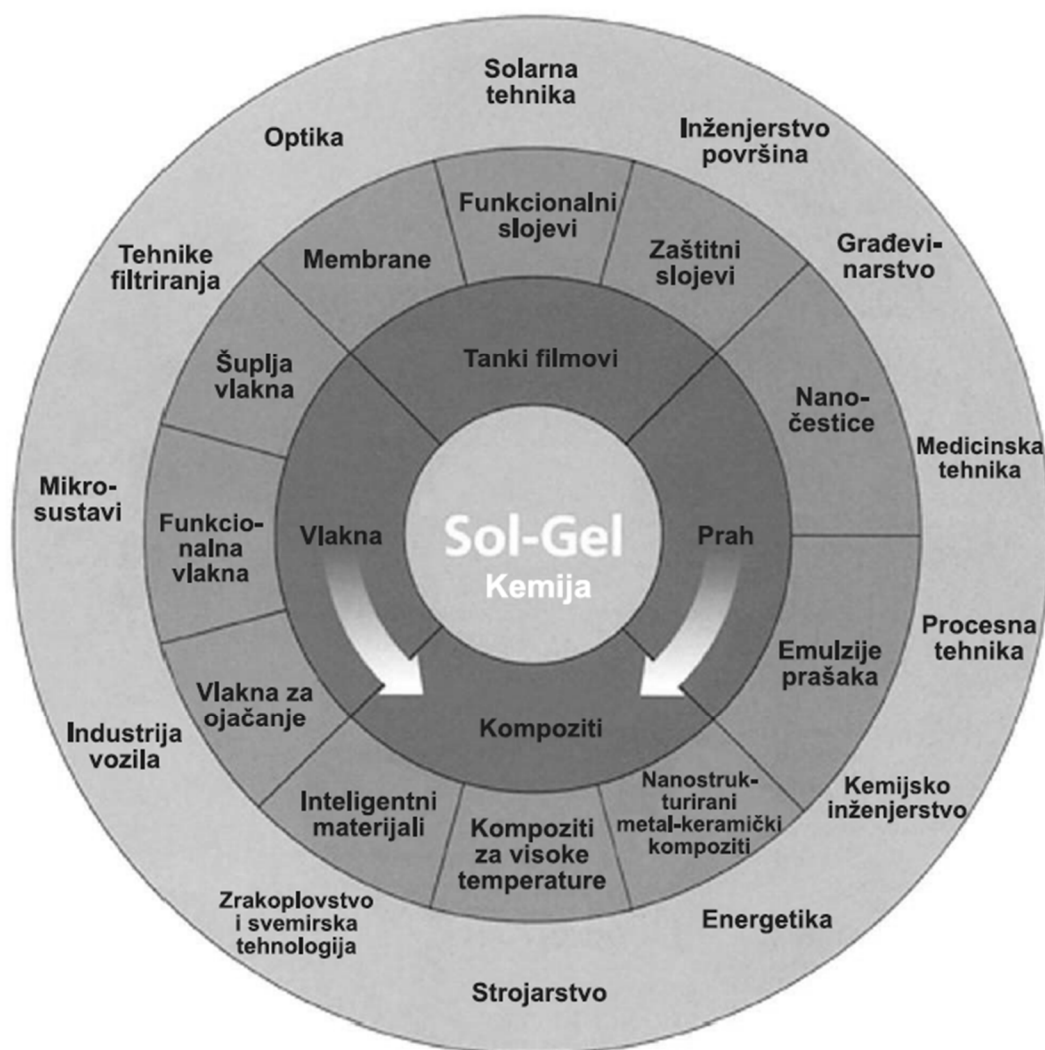
Preduvjet dobrih svojstava za polimerne nanokompozite je homogena i termodinamički stabilna disperzija punila u polimernoj matrici. Da bi se to postiglo, potrebno je razdvojiti čestice punila koje se drže zajedno jakim međučestičnim silama, te osigurati dovoljna jaka međudjelovanja na granici između matrice i punila. Kod polimernih nanokompozita nova svojstva u pravilu potječu iz promjene prirode polimera u blizini punila (npr. polimeri adsorbirani na površini punila ili ograničeni između slojeva punila). Kao i za polimerne mješavine, termodinamika miješanja je ključna za nanočestice budući da se one drže zajedno privlačnim silama i teško je očekivati da će isključivo mehanički postupci miješanja biti djelotvorni za njihovo raspršenje. Dobro raspršenje nanočestica u matrici rezultira pravim nanokompozitom pri relativno niskim koncentracijama punila. Bez dobrog raspršenja nanočestica u matrici njihova nanometarska geometrija ne dolazi do izražaja i rezultirajući kompozit se ubraja u klasu standardnih kompozita. [4]

Raspršenje nanočestica i kemijska kompatibilnost s matricom velik su problem. Homogeno raspršenje nanočestica u polimeru uporabom tradicionalnih postupaka miješanja upitno je zbog njihove sklonosti aglomeriranju. Otplinjavanje je također problem tijekom proizvodnje nanokompozita. Zrak zarobljen tijekom ulijevanja viskoznog sustava u kalup može inicirati napukline, što može rezultirati popuštanjem materijala već kod malih naprežanja. Poredak nanočestica u matrici može biti kritičan za svojstva kao što su čvrstoća, moduli i žilavost. [4]

U slučaju organsko-anorganskih nanokompozita, jakost ili razina djelovanja između organske i anorganske faze od ključne je važnosti. Fizičko ili čisto mehaničko miješanje podrazumijeva slaba fazna međudjelovanja (putem vodikovih veza, Van der Waalsovih sila i sl.). S druge



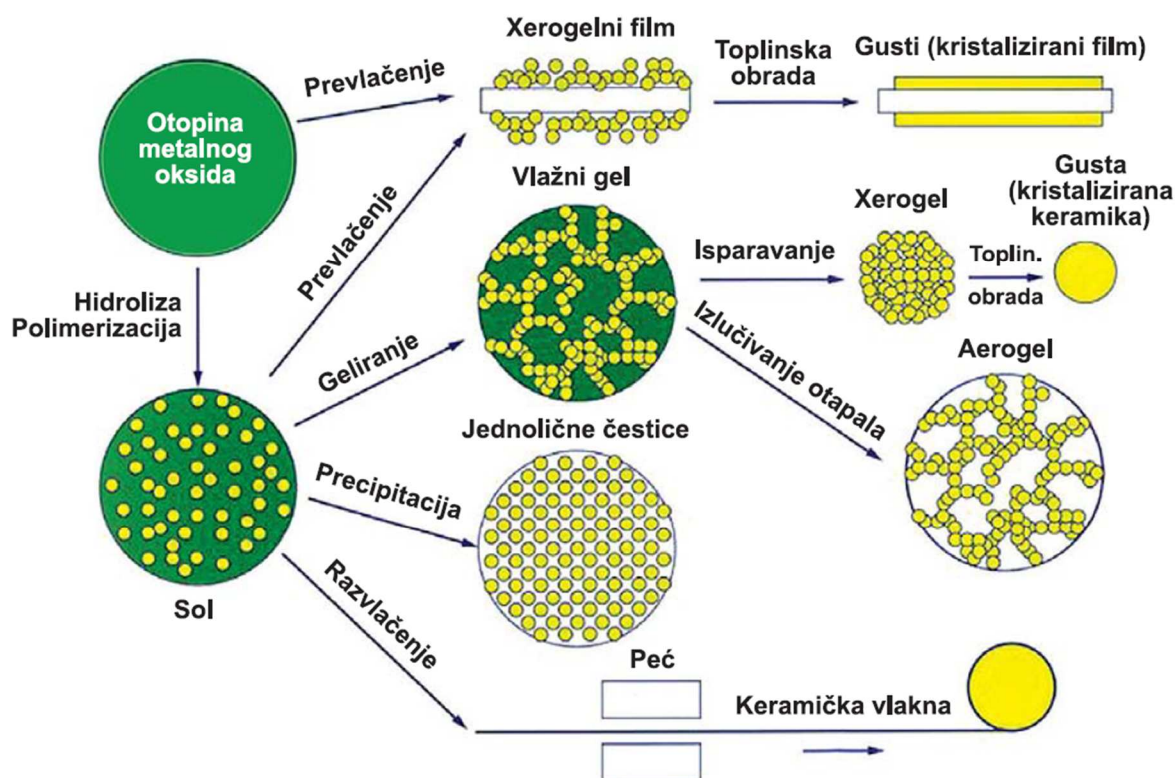
strane, jaka kemijska kovalentna ili ionsko-kovalentna veza između organske i anorganske faze može se postići tzv. sol-gel postupkom [4]. Sol-gel postupak u današnje je vrijeme vrlo raširen, a omogućuje stvaranje organsko-anorganskih hibrida u obliku prahova, vlakana, membrana, slojeva, kompozitnih struktura i drugih oblika materijala za različita područja primjene, koja su navedena na slici 3.1. [5]



Slika 3.1. Mogućnosti primjene sol-gel postupka [5]

Tijekom tog postupka mogu se proizvesti homogeni anorganski metalni oksidi poželjnih svojstava tvrdoće, optičke prozirnosti, kemijske otpornosti, željene poroznosti i toplinske otpornosti. Postupak uključuje nastajanje anorganskih mreža iz koloidne otopine (sol) koja se gelira te dolazi do formiranja mreže u kontinuiranoj kapljevitoj fazi (gel). Koloidna otopina predstavlja otopinu koja sadrži vrlo sitne čestice, promjera 1 nm do 1 $\mu$ m, koje su jednako suspendirane u kapljevini. Gel je koloidna suspenzija kapljevite u čvrstoj fazi, pri čemu nastaje

želatinasti materijal čvršći od sola. Polazni materijal za sintezu tog koloida sastoji se od metala okruženih različitim reaktivnim ligandima (atomi vezani na centralni atom). Kao polazni materijal se najčešće koriste metalni alkoksidi jer brzo reagiraju s vodom, a mogu se koristiti i anorganske soli ili soli organskih kiselina. Inicijalna otopina se osim polaznog materijala sastoji i od otapala te različitih aditiva. Shema sol-gel postupka je prikazana na slici 3.2. [5]



Slika 3.2. Shema sol-gel postupka [5]

### 3.2. Poliester

Poliester je vrsta polimera koja sadrži estersku skupinu u makromolekulnom lancu. Zasićeni poliesteri su plastomeri, dok nezasićeni pripadaju skupini duromera. Najčešći zasićeni poliesteri koji se koriste su poli(etilen-tereftalat), PET i polikarbonat, PC. Duromerni poliesteri se koriste za izradu kompozita i rijetko su u uporabi bez ojačala. Prirodni i neki sintetički poliesteri su biorazgradivi, dok većina sintetičkih nije.

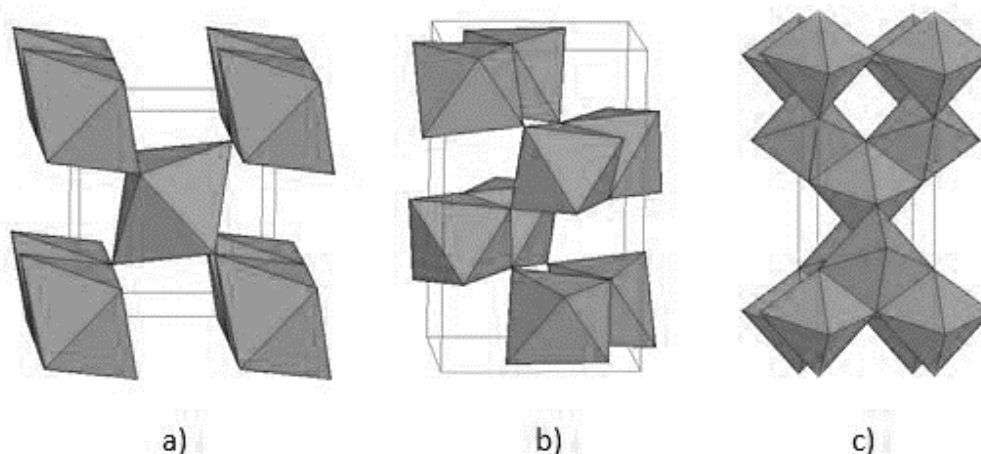
### 3.3. Titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ )

Titanijev dioksid ima odličnu kemijsku stabilnost, otporan je pri povišenim temperaturama te je otporan na koroziju. Najčešća primjena titanijevog dioksida je u proizvodnji obloženih elektroda za zavarivanje, krema za sunčanje, u solarnim ćelijama kao fotokatalizator, za pročišćivanje onečišćenih voda i zraka, te kao tanke i tvrde prevlake za metalne materijale.

Titanijev dioksid se pojavljuje u tri kristalne modifikacije:

- tetragonskoj (rutil),
- romboedarskoj (brukit),
- drugoj tetragonskoj (anatas),

od kojih je najčešći oblik rutil, a zbog bolje postojanosti u praksi se koristi i anatas [6]. Kristalne modifikacije titanijevog dioksida prikazane su na slici 3.3.



Slika 3.3. Kristalne modifikacije  $\text{TiO}_2$ : a) rutil, b) brukit, c) anatas [6]

Razlog dodavanja nanočestica  $\text{TiO}_2$  u polimernu matricu je poboljšanje različitih svojstava kao što su čvrstoća, lomna žilavost, izdržljivost, toplinska stabilnost itd. Nanokompoziti su idealni materijali za postizanje boljih svojstava jer se dodatkom nanočestica u polimernu matricu ta svojstva poboljšavaju, a povećanje mase je minimalno [7]. Površina nanočestica je velika zbog čega je velika i kontaktna površina između matrice i punila. Što je veća kontaktna površina između matrice i punila, to veći udarni rad može kompozit apsorbirati zahvaljujući mikropukotinama do kojih dolazi prilikom sudaranja materijala. Međutim, ukoliko je udio punila prevelik, nanočestice su preblizu jedna drugoj te mikropukotine mogu prerasti u makropukotine te dolazi do pogoršanja svojstava. [8]

Vrlo česta primjena nanočestica titanijevog dioksida je u kremama za sunčanje gdje se koristi za zaštitu od štetnog djelovanja sunčevih UV-zraka. Dio UV zraka nanočestice  $\text{TiO}_2$  apsorbiraju, a dio raspršuju [9].

Budući da se takva primjena sve više povećava, došlo je do pitanja utjecaja nanočestica na ljudsko zdravlje, pošto su nanometarskih dimenzija te lako mogu ući pod kožu i u organizam. Negativan učinak  $\text{TiO}_2$  nanočestica je stvaranje slobodnih radikala u koži, što je posljedica fotokatalitičke aktivnosti titanijevog dioksida. Slobodni radikali su molekule s nesparenim elektronima u vanjskoj ljusci te su nestabilni. Slobodni radikali u tijelu jedan su od uzroka starenja, degenerativnih te kancerogenih bolesti. Da bi postali stabilni, slobodni radikali susjednoj molekuli uzimaju elektron, te ona postaje nestabilna. Takva reakcija je lančana što rezultira stvaranjem sve većeg broja slobodnih radikala koji oštećuju stanice organizma. Da bi se spriječilo takvo djelovanje slobodnih radikala, potrebno je u tijelo unositi antioksidanse od kojih su najvažniji vitamini A, C i E. [10]

## 4. Razgradnja polimera

Razgradnja polimera proces je kojim slabe njegova uporabna svojstva. Razgradnja je posljedica promjena u molekularnoj i nadmolekularnoj strukturi izazvanih kemijskim ili fizičkim utjecajem. S obzirom na vrstu utjecaja, postoji više tipova razgradnje koji su navedeni u tablici 4.1. [11]

**Tablica 4.1. Tipovi razgradnje polimera [11]**

| <b>Uzrok</b>              | <b>Tip razgradnje</b> |
|---------------------------|-----------------------|
| toplina                   | toplinska             |
| kisik                     | oksidacijska          |
| ozon                      | ozonizacijska         |
| elektromagnetsko zračenje | fotokemijska          |
| radioaktivno zračenje     | ionizacijska          |
| kemijski čimbenici        | kemijska              |
| mehanička naprezanja      | mehanička             |
| atmosferski čimbenici     | starenje              |
| biološki čimbenici        | biorazgradnja         |

Tijekom svog životnog vijeka polimeri su konstantno u interakciji s okolinom, te postupno dolazi do razgradnje, bez obzira pokušavamo li to spriječiti. Razgradnja polimera odvija se tijekom procesa proizvodnje, prerade, uporabe, oporabe i odlaganja. Sklonost razgradnji, kao i njena brzina, karakteristike su svakog polimera, a ovise i o okolini u kojoj se polimer nalazi. Polimeri najčešće nisu izloženi samo jednom tipu razgradnje, nego najčešće dolazi do kombinacije nekoliko utjecajnih faktora. Na primjer, tijekom prerade polimeri su istodobno izloženi utjecaju topline, kisika i mehaničkih naprezanja, a tijekom uporabe na njih najčešće djeluju svjetlost, kisik, vlaga, naprezanja i dr. Posljedice razgradnje su otvrdnjavanje, povećanje krhkosti, obojenost, te općenito pogoršanje mehaničkih, električnih, reoloških i ostalih svojstava. [11]

Procesi razgradnje polimera uglavnom su nepoželjni, te im se dodaju razni stabilizatori kako bi se razgradnja usporila i time produžio vijek trajanja materijala. Stabilizatori mogu biti toplinski, antioksidansi, antiozonanti ili UV stabilizatori, a njihov izbor ovisi o vrsti polimera i vanjskim

uvjetima kojima je izložen tijekom uporabe. U nekim slučajevima razgradnja može biti i namjerna te se naziva izazvana razgradnja. Jedna od prvih izazvanih razgradnji bila je mastikacija prirodnog kaučuka na razinu koja ga čini preradljivim. Za ubranu razgradnju polimernih tvorevina nakon njihovog uporabnog vijeka primjenjuju se izazvana fotokemijska i biorazgradnja, a kontroliranom ionizacijskom razgradnjom mogu se poboljšati mehanička svojstva nekih vrsta plastike. Izazvanom razgradnjom mogu se smatrati i neki načini uporabe, kao što je spaljivanje polimera nakon njihovog uporabnog vijeka gdje se dobiva energija, i kemijska razgradnja u monomere, pomoću kojih se dobivaju novi polimeri. [11]

Razgradnja se najčešće događa kemijskim procesima, cijepanjem primarnih ili sekundarnih kovalentnih veza, što rezultira smanjenjem molekulne mase te umreženjem i ciklizacijom razgradnih produkata. Ovaj tip razgradnje je ireverzibilan, a ostvaruje se kroz tri osnovna mehanizma:

- cijepanje osnovnog lanca,
- cijepanje bočnih skupina (lanaca) vezanih na osnovni polimerni lanac,
- ionski katalizirane reakcije bočnih skupina (lanaca).

Cijepanje osnovnog lanca može se odvijati kao:

- statističko cijepanje lanca na fragmente manjeg stupnja polimerizacije. Nastali produkti po kemijskom se sastavu uglavnom razlikuju od monomera. To mogu biti kratkolančaste molekule (oligomeri) ili produkti razgradnje monomera,
- depolimerizacija, proces suprotan polimerizaciji i predstavlja uzastopno odvajanje monomera počevši s kraja lanca. Konačan produkt razgradnje je monomer ili produkti razgradnje monomera.

Reakcija cijepanja sastoji se od:

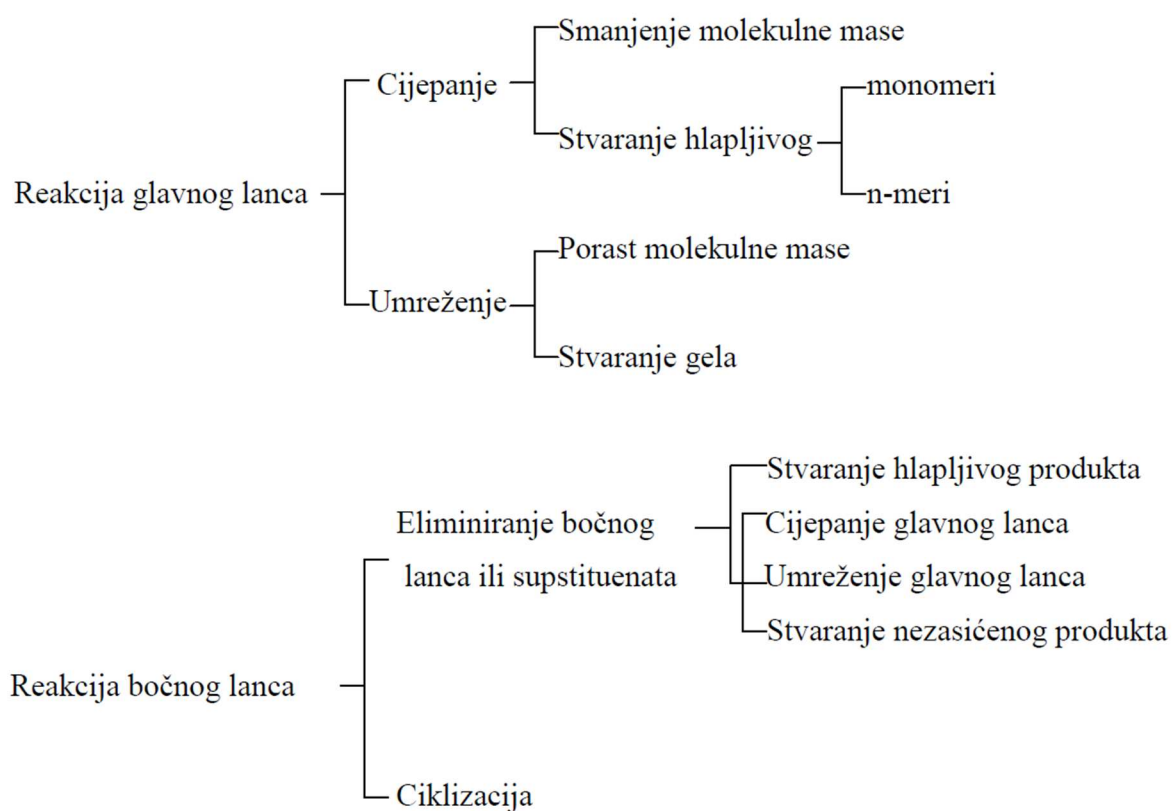
- inicijacije, koja se najčešće javlja nastajanjem radikala i to statistički uzduž lanca ili na krajevima lanca,
- depropagacije (uzastopnog odvajanja fragmenata lanca),
- terminacije.

Cijepanje bočnih skupina (lanaca) vezanih na osnovni polimerni lanac naziva se i strukturiranje, te predstavlja pretvorbu linearnih makromolekula u cikličke i/ili umrežene strukture. Taj proces može biti reverzibilan. Ionski katalizirane reakcije bočnih skupina (lanaca) rezultiraju ciklizacijom i/ili umreženjem makromolekulnih lanaca. [11]

Kemijski proces kojim će se polimer razgrađivati ovisi prvenstveno o njegovoj kemijskoj strukturi i o agensu koji izaziva razgradnju. Intenzitet procesa razgradnje ovisi o kemijskim i fizičkim značajkama polimera. Amorfna područja puno se brže razgrađuju od kristalnih jer su im molekule manje uređene i struktura im je više otvorena, te stoga dostupnija kisiku i agresivnim plinovima. Kod temperatura viših od temperature staklišta polimerne molekule su pokretljivije i podložnije nekim tipovima razgradnje. [11]

#### 4.1. Toplinska razgradnja

Toplinska razgradnja posljedica je koncentracije energije toplinskog gibanja makromolekule u jednoj od njenih kemijskih veza. Za većinu polimera ta je energija pri 200 – 300 °C dovoljna za kidanje veze. Toplinsko cijepanje molekula može se odvijati različitim reakcijskim mehanizmima, a rezultira nastajanjem niskomolekulnih produkata, molekulnih lanaca s nezasićenim krajnjim skupinama te razgranatih umreženih struktura. Shematski prikaz procesa toplinske razgradnje polimera prikazan je na slici 4.1. [11]



Slika 4.1. Shematski prikaz procesa toplinske razgradnje polimera [11]

Pri pirolizi, tj. temperaturi iznad 400 °C brzina razgradnje većine polimera jako je velika i potpuna je kroz nekoliko minuta. Pirolitički produkti mogu u cijelosti biti hlapljivi, kada je prinos na monomeru velik, ili nehlapljivi, kada je većina C-atoma iz osnovnog lanca ugrađena u karbonizirani ostatak, što je karakteristično za umrežene polimere i neke plastomere. [11]

Dodavanjem toplinskih stabilizatora može se spriječiti proces toplinske razgradnje, ali samo pri nižim temperaturama, obično do 200 °C. To je naročito bitno za sprječavanje razgradnje tijekom prerade polimera, jer temperatura prijelaza u viskofluidno stanje može biti dovoljno visoka da započne razgradnja nestabiliziranog polimera. Ukoliko dođe do stvaranja produkata razgradnje, oni ubrzavaju procese razgradnje tijekom uporabe pod normalnim vanjskim uvjetima. [11]

#### **4.2. Fotokemijska i fotooksidacijska razgradnja**

Fotokemijska razgradnja je razgradnja pod utjecajem svjetlosti i to elektromagnetskog zračenja valne duljine  $< 400$  nm. Za cijepanje primarnih valentnih veza u polimernom lancu dovoljna je energija elektromagnetskog zračenja ultraljubičastog područja. Da bi došlo do inicijacije fotokemijske razgradnje molekula mora apsorbirati svjetlosnu energiju, što znači da u molekuli moraju postojati strukture koje apsorbiraju svjetlost u tom području elektromagnetskog spektra. Stupanj razgradnje ovisi o intenzitetu upadne svjetlosti, tj. o broju apsorbiranih fotona po jediničnom volumenu u jediničnom vremenu. Posljedice fotokemijske razgradnje su obojavanje materijala, nastajanje mikronapuklina na površini, te slabljenje mehaničkih i električnih svojstava. [11]

Do ubrzavanja fotokemijske razgradnje dolazi u prisustvu kisika, te se takva razgradnja naziva fotooksidacija. Inicijacija fotooksidacije ostvaruje se fotokemijskom razgradnjom, a nakon nje slijedi propagacija koja se odvija mehanizmom slobodnih radikala. Slobodni radikali nastali fotokemijskom razgradnjom reagiraju s kisikom te nastaju peroksidi i hidroperoksidi koji se dalje razgrađuju do karbonilnih i hidroksilnih skupina, vode i CO<sub>2</sub>. Posljedica ovih reakcija je cijepanje dugih polimernih lanaca i smanjenje molekulne mase. Jednom kad započne reakcija, ona se nastavlja kao autokatalitička reakcija te se odvija i bez prisustva svjetla. Reakcijama fotooksidacije vrlo lako podliježu i polimeri koji su vrlo otporni na utjecaj kisika. [11]

Izazvana fotokemijska razgradnja koristi se za proizvodnju polimera kontrolirane postojanosti nazvanog ekolit. Njome se postiže da plastični otpad nakon kratkotrajnog izlaganja svjetlu



podliježe brzom procesu razgradnje do potpune dezintegracije materijala. Trajanje uporabnog ciklusa ekolita može se programirati na dva načina:

- fotosenzibilizacijom, tj. ugradnjom fotosenzibilnih skupina u makromolekulu,
- fotoaktivacijom, tj. dodavanjem fotoaktivatora u polimerni materijal. [11]

Fotosenzibilizacija se najčešće provodi ugradnjom karbonilnih skupina koje apsorbiraju UV zrake u valnom području  $\lambda = 300 - 350$  nm te iniciraju fotokemijsku razgradnju. Razgradnja se kod fotosenzibilizacije odvija reakcijama koje izaziva samo elektromagnetsko UV zračenje, tzv. fotokatalitičkim reakcijama. Fotosenzibilne skupine nemaju utjecaj na trošenje standardnih stabilizatora dodanih u polimer za sprječavanje fotooksidacijske i oksidacijske razgradnje, pa je omogućena uporaba tih polimera i uz normalne uvjete bez opasnosti od razgrađivanja. Brzina fotolize elektrolita ovisi o molekularnoj masi fotosenzibilizatora kada su karbonilne skupine vezane u osnovnom lancu, a ne ovisi o molekularnoj masi ukoliko je vinilna skupina u bočnom lancu. Fotolitička reakcija pokazuje indukcijski period pa je polimer pogodan za uporabu još neko vrijeme nakon što se ozrači UV svjetlošću. Taj period može se kontrolirati količinom karbonilnih skupina i strukturom bočnih lanaca u kojima se nalazi karbonilna skupina. [11]

Fotoaktivacija se najčešće obavlja dodavanjem antioksidans fotoaktivatora, a to su kelatni spojevi. Ova vrsta fotoaktivatora može djelovati i kao antioksidans i kao prooksidans, ovisno o koncentraciji i vanjskim uvjetima. Do antioksidacijskog djelovanja dolazi tijekom proizvodnog procesa i tijekom uporabe polimera. Tijekom antioksidacijskog djelovanja dolazi i do razgradnje hidroperoksida, što nije slučaj kod konvencionalnih antioksidansa. Kod prooksidacijskog djelovanja fotolizom dolazi do razgradnje oksidiranih ditiokarabamata i nastanka metalnih iona koji su vrlo aktivni katalizatori oksidacijskih reakcija. Nakon razgradnje metalnog kompleksa, nastali metalni ioni djeluju kao snažni prooksidansi te dolazi do puno brže razgradnje polimera nego bez aktivatora. Ova reakcija nastavlja se i nakon prestanka UV zračenja kao oksidacijska razgradnja. [11]

## 5. Ispitivanje dinamičko-mehaničkih svojstava polimernog nanokompozita prethodno izloženog UV zračenju

Za ispitivanje su korištene čista poliesterska smola i nanokompozit s matricom od nezasićenog poliestera i punilom od nanočestica  $\text{TiO}_2$ . Osnova za izradu matrice poliesterska je smola POLIPOL 3401-TA-H-17 proizvođača Polya, čija su svojstva navedena u tablici 5.1.

**Tablica 5.1. Svojstva POLIPOL 3401-TA-H-17 [12]**

| $\rho$ [g/mm <sup>3</sup> ] | $R_m$ [MPa] | $E$ [MPa] | $R_{ms}$ [MPa] | $E_s$ [MPa] | $A$ [%] |
|-----------------------------|-------------|-----------|----------------|-------------|---------|
| 0,001128                    | 68          | 3 557     | 117            | 4 013       | 2       |

Korištene su nanočestice titanijevog dioksida Degussa P-25 čistoće 99,9 % bez naknadnih modifikacija. Najveći dio je u obliku anatasa (75 – 80 %), dok je ostatak rutil (20 – 25 %), reakcijska površina je 50 – 54 m<sup>2</sup>/g, a što odgovara veličini čestica od 30 nm. Maseni udio nanočestica u kompozitu je 10%.

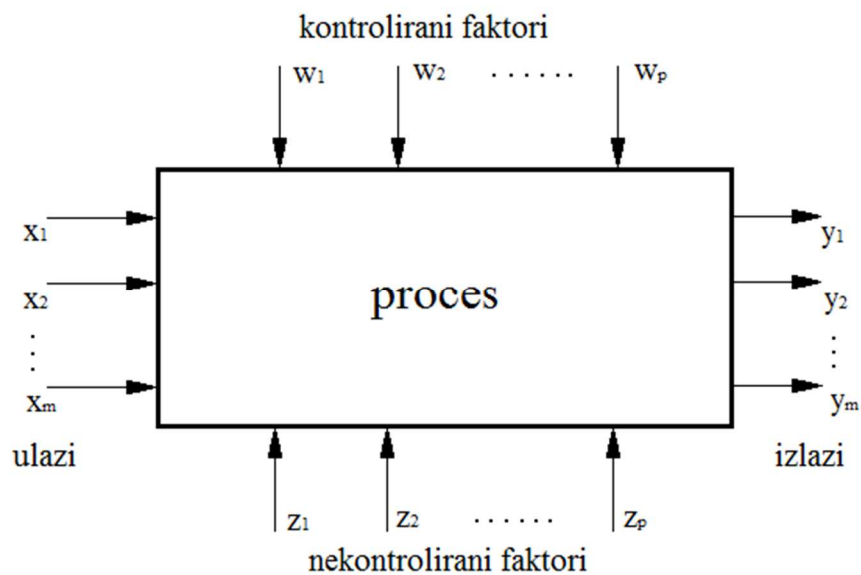
Korištene su epruvete različitih debljina. Deblje epruvete imaju dimenzije 7,5 x 3,2 x 3,05 mm, dok su tanje epruvete dimenzija 7,5 x 3,25 x 1,85 mm. Ispitna epruveta prikazana je na slici 5.1.



**Slika 5.1. Ispitna epruveta**

Ulazne veličine koje utječu na proces ispitivanja jesu dimenzije ispitne epruvete, broj prethodno provedenih ispitivanja na toj epruveti, trajanje UV zračenja i temperatura do koje se provodi

ispitivanje. Ispitivanjem se mjere modul pohrane ( $E'$ ), modul gubitka ( $E''$ ), te faktor prigušenja ( $\tan \delta$ ). Faktori na koje se može utjecati prilikom ispitivanja su brzina zagrijavanja epruvete, frekvencija i amplituda opterećenja, te maksimalno primijenjeno opterećenje. Poremećaji na koje ne možemo utjecati su temperatura okoline, vanjske vibracije, pričvršćenje ispitne epruvete, te njena paralelnost. Opći model pokusa prikazan je na slici 5.2.



Slika 5.2. Opći model pokusa

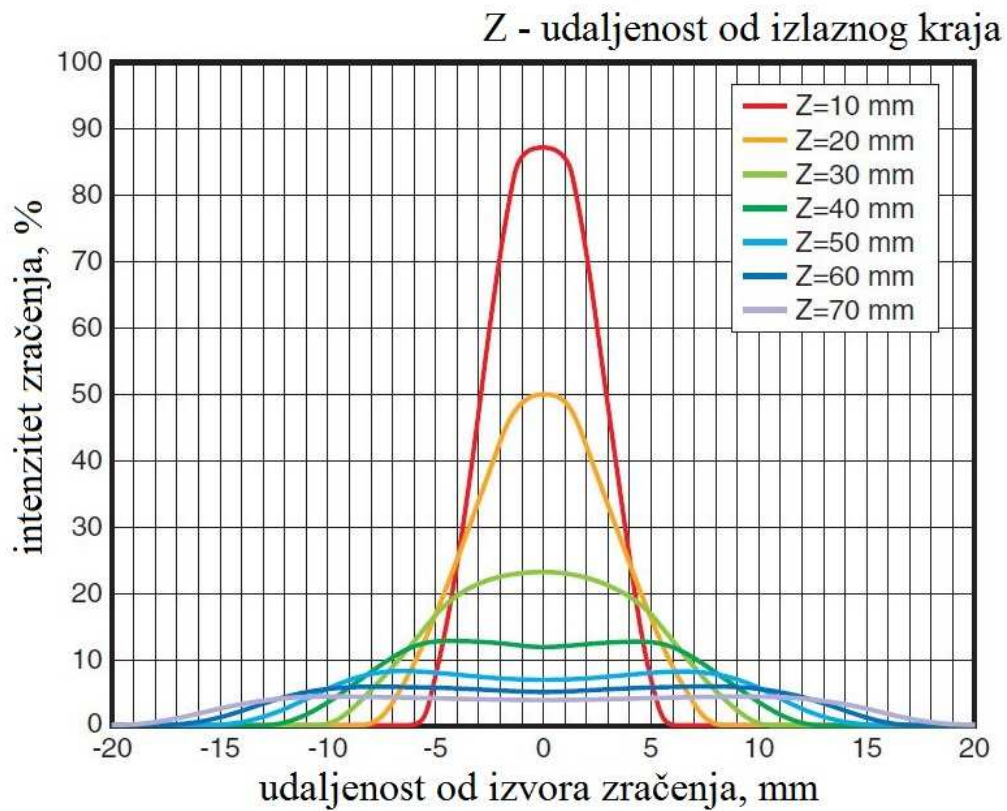
## 5.1. UV zračenje uzoraka

Za UV zračenje epruveta korišten je točkasti izvor UV zračenja Spot Light LC8 proizvođača Hamamatsu, model L9588-02A. Za generiranje UV snopa svjetla uređaj koriste se živaksenonske žarulje koje traju i do 4000 sati i posebno konstruirane optički sustavi za minimiranje gubitka svjetlosti. Uređaj stvara malo topline tako da je idealan za UV očvršćivanje [13]. Uređaj je prikazan na slici 5.3.

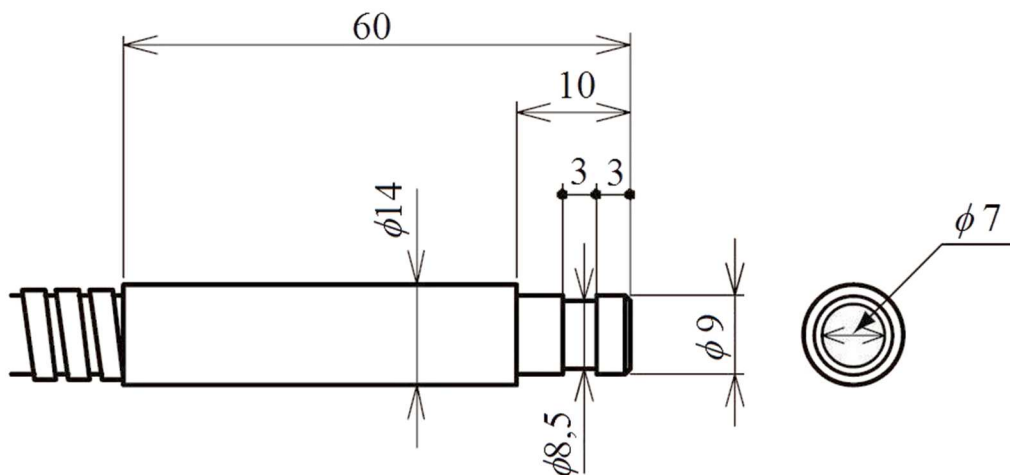


Slika 5.3. Uređaj Hamamatsu Spot Light LC8

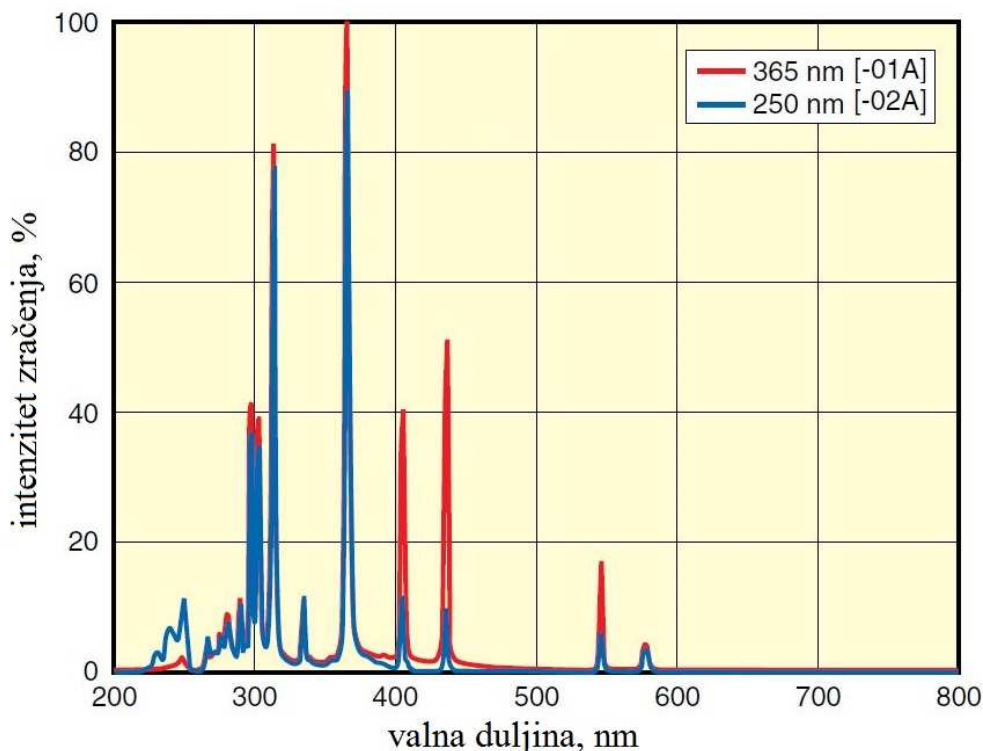
Epruvete su zračene po 5 i 15 min, s time da su se zakretale za  $90^\circ$  nakon svakih 15 sekundi kako ne bi došlo do pretjeranog zagrijavanja. Pritom nije testirana dubina prodiranja UV zračenja, kao ni smanjivanje intenziteta po dubini epruvete. Ipak, uspoređeni su dinamičko-mehanički spektri ozračenih epruveta debljine 3 mm i 1,85 mm da se dobije prvi uvid u koliko će se veća debljina odraziti na promjene u spektru nakon zračenja. Točkasti izvor svjetlosti bio je udaljen 6 cm od epruvete. Intenzitet zračenja smanjuje se s udaljenošću od izvora. Smanjenje intenziteta zračenja s udaljenosti od izvora tipa -01A prikazano je na slici 5.4. Korišten je vodič svjetlosti A10014-70-0110 čije su dimenzije izlaza navedene na slici 5.5. Materijal jezgre vodiča je silicijev dioksid promjera 7 mm i duljine 1 m. Spektar valnih duljina UV zračenja korištenog uređaja je prikazan na slici 5.6. Korišten je izvor svjetlosti tipa -02A, s pojačanim intenzitetom kod valne duljine 250 nm. U dijagramu su podaci za korišteni uređaj prikazani plavom bojom.



Slika 5.4. Promjena intenziteta zračenja s udaljenošću od izvora za tip -01A. Intenzitet UV zračenja pada s udaljenosti od izvora zračenja. [13]



Slika 5.5. Dimenzije vodiča A10014-70-0110 [13]



Slika 5.6. Distribucija spektra zračenja [13]

## 5.2. Dinamičko-mehanička analiza uzoraka

Za provođenje dinamičko-mehaničke analize korišten je uređaj TT DMA (slike 5.7. i 5.8.) engleskog proizvođača Triton Technology. Ispitivanja se na ovom uređaju mogu vršiti u temperaturnom rasponu od  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Frekvencije dinamičkog opterećenja epruveta moguće je podesiti u rasponu od  $0,001\text{ Hz}$  do  $1000\text{ Hz}$  s minimalnim razmakom od  $1\text{ mHz}$ . Primijenjena sila može biti u rasponu  $\pm 10\text{ N}$ , s korakom od  $0,00025\text{ N}$ . Uređaj je spojen na računalo s računalnim programom koji bilježi rezultate ispitivanja u realnom vremenu. Prednost ovog uređaja je odvojiva mjerna glava što omogućava mjerenje u različitim smjerovima i spajanje drugih analitičkih instrumenata. [14]

Ispitivanja su provedena dinamičkim opterećenjem rasteznom silom s amplitudom  $4\text{ }\mu\text{m}$  u temperaturnom rasponu od sobne temperature do  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  i brzinom zagrijavanja od  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Kod ispitivanja su praćene promjene vrijednosti modula pohrane, modula gubitka i  $\tan \delta$  u ovisnosti o temperaturi.

Svako ispitno tijelo ispitano je više puta (većinom 3) kako bi se provjerilo postoji li toplinski utjecaj prethodnog mjerenja. Zbog utvrđenog utjecaja toplinske povijesti na svojstva materijala, zasebno su se ispitivale neozračene od ozračenih epruveta. U ovom radu nije rađena analiza utjecaja UV zračenja na neozračene epruvete s toplinskom poviješću, već samo odvojeno toplinski utjecaj na neozračene i na uzorke ozračene 5 i 15 min ultraljubičastim zrakama. Kako su ispitna tijela ručno brušena finim brusnim papirom na konačne dimenzije, postoje manje razlike u dimenzijama ispitnih tijela.



**Slika 5.7. Uredaj TT DMA [14]**



**Slika 5.8. Prihvat ispitnih tijela na uređaju TT DMA [14]**



## 6. Rezultati i analiza ispitivanja

Provedena je dinamičko-mehanička analiza neozračenih epruveta, te epruveta ozračenih 5 i 15 min. Snimljen je spektar za sve epruvete na temperaturnom intervalu od sobne temperature do 125 °C s porastom temperature od 2 °C/min, nakon čega bi se ispitno tijelo polagano ohladilo do sobne temperature u zatvorenom uređaju. Zbog sporog zagrijavanja i hlađenja epruvete su bile izložene povišenoj temperaturi nekoliko sati.

### 6.1. Utjecaj toplinske povijesti na neozračene uzorke različitih dimenzija

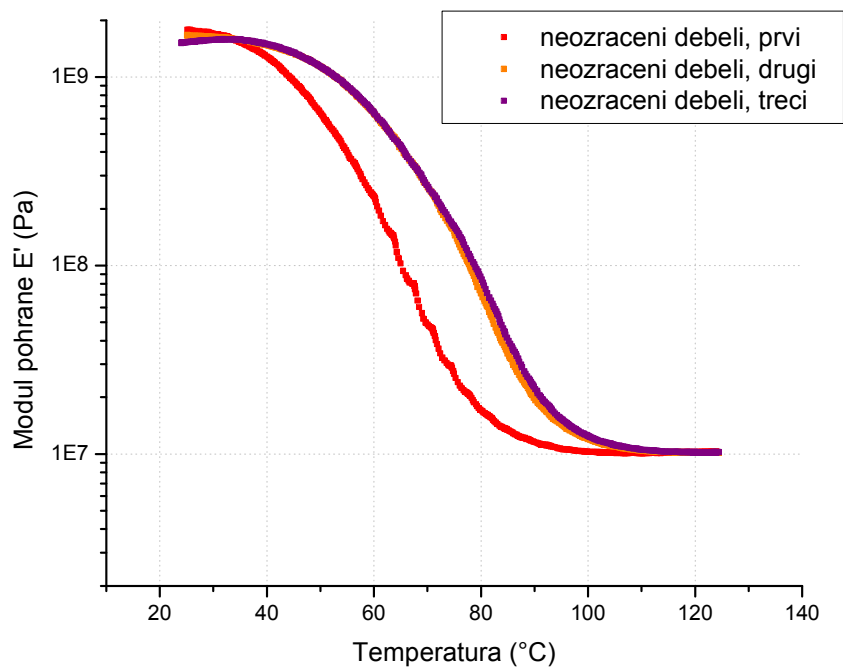
Na slikama 6.1 i 6.2 uspoređeni su moduli pohrane neozračenih epruveta različitih debljina za tri uzastopna mjerenja na istoj epruveti.

Krivulja promjene modula za neozračeni uzorak bez toplinske povijesti pokazuje da prijelaz iz staklastog u gumasto stanje započinje već pri sobnoj temperaturi te se nastavlja do temperature od 70 °C. Pri tome se modul deblje epruvete smanjio s 1,8 GPa do 14 MPa, a tanje epruvete s 1,4 GPa na 13 MPa. Iz krivulja je vidljivo da je materijal u staklastom stanju do sobne temperature, a u gumastom iznad 70 °C.

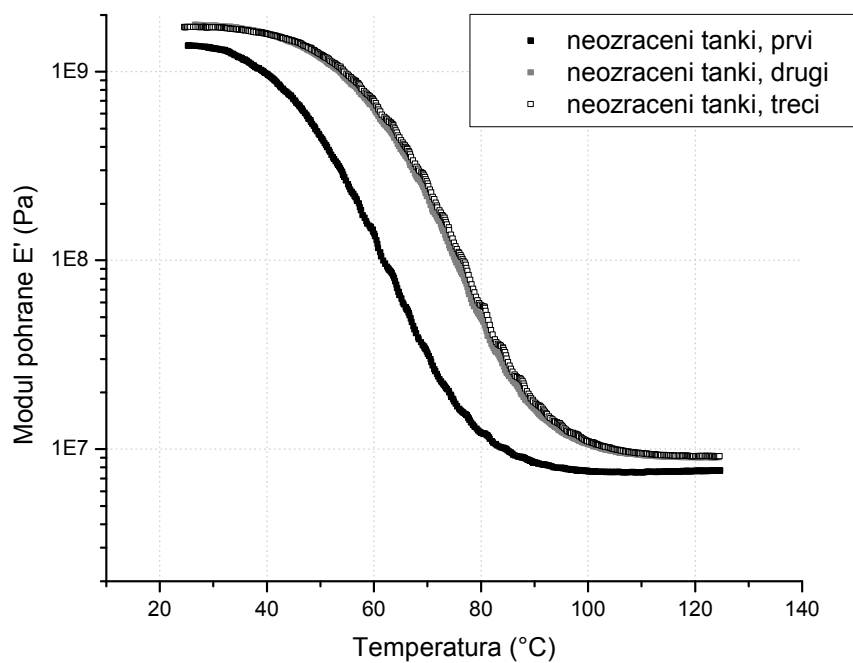
Pri sljedećem mjerenju vidljivo je da su za obje epruvete krivulje sličnog oblika, ali su pomaknute u više temperature za približno 10 °C u područje viših temperatura, što ukazuje na strukturne promjene uslijed djelovanja topline pri prvom mjerenju.

Treće mjerenje pokazuje da je položaj krivulje približno isti i za tanju i za deblju epruvetu, što znači da je utjecaj topline značajno smanjen.

Međutim, vidljiva je razlika u ponašanju epruveta različitih dimenzija pri niskim temperaturama u staklastom stanju. Kod epruvete većih dimenzija modul pada u svakom sljedećem mjerenju, i to s 1,8 GPa, na 1,6 GPa i konačno na 1,4 GPa, dok je kod tanke epruvete porastao s 1,4 GPa na 1,75 GPa pri drugom mjerenju i u trećem se nije bitno mijenjao.

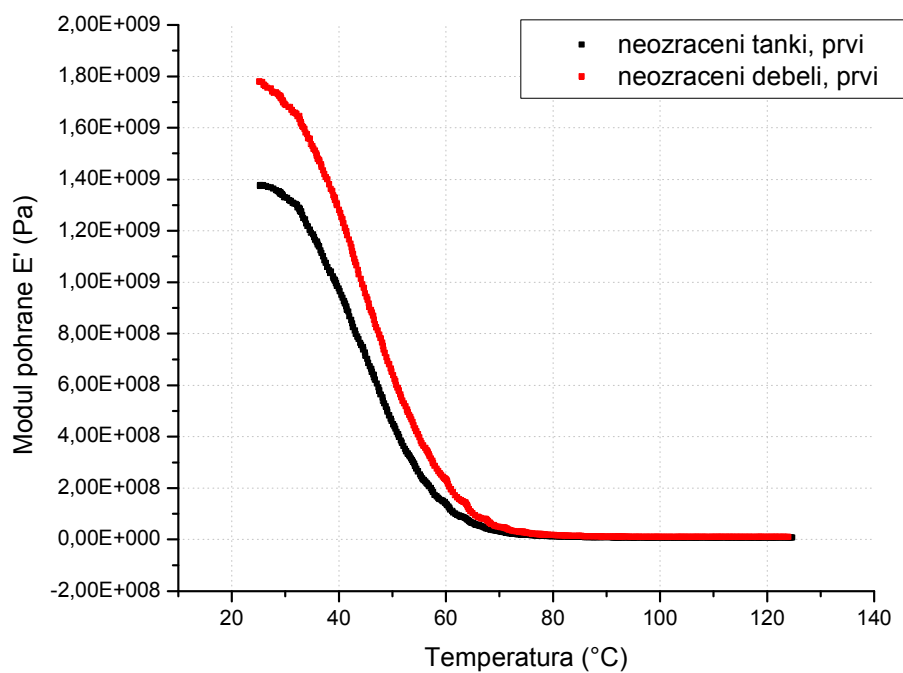


Slika 6.1. Usporedba modula pohrane deblje epruvete koja nije bila zračena, tri uzastopna mjerenja

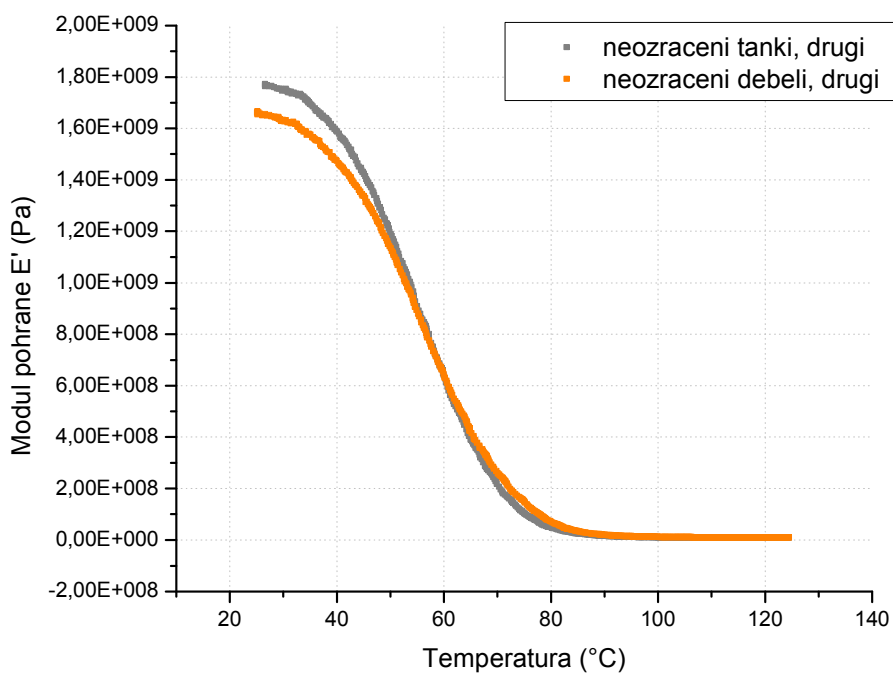


Slika 6.2. Usporedba modula pohrane tanje epruvete koja nije bila zračena, tri uzastopna mjerenja

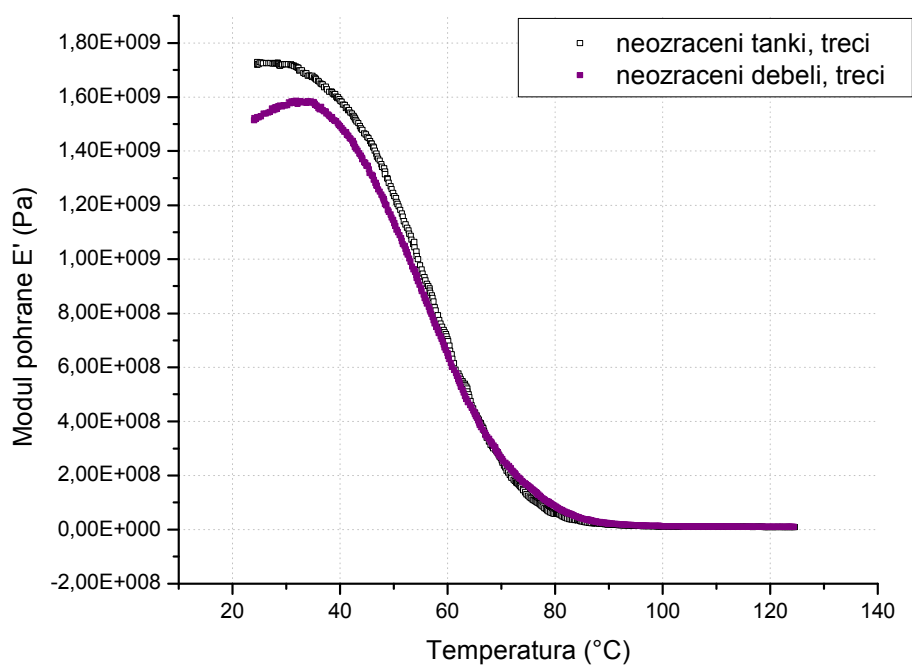
Usporedba modula iz prvog, drugog i trećeg mjerenja za tanju i deblju epruvetu prikazana je na slikama 6.3, 6.4 i 6.5. Vidljivo je da je najveća razlika krivulja za epruvete različitih dimenzija u prvom mjerjenju, dok se krivulje za tanju i deblju epruvetu u drugom i trećem mjerjenju puno bolje poklapaju.



**Slika 6.3. Usporedba modula pohrane deblje i tanje epruvete koje nisu bile zračene, prvo mjerjenje**

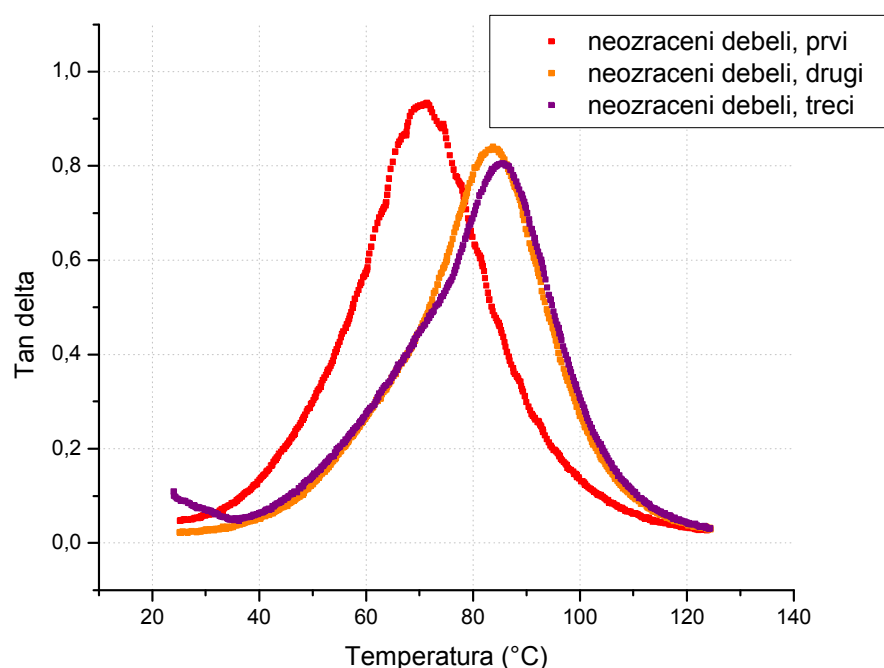


Slika 6.4. Usporedba modula pohrane deblje i tanje epruvete koje nisu bile zračene, drugo mjerenje

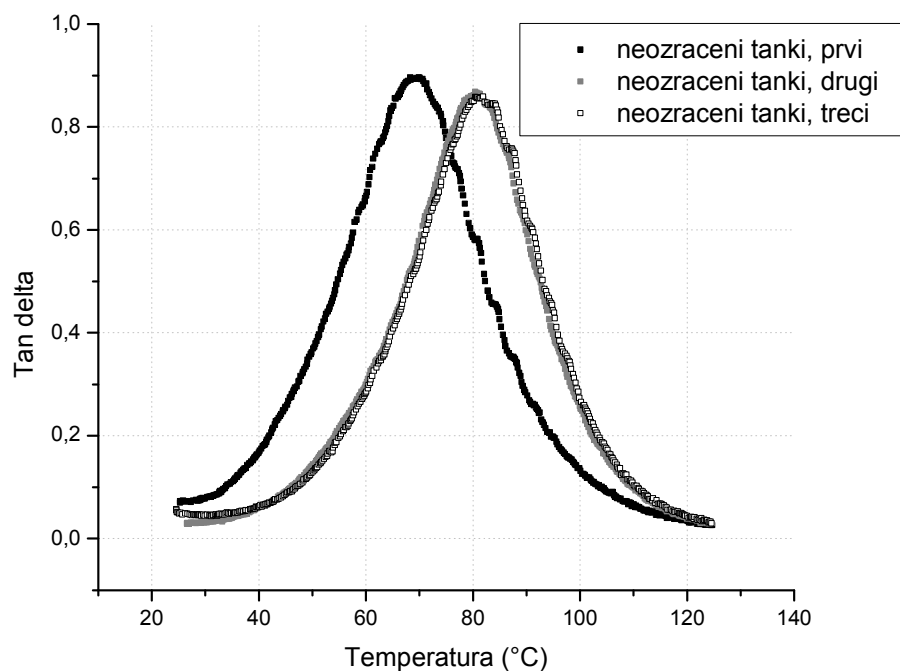


Slika 6.5. Usporedba modula pohrane deblje i tanje epruvete koje nisu bile zračene, treće mjerenje

Na slikama 6.6 i 6.7 uspoređen je  $\tan \delta$  za tri uzastopna mjerenja za deblju i tanju epruvetu. Lagano „stepeničast“ tijek nekih krivulja posljedica je otežane regulacije temperature, budući da nije korišteno sredstvo za hlađenje.  $\tan \delta$  je veličina koja je proporcionalna prigušivanju vibracija. Pri niskim temperaturama prigušivanje je nisko. S početkom pokretanja molekula ono raste do određene temperature kada dosegne maksimum, a potom kada je pokretljivost dovoljno olakšana da se smanjuje otpor gibanju pada unutarnje trenje, što se očituje i u padu  $\tan \delta$ . Ova promjena u dinamici molekula naziva se prijelaz iz staklastog u gumastog stanje, a maksimum brijega se naziva staklištem  $T_g$ . U oba dijagrama vidljivo je da se brijeg koji odgovara prijelazu iz staklastog u gumasto stanje pomiče u više temperature, što znači da je potrebna veća energija za pokretanje molekula kod materijala s toplinskom poviješću. Kod debljeg uzorka vidljiva je i pojava lagane asimetrije kod drugog i trećeg uzastopnog mjerenja. Pomak maksimuma brijega (staklišta) uslijed djelovanja topline je za približno 15 °C. I ovdje, kao i kod modula, vidljivo je da je već u prvom mjerenju došlo do glavnih strukturnih promjena, budući da je utjecaj drugog na treće mjerenje značajno manji. Pad visine brijega uslijed djelovanja topline za deblju epruvetu veći je od pada za tanju epruvetu.



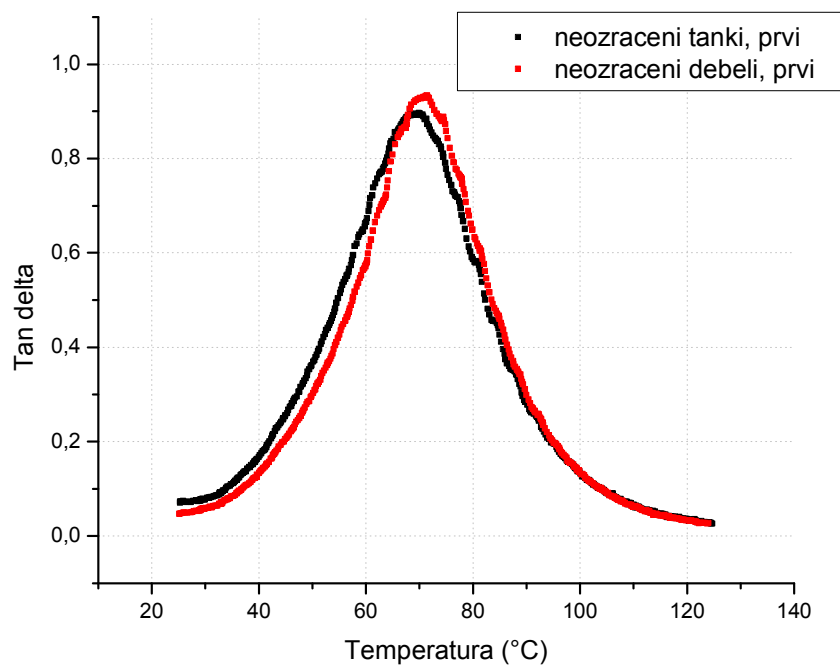
**Slika 6.6. Usporedba  $\tan \delta$  deblje epruvete koja nije bila zračena, tri uzastopna mjerenja**



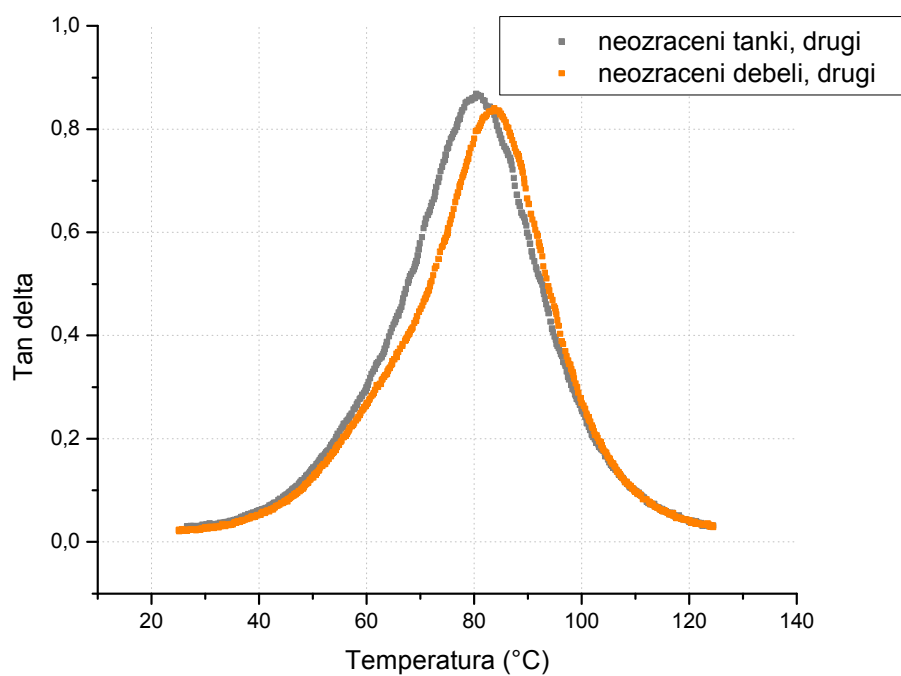
**Slika 6.7. Usporedba tan  $\delta$  tanje epruvete koja nije bila zračena, tri uzastopna mjerenja**

Na slikama 6.8, 6.9 i 6.10 usporedno su prikazane krivulje za deblju i tanju epruvetu pri prvom, drugom i trećem mjerenju. Pri svim mjerenjima brijeg tanje epruvete započinje pri nižoj temperaturi, a za prvo mjerenje razlika je najmanja i iznosi oko 2 °C, dok kod ostalih mjerenja krivulja za deblju epruvetu dobiva asimetrični oblik, a pomak u blizini maksimuma iznosi 8 °C. Ova razlika moguća je iz više razloga. Jedan je da je ploča iz koje su izrezani uzorci nehomogena pa se uzorci malo razlikuju, a drugi bi mogao biti i zbog samog načina mjerenja temperature. Naime, osjetnik temperature mjeri temperaturu u komori, a ne temperaturu samog ispitnog tijela. Kako je potrebno određeno vrijeme za progrijavanje epruvete, vrlo vjerojatno je temperatura same epruvete nešto niža od temperature u komori i ta je razlika kod deblje epruvete veća nego kod tanje koja će se brže progrijati. Ipak, valja napomeniti da ova razlika iščezava u temperaturnom intervalu od 90 °C do 125 °C, što može ukazivati na promjene u toplinskim svojstvima materijala. Za detaljniji uvid potrebno je napraviti dodatna mjerenja toplinske provodnosti u blizini staklastog prijelaza kada se događaju značajne promjene ponašanja materijala, kao i temeljitija analiza utjecaja dimenzija na DMA mjerenja.

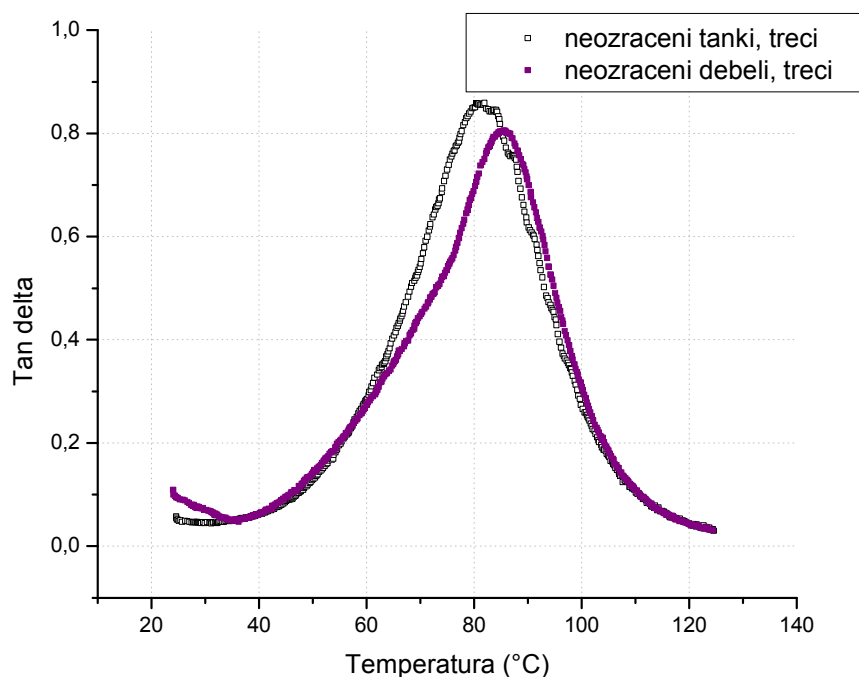
Za razliku od modula, gdje je rezultat jako ovisan o preciznom mjerenju dimenzija epruveta, tan  $\delta$  koji je omjer  $E''$  i  $E'$ , dimenzije se krata, te je ova vrijednost manje podložna grešci.



Slika 6.8. Usporedba  $\tan \delta$  deblje i tanje epruvete koje nisu bile zračene, prvo mjerenje



Slika 6.9. Usporedba  $\tan \delta$  deblje i tanje epruvete koje nisu bile zračene, drugo mjerenje



Slika 6.10. Usporedba tan  $\delta$  deblje i tanje epruvete koje nisu bile zračene, treće mjerenje

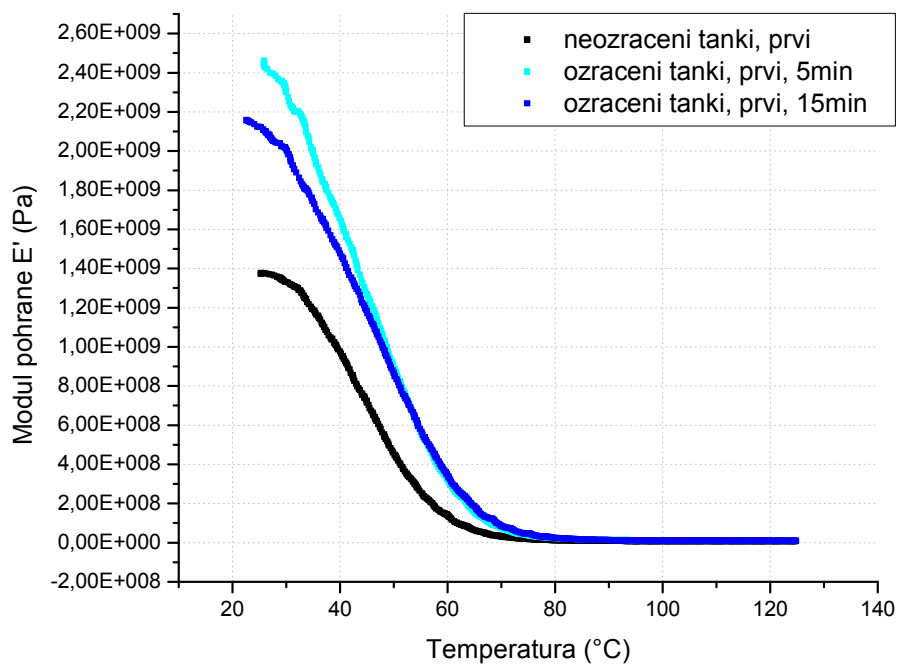
## 6.2. Utjecaj utjecaja zračenja, kao i kombiniranog utjecaja zračenja i toplinske povijesti na svojstva kompozita

Uzorci su ozračeni 5 i 15 minuta, a njihovi spektri uspoređeni su s neozračenim uzorcima. Provedena je usporedba u ovisnosti o duljini zračenja (0, 5 i 15 min), a sukcesivnim mjerenjima analiziran je i utjecaj topline na ozračene uzorke. Je li mjerljiv utjecaj zračenja na uzorke provjereno je u prethodnim istraživanjima na debljim uzorcima. Međutim, kako se došlo do granica sile na uređaju zbog prevelikog poprečnog presjeka, a usto nije bilo mogućnosti provjere dubine prodiranja UV zračenja, odlučeno je da se detaljnija analiza radi na tanjim epruvetama.

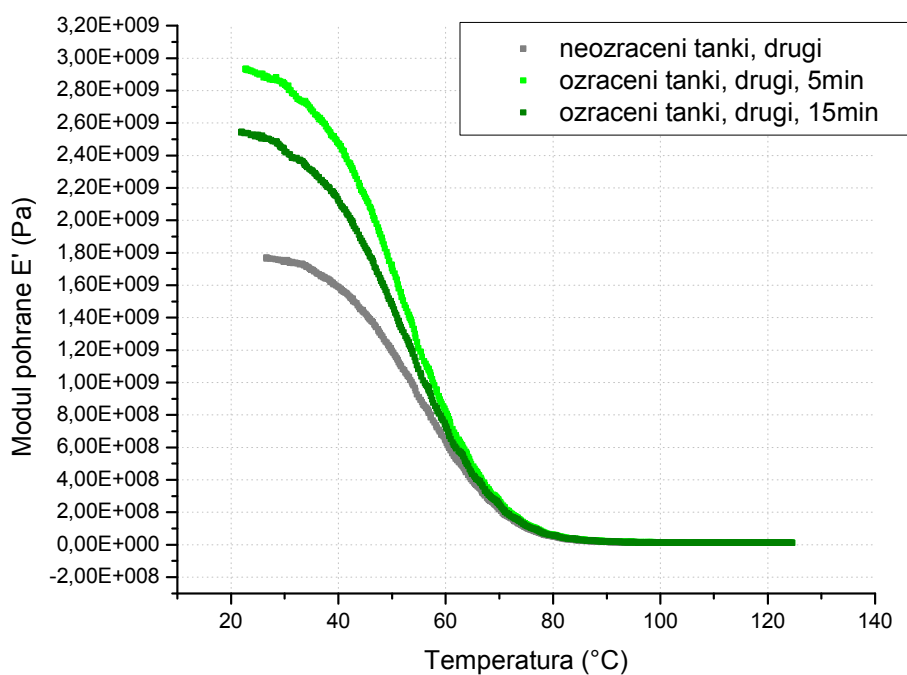
Na slikama 6.11, 6.12 i 6.13 napravljena je usporedba modula za različito vrijeme zračenja s neozračenim uzorcima za prvo, drugo i treće mjerenje. Iz slike 6.11 evidentno je da modul raste uslijed zračenja i to u cijelom spektru. Međutim ustanovljeno je da je modul nakon 5 min zračenja veći od modula nakon 15 min zračenja. Porast nakon 5 min zračenja je pri sobnoj temperaturi s 1,4 GPa na oko 2,5 GPa, a nakon 15 min zračenja modul je niži za 0,3 GPa. U sljedećim mjerenjima kada su uzorci stekli i toplinsku povijest, bez dodatnog zračenja, vidljivo je da se isti ovaj trend zadržao, ali su vrijednosti dodatno porasle uslijed djelovanja topline



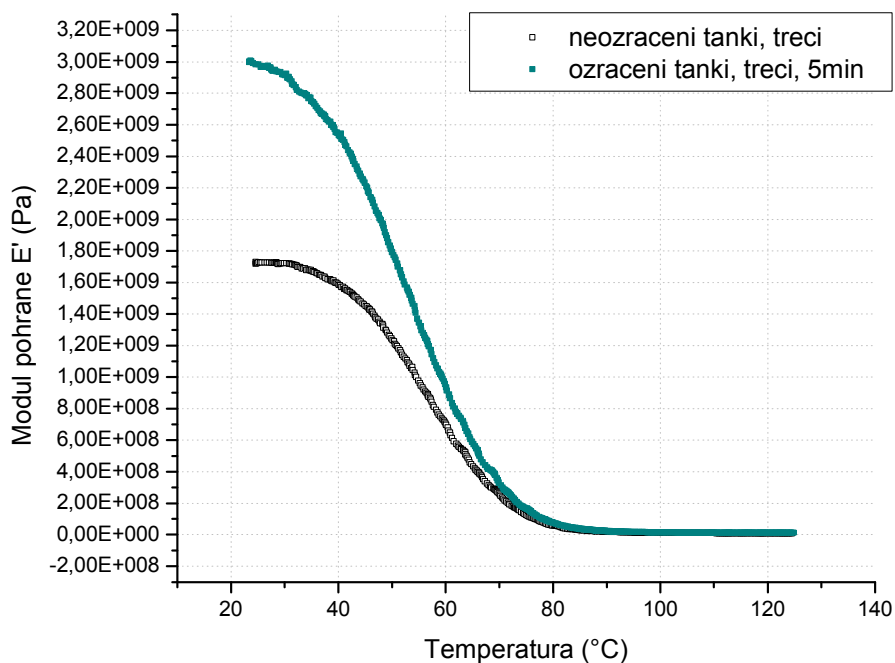
prilikom prvog mjerenja (slika 6.12). Na slici 6.14 vidljivo je da modul kod uzoraka ozračenih 5 min nakon prvog mjerenja porastao za 0,4 GPa, te je kod trećeg mjerenja kod kojeg se vidi još mali porast dosegao 3 GPa. Kod uzoraka ozračenih 15 min modul je pri sobnoj temperaturi uslijed promjena u strukturi prilikom prvog mjerenja dodatno porastao za približno onoliko koliko i kod 5 min ozračenog uzorka, za 0,4 GPa, odnosno s 2,2 GPa na 2,6 GPa (slika 6.15).



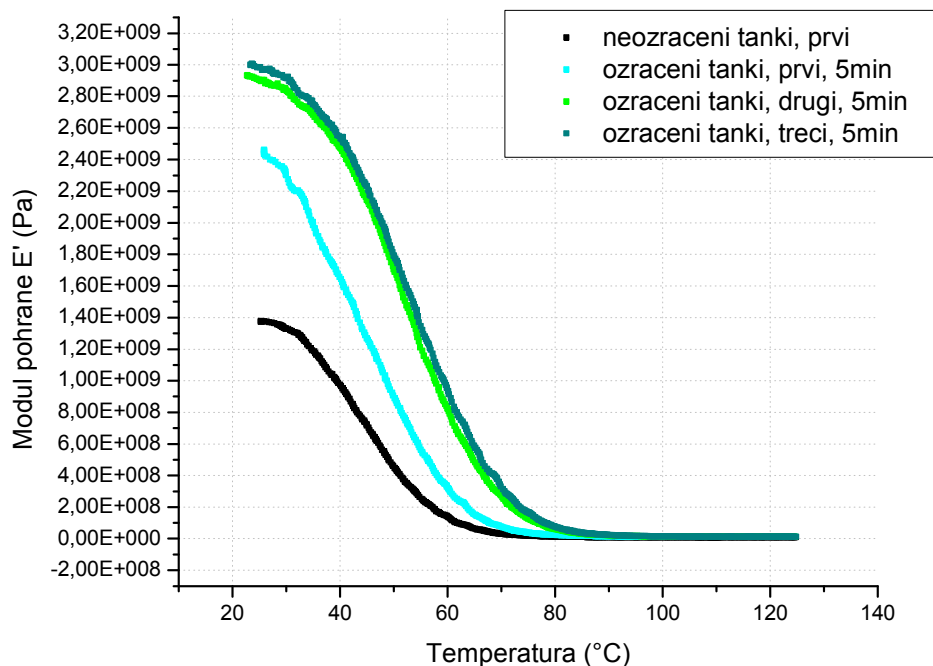
**Slika 6.11. Usporedba modula pohrane tanje epruvete koja nije bila zračena s tanjim epruvetama koje su bile zračene 5 i 15 min, prvo mjerenje**



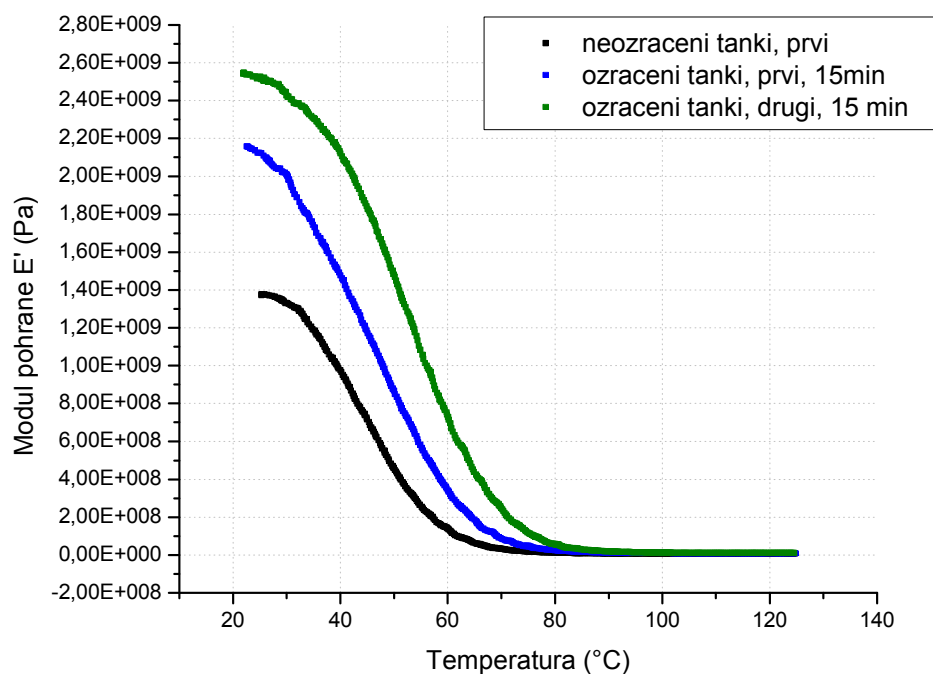
Slika 6.12. Usporedba modula pohrane tanje epruvete koja nije bila zračena s tanjim epruvetama koji su bile zračene 5 i 15 min, drugo mjerenje



Slika 6.13. Usporedba modula pohrane tanje epruvete koja nije bila zračena s tanjom epruvetom koja je bila zračena 5 min, treće mjerenje

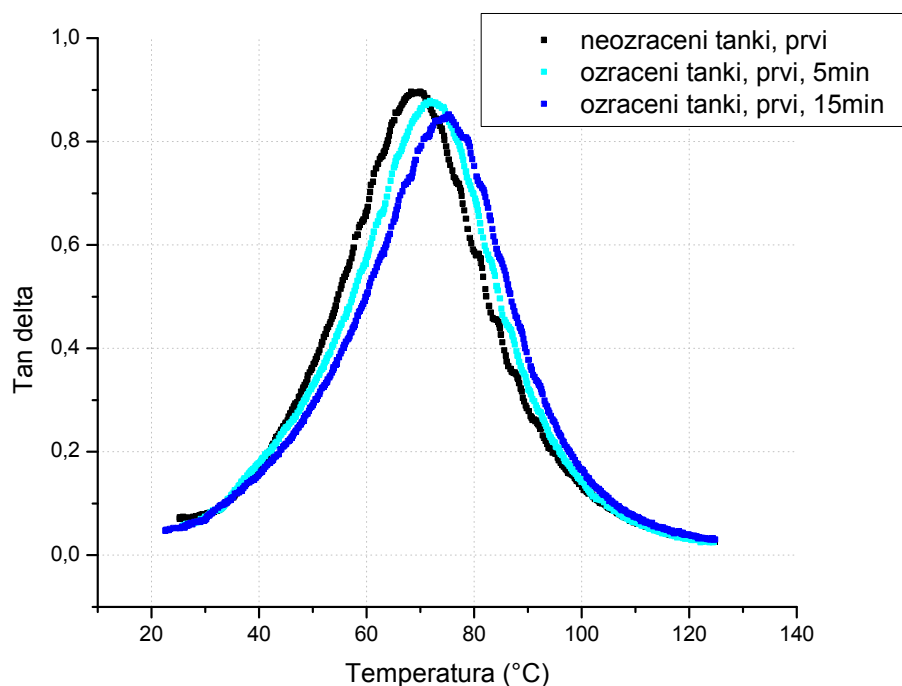


Slika 6.14. Usporedba modula pohrane tanje epruvete koja nije bila zračena s tanjom epruvetom koja je bila zračena 5 min, tri uzastopna mjerenja

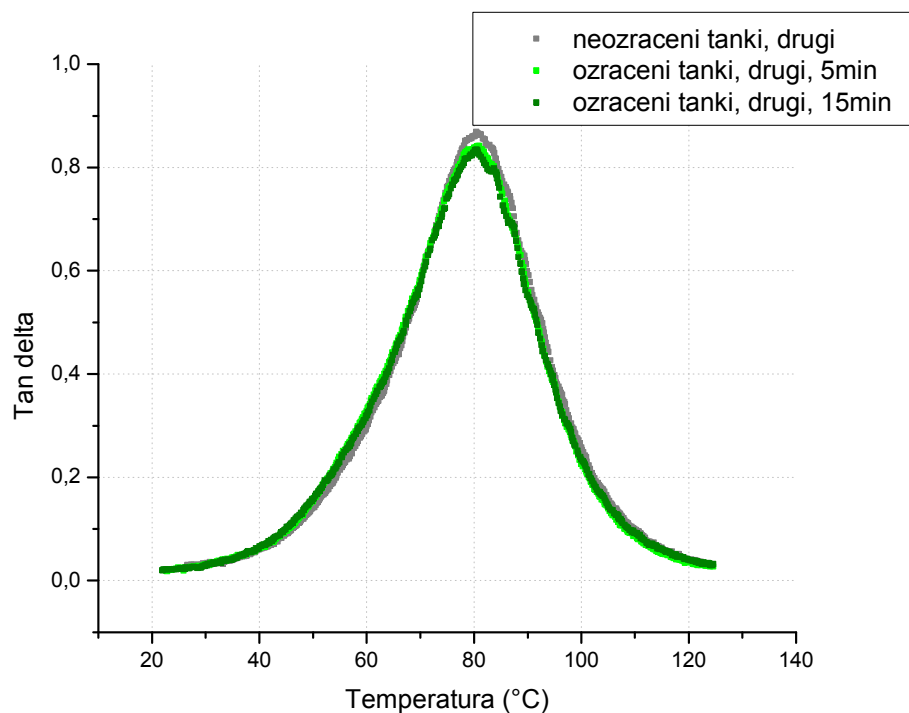


Slika 6.15. Usporedba modula pohrane tanje epruvete koja nije bila zračena s tanjom epruvetom koja je bila zračena 15 min, dva uzastopna mjerenja

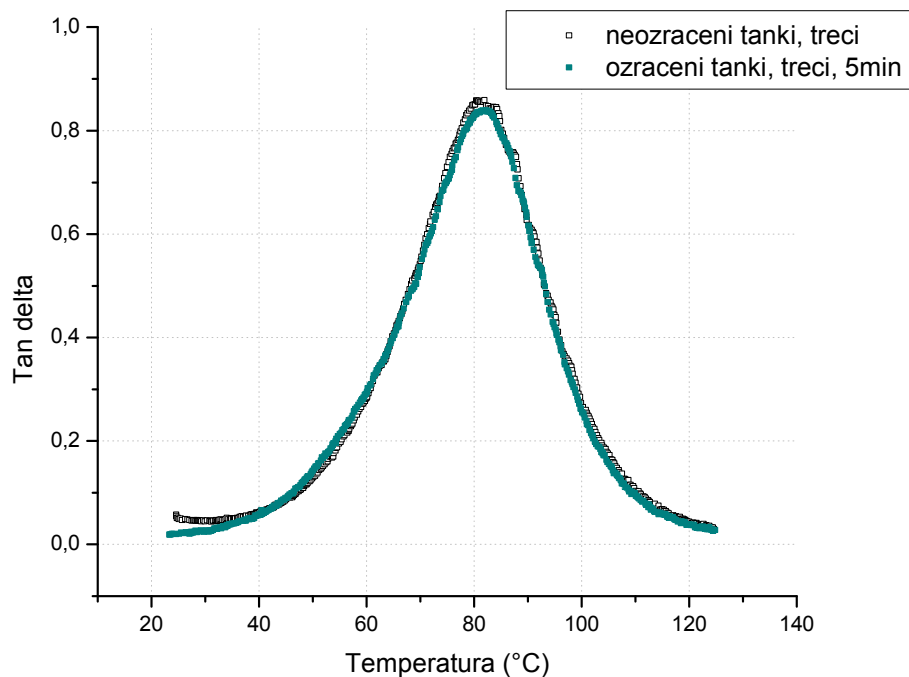
Vrijednosti  $\tan \delta$  za ozračene uzorke bez toplinske povijesti prikazane su na slici 6.16. Vidljivo je da je zračenje utjecalo na temperaturu staklastog prijelaza, gdje se brijeg pomicao s vremenom zračenja u više temperature. Temperatura vrha brijega porasla je nakon 5 min za 3 °C, a nakon 15 min 7 °C u odnosu na neozračenu epruvetu. Visina brijega se lagano snižava s vremenom zračenja. Zanimljivo je da se brijegovi ozračenih epruveta s toplinskom poviješću odlično preklapaju i za drugo i za treće sukcesivno mjerenje, neovisno o tome je li epruveta prethodno ozračena (slike 6.17 i 6.18). Ovi rezultati ukazuju na to da su mehanizmi kretanja molekula u materijalu prilikom staklastog prijelaza isti. Promjene uslijed djelovanja topline su dominantne u usporedbi s djelovanjem UV zračenja. Na slici 6.19 vidljivo je da 5 min zračenja tek neznatno utječe na položaj vrha, dok se u drugom i trećem mjerenju značajno vidi utjecaj prvog mjerenja. Za epruvetu ozračenu 15 min pomak uslijed zračenja je veći nego kod epruvete ozračene 5 min, no konačni položaj u drugom mjerenju se poklapa s mjerenjem bez prethodnog zračenja.



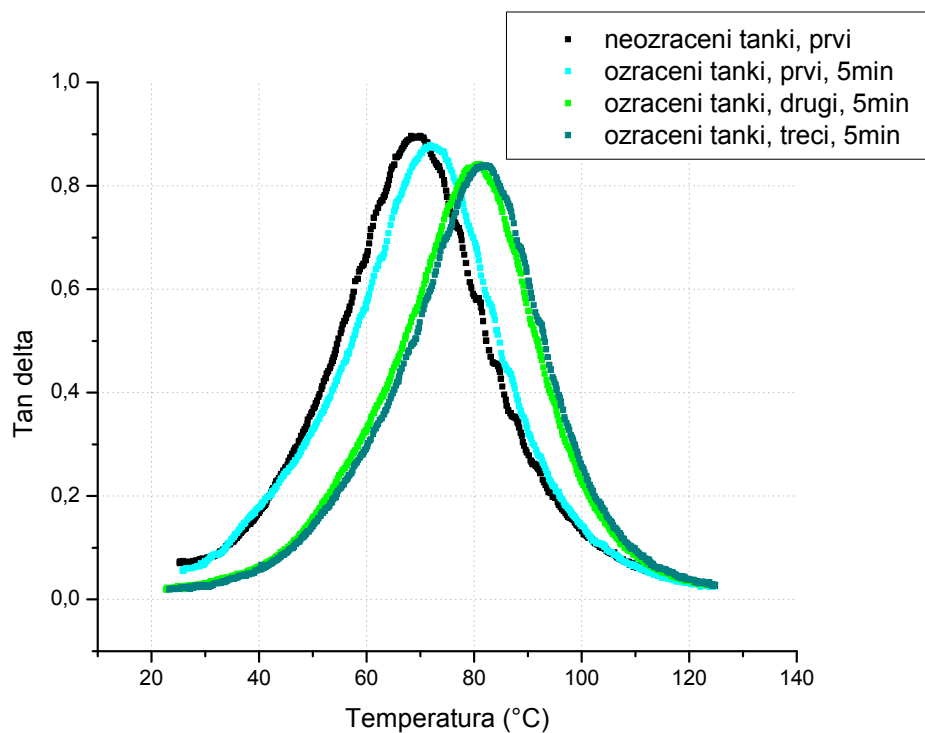
**Slika 6.16. Usporedba  $\tan \delta$  tanje epruvete koja nije bila zračena s tanjim epruvetama koji su bile zračene 5 i 15 min, prvo mjerenje**



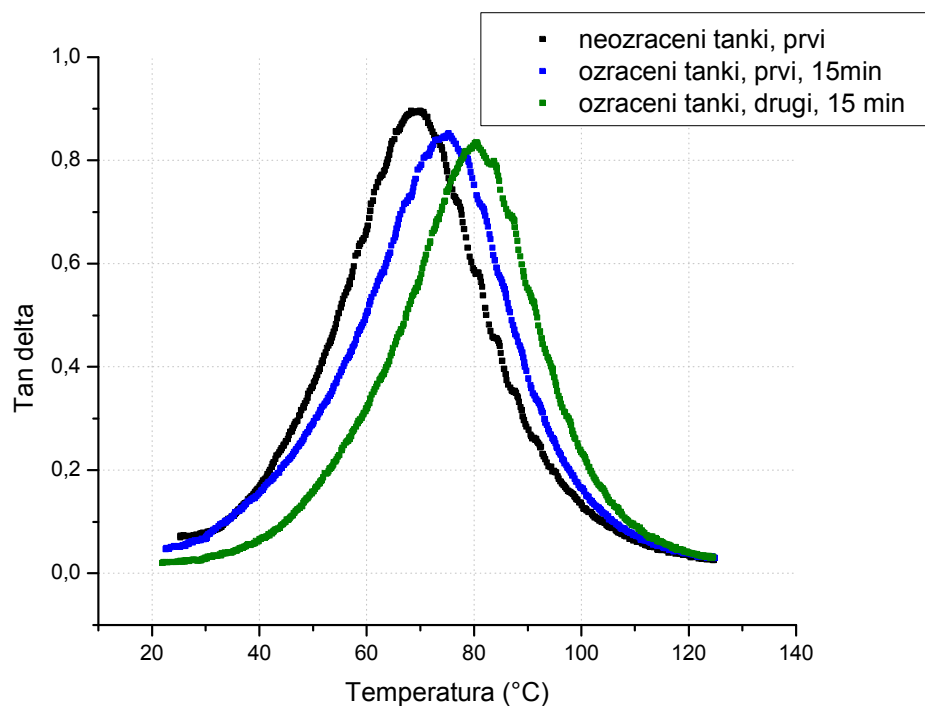
**Slika 6.17. Usporedba tan  $\delta$  tanje epruvete koja nije bila zračena s tanjim epruvetama koje su bile zračene 5 i 15 min, drugo mjerenje**



**Slika 6.18. Usporedba tan  $\delta$  tanje epruvete koja nije bila zračena s tanjom epruvetom koja je bila zračena 5 min, treće mjerenje**



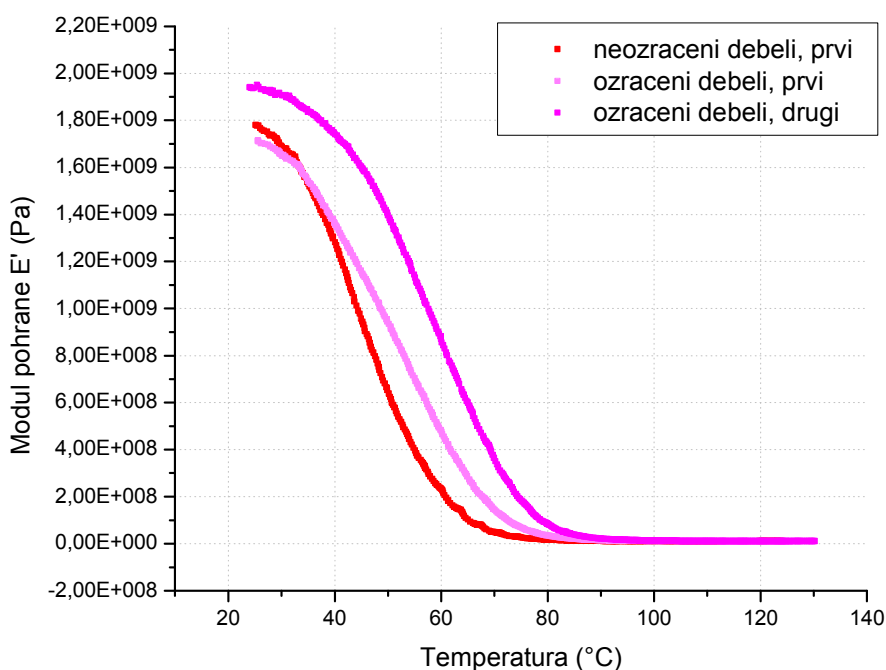
Slika 6.19. Usporedba  $\tan \delta$  tanje epruvete koja nije bila zračena s tanjom epruvetom koja je bila zračena 5 min, tri uzastopna mjerenja



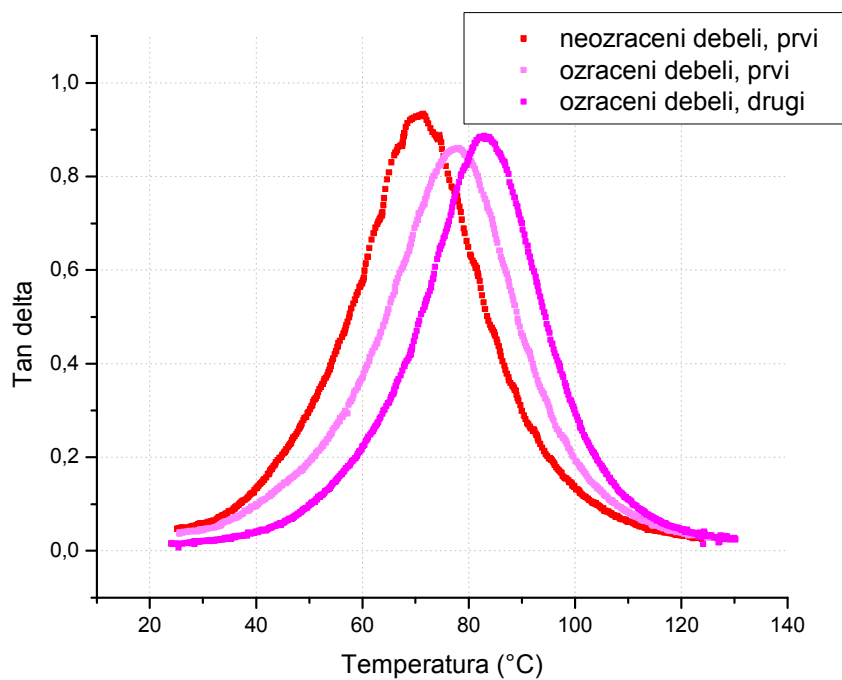
Slika 6.20. Usporedba  $\tan \delta$  tanje epruvete koja nije bila zračena s tanjom epruvetom koja je bila zračena 15 min, dva uzastopna mjerenja

Na slikama 6.21 i 6.22 prikazana su prethodna mjerenja na debljim epruvetama. Epruvete su ozračene nekoliko minuta kako bi se provjerilo ima li zračenje efekt na materijal. Usporedba krivulja za neozračene i ozračene epruvete pokazuje da je djelovanje UV zračenja na modul pri sobnoj temperaturi u staklastom stanju neznatna u usporedbi s tanjim epruvetama, ali je promjena vidljiva u temperaturnom intervalu prijelaza iz staklastog u gumasto stanje.

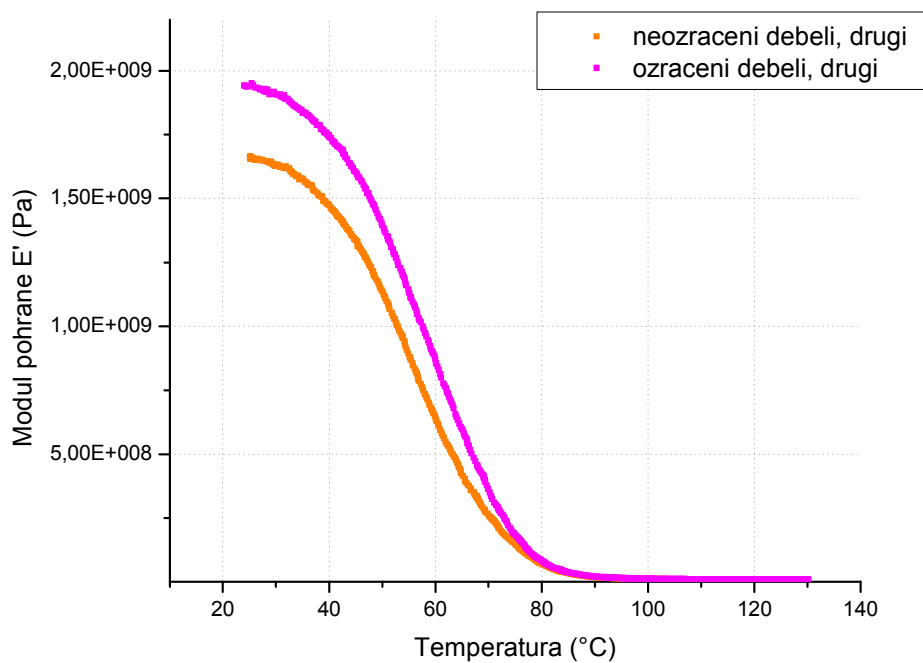
Na slikama 6.23 i 6.24 prikazani su rezultati ponovljenog mjerenja debljih epruveta. Iz slike 6.23 je vidljivo da uslijed ponavljanja mjerenja dolazi do poboljšanja modula pohrane pri sobnoj temperaturi kod epruvete koja je bila zračena, a na slici 6.24 se vidi da nije došlo do povećanja temperature staklišta.



**Slika 6.21. Usporedba modula pohrane deblje epruvete koja nije bila zračena s debljom epruvetom koja je bila zračena, dva uzastopna mjerenja**

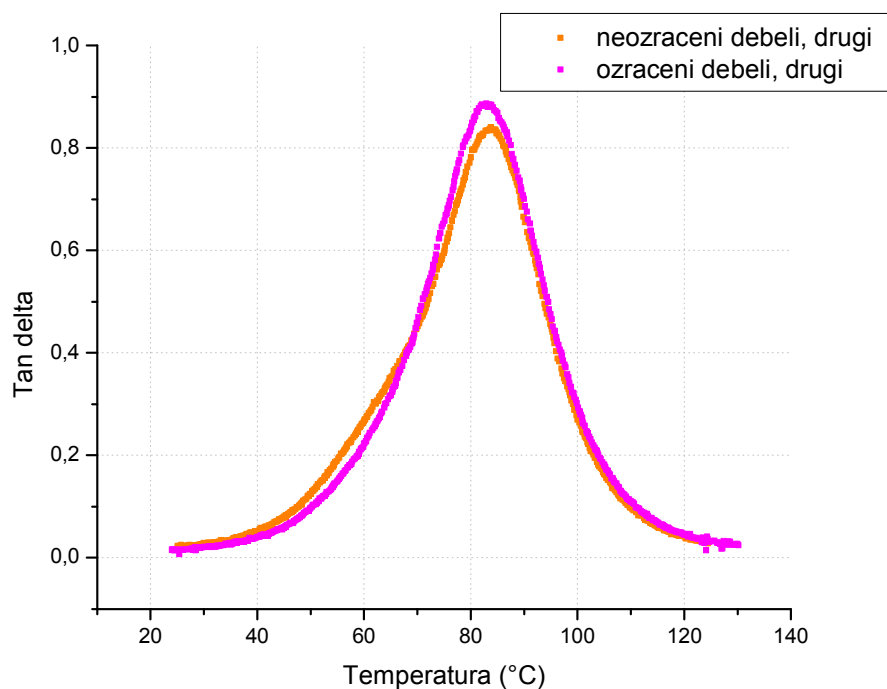


**Slika 6.22. Usporedba tan  $\delta$  deblje epruvete koja nije bila zračena s debljom epruvetom koja je bila zračena, dva uzastopna mjerenja**



**Slika 6.23. Usporedba modula pohrane deblje epruvete koja nije bila zračena s debljom epruvetom koja je bila zračena, drugo mjerenje**

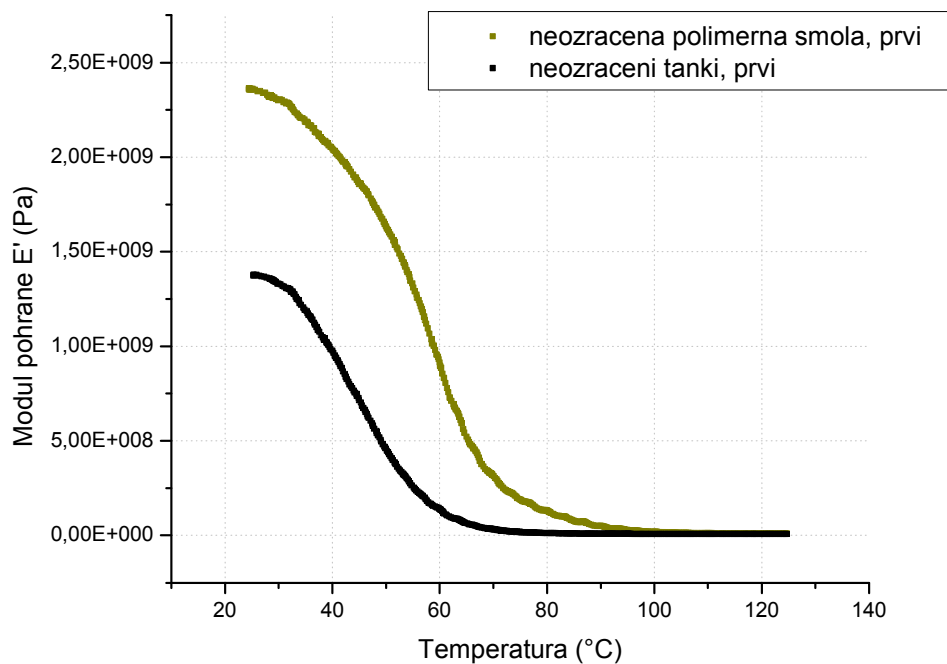




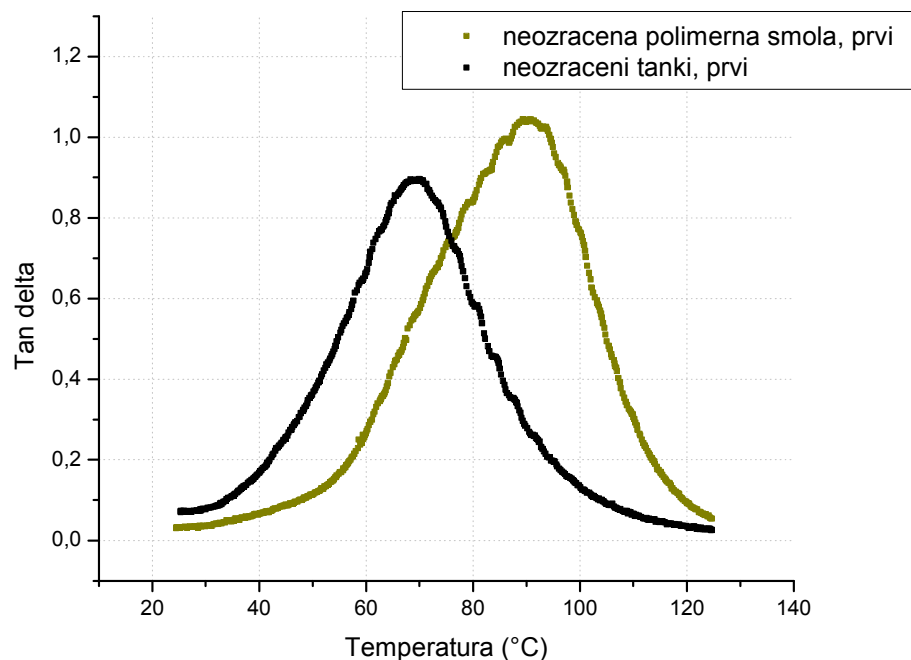
**Slika 6.24. Usporedba tan  $\delta$  deblje epruvete koja nije bila zračena s debljom epruvetom koja je bila zračena, drugo mjerenje**

### 6.3. Usporedba kompozita i matrice

Na slici 6.25 prikazan je modul umreženog poliestera koji se koristio kao materijal za matricu u usporedbi s kompozitom, oba bez toplinske povijesti. Vidljivo je da čestice i  $\text{TiO}_2$  smanjuju krutost matrice na cijelom temperaturnom području. Pri sobnoj temperaturi taj je utjecaj najviši, gdje je zabilježen pad modula dodavanjem čestica s 2,4 GPa na 1,4 GPa. Temperatura vrh brijega na slici 6.24 pala je za 26 °C.



**Slika 6.25. Usporedba modula pohrane neozračene polimerne smole s tanjom kompozitnom epruvetom bez toplinske povijesti i zračenja**



**Slika 6.26. Usporedba tan  $\delta$  neozračene polimerne smole s tanjom kompozitnom epruvetom bez toplinske povijesti i zračenja**

## 7. Zaključak

U radu je provedena dinamičko-mehaničke analiza nezasićenog poliestera s dodatkom nanočestica  $\text{TiO}_2$ . Razlog dodavanja nanočestica  $\text{TiO}_2$  u duromernu matricu je poboljšanje različitih svojstava kao što su čvrstoća, lomna žilavost, izdržljivost, toplinska stabilnost itd. Čestice  $\text{TiO}_2$  koriste se za zaštitu od štetnog djelovanja sunčevih UV-zraka tako što dio zraka apsorbiraju, a dio raspršuju. Duromeri su skupina polimera koja ima kovalentnim vezama trodimenzionalno umreženu strukturu. Djelovanje UV zračenja i povišene temperature uzrokuje kemijske promjene kod većine polimera. Promjena strukture odražava se na mehaničkim svojstvima materijala.

Dodatkom 10 % m. čestica u poliestersku smolu došlo je do pada krutosti. Pri sobnoj temperaturi pad je iznosio 41 %. Pri tome je staklište palo za 25 °C. Kod nastalog kompozita modul pada za dva reda veličine na temperaturnim intervalu od sobne temperature do 70 °C. Dodatnim zagrijavanjem tijekom prethodnih mjerenja kada se epruvete zagrijavaju sa sobne temperature na 125 °C s 2 °C/min i hlade polako u zatvorenom uređaju, modul poraste, a najveći je učinak na području prijelaza iz staklastog u gumasto stanje. Temperatura staklišta  $T_g$  poraste za 15 °C. Mjerenja na debljim epruvetama pokazala su malu razliku u odnosu na tanje, ali je pri tome dosegnuta granica mogućnosti stroja (maksimalna sila).

Zračenjem se postiže sličan efekt kao zagrijavanjem, raste i modul i staklište, ali je utjecaj na modul i pri sobnoj temperaturi velik. Za 5 min zračenja on poraste za 80 %. Naknadno zagrijavanje i hlađenje dodatno povisi modul, a njegov konačni iznos veći je za 110 % u odnosu na modul tek pripremljenog neozračenog kompozita u prvom mjerenju. Zračenjem u trajanju od 15 min temperatura staklišta dodatno je porasla, ali je modul pao. Naknadno djelovanje topline djeluje na isti način kao kod epruvete ozračene 5 min, odnosno modul ozračenih epruveta nakon zagrijavanja poraste za 0,4 GPa neovisno o prethodnom intervalu zračenja. Konačan oblik krivulje  $\tan \delta$  u ovisnosti o temperaturi za epruvete koje su ozračene pa zagrijavane i hlađene identičan je, pa je stoga i temperatura staklišta ista neovisno o tome koliko su uzorci prethodno ozračeni.

Uspoređujući modul pohrane uzoraka koji su UV zračenju bili izloženi različito vrijeme može se zaključiti da kod uzoraka koji su bili dulje izloženi dolazi do povećanja vrijednosti modula pohrane što je vjerojatno posljedica povećanja stupnja umreženosti strukture. Također,

poboljšanje je i u odnosu s uzorcima koji nisu uopće bili izloženi zračenju. Do povećanja vrijednosti modula pohrane i umreženosti strukture došlo je i uslijed ponavljanja ispitivanja na istom uzorku, ali je već kod drugog ispitivanja došlo do maksimalne umreženosti te kod trećeg mjerenja nisu uočene značajnije promjene svojstava.

Pad staklišta i modula uslijed dodavanja čestica u poliestersku smolu može biti poželjan u primjeni kada pri nižim temperaturama materijal mora jače prigušiti vibracije. Uz pomoć čestica i uslijed djelovanja topline i UV zračenja može se utjecati na položaj vrha brijega krivulje  $\tan \delta$ , što omogućuje krojenje svojstava u skladu s potrebama.

Budući da se kod uzoraka može primijetiti utjecaj UV zračenja na njihova dinamičko-mehanička svojstva potrebno je napomenuti kako je prilikom odabira materijala uz zahtijevana uporabna svojstva potrebno imati na umu i mjesto, tj. okruženje primjene materijala koje može imati značajan utjecaj na njegova svojstva i dinamiku degradacije.

## LITERATURA

- [1] Menard, K. P.: Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction, CRC Press, Boca Raton, 1999.
- [2] Li, L.: Dynamic Mechanical Analysis: Basics and Beyond, <http://depts.washington.edu/mseuser/Equipment/RefNotes/LinLiDma-SF.pdf>
- [3] Haramina, T.: Predavanja iz kolegija Polimeri i kompoziti, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [4] Ivanković, M.: Polimerni nanokompoziti, Polimeri 28, 156-167, 2007.
- [5] Filetin, T.: Suvremeni materijali i postupci, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2005.
- [6] Vugrinčić, A., Levačić, L.: Nanostrukturirani sol-gel TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> filmovi: priprava, karakterizacija i povećanje otpornosti na koroziju nehrđajućeg čelika, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2013.
- [7] Evora, V. M. F., Shukla, A.: Fabrication, Characterization and Dynamic Behavior of Polyester / TiO<sub>2</sub> Nanocomposites, Materials Science and Engineering A361, 358 – 366, 2003.
- [8] Yinghong, X., Xin, W., Xujie, Y., Lude, L.: Nanometre-sized TiO<sub>2</sub> as Applied to the Modification of Unsaturated Polyester Resin, Materials Chemistry and Physics 77, 609 – 611, 2002.
- [9] Popov, A.: TiO<sub>2</sub> Nanoparticles as UV Protectors in Skin, University of Oulu, Oulu, 2008.
- [10] <http://mediko.sveznadar.info/20Lijekovi/20Vitamini/Radikali.html> [11.06.2015.]
- [11] Kovačić, T.: Struktura i svojstva polimera, Udžbenici Sveučilišta u Splitu, Split, 2010.
- [12] <http://www.omniskompozit.com/files/upload/files/POLIPOL%203401.pdf> [23.06.2015.]
- [13] <http://www.hamamatsu.com/> [20.05.2015.]
- [14] <http://www.triton-technology.co.uk/> [20.05.2015.]