Utjecaj UV zračenja na dinamičko-mehanička svojstva etilen/vinil-alkoholnog kopolimera

Strelar, Mario

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:235:879397

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

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

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mario Strelar

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Doc. dr. sc. Tatjana Haramina, dipl. ing.

Student:

Mario Strelar

Zagreb, 2015.

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

Ovaj diplomski rad posvećujem svojim roditeljima. Hvala Vam na svemu što ste mi pružili tijekom mog studija. Zahvaljujem se na podršci i pomoći prijateljima i kolegama s kojima sam studirao. Posebno se zahvaljujem i svojoj mentorici doc. dr. sc. Tatjani Haramini na potpori, poticanju i stečenom znanju koje mi je pružila, ali prije svega želim joj se zahvaliti na njezinom dobrovoljnom radu nakon radnog vremena, nedjeljama i praznicima, te na odličnoj međusobnoj suradnji koju ostvaruje u radu sa svim studentima, što je bila i moja privilegija.

Mario Strelar

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 Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Mario Strelar** Mat. br.: 0035155851

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj UV zračenja na dinamičko-mehanička svojstva etilen/vinil-alkoholnog kopolimera**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Effect of UV radiation on dynamic-mechanical properties of ethylene-vinyl alcohol copolymer**

Opis zadatka:

Etilen/vinil alkoholni kopolimer (EVOH) se zbog svojih dobrih mehaničkih i barijernih svojstava uvelike koristi za ambalažu u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji. Njegova svojstva mijenjaju se u ovisnosti o udjelu etilena.

U radu je potrebno napraviti:

- dinamičko-mehaničku analizu (DMA) tankih monoslojnih folija EVOH-a debljine 15 μm s 32 mol% i 44 mol% etilena na temperaturnom intervalu od -150 °C do temperature iznad temperature staklišta Tg
- analizu utjecaja UV spektra na dinamičko-mehanička svojstva folija i temperaturu staklišta za oba kopolimera.

Uz analizu eksperimentalno dobivenih rezultata, potrebno opisati na koji način UV zračenje utječe na polimerne materijale, zatim opisati ispitane materijale, DMA metodu i svojstava koje se mjere.

Zadatak zadan:	Rok predaje rada:	Predviđeni datum obrane:
13. studenog 2014.	15. siječnja 2015.	21., 22. i 23. siječnja 2015.

Zadatak zadao: Predsjednik Povjerenstva:

T. Haramina

Doc. dr. sc. Tatjana Haramina

Prof. dr. sc. Franjo Cajner

SADRŽAJ

SADRŽAJ.....I
POPIS SLIKA..... II
POPIS TABLICA.....IV
POPIS OZNAKA.....V
SAŽETAK.....VI
SUMMARY.....VII
1. UVOD.....1
2. EVOH KOPOLIMER.....2
2.1. Struktura i svojstva EVOH kopolimera.....2
2.2. Primjena EVOH-a.....8
2.3. Utjecaj UV zračenja na EVOH kopolimer.....12
3. VISKOELASTIČNOST.....19
3.1. Mehanički model.....22
3.1.1. Maxwellov model.....22
3.2. Viskoelastičnost u dinamičkim uvjetima.....24
4. DMA METODA.....28
4.1. Primarne relaksacije.....30
4.2. Sekundarne relaksacije.....32
4.3. Relaksacije EVOH kopolimera.....34
5. ISPITIVANJE DINAMIČKO-MEHANIČKIH SVOJSTAVA EVOH FOLIJA IZLOŽENIH UV ZRAČENJU.....37
5.1. Priprema folija.....37
5.2. Izlaganje folija UV zračenju.....37
5.3. Ispitivanja u uređaju za DMA 39
6. REZULTATI I DISKUSIJA.....41
7. ZAKLJUČAK.....57
LITERATURA.....59
PRILOZI.....64

POPIS SLIKA

Slika 1. Kemijska struktura etilen/vinil-alkoholnog kopolimera [1].....2
Slika 2. Hidroliza etilen/vinil-acetata u etilen/vinil-alkohol [6].....3
Slika 3. Propusnost kisika u odnosu na relativnu vlažnost za folije od različitih materijala [1].....4
Slika 4. Propusnost kisika u odnosu na debljinu folije EVOH kopolimera [1].....4
Slika 5. Ilustracija blokade difundirajuće molekule kisika vodikovim vezama hidroksilne skupine [10].....5
Slika 6. EVOH ambalaža za svježe meso [11].....9
Slika 7. Bočica za majonezu izrađena od polimera s barijerom EVOH kopolimera [11].....9
Slika 8. Bočica za dječju hranu izrađena od polipropilena i EVOH kopolimera [11].....9
Slika 9. Rezervoar za vodu izrađen od polietilena i EVOH kopolimera [11].....10
Slika 10. Ambalaža za kremu izrađena od polimera s barijerom od EVOH kopolimera [11].....10
Slika 11. Cijevi za podno grijanje od različitih polimera s membranom EVOH kopolimera [11].....11
Slika 12. Rezervoar za gorivo izrađen od PE-HD s membranom od EVOH kopolimera [11].....11
Slika 13. Apsorpcija UV zračenja EVOH filma [17].....13
Slika 14. Hidroksilna skupina.....14
Slika 15. Vinil-alkohol tautomerizira u acetaldehid [21].....14
Slika 16. Oksidacija acetaldehida u octenu kiselinu, odnosno etansku kiselinu [24].....15
Slika 17. Struktura karboksilne kiseline [14].....15
Slika 18. Dimer karboksilne kiseline [25].....16
Slika 19. Općenita struktura anhidrida [27].....16
Slika 20. Reakcija acetanhidrida i alkohola u ester i octenu kiselinu [28].....17
Slika 21. Shematski prikaz lanaca makromolekula.....17
Slika 22. Ovisnost frekvencije o kompleksnoj viskoznosti EVOH-a, PE-HD i dvije njihove mješavine [29].....18
Slika 23. Ovisnost modula elastičnosti o temperaturi na primjeru gume i plastike u velikom temperaturnom intervalu [34].....20
Slika 24. Istezanje gumene trake u ovisnosti o vremenu.....20
Slika 25. Tipični dijagrami naprezanje-istezanje za različite brzine istezanja i za različite temperature kod polimera [35].....21
Slika 26. Maxwellov model viskoelastičnog odziva.....23
Slika 27. Odziv istezanja za konstantno naprezanje u Maxwellovom modelu.....23
Slika 28. Odziv istezanja na elastičnom, viskoznom i viskoelastičnom uzorku [35].....26

Slika 29. Primjer DMA analize u ovisnosti o temperaturi [35].....28
Slika 30. Primjer DMA analize u ovisnosti o vremenu [35].....29
Slika 31. Ovisnost temperature stakliša o molekulnoj masi monodisperznog polistirena [40].....30
Slika 32. Shematski dijagram modula elastičnosti u ovisnosti o temperaturi koji pokazuje različita područja viskoelastičnog ponašanja [34].....31
Slika 33. Model koljenastog vratila opisuje moguća gibanja lanca makromolekule ili njezinih dijelova [35].....33
Slika 34. Idealizirana krivulja ovisnosti modula elastičnosti o temperaturi s primarnim i sekundarnim relaksacijama [35].....34
Slika 35. Modula gubitka E'' folije od EVOH kopolimera [43].....35
Slika 36. Modul pohrane E' i tan δ u ovisnosti o temperaturi za dva EVOH kopolimera koji se međusobno razlikuju po načinu proizvodnje [2].....36
Slika 37. Fotografija izrezane epruvete EVOH kopolimera na salveti.....37
Slika 38. Uređaj za UV zračenje uzoraka Hamamatsu UV Spot Light LC8.....38
Slika 39. Distribucija spektra zračenja uređaja Hamamatsu UV Spot Light LC8.....39
Slika 40. Uređaj za DMA u radu pri niskim temperaturama [48].....40
Slika 41. Epruveta učvršćena u čeljustima DMA uređaja [48].....40
Slika 42. Mehanički spektri neozračenih folija EVOH kopolimera, s različitim mol% udjelom etilena. E s 44 mol% i F s 32 mol% etilena.....41
Slika 43. Mehanički spektri neozračenih folija EVOH kopolimera, s različitim mol% udjelom etilena. E s 44 mol % i F s 32 mol% etilena.....42
Slika 44. Mehanički spektri E folija EVOH kopolimera s 44 mol % etilena, različitog ukupnog vremena zračenja.....44
Slika 45. Mehanički spektri F folija EVOH kopolimera s 32 mol% etilena, različitog ukupnog vremena zračenja.....45
Slika 46. Mehanički spektri najvažnijih karakterističnih krivulja EVOH folija, s različitim mol% udjelima etilena, različitog ukupnog vremena zračenja.....46
Slika 47. Mehanički spektri nekih E folija EVOH kopolimera s 44 mol % etilena, različitog ukupnog vremena zračenja.....49
Slika 48. Mehanički spektri nekih E folija EVOH kopolimera s 44 mol % etilena, različitog ukupnog vremena zračenja.....50
Slika 49. Mehanički spektri nekih E folija EVOH kopolimera s 44 mol % etilena, različitog ukupnog vremena zračenja.....51
Slika 50. Mehanički spektri nekih E folija EVOH kopolimera s 44 mol % etilena, različitog ukupnog vremena zračenja.....53
Slika 51. Mehanički spektri nekih F folija EVOH kopolimera s 32 mol% etilena, različitog ukupnog vremena zračenja.....54
Slika 52. Mehanički spektri nekih F folija EVOH kopolimera s 32 mol% etilena, različitog ukupnog vremena zračenja.....55
Slika 53. Mehanički spektri svih F folija EVOH kopolimera s 32 mol% etilena, različitog ukupnog vremena zračenja.....56

POPIS TABLICA

Tablica 1. Karakteristične EVOH folije koje proizvodi tvrtka Kuraray [1].....6
Tablica 2. Svojstva EVOH folija koje proizvodi tvrtka Kuraray [1].....7
Tablica 3. Ukupno vrijeme izlaganja EF-F folija UV zračenju.....38
Tablica 4. Ukupno vrijeme izlaganja EF-E folija UV zračenju.....38

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
A	m^2	Površina presjeka
A_λ	-	Apsorpcija elektromagnetskog zračenja
E	Pa	Young-ov modul, modul elastičnosti
E'	Pa	Modul pohrane, pravi modul elastičnosti
E''	Pa	Modul gubitka, imaginarni modul elastičnosti
E*	Pa	Kompleksni modul elastičnosti
f	Hz	Frekvencija
G	Pa	Modul smičnosti
c	N/mm	Konstanta opruge
L	m	Duljina
n	mol	Množina tvari
M	g/mol	Molarna masa
M_w	Da	Molekulna masa
R_m	N/mm^2	Rastezna čvrstoća
t	s	Vrijeme
tan δ	-	Faktor prigušivanja (omjer E''/ E')
T	°C	Temperatura
T_g	°C	Temperatura staklišta
T_m	°C	Temperatura tališta
T_α	°C	Temperatura α relaksacije
T_α*	°C	Temperatura α' relaksacije za kristalaste polimere
T_{11}	°C	Temperatura α' relaksacije za neke amorfne polimere
T_γ	°C	Temperatura γ relaksacije
T_β	°C	Temperatura β relaksacije
V	m^3	Volumen
x_i	mol%	Molni udio
δ	rad	Fazni pomak (kut kašnjenja)
ε	%	Istezljivost
ε'	%	Elastična komponenta vektora istezljivosti
ε''	%	Viskozna komponenta vektora istezljivosti
ε*	%	Kompleksna istezljivost
η	Pa·s	Koeficijent viskoznosti
λ	nm	Valna duljina
σ	N/mm^2	Naprezanje
ω	rad/s	Kružna frekvencija

SAŽETAK

Opisani su struktura i svojstva kopolimera etilen/vinil-alkohola (EVOH) te utjecaj UV zračenja na dinamičko-mehanička svojstva folija kopolimera etilen/vinil-alkohola (EVOH), i to s 32 mol% i s 44 mol% etilena. Kompleksni modul elastičnosti pri dinamičkom rasteznom opterećenju frekvencijom 1 Hz i faktor prigušivanja izmjereni su metodom dinamičko-mehaničke analize (DMA) u temperaturnom intervalu od -150 °C do 130 °C za različita vremena ozračivanja.

Rezultati istraživanja pokazuju da EVOH s 32 mol% etilena ima veći udio kristalne faze te je i otpornija na UV zračenje u odnosu na EVOH s 44 mol% etilena. Krutost i faktor prigušivanja mijenjaju se nakon ozračivanja, a folije naposljetku postaju jako krhke i raspadaju se.

Ključne riječi: DMA, EVOH, UV zračenje, viskoelastičnost, etilen/vinil-alkohol, UV degradacija, kopolimer

SUMMARY

A description of structure and properties of ethylene vinyl-alcohol copolymer (EVOH) with 32 mol% and with 44 mol% ethylene is given and the impact of UV irradiation on dynamic mechanical properties of 15 μm thin films was studied. Complex elastic moduli and damping factors of the films that were stressed by a dynamical force with the frequency of 1 Hz were measured by means of dynamical mechanical analysis (DMA) on a temperature interval form -150 °C to 130 °C for different irradiation times.

The results prove that EVOH with 32 mol% ethylene has a higher amount of the crystalline phase and that improves its UV stability compared to that of the ethylene with 44 mol% ethylene. Stiffness and the damping factor change after irradiation and the films eventually become brittle and disintegrate.

Key words: DMA, EVOH, UV irradiation, viscoelasticity, ethylene vinyl alcohol, UV degradation, copolymer

1. UVOD

Etilen/vinil-alkohol (EVOH) kopolimer je kristalasti polimer odličnih barijernih svojstava za plinove i ugljikovodike. Zbog tih svojstava, sve se više koristi u industriji pakiranja hrane i lijekova s ciljem sprečavanja prodora kisika i vlage, odnosno produljenja roka trajanja pakiranog sadržaja ali i sprečavanja prolaska aromatskih spojeva zbog čega može doći do gubitka mirisa upakiranog proizvoda ili apsorpcije nepoželjnih mirisa iz okoliša.

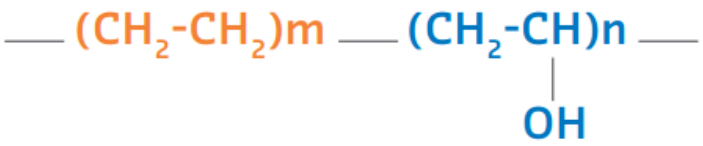
EVOH kopolimer se na tržištu pojavljuje s različitim udjelima etilena i vinil-alkohola. U ovisnosti o udjelima tih komponenata, razlikuju se i svojstva EVOH-a. Dodatni utjecaj na svojstva može imati naknadno tretiranje materijala npr. mehaničko vučenje nakon ekstrudiranja, ozračivanje, starenje i sl.

Ozračivanje UV spektrom u području 250 do 280 nm je jedna od metoda koja se koristi za sterilizaciju ambalaže. UV zračenje manjeg intenziteta, ali ponekad duljeg trajanja prisutno je i kod skladištenja i transporta kako samih folija, tako i upakiranih proizvoda. Kao i kod većine polimera, može se pretpostaviti značajan i uglavnom nepovoljan utjecaj UV zračenja na strukturu i mehanička svojstva ovog kopolimera. Pretragom dostupne literature nisu pronađena dovoljno detaljna objašnjenja utjecaja UV zračenja na EVOH kopolimer i upravo je to bio najveći poticaj za istraživanje i pisanje diplomskog rada na tu temu. Metoda dinamičko-mehaničke analize (DMA), osim za karakterizaciju materijala, trenutno predstavlja jednu od najboljih metoda za ispitivanje raznovrsnih utjecaja na polimere i materijale koje karakterizira viskoelastični odziv na dinamička opterećenja. Tom metodom moguće je ispitivati utjecaje na različite faze kod kristalastih polimera i njihove relaksacije. To je razlog zbog čega je upravo ta metoda odabrana za istraživanja u ovom radu. Ispitivanje EVOH kopolimera na uređaju za DMA analizu omogućuje puno bolji uvid u promjene u strukturi kopolimera inducirane UV zračenjem te njihovu detaljniju analizu i interpretaciju. Svaka strukturna promjena ostavit će trag u mehaničkom spektru, međutim, razumijevanje spektra je složen proces i često zahtjeva interdisciplinarni pristup.

2. EVOH KOPOLIMER

2.1. Struktura i svojstva EVOH kopolimera

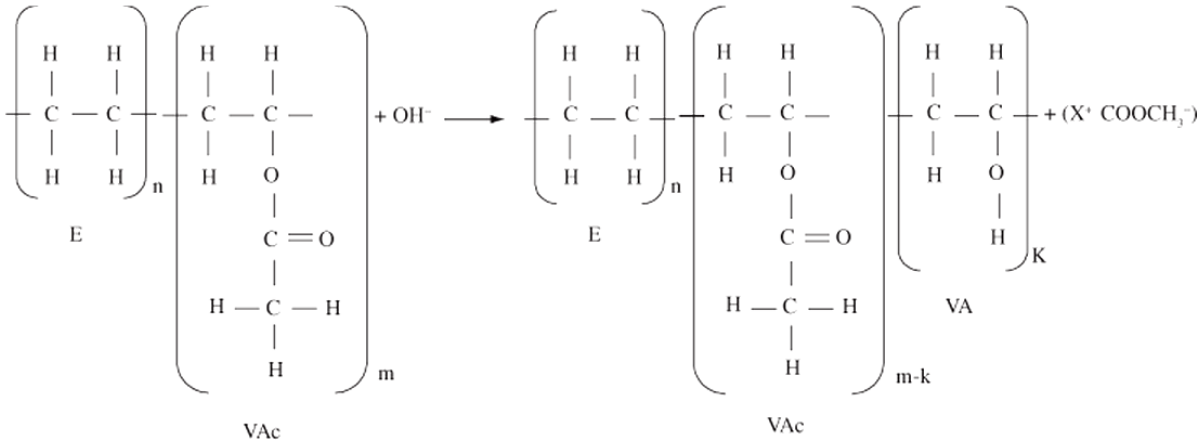
Etilen/vinil-alkohol (EVOH) je kristalasti kopolimer. Često su u komercijalnoj upotrebi i drugi trgovački nazivi kao npr. EVAL, SolarnoL itd. Kopolimer EVOH sastoji se od ataktnih, statistički raspoređenih ponavljanih jedinica (mera) etilena i vinil-alkohola (slika 1).



Slika 1. Kemijska struktura etilen/vinil-alkoholnog kopolimera. Na slici je žutom bojom označen etilen, a plavom bojom vinil-alkohola [1]

EVOH kopolimer komercijalizirala je u Japanu 1972 kompanija Kuraray koja i danas predstavlja jednog od najvećih proizvođača EVOH kopolimera u svijetu. U Europi i SAD-u EVOH se na tržištu pojavio ranih 1980-tih.

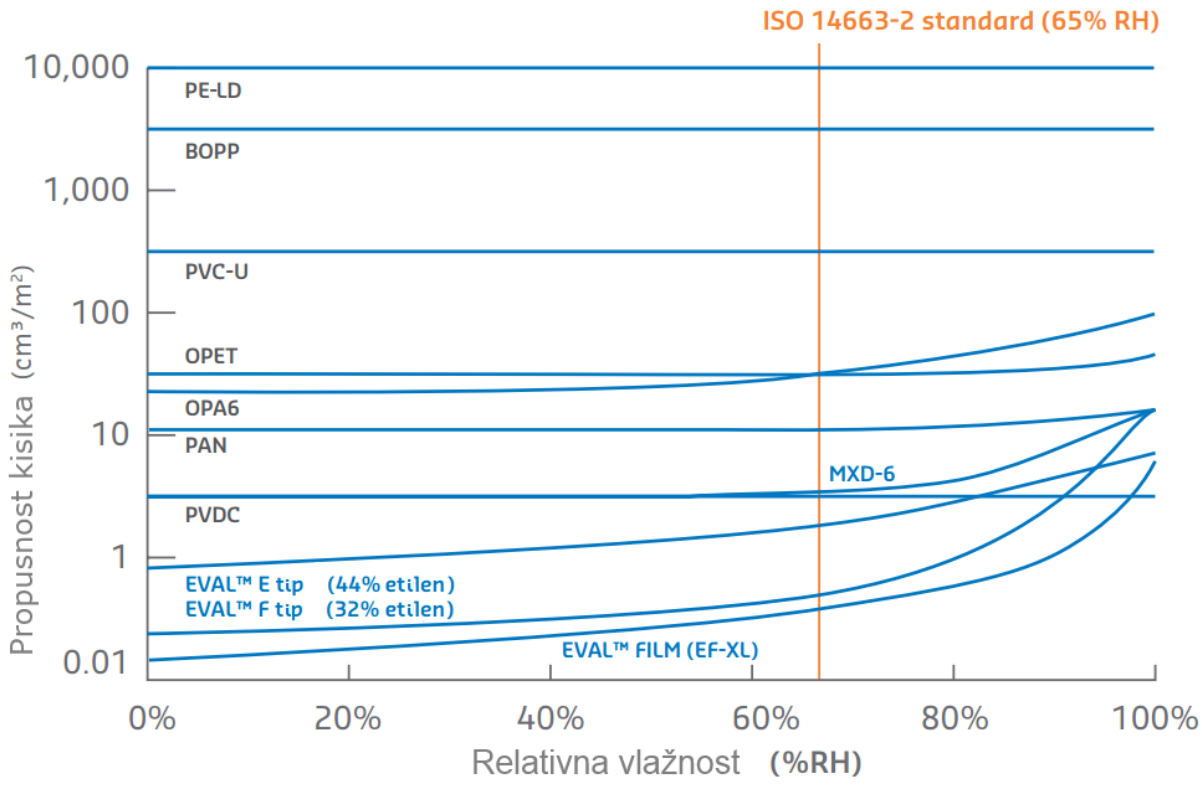
Komercijalno se proizvodi procesom saponifikacije (hidrolize) kopolimera etilen/vinil-acetata (EVA) [2]. Etilen i vinil-acetat kopolimeriziraju se u otopini kako bi se dobio EVA kopolimer, koji nakon toga procesom saponifikacije (hidrolize) s Na(OH) u mješavini metanola daje EVOH (slika 2). Nakon toga slijedi koagulacija i pranje kako bi se dobio pročišćeni EVOH. [3] Ukoliko proces saponifikacije nije 100% dovršen, produkt se može smatrati kompleksnim kopolimerom etilen/vinil-alkohola (EVOH) i etilen/vinil-acetata (EVA) [4]. Razgranati dio kopolimera nalazi se u amorfnoj fazi [2], a linearni dio u kristalnoj fazi [5]. Može se reći da je kristalna faza zapravo dispergirana u amorfnoj matrici, kao što je to slučaj kod svih kristalastih polimera iako EVOH koji nalazimo u upotrebi sadrži vrlo visok udio kristalne faze.



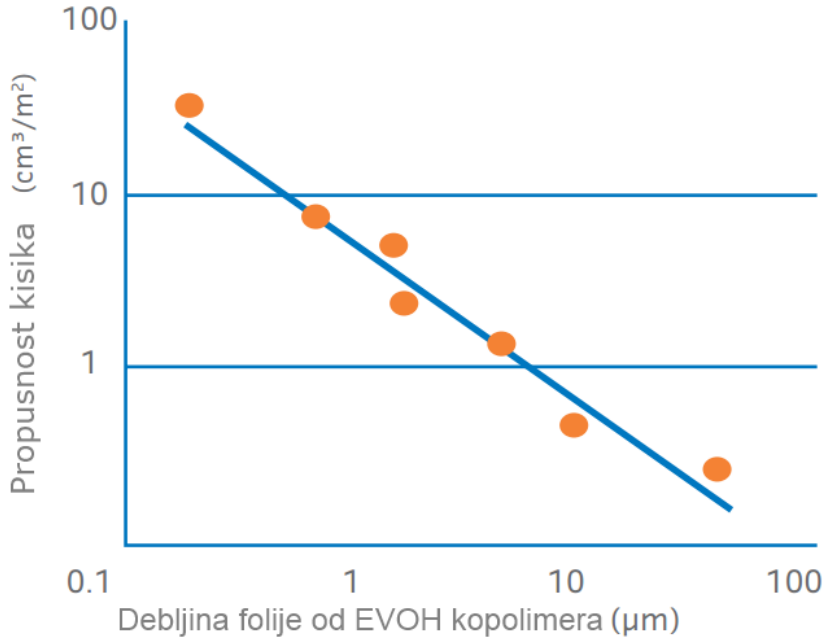
Slika 2. Hidroliza etilen/vinil-acetata u etilen/vinil-alkohol [6]

Široka primjena ovog kopolimera rezultat je njegovih odličnih barijernih svojstava koja proizlaze iz jakih vodikovih veza i time smanjuju slobodni volumen polimernih lanaca [7]. Na razini mikrostrukture svojstva EVOH-a ovisiti će upravo o spomenutom udjelu i disperziji kristalne strukture kao i o veličini i pravilnosti kristala. Vinil-alkohol ima izvanredna barijerna svojstva za plinove, ali je topiv u vodi i teško ga se obrađuje [3]. Etilen, naprotiv, ima dobru otpornost na djelovanje vode i dobru preradljivost, ali je propustan za plinove. Međusobni omjer ovih dviju komponenata imati će najveći utjecaj na konačna svojstva EVOH kopolimera. EVOH kopolimer, kao kombinacija tih svojstava u konačnici daje odlična svojstva preradljivosti i odlična barijerna svojstva za mirise, plinove (slika 4) i organska otapala [8,9] ali je i dalje osjetljiv na djelovanje vode, o kojoj ako je prisutna, opet ovisi i permeabilnost plinova (slika 3).

Generalno gledajući, povećanjem udjela etilena svojstva plinske barijere padaju (raste permeabilnost plinova), a raste otpornost na djelovanje vode (smanjuje se topivost i apsorpcija). Osim toga lakše je kontrolirati smolu u procesu proizvodnje. Npr. EVOH s 27 mol% udjela etilena ima 10 puta manju permeabilnost kisika u suhim uvjetima od EVOH-a s 42 mol% udjela etilena, dok ima veću propusnost za vodenu paru. Najbolji omjer između svojstava plinske barijere, otpornosti na djelovanje vode i preradljivosti postiže se s 50-70 (prema nekim izvorima 50-86) mol% udjela vinil-alkohola. [3]

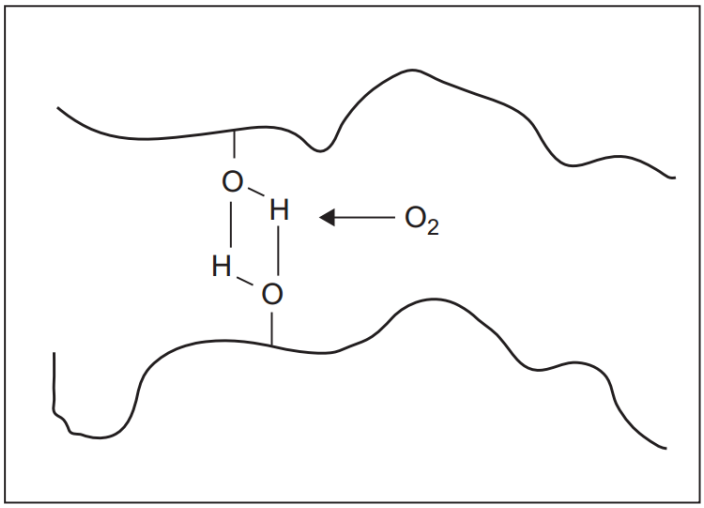


Slika 3. Propusnost kisika u odnosu na relativnu vlažnost za folije od različitih materijala debljine 20 µm u trajanju od 24h pri atmosferskom tlaku [1]



Slika 4. Propusnost kisika u odnosu na debljinu folije EVOH kopolimera pri temperaturi od 35 °C i 0% relativne vlažnosti zraka u trajanju od 24h pri atmosferskom tlaku [1]

Glavni mehanizam kojim EVOH postiže dobra barijerna svojstva su vodikove veze među makromolekulama koje predstavljaju prepreku za difundirajuće molekule plinova (slika 5). Vodikove ili bipolarne veze također smanjuju mobilnost polimernih lanaca te povećavaju energiju potrebnu za njihovo rastavljanje. Veći udio etilena smanjiti će količinu vodikovih veza i stupanj kristalnosti, što će dovesti do slabijih barijernih svojstava. [10]



Slika 5. Ilustracija blokade difundirajuće molekule kisika vodikovim vezama hidroksilne skupine [10]

EVOH kopolimer također posjeduje dobru otpornost na masti i ulja te dobru otpornost na steriliziranje UV zračenjem [11]. EVOH nema toksičnih produkata pri izgaranju, a temperatura izgaranja mu je za polovinu niža od one koju izgaranjem razvija polietilen [12]. Od mehaničkih svojstava koja su važna za najširu upotrebu EVOH-a, a to je ambalaža za prehrambenu industriju, važno je istaknuti i odličnu žilavost koja omogućuje savijanje folije bez nastajanja pukotina i degradacije barijernih svojstava, te visoku mehaničku čvrstoću, istezljivost, površinsku tvrdoću i odličnu otpornost na abraziju.

Tablica 1. Karakteristične EVOH folije koje proizvodi tvrtka Kuraray [1]

	EF-XL	EF-F	EF-E	VM-XL	HF-M
Vrsta folije	Biaksialno orijentiran. Vrlo dobra barijerna svojstva.	Bez orijentacije. Vrlo dobra barijerna svojstva.	Bez orijentacije. Duboko vučen.	Biaksialno orijentiran. Metaliziran aluminijem. Najbolja barijerna svojstva.	Bez orijentacije. Upotreba za matirane zidne tapete.
Debljina (μm)	12-15	12-15-20	12-15-25	15	12
Širina (cm)	50-120	50-120	50-120	po narudžbi	96
Duljina role	4000	2000 - 4000	2000	4000	4000

Tablica 2. Svojstva EVOH folija koje proizvodi tvrtka Kuraray [1]

		Jedinica	Metoda mjerenja	Uvjeti ispitivanja	EVOH folije					Folije od drugih polimera				
					EF-XL	EF-F	EF-E	VM-XL	HF-M	CPP	PE-LD	OPP	OPA	PET
Debljina		(µm)			15	15	20	15	12	50	50	20	15	12
Rastezna čvrstoća pri lomu	MD	MPa	ISO1184	23°C, 50% RH	210	110	80	210	40	50	20	130	200	160
	TD				200	40	40	200	20	40	20	250	220	190
Istezljivost pri lomu	MD	%	ISO1184	23°C, 50% RH	100	300	330	100	150	730	340	140	90	140
	TD				110	100	140	110	20	730	600	50	90	60
Modul elastičnosti	MD	GPa	ISO1184	23°C, 50% RH	4,0	3,0	2,0	4,0	1,2	0,7	0,1	1,9	1,7	3,4
	TD				3,7	2,8	2,0	3,7	1,1	0,7	0,2	3,4	1,5	3,9
Čvrstoća pri kidanju Elmendorf	MD	N/mm	ISO6383-2	23°C, 50% RH	4,7	2,3	2,6	4,7	1,3	6,9	137,3	2,0	4,9	2,0
	TD				4,3	3,7	3,5	4,3	4,4	4,9	58,8	1,0	5,9	2,0
Udarni rad loma		J	Kuraray metoda	23°C, 50% RH	0,8	0,2	0,5	0,8	0,0	0,6	0,4	0,9	1,0	0,4
Čvrstoća na probijanje		N	JAS	23°C, 50% RH	8,1	4,6	2,9	8,1	0,9	2,3	1,5	6,8	9,5	4,1
Permeabilnost vlage		g/m^2, (24h)	JISZ0208	40°C, 90% RH	29,0	69,0	27,0	0,5	56,0	7,0	9,0	7,0	260,0	55,0
Apsorpcija vode		%	Kuraray metoda	30°C, 24h	8,2	10,9	8,3	8,5	7,2	0,3	0,3	0,3	8,0	0,3
Apsorpcija vlage		%	Kuraray metoda	23°C 50% RH	2,4	3,0	2,4	2,4	1,9	0,2	0,2	0,2	4,0	0,2
Toplinska istezljivost	MD	%	Kuraray metoda	140°C, 1h	-4,0	-2,7	-0,8	-4,2	1,0	-	-	13,0	-1,5	-1,6
	TD				-2,2	-1,8	-0,8	-2,2	-2,2	-	-	15,0	-0,9	0,3
Propusnost kisika		cm^3/m^2 (24h; atm)	ISO14663-2	20°C 0% RH	0,2	0,2	0,8	<0,5	-	1300	2700	2100	40	85
				20°C 65% RH	0,3	0,5	1,5	<0,5	-	1300	2700	2100	50	85
				20°C 85% RH	1,0	2,0	3,3	<0,5	-	1300	2700	2100	90	85

2.2. Primjena EVOH-a

Čisti EVOH najčešće se primjenjuje u obliku sjajne prozirne folije koja služi kao ambalažu za hranu [19] na koju se može i ispisivati. Osim u tom obliku, čisti EVOH proizvodi se i u obliku peleta predviđenih za daljnju preradu. EVOH kopolimeri mogu se prerađivati ekstrudiranjem ili injekcijskim prešanjem uz mogućnost recikliranja određenog udjela škarta iz proizvodnje u većini slučajeva. Moguće je i koekstrudiranje EVOH kopolimera s papirom i nekim polimerima za dobivanje fleksibilnih i polukrutih proizvoda kao što su višeslojne folije i filmovi, razni spremnici itd. Koekstruzija omogućuje kombiniranje raznih materijala a time i svojstava. Koekstruzijom EVOH-a u kombinaciji s drugim polimerima je već u procesu proizvodnje moguće nadomjestiti neke nedostatke EVOH-a kao što je npr. otpornost na djelovanje vode. EVOH/papir, EVOH/poliolefin i EVOH/papir/aluminij su neki primjeri vrlo uspješnih kompozita na današnjem tržištu. Uspjeh ovih materijala na tržištu rezultat je napretka u razvoju tehnologija prerade, niska cijena konačnih proizvoda u odnosu na alternativne materijale, kao i zahtjevi tržišta za povećanom kvalitetom proizvoda te što duljim rokom trajanja pakiranih prehrambenih proizvoda. Jedna od glavnih primjena EVOH kopolimera je u prehrambenoj industriji kao ambalaža za brzo kvarljivu hranu. Primjerice, folija EVOH kopolimera debljine jednog milimetra ima jednaka barijerna svojstva za plinove kao i polietilen niske gustoće (PE-LD) debljine deset metara [1]. Poznato je da inovativna ambalaža promovira proizvod i omogućuje razlikovanje jednog proizvođača od drugog iako je njena primarna i osnovna funkcija konzerviranje samog proizvoda. Postoje tri osnovna mehanizma kvarenja hrane. Fizička oštećenja, kemijske promjene (npr. oksidacija) i mikrobiološke promjene. Osim toga važno je uzeti u obzir okolišne uvijete (temperaturu, prisutnost vlage i plinova). Kemijske promjene kao što je npr. oksidacija i mikrobiološke promjene kao što je npr. razvoj i množenje mikroba direktno su vezane uz prisustvo kisika u pakiranoj hrani, stoga je kontroliranje sadržaja kisika u zapakiranoj hrani ključan faktor o kojem ovisi rok trajanja proizvoda. Odlična barijerna svojstva EVOH-a sprečavaju kisik i druge plinove da dođu u kontakt s hranom, kao što sprečavaju i prodiranje neugodnih mirisa iz okolne atmosfere u zapakiranu hranu. Ujedno sprečavaju arome i okuse da iz zapakirane hrane izlaze van. Takva svojstva čine upravo EVOH savršenim materijalom za ovu primjenu. EVOH folije zadovoljavaju direktive Europske komisije za pakiranje i transport hrane u svim nacionalnim regulativama država članica.

Slika 6. EVOH ambalaža za svježe meso [11]

Prozirna EVOH folija za ambalažu mesa omogućuje kupcu da vizualno sam procijeni kvalitetu proizvoda, sprečava širenje mirisa i produljuje rok trajanja pakiranog mesa (slika 6) [11]

Slika 7. Bočica za majonezu izrađena od polimera s barijerom EVOH kopolimera [11]

Upotrebom barijernog sloja od EVOH-a u bočicama za majonezu višestruko je produljen rok trajanja tog proizvoda (slika 7) [12].

Slika 8. Bočica za dječju hranu izrađena od polipropilena i EVOH kopolimera [11]

Povoljna mehanička i barijerna svojstva EVOH-a čine ga idealnim materijalom za ambalažu dječje hrane (slika 8). Ova ambalaža izrađena je kombinacijom EVOH-a i polipropilena. Kombinacija tih materijala omogućuje grijanje u mikrovalnoj pećnici kao i pasterizaciju ambalaže i proizvoda pri povišenim temperaturama, kao i sterilizaciju UV zračenjem. [11]

Svojstva plinske barijere i nepropusnost za ugljikovodike, ulja i organska otapala čine ga pogodnim za izradu rezervoara za različite kapljevine (slika 9) kao što su npr. voda, sokovi, goriva i razne kemikalije te za zaštitnu odjeću.

Slika 9. Rezervoar za vodu izrađen od unutarnjeg sloja od polietilena i vanjskog višeslojnog koekstrudiranog filma koji sadrži i sloj EVOH kopolimera [11]

Slika 10. Ambalaža za kremu izrađena od polimera s barijerom od EVOH kopolimera [11]

Sposobnost EVOH kopolimera da spriječi oksidaciju ulja i drugih kemikalija koje se nalaze u kozmetičkim proizvodima čini ga pogodnim za primjenu u ambalaži za kreme (slika 10), paste za zube, omekšivače za rublje, ostale kozmetičke i mnoge druge proizvode. Često

se upotrebljava i u farmaceutskoj industriji kao ambalaža za dodatke prehrani ili kao ambalaža za lijekove. [11]

Slika 11. Cijevi za podno grijanje od različitih polimera s membranom EVOH kopolimera. [11]

Cijevi za podno grijanje nekada su se radile isključivo od metala. Danas se rade od polimernih materijala kao što su npr. umreženi polietilen (XPE), polipropilen (PP) i polibuten (PB) (slika 11). Takvi polimerni materijali dozvoljavaju difuziju kisika u vodu koja pri povišenim temperaturama uzrokuje koroziju i oštećenja na metalnim dijelovima u sistemu kao što su npr. pumpe ili bojleri. Taj problem riješen je upotrebom sloja EVOH kopolimera u takvim cijevima. [11]

Slika 12. Rezervoar za gorivo izrađen od PE-HD s membranom od EVOH kopolimera [11]

Danas se u zapadnim zemljama rezervoari za goriva u automobilskoj industriji izrađuju gotovo isključivo od polietilena visoke gustoće (PE-HD) (slika 12). Upotrebom samo tog materijala ne bi bilo moguće spriječiti širenje benzinskih para u okoliš. Ovaj problem se također rješava upotrebom barijere od EVOH kopolimera. [11]

Daljnjim razvojem novih kompozita i tehnologija može se očekivati sve veće potiskivanje zastarjelih materijala i to posebno onih korištenih za ambalažu, kao što su npr.:

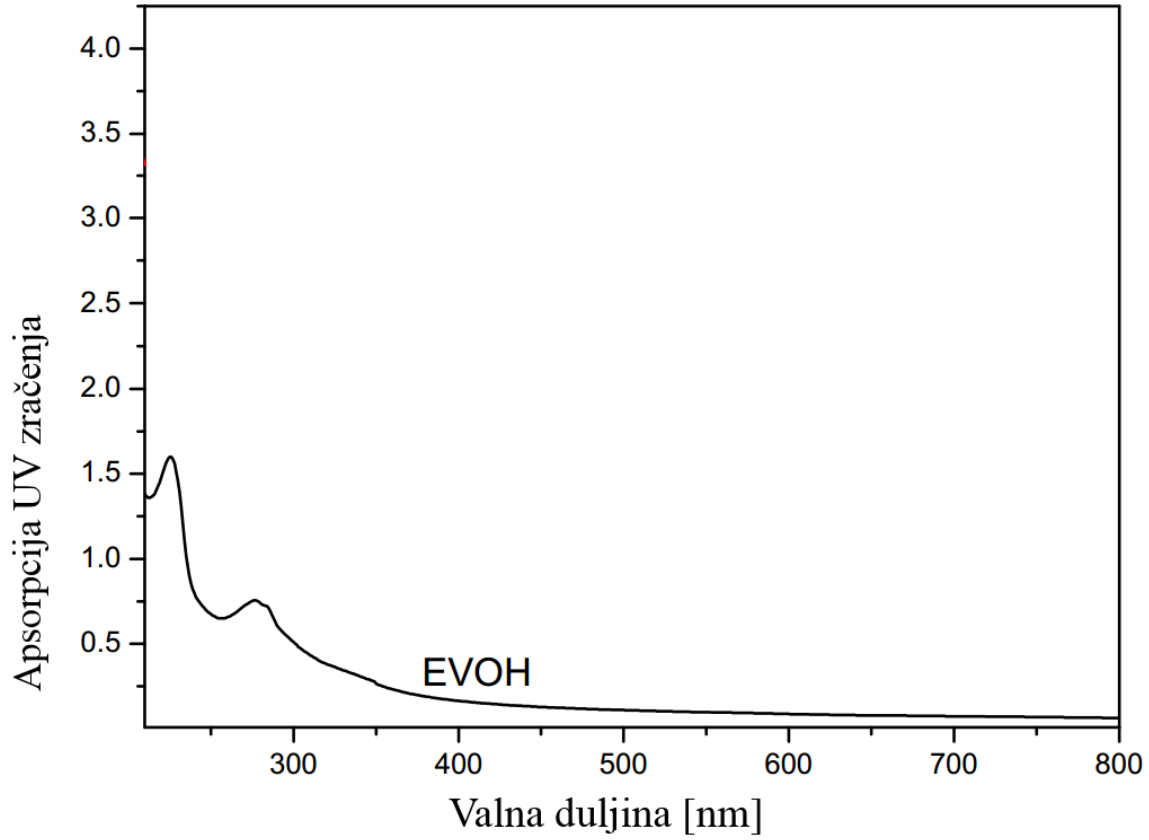
metal, staklo i drugi različiti proizvodi, s polimerima koji su jeftiniji, fleksibilniji, manje mase i konačnog volumena, te posjeduju slična ili bolja svojstva.

2.3. Utjecaj UV zračenja na EVOH kopolimer

Najveći svjetski proizvođač EVOH folija, japanska kompanija Kuraray, potvrđuje odličnu otpornost svojih EVOH folija na UV zračenje. Izlaganjem EVOH folija atmosferilijama EVOH će zadržati transparentnost i neće se zamutiti niti požutjeti. Promjene mehaničkih svojstava biti će minimalne što implicira relativno visoku otpornost na atmosferilije. [13]

Umrežavanje je proces koji kod polimera može biti induciran UV zračenjem. U tom slučaju radikali nastaju kao posljedica UV zračenja. Poli(vinil-alkohol) (PVA) može se modificirati UV zračenjem, i to fotokemijskom reakcijom uz prisustvo fotosenzibilizatora ili se može modificirati γ zračenjem. Ti procesi mogu dovesti do umrežavanja PVA makromolekula, a takva umrežena struktura nije topiva u vodi. [14] Umrežavanje čistog PVA je uvijek popraćeno fotolizom fotosenzibilizatora (*eng.* photolysys of photosensitizer). Fotosenzibilizatori su molekule koje fotokemijskim procesom uzrokuju kemijske promjene u drugoj molekuli [15]. Izlaganje kemijski čistog PVA, s minimalnim udjelom zaostalih produkata hidrolize i visokog stupnja kristalnosti, UV zračenju, bez prisustva fotosenzibilizatora, prema rezultatima jednog ispitivanja nije dovelo do umrežavanja [16]. Inače je umrežavanje polimera pod utjecajem UV zračenja moguće i bez prisustva fotosenzibilizatora, ali je u tom slučaju ta reakcija puno sporija (čak i oko tisuća puta) te se obično dešava paralelno uz raspadanje drugih lanaca. Posljedica je to manjeg udjela slobodnog volumena u kristalnoj fazi, uslijed čega je pokretljivost molekula slabija. Kao rezultat slobodni radikali ne nalaze svoj par uz pomoć kojega stvaraju umrežene čvorove. Umrežavanje UV zračenjem kod PVA (koji je komponenta EVOH-a) moguće je zbog postojanja reaktivnih funkcionalnih skupina.

EVOH je uglavnom transparentan i za UV spektar elektromagnetskog zračenja, kao i za dio spektra vidljiv ljudskom oku.

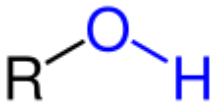


Slika 13. Apsorpcija UV zračenja EVOH filma [17]

Slika 13 prikazuje rezultate UV spektroskopije za čisti EVOH film. Najveći dio energije elektromagnetskog zračenja u području UV spektra kroz njega jednostavno prolazi. Spektroskopska analiza EVOH kopolimera pokazuje dva specifična frekvencijska pojasa najveće apsorpcije UV zračenja u odnosu na ostali dio spektra. Apsorpcija UV zračenja na oko 280 nm odgovara apsorpciji karbonilnih C=O skupina, a apsorpcija na oko 230 nm valne duljine odgovara apsorpciji C=C skupina [18].

Iz spektra apsorpcije UV zračenja za EVOH kopolimer također je vidljivo je da je moguća uzbuda UV svjetiljkom spektra 220 do 400 nm koja je korištena u eksperimentu (slika 38 i 39). Temeljitim istraživanjem literature nađeno je vrlo malo istraživanja vezanih uz UV zračenje čistog EVOH-a.

Makromolekula EVOH kopolimera (preciznije komponenta vinil-alkohola) sadrži hidroksilnu skupinu.

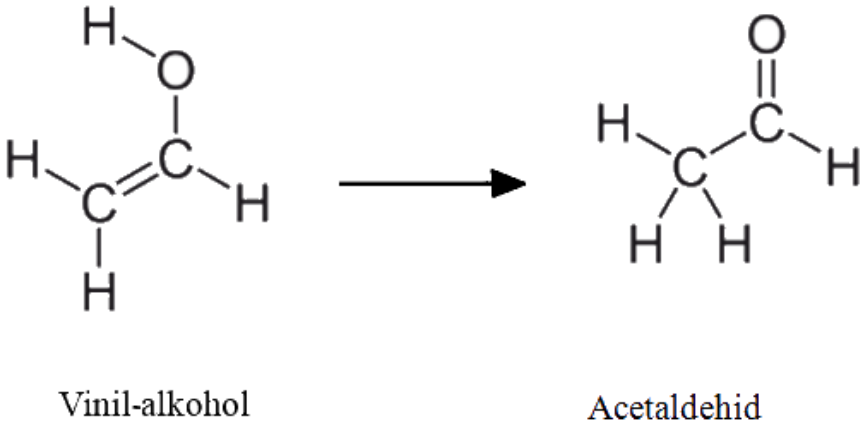


Slika 14. Hidroksilna skupina

Hidroksilna skupina u kemiji je spoj koji se sastoji od atoma kisika vezanog kovalentnom vezom na atom vodika (-OH) (slika 14) [15]. Hidroksilna skupina spada u tzv. funkcionalnu skupinu, tj. specifičnu skupinu atoma i veza u molekuli, koja je odgovorna za karakteristične kemijske reakcije te molekule. Ista funkcionalna skupina će odigrati jednaku ulogu u kemijskim reakcijama molekule bez obzira na veličinu te molekule, no njena relativna reaktivnost može se promijeniti drugim bliskim funkcionalnim skupinama. [15]

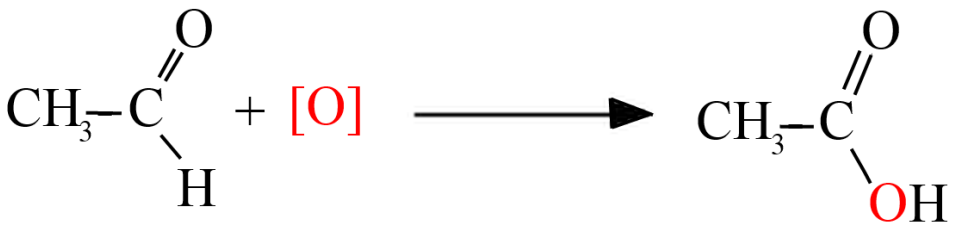
Kisik je u hidroksilnoj skupini puno elektronegativniji od vodika, pa je negativni naboj hidroksilne skupine bliži onom atoma kisika. Upravo zbog toga hidroksilne skupine mogu formirati vodikove veze, što je također razlog hidrofiličnosti takvih molekula kao i njihove topivosti u vodi. Hidroksilna skupina vezana za atom ugljika (odnosno organsku molekulu) tvori alkohol, npr. poli(vinil-alkohol) $[CH_2CH(OH)]_n$ (slika 14).

Izlaganje EVOH polimera UV zračenju uzrokuje oksidaciju i stvara karboksilne kiseline [20]. Na sobnoj temperaturi acetaldehid ($H_3CC(O)H$) je stabilniji od vinil-alkohola ($H_2C=CHOH$) [26] pa se uz UV zračenje odvija tautomerizacija $H_2C=CHOH \rightarrow H_3CC(O)H$ (slika 15).



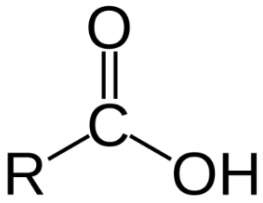
Slika 15. Vinil-alkohol tautomerizira u acetaldehid [21]

Proces tautomerizacije je proces kada vodik formalno mijenja mjesto za susjedno, u kojem i jedna jednostruka veza mijenja mjesto sa susjednom dvostrukom, te u ovom slučaju nastaje acetaldehid. Ovaj proces tautomerizacije ima visoku energetsku barijeru i ne događa se spontano pri sobnim temperaturama. Ova tautomerizacija može biti katalizirana fotokemijskim procesima [22][23]. Nakon toga, acetaldehid oksidira i nastaje karboksilna kiselina $CH_3CHO+[O]\rightarrow CH_3COOH$ (slika 16) [24].



Slika 16. Oksidacija acetaldehida u octenu kiselinu, odnosno etansku kiselinu [24]

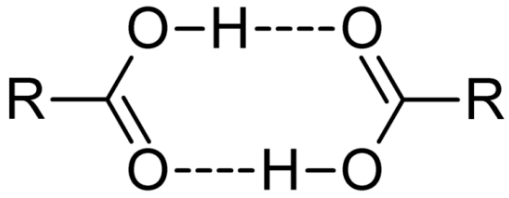
Octena kiselina, odnosno etanska kiselina, je jedna od karboksilnih kiselina. Karboksilne kiseline su spojevi koji sadrže –COOH skupinu [24]. Karboksilne kiseline su organske kiseline opće formule R-C(O)OH gdje je R ostatak (potencijalno velike) molekule, što je u slučaju EVOH kopolimera njegova makromolekula. Pojava karboksilnih kiselina je vrlo česta u organskoj kemiji i one uključuju npr. aminokiseline, mravlju kiselinu i octene kiseline [24].



Slika 17. Struktura karboksilne kiseline [14]

Karboksilne kiseline (slika 17) su polarne. Stoga imaju sposobnost formiranja vodikove veze kao donori (hidroksilna skupina –OH) i kao akceptori (karbonilna skupina –C=O). Karboksilne kiseline obično u mediju postoje kao dimeri (parovi vezani vrlo jakim ili vrlo slabim vezama) i to zbog tendencije jedne karboksilne kiseline da se vodikovim vezama poveže s drugom karboksilnom kiselinom. One manje karboksilne kiseline (s jednim do pet

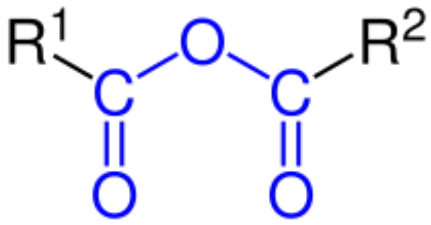
atoma ugljika) su topive u vodi. Karboksilne kiseline obično imaju višu temperaturu vrenja od vode i to ne samo zbog njihove veće površine, već zbog tendencije da tvore stabilne dimere (slika 18). Karboksilne kiseline kao dimeri obično isparavaju a ponekad i vriju. [25]



Slika 18. Dimer karboksilne kiseline [25]

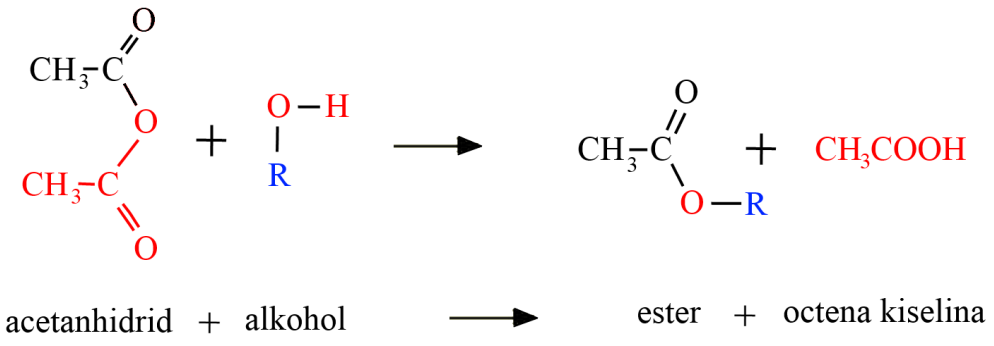
Pri isparavanju dimera, karboksilne kiseline imaju jak miris od kojih neke ugodan, a neke izrazito neugodan. Npr. etanska odnosno octena karboksilna kiselina miriši kao ocat, dok butanska kiselina ima miris ljudskog povraćanja. Neke su naprotiv vrlo ugodne pa ih se koristi u proizvodnji parfema. Važno je istaknuti da se miris dimera karboksilnih kiselina može osjetiti, a potencijalno i razlikovati, ukoliko dođe do njihovog isparavanja.

Oksidacijom acetaldehida, kao što je navedeno nastaje octena kiselina, ali uvijek nastaje i nešto anhidrida (slika 19) [27]. To može biti i acetanhidrid odnosno karboksilni anhidrid ili anhidrid octene kiseline $(CH_3CO)_2O$.

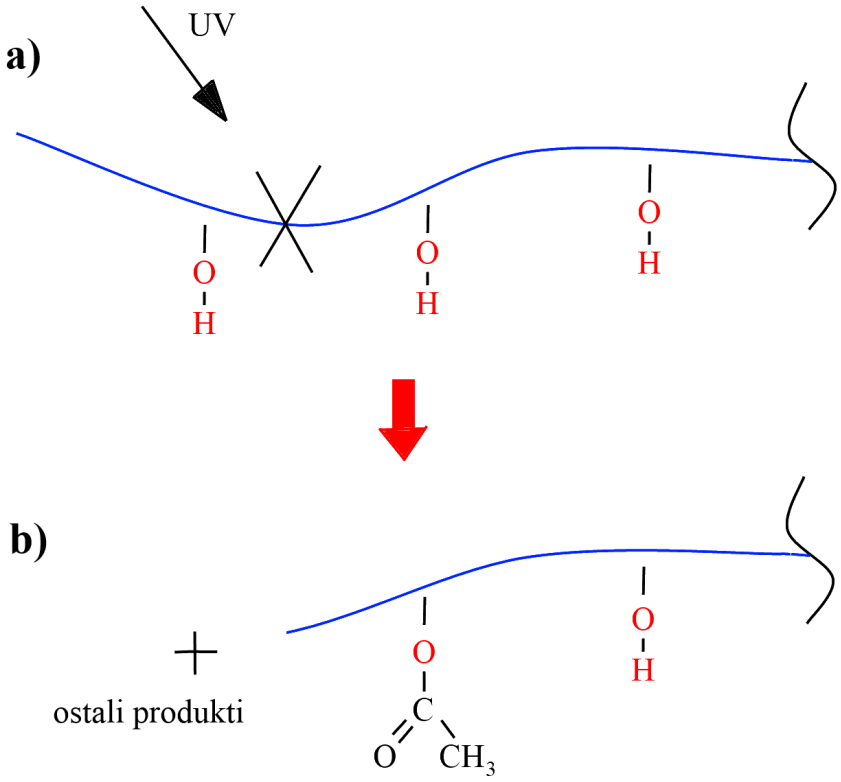


Slika 19. Općenita struktura anhidrida gdje je plavom bojom označena funkcionalna skupina [27]

Acetanhidrid ima dvije acilne skupine vezane za isti atom kisika. Acetanhidrid može reagirati s vodom, pri čemu od jednog acetanhidrida i jedne molekule vode nastaju dvije molekule octene kiseline, ili može reagirati s hidroksilnim skupinama EVOH-a kao i vjerojatno s nekim drugim nečistoćama ili ostatcima iz procesa industrijske poroizvodnje u polimeru. U slučaju reakcije s hiroksilnim skupinama vinil-alkoholne komponente EVOH-a, nastaje ester i octena kiselina (slika 20 i 21).



Slika 20. Reakcija acetanhidrida i alkohola u ester i octenu kiselinu [28]

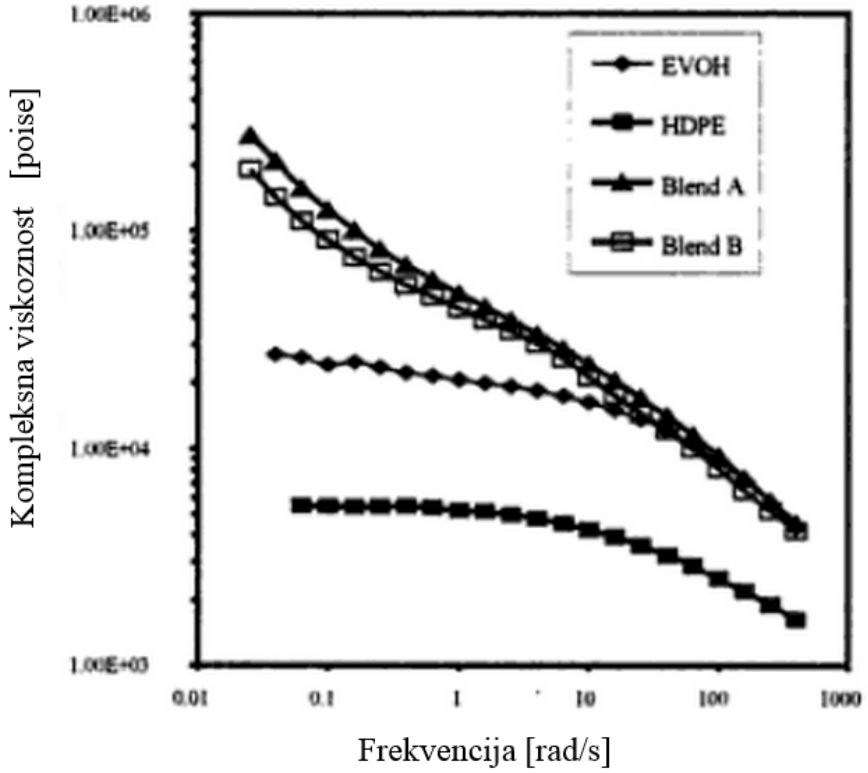


Slika 21. Shematski prikaz lanaca makromolekula a) za vrijeme izlaganja UV zračenju; b) mogući izgled makromolekula nakon reakcija

Opisani mehanizmi definitivno ne predstavljaju sve kemijske reakcije u EVOH kopolimeru izloženom djelovanju UV zračenja, ali opisuju mogućnosti nastajanja nekih drugih reakcija u polimeru osim degradacije cijepanjem lanaca i oksidacije. Pokazuju da te reakcije u EVOH kopolimeru mogu biti uzrokovane fotokemijskim procesima. Pojava takvih i drugih procesa ovisit će o brojnim faktorima, kao što su npr.: intenzitet i vrijeme zračenja,

valna duljina zračenja, udio etilena i vinil-alkohola, kao i o udjelu nečistoća u polimeru zaostalim od industrijskog procesa proizvodnje, te o udjelu vinil-acetata kao posljedice nepotpune hidrolize u proizvodnji EVOH-a.

Posljedice mogućih reakcija vidljive su i u radu D. A. Zimmermana [29]. U radu su napravljene polimerne mješavine EVOH-a (jednakih omjera etilena i vinil alkohola), s dvije različite smole polietilena na temperaturi od 230 °C i to. Izmjerena viskoznost u ovisnosti o frekvenciji ukazala je na reakciju anhidrida i hidroksilne skupine EVOH-a (slika 22). [29]



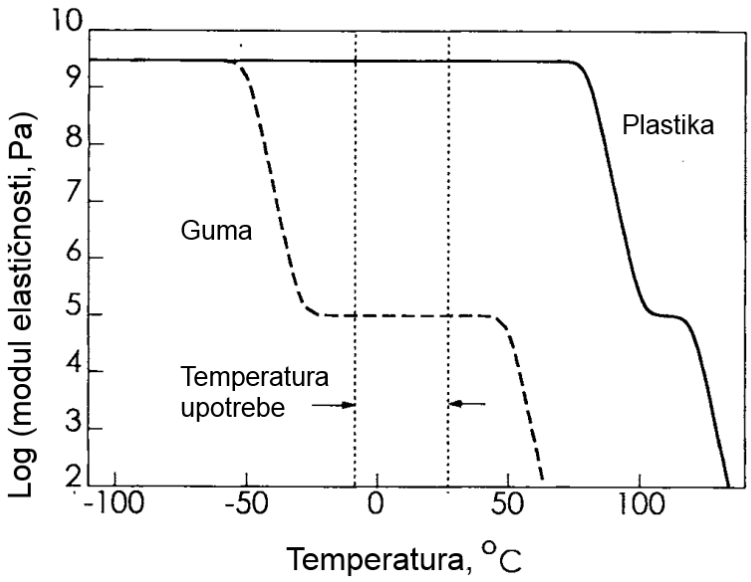
Slika 22. Ovisnost frekvencije o kompleksnoj viskoznosti EVOH-a, PE-HD i dvije njihove mješavine (blend A i blend B) u jednakom omjeru [29]

Kod mješavina A i B pri nižim frekvencijama (do 10 rad/s) vidljiv je značajan pad viskoznosti koji ne postoji kod čistog PE-HD i EVOH-a. To je uzrok raspada mreže nastale među funkcionalnim skupinama PE i EVOH-a. Pri višim frekvencijama (većim od 10 rad/s) viskoznosti PE, EVOH-a i njihovih mješavina su usporedive zbog toga što je pad viskoznosti uzrokovan primarno poravnavanjem polimernih lanaca i nije funkcija interakcije između različitih funkcionalnih skupina PE i EVOH-a. Isto tako to pokazuje da nema nekog intenzivnog umrežavanja već je fenomen zapravo usporediv s produljenjem lanaca ili grananjem dugih lanaca. [29]

3. VISKOELASTIČNOST

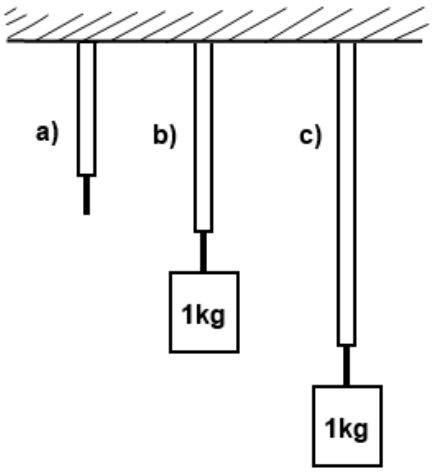
Viskoelastičnost je složenica koja dolazi od riječi viskoznost i elastičnost. To implicira da se radi o svojstvu materijala koji na djelovanje vanjske sile ne reagira elastično, kao kruto tijelo, niti viskozno kao kapljevite tvari, već kao nešto između odnosno njihova kombinacija. Elastični materijali na djelovanje sile reagiraju elastičnim istezanjem i brzo se vraćaju u početno stanje nakon prestanka djelovanja sile (vrijedi samo za manja naprezanja u elastičnom području, prije prelaska u plastično područje). Viskozni materijali kao npr. voda opiru se deformaciji tečenjem i ne vraćaju se u početno stanje nakon prestanka djelovanja sile. Oni zapravo pohranjuju tu energiju u velikim promjenama vlastitog oblika. Viskoelastični materijali, kao što im i ime govori, posjeduju i jednu i drugu komponentu.

Elastičnost je obično rezultat rastezanja veza duž kristalnih ravnina u krutom tijelu [30]. Kada je neki materijal deformiran (npr. rastegnut) energija je u njemu spremljena u obliku deformacije među-atomskih veza u materijalu. Kada djelovanje sile prestane, sile između atoma vraćaju atome u njihovo početno i uravnoteženo stanje. Prema drugom zakonu termodinamike dio energije će biti spremljen a dio raspršen, pa se tako energija može utrošiti i npr. u obliku zagrijavanja materijala, u obliku zvuka koji će materijal proizvesti, u obliku plastične deformacije ili kinetičke energije. Idealno elastične čvrstine ne postoje, tj. svaka čvrstina pokazuje sklonost tečenju u nekoj mjeri, pa tako i čelici ako im za to damo dovoljno vremena. Isto tako ne postoje ni idealno viskozne kapljevine, tj. ne postoje kapljevine čija je viskoznost linearno proporcionalna brzini deformiranja, odnosno brzini promjene njezine deformacije kroz vrijeme [31]. Umreženost makromolekula sprečava lance da promijene svoj relativni položaj u odnosu na susjedne lance, pa deformirane makromolekule ne teku i vraćaju se u početnu konformaciju nakon prestanka deformacije [32]. Svi materijali u prirodi u pravilu su viskoelastični, a karakteriziramo ih kao viskozne ako je dominantna viskozna komponenta, a elastične ako je dominantna elastična komponenta [33]. Poznato je da je modul elastičnosti funkcija temperature. Povećanjem temperature modul elastičnosti obično pada ako nema kemijskih reakcija ili promjene strukture unutar materijala.



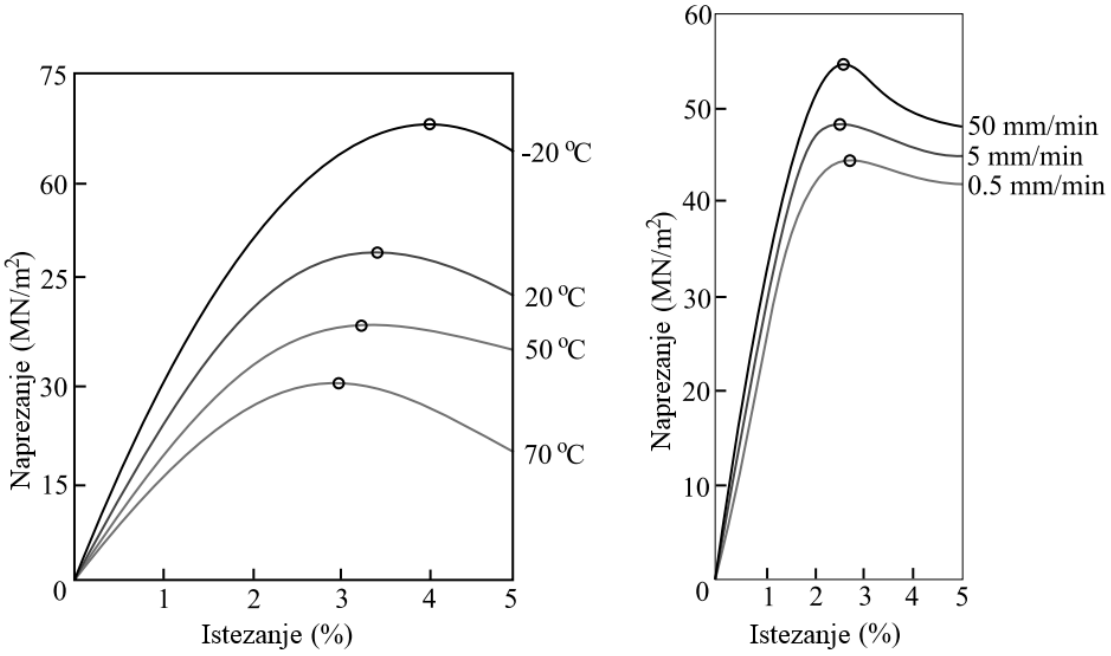
Slika 23. Ovisnost modula elastičnosti o temperaturi na primjeru gume i plastike u velikom temperaturnom intervalu [34]

Opće je poznato da su polimeri materijali čija se svojstva značajno mijenjaju već pri malim promjenama temperature (slika 23). Kod viskoelastičnih materijala potrebno je, osim temperature, uzeti u obzir još jednu važnu varijablu. Ako zamislimo gumenu traku obješenu za strop i na nju objesimo uteg (slika 24), gumena traka će se rastegnuti za određenu duljinu koju možemo izmjeriti. Ako to produljenje izmjerimo nakon što smo ostavili uteg obješen na gumenoj traci neko duže vrijeme (recimo 24h) pri konstantnoj temperaturi, biti će vidljivo da se gumena traka još više istegnula.



Slika 24. Istezanje gumene trake u ovisnosti o vremenu; a) gumena traka obješena za strop; b) rastegnuta gumena traka za koju je obješen uteg; c) rastegnuta gumena traka na kojoj uteg visi duže vrijeme

To je dokaz da je modul elastičnosti kod viskoelastičnih materijala funkcija i vremena te ga se kod ovakvih materijala obavezno mora uzeti u obzir. Rezultati ispitivanja naprezanja-istezanja tipičnih polimera u ovisnosti o temperaturi i u ovisnosti o brzini istezanja (vremenu) vidljivi su na slici 25.



Slika 25. Tipični dijagrami naprezanje-istezanje za različite brzine istezanja i za različite temperature kod polimera [35]

Vidljivo je da se modul i točka infleksije mijenjaju ovisno o temperaturi ispitivanja te brzini istezanja. Također je vidljivo da modul elastičnosti nije konstantan čak ni pri malim vrijednostima naprezanja [35]. Elastičnost se matematički može opisati Hookeovim pravcem, odnosno naprezanjem i istezanjem uz konstantnu temperaturu. Ako se za primjer uzme plastična i gumena traka jednakih dimenzija i rastezno optereti jednakom silom, gumena traka će se rastegnuti više od plastične. Tim jednostavnim eksperimentom može se odrediti konstanta opruge jer je konstanta opruge jednaka sili kojom smo opteretili oprugu podijeljenoj s promjenom u duljine opterećene opruge. [34]

$$c = \frac{F}{\Delta L} \tag{1}$$

U slučaju da svojstvu elastičnosti (svojstvu materijala) želimo pridodati vrijednost koja je neovisna o veličinu uzorka kojeg ispitujemo moramo silu rastezanja kojom smo

uzorak opteretili podijeliti s početnim poprečnim presjekom tog uzorka A_0 i podijeliti promjenu duljine tog uzorka ΔL s početnom duljinom uzorka L_0. [34]

$$E = \frac{\frac{F}{A_0}}{\frac{\Delta L}{L_0}} \tag{2}$$

Kod kapljevina izloženih deformaciji dominantno je viskozno ponašanje. Viskoznost je rezultat difuzije atoma ili molekula unutar amorfnog materijala [34]. Newtonov zakon opisuje najjednostavniji matematički model viskoznosti. Newtonov zakon kaže da je viskoznost linearno proporcionalna brzini deformiranja, odnosno brzini promjene njezine deformacije kroz vrijeme [31]. To znači da povećanjem naprezanja linearno raste i brzina gibanja tekućine.

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \tag{3}$$

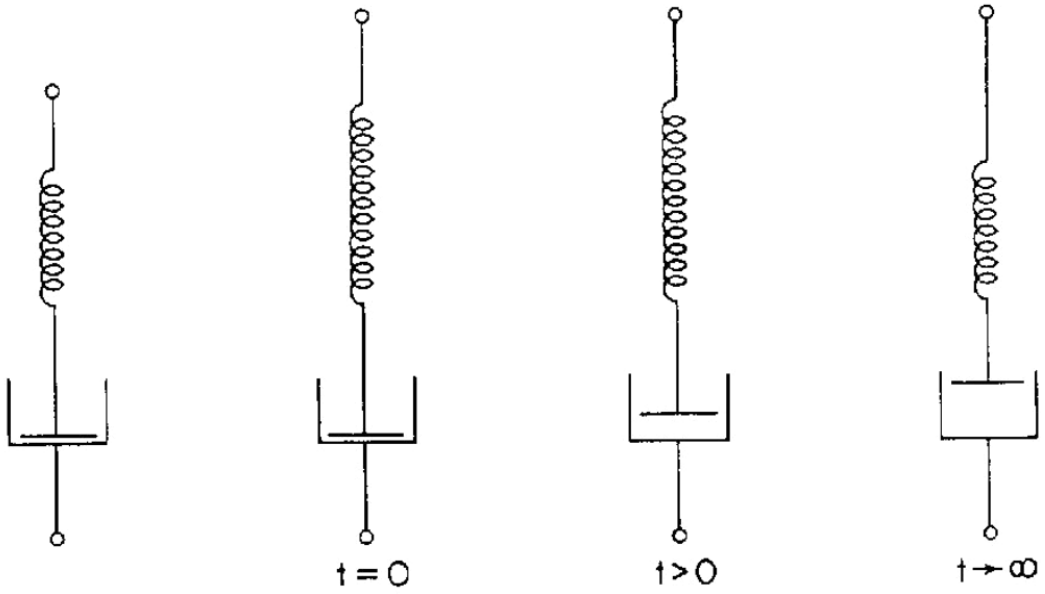
Iako nijedna kapljevina ne može u potpunosti zadovoljiti ovu definiciju, mnoge kapljevine i plinove, u pravilu one malih molekula (npr. voda, ulje), može se dovoljno dobro opisati Newtonovim zakonom u normalnim uvjetima (vrijedi samo za male brzine deformacije). Razne suspenzije, polimeri, i druge tekućine kao npr. med ne mogu se opisati Newtonovim zakonom jer odnos između brzine njihove deformacije i viskoznosti nije linearan.

3.1. Mehanički model

Ponašanje viskoelastičnih polimera moguće je opisati mehaničkim modelima. Takvi modeli ne opisuju stvarni viskoelastični odziv polimera, ali omogućuju fizičku i matematičku predodžbu ovog fenomena u svrhu boljeg razumijevanja naprezanja, istezanja, puzanja, relaksacije te metoda ispitivanja viskoelastičnih materijala.

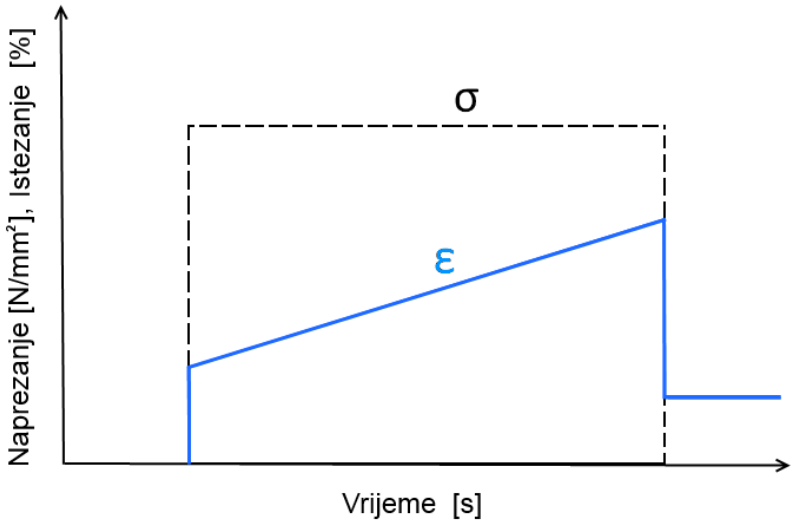
3.1.1. Maxwellov model

Najjednostavniji mehanički model kojim se opisuje viskoelastični fenomen je Maxwellov model. Model se sastoji od opruge i prigušnice spojene u seriju. Ideja je da se odziv (slika 27) ispitnog tijela (viskoelastičnog materijala) opiše kombinacijom Newtonovog elementa (viskozne kapljevine) kojeg predstavlja prigušnica i Hookeovog elementa (elastične čvrstine) kojeg predstavlja opruga (slika 26).



Slika 26. Maxwellov model viskoelastičnog odziva

Ovakav mehanički model uslijed narinutog rasteznog naprezanja reagirati će na način da će prvo opruga na sebe preuzeti gotovo kompletno istezanje *(t=0)*, nakon čega će se postupno rastezati prigušnica i time postupno smanjivati naprezanje u opruzi, odnosno u modelu *(t>0)*, sve do trenutka relaksacije *(t→∞)*, kada će se prigušnica istegnuti do kraja a opruga vratiti u prvobitno stanje.



Slika 27. Odziv istezanja za konstantno naprezanje u Maxwellovom modelu

Nakon Maxwellovog modela razvijen je Voigtov model koji nešto bolje opisuje istezanje. Ovaj model sastoji se od istih elemenata kao i Maxwellov model osim što su prigušnica i opruga spojene paralelno. Kasnije su na njihovim temeljima razvijeni i drugi modeli koji nešto bolje opisuju relaksaciju.

3.2. Viskoelastičnost u dinamičkim uvjetima

U praksi je često potrebno poznavati viskoelastični odziv pri višim frekvencijama dinamičkog naprezanja. Na primjeru zvučne izolacije stambenog prostora potrebno je postići što bolju zvučnu izolaciju pri određenim temperaturama i u ljudskom uhu čujnom području frekvencija [36]. Još jedan primjer bio bi izrada mreže za hvatanje šišmiša. Materijal i konstrukcija mreže trebala bi biti takva da ju šišmiš ne može eholocirati. Druga krajnost bila bi postizanje što manje apsorpcije zvuka. Dobar primjer bio bi recimo ljepilo za drvene žičane instrumente (gitara, violina itd.). U tom slučaju bilo bi bitno da instrument što manje apsorbira zvuk i što jače rezonira. Navedeni primjeri dokazuju važnost razumijevanja viskoelastičnosti kao svojstva materijala i njezinu konkretnu multidisciplinarnu primjenu.

Pretpostavimo li da smo viskoelastičnu čvrstinu opteretili konstantnim vlačnim naprezanjem te nakon toga počinjemo oscilirati amplitudu naprezanja u obliku sinusne funkcije [35]

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t), \tag{4}$$

gdje je σ naprezanje u vremenu t, σ_0 amplituda naprezanja, ω frekvencija oscilacije a t vrijeme. Valni oblik istezanja koji iz toga proizlazi determinirati će koliko se uzorak ponaša viskozno, a koliko elastično. Također, gornju jednadžbu možemo derivirati po vremenu [35]

$$\frac{d\sigma}{dt} = \omega\sigma_0 \cos(\omega t). \tag{5}$$

Uzorak koji se ponaša po Hookeovom zakonu reagirati će elastično. Kada je opterećen oscilirajućim naprezanjem, jednadžba istezanja može se zapisati kao [35]

$$\varepsilon(t) = E\sigma_0 \sin(\omega t), \tag{6}$$

gdje je ε istezanje u vremenu t, E je modul elastičnosti, σ_0 je maksimalna vrijednost amplitude naprezanja, a ω je frekvencija. Budući da su σ i ε u linearnoj vezi s E, možemo napisati da je [35]

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t), \tag{7}$$

gdje je ε_0 amplituda istezanja za vrijeme maksimalne vrijednosti naprezanja. Ova krivulja istezanja nema faznog pomaka u odnosu na krivulju naprezanja. Istezanje viskozne komponente se može izraziti kao viskoznost proporcionalna brzini istezanja, što je prva derivacija naprezanja [35]

$$\varepsilon(t) = \frac{\eta d\sigma_0}{dt} = \eta\omega\sigma_0 \cos(\omega t) \tag{8}$$

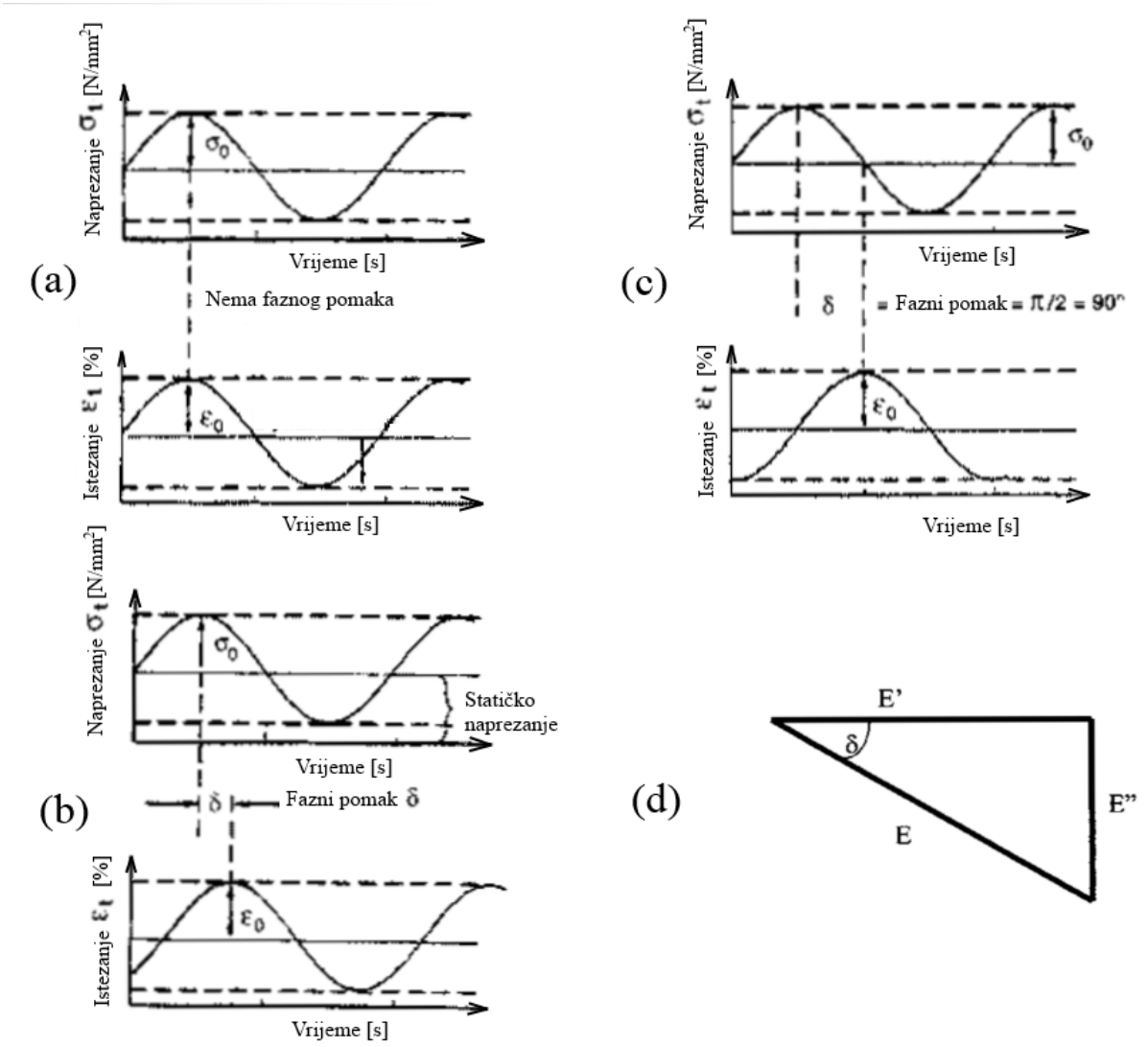
ili kao [35]

$$\varepsilon(t) = \eta\omega\sigma_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right), \tag{9}$$

gdje je η viskoznost. Navedeni izrazi mogu se napisati i u obliku [35]

$$\varepsilon(t) = \omega\varepsilon_0 \cos(\omega t) = \omega\varepsilon_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right). \tag{10}$$

Iz navedenih jednadžbi vidljivo je da će kod elastičnog uzorka naprezanje biti u fazi s istezanjem, dok će kod viskoznog uzorka istezanje kasniti za naprezanjem za $\pi/2$. Karakteristike odziva elastičnog, viskoznog i viskoelastičnog materijala prikazane su na slici 28.



Slika 28. Odziv istezanja na elastičnom, viskoznom i viskoelastičnom uzorku [35]; a) idealno elastično tijelo podvrgnuto je naprezanju i reakcija istezanja je u fazi s naprezanjem; b) kod viskoznog uzorka istezanje kasni za fazni kut $\delta = \pi/2$; c) odziv kod viskoelastičnih uzoraka je negdje između istezanja elastičnog i viskoznog tijela i zaostaje za naprezanjem za kut δ; d) grafički prikaz odnosa između faznih kutova kompleksnog modula elastičnosti E^*, realne komponente modula elastičnosti E' i imaginarne komponente modula elastičnosti E''.

Odziv u obliku istezanja viskoelastičnog materijala, kao reakcija na naprezanje, očekivano se nalazi između elastičnog i viskoznog odziva, odnosno istezanje zaostaje za na naprezanjem za kut δ ($0< \delta< \pi/2$). Jednadžba istezanja viskoelastičnog materijala može se zapisati u obliku [35]

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta), \qquad (11)$$

odnosno [35]

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \left[\sin(\omega t)\cos(\delta) + \cos(\omega t)\sin(\delta)\right]. \quad (12)$$

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 (slika 28a), a druga viskoznom odzivu istezanja (slika 28b) čiji je vektorski zbroj (slika 28d) odziv istezanja za viskoelastični materijal (slika 28c), odnosno gore navedena jednadžba. Elastična komponenta vektora može se zapisati kao [35]

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 \sin(\delta). \quad (13)$$

Viskozna komponenta vektora može se zapisati kao [35]

$$\varepsilon'' = \varepsilon_0 \cos(\delta). \quad (14)$$

Zbroj dviju jednadžbi može se zapisati kao [35]

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''. \quad (15)$$

Isto vrijedi i za kompleksni modul elastičnosti [35]

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

Realna komponenta vektora koja se naziva modul elastičnosti ili pravi modul elastičnosti ili modul pohrane vezana je za onaj povratni dio energije i može se zapisati kao [35]

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\cos(\delta). \quad (17)$$

Imaginarna komponenta vektora ili imaginarni modul elastičnosti, odnosno modul gubitka, vezan je uz onaj nepovratno izgubljeni dio energije zbog gibanja molekula i unutarnjeg trenja, može se zapisati kao [35]

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\sin(\delta). \quad (18)$$

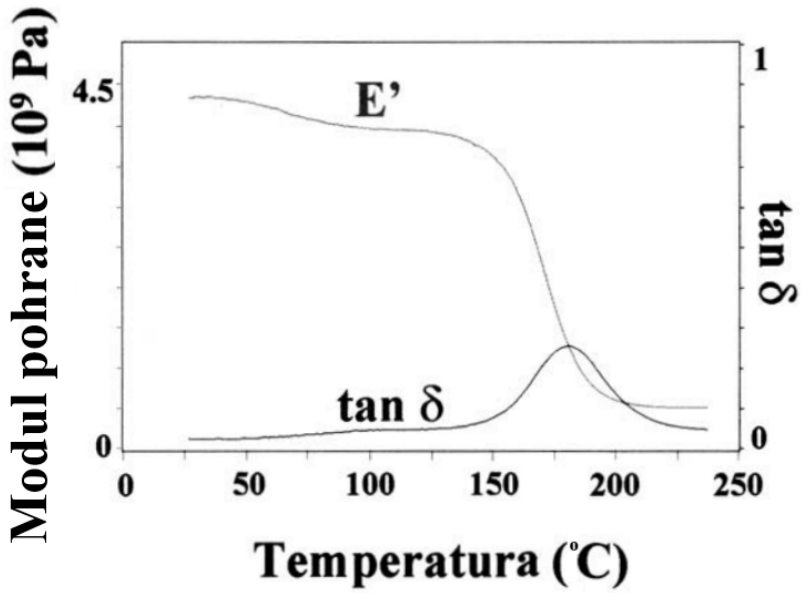
Omjer realnih i imaginarnih komponenti modula elastičnosti, viskoznosti ili istezanja daje veličinu tan δ [35]

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} = \frac{\eta''}{\eta'} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \quad (19)$$

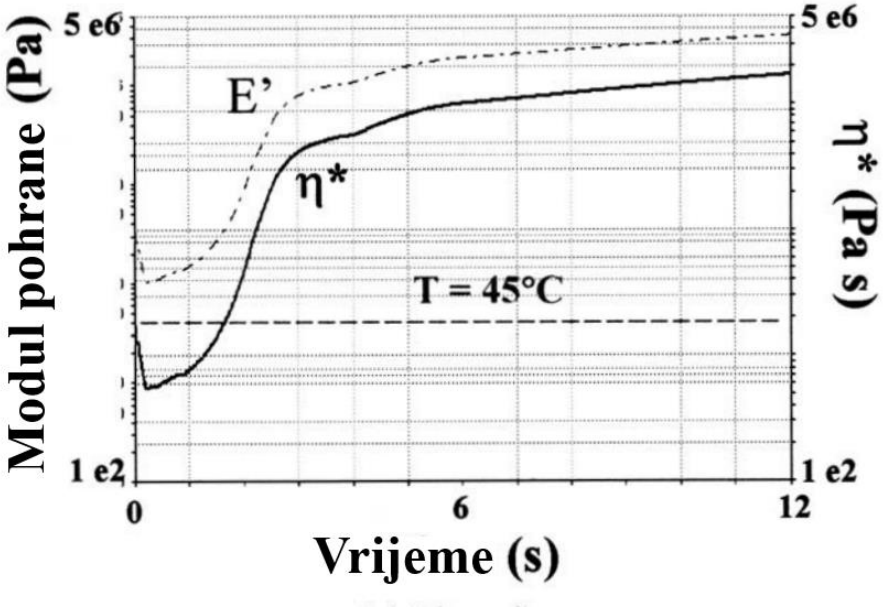
tan δ naziva se i tangens faznog kuta ili faktor prigušivanja. Predstavlja jednu od osnovnih veličina koja se mjeri DMA metodom i govori nam o tome koliko efektivno materijal gubi energiju zbog promjene konformacije njegovih molekula i njegovog unutarnjeg trenja [35].

4. DMA METODA

Dinamičko-mehanička analiza, skraćeno DMA (eng. dynamic mechanical analysis) je metoda za proučavanje i karakterizaciju materijala. Metoda je prvo korištena za proučavanje metala, a kasnije se počela koristiti za proučavanje viskoelastičnosti i to posebno kod polimera. Danas se pretežno koristi kao alat za toplinsku karakterizaciju polimera. Osim mehaničkih svojstava, i to kompleksnog modula E^* i faktora prigušivanja tan δ, daje informacije i o temperaturi staklastog prijelaza i drugim primarnim i sekundarnim relaksacijama. Metodom je moguće ispitivati različite promjene u pojedinim fazama kod polimernih mješavina, te njihove relaksacije. Moguće je ispitivati utjecaj molekulne mase, utjecaj aditiva, utjecaj kristalnosti ili npr. utjecaj orijentacije i pokretljivosti molekula na svojstva. Metodom se najčešće ispituje modul elastičnosti u ovisnosti o temperaturi pri konstantnoj frekvenciji što omogućuje proučavanje veze između svojstava i strukture pri različitim temperaturama, ili se ispituje modul elastičnosti pri konstantnoj temperaturi uz promjenu frekvencije. Postoji više metoda dinamičko-mehaničke analize koje su slične, ali se razlikuju prema vrsti narinutog naprezanja (najčešće rastezno, torzijsko ili smično) i prema vrsti kontrolirane, odnosno mjerene varijable (naprezanje ili istezanje).



Slika 29. Primjer DMA analize u ovisnosti o temperaturi [35]



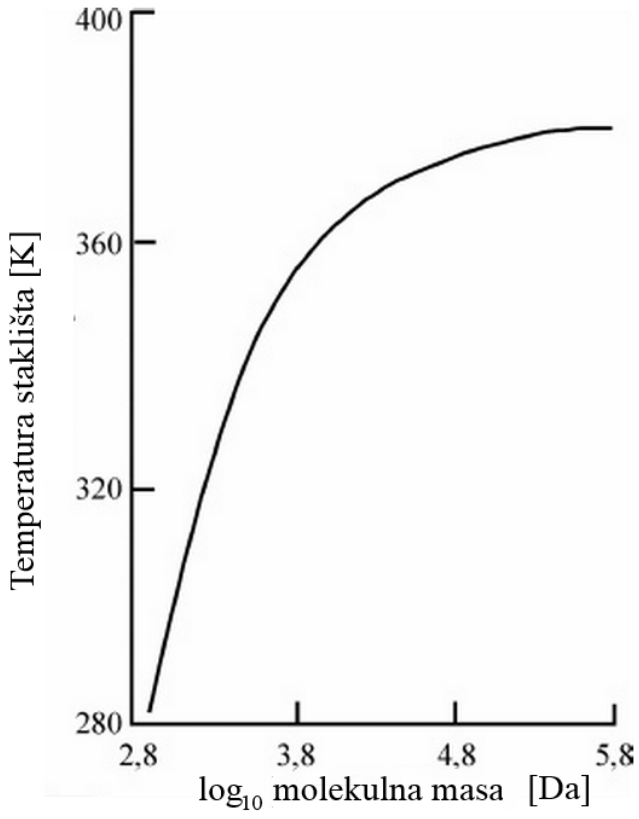
Slika 30. Primjer DMA analize u ovisnosti o vremenu [35]

Neovisno o kojoj se metodi radi rezultat ispitivanja su krivulje modula elastičnosti (modula pohrane), imaginarnog modula elastičnosti (modula gubitka) i njihov omjer (tan δ) u ovisnosti o temperaturi (slika 29) ili u ovisnosti o frekvenciji (slika 30).

Promjene modula elastičnosti kod polimera uslijed promjene temperature mogu se opisati ili promjenom slobodnog volumena [37] ili relaksacijskih vremena [38]. Radi se samo o dvije različite teorije koje objašnjavaju isti fenomen na dva različita načina. Promjene u slobodnom volumenu mogu se promatrati kao promjene volumena polimera uzrokovane dovođenjem i odvođenjem topline, što uzrokuje gubitak krutosti i povećano tečenje [34]. Radi se zapravo o praznom prostoru oko molekule koji joj omogućuje njeno slobodno gibanje. Molekulu polimera lako je zamisliti kao veći broj međusobno vezanih jednakih segmenata od kojih je svaki zglobom vezan za onaj susjedni (npr. lanac). U tom slučaju jasno je da molekula posjeduje određenu pokretljivost. Ta pokretljivost naravno ovisi o strukturi same molekule, ali i o drugim molekulama u njezinom susjedstvu, odnosno ovisi i o praznom prostoru koji joj je na raspolaganju. Taj prostor naziva se slobodni volumen. Porastom slobodnog volumena porasti će i pokretljivost molekula, a smanjiti će se modul elastičnosti. Relaksacija je pojam koji kod polimera opisuje smanjenje naprezanja pri istoj vrijednosti dinamičkog istezanja u ovisnosti o temperaturi ili vremenu.

4.1. Primarne relaksacije

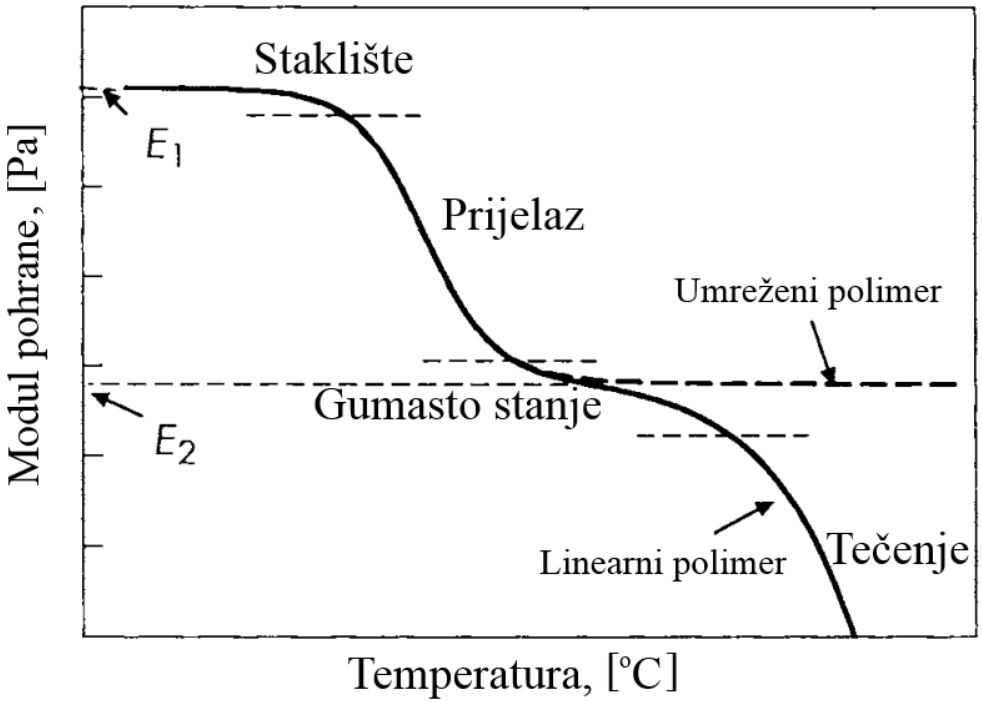
Najintenzivnija takva promjena u ovisnosti o temperaturi kod amorfnih polimera je staklasti prijelaz ili staklište i označava se sa simbolom α ili T_g. Taj prijelaz je vrlo oštar i modul elastičnosti se smanjuje za nekoliko redova veličine. Najčešće se događa u temperaturnom intervalu od nekoliko °C i predstavlja najvažniji parametar kod karakterizacije amorfnih polimera. Na razini molekula količina topline (energije) proporcionalna je zapravo amplitudi vibracija molekula, a pri staklastom prijelazu dijelovi polimernih molekula posjeduju dovoljnu toplinsku energiju za savladavanje energetske barijere potrebne za njihovo gibanje. Važno je napomenuti da temperatura staklišta T_g ovisi o strukturi polimera pa i molekulnoj masi M_w do molekulne mase od približno 10^5 (slika 31), stoga će dva polimera, iako su istog kemijskog sastava, imati identičnu temperaturu staklišta samo ako su imali potpuno identične uvjete u postupku polimerizacije (zbog molekulne mase) i pri ispitivanju. U suprotnom, temperatura staklišta može varirati. Točna temperatura staklišta mogla bi se odrediti kada bi provodili ispitivanja na način da zagrijavanje polimera traje beskonačno dugo, što je nemoguće izvesti u praksi. Kod EVOH-a se temperatura staklišta povećava s udjelom vinil-alkohola [39].



Slika 31. Ovisnost temperature staklišta o molekulnoj masi monodisperznog polistirena [40]

Molekulna masa, osim na T_g utječe i na cjeloviti izgled deformacijske krivulje u ovisnosti o temperaturi [40]. Povećanjem temperature polimer dolazi u viskoelastično ili gumasto stanje (slika 32). Kod umreženih polimera u tom temperaturnom području kemijske veze su te koje još uvijek djeluju između molekula i drže ih zajedno [34]. Kod umreženih polimera nemoguće je postići potpunu umreženost pa će i kod duromera približno tek svaki dvadeseti atom u lancu biti umrežen [41]. Fizikalne veze utjecat će na blago mekšanje pri zagrijavanju, ali za umrežene materijale u tom temperaturnom području generalno nema velikih promjena jer umrežavanje sprečava mimoilaženje lanaca sve do temperature razgradnje. Rahlo umreženi polimeri kod kojih je svaki tisućiti atom u lancu umrežen (npr. gume) jasno pokazuju značajniji utjecaj i jasno vidljivu relaksaciju [41].

Daljnjim povećanjem temperature dolazi do termodinamičkog faznog prijelaza – tališta odnosno taljenja kristalne faze (slika 32). Talište T_m kod polimera, kao što je to slučaj i kod staklastog prijelaza, nije oštra temperatura prijelaza nego postoji prijelazno područje. Kod linearnih polimera povećanje temperature preko temperature tališta T_m uzrokovat će sve veća gibanja makromolekula sve do njihove potpune translacije, odnosno viskoznog tečenja i naglog pada modula elastičnosti. Temperaturno područje iznad temperature tališta (slika 32) naziva se viskofluidno ili kapljevito stanje. [40]

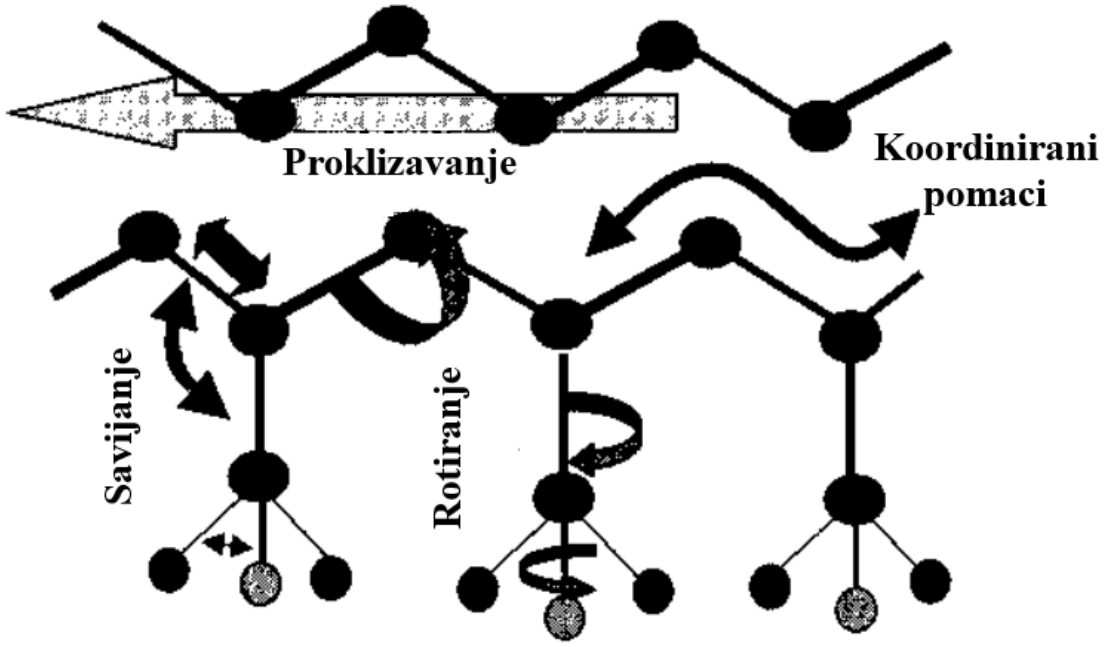


Slika 32. Shematski dijagram modula elastičnosti u ovisnosti o temperaturi koji pokazuje različita područja viskoelastičnog ponašanja [34]

4.2. Sekundarne relaksacije

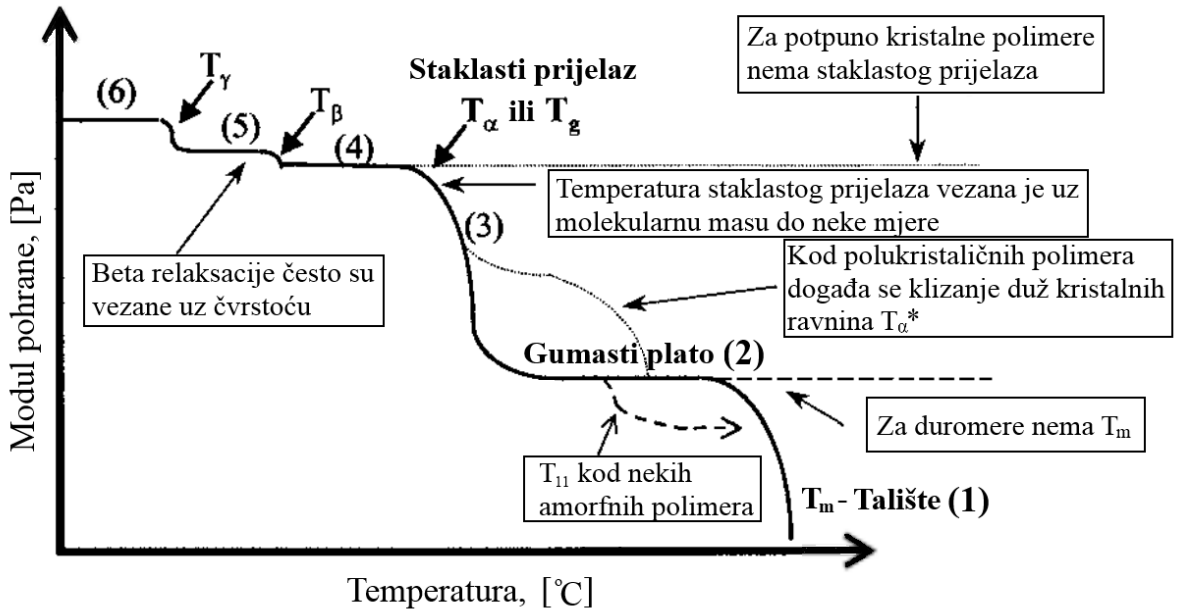
Osim staklastog prijelaza kod amorfnih polimera postoje i druge relaksacije, tzv. sekundarne relaksacije. Stakasti prijelaz svojstven je svim polimerima koji sadrže barem dio amorfne faze i objašnjen je velikim međusobnim pomacima primarnih lanaca makromolekula. Sekundarne relaksacije stoga ne mogu biti rezultat velikih pomaka osnovnih makromolekula već se njihov uzrok mora tražiti u manjim pomacima osnovnih lanaca ili gibanjima bočnih lanaca makromolekula. Jedan od poznatijih radova koji je pokušao objasniti prirodu sekundarnih relaksacija napisao je Heijboer [42] koji je mijenjao koncentraciju cikloheksilne skupine u kopolimeru cikloheksil-metakrilatu. Promjena koncentracije cikloheksilne skupine nije utjecala na promjenu temperature sekundarne relaksacije već na amplitudu odnosno količinu relaksacije. Hejiboer je opisao i načine gibanja molekula kod β i γ relaksacija.

Pri najnižim temperaturama polimer pokazuje veliku krhkost. Makromolekule su tada međusobno vrlo zbijene, specifični volumen polimera je najmanji, pa isto vrijedi i za slobodni volumen, stoga nema previše mjesta za promjenu konformacije ili relativna gibanja makromolekula ili njezinih dijelova. Porastom temperature specifični volumen polimera raste. Rast slobodnog volumena omogućuje savijanje i rastezanje makromolekula, odnosno neke lokalizirane pomake makromolekula i pomake bočnih lanaca (slika 33) [35]. To je poznato kao γ relaksacija i na slici 34 označeno je kako T_γ. Postoje naznake da je kod nekih hidrofilnih polimera ta relaksacija povezana uz vodu u polimeru [43]. Daljnjim porastom temperature dolazi do β relaksacije označene temperaturom T_β (slika 34). Često je teško definirati uzroke β relaksacije [44]. Ona u nekim slučajevima predstavlja T_g sekundarne komponente kopolimera u polimernoj mješavini ili T_g specifičnog bloka u blok kopolimeru [35]. Daljnjim zagrijavanjem polimer prolazi kroz staklasti prijelaz u temperaturnom intervalu oko T_g. Kao što je već spomenuto, T_g je obično vidljiv samo kod amorfnih ili kristalastih, odnosno amorfnih ili djelomično amorfnih polimera. Potpuno kristalni polimeri bez amorfne faze nemaju izražen staklasti prijelaz [35].



Slika 33. Model koljenastog vratila opisuje moguća gibanja lanca makromolekule ili njezinih dijelova. Ukoliko ne postoji dovoljno slobodnog volumena, ne može doći do gibanja. [35]

Daljnjim zagrijavanjem kod nekih polimera doći će do α´ relaksacija pri temperaturama T_α* i T_{11}. T_α* (slika 34) koje se pojavljuju kod kristalastih ili kristalnih polimera i predstavljaju klizanje kristala, jednih o druge. T_{11} je posljedica gibanja segmenata u amorfnoj fazi što dovodi do pada viskoznosti. Ove dvije relaksacije još uvijek nisu prihvaćene od cijele znanstvene zajednice i za sada su još uvijek predmet rasprave. [44] Nastavi li se sa zagrijavanjem dolazi do taljenja pri temperaturi tališta.

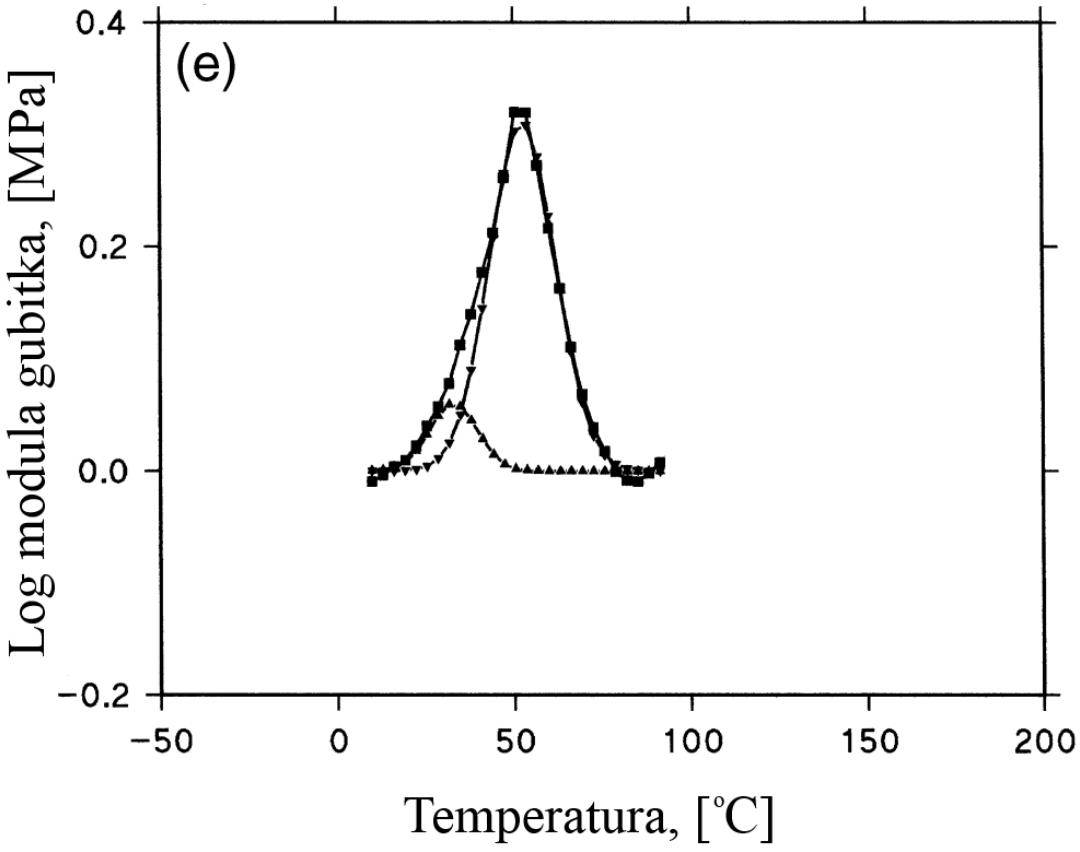


Slika 34. Idealizirana krivulja ovisnosti modula elastičnosti o temperaturi s primarnim i sekundarnim relaksacijama [35]. Počevši od najniže temperature modul elastičnosti pada, dok slobodni volumen raste i povećava se pokretljivost molekula. Vidljivo je da je krivulja podijeljena u 6 područja koje odgovaraju različitoj pokretljivosti makromolekula u svakom pojedinom području: 6) lokalni pomaci; 5) savijanje i istezanje; 4) bočni lanci; 3) postupno gibanje glavnih lanaca; 2) značajna relativna gibanja glavnih lanaca; 1) taljenje

4.3. Relaksacije EVOH kopolimera

Kod većine poznatih polimera sekundarne relaksacije i njihovi uzroci su vrlo dobro istraženi. EVOH je relativno novi polimer kod kojeg to nije slučaj. Poznate su temperature sekundarnih relaksacija, ali ne i njihova priroda o kojoj se nagađa i zapravo još uvijek nije dokazana. Upravo to je i bio jedan od glavnih motiva za pisanje rada na ovu temu. U nastavku su citirani neki aktualni radovi koji su se dotakli primarnih i sekundarnih relaksacija EVOH kopolimera.

Relaksacije EVOH kopolimera još uvijek nisu jasno interpretirane u literaturi, ali postavljene su hipoteze da je temperatura relaksacije amorfne faze na približno istoj temperaturi oko 53 °C kao i jedna druga relaksacija tj. α' relaksacija (slika 35) [43].



Slika 35. Modul gubitka *E''* folije od EVOH kopolimera koji sadrži oko 29 mol% etilena pri rasteznom naprezanju frekvencije 1 Hz, bez prednaprezanja. Zadana amplituda istezanja je 16 µm. [43]

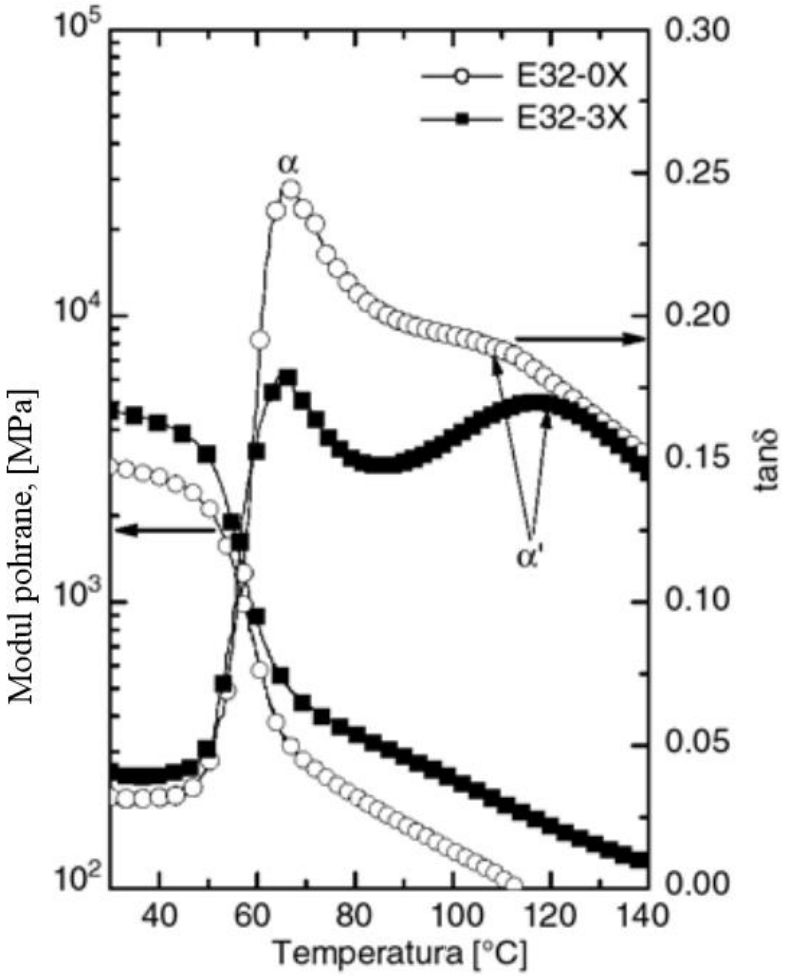
Glavna relaksacija (*E''max*) EVOH kopolimera je na 54 °C. EVOH također pokazuje sekundarnu relaksaciju na -22 °C koja se pripisuje kratkim bočnim skupinama odnosno kratkim granama [45].

Pri temperaturi od -20°C EVOH i PE-LD prolaze kroz područje relaksacije. EVOH ima svoju β relaksaciju pri istoj temperaturi. [46]

EVOH koji sadrži mali udio vlage (u laboratorijskim uvjetima) ima staklasti prijelaz pri temperaturi od oko 67 °C. Ima još jednu relaksaciju pri temperaturi od oko 100 °C što je α' relaksacija koja se pripisuje gibanjima molekula u kristalnoj fazi. [46,47]

Sekundarna relaksacija α' pri temperaturi od oko 110-120 °C čvrsto je vezana uz orijentaciju molekula, što odgovara gibanjima unutar kristalne faze, i posljedica je ili relaksacije vodikovih veza, ili gibanjima blizu površine granica kristala [39].

Tan δ pokazuje dva maksimuma što predstavlja strukturalne relaksacije. Glavna relaksacija označena s α (slika 36) odgovara temperaturi staklastog prijelaza i ostaje nepromijenjena pri temperaturi od oko 63 °C. Druga relaksacija α' (slika 36) vidljiva je pri temperaturi od oko 110-120 °C [2].



Slika 36. Modul pohrane *E'* i tan δ u ovisnosti o temperaturi za dva EVOH kopolimera označena s E32-0X i E32-3X koji se međusobno razlikuju po načinu proizvodnje [2]

5. ISPITIVANJE DINAMIČKO-MEHANIČKIH SVOJSTAVA EVOH FOLIJA IZLOŽENIH UV ZRAČENJU

5.1. Priprema folija

Folije EVOH kopolimera za ova istraživanja donirane su od tvrtke Kuraray iz Belgije. Tvrtka Kuraray je jedan od najvećih proizvođača EVOH kopolimera na svijetu. Ispitivane su dvije vrste folija neorijentiranog etilen/vinil-alkoholnog (EVOH) kopolimera. Folija komercijalnog naziva EVAL EF-F s 32 mol% etilena i EVAL EF-E s 44 mol% etilena, obje debljine 15 μm. Folije su žiletom izrezane na širinu između 2,8 i 3,2 mm i na duljinu od oko 25 mm (dovoljnu duljinu za prihvat na čeljusti uređaja za DMA analizu) (slika 37).

Slika 37. Fotografija izrezane epruvete EVOH kopolimera na salveti

5.2. Izlaganje folija UV zračenju

Folije su izložene UV zračenju u intervalima od 10 min s pauzama za hlađenje od 5 minuta kako bi se spriječio preveliki utjecaj topline na folije. Hlađenje se odvijalo unutar posude uređaja sa zatvorenim vratašcima. Tijekom zračenja osjetio se miris koji se najbolje može opisati kombinacijom mirisa zagrijanog poliolefina i octa, što ukazuje na stvaranje octene kiseline. Temperatura unutar posude za UV zračenje nije mjerena. Udaljenost folija od

izvora zračenja u svim slučajevima iznosila je 7 cm. Ukupno trajanje zračenja za svaki pojedini uzorak vidljivo je u tablicama 3 i 4.

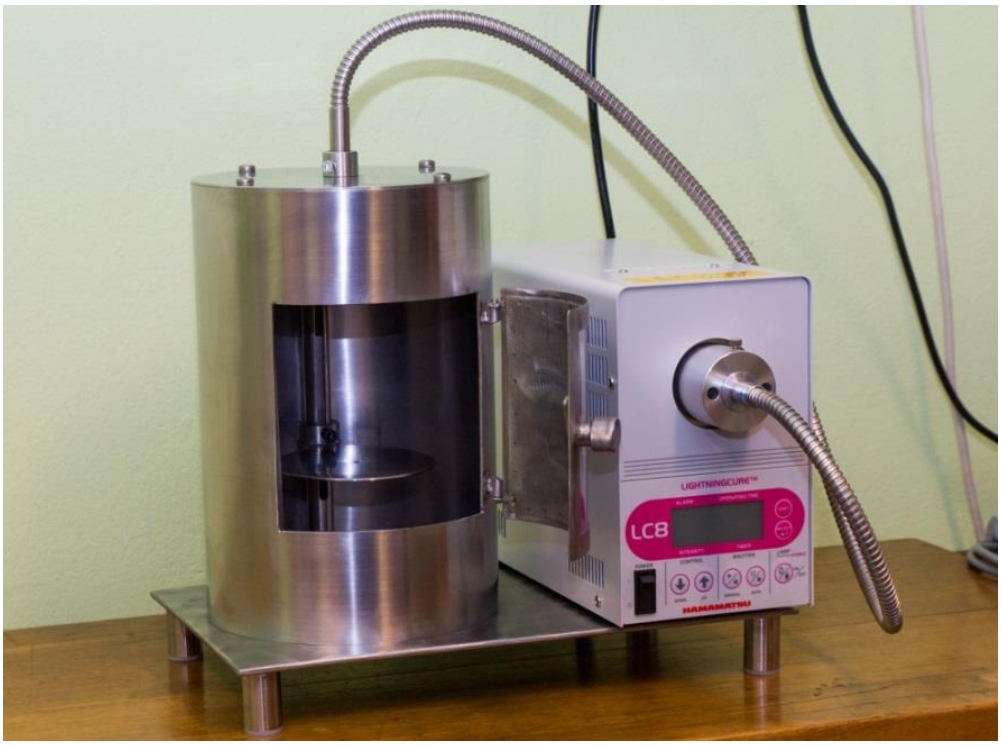
Tablica 3. Ukupno vrijeme izlaganja EF-F folija UV zračenju

Oznaka folije	F-UV-0-min	F-UV-20-min	F-UV-30-min	F-UV-45-min	F-UV-60-min	F-UV-70-min
Ukupno vrijeme UV zračenja	0 min	20 min	30 min	45 min	60 min	70 min

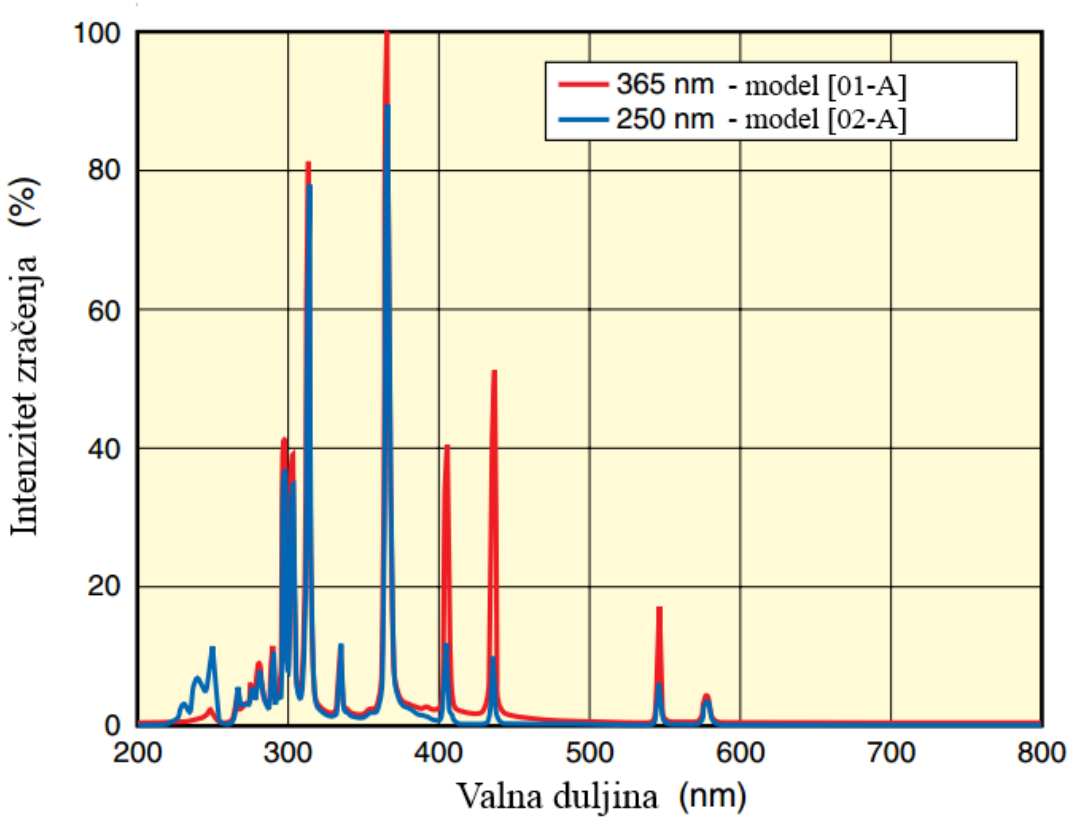
Tablica 4. Ukupno vrijeme izlaganja EF-E folija UV zračenju

Oznaka folije	E-UV-0-min	E-UV-30-min	E-UV-45-min	E-UV-60-min	E-UV-70-min
Ukupno vrijeme UV zračenja	0 min	30 min	45 min	60 min	70 min

Ozračivanje uzoraka izvršeno je u uređaju Hamamatsu UV Spot Light LC8 (slika 38) s točkastim izvorom ultraljubičastog spektra (slika 39), model 02-A. Svako dulje zračenje E folije (dulje od 70 min ukupno) pri navedenim parametrima rezultiralo je time da je folija postala toliko krhka da više nije bilo moguće izvršiti mjerenja.



Slika 38. Uređaj za UV zračenje uzoraka Hamamatsu UV Spot Light LC8

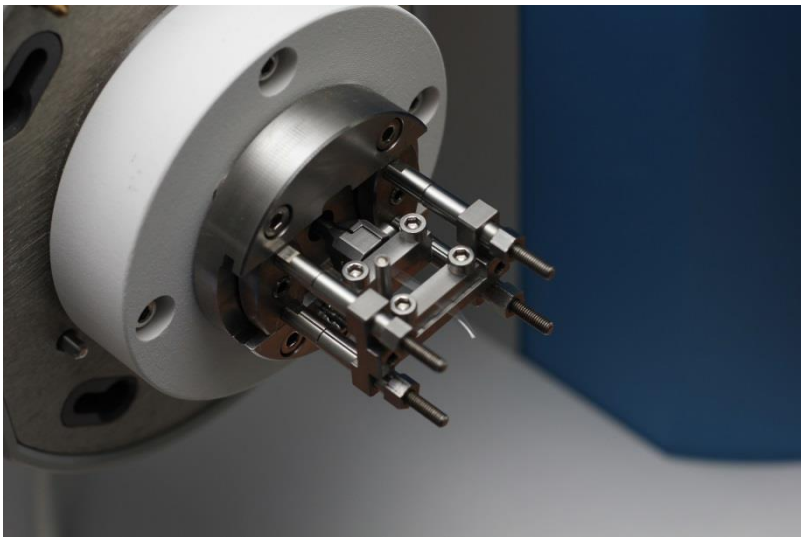


Slika 39. Distribucija spektra zračenja uređaja Hamamatsu UV Spot Light LC8

5.3. Ispitivanja u uređaju za DMA

Epruvete su nakon pripreme i ozračivanja ispitane u uređaju za dinamičko-mehaničku analizu (DMA) proizvođača Triton Technology (slika 40). Uređaj omogućuje hlađenje ukapljenim dušikom i grijanje električnim grijačem u komori za ispitivanje epruveta uz PID regulaciju temperature. To omogućuje ispitivanja u temperaturnom rasponu od -190 °C do 600 °C. Frekvencije cikličkog rasteznog opterećenja ispitivane epruvete moguće je podesiti u rasponu od 10^{-3} do 10^{3} Hz. Uređaj je spojen na računalo s programskim paketom koji prati ispitivanje i bilježi rezultate u realnom vremenu tijekom cijelog ispitivanja. Dinamička ispitivanja rasteznom silom su izvršena pri konstantnoj frekvenciji od 1 Hz, u temperaturnom rasponu od -150 °C do 130 °C, počevši od stabiliziranja pri najnižoj temperaturi i grijanja brzinom od 2 °C/min prema najvišoj temperaturi. Parametri dimenzija folije uneseni su u uređaj prije početka ispitivanja, a parametri vezani uz opterećenje epruvete namješteni su tako da je cikličko opterećenje epruvete sinusoidnog karaktera, uz odgovarajuće rastezno prednaprezanje.

Slika 40. Uređaj za DMA u radu pri niskim temperaturama [48]

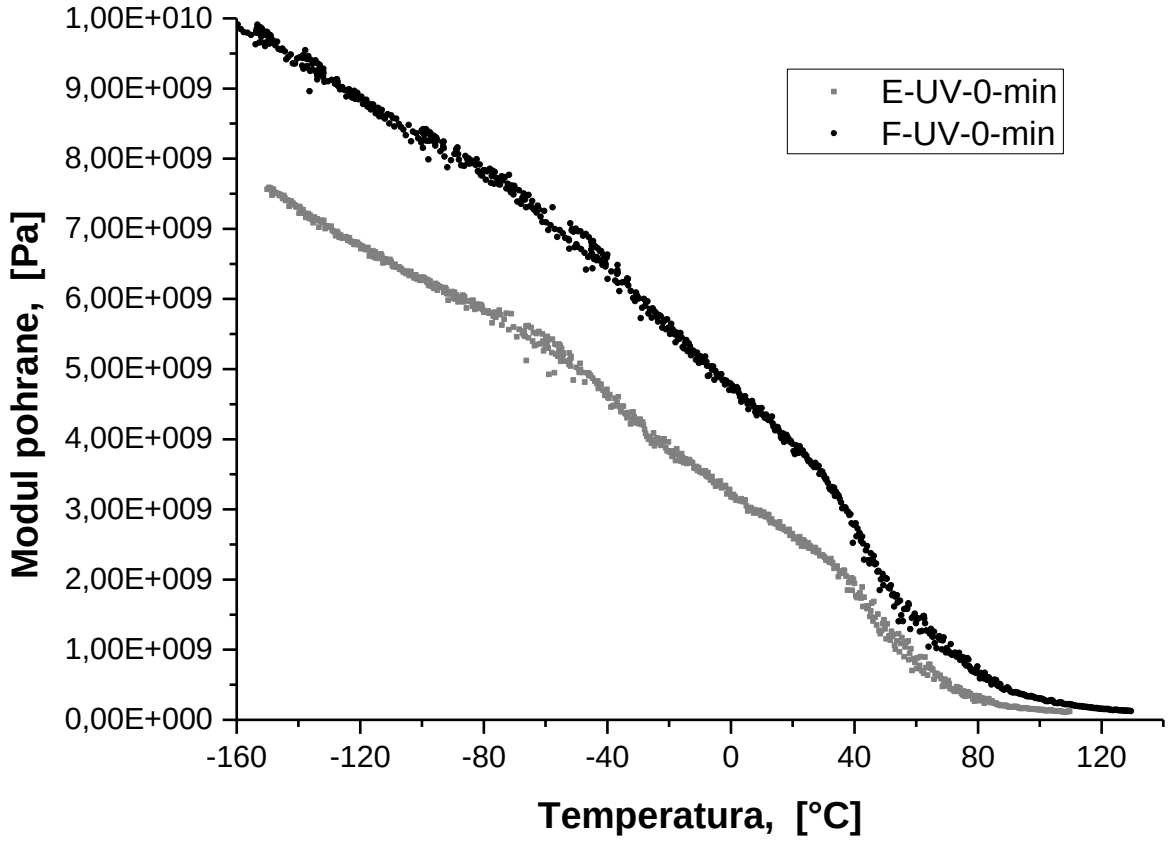


Slika 41. Epruveta učvršćena u čeljustima DMA uređaja [48]

Amplituda istezanja za ova ispitivanja iznosila je 0,014 mm. Dinamička sila se automatski mijenja tijekom ispitivanja kako bi se održala konstantna amplituda istezanja s obzirom na promjene temperature i mehaničkih svojstava ispitivanog uzorka. Dinamička sila namještena je preko omjera dinamičke i statičke sile i to tako da njihov omjer iznosi 1,5. Razmak između čeljusti (slika 41) je 7,5 mm. Udio vlage u komori tijekom ispitivanja nije mjeren.

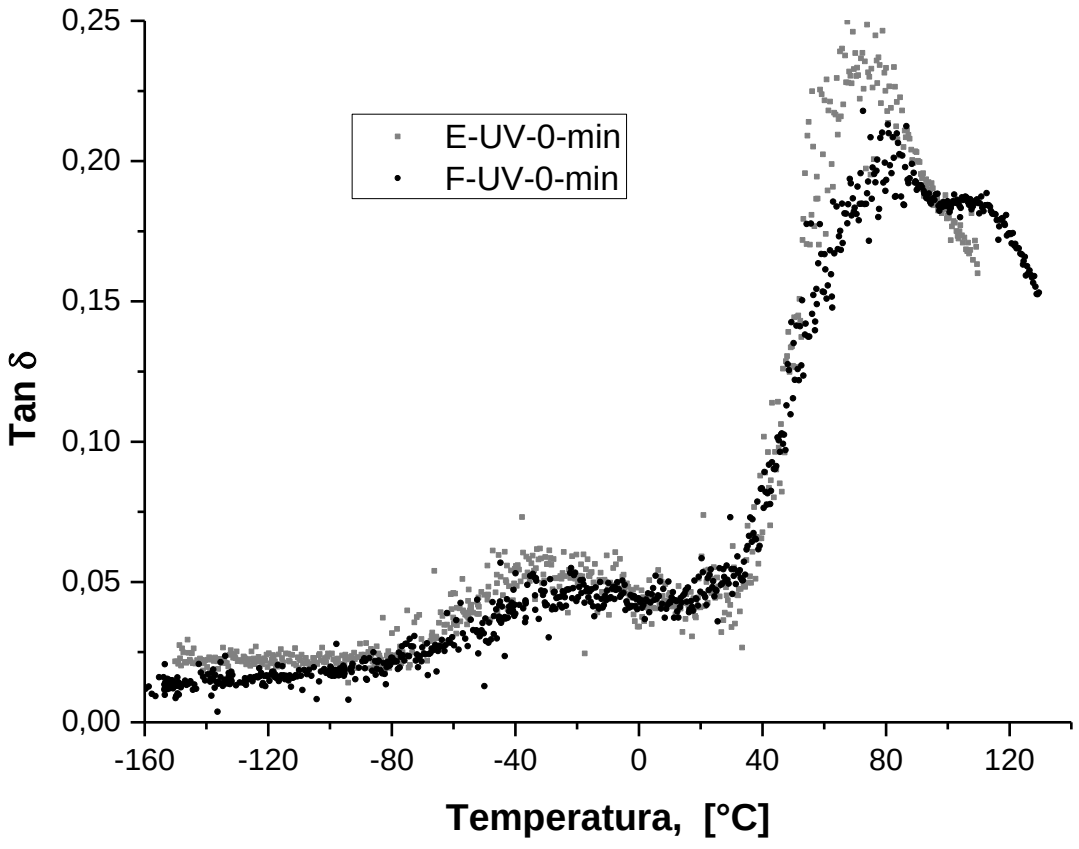
6. REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 42 prikazana je ovisnost modula pohrane o temperaturi za neozračenu E i F foliju EVOH kopolimera. Razlike u spektrima modula pohrane proizlaze iz različitih udjela etilena i vinil-alkohola u E i F foliji. E folija je ona koja ima veći molni udio (44 mol%) etilena od F folije (32 mol%). Vidljivo je da neozračena F folija ima veći modul pohrane od neozračene E folije duž cijelog temperaturnog spektra, što ukazuje na njezinu veću krutost. Obje krivulje modula pohrane pokazuju iste karakteristične promjene u nagibu na približno istim temperaturama. Čisti poli(vinil-alkohol) (PVAL) ima relaksacije pri temperaturama od -53 °C, 82 °C i 113 °C koje se označavaju simbolima β, α i α' počevši od najniže temperature prema najvišoj [39].



Slika 42. Mehanički spektri neozračenih folija EVOH kopolimera, s različitim mol% udjelom etilena. E s 44 mol% i F s 32 mol% etilena

Kod čistog PE-LD relaksacijski procesi javljaju se pri temperaturama oko -120 °C, -10 °C i 37 °C i označavaju se s γ, β i α [49]. γ relaksacija koja je vidljiva kod čistog PE-LD-a ponekad je vidljiva i kod EVOH kopolimera pri istim temperaturama, no ovdje to nije slučaj. Na slici 43 prikazan je tan δ u ovisnosti o temperaturi za neozračene E i F folije. Počevši od najniže temperature pa prema višim, prvi relaksacijski vrh velike je širine na poluvisini, a vidljiv je pri temperaturi od oko -25 °C i to za obje (E i F) neozračene folije. Prema literaturi [45,46] to je β relaksacija kod EVOH kopolimera. Pri približno istoj temperaturi ovaj relaksacijski proces javlja se kod čistog razgranatog, a nekad i kod linearnog polietilena [39]. Temperatura relaksacije, kao i izraženiji vrh relaksacije kod E folije s više etilena u odnosu na F foliju, daju naslutiti da se radi o istom mehanizmu relaksacije kao i kod β relaksacije PE-LD.



Slika 43. Mehanički spektri neozračenih folija EVOH kopolimera, s različitim mol% udjelom etilena. E s 44 mol % i F s 32 mol% etilena

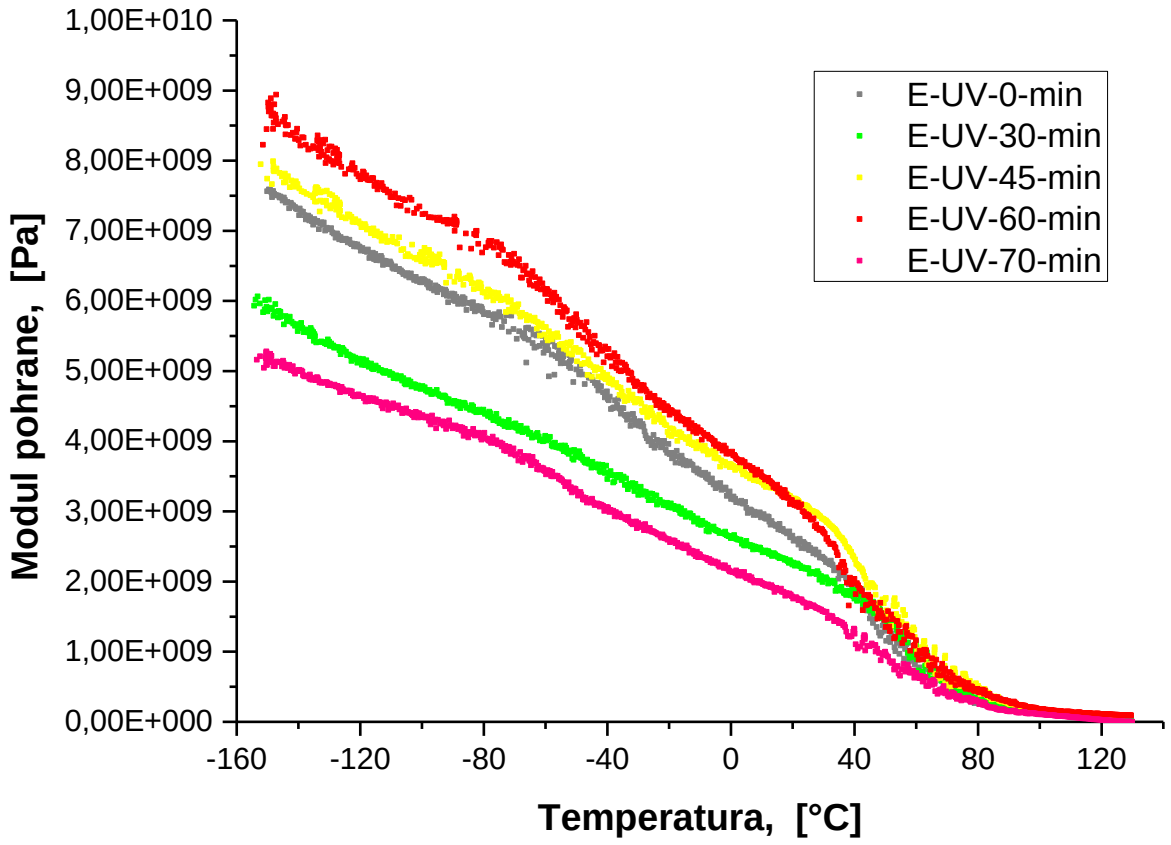
U istraživanjima raznih polietilena i njihovih kopolimera ta je relaksacija pripisana gibanjima lanaca blizu površine kristala (eng. interfacial region) [39]. Kod EVOH kopolimera

ta se relaksacija također pripisuje kratkim bočnim skupinama koje potječu od alkenskog dijela etilena u kopolimeru [45]. Isto tako, osim o udjelu komponenata, poznato je da amplituda ove relaksacije kod EVOH kopolimera značajno ovisi i o smjeru opterećenja ako postoji anizotropnost svojstava (npr. smjer ekstrudiranja).

Povećanjem temperature dolazi do staklastog prijelaza T_g, odnosno α relaksacije EVOH kopolimera pri temperaturi oko 70 °C (slika 43). Vidljivo je da je temperatura α relaksacije nešto viša za foliju s većim udjelom vinil-alkohola, ali je njezina amplituda očekivano manja nego kod E folije s većim udjelom etilena. Prema literaturi, mehanizmi ove relaksacije vezani su uz amorfnu fazu, odnosno uz reorijentiranje i zatezanje lanaca (u smjeru opterećenja) u amorfnoj fazi kopolimera, te uz fazne modifikacije kao posljedice narinutog naprezanja u toj fazi [39]. Iz tog razloga će ova relaksacija biti izraženija kod kopolimera s većim udjelom amorfne faze [39]. Povećanjem udjela vinil-alkohola u EVOH kopolimeru povećati će se stupanj kristalnosti pa će kopolimer F sa 68 mol% vinil-alkohola i 32 mol % etilena imati veći stupanj kristalnosti od kopolimera E s 56 mol% vinil-alkohola i 44 mol% etilena. Iz tog razloga amplituda α relaksacije kod E folije manje uređene strukture, veća je od folije F s uređenijom strukturom. Budući da je ova relaksacija vezana uz amorfnu fazu, može je se tumačiti i kao smicanje kristala po granicama kristalnih zrna [39]. Povećanjem stupnja kristalnosti raste i količina vodikovih veza među makromolekulama, te temperatura α relaksacije [39] ali se isto tako smanjuje njezina amplituda.

Kao što je vidljivo na slici 34, kristalasti polimeri mogu pokazivati još jednu relaksaciju nakon staklastog prijelaza. Kod EVOH kopolimera to je relaksacija α' i vrh joj je pri temperaturi od oko 110 °C. Vidljiva je kod obje folije i djelomično se poklapa s α relaksacijom, a kod F folije s višim stupnjem kristalnosti je pomaknuta prema višim temperaturama u odnosu na E foliju. Prema literaturi ova relaksacija je vezana uz velika gibanja u kristalnoj fazi [46,47]. Viša temperatura α' relaksacije vjerojatno je posljedica stvaranja većih kristala kod kopolimera s većim stupnjem kristalnosti, gdje će za gibanja biti potrebna i veća kinetička energija, što odgovara višoj temperaturi.

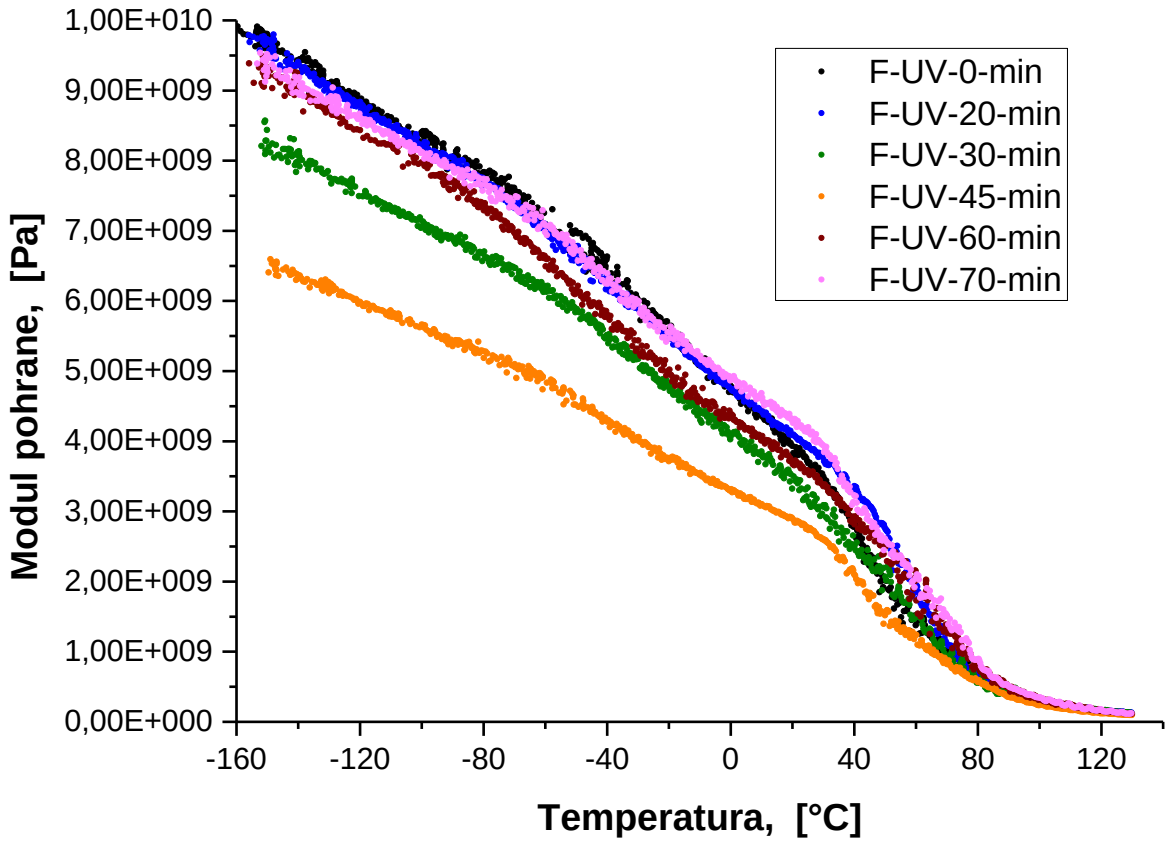
Mehanizmi α' relaksacije mogu biti popuštanje vodikovih veza među makromolekulama i smicanje glavnih lanaca, ili smicanje cijelih kristalnih ravnina i gibanja blizu površine kristala. Isto tako, poznata je značajna veza između intenziteta ove relaksacije i orijentacije molekula što ukazuje na gibanja u kristalnoj fazi. Najveći intenzitet relaksacije je pod kutom od 45° u odnosu na smjer ekstrudiranja ukoliko postoji anizotropnost uzrokovana npr. procesom proizvodnje. [39]



Slika 44. Mehanički spektri E folija EVOH kopolimera s 44 mol % etilena, različitog ukupnog vremena zračenja

Na slici 44 prikazane su krivulje modula pohrane za sve E folije s različitim ukupnim vremenom zračenja. Zračenje od ukupno 30 minuta utjecalo je na pad modula duž cijelog temperaturnog spektra u odnosu na neozračenu E foliju. To je očekivano, i taj pad modula pohrane posljedica je djelovanja UV zračenja na polimer, odnosno cijepanja lanaca nekih makromolekula, čime se smanjuje njihova prosječna duljina, a nastaju i neki slobodni radikali. Dužim izlaganjem zračenju (45 min i 60 min ukupno) modul pohrane raste, čak i preko početnih vrijednosti (crvena i žuta krivulja). Takva pojava potvrđuje postojanje nekih drugih reakcija u polimeru osim degradacije i cijepanja lanaca. Folija E ozračena 60 min pokazuje veći modul pohrane od iste folije ozračene 45 min pri nižim temperaturama sve do temperature od približno oko 30 °C, gdje pokazuje nešto niže vrijednost. Uzme li se u obzir cijeli spektar svih krivulja za foliju E s 44 mol % etilena, folija E ozračena 60 min pokazuje najveće vrijednosti modula pohrane. Dodatnim zračenjem, i to za još samo 10 min (E-UV-70-min) modul pohrane naglo pada na najniže zabilježene vrijednosti od svih ispitanih folija.

Ako i postoje reakcije koje inicirane UV zračenjem utječu na porast modula pohrane, očekivano je da će one u jednom trenutku biti iscrpljene i da će mehanizam cijepanja osnovnih lanaca i oksidacije u strukturi općenito postati dominantan i u konačnici rezultirati padom mehaničkih svojstava. Još jedno zapažanje koje tome ide u prilog je da je razlika u tih dodatnih 10 minuta zračenja između folije E-UV-60-min i E-UV-70-min utjecala na najveću relativnu razliku, najveći pad, te najveću ukupnu promjenu vrijednosti modula pohrane od svih izmjerenih folija. Modul je kod folije E-UV-70 min pao za oko 40% apsolutne vrijednosti u odnosu na foliju E-UV-60-min, a zračenjem dodatnih 10 min (80 min ukupno) ta folija je postala toliko lomljiva da nije bilo moguće provesti mjerenje.

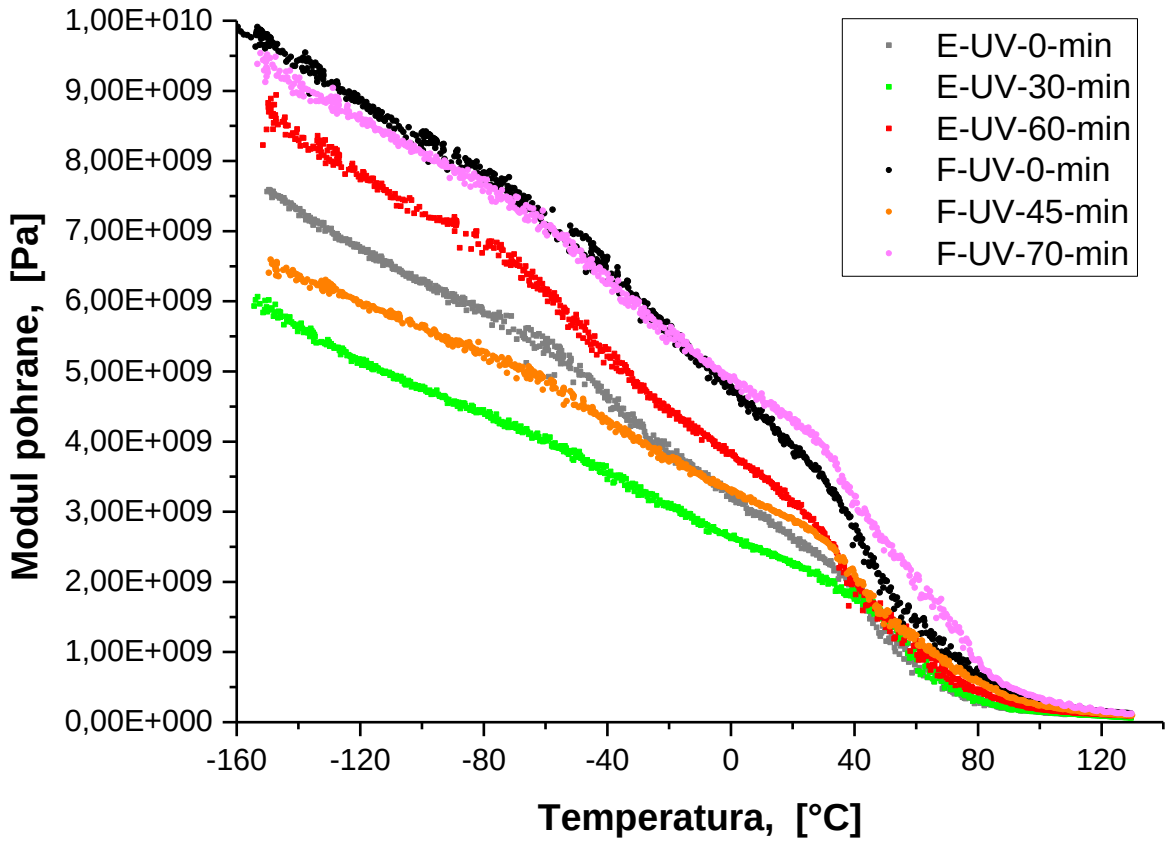


Slika 45. Mehanički spektri F folija EVOH kopolimera s 32 mol% etilena, različitog ukupnog vremena zračenja

F folije u odnosu na E folije generalno pokazuju slične karakteristične promjene u vrijednosti modula pohrane duž temperaturnog spektra (slika 45). Modul pohrane također prvo pada pa onda raste s količinom zračenja, no razlike u odnosu na E foliju postoje i one su

posljedica drugačijeg omjera komponenata etilena i vinil-alkohola, a time i drugačije strukture EVOH kopolimera.

Na slici 46 prikazane su najvažnije karakteristične krivulje modula pohrane za E i F folije, a to su referentne krivulje neozračenih materijala, krivulje najniže vrijednosti nakon početnog pada, te krivulje najveće vrijednosti nakon rasta modula pohrane koji je uslijedio daljnjim izlaganjem UV zračenju.



Slika 46. Mehanički spektri najvažnijih karakterističnih krivulja EVOH folija, s različitim mol% udjelima etilena. E s 44 mol% i F s 32 mol% etilena, različitog ukupnog vremena zračenja

Rast modula pohrane kod F folija samo u nekim dijelovima spektra (iznad sobne temperature) neznatno prelazi početne vrijednosti neozračene folije, dok su kod E folija te vrijednosti kod nekih ozračenih uzoraka značajno više od neozračenog uzorka. S druge strane, najveće apsolutne vrijednosti modula pohrane nakon rasta uzrokovanog UV zračenjem zabilježene su kod F folije. Uz ova zapažanja važno je uzeti u obzir i značajno veću početnu vrijednost modula pohrane neozračene F folije u odnosu na neozračenu E foliju.

Zanimljivo je da od ozračenih uzoraka, E folija pokazuje najveću vrijednost modula pohrane nakon 60 min zračenja (E-UV-60-min), dok je kod F folije njegova najveća vrijednost nakon 70 min zračenja (F-UV-70-min). Također, E folija pokazuje najmanju vrijednost modula pohrane pri inicijalnom padu modula pohrane već nakon 30 min zračenja (E-UV-30-min), a F folija tek nakon 45 min (F-UV-45-min) prije nego što modul počinje rasti s količinom zračenja. To implicira nešto veću otpornost EVOH kopolimera s većim udjelom vinil-alkohola odnosno s većim udjelom kristalne faze na UV zračenje, barem za ova dva omjera tih komponenata u tom kopolimeru, i to u pogledu mehaničkih svojstava.

Prema spektru apsorpcije UV zračenja EVOH kopolimera (slika 13), vidljivo je da je apsorpcija pri valnoj duljini od 230 nm, koja odgovara C=C vezi, puno veća nego apsorpcija na 280 nm, koja odgovara karbonilnim C=O skupinama. Izlaganjem folija UV zračenju apsorpcija će se mijenjati na način da će se njezina amplituda smanjivati i da će se pomicati prema manjim valnim duljinama [18].

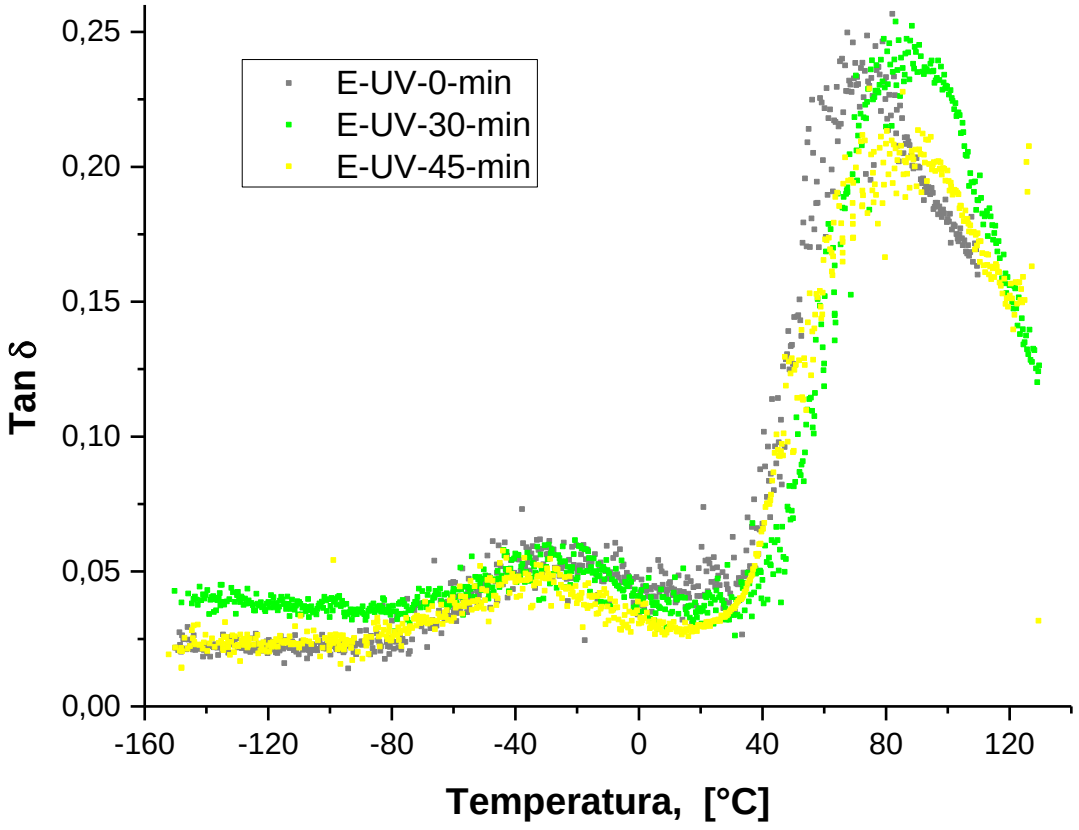
Usporede li se krivulje najvećeg početnog pada s krivuljama najvećeg konačnog rasta koji je nakon toga uslijedio, dakle krivulja E-UV-30-min i E-UV-60 min u odnosu na F-UV-45-min i F-UV-70-min, taj je rast modula gotovo jednak u relativnom iznosu kod obje folije, ali samo do temperature od oko -80 °C. Nakon toga modul pohrane folije E-UV-60-min počinje padati nešto brže i pri temperaturi od oko 45 °C spaja se s krivuljom folije E-UV-30-min. Daljnjim porastom temperature folija E-UV-60-min zadržava tek neznatno veću vrijednost modula pohrane od folije E-UV-30-min i neozračene E folije koje daljnjim porastom temperature imaju međusobno gotovo jednake vrijednosti. Analogno tome, pri tim temperaturama kod F folija vidljiva je možda i najvažnija razlika u krivuljama modula pohrane. U rasponu od 40 °C do 80 °C krivulja F-UV-70-min značajno odstupa od krivulje F-UV-45-min, ali i od neozračene F krivulje, te u tom temperaturnom rasponu zadržava najveće vrijednosti modula pohrane u odnosu na sve druge folije. To znači da fotokemijski procesi u foliji F-UV-70-min pri tim temperaturama sprečavaju gibanja na većoj duljinskoj skali. Kao što je navedeno u poglavlju 2.3., te reakcije mogu biti reakcije anhidrida s hidroksilnim skupinama vinil-alkohola ili s etilenom, fotokemijska oksidacija ili njihove kombinacije kao i reakcije s molekulama vode, te moguće reakcije s eventualnim nečistoćama i aditivima. Relativno međusobno paralelne krivulje modula pohrane kod svih uzoraka upućuju na to da se radi o cijepljenju osnovnih lanaca produktima fotokemijskih reakcija i produljivanju bočnih skupina nego da se radi o procesu umrežavanja, tj. barem ne u značajnom smislu. Iznimka bi bila F folija koja je ozračena 70 min koja pri temperaturama od 40 °C do 80 °C pokazuje

značajnije odstupanje i nešto veće vrijednosti modula od svih ostalih folija, a time i nešto temperaturno stabilniju strukturu.

Uz pretpostavku da je reakcija anhidrida s osnovnim lancima odgovorna za porast modula pohrane, nakon njegovog primarnog pada pod utjecajem UV zračenja, slijedi da je prisutnost kisika nužna u strukturi kako bi anhidrid nastao jer on nastaje od acetaldehida i kisika (poglavlje 2.3.). Kisik ne može difundirati u dublje slojeve ispod površine folije zbog odličnih barijernih svojstava kristala u EVOH kopolimeru sve do nekog značajnijeg stupnja oštećenja njegove strukture nastale duljim UV zračenjem. Također, pokretljivost slobodnih radikala nastalih kraćim vremenom UV zračenja biti će mala, zbog još uvijek relativno guste i povezane strukture i malog slobodnog volumena. To je moguće objašnjenje zašto modul pohrane kod obje folije prvo pada u odnosu na vrijeme zračenja, a nakon toga raste, sve do njegovog drugog i konačnog pada. Jedina iznimka je folija koja je ozračena ukupno samo 20 min, folija F-UV-20-min. Ta folija u temperaturnom intervalu od 30 °C do 70 °C pokazuje ipak malo veći modul pohrane od neozračene F folije (slika 45). Pri tom vremenu zračenja modul pohrane još nije počeo značajno padati što ne upućuje na značajnija oštećenja u strukturi, a taj njegov blagi porast u intervalu viših temperatura u odnosu na neozračenu foliju, upravo upućuje na spomenute reakcije s kisikom, blizu i na površini folije. Tek će duže vrijeme značajnija i značajnija oštećenja u strukturi uzrokovati porast difuzije kisika u dublje slojeve i nastajanje anhidrida koji može reagirati s etilenom ili hidroksilnim skupinama vinil-alkohola u osnovnom lancu i tako utjecati na značajniji porast modula pohrane. Razmotren je još jedan potencijalni mehanizam kojim je moguće objasniti porast modula pohrane nakon njegovog inicijalnog pada, a to je umrežavanje osnovnih lanaca ili njihovih dijelova atomima kisika uzrokovano UV zračenjem. U tom slučaju može se izvući isti zaključak, a to je da je i za tu reakciju u strukturi potreban kisik. Na temelju navedenog, može se zaključiti da difuzija kisika u dovoljno oštećenu strukturu omogućuje kemijske reakcije zbog kojih modul pohrane EVOH kopolimera raste nakon njegovog inicijalnog pada, s obzirom na vrijeme UV zračenja. Tome u prilog idu i činjenice da se te pojave odvijaju kasnije i sporije (u odnosu na vrijeme zračenja) kod F folije, te da je inicijalni pad modula pohrane kod F folije gotovo dvostruko veći u odnosu na E foliju (E-UV-0-min i E-UV-30-min u odnosu na F-UV-0-min i F-UV-45-min) prije početka njegovog rasta. F folija ima veći udio kristalne faze i bolja barijerna svojstva, pa je potrebno duže vrijeme UV zračenja i veći stupanj degradacije kako bi došlo do difuzije kisika u takvu strukturu u odnosu na E foliju. Veća vrijednosti modula pohrane ozračene E-UV-60-min folije od neozračene E folije, za razliku od F-UV-70-min i neozračene F folije, može se objasniti na način da je difuzija kisika, a time i reakcije koje uzrokuju porast

modula kod te folije, započele ranije, dok još struktura nije toliko degradirala, te činjenicom da je relativni rast modula koji je uslijedio približno jednak kod obje folije.

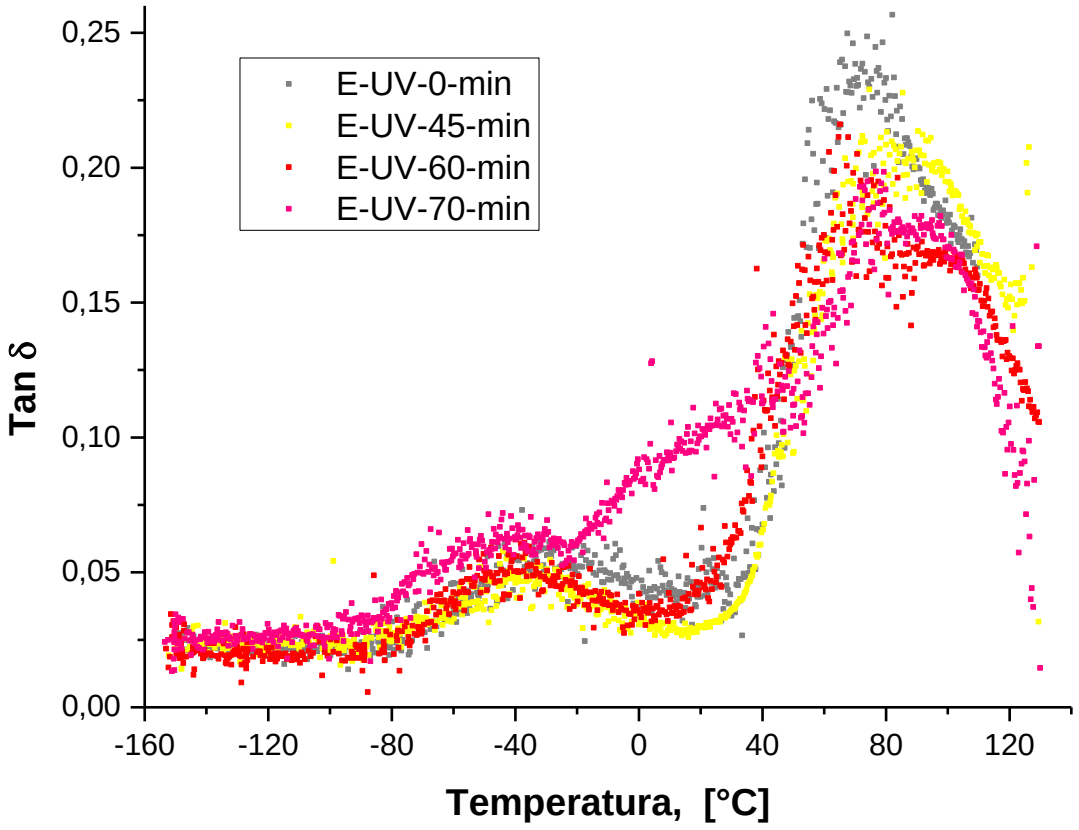
Najveća apsolutna vrijednost modula pohrane nakon što on počinje rasti kod (poslije inicijalnog pada), kod ozračene folije F-UV-70-min u odnosu na foliju E-UV-60-min, mogla bi značiti da je vinil-alkoholna komponenta EVOH kopolimera (odnosno produkti koji od nje nastaju), a ne etilenska komponenta odgovornija za reakcije koje dovode do povećanja modula pohrane.



Slika 47. Mehanički spektri nekih E folija EVOH kopolimera s 44 mol % etilena, različitog ukupnog vremena zračenja

Na slici 47 vidljivo je da UV zračenje u trajanju od 30 min podiže temperaturu staklastog prijelaza za oko 20 °C, što ukazuje na povećanje sudionika u relaksacijskom procesu, odnosno veću energiju potrebnu za pokretanje segmenata koji sudjeluju u relaksacijskom procesu.

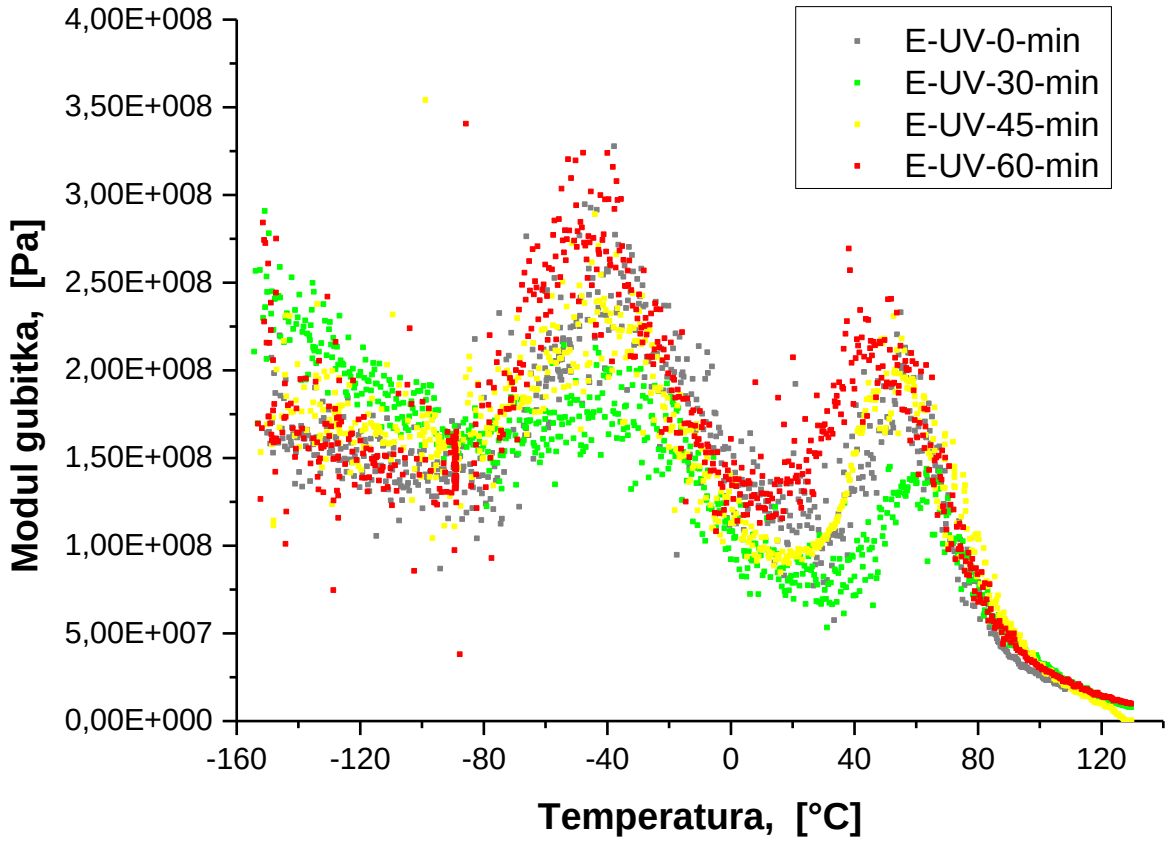
Jedan od mogućih mehanizama je umrežavanje polimera. Ovaj pomak udesno, te izraženija β relaksacija, kao i pojava γ relaksacije, te značajniji pad modula gubitka u području temperatura α relaksacije, upućuju na veći utjecaj degradacije te slabljenje veze između amorfne i kristalne faze. S obzirom na veliki pad modula pohrane kod te folije (E-UV-30-min) za izostanak promjene zbroja amplituda α i β relaksacija u toj foliji, u odnosu na neozračenu E foliju, zaslužan je značajan pad modula gubitka. Izlaganje E folije zračenju za dodatnih 15 min (folija E-UV-45-min) uzrokuje pad amplituda relaksacija α i α' i što ukazuje na sve veću degradaciju kristalne strukture. Ta zapažanja, uz početak trenda njihovog pomaka ulijevo koji se nastavlja dodatnim zračenjem, mogu se također protumačiti kao nastanak sve većeg udjela neuređene strukture na račun kristalne, na što također ukazuje i nešto izraženija β relaksacija kod te folije.



Slika 48. Mehanički spektri nekih E folija EVOH kopolimera s 44 mol % etilena, različitog ukupnog vremena zračenja

Tan δ krivulje kod kojih je rastao modul pohrane (E-UV-45-min i E-UV-60-min) vidljive su na slici 48. Nastavljen trend pada amplitude α' relaksacije, uz minimalni pad α

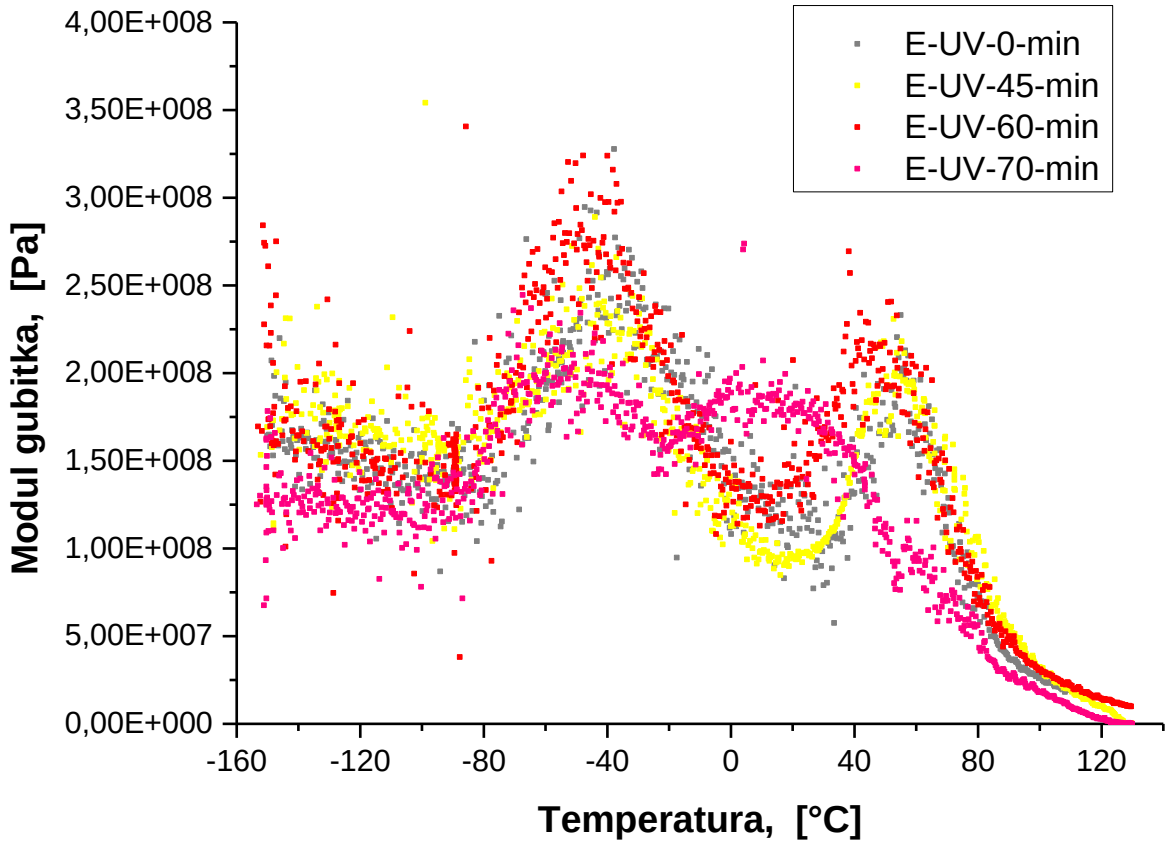
relaksacije i pomak krivulje ulijevo pri tim temperaturama, u skladu je s pretpostavkom da se radi o nastajanju sve većeg stupnja neuređene strukture na račun kristalne. Kod E folija u tan δ dijagramima teže je razlučiti α relaksaciju od α' relaksacije. Razlike između tih relaksacija lakše je uočiti u tan δ dijagramima F folija. Krivulja folije E-UV-70-min najviše odudara od svih ostalih. To ne iznenađuje jer je to E folija koja je najduže izlagana UV zračenju i pokazala je najniže vrijednosti modula pohrane od svih drugih folija. Novonastali brijeg pri temperaturi oko 0 °C izgleda kao nova relaksacija ali može se i protumačiti kao posljedica najvišeg stupnja degradacije i velikog broja rascijepanih makromolekula raznih dužina, te visokog stupnja neuređene strukture u kojoj se već gube jasne granice između amorfne i kristalne faze.



Slika 49. Mehanički spektri nekih E folija EVOH kopolimera s 44 mol % etilena, različitog ukupnog vremena zračenja

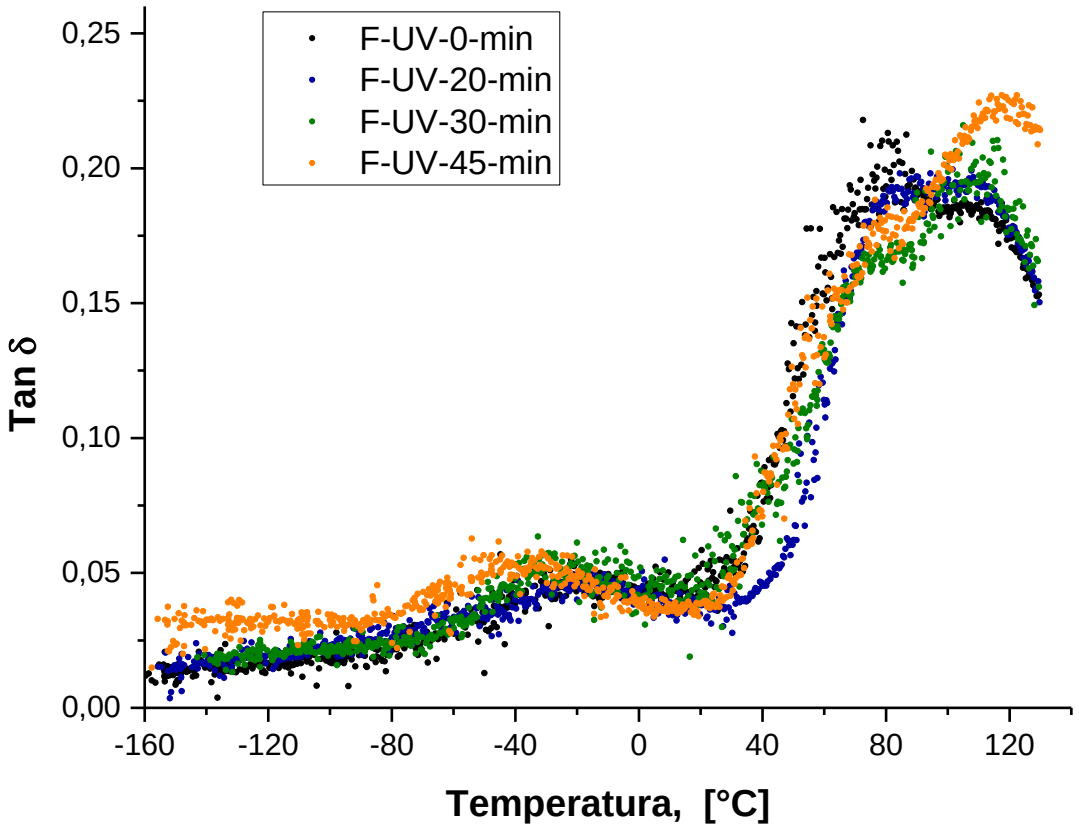
Kod folije E-UV-30-min vidljiv je značajan porast modula gubitka pri temperaturama oko -120 °C, području γ relaksacija, te značajan pad modula gubitka u području pri temperaturama oko -40 °C, odnosno u području β relaksacije. U području temperatura od oko

70 °C (α i α' relaksacija), vidljiv je također značajan pad modula gubitka i njegov pomak udesno. Uzevši to obzir, kao i pomak tan δ amplitude na toj temperaturi udesno, te značajan pad modula pohrane, to može biti indikacija većeg utjecaja UV zračenja (značajnijih strukturnih promjena i skraćivanja lanaca) na amorfnu fazu za vrijeme zračenja E folije do 30 min. Možda je neuređenost strukture uzrok njezine veće osjetljivosti na UV zračenje, no moguće je i da je njezin manji udio u kopolimeru uzrok prvih vidljivih promjena u mehaničkim spektrima upravo u toj fazi, a da je zapravo kristalna faza ta koja je podložnija utjecaju. Činjenica do tog trenutka (do 30 min zračenja) modul pohrane još nije počeo rasti, navodi na zaključak da nema značajnijih oštećenja u kristalnoj fazi koja bi omogućila difuziju kisika. Daljnjim zračenjem (folije E-UV-45-min i E-UV-60-min) pokazuju trend rasta modula gubitka i pomak krivulje ulijevo, te lagani rast modula gubitka u području γ relaksacija. To ima smisla uzme li se u obzir i vidljivi trend rasta modula pohrane kod tih folija. Sve veća oštećenja kristala kao i sve manje jasne granice između faza vjerojatno su uzrok porastu modula gubitka u području α relaksacije i njihovog pomaka ulijevo. Pojačana difuzija kisika i kemijske reakcije koje dovode do porasta modula pohrane, kao i povećanje udjela neuređene strukture na račun kristalne, vjerojatno su uzrok velikom porastu modula gubitka u području β relaksacije.



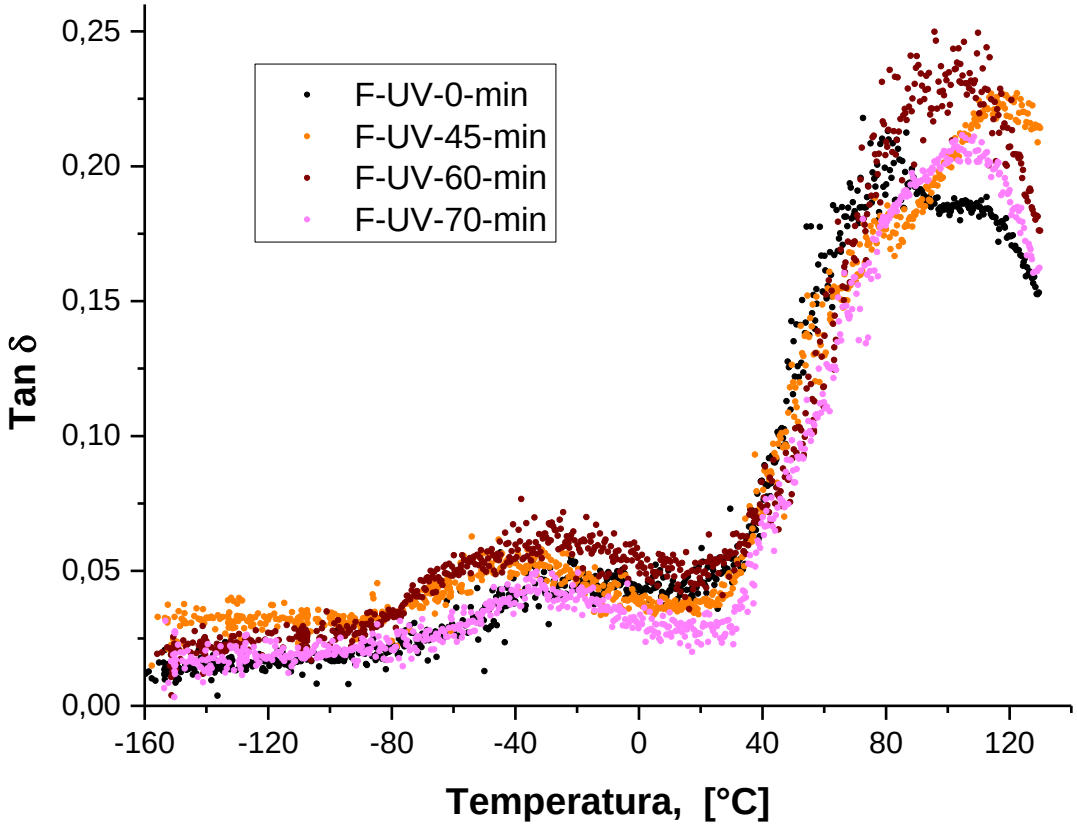
Slika 50. Mehanički spektri nekih E folija EVOH kopolimera s 44 mol % etilena, različitog ukupnog vremena zračenja

Folija E-UV-70-min, ona s izmjerenim najvećim padom modula pohrane i najvećim stupnjem degradacije pokazuje isti trend pomaka krivulje ulijevo uz pad modula gubitka (slika 50).



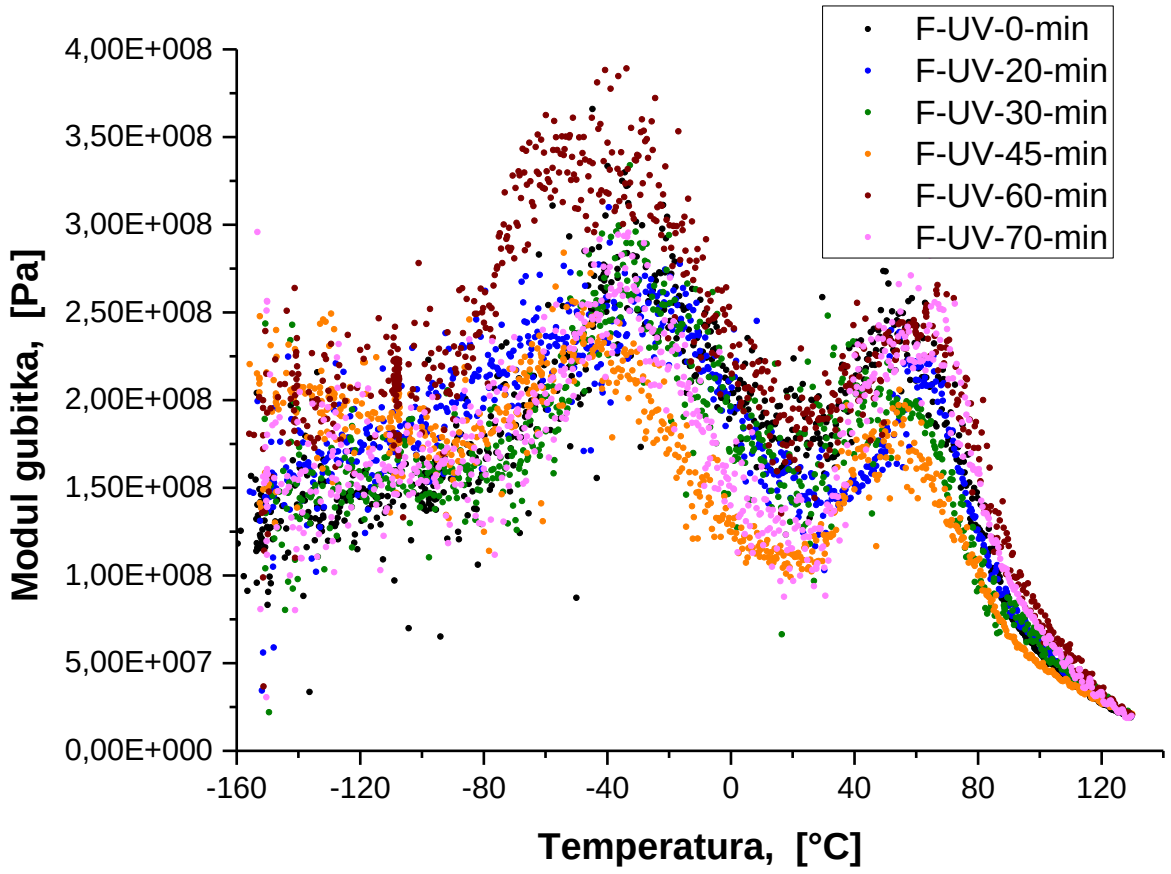
Slika 51. Mehanički spektri nekih F folija EVOH kopolimera s 32 mol% etilena, različitog ukupnog vremena zračenja

Na slici 51 prikazani su tan δ dijagrami za četiri F folije. Kronološki, s vremenom zračenja, α' relaksacija vezana uz kristalnu fazu prvo pokazuje rast, što upućuje na početak nastajanja sve većih nepravilnosti u kristalnoj fazi. Vidljiv je početni pad i pomak krivulje udesno, pa nakon toga blagi rast u području α relaksacije vezane uz amorfnu fazu. Amplituda tan δ raste i u području β relaksacija uz pomak ulijevo. Kod folije F-UV-45-min pokazuje se i γ relaksacija. Takva zapažanja upućuju na degradaciju i skraćivanje lanaca u amorfnoj fazi i u područjima blizu granica zrna.



Slika 52. Mehanički spektri nekih F folija EVOH kopolimera s 32 mol% etilena, različitog ukupnog vremena zračenja

Na slici 52 krivulja folije F-UV-60-min nastavlja značajan rast α' relaksacije uz njezin pomak ulijevo. Također, kod te folije modul gubitka je naglo porastao duž cijelog temperaturnog spektra uz porast širine na poluvisini oba brijega vidljiva na slici 53. Navedeno upućuje na dodatna i značajna oštećenja u kristalnoj i amorfnoj fazi, i vjerojatno na početak nastajanja sve većeg udjela neuređene strukture kao što je to slučaj kod E folije. To dodatno podupire i porast β relaksacije i njezin porast širine na poluvisini (slika 52). Međutim, vidljivo je da zračenje F folije u trajanju od 70 min u odnosu na E foliju ozračenu 70 min, ipak nije još uzrokovalo toliki stupanj degradacije. Od svih duže zračenih folija modul pohrane ima najveće vrijednosti upravo kod folije F-UV-70-min. Iz toga se može zaključiti da je F folija s većim udjelom vinil-alkohola ipak nešto otpornija na djelovanje UV zračenja.



Slika 53. Mehanički spektri svih F folija EVOH kopolimera s 32 mol% etilena, različitog ukupnog vremena zračenja

7. ZAKLJUČAK

Ispitivanjem dviju vrsta neozračenih folija EVOH kopolimera različitih omjera etilena i vinil-alkohola DMA metodom, može se zaključiti da folija s 44 mol% etilena ima manji modul pohrane (oko 25%, ovisno o temperaturi) u odnosu na foliju s 32 mol% etilena i to duž cijelog izmjerenog temperaturnog spektra od -150 °C do temperatura blizu temperature tališta. S vremenom zračenja EVOH folija u ultraljubičastom spektru, uz pomoć UV izvora relativno velike snage, modul pohrane, duž većine izmjerenog temperaturnog spektra (od -150 °C do sobne temperature) prvo pada, pa raste i nakon toga ponovno pada kao posljedica konačne degradacije strukture uzrokovane UV zračenjem. Uzrok prvom padu modula pohrane je kidanje lanaca makromolekula i smanjenje molekulne mase pod utjecajem UV zračenja. Uzrok porasta modula koji je uslijedio nakon prvog pada, su fotokemijske reakcije u kopolimeru uzrokovane UV zračenjem. Rezultati upućuju na to da se radi o cijepljenju i oplemenjivanju osnovnih lanaca produktima nastalim raspadom makromolekula i fotokemijskim reakcijama, iako postoje i naznake umrežavanja, kao npr. porast temperature staklastog prijelaza, te značajniji porast modula pohrane pri višim temperaturama od oko 70 °C, posebno izražen kod folije s 32 mol% etilena ozračene u trajanju od 70 min ukupno. Te fotokemijske reakcije, zbog kojih dolazi do porasta modula pohrane, su vjerojatno posljedica reakcija hidroksilnih skupina i anhidrida koji nastaje reakcijom kisika i acetaldehida.

Predložena su dva moguća uzroka zbog kojih, duž većine izmjerenog temperaturnog područja koje se poklapa sa spektrom prije prelaska u gumasto stanje, do porasta modula pohrane ne dolazi odmah na početku izlaganja folija UV zračenju. Prvi mogući uzrok je vrlo mala pokretljivost slobodnih radikala koji ne mogu naći svoj par pri manjem stupnju degradacije strukture uzrokovane kraćim UV zračenjem, a time i nemogućnost nastajanja reakcija koje bi dovele do porasta modula pohrane. Drugi mogući uzrok je da je potreban veći stupanj degradacije strukture u kopolimeru, a time i povećana difuzija kisika u strukturu koja bi omogućila stvaranje anhidrida koji su vjerojatno odgovorni za reakcije koje dovode do porasta modula pohrane. Samo iz rezultata ovih ispitivanja nije moguće zaključiti da li se radi samo o jednom ili drugom mehanizmu, ili o njihovoj kombinaciji, ili o nečem sasvim trećem. Za detaljnija objašnjenja tog fenomena potrebno je provesti dodatna istraživanja interdisciplinarno, upotrijebiti neke nove metode ispitivanja i ući „dublje“ u područje kemije.

Iz ispitivanja folija DMA metodom, s obzorom na vrijeme zračenja, može se zaključiti da promjene vrijednosti modula pohrane nastupaju brže i intenzivnije kod folije s 44 mol% etilena nego kod folije drugog sastava. Kod te folije brže dolazi i do konačne degradacije uzrokovane UV zračenjem. Nakon inicijalnog pada modula pohrane, modul pohrane kod ozračene folije s 44 mol% etilena porastao je iznad vrijednosti neozračene folije tog sastava i do temperatura od oko 40 °C. EVOH foliji takvog sastava moguće je povećati modul pohrane iznad početnih vrijednosti (za oko 15%, ovisno o temperaturi), i to izlaganjem folije određenom režimu UV zračenja jačeg intenziteta. Kod folije s 32 mol% etilena reakcije umrežavanja uslijed izlaganja UV spektru uzrokovale su, nakon početnog pada modula pohrane, porast modula pohrane do približno istih vrijednosti kao i kod neozračene folije tog sastava. Također, najveću izmjerenu vrijednost modula pohrane od svih ozračenih folija pokazala je ta ista folija s 32 mol% etilena ozračena u trajanju od 70 min ukupno. Iz navedenog se može zaključiti da je folija s 32 mol% etilena i većim udjelom kristalne strukture otpornija na UV zračenje u odnosu na foliju s 44 mol% etilena.

LITERATURA

[1] Eval Europe N.V., „EVAL™ Technical brochure“ 2010. Poveznica: http://www.eval.eu/en/home.aspx. [Zadnji pristup 4.12.2014]

[2] E. Franco-Urquiza, O. O. Santana, J. Gámez-Pérez, A. B. Martínez, M. Ll. Maspoch, »Influence of processing on the ethylene-vinyl alcohol (EVOH) properties: Application of the successive self-nucleation and annealing (SSA) technique,« *eXPRESS Polymer Letters*, 2010., svez. 4, br. 3, pp 153–160.

[3] Gordon L. Robertson: Food Packaging, Principles and Practice, treće izdanje, CRC press, 2012.

[4] K. Noro, »Hydrolisis of polyvinyl acetate to polyvinyl alcohol. in ‘Polyvinyl alcohol: Properties and applications’«, *John Wiley*, London, svez. 1, pp. 91–120, 1973.

[5] D. L. Vanderhart, S. Simmons, J. W. Gilman, »Solidstate C-13 nuclear-magnetic-resonance spectroscopy of ethylene-vinyl alcohol copolymers – Morphological partitioning of hydroxyls,« *Polymer*, 1995., svez. 36, br. 22, pp. 4223–4232.

[6] Alexandra Ancelmo Piscitelli Mansur; Otávio Luiz do Nascimento; Wander Luiz Vasconcelos; Herman Sander Mansur, »Chemical functionalization of ceramic tile surfaces by silane coupling agents: polymer modified mortar adhesion mechanism implications,« *Materials Research*, 2008., svez. 11, br. 3, pp. 1516-1439.

[7] S. Aucejo, C. Marco, R. Gavara, »Water effect on the morphology of EVOH copolymers«, *Journal of Applied Polymer Science*, 1999., svez. 74, br. 5, pp. 1201–1206.

[8] S. Ramakrishnan, »Well-defined ethylene vinyl alcohol copolymers via hydroboration- control of composition and distribution of the hydroxyl-groups on the polymer backbone,« *Macromolecules*, 1991., vol. 24, br. 13, pp. 3753–3759.

[9] A. Lasagabaster, M. J. Abad, L. Barral, A. Ares, »FTIR study on the nature of water sorbed in polypropylene (PP)/ethylene alcohol vinyl (EVOH) films,« *European Polymer Journal*, 2006., svez. 42, br. 11, pp. 3121–3132.

[10] Myer Kutz, Myer Kutz Associates, Handbook of enviornmental degradation of materials, William Andrew, 2005.

[11] J.A. Sidwell, Food Contact Polymeric Materials, iSmithers Rapra, 1992.

[12] Nippon Gohsei „SoarnoL™ Products“. Poveznica: http://www.nippon-gohsei.com/soarnol. [Zadnji pristup 2.12.2014].

[13] Eval Europe N.V., „EVAL™ Durability Properties“. Poveznica: http://www.eval.eu/en/eval-properties/durability.aspx. [Zadnji pristup 5.12.2014].

[14] Wikipedia, „Carboxylic acid“. Poveznica: http://en.wikipedia.org/wiki/Carboxylic_acid. [Zadnji pristup 5.12.2014].

[15] A. D. McNaught, A. Wilkinson, Compendium of Chemical Terminology, drugo izdanje (the "Gold Book"), *Blackwell Scientific Publications*, Oxford, 1997. XML web ispravljeno izdanje: http://goldbook.iupac.org (2006) izradili: M. Nic, J. Jirat, B. Kosata, ažurirano od: A. Jenkins.

[16] Teresa M.R. Miranda [1], Adilson R. Goncalves [2], and M.T. Pessoa Amorim, »Ultraviolet-induced crosslinking of poly(vinyl alcohol) evaluated by principal component analysis of FTIR spectra,« *Polymer International*, 2011., svez. 50, br. 10. pp 1068-1072.

[17] Anna Kubacka, Manuel Ferrer, Marcos Fernández-García, Cristina Serrano, María L. Cerrada, Marta Fernández-García, »Tailoring polymer–TiO_2 film properties by presence of metal (Ag, Cu, Zn) species: Optimization of antimicrobial properties,« *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011., svez. 104, br. 3-4, pp. 346-352.

[18] E. Carolina Arboleda, S. Freimar Segura, G. Amanda I. Mejía, »Enzymatic Transformation of Crystalline Structure of Copolymer Poly (Ethylene-Co-Vinyl Alcohol) (Evoh),« *Vitae*, 2007., svez. 14, br. 1, pp. 25-30.

[19] Maria L. Cerrada, Cristina Serrano, Manuel Sanchez-Chaves, Marta Fernandez-Garcıa, Fernando Fernandez-Martın, Alicia de Andres, Rafael J. Jimenez Rioboo, Anna Kubacka, Manuel Ferrer, and Marcos Fernandez-Garcıa, »Self-Sterilized EVOH-TiO2 Nanocomposites: Interface Effects on Biocidal Properties,« *Advanced Functional Materials*, 2008., svez. 18, br. 13, pp. 1949–1960.

[20] V. Muriel-Galet, J. N. Talbert, P. Hernandez-Munoz, R. Gavara, J. M. Goddard, »Covalent Immobilization of Lysozyme on Ethylene Vinyl Alcohol Films for Nonmigrating Antimicrobial Packaging Applications,« *J. Agric. Food Chem*, 2013., svez. 61, br. 27, pp 6720–6727.

[21] Wikipedia, „Vinyl alcohol“. Poveznica: http://en.wikipedia.org/wiki/Vinyl_alcohol. [Zadnji pristup 5.12.2014].

[22] B. R. Heazlewood, A. T. Maccarone, D. U. Andrews, D. L. Osborn, L. B. Harding, S. J. Klippenstein, M. J. T. Jordan, S. H. Kable, »Near-threshold H/D exchange in CD3CHO photodissociation,« *Nat. Chem*, 2011., svez. 3, br. 6.

[23] D. U. Andrews, B. R. Heazlewood,; A. T. Maccarone, T. Conroy, R. J. Payne,; T. M. J. Jordan, S. H. Kable, »Photo-tautomerization of acetaldehyde to vinyl alcohol: A potential route to tropospheric acids,« *Science*, 2012., svez. 337, br. 6099, pp. 1203-1206,.

[24] UC Davis ChemWiki, „The Oxidation of Alcohols“. Poveznica: http://chemwiki.ucdavis.edu/Organic_Chemistry/Alcohols/Reactions_of_Alcohols/The_Oxidation_of_Alcohols. [Zadnji pristup 18.11.2014].

[25] Wikipedia, „Carboxylic acid“. Poveznica: http://en.wikipedia.org/wiki/Carboxylic_acid. [Zadnji pristup 5.12.2014].

[26] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, „Compare Barriers to Internal Rotation in two species“. Poveznica: http://cccbdb.nist.gov/rbc1.asp. [Zadnji pristup 1.12.2014].

[27] Wikipedia, „Carboxylic acid“. Poveznica: http://hr.wikipedia.org/wiki/Acetanhidrid. [Zadnji pristup 5.12.2014].

[28] Chemguide, „The Reaction Of Acid Anhydrides With Water, Alcohols And Phenol“. Poveznica: http://www.chemguide.co.uk/organicprops/anhydrides/oxygen.html. [Zadnji pristup 6.12.2014].

[29] Dean A. Zimmerman, »The Effect of Tie-Layers on Optical Properties of Coextruded Multilayer Films,« *SPE/ANTEC 2000*, 2000., svez. 2, pp. 1915-1918.

[30] M. A. Meyers, K. K. Chawla, Mechanical Behavior of Materials, Prentice Hall, 1999.

[31] G. K. Batchelor, An Introduction to Fluid Dynamics, Cambridge Mathematical Library series, Cambridge University Press, 2000.

[32] Y -H Lin, Polymer Viscoelasticity, Basics, Molecular Theories, Experiments and Simulations, 2nd Edition, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2011.

[33] A. Očić, »Utjecaj vode na dinamičko-mehanička svojstva etilen/vinil-alkoholnog kopolimera,« Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2014.

[34] M. T. Shaw, W. J. MacKnight, Introduction to Polymer Viscoelasticity, Third Edition, Wiley, 2005.

[35] K. P. Menard, Dynamic mechanical analysis: A practical introduction, CRC Press, 1999.

[36] Evaristo Riande, Polymer viscoelasticity: Stress and Strain in Practice, Marcel Dekker, New York, 2000.

[37] P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.

[38] R. Bird, C. Curtis, R. Armstrong, and O. Hassenger, Dynamics of Polymer Fluids, vol. 1 & 2, 2nd ed., Wiley, New York, 1987.

[39] M. L. Cerrada, R. Benavente, E. Pérez, J. M. Pereña, »The effect of tensile drawing on the structure and relaxation processes in vinyl alcohol-ethylene copolymers,« *Polymer*, 2001., svez. 42, br. 7, pp. 3127–3138.

[40] Tonka Kovačič, Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Sveučilište u Splitu, Split, 2010.

[41] T. Haramina, *Autorizirana predavanja*, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2015.

[42] J. Heijboer, »The Movement of Cyclohexyl Group in Glassy Polymers,« *Kolloid-Zeitschrift*, svez. 171, br. 1, pp. 7-15, 1960.

[43] P. Russo, D. Acierno, , L.Di Maio, G. Demma, »Thermal and mechanical characterisation of films from Nylon 6/EVOH blends,« *European Polymer Journal*, 1999., svez. 35, br. 7, pp 1261–1268.

[44] PerkinElmer, „Technical note: Dynamic Mechanical Analysis Basics: Part 2 Thermoplastic Transitions and Properties“. Poveznica: http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74305app_thermaldynmechanalybasicspart2.pdf. [Zadnji pristup 5.12.2014].

[45] Costas K. Samios and Nikos K. Kalfoglou, »Compatibilization of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) (EVOH) and EVOH/HDPE blends with ionomers. Structure and properties,« *Polymer*, 1998., svez. 39, br. 16, pp. 3863–3870.

[46] V. Gaucher-Miri, G. K. Jones, R. Kass, A. Hiltnerand, E. Baer, »Plastic deformations of EVA, EVOH and their Multilayers,« *Journal of Materials Science*, 2002., svez. 37, br. 13, pp. 2635-2644.

[47] L. Cabedo, J. M. Lagarón, D. Cava, J. J. Sauraand E. Giménez, »The effect of ethylene content on the interaction between ethylene-vinyl alcohol copolymers and water (II): Influence of water sorption on the mechanical properties of EVOH copolymers,« *Polymer Testing*, 2006., svez. 25, br. 7, pp. 860–867.

[48] Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, „Dynamic mechanical analysis of polymers and composites: Achievements“. Poveznica: http://www.fsb.unizg.hr/DMA/achievements.html. [Zadnji pristup 17.12.2014].

[49] M.L. Cerrada, J. M. Pereña, R. Benavente, E. Pérez, »Viscoelastic processes in vinyl alcohol-ethylene copolymers. Influence of composition and thermal treatment,« *Polymer*, 2000., svez. 41, br. 17, pp. 6655-6661.

PRILOZI

I. CD-R kompaktni disk