

Modificiranje poliamida 6

Rakvin, Marko

Master's thesis / Diplomski rad

2009

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:637571>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**

Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

DIPLOMSKI RAD

Marko Rakvin

Zagreb, 2009.



Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada:

prof. dr. sc. Đurđica Španiček

Marko Rakvin

Zagreb, 2009

Sažetak

Polimerni materijali, pa tako i poliamidi, se redovito modificiraju dodatcima i kopolimerizacijom kako bi se dobio odgovarajući polimerni materijal zahtjevanih prerađivačkih i uporabnih svojstva. Modificiranjem dolazi do promjena u kemijskom sastavu i strukturi polimernog materijala što utječe na njihova svojstva te u konačnici i na ponašanje tijekom eksploatacije. U tu svrhu su u prvom, teoretskom, dijelu rada prikazane glavne karakteristike strukture polimera te mogućnosti njihovog modificiranja i utjecaj modificiranja na svojstva polimera, posebice mehanička, s naglaskom na poliamide.

U eksperimentalnom dijelu rada prezentirani su rezultati ispitivanja djelovanja vode na tri vrste poliamida: lijevanom poliamidu 6, ekstrudiranom poliamidu 6 i lijevanom kopolimeru poliamida 6 i poliamida 12. Utvrđen je utjecaj promjene masenog sadržaja vode u navedenim vrstama poliamida na udarni rad loma, tvrdoću i talište, kao i dinamika apsorpcije vode te njena količina u promatranim polamidima prilikom zasićenja. Usporedba svojstava provedena je na temelju rezultata mjerenja udarnog rada loma, tvrdoće i tališta na ispitcima od tri vrste poliamida tretiranih destiliranom vodom u razdoblju od 28 dana i pri temperaturi od 23 °C i na netretiranim ispitcima. Iz dobivenih rezultata slijedi zaključak.

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Podjela i primjena poliamida	2
3. Sinteza polimera	5
3.1. Polikondenzacije	8
3.2. Polimerizacija poliamida 6	9
4. Struktura polimera	11
4.1. Vrste veza u polimerima	11
4.2. Makromolekulna struktura polimera	13
4.2.1. Konformacije polimera	13
4.2.2. Konfiguracije polimera	16
4.3. Nadmolekulne strukture polimera	17
4.3.1. Sferolitna nadmolekulna struktura polimera	20
4.3.2. Nadmolekulna struktura poliamida 6	22
5. Apsorpcija vode i njen utjecaj na svojstva poliamida	23
5.1. Mehanizam apsorpcije vode poliamida	25
5.2. Utjecaj apsorbirane vode na mehanička svojstva poliamida	26
6. Mogućnosti modifikacije polimernih materijala	29
6.1. Dodatci polimernim materijalima	30
6.1.1. Modifikacija mehaničkih svojstava polimernih materijala dodatcima	31
6.1.1.1. Plastifikatori	32
6.1.1.2. Plastifikacija poliamida	35
6.2. Polimerne smjese i mješavine	36
6.3.1. Kopolimerizacije	39
6.3.1.1. Radikalske kopolimerizacije	41
6.3.1.2. Stupnjevite kopolimerizacije	43
6.3.2. Sustavi plastomer-elastomer	44
6.3.3. Smjese i mješavine poliamida	47
7. Eksperimentalni dio rada	48
7.1. Određivanje masenog udjela vode u tretiranim epruvetama	48
7.2. Određivanje tališta	57
7.3. Ispitivanje tvrdoće	59
7.4. Ispitivanje udarnog rada loma	64
8. Zaključak	74
9. Literatura	76

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanje stečeno tijekom studija i navedenu literaturu preporučenu od prof. dr. sc. Đ. Španiček.

Marko Rakvin

Popis slika

Slika 1. Ponavljana jedinica alifatskog poliamida - PA 6.....	2
Slika 2. Ponavljana jedinica aromatskog poliamida- poli(p-fenilen-tereftalamid).....	2
Slika 3. Primjeri primjene poliamida.....	3
Slika 4. Proizvodnja i potrošnja kaprolaktama u svijetu od 1998. do 2007. godine.....	4
Slika 5. Ovisnost stupnja polimerizacije a) i dosega reakcije, b) o vremenu reakcije stupnjevutih polimerizacija.....	7
Slika 6. Utjecaj temperatura ($T_2 > T_1$) u procesu polikondenzacije na stupanj polimerizacije.....	8
Slika 7. Reakcije polimerizacije poliamida 6.....	10
Slika 8. Prikaz različitih tipova međumolekulnih polimernih veza.....	11
Slika 9. Shematski prikaz izdužene konformacije molekule polietilena: a) tetraedarski prikaz, b) planarni prikaz.....	14
Slika 11. Izdužene konformacije poliamida: a)PA 66, b)PA 6.....	15
Slika 12. a) struktura “glava-rep”; b) struktura “glava-glava” ili “rep-rep”.....	16
Slika 13. Prikaz amorfne strukture i kristalne strukture	17
Slika 14. Shematski prikaz kristalnih i amorfnih područja kod kristalastih polimera.....	18
Slika 15. Shematski prikaz lamelarne kristalne strukture i interlamenarnih mostova.....	20
Slika 16. Shematski prikaz formiranja sferolita i njegove strukture.....	20
Slika 17. Sferolitna struktura.....	21
Slika 18. Ovisnost apsorpcije vode poliamida 66 i poliamida 610 o stupnju Kristalichnosti.....	24
Slika 19. Mehanizmi apsorpcije vode: a,b- vodikovi mostovi, c-vlastiti asociati.....	25
Slika 20. Promjena volumena uslijed apsorpcije vode poliamida 6.....	26

Slika 21. Utjecaj relativne vlažnosti na temperaturu staklišta PA6.....	27
Slika 22. Dijagram naprezanje – istezanje za suh i kondicioniran staklenim vlaknima ojačan poliamid 6 pri temperaturi od 23 °C.....	27
Slika 23. Utjecaj vlage na rasteznu čvrstoću i rastezni modul elastičnosti PA 6 ojačanog staklenim vlaknima pri temperaturi ispitivanja 23 °C.....	28
Slika 24. Shematski prikaz djelovanja kompatibilizatora – a) blok kopolimer; b) cijepljeni kopolimer.....	38
Slika 25. Vrste kopolimera.....	39
Slika 26. Čestice elastomera snimljene elektronskim mikroskopom za a) PS-HI; b) ABS.....	44
Slika 27. Utjecaj udjela polibutadiena na udarnu žilavost PS-HI; cijepljeni kopolimer (G) i polimerna smjesa (B).....	44
Slika 28. Shematski prikaz deformacije polimera: a) smična deformacija, b) mikropukotine.....	45
Slika 29. Mehanizam zaustavljanja širenja mikropukotine u plastomerima ojačanim s elastomerima: A) a) bez elastomera, b) uz čestice elastomera ; B) shematski prikaz širenja napukline.....	46
Slika 30. Ovisnost udarne žilavosti modificiranog poliamida 66 o volumnom udjelu i promjeru elastomernih čestica.....	46
Slika 31. Apsorpcija vode epruveta PA 6 G.....	50
Slika 32. Apsorpcija vode epruveta PA 6/12 G.....	51
Slika 33. Apsorpcija vode epruveta PA 6.....	52
Slika 34. Apsorpcijska krivulja za srednje vrijednosti promjene mase PA 6, PA 6 G i PA 6/12.....	53

Slika 35. Regresijska analiza ovisnost promjene masenog udjela vode o vremenu za PA 6 G.....	54
Slika 36. Regresijska analiza ovisnost promjene masenog udjela vode o vremenu za PA 6/12 G.....	55
Slika 37. Regresijska analiza ovisnost promjene masenog udjela vode o vremenu za PA 6.....	56
Slika 38. Aparatura za određivanje tališta prema normi EN ISO 3146:2000(E).....	57
Slika 39. a) shematski prikaz mjerenja tvrdoće metodom utiskivanja kuglice; b) tvrdomjer.....	59
Slika 40. Međusobna usporedba tvrdoća netretiranog i tretiranog PA 6 G, PA 6/12 G i PA 6 (ekstrudiranog).....	63
Slika 41. Epruvete za ispitivanje udarne žilavosti sa zarezom i bez zareza.....	64
Slika 42. Postavljanje epruveta sa zarezom i bez zareza.....	65
Slika 43. Charpy-ev bat.....	66
Slika 44. Epruvete netretiranog PA 6 G nakon ispitivanja udarnog rada loma.....	67
Slika 45. Epruvete tretiranog PA 6 G nakon ispitivanja udarnog rada loma.....	68
Slika 46. Epruvete netretiranog PA 6/12 G nakon ispitivanja udarnog rada loma.....	69
Slika 47. Epruvete tretiranog PA 6/12 G nakon ispitivanja udarnog rada loma.....	70
Slika 48. Epruvete netretiranog PA 6 nakon ispitivanja udarnog rada loma.....	71
Slika 45. Epruvete tretiranog PA 6 nakon ispitivanja udarnog rada loma.....	72

Popis tablica

Tablica 1. Energije disocijacije kovalentnih veza.....	12
Tablica 2. Iznosi stupnja kristaličnosti i prijelaznih temperatura pojedinih kristalastih plastomera.....	19
Tablica 3. Maseni udio vode u poliamidima kod zasićenja pri 50% i 100 % relativne vlage i 23 °C te omjeri CO-NH/CH ₂ skupina u ponavljanoj jedinici.....	23
Tablica 4. Mehanička svojstva poliamida.....	29
Tablica 5. Dodaci polimernim materijalima.....	30
Tablica 6. Uobičajeni maseni udjeli najčešćih skupina dodataka kod polimera.....	30
Tablica 7. Mehanička svojstva standardnog poliamida 6 i modificiranog monomerom kaprolaktama kao plastifikatora.....	35
Tablica 8. Mehanička svojstva polimera i njihovih smjesa.....	36
Tablica 9. Određivanje mase tretiranih epruveta PA 6 G.....	49
Tablica 10. Određivanje mase tretiranih epruveta PA 6/12 G.....	49
Tablica 11. Određivanje mase tretiranih epruveta ekstrudiranog PA 6.....	49
Tablica 12. Promjena masenog udjela vode s obzirom na početno stanje PA 6 G.....	50
Tablica 13. Promjena masenog udjela vode s obzirom na početno stanje PA 6/12 G.....	51
Tablica 14. Promjena masenog udjela vode s obzirom na početno stanje PA 6.....	52
Tablica 15. Intervali taljenja PA 6, PA 6 G i PA 6/12.....	58
Tablica 16. Rezultati mjerenja tvrdoće netretiranog PA 6 G.....	60
Tablica 17. Rezultati mjerenja tvrdoće tretiranog PA 6 G.....	60
Tablica 18. Rezultati mjerenja tvrdoće netretiranog PA 6/12 G.....	61
Tablica 19. Rezultati mjerenja tvrdoće tretiranog PA 6/12 G.....	61
Tablica 20. Rezultati mjerenja tvrdoće netretiranog PA 6	62

Tablica 21. Rezultati mjerenja tvrdoće netretiranog PA 6	62
Tablica 22. Dimenzije epruveta i razmak između oslonaca i dopuštena odstupanja.....	64
Tablica 23. Rezultati određivanja udarne radnje loma netretiranog PA 6 G.....	67
Tablica 24. Rezultati određivanja udarne radnje loma tretiranog PA 6 G.....	68
Tablica 25. Rezultati određivanja udarne radnje loma netretiranog PA 6/12 G.....	69
Tablica 26. Rezultati određivanja udarne radnje loma tretiranog PA 6/12 G.....	70
Tablica 27. Rezultati određivanja udarne radnje loma netretiranog PA 6	71
Tablica 28. Rezultati određivanja udarne radnje loma tretiranog PA 6	72

1. Uvod

Pod pojmom polimer se podrazumijevaju sve sintetski priređene i modificirane prirodne makromolekule. Makromolekule su, kao što i sam naziv govori, kemijski spojevi vrlo velikih molekularnih masa (od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna g/mol), a sastavljene su od velikog broja istovrsnih ponavljanih jedinica povezanih u lance.

Riječ polimer dolazi od grčkih riječi poly i meros što bi u doslovnom prijevodu značilo mnogo dijelova.

Poliamidi su jedna od najzastupljenijih polimernih vrsta, pogotovo kada se govori o tehničkim polimerima. Poliamidi sadrže amidnu, $-NH-CO-$, skupinu koja je uvelike „zaslužna“ za povoljna svojstva poliamida i njihov širok raspon upotrebe. No, zbog visoke polarnosti amidne skupine poliamidi imaju veliki afinitet prema vodi. Upijanje vode kod poliamida rezultira smanjenjem mehaničkih svojstava i dimenzijskom nepostojanošću. Voda u poliamidu utječe na sekundarne, vodikove, veze te tako mijenja svojstva poliamida. Da bi se umanjili ovi negativni utjecaji, ali i ciljano poboljšala pojedina svojstva, poliamidi se vrlo često modificiraju.

Različite vrste poliamida imaju i različiti afinitet prema apsorpciji vode iz okoline. U kojoj mjeri će biti prisutna apsorpcija vode određene vrste poliamida ovisi o njegovom kemijskom sastavu i strukturi. Različitim postupcima prerade i variranjem parametara prerade moguće je ostvariti različite nadmolekulne strukture poliamida pa i na taj način utjecati na apsorpciju vode poliamida.

2. Podjela i primjena poliamida

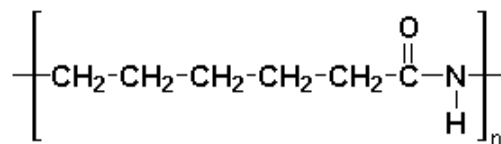
Poliamidi su sintetski polimeri koji u temeljnom makromolekulnom lancu sadrže amidnu skupinu (-NHCO-).

Osnovna podjela poliamida je prema vrsti ugljikovodičnog segmenta makromolekule na:

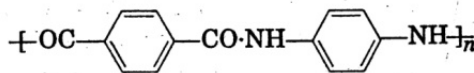
- alifatske i
- aromatske poliamide.

Najčešći alifatski poliamidi koji su danas u uporabi su PA 6 i PA 66. Od zastupljenijih alifatskih poliamida treba još istaknuti i PA 11 i PA 12. Brojčane oznake u nazivu odnose se na broj ugljikovih atoma u temeljnom makromolekulnom lancu. Od aromatskih poliamida najzastupljeniji su poli(m-fenilen-izoftalamid) poznatiji pod trgovačkim nazivom Nomex i poli(p-fenilen-tereftalamid) poznatiji kao Kevlar.

Također, poliamide moguće je podijeliti u skupinu kod kojih je sastav ponavljane jedinice nakon polimerizacije jednak kao i sastav monomera, i u skupinu kod kojih je ponavljana jedinica makromolekule sačinjena od dva monomera. Otuda i razlika u brojčanom označavanju poliamida. U skupinu kod kojih je ponavljana jedinica makromolekule sačinjena od jednog monomera od komercijalno važnih poliamida spadaju PA 6, PA 11 i PA 12, a ostale vrste poliamida kao npr. PA 66, PA 610 i PA 612 mogu se svrstati u drugu skupinu.



Slika 1. Ponavljana jedinica alifatskog poliamida - PA 6 [1]



Slika 2. Ponavljana jedinica aromatskog poliamida- poli(p-fenilen-tereftalamid) [1]

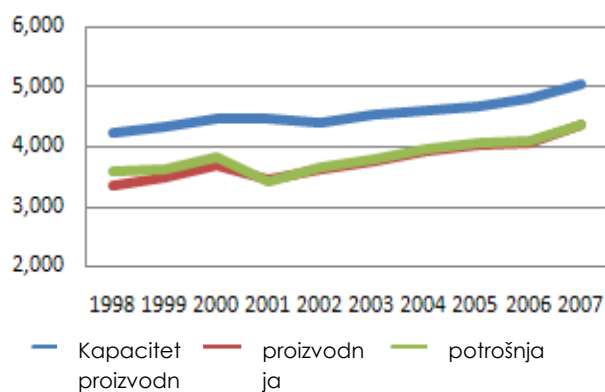
Prvu sintezu poliamida, točnije poliamida 66, proveo je W.H. Charoters te njegova proizvodnja započela 1938 pod okriljem američke tvrtke DuPont, pod trgovačkim nazivom Nylon, što je i danas raširen naziv za poliamide, pogotovo na engleskom govornom području. Danas najrašireniji poliamid PA 6 sintetiziran je iz kaprolaktama godinu dana poslije, 1939 godine, kad se i počeo proizvoditi u njemačkoj tvrtki I.G. Farbenindustrie pod trgovačkim nazivom Perlon.

Danas su poliamidi zastupljeni u gotovo svakoj industriji. Najviše se koriste u za izradu vlakana za potrebe tekstilne industrije, kao ambalažni materijali u prehrambenoj industriji u obliku folija male propusnosti za plinove i sl. Zastupljeni su i u elektroničkoj industriji gdje se koriste kao izolatori, za izradu konektora i sl.. Zbog povoljnih mehaničkih svojstava, čvrstoće, tvrdoće i žilavosti u kombinaciji s niskom gustoćom koja općenito odlikuje polimerne materijale, mogućnošću upotrebe pri za polimerne materijale relativno visokim temperaturama (do oko 180 °C) i kemijskom postojanošću na razna ulja i maziva, dijelovi od lijevanih i ekstrudiranih poliamida često se koriste kao zamjena za metalne dijelove kao npr. za dijelove automobila, kućišta alata i sl. Poliamid 6 ima široku upotrebu i kod izrade sportskih rekvizita, kao npr. pancericica za skijanje ili koturaljka. Poliamidi imaju izvrsna tribološka svojstva u pogledu kliznih karakteristika pa se u strojogradnji koriste za izradu zupčanika, kliznih čahura, raznih vodilica, valjaka za transportne trake, zvjezdastih transporterera i sl.



Slika 3. Primjeri primjene poliamida [2]

Potrošnja, proizvodnja i kapacitet proizvodnje kaprolaktama (monomer za dobivanje PA 6) na svjetskoj razini prikazani su na grafu na slici 4. 2007. godine ukupna proizvodnja kaprolaktama iznosila je oko 4,37 milijuna tona.



Slika 4. Proizvodnja i potrošnja kaprolaktama u svijetu od 1998. do 2007. godine [3]

3. Sinteza polimera

Reakcije sinteze polimera nazivaju se polimerizacijske reakcije. Polimerizacijske reakcije su kemijske reakcije u kojima se monomeri (niskomolekulni spojevi) međusobno povezuju stvarajući kovalentne veze između pripadajućih funkcionalnih skupina, tvoreći tako polimerne makromolekule. Stupanj polimerizacije predstavlja broj ponavljanih jedinica koje su se povezale tijekom polimerizacijskog procesa u jednoj makromolekuli.

Linearne i djelomično granate makromolekule će nastati ukoliko se spajaju bifunkcionalne molekule, dok će umrežene, trodimenzijske molekule nastati spajanjem višefunkcionalnih monomera.

Prema mehanizmu i kinetici reakcija postoje dvije glavne skupine polimerizacijskih reakcija: stupnjevite i lančaste polimerizacije.

Lančastim polimerizacijama lančano se polimeriziraju nezasićeni monomeri (alkeni, dieni) od kojih se dobiva većina sintetskih polimera danas u uporabi.

Prema vrsti inicijatora potrebnih za početak polimerizacije lančane polimerizacije moguće je podijeliti na:

- radikalske,
- ionske (anionske i kationske) i
- koordinativne.

Radikalske lančane polimerizacije su najzastupljenije te će stoga nadalje biti pobliže opisane.

Glavna karakteristika lančastih polimerizacija je da se odvijaju u tri faze. To su:

- inicijacija,
- propagacija i
- terminacija.

U fazi inicijacije dolazi do stvaranja reaktivnog monomera koji će omogućiti daljnje spajanje monomera. Stvaranje reaktivnog monomera ostvaruje se pomoću inicijatora koji se dodaju u smjesu monomera. Inicijatori su kemijski spojevi relativno malih energija disocijacija koji se pod određenim uvjetima polimerizacije razlažu te stvaraju slobodne radikale. Inicijatori se

moгу razgraditi na više načina ovisno o njihovoj vrsti. Tako se neki razgrađuju djelovanjem topline, drugi zračenjem, kemijskim reakcijama i sl.. Slobodni radikali su vrlo reaktivni budući da imaju nespareni elektron. Najučestaliji inicijatori su peroksidi, hidroperoksidi, alifatski azospojevi itd.. Nastali slobodni radikali (primarni radikali) vežu se s na monomer stvarajući tako novi radikal koji je sposoban na sebe vezati monomer.

Sljedeća faza međusobnog spajanja monomera te rast makromolekule naziva se propagacija. U fazi propagacije se međusobno spaja veliki broj monomera, a međuspojevi su uvijek makromolekulni radikali. Spajanjem monomera na kraj makromolekulnog radikala nespareni elektron se pomiče na kraj makromolekule te tako uvijek postoji reaktivni kraj (ili krajevi) na makromolekuli na koji se može spojiti novi monomer.

Zadnja faza je terminacija kad dolazi do prestanka rasta makromolekule zbog međusobnog spajanja dva makroradikala, koji u tom slučaju više nemaju reaktivni kraj potreban za vezivanje novog monomera, ili zbog reakcije disproporcioniranja gdje vodikov atom makroradikala reagira s reaktivnim krajem druge molekule te nastaje dvostruka veza između ugljikovih atoma u molekuli koja je predala vodik dok druga postaje zasićena te prestaju biti reaktivne.

Lančastim polimerizacijama se od tehnički važnih polimera dobivaju npr. polietilen, poli(vinil-klorid), polistiren itd..

Monomeri s dvije funkcionalne grupe (bifunkcionalni) i monomeri s više funkcionalnih grupa (višefunkcionalni) polimeriziraju stupnjevitim mehanizmom čime nastaju razgranati i umreženi polimeri.

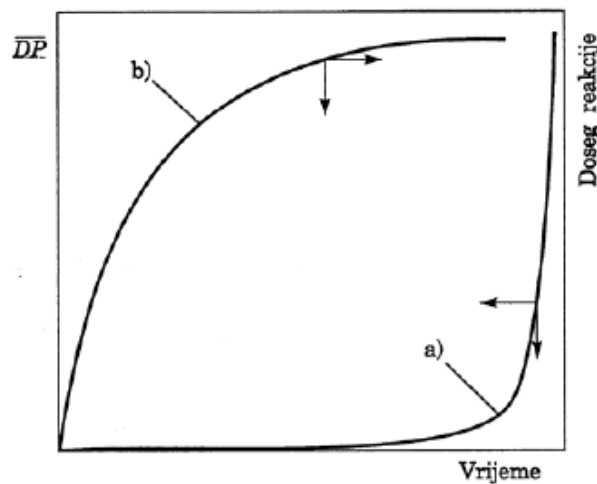
Kemijske reakcije stupnjevite polimerizacije dijele se na:

- kondenzacijske reakcije - reakcije funkcionalnih grupa uz izdvajanje malih molekula, npr. H_2O
- adicijske reakcije - adicija na dvostruku vezu
- reakcije uz otvaranje prstena

Za stupnjevite polimerizacije karakteristično je da se povezivanje monomera odvija u velikom broju međustupnjeva, a stupanj polimerizacije se postupno povećava s vremenom. Mehanizam stupnjevutih polimerizacija se odvija tako da se prvo u monomeri vežu u dimere,

daljnjim vezanjem monomera na dimere nastaju trimeri, međusobnim kombinacijama monomera, dimera i trimera nastaju tetrameri i pentameri itd..

Ovo vezanje se događa preko funkcionalnih skupina koje se nalaze na krajevima segmenata buduće polimerne makromolekule. Reaktivnost funkcionalnih skupina ne ovisi o veličini molekule kojoj pripadaju, već samo o njihovom kemijskom sastavu. Budući da pri samom kraju polimerizacijskog procesa dolazi do međusobnog povezivanja velikih molekularnih segmenata, nastalih reakcijama u prethodnim stupnjevima) tako i stupanj polimerizacije naglo raste (slika 5).

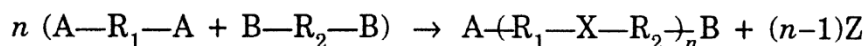


Slika 5. Ovisnost stupnja polimerizacije a) i dosega reakcije, b) o vremenu reakcije stupnjevitih polimerizacija[1]

Svaki međustupanj je elementarna reakcija između funkcionalnih skupina. Monomeri koji sadrže karboksilne, alkoholne, fenolne, esterske, amino i izocijanatne funkcionalne skupine najčešće reagiraju mehanizmom stupnjevitih polimerizacija.

3.1. Polikondenzacije

Stupnjevite polimerizacije kod nastaju i sporedni niskomolekulni spojevi nazivamo polikondenzacije. Ti niskomolekulni spojevi najčešće su voda, alkohol, amonijak i klorovodična kiselina.



A-R₁-A i B-R₁-B – monomerne molekule s funkcionalnim skupinama
AiB

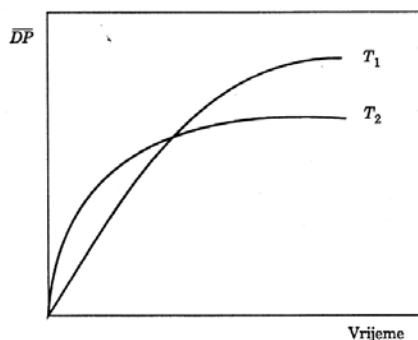
X – ponavljana jedinica

Z – niskomolekulni produkt

Utjecaj sporednog proizvoda negativno utječe na postizanje velikog stupnja polimerizacije koji se obično zahtjeva kod tehničkih polimera. Ako reakcija ima veću vrijednost konstante ravnoteže utjecaj sporednog produkta na stupanj polimerizacije bit će manji.

Konstanta ravnoteže se definira kao omjer umnoška koncentracije produkata i umnoška koncentracije reaktanata podignutih na broj potencije jedinki i određuje stupanj ravnoteže, tj. stupanj do kojeg se neka reakcija odvija. Konstanta ravnoteže kod stupnjevitih polimerizacija ista za sve stupnjeve reakcije i ovisna je samo o temperaturi. Polimerizacije s većom konstantom ravnoteže odvijat će se brže. Održavanjem ekvimolnih koncentracija funkcionalnih skupina i odvajanjem sporednog produkta moguće je postići više stupnjeve polimerizacije.

Proces polikondenzacije se obično provodi pri dvije temperature (slika 6); prvo pri povišenoj zbog bržeg rasta stupnja polimerizacije, a zatim pri nižoj temperaturi da bi se mogla ostvariti veća molekularna masa produljenjem vremena do ravnotežnog stanja. Polikondenzacijama, od tehnički važnih polimera, nastaju poliamidi, poliesteri, fenol-formaldehidni i epoksidni polimeri.



Slika 6. Utjecaj temperatura ($T_2 > T_1$) u procesu polikondenzacije na stupanj polimerizacije[1]

3.2. Polimerizacija poliamida 6

Prema vrsti monomera iz kojih su dobiveni poliamidi se dijele u dvije skupine:

- dobiveni polimerizacijom laktama (ciklični amid) ili ω -aminokarboksilnih kiselina; jedna vrsta monomera tvori ponavljajuću jedinicu
- dobiveni polimerizacijom diamina i dikarboksilnih kiselina; dvije vrste monomera tvore ponavljajuću jedinicu.

Poliamid 6 je alifatski poliamid koji se dobiva putem anionske (hidrolitičke) polimerizacije ϵ -kaprolaktama s rastaljenim monomerom.

Postoje dva postupka sinteze poliamida 6: kontinuirani i diskontinuirani. Kod diskontinuiranog postupka se u prvoj fazi u reaktor dozira monomer uz 0.3 do 5 % vode i malo octene kiseline koja služi kao katalizator, te se zagrijava na 250 °C u inertnoj atmosferi oko 12 sati. Tijekom zagrijavanja dolazi do cijepanja prstena molekule kaprolaktama te započinje polimerizacija. Tako otvoreni prsten kaprolaktama se otvara i rasteže u polimerni lanac. Nakon toga se uklanjaju niskomolekulni oligomeri i monomeri, koji se nalaze u proizvodu polimerizacije, ekstrakcijom toplom vodom ili destilacijom pri niskom tlaku. Kod kontinuiranog postupka se unaprijed rastaljeni monomer s vodom uvodi u reaktor i polimerizira.

Mehanizam polimerizacije uključuje tri elementarne reakcije:

- hidrolizu laktama
- polikondenzaciju ω -aminokiselina ili ω -oligoaminokiselina
- reakcije poliadicije.

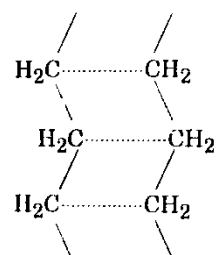
4. Struktura polimera

Struktura polimera, kao i ostalih tvari, ovisi o vrsti veza između strukturnih jedinica i slaganju strukturnih jedinica.

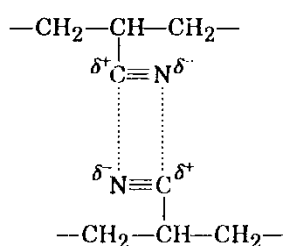
4.1. Vrste veza u polimerima

Atomi od kojih je građen makromolekulni lanac (većinom ugljikovi, vodikovi, kisikovi i dušikovi atomi), povezani su kovalentnim, dakle primarnim vezama. Također kod polimernih materijala su prisutne i sekundarne veze. One mogu biti međumolekulne ili unutarmolekulne privlačne sile, a ovisno o prirodi djelovanja, kod polimernih materijala, javljaju se tri tipa sekundarnih veza:

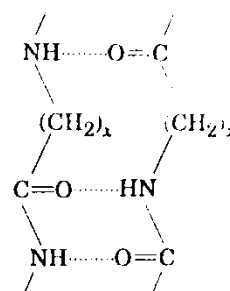
- van der Waalsove
- vodikove
- polarne.



van der Waalsove sile



polarne veze



vodikove veze

Slika 8. Prikaz različitih tipova međumolekulnih polimernih veza [1]

Jakost veze moguće je predočiti preko energije disocijacije. Kovalentne veze imaju puno veće energije disocijacija od sekundarnih. Vrijednosti disocijacije najčešćih kovalentnih veza u organskim i anorganskim polimerima prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Energije disocijacije kovalentnih veza [1]

veza	kJmol^{-1}	veza	kJmol^{-1}
C-C	335	P-P	222
C-O	330	O-O	142
C-N	276	B-O	498

Sekundarne veze su daleko slabije od primarnih i njihove energije disocijacije se kreću između 10 i 40 kJmol^{-1} . No, svojstva polimera će uvelike ovisiti o sekundarnim vezama. Budući da su polimerne makromolekule vrlo dugačke, sile između njih također mogu biti vrlo velike, zbog velikog broja prisutnih sekundarnih veza.

Informacija o jačini međumolekulnih veza u nekom polimeru može se predočiti gustoćom kohezijske energije, koja predstavlja kohezijsku energiju u nekom polimeru po polarnom volumenu. Ta energija je ovisna, naravno, o kemijskom sastavu i temperaturi. S porastom temperature ona se smanjuje. Polimeri s većom gustoćom kohezijske energije sustava općenito su čvršći, te imaju više temperature staklišta.

4.2. Makromolekulna struktura polimera

Strukturu polimera na makromolekulnoj razini moguće je opisati pomoću dvije karakteristike:

- konfiguracijama
- konformacijama.

4.2.1. Konformacije polimera

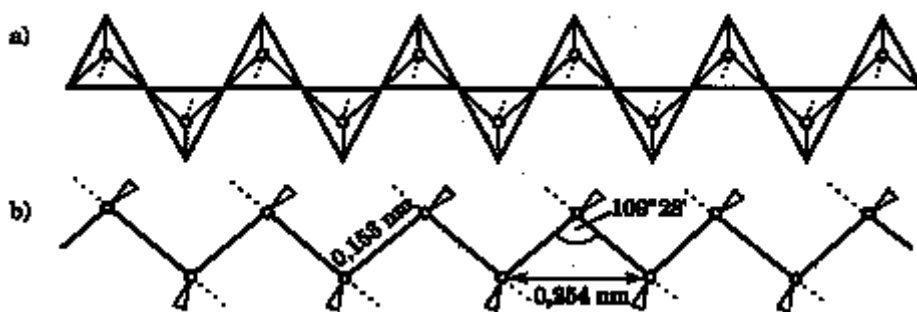
Konformacija predstavlja prostorni raspored atoma ili skupine atoma nastao prostornom rotacijom oko jednostruke veze između ugljikovih atoma.

Budući da kod različite konformacija makromolekula imamo i različite potencijalne energije, svaka makromolekula će nastojati postići svoj stabilni oblik, tj. oblik kod kojega je potencijalna energija minimalna. Zbog toga većina makromolekula samo u jednoj ili malom broju konformacija, iako teoretski zbog mogućnosti rotacije oko jednostruke veze između ugljikovih atoma polimerne makromolekule mogu imati neizmjeran broj različitih konformacija.

Konformacija se može promatrati na različitim strukturnim nivoima, pa je s obzirom na to moguće razlikovati:

- lokalnu konformaciju – rotacijska stanja kemijskih veza, formacija spiralnih struktura
- konformaciju na višoj razini – presavijanje spirala i formiranje raznih podstruktura
- globalnu konformaciju lanaca – upravljana je entropijom.

Velika većina polimernih materijala je organske prirode, što znači da glavni lanac makromolekule sačinjavaju ugljikovi atomi povezani kovalentnim vezama. Ugljikovi atomi sadrže četiri ekvivalentne sp^3 orbitale koje su raspoređene u obliku tetraedra. Kut između orbitala iznosi $109^\circ 28'$. U idealnom slučaju povezivanjem ugljikovih atoma u lančastu molekulu dobiva se cik-cak planarna konformacija. Takvu jednostavnu konformaciju posjeduje npr. polietilen (slika 9.).

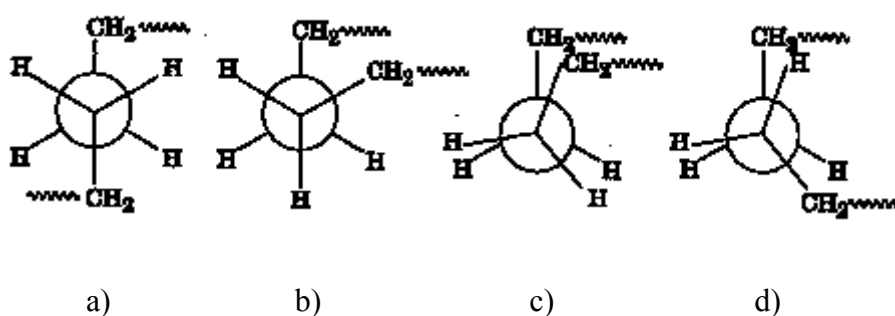


Slika 9. Shematski prikaz izdužene konformacije molekule polietilena: a) tetraedarski prikaz, b) planarni prikaz[1]

Konformacijska promjena je promjena oblika makromolekule, prije svega zbog ranije spomenute rotacije oko jednostruke veze između ugljikovih atoma u glavnom lancu. Do konformacijske promjene dolazi zbog gibanja potenciranih dovođenjem topline ili utjecajem sekundarnih veza.

Generalno razlikuju se sljedeće najčešće konformacije makromolekula:

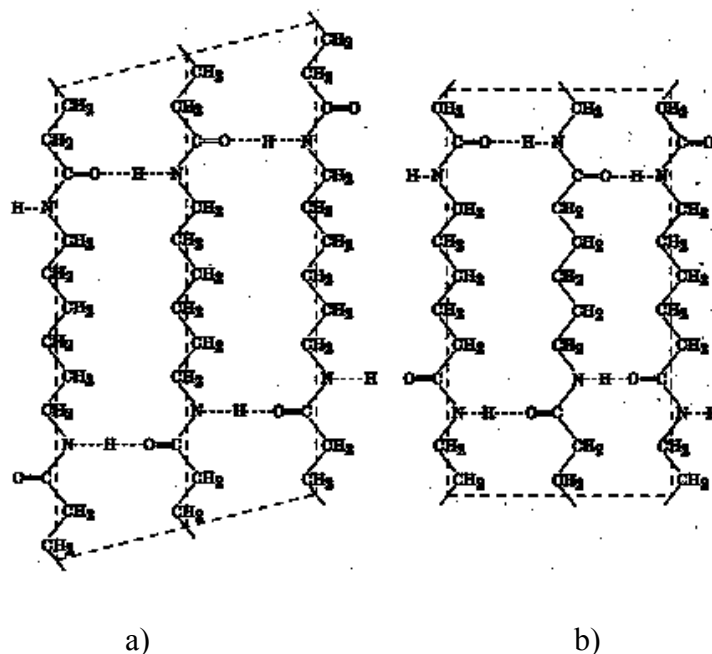
- antiperiplanarna (T-konformacija)
- sinklinalna (G- konformacija)
- sinperiplanarna (C-konformacija)
- antiklinalna (A-konformacija)



Slika 10. Najčešće konformacije makromolekula: a) antiperiplanarna, b) sinklinalna, c) sinperiplanarna, d) antiklinalna [1]

Linearne makromolekule imaju u pravilu povoljnije konformacije od granatih umreženih makromolekula. Razlog tome je što je rotacija oko C-C veze kod umreženih makromolekula ponekad ograničena strukturnim posebnostima, dok s druge strane linearne makromolekule imaju veliku slobodu gibanja oko jednostruke C-C veze, te svaka molekula zauzima takav konformacijski položaj u kojem se postiže maksimalna entropija. Budući da je takav oblik u većini slučajeva i statistički najvjerojatniji, neodređen oblik, a naziva se statistička konformacija. S druge strane, konformacije koje imaju određen kut rotacije oko jednostrukih ugljikovih veza su ukrućene (nesavitljive) konformacije. Do ograničene rotacije jednostrukih veza dolazi ako su polimeri sastavljeni od krutih, obično aromatskih ponavljanih jedinica ili/i ako posjeduju jake sekundarne veze između makromolekula. Za poliamide i poliesterse svojstvena je izdužena ukrućena konformacija, dok većina vinilnih, strukturom sličnih polimera, minimum potencijalne energije postiže uvijanjem molekule oko smjera protezanja stvarajući tako spiralnu ukrućenu konformaciju.

Kod poliamida makromolekule se, kao je već ranije spomenuto, nalaze u izduženoj cik-cak ukrućenoj konformaciji, čije je nastajanje osim krutim aromatskim skupinama, uzrokovano i jakim vodikovim sekundarnim vezama koje nastaju između CO- i NH- skupina susjednih makromolekula. Konformacije poliamida 6 i poliamida 66 prikazane su na slici.



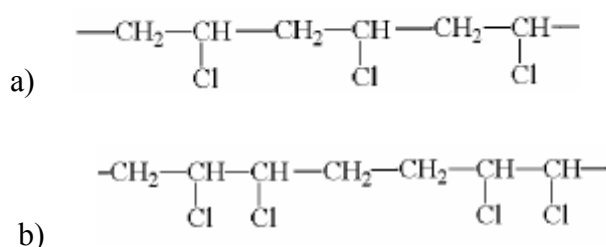
Slika 11. Izdužene konformacije poliamida: a)PA 66, b)PA 6 [1]

4.2.2. Konfiguracije polimera

Konfiguracija opisuje prostorni razmještaj atoma ili atomskih grupa u ponavljanoj jedinici. S obzirom na raspored ponavljanih jedinica nastaju dvije osnovne konfiguracijske strukture polimernih molekula:

- struktura “glava-rep” (najčešća)
- struktura “glava-glava” ili “rep-rep”.

Prikazi ovih konfiguracija dani su na primjeru PVC-a na slici 12.



Slika 12. a) struktura “glava-rep”; b) struktura “glava-glava” ili “rep-rep” [1]

Prema rasporedu supstituenata s obzirom na temeljni lanac makromolekule razlikuju se:

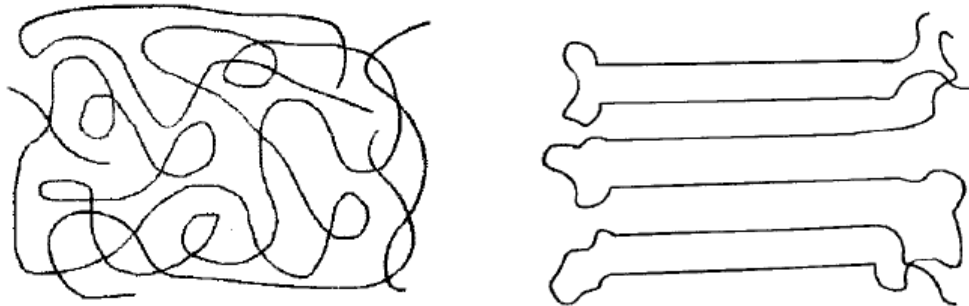
- izotaktni
- sindiotaktni
- ataktni polimeri.

Stereoregularan polimer je polimer kod kojeg su svi supstituenti poredani u prostoru na točno određen način. Izotaktni polimer je stereoregularni polimer čija osnovna jedinica ima kao komponentu temeljnog lanca ugljikov atom s dva supstituenta tako postavljena da se nalaze u istom steričkom položaju. Sindiotaktni polimer je stereoregularni polimer čiji ugljikovi atomi temeljnog lanca naizmjenice zauzimaju suprotne konfiguracije. Ataktni polimer ima nepravilno raspoređene supstituente, a ako se makromolekule sastoje od duljih sekvenci stereoregularne konfiguracije, takav polimer se označuje kao stereo-blokpolimer.

4.3. Nadmolekulne strukture polimera

Skupina poliamida spada u pretežito kristalaste polimere s izraženom nadmolekulnom strukturom, ovisno o kemijskom sastavu ponavljane jedinice.

Polimeri mogu imati i različite nadmolekulne strukturne oblike i to različitih stupnjeva sredečnosti. Razlikujemo dva krajnja oblika odnosno sredečnosti strukture: amorfnu i kristalnu strukturu polimera. (slika 13.)



Slika 13. Prikaz amorfne strukture (lijevo) i kristalne strukture (desno)

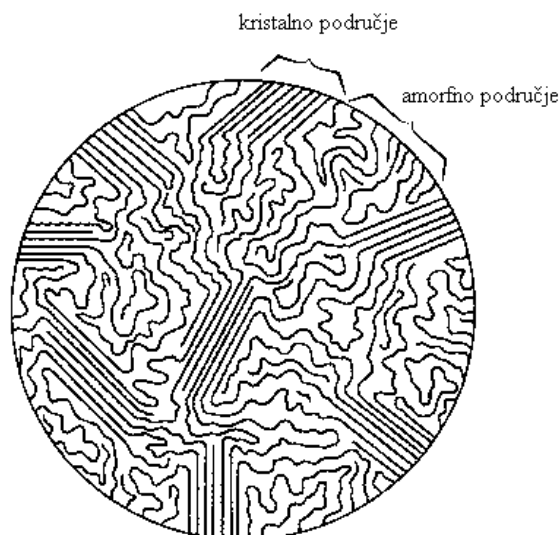
Amorfna struktura predstavlja potpuno nesređena područja u strukturi polimera. Kod takve strukture makromolekulni lanci su isprepleteni bez ikakvog trodimenzijskog rasporeda. Iako je i u takvoj strukturi često moguće pronaći ponavljanje određenog strukturnog oblika u jednoj ili dvije dimenzije ipak se ne može govoriti o sredečnosti kakva se javlja kod kristalne strukture. Kristalnom strukturom tako predstavlja područja gdje dolazi do ponavljanja određenog trodimenzijskog motiva. Kristalna rešetka također nije savršena već se i kod nje javljaju razne nesavršenosti u pogledu pranih mjesta gdje nedostaje određene molekule (vakancije) ili nekih drugih pogrešaka.

S obzirom na prije navedene stupnjeve uredenosti strukture razlikuju se amorfni i kristalasti polimeri. Amorfni polimeri se još i pothlađene kapljevine, jer je njihova struktura karakterizirana stanjem nereda kao i kad se nalaze u rastaljenom stanju. Amorfni polimeri hlađenjem ispod temperature skrućivanja poprimaju sva obilježja čvrstih tvari premda se kod njih uopće ne javlja kristaličnost. Amorfno stanje karakterizira skup međusobno gusto isprepletenih makromolekula. Amorfne tvari nemaju oštru faznu pretvorbu kruto – tekuće stanje pri temperaturi taljenja, već se ona odvija unutar nekog temperaturnog intervala. Amorfni polimeri se na sobnoj temperaturi nalaze u staklastom stanju. U tom stanju makromolekule su vrlo slabo pokretljive. Dovođenjem topline, tj. povišenjem temperature

iznad temperature staklišta (T_g) omogućuje se značajnije gibanje makromolekula, pa čak i njihovih segmenata. Ovo stanje se naziva gumasto. Zagrijavanjem iznad temperature tečišta (T_f) dolazi do gibanja cijelih makromolekula, tj. do prijelaza u visokofluidno stanje. Sa slabljenjem veza između makromolekula, tj. sa povećanjem gibljivosti makromolekula, raste i specifični volumen.

Polimeri s djelomično uređenom strukturom nazivaju se kristalasti polimeri. Kristalasti polimeri nikad nemaju u potpunosti uređenu kristalnu strukturu već se sastoje od kristalnih područja u amorfnoj strukturi (slika 14). Udio kristalnih područja predočuje se preko stupnja kristalichnosti koji predstavlja volumni ili maseni udio kristalnih područja u strukturi. Eksperimentalne metode kojima je moguće odrediti stupanj kristalichnosti su rendgenska difrakcija, kalorimetrija, infracrvena spektroskopija ili određivanjem gustoće. Potrebno je napomenuti da stupanj kristalichnosti nije apsolutna veličina budući da ne postoji oštra granica koja razdvaja amorfna od kristalnih područja.

Ovakva dvojna struktura koja se javlja kod kristalastih polimera omogućuje povoljnu kombinaciju mehaničkih svojstava takvog polimernog materijala u odnosu na amorfne polimerne materijale. Kristalna područja su zaslužna za visoku čvrstoću i tvrdoću, dok amorfna područja doprinose deformabilnosti.



Slika 14. Shematski prikaz kristalnih i amornih područja kod kristalastih polimera[4]

Za kristalaste polimere karakteristična je temperatura taljenja (T_m). Pri toj temperaturi dolazi do razgradnje kristalnih područja. Ona ovisi o promjeni entalpije i entropije molekula u rastaljenom stanju:

$$T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$$

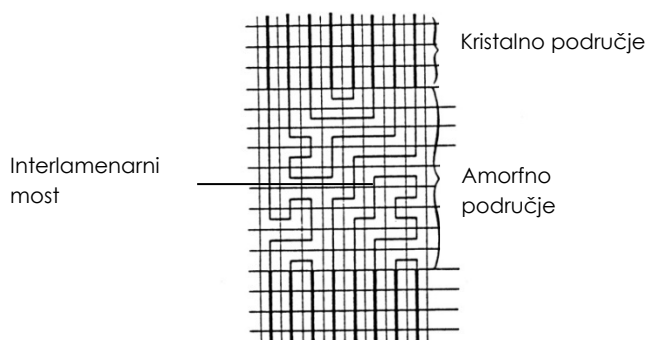
Tablica 2. Iznosi stupnja kristalčnosti i prijelaznih temperatura pojedinih kristalastih plastomera [1]

PLASTOMER	Stupanj kristalnosti, %	Staklište $T_g/^\circ\text{C}$	Talište $T_m/^\circ\text{C}$	Temperatura uporabe, $^\circ\text{C}$
Polietilen, PE-LD	45 - 55	-105,-20	115	-50 do 85
Polietilen, PE-HD	70 - 80	-105,-20	137	-50 do 127
Polipropilen	50 - 60	-20	150	-25 do 95
Poliamid PA66	35 - 45	60	260	-40 do 110
Polikarbonat	0- 40	149	149	-70 do 110

Polimernim makromolekule pri temperaturama višim od temperatura taljenja omogućeno je i mikrobraunovo i makrobraunovo gibanje, tj. one su pokretljivije u odnosu jedna na drugu budući da su sekundarne veze koje ih povezuju znatno oslabljene. Kakva će struktura nastati prilikom ohlađivanja iz taline ovisi o vrsti polimera te termodinamičkim i kinetičkim uvjetima. Prilikom ohlađivanja makromolekule zauzimaju konformacije u kojima im je potencijalna energija minimalna. Kristalne strukture u pravilu mogu tvoriti samo polimeri s uređenom linearnom strukturom. Treba naglasiti da uređenost strukture polimerne makromolekule samo omogućuje stvaranje kristalnih područja, ali ne i uvjetuje. Kao primjer se može navesti cis-1,4- poliizopren koji ima vrlo pravilnu linearnu strukturu, no pri sobnoj temperaturi je amorfan. Razlog tome je mogućnost zauzimanja vrlo velikog broja konformacije sa približnom istom potencijalnom energijom što na kraju rezultira amorfnom strukturom. Osim termodinamičkih faktora koji mogu onemogućiti kristalizaciju ona može biti spriječena i zbog kinetičkih faktora. Naglim hlađenjem polimerne taljevine na temperaturu ispod temperature staklišta onemogućuje se kristalizacija zbog nemogućnosti dostatne pokretljivosti lanaca nužne za formiranje sređenih kristalnih područja.

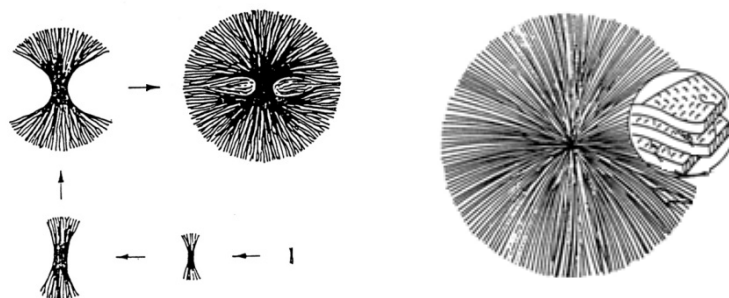
4.3.1. Sferolitna nadmolekulna struktura polimera

Sferolitna struktura karakteristična je za većinu kristalastih polimera. Prilikom kristalizacije polimerne makromolekule zauzimaju najpovoljnije komformacije, presavijaju se i pakuju tvoreći lamele. Lamelarna struktura posljedica je smanjenja površinske energije uslijed slaganja lamela. Debljina lamela ovisi o kristalizacijskim uvjetima. Lamelarni polimerni kristali nisu u kristalografskom smislu pojedinačni kristali već se sastoje od puno manjih kristalita, tako da posjeduju mozaičnu strukturu. Manji kristali međusobno su odijeljeni granicama jezgre. Između lamela je područje amorfne strukture. Neke makromolekule mogu izlaziti iz jedne lamela, prolaziti kroz amorfno područje i ući u novu lamelu. Takvi makromolekulni lanci se nazivaju i intralamelarni mostovi i od ključnog su značaja za mehanička svojstva polimera.



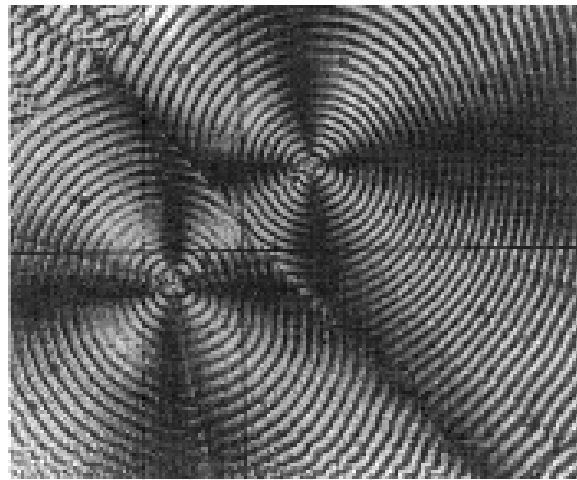
Slika 15. Shematski prikaz lamelarne kristalne strukture i interlamenarnih mostova [5]

Lamele su sklone grupiranju u lamelarne nakupine. Lamelarne nakupine imaju dominantan smjer rasta te formiraju fibrilne (vlaknaste) strukture koje potom tvore sferolit. Fibrile su dugački nizovi lamela te se još nazivaju dugi intervali kristalita. Rast sferolita počinje iz jednog nukleusa iz kojeg se šire fibrili te se pritom zakreću i granaju (slika 16).



Slika 16. Shematski prikaz formiranja sferolita i njegove strukture [5]

Lamele koje sačinjavaju fibrile okomite su na smjer rasta fibrila. Budući da se rast sferulita zaustavlja udaranjem jednog rastućeg sferulita o drugi, njihova veličina će prvenstveno ovisiti o rasporedu klica kristalizacije. Ovisno o tome da li će rast sferolita iz više centara nukleacije započeti istovremeno ili u različitim trenucima razlikuje se homogena i heterogena nukleacija. Kod homogene nukleacije rast počinje u različitim trenucima što rezultira zakrivljenim granicama između sferolita, dok kod heterogene rast počinje u istom trenutku i uzrokuje formiranje ravnih granica između sferolita.



Slika 17. Sferolitna struktura [5]

Na slici je prikazana sferolitna struktura. Karakteristična obilježja ovakve strukture su postojanje tzv. malteškog križa, tj. četiri kružno simetrična izražena sektora, i uzorak koncentričnih kružnica što upućuje na postojanje niže razine pravilne mikrostrukture.

Oblik i veličina sferolita ovisi o uvjetima kristalizacije. Prilikom naglijeg ohlađivanja taljevine nastaju radijalni sferoliti, a kod sporijeg ohlađivanja kuglasti sferoliti.

4.3.2. Nadmolekulna struktura poliamida 6

Poliamidi su polimeri s pretežno visokim stupnjem kristaličnosti. Uređenost strukture se može još dodatno povećati mehaničkim istezanjem što za posljedicu ima linearnu orijentaciju makromolekula (vlakna). Poliamidi imaju također jake sekundarne, vodikove veze, te ukrućenu konformaciju a prije je navedeno da te odlike uzrokuju veći stupanj kristaličnosti kod polimera.

Ispod temperature tališta poliamid 6 je kristalasti polimerni materijal s sferolitnom nadmolekulnom strukturom. Uzrok takve strukture poliamida 6 je pravilna linearna i simetrična struktura glavnog polimernog lanca kod kojeg je amidna veza orijentirana uvijek u istom smjeru.

Do formiranja sferulitne nadmolekulne strukture dolazi uslijed djelovanja polarnih amidnih skupina koje uzrokuju nejednolik raspored elektrona između određenih atoma u polimernoj makromolekuli. Tako nastaju slabo nabijena područja koja se međusobno privlače i uzrokuju uzastopno presavijanje polimernog lanca, formiranje lamela i naposljetku stvaranje kristalnih područja.

Prilikom vanjskog opterećenja materijala, lamelarni kristali se razlažu u mozaične kristale, putem klizanja po granicama jezgri. Zbog toga o veličini kristalita ovisi i mehaničko ponašanje poliamida 6.

Poliamid 6 može se pojaviti u dva kristalna oblika:

- α -oblik- temperatura tališta = 220 °C
- γ -oblik- temperatura tališta = 210 °C

α -oblik se sastoji od potpuno istegnutih cik-cak lanaca, u kojima su antiparalelni lanci povezani vodikovim vezama, dok se γ -oblik sastoji od ploča paralelnih lanaca povezanih vodikovim vezama.

5. Apsorpcija vode i njen utjecaj na svojstva poliamida

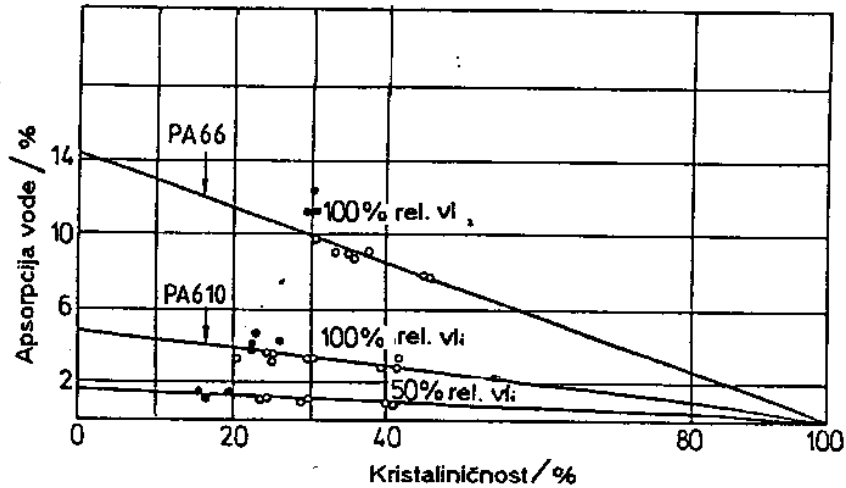
Poliamidi su polarni polimeri. Njihova polarnost je uzrokovana prisustvom amidne, -NH-CO-skupine. Voda je također polarna molekula te stoga poliamidi imaju visoki afinitet prema vodi. Apsorpcija vode kod poliamida ima značajnu ulogu budući da voda u poliamidima utječe na gotovo sva fizikalna svojstva, a u velikoj većini slučajeva primjene poliamida prisutna je u nekoj mjeri u sustavu. Apsorpcija vode poliamida ovisi o kemijskom sastavu ponavljanih jedinica i o strukturi. Razne vrste poliamida imaju i različit omjer CO-NH/CH₂ skupina u ponavljanoj jedinici pa tako i različiti afinitet prema upijanju vode. U tablici je prikazan maseni udio apsorbirane vode najčešće upotrebljivanih poliamida kod različitih okolišnih uvjeta te pripadajući im omjeri amidnih i ugljikovodikovih skupina u ponavljanoj jedinici makromolekulnog lanca.

Tablica 3. Maseni udio vode u poliamidima kod zasićenja pri 50% i 100 % relativne vlage i 23 °C te omjeri CO-NH/CH₂ skupina u ponavljanoj jedinici [6]

Materijal	Maseni udio vode pri 50% relativne vlage i 23°C [%]	Maseni udio vode pri 100% relativne vlage i 23°C [%]	Omjer CO-NH/CH ₂
PA 6	2,7	9,5	1:5
PA 66	2,5	9,8	1:5
PA 11	0,8	1,9	1:10
PA 12	0,7	1,5	1:11

Iz tablice 3 je vidljivo da se s smanjenjem omjera između amidnih i ugljikovodikovih skupina smanjuje i maseni udio apsorbirane vode određene vrste poliamida.

Uz odnos ugljikovodikovih i amidnih skupina nadmolekulna struktura ima veliku ulogu kad se razmatra Apsorpcija vode u poliamid. Budući da se apsorpcija pretežno odvija u amorfnu područja materijala, uvelike će ovisiti o stupnju kristalčnosti materijala. Poliamidi s većim stupnjem kristalčnosti, tj. s više kristalnih područja u strukturi, manje će upijati vode od onih s većim amorfnim područjem.



Slika 18. Ovisnost apsorpcije vode poliamida 66 i poliamida 610 o stupnju kristaliničnosti [7]

Na slici 18 je prikazana ovisnost apsorpcije vode o stupnju kristaliničnosti kod poliamida 6 i poliamida 610. Vidi se, kako je ranije napomenuto, da se s većim stupnjem kristaliničnosti smanjuje apsorpcija vode u materijal. Razlog da će poliamid 66 za određeni stupanj kristaliničnosti i pri istim uvjetima relativne vlažnosti upiti više vode od poliamida 610, leži u gore objašnjenjnoj ovisnosti odnosa ugljikovodikovih i amidnih funkcionalnih skupina o apsorpciji vode.

Treći čimbenik uz kemijski sastav i strukturu, koji utječe na apsorpciju vode poliamida su okolišni uvjeti kojima je materijal izložen. Budući da je udio vode u poliamidu u ravnoteži sa sadržajem vode u okolini, zasićenje poliamida ovisit će o relativnoj vlazi okoline. Povišenjem temperature raste i faktor difuznosti poliamida što doprinosi bržem zasićenju.

Apsorpcija vode poliamida je reverzibilan fizikalni proces.

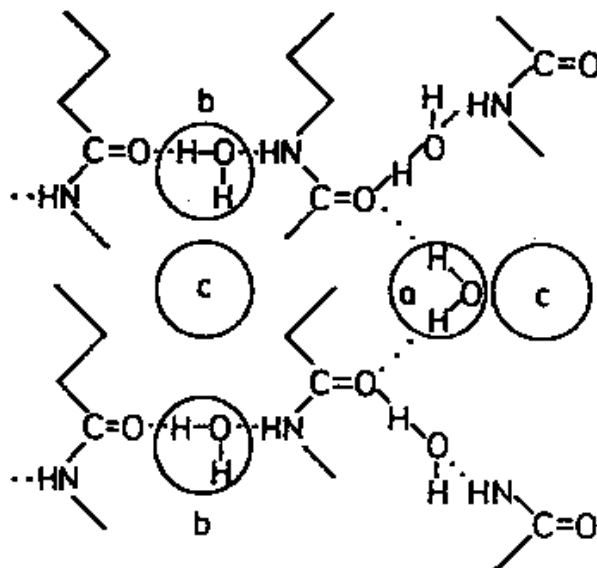
5.1. Mehanizam apsorpcije vode poliamida

Upijanje vode poliamida je difuzijski proces i moguće ga je opisati pomoću I. Fickovog zakona koji glasi:

$$J = -D(\partial c / \partial x),$$

gdje je J - protok materijala ili količina supstance koja difundira kroz određen presjek u nekom vremenu, D - difuzijska konstanta, $\partial c / \partial x$ – koncentracijski gradijent, tj. promjena koncentracije s udaljenošću x . Za određene uvjete kojima je određen tijek difuzije brzina upijanja vode će biti proporcionalna specifičnoj površini. Poliamid 6 će pri normalnim vanjskim uvjetima sadržavati oko 2.5 % apsorbirane vode.

Kada molekule vode dođu u kontakt s poliamidom dolazi do njihove sorpcije u materijal i daljnje difuzije prema unutrašnjosti. Molekule vode pritom razdvajaju polimerne lance, oslabljujući tako sekundarne, vodikove, veze kojima su povezani te tvore nove vodikove mostove kako je prikazano na slici 19. Vezivanje vode se odvija u amorfnim područjima gdje su i sekundarne veze puno slabije od onih u središnim kristalnim područjima. Ostale molekule vode koje ne sudjeluju u stvaranju veza smještaju se između makromolekulnih lanaca u obliku vlastitih asocijata. Sve to ima za posljedicu plastificirajući efekt koji izaziva apsorbirana voda u poliamidu.



Slika 19. Mehanizmi apsorpcije vode: a,b- vodikovi mostovi, c-vlastiti asocijati[8]

5.2. Utjecaj apsorbirane vode na mehanička svojstva poliamida

Poliamidi apsorbiraju vlagu iz okoline. Sadržaj apsorbirane vlage u ravnoteži je s relativnom vlagom okoline. Na to svojstvo poliamida treba posebno obratiti pažnju, jer se sadržaj vlage odražava na sva fizikalna svojstva. To pogađa u prvom redu tehnički važne poliamide, PA 6 i PA66, koji apsorbiraju više vlage od drugih poliamide, te njihova svojstva podliježu najvećim promjenama.

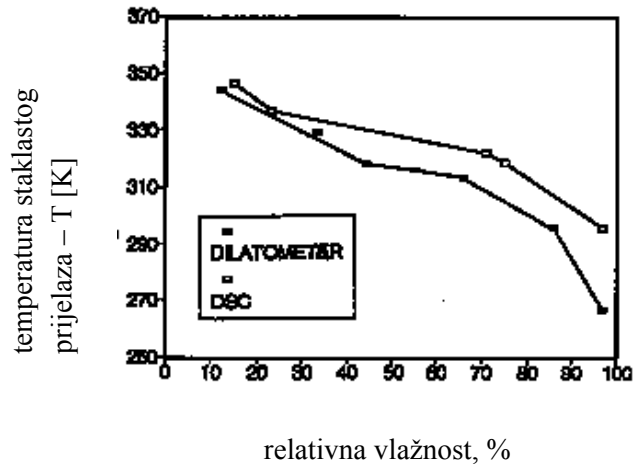
Tek nakon apsorpcije određene količine vode poliamidi ostvaruju optimalnu kombinaciju svojstava. Zato se neposredno nakon izrade preporučuje uskladištenje uz visoku relativnu vlažnost zraka kako bi materijal apsorbirao potrebnu količinu vlage. Takvo skladištenje ima, u izvjesnom smislu, ulogu kondicioniranja. U praksi se kondicioniranje ponekad provodi i u vodi, pa i u vrućoj vodi, kako bi se postigao zahtijevani sadržaj vlage u kratkom vremenu. Ovakav način kondicioniranja za posljedicu ima pojavu unutarnjih naprežanja u materijalu i neravnomjernu raspodjelu mehaničkih svojstava zbog činjenice da se većina apsorbirane nalazi u površinskom sloju. Zato se preporuča polagano kondicioniranje kako bi se omogućila difuzija vode u cijeli materijal i tako osigurala jednaka mehanička svojstva po cijelom presjeku.

Pri apsorpciji vode dolazi do povećanja volumena kod poliaminidnih proizvoda o čemu treba voditi računa pri njihovoj izradi.

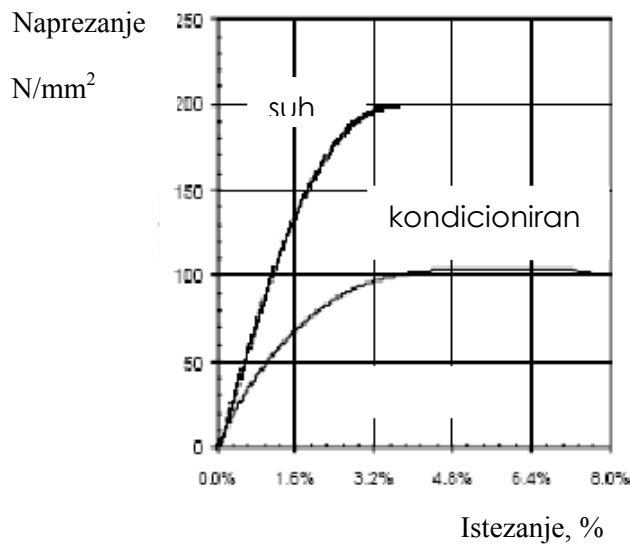


Slika 20. Promjena volumena uslijed apsorpcije vode poliamida 6[6]

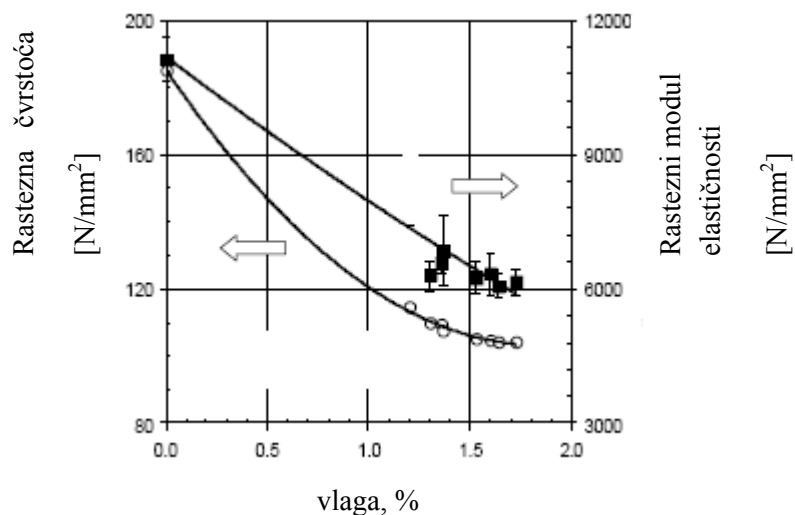
Voda u poliamidu izaziva plastificirajući efekt i snižava temperaturu staklišta (slika 21), te smanjuje vlačnu čvrstoću i snižava vrijednost modula elastičnosti. Na slici 22 je usporedno prikazano kako voda utječe na čvrstoću i produljenje poliamida 6. Površina ispod krivulja predstavlja utrošeni rad (energiju) potreban za lom ispitivane epruvete, te se na iz toga jasno vidi da je potrebno utrošiti više rada za kidanje kondicionirane epruvete, nego suhe.



Slika 21. Utjecaj relativne vlažnosti na temperaturu staklišta PA6 [7]



Slika 22. Dijagram naprezanje – istezanje za suh i kondicioniran staklenim vlaknima ojačan poliamid 6 pri temperaturi od 23 °C [9]



Slika 23. Utjecaj vlage na rasteznu čvrstoću i rastezni modul elastičnosti poliamida 6 ojačanog staklenim vlaknima pri temperaturi ispitivanja 23 °C [9]

Zbog različitih svojstava pri različitim sadržajima vode poliamidi se ispituju pri tri različita stanja u pogledu sadržaja vode – suhom stanju, kondicioniran na zraku (pri temperaturi 23 °C i 50% relativne vlage) i kod maksimalne moguće količine apsorbirane vode.

6. Mogućnosti modifikacije polimernih materijala

Svojstva određenog polimernog materijala je moguće modificirati dodavanjem dodataka i/ili drugog polimera kroz miješanje ili kopolimerizaciju, ali i uvjetima sinteze i prerade. Treba naglasiti da je svaki tehnički polimerni materijal modificiran, jer se uvijek čistom polimeru dodaju određeni dodatci kako bi se dobio tehnički upotrebljiv polimerni materijal.

U pravilu modificiranjem jednog svojstva mijenjaju se i ostala svojstva zbog promjene u strukturi i sastavu materijala, a svojstva materijala su direktno ovisna o tim čimbenicima. Zbog toga se prilikom modifikacije materijala uvijek teži ostvarivanju optimalne kombinacije svojstva, a ne samo jednog zasebnog svojstva, koje materijal mora zadovoljiti da bi što bolje ispunjavao svoju funkciju.

Kod tehničkih polimernih materijala, posebice s gledišta konstruiranja, posebice su važna mehanička svojstva. Mehanička svojstva opisuju ponašanje materijala pod utjecajem neke vrste mehaničkog opterećenja. Ona se određuju normiranim statičkim i dinamičkim metodama, kod kojih opterećenje može biti kratkotrajno i dugotrajno. Najčešća mehanička svojstva pomoću kojih se određuje raspon primjene nekog polimernog materijala su: čvrstoća (rastezna, savojna, tlačna, dinamička), žilavost (udarna i savojna) i tvrdoća.

Mehanička svojstva često uporabljivih poliamida prikazana su tablicom 4.

Tablica 4. Mehanička svojstva poliamida [10]

Materijal	Rastezni modul elastičnosti [N/mm ²]	Granica razvlačenja [N/mm ²]	Istezljivost [%]
PA 6	1400	40	200
PA 66	2000	65	150
PA 11	1000	70	500
PA 12	1600	45	300

Jedan od glavnih nedostataka poliamida je njihova sklonost upijanju vode zbog prisustva amidne skupine. Upijanje vode kod poliamida rezultira smanjenjem mehaničkih svojstava i dimenzijskom nepostojanošću. Da bi se umanjili ovi negativni utjecaji, ali i ciljano poboljšala pojedina svojstva, poliamidi se vrlo često modificiraju.

6.1. Dodatci polimernim materijalima

Dodatci polimerima su tvari koje im se dodaju kako bi se modificirala svojstva i tako dobio polimerni materijal željenih karakteristika. Postoje razni dodatci polimerima koji se prema namjeni mogu podijeliti u slijedeće skupine:

- reakcijske tvari,
- modifikatori mehaničkih svojstava,
- dodatci za poboljšanje preradivosti,
- modifikatori površinskih svojstava,
- modifikatori optičkih svojstava.

Podskupine osnovnih skupina dodataka navedene su u tablici 5.

Tablica 5. Dodaci polimernim materijalima

naziv skupine dodataka	podskupine dodataka
reakcijske tvari	penila, umrežavala, dodaci za smanjenje gorivosti
dodaci za poboljšanje preradivosti	maziva, punila, toplinski stabilizatori, regulatori viskoznosti
modifikatori mehaničkih svojstava	plastifikatori, dodaci za povišenje žilavosti, ojačala (vlakna, viskeri, čađa)
modifikatori površinskih svojstava	vanjska maziva, antistatici, dodaci za smanjenje sljubljivanja
modifikatori optičkih svojstava	boje, pigmenti
dodaci za produljenje postojanosti proizvoda	antioksidansi, svjetlosni stabilizatori, biocidi (tvari za sprečavanje rasta mikroorganizama)
ostalo	mirisi, dezodoransi

Rasponi masenih udjela pojedinih dodatka koji se uobičajeno dodaju polimerima navedeni su u tablici 6.

Tablica 6. Uobičajeni maseni udjeli najčešćih skupina dodataka kod polimera [1]

Dodatak	Maseni udio %	Dodatak	Maseni udio %
Antioksidansi	0,1-2	Preradbeni dodatci	0,5-5
Svjetlosni stabilizatori	0,1-1	Dodaci za smanjenje gorivosti	1-20
Toplinski stabilizatori	0,1-2	Plastifikatori	do 25
Antistatici	0,1-1	Ojačala	25-40
Bojila	0,02-3	Punila	do 50

Dodatci djeluju na razne načine. Ukoliko kemijski reagiraju s polimerom u koji su dodani nazivaju se aktivni dodatci, a u protivnom se nazivaju inertni dodatci. Primjeri aktivnih dodataka su plastifikatori, umrežavala, dodatci za smanjenje gorivosti itd, dok su inertni dodatci npr. punila, vlakna i sl.

6.1.1. Modifikacija mehaničkih svojstava polimernih materijala dodatcima

Dodatci za modifikaciju mehaničkih svojstava su:

- plastifikatori,
- dodatci za povišenje žilavosti,
- ojačala.

Izuzetna mehanička svojstva polimernih materijala, pogotovo čvrstoća i tvrdoća, vrlo često se postižu dodavanjem ojačala u polimernu matricu. Ojačala mogu biti obliku čestica, viskera ili vlakana od različitih materijala čija se svojstva u pravilu značajno razlikuju od svojstava matrice u koju se ulažu. Iako od velikog značaja, u ovom pregledu modifikacije svojstava polimernih materijala neće se razmatrati ovi oblici modifikacije budući da je uvriježeno da se takvi materijali promatraju kao zasebna skupina materijala-kompoziti.

U polimerne materijale se često dodaju i razna punila, no iako utječu na mehanička svojstva to u većini slučajeva nije njihova glavna namjena. Najčešće se punila dodaju u polimerni materijal kako bi smanjila cijenu koštanja materijala. Neka od čestih punila kod polimernih materijala su čađa, glina, drveno brašno itd..

Raznim punilima moguće je smanjivanjem slobodnog volumena između makromolekula i reduciranjem polariteta makromolekula također utjecati na apsorpciju vode u materijal. Ukoliko je poliamid ojačan ojačalima koji s matricom ostvaruje dovoljno jake adhezivne veze koje su sposobne prevladat polarne veze između molekula vode i polimernih makromolekula oni također mogu doprinijeti smanjenju apsorpcije vode poliamida.

6.1.1.1. Plastifikatori

Plastifikatori su kemijski spojevi koji se dodaju polimernim materijalima u svrhu modificiranja njihovih mehaničkih i preradbenih svojstava. Plastifikatori snižavaju modul elastičnosti (E), posebno pri niskim temperaturama, što omogućava širu primjenu polimernog materijala, i olakšavaju preradbu materijala doprinosivši povećanju tečljivosti taline. Također, snižuju temperaturu staklišta polimera (T_g) što je posebno važno kod preradbe kristalastih polimera kojima je talište vrlo blizu temperaturi razgradnje. U većini slučajeva smanjuju čvrstoću polimernog materijala. Uglavnom se primjenjuju kod plastomernih materijala, mada se dodaju i manjem broju elastomera.

Kao prvi primjeri plastifikacije materijala mogu se navesti plastifikacija gline vodom i drva za brodogradnju uljem. Danas se kao plastifikatori koriste sintetski spojevi od koji većina pripada skupini estera. Poznato je više od 300 različitih vrsta plastifikatora za polimerne materijale od kojih je u industrijskoj primjeni između 50 i 100 različitih vrsta. Najčešće upotrebljavani plastifikatori su ftalati. U zapadnoj Europi se godišnje proizvede oko milijun tona plastifikatora od kojih se otprilike 900 000 tona koristi za plafikaciju PVC-a [4].

Prema molekularnoj masi razlikuju se dvije vrste plastifikatora:

- niskomolekulni (dodaju se u obliku plinova i tekućina)
- polimerni.

Budući da polimerni plastifikatori imaju veću molekularnu masu od niskomolekulnih, mogu se dodavati pri višim temperaturama te teže migriraju prema površini i u pravilu ne prelaze na dodirne materijale. Najrasprostranjeniji niskomolekulni plastifikatori su različiti ftalati, a od polimernih plastifikatora najviše su u upotrebi poliesteri na temelju adipinske i azealinske kiseline.

Također, mogu se razlikovati i primarni i sekundarni plastifikatori. Primarni plastifikatori su oni koji dodani polimernom materijalu mijenjaju njegova svojstva na način kako je već ranije navedeno. Sekundarni plastifikatori sami za sebe ne mijenjaju svojstva polimernog materijala te su često i nekompatibilni s njim, već da bi bili djelotvorni u materijalu otprije mora biti prisutan određeni primarni plastifikator. U tom slučaju sekundarni plastifikatori doprinose još boljem učinku plastifikacije.

Da bi sustav plastifikator-polimerni materijal bio djelotvoran mora postojati zadovoljavajuća mješljivost te dvije komponente te ne smije doći do njihovog raslojavanja. Empirijski je utvrđeno da će se potrebna mješljivost postići ukoliko je razlika u njihovim parametrima topivosti ($\Delta\delta$) manja od 1,8 jedinica.

Proces uvođenja plastifikatora u određeni polimerni materijal koji sadrži polarne grupe može se podijeliti u 5 koraka:

1. plastifikator se dodaje u rastaljeni polimerni materijal u određenoj količini i miješa
2. plastifikator prodire u polimerni materijal i uzrokuje povećanje volumena (bubrenje)
3. kidanje veza između polarnih grupa u polimernom materijalu
4. reakcija između plastifikatora i polimernog materijala
5. skrućivanje polimernog materijala i formiranje strukture koja uključuje plastifikator.

Koraci 1. i 2. i brzina kojom se oni odvijaju prvenstveno ovise o parametrima procesa i o fizikalnim značajkama polimernog materijala i plastifikatora kao npr. udjelu šupljina u polimeru, viskoznosti polimera i plastifikatora i sl., dok koraci 3. i 4. ovise o kemijskim svojstvima polimernog materijala i plastifikatora (polarosti molekula, molekularnoj masi i sl.). Treba naglasiti značaj 5. koraka budući da o njemu ovise uporabna svojstva konačnog polimernog izratka. Prilikom plastifikacije nekih polimera tako se mogu normalno odvijati koraci 1. do 4., ali kad se formira struktura nakon skrućivanja ona više nije sposobna zadržati plastifikator unutar nje te se ne mogu ostvariti željena uporabna svojstva.

Postoji nekoliko teorija pomoću kojih se pokušava objasniti djelovanje plastifikatora. Neke od tih teorija uključuju detaljniju analizu polarosti, topivosti, interakcije raznih parametara procesa te termodinamičkog ponašanja polimera, dok druge na prilično jednostavan način opisuju plastifikaciju kao „podmazivanje“ lanaca makromolekula polimernog materijala. Glavni razlog povećanja elastičnosti polimernih materijala nakon dodavanja plastifikatora je smanjenje jakosti sekundarnih veza između makromolekulnih lanaca. Da bi se u potpunosti razumjelo djelovanje plastifikatora na svojstva polimernog materijala potrebno je u obzir uzeti sve aspekte njihovog djelovanja. U nastavku su opisane dvije teorije.

Teorija „podmazivanja“ se zasniva na činjenici da se krutost polimernog materijala povećava s ostvarivanjem većeg broja veza između makromolekula. Prema teoriji do povezivanja dolazi uslijed trenja između makromolekulnih lanaca. Prilikom zagrijavanja polimernog materijala te veze slabe što omogućuje veću pokretljivost makromolekula i ulazak plastifikatora između

njih sprečavajući tako njihov ponovni kontakt, tj. ponovno nastajanje prijašnjih veza prilikom ohlađivanja, povećavajući tako elastičnost polimernog materijala. Iako privlačna zbog svoje jednostavnosti, ova teorija ne objašnjava zašto se u nekim polimernim materijalima određeni plastifikatori mogu primijeniti, a drugi ne.

Teorija slobodnog volumena je kompleksnija i opsežnija. Slobodni volumen je mjera praznog prostora između lanaca makromolekula u nekom polimeru zbog kojeg je omogućena njihova pokretljivost. Slobodni volumen nekog polimernog materijala određen je slijedećom jednačinom:

$$V_s = V_T - V_0 \quad \text{gdje je}$$

V_s – slobodni volumen polimera

V_T – specifični volumen pri temperaturi T

V_0 – specifični volumen pri referentnoj temperaturi (uobičajeno pri 0 K)

Kruti polimerni materijali imaju niski udio slobodnog volumena dok je kod elastičnih taj udio viši. Plastifikatori djeluju tako da povećavaju slobodni volumen te osiguravaju zadržavanje višeg udjela slobodnog volumena u polimernom materijalu i nakon skrutnjavanja. To se postiže tako da se molekule plastifikatora povezuju s makromolekulama ostvarujući veći broj slobodnih krajnjih skupina, tj. sprečavajući njihovo spajanje na tim mjestima te tako povećavajući slobodni volumen. Ostale molekule plastifikatora koje ostanu nepovezane ulaze u prazne prostore te dodatno otežavaju uspostavu veza između makromolekula prilikom skrućivanja. Ovom teorijom, tj. njenom kemijskom podlogom, moguće je objasniti zašto i u kojoj mjeri će plastifikator utjecati na svojstva polimernog materijala.

6.1.1.2. Plastifikacija poliamida

Voda u poliamidu djeluje kao omekšavalo i povećava istezljivost i savijanje te udarni rad loma. Pretpostavlja se da se voda veže preko vodikovih mostova, međumolekulne sile slabe i omogućeno je kretanje molekulnih segmenata koji ne leže čvrsto u kristalinitima. Apsorpcija vode najveća je u amorfnim područjima i pada s porastom stupnja kristalichnosti.

Osim vode kao dobar plastifikator kod poliamida 6 pokazao se i monomer kaprolaktam koji ostaje nakon polimerizacije. Utjecaj kaprolaktama kao plastifikatora prikazan je tablicom. Kao plastifikatori kod poliamida koriste se i razni dioli i sulfonamidi visoke molekularne mase.

Tablica 7. Mehanička svojstva standardnog poliamida 6 i modificiranog monomerom kaprolaktama kao plastifikatora[6]

Svojstvo	Standardni PA 6	Modificirani PA 6
Rastezna čvrstoća [N/mm²]	81	48
Rastezni modul elastičnosti [N/mm²]	1400	1175
Udarna žilavost (s zarezom) prema Izodu pri 23 °C [J/m]	58	106
Udarna žilavost (s zarezom) prema Izodu pri -40 °C [J/m]	43	48

6.2. Polimerne smjese i mješavine

Široki raspon različitih uporabnih svojstava, pa tako i mehaničkih, kod polimernih materijala moguće je postići kombiniranjem dva ili više polimera kako bi se dobila polimerna smjesa određenih svojstava. Neke smjese se proizvode zato jer su isplativije s ekonomskog stajališta, ali većina ipak zbog povoljnijih mehaničkih svojstava smjese u odnosu na zasebne komponente, posebice udarne žilavosti. Kao primjer, u tablici 8 su prikazana mehanička svojstva pojedinih polimera i mehanička svojstva njihovih smjesa.

Tablica 8. Mehanička svojstva polimera i njihovih smjesa [6]

materijal	E_r [GPa]	R_{mr} [MPa]	A_n [J/m]	Relativna cijena
ABS	2,06	35	320	1,00
PC	2,41	66	800	1,53
ABS+PC	2,55	43	530	1,19
PVC	2,76	48	<530	1,00
PMMA	3,10	69	25	2,08
PVC+PMMA	2,34	45	800	2,44
PS	2,06	33	64	1,00
PPE	2,55	72	85	4,10
PS+PPE	2,41	66	160	1,31

Iz tablice je vidljivo da su vrijednosti pojedinih mehaničkih svojstava smjese obično između vrijednosti određenih mehaničkih svojstava zasebne komponente. No, ponekad je moguć i sinergički učinak kao što je vidljivo na primjeru modula elastičnosti smjese ABS-a i PC-a.

Dva polimera mogu biti međusobno mješljivi (kompatibilni) te tvoriti jednofaznu polimernu smjesu u stanju ravnoteže ili nemješljivi tvoreći smjesu kod koje su u ravnoteži prisutne dvije faze. Uobičajeno se heterogene polimerne smjese nazivaju i polimernim mješavinama []. Da li će određena kombinacija polimera pri određenim termodinamičkim uvjetima tvoriti

polimernu smjesu ili mješavinu ovisi o sastavu same smjese, tj. udjelu pojedinih konstituenata, te o stupnju međusobne mješljivosti (kompatibilnosti) polimera koji se miješaju.

Smjesa dva polimera može se smatrati stabilnom prema spontanom faznom razdvajanju ukoliko su ispunjena dva uvjeta:

1. promjena slobodne Gibbsove energije procesa miješanja mora biti negativna ($\Delta G < 0$). Promjenu slobodne Gibbsove energije prikazuje jednačina 1.

$$\Delta G_{mij} = \Delta H - T\Delta S \quad (1) \text{ gdje je}$$

ΔH – promjena entalpije procesa,

T – termodinamička temperatura,

ΔS - promjena entropije procesa.

2. Druga derivacija promjene slobodne Gibbsove energije po sastavu mora biti pozitivna pri određenoj temperaturi i tlaku

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2) \text{ gdje je}$$

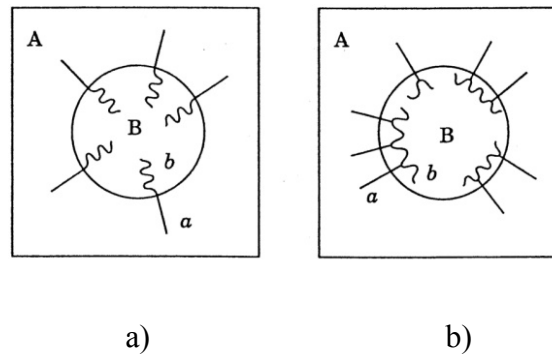
ϕ_i - volumni udio i-tog sastojka smjese.

U praksi, kao kriterij međusobne mješljivosti polimera u određenom sastavu, često se koristi činjenica da mješljivi polimeri imaju jedno staklište. No, postojanje jednog staklišta ne isključuje u potpunosti postojanje više faza u sustavu. Ukoliko su čestice jedne faze vrlo dobro dispergirane i veličina promjera manjih od 15 nm sustav će imati jedinstveno staklište iako se sastoji od više faza. U tom slučaju takva kompatibilnost je obično dostatna za praktične svrhe te se takve smjese smatraju mješljivim.

Općenito, mješljive smjese imaju bolja mehanička svojstva od nemješljivih, prvenstveno zbog činjenice da su mješljive smjese povezane međudjelovanjem preko sekundarnih veza. S druge strane na mehanička svojstva nemješljivih smjesa ovise o stupnju segmetalne difuzije između dvije polimerne faze. Kod međusobno nemješljivih polimera segmetalna difuzija makromolekula je mala, što onemogućava stvaranje čvrste otopine te im je povezanost zbog toga slaba.

Vrlo mali broj parova polimera je međusobno mješljiv. Stoga kako bi se povisio stupanj međudjelovanja polimera koji tvore nemješljivu smjesu, a sve s ciljem postizanja boljih mehaničkih svojstava, u nju se dodaju kompatibilizatori.

Najčešće se kao kompatibilizatori koriste blok i cijepljeni kopolimeri čiji su segmenti potpuno ili djelomice mješivi s sastojcima smjese što naravno omogućuje bolju mješljivost (slika 24).



Slika 24. Shematski prikaz djelovanja kompatibilizatora – a) blok kopolimer; b) cijepljeni kopolimer [1]

No, to nije jedina uloga kompatibilizatora. Kao što je već ranije napomenuto, neka mješavina će se u praktičnom smislu smatrat mješljivom (homogenom) i ukoliko postoje dvije faze, sve dok je jedna faza fino dispergirana u drugoj, tj. dok su raspršene čestice dovoljno malih dimenzija. Ukoliko mješavina nije mješljiva, raspršene čestice imaju tendenciju koagulacije u veće nakupine zbog međupovršinskog odbijanja između njihove površine i polimera koji ih okružuje. Kompatibilizatori smanjuju energiju međupovršinskog odbijanja te tako doprinose stabilnosti višefaznog sustava. Osim blok i cijepljenih kopolimera, reakcijama kopolimerizacije moguće je u smjesu dodati i polimere s određenim reaktivnim skupinama koji će doprinijeti mješljivosti sustava ili omogućiti odvijanje pojedinih kemijskih reakcija promjenom uvjeta miješanja (npr. transesterifikacija između dva različita poliestera pri temperaturi višoj od temperature taljenja).

6.3.1. Kopolimerizacije

Kopolimerizacije su kemijska reakcije u kojima sudjeluju najmanje dvije vrste monomera te se povezuju kovalentnim vezama tvoreći kopolimerne makromolekule.

Problem koji se javlja prilikom miješanja polimera u pogledu heterogenosti strukture, tj. nedostatne mješljivosti faza koje sačinjavaju polimernu mješavinu, često je moguće izbjeći postupcima kopolimerizacije, budući da se kopolimerizacijom može postići puno veći broj različitih struktura zbog mogućnosti slaganja ponavljanih jedinica unutar makromolekule ili grananja makromolekula. Također, kopolimerizacijom je moguće varirati sastav pojedinog konstituenta i molekularnu masu kopolimera u širem rasponu što sve doprinosi ostvarivanju željenih svojstava.

Osim dobivanja kopolimera određenih svojstava, kopolimerizacije se ponekad koriste da bi se ostvarila potrebna kemijska reaktivnost polimera npr. pri umrežavanju.

Prema rasporedu ponavljanih jedinica mogu se razlikovati četiri tipa kopolimera: statistički, naizmjenični, blok i cijepljeni kopolimer. Shematski prikaz ovih kopolimera prikazan je slikom 25.



Slika 25. Vrste kopolimera

Statistički kopolimer ima slučajan raspored ponavljanih jedinica u makromolekuli dok ostale tri vrste imaju neki definirani raspored izmjene ponavljanih jedinica i zato se često nazivaju i

regularni kopolimeri. Tako se kod naizmjeničnog kopolimera ponavljane jedinice naizmjenice izmjenjuju, kod blok kopolimera je više istovrsnih ponavljanih jedinica povezano u blokove koji se izmjenjuju, dok se kod cijepljenih kopolimera bočni lanci građeni od jedne vrste ponavljane jedinice vežu na glavni lanac koji je građen od neke druge vrste ponavljane jedinice.

To su osnovni tipovi kopolimera s obzirom na raspored ponavljanih jedinica, ali moguće je ostvariti i kombinacije tih osnovnih vrsta kao npr. cijepljeni kopolimer kojemu se bočni lanci u obliku blok kopolimera.

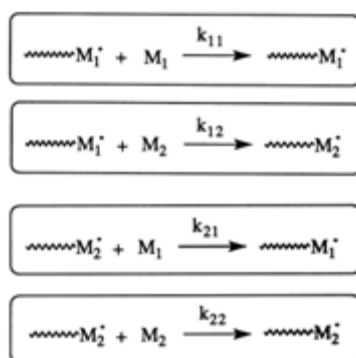
Koji će se vrsta kopolimera moći sintetizirati ovisi o vrsti monomera koji sudjeluju u kopolimerizaciji kao i o parametrima kopolimerizacije.

Kao i kod polimerizacija homopolimera tako i kod sinteze kopolimera monomeri će se spajati mehanizmima stupnjevite i lančaste polimerizacije, odnosno kopolimerizacije. Budući da se većina polimera sintetizira radikalskim polimerizacijama, tako se i većina kopolimera danas u upotrebi sintetizira radikalskom kopolimerizacijom.

6.3.1.1. Radikalske kopolimerizacije

Mehanizmi povezivanja monomera kod radikalske kopolimerizacije isti su kao i kod radikalske polimerizacije homopolimera, tj. sastoje se od tri faze: inicijacije, propagacije i terminacije. Faze inicijacije i terminacije kod kopolimerizacije su u principu identične kao i kod polimerizacije homopolimera, dok je faza propagacije kod kopolimerizacije specifična.

Faza propagacije, točnije tijekom propagacije, kod kopolimerizacije moguće je opisati tzv. jednadžbom kopolimerizacije koja prikazuje brzinu promjene koncentracije monomera prilikom propagacije te omogućava određivanje sastava kopolimera. Ukoliko se razmatra faza propagacije kopolimerizacije dvije vrste monomera moguće su četiri slijedeće kemijske reakcije između reaktivnog kraja makromolekule i monomera:



U zapisima kemijskih reakcija s M_1 i M_2 su označene dvije različite vrste monomera, „*“ označava reaktivni kraj makromolekule, a k_{ij} je odgovarajuća konstanta brzine reakcije.

Brzina smanjenja koncentracije pojedine vrste monomera opisuje brzinu kopolimerizacije, a njihov omjer određuje sastav kopolimera kako prikazuje jednadžba (3).

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{R_{p1}[M_1]}{R_{p1}[M_1]} + 1}{\frac{R_{p2}[M_2]}{R_{p2}[M_2]} + 1} \quad (3)$$

Ukoliko se u jednadžbi (3) konstante brzine reakcije zamjene s omjerom kopolimerizacijske reaktivnosti (r), koji je definiran kao omjer konstanta brzina reakcija (u ovom slučaju

$r_1=k_{11}/k_{12}$, a $r_2=k_{22}/k_{21}$) te predstavlja relativnu reaktivnost reaktivnog kraja makromolekule, tj. radikala, prema monomerima koji sudjeluju u kopolimerizaciji, dobiva se slijedeći izraz:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{r_2 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1} \quad (4)$$

Ukoliko su vrijednosti kopolimerizacijske reaktivnosti podjednake i jednake jedinici doći će do stvaranja sinteze statističkog kopolimera budući da reaktivni kraj makromolekule ima isti afinitet prema spajanju bilo kojeg od dva monomera te će konačni sastav ovisiti o relativnoj količini prisutnih monomera. Takva kopolimerizacija se naziva idealnom.

Naizmjenični kopolimer će nastati u slučaju kad su r_1 i r_2 približno jednaki 0 budući će reaktivni monomer na kraju rastuće makromolekule imati isključivo afinitet prema vezanju monomera druge vrste, a takva kopolimerizacija se naziva alterirajuća. Sklonost dobivanju naizmjeničnih kopolimera postojat će i u slučaju da su r_1 i r_2 manji od 1 te se takva kopolimerizacija naziva azeotropna i omogućava dobivanje homogenog sastava polimera. Ukoliko je jedna vrijednost kopolimerizacijske reaktivnosti veća od 1, a druga manja doći će do simetrične kopolimerizacije.

6.3.1.2. Stupnjevite kopolimerizacije

Stupnjevitim kopolimerizacijama nastaju kopolimeri reakcijama nekoliko različitih monomera s odgovarajućim funkcionalnim skupinama. Svojstva tako dobivenog polimera ovise o vrsti i udjelu ponavljanih jedinica.

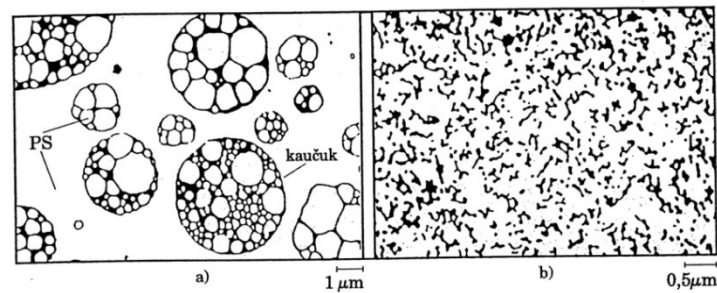
Ovaj način polimerizacije omogućava dobivanje velikog broja smjesnih poliamida različitih svojstava.

Glavni nedostatak stupnjevite kopolimerizacije je dobivanje nehomogene kopolimerne smjese, što za posljedicu ima slabija mehanička svojstva.

Stupnjevitim kopolimerizacijama najčešće se dobivaju blok kopolimeri. Blok kopolimeri se sastoje od dva ili više segmenata u polimernoj makromolekuli. Njihova sinteza se odvija u dva stupnja. U prvom stupnju se prirede više vrsta tzv. predpolimera, tj. polimernih molekula malih molekulnih masa, koji se zatim u drugom stupnju povezuju preko funkcionalnih skupina ili odgovarajućih niskomolekulnih spojeva tvoreći tako polimerne makromolekule sastavljene od više raznovrsnih segmenata. Tako je primjerice moguće dobiti elastoplastomere, tj. materijale koji objedinjuju svojstva plastomera i elastomera.

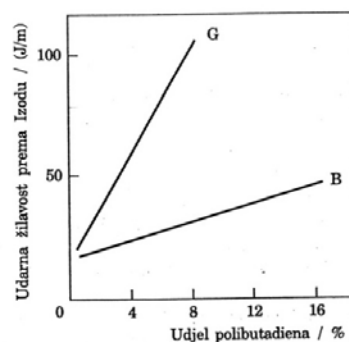
6.3.2. Sustavi plastomer-elastomer

Kao što je već ranije navedeno jedan od najčešćih razloga proizvodnje polimernih mješavina i smjesa je povećanje udarne žilavosti, pogotovo kod kristalastih plastomera. To povećanje moguće je postići dodavanjem elastomera u plastomernu matricu u obliku dispergiranih čestica. Uz povećanje žilavosti povisuje se i elastičnost takvog materijala. Uobičajeno se dodaje od 5-20 % elastomerne faze. Često su to sintetski kaučuci koji se prilikom miješanja umrežavaju kao npr. polistiren koji se tako modificira u polistiren visoke žilavosti (PS-HI- eng. high impact polystyren)(slika 26 pod a)). Povišenje žilavosti moguće je postići i miješanjem plastomera s kopolimerima ili terpolimerima koji sadržavaju elastomernu komponentu kao što je npr. akronitril/butadien/stiren terpolimer (ABS) koji je mješavina kopolimera akrolnitrila i stirena i fino dispergiranih čestica umreženog polibutadiena (slika 26 pod b)).



Slika 26. Čestice elastomera snimljene elektronskim mikroskopom za a) PS-HI; b) ABS [1]

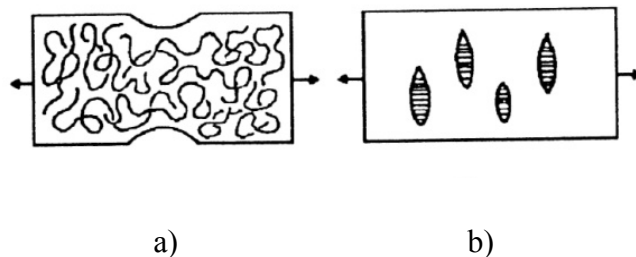
Takvi sustavi se mogu ostvariti ili miješanjem, uobičajeno u taljevini, ili kopolimerizacijom. Često se kod istog sastava mješavine dobivaju bolja svojstva ukoliko je ostvarena kopolimerizacijom.



Slika 27. Utjecaj udjela polibutadiena na udarnu žilavost PS-HI; cijepljeni kopolimer (G) i polimerna smjesa (B)[1]

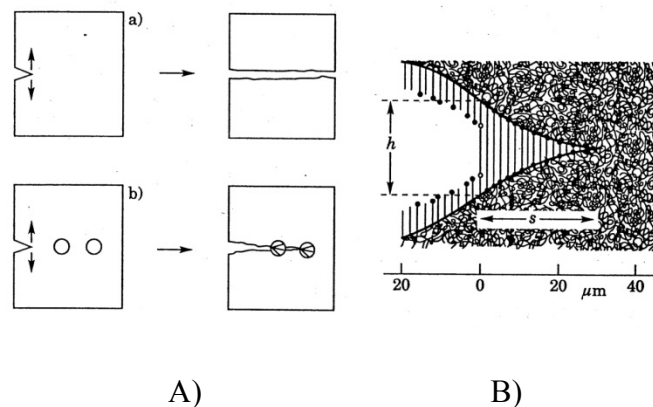
Elastomerne čestice povisuju udarnu žilavost zbog toga jer otežavaju propagaciju pukotine. Koliko će neki sustav plastomer-elastomer biti efikasan u povećanju žilavosti polimera koji se modificira ovisit će o više čimbenika. Glavni razlog povišenja žilavosti koja se postiže modificiranjem elastomernom komponentom je u činjenici da su elastomeri sposobni apsorbirati puno više energije, dovedene putem naprezanja, kroz elastičnu deformaciju od plastomera. Koliko energije će biti sposobni apsorbirati ovisit će o vrsti samog elastomera i stupnju njegove umreženosti, tj. o kohezivnim silama unutar njega i o adhezivnim silama između elastomera i plastomerne matrice. Kako ne bi došlo do razdvajanja između elastomerne i plastomerne faze u takve sustave dodaju se kompatibilizatori.

No, da bi se mogao objasniti mehanizam postizanja veće žilavosti kod sustava plastomer-elastomer potrebno je razumjeti mehanizme deformacije u polimerima. Ukratko, plastomeri se deformiraju na dva načina: smičnom deformacijom ili stvaranjem mikronapuklina. Prvi mehanizam je karakterističan kod kristalastih polimera, dok je stvaranje mikronapuklina karakteristično za amorfne polimere.



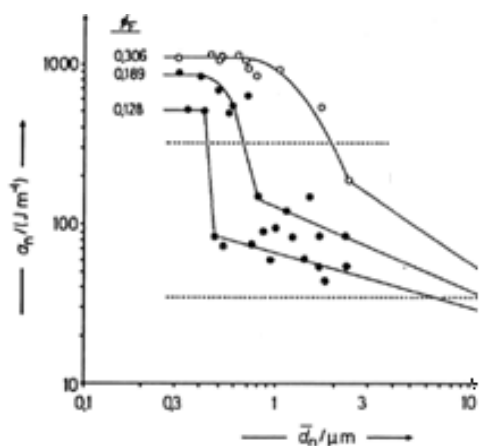
Slika 28. Shematski prikaz deformacije polimera: a) smična deformacija, b) mikropukotine [11]

Kod staklastih modificiranih polimera će tako biti važnije postići dobru adhezivnost između plastomerne i elastomerne komponente nego kod kristalastih modificiranih polimera kako bi se efikasnije zaustavila propagacija pukotine. Ovo generalno stajalište ne vrijedi u potpunosti i za poliamide budući da se prilikom njihove modifikacije elastomerima visoka žilavost postiže jedino ako postoji i dobra adhezivnost između faza.



Slika 29. Mehanizam zaustavljanja širenja mikropukotine u plastomerima ojačanim s elastomerima: A) a) bez elastomera, b) uz čestice elastomera ; B) shematski prikaz širenja napukline [1]

Osim o vrsti elastomerne komponente ukupno povišenje žilavosti ovisit će i o raspoređenosti (dispergiranosti) elastomerne komponente, o veličini čestica i njihovom udjelu. Fina raspršenost i homogen raspored elastomernih čestica u polimernoj matrici bitan je iz razloga omogućavanja zaustavljanja propagacije pukotine u svim smjerovima. Naravno, kako bi se osigurala veća raspršenost i homogenost povoljnije je da su čestice što manje. S porastom volumnog udjela elastomernih čestica raste i žilavost.



Slika 30. Ovisnost udarne žilavosti modificiranog poliamida 66 o volumnom udjelu i promjeru elastomernih čestica [11]

Relativno nisko staklište elastomerne komponente je preduvjet za povišenje žilavosti i pri niskim temperaturama .

6.3.3. Smjese i mješavine poliamida

Poliamidi se najčešće miješaju kako bi se umanjio možda i njihov najveći nedostatak-upijanje vode. Kao što je već ranije istaknuto, voda apsorbirana u poliamid osim na njegovu dimenzijsku stabilnost utječe i na mehanička svojstva. Apsorpcija vode posebno je izražena kod poliamida 6. Voda u poliamidu smanjuje čvrstoću, modul elastičnosti i tvrdoću, ali povisuje žilavost. Zbog toga je poželjno da poliamid sadrži određenu količinu vode te se zbog toga i redovito kondicionira prije primjene. Kod poliamida 6 maseni udio vode nakon kondicioniranja iznosi između 2-3%. No, često su dijelovi od poliamida namijenjeni radu u uvjetima visoke vlage i povišene temperature te tada dolazi do prekomjerne apsorpcije vode i neželjene degradacije mehaničkih svojstava.

Apsorpcija vode kod poliamida 6 vrlo često se smanjuje stupnjevitom kopolimerizacijom s ostalim tipovima poliamida koji imaju manji afinitet prema apsorpciji vode te se tako dobivaju tzv. smjesni poliamidi. Kao primjer se može navesti kopolimerizacija poliamida 6 i poliamida 12. Poliamid 12 znatno manje apsorbira vodu zbog manjeg broja amidnih skupina od poliamida 6, žilaviji je, veće je čvrstoće, ali i nižeg tališta. Kopolimer PA 6/12 u odnosu na homopolimer PA6 ima tako bolja mehanička svojstva uz smanjenje upijanja vode.

Poliamide je moguće miješati i s drugim plastomerima, ali u tom slučaju potrebno je primijeniti kompatibilizator koji će poboljšati mješljivost. Jedan od primjera je smjesa poliamida 6 i polipropilena. Polipropilen je nepolaran polimer te upija vrlo malo vode (do 0,1 %). U takvoj smjesi poliamid je zaslužan za dobra mehanička i toplinska svojstva, dok polipropilen smanjuje apsorpciju vode. Kompatibilizatori koji se dodaju također mogu doprinijeti smanjenju apsorpcije vode ako se vežu na amidne skupine u poliamidu. Kako bi im se povisila žilavost pri niskim temperaturama, pogotovo udarni rad loma, poliamidi se miješaju s elastomerima. U tu svrhu koriste se različiti tipovi elastomera ili kopolimera s elastomernim komponentama. Neki od češćih su ABS, EPDM i EOR. Udarne žilavost prema Izodu nemodificiranog poliamida 6 uobičajeno iznosi između 55 i 65 J/m dok se modificiranjem može postići vrijednosti i preko 900 J/m [6] uz određeni pad čvrstoće .

7. Eksperimentalni dio rada

Provedeno je ispitivanje utjecaja vode na svojstva lijevanog poliamida 6 (PA 6 G), lijevanog kopolimera poliamida 6 i poliamida 12 (PA 6/12 G) i ekstrudiranog poliamida 6 (PA 6). Ispitano je da li i u kojoj mjeri voda utječe na temperaturu taljenja i mehanička svojstva navedenih vrsta poliamida. Određivana su sljedeća Mehanička svojstva:

- tvrdoća i
- žilavost.

Kako bi se ustanovio utjecaj vode na talište i mehanička svojstva poliamida, jedna skupina epruveta, točnije šest epruveta od svake vrste materijala, tretirane su držanjem u destiliranoj vodi pri sobnoj temperaturi (23 °C) u periodu od 28 dana. Druga skupina epruveta nije bila ničim tretirana, te je skladištena pri normalnim okolnim uvjetima (23 °C i prosječnoj relativnoj vlažnosti 50 %).

Lijevani poliamid 6 i lijevani kopolimer poliamida 6 i poliamida 12 proizvedeni su u tvrtki Akripol, a ekstrudirani poliamid 6 u tvrtki Sipas.

7.1. Određivanje masenog udjela vode u tretiranim epruvetama

Prije uranjanja epruveta u destiliranu vodu, bilo je potrebno odrediti početnu masu epruveta kako bi se mogla pratiti njena promjena, tj. ustanoviti maseni udio vode u određenoj vrsti poliamida. Masa epruveta se mjerila vaganjem na miligramskoj analitičkoj vagi s točnošću od 0,0001 mg (slika). Vaganje tretiranih epruveta se provodilo u normom propisanim vremenskim razmacima kako slijedi:

1. početno stanje (nulti dan)
2. nakon jednog dana
3. nakon dva dana
4. nakon tri dana
5. nakon sedam dana
6. nakon deset dana
7. nakon četrnaest dana
8. nakon dvadesetprvog dana
9. nakon dvadesetosmog dana

Prilikom vađenja epruveta iz destilirane vode za potrebe vaganja, bilo je potrebno ukloniti vodu s epruvete kako količina vode na površini ne bi doprinijela netočnim podacima. Također, poželjno je da se vaganje provede u što kraćem vremenu kako ne bi došlo do desorpcije vode iz samog materijala.

Rezultati određivanja promjene mase epruveta prikazani su u slijedećim tablicama.

Tablica 9. Određivanje mase tretiranih epruveta PA 6 G

PA 6 G epruveta	Masa [g]									
	početna masa	1. dan	2. dan	3. dan	5. dan	7. dan	10. dan	14. dan	22. dan	28. dan
1.	3,7362	3,7682	3,7771	3,7833	3,7932	3,8054	3,8132	3,8312	3,8464	3,8618
2.	3,7882	3,8094	3,8175	3,8236	3,8314	3,8442	3,8616	3,8665	3,8875	3,8992
3.	3,8055	3,8366	3,845	3,8513	3,8574	3,8734	3,8802	3,8969	3,9212	3,9286
4.	3,7425	3,7865	3,7965	3,8032	3,8163	3,8301	3,8453	3,8573	3,8624	3,8088
5.	3,8654	3,8992	3,9075	3,9138	3,9275	3,9405	3,9539	3,9607	3,9782	3,9913
6.	3,7568	3,7831	3,7931	3,7968	3,8088	3,8262	3,8315	3,8447	3,8609	3,8768

Tablica 10. Određivanje mase tretiranih epruveta PA 6/12 G

PA 6/12 G epruveta	Masa [g]									
	početna masa	1. dan	2. dan	3. dan	5. dan	7. dan	10. dan	14. dan	22. dan	28. dan
1.	3,5524	3,5815	3,5907	3,5961	3,6067	3,6201	3,6326	3,6438	3,6554	3,6735
2.	3,7265	3,7537	3,7627	3,7686	3,7791	3,8034	3,8065	3,8183	3,8275	3,8452
3.	3,8024	3,8346	3,8455	3,8515	3,8601	3,8776	3,8845	3,8953	3,9138	3,9302
4.	3,8111	3,8443	3,8532	3,8597	3,8762	3,8853	3,8927	3,9084	3,9236	3,9403
5.	3,6048	3,6353	3,6445	3,6511	3,6638	3,6728	3,6876	3,6973	3,7092	3,7231
6.	3,7961	3,8241	3,8337	3,8386	3,8525	3,8641	3,8707	3,8849	3,9001	3,9117

Tablica 11. Određivanje mase tretiranih epruveta ekstrudiranog PA 6

PA6 (ekstrudirani) epruveta	Masa [g]									
	početna masa	1. dan	2. dan	3. dan	5. dan	7. dan	10. dan	14. dan	22. dan	28. dan
1.	3,6368	3,6996	3,7176	3,7342	3,7603	3,7833	3,8075	3,8348	3,8657	3,8958
2.	3,9565	4,0207	4,0377	4,0536	4,0778	4,1061	4,1187	4,1462	4,1866	4,2145
3.	3,8791	3,9476	3,9691	3,9855	4,0183	4,0367	4,0619	4,0869	4,1275	4,1584
4.	3,9637	4,0204	4,0361	4,0512	4,0801	4,1034	4,1238	4,1447	4,1763	4,2049
5.	3,8361	3,8943	3,9135	3,9275	3,9511	3,9709	4,0034	4,0163	4,0508	4,0786
6.	3,5984	3,666	3,6873	3,7036	3,7282	3,7565	3,7816	3,8048	3,8485	3,8839

Prema izrazu (5) izračunalo se povećanje masenog udjela vode s obzirom na maseni udio vode u početnom stanju.

$$\Delta w = \frac{m_x - m_p}{m_p} 100 [\%] \quad (5) \text{ gdje je,}$$

Δw - povećanje masenog udjela vode s obzirom na početno stanje [%]

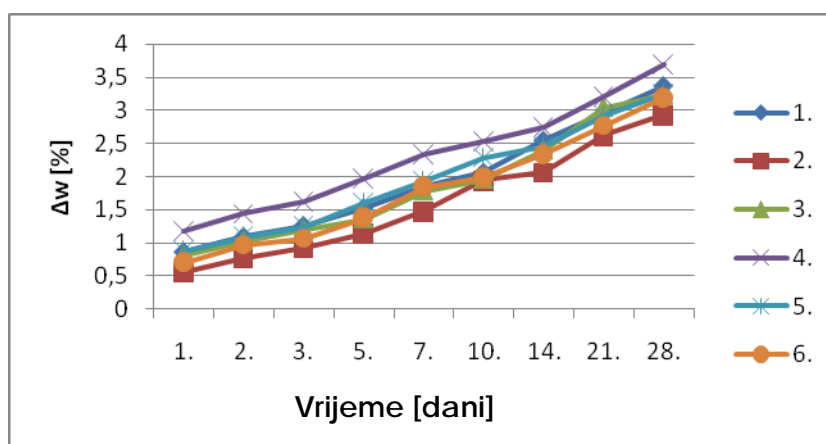
m_x – masa epruvete na x-ti dan tretiranja epruvete destiliranom vodom [g]

m_p – početna masa epruvete [g]

Promjena masenog udjela vode u ispitivanim vrstama poliamida, s obzirom na početno stanje prikazani su u slijedećim tablicama i grafički prikazima.

Tablica 12. Promjena masenog udjela vode s obzirom na početno stanje PA 6 G

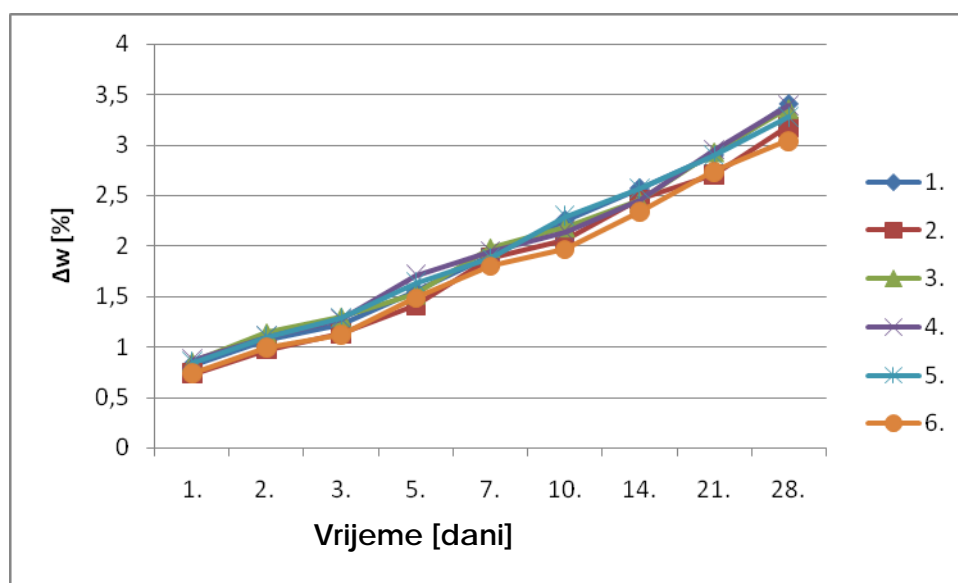
PA 6 G	w [%]						[%]
epruveta	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
1.dan	0,8656	0,5596	0,8172	1,1757	0,8744	0,7001	0,8321
2.dan	1,0947	0,7734	1,038	1,4429	1,0891	0,9662	1,0673
3.dan	1,2606	0,9345	1,2035	1,6219	1,2521	1,0647	1,2229
5.dan	1,5256	1,1404	1,3638	1,9719	1,6066	1,3842	1,4987
7.dan	1,8525	1,4783	1,7842	2,3407	1,9429	1,8473	1,8743
10.dan	2,0609	1,9376	1,9629	2,5331	2,2895	1,9884	2,1287
14.dan	2,5427	2,0669	2,4018	2,7468	2,4655	2,3397	2,4272
21.dan	2,9495	2,6213	3,0403	3,2037	2,9182	2,771	2,9173
28.dan	3,3617	2,9301	3,2243	3,6954	3,2571	3,1942	3,2771



Slika 31. Apsorpcija vode epruveta PA 6 G

Tablica 13. Promjena masenog udjela vode s obzirom na početno stanje PA 6/12 G

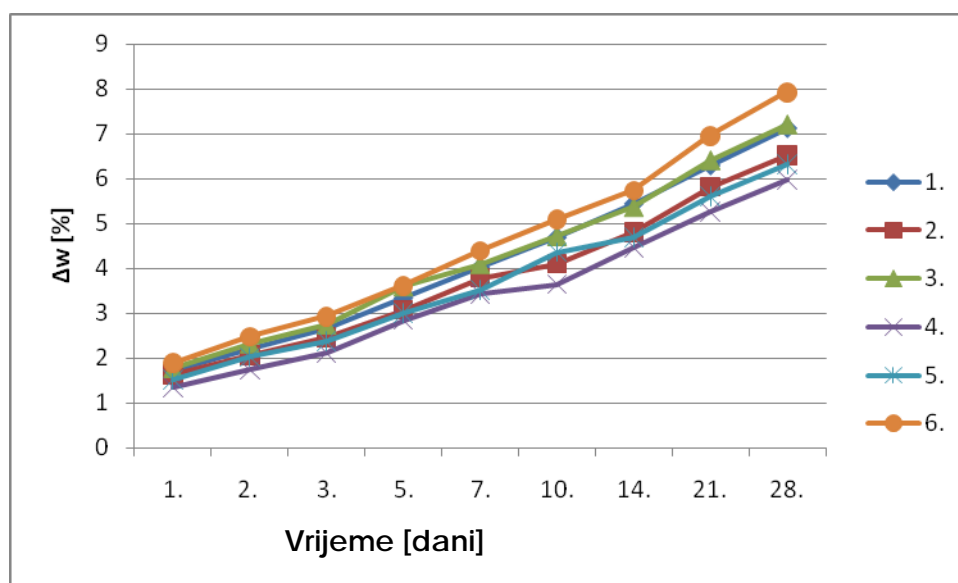
PA 6/12 G epruveta	w [%]						[%]
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
1.dan	0,8192	0,7299	0,8468	0,8711	0,8461	0,7356	0,8081
2.dan	1,0781	0,9714	1,1335	1,1047	1,1013	0,9905	1,0632
3.dan	1,2301	1,1297	1,2913	1,2752	1,2844	1,1196	1,2217
5.dan	1,5539	1,4115	1,5175	1,7082	1,6367	1,4857	1,5522
7.dan	1,9057	1,878	1,9777	1,9469	1,8864	1,8038	1,8997
10.dan	2,2576	2,0636	2,1828	2,1411	2,2969	1,9652	2,1512
14.dan	2,5729	2,4634	2,4432	2,4586	2,5661	2,3392	2,4739
21.dan	2,8994	2,7103	2,9297	2,9519	2,8961	2,7396	2,8545
28.dan	3,409	3,1853	3,361	3,3901	3,282	3,0452	3,2787



Slika 32. Apsorpcija vode epruveta PA 6/12 G

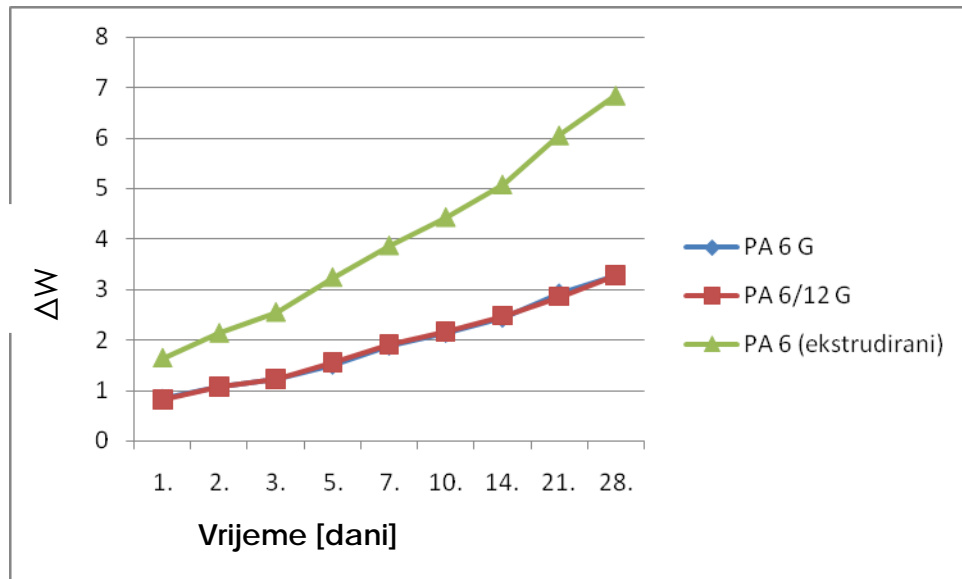
Tablica 14. Promjena masenog udjela vode s obzirom na početno stanje PA 6

PA 6	w [%]						[%]
epruveta	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
1.dan	1,7268	1,6226	1,7659	1,3384	1,5172	1,8786	1,6416
2.dan	2,2217	2,0523	2,3201	1,7342	2,0177	2,4705	2,1361
3.dan	2,6782	2,4542	2,7429	2,1148	2,3826	2,9235	2,5494
5.dan	3,3463	3,0658	3,5885	2,8432	2,9978	3,6072	3,2415
7.dan	4,0283	3,7811	4,086	3,4305	3,514	4,3936	3,8722
10.dan	4,6936	4,0996	4,7124	3,6447	4,3612	5,0911	4,4338
14.dan	5,4443	4,7946	5,3569	4,4715	4,6975	5,7359	5,0835
21.dan	6,294	5,8157	6,4035	5,2681	5,5968	6,9503	6,0547
28.dan	7,1216	6,5209	7,2001	5,989	6,3215	7,9341	6,8479



Slika 33. Apsorpcija vode epruveta PA 6

Za dobivene srednje vrijednosti promjene masenog udjela vode moguće je konstruirati krivulju apsorpcije vode za pojedinu vrstu poliamida.



Slika 34. Apsorpcijska krivulja za srednje vrijednosti promjene mase PA 6, PA 6 G i PA 6/12

Krivulje apsorpcije vode za sve tri skupine poliamidnih epruveta prikazane su slikom.. Vidljivo je da se apsorpcija vode kod promatranih skupina epruveta značajno razlikuje. Ekstrudirani poliamid 6 apsorbira znatno više vode od lijevanog poliamida 6 i lijevanog kopolimera poliamida 6 i poliamida 12. No, apsorpcijske krivulje lijevanih poliamida, PA 6 i PA 6/12, gotovo se poklapaju.

Lijevani poliamidi redovito imaju viši stupanj kristaličnosti od ekstrudiranih, pa tako i u promatranom slučaju. Stoga je opravdano zaključiti da apsorpcija vode kod poliamida ponajprije ovisi o nadmolekulnoj strukturi, tj. o stupnju središtenosti iste koja se opisuje pomoću stupnja kristaličnosti.

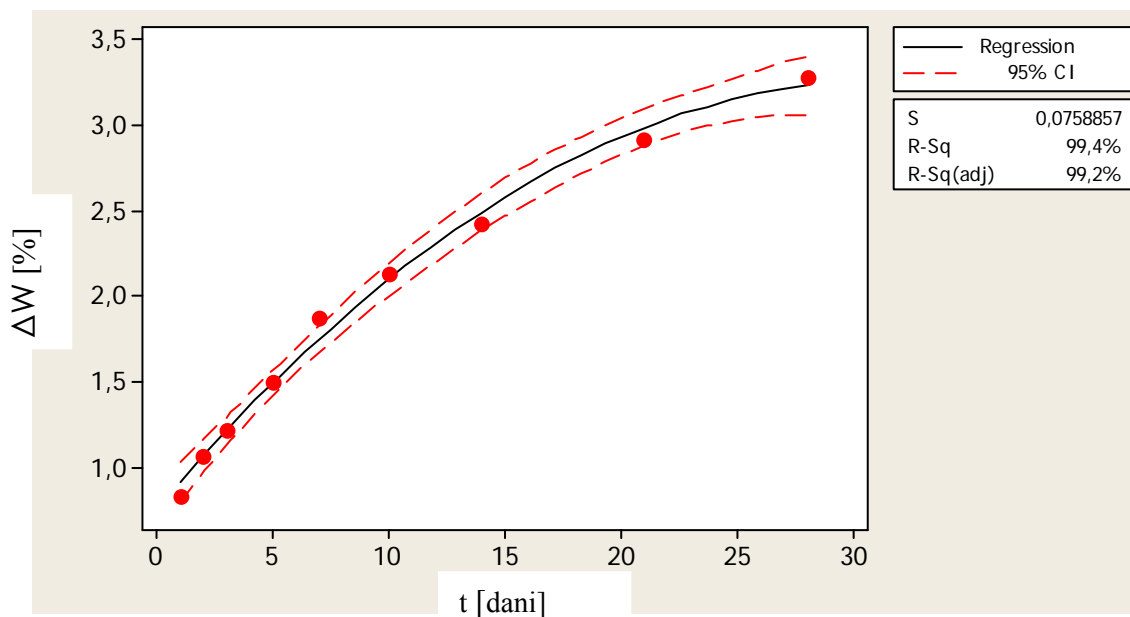
Pomoću izmjerenih podataka moguće je pronaći regresijsku ovisnost apsorpcije vode za svaki ispitivani tip poliamidnog materijala uz pouzdanost 0,95 %. Polinomna regresijska analiza za srednje vrijednosti promjene masenog udjela vode provedena je pomoću računalnog programa za obradu podataka „MiniTab“.

Za lijevani poliamid 6 (PA 6 G) utvrđena je sljedeća regresijska ovisnost promjene masenog udjela vode o vremenu prilikom uranjanja u destiliranu vodu temperature 23 °C:

$$\Delta w_{H_2O} = 0,7569 + 0,1596t - 0,00254t^2 \quad [\%/dan] \quad \text{gdje je:}$$

Δw_{H_2O} - promjena masenog udjela vode [%]

t- vremenski period izlaganja destiliranoj vodi [dani]



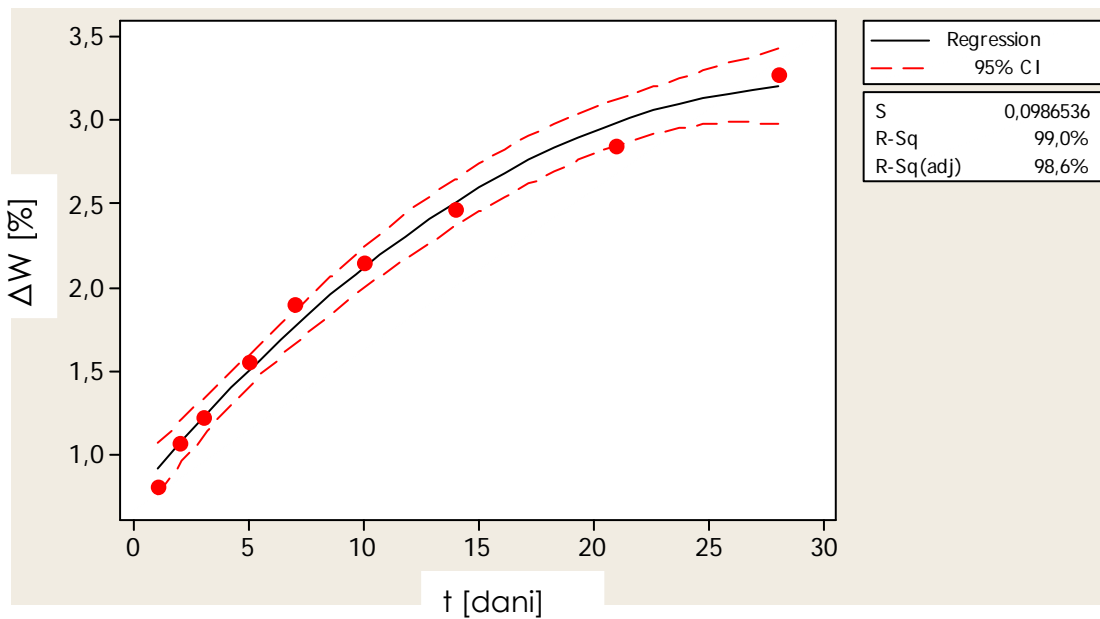
Slika 35. Regresijska analiza ovisnost promjene masenog udjela vode o vremenu za PA 6 G

Za lijevani kopolimer poliamida 6 i poliamida 12 (PA 6/12 G) regresijska ovisnost promjene masenog udjela vode o vremenu prilikom uranjanja u destiliranu vodu temperature 23 °C iskazana je sljedećom jednadžbom:

$$\Delta w_{H_2O} = 0,7529 + 0,1638t - 0,002723t^2 \quad [\%/dan] \quad \text{gdje je:}$$

Δw_{H_2O} - promjena masenog udjela vode [%]

t- vremenski period izlaganja destiliranoj vodi [dani]



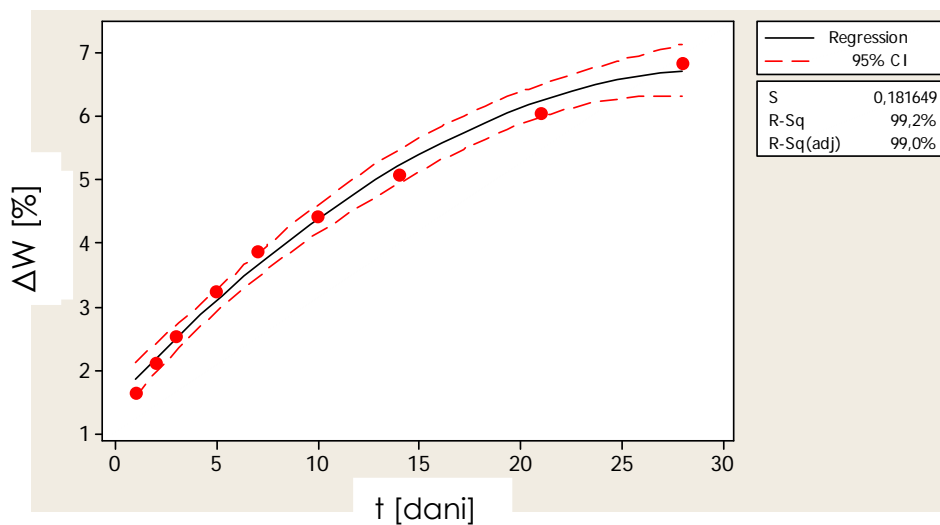
Slika 36. Regresijska analiza ovisnost promjene masenog udjela vode o vremenu za PA 6/12 G

I za treću vrstu poliamida, poliamid 6 (PA 6), tretiranog uranjanjem u destiliranu vodu pri 23 °C određena je regresijska ovisnost promjene masenog udjela vode o vremenu:

$$\Delta w_{H_2O} = 1,522 + 0,342t - 0,005571t^2 \text{ [%/dan]} \text{ gdje je:}$$

Δw_{H_2O} - promjena masenog udjela vode [%]

t- vremenski period izlaganja destiliranoj vodi [dani]

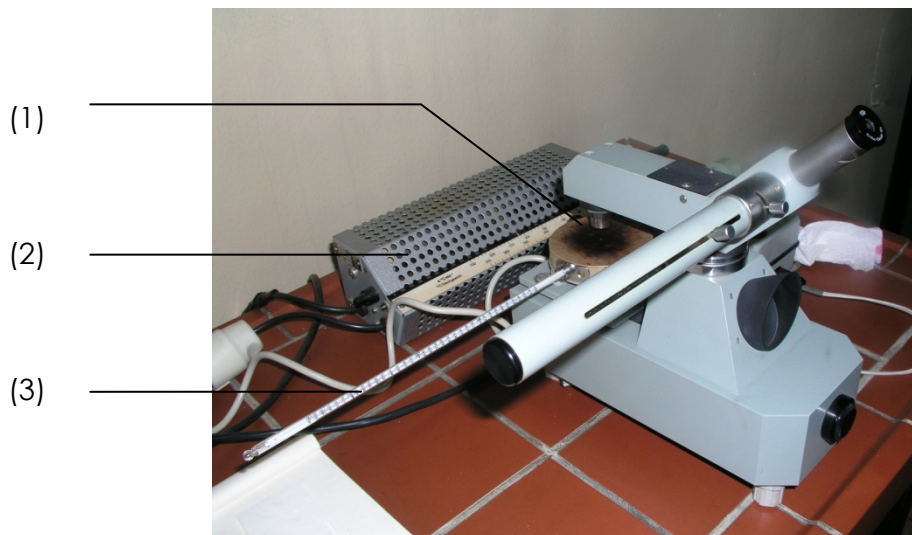


Slika 37. Regresijska analiza ovisnost promjene masenog udjela vode o vremenu za PA 6

7.2. Određivanje tališta

Talište polimera s djelomično kristalnom strukturom moguće je odrediti pomoću polarizirajućeg mikroskopa. Ispitivanje je provedeno prema normi EN ISO 3146:2000(E) na polarizirajućem mikroskopu Boetius PHMK 05 prikazanom na slici 38.

Ispitivanje se provodi na način da se polimerni materijal kojem se određuje talište reže na vrlo tanke listiće debljine oko 0,02 mm pomoću mikrotomskog noža kako bi bio omogućen prolaz polarizirajućeg svjetla. Takvi listići se stavljaju između dva stakalca, fiksiraju, i polažu na grijanu plohu (1) koja je u sklopu polarizirajućeg mikroskopa. Na sredini plohe se nalazi mala rupa kako bi bio omogućen prolaz svjetlosti. Ploha se zagrijava preko indukcijskog grijača (2) brzinom od 4°C/min. Temperatura grijane ploče, pa tako i ispitka, prati se pomoću termometra (3) smještenog u grijanu plohu neposredno pokraj ispitka.



Slika 38. Aparatura za određivanje tališta prema normi EN ISO 3146:2000(E)

Budući da kod polimernih materijala najčešće nije izražena jedinstvena temperatura taljenja, talište se prikazuje kao interval. Donja temperatura taljenja je ona kod koje počinju prve strukturne promjene u polimernom materijalu, a gornja je ona kod koje polimer u potpunosti prelazi u viskoznu kapljevinu.

Rezultati mjerenja intervala taljenja za tretirani i netretirani PA 6, PA 6 G i PA 6/12 prikazani su u tablici 15.

Tablica 15. Intervali taljenja PA 6, PA 6 G i PA 6/12

	Interval taljenja PA 6	Interval taljenja PA 6/12 G	Interval taljenja PA 6 G
Ispitak tretiran destiliranom vodom	224-228 °C	214-216 °C	223-227 °C
Netretirani ispitak	225-228 °C	217-221 °C	223-226 °C

Interval taljenja poliamida ovisi ponajprije o vrsti samog poliamida. Općenito interval tališta poliamida 6 je između 220 i 230 °C, a poliamida 12 oko 180 °C. Temperatura tališta kristalastih plastomera općenito ovisi još i o molekularna masa polimera i njena razdioba, stupnju kristaličnosti, termodinamičkim uvjetima i sl. Također, kod ispitivanja temperature tališta potrebno je poznavati prošlost ispitka budući da može doći do promjene temperature tališta uslijed naknadne prerade ili toplinske obrade materijala.

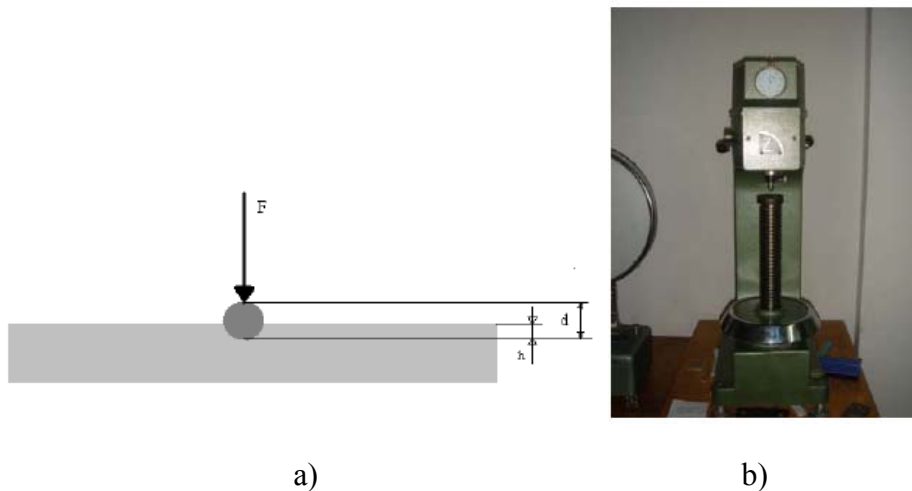
Iz rezultata dobivenih određivanjem temperature tališta (intervala tališta) vidi se da apsorbirana voda lijevanog i ekstrudiranog poliamida 6 ne utječe na talište. Razlika u jednom °C može se pripisati mjernoj nesigurnosti postupka.

Kopolimer poliamida 6 i poliamida 12 ima jedinstveni interval tališta i on je između intervala za poliamid 12 i poliamid 6. Ne može se ustvrditi korelacija između apsorbirane vode i promjene intervala taljenja zbog pre malog broja provedenih mjerenja. Čak je s obzirom na nepromijenjeni interval taljenja kod ostala dva ispitivana tipa tretiranih i netretiranih poliamidnih materijala racionalnije pretpostaviti da je promjena intervala taljenja neovisna o apsorpciji vode PA 6/12. Da bi se sa sigurnošću ustvrdili razlozi promjene intervala tališta potrebno je provesti detaljnu analizu svakog ispitka u pogledu udjela pojedinog konstituenta u kopolimeru, određivanja molekularne mase i njezine razdiobe, određivanja stupnja kristaličnosti i sl.

7.3. Ispitivanje tvrdoće

Tvrdoća se ispituje metodom utiskivanja kuglice u materijal prema normi EN ISO 2039-1. Postupak se provodi na tvrdomjeru. Kuglica koja je opterećena određenom silom penetrira u materijal. Mjeri se dubina prodiranja kuglice nakon 10, 30 i 60 sekundi.

Veličina opterećenja bira se u ovisnosti o vrsti materijala. Pravilo je da se sila odabire ovisno o dubini prodiranja kuglice u materijal. U ovom slučaju, prilikom mjerenja tvrdoće ekstrudiranog poliamida 6, s obzirom na malu tvrdoću materijala bilo je potrebno kuglicu opteretiti silom od 49 N, dok je kod mjerenja tvrdoće ispitaka od preostala dva tipa poliamida kuglica bila opterećena silom od 132 N.



Slika 39. a) shematski prikaz mjerenja tvrdoće metodom utiskivanja kuglice; b) tvrdomjer
Na svakom materijalu je obavljeno deset mjerenja.

Tvrdoća se izračunava prema izrazu:

$$H = \frac{1}{d^2} \times \frac{F}{h} \text{ [N/mm}^2\text{]}, \quad (6) \text{ gdje je}$$

F - sila utiskivanja,
 $d = 5\text{ mm}$ – promjer kuglice,
 h = dubina prodiranja kuglice u materijal.

Rezultati mjerenja tvrdoće prikazani su sljedećim tablicama i grafičkim prikazom.

Tablica 16. Rezultati mjerenja tvrdoće netretiranog PA 6 G

PA 6 G netretirani	F=132 N					
	10'		30'		60'	
redni broj očitavanja	h [mm]	H [N/mm ²]	h [mm]	H [N/mm ²]	h [mm]	H [N/mm ²]
1.	0,185	45,6	0,19	44,4	0,195	43,3
2.	0,155	54,5	0,165	51,2	0,17	49,6
3.	0,15	56,3	0,155	54,5	0,16	53
4.	0,18	45,6	0,195	43,3	0,2	42,2
5.	0,15	54,5	0,155	54,5	0,16	53
6.	0,14	60,3	0,145	58,2	0,15	56,3
7.	0,16	53	0,165	51,2	0,17	49,6
8.	0,16	53	0,165	51,2	0,17	49,6
9.	0,145	58,2	0,15	56,3	0,15	56,3
10.	0,19	44,4	0,2	42,2	0,205	41,3
srednja vrijednost tvrdoće (\bar{H})		52,54		50,7		49,42
standardno odstupanje		5,55		5,62		5,54

Tablica 17. Rezultati mjerenja tvrdoće tretiranog PA 6 G

PA 6 G tretirani	F=132 N					
	10'		30'		60'	
redni broj očitavanja	h [mm]	H [N/mm ²]	h [mm]	H [N/mm ²]	h [mm]	H [N/mm ²]
1.	0,205	41,2	0,21	40,2	0,215	39,2
2.	0,195	43,3	0,2	42,2	0,205	41,2
3.	0,195	43,3	0,2	42,2	0,205	41,2
4.	0,19	44,4	0,195	43,3	0,195	43,3
5.	0,15	56,3	0,155	54,5	0,155	54,5
6.	0,18	47	0,185	45,6	0,19	44,4
7.	0,19	44,4	0,2	42,2	0,205	41,2
8.	0,215	39,2	0,225	37,5	0,23	36,7
9.	0,195	43,3	0,2	42,2	0,205	41,2
10.	0,205	41,2	0,21	40,2	0,215	39,2
srednja vrijednost tvrdoće (\bar{H})		44,36		43,01		42,21
standardno odstupanje		4,71		4,56		4,83

Tablica 18. Rezultati mjerenja tvrdoće netretiranog PA 6/12 G

PA 6/12 G netretirani	F=132 N					
	10'		30'		60'	
redni broj očitavanja	h [mm]	H [N/mm ²]	h [mm]	H [N/mm ²]	h [mm]	H [N/mm ²]
1.	0,21	40,2	0,22	38,4	0,225	37,5
2.	0,175	48,2	0,185	45,6	0,195	43,3
3.	0,18	47	0,185	45,6	0,19	44,4
4.	0,175	48,2	0,18	47	0,185	45,6
5.	0,165	51,2	0,175	48,2	0,18	47
6.	0,18	47	0,185	45,6	0,195	43,3
7.	0,225	37,5	0,235	36	0,245	34,4
8.	0,18	47	0,185	45,6	0,19	44,4
9.	0,195	43,3	0,2	42,2	0,21	40,2
10.	0,21	40,2	0,22	38,4	0,225	37,5
srednja vrijednost tvrdoće (\bar{H})		44,98		43,26		41,76
standardno odstupanje		4,42		4,23		4,13

Tablica 19. Rezultati mjerenja tvrdoće tretiranog PA 6/12 G

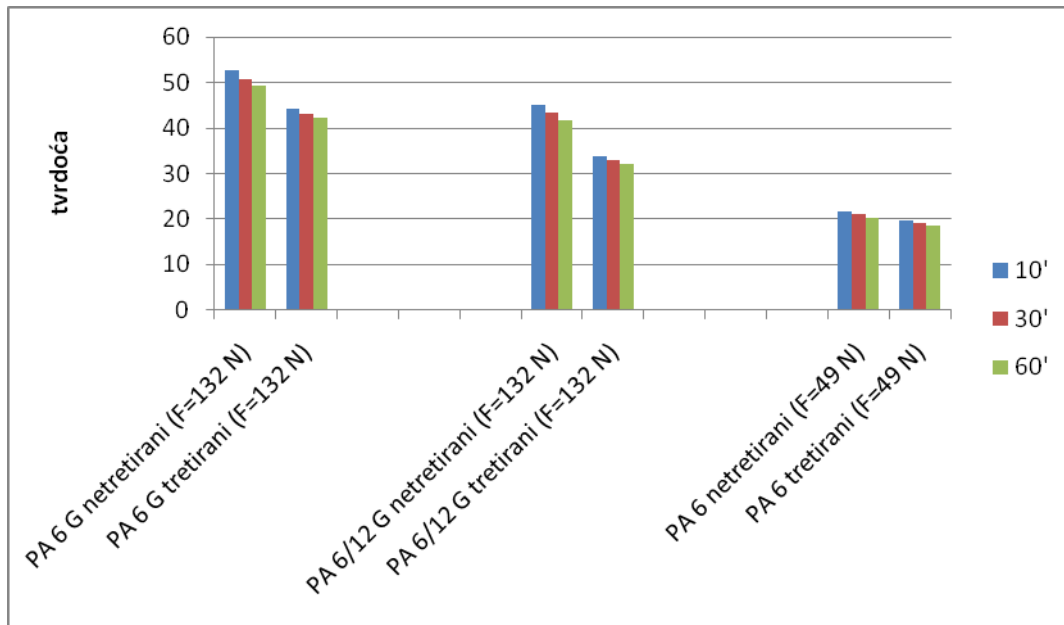
PA 6/12 G tretirani	F=132 N					
	10'		30'		60'	
redni broj očitavanja	h [mm]	H [N/mm ²]	h [mm]	H [N/mm ²]	h [mm]	H [N/mm ²]
1.	0,25	33,7	0,255	33	0,26	32,4
2.	0,25	33,7	0,26	32,4	0,265	31,8
3.	0,22	38,4	0,225	37,5	0,23	36,7
4.	0,205	41,2	0,21	40,2	0,215	39,2
5.	0,3	28,1	0,31	27,2	0,32	26,4
6.	0,295	28,6	0,305	27,6	0,31	27,2
7.	0,22	38,4	0,225	37,5	0,23	36,7
8.	0,26	32,4	0,27	31,2	0,275	30,7
9.	0,295	28,6	0,305	27,6	0,31	27,2
10.	0,235	36	0,245	34,4	0,25	33,7
srednja vrijednost tvrdoće (\bar{H})		33,91		32,86		32,2
standardno odstupanje		4,6		4,59		4,44

Tablica 20. Rezultati mjerenja tvrdoće netretiranog PA 6

PA 6 netretirani	F=49 N					
	10'		30'		60'	
redni broj očitavanja	h [mm]	H [N/mm ²]	h [mm]	H [N/mm ²]	h [mm]	H [N/mm ²]
1.	0,13	24,1	0,135	23,2	0,14	22,4
2.	0,13	24,1	0,135	23,2	0,14	22,4
3.	0,15	21	0,16	19,6	0,165	19
4.	0,135	23,2	0,14	22,4	0,145	21,6
5.	0,155	20,2	0,16	19,6	0,165	19
6.	0,14	22,4	0,145	21,6	0,15	21
7.	0,175	18	0,18	17,4	0,19	16,5
8.	0,14	22,4	0,145	21,6	0,15	21
9.	0,16	19,6	0,165	19	0,17	18,5
10.	0,135	23,2	0,14	22,4	0,145	21,6
srednja vrijednost tvrdoće (\bar{H})		21,82		21		20,3
standardno odstupanje		2,05		1,98		1,95

Tablica 21. Rezultati mjerenja tvrdoće netretiranog PA 6

PA 6 netretirani	F=49 N					
	10'		30'		60'	
redni broj očitavanja	h [mm]	H [N/mm ²]	h [mm]	H [N/mm ²]	h [mm]	H [N/mm ²]
1.	0,165	19	0,17	18,5	0,175	18
2.	0,155	20,2	0,16	19,6	0,165	19
3.	0,14	22,4	0,145	21,6	0,15	21
4.	0,16	19,6	0,165	19	0,17	18,5
5.	0,145	21,6	0,15	21	0,155	20,2
6.	0,14	22,4	0,145	21,6	0,15	21
7.	0,17	18,5	0,175	18	0,18	17,4
8.	0,165	19	0,17	18,5	0,175	18
9.	0,17	18,5	0,175	18	0,18	17,4
10.	0,19	16,5	0,195	16,1	0,2	15,6
srednja vrijednost tvrdoće (\bar{H})		19,77		19,19		18,61
standardno odstupanje		1,9		1,78		1,73



Slika 40. Međusobna usporedba tvrdoća netretiranog i tretiranog PA 6 G, PA 6/12 G i PA 6 (ekstrudiranog)

Mjerenje tvrdoće provedeno je na lijevanom PA 6, lijevanom kopolimeru PA 6/12 i ekstrudiranom PA 6 na netretiranom ispitku i na ispitku uronjenom u destiliranu vodu temperature 23 °C u vremenskom razdoblju od 28 dana. Utvrđeno je da najveću tvrdoću od ispitanih poliamida ima netretirani lijevani poliamid 6 ($\bar{H} = 49,42 \text{ N/mm}^2$), nešto manju netretirani lijevani kopolimer PA 6/12 ($\bar{H} = 41,76 \text{ N/mm}^2$), dok su najmanje vrijednosti tvrdoće na netretiranim ispitcima izmjerene na ekstrudiranom PA 6 ($\bar{H} = 20,3 \text{ N/mm}^2$). Ispitivanje tvrdoće tretiranih ispitaka pokazalo je da apsorbirana voda smanjuje tvrdoću ispitivanih poliamida. Tako je kod tretiranog lijevanog poliamida 6 aritmetička sredina izmjerenih tvrdoća iznosila $\bar{H} = 42,21 \text{ N/mm}^2$, kod lijevanog kopolimera PA 6/12 $\bar{H} = 32,2 \text{ N/mm}^2$, a kod ekstrudiranog PA 6 $\bar{H} = 18,61 \text{ N/mm}^2$. Budući da je kod svake ispitivane vrste poliamida ustanovljeno određeno smanjenje tvrdoće nakon tretiranja destiliranom vodom moguće je zaključiti da je smanjenje tvrdoće uzrokovano prisudstvom većeg masenog udjela vode u određenom poliamidnom materijalu, tj. plastificirajućem efektu vode.

7.4. Ispitivanje udarnog rada loma

Metoda određivanja udarnog rada loma plastičnih materijala definirana je normom EN ISO-179-1; 2000.

Ovom metodom moguće je ispitivati sljedeće materijale[]:

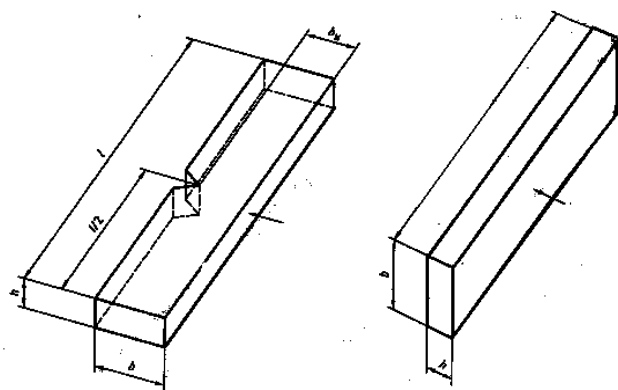
- krute plastomerne otpreske i ekstrudirane materijale, uključujući punjene i ojačane u usporedbi s materijalima bez dodataka; krute plastomerne ploče
- krute duromerne materijale, uključujući punjene i ojačane materijale; krute duromerne ploče uključujući laminate
- vlaknima ojačane plastomerne i duromerne kompozite s unidirekcionalnim i neunidirekcionalnim ojačalima, ploče od predimpregniranog materijala
- termootporne tekuće kristalne polimere

Epruvete mogu biti sa zarezom ili bez zareza ukoliko i bez njega dolazi do loma epruvete.

Dimenzije epruveta i razmak među osloncima prikazani su u tablici 10 i slikom

Tablica 22. Dimenzije epruveta i razmak između oslonaca i dopuštena odstupanja

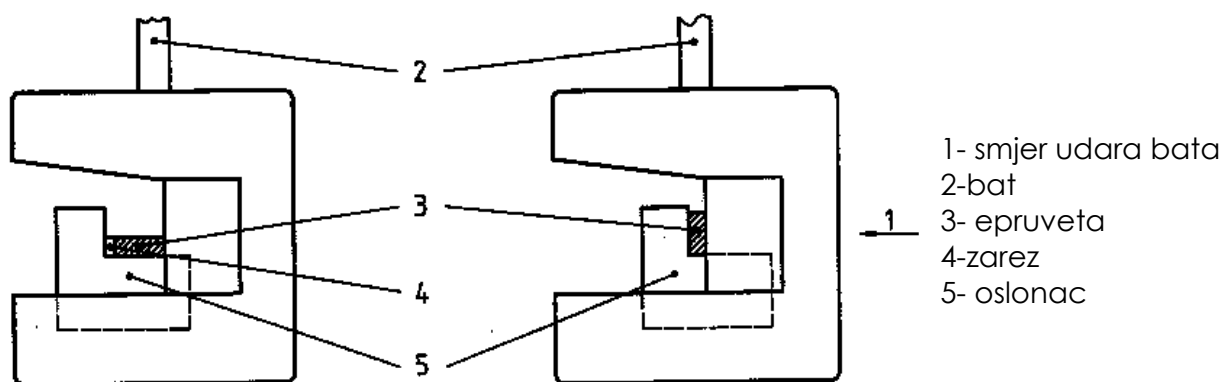
Dužina l mm	Širina b mm	Širina na mjestu zareza b_N mm	Debljina h mm	Razmak oslonaca L mm
80±2	10±0.2	8±0.2	4±0.2	62.5 ₋₀ ^{+0.5}



Slika 41. Epruvete za ispitivanje udarne žilavosti sa zarezom i bez zareza

Ispitivanje udarnog rada loma za svaku od tri tipa poliamidnih materijala provedeno je na skupini od dvanaest epruveta, od kojih je pola bilo tretirano destiliranom vodom kako je ranije opisano, a druga polovica skladištena pri 23 °C i 50 % relativne vlage. Ispitivanje se provodilo na epruvetama sa zarezom.

Ispitivanje se odvija tako da se prvo izmjere debljina, širina epruvete, te širina epruvete na mjestu zareza. Dozvoljena odstupanja prikazana su u tablici . Bat se podiže na određenu visinu i fiksira se. Epruveta se stavi na oslonac tako da bat prilikom udara pogodi središte epruvete, tj. zareza. Ovisno o tome da li vrši ispitivanje na epruveti bez zareza ili sa, epruveta se polaže među oslonce kako je prikazano slikom 42. Otpušta se bat koji pada slobodnim padom i pri određenoj brzini sudara se s epruvetom te je lomi ili samo progurava između oslonaca (nema loma). Očitava se energija apsorbirana prilikom loma epruvete.



Slika 42. Postavljanje epruveta sa zarezom (desno) i bez zareza (lijevo) [13]

Postoje četiri različita slučaja loma do kojih može doći:

- potpuni lom (C)- epruveta se lomi u dva odvojena dijela
- zglobni lom(H)- nepotpuni lom, dijelovi se drže zajedno tankim paralelnim slojem materijala
- parcijalni lom (P)- nepotpuni lom, ali s jačom povezanosti nego kod zglobnog loma
- nema loma (N)- epruveta je samo savijena i progurana kroz oslonce

Prilikom iskazivanja rezultata potrebno je navesti i vrstu loma koja se dogodila prilikom udara bata u epruvetu. Ukoliko epruvete istog materijala puknu na više različitih načina računa se srednja vrijednost udarne žilavosti za vrijednosti zabilježene kod najučestalije vrste loma, dok se u zagradi navodi srednja vrijednost udarne žilavosti za drugu najučestaliju vrstu loma ukoliko je frekvencija te vrste loma kod određenog uzorka veća o 1/3.

Udarne žilavost računa se pomoću izraza:

$A_{cU} = (E_c/hb) 10^3 \text{ kJ/m}^2$ za epruvete bez zareza, odnosno

$A_{cU} = (E_c/hb_N) 10^3 \text{ kJ/m}^2$ za epruvete sa zarezom, gdje je

E_c - energija u J apsorbirana za lom epruvete,

b - širina epruvete u mm,

b_N - širina epruvete u središtu zareza u mm,

h - debljina epruvete u mm.

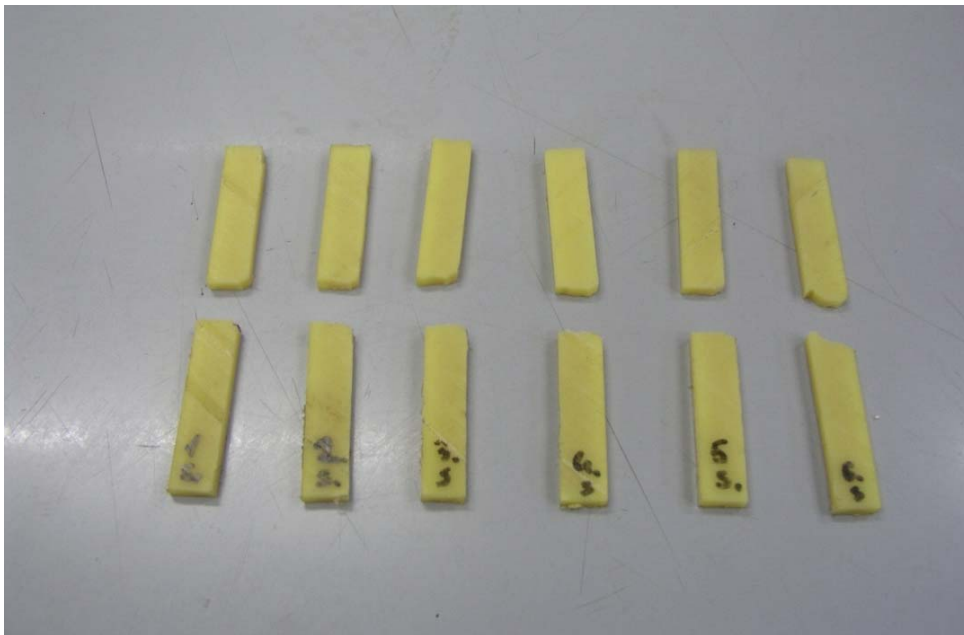


Slika 43. Charpy-ev bat

Rezultati mjerenja udarnog rada loma prikazani su tablicama 23 do 28.

Tablica 23. Rezultati određivanja udarne radnje loma netretiranog PA 6 G

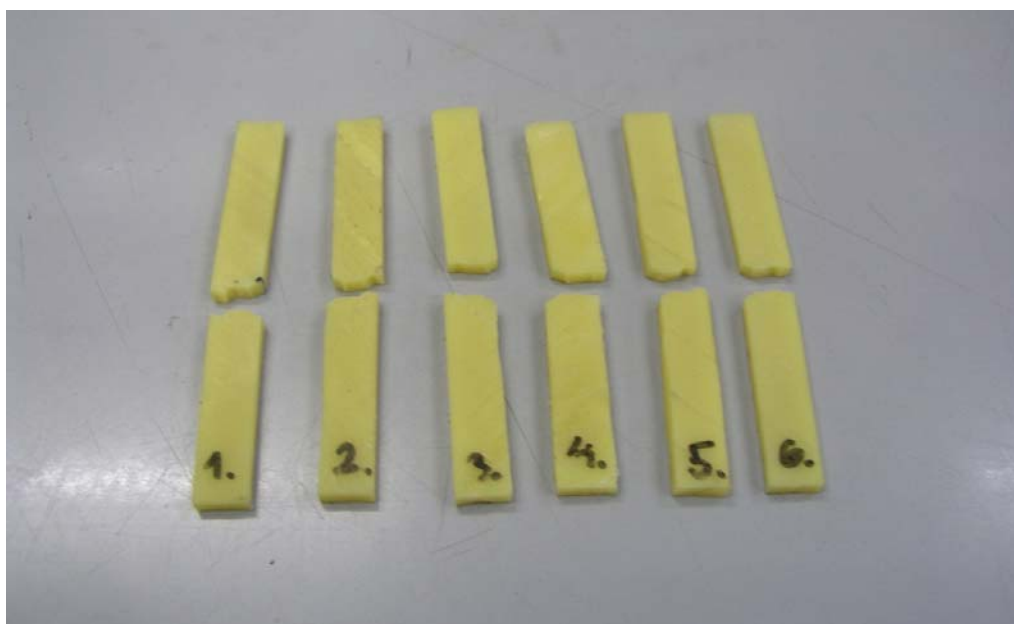
PA 6 G netretirani	h [mm]	B _n [mm]	B _n x h [mm ²]	E _c [J]	A _{cU} [kJ/m ²]	tip loma
1.	4,5	8,04	36,18	0,17	4,7	C
2.	4,1	8	32,8	0,26	7,93	C
3.	4,3	7,61	32,72	0,18	5,5	C
4.	4	7,91	31,64	0,29	9,17	C
5.	4,1	8,03	32,92	0,2	6,07	C
6.	3,9	8,03	31,32	0,27	8,62	C
Srednja vrijednost					7,0	C
Standardna devijacija					1,822	



Slika 44. Epruvete netretiranog PA 6 G nakon ispitivanja udarnog rada loma

Tablica 24. Rezultati određivanja udarne radnje loma tretiranog PA 6 G

PA 6 G tretirani	h [mm]	B _n [mm]	B _n x h [mm ²]	E _c [J]	A _{cU} [kJ/m ²]	tip loma
1.	4,3	7,85	33,75	1,1	32,58	C
2.	4,5	8,12	36,54	1,35	36,9	C
3.	4,3	8,33	35,82	0,5	13,96	C
4.	4,1	8,14	33,37	0,85	25,47	C
5.	4,2	7,88	33,1	1,1	33,24	C
6.	4,2	7,96	33,43	0,95	28,42	C
Srednja vrijednost					28,4	C
Standardna devijacija					8,127	



Slika 45. Epruvete tretiranog PA 6 G nakon ispitivanja udarnog rada loma

Tablica 25. Rezultati određivanja udarne radnje loma netretiranog PA 6/12 G

PA 6/12 G netretirani	h [mm]	B _n [mm]	B _n x h [mm ²]	E _c [J]	A _{cU} [kJ/m ²]	tip loma
1.	4,6	8,61	39,61	0,43	10,86	C
2.	4,2	8,11	34,06	0,4	11,74	C
3.	4,1	8,11	33,25	0,32	9,62	C
4.	4,5	7,83	35,23	0,61	17,31	C
5.	4,2	8,07	33,89	0,31	9,15	C
6.	4,2	8,09	33,98	0,23	6,77	C
Srednja vrijednost					10,9	C
Standardna devijacija					3,565	



Slika 46. Epruvete netretiranog PA 6/12 G nakon ispitivanja udarnog rada loma

Tablica 26. Rezultati određivanja udarne radnje loma tretiranog PA 6/12 G

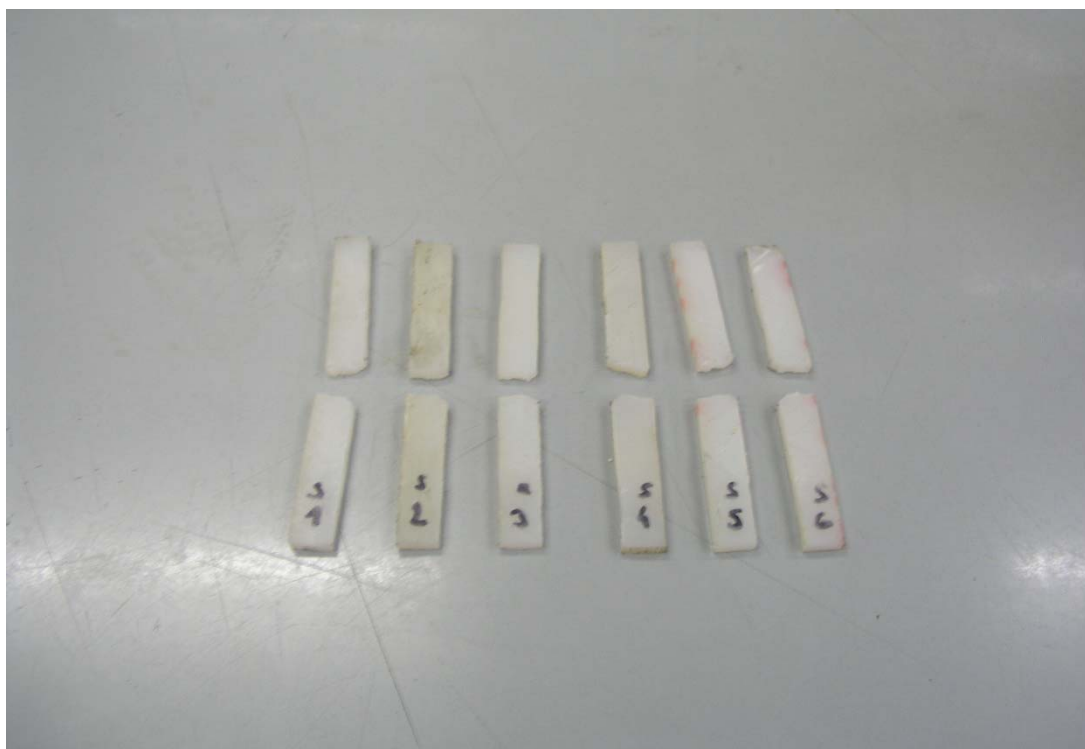
PA 6/12 G tretirani	h [mm]	B _n [mm]	B _n x h [mm ²]	E _c [J]	A _{cU} [kJ/m ²]	tip loma
1.	4,1	8,19	33,58	3,65	108,7	P
2.	4,5	8,16	36,72	nema loma	-	N
3.	4,5	8,1	36,45	nema loma	-	N
4.	4,5	8,15	36,68	3,9	106,34	P
5.	3,9	8	31,2	nema loma	-	N
6.	4,4	8,19	36,03	3,45	95,74	P
Srednja vrijednost					103,6	P
Standardna devijacija					6,902	



Slika 47. Epruvete tretiranog PA 6/12 G nakon ispitivanja udarnog rada loma

Tablica 27. Rezultati određivanja udarne radnje loma netretiranog PA 6

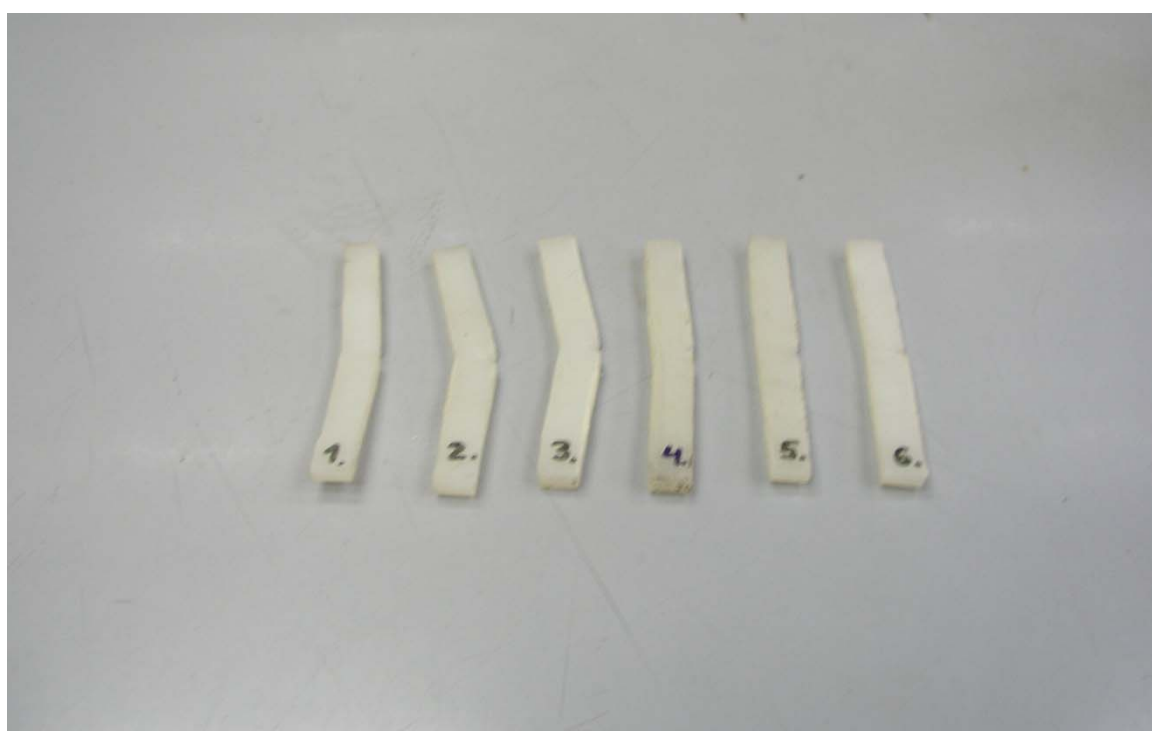
PA 6 netretirani	h [mm]	B _n [mm]	B _n x h [mm ²]	E _c [J]	A _{cU} [kJ/m ²]	tip loma
1.	4,4	8,16	35,9	0,55	15,32	C
2.	4,6	8,11	37,31	0,6	16,08	C
3.	3,9	7,97	31,08	0,75	24,69	C
4.	4,3	7,75	33,32	0,75	22,51	C
5.	4,6	7,47	34,36	0,6	17,46	C
6.	4,4	7,46	32,82	0,8	24,37	C
Srednja vrijednost					20,1	C
Standardna devijacija					4,268	



Slika 48. Epruvete netretiranog PA 6 nakon ispitivanja udarnog rada loma

Tablica 28. Rezultati određivanja udarne radnje loma tretiranog PA 6

PA 6 tretirani	h [mm]	B _n [mm]	B _n x h [mm ²]	E _c [J]	A _{cU} [kJ/m ²]	tip loma
1.	4,7	7,85	36,89	nema loma	-	N
2.	4,8	8,1	38,89	nema loma	-	N
3.	4,4	8,26	36,34	nema loma	-	N
4.	4,7	7,99	37,55	nema loma	-	N
5.	4,5	8,06	36,27	nema loma	-	N
6.	4,1	7,76	31,82	nema loma	-	N



Slika 45. Epruvete tretiranog PA 6 nakon ispitivanja udarnog rada loma

Ispitivanje udarnog rada loma rezultiralo je uočljivim razlikama između tri skupine epruveta različitih tipova poliamida, kao i razlikama između tretiranih i netretiranih epruveta istog tipa poliamida. Uspoređujući udarnu radnju loma netretiranih epruveta ekstrudiranog PA 6, lijevanog PA 6 i lijevanog kopolimera PA 6/12 ispitivanjem je ustanovljeno je da ekstrudirani PA 6 ima najviše vrijednosti udarne radnje loma ($\overline{A_{CU}} = 20,1 \text{ kJ/m}^2$), lijevani kopolimer PA 6/12 upola manju ($\overline{A_{CU}} = 10,9 \text{ kJ/m}^2$), a najmanje vrijednosti udarne radnje loma ima lijevani PA 6 ($\overline{A_{CU}} = 7,0 \text{ kJ/m}^2$). Pri ispitivanju netretiranih epruveta kod svih je nastupio potpuni lom.

Ispitivanjem udarnog rada loma epruveta tretiranih vodom za iste tri vrste poliamida zabilježen je porast vrijednosti udarne radnje loma u odnosu na netretirane epruvete. Pri ispitivanju tretiranog lijevanog PA 6 došlo je do potpunog loma svih epruveta te je ustanovljena aritmetička sredina izmjerenih vrijednosti udarnog rada loma $\overline{A_{CU}} = 28,4 \text{ kJ/m}^2$ što je četverostruko povećanje u odnosu na udarni rad loma netretiranih epruveta. Pri ispitivanju tretiranog lijevanog kopolimera PA 6/12 u tri slučaja zabilježen je parcijalni lom epruveta dok kod ostalih epruveta nije došlo do loma već samo do deformacije epruveta i nastanka bijelih područja u utorima zarez. Aritmetička sredina izmjerenih vrijednosti udarnog rada loma za tri slučaja parcijalnog loma kod PA 6/12 iznosila je $\overline{A_{CU}} = 103,6 \text{ kJ/m}^2$. Ispitivanjem udarnog rada loma tretiranih epruveta od ekstrudiranog PA 6 nije došlo do loma niti jedne epruvete već samo do manjih deformacija i nastanka bijelih područja u utorima zarez.

Iz ispitivanja se može zaključiti da maseni udio vode u lijevanom PA 6, lijevanom kopolimeru 6/12 i ekstrudiranom PA 6 značajno utječe na njihovu udarnu žilavost i to na način da s porastom masenog udjela vode raste i udarni rad loma. Također vidljivo je da ekstrudirani poliamid 6 ima više vrijednosti udarnog rada loma od lijevanog poliamida 6 u tretiranom i netretiranom stanju kao posljedica razlike u nadmolekulnoj strukturi koja je zaslužna za različito upijanje vode kod ovih kemijski istih vrsta poliamida.

8. Zaključak

U radu su uspoređivani materijali iz skupine poliamida: poliamid 6 ekstrudirani (PA6), poliamid 6 lijevani (PA6G) i kopolimer poliamid 6 lijevani/poliamid 12 lijevani (PA6/12G), kako bi se ustanovilo kako modificiranje utječe na svojstva, prvenstveno apsorpciju vode, koja ovisi o kemijskom sastavu poliamida i njegovoj strukturi.

U tu svrhu prije i nakon 28-dnevnog izlaganja destiliranoj vodi određivana su slijedeća svojstva:

- tvrdoća
- žilavost
- temperaturni intarval taljenja.

Provedenim ispitivanjima ustanovljeno je slijedeće:

- Lijevani poliamid 6 apsorbira znatno manje količine vode (oko 3%) od ekstrudiranog PA 6 (oko 7%), što se može pripisati razlici u njihovoj nadmolekularnoj strukturi. Kopolimer PA6/12G apsorbira gotovo jednaku količinu vode kao i PA6G što ukazuje na, usprkos manjem omjeru ugljikovodikovih i amidnih skupina, dobru uređenost nadmolekulne strukture.
- Žilavost: usporedbom rezultata vodom netretiranih poliamida vidljivo je da najbolju žilavost ima PA6, zatim kopolimer PA6/12G, te PA6G. Nakon djelovanja vode, koja djeluje kao omekšavalo, žilavost je jako porasla, a redosljed je ostao isti: epruvete od ekstrudiranog PA6, iako zarezane, uopće nisu pucale, kod kopolimera PA6/12G od 6 zarezanih epruveta do loma je došlo na samo 3 (srednja vrijednost žilavosti iznosi $103,6 \text{ kJ/m}^2$), dok je najmanji porast zabilježen kod PA6G, kod kojeg je žilavost porasla od 7 na $28,4 \text{ kJ/m}^2$.
- Tvrdoća: Kako voda djeluje kao omekšavalo ona dovodi do pada vrijednosti kod tretiranog materijala. Kod netretiranih materijala prema tvrdoći je najbolji PA6G, zatim slijedi kopolimer PA6/12G i tek onda PA6, ali je kod PA6, koji ima najnižu tvrdoću, ustanovljen i najmanji pad tvrdoće.
- Talište: Kako molekule vode prilikom difundiranja oslabljuju međumolekulne veze, apsorbirani medij je doveo do malog pomaka temperaturnog intervala taljenja. Kod PA6 došlo je do pomaka početka intervala taljenja na niže temperature za $4 \text{ }^\circ\text{C}$. Za

kopolimer je ustanovljena najveća (iako mala) razlika: početak je pomaknut za 3 °C, a kraj za 5 °C prema nižim vrijednostima. Kod PA6G nema pomaka početka taljenja, ali je kraj pomaknut za 1 °C prema višim vrijednostima. Kako količina topline potrebne za prijelaz stanja ovisi o strukturnim karakteristikama polimera, ustanovljeni pomaci, iako vrlo mali, ukazuju da PA6G ima najsređeniju strukturu od ispitivanih materijala.

9. Literatura

- [1] Z. Janović: „Polimerizacije i polimeri“, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 1997, Zagreb
- [2] www.omnexus.com/tc/pa6
- [3] www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/781.5000
- [4] http://www.fkit.hr/files/nastava/zfk/fkp/FKP_1.pdf
- [5] P.C. Painter, M.M. Coleman: „Fundamentals of polymer science“, Technomic publishing company Inc., 1994, USA
- [6] J.I. Kroschwitz: High performance polymers and composites, Eyclopedia reprint series, John Wiley & Sons Inc., 1991, USA
- [7] G.W. Ehrenstein : „Kunststoff-Schadensanalyse, Hauser-Verlag“, 1992, Munchen
- [8] Đ. Španiček, Z. Smolčić-Žerdik: „Ovisnost sorpcije vode o morfološkoj strukturi poliamida 6“, POLIMERI, 1999., 20, 282-287
- [9] www.basf.com/PLASTICSWEB/displayanyfile?id=0901a5e180004893
- [10] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof : „Svojstva i primjena materijala“, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2002., Zagreb
- [11] Hans Georg Elias: An introduction to polymer science, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1997, Weinheim
- [12] EN ISO 179-1:2000, „Plastics- Determination of Charpy impact properties“
- [13] www.plasticiser.org.
- [14] Martuscelli E, Musto P, Ragosta G, editors. Advanced routes for polymer toughening. Amsterdam: Elsevier, 1996.

