

Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju

STRUKTURA I SVOJSTVA MATERIJALA

Interna skripta

Tamara Holjevac Grgurić

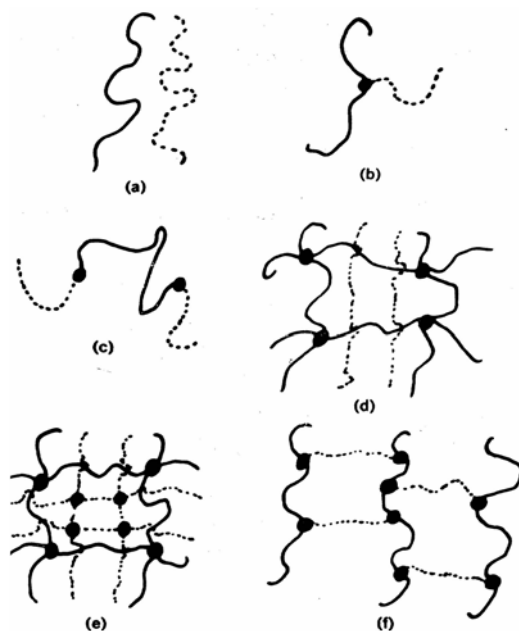
SADRŽAJ

1.	Višefazni polimerni sustavi	1
1.1.	Mješljivost polimernih sustava	2
1.2.	Kompatibilnost polimernih mješavina	5
1.2.1.	Polimerni aditivi	6
1.2.2.	Reaktivna kompatibilizacija	6
1.3.	Termoplastični elastomeri	10
1.4.	Plastomeri i njihova modifikacija	13
2.	Tehnike toplinske analize	15
2.1.	Dinamičko-mehanička analiza	15
2.1.1.	Primarne viskoelastične funkcije	15
2.1.2.	Sekundarne viskoelastične funkcije	19
2.1.3.	Vremensko-temperaturna superpozicija	22
2.2.	Diferencijalna pretražna kalorimetrija	27
2.3.	Termogravimetrija	34
2.4.	Praćenje kinetike procesa tehnikama toplinske analize	35
2.4.1.	Kinetika procesa termooksidativne razgradnje	35
2.5.	Reološka svojstva materijala	40
2.5.1.	Reološka svojstva kapljevina	40
2.6.	UV razgradnja materijala	43
3.	Literatura	46

1. VIŠEFAZNI POLIMERNI SUSTAVI

Višefazni sustavi kompleksni su sustavi sastavljeni od dviju ili više komponenti, čije interakcije doprinose poboljšanim svojstvima polimernog materijala. Polimerni lanci u višefaznim sustavima međusobno formiraju različite strukture; polimerne mješavine, graft kopolimere, blok kopolimere, semi-interpenetrirajuće polimerne mreže, interpenetrirajuće polimerne mreže i umrežene kopolimere (slika 1.).

Polimerne mješavine interesantne su za proučavanje sa znanstvenog i komercijalnog stajališta, obzirom da pružaju mogućnost stvaranja novih materijala izbalansiranih svojstava, koja nije moguće postići u pojedinom homopolimeru. Odabirom strukture i optimalne kompozicije pojedinih faza polimerne mješavine, moguće je kreiranje željenih

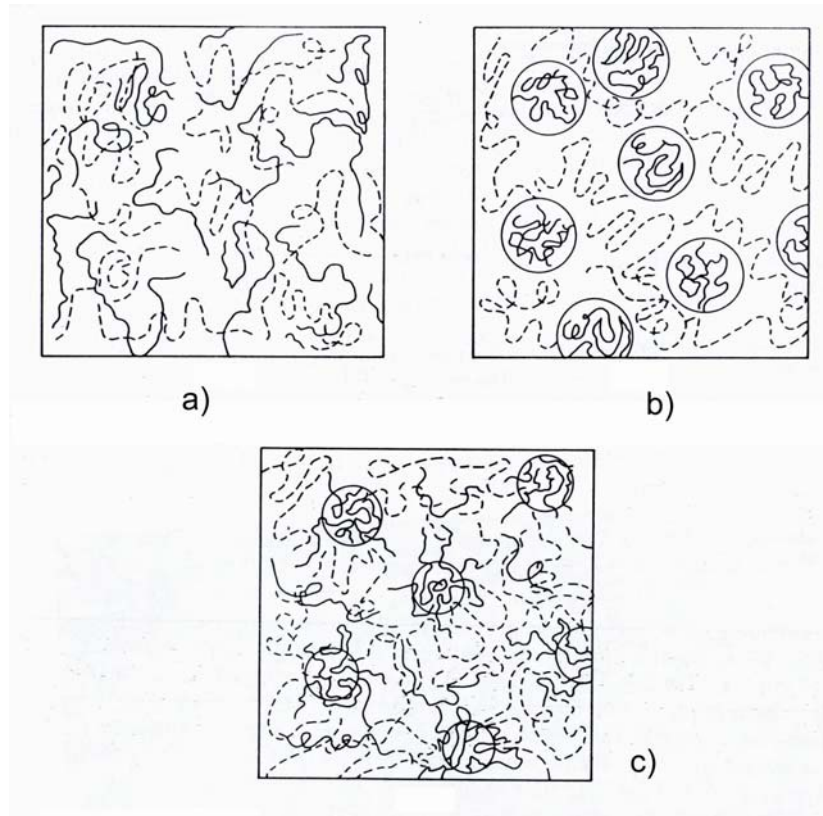


Slika 1. Šest osnovnih struktura višefaznih polimernih materijala:
a) polimerni blend; b) graft kopolimer; c) blok kopolimer;
d) semi interpenetrirajuće polimerne mreže IPNS;
e) interpenetrirajuće polimerne mreže; f) umreženi kopolimeri

svojstava polimernih materijala. Mikrostruktura polimernih mješavina, mješljivost polimernih komponenata, te ostvarena interakcija na međupovršini faza, ključni su za postizanje dobrih finalnih svojstava polimernih sustava.

Mješljivost polimernih komponenata na molekularnoj razini vodi do stvaranja homogene strukture, u kojoj ne dolazi do fazne separacije ili faznog odvajanja.

Većina polimernih komponenata nije mješljiva na molekularnoj razini i njihovo miješanje rezultira heterogenom strukturom, no postižu se svojstva koja zadovoljavaju pojedine zahtjeve primjene. Takve se polimerne mješavine smatraju kompatibilnima (slika 2.). Često se upravo kontroliranom faznom separacijom postižu željena svojstva polimernih materijala.



Slika 2. Morfologija polimernih mješavina; a) mješljivih, b) nemješljivih, c) djelomično mješljivih

1.1. Mješljivost polimernih sustava

Fazno ponašanje polimernih mješavina pri konstantnom tlaku i temperaturi definirano je promjenom Gibbsove energije miješanja, ΔG^m :

$$\Delta G^m = \Delta H^m - T\Delta S^m$$

gdje je

ΔH^m - entalpija miješanja

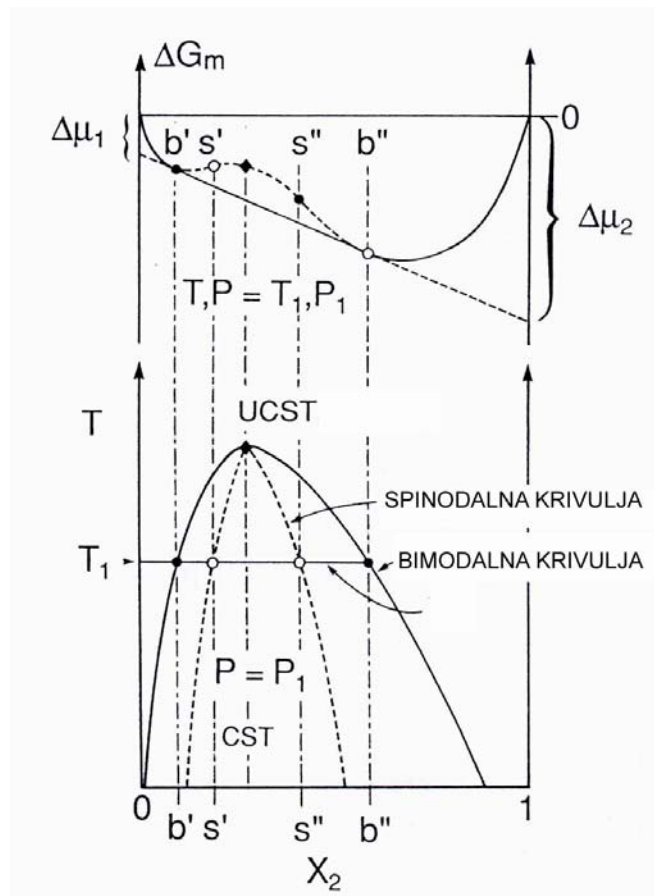
ΔS^m - entropija miješanja

T - apsolutna temperatura

Gibbsova energija sastoji se od kombinatnog, entropijskog i rezidualnog, entalpijskog člana. Kombinatni dio slobodne entalpije uzima u obzir doprinos konfiguracije i veličine čestica, a rezidualni dio doprinos uslijed međumolekularnih interakcija.

Prikaz promjene ovisnosti Gibbsove energije o sastavu mješavine dan je na slici 3. Krivulja pokazuje opći slučaj mješljivosti, sa dva minimuma promjene Gibbsove energije. Na krivulji se razlikuju stabilno područje, metastabilno i nestabilno područje. U stabilnom području, komponente ovih sastava su potpuno mješljive i stabilne prema faznoj separaciji. U metastabilnom području $b'-s'$ i $s''-b''$, mješavine su stabilne prema razdvajanju u faze bliskih sastava, ali nestabilne prema razdvajanju faza koje odgovaraju točkama b' i b'' . Nestabilno područje $s'-s''$ je područje u kojem dolazi do separacije polimerne mješavine u faze sastava b' i b'' . U točkama b' i b'' faze ovih sastava u termodinamskoj su ravnoteži.

Druga krivulja predstavlja izobarni fazni dijagram za binarnu mješavinu sa gornjom kritičnom temperaturom topljivosti, UCST (slika 3.). Gornja kritična temperatura topljivosti predstavlja najnižu temperaturu pri kojoj su dvije komponente mješavine još uvijek mješljive u svim omjerima.



Slika 3. Ovisnost promjene Gibbsove energije pri miješanju o sastavu dvokomponente mješavine; fazni dijagram ravnoteže za sustave s gornjom kritičnom temperaturom topljivosti

Prema drugom zakonu termodinamike, komponente polimerne mješavine bit će mješljive ukoliko je Gibbsova energija miješanja negativna;

$$\Delta G_m < 0$$

Drugi nužni uvjet fazne stabilnosti za binarnu mješavinu je pozitivna vrijednost druge koncentracijske derivacije Gibbsove energije;

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G^m}{\partial \phi^2} \right)_{P,T} > 0$$

Prema Flory-Hugginsovoj teoriji binarnih mješavina polimera, kombinatorni entropijski doprinos može se opisati jednadžbom:

$$-\frac{\Delta S_{komb}^M}{R} = \frac{\phi_1}{x_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{x_2} \ln \phi_2$$

ϕ - volumni udio komponente u smjesi

x_i - stupanj polimerizacije komponente i

Osnovna aproksimacija ugrađena u Flory – Hugginsovu teoriju je zanemarivanje koncentracijskih fluktuacija oko pojedinačnih segmenata. Ovakav je pristup zadovoljavajući za smjese dugolančanih molekula.

Gibbsova energija miješanja može se prikazati i izrazom

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M^{komb} - T \Delta S_M^{rezi}$$

$$\Delta G_M^E = \Delta H_M - T \Delta S_M^{rezi}$$

$$\Delta G_M = \Delta G_M^E - T \Delta S_M^{komb}$$

$$\frac{\Delta G_M^E}{RT} = \phi_1 \phi_2 \chi$$

gdje je χ Flory-Hugginsov parametar interakcije

Na mješljivost polimernih komponenata utječe niz faktora;

- polarnost molekula polimera
- molekulna težina polimera
- sastav komponenata u polimernoj mješavini
- kristalnost polimernog sustava

1.2. Kompatibilnost polimernih mješavina

Mehanička svojstva polimerne mješavine ovise o svojstvima komponenata, faznoj morfologiji (mikrostrukturi mješavine, veličini, obliku i distribuciji disperzne faze, stupnju kokontinuiranosti), te međufaznoj adheziji, čime je definiran prijenos naprezanja kroz međufazni sloj. Fazna morfologija mješavina definirana je procesnim uvjetima (vrsti procesiranja i načinu miješanja polimernih komponenata, brzini miješanja, te temperaturnim uvjetima procesiranja), reologijom komponenata mješavine, te međufaznom napetošću između dviju faza u taljevini.

Miješanje nekompatibilnih polimernih komponenata rezultira materijalom loših primjenskih svojstava, sklonom lomu uslijed slabih interakcija na međufaznoj površini i lošeg prijenosa naprezanja kroz međugranični sloj. Loše međufazne karakteristike u nekompatibilnim polimernim mješavinama, mogu se modificirati odabirom odgovarajućeg kompatibilizatora. Lokalizacijom kompatibilizatora na međugraničnoj površini postiže se stabilna i reproducibilna morfologija, što omogućuje stvaranje materijala poboljšanih i željenih svojstava.

Osnovni efekt kompatibilizatora je reduciranje međufazne napetosti u taljevini, što rezultira finom disperzijom jedne faze u drugoj. Drugi važan efekt kompatibilizatora je povećanje adhezije na granici faza, čime je omogućen bolji prijenos naprezanja sa matrice na disperznu fazu. Kompatibilizator istovremeno stabilizira disperznu fazu i spriječava aglomeraciju čestica. Kontrola veličina faznih domena postiže se kroz dva mehanizma; termodinamski, kroz smanjenje međufazne napetosti, i kinetički, reduciranjem koalescencije čestica disperzne faze.

Kompatibilizacija polimera važna je sa stajališta modificiranja svojstava masovne (PP, PS, PE...) i inženjerske plastike (ABS, PVC, PPE...).

Postupkom kompatibilizacije moguće je poboljšati svojstva jeftine, masovne plastike, što rezultira stvaranjem novih, trajnijih materijala, sa svojstvima koja omogućuju njihovu aplikaciju u mnogim područjima; automobilske industriji, proizvodima u kućanstvu, pri izradi ručnih alata, kao i alata za primjenu u industriji, itd.

Kompatibilizaciju je također važno promatrati i u području polimernih mješavina sa zahtjevima za specifičnim svojstvima materijala (avioindustrija, primjena u svemirskim istraživanjima).

Sa stajališta ekologije, sve veća potreba za recikliranjem polimernog materijala opravdava istraživanja kompatibilizacije polimernih mješavina. Tehnički i ekonomski, povoljnije je recikliranje miješanog otpada, s ciljem dobivanja višefazne polimerne mješavine zadovoljavajućih svojstava, od njegovog razdvajanja na osnovne polimere.

Stoga je, znanstveno vrlo interesantno istraživanje djelovanja kompatibilizatora u polimernim mješavinama i miješanom polimernom otpadu, kao višefaznim polimernim sustavima vrlo kompleksne strukture. Poseban je izazov područje molekulnog modeliranja u svrhu

dizajniranja odgovarajućih kompatibilizatora, kao i kreiranje svojstava novih materijala optimalnih sastava i optimalne koncentracije kompatibilizatora. Postupak kompatibilizacije može se provesti fizikalnim procesima, fizikalnim aditivima, te reaktivnim procesima. Kompatibilnost se može poboljšati modificiranjem polimera za fizikalnu modifikaciju, kao i za reaktivno miješanje.

1.2.1. Polimerni aditivi

Aditivna kompatibilizacija podrazumjeva dodavanje nove komponente u višefazni polimerni sustav, pri čemu dolazi do fizikalnih interakcija na međufazi. Najčešći kompatibilizatori koji se na takav način dodaju nekompatibilnim polimernim mješavinama, su blok ili graft kopolimeri, slične ili iste strukture kao ishodne komponente polimerne mješavine. Kopolimeri sa blokovima identičnim homopolimerima mješavine, uglavnom nisu komercijalno dostupni, moraju se sintetizirati, što povisuje cijenu koštanja. Stoga se često koriste komercijalni, višefazni blok kopolimeri, koji pokazuju afinitet prema homopolimerima polimerne mješavine. Kao komercijalni kompatibilizatori, veliku primjenu imaju termoplastični elastomeri, stiren/butadienski kopolimeri.

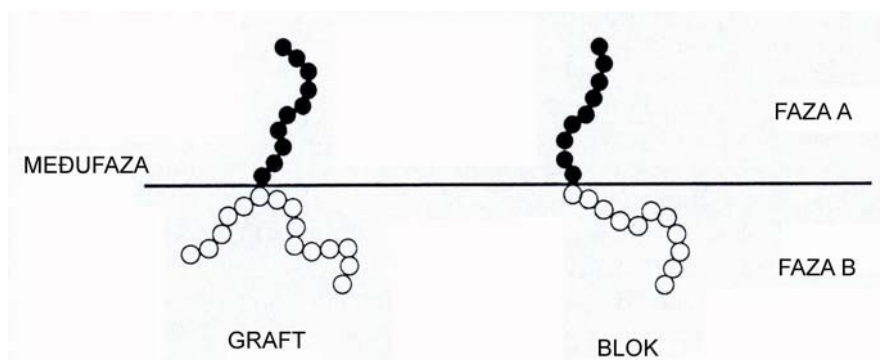
Modificiranje polimera i pripremanje polimera za fizikalnu kompatibilizaciju moguće je provesti tijekom procesa polimerizacije ili postpolimerizacijskim reakcijama. Modifikacija tijekom procesa polimerizacije obuhvaća blok kopolimerizaciju, statističku kopolimerizaciju, vezivanje terminalnih funkcionalnih grupa i kontrolu molekulne težine.

1.2.2. Reaktivna kompatibilizacija

Reaktivna kompatibilizacija obuhvaća stvaranje blok ili graft kopolimera tijekom procesa miješanja polimernog sustava. Reaktivna kompatibilizacija zahtjeva dva polimera koja mogu međusobno reagirati, treći polimer koji može reagirati sa jednom od polimernih komponenata, ili barem monomerni aditiv koji može reagirati ili katalizirati reakciju između komponenata mješavine. Ukoliko polimeri nemaju dovoljnu reaktivnost, potrebno ih je prije procesa miješanja modificirati. Modificiranje polimera za reaktivnu kompatibilizaciju može se provesti tijekom procesa polimerizacije ili nakon nje.

Efikasnost kompatibilizatora ovisi o njegovoj kemijskoj strukturi, molekularnoj težini homopolimera i kopolimera, molekularnoj težini pojedinih blokova u molekuli kopolimera, broju blokova u kopolimeru, kao i načinu dodavanja kompatibilizatora polimernoj mješavini, odnosno procesnim uvjetima pripreme mješavina.

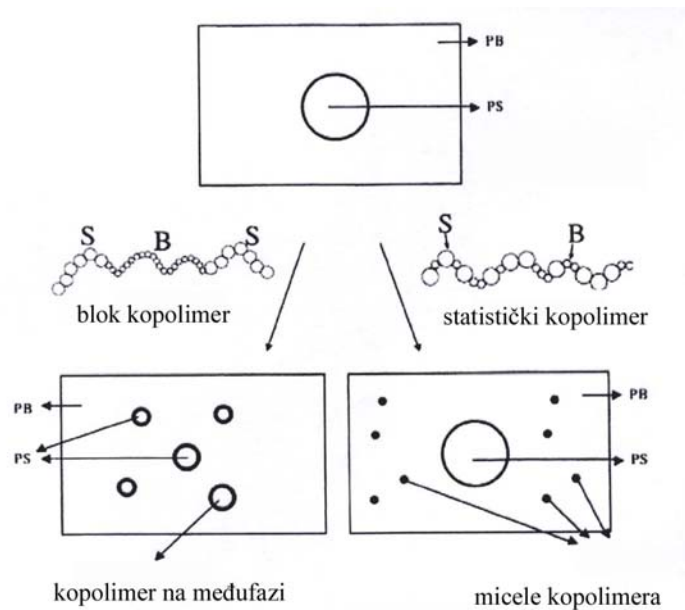
Primjer lokalizacije blok i graft kopolimera na međufaznoj površini polimerne mješavine, dan je na slici 5.



Slika 5. Prikaz lokalizacije blok i graft kopolimera na međufaznoj površini

Graft i diblok kopolimer smještaju se okomito na međufaznu površinu, s lancima (identične ili slične kemijske strukture komponentama polimerne mješavine) penetriranim u fazama homopolimera. Prema dosadašnjim istraživanjima, blok kopolimeri efektivniji su kompatibilizatori od graft kopolimera.

Primjer lokalizacije i djelovanja triblok kopolimera i statističkog kopolimera kao kompatibilizatora u mješavini dva polimera (polibutadiena i polistirena, PB/PS,) dan je na slici 6.

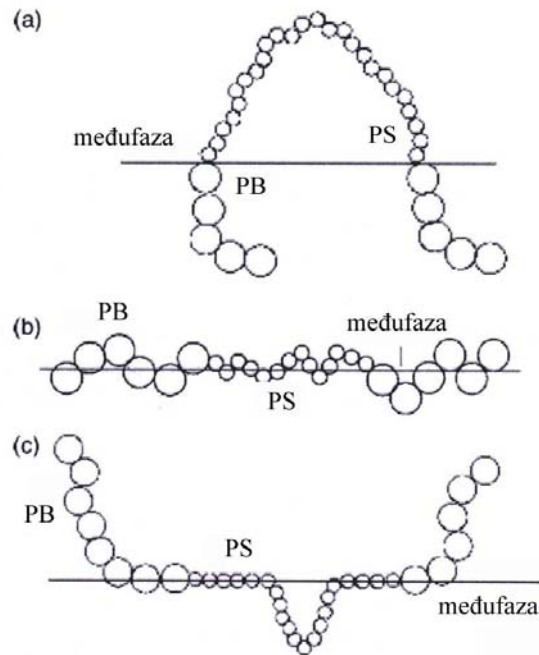


Slika 6. Djelovanje kopolimera u polimernoj mješavini

Triblok kopolimer smješta se na međufazu, stvarajući ovojnicu oko čestice disperzne faze, što vodi redukciji međufazne napetosti, redukciji veličine dispergiranih čestica, te povećanju debljine međufaznog sloja. Za razliku od triblok kopolimera, statistički kopolimer ima tendenciju dispergiranja u fazi homopolimera polibutadiena, što spriječava njegovu lokalizaciju na međufaznoj površini. Ni povećanje koncentracije statističkog kopolimera ne utječe na modificiranje međufazne površine, već dolazi do formiranja micela u fazi homopolimera.

Veličina čestica disperzne faze smanjuje se djelovanjem kompatibilizatora do kritične vrijednosti, ispod koje daljnja redukcija nije moguća. Pri toj vrijednosti, ostvaruje se maksimalno moguća međupovršina, a koncentracija kompatibilizatora odgovara kritičnoj koncentraciji kompatibilizatora potrebnoj za zasićenje međupovršine, CMC. CMC definira koncentraciju pri kojoj dolazi do stvaranja micela u homopolimeru.

Lokalizacija triblok kopolimera na međufazi može se opisati predloženim modelima (slika 7.);



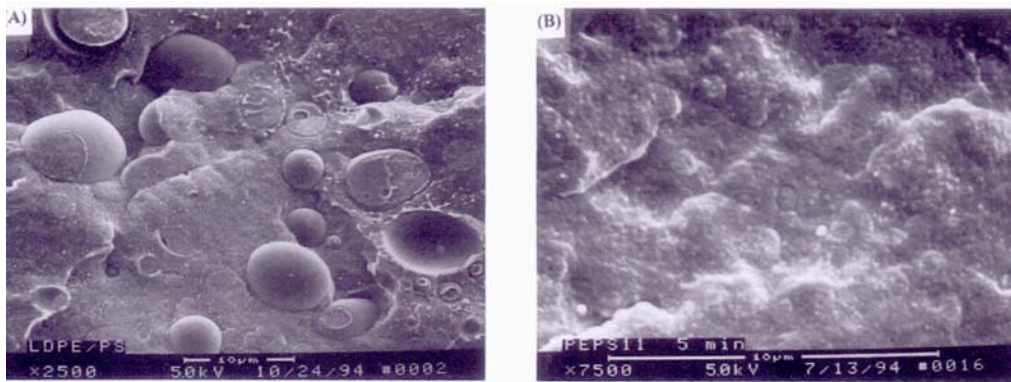
Slika 7. Modeli lokalizacije triblok kopolimera na međufazi

Prvi model, potpuno izduženi model («extended model») opisuje lokalizaciju triblok kopolimera okomito na međufaznu površinu, sa dva krajnja bloka penetrirana u jednoj fazi homopolimera, i srednjim blokom penetriranim u drugoj fazi homopolimera (slika 9a.)

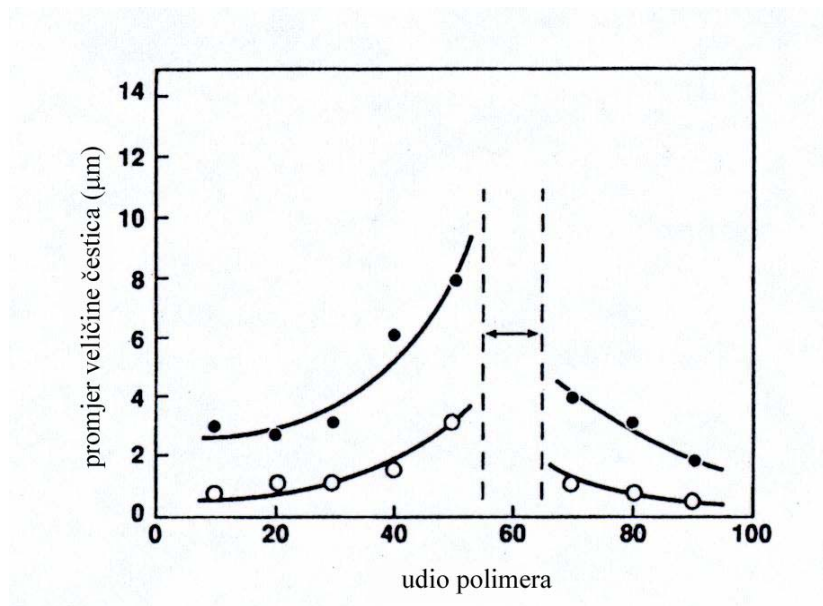
Drugi model, potpuno ravni model («flat model»), podrazumjeva lokalizaciju triblok kopolimera u ravnini međufazne površine.

Prema proračunima međufazne površine prekrivene kompatibilizatorom, triblok kopolimerom, ustanovljeno je da ni jedan od ovih modela ne opisuje vjerno ponašanje kompatibilizatora na međufazi, već je najrealističniji model kombinacija ova dva modela, prema kojem dio svakog segmenta leži na međufazi, a dio penetrira u odgovarajuću fazu homopolimera. Sva dosadašnja istraživanja djelovanja kompatibilizatora u polimernim mješavinama, ukazuju da efikasnost blok kopolimera ovisi o njegovoj sposobnosti formiranja međufaznog sloja.

Promjena morfološke strukture polimerne mješavine djelovanjem kompatibilizatora, razdvajanje faza, fazna inverzija, te veličina faznih domena može se pratiti skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Primjer efekta kompatibilizatora na promjenu morfološke strukture dan je na slici 8. Praćenjem promjene veličine čestica disperzne faze SEM analizom, moguće je dobiti uvid u redukciju veličine čestica djelovanjem kompatibilizatora, ovisno o sastavu komponenata polimerne mješavine (slika 9.)



Slika 8. SEM mikrofotografija mješavine LDPE/PS ; a) bez kompatibilizatora, b) s kompatibilizatorom



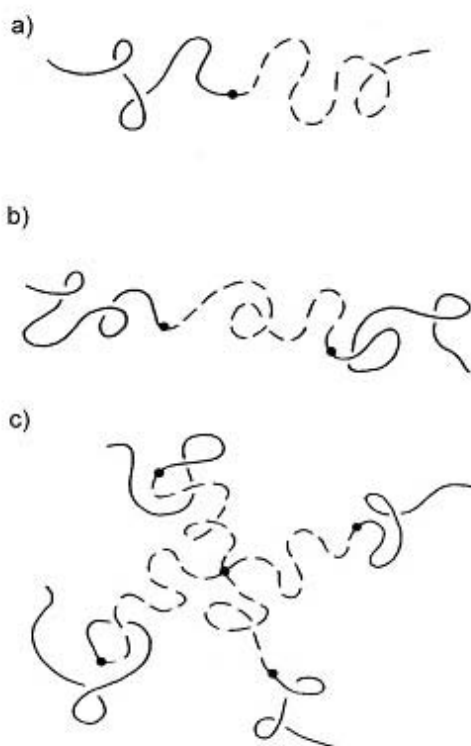
Slika 9. Promjena veličine čestica sa sastavom polimerne mješavine; ○ - kompatibilizirana mješavina, ● - nekompatibilizirana mješavina

Termalnim metodama analize polimera, diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom, DSC, i dinamičko-mehaničkom analizom, DMA, može se dobiti uvid u kompatibilnost polimernih komponenata na osnovu praćenja pomaka temperatura staklišta, T_g .

Postojanje dva prijelaza vezana uz temperature staklišta u polimernoj mješavini, koja odgovaraju temperaturama staklišta čistih komponenata ukazuju na nekompatibilnost polimernog sustava. Kompatibilan polimerni sustav pokazuje samo jedan relaksacijski prijelaz koji se nalazi između temperatura staklišta čistih komponenata i ukazuje na homogenost mješavine. Kod djelomično kompatibilnih polimernih mješavina temperature staklišta pojedinih komponenata međusobno se približavaju. Kod složenog višefaznog sustava, mješavina višefaznih polimera, praćenjem pomaka temperatura staklišta, može se dobiti uvid u mješljivost pojedinih faza polimernog sustava.

1.3. Termoplastični elastomeri

Termoplastični elastomeri su višefazni polimerni sustavi, jedinstvene kombinacije mehaničkih i procesnih svojstava. Zadržavaju svojstva vulkanizirane gume, fleksibilnost, elastičnost i savitljivost, ali se pripremaju bez vulkanizacije, u procesnim uvjetima plastomernih materijala. Termoplastični elastomeri najčešće su blok kopolimeri različitih struktura, koji se sastoje od elastomerne, meke faze kao matrice i diskontinuirane krute faze, plastomera. Mogu se javljati kao diblok i triblok kopolimeri, linearne i zvjezdaste strukture (slika 10.).

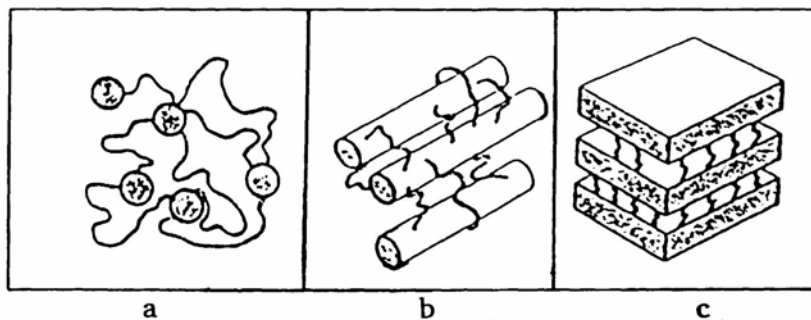


Slika 10. Termoplastični elastomeri; a) diblok, b) triblok, c) zvjezdasti blok kopolimer

Linearni triblok kopolimer ima krajnje polistirenske blokove i srednji elastomerni blok. Elastomerni blok može biti nezasićeni, polibutadienski, PB, u stiren-butadien-stiren blok kopolimeru, SBS, ili poliizoprenski, I, u stiren-izopren-stiren blok kopolimeru, SIS, te zasićeni, etilen-butilenski, elastomerni blok, EB, u stiren-etilen/butilen-stiren blok kopolimeru, SEBS.²⁴

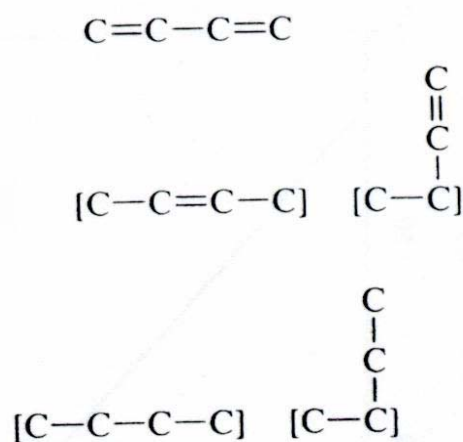
Mehanička svojstva termoplastičnih elastomera, TR, određena su njihovom morfološkom strukturom. Domene stirenskih dijelova termoplastičnog elastomera, u ovisnosti o udjelu u kopolimeru, mogu biti sferičnog, cilindričnog ili lamelnog oblika (slika 11.). Sferična

struktura termoplastičnog elastomera sadrži 0-30 % polistirenskih blokova. Razmaci među domenama su veliki, što ima za posljedicu materijal velike elastičnosti. S većim udjelom PS blokova, domene su veće, njihove udaljenosti kraće i materijal je čvršći. Daljnjim povećanjem udjela polistirena, do 40 %, dolazi do stvaranja cilindrične strukture i čvršćeg materijala. Lamelarna struktura sadrži 40-60 % polistirenskih blokova. Na slici 20. dan je primjer utjecaja morfološke građe stiren-butadien-stiren blok kopolimera, SBS, na njegova mehanička svojstva.



Slika 11. Morfologija PS domena: a) sferična; b) cilindrična; c) lamelarna ili pločasta struktura

Karakteristika SEBS blok kopolimera, kao i ostalih termoplastičnih elastomera, je termodinamska inkompatibilnost tvrde, polistirenske i elastomerne, etilen/butilenske komponente, čija je posljedica mikrofazna separacija. Pozitivna energija



miješanja, ΔG , vodi do fazne separacije blokova, na što utječu parametri topljivosti između blokova, molekularna težina blokova i njihova gustoća.

$$\Delta H = f(\chi_{ab})$$

$$\chi_{a,b} = \frac{(\delta_a - \delta_b)^2 M_a}{\rho_a RT}$$

ΔH – entalpija miješanja

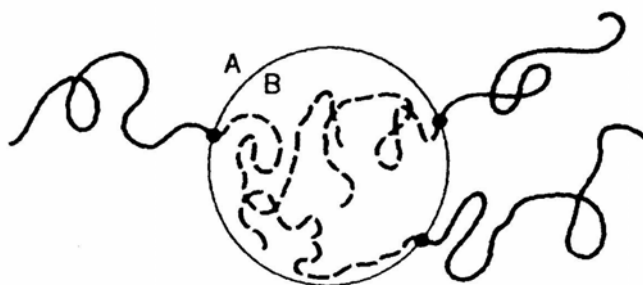
$\chi_{a,b}$ – Flory-Hugginsov interakcijski parametar

δ_a, δ_b – parametri topljivosti blokova

M – molekularna težina

ρ - gustoća

Mikrofazna separacija pojedinih blokova u SEBS blok kopolimeru očituje se u postojanju dvije temperature staklišta; temperature staklišta meke, EB faze i tvrde, PS faze.

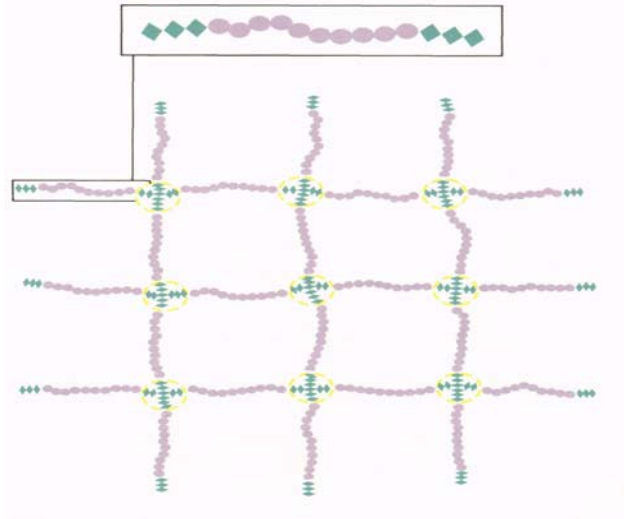


Slika 12. Meierov model blok kopolimera;
A – meka faza; B – tvrda faza

Mikrofazna separacija blokova i fizikalno umreženje domena, ključni su faktori jedinstvenih procesnih i uporabnih svojstava termoplastičnog elastomera, SEBS blok kopolimera.

Pri sobnoj temperaturi, krajnji polistirenski blokovi aglomeriraju i tvore tvrde, čvrste domene. Time dolazi do ispreplitanja elastomernih lanaca tj. tzv. fizikalnog umrežavanja. Zagrijavanjem, polistirenske domene mekane te omogućuju tečenje polimera. Ponovnim hlađenjem domene očvršćuju i vraćaju se u prvobitno stanje, te se nanovo formira mreža. Ovakva struktura fizikalnog umrežavanja, doprinosi velikoj rasteznoj čvrstoći SEBS blok kopolimera, i osnova je razlike termoplastičnog elastomera od vulkanizirane gume (slika 13.).

Proces fizikalnog umreženja termoplastičnog elastomera je reverzibilan, što omogućuje recikliranje otpada termoplastičnog elastomera, bez gubitka fizikalnih svojstava.



Slika 13. Fizikalno umrežavanje stiren-butadien-stiren blok kopolimera;

Svojstva SEBS blok kopolimera kao fazno-separiranog sustava, definirana su svojstvima pojedinih faza. Tvrda, polistirenska faza utječe na čvrstoću i krutost SEBS blok kopolimera, dok meka, elastomerna, EB, faza doprinosi njegovoj elastičnosti i fleksibilnosti, te otpornosti na lom. SEBS blok kopolimer ima veliku primjenu u polimernoj modifikaciji, osobito pri modifikaciji plastomera široke potrošnje, polipropilena i polistirena. Također se često koristi i kao modifikator međufaznih karakteristika u mješavinama nekompatibilnih polimernih komponenata.

1.4. Plastomeri i njihova modifikacija

Neki plastomeri pokazuju veliku otpornost prema početnom stvaranju napuklina, ali vrlo malu otpornost prema njihovom širenju i zato su visoke savojne žilavosti pri ispitivanjima bez ureza, ali i vrlo niske vrijednosti zarezne udarne žilavosti. Slaba otpornost na niskim temperaturama i mala žilavost, što ukazuje na malu deformaciju pri naprežanju, ograničava uporabu plastomera u mnogim područjima.

Modificiranje plastomera najdjelotvornije je dodavanjem elastomerne komponente, procesom cijepljene kopolimerizacije ili pripremom mješavina plastomera i elastomera postupkom miješanja u talini.

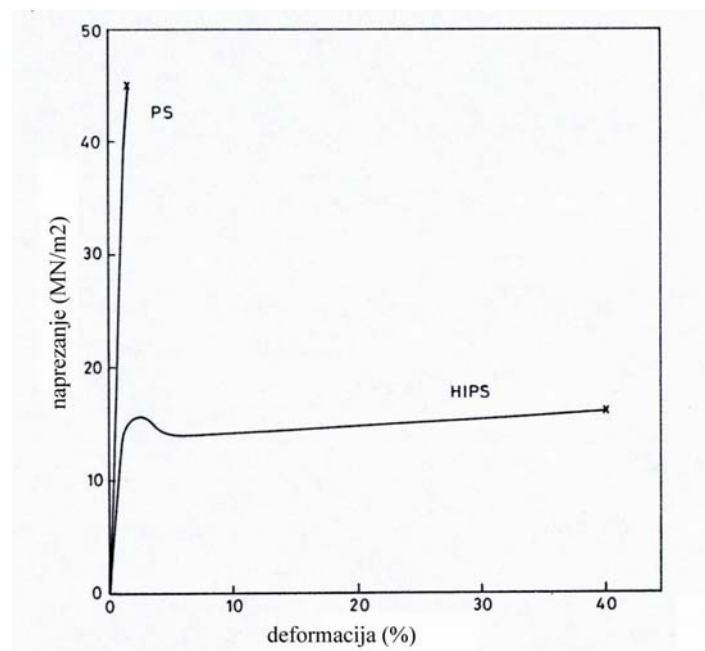
Mješavine plastomer-elastomer višefazni su polimerni sustavi, u kojima su čestice elastomera fino dispergirane u matrici plastomera, što je osnovni preduvjet visokoj žilavosti tih materijala. Takvoj mješavini plastomerna komponenta daje krutost, tvrdoću i laku preradljivost, dok elastomerna komponenta povisuje žilavost i elastičnost materijala.

Utjecaj modificiranja polistirena elastomernom, polibutadienskom komponentom na promjenu deformacijskog ponašanja dan je na slici 14.

Razlikujemo više osnovnih mehanizama djelovanja elastomerne komponente na modifikaciju udarne žilavosti materijala;

- mehanizam stvaranja mikronapuklina («multiple crazing theory»)
- mehanizam smičnog popuštanja («shear yielding theory»)
- kombinacija mehanizama stvaranja mikronapuklina i smičnog popuštanja
- mehanizam stvaranja šupljina i smičnog popuštanja («cavitation-shear yielding model»)

Pri djelovanju vanjskog opterećenja na polistiren visoke žilavosti, PS-HI, dominantan mehanizam djelovanja elastomernih čestica na poboljšanje žilavosti, je mehanizam stvaranja mikronapuklina.



Slika 14. Rastezna svojstva polistirena, PS, i polistirena visoke žilavosti, PS-HI

Izlaganjem polistirena visoke žilavosti velikom mehaničkom opterećenju, oko čestica elastomera dolazi do stvaranja mikrošupljina “klinastog” oblika, premoštenih jako istegnutim molekulama matrice. Osim stvaranja napuklina dolazi i do smične deformacije tj. smičnog popuštanja kao procesa transformacije energije. Nastajanjem velikog broja manjih napuklina (za što je potreban utrošak velike količine energije), ujedno je i ograničen rast pukotina, te nijedna napuklina, uslijed međusobnog preplitanja ili prekidanja sa drugim elastičnim česticama, ne može dostići kritičnu veličinu koja bi dovela do loma materijala. Tako

elastomerna komponenta (polibutadien) istovremeno djeluje i kao inicijator i stabilizator pri stvaranju pukotina. To rezultira dobivanjem žilavog sustava koji može absorbirati veliku količinu energije bez potpunog loma materijala.

Udarne žilavost materijala ovisi o sastavu i udjelu elastomerne komponente, veličini čestica elastomera, volumenu elastomerne faze, molekularnoj masi polimera, te stupnju cijepjenja kopolimera. S povećanjem volumena elastomerne faze i uz optimalnu veličinu čestica (1-5 μ m), raste udarna žilavost, a opada čvrstoća materijala.

Daljnje poboljšanje udarne žilavosti PS-HI-a, kao i ostalih plastomera, moguće je miješanjem sa termoplastičnim elastomerima. Modificiranjem PS-HI-a termoplastičnim elastomerom povećava se udio elastomerne faze koja doprinosi boljim mehaničkim i viskoelastičnim svojstvima polistirena visoke žilavosti.

2. Tehnike toplinske analize materijala

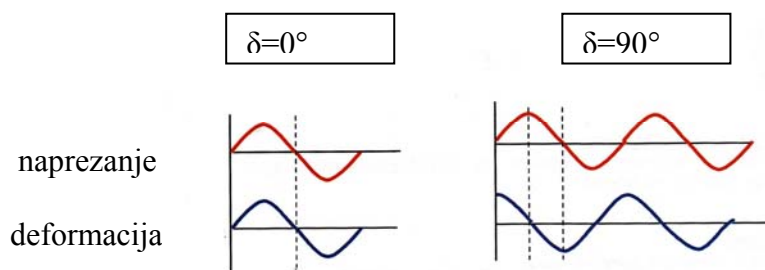
2.1. Dinamičko mehanička analiza

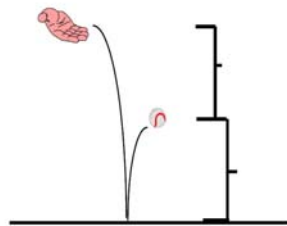
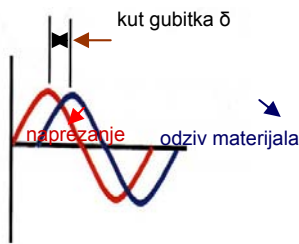
2.1.1. Primarne viskoelastične funkcije

Dinamičko-mehanička analiza je tehnika toplinske analize materijala kojom možemo pratiti odziv materijala na cikličko opterećenje pri kontroliranom zagrijavanju materijala. Sinusoidalno cikličko naprezanje polimernog materijala rezultira deformacijom koja se sinusoidalno mijenja s vremenom pri istoj frekvenciji. Pri cikličkom naprezanju idealno elastičnih krutina naprezanje i deformacija su u fazi, dok pri cikličkom naprezanju idealno viskoznih fluida deformacija zaostaje za naprezanjem za kut

$$\delta = \frac{\pi}{2}$$

Polimerni materijali pokazuju zaostajanje deformacije za naprezanjem za kut δ ($0 < \delta < 90^\circ$). Takva pojava rezultat je viskoelastičnog ponašanja polimernih materijala i posljedica je prestrukturiranja i relaksacijskih procesa u materijalu.





E'' – gubitak energije uslijed trenja i unutarnjeg gibanja

E' - pohranjena energija- elastičan odgovor

Naprezanje i deformacija pri cikličkom opterećenju dani su jednačbom;

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

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

ω - kutna frekvencija

Naprezanje je dano sumom elastične komponente (naprezanje i deformacija u fazi) i viskozne komponente (deformacija kasni za naprežanjem za 90°).

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

Naprezanje je određeno realnom, E' , i imaginarnom komponentom modula, E'' ;

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t$$

Modul pohrane, E' , vezan je uz svojstva elastične komponente i proporcionalan pohranjenoj energiji koja se pri periodičkoj deformaciji vraća kao mehanička energija.

Komponenta naprežanja vezana za viskoznu komponentu, određena je veličinom modula gubitka, E'' , proporcionalnim izgubljenoj mehaničkoj energiji u obliku topline.

Kut faznog pomaka dan je omjerom modula gubitka, E'' i modula pohrane, E' ,

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{E''}{E'}$$

i mjera je gubitka energije u materijalu uslijed viskoznog trenja.

Kompleksni modul može se izraziti i jednačbom;

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp i \omega t$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp i(\omega t + \delta)$$

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta)$$

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

Kompleksni modul pri deformaciji smicanjem, G^* , dan je jednačbom:

$$G^* = G' + iG''$$

$$J^* = J' - iJ''$$

$$J^* = \frac{1}{G^*}$$

J^* - kompleksna komplijansa

J' - realna komponenta komplijanse

J'' – imaginarna komponenta komplijanse

Primjer relaksacijskog spektra dobivenog DMA analizom dan je na slici 15. DMA spektar pokazuje promjenu primarnih viskoelastičnih funkcija, modula pohrane, E' , modula gubitka, E'' , i kuta gubitka, $\operatorname{tg} \delta$, s temperaturom ili frekvencijom.

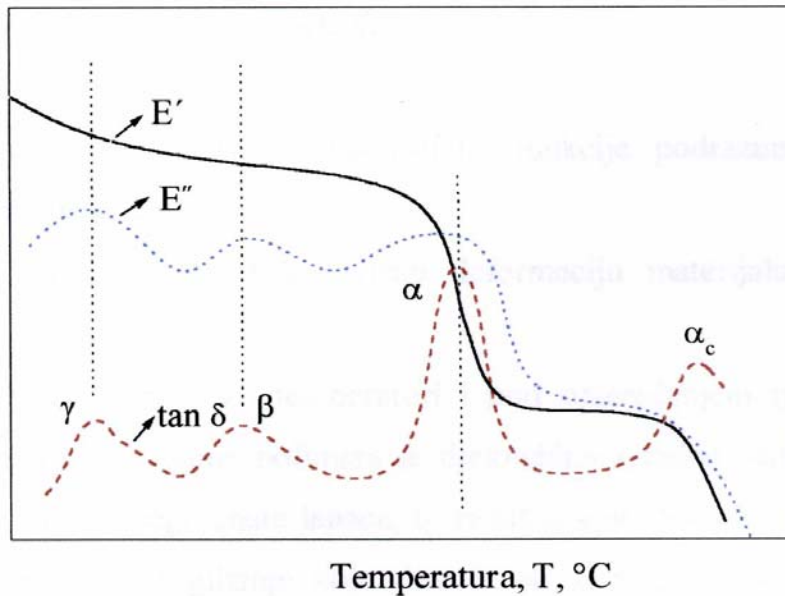
U staklastom području, makromolekule ne mijenjaju konfiguraciju tijekom kratkog cikličkog opterećenja, već se deformacije zbivaju uslijed lokalnih gibanja pojedinih dijelova makromolekula. Modul pohrane mnogo je veći od modula gubitka, i znatno više energije se pohrani nego što se izgubi periodičnim deformacijama.

Uslijed cikličkog gibanja, segmenti makromolekula postaju sve pokretljiviji, dolazi do gubitka energije u obliku topline i naglog pada modula pohrane, E' , što odgovara temperaturi staklišta polimernog materijala.

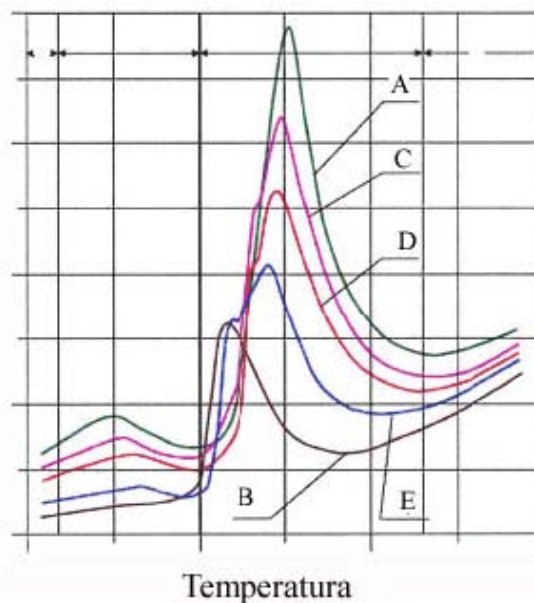
Krivulja modula gubitka, E''/T , pokazuje maksimume različite intenzivnosti, vezane uz relaksacije kinetičkih jedinica u polimeru. Maksimalnu intenzivnost pokazuje prijelaz vezan uz temperaturu staklišta. Sekundarni relaksacijski prijelazi vezani uz gibanje manjih kinetičkih jedinica, manjih su inteziteta i javljaju se pri nižim temperaturama od temperature

staklišta. Kod kristalnih polimera, u području temperatura između temperature staklišta i temperature tališta, javlja se relaksacijski prijelaz vezan uz molekularna gibanja amorfne lanaca unutar kristalnih struktura.

Praćenje pomaka temperatura staklišta u polimernim mješavinama DMA analizom, daje uvid u kompatibilnost komponenata. Na slici 16. dan je primjer promjene temperature staklišta kompatibilne polimerne mješavine u odnosu na čiste komponente. Temperature staklišta mješavina nalaze se između temperatura staklišta čistih komponenata, što ukazuje na kompatibilnost.



Slika 15. DMA spektar



Slika 16. Pomaci temperatura staklišta kompatibilnih mješavina (C-D) u odnosu na čiste komponente (A,B)

2.1.2. Sekundarne viskoelastične funkcije

Fizikalni procesi prestrukturiranja makromolekula uslijed djelovanja konstantnog opterećenja u izotermnim i neizotermnim uvjetima utječu na stabilnost polimernog materijala. Posljedica tih fizikalnih procesa je smanjenje modula puzanja materijala i slabljenje njegovih uporabnih svojstava.

Obzirom da su mehanička svojstva polimera vremenski ovisna, osim praćenja zavisnosti deformacije i naprezanja, bitno je promatrati i promjenu deformacije u vremenu pri konstantnom opterećenju, te promjenu naprezanja s vremenom uz konstantnu deformaciju materijala. Ove promjene vezane su za već spomenute relaksacije polimernog materijala.

Ukupna deformacija anelastičnih materijala suma je elastične deformacije, koja se ostvaruje momentalno i nakon prestanka djelovanja naprezanja, momentalno vraća, viskoelastične deformacije, vezane uz prestrukturiranje makromolekula, relaksacije, koja se nakon prestanka djelovanja naprezanja vraća kroz neki vremenski period, te plastične, ireverzibilne deformacije koja trajno zaostaje i nakon prestanka djelovanja opterećenja (slika 17.).

$$\varepsilon_{el} = \frac{\sigma_0}{E_0}$$

ε_{el} – elastična deformacija

E_0 – Youngov modul elastičnosti

σ_0 - naprezanje

$$\varepsilon_r = \frac{1}{E_r} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \sigma_0$$

ε_r - viskoelastična deformacija

E_r - relaksacijski modul

τ - vrijeme relaksacije

$$\varepsilon_p = \frac{1}{\eta_0} t \sigma_0$$

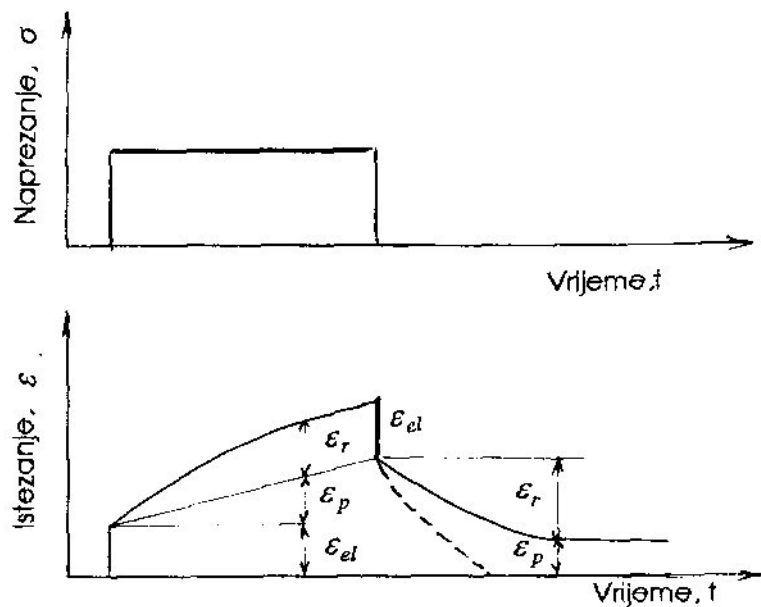
ε_p - plastična deformacija

η_0 - viskoznost

t - vrijeme opterećenja

$$\varepsilon_0 = \left[\frac{1}{E_0} + \frac{1}{\eta_0} + \frac{1}{E_r} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \right]$$

ε_0 - ukupna deformacija



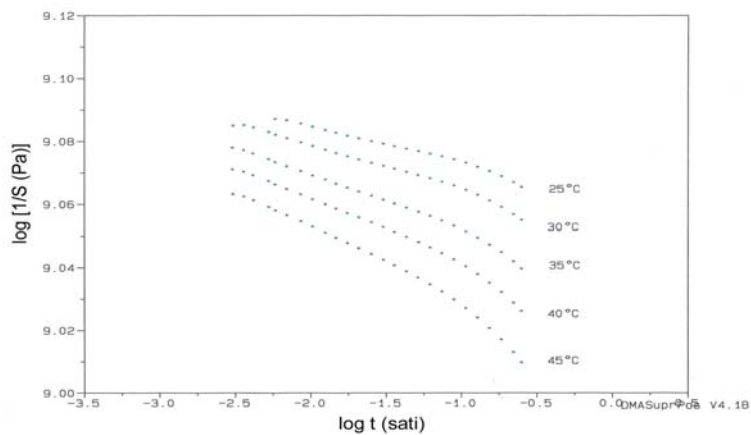
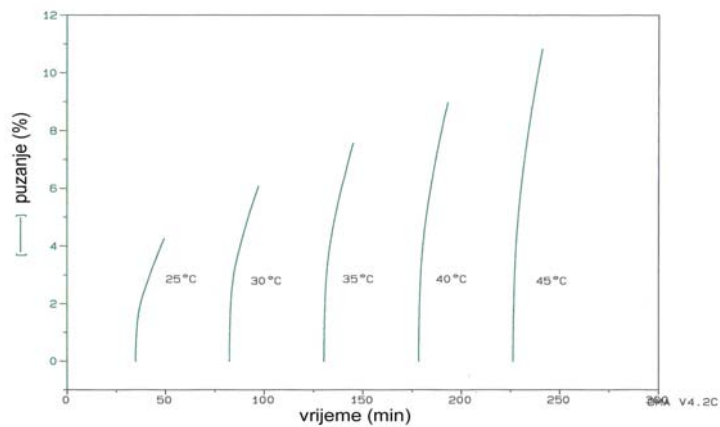
Slika 17. Udjeli različitih oblika deformacija u krivulji puzanja; ε_{el} - elastična deformacija, ε_r - viskoelastična deformacija, ε_p - plastična deformacija, ε_u - ukupna deformacija

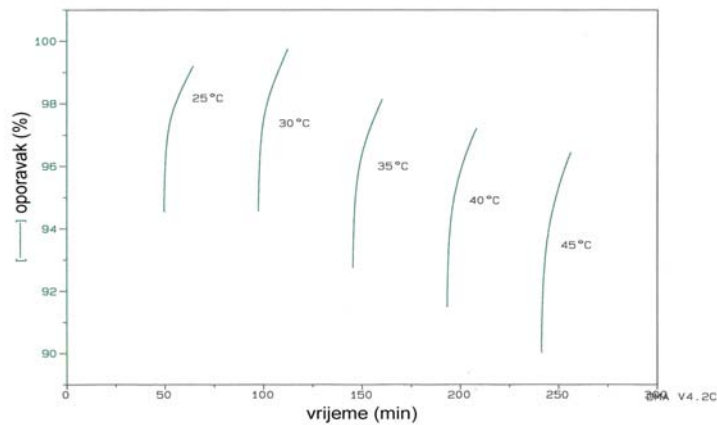
Podložnost deformacije djelovanjem naprezanja ovisi o vrsti polimernog materijala, vrsti i jačini primjenjenog naprezanja, temperaturi, molekularnoj težini te sastavu i udjelu dodanih aditiva.

Ovisno o visini napreznja, materijal podliježe primarnom, sekundarnom i tercijalnom puzanju. Primarno puzanje je reverzibilno, sekundarno puzanje predstavlja tečenje i ireverzibilno je, a tercijalno puzanje prethodi pucanju materijala.

Puzanje i oporavak su sekundarne viskoelastične funkcije.

Pri konstantnom opterećenju dolazi do promjene puzanja, oporavka i modula puzanja u vremenu pri konstantnom opterećenju u izotermnim i neizotermnim uvjetima (slika 18).





Slika 18. Primjer određivanja sekundarnih viskoelastičnih funkcija pri konstantnom opterećenju u funkciji vremena i temperature; a) puzanje, b) oporavak, c) modul puzanja

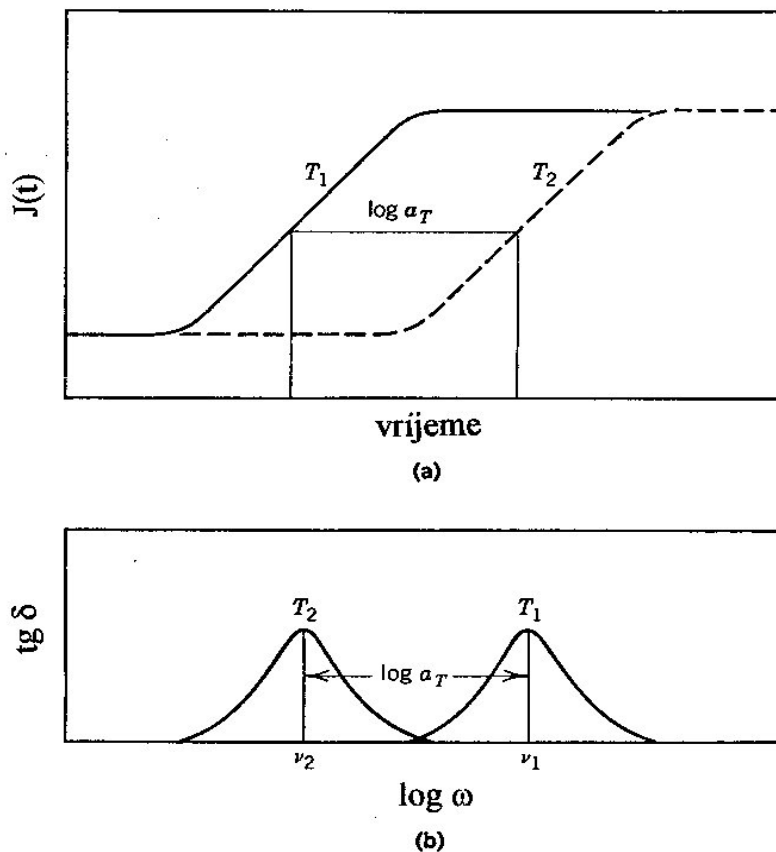
2.1.3. Vremensko – temperaturna superpozicija

Vremensko-temperaturna superpozicija (TTS) temelji se na principu ekvivalentnosti viskoelastičnog ponašanja materijala danog komplijansom (J) na nekoj temperaturi T_1 u vremenu t_1 i na drugoj temperaturi T_2 u različitom vremenu t_2 . Vremenski omjer t_2/t_1 isključivo je funkcija temperaturnog odnosa T_1/T_2 , što znači da efekt promjene temperature možemo kompenzirati dodavajući vremenskoj skali odgovarajući faktor pomaka.

Ovaj princip matematički je opisan jednačinom

$$E(T_1, t_1) = E(T_2, t_1 / a_T)$$

i prikazan slikom 19.



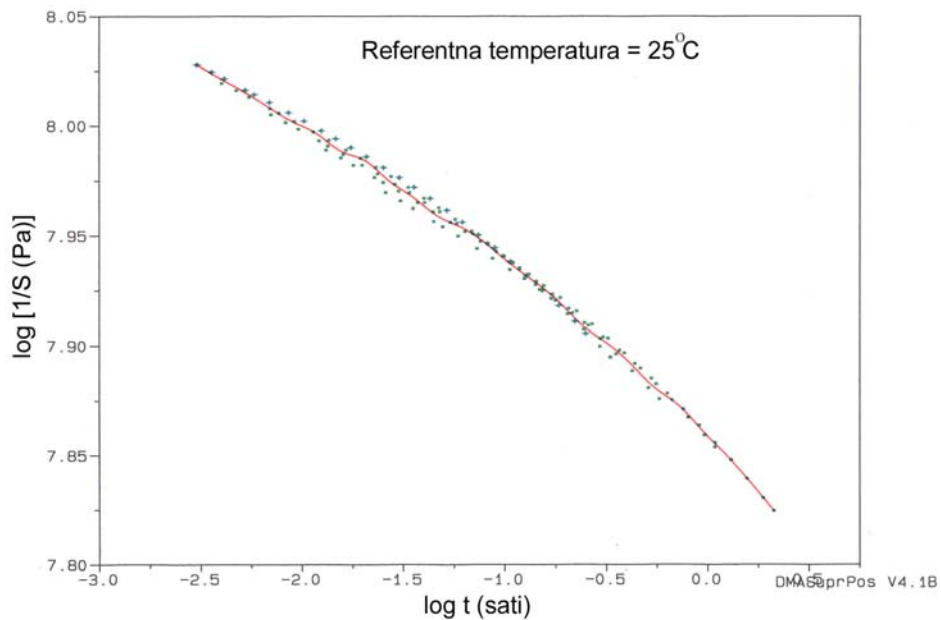
Slika 19. Primjer vremensko-temperaturne superpozicije za:

a) komplijansu, b) $\text{tg} \delta$

Primjenom opisanog principa moguće je mjerenjem deformacije s vremenom pri konstantnom naprežanju i različitim temperaturama, odnosno modula puzanja pri istim uvjetima naprežanja i temperature dobiti uvid u promjenu modula puzanja u širokom temperaturnom području i istom vremenu .

Iz dijagrama modula puzanja u ovisnosti o vremenu t , pri različitim temperaturama, odabirom neke referentne temperature i pomicanjem ostalih izotermnih krivulja modula puzanja uzduž vremenske osi (horizontalni pomak a_T) do referentne temperature konstruira se temeljna krivulja, koja daje promjenu modula puzanja u vremenu dužem od vremena trajanja eksperimenta (slika 20).

Za procjenu trajnosti materijala temeljna krivulja je od velike važnosti s obzirom da daje uvid u stabilnost polimernog materijala spram fizikalnih procesa prisutnih u starenju polimera u vremenu dužem od eksperimentalnog vremena.

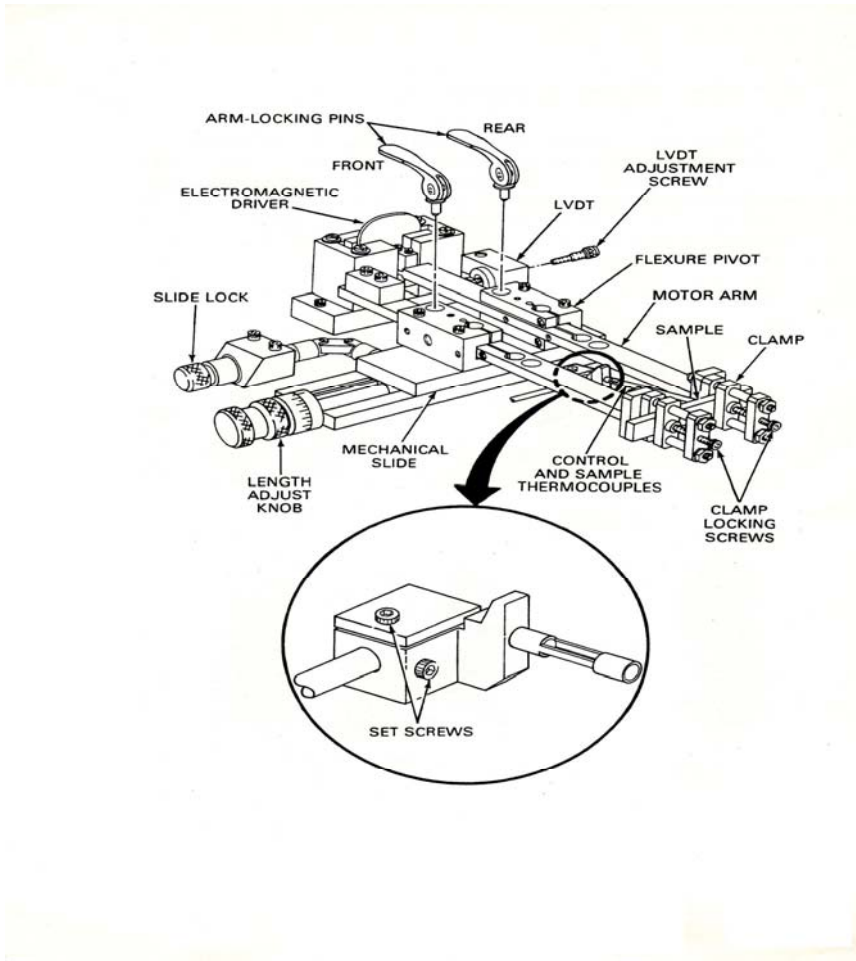


Slika 20. Temeljna krivulja

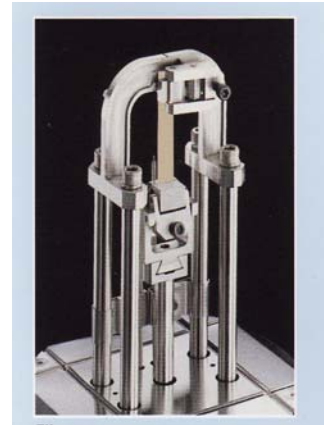
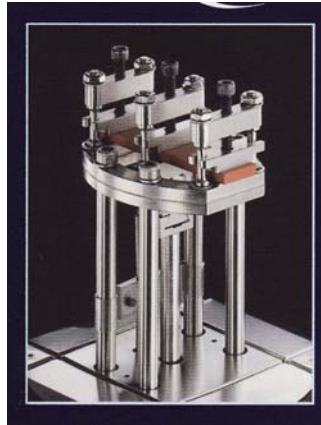
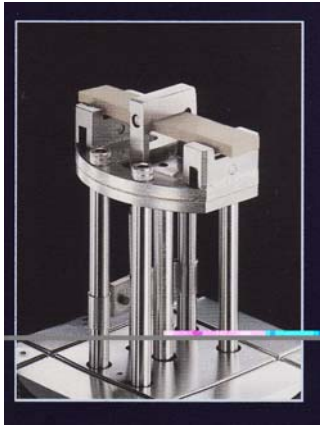
DMA uređaj:



a)



b)



c)

Slika 21. a) DMA uređaj, b) schema aparata, c) različite čeljusti za DMA analizu

Zadatak vježbe 1: Odredi primarne viskoelastične funkcije, modul pohrane, modul gubitka i kut gubitka, za uzorke plastomera (PP, PS, PS-HI) i termoplastičnog elastomera (SBS, SEBS, MA-SEBS).

Uzorak	E' (25 °C)	Tg (E'')	tg δ

Zadatak vježbe 2. Na osnovu rezultata DMA analize procijeni kompatibilnost mješavina PP/SBS, PP/SEBS, PS-HI/SBS, PS-HI/SEBS, PP/PS, PP/SEBS/PS, PP/SEBS-MA/PS.

Uzorak	E'	Tg (E'') meka faza	Tg (E'') tvrda faza	tg δ

Zadatak vježbe 3. Procijeni promjenu modula krutosti i trajnost materijala na principu vremensko-temperaturne superpozicije prema rezultatima mjerenja pri konstantnom opterećenju i konstantnoj deformaciji, u temperaturnom području 25 °C – 55 °C za uzorke PP/SEBS, PP/PS/SEBS, PS-HI/SBS.

Uzorak	E' (25 °C)	E' (creep) TTS	E' (stress) TTS

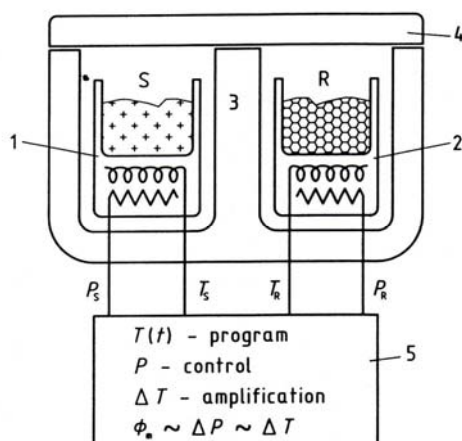
2.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je tehnika pri kojoj se mjeri razlika toplinskog toka između uzorka i referentnog materijala tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi. DSC analizom moguće je pratiti fazne transformacije i termodinamičke parametre tijekom kontroliranog zagrijavanja/hlađenja materijala. Nadalje, metoda se koristi za praćenje termičke i oksidativne stabilnosti materijala, fazne ravnoteže, reakcija otvrdnjavanja te kompatibilnosti polimernih mješavina.

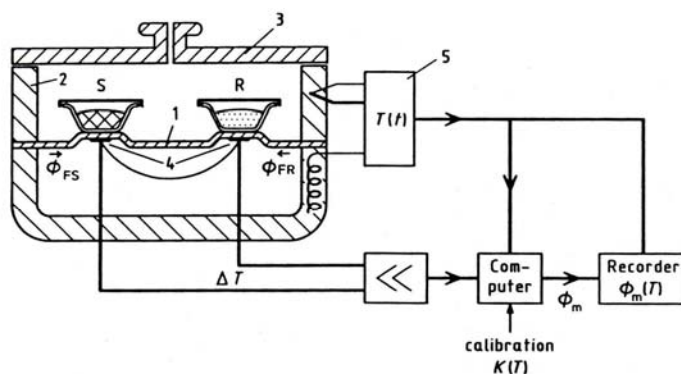
DSC analiza pogodna je za analizu svih tipova materijala; polimera, metala, anorganskih materijala, keramičkih materijala, itd. Ovom tehnikom toplinske analize može se odrediti temperatura staklastog prijelaza polimera, temperatura kristalizacije, temperatura taljenja, postotak kristalnosti polimera, specifični toplinski kapacitet, kinetika i brzina reakcije, termička i termooksidativna stabilnost materijala, čistoća i dr.

Tehnika vrlo slična diferencijalnoj pretražnoj kalorimetriji je diferencijalna termička analiza (DTA), no kod ove tehnike umjesto toplinskog toka prati se razlika temperature između uzorka i referentnog materijala.

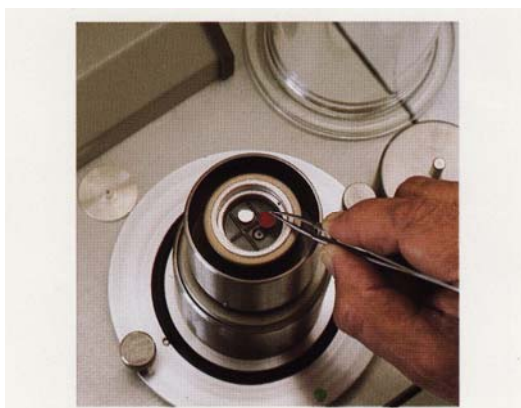
Na osnovu principa mjerenja razlikujemo dva osnovna tipa uređaja: DSC analizator s toplinskim tokom i kompenzacijski DSC analizator (slike 22. i 23.). DSC s toplinskim tokom radi na principu dovođenja topline putem vodljivog diska referentnom materijalu i uzorku istovremeno, pri čemu se prati promjena toplinskog toka nastala uslijed promjena temperatura između referentnog materijala i uzorka tijekom mjerenja. Kod kompenzacijskog DSC uređaja mjeri se snaga grijača potrebna da bi se temperatura i uzorka i referentnog materijala održala istom. Kao referentni materijala koristi se materijal koji tijekom cijelog temperaturnog područja mjerenja ne prolazi kroz fazne promjene, najčešće je to korund, Al_2O_3 .



Slika 22. Kompenzacijski DSC uređaj



Slika 23. DSC uređaj s toplinskim tokom



Standardna DSC ćelija



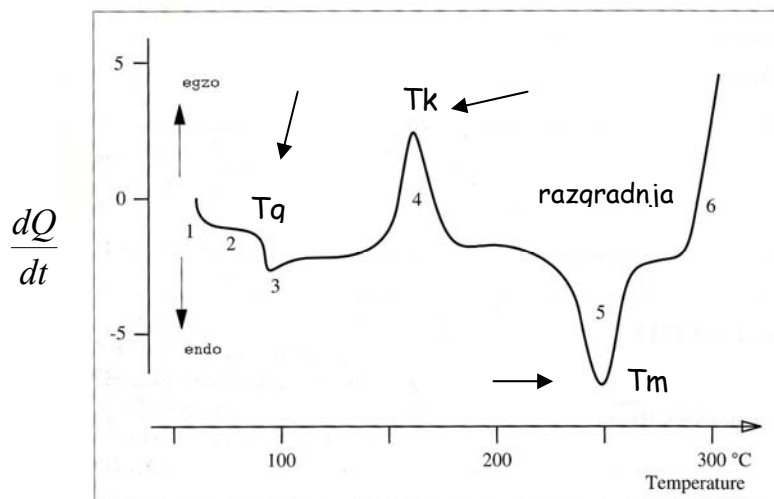
DSC ćelija pod tlakom



DTA ćelija

Na slici 25. dan je prikaz klasičnog DSC termograma. Temperatura staklišta, T_g , polimernog materijala određuje se kao prvi prijelaz bazne linije. Egzotermni pik koji nastaje daljnjim zagrijavanjem materijala vezan je uz kristalizaciju polimera. Temperatura kristalizacije očitava se iz maksimuma pika, dok se stupanj kristalnosti, χ , računa na osnovu površine ispod pika (ΔH_p) i entalpije za 100 % kristalan polimer (ΔH_0), prema jednadžbi:

$$\chi = \frac{\Delta H_p}{\Delta H_0} * 100\%$$



Slika 25. Primjer DSC termograma

Temperatura taljenja određuje se iz maksimalne intenzivnosti endotermnog pika, dok se entalpija taljenja određuje integriranjem površine pika. Promjeni toplinskog toka doprinosi promjena topline uslijed promjene specifičnog toplinskog kapaciteta materijala tijekom zagrijavanja te toplina fazne promjene.

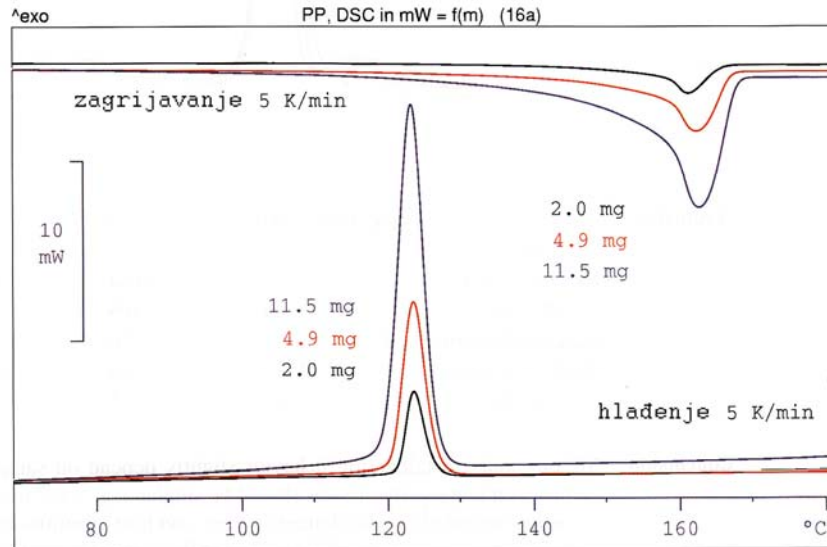
$$\frac{dQ}{dt} = mc_p\beta + f(T, t)$$

m- masa

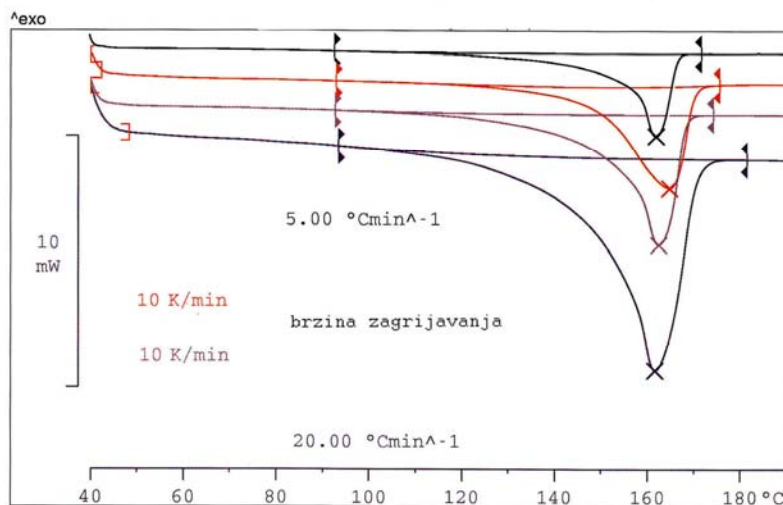
c_p – specifični toplinski kapacitet

β - brzina zagrijavanja

Velika prednost diferencijalne pretražne kalorimetrije pred ostalim tehnikama toplinske analize je vrlo mala količina uzorka potrebna za mjerenje i određivanje svih faznih transformacija, cca 5 – 25 mg. Što je veća masa uzorka to je intenzivnost prijelaza veća (slika 26), a većom brzinom zagrijavanja dolazi do pomicanja temperatura maksimuma/minimuma krivulje prema nižoj temperaturi (slika 27).

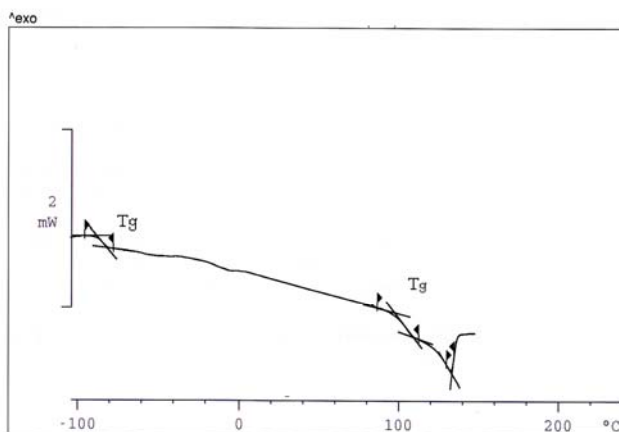


Slika 26. Utjecaj brzine zagrijavanja na rezultate DSC analize

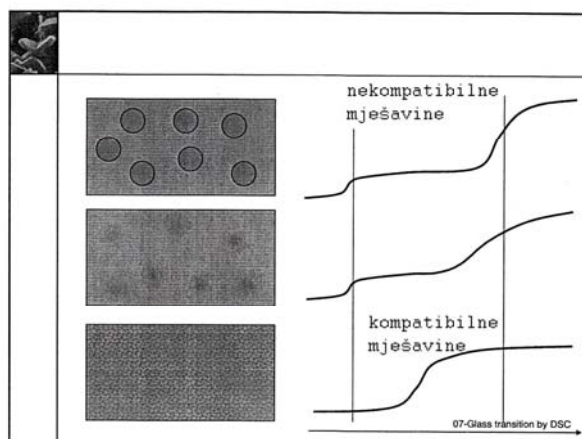


Slika 27. Utjecaj brzine zagrijavanja na rezultate DSC analize

Kod DSC analize višefaznih polimernih sustava moguće je odrediti temperature staklastog prijelaza za svaku pojedinu fazu (slika 28). Također je s obzirom na pomak staklišta pojedinih faza moguće pratiti kompatibilnost sustava (slika 29). Nekompatibilne mješavine pokazuju dva odvojena staklasta prijelaza, kod djelomično kompatibilnih polimernih mješavina dolazi do međusobnog približavanja staklišta, dok se kod potpuno kompatibilnih mješavina pokazuje samo jedno staklište na krivulji toplinskog toka.

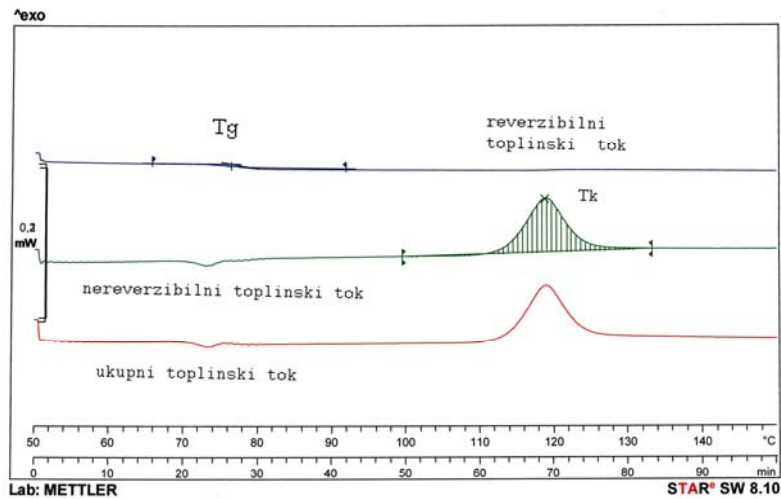


Slika 28. DSC analiza višefaznog polimernog sustava



Slika 29. Kompatibilnost mješavina

Kod višefaznih polimernih sustava vrlo često dolazi do preklapanja staklišta pojedinih faza i faznih prijelaza, što onemogućava točnu analizu polimernog materijala. Programskim paketom MDSC omogućuje se potpuno odvajanje krivulje toplinskog toka na dvije krivulje, krivulje vezane uz promjenu specifičnog toplinskog kapaciteta (reverzibilni tok) te promjene vezane uz fazne transformacije (ireverzibilni tok) (slika 30).



Slika 30. Rezultati analize modulacijskog DSC analizatora

Zadatak vježbe 1. Na osnovu DSC analize i dobivenih termograma odredi temperaturu staklastog prijelaza za uzorak polipropilena i polistirena, te temperature taljenja. Odredi da li se radi o kristalnom ili amorfnom polimeru.

Uzorak	T _g	T _m	Kristalan/amorfan polimer

Zadatak vježbe 2. Odredi temperature staklastog prijelaza meke i tvrde faze u uzorcima polistirena visoke žilavosti, PS-HI, stiren-etilen/butilen-stiren blok kopolimera, SEBS i stiren-butadien-stiren blok kopolimera, SBS.

Uzorak	Tg (tvrda faza)	Tg (meka faza)

Zadatak vježbe 3. Odredi kristalnost polipropilena na osnovu dobivenog DSC termograma, i dane parcijalne topline kristalizacije te ukupne topline kristalizacije za 100 % kristaliničan polipropilen.

Uzorak	ΔH_p	Tk	χ

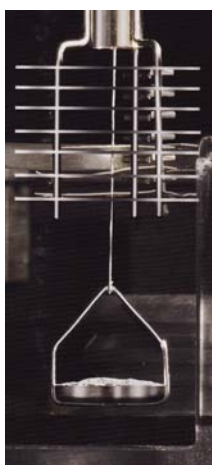
Zadatak vježbe 4. Objasni dobivene rezultate DSC analize mješavina PP/SEBS/PS i PP/SEBS/PS-HI sa stajališta kompatibilnosti mješavina.

Uzorak	Tg (meka faza)	Tg (tvrda faza)	kompatibilnost

2.3. Termogravimetrija

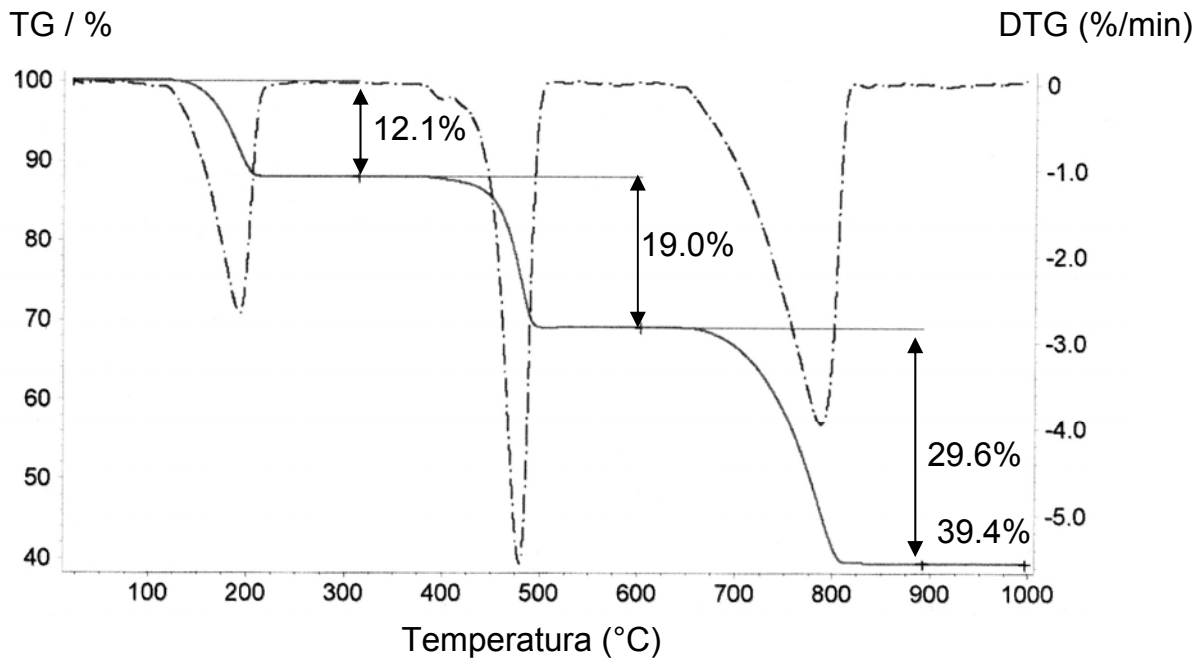
Termogravimetrija je tehnika kojom se mjeri količina i brzina promjene mase uzorka kao funkcija temperature i/ili vremena u kontroliranoj atmosferi. Termogravimetrija omogućuje praćenje mehanizma razgradnje materijala, termičke stabilnosti materijala, određivanje udjela pojedinih komponenata u višekomponentnim sustavima te kinetike reakcije.

Termogravimetar se sastoji od nosača uzorka koji je spojen sa termovagom te pećnice koja osigurava kontrolirano zagrijavanje uzorka u kontroliranoj inertnoj atmosferi (argon, dušik) ili reaktivnoj atmosferi (kisik).



Slika 31. Termogravimetar

Primjer termograma dan je na slici 32. Puna krivulja, TG krivulja, daje promjenu mase pri zagrijavanju materijala, izraženo u % ili u mg. DTG krivulja (iscrtkana krivulja) nastaje deriviranjem TG krivulje, daje brzinu promjene mase pri zagrijavanju materijala te omogućuje lakše određivanje i interpretaciju rezultata TG analize. Na osnovu TG krivulje mogu se odrediti temperaturni intervali gubitka mase tijekom zagrijavanja, te odrediti udjeli pojedinih komponenata u materijalu. Također se na osnovi mase uzorka preostale nakon zagrijavanja materijala, može odrediti udio stabilne komponente u materijalu.



Slika 32. Termogram

Zadatak vježba 1. Odredi temperaturne intervale i gubitak mase prema dobivenim termogramima. Usporedi termičku stabilnost uzoraka 1,2 i 3.

Uzorak	Temperaturni interval I	Temperaturni interval II	Temperaturni interval II	gubitak mase

2.4. Praćenje kinetike procesa tehnikama toplinske analize

2.4.1. Kinetika procesa termooksidativne razgradnje

Proces termooksidativne razgradnje može se opisati mehanističkim ili fenomenološkim modelima.

Kinetički model opisuje zavisnost brzine reakcije o reakcijskim veličinama i parametrima. Mehanistički kinetički model pretpostavlja se na osnovi mehanizma reakcije, dok je fenomenološki ili empirijski kinetički model matematička jednadžba koja na određeni način

povezuje brzinu reakcije s veličinama stanja i parametara reakcijskog sustava, ali se postavlja bez pretpostavki o nekom mogućem mehanizmu odvijanja reakcije.

Proces je kao i svi oksidativni procesi egzoterman. Termooksidativna razgradnja smatra se autokatalitičkom reakcijom, s obzirom da se odvija lančanim radikalskim mehanizmom i može se opisati jednadžbom

$$r_A = kc_A^m c_R^n$$

gdje je

k - konstanta brzine reakcije

r_A - brzina reakcije

c_A - koncentracija reaktanta

c_R - koncentracija produkta

m,n - redovi reakcije

ili izraženo preko konverzije (α)

$$r_A = kc_{A0}^{(m+n)} \alpha^n (1 - \alpha)^m$$

c_{A0} - početna koncentracija reaktanta A

α_A - konverzija

Proces termooksidativne razgradnje može se opisati kinetičkim modelom autokatalitičke reakcije u homogenom sustavu, ukoliko se pretpostavi da su molekule unutar i vrlo malog volumena polimernog materijala statistički uniformno raspodjeljene, odnosno da difuzija u polimer nema većeg utjecaja na ukupnu brzinu procesa oksidacije. Nadalje, pretpostavlja se da je koncentracija kisika tijekom reakcije stalna i da je osigurana izotermnost sustava.

Ako se uzorak polimera promatra kao kotlasti reaktor, bilance količine tvari i topline dane su jednadžbama:

$$-\frac{dg}{dt} = r_A G \quad \text{bilanca tvari}$$

g - masa oksidiranog polimera

G - ukupna masa uzorka

$$Q(t) = (-\Delta H_r) r_A V \quad \text{bilanca topline}$$

Q(t) - toplina koja se u nekom vremenu t mora prenijeti u okolinu da bi reakcijski sustav imao stalnu temperaturu

V - volumen

Kinetički model može se provjeriti eksperimentalnim rezultatima koristeći bilancu tvari ili bilancu topline.

Uvrštavajući izraz za brzinu autokatalitičke reakcije u model kotlastog reaktora dobit će se izraz:

$$-\frac{1}{G} \frac{dg}{dt} = kg^m (G - g)^n$$

Uz konverziju kao zavisnu varijablu vrijedi

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m (1 - \alpha)^n$$

Koristeći bilancu topline, eksperimentalni rezultati mogu se testirati modelom:

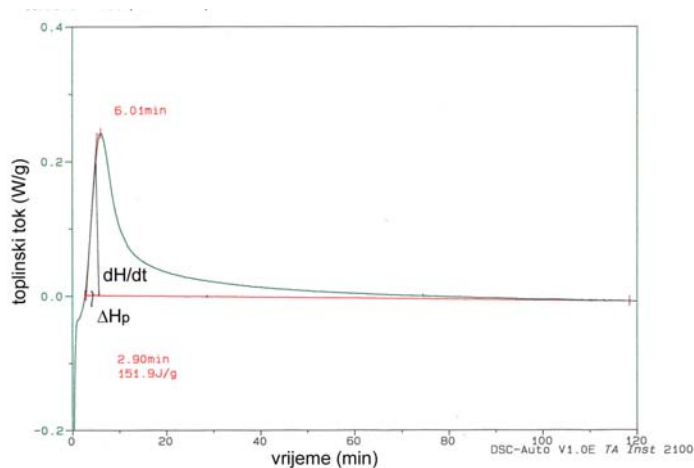
$$Q_r(t) = (-\Delta H_r)k\alpha(t)^m (1 - \alpha(t))^n$$

Slaganje kinetičkog modela s eksperimentalnim rezultatima i procjena parametara procesa termooksidativne razgradnje, konstante brzine reakcije te redova autokatalitičke reakcije, vrši se nekom od metoda nelinearne regresijske analize.

Kinetika procesa termooksidacije može se pratiti metodama toplinske analize polimera, diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) (slike 33 -36), kao i termogravimetrijom (TG).

ΔH_p – parcijalno oslobodena toplina

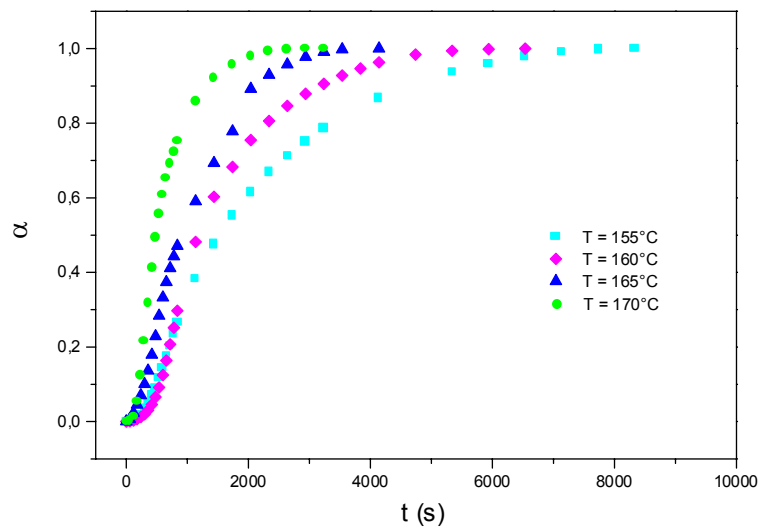
ΔH_T – ukupna toplina



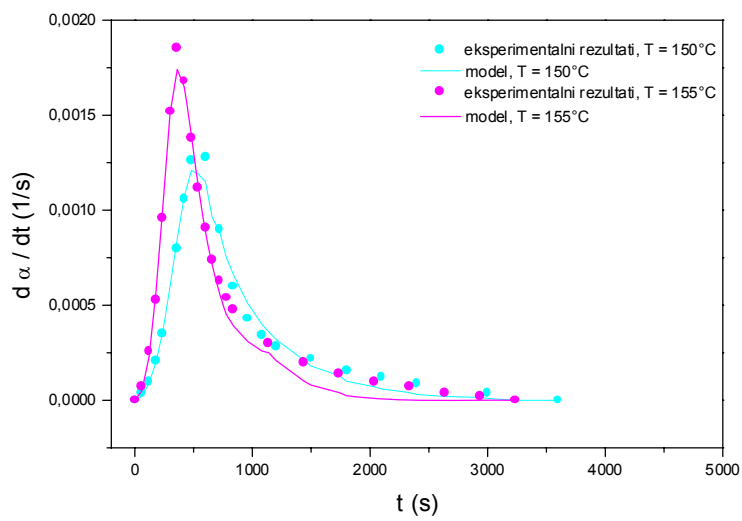
$$\alpha = \frac{\Delta H_p}{\Delta H_T}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H_T} \frac{dH}{dt}$$

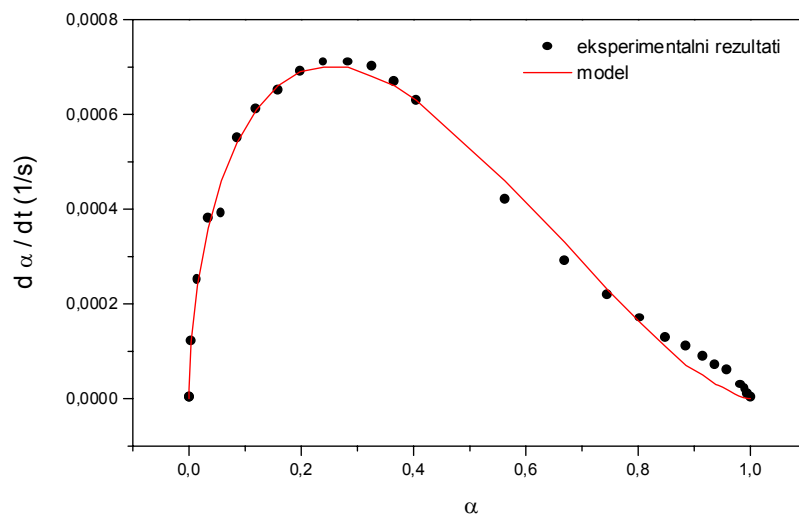
Slika 33. DSC termogram autokatalitičke reakcije



Slika 34. Promjena konverzije pri različitim temperaturama



Slika 35. Utjecaj temperature na brzinu reakcije



Slika 36. Testiranje kinetičkog modela

Zadatak vježba 1: Odredi i objasni utjecaj temperature na promjenu konverzije i brzine reakcije za termooksidativnu razgradnju uzoraka plastomera PS-HI, termoplastičnog elastomera SBS, i mješavine plastomer/termoplastični elastomer PS-HI/SBS.

Zadatak vježba 2. Na osnovu izotermalnih krivulja raspada materijala dobivenih termogravimetrijskom analizom odredi konstantu brzine raspada, k.

$$\ln \frac{100}{100 - m_t} = f(t) \quad m_t - \text{masa}$$

za reakciju 1. reda vrijedi:

$$m_x = m_0 - e^{-k}(t - t_0) \quad \begin{array}{l} m_x - \text{masa nerazloženog uzorka} \\ m_0 - \text{početna masa} \end{array}$$

$$k = \text{tg} \alpha = \frac{\ln \frac{100}{100 - m_t}}{t} \quad k - \text{konstanta raspada}$$

2.5. Reološka svojstva materijala

2.5.1. Reološka svojstva kapljevine

Polimeri mogu biti viskoelastične krutine, tj, elastične krutine koje tijekom deformiranja pokazuju viskozne efekte, ili elastoviskozne kapljevine, odnosno kapljevine koje pokazuju elastična svojstva. Svojstva polimernih materijala funkcija su vremena i ovise o povijesti deformiranja materijala. Viskoelastični modeli koji opisuju reološko ponašanje taljevina polimera i uključuju efekt memorije, uglavnom su vrlo kompleksni i teško praktično primjenjivi pri različitim geometrijama procesnih uređaja, te uvjetima procesiranja. Stoga se polimerna taljevina najčešće promatra kao viskozni fluid i opisuje jednostavnim matematičkim modelima.

Uslijed istezanja ili smicanja kapljevine se kontinuirano deformiraju. Tijekom protjecanja kapljevine između dvije ploče, od kojih je jedna fiksna, a na drugu djeluje sila F , dolazi do pojave smičnog naprezanja (slika 37.). Slojevi različitom brzinom klize jedan preko drugoga u obliku strujnica, gradijentom brzine

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx}$$

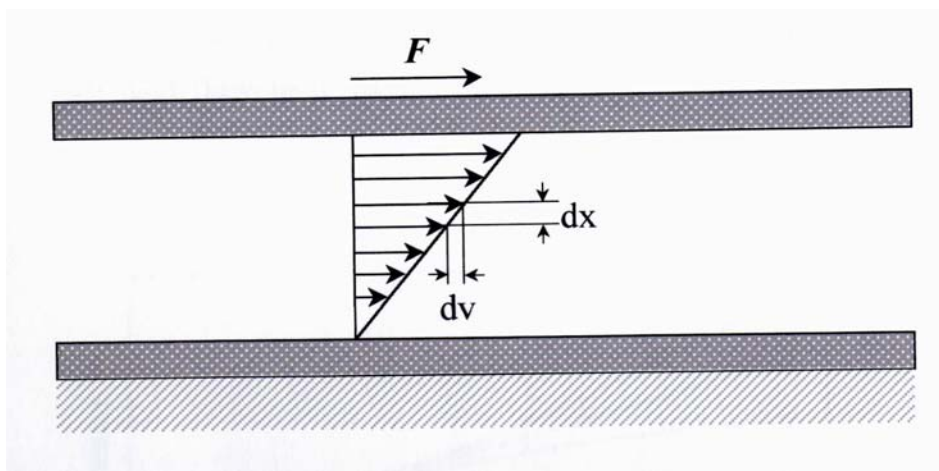
Djelovanju sile suprotstavlja se unutarnje trenje kapljevine;

$$F = A\eta \frac{dv}{dx}$$

F – sila

A – površina

η - viskoznost



Slika 37. Jednostavno smicanje

Iz izraza

$$\tau = \frac{F}{A}$$

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

τ – smično naprezanje

Prema Newtonovom zakonu, viskoznost fluida konstantna je pri konstantnoj temperaturi i tlaku. Newtonovski fluidi pokazuju linearnu ovisnost smičnog naprezanja, τ , o smičnoj brzini, $\dot{\gamma}$ (slika 38). Ostali fluidi, s nelinearnom ovisnošću krivulje tečenja, smatraju se neNewtonovskim fluidima.

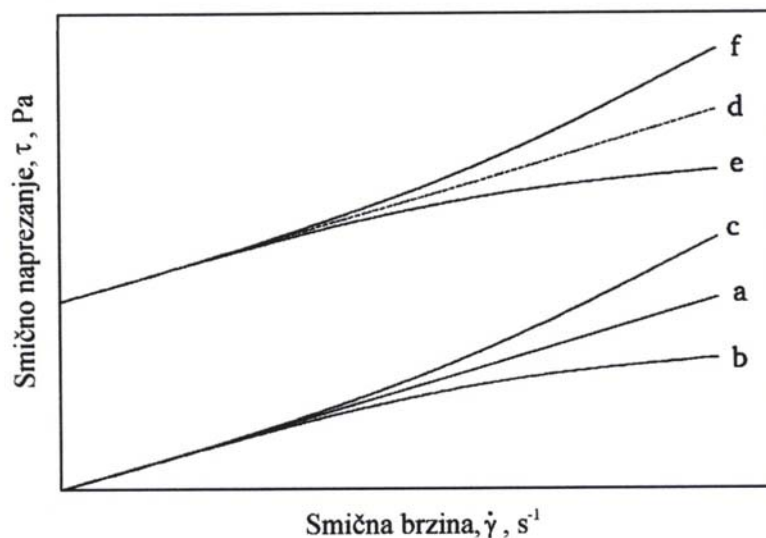
Ostwald-de Waeleov model primjenjuje se za opisivanje krivulja tečenja neNewtonovskih fluida koji nemaju granično naprezanje ($\tau_y = 0$);

$$\tau = k \dot{\gamma}^n$$

n – indeks tečenja

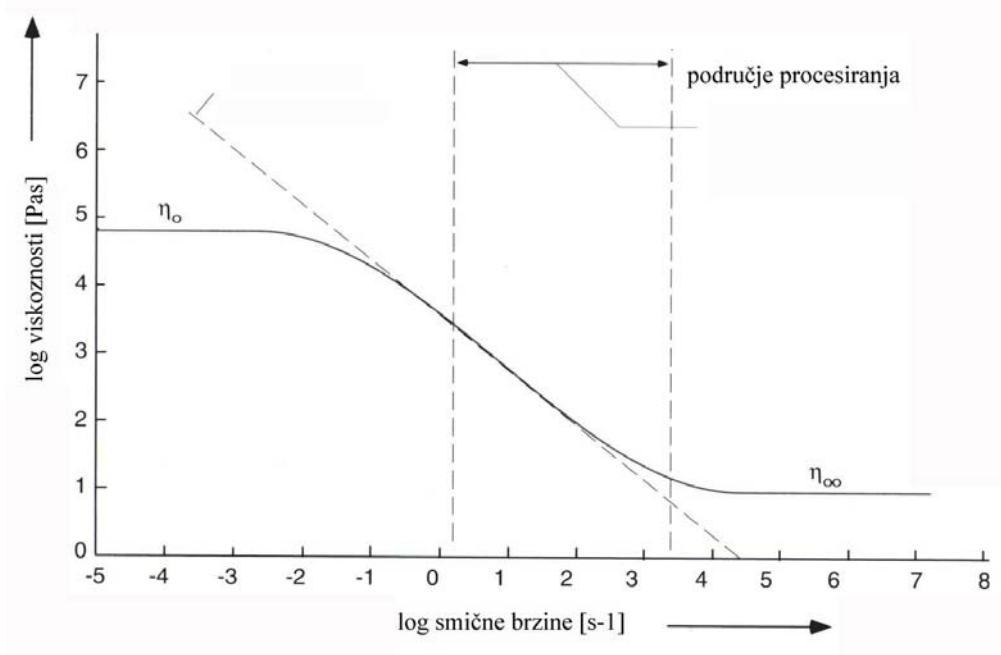
k – koeficijent konzistencije

Ovisno o indeksu tečenja, razlikujemo dilatantne ($n > 1$) i strukturnoviskozne (pseudoplastične) fluide ($n < 1$).



Slika 38. Krivulje tečenja Newtonovskog (a) i neNewtonovskog fluida (b-f)

Pri niskim vrijednostima brzine smicanja, viskoznost je neovisna o njoj i fluid se ponaša kao Newtonovski fluid (slika 39.). Područje smičnih brzina pri kojima se odvijaju procesi prerade, može se linearno aproksimirati i opisati Ostwald-de Waeleovim modelom. Kod pseudoplastičnih fluida indeks tečenja poprima vrijednost manju od 1, a većina masovne plastike spada u područje pseudoplastičnih fluida sa indeksom tečenja manje od 0.5.



Slika 39. Pseudoplastično ponašanje polimerne taljevine

Binghamov model opisuje fluide koji imaju granicu tečenja, i tečenje se ostvaruje tek iznad određenog smičnog naprezanja τ_y .

$$\tau = \tau_y + \eta_p \dot{\gamma}$$

τ_y – granično naprezanje

η_p - plastična viskoznost

Herschel – Bulklyev model opisuje krivulje tečenja e i f

$$\tau = \tau_y + k * \dot{\gamma}^n$$

Na promjenu smične viskoznosti, osim smične brzine utječu temperatura i tlak procesiranja. S povišenjem temperature viskoznost opada, uslijed povećane mobilnosti makromolekula polimera. Temperatura ne utječe značajno na promjenu indeksa tečenja, ali utječe na koeficijent konzistencije. Nađen je eksponencijalni efekt u Arrhenusovoj relaciji;

$$k = A \exp(E/RT)$$

Oblik krivulje ovisnosti viskoznosti o smičnom naprezanju uglavnom se ne mijenja sa promjenom temperature. Pomicanjem krivulja viskoznost – smična brzina pri različitim temperaturama uz odgovarajući faktor pomaka moguće je dobiti temeljnu krivulju.

$$a_T = \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)\right]$$

a_T – faktor pomaka

T_r – referentna temperatura

Što je polimer bliže temperaturi staklišta, to je veći utjecaj temperature na promjenu viskoznosti. Stoga se polimeri koji se procesiraju pri temperaturama bliskim njihovim temperaturama staklišta pokazuju veću osjetljivost na visoke temperature. Primjer takvog polimera je polistiren, PS, polivinilklorid, PVC, i dr.

Zadatak vježba 1. Na osnovu dobivenih reograma odredi kojem tipu fluida pripadaju uzoci 1-4. Odredi koeficijent konzistencije i indeks tečenja za svaki uzorak.

Uzorak	koeficijent konzistencije, k	Indeks tečenja, n	Tip fluida

2.6. UV razgradnja materijala

Razgradnja materijala može se klasificirati kao:

- Fotorazgradnja
- Toplinska razgradnja
- Oksidativna razgradnja
- Mehanička razgradnja
- Kemijska razgradnja
- Biološka razgradnja

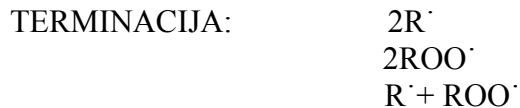
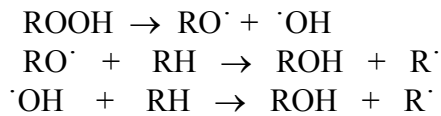
Faktori razgradnje:

- UV svjetlost
- temperatura
- kisik
- mehanički agensi
- kemijski agensi
- mikroorganizmi

Radikalni mehanizam fotooksidativne razgradnje može se prikazati slijedećim reakcijama:

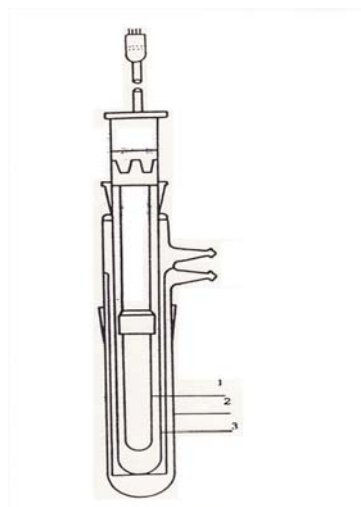


dekompozicija hidroperoksida



Stabilnost polimernih materijala definirana je morfološkom strukturom, razgranatošću polimernog lanaca, vezama i reaktivnošću grupa te uvjetima i procesom pripreme materijala. Procesom razgradnje polimera dolazi do promjene u strukturi i svojstvima materijala. Fotooksidativna razgradnja polimera može se pratiti pomoću UV lampe (slika40.)

- 1 – izvor zračenja – živin žižak 150 W
- 2 – kvarcno vodeno hladilo
- 3 – kvarcna cijev za uranjanje



Slika 40. UV lampa

Zadatak vježba 1. Na osnovu rezultata izmjerenih fizikalnih i mehaničkih svojstava prije i nakon zračenja za uzorke politetrametilenglikol, PTMG, i polietilenbutilenadipatglikol, PE BAG, odredi promjenu strukture materijala.

LITERATURA

- 1) Bassani, A., Pessan, L.A.: J. Appl. Polym. Sci. **88** (2003) 1081
- 2) Fortenly, I., Šlouf, M., Sikora, A., Hlavata, D.: J. Appl. Polym. Sci. (2006), u tisku
- 3) Rek, V., Grgurić, T.H., Jelčić, Ž., Hace, D.: Macroml. Symp. Polym. Characterization **148** (1999) 425
- 4) Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley&Sons, New York
- 5) Kim, J. K., Jung, D. S.: Polymer **24** (1993) 22
- 6) Bicerano, J., Bicerano, B.: Polymer Blends, CRC Press, Basel, 2002
- 7) Tang, T., Huang, B.: Polymer **35** (2) (1994) 281
- 8) Brostow, W.: Performance of Plastics, Carl Hanser Verkc., Munchen, 2001
- 9) Rogošić, M., Doktorska disertacija
- 10) Fekete, E., Foldes, E., Damits, F.: Polymer Bulletin **44** (2000) 363
- 11) Utracki, L.A.: Carl Hanser Verlag, New York, 1990
- 12) Olabisi, O., Robeson, L.M., Shaw, M.T.: Polymer-Polymer Miscibility, Academic Press, London, 1979
- 13) Coleman, M.M, Serman, C.J., Bhagwagar, D.E.: Polymer **31** (1990) 1187
- 14) Flory, P.J.: Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ.Press, 1953
- 15) Papadopoulou, C.P., Kaflogou, N.K.: Polymer **39** (1998) 7015
- 16) Feng, J., Chan, C.M.: Polymer **38** 26 (1997) 6371
- 17) Utracki, L.A.: Polymer Blends and Alloys, Blackie Academic Profesional, London, 1995
- 18) Paul, D.R., Bucknall, C.B.: Polymer Blends, John Wiley& Sons, New York, 2000
- 19) Fortenly, I., Kruliš, Z., Michalkova, D.: Polymery **47** 7-8 (2002) 534
- 20) Utracki, L.A.: Commercial polymer blends, Chapman&Hall, London, 1998
- 21) Diaz, M., Barbosa, S., Cipiati, N: Polymer **43** (2002) 4851
- 22) Legge, N.R., Holden, G., Schroeder, H.E.: Thermoplastic Elastomers, Carl Hanser Verlag, Munchen, 1987
- 23) Fortelny, I., Michalkova, D., Mikešova J.: J. App. Polym. Sci. **59** (1996) 155
- 24) Fortelny, I., Michalkova, D.: Polym Networks Blends **7** (1997) 125
- 25) Navratilova, E., Fortelny, I.: Polym Networks Blends **6** (1996) 127
- 26) Radonjić, G., Musil, V.: Die Angewandte Macromolekulare Chemie **251** (1997) 141
- 27) Slouf, M., Radonjić, G., Hlavata, D., Sikora, A.: u tisku
- 28) Santana, O. O., Muller, A. J.: Polym Bull **32** (1994) 471
- 29) Fayt, R., Jerome, R., Teyssie, Ph.: J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. **27** (1989) 775
- 30) Raghu, P., Nere, C.K., Jagtap, N.: J. Appl. Polym. Sci. **88** (2003) 266
- 31) Xu, G., Lim, S.: Polymer **37** (1996) 421

- 32) Griskey, R.: Polymer Process Engineering, Chapman&Hall, New York, 1995
- 33) Hlavata, D., Horak, Z., Hromadkova, J., Lednický, F.: J. Polym. Sci. Polym. Phys. **37** (1999) 1647
- 34) Ferry, L.: Viscoelastic Properties of Polymers, Wiley, J. & Sons, New York
- 35) Brostow, W., Hinze, J., A., Simoes, R.: J. Mater. Res. **19** (2004) 851
- 36) Rek, V., Holjevac-Grgurić, T., Jelčić, Ž.: Macromolecular Symposia **202** (2003) 143
- 37) Šmit, I., Radonjić, G., : Polym. Eng. Sci. **40** (2000) 2144
- 38) Radonjić, G., Musil, V., Šmit, I.: J. Appl. Polym. Sci. **69** (1998) 2625
- 39) Horak, Z., Hlavata, D., Hromadkova, J., Kotek, J.: J. Polym. Sci. Polym. Phys. **40** (2002) 2612
- 40) Wenig, W., Fiedel, H.W., Scholl, A.: Colloid Polym. Sci. **268** (1990) 528
- 41) Fujiyama, M.: J. Appl. Polym. Sci. **63** (1997) 1915
- 42) Zhang, Y., Huang, Y., Mai, K.: J. Appl. Polym. Sci. **96** (2005) 2038
- 43) Diaz, M.F., Barbosa, S.E., Capiati, N.J. : Polymer **46** (2005) 6096
- 44) Mustafa, S., Azlan, M., Fuad, A.M., Ishak, A.: J. Appl. Polym. Sci. **82** (2001) 428
- 45) Albano, C., Reyes, J., Ichazo, M., Gonzales, J.: Polym. Deg. Stab. **80** (2003) 251
- 46) Macaubas, P.H.P., Demarquette, N.R.: Polymer **42** (2001) 2543
- 47) Gramespacher, W., Braun H., Friedrich C.: Polymer **35** 1 (1994) 681
- 48) Halimatudahliana, H., Nasir, M.: Polymer testing **21** (2002) 163
- 49) Halimatudahliana, H., Nasir, M.: Polymer testing **21** (2002) 263
- 50) Adewole, A., Denicola, A.G., Mascia, L: Adv. Polym. Technol. **19** (2000) 180
- 51) Cherian, Z., Lehman, R.: International Journal of Adhesion& Adhesives **25** (2005) 502
- 52) Hlavata, D., Horak, Z.: Eur. Polym. J. **30** 5 (1994) 597
- 53) Horak, Z., Hlavata, D., Lednický, F: Polymer **37** (1996) 65
- 54) Santana, R., Manrich, S.: J. Appl. Polym. Sci. **88** 13 (2003) 2861
- 55) Kato, K., Koll, Z.: Polym. **24** (1967) 220
- 56) Janovic, Z.: Polimeri, **13** (1992)
- 57) Bucknall, C.B.: Toughened Plastics, Applied Science Publishers Ltd, 1977
- 58) Socrate, S., Boyce, M.C., Lazzeri, A.: Mechanics of Materials **33** (2001) 155
- 59) Hobbs, S.Y., Polym. Eng. Sci. **26** (1986) 74
- 60) T. H. Grgurić, V. Rek, Ž. Jelčić, D. Hace, Z. Gomzi : Polym. Eng. Sci. **39** 8 (1999) 1394
- 61) Bucknall, C.B., Clayton, D.: Journal of Materials Science **8** 4 (1973) 514
- 62) Rek, V., Vranješ, N., Barjaktarović, Z., M.: Materials Research Innovations **9** 4 (2005) 670
- 63) Rek, V.; Barjaktarović, Z. : Material Research Innovation **6** (2002) 39
- 64) Rek, V., Barjaktarović, Z., Holjevac Grgurić, T.: Natural and Artificial Ageing of Polymers Reichert, Thomas, GUS 2004
- 65) Darby, R.: Viscoelastic Fluids, Marcel Dekker, New York, 1976
- 66) Sisko, A.W.: Ind. Eng. Chem **50** (1958) 1789
- 67) Carreau, P.J.: Trans. Soc. Rheol. **16** (1972) 99
- 68) Cross, M.-H.: J. Coll. Sci. **20** (1965) 417
- 69) Rauwendaal, C.: Polymer Extrusion, Hanser, Minhen, 2001