

Mehanizam popuštanja i mehanička svojstva polimera

Blagec, Tomislav

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:712898>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-27**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tomislav Blagec

MEHANIZAM POPUŠTANJA I MEHANIČKA
SVOJSTVA POLIMERA

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidat Tomislav Blagec

Predao je izrađen završni rad dana: 17. rujna 2021.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, zamjena

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 22. rujna 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tomislav Blagec

MEHANIZAM POPUŠTANJA I MEHANIČKA
SVOJSTVA POLIMERA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Izv. prof. dr.sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2021.

*Zahvaljujem se prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević na
mentorstvu i pomoći pri izradi završnog rada.*

SAŽETAK

Mehanička svojstva polimera, koja ovise o njihovoj molekularnoj strukturi potrebno je poznavati tijekom upotrebe polimera. U ovom radu ispitivana su mehanička svojstva polietilena visoke gustoće (PE-HD), polipropilena (PP), polivinil klorida (PVC), polivinil acetata (PVAc), polistirena (PS), poli(propilen-co-etilena), (PPE), poli(etilen-co-vinil acetata), (EVA), poli(stiren-co-akrilonitrila), (SAN), poli(akrilonitril-co-butadien-co-stirena), (ABS) i etilen propilen dien polimera (EPDM) i povezana su s njihovom strukturom. Rastezna svojstva ispitana su testom jednoosnog naprezanja, a relaksacijska svojstva testom relaksacije naprezanja. Testovi su provedeni na univerzalnoj mehaničkoj kidalici, a uzorci za ispitivanja pripremljeni su na hidrauličkoj preši.

Mehanička svojstva ovise o nekoliko čimbenika strukture polimera. Značajno ovise o izgledu tj. obliku makromolekule. Makromolekule mogu biti linearne, granate ili umrežene što ovisi o prostornom razmještanju i vrsti atoma. Tako PE-HD ima linearnu strukturu dok EPDM ima umreženu strukturu. U linearnoj strukturi PE-HD prevladavaju kristalne faze te iako je u viskoelastičnom stanju, ima veliko prekidno naprezanje i veliko naprezanje u točki popuštanja. EPDM ima nizak stupanj umreženja zbog kojeg ima veliko prekidno istežanje i malo prekidno naprezanje.

Ovisno o vrsti supstituenta koji je vezan na glavni lanac u ponavljanoj jedinici također značajno ovise mehanička svojstva. Primjerice PS je krut materijal zbog nemogućnosti rotacijske slobode koju uzrokuje veliki benzenski supstituent u ponavljanoj jedinici PS-a dok primjerice u PVC-u kloridni supstituent povećava temperaturu staklišta zbog dipol – dipol veze između ugljika i klora jer za takvu vezu su potrebne jače intermolekulske sile, te se stoga mijenjaju mehanička svojstva.

Kopolimerizacijom se isto tako značajno mijenjaju mehanička svojstva. Primjerice SAN je dobiven kopolimerizacijom stirena i akrilonitrila. Akrilonitril povećava naprežanje u materijalu što rezultira velikim modulom elastičnosti i velikim naprežanjem u točki loma.

Ključne riječi: mehanička svojstva, PE-HD, PP, PVC, PVAc, PS, PPE, EVA, SAN, ABS, EPDM.

ABSTRACT

The mechanical properties of polymers, which depend on their molecular structure need to be known during the use of polymers. In this thesis the mechanical properties of high-density polyethylene (PE-HD), polypropylene (PP), polyvinyl chloride (PVC), polyvinyl acetate (PVAc), polystyrene (PS), poly (propylene-co-ethylene), (PPE), poly (ethylene-co-vinyl acetate), (EVA), poly (styrene-co-acrylonitrile), (SAN), poly (acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene), (ABS) and ethylene propylene diene polymers (EPDM) were investigated and related to their structure. Tensile properties were tested with a uniaxial stress test and relaxation properties with a relaxation test. The tests were performed on a universal mechanical testing machine and the test samples were prepared on a hydraulic press.

The mechanical properties depend on several factors of the polymer structure. They significantly depend on the shape of the macromolecule. Macromolecules can be linear, branched or crosslinked depending on the spatial arrangement and type of atoms. The PE-HD has a linear structure while EPDM has a crosslinked structure. The linear structure of PE-HD is dominated by crystalline phases and although it is in a viscoelastic state, it has a large stress at break and a large stress at the yield point . EPDM has a low degree of crosslinking due to which it has high elongation and low tensile stress.

The mechanical properties also depend significantly on the type of substituent attached to the main chain in the repeating unit. For example, PS is a stiff material due to the impossibility of rotational freedom caused by a large benzene substituent in the repeated unit of PS while for example in PVC chloride substituent increases the glass temperature due to dipole - dipole bond between carbon and chlorine and thus change mechanical properties.

Copolymerization also significantly changes the mechanical properties. For example, SAN was obtained by copolymerizing styrene and acrylonitrile. Acrylonitrile increases the stress in the material resulting in a large modulus of elasticity and a large stress at the breaking point.

Keywords: mechanical properties, PE-HD, PP, PVC, PVAc, PS, PPE, EVA, SAN, ABS, EPDM.

Sadržaj

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORETSKI DIO | 2 |
| 2.1. Podjela polimera:..... | 2 |
| 2.2 Statistički aspekti strukture: | 3 |
| 2.2.1 Veličina molekula | 4 |
| 2.2.2 Broj tipova ponavljanih jedinica u makromolekuli | 6 |
| 2.2.3. Opći izgled molekula | 7 |
| 2.2.4. Konfiguracija makromolekula | 9 |
| 2.2.5. Konformacija makromolekula | 12 |
| 2.3. Nadmolekulska struktura | 14 |
| 2.3.1. Amorfni polimeri | 15 |
| 2.3.2. Kristalni i kristalasti polimeri | 15 |
| 2.3.3. Kristalizacija iz jako razrijeđenih otopina | 17 |
| 2.3.4. Kristalizacija iz koncentriranih otopina i taljevina..... | 18 |
| 2.3.5. Orijehtacija | 18 |
| 2.3.6. Polimerni kapljevit kristali | 19 |
| 2.4. Mehanička svojstva polimera | 21 |
| 2.4.1. Elastična, viskoelastična i viskofluidna deformacija | 22 |
| 2.4.2. Ovisnost rastezno naprežanje-istežanje | 23 |
| 2.4.3. Čimbenici koji utječu na oblik krivulje naprežanje-istežanje | 26 |
| 2.4.3. Relaksacijske pojave | 27 |
| 2.4.3. Trajnost materijala | 30 |
| 2.4.3. Čvrstoća..... | 30 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 32 |
| 3.1. Materijali | 32 |
| 3.2. Priprava uzoraka | 40 |
| 3.3. Određivanje rastezних svojstava polimera | 41 |
| 3.4. Određivanje relaksacijskih svojstava testom relaksacije naprežanja..... | 41 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 43 |
| 4.2. Rastezna svojstva polimera..... | 43 |
| 4.2.3. Rezultati testa jednoosnog istežanja polimera s obzirom na oblik makromolekule..... | 44 |
| 4.1.2. Rezultati testa jednoosnog istežanja polimera s obzirom na supstituente | 47 |

| | |
|--|----|
| 4.1.3. Rezultati testa jednoosnog istezanja kopolimera | 50 |
| 4.2. Relaksacijska svojstva polimera..... | 58 |
| 5. ZAKLJUČAK..... | 63 |
| 6. LITERATURA | 65 |

1. UVOD

Polimeri su makromolekulni spojevi sastavljeni od istovrsnih ponavljanih jedinica, mera. Broj mera mora biti dovoljno velik, da se povećanjem ili smanjenjem za jednu jedinicu, svojstva značajno ne mijenjaju. Polimeri mogu biti prirodni ili sintetski, a pretežito su organskog podrijetla. Dobivaju se sintetskim metodama procesima polimerizacije ili modifikacijama prirodnih makromolekulnih tvari.

Makromolekule mogu biti linearne, granate ili umrežene što ovisi o prostornim razmještajima atoma.

S obzirom na nadmolekulsku strukturu polimeri mogu biti:

- amorfni – nema pravilnog poretka i takvo stanje se opisuje modelom statističkog klupka
- kristalni – konformacije velike geometrijske pravilnosti
- kristalasti – sadrže kristalna i amorfna područja
- kapljevit – molekule ne stvaraju kristalnu strukturu nego međufazu između trodimenzijske kristala i uređenosti bliskog poretka kapljevine

Polimeri su viskoelastična tijela i mehanička svojstva im ovise o vrsti primijenjene sile. Tri najvažnija tipa sila su: rastezna, pritiska i smična. Najvažniji čimbenici o kojima još ovise mehanička svojstva su: struktura, prosječna molekulska masa, raspodjela molekulskih masa, stupanj reda amorfni polimera i stupanj kristalnosti te fizičko i fazno stanje polimera.

Cilj ovog rada je povezati rastezna i relaksacijska mehanička svojstva ispitivanih polimera s:

- I. oblikom makromolekule
- II. supstituentom koji se nalazi u ponavljanoj jedinici polimera
- III. kopolimerima s usporedbom sa homopolimerima

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Podjela polimera

Polimeri su makromolekule građene od istovrsnih ponavljanih jedinica koje se još nazivaju meri. Polimer dolazi od grčke riječi *poli* što znači mnogo i *meros* što znači dio ili jedinica.^[1] Molekula koja je sastavljena od samo jedne jedinice naziva se monomer. Polimerne molekule sintetiziraju se procesom polimerizacije iz odgovarajućih monomera kao ishodnog materijala. Broj ponavljanih jedinica u polimernoj molekuli naziva se stupanj polimerizacije (\overline{DP}). Umnožak stupnja polimerizacije i molekulne mase ponavljane jedinice, \overline{M}_0 jednak je molekulnoj masi polimerne molekule \overline{M}_n

$$\overline{M}_n = \overline{DP} \times \overline{M}_0 \quad (1)$$

Ako je stupanj polimerizacije nizak, oko deset, a molekulna masa $\overline{M}_n < 1500$, obično se molekula naziva oligomerom. Molekule nastale u prvim stupnjevima polimerizacije imaju svoja posebna imena: dimer, trimer, tetramer itd.

Minimalni broj mera u nekoj molekuli, kao uvjet da bi to bila polimerna molekula, nije definiran. Kriterij za taj minimalni broj je iskazivanje karakterističnih polimernih svojstava u pojedinim fizičkim stanjima. U kapljevitom stanju mikroskopska struktura polimera je nalik uvijenih i zapletenih živih glista. U taljevini polimera svaki lanac makromolekule je vrlo pokretljiv s obzirom na rotaciju oko veza te se takvi segmenti brzo uvijaju jedan preko drugog. Za većinu polimera minimalni broj ponavljanih jedinica je oko sto. Za maksimalni broj ponavljanih jedinica u makromolekuli nema principijelnih ograničenja, ali za prirodne i sintetske polimere taj broj je u rasponu od tisuću do sto tisuća i više.

Polimeri su uglavnom organskog podrijetla i sastoje se od ugljika, kisika, dušika te vodika. Anorganski polimeri ne sadrže ugljik već su izgrađeni od makromolekula koje sadrže anorganske temeljne lance i bočne skupine.^[2]

1. Prema podrijetlu

Prirodni polimeri: celuloza, lignin, škrob, bjelančevine, kaučuk, vuna, pamuk i biopolimeri. Biopolimeri su prirodni polimeri od kojih su građena živa bića kao što su npr. bjelančevine, nukleinske kiseline, hormoni, fermenti i sl.

Sintetski polimeri:

a) Prema reakcijskom mehanizmu nastajanja :

1. Stupnjeviti: kondenzacijski i postupni
2. Lančani

b) Prema vrsti ponavljanih jedinica :

1. Homopolimeri
2. Kopolimeri

c) Prema oblicima makromolekula :

1. Linearne
2. Granate
3. Umrežene
4. Trodimenzionalne

2. Prema primjenskim svojstvima

a) Poliplasti :

1. Plastomeri – Termoplastične mase koje grijanjem omekšavaju, a hlađenjem prelaze u čvrsto stanje.
2. Duromeri – Termoaktivne plastične mase koje zagrijavanjem ne omekšavaju. Pri oblikovanju podliježu kemijskim reakcijama kojima nastaju intenzivno umrežene trodimenzijske strukture te nepovratno očvrstnu.

b) Elastomeri – Na sobnoj temperaturi se mogu istezati do najmanje dvostruke izvorne duljine i trenutno se vraćaju na početnu duljinu nakon prestanka djelovanja vanjske sile.

c) Vlakna

d) Premazi, veziva, membrane, senzori, monitori, katalizatori, ionski izmjenjivači, ljepila, funkcionalni polimeri itd^[2].

2.2 Statistički aspekti strukture

Statički aspekt strukture opisuje tipove i međusobne položaje strukturnih elemenata^[2].

Strukture polimera dijele se na nekoliko skupina:

- 1) Veličina molekule
- 2) Broj tipova ponavljanih jedinica u makromolekuli
- 3) Opći izgled makromolekule
- 4) Konfiguracija makromolekule
- 5) Konformacija makromolekule

2.2.1 Veličina molekula

Polimere karakteriziramo pomoću dvaju statičkih parametra:

- Prosječna molekulska masa
- Raspodjela molekulnih masa

Prosječna molekulska masa ovisi o eksperimentalnoj metodi kojom se određuje.

Brojčani prosjek molekulnih masa, \bar{M}_n , određuje se mjerenjem broja molekula n_i od kojih svaka ima molekulnu masu M_i .

$$\bar{M}_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + n_4 M_4}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4} \quad (2)$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (3)$$

Brojčani prosjek molekulnih masa je aritmetička sredina mase svih prisutnih molekula. Određuje se mjerenjem koligativnih svojstava razrijeđenih polimernih otopina koja izravno ovise o broju prisutnih molekula u otopini. Najvažnije su metode mjerenje osmotskog tlaka pri difuziji kroz polupropusnu membranu i metode određivanja krajnjih skupina prisutnih u makromolekuli.

Maseni prosjek molekulnih masa, \bar{M}_w , određuje se češće nego brojčani prosjek i predstavlja doprinos masi svake pojedine skupine makromolekule u polimeru. Maseni udio svake molekulske skupine iznosi :

$$X_i = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i} \quad (4)$$

Zbrajanjem masenog doprinosa svake skupine prisutnih molekula i odgovarajuće molekulne mase dobiva se :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (5)$$

Na maseni prosjek više utječu molekule veće molekulske mase te je on uvijek veći od brojčanog prosjeka. Eksperimentalno se određuje metodama mjerenja rasipanja svjetlosti odnosno sekundarnog zračenja na polimernim molekulama u otopini te mjerenjem brzine sedimentacije polimernih molekula ultracentrifugiranjem.

Z- prosjek molekulnih masa, \overline{M}_z , uzima u obzir oblik čestice.

$$\overline{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} \quad (6)$$

Određuje se mjerenjem sedimentacijske ravnoteže polimernih molekula ravnotežnim ultracentrifugiranjem vrlo razrijeđenih polimernih otopina.

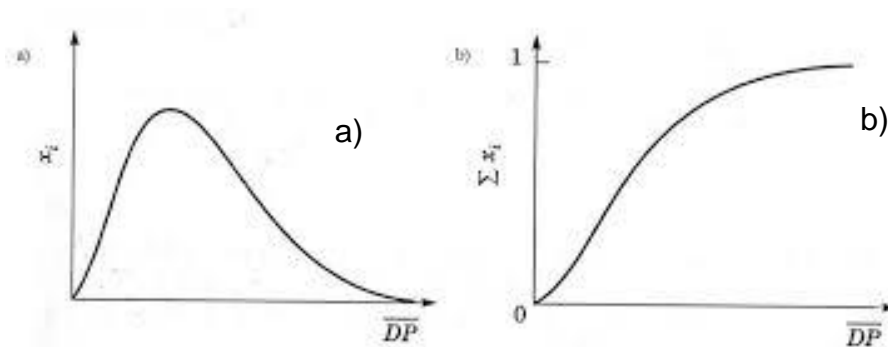
Viskozni prosjek relativnih molekulskih masa, \overline{M}_v , dobije se metodama mjerenja relativne viskoznosti polimernih otopina.

$$\overline{M}_v = \left(\frac{\sum n_i M_i^{1+a}}{\sum n_i M_i} \right)^{\frac{1}{a}} \quad (7)$$

a predstavlja konstantu koja ovisi o vrsti polimera i otapala.

Raspodjela molekulnih masa procjenjuje polidisperznost uzorka, a dobije se na temelju omjera masenog i brojčanog prosjeka molekulnih masa. Za monodisperzne sustave vrijedi $\overline{M}_w \cong \overline{M}_n$, a za polidisperzne sustave vrijedi $\overline{M}_v > \overline{M}_n$. Što je razlika između brojčanog i masenog prosjeka veća to je sustav polidisperzniji.

Polidisperznost polimernog sustava još možemo prikazati krivuljama raspodjele molekulskih masa. Krivulja nam pokazuje relativnu učestalost pojedinih molekulnih vrsta u polimeru. Najčešće se prikazuje kao ovisnost molnog udjela ili masenog udjela o molekulskoj masi odnosno stupnju polimerizacije, \overline{DP} . Krivulja može biti prikazana kao integralna ili diferencijalna (Slika 1.). Najčešće se eksperimentalno određuje frakcijskom precipitacijom ili gel kromatografijom^[2].



Slika 1. Krivulje raspodjele molekulinih masa: a) diferencijalna krivulja, b) integralna krivulja

2.2.2 Broj tipova ponavljanih jedinica u makromolekuli

Prema broju tipova ponavljanih jedinica polimere možemo podijeliti u dvije vrste polimera:

- a) Homopolimeri - polimeri kod kojih su molekule izgrađene od samo jednog tipa ponavljanih jedinica
- b) Kopolimeri – polimeri u kojima se pojavljuju različiti tipovi ponavljanih jedinica. Redoslijed pojavljivanja ponavljanih jedinica može bit različit tako da kopolimeri mogu biti:

Statistički kopolimeri - ponavljane jedinice se pojavljuju slučajnim redoslijedom

~A-B-A-A-B-B-A-B-B-B-A-A-B-A-B~

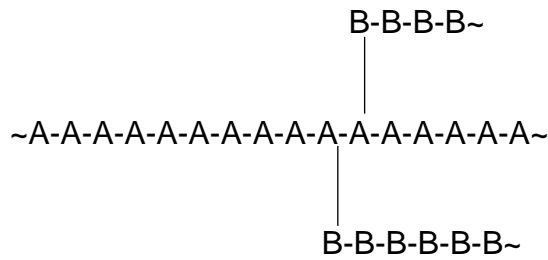
Alternirajući kopolimeri – pravilni redoslijed ponavljanih jedinica u makromolekuli

~A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A~

Blok kopolimeri – lančasti niz u kojem se naizmjenice smjenjuju duži odsječci različitih ponavljanih jedinica

~A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A~

Cijepljeni kopolimeri – na dugački lanac jednog tipa ponavljanih jedinica vežu se kraći lanci drugog tipa ponavljanih jedinica



2.2.3. Opći izgled molekula

Po općem izgledu makromolekule mogu biti linearne, granate, umrežene i ljestvaste.

Linearne makromolekule

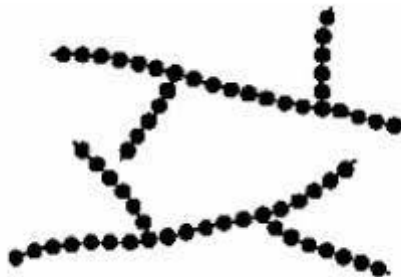
Ponavljane jedinice vezane su u kontinuiranom nizu u lancu i svaka ponavljana jedinica vezana je za samo dvije susjedne ponavljane jedinice, a molekula ima samo dvije krajnje skupine (Slika 2.).



Slika 2. Shematski prikaz linearnih makromolekula

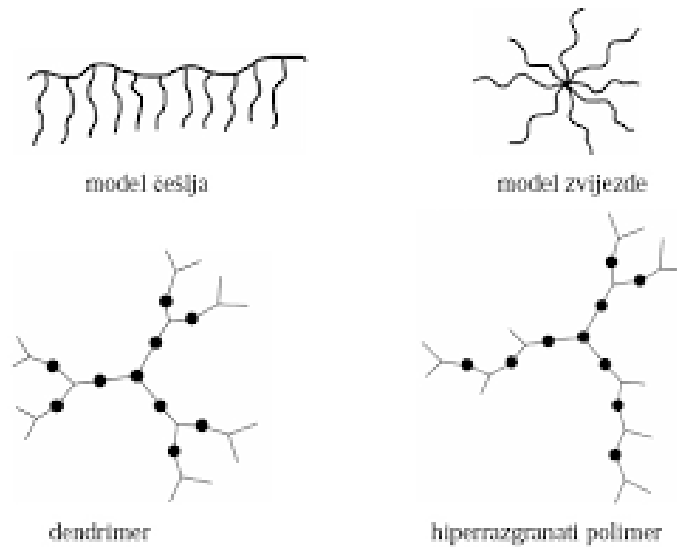
Granate makromolekule

Na glavni lanac vezani su bočni lanci koji su obično manjeg stupnja polimerizacije (Slika 3.).



Slika 3. Shematski prikaz granatih makromolekula

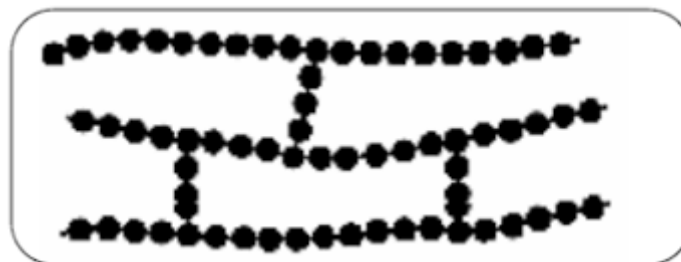
Na svojstva makromolekule utječu raspored i veličina bočnih lanaca. Što su kraći bočni lanci to je gustoća i stupanj kristalnosti veći. Bočni lanci se mogu razgranati na razne načine pa tako imamo : model česlja, model zvijezde, dendridi, hiperrazgranati polimer (Slika 4.).



Slika 4. Modeli grananja makromolekula

Umrežene makromolekule

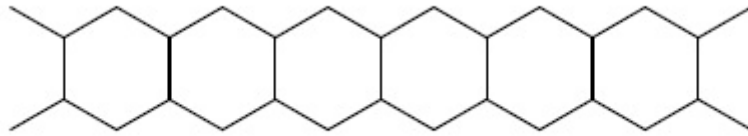
Bočni lanci su međusobno povezani kovalentnim vezama u trodimenzijsku mrežu (Slika 5.). Zbog međusobne umreženosti imaju različita svojstva u odnosu na linearne polimere izgrađene od istih ponavljanih jedinica.



Slika 5. Shematski prikaz umrežene makromolekule

Ljestvaste makromolekule

Dvolančane makromolekule u kojima su ponavljane jedinice dvaju lanaca međusobno povezane s dvije kemijske veze. Niz prstenastih struktura koje zajedno daju ljestve (Slika 6.)^[2].



Slika 6. Shematski prikaz ljestvaste makromolekule

2.2.4. Konfiguracija makromolekula

Konfiguracija makromolekula definira prostorni razmještaj skupina atoma oko ugljikovog atoma tj. broj tipova ponavljanih jedinica, kemijsku strukturu ponavljanih jedinica te redoslijed i način vezanja ponavljanih jedinica. Postoje četiri razine strukturiranja:

- Konfiguracija ponavljane jedinice
- Bliski konfiguracijski poredak
- Daleki konfiguracijski poredak
- Konfiguracija makromolekula kao cjeline

Konfiguracija ponavljane jedinice

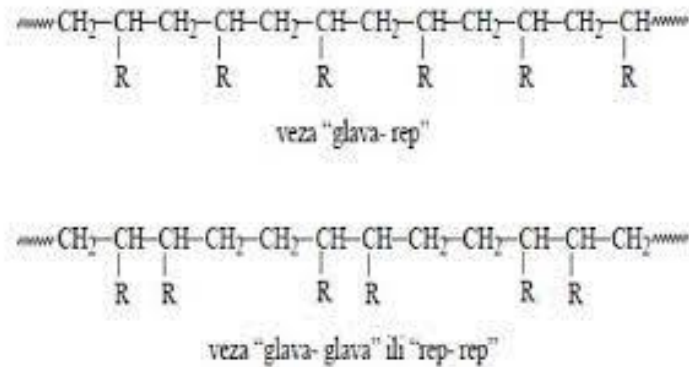
Pokazuje u kojoj se mjeri ponavljana jedinica razlikuje od monomera. U prvom redu definira konfiguraciju bočnih skupina, ali za složenije ponavljane jedinice treba definirati i konfiguraciju skeletnih atoma.

Bliski konfiguracijski poredak

Opisuje vezu između susjednih ponavljanih jedinica. Mogu imati različite konfiguracijske strukture kao što su:

- *Regularne veze*

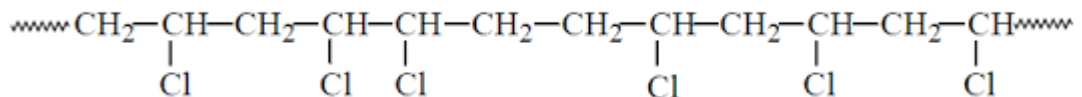
Predstavljaju pravilan poredak ponavljanih jedinica uzduž lanca makromolekula. Takvi polimeri nazivaju se regularni ili pravilni polimeri. Vezivanje može biti po tipu „glava-rep“ te „glava-glava“ ili „rep-rep“ (Slika 7.).



Slika 7. Shematski prikaz regularne veze

- *Neregularne veze*

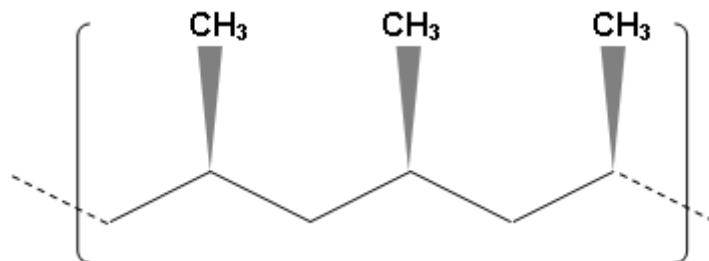
Nastaju ako se unutar jednog modela veze npr. „glava-rep“ pojavi veza „glava-glava“ i tako se remeti pravilan raspored ponavljanih jedinica. Takvi polimeri se nazivaju neregularni polimeri (Slika 8.).



Slika 8. Primjer neregularne veze

- *Taktni polimer*

Regularni polimer kojemu se molekule sastoje od samo jedne vrste ponavljanih, konfiguracijskih jedinica povezanih istim slijedom (Slika 9.).



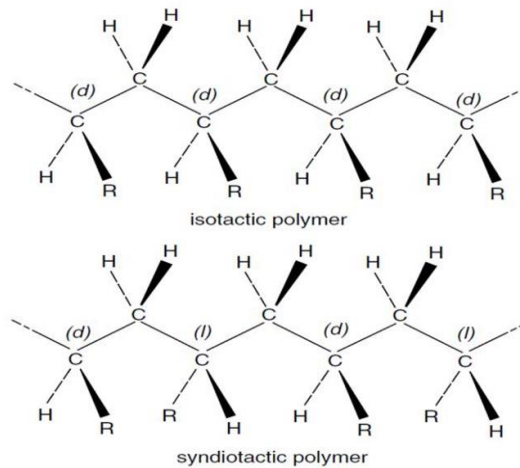
Slika 9. Primjer taktnog polimera

- *Izotaktni polimer*

Ponavljana konfiguracijska jedinica identična je osnovnoj konfiguracijskoj jedinici (Slika 10.).

- *Sindiotaktni polimer*

Regularni polimer u kojemu se ponavljana jedinica naizmjenično pojavljuje u dva konfiguracijska oblika koji su u enantiomerskom odnosu (Slika 10.).



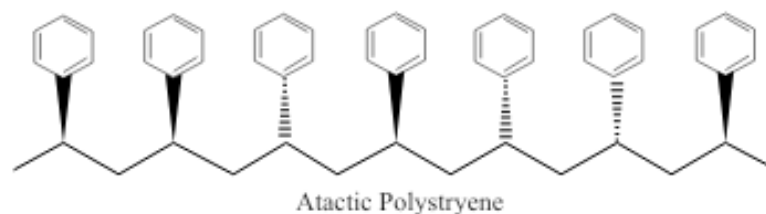
Slika 10. Shematski prikaz izotaktnog i sindiotaktnog polimera

- *Stereoregularni polimer*

Regularni polimer kod kojega se molekule sastoje od samo jedne vrste ponavljanih, ali stereogenih, jedinica povezanih istim slijedom. Uvijek je taktni polimer.

- *Ataktni polimer*

Regularni polimer u kojemu se molekule sastoje od jedne vrste ponavljanih jedinica, koje imaju isti slijed, ali se pojavljuju u više osnovnih konfiguracijskih oblika nasumično raspoređenih (Slika 11.).



Slika 11. Primjer ataktičkog polimera polistirena

Daleki konfiguracijski poredak

Opisuje konfiguraciju makromolekula sastavljenih od nekoliko desetina pa do stotinu ponavljanih jedinica. Ovim poretком možemo opisati stereoblokove i nizove raznih tipova ponavljanih jedinica u kopolimeru.


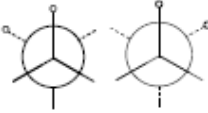
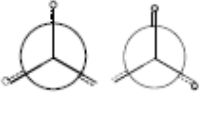

Konfiguracija molekule kao cjeline

Opisuje opći izgled makromolekule kao npr. linearnost, granatost, itd^[2].

2.2.5. Konformacija makromolekula

Općenito o konformaciji

Konformacije su oblici molekula koji zbog toplinskih gibanja ili utjecaja sekundarnih veza prelaze jedan u drugi rotacijom molekulnih skupina oko pojedinih kemijskih veza u molekuli. Molekula prelazi iz jedne u drugu konformaciju bez kidanja kemijskih veza. Kada je potencijalna energija molekula minimalna imamo stabilnu konformaciju. Konformacije mogu biti zvjezdaste ili anti, zasjenjene ili cis, te kose ili gauche. Koja konformacija će biti ovisi o kutu zakretanja (Slika 12.).

| Konformacija | Približni kut zakretanja, θ /° | Kratica | Naziv konformacije |
|---|---------------------------------------|---------|---|
|  | ± 180 | T | trans, zvjezdasta (trans, trans-staggered) |
|  | ± 60 | G | gauche, kosa (gauche, gauche-staggered) |
|  | ± 120 | A | antiklinalna (gauche-eclipsed) |
|  | 0 | C | cis, zasjenjena, ekliptična (ecliptic) |

Slika 12. Tipovi konformacija, torzijski kutovi i nazivi konformacija (IUPAC)

Konformacija makromolekula

Energijski povoljne konformacije makromolekula ostvaruje se toplinskim gibanjem makromolekula. Konformacija makromolekula ovisi o interakcijama susjednih, ali i udaljenih mera. Četiri konformacijske razine za koje vrijedi hijerarhija su :

- *Konformacija* ponavljane jedinice
- Bliski konformacijski poredak
- Daleki konformacijski poredak
- Konformacija makromolekula u cjelini

Konformacija ponavljane jedinice

Opisuje rotaciju bočnih skupina u ponavljanoj jedinici. Gibanja unutar ponavljanih jedinica su ovisna o susjednim ponavljanim jedinicama zbog intramolekulne interakcije atoma i molekulnih skupina iz raznih ponavljanih jedinica.

Bliski konformacijski poredak

Opisuje rotaciju oko kemijske veze u glavnom lancu. Sposobnost molekule da ostvaruje različite konformacije gibanjem ponavljanih jedinica oko C-C veze naziva se gipkost ili fleksibilnost makromolekule. Linearne molekule imaju veliku slobodu gibanja oko jednostrukih veza, ograničenu najviše tetraedarskom strukturom ugljikova atoma. Kod makromolekula je zvjezdasta konformacija također energijski povoljnija od zasjenjene. Moguće su dva oblika konformacija: trans zvjezdasta i kose zvjezdaste te cis zasjenjena i kose zasjenjene (Slika 12.). Trans oblik je energijski povoljniji jer sva ostatka polimernog lanca međusobno maksimalno udaljena.

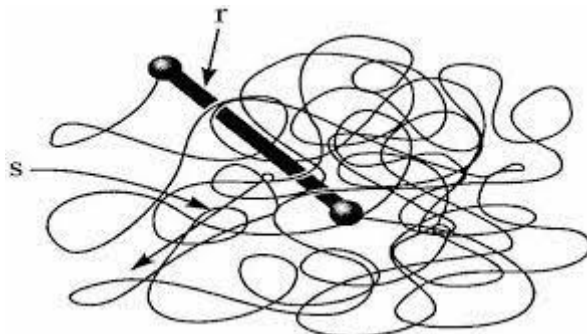
Daleki konformacijski poredak

Određuje simetriju zavoja nastalih rotacijom većih segmenata makromolekule.

Konformacija makromolekule kao cjeline

Ostvaruje se kroz seriju rotacija oko veza među ponavljanim jedinicama. Makromolekula se zbog toplinskog gibanja u većini slučajeva savija i postaje sklopčana. Zakrivljenost se mijenja s vremenom. Polimerne molekule imaju velik broj C-C veza pa se zbog toga uz savijanje odvija i uvijanje. Tako se smanjuje površina molekule, a time i njena slobodna energija. Takav model makromolekule se naziva statistička konformacija, a još se naziva i statističko klupko (Slika 13.). Veličina koja

određuje oblik statističke konformacije je udaljenost krajeva lanca i označava se sa slovom r . Udaljenost krajeva lanca za istu vrstu makromolekula ujedno određuje i njihovu veličinu, odnosno obujam koji je karakteriziran *polumjerom vrtnje statističkog klupka*, s .



Slika 13. Konformacija statističkog klupka

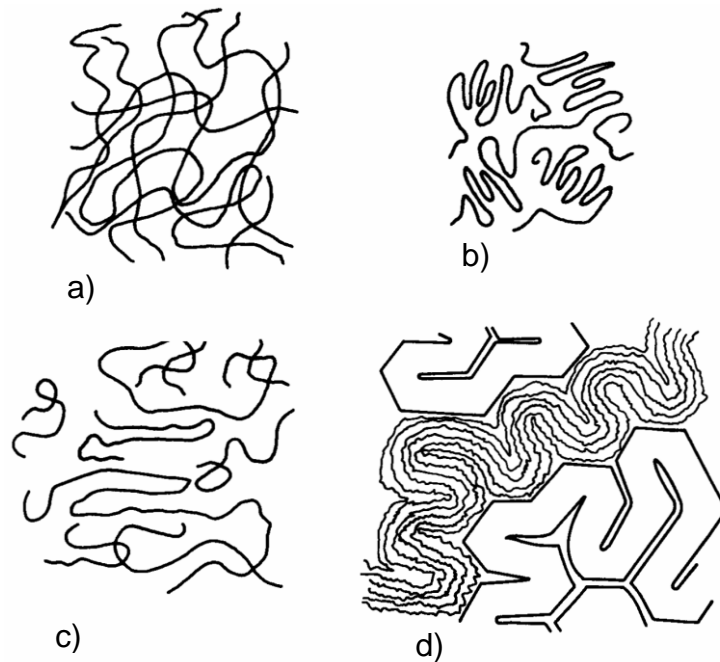
Konformacija ograničenog kuta rotacije oko jednostrukih veza su ispružene ili štapičaste konformacije. Konformacija se može usporediti sa nekuhanim klupkom špageta. U ovom obliku se javljaju sintetski polimeri zbog aromatskih ponavljanih jedinica ili jakim sekundarnim međumolekulskim vezama^[2].

2.3. Nadmolekulska struktura

Nadmolekulska struktura je struktura sastavljena od strukturnih elemenata većeg reda u odnosu na atome u molekularnoj strukturi. Nastaje kao rezultat prostornog uređivanja molekula zbog međumolekulnih privlačnih sila. Nadmolekulna struktura kondenzirane tvari može imati različite stupnjeve uređenosti kao što su bliski poredak (u kapljevina i amornim čvrstim tvarima) i daleki poredak (u kristalima). Sustav atoma ima najnižu energiju kad su atomi pravilno raspoređeni u kristalnoj rešetci, pa je s termodinamičkog gledišta amorfna tvar uvijek u privremeno zamrznutom neravnotežnom, metastabilnom stanju koje će prijeći u kristalno stanje kad se ostvare povoljni sterički uvjeti, odgovarajuća gibljivost atoma i molekula, regularna struktura i povezanost molekula intermolekulnim silama. Nepovoljni uvjeti u tom smislu razlog su da kapljevinu hlađenjem ne kristalizira obvezno, nego se na nekoj nižoj temperaturi samo fiksira jedna trenutna struktura kapljevine. Stoga se amorfnu tvar može smatrati pothlađenom kapljevnom.

2.3.1. Amorfni polimeri

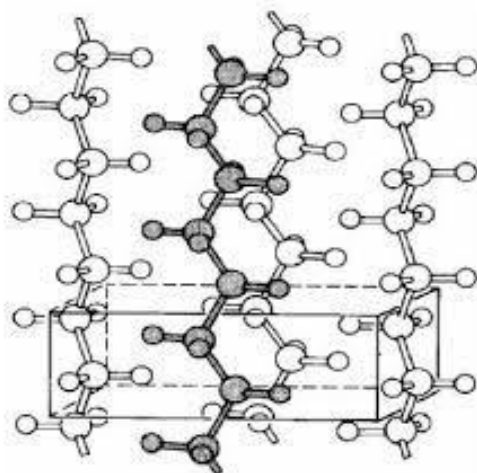
Sustav je u stanju nereda tj. nema pravilnog poretka. Amorfni čvrsti polimeri su u staklastom ili u gumastom stanju ako su im makromolekulni lanci poprečno povezani što je u slučaju elastomera. Kristalni polimeri postaju amorfni iznad tališta. Amorfno stanje se najčešće opisuje modelom statističkog klupka, skup isprepletenih makromolekula (Slika 14.).



Slika 14. Nadmolekulna struktura amorfni polimera; (a) model statističkog klupka, (b) konformacija statistički savijenog lanca, (c) model resastih micela od savijenih lanaca, (d) model vijugave strukture (eng. meander model)

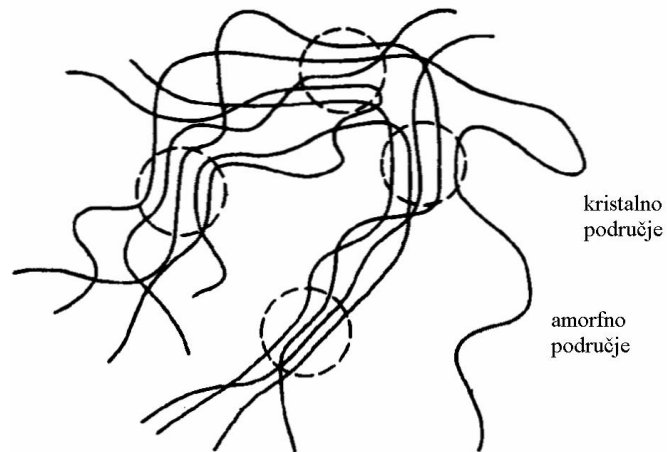
2.3.2. Kristalni i kristalasti polimeri

Da bi se stvarali kristalni polimeri mora postojati struktura ponavljanih jedinica koja omogućava da se pojedini makromolekulni segmenti mogu međusobno pravilno poredati. Na mogućnost nastajanja kristalnih područja utječu i međumolekulna privlačenja, što su jače sekundarne veze između linearnih makromolekula to je i veća sklonost prema stvaranju uređenih kristalnih područja (Slika 15.).



Slika 15. Uređenost polimernih lanaca u kristalima polietilena; kvadar pokazuje jediničnu ćeliju

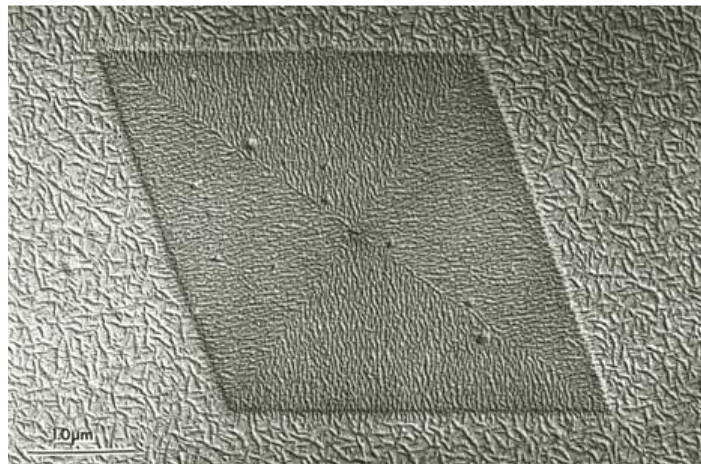
Kruti polimeri kao što su polistiren i poli(vinil-klorid) imaju mali ili nikakav stupanj kristalnosti, jer krute skupine u ponavljanim jedinicama njihovih makromolekula ukrućuju molekulu i ne dopuštaju viši stupanj uređenosti. Vrlo velika krutost umreženih makromolekula potpuno sprječava nastajanje uređenih kristalnih područja. Vrlo velika elastičnost također sprječava nastajanje kristalnih područja, što elastomere čini amornim polimerima. Većina polimernih sustava su kristalasti, sastavljeni od kristalnih i amornih područja tj. područja s uređenim i savijenim lancima i područja s nasumce zapletenim lancima. Prema teoriji savijenog lanca amorfna područja predstavljaju defekte u kristalnoj fazi. Prema starijoj teoriji, teoriji resastih micela, budući da duljina makromolekula može biti 1000 puta veća od veličine kristalnih područja, jedan polimerni lanac prolazi kroz više kristalnih i amornih područja (Slika 16.). Međusoban odnos kristalnih i amornih područja izražava se kao stupanj kristalnosti i iskazuje se kao volumni (V_c/V_a) ili kao maseni omjer kristalne i amorfne faze. Može iznositi od 5 do 95 %. Stupanj kristalnosti određuje većinu svojstava kristalastih polimera, a ovisi o tipu i strukturi polimera, molnoj masi i uvjetima polimerizacije. Veći udjel kristalne faze u polimeru povećava gustoću, tvrdoću, čvrstoću i postojanost prema otapalima, dok veći udjel amorfne faze povećava elastičnost i olakšava preradljivost^[2].



Slika 16. Model kristalastog polimera prema teoriji resastih micela

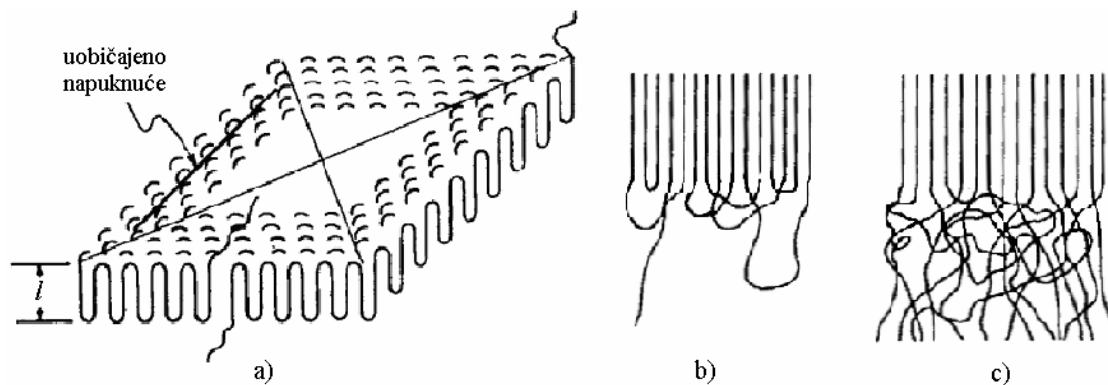
2.3.3. Kristalizacija iz jako razrijeđenih otopina

Neki jednostavni polimeri kristalizacijom iz vrlo razrijeđenih otopina mogu tvoriti monokristale. Takvi kristali imaju oblik vrlo tankih ploča ili lamela, a smjer polimernih lanaca je okomit na ravninu lamele (Slika 17.).



Slika 17. Monokristal polietilena snimljen elektronskim mikroskopom

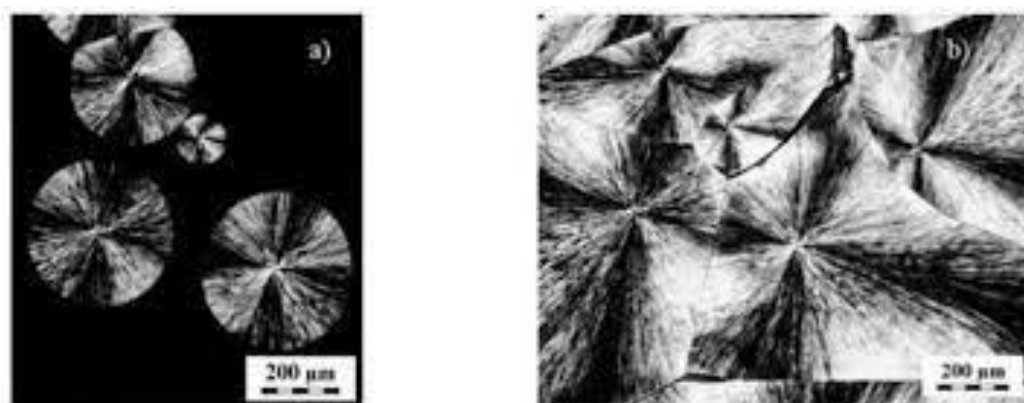
Nastajanje kristala objašnjava se teorijom savijenog lanca. Prema toj teoriji polimerni lanci se savijaju uzduž lanca u pravilnim razmacima duljine 10-15 nm sa zaokretima u obliku slova „U“ i formiraju lamelu čija je debljina jednaka razmaku između zakreta snopa (Slika 18.).



Slika 18. Model lamelnog kristala polietilena; a) pravilna struktura savijenog lanca, b) petlje c) model s neuređenim polimernim lancima na savijenoj površini

2.3.4. Kristalizacija iz koncentriranih otopina i taljevina

Dugačke petlje koje se odmah vraćaju u površinu kristala i slobodne krajeve lanaca koji nisu ugrađeni u kristal su tipične za kristalizaciju iz taljevine. Najčešći oblici su sferoliti koji se uočavaju po malteškim križevima (Slika 19.). Sferoliti su kružno oblikovane kristalne strukture koje predstavljaju kompliciran skup lamelnih jedinica.



Slika 19. Pojedinačni sferoliti (a) i sferoliti snimljeni polarizacijskim mikroskopom (b) u kristaliziranom poli(etilen-oksidu)

2.3.5. Orijentacija

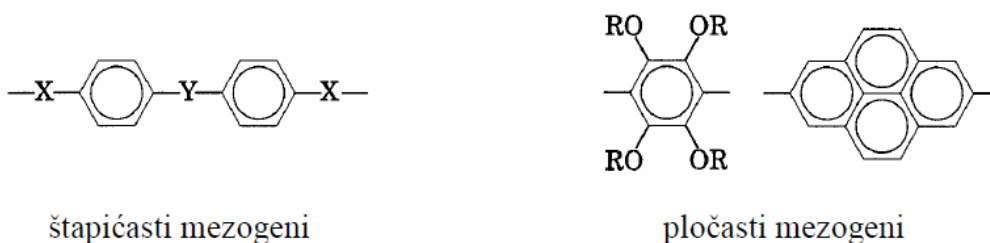
Djelovanjem rastezne sile makromolekulni lanci se poravnavaju u smjeru djelovanja naprezanja što se referira kao orijentacija. Molekulna orijentacija rezultira anizotropijom mehaničkih svojstava, te većom rasteznom čvrstoćom i krutošću

molekula. Kod amornih polimera orijentacija se događa jednostavnim preuređivanjem statističkih klupčastih makromolekula. Kod kristalnih polimera je to puno kompleksnije jer se mogu čak potpuno strukturno preurediti. Proces orijentacije kristalnih struktura rezultira vrlo složenom morfologijom. Razvlačenjem vlakana sferoliti se provode u mikrofibrile. Djelovanjem rasteznog naprezanja dolazi do pucanja lamela te se molekulni lanci, koji ostaju neoštećeni, odvajaju od puknute lamele i odlaze kao niz blokova sa zadržanom strukturom savijenog lanca. Napredovanjem procesa ti se blokovi poravnavaju i formiraju mikrofibrilne jedinice vlakna. Mikrofibrili su čvrsti i jako orijentirani na molekularnoj razini. Kristalizacijom iz taljevine formiraju se kristalinični fibrili u smjeru tečenja kapljevine^[2].

2.3.6. Polimerni kapljeviti kristali

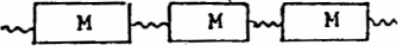
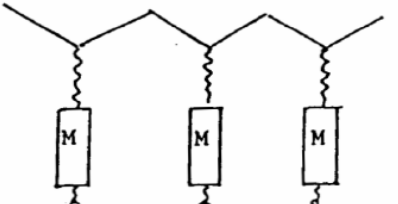
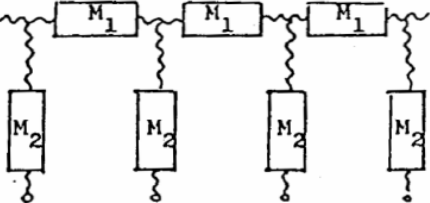
Prvi sintetski polimerni kapljeviti kristali bili su poli(p-benzamid) i poli(p-fenilen tereftaliamid) poznatiji kao kevlar.


Kapljeviti kristali (LC) orijentiranjem ne stvaraju kristalnu strukturu nego međufazu između trodimenzijske uređenosti kristala i uređenosti bliskog poretka kapljevine. Kapljevitu kristalnu uređenost mogu stvarati molekule koje imaju ograničenu pokretljivost tj. sadrže skupine krute geometrije, mezogene. Fleksibilne makromolekule zbog savijanja i klupčanja lanaca ne mogu postići potreban stupanj statističkog orijentiranja. Mezogeni su u niskomolekulnim tvarima čitave molekule dok su u makromolekulama to dijelovi molekule dimenzijama usporedivi s njihovim ponavljanim jedinicama. Po obliku mogu biti štapićasti ili rjeđe pločasti (Slika 20.).



Slika 20. Prikaz štapićastih i pločastih mezogena

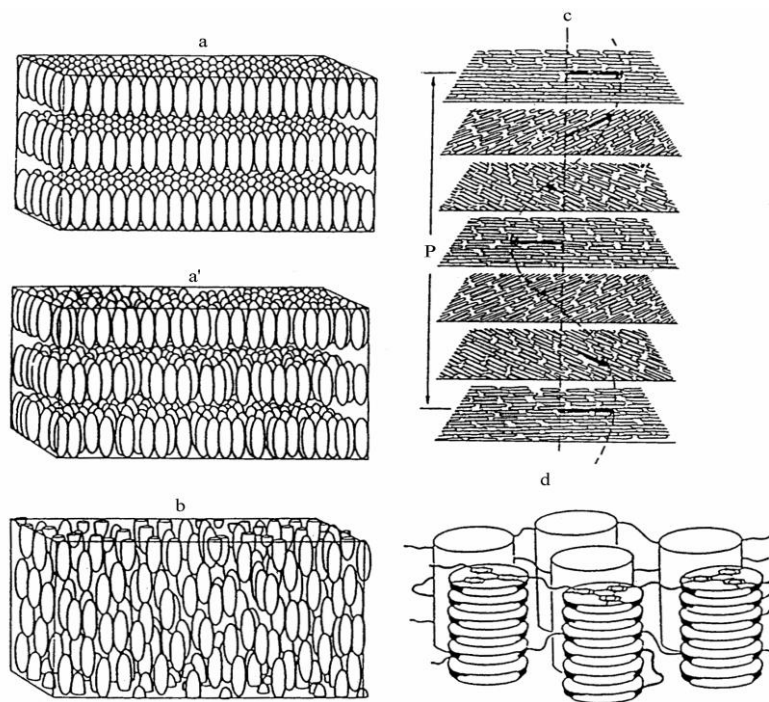
Polimerni kapljeviti kristali (LPC) sastoje se od mezogenskih jezgri povezanih fleksibilnim najčešće alkilnim i alkoksidnim skupinama. Mezogenske skupine mogu biti u glavnom lancu, bočnom lancu te u glavnom i bočnom lancu (Slika 21.).

| Tip LCP-a | Kemijska struktura molekule | Fizičko svojstvo |
|---|--|---|
| Mezogene skupine u glavnom lancu |  | Termotropan (npr. arilati) ili liotropan (npr. aramidi) |
| Mezogene skupine u bočnim lancima |  | Najčešće termotropan |
| Mezogene skupine u glavnom i u bočnim lancima |  | Najčešće liotropan |

M = mezogena skupina;  = fleksibilni lanac

Slika 21. Tablični prikaz tipova LCP-a sa njihovom kemijskom strukturom i fizičkim svojstvom

Za razliku od većine organskih spojeva polimerni kapljeviti kristali prolaze preko više faznih prijelaza kroz više faznih stanja između kristalnog čvrstog i kapljevito stanja koje se nazivaju mezofaze. Mezofaze su uređenije nego kapljevito stanje, ali za razliku od kristalnog stanja one teku. Prema tipu orijentacije mezofaze mogu biti: nematičkog, smektičkog, kolesteričkog i diskotičkog tipa (Slika 22.)^[2].



Slika 22. Shematski prikaz različitih mezofaza: smektička s uređenim (a) i neuređenim (a') rasporedom molekula u slojevima, b) nematička, c) kolesterička i d) diskotična

2.4. Mehanička svojstva polimera

Polimeri su viskoelastična tijela. Mogu se ponašati kao viskozne kapljevine ili kao elastična tijela što ovisi o temperaturi, naprezanju i o vanjskim uvjetima. Uz viskoznost uvijek je prisutna i viskoelastična deformacija. Viskoelastičnost podrazumijeva ponašanje tijela kod kojih je brzina deformacije proporcionalna primijenjenoj sili. U viskoznim sustavima sav rad na sustavu rasipa se u toplinu, dok se u elastičnom sustavu rad pohranjuje kao potencijalna energija.^[2] Čimbenici koji utječu na mehanička svojstva su: prosječna molekulska masa, raspodjela molekulskih masa, stupanj reda kod amorfni polimera i stupanj kristalnosti. Mehanička svojstva ovise o tri vrste primijenjene sile, a to su rastezna, pritisna i smična. Tu su još i kompleksnije sile: savojna i torzijska sila. Deformacija u općem slučaju ima tri komponente:

$$\varepsilon = \varepsilon_I + \varepsilon_{II} + \varepsilon_{III} \quad (8)$$

gdje je ϵ_I elastična deformacija, ϵ_{II} viskoelastična (gumasta) deformacija i ϵ_{III} viskofluidna deformacija^[2].

2.4.1. Elastična, viskoelastična i viskofluidna deformacija

Elastična ili Hookova deformacija je povratna deformacija, mehaničkim radom toplina se ne osipa. Tijekom deformacije elastičnih materijala raste unutarnja energija sustava što rezultira reverzibilnom promjenom duljine kemijskih veza i veličine valentnih kutova. Hookova deformacija javlja se kod amornih polimera ispod staklišta i kristalnih polimera ispod tališta, a karakteriziraju se sa: linearnom ovisnošću naprezanja i deformacije, neovisnošću o brzini deformacije, malom deformacijom u odnosu na naprezanje, malim izduženjem do kidanja.

Viskoelastična ili gumasta deformacija je povratna deformacija. Molekulski mehanizam deformacije se događa zbog veće pokretljivosti makromolekulskih segmenata što rezultira reverzibilnim izvođenjem makromolekula iz ravnotežne konformacije. Deformiranjem molekula dolazi do stanja niže entropije pa teži povećanju entropije s povratnosti. Značajke viskoelastične deformacije su: nelinearna ovisnost naprezanja i deformacije, relativno velika deformacija u odnosu na naprezanje i vrlo veliko izduženje do kidanja. Javlja se kod amornih polimera iznad staklišta i u otopinama kristalnih polimera. Tipična tijela kod kojih su prisutne viskoelastične deformacije su elastomeri.

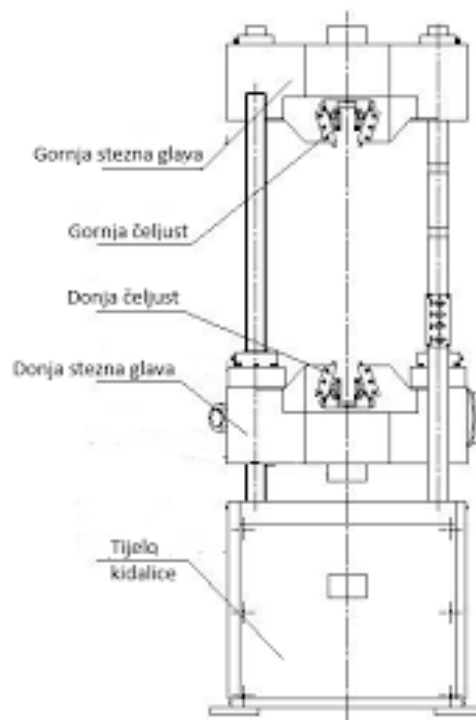
Viskofluidna (plastična) deformacija ili viskozno tečenje je nepovratna deformacija. Ostvaruje se kooperativnim gibanjem segmenata makromolekula i premještanjem centra mase makromolekula. Značajke viskofluidne deformacije su: nelinearna ovisnost naprezanja i brzine deformacije (pri jako malim brzinama naprezanja ipak postaje linearna) i deformacija se razvija postupno i neograničeno u vremenu. Javlja se kod amornih materijala iznad tecišta te u kristalnim polimerima. Viskofluidna deformacija opisuje se viskozošću, η . Svojstva tečenja polimernih taljevina nazivaju se reološka svojstva. Tijela kod kojih je dominantna viskofluidna deformacija nazivaju se elastoviskoznim tijelima^[2].

2.4.2. Ovisnost rastezno naprezanje-istezanje

Metoda ispitivanja rastezanjem je opća metoda ispitivanja mehaničkih svojstava koja omogućuje proučavanje ponašanja polimera do loma uključujući i sam lom. Metoda se izvodi na univerzalnoj kidalici (Slika 23.). Utjecaj sile naprezanja, σ , određuje se na ukupno produljenje:

$$\varepsilon = (l - l_0) / l_0 \quad (9)$$

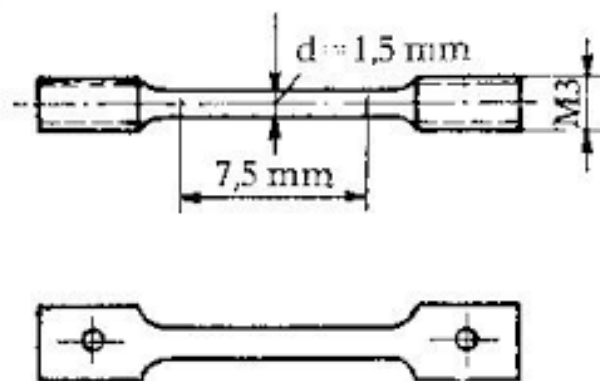
gdje je l_0 početna, a l konačna duljina ispitnog tijela, epruvete.



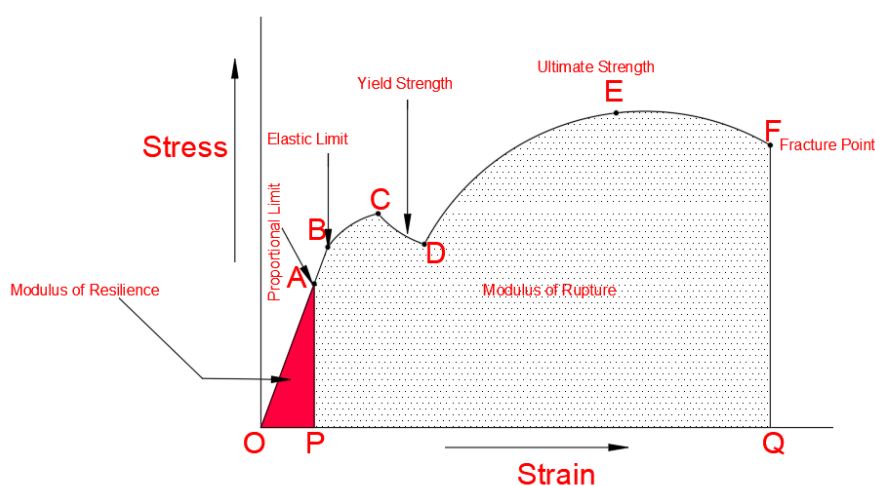
Slika 23. Shematski prikaz kidalice

Princip rada kidalice:

Epruveta se stavi između gornje i donje čeljusti (Slika 24.). Rasteže se uzduž glavne uzdužne osi konstantnom brzinom dok ne pukne ili dok sila, F , ili produljenje, Δl , ne dosegnu predodređenu vrijednost. Mjeri se sila koja nastaje pri rastezanju ispitnog tijela, epruvete, kao i produljenje. Ta ovisnost se prikazuje krivuljom rastezno naprezanje-istezanje (Slika 25.).



Slika 24. Epruveta za rastezno ispitivanje



Slika 25. Općeniti prikaz krivulje rastezno naprezanje-istezanje s karakterističnim točkama i područjima

U području proporcionalnosti (0A) vrijedi Hookov zakon jer je naprezanje proporcionalno istežanju. Granica proporcionalnosti je naprezanje nakon kojeg omjer naprezanje i istežanje više nije konstantan.

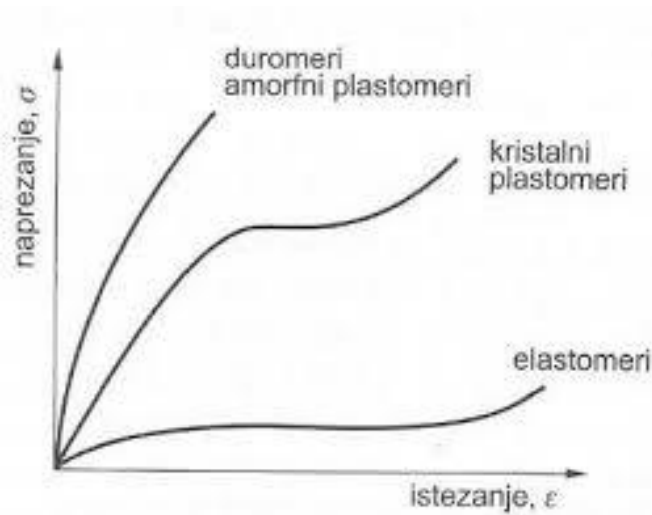
Područje elastičnosti (0B) je područje unutar kojeg materijal pokazuje elastična svojstva. Prestankom djelovanja vanjske sile materijal se vraća u prvobitno stanje i granicu elastičnosti eksperimentalno je teško odrediti.

Granica popuštanja (C, eng. yield point) je granica nakon koje u procesu deformacije ispitnog tijela naglo opada njegovo naprezanje, nastaju mikronapukline, a materijal popušta zbog promjene unutarnje strukture.

Područje DEF je područje u kojem se naprezanje povećava tj. materijal očvršćuje te dolazi do loma. Točka E predstavlja maksimalnu čvrstoću materijala i nakon te točke materijal se može iznenada slomiti pri malom opterećenju. Točka F je krajnje istežanje kod kojeg dolazi do loma.

Tri tipična primjera polimera s obzirom na krivulju naprezanje-istežanje su (Slika 26.):

- a) Lomljivi polimeri – krivulja je linearna do loma koji nastaje pri produljenju oko 1-2 %, a prekidna čvrstoća je oko 6×10^7 N/mm². Takvi polimeri se odlikuju velikim iznosom naprezanja, ali vrlo malim iznosom istežanja pa se često nazivaju krtime polimerima. Nagib krivulje je jako velik što znači da je potrebna velika sila za deformiranje krutog polimera. Tipični polimeri su: polistiren, poli(metil-metakrilat), polikarbonat te duromeri.
- b) Žilavi polimeri s izraženom granicom razvlačenja - tipični primjeri polimera su plastomeri, posebice polietilen i polipropilen. Imaju nešto manji modul elastičnosti (nagib) od lomljivih polimera. Imaju izraženu granicu razvlačenja nakon koje slijedi veliko istežanje pri gotovo konstantnom naprezanju. Većina žilavih polimera puca pri 50 % istežanju. Zbog dosta velikoga modula elastičnosti odolijevaju deformaciji neko vrijeme, ali kada se izlože velikom naprezanju deformiraju se i otporni su na lom. U usporedbi s lomljivim polimerima manje su čvrsti, ali su puno savitljiviji.
- c) Elastomeri - imaju vrlo mali modul elastičnosti, pa se lako rastežu i savijaju. Nakon prestanka djelovanja sile vraćaju se na svoju početnu veličinu i oblik. Prekidno istežanje može biti nekoliko stotina %. Tipični primjeri polimera su: poliizopren, polibutadien i poliizobutilen. Takav materijal se upotrebljava najviše u izradi automobilskih guma i jedan je od najžilavijih materijala^[2].



Slika 26. Tipični primjeri polimera s obzirom na krivulju naprezanje-istezanje

2.4.3. Čimbenici koji utječu na oblik krivulje naprezanje-istezanje

Oblik krivulje naprezanje-istezanje ovisi o:

1. Molekulskoj i nadmolekulskoj strukturi te je ta ovisnost dana izrazom:

$$R = R_{\infty} - \frac{A}{M_n} \quad (10)$$

gdje je R_{∞} rastezna čvrstoća pri beskonačnoj molekulskoj masi, a A je konstanta.

2. Intermolekularne vodikove veze – energija potrebna za kidanje vodikovih veza puno je veća od one za kidanje kovalentnih veza pa zbog toga takve veze uzrokuju u polimeru visoku rasteznu čvrstoću i visoko produljenje.
3. Stupanj razgranatosti polimernih molekula utječe na stupanj kristalnosti i na rastezna svojstva. Kristalni polimeri uglavnom imaju prekidno istezanje veće od amorfni, budući da kristalna područja djeluju kao ojačanje.
4. Temperatura deformacije – porastom temperature smanjuje se modul elastičnosti i naprezanje potrebno za istezanje uzoraka.
5. Brzina deformacije – manja brzina istežanja uzrokuje veću zakrivljenost krivulja. Povećanjem brzine istežanja smanjuje se istežanje pri popuštanju materijala, ali se povećava prekidna čvrstoća.
6. Uvjeti procesa prerade polimera
7. Toplinskoj obradi

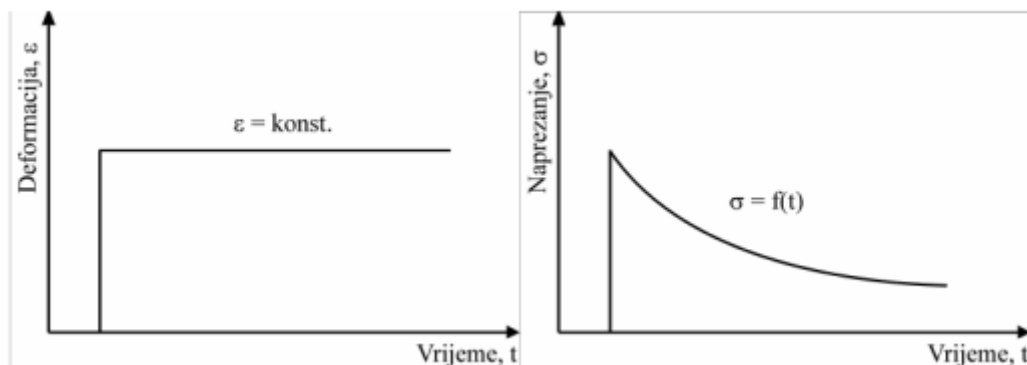
8. Aditivi – mogu povećati žilavost materijala uz smanjenje njegove čvrstoće i krutosti.
9. Oblik uzorka
10. Okolina

4.2.3. Relaksacijske pojave

Posljedice relaksacijskih pojava su oštećenja koja dovode do nastajanja mikropukotina i zatim mikronapuklina materijala. Pojave su posljedice relaksacijskih procesa, a to su: relaksacija naprezanja, puzanje, prisjetljivost i elastični postefekt.

a) Relaksacija naprezanja

Relaksacija naprezanja je promjena naprezanja s vremenom pri konstantnoj deformaciji i temperaturi (Slika 27). Ako se naglo ostvari deformacija i zatim se održava konstantnom, naprezanje koje je potrebno za održavanje te deformacije postupno se smanjuje. Brzina uspostavljanja ravnotežnog stanja i iznos ravnotežnog naprezanje ovisi o vrsti viskoelastičnog tijela. Trenutačna deformacija ostvaruje se uglavnom kao elastična, a prolaženjem vremena elastična deformacija se smanjuje i zamjenjuje ju viskoelastična i viskofluidna. Naprezanja potrebna za viskoelastičnu i viskofluidnu deformaciju znatno su manja od onih za elastičnu deformaciju.

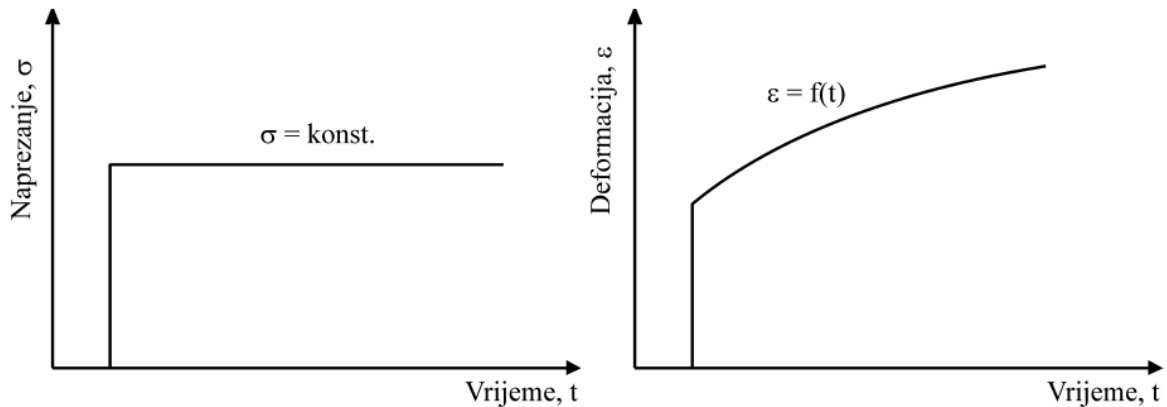


Slika 27. Relaksacija naprezanja

b) Puzanje

Puzanje je povećanje deformacije s vremenom uz konstantno naprezanje (Slika 28.). Ako na materijal djeluje sila, pojaviti će se elastična deformacija nakon je slijedi spora deformacija promjenjive i opadajuće brzine i ta faza se zove primarno puzanje. U

drugoj fazi puzanja, sekundarno puzanje, deformacija postigne približno konstantnu vrijednost. U zadnjoj fazi puzanja dolazi do prijeloma materijala, a krivulja postaje eksponencijalna.

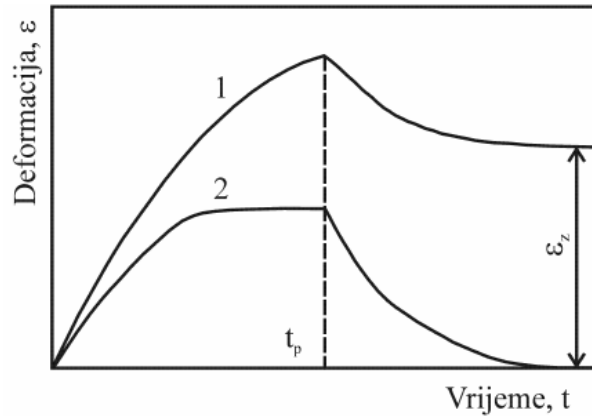


Slika 28. Puzanje

Puzanje se javlja pri relativnom malom opterećenju, a veća naprezanja i više temperature ubrzavaju puzanje i uzrokuju veću deformaciju. Ispitivanjem puzanja dobije se uvid u ponašanje materijala s obzirom na čvrstoću i deformaciju pri dugotrajnom opterećenju, a s time i mogućnost dimenzioniranja dugotrajno opterećenih konstrukcija. Ispitivanje se obavlja tako da se uzorak optereti konstantnim naprezanjem te rasteže do točke kada se materijal više ne može oduprijeti daljnjoj deformaciji, te dolazi do loma. Ispitivanje se obavlja na puzalicama koje rade pri povišenim temperaturama.

c) *Elastični postefekt*

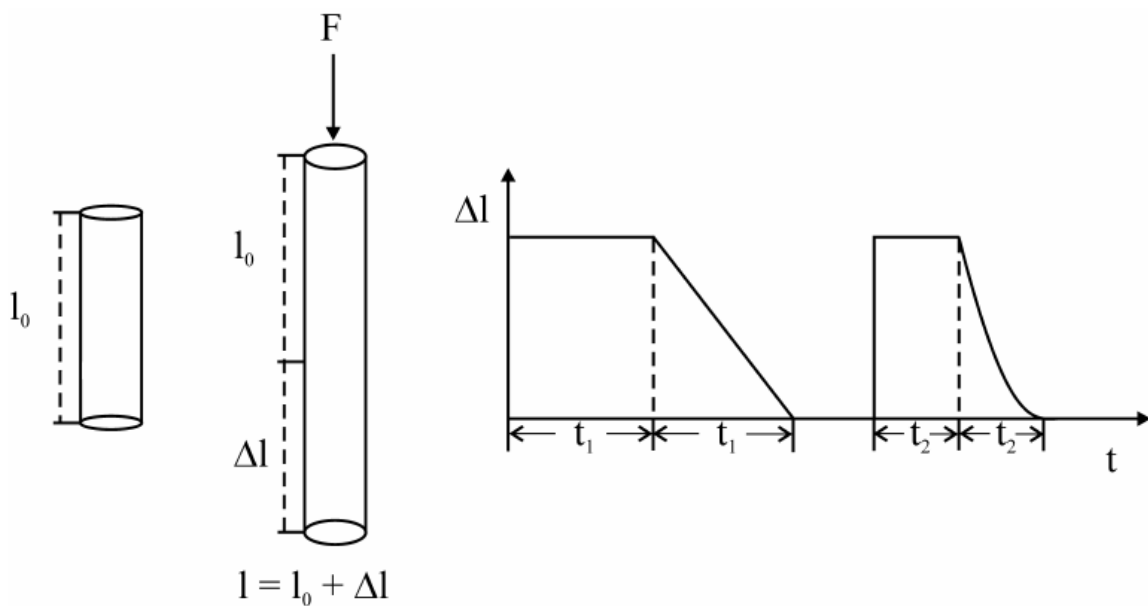
Naglim prekidanjem djelovanja vanjske sile, napregnuto tijelo postupno uspostavlja nenapregnuto ravnotežno stanje svojih strukturnih jedinica u relaksacijskoj pojavi koja se naziva elastični postefekt. Kod elastoviskoznih tijela elastični postefekt rezultira zaostalom deformacijom, a kod viskoelastičnih tijela rezultira potpunom obnovom izvornog oblika (Slika 29.). Elastični postefekt rezultat je toplinskog gibanja segmenata makromolekula pa je to kraći što je viša temperatura.



Slika 29. Prikaz elastičnog postefekta; 1- viskofluidno tijelo, 2- viskoelastično tijelo,
 t_p - vrijeme prestanka djelovanja sile

d) Prisjetljivost

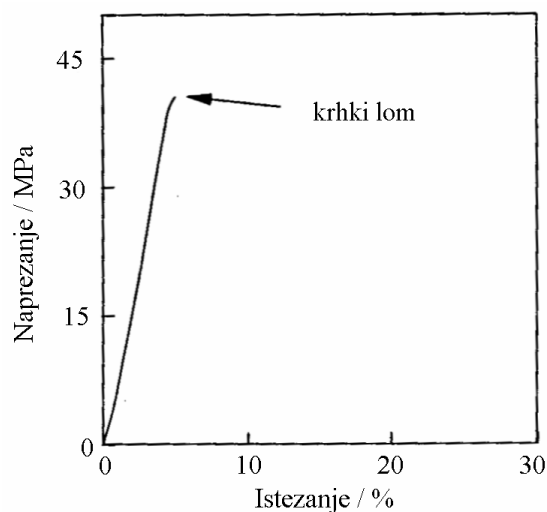
Prisjetljivost je pojava koja govori da što je tijelo bilo duže u deformiranom stanju, biti će potrebno i duže vrijeme da ta deformacija nestane. Uzrokovana je postajanjem različitih relaksatora tj. kinetičkih jedinica različitih relaksacijskih vremena. Primjer te pojave su dva štapa duljine l_0 koji se rastegnu silom F na jednaku duljinu $l_0 + \Delta l$, uz različito vrijeme djelovanja sile, t_1 odnosno t_2 . Prestankom djelovanja sile štapovi će se vratiti na početnu duljinu, ali kroz različita vremena koja su jednaka vremenima djelovanja sile (Slika 30.)^[2].



Slika 30. Prikaz prisjetljivosti plastike

4.2.3. Trajnost materijala

Na temelju trajnosti imamo dva tipa loma: krhak i duktilan lom. Kod krhkog loma materijal puca okomito na smjer naprezanja. Lom obično nastaje u amornim termoplastima pri temperaturi ispod staklišta i u jako umreženim polimerima. Za materijale s krhkim lomom krivulja naprezanje-istezanje ima konstantan nagib sve do točke gdje se formiraju sitne mikropukotine, neposredno prije popuštanja (Slika 31.). Pri malim brzinama deformacije mikropukotine su veće i javljaju se ranije tijekom opterećenja, a pri velikim brzinama deformacije pukotine su male i nastaju neposredno prije popuštanja materijala.



Slika 31. Krivulja naprezanje-istezanje sa krhkim lomom

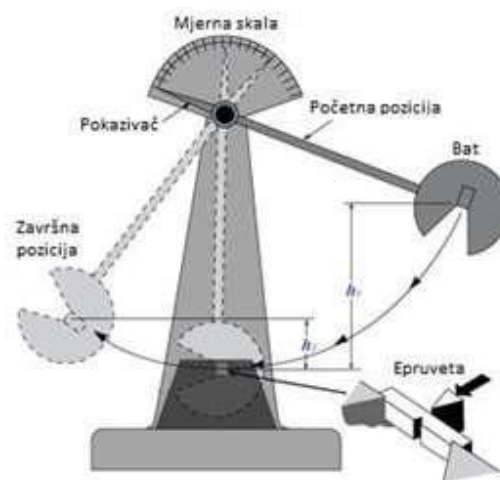
Duktilni lom posljedica je postupnog slabljenja materijal kroz granicu popuštanja. Materijal puca u smjeru naprezanja kroz proces smicanja i nastaje u kristalastim plastomerima pri temperaturi između staklišta i tališta.

4.2.3. Čvrstoća

Čvrstoća je sposobnost materijala da odlijeva deformaciji i prijelomu. Izražava se kao naprezanje potrebno da nastane kidanje materijala (prekidna čvrstoća) ili kao maksimalno naprezanje (rastezna čvrstoća). Određuje se metodama rasteznog ispitivanja i ispitivanje savijanjem. Omjer savojne i rastezne čvrstoće je faktor loma.

Čvrstoća se još određuje određivanjem savojne žilavosti koja se koristi za praćenje ujednačenosti proizvodnje i relativno ocjenjivanje različitih materijala pri niskim

temperaturama. Najčešća metoda određivanja savojne žilavosti je Charpijeva ili Izodova metoda. Bat s predodređenom vrijednosti energije pada propisanom brzinom na ispitnu epruvetu u obliku štapa s propisanim urezom (Slika 32.). Mjera žilavosti je rad utrošen na prijelom epruvete. Savojna žilavost jako je ovisna o temperaturi, za staklaste polimere blizu temperature staklišta ona se jako povećava porastom temperature. Kristalasti polimeri imaju visoku savojnu žilavost ako im je staklište znatno niže od ispitne temperature. Savojna žilavost se smanjuje porastom kristalnosti i naročito porastom veličine sferulita. Žilavost duromera malo se mijenja s temperaturom unutar širokog temperaturnog raspona^[2].



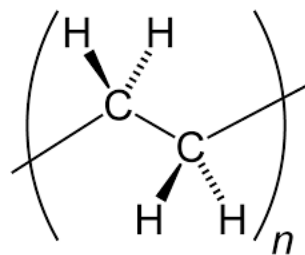
Slika 32. Određivanje savojne žilavosti

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

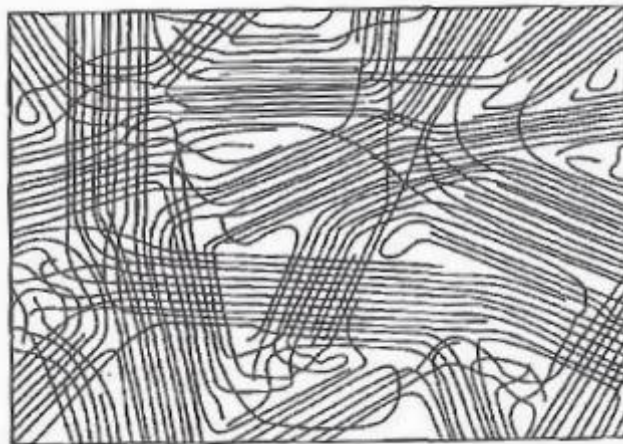
U okviru rada ovog završnog rada korišteni su sljedeći polimeri:

POLIETILEN, PE – najjednostavniji je poliugljikovodik, proizvodi se polimerizacijom etilena $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, a laboratorijski se može dobiti i od diazometana CH_2N_2 . Polietilen je izgrađen od ponavljanih jedinica $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (Slika 33.).



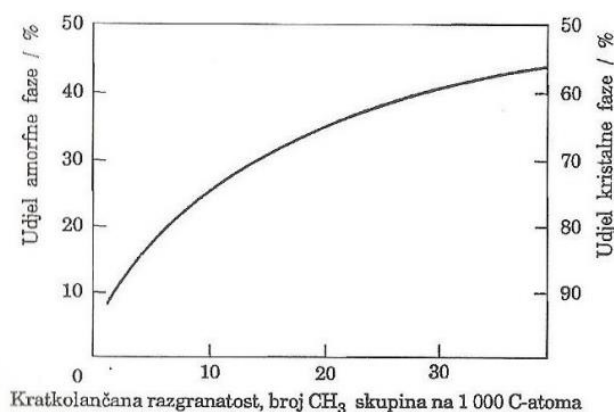
Slika 33. Strukturna formula PE

Takva jednostavna struktura omogućuje njegovu laganu kristalizaciju. Polietilen kristalizira iz otopine ili taljevine u uobičajenim uvjetima ortorombskom jediničnom ćelijom s planarnom, izduženom cik-cak, trans-konformacijom presavijajućih makromolekula. Talište monokristalnog polietilena iznosi $143\text{ }^\circ\text{C}$ i gustoća $1,002\text{ gcm}^{-3}$. Staklište amorfne faze iznosi $-85\text{ }^\circ\text{C}$ i gustoća $0,847\text{ gcm}^{-3}$. U komercijalnom polietilenu izmjenjuju se kristalna i amorfna područja (Slika 34.).



Slika 34. Shematski prikaz rasporeda makromolekula u polietilenu

Gustoća komercijalnih polietilena iznosi $0,910 - 0,980 \text{ gcm}^{-3}$ uz stupanj kristalnosti 40 – 90%. Stupanj kristalnosti najviše ovisi o građi samih makromolekula. Linearne polietilenske makromolekule koje sadrže bočne skupine koje mogu biti kratkolančane i dugolančane. Kratkolančana granatost molekula polietilena sastoji se najviše od butilnih, metilnih, etilnih i vinilnih skupina. Dugolančana granatost iznosi samo do dvije skupine po makromolekuli temeljnog lanca, ali bitno utječe na njegova reološka i druga svojstva. Bočne skupine onemogućuju gusto slaganje lančanih segmenata, pa se s povećanjem granatosti smanjuje stupanj kristalnosti (slika 35.).



Slika 35. Ovisnost stupnja kristalnosti o kratkolančanoj granatosti makromolekula polietilena

Na temelju molekulne strukture i svojstava, polietilen se kao konstrukcijski materijal svrstava u polietilen niske gustoće (PE-LD), linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD) i polietilen visoke gustoće (PE-HD). U manjim količinama također se proizvode i polietilen srednje gustoće (PE-MD), polietilen vrlo niske gustoće (PE-VLD) i polietilen visoke gustoće i vrlo velikih molekulnih masa (PE-UHMW). Shematski prikaz temeljnih vrsta polietilena dan je tablicom 1.

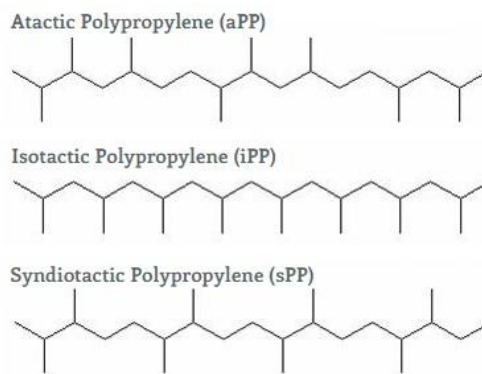
Tablica 1. Shematski prikaz strukture i gustoće temeljnih vrsta polietilena

| Naziv | Kratica | Struktura | Gustoća/(gcm^{-3}) |
|-----------------------------------|---------|-----------|-------------------------------|
| Polietilen visoke gustoće | PE-HD | | 0,941...0,960 |
| Polietilen srednje gustoće | PE-MD | | 0,926...0,940 |
| Polietilen niske gustoće | PE-LD | | 0,910...0,925 |
| Linearni polietilen niske gustoće | PE-LLD | | 0,925...0,940 |
| Polietilen vrlo niske gustoće | PE-VLD | | < 0,910 |

Polietilen je žilav materijal, ima veliki modul elastičnosti, voskasti izgled i nepotpune neprozirnosti. Povećanjem gustoće, linearno raste prekidna čvrstoća i modul elastičnosti, povećavaju se krutost i tvrdoća površine, a postupno se smanjuje udarna žilavost. Polietilen se proizvodi uz visoke tlakove (PE-LD) ili uz niske tlakove (PE-HD).

POLIETILEN VISOKE GUSTOĆE, PE-HD- Polietilen uske raspodjele molekulskih masa. Dobre je udarne žilavosti i elastičnosti i pri nižim temperaturama. Ima veću postojanost na utjecaj otapala i propusnost plinova i para. Ima nizak stupanj razgranatosti i jače intermolekularne veze te vlačnu čvrstoću. Talište mu iznosi 132 °C. Proizvodnja PE-HD-a provodi se Zieglerovim postupkom ili Phillipsovim procesom.

POLIPROPILEN, PP – Plastomer linearnih makromolekula s ponavljanim jedinicama $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$. S obzirom na steričku orijentaciju metilnih skupina razlikuju se strukture makromolekula propilena. S obzirom na steričku orijentaciju stereo ponavljane jedinice mogu biti izotaktne i sindiotaktne, dok se polipropilen bez stereoponavljanih jedinica naziva ataktni polipropilen (Slika 36.).

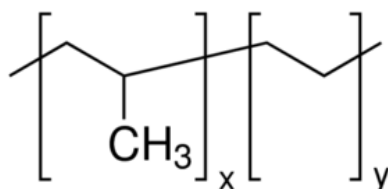


Slika 36. Ataktni, izotaktni i sindiotaktni polipropilen

Poželjno je da polipropilen ima što veći udio izotaktne strukture jer to pogoduje procesu kristalizacije. Polipropilen je jedan od najlakših polimernih materijala vrijednosti gustoće od 0,90- 0,91 gcm^{-3} te ima visoko talište (160-170°C) koje omogućuje njegovu primjenu u relativno širokom temperaturnom području. S povećanjem ataktne strukture smanjuje se tvrdoća, čvrstoća, gustoća, krutost, postojanost izmjera i tecljivost taljevine. Polipropilen ima višu tvrdoću i rasteznu čvrstoću, elastičniji je i prozirniji od PE-HD. Nedostatak polipropilena je mala udarna

čvrstoća. Polipropilen je izvrstan električni izolator. Nepostojan je prema jakim oksidansima. Polimerizira samo koordinativnom mehanizmom uz Ziegler-Natta katalizatore.

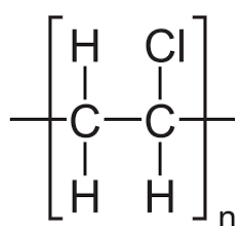
POLI (PROPILEN -CO-ETILEN), PPE – Nastaje kopolimerizacijom etilena i propilena (Slika 37.).



Slika 37. Strukturna formula PPE

Njihovom kopolimerizacijom smanjuje se duljina sekvencija skupina $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ u polimernim molekulama, a tako i sklonost prema kristalizaciji. Kopolimeri su potpuno amorfni i imaju elastomerna svojstva. Zbog potpune zasićenosti molekula tj. nedostatak dvostrukih veza, postojani su na utjecaj kemijskih agensa, posebice kisika i ozona te prema starenju materijala. Nedostatak dvostrukih veza otežava proces vulkanizacije koji se provodi s peroksidnim spojevima.

POLIVINIL KLORID, PVC – Najviše primjenjivani vinilni polimer. Plastomer koji sadrži makromolekule s ponavljanim jedinicama $-\text{CH}_2\text{-CHCl}-$ (Slika 38.).

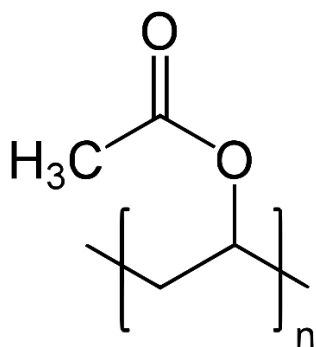


Slika 38. Strukturna formula PVC

Lako se mogu mijenjati postupcima modificiranja pa mogu biti savitljivi, elastomerni, žilavi i tvrdi materijal te stoga imaju jako široku primjenu. Polimeriziranjem vinil-klorida dobivaju se molekule konfiguracije 1,3-(glava-rep). Komercijalni proizvodi su ataktne strukture uz kratkolančanu i dugolančanu granatost makromolekule. Poznate su dvije vrste PVC-a, a to su kruti i savitljiv. Kruti PVC je tvrd, žilav, proziran i teško prerađljiv materijal, ali postojan na vlage i kemikalije, male gorivosti. Savitljivi PVC

Iako se prerađuje, ali je slabijih mehaničkih svojstava i manje postojan na utjecaj temperature. PVC je postojan na utjecaj slabih kiselina i baza. Netopljiv u vlastitom monomeru, alkoholima i zasićenim ugljikovodicima, a topljiv u ketonima, esterima i kloriranim ugljikovodicima, a najbolje je topljiv u smjesi polarnih i nepolarnih otapala. Polimerizacija vinil-klorida odvija se radikalskim mehanizmom i reakcija je vrlo egzotermna. Najviše se koristi u građevinarstvu za obloge kuća, cjevovode, električne izolacije, ambalaže itd. Najviše se prerađuje postupcima ekstrudiranja i kalandriranja. Kruti PVC se koristi za građevinske elemente kao što su okviri za prozore, rolete, oplata i krovove^[4].

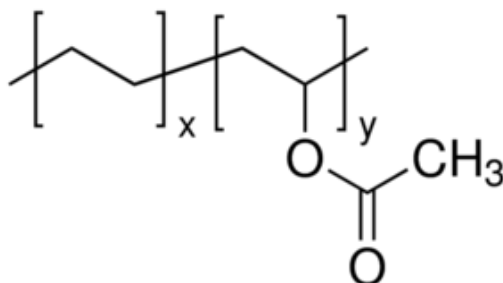
POLIVINIL ACETAT, PVAc – Sintetička smola pripravljena polimerizacijom vinil acetata (Slika 39.). Amorfna je i uglavnom ataktičnog oblika^[5]. Najviše se koristi kao sastojak koji stvara film u bojama na bazi vode i koristi se u ljepilima^[6]. Polimerizacija se provodi u 90% slučaju u emulziji, a još se može provoditi u masi, otopini i suspenziji. Niskog je staklišta (28°C) pa se pri nižim temperaturama ponaša kao plastomer, a pri višim kao elastomerni materijal. Relativno je nestabilan pa se pri višim temperaturama od 150 °C razgrađuje. Otapa se u alkoholima, esterima i aromatskim otapalima^[4].



Slika 39. Strukturna formula PVAc

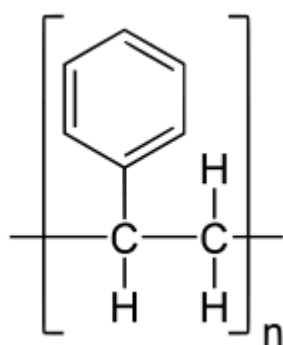
POLI(ETILEN-CO-VINIL ACETAT), EVA – Najviše primjenjivani kopolimer etilena. Dobiva se visokotlačnim postupkom u kojem se dio monomera zamijeni s vinil-acetatom (Slika 40.). Povećanjem udjela vinil-acetata smanjuje se kristalnost, a povećava se prozornost, sjaj površine, savitljivost i elastičnost. Povećanjem udjela vinil-acetata još se poboljšava kemijska postojanost, postojanost prema kisiku i ozonu te na ultraljubičasto zračenje, ali je manje toplinske postojanosti. Dobro se

otapa u ketonima, aromatskim i kloriranim ugljikovodicima. Zbog dobre postojanosti na utjecaj ulja i masnoća koristi se za pakiranje namirnica. Još se primjenjuje u grafičkoj, kožarskoj, papirnoj i tekstilnoj industriji.



Slika 40. Strukturna formula EVA

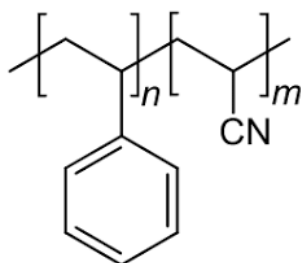
POLISTIREN, PS – Dobiva se polimerizacijom stirena, industrijski radikalnom polimerizacijom u masi, suspenziji i emulziji (Slika 41.). Laboratorijski se može dobiti uz Ziegler-Natta inicijatore. Odlikuju ga dobra električna izolatorska svojstva i izvrsna toplinska postojanost pa se primjenjuje u elektrotehnici i elektronici. Polistiren je čvrst i tvrd polimer, proziran, visokog indeksa loma i velike propusnosti za vidljivi dio svjetla. Ima relativnu nisku temperaturu mekšanja, oko 100°C, staklište 80-100°C i gustoću 1,05-1,07 gcm⁻³. Stirenski polimeri podložni su fotokemijskoj razgradnji pod utjecajem sunčevog svjetla zbog adsorpcije ultraljubičastog zračenja. Polistiren je lako prerađljiv, ima nisku viskoznost taljevine u širokom temperaturnom području.



Slika 41. Strukturna formula PS

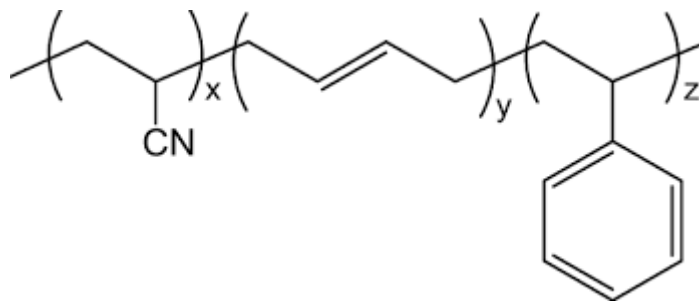
POLI(STIREN-CO-AKRILONITRIL), SAN – Kopolimer stirena i akrilonitrila sa statističkim rasporedom ponavljanih jedinica i masenim udjelom oko 70 % stirena (Slika 42.). Ima bolju kemijsku postojanost od PS te je posebno postojan na utjecaj

naftnih derivata, mazivih ulja, deterdženata, vodenih otopina kiselina i lužina i kloriranih ugljikovodika. Topljiv je ketonima i esterima. Povećanjem akronitrila materijal se teže prerađuje, ali ima bolja fizička svojstva i kemijsku postojanost. Kopolimer s 30 % akronitrila ima najvišu vrijednost čvrstoće. Reakcija kopolimerizacije je brza i egzotermna. Polimerizacija se uglavnom odbija u suspenziji ili masi. Najviše se prerađuje injekcijskim prešanjem, ekstrudiranjem, puhanjem i prešanjem. Lagano se boji u svim nijansama te je higroskopan zbog polarnosti molekula. Upotrebljava se za izradu industrijskih kućišta baterija i akumulatorima, pokrovnih dijelova računala i uredskog pribora te služi za izradu kućanskog pribora i predmeta za sanitarne primjene.



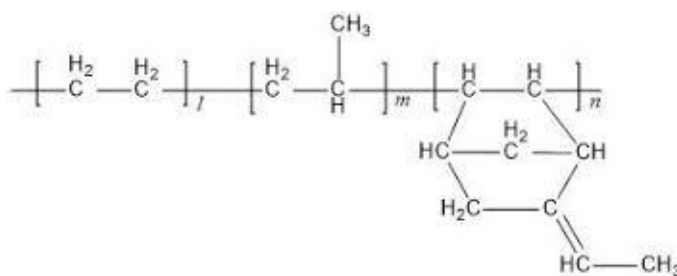
Slika 42. Strukturna formula SAN

POLI(AKRILONITRIL-CO-BUTADIEN-CO-STIREN), ABS – Mješavina dvofaznog sustava, kopolimera stirena i akrilonitrila i dispergiranih čestica elastomera, umreženog polibutadiena (Slika 43.). Kopolimer SAN pridonosi većoj krutosti, tvrdoći i lakšoj preradljivosti dok polibutadien poboljšava žilavost i elastičnost. Velika udarna žilavost u ABS-u postiže se povoljnom disperzijom elastomernih čestica i njihovom adhezijom sa slobodnim SAN-kopolimerom. Lagano se prerađuje, te ima niske cijene s obzirom na druge polimere. Nedostatak mu je nedovoljna postojanost prema vanjskim utjecajima i sklonost fotokemijskoj razgradnji. Najveće količine ABS-a se proizvode u emulziji jer nastaju proizvodi optimalnih svojstava. Najčešće se prerađuje tako da se injekcijski preša pa se ekstrudira ploče i profile koje se zatim oblikuju puhanjem ili toplim oblikovanjem. Pretežito služi za izradu dijelova aparata i uređaja te sportske opreme i transportnih sredstava.



Slika 43. Strukturna formula ABS

ETILEN PROPILEN DIEN MONOMER, EPDM – vrsta sintetičke termootporne gume koja ima široku primjenu. Odlična otpornost na toplinu i vremenske uvjete, dobar električni izolator, otporan na ketone i razrijeđene kiseline i lužine.^[7] Dobiva se kopolimerizacijom etilena i propilena uz dodavanje malog udjela dienskog komonomera (Slika 37.).



Slika 44. Strukturna formula EPDM

Kopolimerizacija se odvija na principu nastajanja dvostrukih veza tijekom reakcije kopolimerizacije. Dvostruke veze dodavanog monomera moraju se razlikovati u reaktivnosti tako da pri polimerizaciji nastaje samo jedna dvostruka veza, a druga sudjeluje u procesu vulkanizacija sa sumporovim spojevima. Najčešći dienski monomer koji se upotrebljava je etilidennorbornen, masenog udjela 4-8%. Svojstva EPDM-a znatno ovise o udjelu etilena i s njegovim povećanjem linearno raste prekidna čvrstoća i prekidno istezanje. Koristi se kao obloge za spremnike i uređaje i kao dodatak prirodnom i SBR-kaučuku u proizvodnji pneumatika.^[4]

DOBECKAN – poliester imidna smola je duomer koji je bio predviđen za istraživanje u ovom radu, ali zbog njegove velike krutosti nije bilo u mogućnosti napraviti epruvete za ispitivanje.

3.2. Priprava uzoraka

Uzorci su pripremljeni prešanjem granula polimera u kalupu na laboratorijskoj hidrauličkoj Dake preši (Slika 45.). Prešanje se provodi na način da se prvo preša predgrijava 3 do 4 minute zatim se preša 5 minuta pri 18 bara i temperaturama prema tablici 2. Svi polimeri su prešani osim EPDM-a jer on je već bio pripremljen. Nakon prešanja u preši se odvija naglo hlađenje s vodom. Dimenzije uzorka nakon prešanja su 100×100×1mm.



Slika 45. Hidraulička Dake preša.

Tablica 2. Temperature prešanja uzoraka polimera

| POLIMER | T/°C |
|----------------|-------------|
| ABS | 220 |
| PS | 200 |
| SAN | 200 |
| PE-HD | 190 |
| PP | 190 |
| PVC | 190 |
| PPE | 190 |
| PVAC | 190 |
| EVA | 100 |

3.3. Određivanje rasteznih svojstava polimera

Rastezna svojstva polimera određivana su na univerzalnoj kidalici marke ZWICK 1445 (Slika 46.). Univerzalna mehanička kidalica koristi se za mehanička ispitivanja rastezne čvrstoće, odvajanja, smika, relaksacije i histereze. Uređajem se upravlja preko računalima s odgovarajućim programima.



Slika 46. Univerzalna mehanička kidalica ZWICK 1445

Dobiveni uzorci nakon prešanja oblikuju se u epruvete duljine 100 mm, širine 10 mm i debljine 1 mm. U računalo se unose podaci temperature i vlažnosti zraka, dimenzije epruveta i osnovni parametri materijala. Epruvete su postavljene u čeljusti kidalice razmaknute 50 mm i podvrgnute rastezanju brzinom 100 mm/min do kidanja materijala.

3.4. Određivanje relaksacijskih svojstava testom relaksacije naprezanja

Relaksacijska svojstva polimera također su određena na univerzalnoj mehaničkoj kidalici ZWICK 1445 (Slika 46.). Epruvete su duljine 100 mm i širine 10 mm. Test relaksacije proveden je istezanjem epruvete brzinom od 100 mm/min. Epruvete su istezane do određenog postotka od početne duljine navedenog u tablici 3 zajedno s debljinom epruvete. U vremenu od 900 sekundi praćena je sila u ovisnosti o vremenu. Podaci su bilježeni u vremenskim intervalima od 5 sekundi 22 puta od početka testa, zatim svakih 50 sekundi 8 puta i svakih 130 sekundi 3 puta.

Tablica 3. Debljine epruvete i istežanje za pojedini polimer

| POLIMER | d, mm | ϵ_0, % |
|----------------|--------------|-----------------------------------|
| PE-HD | 0,82 | 2 |
| PP | 0,90 | 2 |
| PVC | 0,79 | 2 |
| PVAC | 0,90 | 1 |
| PS | 0,95 | 1 |
| PPE | 0,98 | 2 |
| EVA | 0,90 | 2 |
| SAN | 1,00 | 2 |
| ABS | 0,93 | 2 |
| EPDM | 2,28 | 2 |

4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog završnog rada bio je istražiti vezu između strukture i mehaničkih svojstava slijedećih polimera: polietilen visoke gustoće (PE-HD), polipropilen (PP), polivinil klorid (PVC), polivinil acetat (PVAc), polistiren (PS), poli(propilen-co-etilen), (PPE), poli(etilen-co-vinil acetat), (EVA), poli(stiren-co-akrilonitril), (SAN), poli (akrilonitril-co-butadien-co-stiren), (ABS) i etilen propilen dien polimer (EPDM). Struktura istraživanih polimera objašnjena u poglavlju 3.1. U nastavku će biti prikazani rezultati testa na istezanje i objašnjenje rezultata s obzirom na strukturu polimera te će biti prikazani rezultati i analiza relaksacijskog testa.

4.2. Rastezna svojstva polimera

U tablici 4 prikazane su karakteristične vrijednosti ispitivanih polimera:

- Modul elastičnosti E - konstanta proporcionalnosti u Hookeovom zakonu ($\sigma = E\varepsilon$) koji vrijedi u području elastične deformacije
- Naprezanje (σ_S) i istezanje (ε_S) u točki popuštanja – točka popuštanja je granica nakon koje u procesu deformacije ispitnog tijela naglo opada njegovo naprezanje, nastaju mikronapukline, a materijal popušta zbog promjene unutarnje strukture što rezultira nepovratnom, plastičnom deformacijom polimera
- Naprezanje (σ_B) i istezanje (ε_B) u točki loma – točka loma je točka u kojoj dolazi do kidanja materijala
- Rad (W) – površina ispod krivulje naprezanje – istezanje, količina energije potrebna za deformaciju i lom materijala predstavlja mjeru žilavosti materijala

Tablica 4. Karakteristične vrijednosti ispitivanih polimera

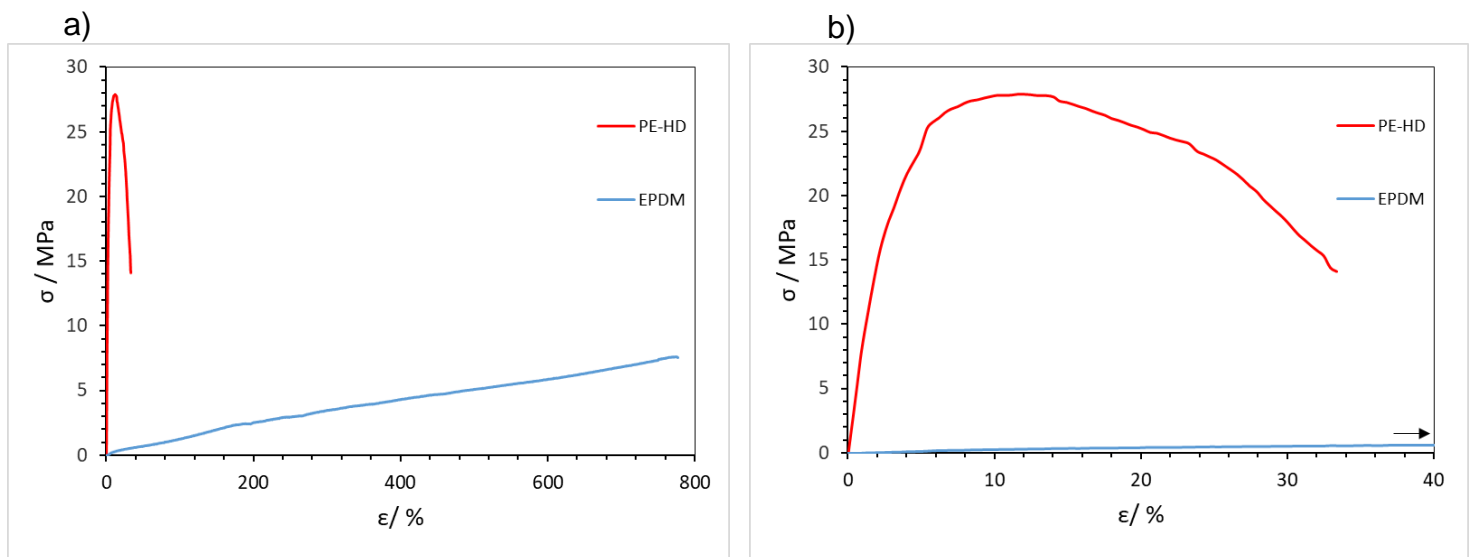
| POLIMER | E, N/mm ² | σ_s , N/mm ² | ϵ_s , % | σ_B , N/mm ² | ϵ_B , % | W, Nm |
|---------|----------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|-------|
| PE-HD | 801,30 | 27,69 | 11,77 | 14,09 | 33,33 | 3,05 |
| PP | 484,10 | - | - | 20,76 | 4,29 | 0,32 |
| PVC | 66,90 | 7,42 | 63,96 | 11,02 | 231,16 | 7,63 |
| PVAc | 875,00 | - | - | 27,30 | 3,06 | 0,20 |
| PS | 618,70 | - | - | 24,21 | 2,51 | 0,14 |
| PPE | 11,50 | 4,86 | 13,96 | 13,63 | 918,54 | 28,96 |
| EVA | 19,30 | - | - | 15,79 | 1098,10 | 30,41 |
| SAN | 1158,10 | - | - | 66,60 | 4,53 | 0,60 |
| ABS | 562,00 | 33,22 | 4,41 | 30,45 | 56,85 | 7,50 |
| EPDM | 11,70 | 0,55 | 26,94 | 7,57 | 777,04 | 34,81 |

4.2.3. Rezultati testa jednoosnog istezanja polimera s obzirom na oblik makromolekule

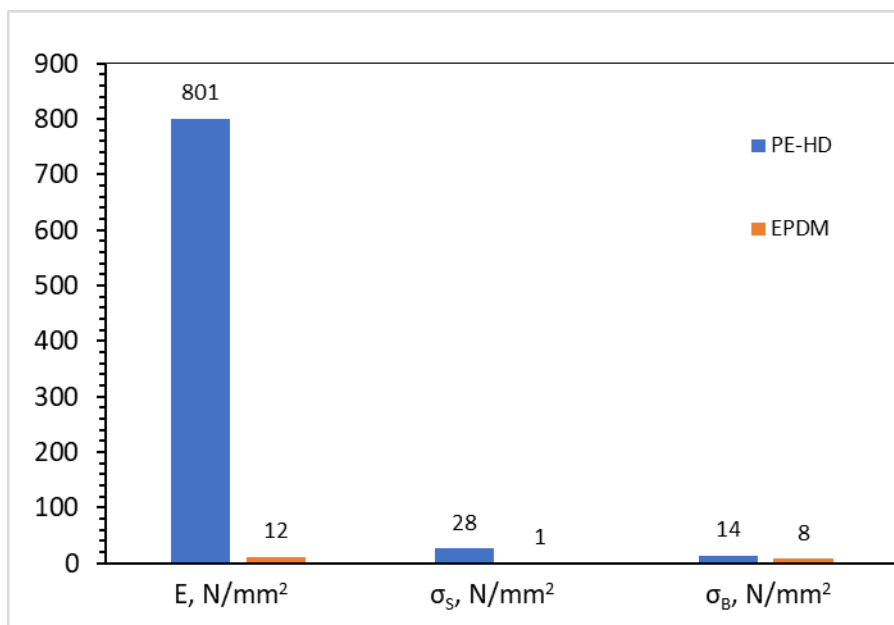
S obzirom na oblik makromolekule mehanička svojstva se dosta razlikuju. Makromolekule mogu biti linearne, granate ili umrežene što ovisi između ostalog o prostornom razmještanju i vrsti atoma. S obzirom na oblik makromolekule u ovom poglavlju biti će opisani rezultati za elastomer i termoplast. Termoplast za koji će biti opisani rezultati je PE-HD koji ima linearnu strukturu, a elastomer je EPDM koji ima umreženu strukturu. Duromer Dobeckan je također trebao biti analiziran u ovom radu, ali zbog njegove jako gusto umrežene strukture koja ga čini jako krutom nije bilo u mogućnosti napraviti epruvete za ispitivanje. U ovom poglavlju biti će prikazani krivulja naprezanje – istezanje i dijagrami sa očitanim karakterističnim vrijednostima za EPDM i PE-HD. Opća krivulja naprezanja sastoji se od područja proporcionalnosti gdje je naprezanje proporcionalno istezanju, a konstanta proporcionalnosti se naziva modul elastičnosti koji je karakterističan za pojedini materijal (Hookeov zakon), točke popuštanja nakon koje dolazi do nepovratne deformacije, područja hladnog

razvlačenja gdje istežanje raste pri gotovo stalnom naprežanju i točke kidanja materijala (Slika 25.).

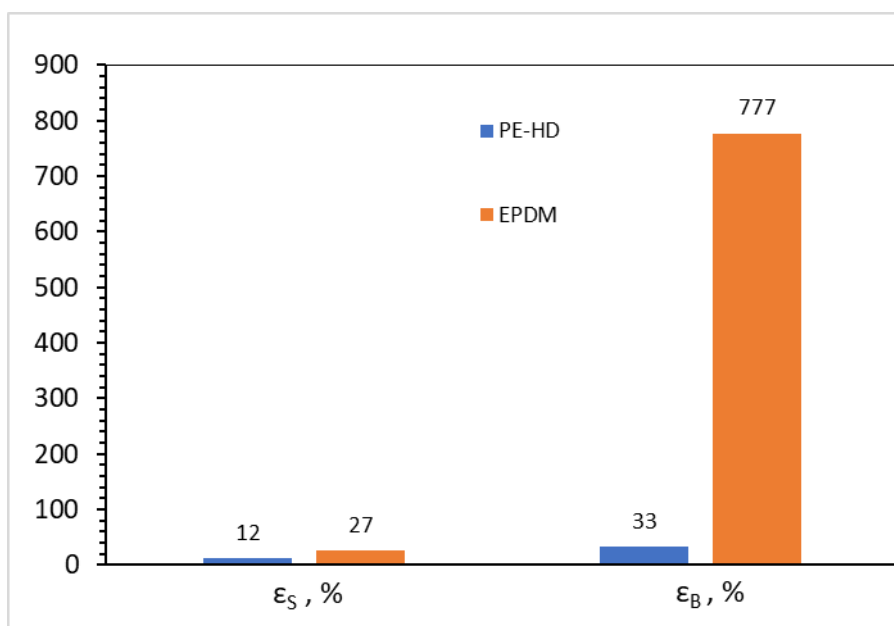
Na slici 47 prikazane su krivulje naprežanje – istežanje za EPDM i PE-HD. EPDM je elastomer niskog stupnja umreženja dobiven kopolimerizacijom propilena i etilena uz dodavanje malog udjela dienskog komonomera. Na mjerenoj temperaturi nalazi se u viskoelastičnom stanju zbog niskog staklišta (-54°C). Povećanjem udjela etilena raste prekidna čvrstoća i prekidno istežanje. Povećanjem udjela propilena povećava se krutost materijala. Iz krivulje naprežanje – istežanje vidljivo je da EPDM ima veliko prekidno istežanje i krivulja je linearna do loma. Ima malo prekidno naprežanje te mali modul elastičnosti u odnosu na PE-HD koji ima jasnu granicu popuštanja dok EPDM je nema. PE-HD ima veliki modul elastičnosti i veliko naprežanje u točki popuštanja te manje prekidno istežanje. Uzrok velikog prekidnog istežanja za EPDM je dodatak dienskog komonomera koji makromolekuli omogućuje bolja elastomerna svojstva. S druge strane PE-HD ima veliko prekidno naprežanje i veliko naprežanje u točki popuštanja iako ima nisko staklište (-120°C) i u viskoelastičnom je stanju. Razlog tome je u linearnoj strukturi PE-HD zbog koje prevladavaju kristalne faze koje PE-HD čine čvršćim, krućim i tvrdim. Iz krivulje naprežanje – istežanje očitane su karakteristične vrijednosti koje su prikazane u dijagramima na slikama 48, 49 i 50.



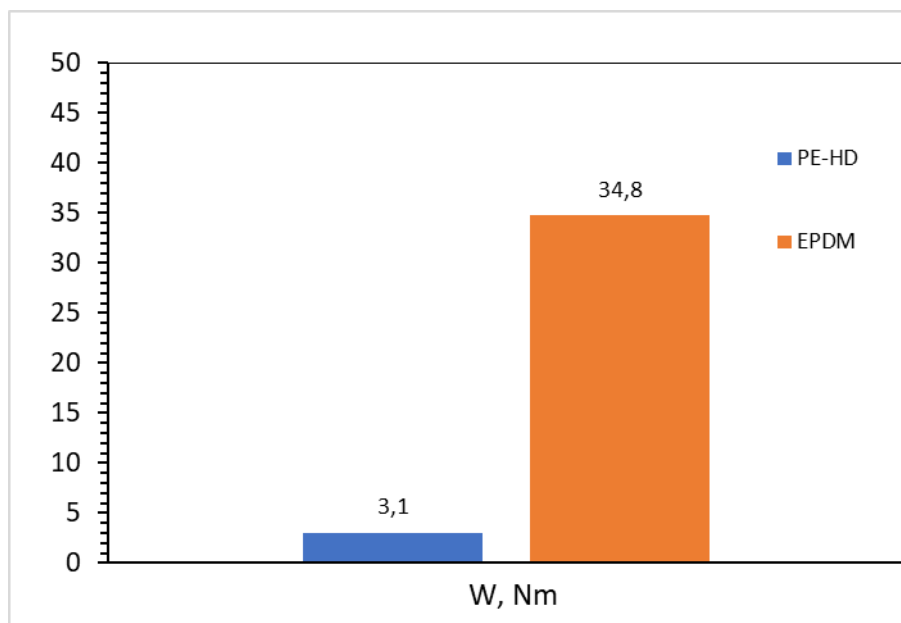
Slika 47. Krivulja naprežanje – istežanje za HD-PE i EPDM a) u cijelom području deformacija i b) u području malih deformacija



Slika 48. Modul elastičnosti i naprezanje u točki popuštanja i u točki loma za PE-HD i EPDM



Slika 49. Istezanje u točki popuštanja i u točki loma za PE-HD i EPDM



Slika 50. Rad kidanja za PE-HD i EPDM

4.1.2. Rezultati testa jednoosnog istežanja polimera s obzirom na supstituente

Promjena supstituenta u ponavljanim jedinicama polimera uzrokuje i promjenu mehaničkih svojstava. Takve promjene ispitivane su na sljedećim termoplastima:

- PE-HD – najjednostavniji termoplast koji ima linearnu strukturu, te se sastoji od ponavljanih jedinica $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. U ponavljanoj jedinici se može vidjeti da nema drugog supstituenta osim vodika.
- PP – termoplast koji je malo složeniji od PE-HD te se sastoji od $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ponavljanih jedinica. U ponavljanoj jedinici jedan vodik je zamijenjen sa metilnom skupinom u odnosu na PE-HD
- PVC – sastoji se od makromolekula sa ponavljanim jedinicama $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ u kojima je jedan vodik zamijenjen sa kloridnim supstituentom u odnosu na PE-HD.
- PVAc – termoplast koji se sastoji od $\text{H}_3\text{COO}-\text{CH}-\text{CH}_2-$ ponavljanih jedinica u kojima jedan vodik zamijenjen sa acetatnom skupinom u odnosu na PE-HD.
- PS – termoplast sastavljen od $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}_2-$ ponavljanih jedinica u kojima je jedan vodik zamijenjen sa benzenskim supstituentom u odnosu na PE-HD.

U nastavku poglavlja biti će prikazana krivulja naprezanje – istezanje za ispitivane termoplaste, dijagrami sa njihovim karakterističnim vrijednostima na slikama 52, 53 i 54, te objašnjenjem dobivenih rezultata.

Na slici 51 prikazana je krivulja naprezanje – istezanje za termoplaste. Kako je već spomenuto PE-HD nema zamijenjen vodik u ponavljanoj jedinici što makromolekulu čini linearnom. Kao što je već objašnjeno linearna makromolekula sadrži više kristalne faze i veće naprezanje u cijelom području deformacija iako je u viskoelastičnom stanju.

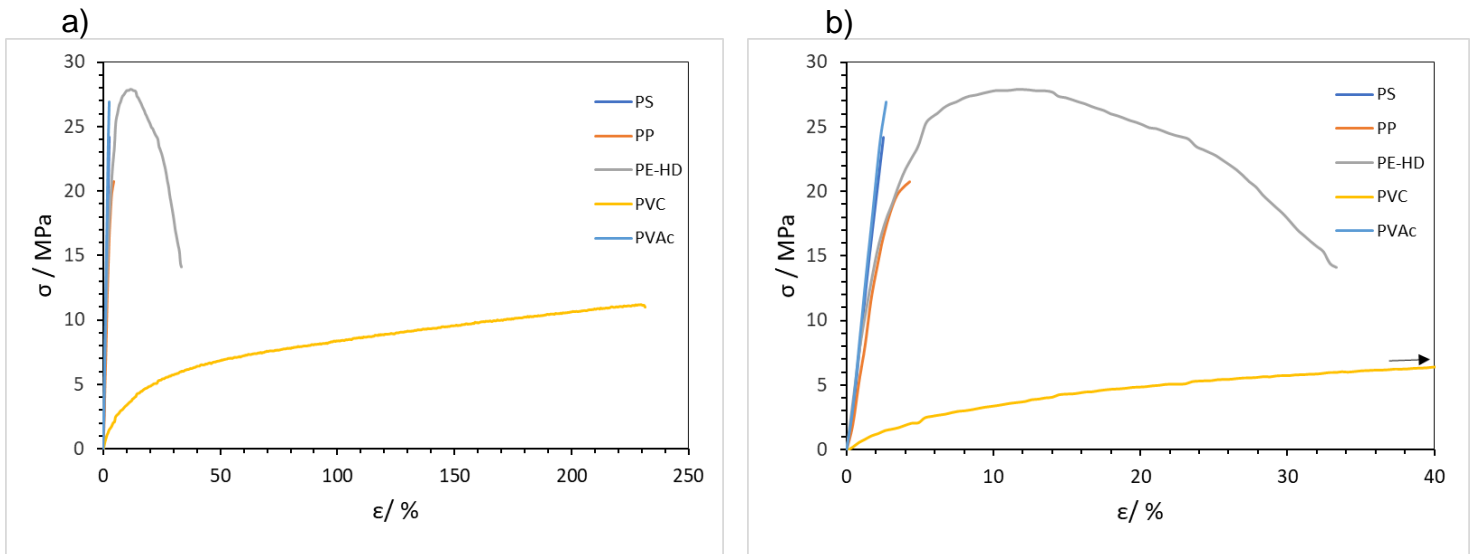
Metilna skupina u PP povećava mehanička svojstva. Ovisno o orijentaciji metilne skupine u ponavljanim jedinicama PP-a znatno se mijenjaju svojstva. Porastom udjela ataktne strukture smanjuje se žilavost, tecljivost, gustoća i krutost^[4]. PP je jedan od najlakših polimernih materijala. Krivulja naprezanje – istezanje linearna je do loma i nema granice popuštanja. Nagib krivulje je velik što predstavlja veliki modul elastičnosti. Naprezanje u točki loma je veliko, a istezanje u točki loma vrlo malo što je posljedica da se na sobnoj temperaturi nalazi u kristalnom stanju.

Kloridni supstituent koji zamjenjuje jedan vodik u PVC povećava staklište zbog dipol-dipol veze između ugljika i klora jer za takvu vezu su potrebne jače intermolekulske sile za razliku od propilena koji ima slabe intermolekulske veze i nisko staklište.^[8] Krivulja naprezanje – istezanje pokazuje malo prekidno naprezanje i veliko prekidno istezanje, ima dosta manji modul elastičnosti od ostalih termoplasta. S obzirom na visoko staklište očekivano je veće naprezanje, ali je u ovom radu korišten komercijalni PVC u koji se dodaju razni plastifikatori koji povećavaju elastičnost. To je dokazano jer izmjereno staklište PVC-a korištenog u ovom radu iznosi -26,2 °C što znači da je pri mjerenoj temperaturi u viskoelastičnom stanju.^[9]

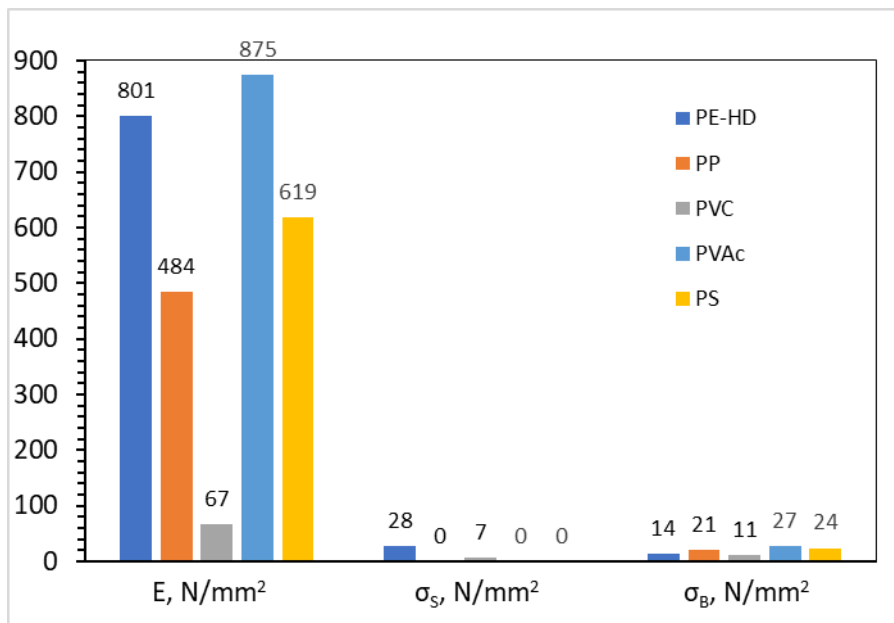
Iz krivulje naprezanje – istezanje na slici 51 se vidi da PVAc ima najveće prekidno naprezanje i najveći modul elastičnosti. Krivulja je linearna do loma i nema granice popuštanja. Takve vrijednosti dobivenih rezultata su posljedica da se na PVAc na mjerenoj temperaturi nalazi u staklastom stanju tako da je PVAc krut i čvrst materijal.

Najmanje prekidno istezanje od svih termoplasta ima PS. To dokazuje da je on jedan od najkrućih materijala zbog nemogućnosti rotacijske slobode koju uzrokuje veliki benzenski supstituent koji zamjenjuje jedan vodik u ponavljanoj jedinici polistirena. Nemogućnost rotacije uzrokuje malu uređenost i zbog toga je PS amorfne strukture i

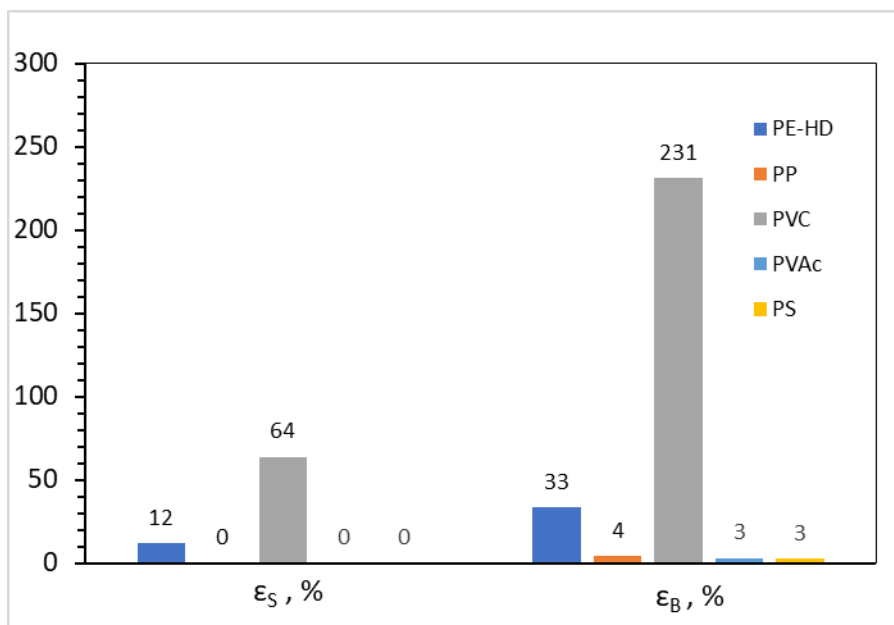
ima visoko staklište (100 °C).^[8]. PS ima dosta veliko prekidno naprezanje i modul elastičnosti, nema granice popuštanja, te ima mali rad kidanja što dokazuje da je čvrst i krt materijal.



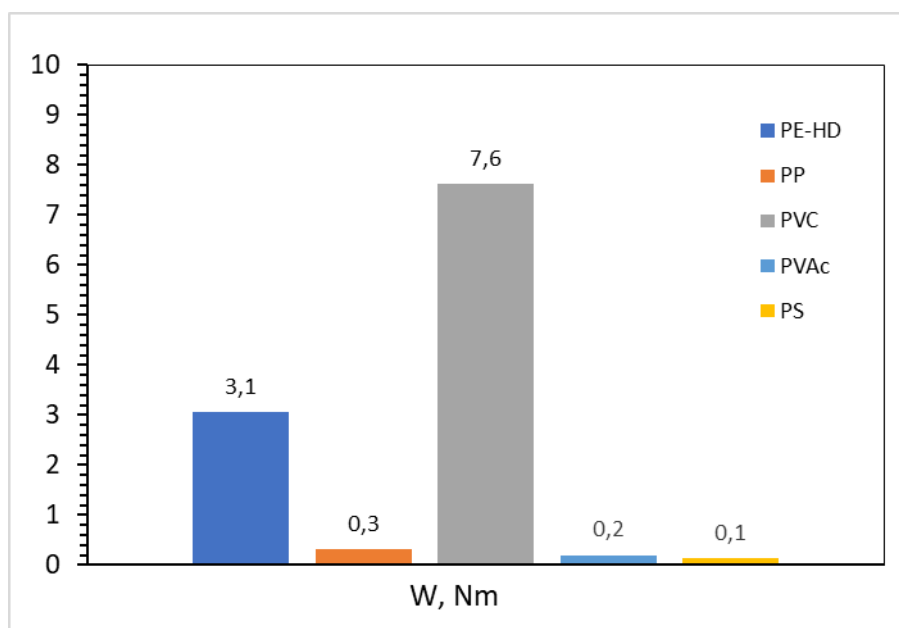
Slika 51. Krivulja naprezanje – istežanje za termoplaste a) u cijelom području deformacija i b) u području malih deformacija



Slika 52. Modul elastičnosti i naprezanje u točki popuštanja i u točki loma za termoplaste



Slika 53. Istezanje u točki popuštanja i prekidno istezanje za termoplaste



Slika 54. Rad kidanja za termoplaste

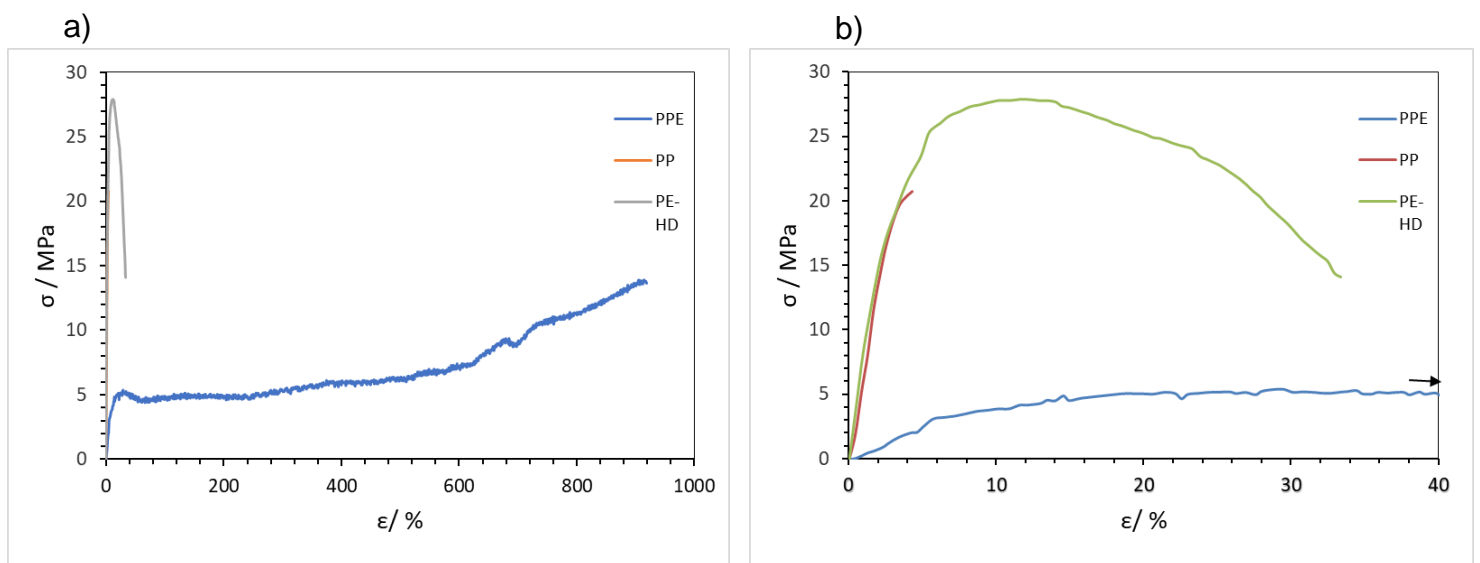
4.1.3. Rezultati testa jednoosnog istezanja kopolimera

Kopolimerizacijom polimera znatno se mijenjaju svojstva. U ovom poglavlju biti će prikazane krivulje naprezanje-istezanje i karakteristične vrijednosti koje se mogu odrediti iz krivulje za kopolimere PPE, EVA, SAN i ABS. Kopolimeri biti će uspoređivani sa polimerima iz kojih su kopolimerizirani.

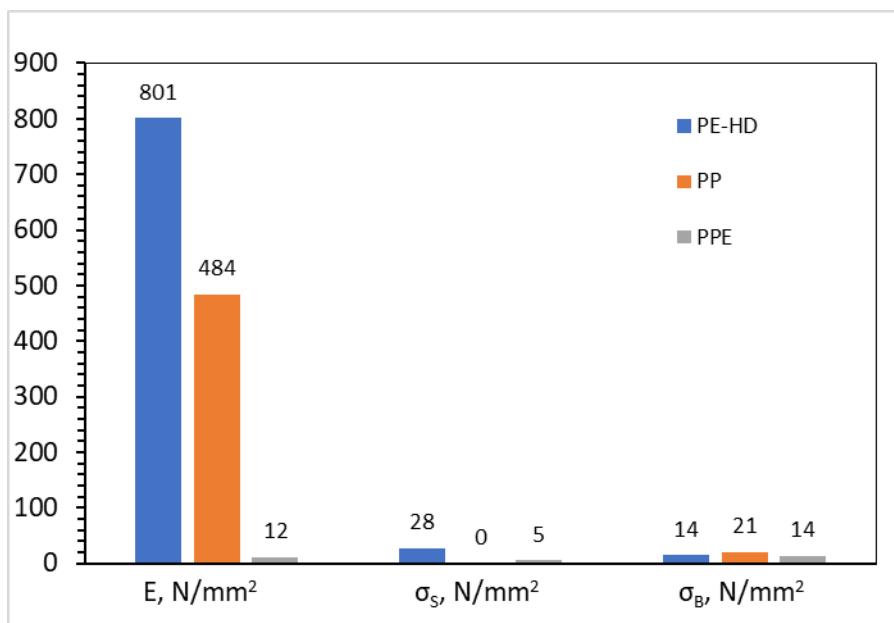
4.1.3.1. Kopolimer etilena i propilena

Kopolimerizacijom etilena i propilena dobiva se poli(propilen-co-etilen). Kopolimer PPE je potpuno amorfne strukture i ima elastomerna svojstva. Potpuno je zasićena molekula što mu daje veću otpornost na kemikalije. Na slici 55 prikazana je krivulja naprezanje istezanje za PPE, PE-HD i PP zbog njihove usporedbe. Iz krivulje se mogu odrediti karakteristične vrijednosti koje su prikazane na slikama 56, 57 i 58.

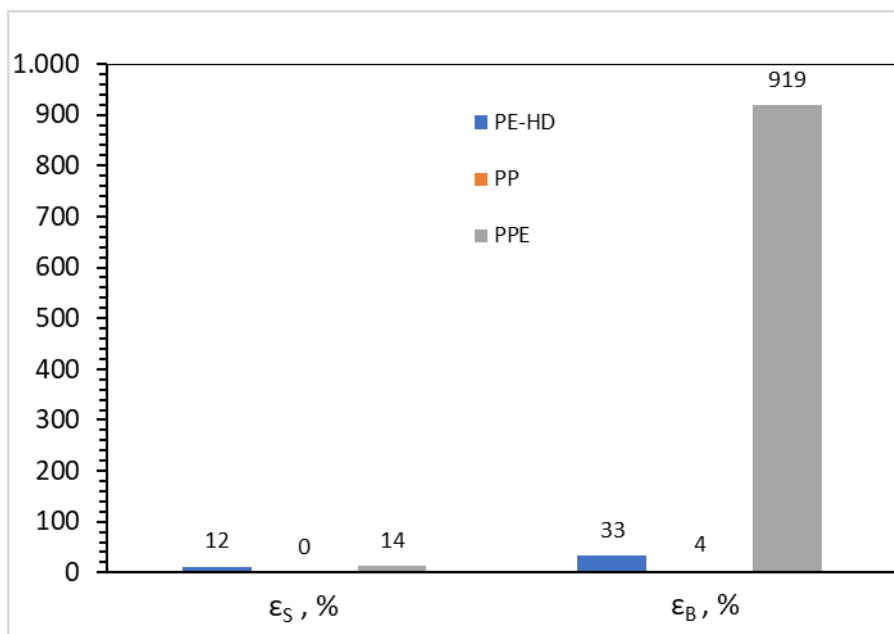
Kao što je već u ovom radu prije objašnjeno da PE-HD i PP imaju različita svojstva, te također njihov kopolimer ima različita svojstva. Iz krivulje naprezanje-istezanje se vidi da PPE ima mali modul elastičnosti i izraženu granicu popuštanja nakon koje dolazi do hladnog razvlačenja pri kojem raste istezanje uz skoro konstantno naprezanje. Do loma dolazi pri velikom istezanju, većem nego kod PE-HD i PP, što ukazuje na njegovu žilavost, ali pri dosta manjem naprezanju što ukazuje na manju čvrstoću.



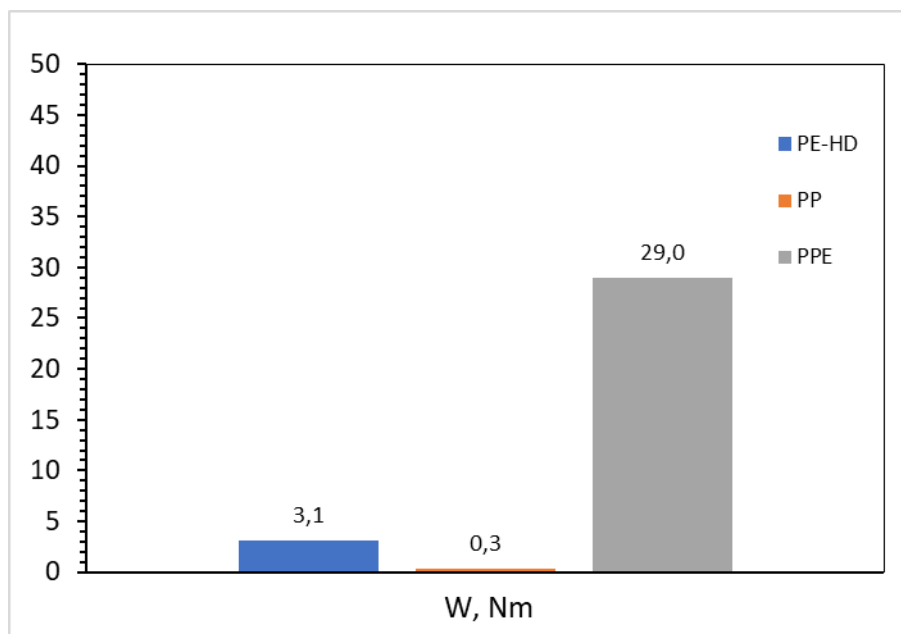
Slika 56. Krivulja naprezanje – istezanje za PE-HD, PP i PPE a) u cijelom području deformacija i b) u području malih deformacija



Slika 57. Modul elastičnosti i naprežanje u točki popuštanja i u točki loma za PE-HD, PP i PPE



Slika 58. Istezanje u točki popuštanja i prekidno istezanje za PE-HD, PP i PPE

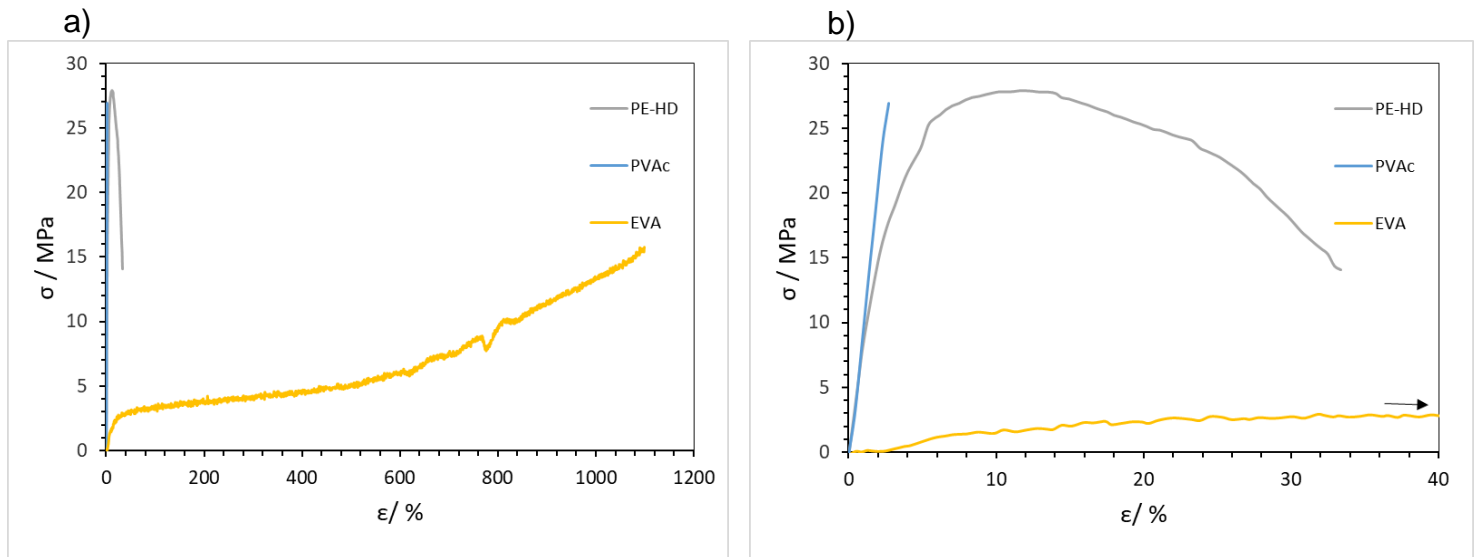


Slika 59. Rad kidanja za PE-HD, PP i PPE

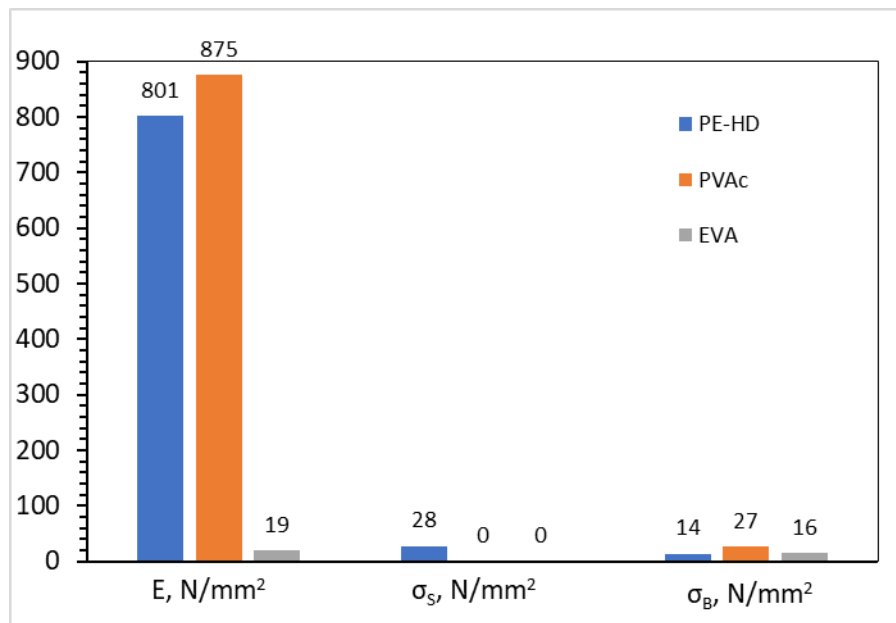
4.1.3.2. Kopolimer etilena i vinil acetata

EVA je kopolimer etilena i vinil acetata. Povećanjem udjela vinil acetata smanjuje se njegova kristalnost, ali povećava elastičnost i kemijska postojanost. Talište EVA je na 75 – 102°C, a staklište na – 33°C tako da je na sobnoj temperaturi u viskoelastičnom stanju. Na slici 60, 61, 62 i 63 su prikazani krivulja naprezanje-istezanje i karakteristične vrijednosti određene iz krivulje.

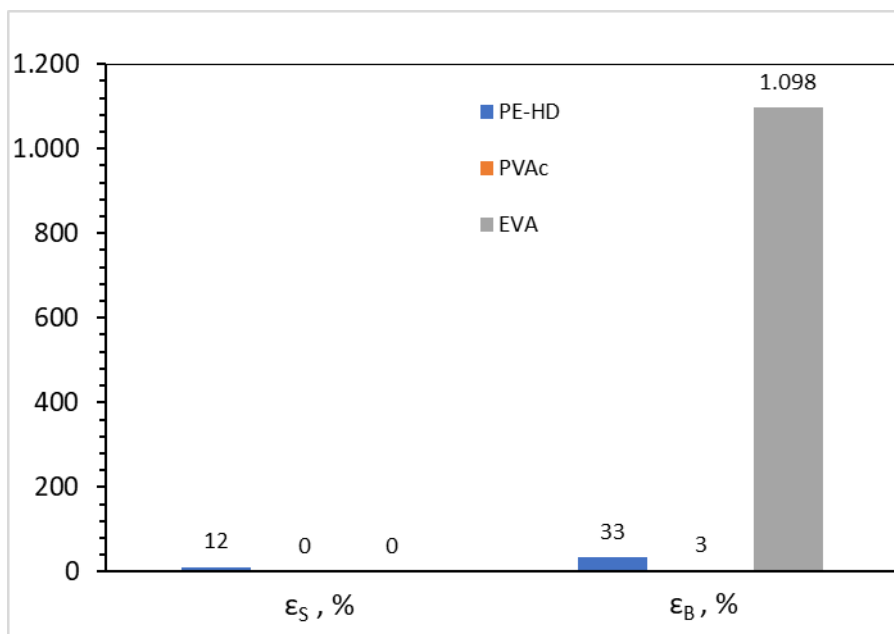
Iz krivulje na slici 60 se vidi da EVA ima najveće prekidno istežanje od ispitivanih polimera, gotovo 1000 %. Ima malo naprežanje u točki popuštanja i relativno veliko prekidno naprežanje koje raste nakon hladnog razvlačenja zbog utjecaja punila jer korišten komercijalni polimer u koji je kao aditiv dodano punilo^[9]. Ima veće prekidno naprežanje od PE-HD, ali manje od PVAc jer je PVAc u staklastom stanju, a PE-HD, iako je u viskoelastičnom stanju, zbog linearne strukture ima više kristalne faze koja povećava čvrstoću.



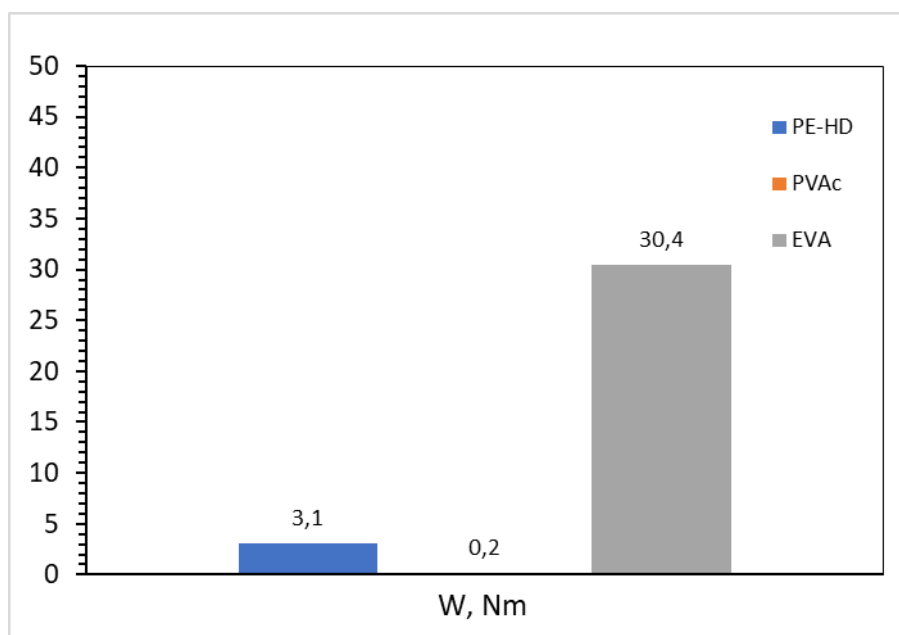
Slika 60. Krivulja naprezanje-istezanje za PE-HD, PVAc i EVA a) u cijelom području deformacija i b) u području malih deformacija



Slika 61. Modul elastičnosti i naprezanje u točki popuštanja i u točki loma za PE-HD, PVAc i EVA



Slika 62. Istezanje u točki popuštanja i prekidno istežanje za PE-HD, PVAc i EVA

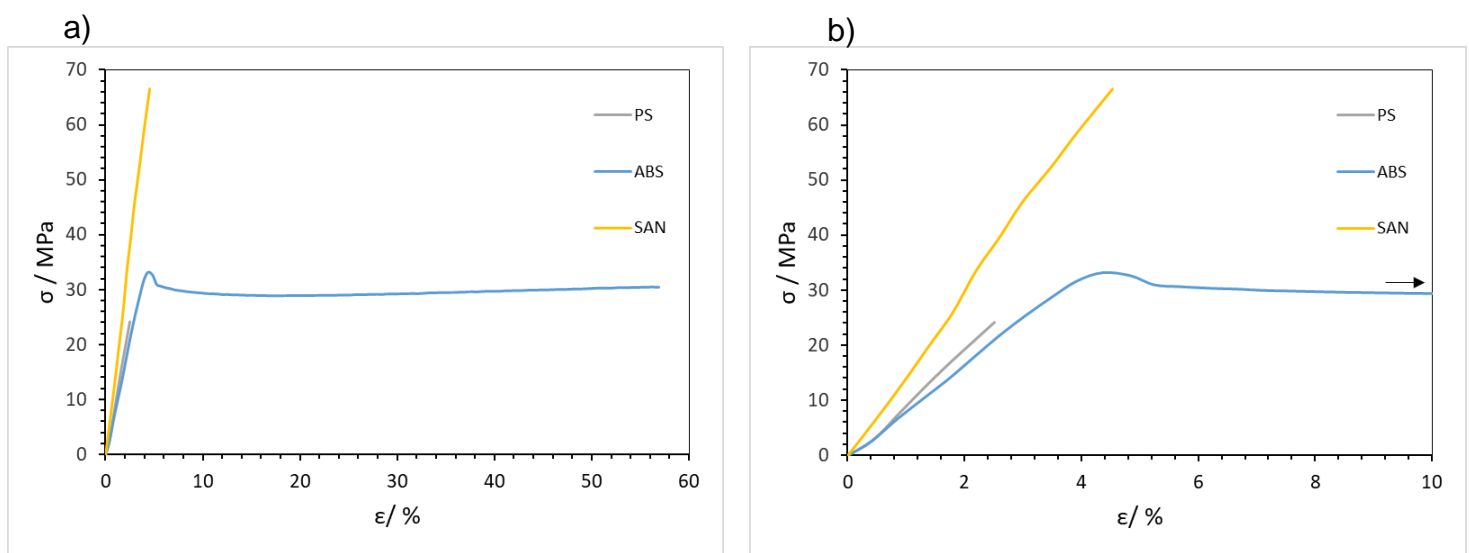


Slika 63. Rad kidanja za PE-HD, PVAc i EVA

4.1.3.3. Kopolimeri stirena

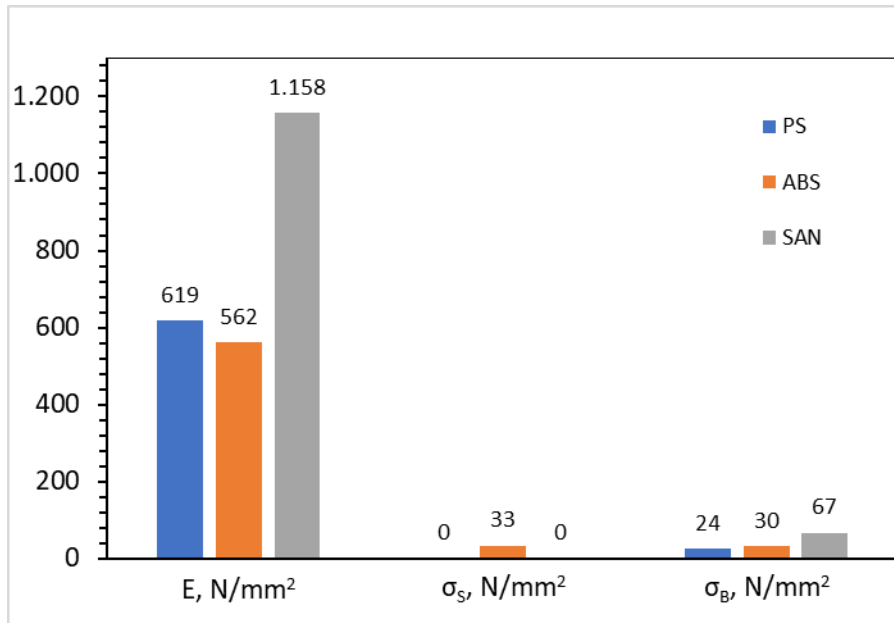
Kopolimerizacijom stirena i akrilonitrila dobiva se SAN. Akrilonitril povećava naprezanje u materijalu što rezultira velikim modulom elastičnosti i velikim naprežanjem u točki loma na krivulji naprežanje-istezanje na slici 64. Krivulja je linearna do loma i nema granice popuštanja. Karakteristične vrijednosti za SAN, ABS i PS su prikazane na slikama 65, 66 i 67. Iz dobivenih vrijednosti se može vidjeti da SAN ima najveći modul elastičnosti i prekidno istezanje. Razlog tome je visoka temperatura staklišta SAN-a kao i PS-a, ali i dodatak akrilonitrila koji dodatno povećava čvrstoću.

Još jedan kopolimer stirena je ABS. ABS je mješavina dvofaznog sustava, kopolimera SAN-a i dispergiranih čestica umreženog butadiena. Slika 64 pokazuje da ABS ima izraženu granicu popuštanja nakon koje dolazi do hladnog razvlačenja. Do loma dolazi pri velikom istezanju. Razlog takve krivulje je u tome da SAN povećava krutost i tvrdoću dok polibutadien poboljšava žilavost i elastičnost. Krivulja se razlikuje od PS i SAN-a upravo zbog polibutadiena jer oni nemaju granicu popuštanja uz veće module elastičnosti, ali PS ima manje prekidno naprežanje od ABS što pokazuje da je ABS žilav i čvrst materijal.

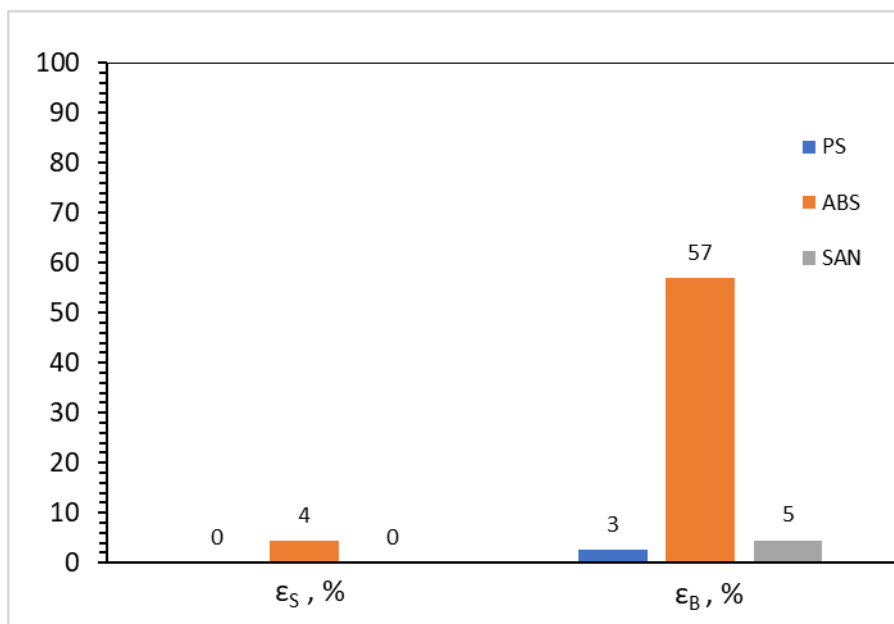


Slika 64. Krivulja naprežanje-istezanje za PS, SAN i ABS

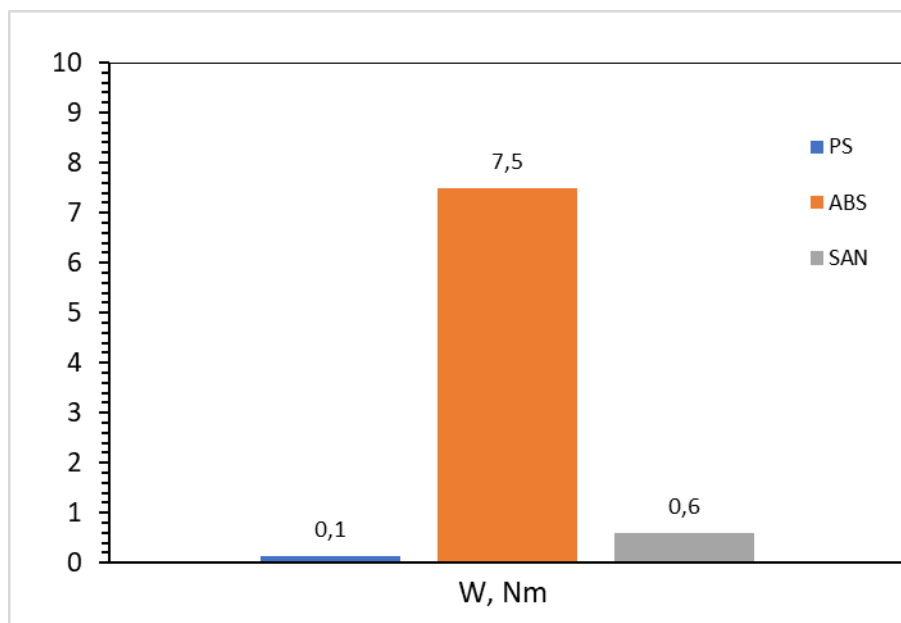
a) u cijelom području deformacija i b) u području malih deformacija



Slika 65. Modul elastičnosti i naprezanje u točki popuštanja i u točki loma za PS, SAN i ABS



Slika 66. Istezanje u točki popuštanja i prekidno istezanje za PS, SAN i ABS



Slika 67. Rad kidanja za PS, SAN i ABS

Na kraju ove analize može se zaključiti da na mehanička svojstva polimera utječe mnogo faktora, od strukture makromolekula do vrste supstituenta u ponavljanoj jedinici. Bilo kakva promjena u kemijskoj strukturi molekule ili dodatak aditiva utječe na temperaturu staklišta i tališta, stupanj kristalnosti, a s time i na njegovo stanje pri temperaturi na kojima se ispitivanje provodilo. Na primjer na modul elastičnosti značajno utječe temperatura staklišta i stoga primjerice polistiren i SAN imaju visoku temperaturu staklišta i posljedično visoke module elastičnosti jer se pri mjerenoj temperaturi nalaze u staklastom stanju. U staklastom stanju molekule su vrlo krute i bez deformacije podnose veliko naprezanje. Na modul elastičnosti još mogu utjecati stupanj kristalnosti, orijentacija molekula i dodatak komonomera. Dodatak komonomera se može vidjeti na primjeru EPDM-a gdje dodatak dien komonomera smanjuje vrijednost modula elastičnosti.

4.2. Relaksacijska svojstva polimera

Testom relaksacije određena su relaksacijska svojstva polietilena visoke gustoće (PE-HD), polipropilena (PP), polivinil klorida (PVC), polivinil acetata (PVAc), polistirena (PS), poli(propilen-co-etilena), (PPE), poli(etilen-co-vinil acetata), (EVA),

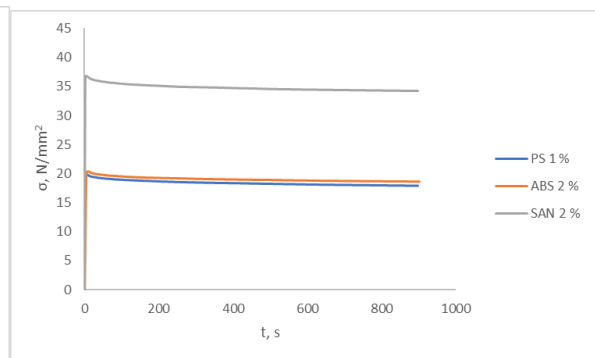
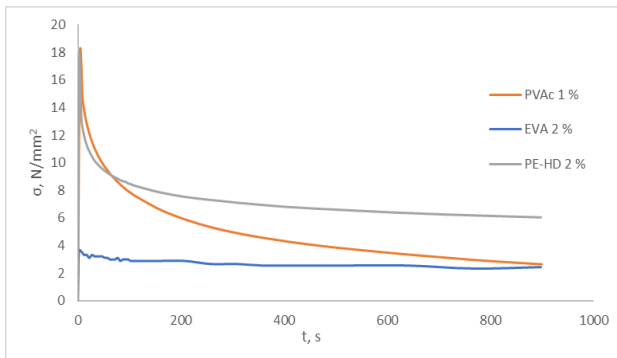
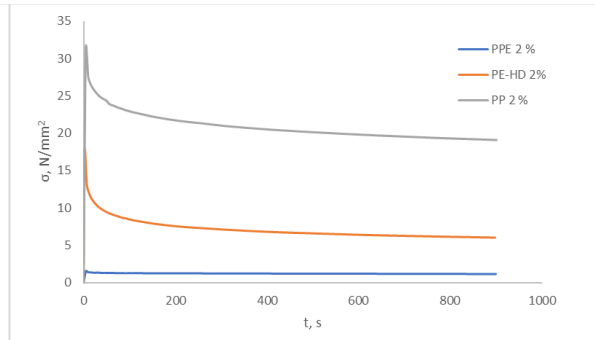
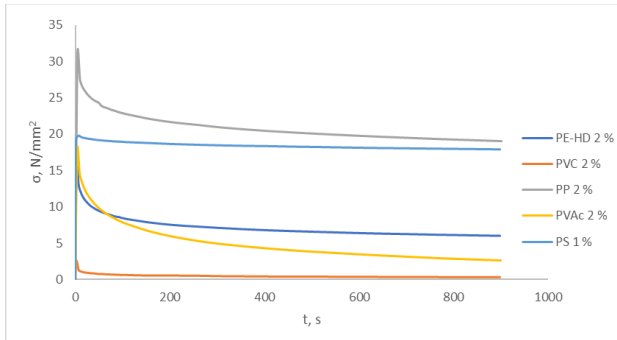
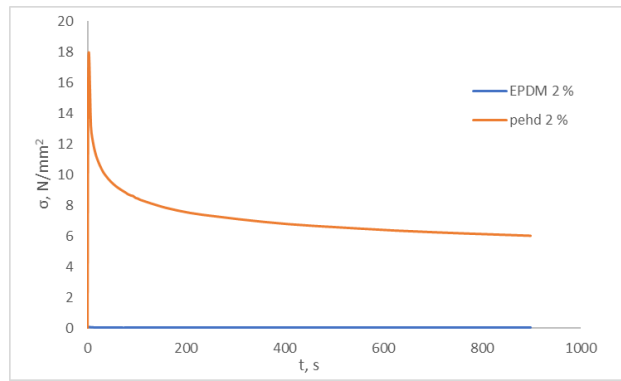
poli(stiren-co-akrilonitrila), (SAN), poli (akrilonitril-co-butadien-co-stirena), (ABS) i etilen propilen dien polimera (EPDM). Test je vođen u uvjetima navedenim u poglavlju 3.4. Test relaksacije naprezanje provodi se tako da se ispitivani materijal izloži deformaciji određenom brzinom uslijed čega se javlja naprezanje u materijalu. Tijekom testa prati se relaksacija naprezanja u vremenu pri konstantnoj deformaciji. Na slici 57 su prikazane ovisnosti relaksacijskog naprezanja o vremenu koje su dobivene iz podataka testa relaksacije. U tablici 5 su navede karakteristične vrijednosti dobivene iz testa:

- σ_{H0} , N/mm² – najveće, početno naprezanje koje materijal postigne nakon primijenjene deformacije
- $\Delta\sigma$, % - smanjenje naprezanja nakon 60 sekundi u odnosu na početno naprezanje, izračunato prema formuli :

$$\Delta\sigma = \frac{\sigma_{H0} - \sigma_{60s}}{\sigma_{H0}} \times 100 \quad (9)$$

- σ_{ZN} , % - zaostalo naprezanje nakon 900 sekundi, izračunato prema formuli:

$$\sigma_{ZN} = \frac{\sigma_{ZN}}{\sigma_{H0}} \times 100 \quad (10)$$



Slika 68. Ovisnost naprežanja u vremenu dobivene testom relaksacije naprežanja za istraživane polimere

Tablica 5. Karakteristične veličine dobivene testom relaksacije naprezanja za istraživane polimere

| POLIMER | ϵ_0 , % | σ_{H0} , N/mm ² | $\Delta\sigma$, % | $\Delta\sigma_{ZN}$, % |
|----------------|------------------|-----------------------------------|--------------------|-------------------------|
| PE-HD | 2 | 17,45 | 47,31 | 34,52 |
| PP | 2 | 31,33 | 20,76 | 60,81 |
| PVC | 2 | 2,63 | 11,02 | 12,75 |
| PVAc | 1 | 17,96 | 27,30 | 14,67 |
| PS | 1 | 19,26 | 0,95 | 92,79 |
| PPE | 2 | 1,57 | 14,66 | 75,86 |
| EVA | 2 | 3,67 | 16,67 | 66,67 |
| SAN | 2 | 36,78 | 2,77 | 93,15 |
| ABS | 2 | 20,12 | 2,41 | 92,36 |
| EPDM | 2 | 0,08 | 16,84 | 47,31 |

U nekim polimerima nije bilo moguće provesti test relaksacije pri željenoj deformaciji od 2 % jer PVAc i PS su kruti i ne mogu podnijeti toliku deformaciju jer se kidaju prije dostizanja deformacije od 2 %. Također nije bilo moguće ni sve polimere mjeriti pri 1 % deformacije jer bi to kod nekih polimera izazvalo nemjerljivo početno naprezanje. Vrijednosti početne deformacije se mogu vidjeti na slici 68 i u tablici 5.

Početno naprezanje za PS i PVAc je dosta veliko jer je PS čvrst i krut materijal koji se nalazi pri mjerenoj temperaturi u staklastom stanju isto kao i PVAc. Zbog staklastog stanja potrebna je velika sila da bi se postigla određena deformacija. PS ima malu brzinu relaksacije u prvih 60 s, te gubi samo 0,95 % od početnog naprezanja dok je nakon 900 s zaostalo naprezanje 92,8 % početnog naprezanja.

EPDM sadrži dienski kopolimer koji smanjuje čvrstoću i povećava elastična svojstva. Ima jako malo početno naprezanje, a u prvih 60 s gubi oko 14 % od početnog naprezanja, zaostalo naprezanje nakon 900 s iznosi oko 47 % početnog naprezanja. EPDM pripada grupi elastomera tako da je očekivano da će imati puno manje početno naprezanje od PE-HD koji je termoplast što je i vidljivo sa slike 57.

PE-HD je na mjerenoj temperaturi u viskoelastičnom stanju, ali sadrži dosta velik udio kristalne faze koja povećava čvrstoću materijala. Ima najveću brzinu relaksacije u prvih 60 s, ali i jedno od manjih zaostalih naprezanja nakon 900 s. Za razliku od PE-HD, polipropilen je puno čvršći i krući materijal te je potrebno veliko naprezanje da bi se svladala deformacija. U prvih 60 s gube 20 % od početnog naprezanja, a zaostalo naprezanje nakon 900 s je oko 60 % početnog naprezanja. PPE je kopolimer PP i PE, ali je potpuno amorfan i ima elastična svojstva tako da očekivano ima malo početno naprezanje i veliko zaostalo naprezanje nakon 900 s.

Od svih termoplasta najveće početno naprezanje očekivano ima PP jer je najkrući materijal. Dosta veliko početno naprezanje još ima PE-HD, PVAc i PS. PVC ima malo početno naprezanje i to se slaže s vrijednostima testa jednoosnog istezanja jer PVC ima najveće prekidno istezanje. PVC ima malu brzinu relaksacije u prvih 60 sekundi s gubitkom od 11 % od početnog naprezanja i malo preostalo naprezanje nakon 900 s (12,75 % početnog naprezanja).

SAN ima najveće početno naprezanje jer ima visoku temperaturu staklišta te sadrži akrilonitril koji poboljšava čvrstoću tako da zbog ovih razloga ima malu brzinu relaksacije u prvih 60 s i gubi samo 2,77 % od početnog naprezanja. Zaostalo naprezanje je vrlo veliko preko 90 % od početnog naprezanja. ABS također ima veliko početno naprezanje jer sadrži kopolimer SAN, ali ima manje od SAN-a jer u molekuli ABS-a su dispergirane polibutadienske faze koje smanjuju čvrstoću i poboljšavaju elastična svojstva. Brzina relaksacije u prvih 60 s kod ABS-a je jako slična SAN-u isto kao zaostalo naprezanje nakon 900 s.

5. ZAKLJUČAK

- I. S obzirom na oblik makromolekule mehanička svojstva se mogu razlikovati. PE-HD je linearna makromolekula u kojoj prevladava veći udio kristalne faze koja čini PE-HD materijalom koji ima veliko prekidno naprezanje i veliko naprezanje u točki popuštanja. Međutim PE-HD je na sobnoj temperaturi u viskoelastičnom stanju i sadrži amorfnu fazu koja omogućava fleksibilnost makromolekulnih lanaca i veliku brzinu relaksacije. EPDM je elastomer sa niskim stupnjem umreženja koji omogućuje veliko prekidno istezanje i veliki rad kidanja što je dokazano testom jednoosnog istezanja.
- II. Ovisno o supstituentu u ponavljanoj jedinici makromolekule mehanička svojstva se razlikuju. PE-HD je najjednostavniji polimer jer u ponavljanoj jedinici nema drugog supstituenta osim vodika što molekulu čini linearnom. Metilna skupina u PP nije velika, ali je vrlo bitna orijentacija metilne skupine. Porastom ataktne strukture smanjuje se žilavost, tecljivost, gustoća i krutost. Na sobnoj temperaturi nalazi se u kristalnom stanju što za posljedicu ima veliki modul elastičnosti i veliko naprezanje u točki loma. Ima najveće početno naprezanje od ispitivanih homopolimera.
Kloridni supstituent u PVC-u povećava temperaturu staklišta zbog dipol – dipol veze između ugljika i klora jer za takvu vezu su potrebne jače intermolekulske veze za razliku od PP koji ima slabe intermolekulske veze i nisko staklište. S obzirom na jače intermolekulske veze očekivano je da će PVC imati veliko prekidno naprezanje, ali dobiveno je da ima malo prekidno naprezanje i mali modul elastičnosti. Razlog tome je što je korišten komercijalni PVC u kojem su dodani plastifikatori koji povećavaju elastična svojstva.
PVAc sadrži acetatni supstituent koji čini molekulu amorfnom. Testom jednoosnog istezanja dobiveno je veliko prekidno naprezanje i najveći modul elastičnosti od ispitivanih homopolimera u ovoj skupini što dokazuje njegovu krutost i čvrstoću.
PS je amorfan polimer zbog prisutnosti benzenskog supstituenta. Benzenski supstituent je veliki supstituent koji uzrokuje nemogućnost rotacijske slobode zbog koje PS ima malu uređenost što ga čini jednim od najkrućih materijala.
- III. Kopolimerizacijom se mehanička svojstva znatno mijenjaju. PPE je kopolimer dobiven iz etilena i propilena. PPE je potpuno amorfne strukture i ima

elastomerna svojstva. Testom jednoosnog istezanja dobiveno je da PPE ima mali modul elastičnosti i izraženu granicu popuštanja. Do loma dolazi pri velikom istezanju, većem nego kod PE-HD i PP, što ukazuje na veću žilavost od homopolimera. Relaksacijskim testom dobiveno je malo početno naprezanje i veliko zaostalo naprezanje nakon 900 s što je bilo očekivano s obzirom na elastična svojstva.

EVA je na sobnoj temperaturi u viskoelastičnom stanju zbog niskog staklišta. Zbog kopolimerizacije sa vinil acetatom smanjuje se krutost molekula jer vinil acetat smanjuje kristalnost i povećava elastomerna svojstva. Relaksacijskim testom dobiveno je malo početno naprezanje dok PE-HD i PVAc imaju veće početno naprezanje jer je PVAc u staklastom stanju, a PE-HD ima veći udio kristalne faze.

SAN je kopolimeriziran iz stirena i akrilonitrila. Akrilonitril povećava naprezanje u materijalu zbog čega SAN ima veliki modul elastičnosti i prekidno naprezanje. Kako je SAN kopolimer stirena koji ima visoko staklište te je čvrst i krut, očekivano je da SAN ima dobra mehanička svojstva.

ABS je mješavina dvofaznog sustava kopolimera SAN-a i dispergiranih čestica umreženog butadiena. ABS ima veliko naprezanje u točki popuštanja nakon koje dolazi do hladnog razvlačenja i veliko istezanje u točki loma. Glavni razlog takvih rezultata je u dvofaznom sustavu ABS-a. Kopolimer SAN povećava krutost i čvrstoću makromolekule dok dispergirane čestice butadiena poboljšavaju elastičnost i žilavost te smanjuju staklište.

6. LITERATURA

- [1] Bhargava, V., Plastic Materials, Robust Plastic Product Design: A Holistic Approach, 2017., str. 7–11.
- [2] Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, Udžbenici sveučilišta u Splitu, Split, 2010., str. 12., 16 – 21., 25 – 32., 37 – 44., 52 – 73., 117 – 119., 122 – 124., 131 – 143.
- [3] Nielsen LE, Landel RF. Mechanical Properties of Polymers and Composites. 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1994., str. 2-3.
- [4] Janović Z., Polimerizacije i polimeri, Zagreb, 1997., str. 317-325, 332-350, 365-366, 442-447
- [5] Brydson, J. A., Poly(vinyl acetate) and its Derivatives. Plastics Materials, 1999., str. 310.
- [6] Encyclopaedia Britannica, Polyvinyl-acetate,
<https://www.britannica.com/science/polyvinyl-acetate> (pristup 15.07.2021.)
- [7] Koerner, G. R., & Koerner, R. M., Polymeric Geomembrane Components in Landfill Liners. Solid Waste Landfilling, 2018., str. 313–319.
- [8] Online Library, Physical, Thermal, and Mechanical Properties of Polymers
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9781118950623.app1>
(pristup 15.07.2021.)
- [9] Novak M., Završni rad, Toplinska svojstva polimera

ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime: Tomislav Blagec

| | |
|------------------|--|
| ████ | ████ |
| ████████████████ | ██████████ |
| ████████████████ | ████████████████████ |
| ████████████████ | ██████ |
| ██████ | ██ |
| ██████ | ████████████████ |
| ████████████████ | ████████████████████ |

Obrazovanje

2018. - 2021. Fakultet Kemijskog Inženjerstva i Tehnologije, Zagreb

2014. - 2018. Prirodoslovna škola Vladimira Preloga, Zagreb

2010. - 2014. Osnovna škola Marija Bistrica

2006. - 2010. Područna škola Selnica

Radno iskustvo

14.06.2021. – 09.07.2021. praktikant u Nastavnom zavodu za javno zdravstvo

„Dr. Andrija Štampar“

01.07.2018. – 30.07.2018. perač vjetrobranskih stakala na INA benzinskoj pumpi

Znanja i vještine

- poznavanje kemijskog pribora i rada u laboratoriju
- poznavanje engleskog jezika
- poznavanje rada na računalu: MS Office, Matlab, Internet