

# Toplinske analize polimernih materijala

---

Šuman, Monika

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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:149:735470>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-14**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Monika Šuman

# ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2015.  
SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Monika Šuman

TOPLINSKE ANALIZE POLIMERNIH MATERIJALA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi povjerenstva: doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić

dr. sc. Zvonimir Katančić

Zagreb, rujan 2015.

*Zahvaljujem svom mentoru doc. dr. sc. Domagoju  
Vrsaljku na predloženoj temi, korisnim savjetima i  
pomoći tijekom pisanja ovog rada.*

## SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	3
2. 1. Polimeri - općenito .....	3
2.2. Struktura polimera .....	4
2.2.1. Plastomeri .....	6
2.2.2. Duromeri .....	6
2.2.3. Elastomeri .....	7
2.2.4. Termoplastični elastomeri .....	7
2.3. Fizička stanja polimera .....	7
2.4. Metode toplinske analize polimera.....	12
2.4.1. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	12
2.4.2. Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC) .....	15
2.4.3. Termomehanička analiza (TMA) .....	19
2.4.4. Dinamičko-mehanička analiza (DMA) .....	22
3. ZAKLJUČAK .....	28
4. LITERATURA.....	29
5. ŽIVOTOPIS.....	31

## Toplinske analize polimernih materijala

### **SAŽETAK**

Polimeri danas predstavljaju skupinu materijala koji pronalaze vrlo širok raspon primjene. Njihov razvoj i neka buduća primjena nisu mogući bez karakterizacije. Između ostalih, toplinske karakteristike materijala predstavljaju glavne čimbenike za njegovu buduću specifičnu primjenu. U ovom radu je dan kratki pregled toplinskih metoda analize, s posebnom primjenom na polimerne materijale. Poseban naglasak je na 4 toplinske metode. To su termogravimetrijska analiza (TGA), razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC), termomehanička analiza (TMA) i dinamičko-mehanička analiza (DMA). Za svaku od ove 4 tehnike ukratko je opisan princip rada instrumentacije, navedene su osnovne korisne informacije koje je moguće dobiti upotrebom pojedine tehnike, te teorijske osnove nužne za razumijevanje dobivenih rezultata. Za svaku od metoda također su navedeni i neki općeniti primjeri dobivenih rezultata te objašnjenja istih.

*Ključne riječi:* Polimeri, metode toplinske analize, termogravimetrijska analiza, razlikovna pretražna kalorimetrija, termomehanička analiza, dinamičko-mehanička analiza.

## Thermal analysis of polymers

### **ABSTRACT**

Polymers are a group of materials which finds huge range of applications in nowadays. But their development and future applications are not possible without their characterization. Among others, thermal characteristics of material are maybe crucial for their application. This work gives short overview of methods for material's thermal analysis, especially for polymers. Four methods are elaborated, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), thermomechanical analysis (TMA) and dynamic mechanical analysis (DMA). For each of these four methods short principle of work is given, main useful information which is possible to receive using these methods are listed too. Also, general theory of each method for better understanding and some common method results' examples are given.

*Keywords:* polymers, methods of thermal analysis, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, thermomechanical analysis, dynamic mechanical analysis.

## 1. UVOD

Dobivanje, prerada i obrada različitih materijala predstavlja temelj razvoja civilizacije od njezinih samih početaka. Kontinuirani razvoj i primjena naprednih materijala rezultirali su poboljšanjem njihovih svojstava, uz smanjenje cijene koštanja konačnog proizvoda. Odabirom strukture i optimiranjem sastava moguće je dobiti željena svojstva za specifično područje primjene naprednih materijala. Za primjenu nekog materijala, osim njegovog sastava i morfoloških karakteristika, potrebno je poznavati njegova mehanička, toplinska i reološka svojstva. S obzirom na sastav, strukturu i primjenska svojstva materijale se uobičajeno dijeli na 5 osnovnih skupina, to su polimerni materijali, metalni materijali, keramika i staklo, kompozitni materijali te organski i anorganski materijali (drvo, papir, itd.) [1-3].

Polimeri predstavljaju iznimno veliku grupu materijala sastavljenih od malih molekula, tzv. monomera, koje su vezane jedna za drugu te na taj način tvore dugačke lance. Prosječni polimer može sadržavati desetke tisuća monomernih jedinica. Budući su to iznimno velike molekule, polimere se klasificira u makromolekule. Podrijetlo riječi polimer dolazi od grčkih riječi *polus*, što znači mnogo, i *meros*, što znači dio, i odnosi se na strukturu koja se sastoji od mnogo ponavljajućih jedinica, odnosno dijelova [4].

Za polimere se slobodno može reći da su to molekule koje čine osnovu za ljudski život. Životinje, biljke, odnosno sve vrste živih organizama sastavljeni su od polimera. Tako se polimeri s obzirom na podrijetlo dijele na prirodne i sintetske polimere. Zahvaljujući njihovom značajnom razvoju danas je moguće proizvesti polimere koristeći različite elemente i na taj način dobiti produkte željenih svojstava i kvalitete. Neki polimeri su slični postojećim konvencionalnim materijalima, ali znatno veće ekonomske vrijednosti, neki pokazuju značajna unaprjeđenja u odnosu na postojeće materijale, dok se neki pak mogu nazvati jedinstvenim s obzirom da im svojstva nisu slična već poznatim materijalima. Zbog svoje raznolikosti polimeri su jedna od najčešćih tema istraživanja danas, a njihova primjena u različitim područjima čovjekova života raste sve više i više. Slobodno se može reći da su polimeri istinski produkt kreativnosti i genijalnosti ljudske vrste. To potvrđuje raspon područja njihove primjene, od elektroničke industrije pa sve



do primjene u medicini. Jednostavno, polimeri značajno olakšavaju ispunjavanje svakodnevnih potreba čovjeka, od hrane, preko odjeće, zdravlja, pa sve do transporta [5].

Međutim, razvoj polimera neće zasigurno biti orijentiran samo na otkrivanju novih struktura, veliki prostor za razvoj predstavljaju i kemijske i fizikalne modifikacije već postojećih polimernih struktura. Svakako će i razvoj tehnika proizvodnje polimera rezultirati daljnjim smanjenjem cijene finalnih polimernih produkata [5]. Zanimljivo je da današnja glavna sirovina (kemikalije organske prirode) za proizvodnju polimernih materijala dolazi iz industrije nafte i zemnog plina, i to kao nusprodukti prerade u cilju dobivanja goriva [6]. Važno je uz to i posebno naglasiti da su sve prisutniji problemi vezani za zaštitu okoliša doveli do značajnog razvoja polimernih mješavina. U većini slučajeva već iskorištene polimerne materijale koje se dosad smatralo otpadom moguće je reciklirati i dalje koristiti [5].

Za primjenu nekog polimernog materijala vrlo je važno dobro i pouzdano odrediti njegova svojstva. Općenito, svojstva materijala mogu se podijeliti u 4 skupine, toplinska, mehanička, kemijska i električna svojstva. U ovom radu naglasak će biti na toplinskim svojstvima materijala, točnije na metodama za toplinsku analizu polimernih materijala. Toplinsko svojstvo materijala se najjednostavnije može definirati kao odgovor materijala na primijenjenu toplinu. Ako su toplinska svojstva materijala dobro definirana moguće je dobiti odgovore na različita pitanja kao što su kakve se promjene u strukturi materijala događaju uslijed zagrijavanja, kako materijal prenosi toplinu, kakva je promjena temperature materijala tijekom zagrijavanja, te odgovor na možda i najvažnije pitanje, na kojoj temperaturi se ispitivani materijal može koristiti. Pod pojam toplinske analize svrstavaju se sve tehnike gdje se svojstva materijala mjere kao funkcija promjene temperature [5]. Danas se svakodnevno koristi mnogo različitih metoda toplinske analize koje se međusobno razlikuju s obzirom na svojstvo koje se mjeri tijekom analize. Neke od najpoznatijih metoda su dielektrična toplinska analiza (DEA, eng. *Dielectric thermal analysis*), razlikovna termalna analiza (DTA, eng. *Differential thermal analysis*), razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC, eng. *Differential scanning calorimetry*), dinamičko-mehanička analiza (DMA, eng. *Dynamic mechanical analysis*),

termogravimetrija (TGA, eng. *Thermogravimetric analysis*), termomehanička analiza (TMA, eng. *Thermomechanical analysis*) i dr. Poseban naglasak u ovom radu bit će na 4 osnovne metode toplinske analize polimernih materijala. To su TGA, koja mjeri promjenu mase, TMA, koja mjeri promjenu dimenzije materijala, DSC, koja mjeri promjenu toplinskog toka, te DMA, koja mjeri mehanička svojstva i prigušivanje polimera.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2. 1. Polimeri - općenito

Polimeri se definiraju kao visokomolekulni spojevi sastavljeni od velikog broja atomskih skupina koje su vezane kovalentnim vezama. Ponavljanje atomske skupine tvore konstitucijske ili strukturne jedinice. Precizna definicija polimere označava kao kondenzirane sustave makromolekula, što znači da mogu postojati u čvrstom i kapljevitom stanju. Svaki polimer čine strukturni elementi koji su u interakciji, odnosno svaki strukturni element ima visoki stupanj individualnosti (jednoznačno uočljiv u odnosu na ostale strukturne elemente) te uz to postoji i međudjelovanje strukturnih elemenata. Polimerne molekule sintetiziraju se procesom polimerizacije iz odgovarajućih monomera kao ishodnog materijala. Broj ponavljajućih jedinica u polimernoj molekuli naziva se stupanj polimerizacije,  $\overline{DP}$  (eng. *degree of polymerization*). Umnožak stupnja polimerizacije i molekulske mase ponavljanje jedinice,  $\overline{M}_0$ , jednak je molekulskoj masi polimerne molekule  $\overline{M}_n$ , kao što je prikazano jednadžbom:

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

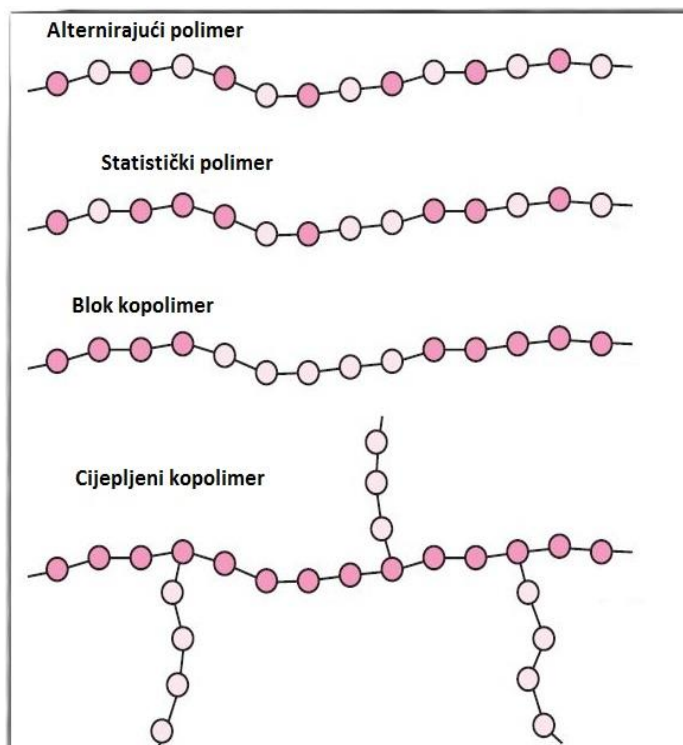
Međutim, vrlo često se govori da je polimerna molekula sastavljena od monomera što je pogrešno jer se mer i izvorni monomer razlikuju. Meri su u polimernoj molekuli međusobno vezani kemijskim vezama pa u monomeru dolazi barem do preraspodjele elektronskih gustoća da bi nastale kemijske veze, a često se tijekom polimerizacije događaju i veće promjene [4].

Polimeri su pretežno organskog porijekla i sastoje se pretežito od ugljika, zatim vodika, kisika, dušika itd. Ipak, postoje i anorganski polimeri koji ne sadrže ugljikove atome već su građeni od makromolekula koje sadrže anorganske temeljne lance i bočne skupine. Anorgansko-organski polimeri pak imaju anorganske elemente u temeljnom lancu ili bočnim skupinama. S obzirom na porijeklo polimeru mogu biti prirodni i sintetski. Mnogi predstavnici polimera mogu se pronaći u prirodi, npr. celuloza, škrob, bjelančevine, kaučuk itd., dok se danas proizvodi na stotine sintetskih polimera [7].

## **2.2. Struktura polimera**

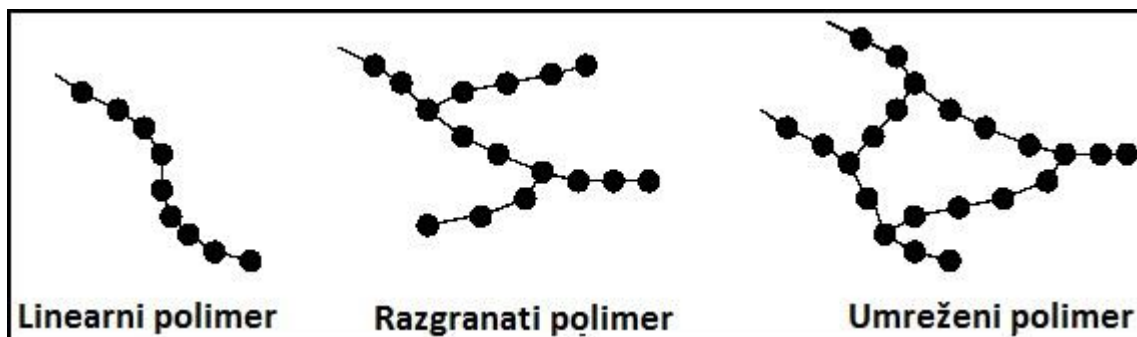
Struktura tvari, pa tako i polimera, iskazuje se kroz dva vida, statički i dinamički aspekt strukture. Statički aspekt opisuje tipove i međusobne položaje strukturnih elemenata, odnosno geometriju molekula, dok dinamički aspekt opisuje gibljivost molekule. Posebno je važan taj dinamički aspekt kada se povezuju fizička svojstva (odgovor tvari na primjenu vanjske sile, mehaničke, električne ili magnetske) sa strukturom tvari, jer je ta veza bitno ovisna o dinamici strukturnih elemenata. Važno je naglasiti da je statički aspekt strukture nedjeljiv od dinamičkog jer se u svim molekulskim strukturama, pri temperaturama od praktičnog interesa, strukturni elementi gibaju barem oko ravnotežnih položaja [7].

Sintetski polimeri su uvijek polidisperzni sustavi, sustavi makromolekula različitog broja ponavljanih jedinica i stoga različitih molekulskih masa. Samo su neki prirodni polimeri monodisperzni, kao što su to male molekule [7]. S obzirom na broj različitih tipova ponavljajućih jedinica u polimeru razlikuju se homopolimeri i kopolimeri. Homopolimeri sadrže molekule izgrađene od kemijski samo jednog tipa ponavljanih jedinica. Kopolimeri u svojoj strukturi sadrže različite tipove ponavljajućih jedinica, a prema njihovom rasporedu i načinu vezanja razlikuju se statistički polimeri, alternirajući polimeri, blok kopolimeri i cijepljeni kopolimeri. Kao što je prikazano na slici 1., alternirajući sadrže pravilno raspoređene ponavljajuće jedinice, dok su statistički polimeri sastavljeni od nasumce raspoređenih ponavljajućih jedinica. Blok kopolimeri sadrže duži niz istih tipova ponavljajućih jedinica, dok je kod cijepljenih kopolimera jedan tip ponavljajućih jedinica vezan kao bočni lanac na osnovni lanac drugog tipa ponavljajućih jedinica [6].



**Slika 1.** Shematski prikaz različitih tipova kopolimera [6].

Prema makroskopskoj strukturi razlikuju se linearni, razgranati i umreženi polimeri, kao što je prikazano na slici 2.



**Slika 2.** Shematski prikaz polimera klasificiranih prema makroskopskoj strukturi [6].

Prema nadmolekulskoj strukturi razlikuju se amorfni polimeri, kristalni polimeri i kapljeviti kristali. Za amorfne polimere karakteristično je da imaju makromolekulske lance isprepletene u obliku klupka, odnosno kod njih nema uređenosti strukture. Za razliku od amorfnih, kod kristalnih polimera struktura ponavljajućih jedinica omogućava pravilan raspored makromolekulskih segmenata i trodimenzijsku uređenost strukture. Polimerni materijali uglavnom sadrže i područja kristalnih domena i područja amorfne strukture te

se zato smatraju polukristalastim materijalima. Veći udio kristalne faze u materijalu tako uzrokuje veću čvrstoću, tvrdoću i gustoću materijala, dok veći udio amorfne strukture doprinosi većoj elastičnosti i duktilnosti materijala [8], [9].

Sintetski polimeri se obzirom na strukturu i svojstva materijala dijele na plastomere, duromere, elastomere i termoplastične elastomere [7].

### **2.2.1. Plastomeri**

Plastomeri u strukturi sadrže fizikalne veze između lanaca te zagrijavanjem omekšavaju, a hlađenjem dolazi do ponovnog očvršćivanja bez promjene svojstava plastomera. Ciklus zagrijavanja i hlađenja može se ponavljati bezbroj puta, ukoliko tijekom zagrijavanja ne dolazi do kemijskih reakcija koje bi izazvale promjenu strukture. Struktura plastomernih makromolekula je linearna, uz to da molekule mogu eventualno imati tek nešto poprečnih veza. Pojedini makromolekulni lanci mogu se ispreplesti zapletanjem što rezultira poboljšanjem mehaničkih svojstava plastomera. Mjesta zapletenosti nisu kemijski vezana, kližu se i pomiču zbog molekulskih gibanja. Plastomerni lanci mogu se također povezati i slabim sekundarnim privlačnim silama (van der Waalsove sile: Londonove ili disperzijske sile, dipol-dipol veze) ili jačim sekundarnim silama (vodikove veze). Obzirom na veliku molekulsku masu sekundarne sile kod makromolekula puno su jače nego kod malih molekula i time dovoljno jake da smanjuju pokretljivost molekula što rezultira specifičnim svojstvima polimera. Plastomeri tako imaju dovoljno veliku čvrstoću, dimenzijsku stabilnost, odnosno mehanička svojstva općenito pogodna za različite primjene [10-12].

### **2.2.2. Duromeri**

Duromeri zagrijavanjem ne omekšavaju značajno. Imaju umreženu strukturu nastalu kovalentnim povezivanjem polimernih lanaca, tj. povezivanjem funkcionalnih skupina dvaju odvojenih lanaca. Broj poprečnih veza diktira svojstva polimera. Umreženi polimeri ne mogu se otopiti, taliti, pa čak ni preoblikovati. Naime, pri prvom preoblikovanju podliježu kemijskim reakcijama kojima nastaju intenzivno umrežene trodimenzionalne strukture te nepovratno očvrstnu (postaju netopljivi i netaljivi). Duromeri su stoga tipično tvrdi polimeri zbog nedovoljne molekulske gibljivosti, što omogućava njihovu primjenu kao konstrukcijskih materijala [10-12].

### **2.2.3. Elastomeri**

Elastomeri, čiji su glavni predstavnici prirodni i sintetski kaučuci, silikon i poliuretani, imaju mogućnost istezanja pri sobnoj temperaturi do najmanje dvostruke svoje duljine i trenutnog vraćanja na početnu duljinu nakon prestanka djelovanja vanjske sile. Makromolekule elastomera zapravo su vrlo slične opruzi. Makromolekulni lanci u elastomeru povezani su fizičkim međumolekulskim silama (van der Waalsovima ili vodikovim vezama). Da bi elastomerni materijal imao zadovoljavajuća uporabna svojstva, između elastomernih makromolekula se naknadno ugrađuju kemijske veze (mostovi između pojedinih makromolekula na reakcijski podobnim mjestima) [10-12].

### **2.2.4. Termoplastični elastomeri**

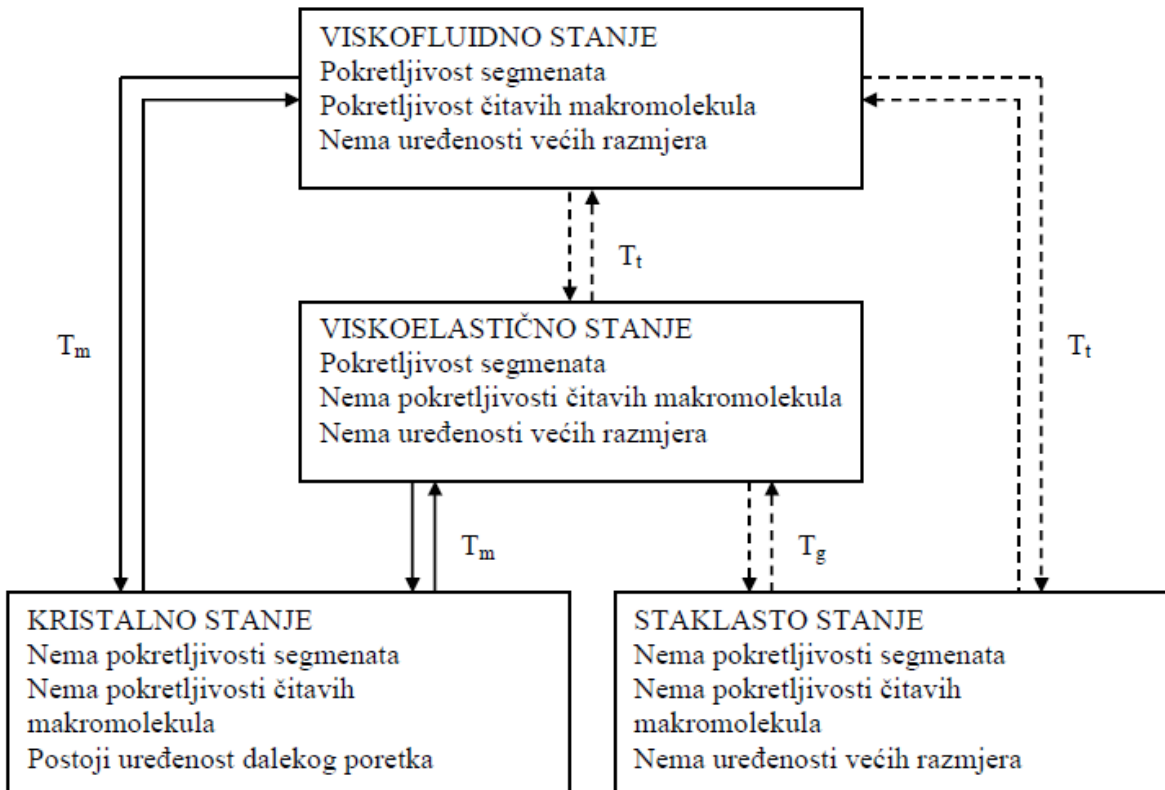
Termoplastični elastomeri predstavljaju skupinu polimera koji se pri sobnoj temperaturi ponašaju poput elastomera, a pri povišenim temperaturama poput plastomera. Najpoznatiji predstavnici ove skupine su ionomeri. Struktura ionomera sastavljena je od makromolekulnih lanaca s bočno vezanim skupinama koje na sebi nose ionske naboje. Te skupine omogućuju poprečno povezivanje molekula jakim ionskim ili elektrostatskim vezama. Privlačne sile među lancima rezultiraju svojstvima sličnim kovalentno umreženim polimerima. Kako su ionske veze termoreverzibilne, odnosno zagrijavanjem slabe, a hlađenjem ponovno jačaju, ionomeri se zbog toga svojstva pri višim temperaturama ponašaju poput plastomera pa se i prerađuju konvencionalnim postupcima prerade plastomera. Isto tako, budući da ionska veza slabi porastom temperature, ionomerni materijal se može preoblikovati i oporabiti. Ionomeri su po svojoj strukturi linearni polimeri koji sadrže do 20 % monomera s kiselinskim skupinama (karboksilnom, sulfonskom ili fosfornom) neutraliziranih metalom ili kvaternim amonijevim ionom, tj. 5 do 15 % ionskih skupina koje omogućavaju poprečno povezivanje makromolekula. Mijenjanjem vrste monomera, odnosno ponavljanih jedinica u osnovnom lancu, ionskih skupina, kationa za neutralizaciju i prinosa neutralizacije ionomeri mogu biti pripremljeni za vrlo raznolike namjene [10-12].

## **2.3. Fizička stanja polimera**

Fazna stanja polimera pokazuju iznimno specifična svojstva. Količina topline potrebna za održavanje sustava u plinovitom stanju zbog veličine makromolekula tako je velika

da prije dolazi do kidanja kemijskih veza nego do prijelaza u plinovito stanje. Međutim, da bi se ostvarilo kapljevito stanje molekule unutar strukture moraju biti pokretljive. Ukoliko su te molekule vezane kemijskim ili jakim fizičkim vezama to je moguće postići tek kidanjem tih veza. Tako su moguća samo dva fazna stanja polimera, čvrsto i kapljevito. Ipak, polimeri se u potpunosti ne mogu opisati pomoću ta dva stanja. U čvrstom stanju polimeri mogu biti kristalni i amorfni, a isto tako i u kapljevitom. Zato se polimeri opisuju s nekoliko fizičkih stanja [7].

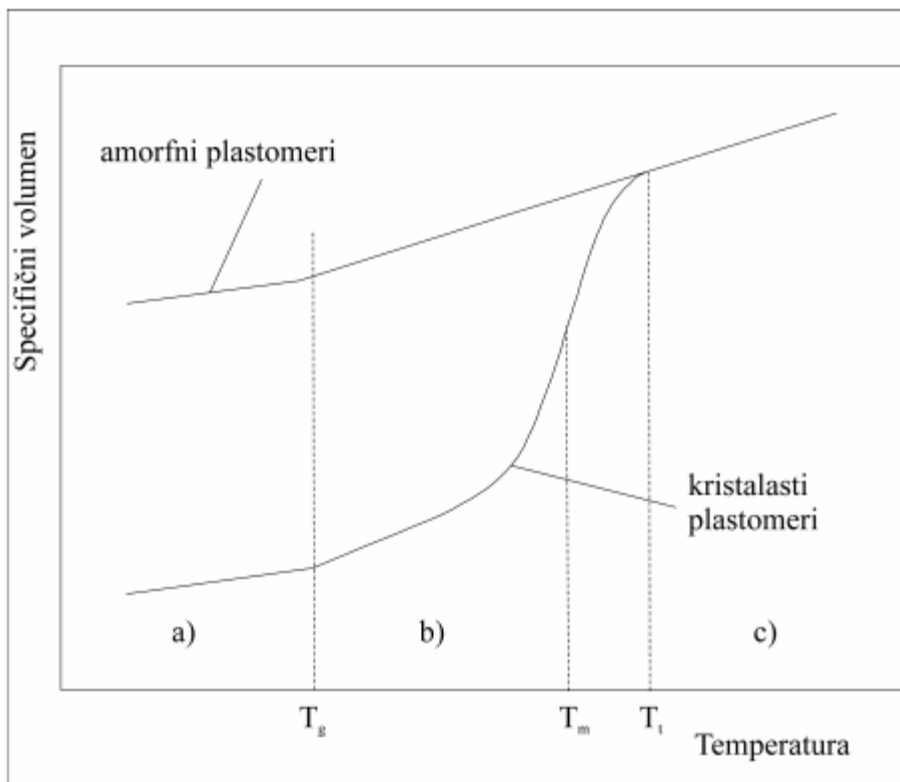
Fizička stanja polimera posljedica su gibljivosti kinetičkih jedinica, segmenata i čitavih makromolekula, zbog djelovanja topline. Ovisno o temperaturi moguća su tri fizička stanja polimera, staklasto, kristalno, viskoelastično (kaučukasto) i viskofluidno (kapljevito). Prijelazi iz jednog u drugo stanje zbivaju se pri odgovarajućim temperaturama što ovisi i o konfiguraciji, konformaciji i međudjelovanju molekula. U staklastom i kristalnom stanju nema pokretljivosti uopće, niti segmenata niti čitavih makromolekula. Prisutno je samo vibracijsko gibanje atoma oko ravnotežnog položaja. U viskoelastičnom stanju energija toplinskog gibanja segmenata dovoljna je za savladavanje potencijalne barijere interakcije s drugim segmentima, na taj način polimerni lanac postaje fleksibilan što kao rezultat ima promjenu konformacije makromolekule (konformacijama se nazivaju oblici molekule koji zbog toplinskih gibanja ili utjecaja sekundarnih veza prelaze jedan u drugi rotacijom molekulskih skupina oko pojedinih kemijskih veza u molekuli). U viskofluidnom stanju, zbog povećanog toplinskog utjecaja, prisutna su velika gibanja segmenata i čitavih makromolekula. Značajke fizičkih stanja polimera shematski su prikazane na slici 3. Zagrijavanjem polimera povećava se pokretljivost najprije segmenata, zatim lanaca te linearni čvrsti polimer prelazi iz staklastog, odnosno kristalnog stanja, preko viskoelastičnog i viskofluidno stanje. Snižanjem temperature polimer prelazi kroz sva tri stanja samo u suprotnom smjeru. Prijelazi iz jednog u drugo fizičko stanje karakterizirani su temperaturama prijelaza. To su temperatura staklastog prijelaza, odnosno staklišta,  $T_g$ , koja definira prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje, zatim temperatura tališta,  $T_m$ , koja definira taljenje kristalne faze, te tecište,  $T_t$ , odnosno temperatura prijelaza viskoelastičnog i viskofluidno stanje. Tecište zapravo nije fazni prijelaz jer nije termodinamički parametar već kinetički [7].



**Slika 3.** Shematski prikaz značajki fizičkih stanja polimera [7].

Fizička stanja i temperature prijelaza obično se prikazuju krivuljom ovisnosti specifičnog volumena o temperaturi (slika 4.). Uočava se da polimeri zagrijavanjem prelaze iz staklastog, odnosno kristalnog stanja, u viskoelastično pri temperaturi  $T_g$ , te u viskofluidno stanje pri temperaturi  $T_t$ . Kristalasti polimeri, osim  $T_g$  amornih područja, imaju i talište,  $T_m$ . Zbog uređenosti molekula specifični volumen kristalastih polimera puno je manji u odnosi na onaj amornih polimera [7].



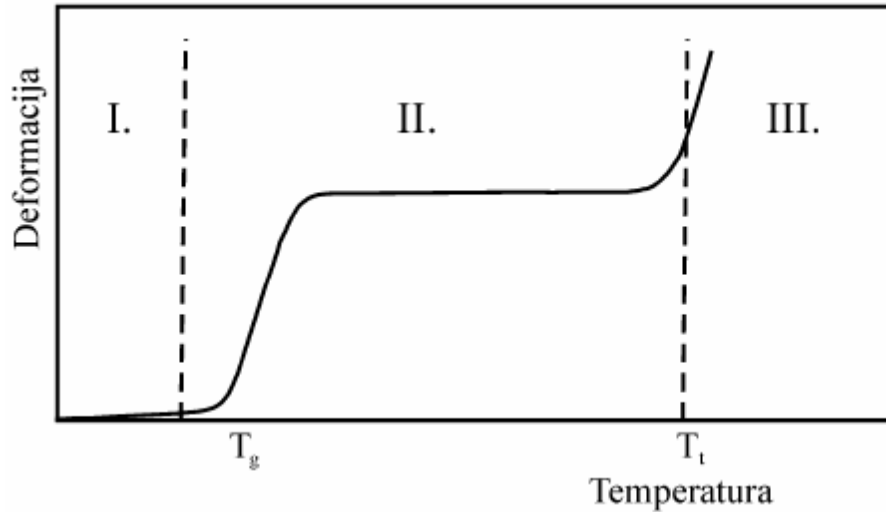


**Slika 4.** Ovisnost specifičnog volumena o temperaturi: a) staklasto stanje, b) viskoelastično stanje i c) viskofluidno stanje [7].

Deformacija,  $\varepsilon$ , polimera ovisi o naprežanju,  $\sigma$ , temperaturi,  $T$  i vremenu,  $t$ , u kojemu se deformacija promatra te o brzini kojom se vanjska sila mijenja ili promjenjuje,  $dF/dt$ , kao što je prikazano jednadžbom:

$$\varepsilon = f(\sigma, T, t, dF/dt) \quad (2)$$

Ovisnost deformacije o temperaturi,  $\varepsilon = f(T)$ , najbolje je izražena tzv. termomehaničkom krivuljom, koja se dobije zagrijavanjem ispitivanog uzorka pri konstantnoj temperaturi zadanom brzinom (npr. 1 °/min uz konstantno naprežanje (iznos naprežanja je mali da sila ne bi izazvala promjene početne strukture materijala). Tipična termomehanička krivulja linearnog amornog polimera (slika 5.) pokazuje da obzirom na veličinu i tip deformacije postoje tri izrazito različite skupine deformacijski stanja. To su staklasto, viskoelastično ili kaučukasto i viskofluidno ili kapljevitost stanje [7].



**Slika 5.** Termomehanička krivulja linearnog amornog polimera (I staklasto, II viskoelastično ili kaučukasto, III viskofluidno ili kapljevitostanje) [7].

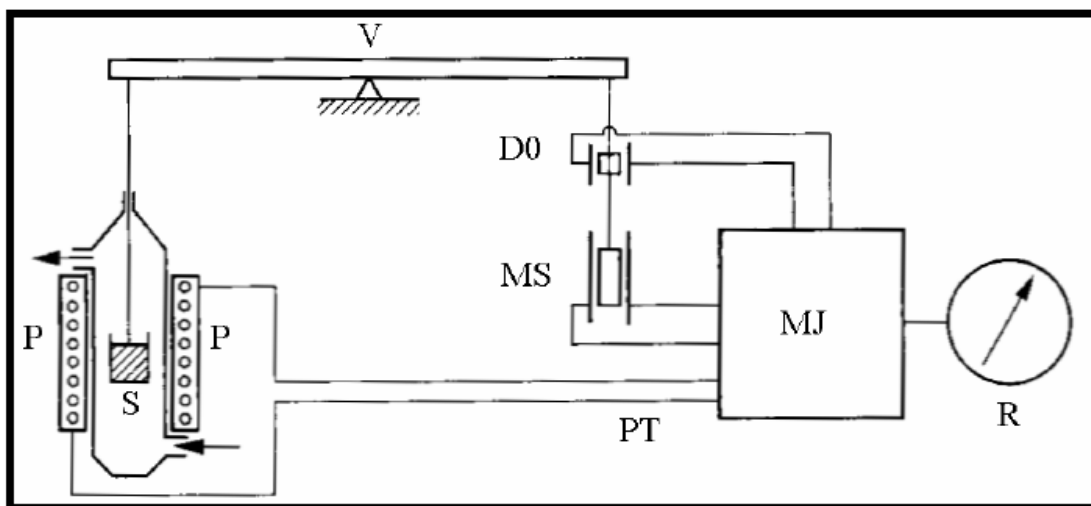
U staklastom stanju energija toplinskog gibanja nije dovoljno velika da bi segmenti mogli savladati potencijalnu barijeru interakcije s drugim segmentima, odnosno makromolekule su zamrznute u statističkoj konformaciji. Deformacija je elastična, a ostvaruje se promjenama valentnih veza i kutova. Zato je deformacija polimera u staklastom stanju zapravo istog tipa kao deformacija stakla i keramike, mala je po iznosu i slijedi Hookov zakon, tj. nastaje i nestaje trenutačno. U viskoelastičnom stanju energija toplinskog gibanja segmenata dovoljna je za savladavanje potencijalne barijere pa makromolekula prelazi u konformaciju istegnutu u smjeru vanjske sile. Promjenom konformacije moguće je ostvariti mnogo veća elastična istezanja nego promjenom valentnih veza i kutova, no kako se ta viskoelastična deformacija ostvaruje toplinskim gibanjem različitih kinetičkih jedinica potrebno je za njeno razvijanje i njeno nastajanje neko konačno vrijeme, tzv. relaksacijsko vrijeme. Maksimalna viskoelastična deformacija ostvaruje se pri temperaturi kod koje su svi segmenti, odnosno kinetičke jedinice, uključeni u promjene konformacija što se uočava kao plato termomehaničke krivulje u području II. U kapljevitom stanju pokretljivost segmenata je tako da velika da dolazi do kooperativnosti njihova gibanja u smjeru vanjske sile što za posljedicu ima premještanje centra mase makromolekula u smjeru vanjske sile i to je ireverzibilna deformacija, tzv. viskozno tečenje. Važno je naglasiti da se pri tome makromolekula ne

premješta kao cjelina nego dijelovima, makromolekula zapravo klizi u okruženju drugih makromolekula [7].

## 2.4. Metode toplinske analize polimera

### 2.4.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza je metoda toplinske analize pomoću koje se mjeri količina i brzina promjene mase ispitivanog uzorka kao funkcija temperature i/ili vremena u kontroliranoj atmosferi. Uređaj termogravimetar sastavljen je od nosača uzorka spojenog s termovagom i pećnice koja osigurava kontrolirano zagrijavanje uzorka u inertoj atmosferi (argon ili dušik) ili reaktivnoj atmosferi (kisik ili zrak) [7]. Srce ove tehnike je termovaga, koja je shematski prikazana na slici 6. TGA je analiza koja se zapravo temelji na visokoj preciznosti triju mjerenja, to su promjena mase, temperature i promjene temperature [13].



**Slika 6.** Shematski prikaz TG uređaja (V-vaga, S-uzorak, P-pećnica, PT-programiranje temperature, D0-detektor nulte točke, MS-magnetski svitak za kompenzaciju mase, MJ-modularna jedinica, R-registracijski uređaj) [7].

Na slici 6. shematski je prikazan TG uređaj i vidi se da je jedan krak vage na kojem se nalazi ispitivani uzorak umetnut u termopeć. Uslijed promjene mase uzorka dolazi do otklona vage iz ravnoteže koji se automatski kompenzira pomoću električnog modulatora. Na taj način je promjena jakosti struje izravno proporcionalna promjeni

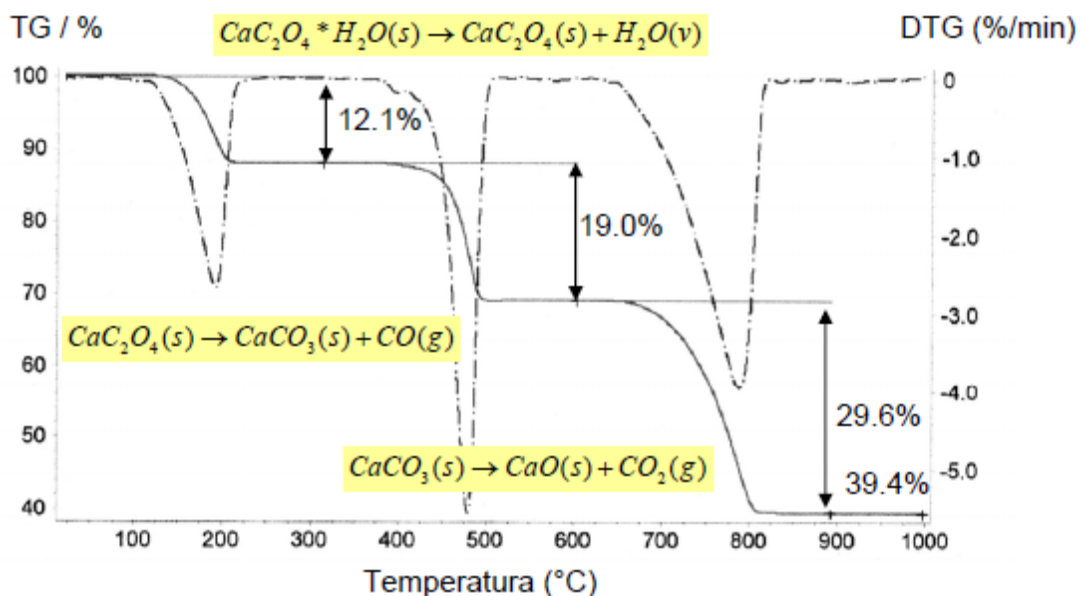
mase ispitivanog uzorka. Tijekom analize kroz pećnicu protječe inertni ili reaktivni plin [7], [14]. Na slici 7. prikazana je jedna od stvarnih izvedbi TGA instrumenta. Jednostavno, TGA instrument ima mogućnost konstantno i precizno mjeriti masu uzorka za vrijeme njegovog zagrijavanja. TGA instrument također može biti ukomponiran s FTIR ili masenom spektroskopijom za analizu plinova. Rastom temperature različite hlapljive komponente napuštaju uzorak koje se onda pomoću takvih detektora mogu specifično odrediti. Ova tehnika se naziva EGA (engl. *Evolved gas analysis*) [13].



**Slika 7.** TGA instrument, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.

Osim mjerenja promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (dinamička termogravimetrija) ili u ovisnosti o vremenu (izotermna termogravimetrija) uređaj ima mogućnost bilježiti i prvu derivaciju mase uzorka po temperaturi,  $dm/dT$ , odnosno po vremenu,  $dm/dt$  (diferencijalna dinamička odnosno izotermna krivulja) [7], [14].

U većini TG analiza gubitak mase (s obzirom na početnu masu uzorka) je veličina koja se očitava kao rezultat. Tako rezultati TG analiza mogu biti prikazani kao gubitak mase u ovisnosti o temperaturi (ili vremenu), što onda predstavlja TG krivulja, ili kao brzina gubitka mase u ovisnosti o temperaturi, što predstavlja diferencijalnu (DTG) krivulju [13]. TG krivulja pokazuje manje ili više oštih gubitaka mase uzorka koji su međusobno odijeljeni platoima konstantne mase. Moguće je dobiti različite oblike krivulje što ovisi o uvjetima eksperimenta, brzini zagrijavanja, obliku i masi ispitivanog uzorka te plinu koji protječe kroz pećnicu. Iz krivulje se može kvantitativno odrediti gubitak mase nastao toplinskom obradom, npr. sadržaj pojedine komponente u ispitivanom materijalu (različite hlapljive komponente, vlaga, otapalo, omekšavalo, nesagorivi materijal i sl.) ili udjel toplinski razgrađene tvari, kao i raspon temperatura unutar kojeg se događa toplinska promjena. Za razliku od TG krivulje, diferencijalna (DTG) krivulja pokazuje seriju maksimuma koji odgovaraju pojedinim stupnjevima gubitaka mase tvari. Mjerenjem relativnih površina ispod maksimuma moguće je procijeniti relativan gubitak mase pojedinih komponenti [7], [14]. Tako su na slici 8. prikazane TG i DTG krivulje za uzorak  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



**Slika 8.** TG i DTG krivulja anorganskog uzorka  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [15].

Termogravimetrijska krivulja na slici 8., anorganskog uzorka  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , pokazuje tri temperaturna intervala gubitka mase. Prvi je vezan uz gubitak vode iz strukture oksalata. Drugi interval gubitka mase javlja se iznad  $300\text{ }^\circ\text{C}$  i vezan je za raspad  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  na dvije komponente,  $\text{CaCO}_3$  (s) i  $\text{CO}$  (g). Taj raspad se događa do nekih  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Daljnjim zagrijavanjem uzorka iznad  $600\text{ }^\circ\text{C}$  dolazi do raspada  $\text{CaCO}_3$  na  $\text{CaO}$  (s) i  $\text{CO}_2$  (g) [15].

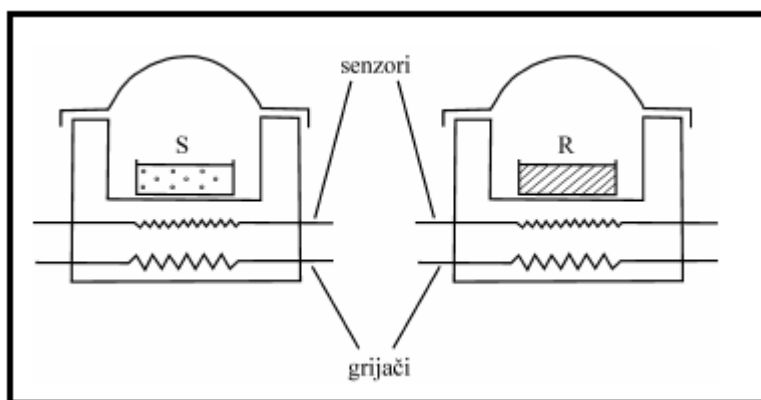
TGA predstavlja vrlo moćan alat koji može dati informacije vezane za toplinsku stabilnost ispitivanog materijala. Ako je uzorak u određenom temperaturnom području toplinski stabilan neće pokazivati promjenu mase na TGA krivulji. Također daje informaciju koja je gornja temperaturna granica za primjenu ispitivanog materijala. Uz pomoć TGA mogu se vidjeti i različiti fizikalni i kemijski procesi koji se događaju unutar materijala tijekom zagrijavanja/hlađenja, kao što su adsorpcija, apsorpcija, desorpcija, sušenje, desolvatacija, vaporizacija, raspadanje, oksidacija itd. [13].

#### **2.4.2. Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC)**

Razlikovna pretražna kalorimetrija, često ju se zove i diferencijalna pretražna kalorimetrija, je toplinska metoda kojom se mjeri razlika toplinskog toka između uzorka i referentnog materijala tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi. Ova tehnika toplinske analize primjenjiva je za sve tipove materijala, polimernih, metalnih, keramičkih materijala, kompozita itd. [7], [15]. DSC zapravo mjeri apsorbiranu odnosno otpuštenu toplinu iz materijala kao funkciju temperature ili vremena (izotermno), tj. omogućuje određivanje važnih toplinskih karakteristika kao što su talište i vrelište, te druge temperature prijelaza, temperaturu staklastog prijelaza i temperaturu kristalizacije. Također omogućava i neka kvantitativna mjerenja kao što su određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta, topline vaporizacije, polimerizacije ili kristalizacije [16]. Prednost razlikovne pretražne kalorimetrije nad ostalim tehnikama toplinske analize je u vrlo maloj količini uzorka potrebnog za analizu, jednostavnoj pripremi materijala i brzom izvedbi samog mjerenja [7], [15].

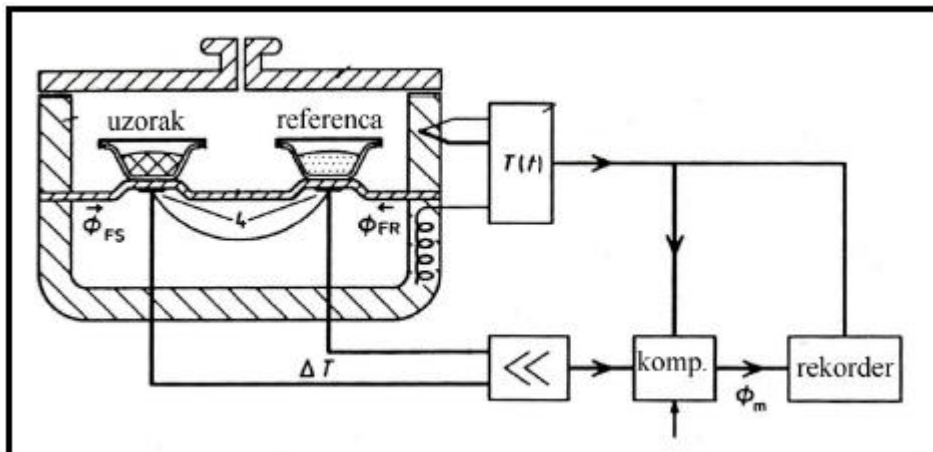
Danas se najviše proizvode dvije vrste DSC uređaja, uređaj s kompenzacijom snage (eng. *power-compensating DSC*) i uređaj s toplinskim tokom (eng. *heat-flux DSC*) [16].

Uređaj s kompenzacijom snage ima dvije gotovo jednake (obzirom na gubitke topline) mjerne ćelije, jednu s držačem za uzorak, S, a drugu s referentnim držačem, R (slika 9.). Obje ćelije zagrijavaju se odvojeno prema zadanom temperaturnom programu, a njihove se temperature mjere odvojenim sensorima. Osnovni princip metode je taj da temperatura ispitivanog uzorka i temperatura referentne tvari u svakom trenutku moraju biti jednake ( $\Delta T = 0$ ). Kada instrument registrira razliku temperatura, nastalu zbog nekog egzoternog ili endoternog procesa u ispitivanom uzorku, podešava ulazni signal snage te kontinuirano registrira promjenu snage (signal diferencijalne snage) u funkciji trenutne vrijednosti temperature ispitivanog uzorka [7].



**Slika 9.** Shematski prikaz kompenzacijskog DSC uređaja [7].

Uređaj s toplinskim tokom, shematski prikazan na slici 10., ima jedan grijač kojim se povećava temperatura obje ćelije. Radi na principu dovođenja topline putem vodljivog diska referentnom materijalu i ispitivanom uzorku istovremeno, pri čemu se prati promjena toplinskog toka nastala uslijed promjena temperatura između referentnog materijala i uzorka tijekom mjerenja. Kao referentni materijal u DSC analizi koristi se materijal koji tijekom cijelog temperaturnog područja mjerenja ne prolazi kroz nikakve fazne promjene, najčešće se koristi korund,  $Al_2O_3$  [15]. Na slici 11. prikazan je DSC instrument proizvođača Mettler Toledo.



**Slika 10.** Shematski prikaz DSC uređaja s toplinskim tokom [15].



**Slika 11.** DSC instrument, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.

Kao rezultat analize DSC uređajem dobiva se termogram. Na slici 10. prikazan je opći DSC termogram sa svim mogućim toplinskim promjenama u ispitivanom uzorku. Iz termograma je moguće očitati temperaturu ispitivanog uzorka, toplinski tok u ili iz ispitivanog uzorka ( $dH/dt$ ), te djelomična ili ukupna entalpija ( $\Delta H$ ). Odstupanje od bazne linije predstavlja diskontinuiranu promjenu druge derivacije Gibbsove energije,  $G$ , entalpije,  $E$ , i entropije,  $S$ , odnosno specifični toplinski kapacitet,  $c_p$ . Entalpijske



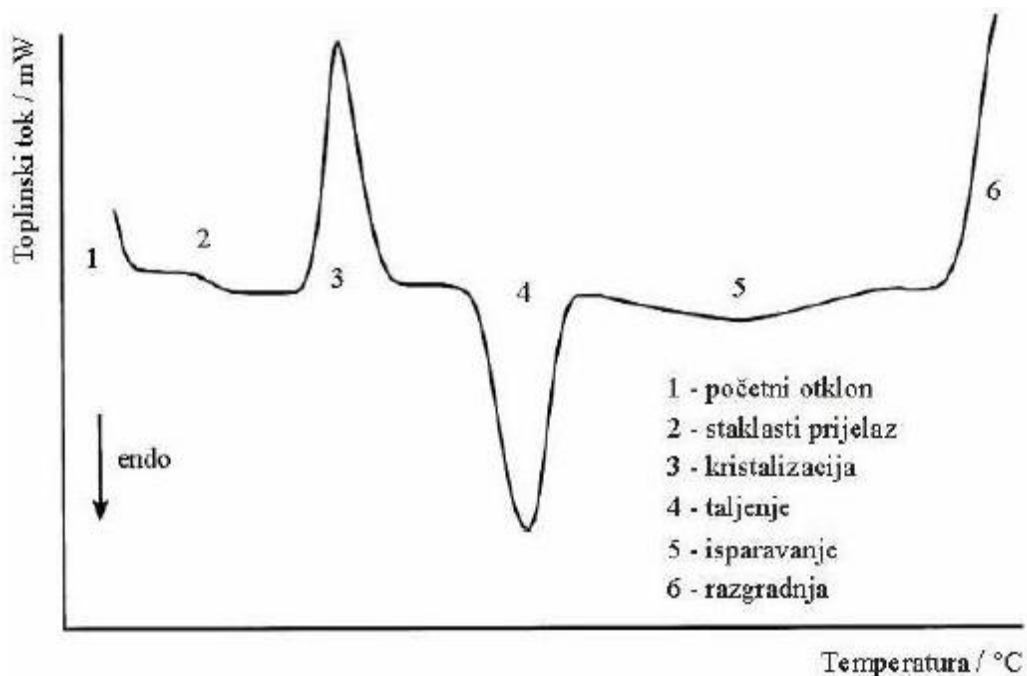
promjene prikazane su na termogramu maksimumom ili minimumom na krivulji. Površina ispod signala definira entalpiju reakcije. Staklišta ( $T_g$ ) polimernog materijala određuje se kao prvi prijelaz bazne linije. Egzotermni signal koji nastaje daljnjim zagrijavanjem materijala vezan je uz kristalizaciju polimera. Temperatura kristalizacije ( $T_k$ ) očitava se iz maksimuma signala, dok se stupanj kristalnosti,  $\chi$ , računa na osnovu parcijalne topline dobivene integriranjem površine ispod signala ( $\Delta H_p$ ) i entalpije za 100 % kristalan polimer ( $\Delta H_0$ ), prema jednadžbi:

$$\chi = \frac{\Delta H_p}{\Delta H_0} * 100 \% \quad (3)$$

Temperatura taljenja ( $T_m$ ) određuje se iz maksimuma endoternog signala, dok se entalpija taljenja ( $\Delta H_m$ ) određuje integracijom istog. Promjeni ukupnog toplinskog toka DSC krivulje doprinosi promjena topline uslijed promjene specifičnog toplinskog kapaciteta materijala tijekom zagrijavanja te toplina transformacije, prikazana jednadžbom:

$$\frac{dQ}{dt} = mc_p\beta + f(T, t) \quad (4)$$

gdje je  $m$  masa uzorka,  $c_p$  specifični toplinski kapacitet uzorka te  $\beta$  brzina zagrijavanja. Što je veća masa uzorka upotrijebljena za analizu to je intenzivnost prijelaza veća, a povećanjem brzine zagrijavanja dolazi do pomicanja temperatura maksimuma/minimuma krivulje prema nižoj temperaturi [7], [15].



**Slika 12.** Opći DSC termogram [7].

Važno je naglasiti da ne podliježu apsolutno svi polimeri svim trima tranzicijama koje su navedene na slici 12. Kristalizacija i talište se primjećuju samo kod kristalastih polimernih materijala. Tako će čisto amorfni polimeri pokazivati samo staklasti prijelaz, međutim većina kristalastih polimera u svojoj strukturi sadrži i određeni postotak amornog te će također pokazivati staklasti prijelaz. Točne temperature pri kojima dolazi do navedenih prijelaza naravno ovise isključivo o strukturi ispitivanog polimera [17].

DSC tehnika je, osim za određivanje navedenih parametara, vrlo pogodna i za određivanje mješljivosti višefaznih polimernih sustava. Tako nemješljive polimerne mješavine pokazuju dva odvojena staklasta prijelaza, dok se kod potpuno mješljivih mješavina na DSC krivulji pojavljuje samo jedno staklište [15].

### 2.4.3. Termomehanička analiza (TMA)

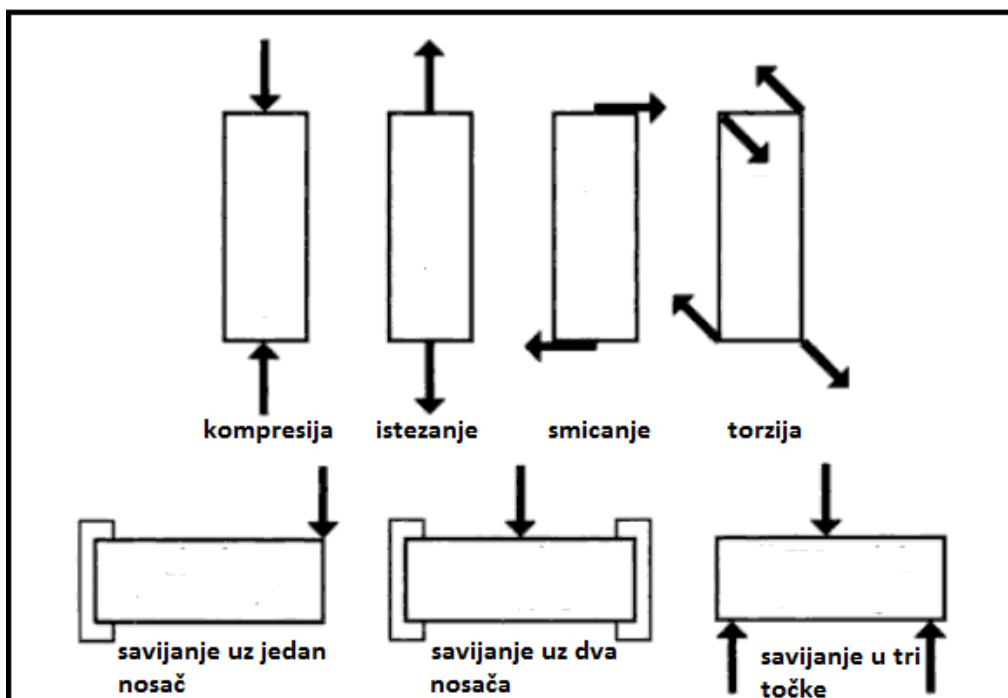
Termomehanička analiza je metoda koja mjeri dimenzije ispitivanog uzorka (duljina ili volumen) kao funkciju temperature dok je uzorak izložen konstantnom mehaničkom naprezanju. Na taj način može biti određen termalni koeficijent ekspanzije te je moguće praćenje promjene istog s temperaturom (i/ili vremenom). Većina materijala pokazuje deformaciju pri primijenjenom naprezanju kod točno određene temperature što je

povezano s taljenjem materijala ili pak sa staklasto-kaučukastim prijelazom. Tako uzorci mogu posjedovati naprezanja koja zaostaju od same priprave polimera. Zagrijavanjem zato dolazi do dimenzijskih promjena koje su često posljedica relaksacije tih naprezanja [18].

Općenito, naprezanje se definira kao omjer primijenjene mehaničke sile,  $F$ , i površine na koju ista djeluje,  $A$ , kao što prikazuje jednadžba:

$$\sigma = \frac{F}{A} [Pa] \quad (5)$$

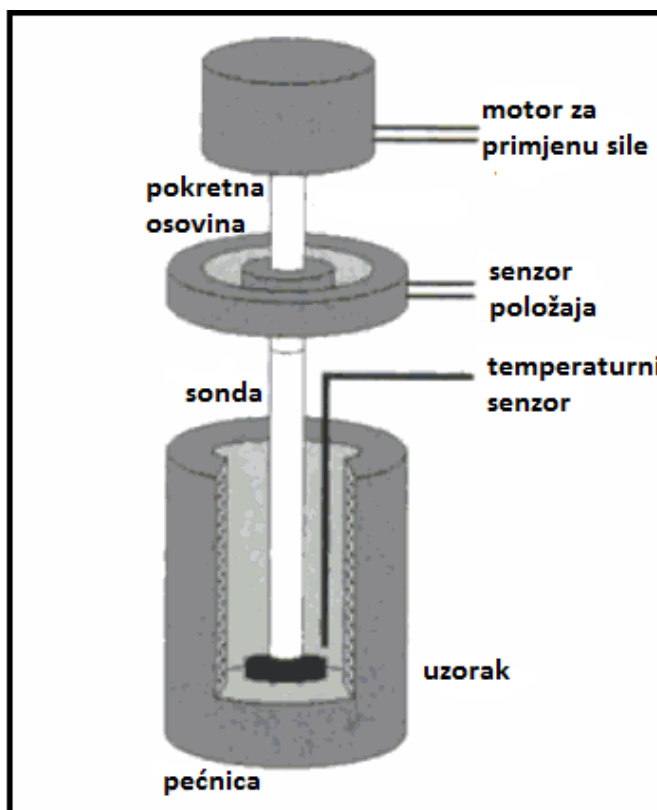
Naprezanje se najčešće primjenjuje u obliku kompresije ili stezanja, ali može biti primijenjeno i u obliku smicanja, torzije, ili u nekom od oblika savijanja kao što je prikazano na slici 13. [18].



**Slika 13.** Najčešće primjenjivani oblici naprezanja [18].

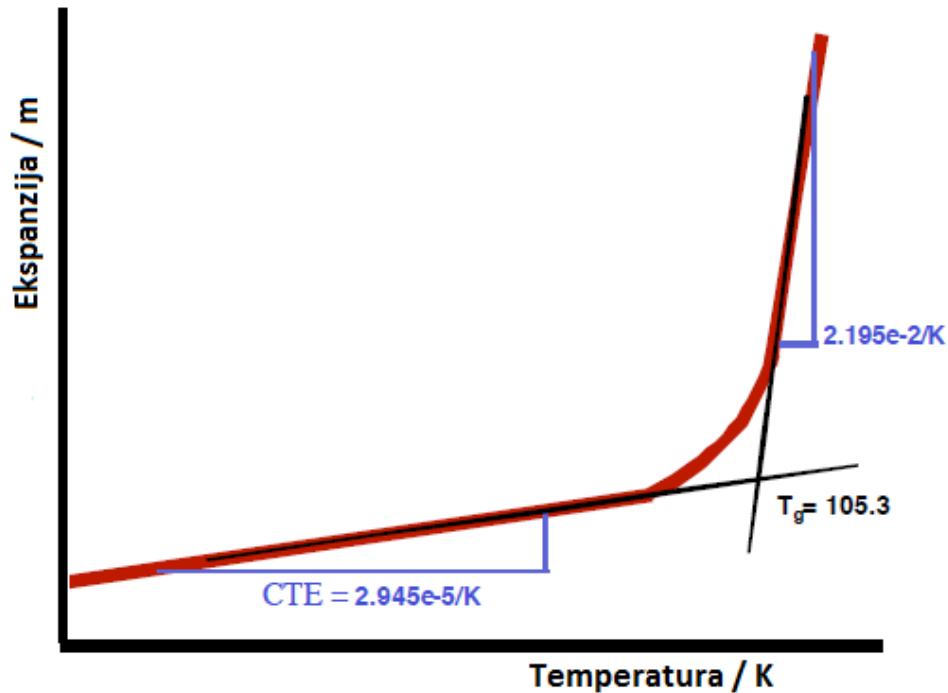
Sama izvedba instrumenta za termomehaničku analizu shematski je prikazana na slici 14. U ovom slučaju naprezanje je primijenjeno u obliku kompresije. Uzorak je smješten u tzv. pećnicu koja omogućuje temperaturnu kontrolu. Budući je kompresija oblik naprezanja koji se koristi, sonda za primjenu sile je na svome kraju ravna i spušta se na

površinu uzorka. Sonda je vezana za elektromagnetski motor koji omogućava primjenu sile željene jakosti [18].



**Slika 14.** Shematski prikaz izvedbe TMA uređaja s kompresijskom sondom [18].

Međutim, najčešće se ipak primjenjuje ekspanzijska sonda u TMA instrumentima. Sonda se lagano spusti na površinu uzorka, i kako uzorak ekspandira tijekom zagrijavanja sonda se diže prema gore te se na taj način mjeri povećanje volumena ispitivanog materijala. Tako je na slici 15. prikazan općeniti primjer određivanja staklišta uz pomoć TMA analizatora s ekspanzijskom sondom. U trenutku staklastog prijelaza uzorak pokazuje znatnu promjenu nagiba zahvaljujući povećanju stope ekspanzije. Temperatura pri kojoj dolazi do promjene nagiba predstavlja temperaturu staklišta,  $T_g$ . Osim staklišta iz istog rezultata moguće je odrediti i koeficijent toplinske ekspanzije,  $\alpha$  [ $\mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ], koji predstavlja kvantitativnu mjeru ekspanzije materijala s obzirom na temperaturu [18], [19].



**Slika 15.** Tipičan primjer određivanja temperature staklišta,  $T_g$ , i koeficijenta toplinske ekspanzije,  $CTE$ , uz pomoć TMA analizatora [19].

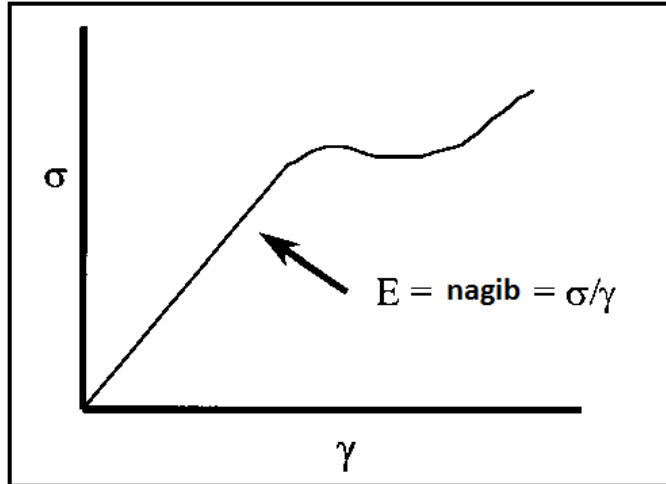
#### 2.4.4. Dinamičko-mehanička analiza (DMA)

Dinamičko-mehanička analiza je tehnika koja omogućava praćenje odziva materijala na cikličko opterećenje pri kontroliranom zagrijavanju materijala. Sinusoidalno cikličko naprezanje materijala rezultira deformacijom koja se također sinusoidalno mijenja tijekom vremena pri jednakoj frekvenciji. Po samoj izvedbi instrumenta DMA analizator je gotovo identičan onome za TMA (slika 14.), dok je stvarna izvedba DMA analizatora prikazana na slici 16. Jedina razlika je zapravo ta što DMA ima dodatne elektroničke dijelove koji omogućuju primjenu sinusoidalnog naprezanja te interpretaciju rezultirajuće deformacije [18].



**Slika 16.** DMA analizator, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.

Opće je poznato da prilikom primjene nekog opterećenja na materijal dolazi do njegove deformacije. Na slici 17. prikazana je dobro poznata krivulja naprezanje-deformacija. Nagib linearnog dijela krivulje daje odnos naprezanja i deformacije, odnosno daje informaciju o krutosti materijala, Youngov modul,  $E$ . Takav rezultat tradicionalno je dobivan iz testova materijala na mehaničko istezanje pri konstantnoj temperaturi. Međutim, DMA ima prednost jer je moguće dobiti informaciju o krutosti materijala u svakom trenutku kada je primijenjeno naprezanje, a istovremeno omogućuje snimanje pri različitim frekvencijama i temperaturama. Ako se eksperiment provodi pri frekvenciji od 1 Hz (1 ciklus u sekundi) moguće je dobiti informaciju o krutosti materijala svake sekunde. To može biti mjereno uz paralelnu promjenu temperature od npr. 10 °C/min, tako da je promjena temperature po jednom ciklusu neznatna. Tim eksperimentom dobivamo informaciju o krutosti materijala u rasponu temperatura od preko 200 °C za samo 20 minuta. Za razliku od tradicionalnih mjerenja gdje bi se eksperiment ponavljao pri svakoj temperaturi da bi se dobili isti rezultati, što bi trajalo čak nekoliko radnih dana [20].



**Slika 17.** Krivulja ovisnosti deformacije o primijenjenom naprezanju [20].

Naprezanje ( $\sigma$ ) i deformacija ( $\varepsilon$ ) pri cikličkom opterećenju prikazani su jednađbama:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (6)$$

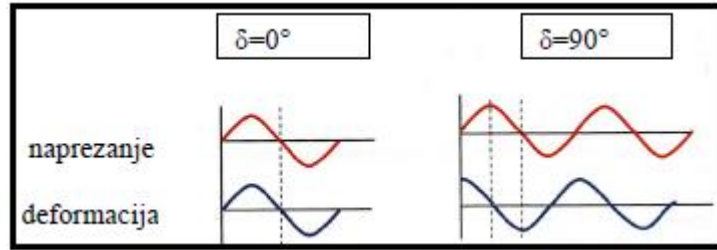
$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (7)$$

gdje je  $\omega$  kružna frekvencija.

Naprezanje je dano sumom elastične komponente (slučaj kada su naprezanje i deformacija u fazi) i viskozne komponente (deformacija zaostaje za naprezanjem za  $90^\circ$ ) kao što je prikazano jednađbom:

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta \quad (8)$$

Pri cikličkom naprezanju idealno elastičnih krutina naprezanje i deformacija su u fazi, dok kod idealno viskoznih fluida deformacija zaostaje za naprezanjem za kut  $\delta = \pi/2$  (slika 18.). Polimerni materijali pokazuju zaostajanje deformacije za naprezanjem za kut  $0^\circ < \delta < 90^\circ$ . To je rezultat viskoelastičnog ponašanja polimernih materijala i posljedica je prestrukturiranja i relaksacijskih procesa u strukturi materijala [18].



**Slika 18.** Prikaz sinusoidalnog naprezanja i deformacije za slučajeve kada je deformacija u fazi s naprezanjem i kada deformacija zaostaje za naprezanjem za 90° [15].

Modul koji se određuje uz pomoć DMA zapravo nije identičan Young-ovom modulu iz klasične krivulje naprezanje-deformacija. U DMA se iz odgovora materijala na sinusoidalno naprezanje određuje kompleksni modul koji se sastoji od realne i imaginarnog komponente. Tako DMA omogućuje bolju karakterizaciju materijala [20]. Naprezanje je tako određeno realnom,  $E'$ , i imaginarnom komponentom modula,  $E''$ , kao što je prikazano jednačinom:

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t \quad (9)$$

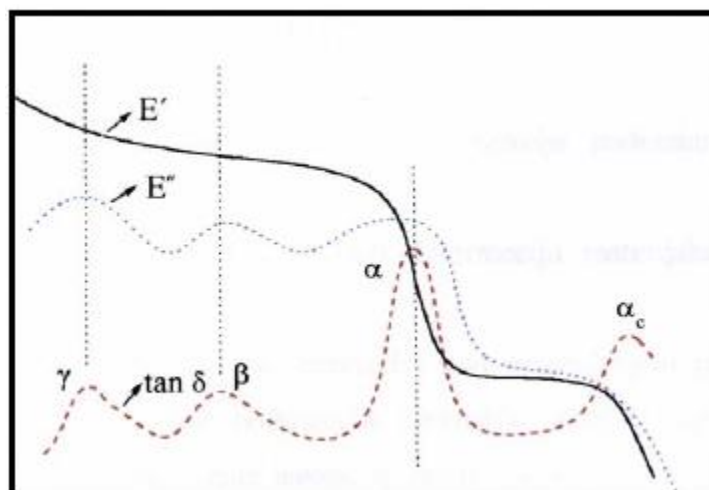
$E'$  se naziva modulom pohrane i vezan je uz svojstva elastične komponente.  $E''$  je modul gubitka i vezan je za viskoznu komponentu. Kut faznog gubitka,  $\delta$ , definira se omjerom modula gubitka i modula pohrane kao što prikazuje jednačina (10), te je mjera gubitka energije u materijalu uslijed viskoznog trenja [15], [19].

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (10)$$

Na slici 19. prikazan je jedan opći primjer relaksacijskog spektra koji je dobiven DMA analizom. Spektar prikazuje promjenu primarnih viskoelastičnih funkcija, modula pohrane, modula gubitka i kuta gubitka s obzirom na temperaturu. U staklastom području do deformacije dolazi uslijed lokalnih gibanja atoma. Zato je modul pohrane mnogo veći od modula gubitka, tj. znatno više se energije pohrani nego što se gubi periodičnim deformacijama. Zbog cikličkog naprezanja segmenti makromolekula postaju sve pokretljiviji, dolazi do gubitka energije, te posljedično i do naglog pada modula pohrane,  $E'$ , što odgovara staklištu ispitivanog materijala. Krivulja modula gubitka,  $E''$ ,



pak pokazuje maksimume različitih intenziteta koji su vezani uz relaksacije kinetičkih jedinica u polimeru, a maksimalni intenzitet je vezan za prijelaz vezan za staklište. Sekundarni relaksacijski prijelazi vezani su uz gibanje manjih kinetičkih jedinica, manjih su intenziteta te se javljaju pri temperaturama nižim od temperature staklišta. Kod kristalnih polimera, u području temperatura između tališta i staklišta, javlja se dodatni relaksacijski prijelaz, a vezan je uz molekularna gibanja amorfnih lanaca unutar kristalnih struktura. DMA analiza je također pogodna za praćenje pomaka staklišta u polimernim mješavinama. Staklišta kompatibilnih mješavina nalaze se između staklišta čistih komponenata što se brzim analizama može lako odrediti [15].

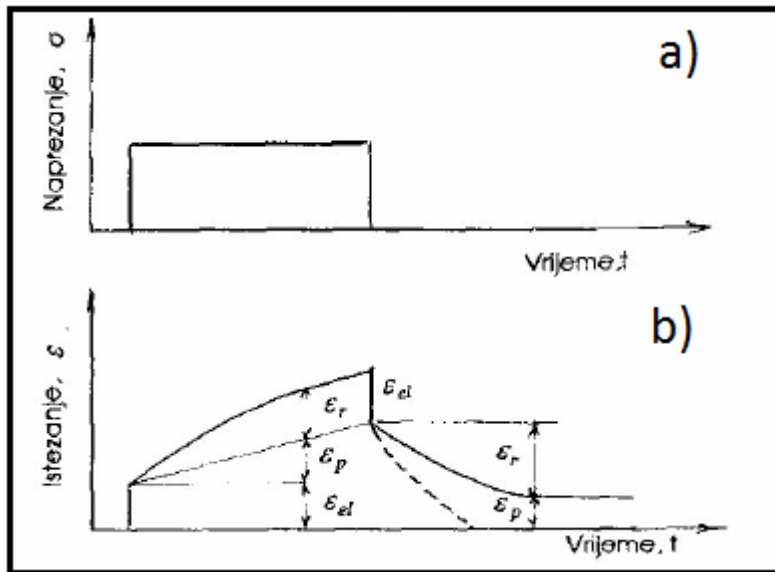


**Slika 19.** Prikaz tipičnog DMA spektra amorfno polimera [15].

Fizikalni procesi prestrukturiranja makromolekula uslijed djelovanja konstantnog opterećenja u izotermnim i neizotermnim uvjetima utječu na stabilnost polimernog materijala. Posljedica tih fizikalnih procesa je slabljenje njegovih primjenskih svojstava. Obzirom da su mehanička svojstva polimera vremenski ovisna, važno je promatrati i promjenu deformacije u vremenu pri konstantnom opterećenju, te promjenu naprezanja s vremenom uz konstantnu deformaciju materijala [15].

Ukupna deformacija neelastičnih materijala suma je elastične deformacije,  $\epsilon_{el}$  (ostvaruje se momentalno i vraća se odmah nakon prestanka djelovanja naprezanja), viskoelastične deformacije,  $\epsilon_r$  (vezana uz prestrukturiranje makromolekula), relaksacije (nakon prestanka djelovanja naprezanja vraća se kroz određeni vremenski period), te

plastične, ireverzibilne deformacije,  $\epsilon_p$  (zaostaje trajno), kao što je prikazano slikom 20. [15].



**Slika 20.** Prikaz udjela različitih oblika deformacija u krivulji puzanja (b) za primijenjeno naprezanje (a) [15].

### 3. ZAKLJUČAK

Jedna od najvažnijih svojstava materijala za njegovu primjenu u stvarnosti su toplinska svojstva. Zato metode toplinske analize danas imaju vrlo značajnu ulogu u karakterizaciji materijala, odnosno polimera. Svaka od 4 obrađene tehnike u ovom radu (TGA, DSC, TMA i DMA) pojedinačno pruža korisniku vrlo vrijedne informacije o ispitivanom materijalu. Teško je nemoguće uspoređivati vrijednost dobivenih informacija ovim tehnikama i ne može se reći koja je od ovih metoda najbolja. Međutim, ove tehnike se sve češće koriste kombinirano. Na taj način se dobivaju vrlo opširne i detaljne informacije vezane za toplinsku karakterizaciju polimernih materijala, kakve je teško ili gotovo nemoguće dobiti upotrebom bilo kojih drugih analitičkih metoda. Razvojem tehnologije današnje izvedbe instrumenata za provedbu ove 4 vrste toplinskih analiza omogućuju vrlo brza mjerenja i iznimno brzu i jednostavnu interpretaciju dobivenih rezultata. Kako se budu razvijali polimeri i materijali općenito, tako će vjerojatno i razvoj instrumentacije za provedbu toplinskih analiza ići prema još sofisticiranijim i moćnijim analizatorima.

#### 4. LITERATURA

1. Mercier, J.P., G. Zambelli, and W. Kurz, *Introduction to Materials Science*. 2002: Elsevier.
2. Narula, G.K., K.S. Narula, and V.K. Gupta, *Materials Science*. 1989: Tata McGraw-Hill.
3. Ohring, M., *Engineering Materials Science*. 1995: Academic Press.
4. Flory, P., *Principle of Polymer Chemistry*. 10th Print, Cornell Univ. Press, Ithaca (N. Y.), 1978.
5. Ebewele, R.O., *Polymer Science and Technology*. 2000: CRC Press.
6. Janović, Z., *Polimerizacije i polimeri*. 1997: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa.
7. Kovačić, T., *Struktura i svojstva polimera*. Udžbenici sveučilišta u Splitu, Split, 2010.
8. D. R. Paul, S.N., *Polymer Blends*. New Yoek, Academic Press, 1978.
9. Utracki, L.A., *Polymer Blends and Alloys*. Blackie Academic Profesional, London, 1995.
10. Utracki, L.A., *Commercial polymer blends*. Chapman&Hall, London, 1998.
11. Hall, C., *Polymer Materials*. J. Wiley & Sons, New York, 1991.
12. B. D. Favis, C.B.B., *Polymer Blends*. Wiley, New York, 2000.
13. Vaimakis, T.C., *Thermogravimetry (TG) or Thermogravimetric Analysis (TGA)*. Chemistry Department, Univeristy of Ioannina, P. O. Box 1186, Ioannina 45110, Greece.
14. Henies, P.J., *Thermal Methods of Analysis*. Chapman & Hall, Glasgow, 1995.

15. Grgurić, T.H., *Struktura i svojstva materijala*. Interna skripta, FKIT, Sveučilište u Zagrebu.
16. K. Lukas, P.L., *Differential Scanning Calorimetry: Fundamental Overview*. Department of Physics, Central Connecticut State University, New Britain.
17. *Investigation of Polymers with Differential Scanning Calorimetry*. Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Humboldt University of Berlin.
18. Haines, P.J. and R.S.o. Chemistry, *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2002: Royal Society of Chemistry.
19. Menard, K.P., *Thermomechanical Analysis Basics: Part 1 It's All Free Volume*. PerkinElmer.
20. Menard, K.P., *Dynamcal Mechanical Analysis: A Practical Introduction*. Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, Florida, USA, 1999.

## **5. ŽIVOTOPIS**

Rođena sam 11.12.1992. godine u Travniku, BIH. Završila sam osnovnu školu Vladimira Nazora u Vrsaru te potom nastavila školovanje u jezičnoj gimnaziji srednje škole Mate Balota u Poreču. Srednju školu završila sam 2011. godine. Iste godine upisala sam sveučilišni preddiplomski studij Ekoinženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Završni rad izradila sam na Zavodu za termodinamiku, strojarstvo i energetiku pod vodstvom doc. dr. sc. Domagoja Vrsaljka.