

# Mehanička svojstva polimera

---

**Dolčić, Ivona**

**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:149:759686>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-28**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivona Dolčić

MEHANIČKA SVOJSTVA POLIMERA

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić

Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2015.

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

## SAŽETAK

Pri uporabi polimera potrebno je poznavati njihova mehanička svojstva. Mehanička svojstva polimera izravno ovise o njihovoj molekularnoj strukturi. U ovom radu ispitana su mehanička svojstva polistirena (PS), polistirena visoke udarne žilavosti (HIPS), polietilena niske gustoće (PE-LD), polietilena visoke gustoće (PE-HD), polikaprolaktona (PCL), polilaktida (PLA) i poliuretana (PUR) i povezana su s njihovom strukturom. Rastezna svojstva ispitana su testom jednoosnog naprezanja, a relaksacijska svojstva testom relaksacije naprezanja. Uzorci su pripremljeni na hidrauličkoj preši, a testovi su provedeni na univerzalnoj mehaničkoj kidalici.

Mehanička svojstva povezana su s nekoliko važnih strukturnih čimbenika polimera. Ovisi značajno o temperaturi staklišta, odnosno o stanju u kojem se nalaze polimer pri temperaturi mjerenja. Tako PS i PLA koji imaju staklišta iznad temperature mjerenja imaju vrlo veliki modul elastičnosti i naprezanje, a malo istežanje prije loma, što proizlazi iz činjenice da se na temperaturi mjerenja nalaze u staklastom stanju u kojem su molekule vrlo krute te bez deformacije podnose visoko naprezanje. Za razliku od njih PE i PCL su u viskoelastičnom stanju u kojem su makromolekule vrlo gibljive pa imaju manje module i manje naprezanje te veće istežanje prije loma.

Drugi važan čimbenik je stupanj kristalnosti. PE-HD koji ima znatno veći stupanj kristalnosti od PE-LD-a puno je krutiji, ima i mnogo veći modul, veće naprezanje i puno manje istežanje prije loma, te za razliku od PE-LD-a, nema točku popuštanja.

Treći važan čimbenik je dodatak neke druge faze, primjerice elastomernog polibutadiena u polistiren. Dodatak polibutadiena u polistiren snižava vrijednost modula i prekidno naprezanje te višestruko povećava prekidno istežanje jer polibutadien apsorbira energiju i omogućava elastično istežanje.

Osim navedenih utjecaja, važna je također i kopolimerna struktura kao kod poliuretana. Poliuretan je izgrađen od dvije faze: tvrde kristalne, koja ima staklišta ispod mjerne temperature i meke amorfnе koja ima staklišta ispod sobne. Meka faza koja je već pri malim naprežanjima podložna trajnoj deformaciji određuje nisku vrijednost modula, ali i omogućava veliko, reverzibilno istežanje jer se pod utjecajem vanjske sile orijentiraju u smjeru istežanja dok tvrda faza sprječava nastanak mikropukotina i tako povećava čvrstoću i žilavost PUR-a.

**Ključne riječi:** mehanička svojstva, PS, HIPS, PE-LD, PE-HD, PCL, PLA, PUR, temperatura staklišta, stupanj kristalnosti.

## **ABSTRACT**

When using polymers, it is crucial to know their mechanical properties. Mechanical properties of polymers directly depend on their molecular structure. In this thesis the mechanical properties of the following polymers were tested and related to their structure: polystyrene (PS), high impact polystyrene (HIPS), high density polyethylene (PE-HD), low density polyethylene (PE-LD), polycaprolactone (PCL), polylactide (PLA) and polyurethane (PUR). Mechanical properties that were tested are tensile and relaxation properties. Tensile properties were tested with a uniaxial stress test and relaxation properties with a stress relaxation test. The samples were made on a hydraulic press and tested on a universal mechanical testing machine.

Mechanical properties are related to a several important structural factors. They depend on the glass transition temperature, i.e. on the state of the polymer at the measuring temperature. PS and PLA, which have the glass transition temperature higher than the measuring temperature, have a high elasticity modulus and stress, and a low strain se break, which comes from the fact that they are in the glassy state in which the molecules are very rigid and they can endure high stress without deformation. Unlike them, PE and PCL are in the viscoelastic state in which the macromolecules are very flexible so they have lower elasticity modules and stress, and higher strain at break.

The second important factor is the level of crystallinity. PE-HD, which has a higher level of crystallinity than PE-LD, is more brittle, has a higher elasticity module and stress, and a much lower strain before fracture. Unlike PE-LD, it does not have a yield point.

The third factor is the addition of another phase, e.g. elastomeric polybutadiene in polystyrene. Adding polybutadiene lowers the elasticity module and fracture stress and increases the fracture strain because polybutadiene absorbs energy and allows elastic strain.

The copolymer structure is also important, like in polyurethane. Polyurethane has two phases: hard crystalline phase, which has the glass transition temperature higher than the measuring temperature and soft amorphous phase which has the glass transition temperature lower than the measuring temperature. The soft phase allowes high, reversible strain and the hard phase stops the formation of microcracks and increases hardness and toughness.

**Key words:** mechanical properties, PS, HIPS, PE-LD, PE-HD, PCL, PLA, PUR, glass transition temperature, level of crystallinity.

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	2
<b>2.1. Podjela polimernih materijala</b> .....	2
<b>2.2. Struktura polimernih molekula (konformacija i konfiguracija)</b> .....	6
<b>2.2.1. Konfiguracije</b> .....	7
<b>2.2.2. Konformacije</b> .....	9
2.2.2.1. Statističke, savitljive konformacije.....	9
2.2.2.2. Ukrućene, nesavitljive konformacije.....	10
<b>2.3. Nadmolekulna struktura polimera</b> .....	11
<b>2.3.1. Amorfni polimeri</b> .....	12
<b>2.3.2. Kristalni i kristalasti polimeri</b> .....	13
<b>2.3.3. Orijehtacija</b> .....	15
<b>2.4. Fazni prijelazi polimernih materijala</b> .....	15
<b>2.4.1. Fizička i fazna stanja polimera</b> .....	16
<b>2.4.2. Deformacijska stanja polimera</b> .....	16
<b>2.4.3. Temperature prijelaza</b> .....	18
<b>2.4.4. Utjecaj stupnja uredenosti strukture i umreženosti polimera nadeformacijska stanja</b> .....	19
<b>2.5. Mehanička svojstva polimera</b> .....	20
<b>2.5.1. Plastična, elastična i viskoelastična deformacija</b> .....	21
<b>2.5.2. Ovisnost rastezno naprežanje – istežanje</b> .....	22
<b>2.5.3. Relaksacijska svojstva</b> .....	27
2.5.3.1. Relaksacija naprežanja.....	27
2.5.3.2. Elastični postefekt.....	28
2.5.3.3. Prisjetljivost.....	29
<b>2.5.4. Utjecaj strukture na mehanička i uporabna svojstva polimera</b> .....	29
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	33
<b>3.1. Materijali</b> .....	33
<b>3.2. Priprava uzoraka</b> .....	34
<b>3.3. Određivanje rasteznih svojstava polimera</b> .....	35

3.4. Određivanje relaksacijskih svojstava testom relaksacije naprežanja.....	36
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>37</b>
4.1. Struktura istraživanih polimera.....	37
4.1.1. Polistiren (PS).....	37
4.1.2. Polistiren visoke udarne žilavosti (HIPS).....	38
4.1.3. Polietilen (PE).....	39
4.1.4. Polilaktid (PLA).....	42
4.1.5. Polikaprolakton (PCL).....	43
4.1.6. Poliuretan (PUR).....	44
4.2. Rastezna svojstva polimera.....	46
4.2.1. Rezultati testa jednoosnog istezanja.....	46
4.2.2. Ovisnost mehaničkih svojstava o strukturi.....	50
4.3. Relaksacijska svojstva polimera.....	56
<b>5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>60</b>
<b>6. LITERATURA.....</b>	<b>62</b>

## 1. UVOD

Polimeri su makromolekulni spojevi sastavljeni od istovrsnih ponavljanih jedinica. Sastoje se od dugih, savitljivih makromolekula koje stalno mijenjaju oblik i ne sadrže određen, za svaku polimernu vrstu jednak broj ponavljanih jedinica, mera, već taj broj mora biti dovoljno velik, da se s povećanjem ili smanjenjem za jednu jedinicu, većina njegovih svojstava značajno ne mijenja. Polimeri mogu biti prirodni ili sintetski. Pretežito su organskog podrijetla i sastoje se uglavnom od ugljika, vodika, kisika, dušika i sl. Dobivaju se sintetskim metodama procesima polimerizacije ili modifikacijama prirodnih makromolekulnih tvari.

Makromolekule polimera mogu biti linearne, granate ili umrežene strukture. Oblik molekule određen je prostornim razmještajem atoma, a polimerne molekule zbog svoje makromolekulne prirode imaju velik broj strukturnih prostornih oblika. S obzirom na nadmolekulnu strukturu polimeri mogu biti:

- amorfni - odsutnost bilo kojeg pravilnog poretka molekule; makromolekule u amorfnom stanju opisuju se modelom statističkog klupka kao skup isprepletenih makromolekula,
- kristalni - konfiguracijski regularne makromolekule s konformacijama velike geometrijske pravilnosti; struktura ponavljanih jedinica omogućava da se pojedini makromolekulni segmenti mogu međusobno pravilno poredati,
- kristalasti - sastavljeni od kristalnih i amorfni područja, tj. područja s uređenim i savijenim lancima i područja s nasumce zapletenim lancima,
- kapljeviti kristalni - molekule orijentiranjem ne stvaraju kristalnu strukturu nego međufazu između trodimenzijske uređenosti kristala i uređenosti bliskog poretka kapljevina.

Polimeri su viskoelastična tijela. U praktičnoj primjeni mehanička svojstva im ovise o vrsti primijenjene sile. Tri osnovna, najvažnija tipa sila su: rastezna, pritisna i smična. Međutim, najvažniji čimbenici koji određuju mehanička svojstva polimera su: struktura, prosječna molekularna masa, raspodjela molekularnih masa, stupanj reda kod amorfni polimera i stupanj kristalnosti te fizičko i fazno stanje polimera.

Cilj ovog rada bio je povezati rastezna i relaksacijska mehanička svojstva polistirena (PS), polistirena visoke udarne žilavosti (HIPS), polietilena niske gustoće (PE-LD), polietilena visoke gustoće (PE-HD), polikaprolaktona (PCL), polilaktida (PLA) i poliuretana (PUR) s njihovom strukturom.

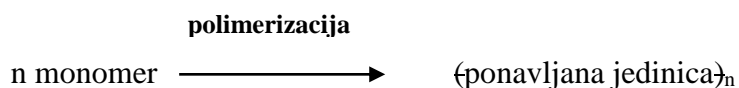


## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Podjela polimernih materijala

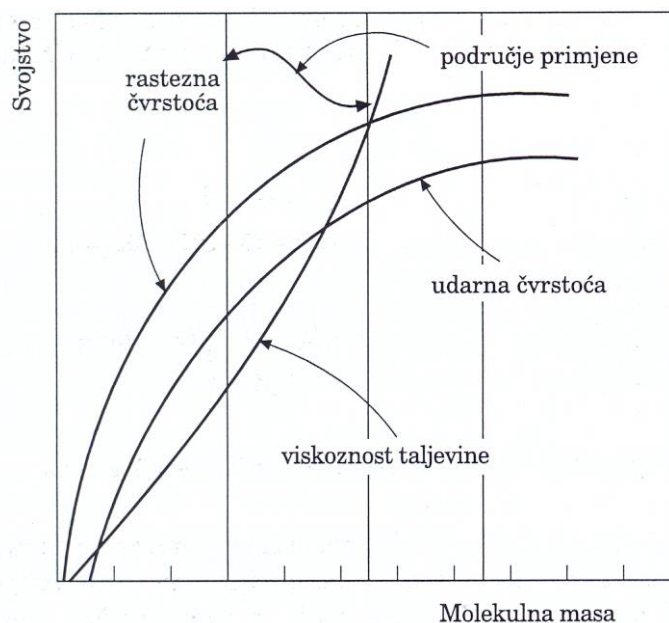
Makromolekule su kemijski spojevi vrlo velikih relativnih molekularnih masa u rasponu od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna, od 10 do 1000 nm, pa ulaze u područje koloidnog razdjeljenja tvari. Velika većina makromolekula sastavljena je od istovrsnih ponavljanih jedinica pa se nazivaju polimeri. Riječ *polimer* je grčkog podrijetla (poli i meros), a prvi put ju upotrebljava švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius 1833., nazvavši tako kemijske spojeve koji imaju jednaki sastav, a razlikuju se veličinom molekularne mase. Prema današnjoj predodžbi, polimeri se sastoje od dugih, savitljivih makromolekula koje stalno mijenjaju oblik i ne sadrže određen, za svaku polimernu vrstu jednak broj ponavljanih jedinica, mera, već taj broj mora biti dovoljno velik, da se po definiciji IUPAC-a (engl. International Union of Pure and Applied Chemistry), s povećanjem ili smanjenjem za jednu jedinicu, većina njegovih svojstava značajno ne mijenja.

Broj ponavljanih jedinica polimerne molekule naziva se stupanj polimerizacije, DP, (engl. degree of polymerization), pa njegov produkt s molekularnom masom ponavljane jedinice ( $M_0$ ) tvori molekularnu masu polimera ( $M_n$ ):



$$\overline{M}_n = \overline{DP} M_0 \quad \text{odnosno} \quad \overline{DP} = \frac{\overline{M}_n}{M_0} \quad (1)$$

Polimeri s malim stupnjem polimerizacije obično su viskozne kapljevine ili lako taljive krutine, lako su topljivi i nazivaju se oligomerima. Polimeri s većim stupnjem polimerizacije i molekularnim masama većim od 10 000 otapaju se uz prethodno bubrenje i općenito stvaraju čvrste filmove ili vlakna, a neka temeljna svojstva im se mijenjaju kako je prikazano na slici 1.



**Slika 1.** Utjecaj molekulne mase na neka mehanička svojstva plastomera

Polimeri su pretežito organskog podrijetla i sastoje se uglavnom od ugljika, vodika, kisika, dušika i sl. Rijetko sadrže i anorganske elemente kao B, Si, P, S, F i Cl pa ovisno o njihovom udjelu mogu biti poluorganski ili potpuno anorganski polimeri. Anorganski polimeri ne sadrže ugljikove atome već su građeni od makromolekula koje sadrže anorganske temeljne lance i bočne skupine. Polimeri se dobivaju sintetskim metodama procesima polimerizacije i u manjem opsegu, modifikacijama prirodnih makromolekulnih tvari. Polimerizacija je kemijska reakcija kojom niskomolekulni spojevi, monomeri, međusobnim povezivanjem kovalentnim vezama stvaraju polimere, tvari vrlo velikih molekulnih masa i dimenzija. Najzastupljenija monomerna funkcionalna skupina je ona s dvostrukim vezama, i to u vinilnim spojevima, dienima, aldehidima i ketonima, a zatim slijede funkcionalne reaktivne skupine kao što su karboksilne, hidroksilne, amino, epoksidne i izocijanatne skupine. Posebna vrsta monomera su ciklički spojevi koji se povezuju uz otvaranje prstena i nastajanje linearnih makromolekula. Najpoznatiji su ciklički eteri, esteri, anhidridi, acetali, amidi i siloksani.

Polimerne tvari razvrstavaju se na nekoliko načina:

### 1. Prema podrijetlu

- ✓ Prirodni polimeri : celuloza, škrob, kaučuk, svila, vuna, pamuk i biopolimeri. Biopolimeri su prirodni polimeri od kojih su građena živa bića, na primjer bjelančevine, nukleinske kiseline, posebni polisaharidi, hormoni, fermenti i sl.
  
- ✓ Sintetski polimeri
  - a) prema reakcijskom mehanizmu nastajanja:
    - stupnjeviti (postupni, kondenzacijski)
    - lančani (adicijski)
  - b) prema vrsti ponavljanih jedinica
    - homopolimeri (jedna vrsta ponavljanih jedinica)
    - kopolimeri (dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica)
  - c) prema oblicima makromolekula
    - linearne, granate, umrežene, trodimenzionalne

### 2. Prema primjenskim svojstvima

- ✓ poliplasti (plastični materijali): plastomeri (termoplastične mase) i duromeri (termoreaktivne plastične mase)
- ✓ elastomeri
- ✓ vlakna
- ✓ premazi, ljepila, veziva, funkcionalni polimeri: katalizatori, ionski izmjenjivači, poboljšivači viskoznosti, membrane, elektrovodljivi, senzori, monitori itd.

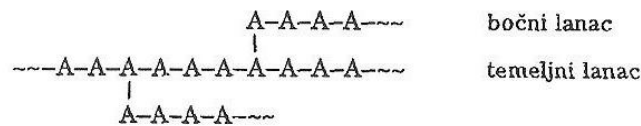
### 3. Prema oblicima makromolekula

**Linearne** makromolekule imaju visok stupanj simetrije. Ponavljane jedinice linearnih makromolekula vezane su u kontinuiranom nizu u lancu koji može biti izdužen ili klupčast. Svaka ponavljana jedinica vezana je sa samo dvije susjedne ponavljane jedinice, a molekula ima samo dvije krajnje skupine (X i Y):

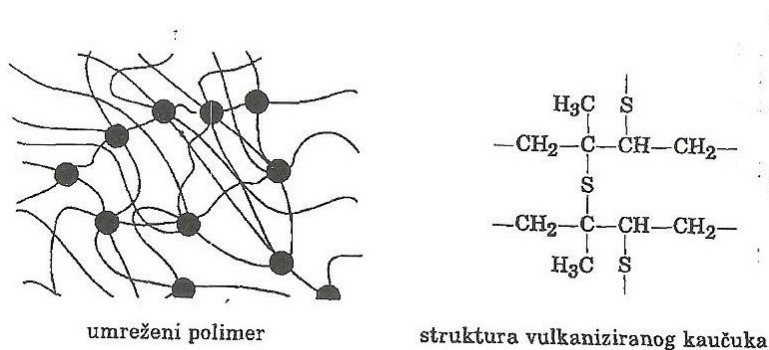


Zbog velikog broja ponavljanih jedinica (A), krajnje skupine nemaju znatnog utjecaja na konačna svojstva polimera.

**Granate** makromolekule sastoje se od temeljnog linearnog lanca poredanih ponavljanih jedinica i manjeg broja bočnih lanaca obično nižeg stupnja polimerizacije:

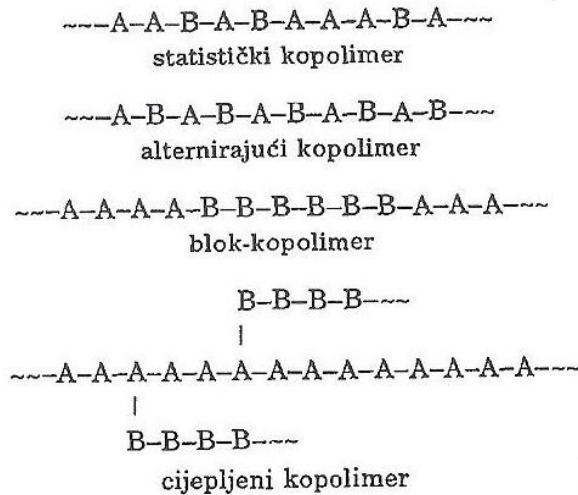


Raspored i veličina bočnih lanaca ovise o vrsti polimera, a do njihovog nastajanja lako dolazi ako je određen broj monomernih jedinica višefunkcionalan, tj. ima više reaktivnih skupina. Ako su bočni lanci relativno kratki u usporedbi s glavnim lancem, makromolekula zadržava većinu svojstava linearne makromolekule. Uz prisutnost većeg broja višefunkcionalnih skupina nastaju polimeri **trodimenzionalne, umrežene strukture**. Trodimenzionalne strukture nastaju i naknadnim međusobnim povezivanjem linearnih makromolekula kovalentnim vezama, obično u prisutnosti određenih niskomolekulnih tvari. Jedan od primjera je proces zvan vulkanizacija u kojem dolazi do povezivanja poliizoprenskih molekula prirodnog kaučuka u prisutnosti sumpora. Potpuno umreženi polimerni sustav zapravo je jedna divovska makromolekula.



Polimeri koji se sastoje od makromolekula kemijski istovrsnih ponavljanih jedinica nazivaju se homopolimerima, a kad sadrže dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica nazivaju se kopolimerima. Polimeri koji sadrže iste vrste ponavljanih jedinica; ali nastale reakcijom dviju vrsta molekula monomera koji sadrže po dvije istovrsne funkcionalne skupine na istoj monomernoj molekuli također pripadaju među homopolimere, a nastaju reakcijama

stupnjevitih polimerizacija. Svojstva kopolimera ovise o kemijskoj prirodi i udjelu pojedinih monomera, ali i o njihovom rasporedu uzduž lanca makromolekula. Obzirom na raspored ponavljajućih jedinica razlikuju se:



*Statistički kopolimer* - najzastupljenija vrsta polimera, ponavljajuće jedinice pojavljuju se slučajnim redoslijedom, a osim dva monomera u reakciji mogu sudjelovati i tri monomera (terpolimeri), a rijetko i četiri.<sup>1</sup>

*Alternirajući kopolimeri* - ponavljane jedinice se u makromolekuli pojavljuju nekim pravilnim redoslijedom.

*Blok kopolimeri* - u lančastom se nizu naizmjenice smjenjuju duži odsjecci s jednom ili drugom vrstom ponavljanih jedinica.

*Cijepljeni kopolimeri* - na dugački glavni lanac jednog tipa ponavljanih jedinica kemijski se vežu kraći lanci drugog tipa ponavljanih jedinica.<sup>2</sup>

## 2.2. Struktura polimernih molekula (konformacija i konfiguracija)

Oblik molekule određen je prostornim razmještajem atoma, a polimerne molekule zbog svoje makromolekulne prirode imaju velik broj strukturnih prostornih oblika. Makromolekule su najčešće lančane strukture jer se sastoje od niza povezanih ponavljanih jedinica, a položaj atoma u molekulama određen je njihovim prostornim razmještajem ili stereoizomerima. Prostorni razmještaj uključuje strukture koje se razlikuju prema konfiguraciji i konformaciji.<sup>1</sup>

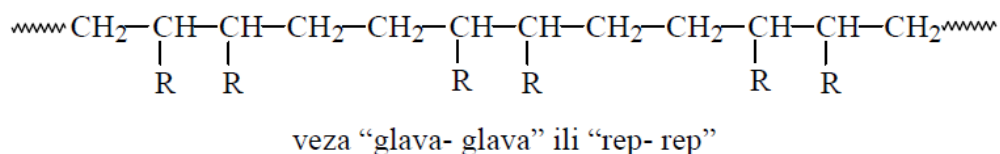
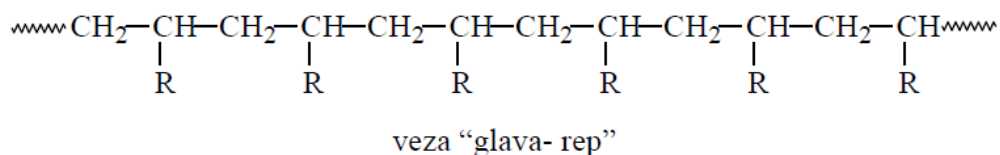
### 2.2.1. Konfiguracije<sup>2</sup>

Konfiguracija makromolekula definira prostorni razmještaj skupina atoma oko jednog ugljikovog atoma, tj. broj tipova ponavljanih jedinica, kemijsku strukturu ponavljanih jedinica te redoslijed i način vezanja ponavljanih jedinica. Kod makromolekula postoje četiri hijerarhijske razine strukturiranja: konfiguracija ponavljane jedinice, bliski konfiguracijski poredak, daleki konfiguracijski poredak i konfiguracija makromolekula kao cjeline. Različitost konfiguracija dovodi do razlika u fizičkim svojstvima polimera.

**Konfiguracija ponavljane jedinice** definira konfiguraciju bočnih skupina (npr. orto- ili para- izomeri), ali za složenije ponavljane jedinice treba definirati i konfiguraciju skeletnih atoma koji čine okosnicu makromolekulnog lanca. Konfiguracija ponavljane jedinice pokazuje u kojoj se mjeri ponavljana jedinica razlikuje od monomera.

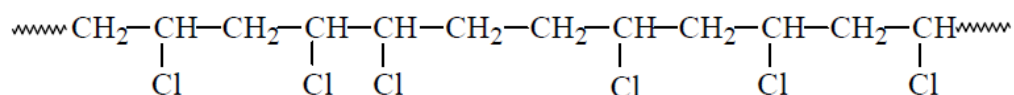
**Bliski konfiguracijski poredak** opisuje vezu između susjednih ponavljanih jedinica. Bliski konfiguracijski poredak može biti raznovrstan čak i za linearne homopolimere ako ponavljana jedinica nije potpuno simetrična. Moguće su sljedeće konfiguracijske strukture:

– *Regularne veze* predstavljaju pravilan poredak ponavljanih jedinica uzduž lanca makromolekule. Polimeri s regularnim vezama nazivaju se regularni ili pravilni polimeri. Vezivanje može biti po tipu “glava-rep“, “glava-glava” ili “rep-rep”:



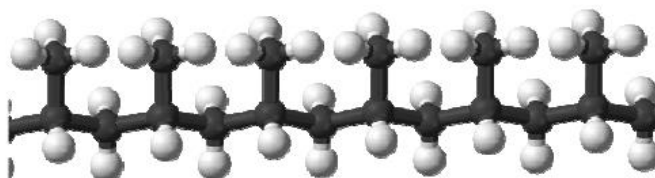
Ponavljane jedinice tijekom polimerizacije uglavnom se povezuju po modelu “glava-rep“.

- *Neregularne veze* nastaju ako se u nekom dijelu polimernog lanca s vezama primjerice “glava-rep” pojavi veza “glava-glava” čime se remeti pravilan redoslijed ponavljanih jedinica u lancu. Takve veze nazivaju se neregularnim (nepravilnim) vezama, a polimeri neregularnim (nepravilnim) polimerima. Primjer je neregularni poli(vinil-klorid):

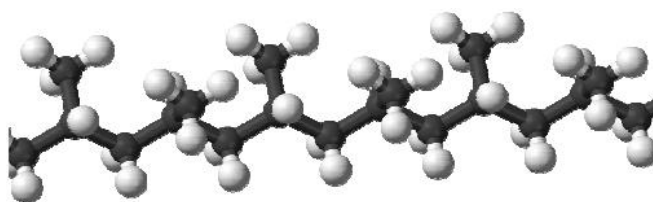


Neregularnu strukturu uglavnom imaju razgranati polimeri. Ona može biti i rezultat statističkih redosljeda ponavljanih jedinica različite kemijske konstitucije. Ovaj tip neregularnosti većinom se primjećuje kod kopolimera. *Taktni polimer* je regularni polimer kojemu se molekule sastoje od samo jedne vrste ponavljanih, konfiguracijskih jedinica povezanih istim slijedom, tj. imaju pravilan raspored svih atoma u prostoru. S obzirom na oblik ponavljane konfiguracijske jedinice taktni polimeri mogu biti:

a) Izotaktni polimer – stereoregularni polimer u kojemu je ponavljana konfiguracijska jedinica uvijek u istom konfiguracijskom obliku. Primjerice u molekuli izotaktnog polipropilena (vinilnog polimera) svi se supstituenti nalaze s iste strane polimernog lanca:



b) Sindiotaktni polimer – stereoregularni polimer u kojemu se ponavljana jedinica naizmjenično pojavljuje u dva konfiguracijska oblika koja su u enantiomernom odnosu. Zato se u vinilnim polimerima, primjerice u sindiotaktičnom polipropilenu supstituenti nalaze na suprotnim stranama makromolekulnog lanca:



c) Aтакtni polimer – polimer koji ima nepravilno raspoređene supstituente. Polimeri s većim brojem kiralnih mjesta u osnovnoj konfiguracijskoj jedinici mogu biti ataktni s obzirom na pojedinačna kiralna mjesta ili s obzirom na sva kiralna mjesta, ovisno o tipu njihove raspodjele u lancu.

d) Stereo-blok-polimer – polimer čije se makromolekule sastoje od duljih sekvencija stereoregularne konfiguracije.

**Daleki konfiguracionjski poredak** opisuje konfiguraciju znatnih dijelova makromolekule sastavljenih od nekoliko desetina pa i stotina ponavljanih jedinica. Tim poretkom opisuju se primjerice nizovi ponavljanih jedinica iste stereoregularnosti, tzv. stereoblokovi i nizovi raznih tipova ponavljanih jedinica u kopolimeru.

**Konfiguracija makromolekule kao cjeline** opisuje opći izgled makromolekule (linearnost, granatost, itd.) Bočni lanci u granatim molekulama mogu zajedno s glavnim lancem tvoriti oblike križa, češlja, dvostranog češlja, zvijezde itd. i moguća je izvjesna regularnost u tim oblicima. Kod umreženih makromolekula također je moguća izvjesna regularnost pa je regularna trodimenzijski umrežena makromolekula analogna kristalnoj rešetki.

### **2.2.2. Konformacije**

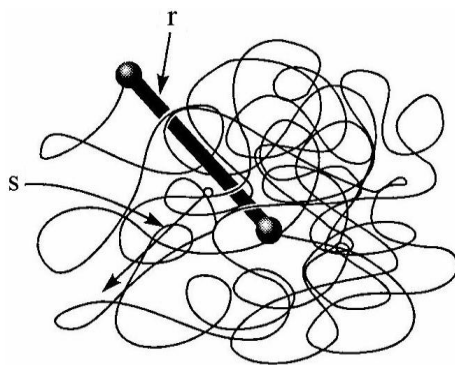
Pojam konformacije odnosi se na oblik cijele molekule. Konformacijama se nazivaju oblici molekule koji zbog toplinskih gibanja ili utjecaja sekundarnih veza prelaze jedan u drugi rotacijom molekulnih skupina oko pojedinih kemijskih veza u molekuli. Molekula prelazi iz jedne u drugu konformaciju bez kidanja kemijskih veza. Većina polimera je organske prirode, a najveći broj u temeljnom lancu sadrži isključivo ugljikove atome. Ugljikov atom je tetraedarskog oblika s četiri ekvivalentne  $sp^3$  orbitale koje su pod kutom od  $109^\circ 28'$ . Zbog takvog oblika, povezivanjem ugljikovih atoma u lančanu molekulu dobiva se u idealnom slučaju "cik-cak" planarna konformacija. Mogućnost rotacije oko jednostrukih C-C veza omogućuje polimernim molekulama gotovo neizmjeran broj konformacija. Međutim, te različite konformacije nisu energijski ravnopravne, pa je većina makromolekula pretežito u samo jednoj ili u malom broju konformacija. Stabilan oblik makromolekule je onaj u kojem je potencijalna energija minimalna. Ostale konformacije su nestabilne i predstavljaju samo prijelazni oblik iz jedne stabilne konformacije u drugu. <sup>1</sup>

#### *2.2.2.1. Statističke, savitljive konformacije*

Rotacija C-C veza može biti ograničena zbog strukturnih posebnosti kao npr. kod granatih i umreženih molekula i makromolekula s krutim aromatskim ili heterocikličkim ponavljanim jedinicama. Međutim, linearne makromolekule imaju vrlo veliku slobodu gibanja oko jednostrukih veza ograničenu ponajviše tetraedarskom strukturom ugljikovog atoma koja uvjetuje određene energijski povoljnije pravce gibanja. U realnim sustavima dolazi i do



steričkih smetnji među segmentima unutar makromolekule, posebice međumolekulnim utjecajima, tako da molekula zauzima konformacijski oblik u kojem se postiže maksimalna entropija. Taj oblik je u većini slučajeva statistički najvjerojatniji, neodređen oblik, zvan statistička konformacija, koje se zbog oblika naziva i statističko klupko (slika 2). U statističkoj konformaciji javlja se velik broj polimera pretežito u čvrstom, amorfnom stanju kao i u otopinama.<sup>1</sup> Važna veličina koja određuje oblik statističke konformacije je udaljenost krajeva lanaca makromolekula, obično označena slovom  $r$ . Volumen je karakteriziran polumjerom vrtnje statističkog klupka  $s$ . Zbog molekulnog gibanja, osobito izraženog pri višim temperaturama ili otopinama, udaljenost krajeva i polumjer vrtnje za skupinu makromolekula istog stupnja polimerizacije, odnosno monodisperznog uzorka, stalno se mijenjaju.<sup>2</sup>

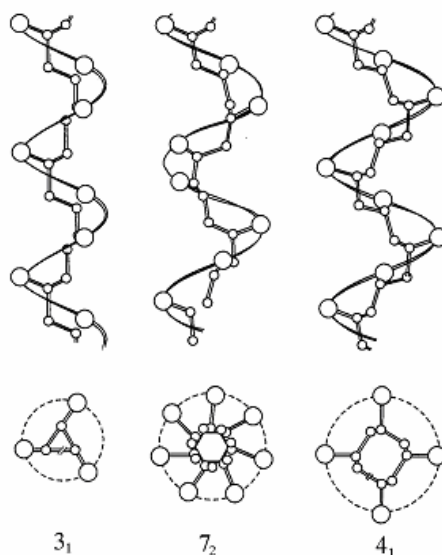


**Slika 2.** Konformacija statističkog klupka<sup>2</sup>

#### 2.2.2.2. *Ukručene, nesavitljive konformacije*

Konformacije s određenim kutem rotacije oko jednostrukih veza su ukružene, štapićaste konformacije. Sintetski polimeri poput poliestera i poliamida javljaju se u stabilnoj ispruženoj konformaciji ako su ograničeni u rotaciji jednostrukih veza zbog krutih, uobičajeno aromatskih ponavljanih jedinica i/ili s jakim sekundarnim međumolekulnim vezama. Nastajanje tih konformacija pospješeno je jakim vodikovim vezama između -CO i -NH skupina susjednih makromolekula. Veći broj vodikovih veza, kao i prisutnost aromatskih struktura u molekulama poliamida smanjuju njihovu savitljivost, a povećavaju krutost. Zamjenom vodikovih atoma s drugim, voluminoznim skupinama, u ponavljanim jedinicama makromolekule, dolazi do znatnog narušavanja planarne strukture i stvaranja novih, energijski povoljnijih rotacijskih kuteva veza. Najmanje steričke smetnje i

najstabilniji prostorni razmještaj, uz minimum potencijalne energije međudjelovanja bočnih skupina kod većine vinilnih, strukturom sličnih polimera i posebno kod polimera u izotaktnoj konformaciji postiže se kad njihove molekule poprime spiralni, helikoidalni oblik odnosno konformaciju uvijanjem oko smjera protezanja. Ovisno o vrsti i veličini supstituenata moguć je čitav niz spiralnih konformacija (slika 3).<sup>1</sup>



**Slika 3.** Spiralne konformacije izotaktnih vinilnih polimera s različitim bočnim skupinama  $X_n = 3_1, 7_2$  i  $4_1$ <sup>2</sup>

Najmanji segment spiralne konformacije, uvojnica ili heliks, označava se s brojem jedinica  $X$  po zavojima  $n$ , oznakom  $X_n$ . Primjerice oznaka  $3_1$  pokazuje da nakon prvog zavoja dolazi do poklapanja trećeg supstituenta i definira se kao period identiteta. Većina izotaktnih polimera najčešće se javlja u  $3_1$  spiralnoj konformaciji. Fizikalna, kemijska i biološka svojstva polimera ovise o spiralnom rasporedu.<sup>2</sup>

### 2.3. Nadmolekulna struktura polimera

Izvršna fizička svojstva polimeri zahvaljuju dugolančanoj makromolekulnoj strukturi u kojoj su međumolekulne sile relativno velike jer se ostvaruju velikim brojem sekundarnih veza. U određenom polimeru te sile rastu s porastom duljine lanca makromolekula i za vrlo visoki stupanj polimerizacije mogu premašiti jakost primarnih valencijskih sila. Zato polimerne tvari i ne isparavaju, a teže se i otapaju u usporedbi s niskomolekulnim tvarima. Veličina međumolekulnih sila izražena kao KE ili GKE određuje i osnovna svojstva polimera kao

materijala. Tako polimeri kojima vrijednost za KE iznosi do 8 kJ/mol po 0,5 nm duljine makromolekule (tablica1) imaju elastomerna svojstva, a oni iznad 21 kJ/mol imaju svojstva vlaknastih materijala. Polimeri kojima vrijednosti za KE iznose 8 do 21 kJ/mol imaju svojstva plastomera.<sup>1</sup>

**Tablica 1.** Vrijednost kohezijske energije (KE) tipičnih polimera za duljinu segmenta makromolekule od 0,5 nm<sup>1</sup>

Polimer	KE/kJmol <sup>-1</sup>	Polimer	KE/kJmol <sup>-1</sup>
Polietilen	4,2	Polistiren	16,7
Polibutadien	4,6	Poli(vinil-alkohol)	17,6
Poliizobuten	5,0	Poliamidi	24,3
Poli(vinil-klorid)	10,9	Celuloza	26,0
Poli(vinil-acetat)	13,4		

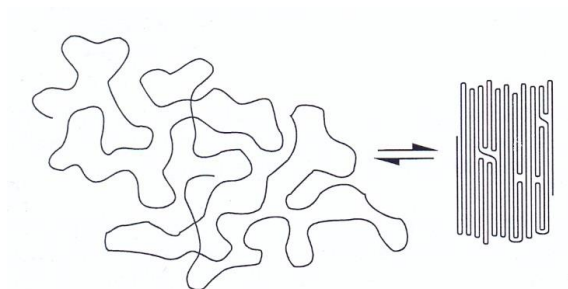
Nadmolekulna struktura općenito je struktura sastavljena od strukturnih elemenata većeg reda u odnosu na atome u molekularnoj strukturi. Ona nastaje kao rezultat prostornog uređivanja molekula zbog međumolekulnih privlačnih sila. Morfologija makromolekula posljedica je različitih *nadmolekulnih struktura polimera*. S obzirom na nadmolekulnu strukturu polimeri mogu biti amorfni, kristalni, kristalasti i kapljevit kristalni.<sup>2</sup>

### 2.3.1. Amorfni polimeri<sup>2</sup>

Potpuno amorfna polimerna struktura odlikuje se odsutnošću bilo kojeg pravilnog poretka molekula, tj. sustav je uvijek u stanju nereda. Amorfni čvrsti polimeri su u staklastom ili u gumastom stanju ako su im makromolekulni lanci poprečno povezani (što je slučaj kod elastomera). Kristalni polimeri postaju amorfni iznad tališta. Uobičajeno je da se makromolekule u amorfnom stanju opisuju modelom statističkog klupka, tj. kao skup manje ili više isprepletenih makromolekula. Nadmolekulna struktura amorfnih polimera još uvijek nije do kraja razjašnjena.

### 2.3.2. *Kristalni i kristalasti polimeri*<sup>2</sup>

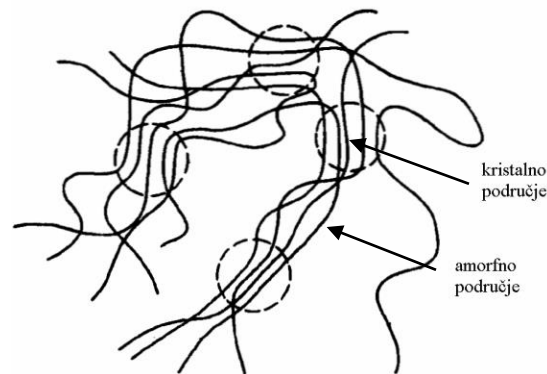
Osnovni uvjet koji određuje mogućnost stvaranja kristalnih polimera je postojanje konfiguracijski regularnih makromolekula i konformacija velike geometrijske pravilnosti, tj. struktura ponavljanih jedinica koja omogućava da se pojedini makromolekulni segmenti mogu međusobno pravilno poredati. Na mogućnost nastajanja kristalnih područja utječu i međumolekulna privlačenja. Što su jače sekundarne veze u linearnim makromolekulama, to je i veća sklonost prema stvaranju uređenih kristalnih područja, osobito pri hlađenju iz taljevine (slika 4).



**Slika 4.** Oblik makromolekula pri nastajanju sredenog kristalnog poretka iz taljevine<sup>1</sup>

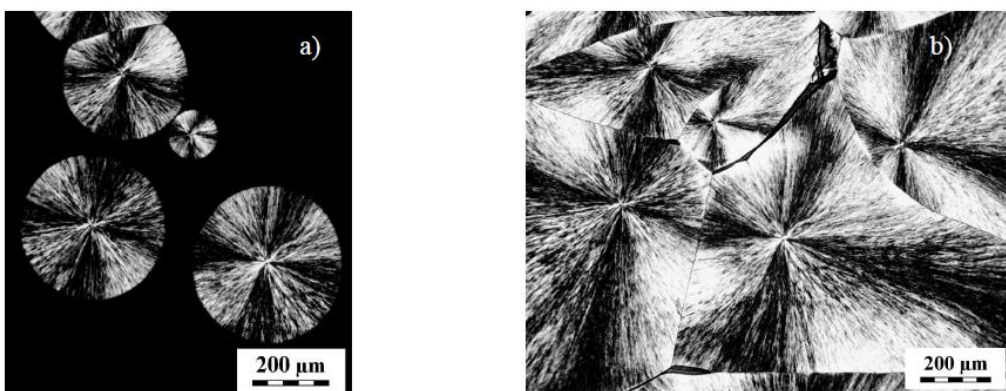
Polimeri skloni nastajanju kristala su npr. polietilen, poli(oksimetilen), poliamid 66 i dr. kao i polimeri regularne izotaktične ili sindiotaktične konfiguracije. Oni imaju veliki stupanj kristalnosti jer linearne makromolekule pokazuju veliku sklonost međusobnom pakiranju, stvarajući snopove paralelnih molekula. Kruti polimeri kao što su polistiren, poli(vinil-klorid) i poli(metil-metakrilat) imaju mali ili nikakav stupanj kristalnosti, jer krute skupine u ponavljanim jedinicama njihovih makromolekula ukrućuju molekulu i ne dopuštaju viši stupanj uređenosti, tj. stvaranje pakiranih snopova. Vrlo velika krutost polimernog sustava umreženih makromolekula potpuno sprječava nastajanje uređenih kristalnih područja. Vrlo velika elastičnost također sprječava pakiranje takvih makromolekula i nastajanje kristalnih područja, što elastomere čini amorfni polimerima. Većina polimernih sustava su *kristalasti*, sastavljeni od kristalnih i amorfni 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 (nepravilno savijeni dijelovi lanaca, petlje izvan površine kristala, slobodni krajevi lanaca, zapletenost lanaca i slično). 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 amorfni

područja, slika 5. Veći udio kristalne faze u polimeru povećava gustoću, tvrdoću, čvrstoću i postojanost prema otapalima, dok veći udio amorfne faze povećava elastičnost i olakšava preradljivost.



**Slika 5.** Model kristalnog polimera prema teoriji resastih micela

Neki jednostavni polimeri kristalizacijom iz vrlo razrijeđenih otopina mogu tvoriti monokristale. Ti precizni kristali imaju oblik vrlo tankih ploča ili lamela. Nastajanje kristala objašnjava se teorijom savijenog lanca. Prema toj teoriji polimerni se lanci savijaju uzduž lanca u pravilnim razmacima sa zaokretima u obliku slova "U" i formiraju *lamelu*. Jedan lanac može sudjelovati u izgradnji jedne ili više lamela. Kristalizacijom polimera iz taljevine nastaju *sferoliti* (slika 6). Sferolit je sferno oblikovana kristalna struktura koja predstavlja kompliciran skup lamelnih jedinica, a uočavaju se po karakterističnim *malteškim križevima*. Rast sferolita započinje iz jednog nukleusa, iz kojeg se lepezasto šire uz uvijanje i grananje trake lamelnih jedinica.



**Slika 6.** Pojedinačni sferoliti (a) i sferoliti snimljeni polarizacijskim mikroskopom (b) u kristaliziranom poli(etilen-oksidu)

### 2.3.3. *Orijentacija*<sup>2</sup>

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. To se koristi kao prednost u proizvodnji sintetskih vlakana i filmova, a nepoželjna je pojava kod postupaka prešanja. Orijentacija amorfnih polimera događa se jednostavnim preuređivanjem statističkih klupčastih makromolekula. Kod kristalnih i kristalastih polimera mehanizam tog procesa je puno kompleksniji, kristaliti se mogu orijentirati ili čak potpuno strukturno preurediti. Taj proces se naziva naprezanjem inducirana kristalizacija ili prekrystalizacija. Može se provesti hladnim razvlačenjem pri sobnoj temperaturi (npr. PE-LD). Krhka plastika može biti orijentirana samo pri povišenim temperaturama.

Djelovanjem rasteznog naprezanja dolazi do pucanja lamela. Molekulni lanci ostaju neoštećeni i odvajaju se od puknute površine lamele jedan za drugim kao niz malih blokova unutar kojih je zadržana struktura savijenog lanca. Napredovanjem procesa ti se blokovi poravnavaju te formiraju mikrofibrilne jedinice vlakna. Mikrofibriili su čvrsti i jako orijentirani na molekularnoj razini. Snopovi mikrofibriila nastali pucanjem susjednih lamela formiraju fibrile.

## 2.4. Fazni prijelazi polimernih materijala

Tvar može postojati u tri fazna stanja: plinovito, kapljevito i čvrsto. Fazna stanja tvari međusobno se razlikuju obzirom na pokretljivost molekula i udaljenost među molekulama i atomima. **Fazni prijelazi** su prijelazi iz jedne u drugu fazu, odnosno prijelazi kod kojih se mijenjaju međusobna uređenost molekula i termodinamička svojstva tvari. Razlikuju se fazni prijelazi prvoga reda i fazni prijelazi drugoga reda. *Fazni prijelazi prvoga reda* popraćeni su kontinuiranom promjenom Gibbsove energije i oštrim diskontinuitetom prve i druge derivacije Gibbsove energije. Tipični fazni prijelazi prvoga reda su: prijelaz čvrsto u kapljevito, tj. talište, prijelaz kapljevito u plinovito, tj. vrelište, točka sublimacije te prijelaz iz jedne kristalne modifikacije u drugu. *Fazni prijelazi drugog reda* su prijelazi kod kojih se termodinamički potencijal i njegova prva derivacija mijenjaju kontinuirano, a toplina se ne oslobađa niti apsorbira ( $\Delta Q = 0$ ). Druga derivacija termodinamičkog potencijala ( $c_p, \alpha, \kappa$ ) mijenja se skokovito. Fazni prijelazi drugog reda su: staklište, rotacijski prijelazi kod kristala te iščezavanje feromagnetizma u Curieovoj točki.<sup>2</sup>

### 2.4.1. Fizička i fazna stanja polimera<sup>2</sup>

Fazna stanja polimera pokazuju vrlo specifična svojstva. Zbog veličine makromolekula, količina topline potrebna za održavanje sustava u plinovitom stanju tako je velika da prije dolazi do kidanja kemijskih veza i kemijske razgradnje nego do prijelaza u plinovito stanje. Da bi se ostvarilo kapljevito stanje molekule moraju biti pokretljive. Ukoliko su one vezane kemijskim ili jakim fizičkim vezama to je moguće postići tek kidanjem tih veza. Prema tome moguća su dva fazna stanja polimera: čvrsto i kapljevito. Međutim, polimere nije moguće u potpunosti opisati tim stanjima. Polimeri u čvrstom stanju mogu biti kristalni i amorfni, a isto tako i u kapljevitom gdje su vrlo viskozni. **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 ili kristalno, viskoelastično ili gumasto i viskofluidno ili kapljevito. Prijelazi iz jednog u drugo fizičko stanje karakterizirani su temperaturama prijelaza i to su staklišta ili temperatura staklastog prijelaza ( $T_g$ ), prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje, talište ( $T_m$ ) temperatura taljenja kristalne faze i tecište ( $T_i$ ) prijelaz iz viskoelastičnog u viskofluidno stanje.

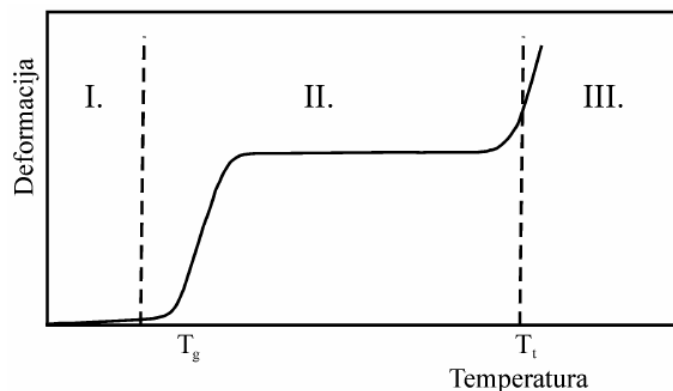
### 2.4.2. Deformacijska stanja polimera<sup>2</sup>

Deformacija,  $\varepsilon$ , polimernog tijela ovisi o naprezanju,  $\sigma$ , temperaturi,  $T$ , i vremenu,  $t$ , u kojemu se deformacija promatra te o brzini kojom se vanjska sila mijenja ili primjenjuje,  $dF/dt$ :

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

Ovisnost deformacije o temperaturi:  $\varepsilon = f(T)$  najbolje je izražena *termomehaničkom krivuljom*, koja se dobije zagrijavanjem ispitnog uzorka pri konstantnoj temperaturi zadanom brzinom uz konstantno naprezanje (iznos naprezanja je mali da sila ne bi izazvala promjene početne strukture materijala). Tipična termomehanička krivulja linearnog amornog polimera (slika 7) pokazuje da s obzirom na veličinu i tip deformacije postoje tri izrazito različite skupine deformacijskih stanja (koja po svojim značajkama jesu fizička stanja, pa se uobičajilo da se deformacijska stanja naprosto nazivaju fizičkim stanjima):

- I. staklasto
- II. viskoelastično ili gumasto
- III. viskofluidno ili kapljevito



**Slika 7.** Termomehanička krivulja linearnog amornog polimera, I. staklasto, II. viskoelastično ili gumasto, III. viskofluidno ili kapljevito stanje

Zagrijavanjem polimera povećava se pokretljivost najprije segmenata, zatim lanaca te linearni čvrsti polimer prelazi iz staklastog, odnosno kristalnog stanja, preko viskoelastičnog u viskofluidno stanje. Snižanjem temperature, polimer prolazi kroz sva tri stanja u suprotnom smjeru.

Staklasto i viskoelastično fizičko stanje odgovaraju čvrstom faznom stanju. U staklastom stanju energija toplinskog gibanja nije dovoljno velika da bi segmenti mogli savladati potencijalnu barijeru interakcije s drugim segmentima (vlastitih i drugih makromolekula), makromolekule su "zamrznute" u statističkoj konformaciji. Ne postoji pokretljivost ni segmenata niti čitavih makromolekula, prisutno je samo vibracijsko gibanje atoma oko ravnotežnog položaja. Deformacija je elastična, mala je po iznosu, nastaje i nestaje trenutačno, a ostvaruje se promjenama valentnih veza i kutova pa su njihove amorfne nadmolekulne strukture slične staklu ili keramici.

U viskoelastičnom stanju, energija toplinskog gibanja segmenata dovoljna je za savladavanje potencijalne barijere i interakcije s drugim segmentima pa polimerni lanac postaje fleksibilan što rezultira promjenom konformacije makromolekule. Pod utjecajem vanjske sile dolazi do orijentacije statističke u izdužene konformacije, a nakon prestanka djelovanja te sile, molekule se vraćaju u početno stanje statističke konformacije. 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 nestajanje uvijek neko konačno vrijeme tzv. relaksacijsko vrijeme. Maksimalna viskoelastična deformacija ostvaruje



se pri temperaturi pri kojoj su svi segmenti uključeni u promjene konformacija što se uočava kao plato termomehaničke krivulje u području II.

U viskofluidnom stanju, zbog povećanog toplinskog utjecaja, prisutna su velika gibanja segmenata i čitavih makromolekula. Pokretljivost segmenata i čitavih makromolekula je tako velika da dolazi do kooperativnosti njihova gibanja u smjeru djelovanja vanjske sile, što ima za posljedicu premještanje centra mase makromolekule u smjeru vanjske sile, a to je ireverzibilna deformacija (viskozno tečenje). Treba uočiti da se pri tome makromolekula ne premješta kao kruta tvorevina nego dijelovima; makromolekula klizi u okruženju drugih makromolekula.

### **2.4.3. Temperature prijelaza**

Prijelazi između deformacijskih stanja ne zbivaju se skokovito pri nekoj određenoj temperaturi, nego obično u prijelaznim temperaturnim područjima širine 20-30 °C. Kod slabo pokretljivih makromolekula širina prijelaznog područja može biti i stotinjak stupnjeva. Širina prijelaznog područja rezultat je postupnog uključivanja svih potencijalnih kinetičkih jedinica u ostvarenje deformacije, tj. promjene konformacije. Prijelazne temperature fundamentalne su značajke polimera. One su odraz strukture te povezuju strukturu sa svojstvima polimera.

**Staklište**,  $T_g$ , je prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje kod kojeg dolazi do koordinativnog gibanja makromolekulnih segmenata. Ispod  $T_g$  materijal je tvrd i krk dok je pri temperaturama iznad  $T_g$  fleksibilan zbog brzih rotacija segmenata u amorfnim područjima.<sup>2</sup> S obzirom na vrijednost staklišta amorfne faze, kristalasti polimeri mogu imati plastične amorfne faze ( $T_g < T_u$ ) ili staklaste amorfne faze ( $T_g > T_u$ ), gdje je  $T_u$  temperatura upotrebe.<sup>1</sup> Vrijednost staklišta polimera ovisi o velikom broju čimbenika, a važniji su:

a) **Slobodan obujam** ( $V_f$ ) - obujam praznina u obujmu polimerne mase. Te su praznine bitne za rotaciju segmenata. Segment se može gibati samo ako postoji praznina u koju može ući, a pri tome ostavlja prazninu za rotaciju sljedećeg segmenta itd. Stoga, što je veći slobodan obujam, veći je i prostor kojim se makromolekule mogu gibati, pa su tada i niže vrijednosti staklišta.<sup>2</sup>

b) **Veličina međumolekulnih sila** - polimeri s većim međumolekulnim privlačnim silama zahtijevaju i više toplinske energije za gibanje segmenata pa imaju i više vrijednosti staklišta. Odgovarajuće niskomolekulne tvari dodane polimernom sustavu, omekšavala ili plastifikatori,

smanjuju djelovanje međumolekulnih sila, povećavaju njihov slobodan volumen i tako snizuju staklišta.<sup>1</sup>

c) **Molekulna masa i kopolimeri** – što je molekulna masa manja, makromolekulni lanac je kraći, povećava se broj krajeva lanca i slobodni obujam pa je stoga lakša rotacija segmenata, a time i niži  $T_g$ . Staklišta se mijenja s molekulnom masom prema empirijskom pravilu:

$$T_g = T_{g,\infty} - C/\overline{DP} \quad (3)$$

gdje je  $C$  konstanta, a  $T_{g,\infty}$  staklišta polimera vrlo visoke molekularne mase koje se njezinim povećanjem ne mijenja.<sup>2</sup>

**Talište**,  $T_m$  je fazni prijelaz pri kojemu kristalni polimer prelazi u polimernu taljevinu, a entalpija  $\Delta H_m$  i entropija  $\Delta S_m$  se mijenjaju.<sup>2</sup> Budući da se entropija krutih makromolekulnih lanaca ne mijenja značajno s temperaturom, talište izravno ovisi o njihovoj pokretljivosti. Tališta kristalne faze, odnosno staklišta za amorfne polimere, označuju i maksimalne temperature njihove uporabe.<sup>1</sup>

**Tecište**,  $T_i$  je temperatura pri kojoj polimer doživljava ireverzibilnu deformaciju.<sup>2</sup>

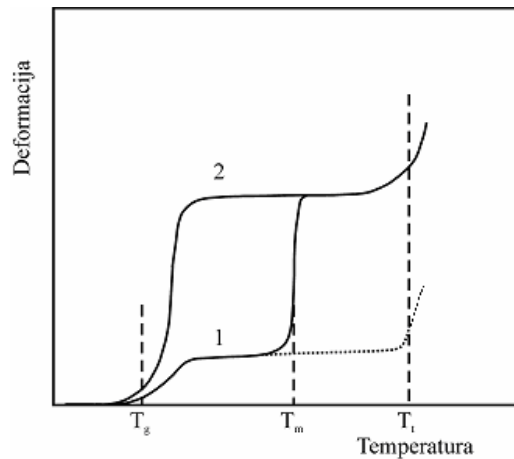
#### ***2.4.4. Utjecaj stupnja uređenosti strukture i umreženosti polimera na deformacijska stanja polimera<sup>2</sup>***

Utjecaj stupnja uređenosti polimerne strukture na deformacijska stanja pokazan je na slici 8. Kristalasti polimer (krivulja 1) neposredno iznad staklišta ostvaruje malu viskoelastičnu deformaciju jer su u kristalnoj rešetki velika ograničenja za promjene konformacije makromolekula. Pri talištu nestaje kristalni poredak i mogu nastupiti dva slučaja:

- ako je  $T_m = T_i$  kristalasti polimer u talištu je postao taljevina koja ireverzibilno teče

(isprekidana crta)

- ako je  $T_m < T_i$  kristalasti polimer u talištu postaje amorfan i ostvaruje potpuno viskoelastičnu deformaciju te dalje slijedi deformacijsku krivulju amornog polimera (krivulja 2). Kada bi se taj polimer naglo ohladio, ili općenito ohladio u uvjetima nepovoljnim za kristalizaciju, onda bi se pri ponovnom termomehaničkom ispitivanju dobila krivulja amornog polimera.



**Slika 8.** Utjecaj stupnja uređenosti strukture polimera na deformacijska stanja; 1-kristalasti polimer, 2-linearni amorfni polimer

Umreženi polimer u istim uvjetima zagrijavanja ostvaruje manju viskoelastičnu deformaciju od linearnog amornog polimera, a područje prijelaznih temperatura iz staklastog u viskoelastično stanje obično je puno šire. On ne može teći (nema tecišta), nego se razgrađuje pri nekoj temperaturi  $T_d$ .

## 2.5. Mehanička svojstva polimera

Polimeri su viskoelastična tijela. Ovisno o vanjskim uvjetima, temperaturi i naprežanju, mogu se ponašati kao elastična tijela ili viskozne kapljevine. Uz viskoznost, u svakom je trenutku prisutna i viskoelastična komponenta deformacije. Viskoelastičnost je tipična za većinu polimernih materijala. Izuzetak su polimeri koji pokazuju samo viskoelastičnu deformaciju ili samo viskozno tečenje. Najvažniji čimbenici koji određuju mehanička svojstva polimera su: prosječna molekularna masa, raspodjela molekularnih masa, stupanj reda kod amornih polimera i stupanj kristalnosti. Nadalje, mehanička svojstva polimera, koji sadrži različite dodatke, ovisit će uz ostalo i o vrsti dodatka, kompatibilnosti dodatka s polimerom, veličini čestica dodatka, raspodjeli tih čestica, i dr. Mehanička svojstva ovise o vrsti primijenjene sile. Tri osnovna, najvažnija tipa sila su: rastezna, pritisna i smična. Također važne, ali puno kompleksnije su: savojna i torzijska sila. Deformacija polimera ima u općem slučaju tri komponente:

$$\varepsilon = \varepsilon I + \varepsilon II + \varepsilon III \quad (4)$$

gdje je  $\varepsilon_I$  elastična deformacija,  $\varepsilon_{II}$  viskoelastična (gumasta) deformacija i  $\varepsilon_{III}$  viskoelastična deformacija (viskozno tečenje). Koliki je u nekom trenutku udio svake od komponenata u ukupnoj deformaciji ovisi o temperaturi, iznosu naprežanja i trajanju vanjske sile.

### ***2.5.1. Plastična, elastična i viskoelastična deformacija<sup>2</sup>***

**Elastična** (Hookova) deformacija je trenutačna i obnovljiva (reverzibilna) s termodinamičkog stajališta, što znači da se toplina nastala mehaničkim radom uopće ne osipa. Deformacija je proporcionalna uloženom naprežanju i ne ovisi o brzini niti o vremenu deformacije. Elastična deformacija značajka je čvrstih tijela. Općenito, tijekom deformacije elastičnih materijala, raste unutarnja energija sustava, odnosno potencijalna energija molekula, što rezultira reverzibilnom promjenom duljine kemijskih veza i veličine valentnih kutova. Elastična se deformacija javlja kod amorfni polimera ispod staklišta i kristalnih polimera ispod tališta, a odlikuje se linearnom ovisnošću naprežanja i deformacije, neovisnošću o brzini deformacije, malom deformacijom u odnosu na naprežanje i malim izduženjem do kidanja.

**Viskoelastična** deformacija je kombinacija elastične deformacije i deformacije tečenja i povratna je deformacija, tj. obnovljiva je u vremenu. Karakteristična je za viskoelastična tijela, tj. elastična nekapljevita tijela koja imaju unutarnje trenje. Molekulski mehanizam deformacije sastoji se u povećanom toplinskom (Brownovom) gibanju, tj. većoj pokretljivosti makromolekulskih segmenata što rezultira reverzibilnim izvođenjem makromolekula iz ravnotežne konformacije. Molekula je deformiranjem dovedena u stanje višeg strukturnog reda tj. niže entropije, pa je povratnost odraz težnje k povećanju entropije. Viskoelastična deformacija odlikuje se vrlo složenom ovisnošću deformacije i naprežanja, a ovisi o vremenu djelovanja naprežanja. Značajke viskoelastične deformacije su nelinearna ovisnost naprežanja i deformacije, relativno velika deformacija u odnosu na naprežanje i vrlo veliko izduženje do kidanja. Ova deformacija javlja se kod amorfni polimera iznad staklišta i u otopinama kristalnih polimera. Ne javlja se kod niskomolekulnih materijala već je specifična za određene vrste polimernih materijala. Materijali kod kojih je viskoelastična deformacija dominantna nazivaju se viskoznoelastičnim tijelima, budući da se deformacija postupno razvija, kao s nekom viskoznošću. Tipična viskoznoelastična tijela su elastomeri.

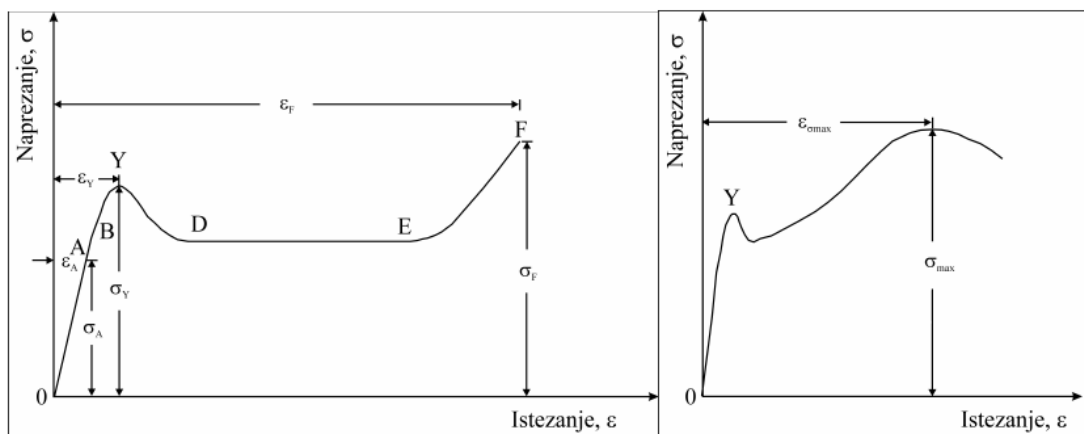
**Plastična** deformacija ili viskozno tečenje trajna je deformacija, a nastaje zbog ireverzibilnog premještanja jedne molekule u odnosu na druge. Ostvaruje se kooperativnim gibanjem segmenata makromolekula i premještanjem centra mase makromolekula (male molekule premještaju se kao cjelina, jedna u odnosu na druge). Prisutna je u kapljevinama i čvrstim tvarima, ali se priroda unutarnjih sila razlikuje ovisno o fizičkom i faznom stanju tvari. Značajke viskofluidne deformacije su nelinearna ovisnost naprezanja i brzine deformacije (ne-Newtonova ovisnost), izuzetno, pri vrlo malim brzinama naprezanja (smicanje) ta ovisnost postaje linearna (Newtonovo tečenje) i deformacija se razvija postupno i neograničeno u vremenu. Tečenje se javlja kod amorfni polimera iznad tecišta ( $T_t$ ) uz uvjet da je  $T_t < T_d$ , te u taljevinama kristalnih polimera. Tijela kod kojih je dominantna viskofluidna deformacija nazivaju se elastoviskoznim tijelima budući da je uz viskofluidnu u svakom trenutku prisutna i viskoelastična deformacija. Za razliku od elastičnih i viskoelastičnih deformacija koje se opisuju raznim vrstama modula (naprezanje/deformacija), viskofluidna deformacija opisuje se viskoznošću,  $\eta$  (naprezanje/brzina deformacije). Svojstva tečenja polimernih taljevina nazivaju se reološka svojstva.

### 2.5.2. Ovisnost rastezno naprezanje – istezanje

Mehanička svojstva polimernih materijala određuju se brojnim statičkim i dinamičkim metodama djelovanjem relativno većih ili manjih sila deformacije. Najkorisnija i najčešće primjenjivana metoda je utvrđivanje ponašanja u uvjetima naprezanje–deformacija (slika 9). Zbog makromolekulne prirode polimernih materijala to se svojstvo mijenja i s vremenom, pa se ispitivanja obavljaju i pri ponašanju naprezanje–deformacija–vrijeme.<sup>1</sup> Opća metoda ispitivanja utjecaja sile na deformaciju i sklonost materijala prema lomu, koja omogućuje proučavanje cjelovitog ponašanja polimera od elastičnog istezanja do loma uključujući i sam lom, jest metoda ispitivanja rastezanjem. Uređaj za ispitivanje je univerzalna kidalica. Ispitno tijelo, epruveta, normiranog oblika, rasteže se uzduž glavne uzdužne osi konstantnom brzinom dok ne pukne, ili dok sila,  $F$  ili produljenje,  $\Delta l$  ne dosegnu predodređenu vrijednost. Utjecaj sile naprezanja ( $\sigma$ ) određuje se na ukupno produljenje ( $\varepsilon$ ) :

$$\varepsilon = l - l_0 / l_0 \quad (5)$$

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



**Slika 9.** Opći oblik krivulje rastezno naprezanje-istezanje i krivulja s istaknutom rasteznom čvrstoćom ( $\sigma_{max}$ ); 0A-područje proporcionalnosti, 0B-područje elastičnosti, Y-granica popuštanja, DE-područje hladnog razvlačenja, F-kidanje materijala

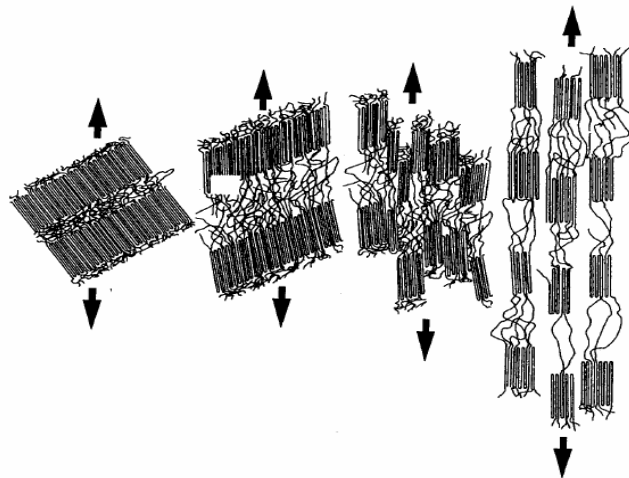
Područje proporcionalnosti (0A) obuhvaća deformaciju koja se u potpunosti podvrgava Hookovom zakonu, tj. naprezanje je proporcionalno istežanju  $\sigma = E\varepsilon$ , gdje je  $E$  konstanta proporcionalnosti, poznata kao Youngov modul ili modul elastičnosti. Granicu proporcionalnosti teško je procijeniti na krivulji, a prema definiciji, postiže se kad uzorak nakon prestanka djelovanja sile pokazuje samo do 0,1 % zaostale duljine.

Područje elastičnosti (0B) je područje unutar kojega materijal pokazuje elastična svojstva. Prestankom djelovanja vanjske sile koja izaziva deformaciju materijal će se trenutačno vratiti u prvobitno stanje. Granicu elastičnosti eksperimentalno je teško odrediti.

Granica popuštanja (Y) izrazita je točka na krivulji. To je granica nakon koje u procesu deformacije ispitnog tijela naglo opada njegovo naprezanje, nastaju mikronapukline, a materijal popušta zbog promjene unutarnje strukture (promjene konformacije te orijentacije makromolekulnih lanaca). Taj ireverzibilan proces nastao nakon granice popuštanja rezultira nepovratnom, plastičnom deformacijom polimera.

Područje hladnog razvlačenja (DE) predstavlja povećanje istežanja pri gotovo konstantnom naprežanju. Proces je sličan tečenju polimernih taljevina, a kako se javlja pri temperaturi nižoj od staklišta naziva se hladnim razvlačenjem. Hladno razvlačenje posljedica je dvaju procesa. Prvo, kod žilave, amorfne plastike hladno razvlačenje nastaje zbog ekstenzivne orijentacije segmenata i lanaca u smjeru rastežanja epruvete, popraćene značajnim viskoelastičnim tečenjem. Drugo, kod kristalastih polimera s amorfnom fazom iznad staklišta, preuređenje lanaca u području hladnog razvlačenja je kompleksno, a započinje

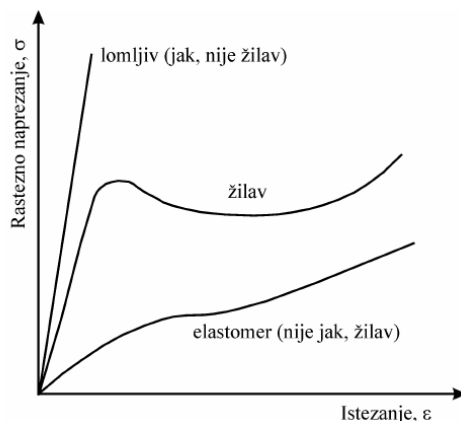
nastajanjem "suženja". Nakon jednoličnog istezanja epruvete za nekoliko postotaka umjesto loma na nekom mjestu epruvete dolazi do suženja presjeka zbog ekstenzivnog preuređenja polimernih lanaca, slika 10. Suženje, koje se na krivulji uočava nakon točke Y ustali se na određenoj dimenziji te daljnjim rastezanjem putuje duž epruvete dok cijela epruveta ne prijeđe u suženje. Pri tome istezanje dosegne stotine postotaka od svoje izvorne duljine. Stoga se po završetku procesa preuređenja lanaca formira puno duža, tanja i jača polimerna tvorevina (vlakno, film). Očvršćivanje materijala zbog orijentacije makromolekula osnovni je princip proizvodnje polimernih vlakana velike čvrstoće.



**Slika 10.** Mehanizam preorijentacije kristalastih struktura tijekom nastajanja "suženja" i hladnog razvlačenja

U području EF (slika 9), naprezanje se povećava tj. materijal očvršćuje zbog promjena konformacija makromolekula i njihove orijentacije do loma (F). Mehanizam istezanja sličan je onom u prvom dijelu krivulje, ali primijenjen na potpuno orijentiran materijal. Istezanje epruvete iznosi također samo nekoliko postotaka.<sup>2</sup>

Rasteznim ispitvanjem dobivaju se sljedeća naprezanja: granica proporcionalnosti ( $\sigma_H$ ), granica elastičnosti ( $\sigma_e$ ), rastezna (vlačna) čvrstoća ( $\sigma_v$ ) i prekidna čvrstoća ( $\sigma_B$ ), dok se u odnosu na početnu duljinu epruvete dobiva prekidno odnosno ukupno istezanje ( $\epsilon_B$ ).<sup>1</sup> Tri tipična tipa krivulje naprezanje-istezanje za polimere dana su na slici 11.



**Slika 11.** Tipične krivulje rastezno naprezanje-istezanje polimera

*Lomljivi polimeri* - krivulja je linearna do loma koji nastaje pri produljenju oko 1-2 %. Ovakva svojstva imaju primjerice polistiren, poli(metil-metakrilat), polikarbonat te duromeri. Odlikuju se velikim iznosom naprezanja, ali vrlo malom istezanju prije loma pa se često nazivaju krkim polimerima. Ukupna površina ispod krivulje naprezanje – istezanje nije velika (dovoljna je mala energija za lom materijala). Nadalje, nagib krivulje je jako velik što znači da je modul velik, tj. da je potrebna velika sila za deformiranje krutog polimera. Ukratko, lomljivi polimer je jak, odolijeva deformiranju, a budući da nije dovoljno žilav, lomljiv je.

*Žilavi polimeri s izraženom granicom razvlačenja*, kao što su plastomeri, posebice kristalasti plastomeri polietilen i polipropilen, imaju modul elastičnosti nešto manji od lomljivih polimera. Tipično je za tu skupinu plastomera da imaju izraženu granicu razvlačenja nakon koje slijedi veliko istezanje pri gotovo konstantnom naprezanju. To je područje plastičnog tečenja i nelinearne viskoelastičnosti (hladno razvlačenje). U konačnici, polimer očvršćuje, a zatim puca. Većina žilavih polimera puca pri približno 50 % istezanju. Modul elastičnosti je velik, pa ti polimeri odolijevaju deformaciji neko kratko vrijeme, ali kada se izlože dovoljno velikom naprezanju oni se deformiraju. Ukratko, žilavi polimeri su otporni na lom. Upravo sposobnost deformiranja sprječava lom tog materijala. U usporedbi s lomljivim polimerima manje su jaki, ali su puno savitljiviji.

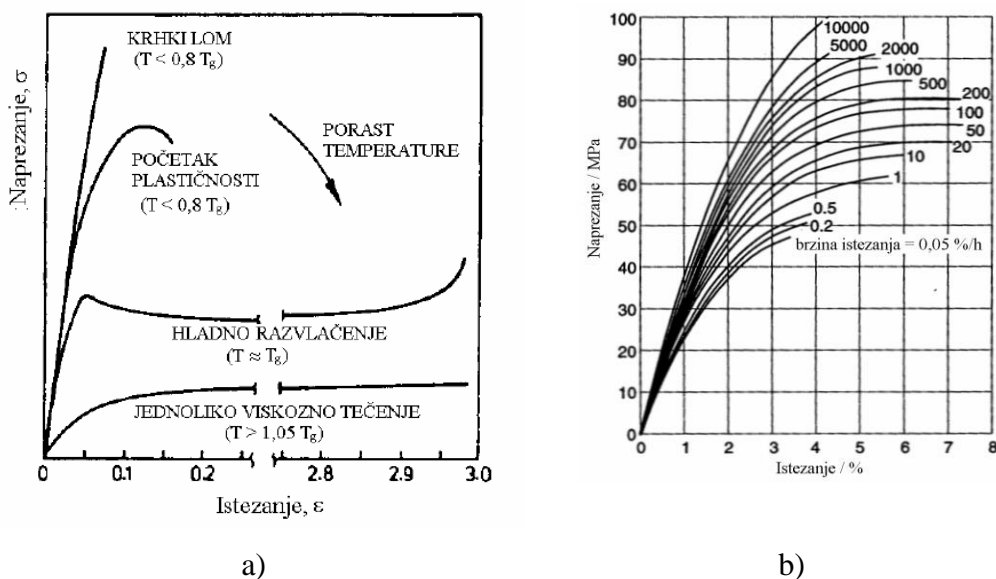
*Žilavi polimeri bez granice razvlačenja*, tj. elastomeri, kao što su poliizopren, polibutadien i poliizobutilen, imaju potpuno različita mehanička svojstva od ostala dva tipa polimera. Imaju vrlo mali modul, pa se lako rastežu ili savijaju. Nakon prestanka djelovanja sile vraćaju se na svoju početnu veličinu i oblik (upotrebljivi su upravo zbog reverzibilnosti produljenja). Prekidno istezanje može biti reda veličine nekoliko stotina %. Prekidna čvrstoća



može se povećati dodatkom ojačavajućeg punila, kao što su fine čestice čađe. Takav se materijal upotrebljava za izradu automobilskih guma i jedan je od najžilavijih materijala.

### **Oblik krivulje naprezanje-istezanje određenog polimera ovisi o:**

- ✓ **Molekulnoj i nadmolekulnoj strukturi.**
- ✓ **Intermolekulne vodikove veze** - energija potrebna za kidanje vodikovih veza puno je veća od one za kidanje kovalentnih veza. Stoga intermolekulne vodikove veze u polimeru uzrokuju visoku rasteznu čvrstoću i visoko produljenje (obično visoku prekidnu čvrstoću prati malo produljenje).
- ✓ **Stupanj razgranatosti polimernih molekula** utječe na stupanj kristalnosti pa tako i na rastezna svojstva. Često kristalni polimeri imaju prekidno istezanje veće od amorfni, budući da kristalna područja djeluju kao ojačanje. Orijehtiranjem amorfni i kristalni domena rastezna i prekidna čvrstoća se povećavaju (vlakana). Umreženjem se dobivaju tvrdi i jaki polimeri.
- ✓ **Temperaturi deformacije** - jedan te isti polimer može biti lomljiv, žilav, bez ili s granicom razvlačenja, ili eventualno pokazivati hladno razvlačenje, ovisno o tome je li temperatura deformacije ispod ili iznad staklišta, slika 11. Općenito, porastom temperature smanjuje se modul elastičnosti i naprezanje potrebno za istezanje uzorka.
- ✓ **Brzini deformacije** - povećanjem brzine istezanja obično se smanjuje istezanje pri popuštanju materijala, ali se povećava prekidna čvrstoća, slika 12. Polimerni lanci ne mogu se relaksirati budući da velike kinetičke jedinice nemaju dovoljno vremena za promjenu konformacije pa primjerice žilav materijal postaje krt.
- ✓ **Uvjeti procesa prerade** polimera (izvlačenje, prešanje itd.)
- ✓ **Aditivima** (otapala, omekšavala, punila, ojačala i dr.)
- ✓ **Obliku uzorka** (geometrijski oblik, film, folija, debljina uzorka)
- ✓ **Okolini** (voda, organske otopine, otapala).<sup>2</sup>



**Slika 12.** Krivulja naprezanje-istezanje a) linearnog polimera pri različitim temperaturama i b) PMMA pri sobnoj temperaturi pri brzinama istezanja od 0,05 do 10000 %/h

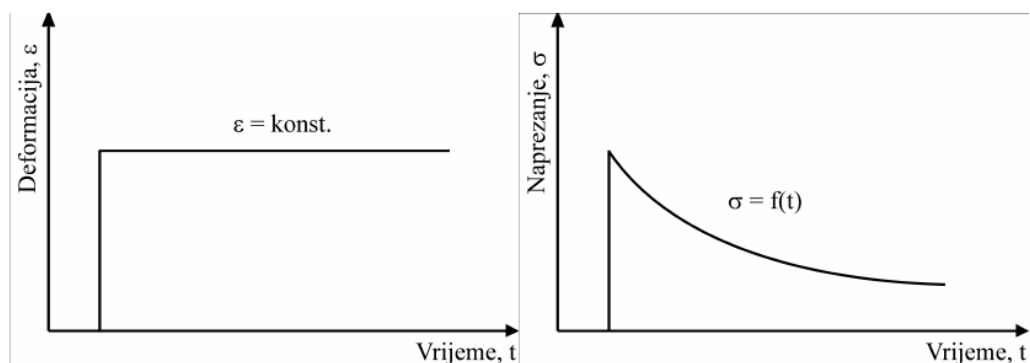
### 2.5.3. Relaksacijska svojstva

Polimerni materijali imaju viskoelastičnu prirodu jer se ponašaju djelomice kao elastični materijali, a djelomice kao vrlo viskozne kapljevine. Zato čvrstoća i druga svojstva polimernih materijala ne ovise samo o veličini primjenjene sile i temperaturi, već i o brzini i vremenu primjenjenog opterećenja.<sup>1</sup> Oni pokazuju manje ili više izraženu sklonost relaksacijskim pojavama u uvjetima trajnog statičkog opterećenja i to već pri sobnoj temperaturi. Posljedice relaksacijskih pojava suoštećenja koja dovode do nastajanja mikropukotina i zatim mikronapuklina materijala. Ukupna deformacija materijala, tj. naprezanje, smanjuje se s vremenom (relaksacija naprezanja). Relaksacijske pojave posljedica su relaksacijskih procesa, tj. procesa postupnog uspostavljanja ravnotežnog stanja u funkciji vremena i to su: relaksacija naprezanja, puzanje, prisjetljivost i elastični postefekt.<sup>2</sup>

#### 2.5.3.1. Relaksacija naprezanja<sup>2</sup>

Relaksacija naprezanja definira se kao promjena naprezanja s vremenom pri konstantnoj deformaciji i temperaturi, slika 13. Ako se naglo ostvari deformacija (viskoelastično tijelo se rastegne) i zatim održava konstantnom (krajevi rastegnuto tijela se fiksiraju), naprezanje potrebno za održavanje te deformacije postupno se smanjuje. Relaksacija naprezanja

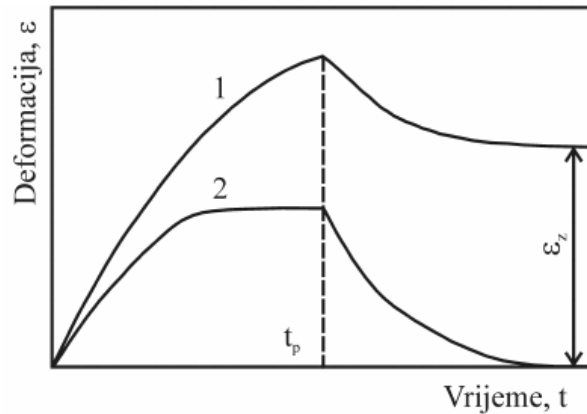
objašnjava se tako što se trenutna deformacija ostvaruje uglavnom kao elastična. Kako vrijeme prolazi, viskoelastična i viskofluidna deformacija postupno se razvijaju i smjenjuju elastičnu deformaciju. Valentni kutovi i duljine kemijskih veza poprimaju vrijednosti koje se zanemariivo razlikuju od vrijednosti za nedeformirani uzorak, a konstantna se deformacija ( $\varepsilon = konst.$ ) ostvaruje promjenom konformacije makromolekula. Naprezanja potrebna za viskoelastičnu i viskofluidnu deformaciju znatno su manja od onih za elastičnu deformaciju.



**Slika 13.** Relaksacija naprezanja

### 2.5.3.2. *Elastični postefekt*<sup>2</sup>

Ako se djelovanje vanjske sile naglo prekine, napregnuto tijelo postupno uspostavlja nenapregnuto ravnotežno stanje svojih strukturnih jedinica u relaksacijskoj pojavi koja se naziva elastični postefekt. Kod viskoelastičnih tijela, ta relaksacija rezultira potpunom obnovom izvornog oblika (vanjska sila  $F = 0$  za  $t > t_p$ ), a kod elastoviskoznih tijela zaostalom deformacijom  $\varepsilon_z$ , slika 14. Elastični postefekt rezultat je toplinskog gibanja segmenata makromolekula pa je to kraći što je viša temperatura.



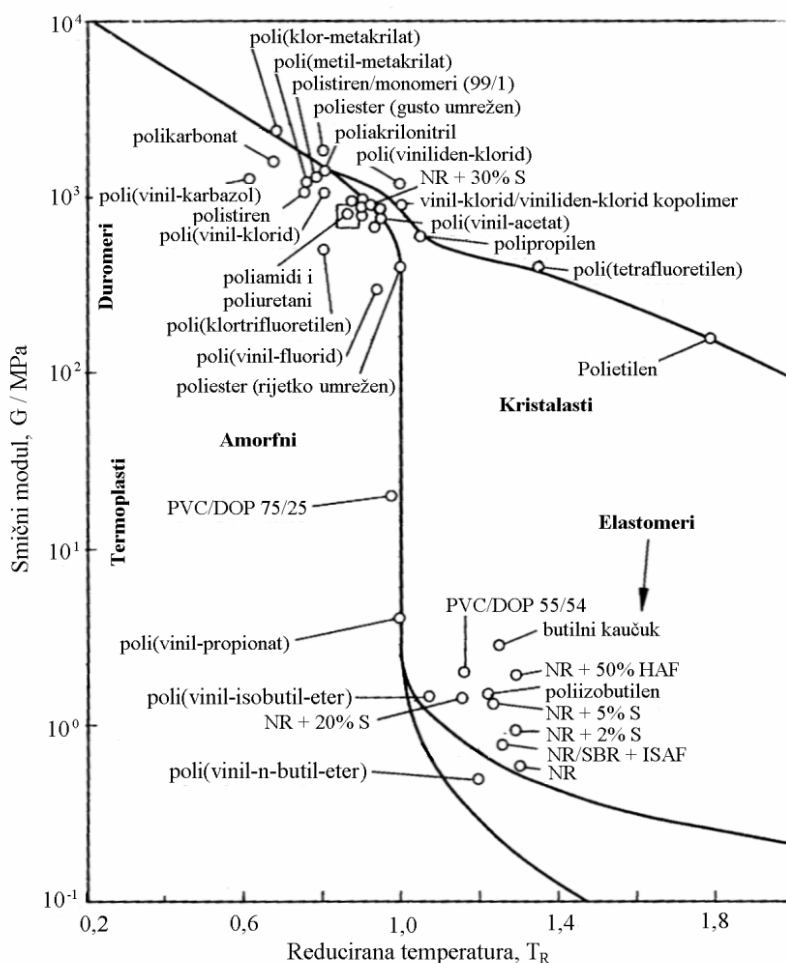
**Slika 14.** Prikaz elastičnog postefekta; 1- viskofluidno tijelo, 2- viskoelastično tijelo,  $t_p$ - vrijeme prestanka djelovanja sile

### 2.5.3.3. *Prisjetljivost*<sup>2</sup>

Što je neko tijelo bilo više vremena u deformiranom stanju to je potrebno i duže vrijeme da ta deformacija nestane. Čini se da polimer pamti koliko je dugo bio deformiran pa se ta pojava zove *prisjetljivost*. Tumači se postojanjem različitih relaksatora tj. kinetičkih jedinica različitih relaksacijskih vremena; dugotrajna deformacija ostvarena je pomoću segmenata s dugim relaksacijskim vremenima pa je i za nestajanje te deformacije potrebno dugo vremena. Primjerice, dva štapa duljine  $l_0$  rastegnu se silom,  $F$  na jednaku duljinu  $l_0 + \Delta l$ , ali uz različito vrijeme djelovanja sile,  $t_1$  odnosno  $t_2$ . Prestankom djelovanja sile štapovi će se vratiti na početnu duljinu,  $l_0$  kroz različita vremena, ali koja su jednaka vremenima djelovanja sile.

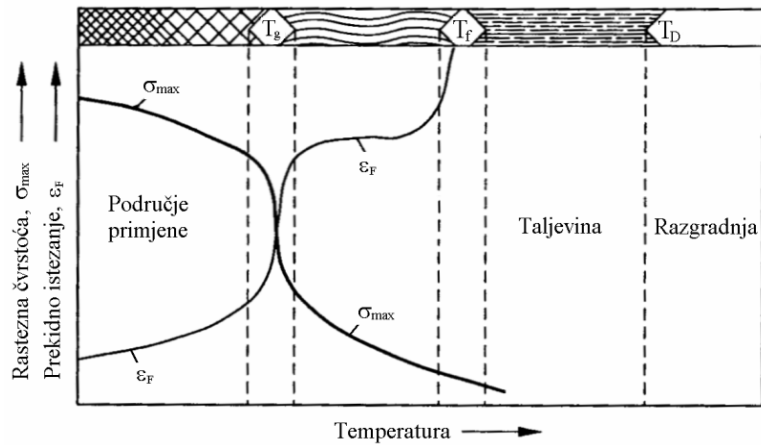
### 2.5.4. *Utjecaj strukture na mehanička i uporabna svojstva polimera*<sup>2</sup>

Mehanička svojstva različitih polimera vrlo dobro opisuje i uspoređuje dijagram ovisnosti smičnog modula  $G$  (omjera naprezanja i deformacije pri smičnoj deformaciji) o temperaturi, slika 15. Pri tome je temperatura izražena kao reducirana temperatura staklišta prema izrazu:  $T_R = 293/T_g$ . Gornja lijeva strana krivulje predstavlja umrežene duromere te amorfne plastomere, a gornja desna strana kristalaste plastomere sa staklištem ispod sobne temperature. Na donjem desnom kraju krivulje su elastomeri poredani u ovisnosti o njihovom stupnju umreženja. Amorfni plastomeri uporabljivi su na temperaturama ispod  $T_g$ .



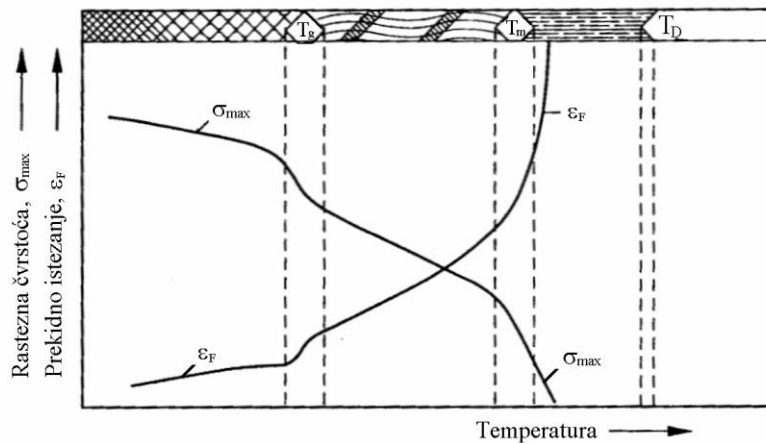
**Slika 15.** Smični modul različitih polimera u funkciji reducirane temperature staklišta

Krivulja ovisnosti rastezne čvrstoće i prekidnog istežanja o temperaturi, slika 16, pokazuje da su tipični amorfni plastomeri krhki ispod staklišta i stoga popuštaju pri malom istežanju. Porastom temperature njihova čvrstoća se smanjuje dok ne poprime kožastu teksturu i postignu veću otpornost prema deformaciji. Iznad staklišta čvrstoća im se smanjuje, a deformacija povećava do područja tečenja kada im je mehanička čvrstoća beznačajna. Daljnjim porastom temperature razgrađuju se pri  $T_D$ . Neki amorfni polimeri mogu postići veću žilavost kopolimerizacijom. Njihova svojstva mogu se modificirati i dodatkom omekšavala.



**Slika 16.** Ovisnost rastezne čvrstoće i prekidnog istezanja o temperaturi amornog plastomera

Kristalasti plastomeri pri sobnoj temperaturi su žilavi jer su njihova ataktna i amorfna područja staklasta pri puno nižim temperaturama, dakle uporabljivi su pri temperaturama iznad staklišta. Krivulje rastezne čvrstoće i prekidnog istezanja u ovisnosti o temperaturi, slika 17, pokazuju da se žilavost kristalastih polimera povećava između temperature staklišta i tališta.

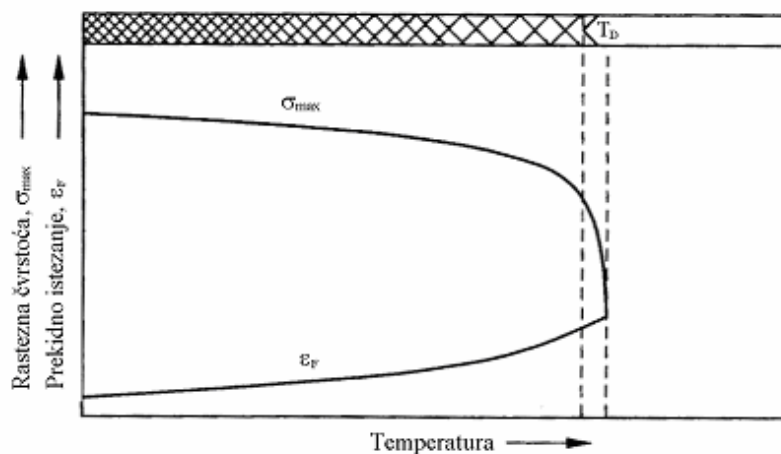


**Slika 17.** Rastezna čvrstoća i prekidno istezanje u ovisnosti o temperaturi kristalastog plastomera

Orijentiranje plastomera koristi se za proizvodnju sintetskih vlakana. Svojstva orijentiranih plastomera mijenjaju se ovisno o stupnju orijentacije. Tijekom rastezanja kristalastih plastomera blokovi lamela kliznu te sferuliti pucaju. Ako se taj visokoorijentirani

materijal fiksira toplinom, dobije se dimenzijski stabilan materijal sve do temperatura malo nižih od temperature fiksiranja. U suprotnom, obnovit će se struktura koju je materijal imao prije orijentiranja. Vlakna imaju vrlo veliku rasteznu i dobru savojnu čvrstoću, ali im je pritisna čvrstoća izrazito slaba. Također, vlakna imaju veliku čvrstoću samo u smjeru djelovanja sile. Posebna skupina plastomera su polimerni kapljevit kristali čije molekule ne relaksiraju pa zadržavaju svoju orijentaciju čak i u taljevini.

Umreženi polimeri, kao što su duromeri i elastomeri, imaju potpuno različita svojstva od plastomera. Rahlo umreženi polimeri, tj. elastomeri, imaju iznad staklišta nizak smični modul. Pri sobnoj temperaturi, odnosno temperaturi uporabe, mekani su i savitljivi. Kod jako mreženih polimera tj. duromera čvrstoća se vrlo malo smanjuje iznad staklišta, a promjena je manja što je veći stupanj umreženja. Čvrstoća ostaje približno konstantna sve do temperature razgradnje materijala  $T_D$ , slika 18.



**Slika 18.** Ovisnost rastezne čvrstoće i prekidnog istezanja o temperaturi za tipični duromer

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

U okviru ovog završnog rada istraživana su mehanička svojstva sljedećih polimera:

- **POLISTIREN, PS** – polistiren opće namjene komercijalnog naziva Dokipolistiren 678e, proizvođača Dioki, Hrvatska, pogodan za preradu postupkom injekcijskog prešanja tankostijenih otpresaka dobrih optičkih značajki
- **POLISTIREN VISOKE UDARNE ŽILAVOSTI** – komercijalnog naziva Dokipolistiren 457, proizvođača Dioki, Hrvatska, razvijen za preradu postupkom ekstrudiranja i toplinskog oblikovanja, vrlo dobre izvlačivosti ekstrudiranih folija, posjeduje visoku otpornost na udarac te toplinsku postojanost oblika
- **POLIETILEN** – komercijalnog naziva Okiten245 S, proizvođača Dioki, Hrvatska, namijenjen ekstrudiranju tankog, prozirnog i sjajnog crijevnog filma visoke klizavosti, odlikuje se odličnom prerađljivošću, toplinskom stabilnošću i vrlo dobrim mehaničkim svojstvima ekstrudiranog filma
- **POLIETILEN** – DOW HDPE KT 10000 UE, proizvođača Dow, Švicarska, UV stabiliziran, vrlo uske raspodjele molekulskih masa, pogodan za preradu postupkom injekcijskog prešanja
- **POLILAKTID** – komercijalnog naziva NatureWorksPolylactideresin, proizvođača NatureWorks, USA, dizajniran za injekcijsko prešanje
- **POLIKAPROLAKTON** – komercijalnog naziva Capa 6800, proizvođača Perstorp, UK, linearni poliester visoke molekulne mase, kompatibilan s velikim brojem termoplasta, topljiv u uobičajenim otapalima
- **POLIURETAN, PUR** – komercijalnog naziva Desmocoll621 proizvođača Bayer, Njemačka. Prema specifikaciji proizvođača polimerna matrica je linearni hidroksi poliuretan.



### 3.2. Priprava uzoraka

Uzorci su pripremljeni prešanjem granula polimera u kalupu na laboratorijskoj hidrauličkoj Dake preši (slika 19). Prešanje je provedeno u ciklusima: predgrijavanje 3 - 4 minute, prešanje 5 minuta pri tlaku od 18 bara i temperaturama prema tablici 3, te naglo hlađenje vodom do 100 °C u preši (PCL i PUR hlađeni su polako do 60 °C). Dimenzije dobivenih uzoraka bile su 100 x 100 x 1 mm.



*Slika 19.* Hidraulička Dake preša

**Tablica 2.** Temperature prešanja uzoraka polimera

<b>POLIMER</b>	<b>T/°C</b>
PS	210
HIPS	210
PE-HD	190
PLA	190
PE-LD	160
PCL	140
PUR	140

### 3.3. Određivanje rastezних svojstava polimera

Rastezna svojstva polimera određivana su na univerzalnoj mehaničkoj kidalici marke ZWICK 1445 (slika 20). Univerzalna mehanička kidalica koristi se za mehanička ispitivanja rastezne čvrstoće, odvajanja, smika, relaksacije i histereze. Uređajem se upravlja preko računala koje je opremljeno odgovarajućim programima. Kidalicom se određuju mehaničke karakteristike uzorka, u područjima istraživanja i razvoja, kontrole kvalitete i kontrole proizvoda.



*Slika 20.* Univerzalna mehanička kidalica ZWICK 1445

Iz uzoraka dobivenih prešanjem napravljene su epruvete duljine 100 mm, širine 10 mm i debljine 1 mm. U računalni program kojim se upravlja kidalicom unešeni su 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 naprežanja

Relaksacijska svojstva polimera određena su također na univerzalnoj mehaničkoj kidalici ZWICK 1445 (slika 20). Iz uzoraka dobivenih prešanjem napravljene su epruvete duljine 100 mm, širine 10 mm. Test relaksacije naprežanja proveden je istežanjem epruveta brzinom od 100 mm/min u čeljustima kidalice razmaknutim 50 mm. Epruvete su istežane do određenog postotka od početne duljine navedenog u tablici 3 zajedno s debljinom epruvete. Tijekom vremenskog razdoblja 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, pa svakih 130 sekundi 3 puta. PE-LD je mjereno dva puta, pri istežanju od 0,5 % i 7 %.

**Tablica 3.** Debljine epruvete i istežanje za pojedini polimer

<b>POLIMER</b>	<b>d, mm</b>	<b><math>\epsilon_0</math>, %</b>
PS	0,94	0,5
HIPS	1	0,5
PE-LD	0,956	7
PE-LD	0,95	0,5
PE-HD	0,83	0,5
PCL	0,96	7
PLA	0,883	0,5
PUR	0,87	7

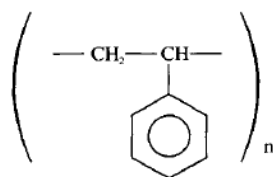
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog završnog rada bio je istražiti vezu između strukture i mehaničkih svojstava slijedećih polimera: polistirena (PS), polistirena visoke udarne žilavosti (HIPS), polietilena niske gustoće (PE-LD), polietilena visoke gustoće (PE-HD), polikaprolaktona (PCL), polilaktida (PLA) i poliuretana (PUR). U prvom poglavlju rezultata i rasprave dan je pregled strukture i nekih osnovnih spoznaja o istraživanim polimerima, u drugom dijelu prikazani su rezultati testa jednoosnog istezanja i objašnjenje rezultata vezano za strukturu polimera, dok su u trećem dijelu prikazani i objašnjeni rezultati testa relaksacije.

### 4.1. Struktura istraživanih polimera

#### 4.1.1. Polistiren (PS)

Polistiren je plastomer linearnih makromolekula koje se sastoje od niza  $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) -$  ponavljanih jedinica (slika 21). Uobičajeno je amorfne strukture kao rezultat statističke orijentacije makromolekula ataktne konfiguracije (poglavlje 2.2.1.). Dobiva se polimeriziranjem stirena, industrijski radikalnom polimerizacijom, procesima u masi, suspenziji i emulziji, a laboratorijski i uz stereospecifične Ziegler-Natta inicijatore čime nastaje polimer izotaktne strukture. Polimerizacijom stirena metalocenskim koordinativnim katalizatorima nastaje sindiotaktni polistiren.



*Slika 21.* Struktura polistirena<sup>3</sup>

Ataktan, amorfan polimer, nazvan samo polistiren, čvrst je i tvrd, kruti, staklu sličan, proziran materijal visokog indeksa loma i velike propusnosti za vidljivi dio svjetla. Često se naziva kristalan polistiren zbog prozirnosti iako mu je struktura amorfna. Polistiren ima relativno nisku temperaturu mekšanja, oko 100 °C, staklište 80 - 100 °C i gustoću 1,05 - 1,07 g/cm<sup>3</sup>.<sup>1</sup>

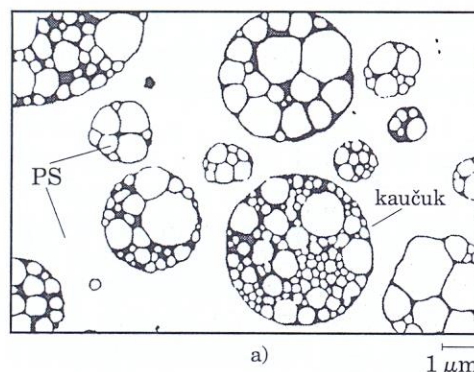
Produljenje polistirena je u rasponu 1,0 - 2,5 %, modul 35 MPa, savojna čvrstoća 62 - 76 MPa, a udarna čvrstoća 13,4 – 18,7 J/m.<sup>4</sup> Upotrebljava se do 75 °C, a ta temperaturna

postojanost ne ovisi o molekularnoj masi, ali se znatno smanjuje s povećanjem količine ostatnog monomera. Pri temperaturama višim od 300 °C dolazi do nagle depolimerizacije i razgradnje polistirena. Stirenski polimeri podložni su i fotokemijskoj razgradnji pod utjecajem sunčevog svjetla zbog adsorpcije ultraljubičastog zračenja. Postojanost prema toplinskoj i fotokemijskoj razgradnji može se znatno povećati dodatkom antioksidansa u količini do 0,5 %. Zbog nepolarnog karaktera molekula, polistiren je potpuno postojan na utjecaj vode pa je izvrstan električni izolator.<sup>1</sup>

Polistiren je previše krto za neke primjene pa proizvođači polistirena raznim modifikacijama pokušavaju poboljšati njegova svojstva. Pristupi rješavanju ovog problema uključuju: korištenje polimera veći molekularnih masa, upotrebu plastifikatora, dodatak punila, namjernu orijentaciju polimernih molekula, kopolimerizaciju i korištenje aditiva od kaučuka.<sup>3</sup>

#### 4.1.2. Polistiren visoke udarne žilavosti (HIPS)

Polistiren visoke udarne žilavosti je dvofazni sustav polistirena i fino dispergiranih čestica kaučuka, najčešće polibutadiena (slika 22). Polibutadien osigurava elastičnost i otpornost na udar. Za razliku od polistirena koji je čvrst i krto materijal visokog modula elastičnosti, ali puca pri istezanju do 1 do 2,5 %, modificirani polistiren je vrlo žilav i prije loma može ga se istezati i do 60 % početne duljine. Udarne žilavost HIPS-a ovisi o udjelu polibutadiena te obliku, veličini i raspodjeli njegovih čestica unutar polistirenske matrice. Najpovoljnija je veličina elastomernih čestica 1 - 5 μm. Komercijalni HIPS sadrži 3 - 12 % polibutadienskog elastomera.<sup>1</sup>



Slika 22. Čestice HIPS-a snimljene elektronskim mikroskopom<sup>1</sup>

Vlačna čvrstoća HIPS-a iznosi oko  $300 \text{ kg/cm}^2$  (29,4 MPa), savojna čvrstoća oko  $540 \text{ kg/cm}^2$  (53 MPa), a produljenje oko 50 %. Za razliku od polistirena čija je udarna čvrstoća  $13,4 \text{ J/m}$ , HIPS ima udarnu čvrstoću  $32,0 - 240,3 \text{ J/m}$ .<sup>4</sup>

Dva su osnovna postupka proizvodnje HIPS-a:

1. miješanjem polistirena i polibutadiena odnosno butadien/stiren kopolimera (SBR kaučuk) u taljevini ili obliku lateksa,
2. postupkom cijepljene kopolimerizacije otopine polibutadiena u stirenu u masi, suspenziji ili emulziji.

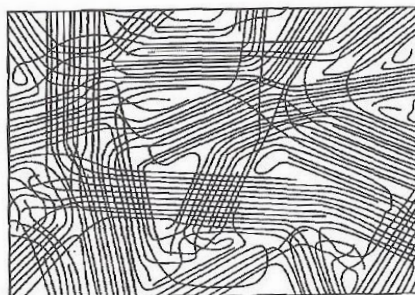
Proces miješanja je tehnološki jednostavniji, ali je proizvod lošijih fizičkih svojstava zbog nejednolike raspodjele elastomernih čestica i njihove nepovezanosti s polistirenskom osnovom. Kod cijepljenog polimer potrebna je manja količina polibutadiena za postizanje slični svojstava udarne žilavosti.

Polistiren je lako preradljiv. Niske je viskoznosti taljevine u širokom temperaturnom području i zato vrlo dobro ispunjava kalupe. Zbog amorfne strukture veoma je dobra i dimenzijska postojanost izradaka.<sup>1</sup>

#### **4.1.3. Polietilen (PE)<sup>1</sup>**

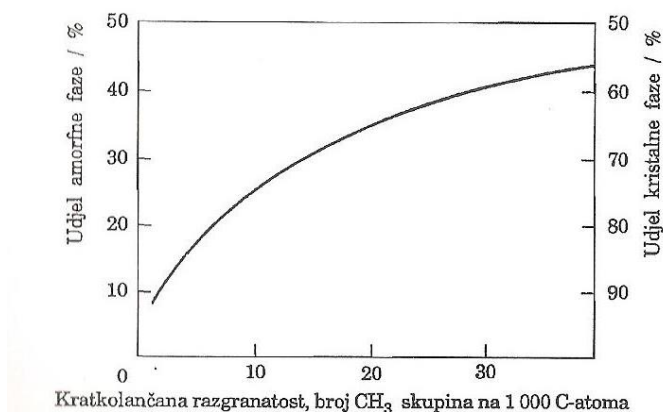
Polietilen je najjednostavniji poliugljikovodik, ujedno i jedan od najpoznatijih polimera danas. Industrijski se proizvodi polimerizacijom etilena,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , a laboratorijski se može dobiti i od diazometana,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ .

Jednostavna struktura makromolekula polietilena izgrađena od ponavljanih jedinica  $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$  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, a o stupnju kristalne odnosno amorfne faze ovise i temeljna svojstva materijala. Talište monokristalnog polietilena, dobivenog iz otopine, iznosi  $143 \text{ }^\circ\text{C}$  i gustoća  $1,002 \text{ g/cm}^3$ , dok je staklište amorfne faze  $-85 \text{ }^\circ\text{C}$  i gustoća  $0,847 \text{ g/cm}^3$ . U komercijalnom polietilenu izmjenjuju se kristalna i amorfna područja (slika 23), izgrađujući različite morfološke tvorevine, najčešće sferolite (slika 6).



**Slika 23.** Shematski prikaz rasporeda makromolekula u polietilenu<sup>1</sup>

Gustoća komercijalnih polietilena je u rasponu 0,910 - 0,980 g/cm<sup>3</sup> uz stupanj kristalnosti 40 - 90 %. Stupanj kristalnosti kao posljedica sredene, pravilne strukture, ovisi prije svega o građi samih makromolekula. Naime, linearne polietilenske makromolekule sadrže i određen broj bočnih skupina koje mogu biti kratkolančane i dugolančane. Bočne skupine onemogućuju gusto slaganje lančanih segmenata, pa se s povećanjem granatosti smanjuje stupanj kristalnosti (slika 24).



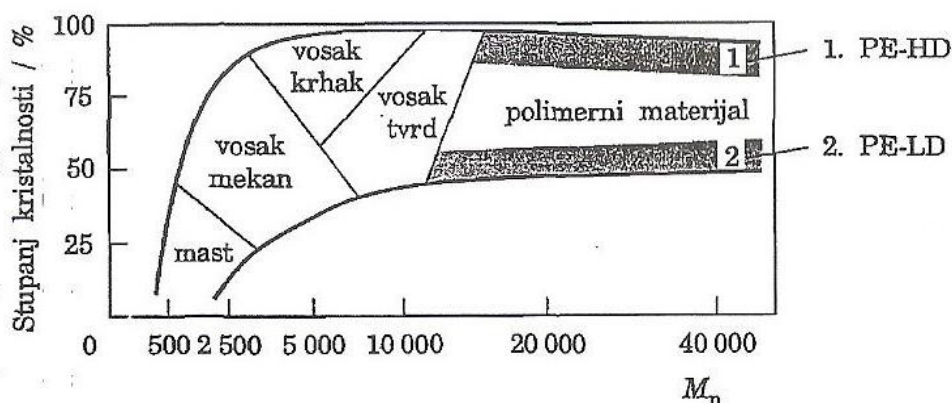
**Slika 24.** Ovisnost stupnja kristalnosti o kratkolančanoj granatosti makromolekula polietilena<sup>1</sup>

Na temelju molekularne 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 molekularnih masa (PE-UHMW). Shematski prikaz molekularnih struktura i raspona gustoće navedenih vrsta polietilena prikazan je tablicom 4.

**Tablica 4.** Shematski prikaz strukture i gustoće temeljnih vrsta polietilena

Naziv	Kratica	Struktura	Gustoća/(gcm <sup>-3</sup> )
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 niske gustoće (PE-LD) nastaje lančanom polimerizacijom etilena, radikalnim mehanizmom, što dovodi do vrlo velike granatosti molekula. Polietilen visoke gustoće (PE-HD) ima linearnu strukturu makromolekula, zato veliki udio kristalne faze, veću gustoću i talište. Slika 25. prikazuje odnos između molekulne mase, kristalnosti i vrsta polietilena. Talište PE-HD-a je pri 132 - 135 °C, dok se PE-LD počinje taliti već pri 112 °C. Međutim, njihove temperature omekšavanja znatno su niže i iznose 127 °C odnosno 85 - 87 °C. Te su temperature ujedno i najviše temperature uporabe polietilenskih proizvoda.



**Slika 25.** Utjecaj molekulne mase i stupnja kristalnosti na konzistenciju polietilena<sup>1</sup>

Polietilen je žilav materijal, velikog modula elastičnosti, voskastog izgleda i nepotpune prozirnosti. Povećanjem njegove gustoće linearno rastu modul elastičnosti i prekidna čvrstoća, povećavaju se krutost i tvrdoća površine, a postupno se smanjuje udarna žilavost. Puzanje polietilena raste s porastom kristalnosti. Na svojstva polietilena utječe i veličina molekulnih masa i njihova raspodjela. Brojčani prosjek relativnih molekulnih masa ( $\overline{M}_n$ ) iznosi 15 000 - 40 000, maseni prosjek ( $\overline{M}_w$ ) 35 000 - 180 000, a raspodjela oko 3 za vrlo usku, do 25 za vrlo široku raspodjelu. Polietilen uske raspodjele, kao što je slučaj za većinu PE-HD-a, dobre je udarne žilavosti i elastičnosti i pri nižim temperaturama. Taljevina



polietilena široke raspodjele većine PE-LD-a niske je viskoznosti pri visokim smičnim brzinama, što omogućuje laku preradljivost ekstrudiranjem i injekcijskim prešanjem.

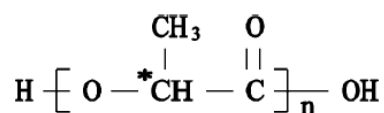
Polietilen je općenito otporan na brojne kemijske supstance, osim oksidirajućih kiselina, halogenih elemenata i malog broja ketona. Pri sobnoj temperaturi netopljiv je u svim otapalima, a bubri jedino duljim izlaganjem. Iznad 60 °C postupno se otapa u ugljikovodičnim i kloriranim otapalima. Veću postojanost na utjecaj otapala i propusnost plinova i para ima PE-HD. Zbog ugljikovodične prirode, polietilen je potpuno postojan i na utjecaj i adsorpciju vode. Kad je izložen ultraljubičastom zračenju, polietilen je podložan procesima razgradnje, kemijskoj ili toplinskoj oksidaciji, posebice na povišenim temperaturama.

Polietilen se proizvodi uz visoke tlakove (PE-LD) ili uz niske tlakove (PE-HD). Proizvodnja PE-HD-a provodi se Zieglerovim postupkom ili Phillipsovим procesom.

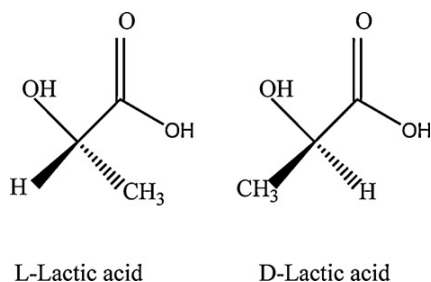
#### 4.1.4. Polilaktid (PLA)

Polilaktidi su polimeri nastali od mliječne kiseline polikondenzacijom ili polimerizacijom s otvaranjem prstena, strukturne formule prikazane na slici 26. Polilaktidi nastali polikondenzacijom mogu se sastojati od samo jednog stereoizomera, kombinacije D- i L-laktidnih skupina u različitim omjerima ili mliječne kiseline u kombinaciji s drugim hidroksi kiselinama. Mana tako nastalih polimera jest da su niske molekulne mase i mehanička svojstva im nisu prigodna za upotrebu.

Zbog dva stereoizomera mliječne kiseline, odgovarajući optički aktivan laktid može biti D,D-laktid i L,L-laktid (slika 27). Laktid može biti sastavljen i od jedne D- i jedne L-molekule mliječne kiseline koje tvore D,L-laktid (*meso*-laktid). Najjednostavniji polilaktid je homopolimer jednog stereoizomera laktida.<sup>5</sup>



Slika 26. Strukturna formula PLA<sup>6</sup>



**Slika 27.** Stereoizomeri laktida<sup>7</sup>

Enantiomerni, čisti PLA je polukristalni polimer sa staklištem oko 55 °C i talištem oko 180 °C. PLA je obično amorfne strukture, ali pomoću stereoselektivnih katalitičkih polimera može se postići kristalna struktura. Stupanj kristalnosti i talište mogu se smanjiti nasumičnom kopolimerizacijom s ostalim kopolimerima, što dovodi do ugradnje skupina koje smanjuju mogućnost kristalizacije poliaktidnih segmenata.

Topljivost polilaktida ovisi o molarnoj masi, stupnju kristalizacije i prisutnosti drugih komonomera u polimeru. Dobra otapala za enantiomerno čiste poliaktide su, na primjer klorinirana i fluorinirana organska otapala, dioksan, dioksolan i furan.

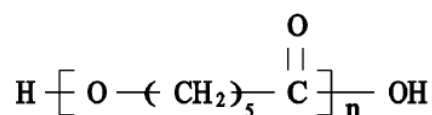
Mehanička svojstva PLA mogu varirati od mekih, elastičnih polimera do krutih materijala visoke čvrstoće. Ukoliko su za primjeni potrebna bolja mehanička svojstva, koristi se polukristalni PLA radije nego amorfni polimer. Polukristalni PLA ima modul od 3 GPa, vlačnu čvrstoću 50 - 70 MPa, savojnu čvrstoću 100 MPa i produljenje do loma oko 4 %. Molarna masa i stupanj kristalnosti imaju značajan utjecaj na mehanička svojstva. Porastom molarne mase, raste modul i vlačna čvrstoća. Različiti procesi polimerizacije nemaju utjecaj na mehanička svojstva PLA.<sup>5</sup>

Prednosti PLA su ekološka prihvatljivost, biokompatibilnost, jednostavna obrada i ušteda energije pri proizvodnji. Međutim, PLA ima i neke nedostatke kao što je mala žilavost, tj. velika krtoš i malo produljenje, spor raspad, hidrofobnost i nedostatak reaktivnih grupa na bočnim lancima.<sup>7</sup>

#### **4.1.5. Polikaprolakton (PCL)**

Polukristalni linearni polimer PCL nastaje polimerizacijom s otvaranjem prstena ε-kaprolaktona uz prisutnost kositrenog oktoata kao katalizatora. PCL je topljiv u širokom rasponu otapala. Staklište mu je nisko, oko -60 °C, a talište 60 - 65 °C. PCL je polutvrđ na sobnoj temperaturi, ima nisku vlačnu čvrstoću od 23 MPa i veliko produljenje do loma od

700 %. Enzimi i gljive lako biorazgrađuju PCL.<sup>8</sup>

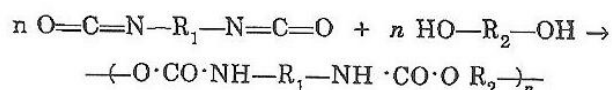


*Slika 28.* Strukturna formula PCL<sup>6</sup>

PCL je hidrofoban, a kristalnost mu se smanjuje s povećanjem molarne mase. Zbog dobre topljivosti, niskog tališta i lakog miješanja s drugim polimerima, pogodan je za primjenu u medicini. Kako bi ga se učinilo više hidrofilnim ili biokompatibilnim mogu mu se dodavati funkcionalne grupe.<sup>9</sup>

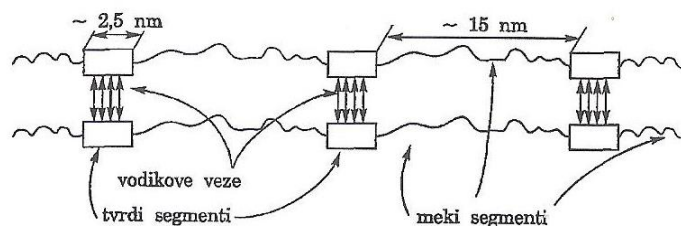
#### 4.1.6. Poliuretan (PUR)

Poliuretani u temeljnim lancima makromolekula sadrže karakteristične uretanske skupine,  $-\text{NH} - \text{CO} \cdot \text{O} -$ , a mogu sadržavati i druge dušikove strukture te makromolekulne dijelove s esterskim, eterskim i sličnim skupinama. Osnovna reakcija njihova dobivanja je stupnjevita polimerizacija diizocijanata i diola (slika 29).<sup>1</sup>



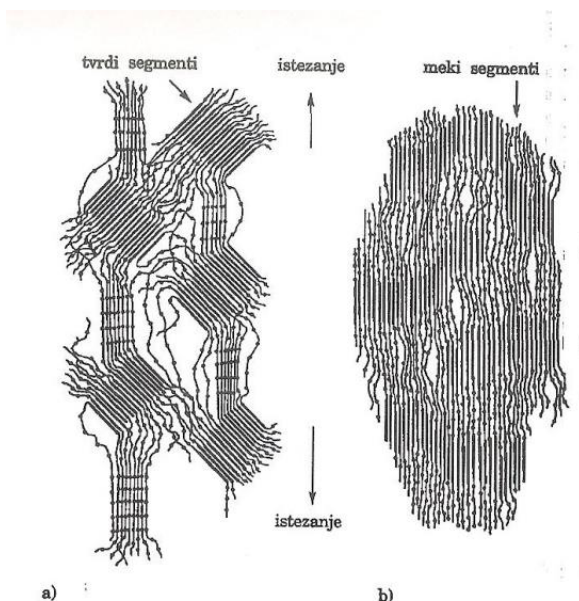
*Slika 29.* Reakcija dobivanja poliuretana<sup>1</sup>

Poliuretan je kopolimer s tvrdim i mekim segmentima (slika 30). Tvrdi i meki segmenti se razdvajaju i tvore mikrostrukture odnosno tvrde i meke domene. Takva struktura se razvija s deformacijom što je uzrok pojave histereze i cikličkog omekšavanja kod PUR-a. Do faznog razdvajanja dolazi zbog intrinzične nekompatibilnosti između tvrdih i mekih segmenata. Tvrdi segmenti su uretanske skupine povezane vodikovim vezama i tvore uređene, krute domene, te osiguravaju dimenzijsku stabilnost, dok meki segmenti sastavljeni od poliolske komponente tvore amorfne domene. Termoplastični poliuretani (TPU) su 'most' između elastomera i termoplasta jer imaju mehanička svojstva gume, a mogu se obrađivati kao termoplasti. Karakterizira ih velika elastičnost kombinirana s velikom otpornošću prema abraziji što rezultira širokim područjem primjene.



**Slika 30.** Shematski prikaz strukture poliuretana<sup>1</sup>

Prisutnost tvrdih segmenata vrlo je važna za mehanička svojstva. Oni djeluju kao fizička umreženja i tako daju materijalu elastomerna svojstva. Na sobnoj temperaturi meke domene su iznad temperature staklišta i uzrokuju ponašanje materijala slično elastomerima. Tvrde domene su ispod temperature staklišta i uzrokuju histerezu, trajnu deformaciju, visoki modul i vlačnu čvrstoću. Različitom omjerima tvrdih i mekih segmenata mogu se postići željena mehanička svojstva.<sup>10</sup> Pri istezanju, segmenti se orijentiraju povećavajući čvrstoću materijala, kako je prikazano na slici 31.



**Slika 31.** Shematski prikaz strukture poliuretana: a) bez opterećenja, b) pod izduženom deformacijom

Poliuretani nastali samo od izocijanata i niskomolekulnog diola imaju relativno male molekularne mase, 10 000 - 12 000, međutim, zahvaljujući velikoj koncentraciji i velikoj jačini sekundarnih vodikovih veza, imaju visoko talište (oko 185 °C) i dobra mehanička svojstva.<sup>1</sup>

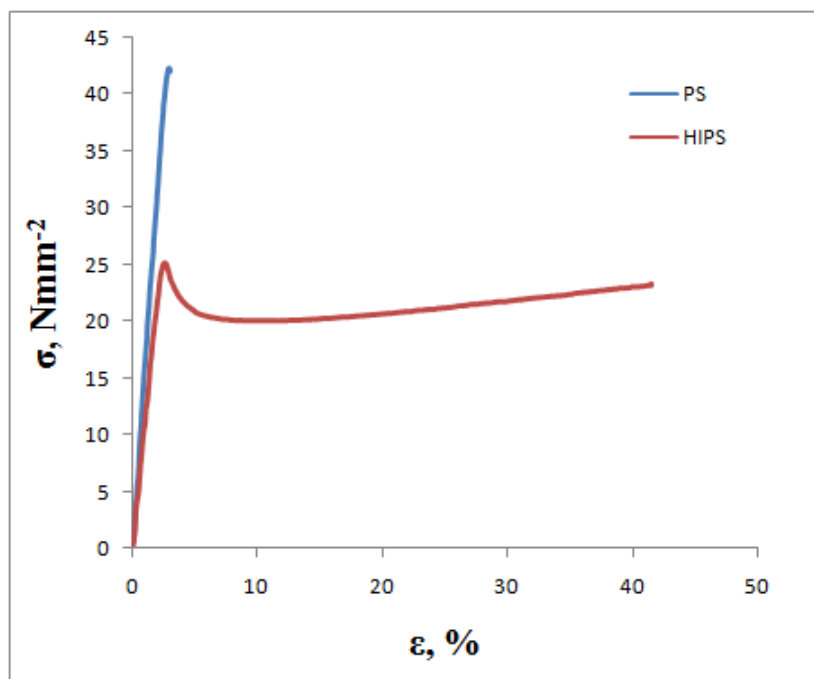
## 4.2. Rastezna svojstva polimera

### 4.2.1. Rezultati testa jednoosnog istezanja

Testom jednoosnog istezanja određena su rastezna svojstva polistirena (PS), polistirena visoke udarne žilavosti (HIPS), polietilena niske gustoće (PE-LD), polietilena visoke gustoće (PE-HD), polikaprolaktona (PCL), polilaktida (PLA) i poliuretana (PUR). Test je proveden pod uvjetima opisanim u poglavlju 3.3. Opća krivulja naprezanje - istezanje sastoji se od područja proporcionalnosti gdje vrijedi Hookeov zakon (naprezanje je proporcionalno istezanju gdje je konstanta proporcionalnosti modul elastičnosti ( $E$ )), točke popuštanja nakon koje dolazi do nepovratne deformacije, područja hladnog razvlačenja gdje istezanje raste pri gotovo stalnom naprezanju i točke kidanja materijala (slika 9).

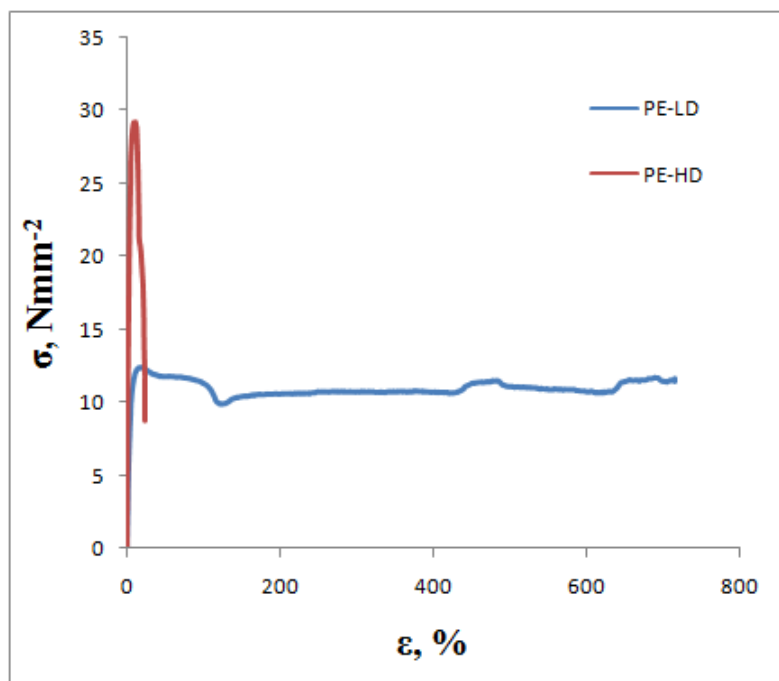
Na slici 32 prikazane su krivulje naprezanje - istezanje za PS i HIPS. Polistiren je amorfne strukture jer krute aromatske skupine u ponavljanim jedinicama njegovih makromolekula ukružuju molekulu i ne dopuštaju viši stupanj uređenosti. Čvrst je i krt, a staklište mu je 80 - 100 °C što znači da je na sobnoj temperaturi u staklastom stanju<sup>1</sup>. Krivulja naprezanje - istezanje polistirena linearna je do loma i nema granice popuštanja. Nagib krivulje, tj. modul elastičnosti je velik jer je zbog njegove čvrstoće potrebna velika sila da bi došlo do loma. Naprezanje je veliko, a istezanje u točki loma vrlo malo što je posljedica činjenice da se na temperaturi mjerenja nalazi u staklastom stanju.

Polistiren visoke udarne žilavosti je dvofazni sustav polistirena i polibutadiena (slika 22). Polibutadien dodan polistirenu povećava žilavost jer je vrlo žilav te apsorbira energiju kada se na njega djeluje vanjskom silom. Modul elastičnosti je velik, ali manji nego kod PS-a i nakon što je izložen dovoljno velikom naprezanju dolazi do deformacije. Krivulja HIPS-a za razliku od krivulje PS-a ima izraženu granicu popuštanja nakon koje dolazi do hladnog razvlačenja. Zahvaljujući dodanom polibutadienu, HIPS ima sposobnost deformacije zbog koje je otporan na lom. Za razliku od PS-a, do loma HIPS-a zbog prisutnosti elastomerne faze dolazi pri mnogo većem istezanju zbog njegove žilavosti, ali i pri manjem naprezanju što ukazuje na manju čvrstoću HIPS-a.



*Slika 32.* Ovisnost naprezanje - istezanje za PS i HIPS

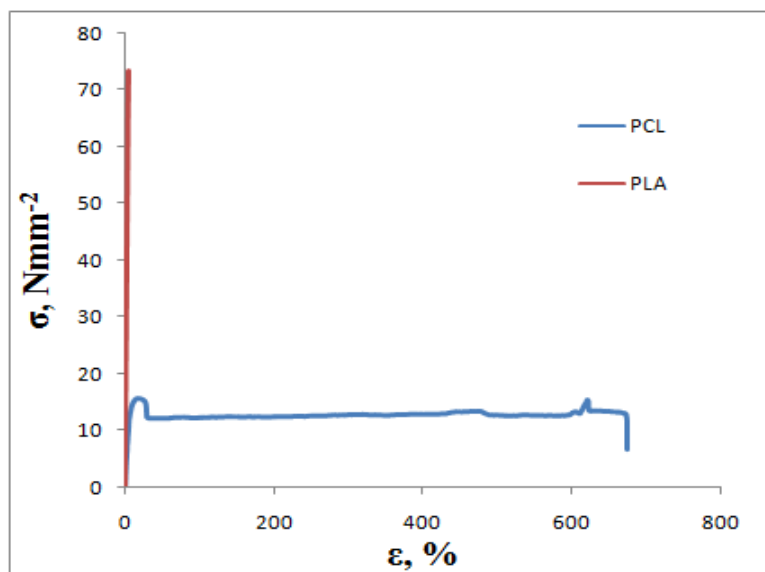
Na slici 33 prikazane su krivulje naprezanje - istezanje za PE-LD i PE-HD. Polietilen se sastoji od kristalnih i amorfni područja (slika 23). Lančane makromolekule polietilena mogu imati kratkolančane ili dugolančane bočne skupine koje onemogućuju gusto slaganje lančanih segmenata, pa se s povećanjem granatosti smanjuje stupanj kristalnosti (slika 24). Kao što je vidljivo u tablici 4, PE-HD ima linearnu strukturu makromolekula te stoga veliki udio kristalne faze, veću gustoću i talište od PE-LD-a koji ima razgranatu strukturu i zato veći udio amorfne faze. Modul PE-HD je veći od modula PE-LD zbog većeg udjela kristalne faze. Zbog istog razloga PE-HD u točki popuštanja ima veće naprezanje i manje istezanje od PE-LD-a. Zbog većeg udjela amorfne faze, PE-LD je žilav pa ima istezanje u točki loma nekoliko stotina % veće od početne duljine. Hladno razvlačenje PE-LD-a omogućeno je većim udjelom amorfne faze čiji segmenti i lanci se orijentiraju u smjeru rastezanja epruvete. PE-HD je mnogo krutiji i ima puno manje istezanje u točki loma.



**Slika 33.** Ovisnost naprezanje - istezanje za PE-LD i PE-HD

Na slici 34 prikazane su krivulje naprezanje - istezanje za PCL i PLA, koji oba spadaju u biorazgradljive polimere. Polilaktid je kristalast polimer sa staklištem oko 55 °C tako da je na sobnoj temperaturi na kojoj je provedeno mjerenje u staklastom stanju.<sup>6</sup> Vrlo je krt i čvrst zbog krutosti ponavljanih jedinica i ispreplitanja makromolekulnih lanaca. Njegova krivulja naprezanje - istezanje linearna je do loma kao kod polistirena i nema granice popuštanja. Modul elastičnosti PLA je velik zbog krutosti makromolekula na temperaturi mjerenja. Zbog njegove krutosti i čvrstoće, vrlo je malo istezanje, ali je veliko naprezanje u točki loma.

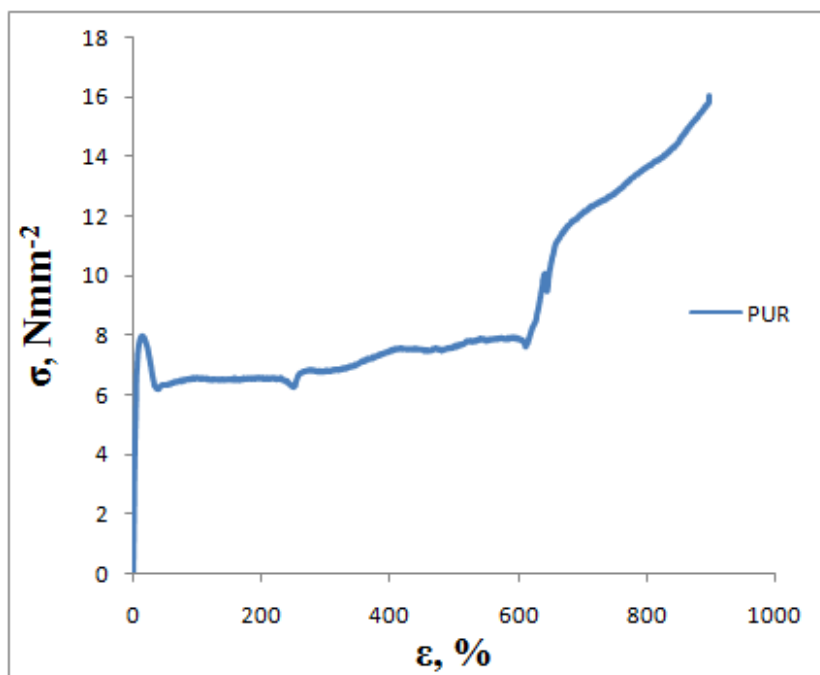
Polikaprolakton je kristalast linearni polimer čije s niskim staklištem oko -60 °C i talištem 60 - 65 °C tako da je na sobnoj temperaturi u viskoelastičnom stanju.<sup>9</sup> U viskoelastičnom stanju pod utjecajem vanjske sile dolazi do orijentacije statističke u izdužene konformacije, a promjenom konformacije moguće je ostvariti mnogo veća elastična istezanja nego promjenom valentnih veza i kutova. Zato PCL nakon točke popuštanja ima dugačak period hladnog razvlačenja u kojemu je naprezanje gotovo konstantno, a u točki loma istezanje mu je nekoliko stotina % veći od početne duljine. Prekidno naprezanje nije veliko jer je PCL kao žilav polimer otporan na lom, ali nije čvrst kao krti polimeri.



**Slika 34.** Ovisnost naprezanje - istezanje za PCL i PLA

Na slici 35 prikazane su krivulje naprezanje - istezanje za PUR, jedini dvofazni polimer koji je istraživani u ovom radu. Poliuretani se sastoje od tvrdih i mekih segmenata (slika 30). Na sobnoj temperaturi meke domene su iznad temperature staklišta, a tvrde domene su ispod temperature staklišta i stoga uzrokuju visoku rasteznu čvrstoću. Poliuretani imaju visoku, reverzibilnu deformaciju zbog tvrdih domena koje imaju ulogu fizičkih umreženja. Tvrde domene sprječavaju nastanak mikropukotina i tako povećavaju čvrstoću i žilavost PUR-a. Krivulja naprezanje - istezanje poliuretana ima specifičan oblik uzrokovan postojanjem tvrdih i mekih segmenata. Nakon točke popuštanja, naprezanje prvo vrlo malo raste s istezanjem. U tom području dolazi do orijentacije segmenata amorfnе faze u smjeru istezanja kako je prikazano na slici 31. Nakon toga naprezanje počinje više rasti s istezanjem jer dolazi do plastične deformacije tvrdih segmenata i povećanja kristalnosti do točke loma.





Slika 35. Ovisnost naprezanje - istezanje za PUR

#### 4.2.2. Ovisnost mehaničkih svojstava o strukturi

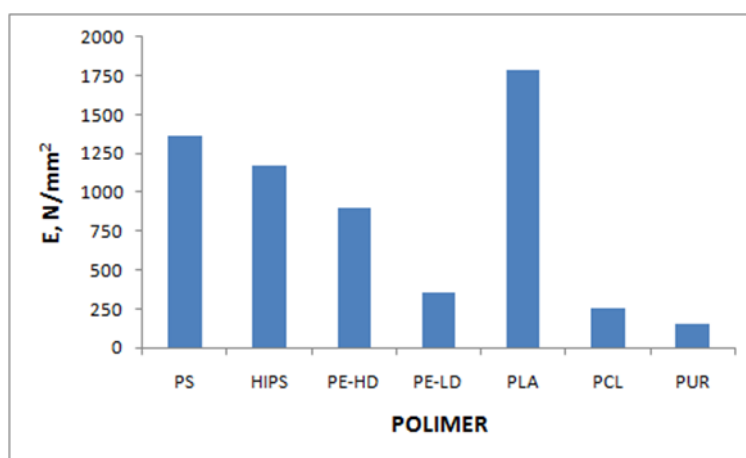
Testom jednoosnog istezanja dobivene su krivulje naprezanje - istezanje opisane u poglavlju 4.2.1. Iz dobivenih krivulja određene su slijedeće karakteristične vrijednosti koje su prikazane u tablici 5 te na slikama 36 – 41:

- modul elastičnosti ( $E$ ) - konstanta proporcionalnosti u Hookeovom zakonu ( $\sigma = E\epsilon$ ) koji vrijedi u području elastične deformacije,
- naprezanje ( $\sigma_S$ ) i istezanje ( $\epsilon_S$ ) 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 ( $\sigma_B$ ) i istezanje ( $\epsilon_B$ ) 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 5.** Karakteristične vrijednosti ispitivanih polimera

POLIMER	E, N/mm <sup>2</sup>	$\sigma_s$ , N/mm <sup>2</sup>	$\epsilon_s$ , %	$\sigma_B$ , N/mm <sup>2</sup>	$\epsilon_B$ , %	W, Nm
PS	1362,89	-	-	42,38	3,04	0,36
HIPS	1174,00	25,13	2,60	23,29	41,46	4,33
PE-HD	902,82	29,18	9,32	8,72	23,28	2,12
PE-LD	354,95	12,45	15,84	11,47	714,08	35,71
PLA	1783,08	-	-	73,50	4,84	0,89
PCL	251,39	15,55	16,90	6,62	673,64	40,76
PUR	152,30	7,98	13,60	17,94	898,10	42,47

Na slici 36 prikazane su vrijednosti modula elastičnosti za ispitivane polimerne materijale. S obzirom da je modul mjera sposobnosti materijala da podnese naprezanje bez da se trajno deformira, ova karakteristika vrlo je važna za primjenu materijala. Vidljivo je da se vrijednosti modula elastičnosti za ispitivane polimere nalazi u vrlo širokom rasponu od 150 N/mm<sup>2</sup> koliko iznosi za PUR do vrlo visokih vrijednosti za PLA oko gotovo 1800 N/mm<sup>2</sup>.

**Slika 36.** Modul elastičnosti ispitivanih polimera

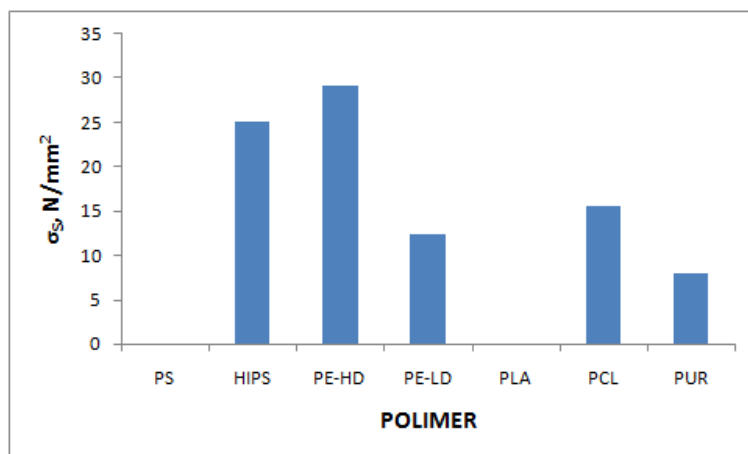
Vrijednosti modula povezane su s nekoliko važnih strukturnih čimbenika polimera. Ovisi značajno o temperaturi staklišta, odnosno o stanju u kojem se nalaze polimer pri temperaturi mjerenja. Tako primjerice polimeri, kao što su amorfni polistiren i kristalasti polilaktid, koji imaju staklišta iznad temperature mjerenja imaju vrlo visoke vrijednosti modula, što proizlazi iz činjenice da se na temperaturi mjerenja nalaze u staklastom stanju u kojem su molekule vrlo krute te bez deformacije podnose visoko naprezanje.

Drugi važan čimbenik je stupanj kristalnosti. Tako primjerice oba polietilena imaju vrlo visok modul zbog prisutnosti kristalne faze u kojoj su segmenti makromolekula kruti, iako se na temperaturi mjerenja nalaze u viskoelastičnom stanju. U skladu s tim PE-HD koji ima znatno veći stupanj kristalnosti od PE-LD-a ima i gotovo trostruko veći modul. Važno je zamijetiti da primjerice polilaktid koji je također kristalast polimer ima relativno niski modul. Očito da je za vrijednost modula PCL-a odlučujući čimbenik činjenica da se na temperaturi mjerenja nalazi u viskoelastičnom stanju te unatoč određenom udjelu kristalne faze, niska vrijednost staklišta (oko  $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ovog polimera u konačnici određuje relativno nisku vrijednost modula.

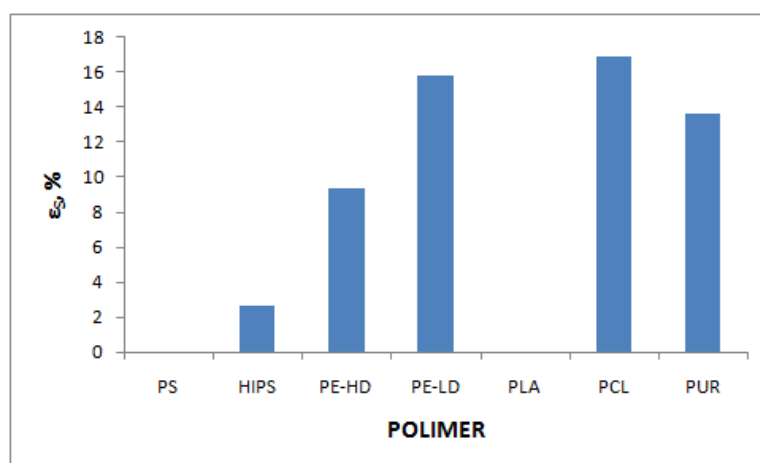
Treći važan čimbenik je dodatak neke druge faze, primjerice elastomernog polibutadiena u polistiren. Iz dobivenih podataka vidljivo je kako dodatak vrlo male količine polibutadiena u polistiren snižava vrijednost modula za čak oko  $190\text{ N/mm}^2$ , odnosno za oko 14 %.

Osim navedenih utjecaja, iz primjera poliuretana vidljivo je da kopolimerna stuktura ovog polimera također ima utjecaj. Poliuretan je izgrađen od dvije faze: tvrde kristalne, koja ima staklišta iznad mjerne temperature i meke koja može biti amorfna i kristalasta (što ovisi o izboru monomera diola) te koja ima staklišta ispod sobne temperature. Očito je da vrlo nisku vrijednost modula određuje u istraživanom PUR-u meka faza koja je već pri malim napreznjima podložna trajnoj deformaciji. Važno je napomenuti da se izborom vrste monomera odnosno diizocijanata i poliola mogu sintetizirati poliuretani vrlo širokog raspona mehaničkih svojstava, pa tako i modula.

Na slikama 37 i 38 prikazane su karakteristične vrijednosti napreznje,  $\sigma_s$ , i istezanje,  $\epsilon_s$ , u točki popuštanja nakon koje u procesu deformacije ispitnog tijela naglo dolazi do smanjenja napreznja, nastaju mikronapukline, a materijal popušta zbog promjene unutarnje strukture što rezultira nepovratnom, plastičnom deformacijom polimera. Iz prikazanih rezultata vidljivo je da se vrijednosti točke popuštanja za istraživane polimere nalaze u vrlo širokim rasponima, napreznje od  $7\text{ N/mm}^2$  do gotovo  $30\text{ N/mm}^2$ , a istezanje od 2,6 % do oko 17%.



*Slika 37.* Naprezanje u točki popuštanja ispitivanih polimera

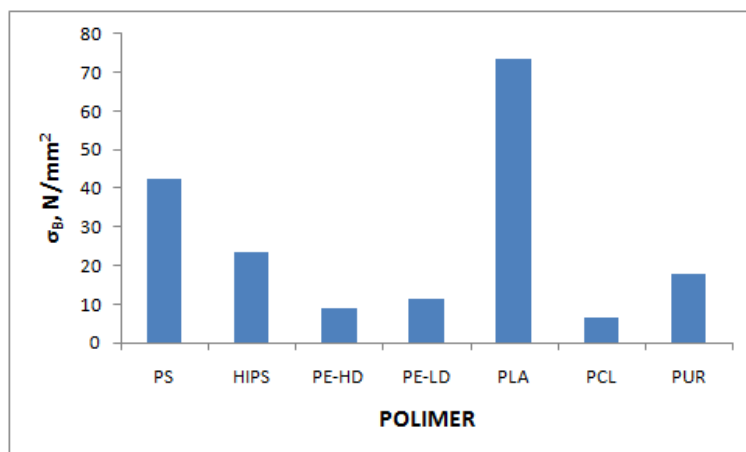


*Slika 38.* Istezanje u točki popuštanja ispitivanih polimera

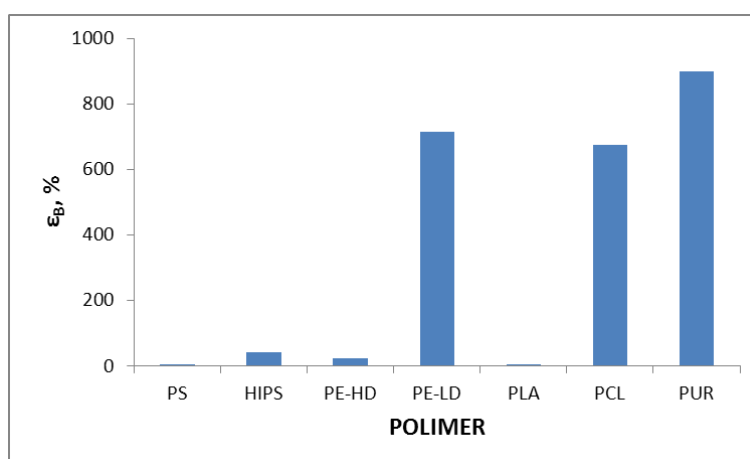
Iz dobivenih podataka vidljivo je da PS i PLA nemaju izraženu točku popuštanja jer su toliko kruti da se kidaju prije nego što dolazi do nepovratne deformacije. Za razliku od PS-a, HIPS-u je dodan polibutadien kako bi se povećala žilavost i zato on ima granicu popuštanja, i to pri znatno većem naprezanju te manjem istezanju u odnosu na druge ispitivane polimere osim u odnosu na PE-HD. PE-HD ima veće naprezanje i manje istezanje u točki popuštanja od PE-LD-a zbog veće gustoće i većeg udjela kristalne faze. PCL ima najveće istezanje i srednje naprezanje u točki popuštanja zbog činjenice da se nalaze u viskoelastičnom stanju, a sličnu vrijednost istezanja i nisku vrijednost naprezanja ima i PUR što se može pripisati utjecaju mekih segmenata u njegovoj strukturi.

Na slikama 39 i 40 za istraživane polimere prikazane su karakteristične prekidne vrijednosti naprezanja,  $\sigma_B$ , i istezanja,  $\epsilon_B$ . Za istraživane polimere vrijednosti prekidnih karakteristika nalaze se u vrlo širokom rasponu, prekidno naprezanje od oko 6,6 N/mm<sup>2</sup> za PCL do 73,50 N/mm<sup>2</sup> za PLA te prekidno istezanje od oko 3 % za PS do oko 900 % za PUR. Strukturne nepravilnosti i nehomogenosti u polimeru imaju znatno veći utjecaj pri velikim deformacijama, te se jače odražavaju na vrijednosti prekidnih karakteristika nego na vrijednosti modula koji se određuje u području malih deformacija. Međutim u okviru ovog rada nisu istraživani strukturni nedostaci i nesavršenosti u strukturi te stoga slični čimbenici kao što su izneseni u analizi rezultata modula, vrijede i za analizu prekidnih karakteristika.

Amorfni PS i kristalasti PLA koji se na mjernoj temperaturi nalaze u staklastom stanju zbog krutosti makromolekula imaju vrlo visoke vrijednosti prekidnog naprezanja i izrazito male vrijednosti prekidnog istezanja. Dodatak polibutadienske faze u polistiren uzrokuje dvostruko sniženje prekidne čvrstoće, ali i znatno povećanje prekidnog izduženja za više od 13 puta. Prekidne karakteristike PE-HD i PE-LD znatno se razlikuju iako se na mjernoj temperaturi oba nalaze u viskoelastičnom stanju. Vrijednosti prekidnog istezanja PE-LD preko 30 puta je veća nego za PE-HD, što se pripisuje većem udjelu amorfne faze koja se može istezati u smjeru djelovanja vanjske sile. Međutim, iako se očekivalo da će vrijednost prekidne čvrstoće PE-HD zbog većeg udjela kristalne faze biti veća, prekidna čvrstoća PE-LD nešto je viša. Prekidne karakteristike PCL-a u skladu su s činjenicom da se na mjernoj temperaturi nalazi u viskoelastičnom staju te ima vrlo visoku vrijednost prekidnog izduženja i niske vrijednosti prekidne čvrstoće. PUR zbog svoje dvofazne strukture ima vrlo specifične karakteristike. Ovaj polimer ima vrlo dugo područje hladnog razvlačenja mekih segmenata do istezanja oko 600% (slika 35) slično kao i PCL (slika 34). Međutim, za razliku od PCL nakon ovog područja PUR pokazuje vrlo nagli rast naprezanja sve do vrijednosti prekidne čvrstoće do kojeg dolazi zbog zantne orijentacije makromolekula, čime PUR postiže znatno više vrijednosti prekidne čvrstoće. Stoga se može zaključiti da je za znatno višu vrijednosti prekidnog naprezanja i nešto više prekidnoizduženje PUR-a u odnosu na PCL odgovorna dvofazna struktura PUR-a u kojoj meki segmenti osiguravaju visoko prekidno istezanje a tvrdi segmenti visoko prekidno naprezanje.

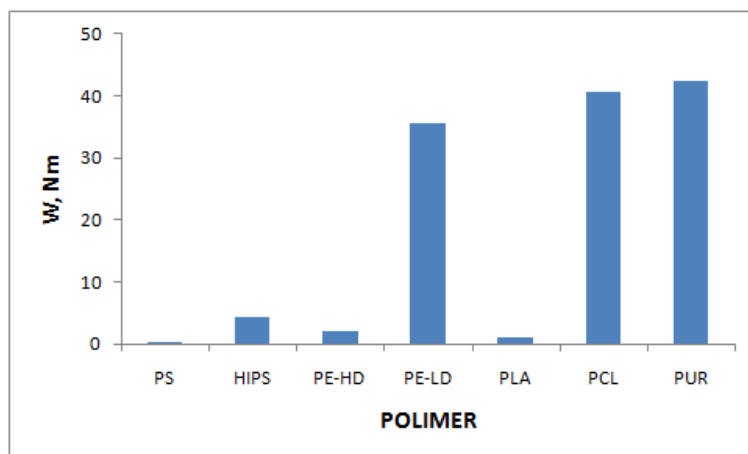


**Slika 39.** Prekidno naprezanje ispitivanih polimera



**Slika 40.** Prekidno istezanje ispitivanih polimera

Na slici 41 za istraživane polimere prikazane je vrijednost rada kidanja koji se određuje kao površina ispod krivulje naprezanje – istezanje, a mjera žilavosti materijala. Što je veći rad materijal je žilaviji. Iz navedenog proizlazi da je rad kidanja ovisan o obliku krivulje, te o prekidnoj čvrstoći i prekidnom istezanju. Stoga su sve do sada navedene strukturne razlike između istraživanih polimera strukturne ujedno i razlozi razlika u vrijednostima rada kidanja. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da PS i PLA imaju niske vrijednosti rada kidanja, što je posljedica vrlo niske vrijednosti prekidnog istezanja, te spadaju u skupinu krutih polimera. HIPS i PE-HD imaju nešto veću žilavost u odnosu na prethodno spomenuta dva polimera, dok PE-LD, PCL i PUR imaju vrlo visoke vrijednosti rada kidanja, odnosno vrlo su žilavi polimeri.



*Slika 41.* Rad kidanja za istraživane polimere

### 4.3. Relaksacijska svojstva polimera

Testom relaksacije naprežanja određena su relaksacijska svojstva polistirena (PS), polistirena visoke udarne žilavosti (HIPS), polietilena niske gustoće (PE-LD), polietilena visoke gustoće (PE-HD), polikaprolaktona (PCL), polilaktida (PLA) i poliuretana (PUR). Test je vođen u uvjetima navedenim u poglavlju 3.4. Kako je opisano u teorijskom dijelu (poglavlje 2.5.3.1.), test relaksacije naprežanja provodi se tako da se ispitivani polimer izloži deformaciji određenom brzinom uslijed čega se u materijalu javlja naprežanje. Tijekom testa za deformirani uzorak prati se promjena naprežanja odnosno relaksacija naprežanja u vremenu.

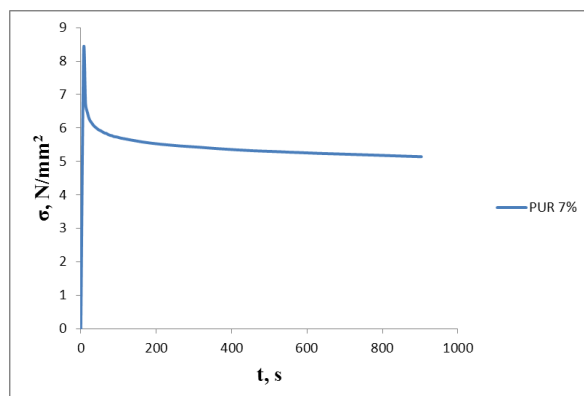
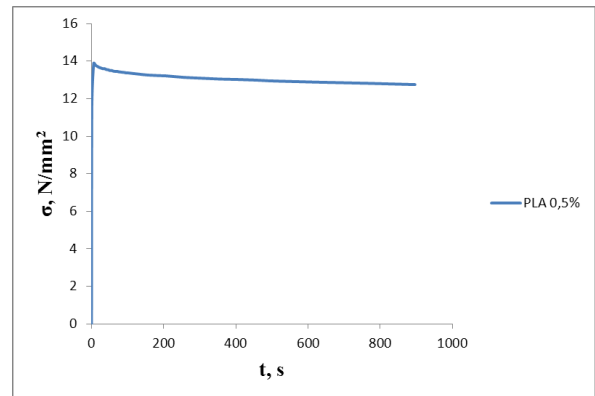
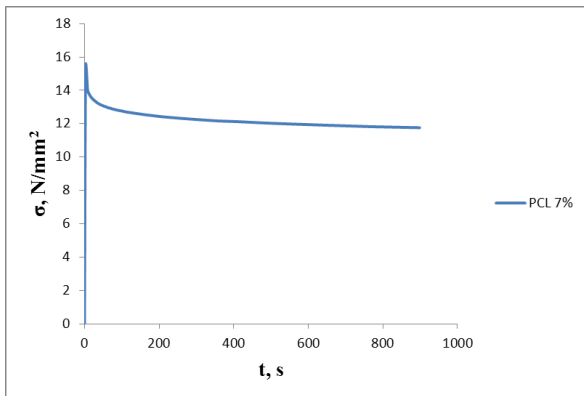
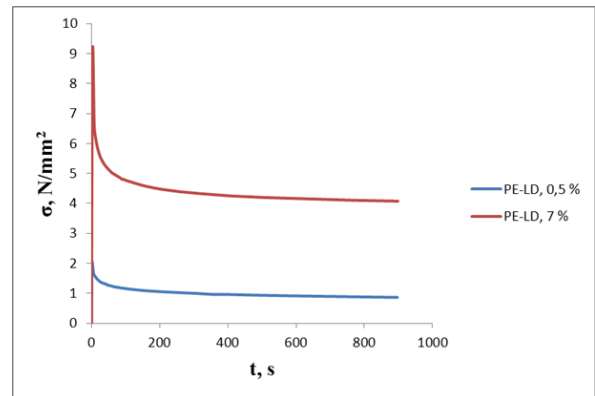
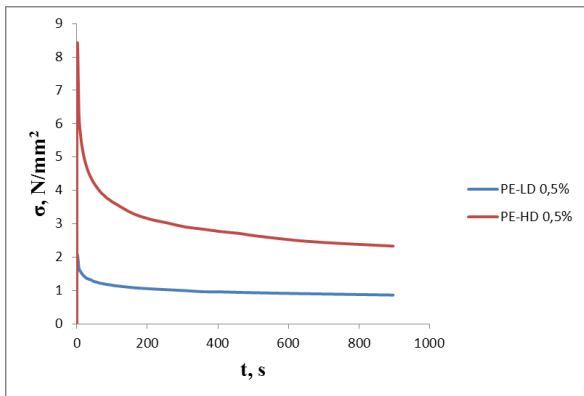
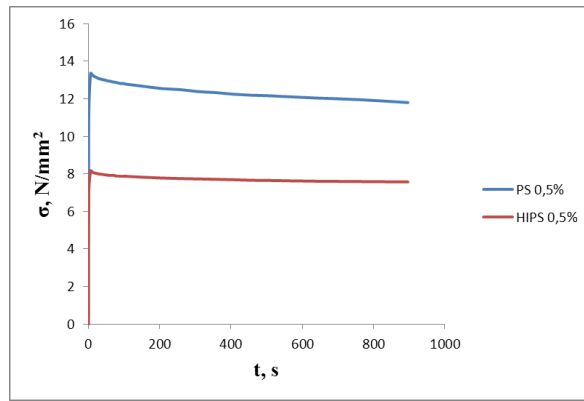
Testom su dobiveni podaci o naprežanju u ovisnosti o vremenu za ispitivane polimere prikazane na slici 42. U tablici 6 navedene su slijedeće karakteristične vrijednosti određene iz testa relaksacije naprežanja:

- $\sigma_{H0}$ , N/mm<sup>2</sup> - najveće, početno naprežanje koje materijal dostigne nakon primijenjene deformacije
- $\Delta\sigma$ , % - smanjenje naprežanja nakon 60 sekundi u odnosu na početno naprežanje, izračunato prema formuli:

$$\Delta\sigma = \frac{\sigma_{H0} - \sigma_{60s}}{\sigma_{H0}} * 100 \quad (6)$$

- $\sigma_{ZN}$ , % - zaostalo naprežanje nakon 900 sekundi, izračunato prema formuli:

$$\sigma_{ZN} = \frac{\sigma_{900s}}{\sigma_{H0}} * 100 \quad (7)$$



**Slika 42.** Ovisnosti naprežanja u vremenu dobivene testom relaksacije naprežanja za istraživane polimere



**Tablica 6.** Karakteristične veličine dobivene testom relaksacije naprežanja za istraživane polimere

POLIMER	$\epsilon_0$ , %	$\sigma_{H0}$ , N/mm <sup>2</sup>	$\Delta\sigma$ , %	$\sigma_{ZN}$ , %
PS	0,5	13,35	3,35	88,37
HIPS	0,5	8,16	2,94	92,77
PE-HD	0,5	8,20	50,93	28,41
PE-LD	0,5	2,03	39,08	42,55
PE-LD	7	9,00	44,43	45,30
PCL	7	15,46	16,17	76,08
PLA	0,5	13,88	3,10	91,84
PUR	7	8,28	29,44	62,14

Treba naglasiti da zbog karakteristika istraživanih polimera test relaksacije nije bilo moguće provesti pri istoj početnoj deformaciji, te su takvi podaci međusobno neuspoređljivi, o čemu je vođeno računa tijekom rasprave. Naime, željenu veću deformaciju (7%) kruti polimeri poput PLA, PS, i PE-HD ne mogu podnijeti jer se prije toga se kidaju, dok u žilavijim polimerima poput PCL, PUR-a, PE-LD male deformacije (0,5%) izazivaju vrlo malo, nemjerljivo početno naprežanje. Vrijednosti početne deformacije za određene polimere naznačene su na slici 42 i tablici 6.

Početno naprežanje za PS i PLA je veliko jer ovi polimeri imaju na temperaturi mjerenja krute makromolekule pa je potrebna velika sila da bi se postigla određena zadana deformacija. Iz istog razloga ovi polimeri imaju malu brzinu relaksacije u prvih 60 s, te zbog relaksacije gube samo oko 3% od početnog naprežanja, a zaostalo naprežanje nakon 900 s je vrlo veliko oko 90% od početnog naprežanja. Dakle, PS i PLA zbog toga što se nalaze u staklastom stanju imaju vrlo slabu relaksaciju naprežanja.

Zbog utjecaja elastomerne polibutadienske faze, početno naprežanje za HIPS manje je od naprežanja za PS jer je potrebna manja sila da bi se postigla jednaka deformacija. Krivulja relaksacije HIPS-a slična je kao za PS, ali pri manjem naprežanju jer polibutadien u HIPS-u apsorbira energiju. Dobiveni podaci prikazani u tablici 6 pokazuju da je vrijeme relaksacije u prvih 60 s kao i zaostalo naprežanje u mateijalu za PS i HIPS vrlo slično.

PE-LD zbog razgranatosti molekula ima veći udio amorfne faze pa je žilaviji od PE-HD-a koji ima linearne molekule i veći udio kristalne faze koji ga čini krtim. Zbog toga je

potrebno veće naprezanje da bi se PE-HD istegnuo na istu deformaciju kao PE-LD. Međutim, oba polietilena se nalaze na mjernoj temperaturi u viskoelastičnom stanju i sadrže amorfnu fazu koja omogućava fleksibilnost makromolekulnih lanaca i veliku brzinu relaksacije, mnogo veću nego kod PS-a i HIPS-a, kao i znatno manje zaostalo naprezanje. Uslijed deformacije konformacija makromolekula mijenja se u smjeru vanjske sile, a nakon prestanka naprezanja, makromolekule se vraćaju u statističku konformaciju. Nakon 60 sekundi naprezanje se smanjilo za PE-HD više nego za PE-LD u odnosu na njihova početna naprezanja, a zaostalo naprezanje je veće za PE-LD.

Usporedbom relaksacije naprezanja za isti polimer, PE-LD, ali pri različitoj početnoj defomaciji (0,5% i 7%), početno naprezanje je očekivano veće za veću deformaciju. Iako razlike nisu velike, nakon 60 sekundi naprezanje se više smanjilo za PE-LD koji je istegnut 7 %, tj. on ima bržu početnu relaksaciju naprezanja, ali mu je i veće zaostalo naprezanje. To ukazuje na utjecaj veličine deformacije na relaksaciju naprezanja. Kod veće deformacije, naprezanje polimera brže se smanjuje, ali je zaostalo naprezanje veće zbog veće promjene konformacija makromolekula.

PCL je kristalast, linearni polimer koji je na mjernoj temperaturi u viskoelastičnom stanju te stoga ima veliku pokretljivost makromolekulnih segmenata. Uslijed primjenjene sile naprezanja, makromolekule izlaze iz ravnotežne konformacije, a budući da su fleksibilne, lako se vraćaju u nju nakon prestanka naprezanja. Obzirom na navedeno, rezultati prikazani u tablici 6 pokazuju da PCL ima neočekivano relativno sporu relaksaciju naprezanja i veliko zaostalo naprezanje.

PUR se sastoji od tvrdih i mekih segmenata. Tvrde domene djeluju kao fizička umreženja i sprječavaju nastanak mikropukotina pa PUR ima veliku žilavost i veliku reverzibilnu deformaciju. Brzina relaksacije naprezanja u odnosu na PCL je veća, a zaostalo naprezanje manje. Iako su PUR i PCL vrlo žilavi materijali koji imaju veliko prekidno istezanje, u strukturi glavnog lanca sadrže druge hetero skupine koje otežavaju proces relaksacije pa je brzina relaksacije manja, a zaostalo naprezanje veće nego kod drugih žilavih polimera kao što je PE-LD, koji u glavnom lancu ima samo –C–C– veze.

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivana su mehanička svojstva polistirena (PS), polistirena visoke udarne žilavosti (HIPS), polietilena niske gustoće (PE-LD), polietilena visoke gustoće (PE-HD), polikaprolaktona (PCL), polilaktida (PLA) i poliuretana (PUR). Rastezna svojstva ispitivana su testom jednoosnog napreznja, a relaksacijska svojstva testom relaksacije napreznja.

- Rezultati testa jednoosnog napreznja za PS pokazuju veliki modul elastičnosti i napreznje, a malo istežanje prije loma s tim da nema točke popuštanja. Test relaksacije napreznja pokazuje da se PS-u sporo smanjuje napreznje s vremenom. Takvi rezultati su posljedica amorfne strukture jer krute aromatske skupine u ponavljanim jedinicama njegovih makromolekula ukrućuju molekulu i ne dopuštaju viši stupanj urednosti, te činjenice da mu je staklište 80 - 100 °C što znači da je PS u staklastom stanju na sobnoj temperaturi što ga čini čvrstim i vrlo krtim polimerom.
- Za razliku od PS-a, rezultati testova za HIPS pokazuju manji modul i prekidno napreznje te veće prekidno istežanje HIPS-a. HIPS ima i granicu popuštanja nakon koje počinje hladno razvlačenje. Različitost svojstava između PS-a i HIPS-a uzrokovana je dodatkom polibutadiena u HIPS što dovodi do smanjenja staklišta i povećanja elastičnosti, tj. žilavosti. Testom relaksacije napreznja dobivena je krivulja slična krivulji PS-a, ali pri manjem napreznju jer polibutadien dodan u HIPS apsorbira energiju.
- Rezultati za PE-HD i PE-LD pokazuju vrlo različita svojstva ova dva polimera. PE-HD ima veći modul, veće napreznje i puno manje istežanje u točkama popuštanja i loma. Uzrok tim razlikama je u strukturi polietilena. On se sastoji od kristalne i amorfne faze i ovisno o udjelu pojedine faze mijenjaju mu se mehanička svojstva. PE-HD ima linearnu strukturu makromolekula i stoga ima veći udio kristalne faze dok PE-LD ima razgranatu strukturu i veći udio amorfne faze. PE-HD ima veću gustoću i talište od PE-LD-a iako su oba na sobnoj temperaturi u viskoelastičnom stanju. Zbog većeg udjela kristalne faze PE-HD je krt, a PE-LD je žilaviji zbog velikog udjela amorfne faze koja se može istežati u smjeru djelovanja vanjske sile. Test relaksacije napreznja pokazuje da je potrebno veće napreznje kako bi se PE-HD istegnuo na istu deformaciju kao PE-LD, a uzrok tome je veći udio kristalne faze, tj. veća krtost PE-HD-a. Test relaksacije napreznja napravljen je i za isti polimer, PE-LD, ali pri različitoj početnoj deformaciji od 0,5% i 7%. Rezultati tog testa pokazali su da se kod

veće deformacije naprezanje brže smanjuje, ali je zaostalo naprezanje veće zbog veće promjene konformacija makromolekula.

- PLA ima veliki modul i veliko naprezanje, a malo istežanje u točki loma te nema granicu popuštanja. Relaksacija naprezanja pokazuje veliko početno naprezanje, malu brzinu relaksacije i veliko zaostalo naprezanje. Uzrok ovakvim rezultatima je struktura PLA. Naime, on ima krute ponavljane jedinice, a makromolekulni lanci mu se isprepliću i to ga čini vrlo krutim i čvrstim. Još jedan od uzroka je i taj što je na sobnoj temperaturi u staklastom stanju u kojem su molekule vrlo krute i bez deformacije podnose visoko naprezanje.
- PCL pokazuje potpuno različita svojstva od PLA. Ima vrlo mali modul, granicu popuštanja, manje prekidno naprezanje i prekidno istežanje nekoliko stotina postotaka veće od početne duljine. Glavni uzrok takvim svojstvima je činjenica da je PCL na sobnoj temperaturi u viskoelastičnom stanju te stoga ima veliku pokretljivost makromolekulnih segmenata, tj. pod utjecajem vanjske sile dolazi do orijentacije statističke u izdužene konformacije pa je moguće ostvariti vrlo velika istežanja. Budući da su fleksibilne, makromolekule se lako vraćaju u statističku konformaciju nakon prestanka naprezanja pa s obzirom na to, rezultati za testa relaksacije naprezanja pokazuju da PCL ima neočekivano relativno sporu relaksaciju naprezanja i veliko zaostalo naprezanje.
- PUR ima slična svojstva kao PCL. Ima mali modul, malo prekidno naprezanje, a veliko istežanje. Međutim, za razliku od PCL-a, PUR je dvofazni polimer koji se sastoji od tvrdih i mekih segmenata. Na sobnoj temperaturi meke domene su iznad, a tvrde domene ispod temperature staklišta. Tvrde domene sprječavaju nastanak mikropukotina i tako povećavaju čvrstoću i žilavost PUR-a, a meke domene omogućavaju veliko istežanje jer se pod utjecajem vanjske sile orijentiraju u smjeru istežanja. Za razliku od PCL-a, PUR ima veće prekidno naprezanje koje osiguravaju tvrdi segmenti u njegovoj strukturi. Vrlo nisku vrijednost modula određuje meka faza koja je već pri malim naprezanjima podložna trajnoj deformaciji. Što se tiče relaksacije naprezanja, PUR ima veću brzinu relaksacije i manje zaostalo naprezanje od PCL-a jer tvrde domene koje imaju ulogu fizičkih umreženja, omogućavaju visoku, reverzibilnu deformaciju.

## 6. LITERATURA

1. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997., str. 1 – 14., 15 – 28., 53 – 59., 60 – 64., 116 – 118., 120., 340 – 342., 344 – 347., 317 – 325., 188., 192 – 194.
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., 131 – 143., 122 – 124., 130., 153 – 156.
3. Brydson, J. A., *Plastics materials*, Butterworth-Heinemann; 7 edition, 1999., str. 433 – 435.
4. Soundararajan, S., Palanivelu, K., Sharma, S. K., Studies on Mechanical, Thermal and Electrical Properties of Sugarcane Waste Filled HIPS (High Impact Poly Styrene), *IOSR Journal of Polymer and Textile Engineering*, **1** (2013) 1 – 2.
5. Södergård, A., Stolt, M., Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, *Prog. Polym. Sci.*, **27** (2002) 1126 – 1127., 1137., 1141 – 1142.
6. Van de Velde, K., Kiekens, P., Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications, *Polymer Testing*, **21** (2002) 434.
7. Rasal, R. M., Janorkar, A. V., Hirt, D. E., Poly(lactic acid) modifications, *Progress in Polymer Science*, **35** (2010) 339 – 340.
8. Vroman, I., Tighzert, L., Biodegradable polymers, *Materials*, **2** (2009) 309 – 311.
9. Woodruff, M. A., Hutmacher, D. W., The return of a forgotten polymer – Polycaprolactone in the 21st century, *Progress in Polymer Science*, **35** (2010) 1218 – 1219.
10. Qi, H. J., Boyce, M. C., Stress-strain behaviour of thermoplastic polyurethanes, *Mechanics of Materials*, **37** (2005) 817 – 819., 823 – 824.

## ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci

Ime i prezime: Ivona Dolčić  
Spol: Žensko  
Datum rođenja: 7.12.1993.  
Mjesto rođenja: Zagreb, Republika Hrvatska  
Državljanstvo: hrvatsko  
Adresa: Narcisa 2, 10360 Sesvete, Zagreb  
Telefon: 01/2012-177  
Mobitel: 091/952-0526  
E-mail adresa: ivonadolcic@gmail.com

### Obrazovanje

2012. - 2015. Fakultet Kemijskog Inženjerstva i Tehnologije, Zagreb  
2008. - 2012. 7. gimnazija, Zagreb  
2008. - 2012. Glazbena škola Pavla Markovca, Zagreb  
2003. - 2008. Osnovna glazbena škola Zlatka Grgoševića, Sesvete, Zagreb  
2000. - 2008. Osnovna škola Brestje, Sesvete, Zagreb

**Radno iskustvo** 30.6. –25.7. praktikantica u PLIVA Hrvatska d.o.o., TAPI – Istraživanje i razvoj, mentor: Borka Lučić

### Znanja i vještine

- sa završenom srednjom glazbenom školom dobiveno zanimanje Glazbenik klarinetist
- poznavanje engleskog i njemačkog jezika
- poznavanje rada na računalu: MS Office, Matlab, Internet