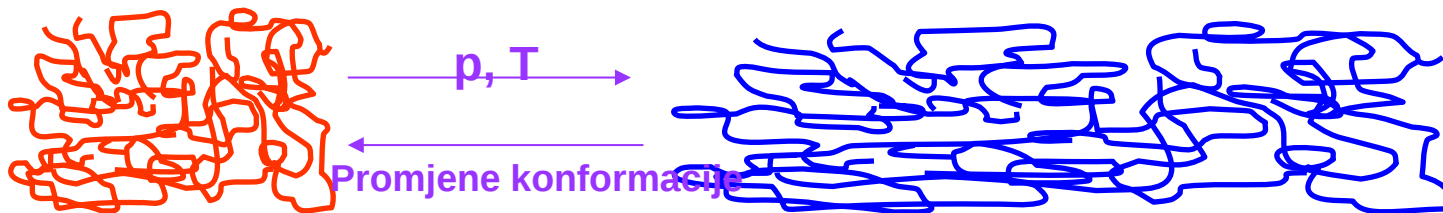


POLIMERNO INŽENJERSTVO

Prof.dr.sc.Emi Govorčin Bajsić

egovor@fkit.unizg.hr



CILJ KOLEGIJA:

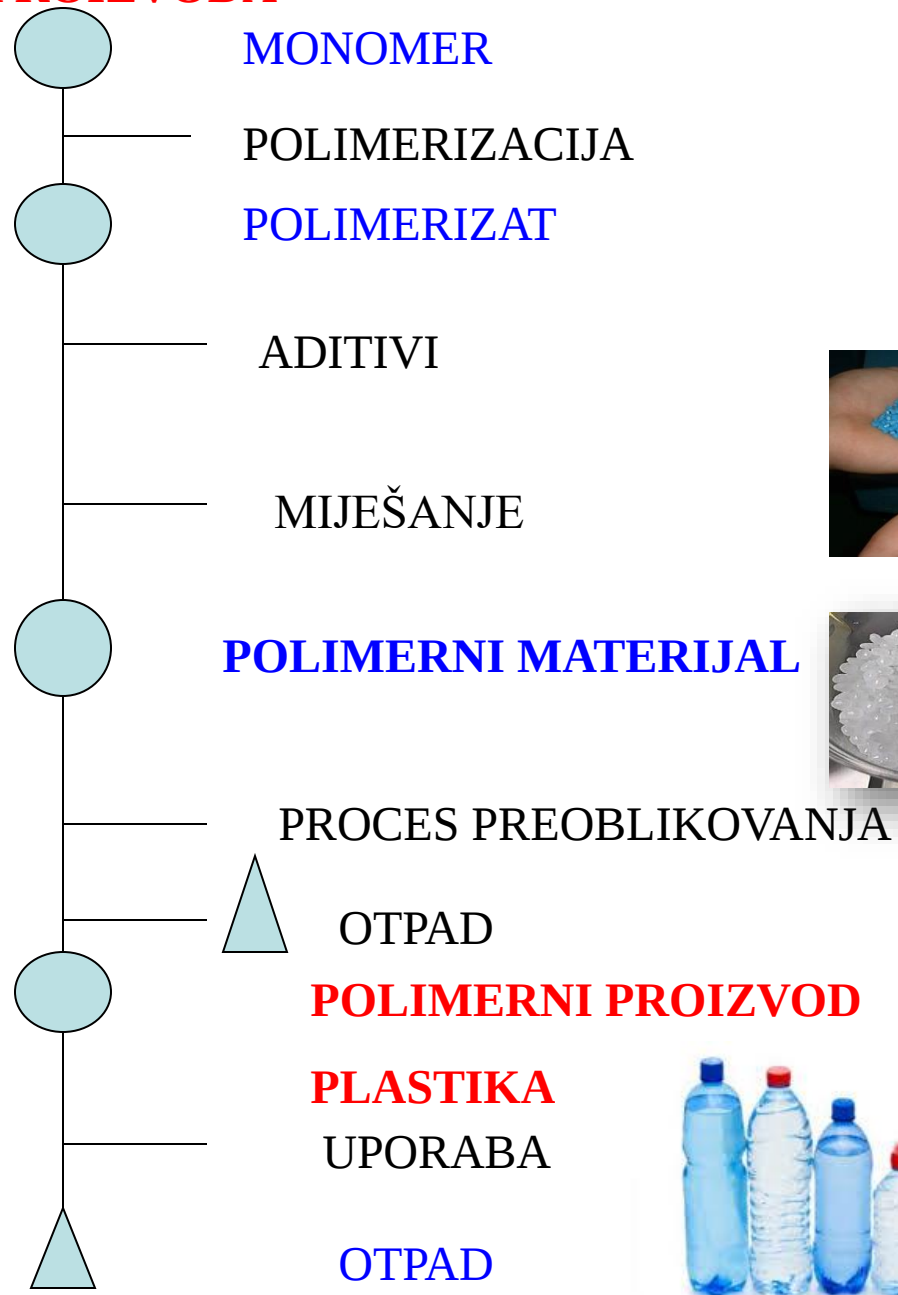
Studenti upoznaju:

- ✓ osnovne polimere i karakteristična primijenska svojstva polimera kao inženjerskih materijala.
- ✓ osnove procesa preradbe polimera te dizajniranja svojstava polimernih inženjerskih materijala.
- ✓ promjenu svojstava tijekom procesa prerade, od početnog polimera do oblikovanog proizvoda.

Sadržaj

- ❖ Faze tehnološkog procesa proizvodnje polimernih proizvoda
- ❖ Plastika i okoliš
- ❖ Biorazgradljivi polimeri
- ❖ Biorazgradnja
- ❖ Struktura polimera
- ❖ Dodatci polimerima
- ❖ Deformacije u polimeru djelovanjem temperature
- ❖ Toplinska svojstva
- ❖ Kalorimetrijska svojstva
- ❖ Deformacije krutih materijala
- ❖ Viskoelastična svojstva polimera

FAZE TEHNOLOŠKOG PROCESA PROIZVODNJE POLIMERNIH PROIZVODA



Najčešće korišteni sintetski polimeri				
Ime	Formula	Monomer	Svojstva	Uporaba
Polietilen niske gustoće (LDPE)	$-(CH_2-CH_2)_n-$	etilen $CH_2=CH_2$	mekan, voskast	folije za pakiranje, žice i kabelske instalacije plastične vrećice
Polietilen visoke gustoće (HDPE)	$-(CH_2-CH_2)_n-$	etilen $CH_2=CH_2$	tvrd	boce, igračke, cijevi i, trake
Polipropilen (PP)	$-[CH_2-CH(CH_3)]_n-$	propilen $CH_2=CHCH_3$	<u>ataktan</u> : mekan, <u>izotaktan</u> tvrd	cijevi, trake
Polivinilklorid (PVC)	$-(CH_2-CHCl)_n-$	vinilklorid $CH_2=CHCl$	tvrd	cijevi, PVC ploče, podne obloge
Polistiren (PS)	$-[CH_2-CH(C_6H_5)]_n-$	stiren $CH_2=CHC_6H_5$	tvrd, topiv u organskim otapalima	igračke
Poliakrilonitril (PAN)	$-(CH_2CHCN)_n-$	akrilonitril $CH_2=CHCN$	tvrd, topiv u organskim otapalima	odjeća
Politetrafloretilen (PTFE, Teflon)	$-(CF_2-CF_2)_n-$	tetrafloretilen $CF_2=CF_2$	visoko postojan, tvrd	električne instalacije
Polimetilmetakrilat (PMMA, Pleksiglas)	$-[CH_2-C(CH_3)CO_2CH_3]_n-$	metilmetakrilat $CH_2=C(CH_3)CO_2CH_3$	tvrd	pleksiglas ploče
Polivinilacetat (PVAc)	$-(CH_2-CHOCOCH_3)_n-$	vinilacetat $CH_2=CHOCOCH_3$	mekan	lignolo

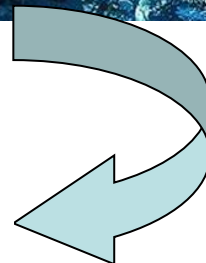
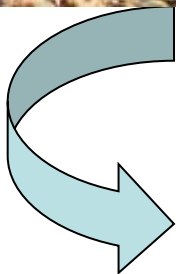
Možete li jedan dan provesti bez :
mobitela, USB priključka, kreditne kartice, iPoda, ambalaže,
naočala, kalkulatora, miša, pisača, tipkovnice, telefona,

.....



PROBLEM

Povećana prisutnost i gomilanje plastičnog otpada u okolišu predstavlja značajan izvor onečišćenja (dioksin) te potencijalnu opasnost za biljni i životinjski svijet.



RJEŠENJE

ŠTO MI
MOŽEMO?

REDUCE

3 R

RECYCLE

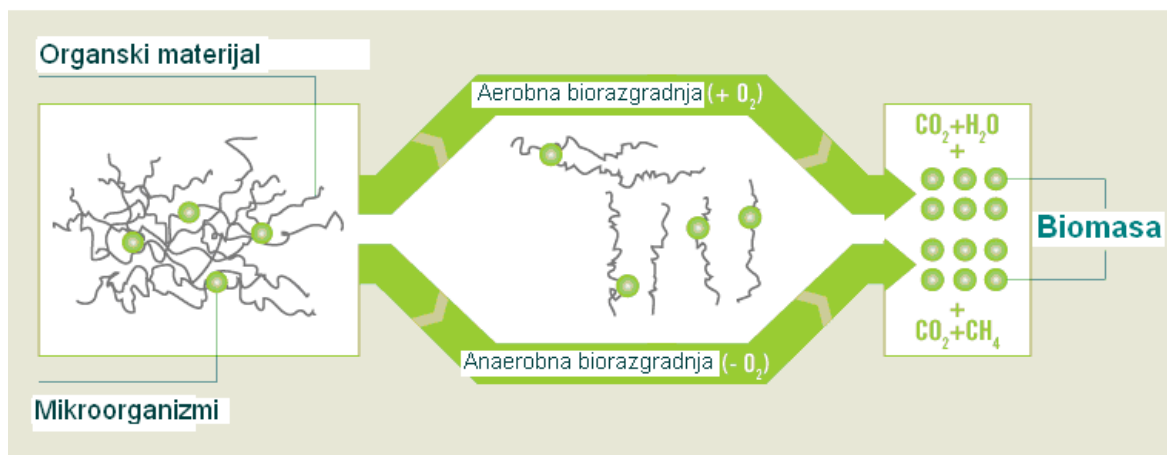
REUSE



RJEŠENJE

- ▶ **Biorazgradljivi polimeri** – razgrađuju se u bezopasne, jednostavne, plinovite proizvode u biološkoj okolini: tlu, moru, vodi (rijeke, jezera), ljudskom ili životinjskom tijelu enzimskom ili neenzimskom hidrolizom.
- ▶ **Biorazgradnja** - razgradnja izazvana samo enzimskim djelovanjem mikroorganizama, gljivica ili bakterija. Biorazgradljivi polimeri se u reakciji s mikroorganizmima u određenom vremenskom periodu i kontroliranoj okolini razlažu na :

AEROBNA I ANAEROBNA BIORAZGRADNJA



Biokompoziti

Građevina

→ Biokompoziti se sastoje od biorazgradljivog polimera koji predstavlja matricu (kontinuiranu fazu) i prirodnih vlakana kao ojačavala (diskontinuirana faza).

Ambalaža

→ Budući da su obje komponente biorazgradljive, očekuje se da će i konačni produkt, kompozit također biti biorazgradljiv.

Industrija namještaja

Automobilska industrija

→ Biorazgradnja je proces do kojeg dolazi djelovanjem enzima i/ili kemijskom razgradnjom povezanom sa živim organizmima (bakterijama, gljivicama itd.)

Biomedicina

- **OTPAD**
- **OPORABA:**

Energijska – spaljivanje

Materijalna – recikliranje

otpad u preradi

gotov proizvod nakon uporabe

Kemijska

- **Polimeri**

- **plastomeri**; linearna i/ili razgranata struktura

- **duromeri**;
 - **elastomeri**

} umrežena struktura

- Nadmolekulska struktura polimera

- kristaliničnost

- amorfnost

- Modificiranje strukture i svojstva

- različitim uvjetima u procesima prerade; podesive značajke procesa

- Aditivima

PUNILA

OMEKŠAVALA

STABILIZATORI

DRUGI ADITIVI

PUNILA

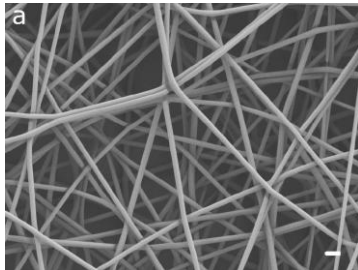
KRUTINE

ORGANSKA

- VLAKNATA

SINTETSKA VLAKNA

- PVAL, PESU, UGLJIKOVA VLAKNA



- NEVLAKNATA

- ČAĐA- ELASTOMERI

- VLAKNATA – POBOLJŠANJE MEHANIČKIH SVOJTAVA - OJAČANA PLASTIKA

- NEVLAKNATA – POBOLJŠANJE PRERADBENIH SVOJTAVA

ANORGANSKA

- VLAKNATA
STAKLENA

VLAKNA

- SJECKANA

- ROVING

- STAKLENI MAT



- NEVLAKNATA

- ANORGANSKE SOLI

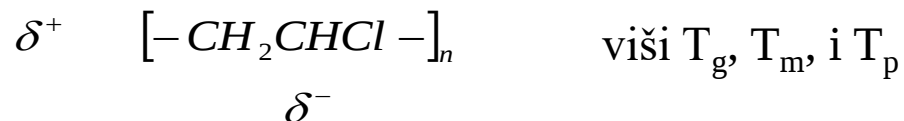
- OKSIDI

LAMINAT

OMEKŠAVALA (PLASTIFIKATORI)

Kapljevine – visoke viskoznosti

- VINILNI POLIMERI S DIPOL-DIPOL INTERAKCIJE – inter i intra



- OMEKŠAVALO snižava T_g , T_m i T_p - spriječava dipol- dipol interakcije
- STABILIZATORI - STARENJE POLIMERA, USPORIVAČI GORENJA
- DRUGI ADITIVI - PJENEĆI AGENSI – ĆELIJASTA STRUKTURA

CELULARNA PLASTIKA

- UMREŽIVALA – DUROMERI, ELASTOMERI
- ADITIVI ZA POBOLJŠANJE MJEŠLJIVOSTI SMJESE
POLIMER / POLIMER – KOMPATIBILIZATORI
- BOJA
- PODMAZIVAČI KALUPA

TOPLINSKA SVOJSTVA

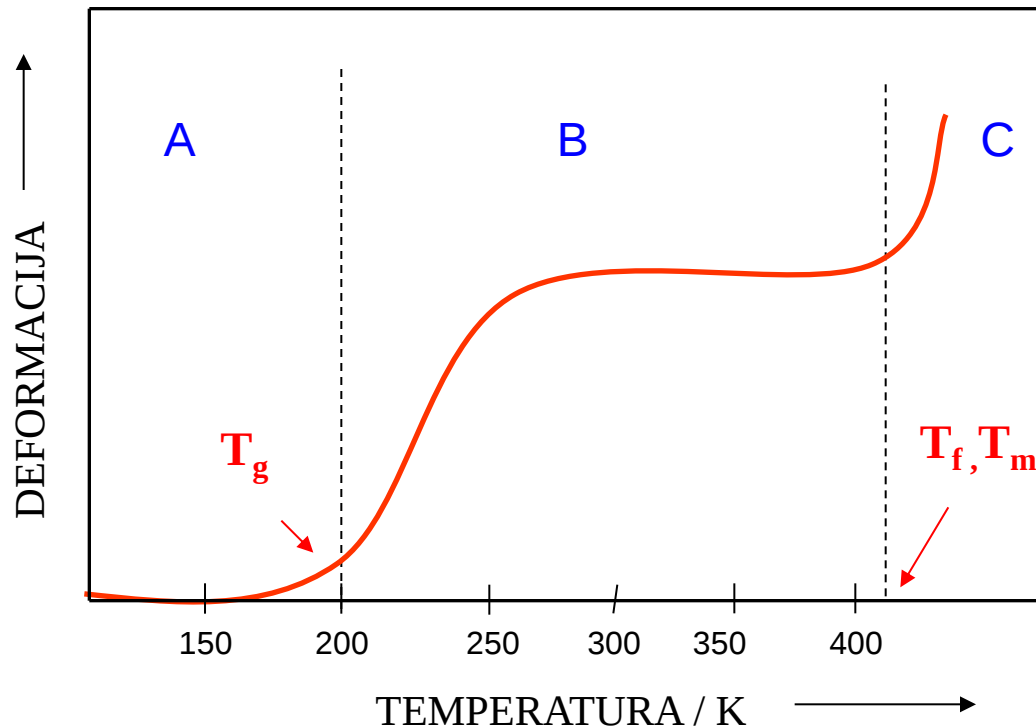
TOPLINSKI PROCESI

- pod dinamičkim uvjetima
- polimerne taljevine
- pokretljivost makromolekula u toplinskom gibanju

pokretljivost makromolekula djelovanjem **topline**

Termomehanička krivulja

predstavlja odziv materijala na djelovanje temperature



Karakteristične prijelazne temperature (iz stanja A u B i u C stanje)

T_g – STAKLIŠTE

T_m – TEMPERATURA TALJENJA
za

kristalasti polimer (talište)

T_f – TJECIŠTE, za amorfni polimer

$T_g < T < T_m$ PLASTIČAN
POLIMER

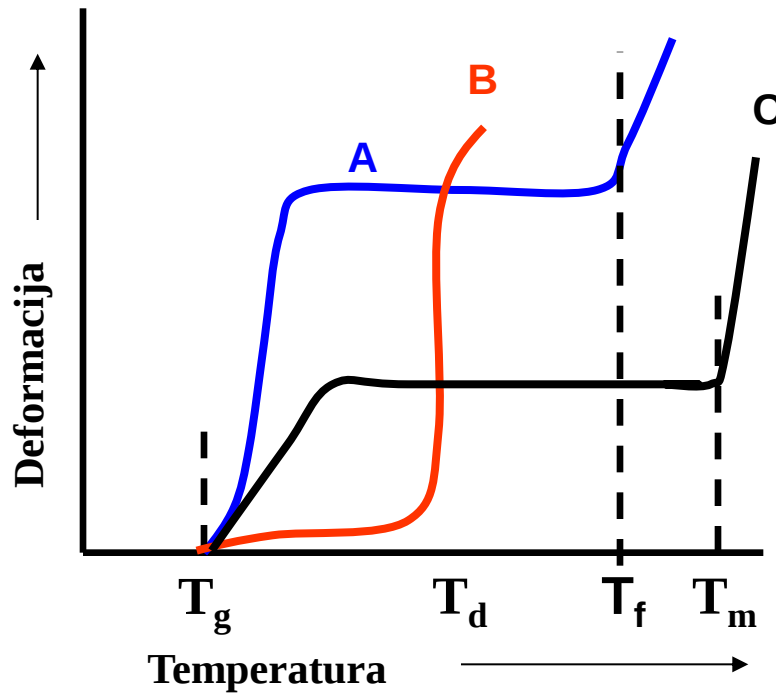
$T > T_m$ - TALJEVINA

DEFORMACIJSKA STANJA (FIZIČKA STANJA)

A - STAKLASTO STANJE

B - VISKOELASTIČNO STANJE

C – VISKOFLUIDNO STANJE



T_g - staklište

T_f - tijecište

T_m - talište

T_d - temperatura degradacije
(razgradnje)

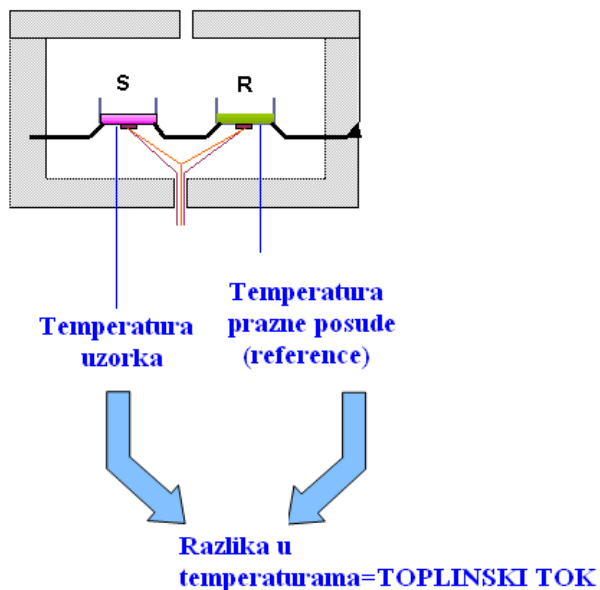
T_s - sobna temperatura

Ovisnost termomehaničke krivulje o stupnju sredenosti strukture polimera

A - amorfni linerani polimer, plastomer, B - umreženi polimeri, duromer C - kristalasti polimer, plastomer

A, B i C $\rightarrow T_g > T_s$ kod T_s – nalaze se u staklastom stanju

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)



Diferencijalna pretražna kalorimetrija tehnika toplinske analize mjeri razliku toplinskog toka u funkciji temperature ili vremena pri kontroliranoj brzini zagrijavanja ili hlađenja.



Staklište T_g

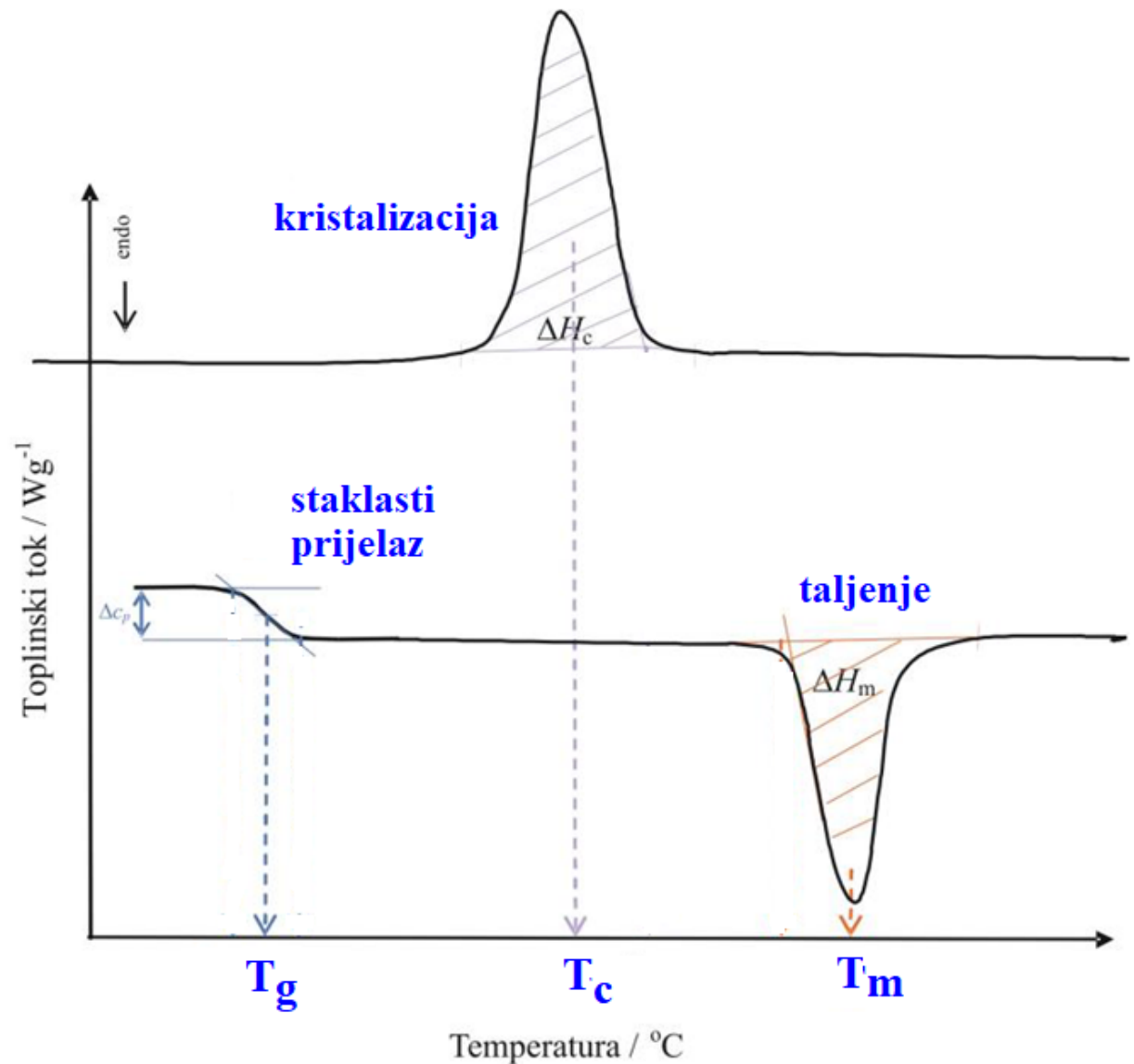
Talište T_m

Kristalište T_c

Entalpija taljenja (ΔH_m) i

kristalizacije (ΔH_c)

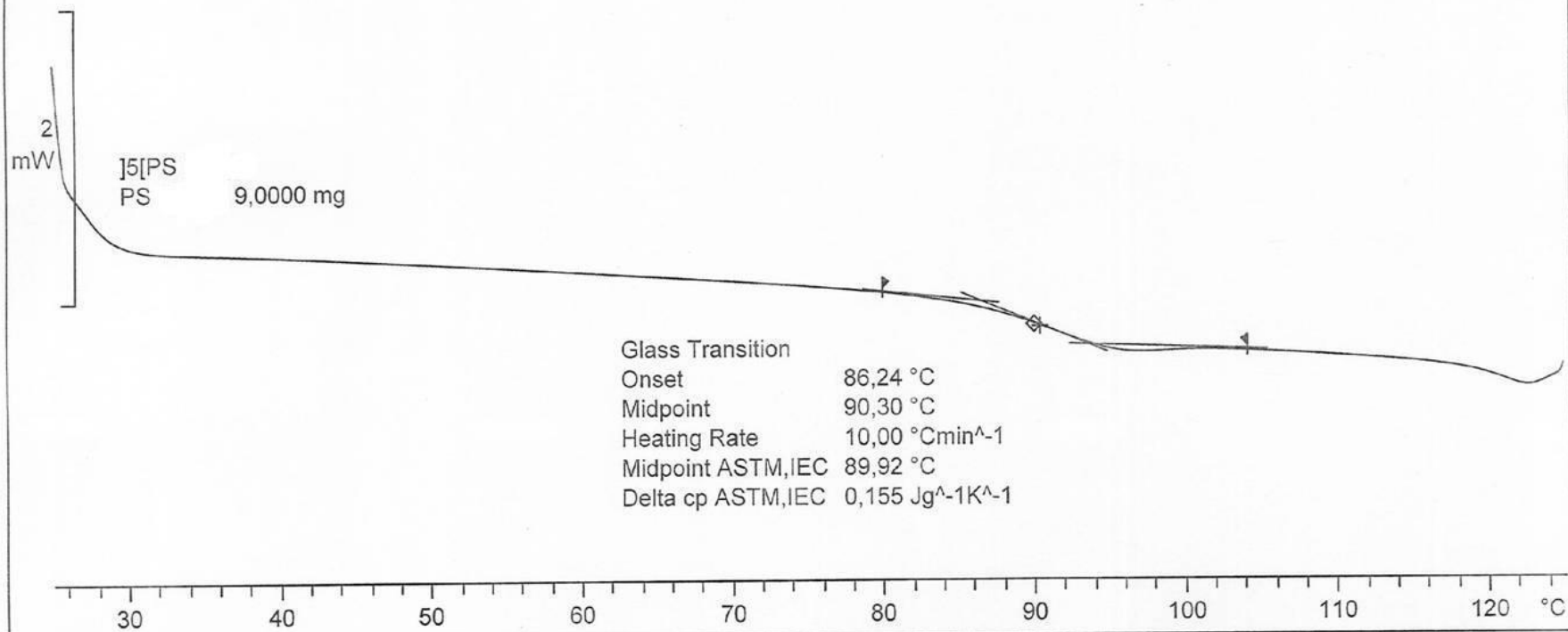
Postotak kristalnosti χ_c



$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m^0}{\Delta H^{100}} \times 100$$

Δ_{exo}

PS

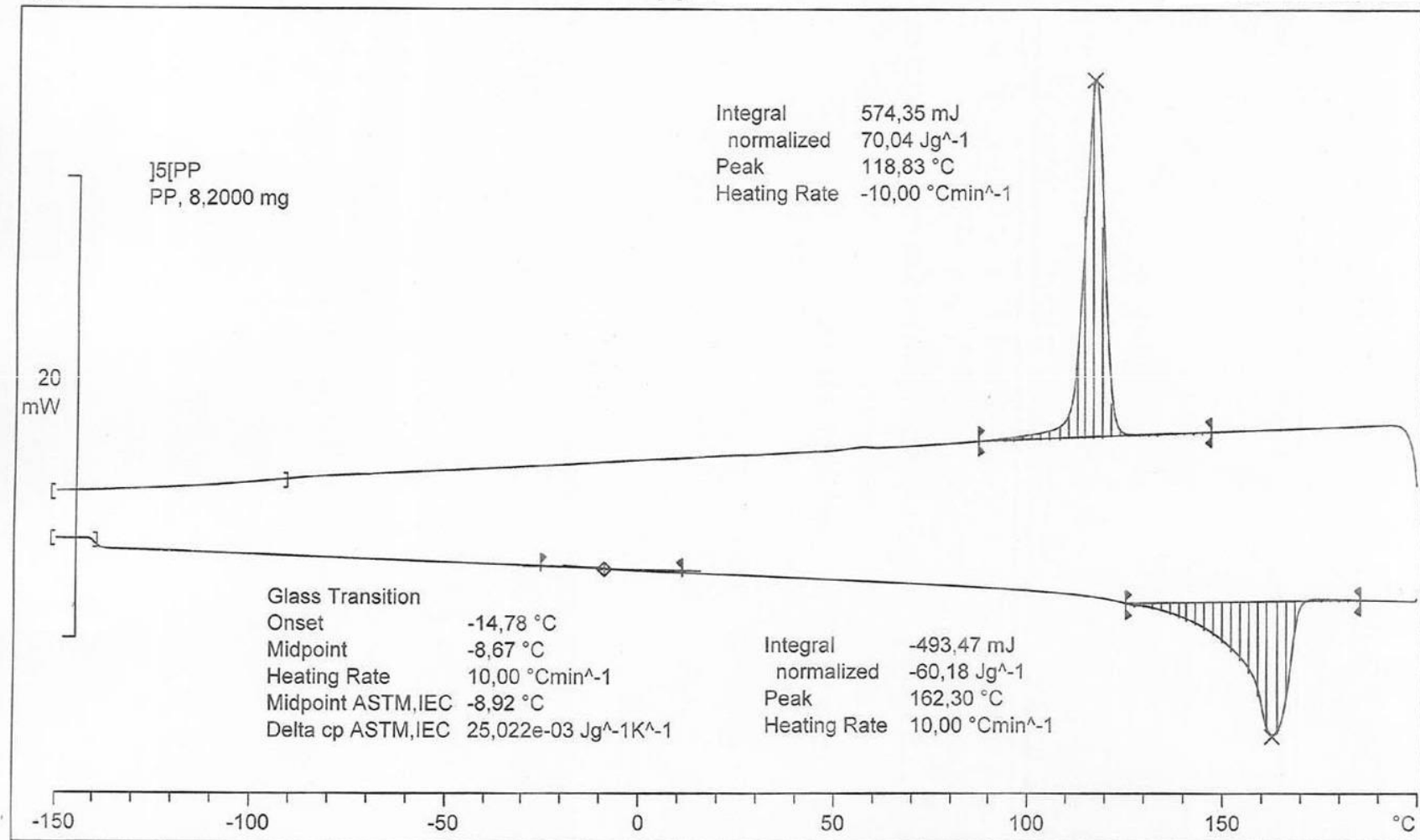


Lab: METTLER

STAR^e SW 8.10

^{exo}

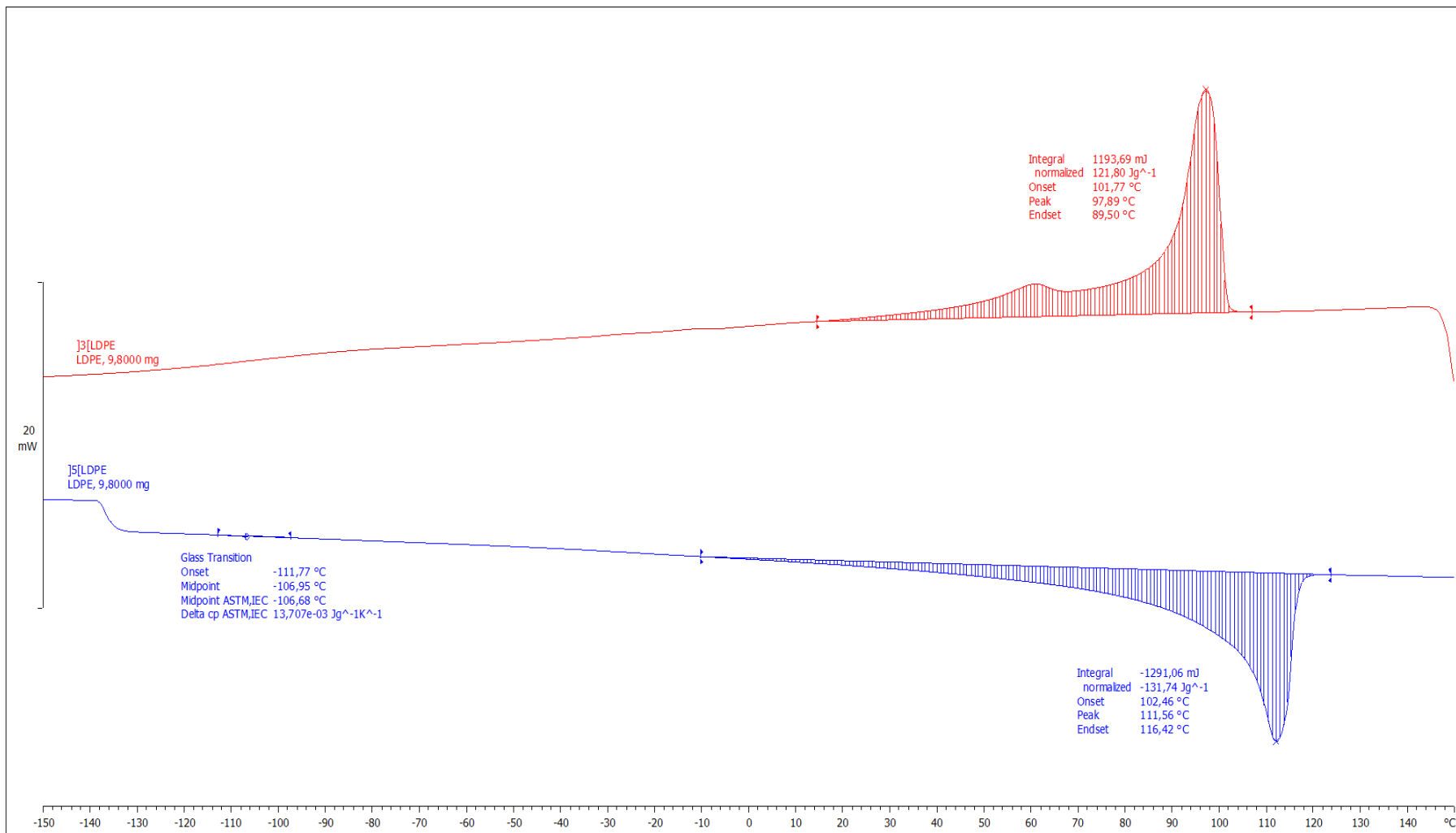
PP



Lab: METTLER

STAR[®] SW 8.10

^exo



Lab: METTLER

STAR^e SW 12.10

TOPLINSKA SVOJSTVA MATERIJALA

• TOPLINSKA RASTEZLJIVOST - α

Definirana je koeficijentom linearnog širenja materijala (α), i odnosi se na promjenu dužine materijala u funkciji temperature kod konstantnog tlaka.

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p$$

• TOPLINSKA ŠIRLJIVOST- γ

Odnosi se na promjenu volumena sa temperaturom kod konstantnog tlaka

$$\gamma = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$
$$\gamma = \frac{1}{V_0} \left(\frac{V - V_0}{T - T_0} \right)_p$$

• STLAČIVOST POLIMERA- χ

Promjena gustoće polimera sa tlakom uz konstantnu temperaturu.

$$\chi = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$$
$$\chi = - \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

ρ - *gustoća*

$$V = 1/\rho$$

V - *specifični volumen*

$$V = V_M + V_p - \text{početni volumen} = \text{volumen makromolekule} + \text{volumen praznina}$$

KALORIMETRIJSKA SVOJSTVA

$$C_p = \frac{dQ}{mdT}$$

Q – količina topline

m – masa

Vrijedi za

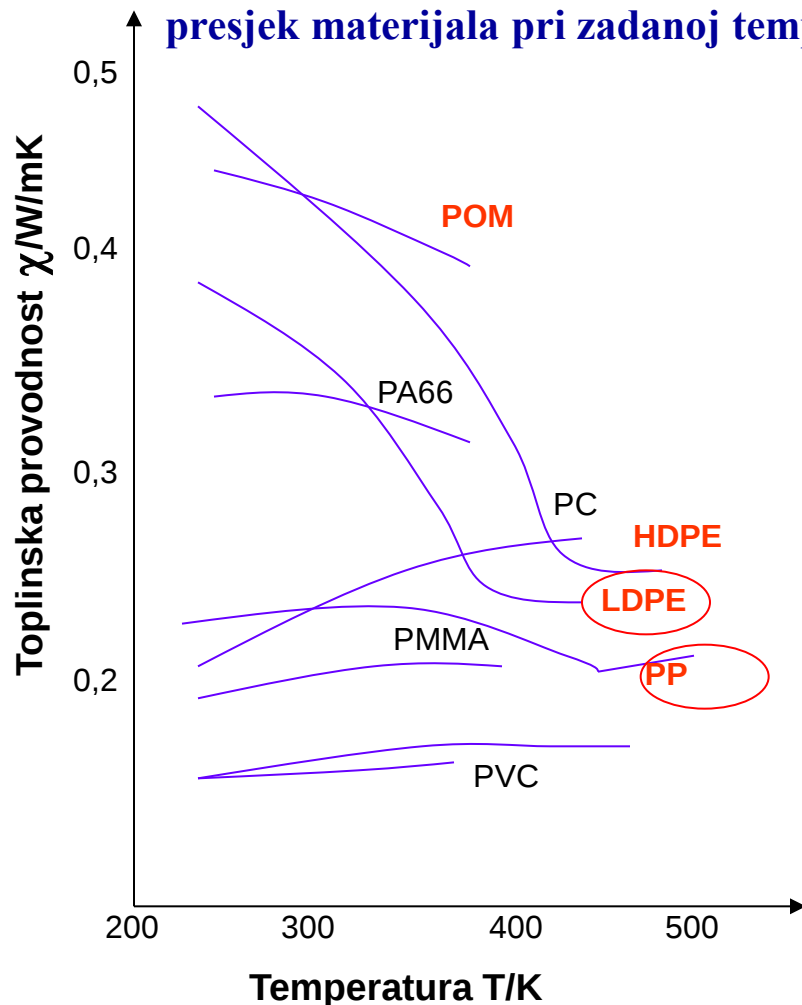
$$C_p = \left(\frac{m_1}{m_m} \right) C_{p1} + \left(\frac{m_2}{m_m} \right) C_{p2}$$

- MJEŠAVINE $m_1 + m_2 = m_m$ (cjelokupna masa mješavine)

C_{p1} i C_{p2} - molarne toplinske komponente

•TOPLINSKA PROVODNOST; λ [W / mK]

- Svojstvo materijala koje određuje koju količinu topline je moguće provesti kroz presjek materijala pri zadanoj temperaturi u određenom vremenu



- Polimeri nisu električki vodljivi- nema provođenja topline

- $\lambda = f(T, \text{strukture polimera})$;

- Amorfni plastomeri: λ 0,125-0,21 W/mK - ista ispod i iznad T_g

- Kristalasti plastomeri: $\lambda = f(T, \text{strukture polimera})$;

TOPLINSKA PROVODNOST KOPOLIMERA

$$\lambda = M_1\lambda_1 + M_2\lambda_2$$

Dijagram toplinska provodnost-temperatura za neke plastomere

TOPLINSKA DIFUZIVNOST; a [m^2/s]

-brzina promjene temperature tijela ili tijekom širenja topline

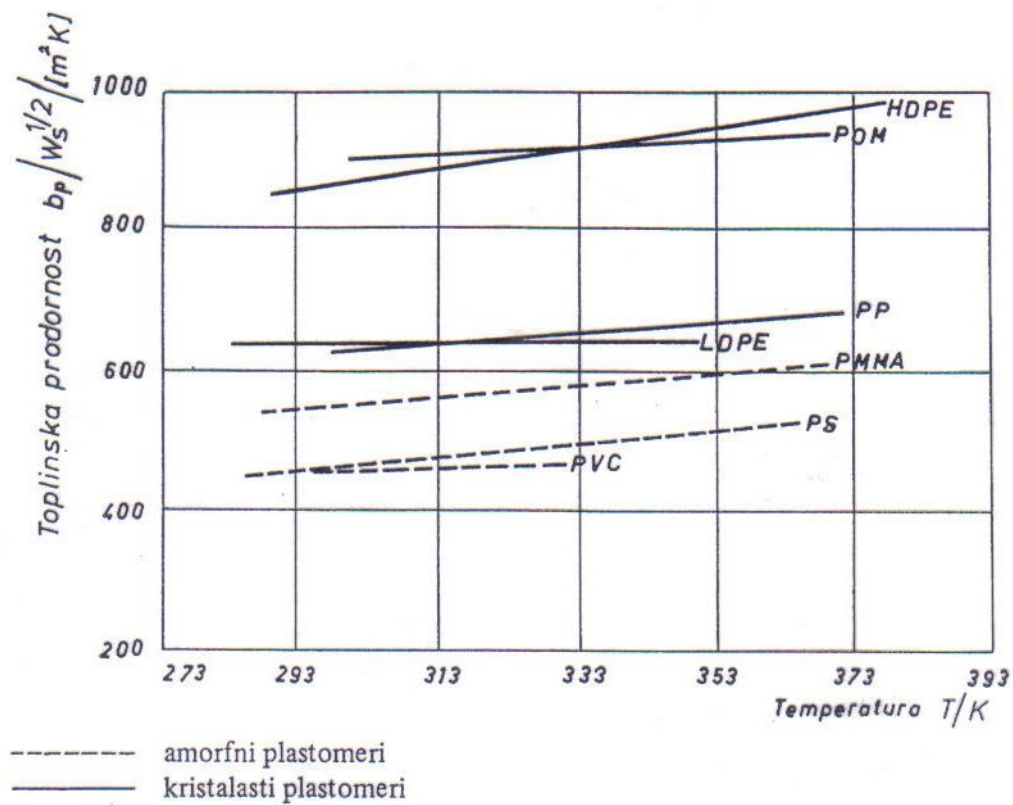
$$a = \frac{\lambda}{\rho C_p}$$

$a = f(T) \Rightarrow \lambda, \rho, C_p = f(T)$, a ne ovisi o p

• TOPLINSKA PRODORNOST, b [$Ws^{1/2}/m^2K$]

-Mjera brzine prodiranja topline u tijelo ili sposobnost akumuliranja topline u vremenu t

$$b = \sqrt{\lambda C_p \rho}$$



Ovisnost toplinske prodornosti o temperaturi

Neka svojstva plastomera

Vrsta plastomera	Skraćenica	Faktor stlačivanja	Gustoća	Tlak ubrizgavanja	Temperatura taline		Temperatura kalupne šupljine		Temperatura postojanosti oblika T _{pd} /K	
			ρ kg/m ³	bara	K	°C	K	°C	DIN 53 460	ASTM D 648
Akronitril-butadien-stiren	ABS	1,1–1,2	1040–1060	560–1760	483–548	210–275	313–363	40–90	368–383	355–379
Celulozni acetat	CA	2,0–2,6	1300	800	453–503	180–230	313–323	40–50	323–336	363
Celulozni acetobutirat	CAB	2,0–2,4	1170–1220	800	453–503	180–230	313–329	40–50	333–348	335–344
Celulozni acetopropionat	CAP	2,0–2,4	1190–1230	800	453–503	180–230	313–323	40–50	373	346–371
Ionomer		2,0	940–960	350–1400	423–533	150–260	268–293	–5–20		
Poliacetal	POM	1,6–1,8	1410–1420	800–1200	473–483	200–210	>363	>90	473–483	383–397
Poliamid 66	PAGG	2,1–2,2	1140	700–1200	533–593	260–320	393	120	473	378–473
Polietylen niske gustoće	LDPE	1,8–3,6	914–926	600–1200	533–573	260–300	323–343	50–70	313	308–318
Polietylen srednje gustoće	MDPE	1,8–2,2	926–940	560–2000					338	
Polietylen visoke gustoće	HDPE	2,0	940–960	400–800	433–533	160–260	303–343	30–70	333	323–348
Poli(propilen)	PP	2,0–2,4	900–907	>1000	523–543	250–270	313–379	40–100	363–373	328–368
Poli(fenilen oksid) – modif.	PPO	1,3–2,2	1060	985–1400	543–573	270–300	363–383	90–110		
Polikarbonat	PC	1,7–5,5	1200	800–1200	543–583	270–310	358–393	85–120	411–418	416–423
Poli(metil metakrilat)	PMMA	1,6–2,0	1170–1200	500–1200	483–513	210–240	323–343	50–70	343–373	
Polistiren	PS	1,6–2,4	1050	600–1800	453–553	180–280	283–313	10–40	351–372	339–358
Polisulfon	PSU	1,8–2,2	1240	1060–1400	623–673	350–400	423	150		
Poli(vinil klorid) – kruti	PVC – k	2,0–2,3	1380–1550	1000–1800	443–483	170–210	>303	>30	348–385	333–355
Poli(vinil klorid) – savitljivi	PVC – s	2,0–2,3	1160–1350	400–1200	438–473	165–200	>288	>15	313	
Stiren – akrilnitril	SAN	1,6–2,4	1080	700–2300	453–543	180–270	338–348	65–75	373	363
Polibuten 1	PB	2,5	905–920	700–2100	513–553	240–280	313–353	40–80	343	333–383
Poliamid 6	PA-6		1130	700–1200	503–553	230–280	353–363	80–90		394
Poliamid 11	PA-11		1040	700–1200	483–523	210–250	313–353	40–80		399
Poliamid 12	PA-12		1020	700–1200	483–523	210–250	313–353	40–80		344–377
Poli(fenilen sulfid)	PPS		1340		613–643	340–370	398–473	125–200		510
Poliarilsulfon	PAS		1360		658–698	385–425	448–533	175–260		
Polieter sulfon	PES		1370		613–653	340–380	363–423	90–150	493–498	477
Poli(etilen tereftalat)	PETP		1370	800–1200	533–563	260–290	413	140	461	
Poli(4-metilpenten-1)	PMP		830		553–583	280–310	353	80	336	
Stiren-butadien (kopolimer)	SB		1040		473–523	200–250	303–333	30–60	338–368	353

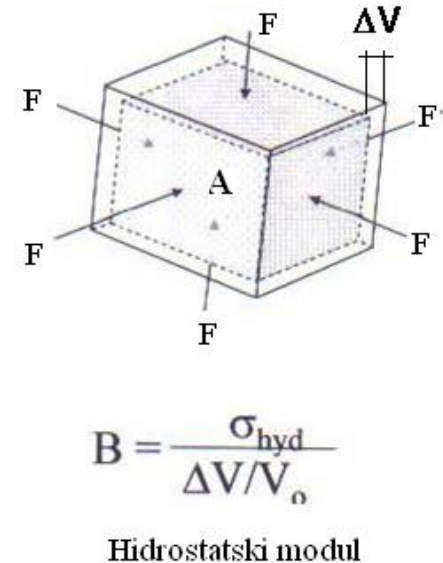
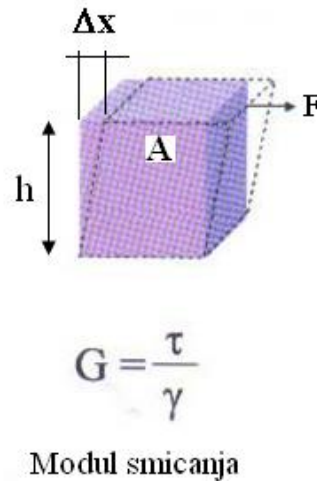
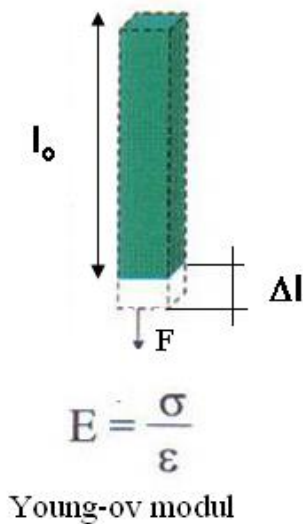
Nastavak

Skraćenica	Staklište, T_g		Kristalište, T_K		Toplinska rastezljivost α	Specifični toplinski kapacitet, c_p	Toplinska provodnost λ	Temperaturna provodnost a	Toplinska prodornost b	Skupljanje
	K	°C	K	°C	$10^{-5} \text{ m}/(\text{mK})$	$10^3 \text{ Ws}/(\text{kg K})$	$\text{W}/(\text{mK})$	$10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$	$\text{Ws}^{1/2}/(\text{m}^2\text{K})$	
ABS					5–10	1,3	0,18	8,2–8,2		0,4–0,7
CA	316	43			10–14	1,6	0,22			0,5
CAB					10–12	1,6	0,21			0,5
CAP					10–13	1,7	0,21			0,5
						2,2	0,25			0,5–1
POM			426	153	10–14	1,46	0,25–0,30	8,0–4,2	897–951	1,9–2,3
PA 66			511	238	7–10	1,7	0,23	8,9–8,5		0,5–2,5
LDPE	153	–120	392	119	13	2,1–2,7	0,38–0,51	9,2–7,6	640–645	1,5–5
MDPE	153	–120			17	2,0–2,3	0,35–0,42			
HDPE	153	–120			23	2,1–2,5	0,32–0,40	9,4–4,4	854–968	1,5–3
PP	253	–20	400	127	18	2,0	0,17–0,22	6,7–5,9	620–682	1–2
PPO	213	–60			6	1,4	0,23			0,5–0,7
PC					6–7	1,17	0,21	10,7–11,1		0,7–0,8
PMMA	378	105			7	1,47	0,18	7,8–6,9	548–619	0,1–0,8
PS	373	100			6–8	1,3	0,18	8,7–8,3	455–519	0,6
PSU						1,3	0,28			0,7
PVC – k	360	87			7–8	0,85–0,90	0,14–0,17	7,2	448–474	0,6
PVC – s	360	87			15–21	0,90–1,8	0,15			0,5
SAN					7	1,3	0,18	8,5		0,5–0,7
PB					12	1,8	0,20			1,4–3
PA 6					7–12	1,0	0,29			0,5–2,2
PA 11					11–12	0,9	0,23			0,4–0,6
PA 12					8–10	0,9	0,23			0,4–0,6
PPS					5,4		0,25			1,0–2,0
PAS							0,16			
PES					5,5	1,10	0,18			0,5–0,7
PETP	342	69	491	218	7–8	1,05	0,24			1,2–2
PMP						2,18	0,17			1,5–1,3
SB						1,21	0,16–0,17			

Deformacija krutina

- naprezanjem:

- u jednom smjeru



sinusoidalno - oscilacijsko naprezanje (dinamičko naprezanje)

cikličko opterećenje $\longrightarrow$ dinamičko mehanička svojstva

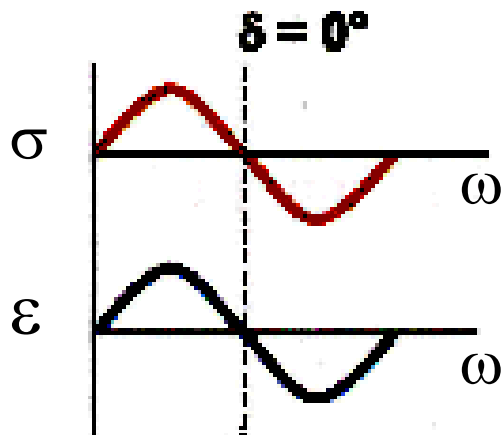
sinusoidalno cikličko naprezanje $\longrightarrow$ sinusoidalna deformacija

Elastična komponenta

naprezanje prema Hookovom zakonu:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

Naprezanje i deformacija su u fazi



Naprezanje i deformacija mijenjaju se po sinus funkciji:

naprezanje $\sigma = E \cdot \varepsilon_0 \sin \omega t$

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

ε_0 amplituda deformacije

ω kutna frekvencija

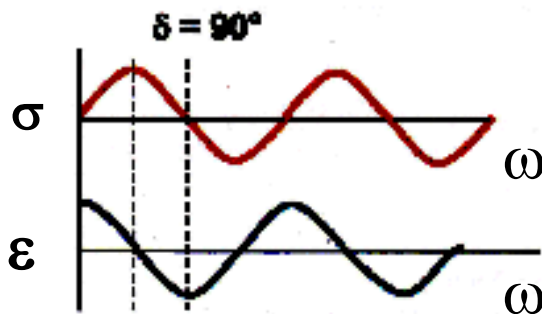
$$\omega = 2\pi f$$

Viskozna komponenta

Newton-ov zakon

$$\sigma = \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt}$$

Deformacija i naprezanje nisu u fazi jer se naprezanje troši na svladavanje unutrašnjih trenja, te kasni za deformacijom za kut kašnjenja $\delta = 90^\circ$

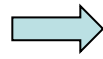


Naprezanje i deformacija mijenjaju se po kosinus funkciji:

$$\sigma = \eta \cdot \varepsilon_0 \cdot \cos \omega t$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \cos \omega t$$

Polimerni materijali



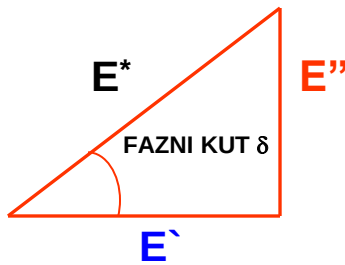
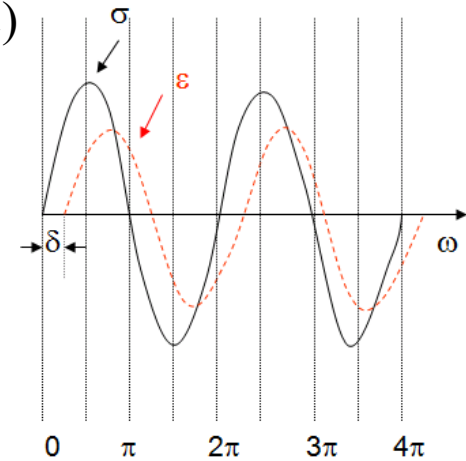
Elastična
Viskozna
komponenta

- deformacija zaostaje za naprežanjem za kut δ ($0 < \delta < \pi/2$)

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

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

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



$$E^* = E' + i E''$$

Kompleksni modul

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos \delta$$

Modul pohrana

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin \delta$$

Modul gubitka

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

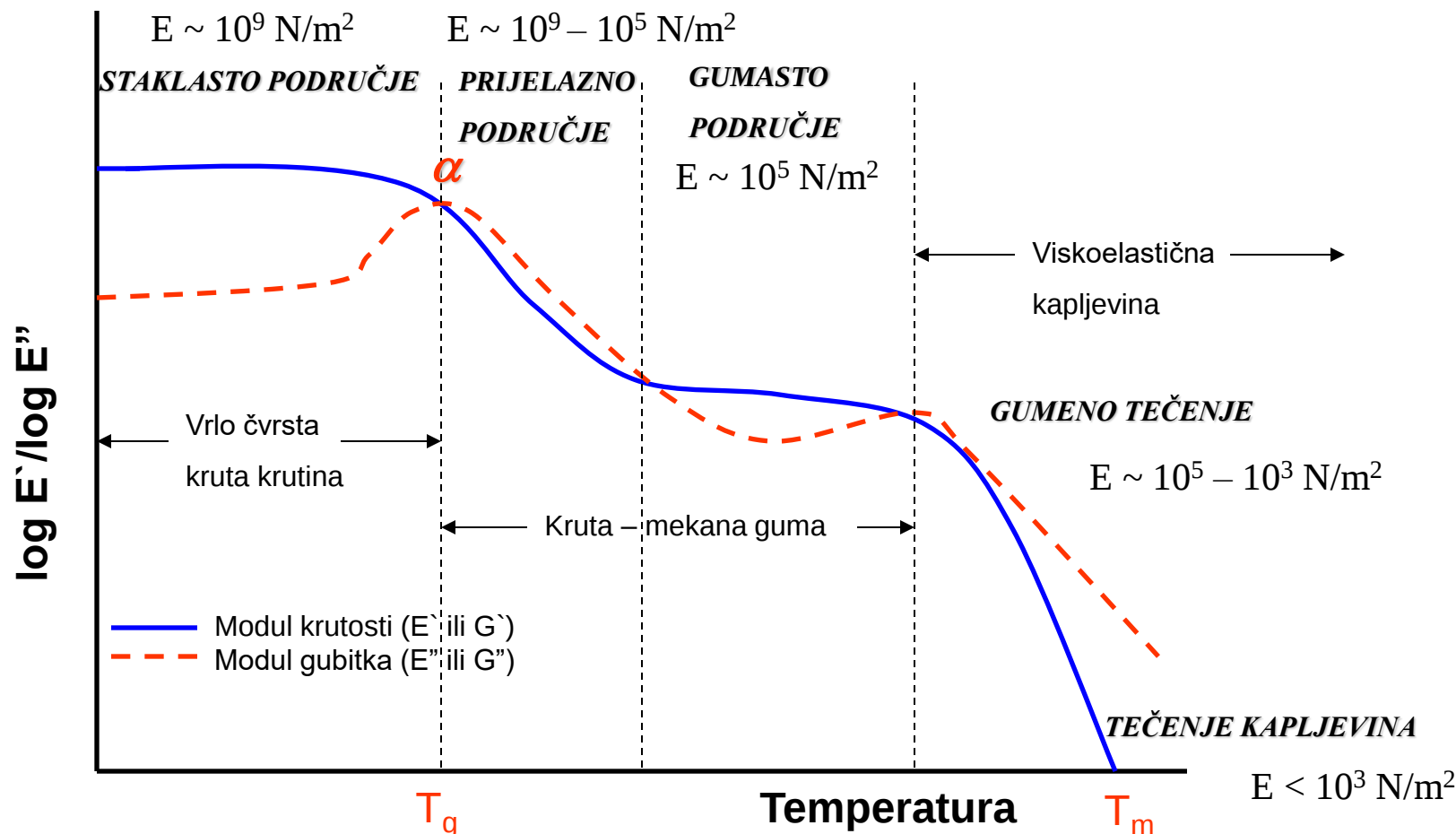
Tangens kuta gubitka

Primarne viskoelastične funkcije

Viskoelastičan spektar amornog polimera

Dinamičko mehanički spektar (DMA)

- Primarne viskoelastične funkcije, E' (G') i E'' (G'') u ovisnosti o temperaturi

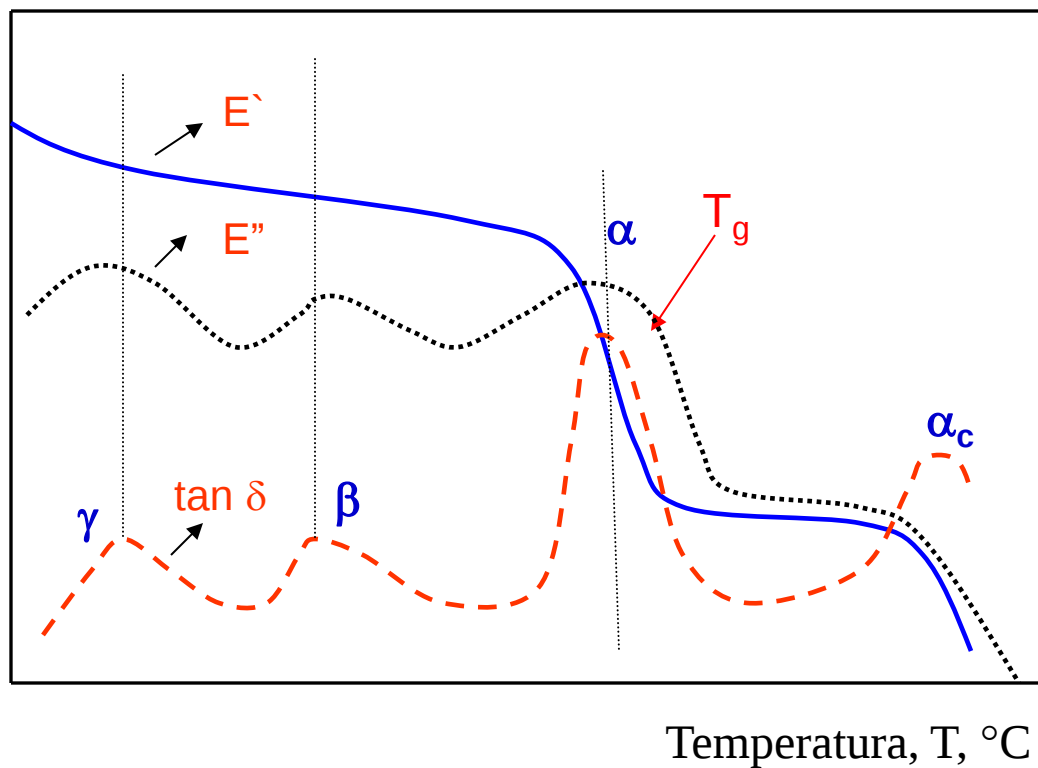


α - Relaksacijski prijelaz – relaksacijski maksimum

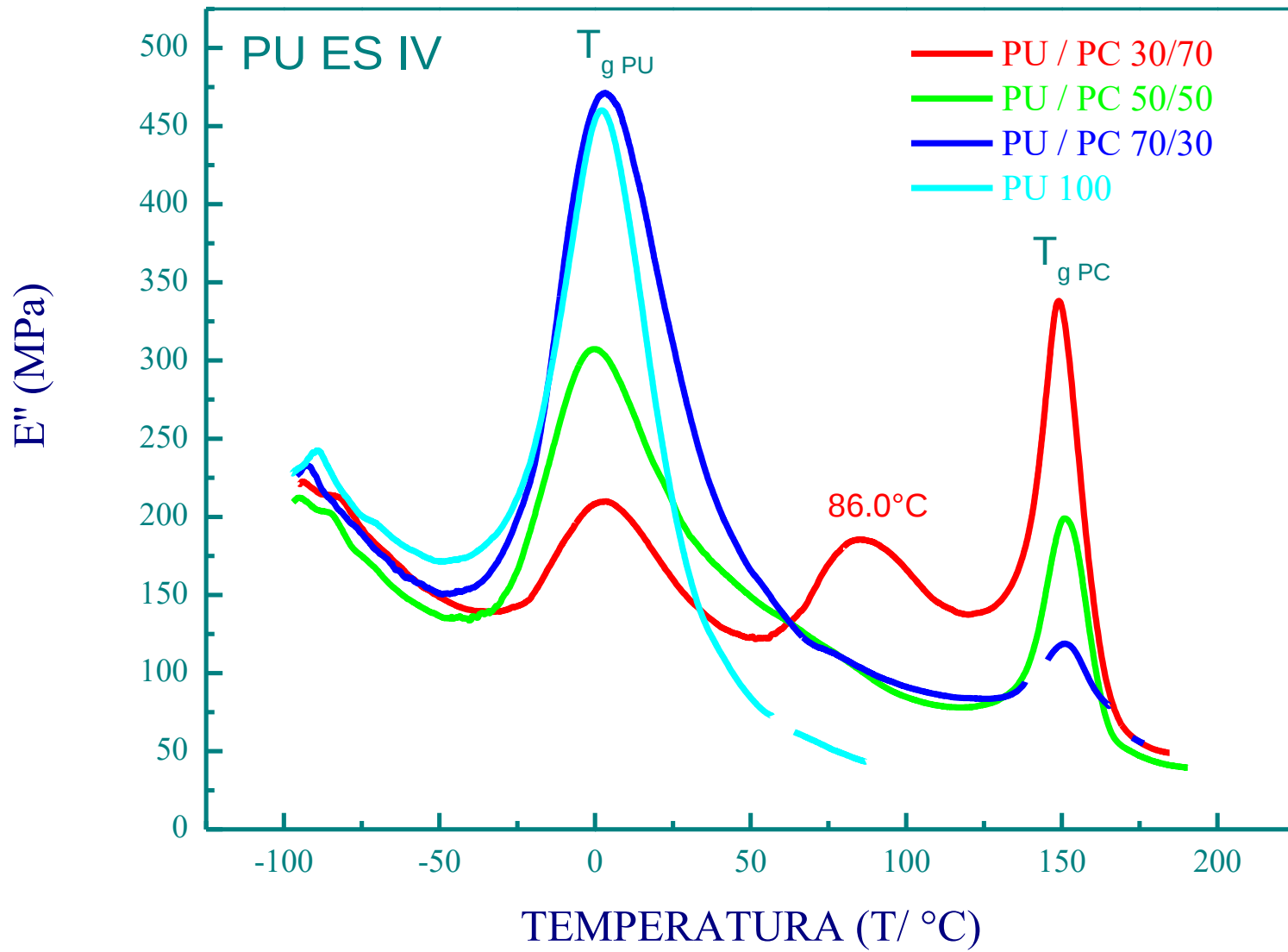
Staklište (T_g) ; gibljivost segemenata u polimeru, gibljivost cijelog makromolekulnog sustava

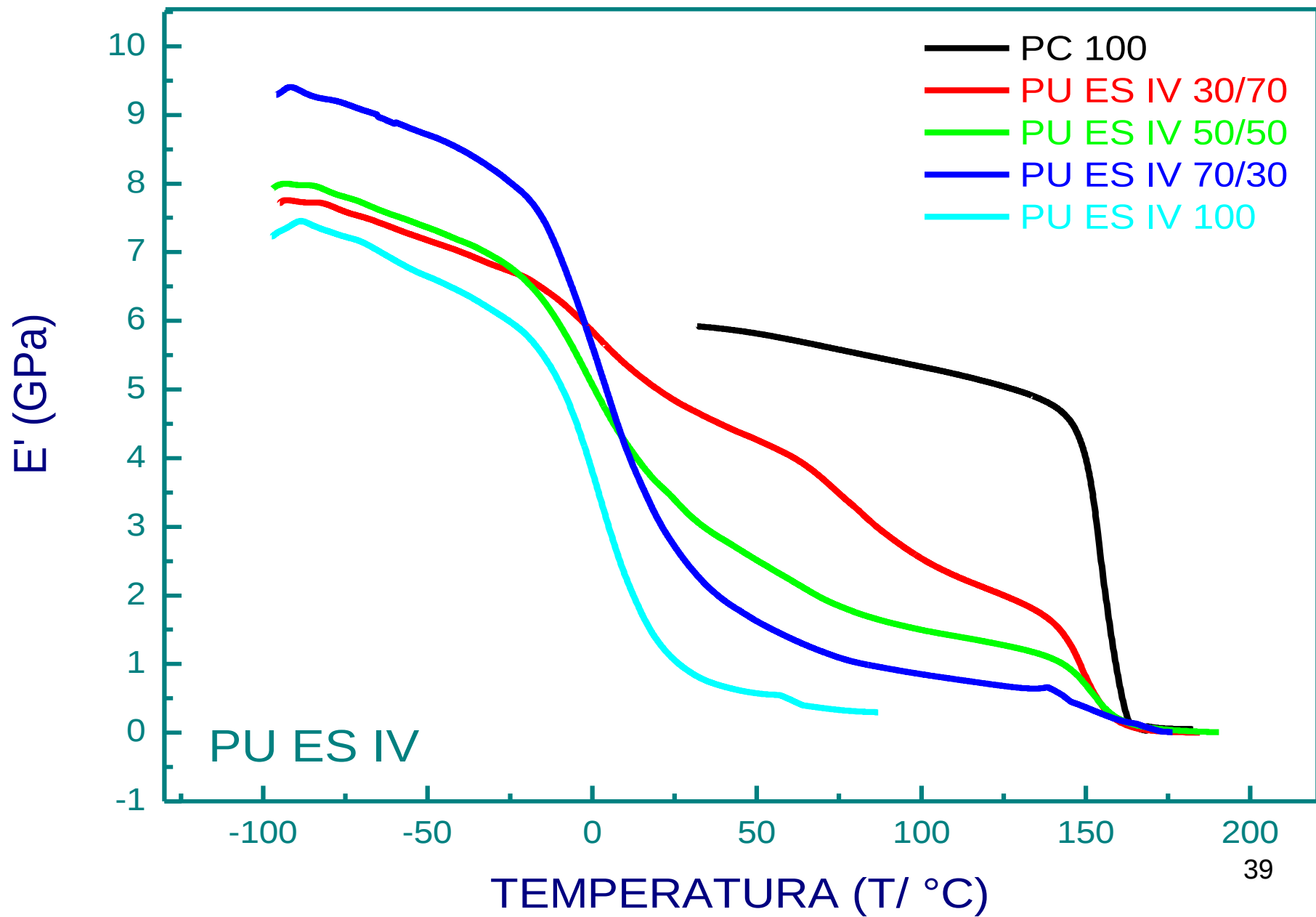


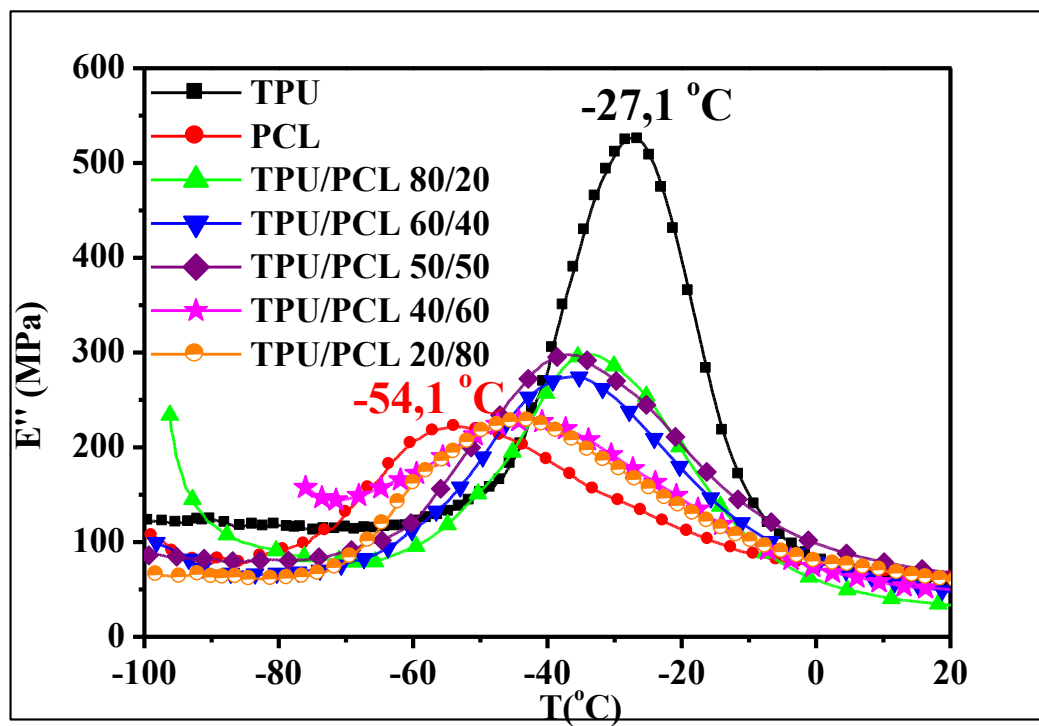
Dinamičko mehanički spektar- primarne viskoelastične funkcije, E' , E'' , $\tan \delta$



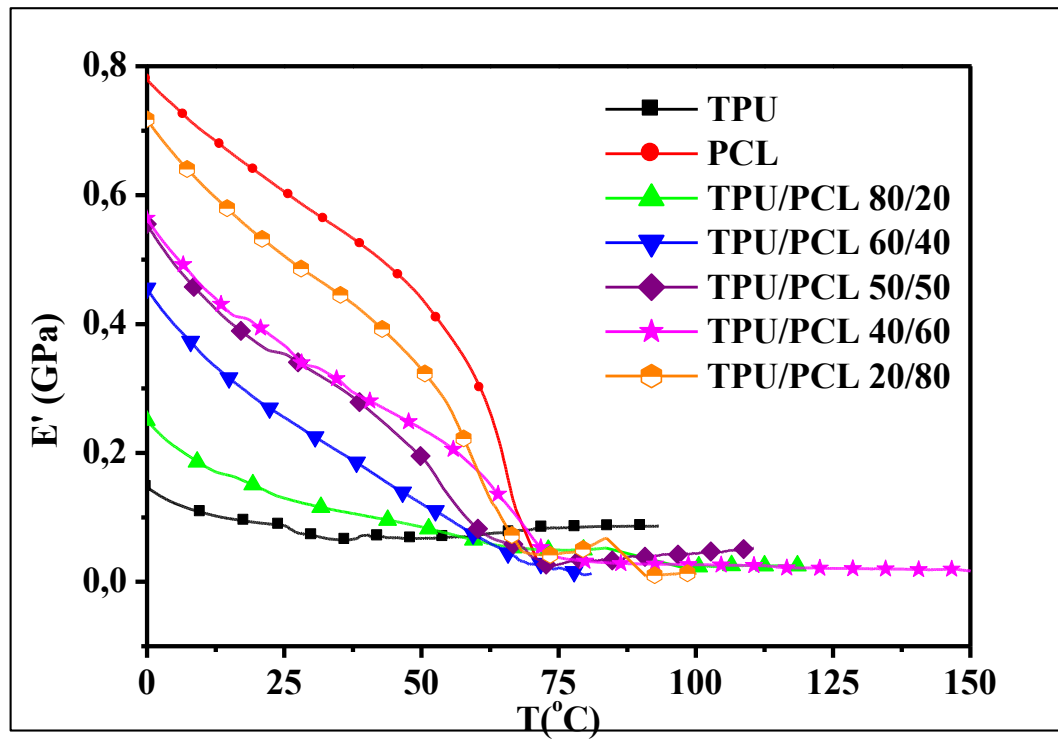
- Maksimumi na krivuljama E''/T i $\tan \delta /T$ odgovaraju pokretanju kinetičkih jedinica u polimernom sustavu – segmenata makromolekule (kad se frekvencija instrumenta poklopi s frekvencijom kinetičke jedinice nastaje maksimum na krivulji-princip rada DMA instrumenta)
- α - maksimum najveće intenzivnosti odgovara pokretanju cijelog sustava
- β i γ - maksimumi – pokretanje manjih - kraćih kinetičkih jedinica (4-6 atoma i pokrajnjih skupina na glavnom lancu)







Uzorak	T_g (°C)
TPU	-27,1
PCL	-54,1
TPU/PCL 80/20	-33,8
TPU/PCL 60/40	-36,1
TPU/PCL 50/50	-36,5
TPU/PCL 40/60	-43,3
TPU/PCL 20/80	-43,3



Uzorak	$E'_{25^{\circ}\text{C}}$ (GPa)
TPU	0,0866
PCL	0,6033
TPU/PCL 80/20	0,1297
TPU/PCL 60/40	0,2531
TPU/PCL 50/50	0,3552
TPU/PCL 40/60	0,3670
TPU/PCL 20/80	0,5057

Hvala na pažnji!

Pitanja?