

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju

KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić
katancic@fkit.unizg.hr

SVOJSTVA MATERIJALA

- Kemijska, fizikalna, električka, optička svojstva polimera/polimernih materijala
- Svojstva su posljedica:
 - kemijskog sastava
 - strukturne građe molekula
 - veličine i raspodjele molekulskih masa
 - amorfности, kristalnosti
 - morfologije
- Poznavanje svojstava (T_g , T_m , stabilnosti, topljivosti, propusnosti, gustoće, viskoznosti,...) omogućuje određivanje **uvjeta prerade**, **područje primjene** što definira kvalitetu gotovog proizvoda

POSTOJANOST

- Postojanost je otpornost (stabilnost) polimernih materijala na **različite utjecaje** tijekom **proizvodnje** i **primjene**
 - Najčešće se ispituje postojanost polimernih materijala na:
 - toplinske i atmosferske utjecaje
 - na UV-zračenje
 - kemikalije, ulja, otapala (topljivost)
 - mehanička naprezanja
- Ovi utjecaji dovode do kidanja kemijskih veza u polimernim molekulama pri čemu dolazi do promjena veličine i kem. sastava molekula, posljedica je slabljenje svojstva polimera

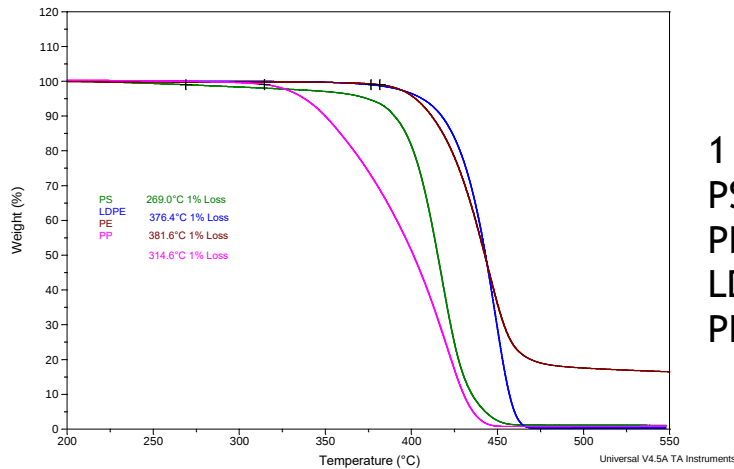
Kada je razgradnja nepoželjna

- djelovanje različitih utjecaja - dolazi do nepovratnih kemijskih promjena na molekuli polimera - **razgradnja (degradacija)** ili **starenje materijala, pad svojstava**
- **inicijatori razgradnje** su **toplina** (termooksidativna) i **zračenje** (fotoooksidativna)

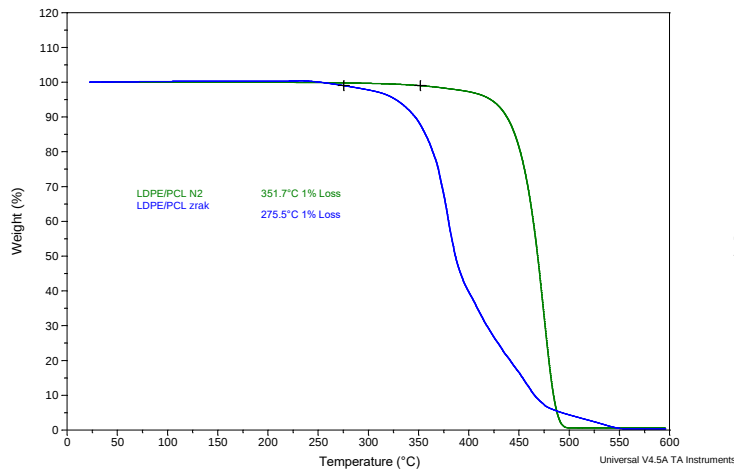
Poželjna razgradnja

- kemijska razgradnja koristi se za recikliranje polimera pri tome se razgradnja može provesti sve do oligomera/monomera (depolimerizacija) koji se ponovno koristi za sintezu polimera ili drugih spojeva

- Razgradnja polimera počinje većinom na **200-400 °C** (toplinska razgradnja) ili apsorpcijom **UV zračenja** (foto-kemijska)



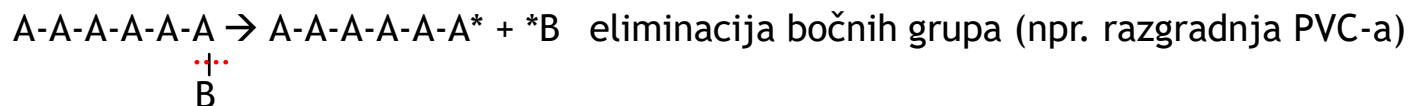
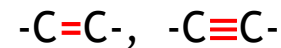
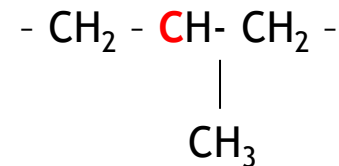
- Toplinska razgradnja može biti pirolitička (inertna atmosfera) ili termo-oksidativna (u zraku)



- Razgradnja započinje cijepanjem lanaca i nastajanjem polimernih radikala

- Osjetljiva mjesta razgradnje su:

- alilni vodik $=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$
- tercijarni C-atom
- dvostruke i trostruke C-C veze u lancu
- lako reaktivne funkcionalne skupine

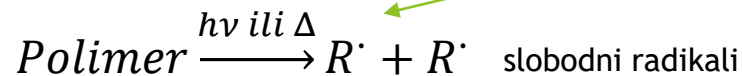


- Osnova fotokemijske i termo-oksidativne razgradnje je stvaranje slobodnih radikala u inicijacijskoj fazi, a nastali radikali s kisikom iz zraka, kao katalizatorom nastavljaju degradaciju i ubrzavaju je
- Inicijacija često započinje na vanjskim nečistoćama s kromofornim skupinama iz polimera ili internim nečistoćama koje apsorbiraju svjetlo ili toplinu (energiju) uslijed čega dolazi do kidanja kemijskih veza i nastajanja niskomolekulskih radikala i/ili polimernih radikala
- Krajnji produkti razgradnje (degradacije, starenja) su niskomolekulani spojevi, monomeri i/ili oligomeri

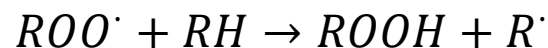
- Oksidacijski mehanizam razgradnje**

apsorpcija svjetla ili topline

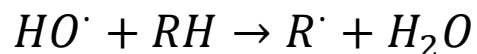
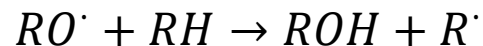
Inicijacija



Rast lanca



Grananje lanca



Terminacija

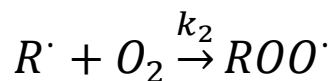
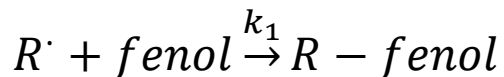
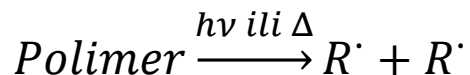


autokatalitička oksidacija polimera

Antioksidacija



antioksidansi su sterički spriječeni fenoli dodaju se u malim količinama (1-2 %) u polimer da uspore proces starenja



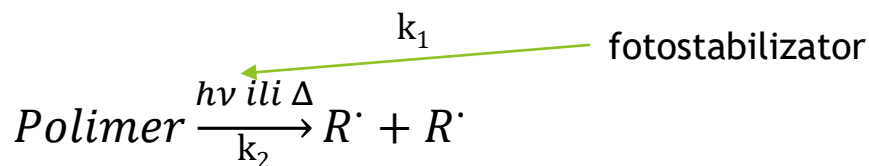
Konstantna brzine reakcije radikala s fenolom je značajno veća od konstante brzine reakcije radikala s kisikom pa se time smanjuje njihova koncentracija i zaustavlja daljnja degradacija

$$k_1 \gg k_2$$

Fotostabilizacija



sprečavanje nastajanja radikala



$$k_1 \gg k_2$$

Fotostabilizator brzo reagira s UV fotonom i na taj način smanjuje koncentraciju slobodnih radikala i zaustavlja degradaciju

TOPLJIVOST

- Važno svojstvo u primjeni i karakterizaciji
- Važna za proizvodnju nekih vrsta proizvoda
- Topljivost je funkcija molekulske veličine i strukture
- **Do otapanja polimera** dolazi svladavanjem kohezijskih sila između makromolekula polimera i njihovih segmenata uz djelovanje otapala
- Proces otapanja polimera i svojstva polimernih otopina karakteriziraju se termodinamičkim veličinama: **hidrodinamičkim volumenom makromolekula, entalpijom i slobodnom energijom (G)**

do otapanja dolazi pri **negativnoj** razlici slobodnih energija (ΔG)

$$\Delta G_{mix} = n_1 \Delta G_1 + n_2 \Delta G_2 < 0 \quad \longrightarrow \quad \textit{spontani procesi otapanja}$$

$\downarrow$ $\downarrow$
otapalo polimer

- **Flory-Hugginsova teorija polimernih otopina** matematičkim modelom opisuje termodinamiku polimernih otopina, koji pritom uzima u obzir velike razlike u veličini molekula i zato su prilagodili uobičajeni izraz za entropiju miješanja:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

- Slobodna je energija polimernih otopina (ΔG_{otop}) definirana izrazom:

$$\Delta G_{otop} = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + n_1 \varphi_2 \chi)$$

- gdje je:

φ_1 - volumni udio otapala

φ_2 - volumni udio polimera

n_1 - molovi otapala, n_2 - molovi polimera

χ - Flory-Huggins-ov interakcijski parametar

- χ je parametar koji opisuje termodinamičko svojstvo polimernih otopina, a opisuje interakcije, tj. međudjelovanja između **polimera i otapala**

Flory-Hugginsov parametar međudjelovanja , χ

- Termodinamičko je svojstvo polimerne otopine, a određuje **međudjelovanje polimer-otapalo**
- Definiran je jednažbom $\chi_{1,2} = V_1(\delta_1 - \delta_2)^2/RT$

gdje je

δ_1 i δ_2 - Hildebrandov parametar topljivosti polimera i otapala

V_1 - molarni volumen otapala

- Predviđa topljivost polimera u točno određenom otapalu ovisno o kritičnoj vrijednosti

$$\chi_{\text{kri}} = 0,5$$

$\chi \leq 0,5$ polimer **je** topljiv u otapalu

$\chi \geq 0,5$ polimer **nije** topljiv u otapalu

- Vrijednosti χ , kao i δ mogu se naći u **priručniku**, nije ih potrebno određivati
- Definira se za točno određeni sustav, npr.
 - benzen - prirodni kaučuk $\rightarrow \chi = 0,45$
 - cikloheksan - EPDM $\rightarrow \chi = 0,32$

- **Hildebrandov parametar topljivosti** (δ) opisuje međudjelovanje polimera i otapala
- Definiran je kao **gustoća kohezijske energije** (CED) - predstavlja **količinu energije** koja je potrebna da se **jedinični volumen molekula razdvoji i prevede u plinovito stanje** (idealni plin). Odnosno to je latentna toplina isparavanja neke tvari koja se podijeli s molarnim volumenom te iste tvari

$$\delta = \sqrt{CED} = \sqrt{\frac{\Delta E^v}{V}} \quad [MPa^{1/2}]$$

- Kad su **parametri topljivosti otapala i polimera bliski** po svojim vrijednostima dolazi do **otapanja polimera** u dotičnom otapalu, dakle $\delta_1 \sim \delta_2$
- Na ovaj način može se **predvidjeti topljivost dvaju polimera**, ali i njihova mješljivost tijekom taljenja (ekstrudiranja), tj. polimeri koji imaju slične vrijednosti parametra topljivost, mješljivi su

Tvari	δ [MPa ^{1/2}]
tetrahidrofuran	19,5
voda	48,0
etanol	26,5
PVC	19,5
Nylon 6,6	28,0
PMMA	19,0

Neumreženi polimeri u otapalima

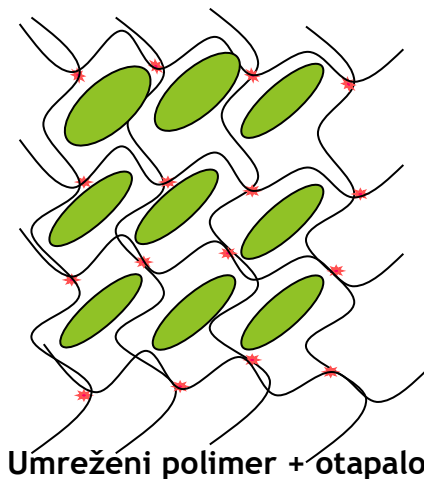
- **Otapanje polimera** složeni je proces koji uključuje **3 faze**:
 1. polimer u otapalu nema vidljivih znakova interakcije
 2. molekule otapala difundiraju između polimernih makromolekula koji **bubri** te nastaje **gel**
 3. molekule polimera prelaze u otapalo, nastaje **prava otopina** (homogena faza)



- Interakcija polimera s niskomolekulskim otapalima rezultira **bubrenjem** i **otapanjem polimera**
- Od velike je praktične važnosti u preradi, karakterizaciji i primjeni polimera
- Npr. sintetska vlakna i filmovi proizvode se iz otopina, lakovi i ljepila su polimerne otopine/suspenzije, proces omekšavanja u proizvodnji polimernih materijala temelji se na bubrenju polimera u omekšavalima
- Polimerni proizvodi često su tijekom uporabe u kontaktu s različitim tekućim medijima (benzin, ulje, voda itd.) - ne smiju se otapati i reagirati s medijem

Umreženi polimeri u otapalima

1. polimer u otapalu nema vidljivih znakova interakcije
2. molekule otapala difundiraju između polimernih makromolekula koji bubri te nastaje **gel**



- To je **ograničeno bubrenje** - proces kod kojeg se **ne događa spontano otapanje** nabubrenog polimera zbog umreženja u polimeru gdje su polimerni lanci vezani kemijskim vezama
- Polimerni lanci se ne mogu odvojiti u potpunosti jedan od drugoga (zbog prisutnih kemijskih veza) već nastaje gel - dvofazni sustav
- Razlikuju se **neograničeno bubrenje neumreženih** i **ograničeno umreženih** polimera
- Kod neumreženih polimera interakcije polimernih lanaca mogu biti veće od sile između polimera i otapala, ali **povišenjem temperature** može se postići neograničeno bubrenje, tj. otapanje
- Lanci **umreženih polimera** neće se odijeliti niti povišenjem temperature pa su takvi polimeri netopljivi i mogu samo nabubriti tvoreći gelove

- Umreženi polimeri **maksimalno bubre u termodinamički dobrom otapalu do postignuća ravnoteže** i tada se to bubrenje naziva **ravnotežno bubrenje**
- Neumreženi polimer se **otapa u termodinamički dobrom otapalu**
- Ravnotežno bubrenje je metoda za određivanje gustoće (stupnja) umreženja u polimeru (guma) prema jednadžbi:
- Flory Rehnerova jednadžba za stanje ravnotežnog bubrenja:

$$\nu = - \frac{\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi \varphi_2^2}{\rho_2 V_1 (\varphi_2^{1/3} - 0,5 \varphi_2)}$$

- gdje je:
 - ν - gustoća umreženja u polimeru (definirana kao $\nu = 1/M_c$)
 - φ_2 - volumni udio umreženog polimera u nabubrenom gelu
 - V_1 - molarni volumen otapala
 - χ - Flory-Hugginsov interakcijski parametar za sistem polimer - otapalo

- **Volumni udio umreženog polimera** u nabubrenom gelu (φ_2) određuje se mjerenjem stupnja bubrenja i odredi se prema izrazu:

$$\varphi_2 = \frac{m_1/\rho_2}{m_2/\rho_2 + m_1/\rho_1}$$

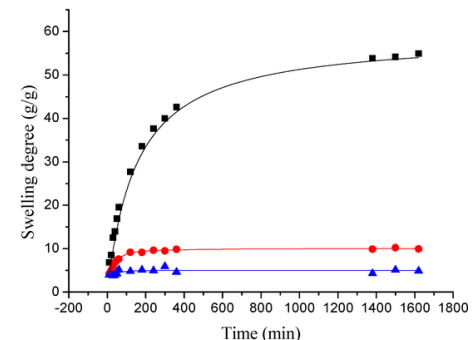
- gdje je
 - m_1 masa uzorka prije bubrenja
 - m_2 nakon bubrenja
 - ρ_1 gustoća otapala
 - ρ_2 gustoća polimera
- Ovakva mjerenja služe i kao metoda procjene **stupnja umreženja polimera**, vjer o tome ovise svojstva i primjena umrežene gume

- Stupanj bubrenja (α) ovisit će
 - o stupnju umreženja polimera
 - o interakcijama otapalo - polimer

$$\alpha = \frac{m_1 - m_0}{m_0}$$

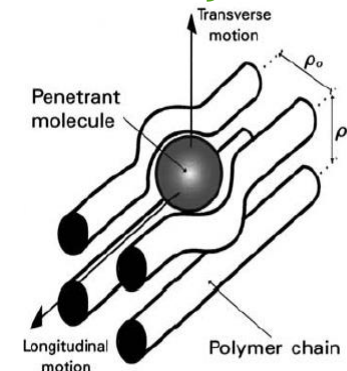
m_1 - masa nakon nekog vremena bubrenja
 m_0 - početna masa

- Interakcije veće - veći je stupanj bubrenja
- Veći stupanj umreženja polimera - slabije bubrenje

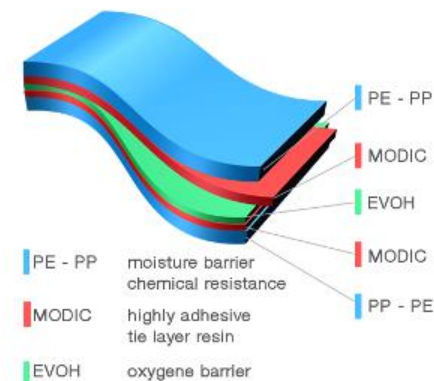


PROPUSNOST

- Propusnost na plinove i pare, značajna je za polimerne filmove, **ambalažne materijale** kod pakiranja hrane, ali i za premaze
- Molekule plinova mogu difundirati kroz polimer (membranu) na dva načina kretanja:
 - molekule se kreću uzduž osi polimernog lanca
 - molekule se kreću okomito na os polimernog lanca
- Taj proces se naziva **permeabilnost** i definiran je procesom difuzije gdje čestice (atomi, molekule, ioni, itd.) putuju iz područja više u područje niže konc.
- Većina polimera imaju **niska barijerna svojstva**, tj. dolazi do propuštanja malih molekula plina (O_2 , N_2 , CO_2 , vodena para) kroz polimerni film (membranu)



	Permeabilnost (g/24 h/100 cm ²)		
	O ₂	CO ₂	H ₂ O
HDPE	17,1	46,5	0,078
EVA	26,4	27,9	0,140
EVOH	0,001	0,005	310,1



- Barijerna svojstva se opisuju:
 - koeficijentom difuzije (D)
 - sorpcijom ili koeficijentom topljivosti (S)
 - permeacijskim koeficijentom (P)
 - propusnošću (Q)
- **Difuzija** je proces prolaza tvari kroz propusnu membranu kao posljedica nasumičnog gibanja čestica
- **Prijenos plinovitih tvari kroz polimerni film odvija se molekulskom difuzijom** (molekule se gibaju uslijed gradijenta koncentracije, tj. putuju iz područja više konc. u područje niže konc.), a definira se koeficijentom difuzije (D)

$$D = \lambda^2 / 2t$$

λ - put koji čestica prijeđe u jedinici vremena t

- **Koeficijent sorpcije**/koeficijent topljivost (S) određuje koncentraciju (c) permeacijske tvari u polimernom materijalu kod ravnotežnih uvjeta kod parcijalnog tlaka (p)

$$c = S \times p$$

- **Koeficijent permeacije (P)** je produkt koeficijenta difuzije i koeficijenta topljivost

$$P = D \times S$$

- **Permeabilnost (propusnost) (Q)** je funkcija permeacijskog koeficijenta i debljine materijala (filma) (d) i definira se:

$$Q = \frac{P}{d}$$

- Permeabilnost raste s porastom temperature uslijed širenja materijala
- Pada s porastom kristalnosti polimera

GORIVOST POLIMERA



Dubai, 1.1.2016.



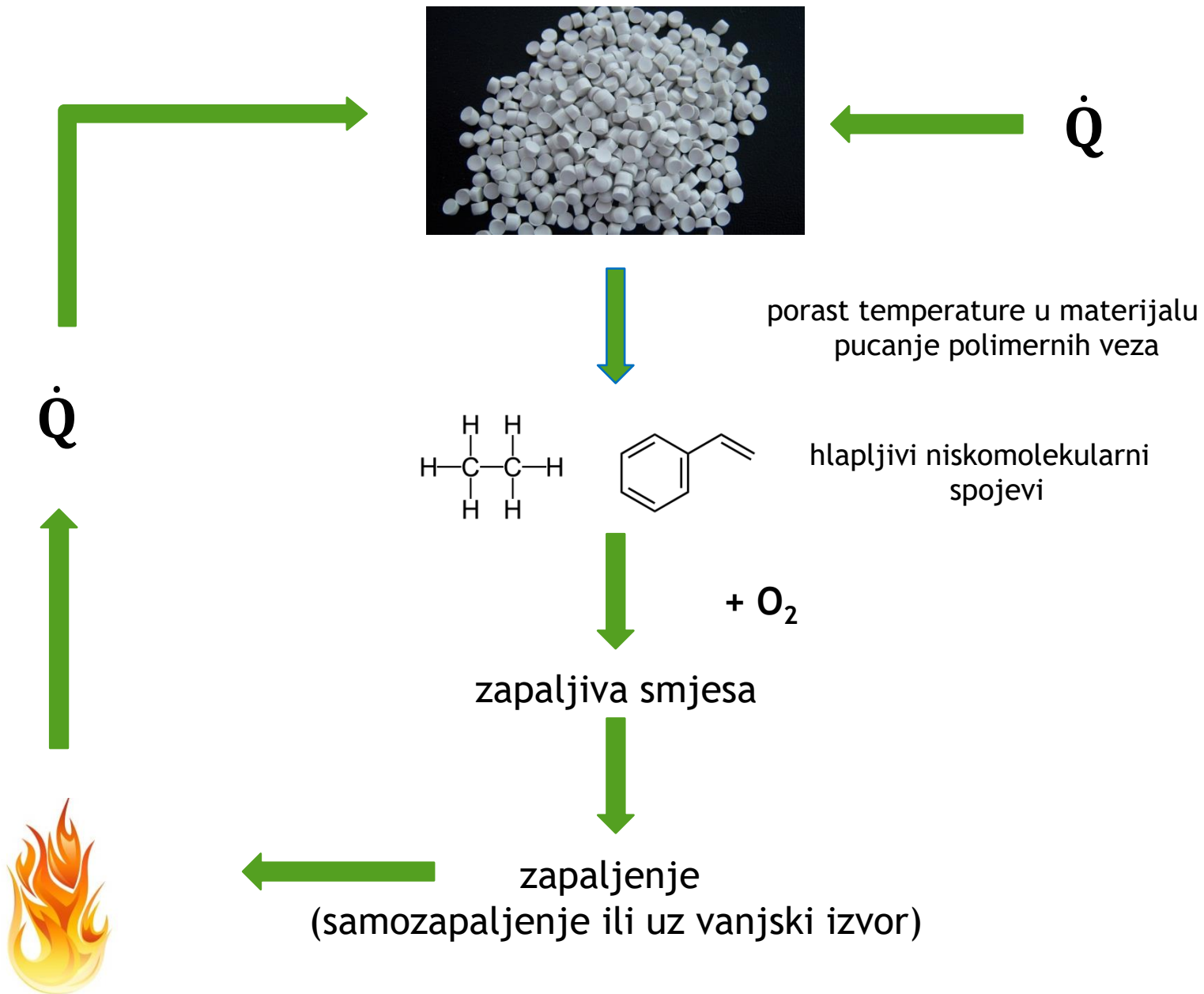
Dubai, 4.8.2017.



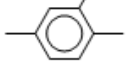
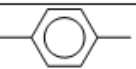
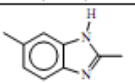
London, 14.6.2017.
72 poginulih

GORIVOST POLIMERA

- Izlaganjem polimera struji topline dolazi do degradacije polimera i zapaljenja, pritom se oslobađa velika količina topline - polimeri su energetske visoke vrijednosti materijali
- Tijekom izlaganja polimera toplini (vatri) dolazi do:
 - 1) **mekšanja i taljenja** polimera
 - 2) toplinske **razgradnje** polimera
 - 3) oslobađaju se **plinoviti produkti razgradnje** koji se miješaju sa zrakom i tvore **smjesu gorivih plinova**
 - 4) ukoliko se takva **smjesa izloži izvoru energije** (npr. iskra) dolazi do zapaljenja smjese - temperatura **zapaljenja** je **najniža temperatura na kojoj polimer gori uz vanjski izvor energije**
 - 5) ukoliko je **temperatura dovoljno visoka** dolazi do zapaljenja i bez vanjskog izvora energije - temperatura **samozapaljenja**
 - 6) zapaljenjem započinje proces izgaranja tj. gorenja polimera. **Toplina** oslobođena gorenjem uzrokuje **daljnju razgradnju polimera** i nastanak nove gorivih produkata razgradnje
- Širenje izgaranja izvan zone zapaljenja definira se kao širenje plamena



- Gorivost** - ovisi o kemijskoj strukturi polimera- polimeri različite strukture oslobađaju različitu količinu toplinske energije, imaju različitu energetska vrijednost
- Halogeni elementi oslobađaju vrlo malo topline ili čak troše energiju za degradaciju tijekom gorenja (energetski nisko vrijedni), koristili su se kao usporivači gorenja

Structural Group	Contribution (kJ/mol-K)	Structural Group	Contribution (kJ/mol-K)
	30.6		1.8
	29.5		0.1
	28.8		-8.8

temperature zapaljenja i samozapaljenja nekih značajnijih polimera

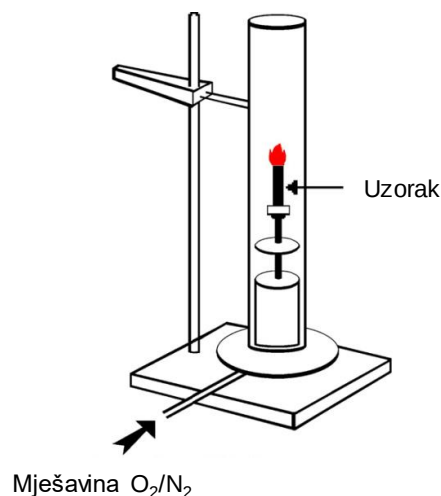
Polimer	Temperatura zapaljenja (°C)	Temperatura samozapaljenja (°C)
Polietilen	340	350
Polipropilen	320	350
Polistiren	350	490
Poli(vinil-klorid)	390	450
Poliamid 6	420	450
Poliamid 66	490	530
Poli(etilen-tereftalat)	440	480
Poli(metil-metakrilat)	300	430
Poli(tetrafluoretilen)	560	580

- **Gorenje** kao svojstvo polimernih materijala ispituje se standardnim postupcima pri kojem se polimerni materijal zapali i ostavi da gori pod kontroliranim uvjetima okoline

Testovi za ispitivanje gorivosti

1) granični indeks kisika (limiting oxygen index, LOI) materijala se definira kao minimalna koncentracija kisika u mješavini kisik/dušik koja je potrebna da podrži gorenje

$$LOI = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} * 100$$





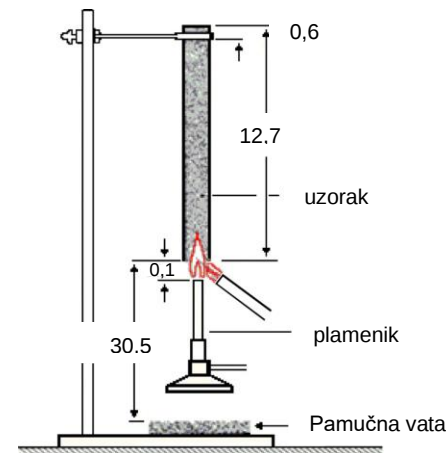
Polimer	LOI (%)
Polietilen	18
Polipropilen	18
Polistiren	18
Poli(metil-metakrilat)	18
Poliamid 66	24
Poli(vinil-klorid)	42
Poli(tetrafluor-etilen)	95

<https://www.youtube.com/watch?v=d5udld-dGIM>

- Smjesa plinova se propušta **od dna prema vrhu** dimnjaka te se **uzorak upali s gornje strane** pomoću plamenika
- Ako se **uzorak ne zapali** koncentracija kisika **se povećava**
- Ako uzorak **gori i nakon 3 minute** od uklanjanja plamenika ili izgori više od 5 cm materijala stavlja se **novi uzorak a koncentracija kisika smanjuje**
- Kako zrak sadrži 21 % kisika materijali koji imaju LOI vrijednost manju od 21 se označavaju kao „zapaljivi“ dok oni koji imaju preko 21 se označavaju kao „samogasivi“ jer ne gore na sobnoj temperaturi bez vanjskog izvora energije
- Test je **ovisan o temperaturi**, tako da se **LOI vrijednost smanjuje s povećanjem temperature**. Zbog toga neki materijali koji su samogasivi na sobnoj temperaturi brzo gore u uvjetima stvarnog požara

2) UL (Underwriters' Laboratories) 94 test gorenja

- Uključuje niz testova (horizontalni, okomiti, mali i veliki plamen), ali najčešće korišteni je UL-94V (vertikalni) koji je prihvaćen kao međunarodni standard
 - Test mjeri zapaljivost i širenje plamena polimernih materijala izloženih malom plamenu, a ovisno o rezultatima polimeri se razvrstavaju u 3 kategorije: V-0, V-1 i V-2
 - Pločasti plastični uzorak se postavi okomito i pričvrsti s gornje strane
 - Pamučna vata postavi se ispod uzorka, te se uzorak zapali s donje strane plamenikom
-
- **Rezultat mjerenja su oznake gorivosti**
 - **V-0** - uzorak **ne smije gorjeti više od 10 s** nakon uklanjanja plamena te ne smije biti kapi koje zapale vatu, srednje vrijeme gorenja za 5 ispitaka manje od 5 s
 - **V-1** - uzorak **ne smije gorjeti više od 50 s** nakon uklanjanja plamena, zapaljive kapi nisu dozvoljene, srednje vrijeme gorenja za 5 ispitaka manje od 25 s
 - **V-2** - isti uvjeti kao i za V-1, ali su dopuštene zapaljive kapi



Trenutak uklanjanja
plamena

Nakon 10 s

Nakon 50 s

Čisti PP



Zapaljive kapi se pojavljuju još za vrijeme prislanjanja plamenika. Nakon 50 s uzorak još uvijek gori, a izgorila je i vata

Uzorak pada na testu!

PP s usporivačem
gorenja 1



Zapaljive kapi se pojavljuju još za vrijeme prislanjanja plamenika. Uzorak se ugasio u manje od 10 s od uklanjanja plamenika, kapi su zapalile vatu

Kategorija V-2

PP s usporivačem
gorenja 2

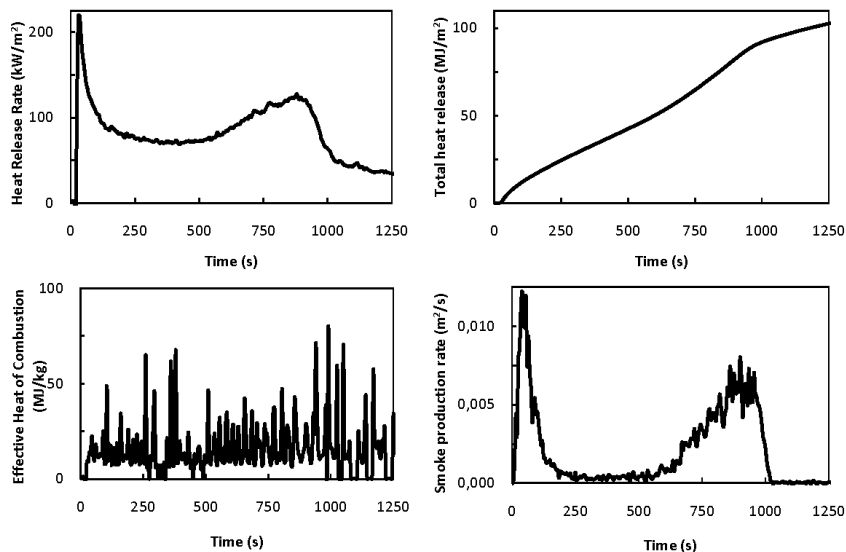


Nema zapaljivih kapi. Uzorak se ugasio u manje od 10 s od uklanjanja plamena

Kategorija V-0

3) Stožasti kalorimetar

- Uzorak je izložen konstantnom toplinskom toku iz izvora zračenja stožastog oblika, a zapaljenje se inicira električnom iskrom koja zapali plinove nastale zagrijavanjem uzorka
- Instrument mjeri potrošnju kisika pri gorenju uzorka (100*100*10) mm, te se iz potrošnje kisika računa oslobođena toplina
- Iz potrošnje kisika se izračunava brzina otpuštanja topline (Heat release rate, HRR), a iz krivulje ovisnosti HRR o vremenu se izračunavaju i ostali parametri važni za procjenu gorivosti: maksimalna brzina otpuštanja topline (Peak heat release rate, pHRR) i ukupna otpuštena toplina (Total heat released, THR)
- Može se pratiti i vrijeme do zapaljenja, gubitak mase uzorka, ukupni nastali dim, količine nastalog CO i CO₂, te neki korozivni plinovi poput HCl i HBr

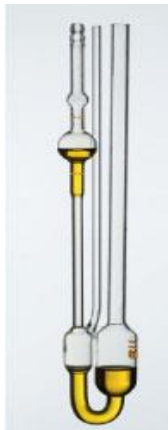


OSTALA FIZIKALNA SVOJSTVA

- Fizikalna svojstva polimera opisuju i podrazumijevaju **fizikalne promjene materijala**
- **Tečenje taljevine, gustoća, točka mekšanja** za plastomere
- Pritom dolazi do kidanja/cijepanja **sekundarnih** (kohezijskih) veza u polimeru

Viskoznost

- **Promjena veličine i razgranatost molekulskih masa mijenja i viskoznost**; viskoznost je posljedica različite strukture i veličine molekulskih masa polimera
- **Kapilarni viskozimetri** - mjeri se **vrijeme protjecanja otopine**
- **Rotacijski viskozimetri** - mjeri se **otpor vrtnji** (ista brzina vrtnje)
- **Čašica - tip viskozimetar** - mjeri se **vrijeme protjecanja otopine**



Kapilarni



Rotacijski



Čašica- tip

- **Rotacijski viskozimetar**
- **Krebs Stormer viskozimetar, specifičan za premaze**
 - Vrtanja cilindra konstantnom brzinom (ASTM D562, 200 rpm)
 - Viskoznost direktno proporcionalna okretnom momentu (smičnom naprezanju)
 - Okretni moment mijenja se s koncentracijom otopine
 - Što je veći okretni moment - veća je viskoznost
 - Viskoznost izražena u Krebs jedinicama (KU)
- 1 KU = masa (g) koja okreće uronjeno miješalo 200 rpm



mPas = ? KU

Preračunavanje moguće samo između 200 i 5000 mPas

- 1) Viskoznost u mPas $\cdot 0,198 + 36$
- 2) Izračunati prirodni logaritam te vrijednosti

Ako je <2100 mPas

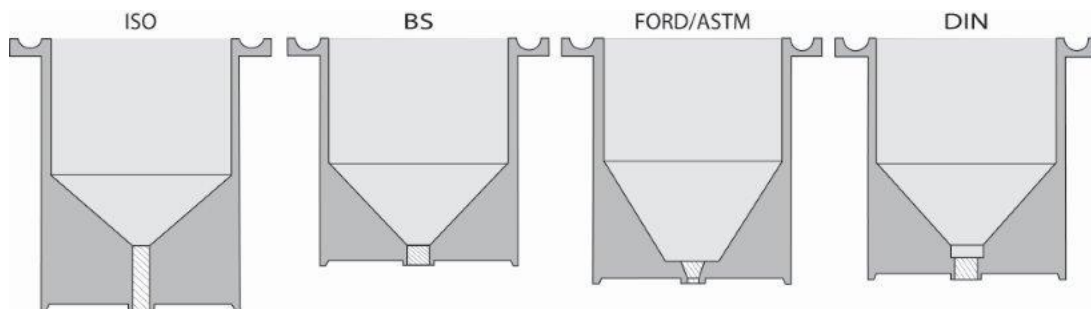
- 3) Izračunati kvadrat vrijednosti $2 \cdot 0,0443$
- 4) Vrijednost $2 \cdot 0,8542$
- 5) Vrijednost $4 + 1,1187$ - vrijednost 3
- 6) Izračunati inverzni logaritam vrijednosti 5 = KU

Ako je >2100 mPas

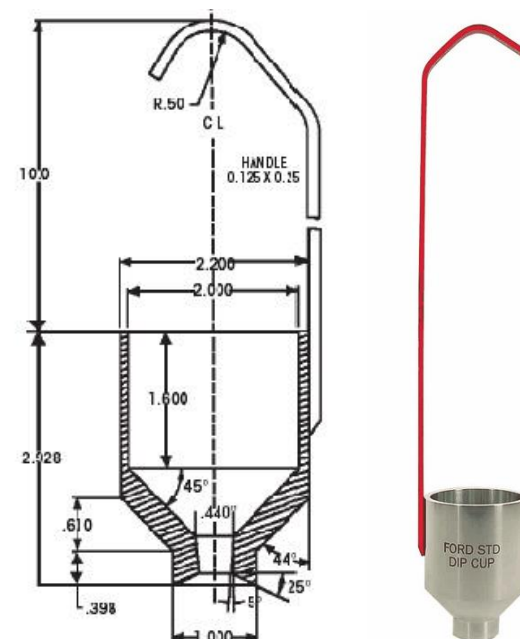
- 3) Izračunati kvadrat vrijednosti $2 \cdot 0,0206$
- 4) Vrijednost $2 \cdot 0,596$
- 5) Vrijednost $4 + 1,8118$ - vrijednost 3
- 6) Izračunati inverzni logaritam vrijednosti 5 = KU

- **čašica-tip viskozimetar (mjerjenje viskoznost po Fordu)**
 - mjeri se vrijeme protjecanja otopine **točno poznatog volumena** (čašica)
 - temperatura mjerenja $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$
 - dimenzije čašice točno određene i definirane standardima (mogu se razlikovati po obliku i dimenzijama)
 - brzina istjecanja je direktno proporcionalna **kinematičkoj viskoznosti** (idealni slučaj)

$$v = 3,85 * (t - 4,49) \quad [\text{cSt}], \quad 1\text{St} = 1\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$$



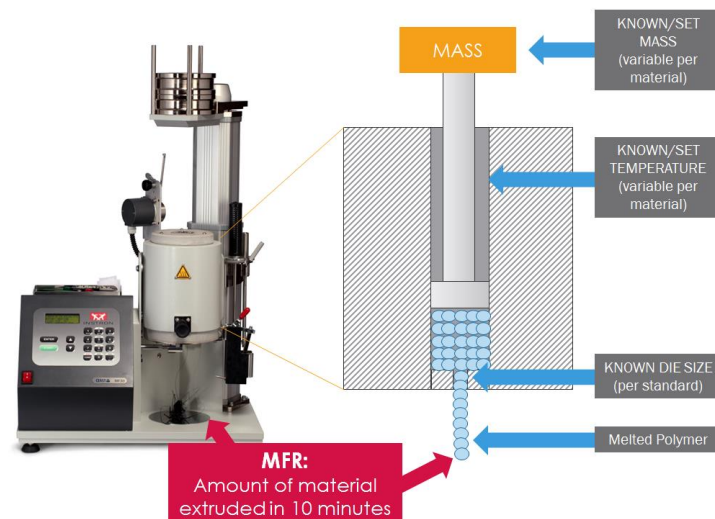
DIN Cup 4 mm., standard DIN 53211
 ISO Cup 2, 3, 4, 5, 6, 8 mm. standard ISO 2431
 ASTM Cup 1,2,3,4,5 standard ASTM D1200



Maseni protok taljevine (Melt Flow Rate, MFR)

- Maseni protok taljevine - mjera viskoznosti taljevine, unutarnji otpor molekula protjecanju
- Važna je za preradu polimera, a posljedica je **veliĉine i raspodjele molekulskih masa** polimera. Mjeri se masa polimera koja u odreĊenom vremenu istekne kroz diznu definiranog promjera, pri odreĊenoj temperaturi, opterećena masom utega danog standardom
- **Visoka viskoznost taljevine**
 - karakterizira polimer velikih molekulskih masa
 - niske je teĉljivosti, teŹe preradljiv
 - teŹe se homogenizira s aditivima, sporije teĉe i teŹe ispunjava kalup kod prerade
- Obrnuto vrijedi za polimer niske vrijednosti viskoznosti
- IzraŹava se u jedinici g/10 min, uz navoĊenje temperature ispitivanja i opterećenja

polimer	Masa utega i temperatura ispitivanja (ISO 1133)
PP	m = 2,16 kg, T = 230 °C
PE	m = 2,16 ili 5,0 kg, T = 190 °C
PS	m = 5,0 kg, T = 200 °C
PC	m = 1,2 kg, T = 300 °C
ABS	m = 10,0 kg, T = 220 °C



Točka mekšanja

- Temperatura pri kojoj dolazi do značajnog **popuštanja sekundarnih** veza u polimernom materijalu
- Iznad te T polimer **ne podnosi** nikakvo **opterećenje** i dolazi do deformacije
- Važan pokazatelj za određivanje granične temperature primjene
- PET boca imaju $T_{mek} 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ - dolazi do deformacije, zato se PET boce ne mogu sterilizirati i ponovo upotrebljavati već se recikliraju u nove PET boce
- Razlika T_g i T_{mek} ? T_g označava prelazak iz staklastog u gumeno stanje, neki polimeri se koriste na temp. iznad T_g , promjena je reverzibilna. T_{mek} je nereverzibilna promjena

Temperatura taljenja

- Temperatura pri kojoj dolazi do promjene agregatnog stanja polimernog materijala, prelazi u taljevinu. Talište je fazni prijelaz pri kojemu kristalni polimer prelazi u polimernu taljevinu
- Važno za preradu polimera - taljevina mora dobro popunjavati kalup da bi proizvod poprimiti konačni oblik
- Kod prerade kod previsokih temp. postoji opasnost od degradacije polimera

Gustoća

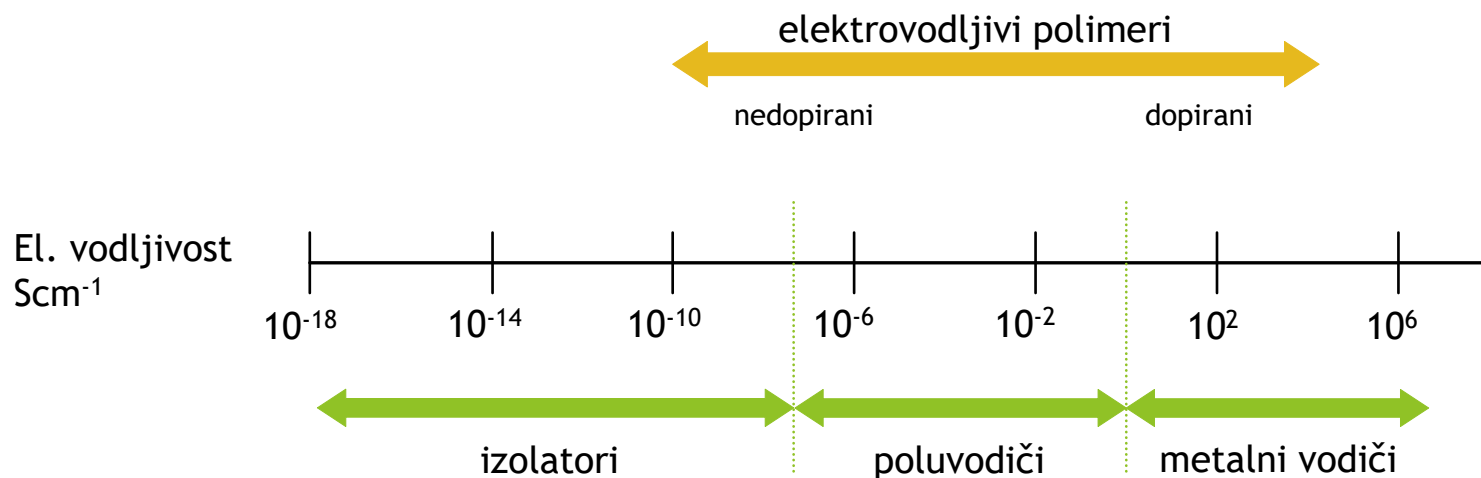
- **Prednost** - polimeri su lagani materijali, prikladni za primjenu kao ambalažni materijali, smanjuju masu krajnjeg proizvoda, važno tijekom transporta robe, smanjena masa automobila, zrakoplova, manja niža potrošnja goriva, niže onečišćenje zraka
- **Nedostatak** - zauzimaju veliki volumen prilikom skladištenja i prilikom skupljanja otpada



spužve, pjene, stiropor - voluminozni, lagani

Električna svojstva

- Većina polimera pokazuje nisku električnu vodljivost pa se koriste kao električni izolatori (PVC, PE)
- **Elektrovodljivi polimeri** (polianilin, polipirrol, politiofen) ili **anorganski polimeri** (polisilani, polistanani) pokazuju veću vodljivost pa mogu biti zamjena za metalne vodiče



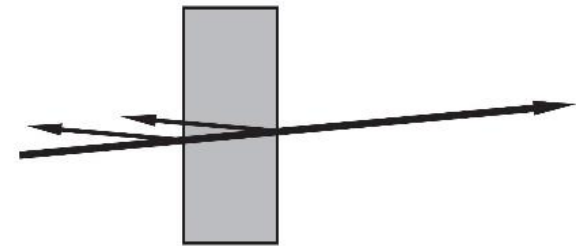
Optička svojstva

- Optička svojstva polimera imaju dekorativnu i primjensku uloga

poželjna propusnost ili transparentnost
staklenici, folije, naočale, čaše

poželjna nepropusnost svjetla
Neki ambalažni materijali

- Kada svjetlost pada na površinu prozirnog materijala
 - dio se reflektira na površini
 - dio se lomi unutar materijala i reflektira s druge površine
 - dio prolazi kroz materijal pod kutom određenim refrakcijskim indeksom i kutom osvjetljenja
- Svjetlost koja prolazi kroz materijal može biti difuzno raspršena u odnosu na upadni kut zbog prisutnih čestica u materijalu kao što su pigmenti ili onečišćenja, površinskih nečistoća, stupnja kristalnosti materijala, površinske hrapavosti



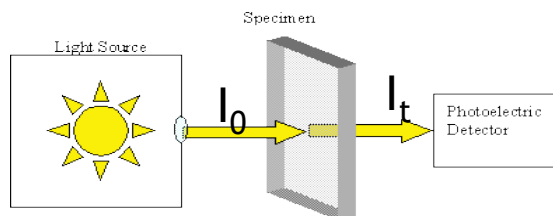
Optička svojstva

- Male nepravilnosti uzrokuju difuzno raspršenje svjetlosti u svim smjerovima dok velike uzrokuju raspršenje u uskom snopu
- Ova raspršenja su poznata kao **raspršenje u širokom kutu** (Wide Angle Scattering, $>2,5^\circ$) koje uzrokuje **mutnoću (Haze)** i **raspršenje u uskom kutu** (Narrow Angle Scattering, $< 2,5^\circ$) koje je mjera **jasnoće (Clarity)** tj. prozirnosti uzorka temeljene na smanjenju oštine

Test prozirnosti (clarity) ili Test propusnosti svjetla

- Definira se kao **omjer** intenziteta upadnog svjetla na materijal (I_0) i intenziteta svjetla nakon prolaska kroz materijal (I_t)
- Izražava se kao postotak propuštenog svjetlosti ($I/\%$) kroz materijal

$$I/\% = I_0/I_t$$

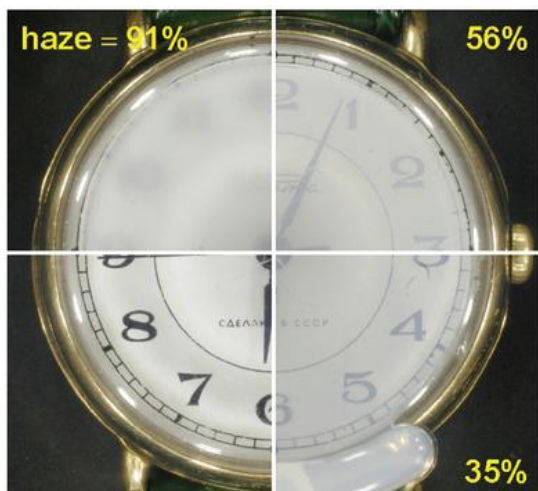
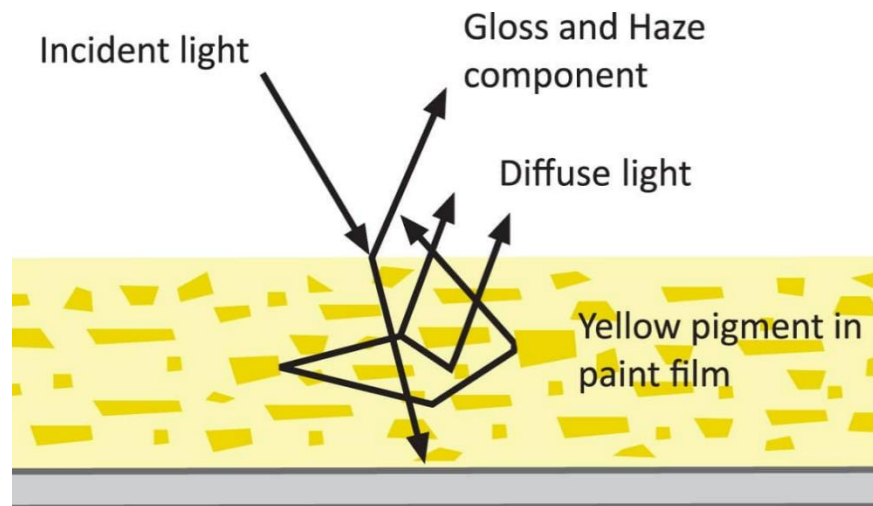


Ovisi o debljini uzorka, npr. staklo je prozirno, ali povećanjem debljine dolazi do zelenog obojenja zbog prisutnog Fe

Optička svojstva

Mutnoća (Haze) filma

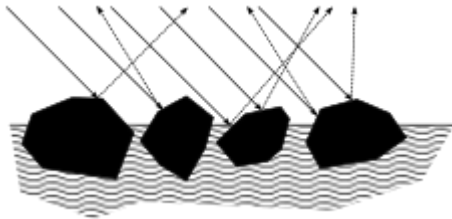
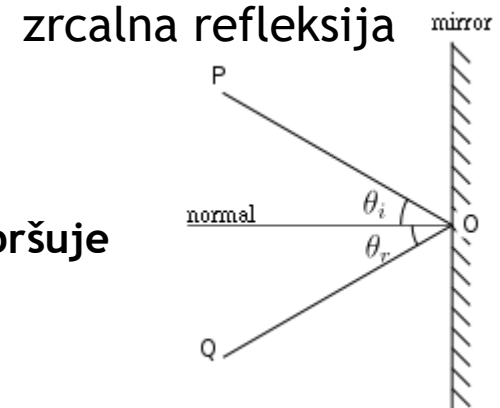
- Određivanje mutnoće, ASTM D1003
- Zamagljenost materijala posljedica je rasipanja svjetlosti, dolazi do gubitka kontrasta
- Svjetlost može biti raspršena zbog prisutnih česticama u materijalu, kao što su pigmenti ili onečišćenja, površinskih nečistoća ili zbog nepravilne (amorfne) strukture polimera



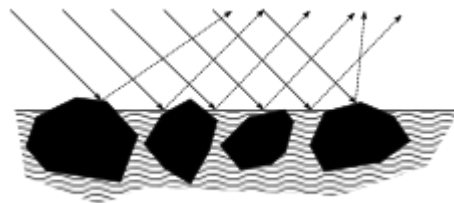
Optička svojstva

Sjaj (gloss) filma

- Sjaj boje utječe na izgled te boje, **sjajne boje** podrazumijevaju **regularnu refleksiju**, tj. reflektira se većina svjetla u spektru (zrcalna refleksija) dok kod **boja bez sjaja** većina svjetlosti **raspršuje** se pod različitim kutovima (**difuzna refleksija**), **mat boje**
- Mjerenja sjaja izražava se u postocima, kao postotak sjaja, % regularne refleksije svjetla
- Razina sjaja je primarno određena omjerom veziva (polimeri u premazima) i pigmenta



difuzna refleksija svjetla
Manje veziva, pigment je izložen
površini



regularna refleksija svjetla
visoki sjaj
Više veziva, glatka površina

Optička svojstva

Sjaj (gloss) filma

- Uobičajena imena sjaja, od najmanje sjajnih do najsjajnijih, uključuju:
 - mat Matte (<10 %)
 - ljuska jajeta Eggshell (10-15 %)
 - saten Satin (26-40 %)
 - polu-sjaj Semi-gloss (41-69 %)
 - visoki sjaj Gloss (70-100 %)
- Ovi pojmovi nisu standardizirani jer svi proizvođači ne koriste sve te izraze, postoje i alternativni načini izražavanja sjaja

Full gloss	85% - 100%
Gloss	60% - 84%
Semi-gloss	20% - 59%
Low sheen	5% - 19%
Flat	0% - 4%

- Znati objasniti princip IR spektroskopije. Kada dolazi do apsorpcije IR zračenja. Koje vrste vibracija postoje, znati skicirati. Koji je maksimalni broj vibracija. Kako se dijeli IR spektar. Koje mjerne tehnike postoje i koji spojevi se koriste u IR elementima
- Znati princip UV/Vis spektroskopije, koja je razlika u odnosu na IR. Koje vrste elektronskih prijelaza postoje. Kako konjugacija utječe na maksimum apsorpcije, znati objasniti.
- Koji je princip NMR spektroskopije. Koji su elementi NMR aktivni. Koje su glavne vrste NMR spektroskopije. Što je kemijski pomak i koja je skala. Kako utječe zaštićenost elektrona na poziciju na skali. Prepoznavanje broja različitih protona, određivanje broja signala i broja linija signala na jednostavnijim primjerima.
- Znati objasniti neuniformnost molarnih masa polimera. Znati vrste prosjeka molarnih masa, objasniti disperznost i utjecaj na svojstva. Znati objasniti određivanje molarnih masa GPC tehnikom i viskozimetrijski.
- Objasniti postojanost polimera, kako dolazi do degradacije. Znati mehanizme degradacije i kako se ona može spriječiti.
- Znati opisati faze otapanja/bubrenja polimera, i o čemu ovise. Koji su parametri bitni za opisivanje topljivosti.
- Objasniti princip gorivosti polimera. Kojim testovima se određuje, znati ih opisati.
- Znati princip određivanja masenog protoka taljevine i zašto je tecljivost taljevine bitna.
- Objasniti optička svojstva polimera.