

D - 376

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KATEDRA ZA FIZIKU POLIMERNIH
I KOMPOZITNIH MATERIJALA

ПРИМЉЕНО:	18. IX 1998
ОПРАВЉЕНО:	9/23/98

**DOBIJANJE I KARAKTERIZACIJA
SAMOOJAČAVAJUĆIH BIKOMPONENTNIH
SINTETSKIH VLAKANA IZ SMEŠE
POLIURETAN-BIOPOL**

DIPLOMSKI RAD

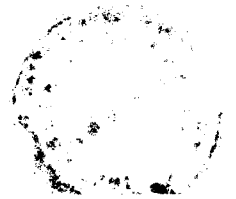
kandidat:
Siniša Popović

mentori:
Dr Vladimir Divjaković
Dr Željko Škrbić

Novi Sad, 1998.

Ovaj rad je urađen na katedri za Fiziku polimernih i kompozitnih materijala Prirodno–matematičkog fakulteta u Novom Sadu. Polimerne smeše ispitivane u ovom radu dobijene su u fabrici "Hipol" u Odžacima. Mehanička ispitivanja su izvršena u laboratoriji "Gama" Instituta za nuklearne nauke "Vinča".

Koristim priliku da se zahvalim svojim mentorima dr Vladimiru Divjakoviću i dr Željku Škrbiću na svesrdnoj pomoći prilikom izrade diplomskog rada. Takođe se zahvaljujem mr Vladimiru Đokoviću na pomoći prilikom mehaničkih ispitivanja vlakana i Milošu Bokorovu za slike elektronskim mikroskopom.



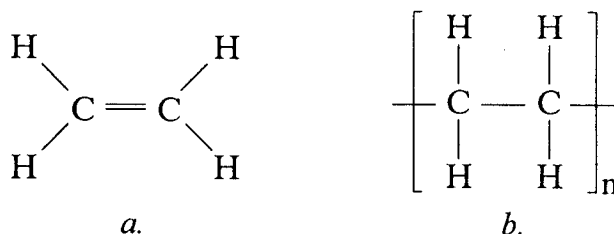
SADRŽAJ:

1. Teorijski uvod.....	2
1.1. Polimeri.....	2
1.2. Molekulska struktura polimera.....	3
1.3. Kristalni i amorfni polimeri.....	6
1.4. Nadmolekulska struktura polimera.....	7
2. Cilj rada i izbor materijala	11
2.1. Cilj rada.....	11
2.2. Poliuretanski elastomeri.....	11
2.3. Biopol	12
2.4. Morfologija sintetskih vlakana.....	13
2.5. Bikomponentna samoojačavajuća vlakna	14
3. Eksperimentalni deo	16
3.1. Polazne polimerne smeše i dobijanje vlakana.....	16
3.2. Metode ispitivanja vlakana.....	17
3.2.1. <i>Određivanje poprečnih dimenzija i finoće vlakana.....</i>	<i>17</i>
3.2.2. <i>Ispitivanje optičkih svojstava</i>	<i>18</i>
3.2.3. <i>Ispitivanje morfologije vlakana.....</i>	<i>18</i>
3.2.4. <i>Mehanička ispitivanja</i>	<i>19</i>
3.3. Rezultati i diskusija	20
3.3.1. <i>Finoća i dimenzije vlakana.....</i>	<i>20</i>
3.3.2. <i>Optička svojstva vlakana.....</i>	<i>21</i>
3.3.3. <i>Morfologija PUR/Biopol vlakana</i>	<i>23</i>
3.3.4. <i>Rezultati mehaničkih merenja</i>	<i>27</i>
4. Zaključak	29
5. Literatura	30

1. Teorijski uvod

1.1. Polimeri

Polimeri predstavljaju veliku grupu materijala sa veoma različitim fizičkim karakteristikama. Najpoznatiji primeri prirodnih polimernih materijala su: drvenaste materije, pamuk, lan, svila, vuna, koža, celuloza, kaučuk, škrob, guma, smola, belančevine i nukleinske kiseline (RNK i DNK), a sintetičkih: polietilen, polipropilen, poliuretani, polivinil hlorid (PVC), poliamidi (nylon), polistiren (stiropor), poliizopren (sintetska guma), itd. Ono što je zajedničko za sve ove materijale je činjenica da su oni izgrađeni od veoma velikih molekula, makromolekula. Makromolekuli se sastoje od manjih molekula ili grupa molekula (monomera) koji su međusobno povezani kovalentnim vezama tako da čine dugačke lance ili mreže. Broj monomera u jednom ovakvom makromolekulu naziva se stepen polimerizacije (n) i on može iznositi od nekoliko stotina pa do preko milion. Nazivi polimera se obrazuju na taj način što se ispred naziva odgovarajućeg monomera doda prefiks "poli" (npr. polietilen, polipropilen, itd.). Na slici 1.1. je prikazan primer monomera etilena od kojeg je izgrađen lanac polimera polietilena.



Slika 1.1. Strukturna formula: a. etilena b. polietilena

Poznavanje strukture polimera je od izuzetnog značaja jer ona može imati izuzetan uticaj na većinu svojstava polimernih materijala.

U proučavanju strukture polimera postoje dva prilaza. Prvi, koji najčešće koriste hemičari, razlikuje sledeće strukturne nivoe:

1. Primarna struktura makromolekula koja obuhvata hemijski sastav, način povezivanja atoma i osnovnih motiva u molekul polimera i njegovu konfiguraciju. Primarna struktura se direktno odražava na neke karakteristike kao što su rastvorljivost i hemijsko ponašanje polimera.
2. Sekundarna struktura predstavlja konformaciju makromolekula što podrazumeva različite oblike molekula.
3. Tercijarna struktura predstavlja skup od dva ili više elemenata sekundarne strukture.
4. Kvarternerna molekulska struktura se dobija udruživanjem dva ili više tercijarnih agregata.^{1,2}

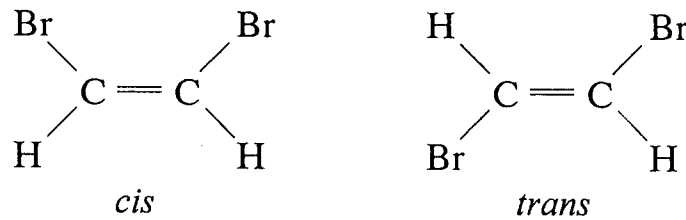
Drugi, fizički prilaz proučavanju strukture polimera razlikuje dva nivoa: molekulski i nadmolekulski. Pokazatelji molekulske strukture polimera su: hemijski sastav i struktura molekula (molekulska formula i struktura skeleta molekula, položaj funkcionalnih grupa, konfiguracija, konformacija, simetrija molekula, dužina veza i veličina uglova). Nadmolekulska struktura polimera podrazumeva pronalaženje međusobnog rasporeda makromolekula i načina njihovog organizovanja u složenije

strukturne oblike (npr. lamele, sferulite, fibrile itd.). Ona se često označava i kao morfologija polimera.

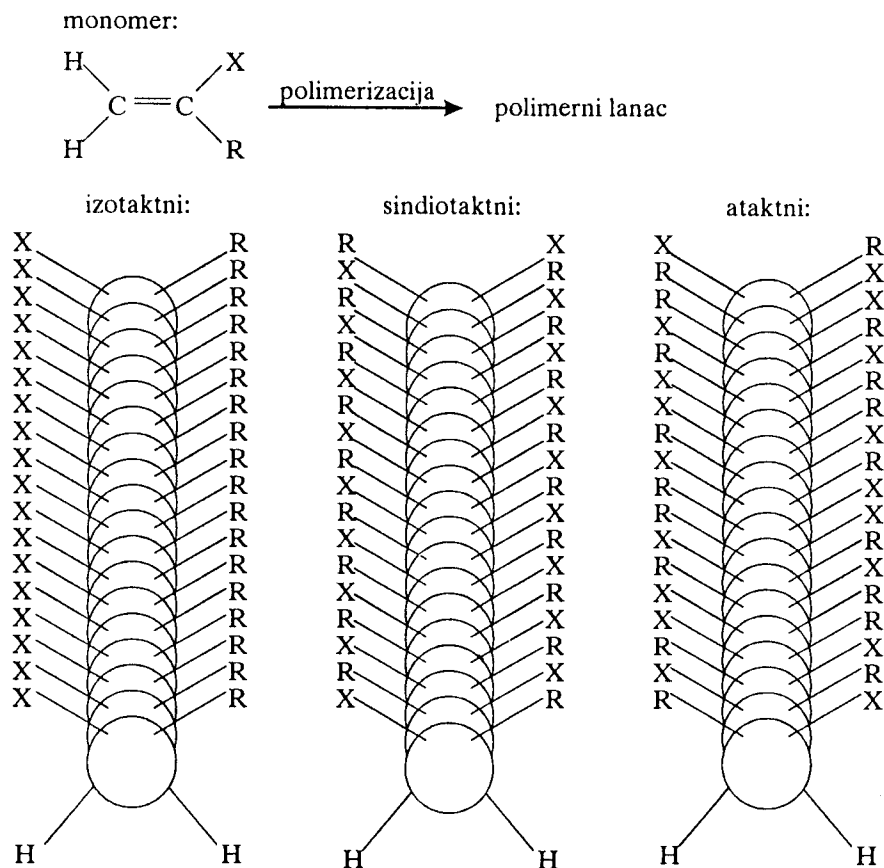
1.2. Molekulska struktura polimera

Dva pojma koja se često koriste prilikom opisivanja strukture polimera su konfiguracija i konformacija molekula. Konfiguracija molekula predstavlja prostorni raspored atoma koji se ne može promeniti putem rotacije atoma ili atomskih grupa oko hemijske veze. Tako razlikujemo *cis* i *trans* izomere u zavisnosti od položaja substituenata u odnosu na dvostruku vezu između atoma ugljenika (C=C) kao što je prikazano na slici 1.2. Stereoregularnost je još jedan termin koji se koristi za opisivanje konfiguracije polimernih lanaca. Razlikujemo tri stereo izomera (slika 1.3.) :

- **izotaktni** – kod kojeg se svi substituenti nalaze sa iste strana polimernog lanca
- **sindiotaktni** – kod kojeg se substituenti pravilno smenjuju sa jedne i sa druge strane polimernog lanca
- **ataktni** – kod kojeg su substituenti raspoređeni statistički¹



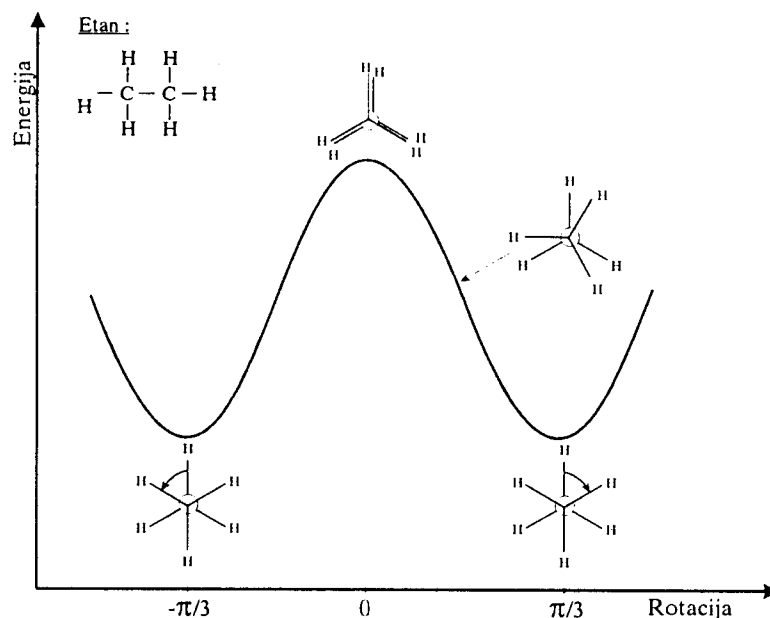
Slika 1.2. Razlika između *cis* i *trans* izomera



Slika 1.3. Stereoizomerija polimernog lanca³

Ono što treba posebno istaći u vezi sa konfiguracijom molekula je činjenica da konfiguracija ne može biti promenjena bez kidanja hemijskih veza (za šta je potrebno utrošiti znatne količine energije).

Sa druge strane konformacija molekula se odnosi na prostorni raspored atoma i atomskih grupa koji se može promeniti njihovom rotacijom oko jednostruke hemijske veze. Ako su atomi vezani dvostrukom ili trostrukom vezom ne može se izvršiti ovakva rotacija jer bi to zahtevalo kidanje hemijskih veza. Rotacija oko jednostruke veze naziva se konformaciona rotacija a nastali izomeri konformacioni izomeri ili konformeri. Najvažnija posledica konformacionih rotacija je savitljivost ili gipkost molekula polimera po čemu se oni bitno razlikuju od nepolimernih molekula. Kako različite konformacije predstavljaju različite međusobne položaje i rastojanja između atoma (ili atomskih grupa) koje rotiraju oko jednostruke veze to znači da će različitim konformacijama odgovarati različite potencijalne energije molekula. Na slici 1.4. je prikazana promena potencijalne energije pri unutrašnjoj rotaciji oko C—C veze etana. Odavde vidimo da je za prelazak molekula iz jedne u drugu stabilnu konformaciju potrebno uložiti određenu energiju. Energija koja je potrebna da molekul pređe iz stanja sa minimalnom energijom u stanje sa maksimalnom energijom naziva se potencijalnom barijerom ili energijom aktivacije rotacije.^{1,2}



Slika 1.4. Promena potencijalne energije usled rotacije oko C—C veze etana³

Ukoliko se polimer sastoji od samo jedne vrste monomera on se naziva **homopolimer**, a ako se sastoji od više vrsta monomera **kopolimer**. U zavisnosti od toga kako su monomeri raspoređeni u lancu razlikujemo:

- Regularni kopolimer - kod koga se monomeri pravilno smenjuju jedan za drugim (slika 1.5.a.)
- Blok kopolimer - kod koga se pravilno smenjuju čitavi segmenti monomera (slika 1.5.b.)
- Kalempljeni (graft) kopolimer - kod koga su na glavni lanac jednog tipa monomera nakalempljeni kratki lanci drugog tipa monomera (slika 1.5.c.)
- Stohastički kopolimer - kod koga se monomeri raspoređuju statistički (slika 1.5.d.)⁷

- srednju numeričku molekulsku masu: $\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$
- srednju masenu molekulsku masu: $\bar{M}_m = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$

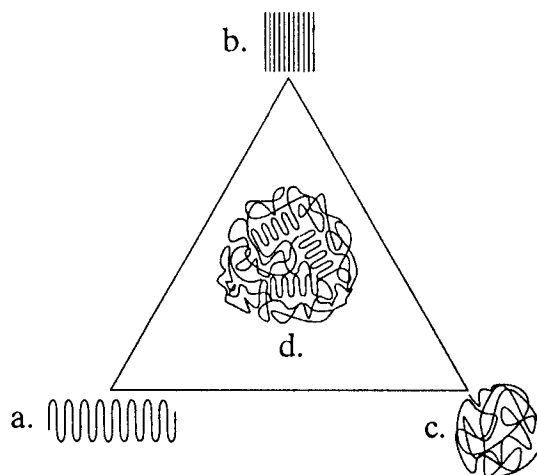
gde je N_i broj molekula koji imaju masu M_i .⁷

Sintetički polimeri se karakterišu širokim raspodelama molekulskih masa, jer u njihovom sintetizovanju učestvuju neorganski katalizatori, koji ne mogu sa tolikom tačnošću da regulišu stepen polimerizacije kao što je to slučaj kod biološki sintetizovanih polimera. Prilikom biosinteze polimera kontrolu polimerizacije vrši DNK koja ne dozvoljava značajna odstupanja od molekulske mase definisane genetskim kodom.

Vrednost srednje molekulske mase i stepen polidisperznosti imaju veliki uticaj na fizičke karakteristike polimernih proizvoda (kao npr. prekidna jačina i relaksacija kod sintetskih vlakana).

1.3. Kristalni i amorfni polimeri

Po stepenu uređenosti polimeri se dele na kristalične i amorfne. Kod kristaličnih polimera uvek postoje oblasti (domeni) u kojima su polimerni lanci ili njihovi delovi prostorno neuređeni pa se ove oblasti označavaju kao amorfni domeni. Nasuprot njima, postoje oblasti u kojima su makromolekuli ili njihovi delovi prostorno pravilno uređeni uz prisustvo manjeg ili većeg broja strukturnih defekata. Ovo su kristalni domeni kod kristaličnog polimera. Dakle, kod kristaličnih polimera istovremeno postoje dva tipa domena identičnog hemijskog sadržaja ali različitog stepena uređenosti polimernih lanaca. Amorfni polimeri ne sadrže kristalne domene, već u celoj masi ovih materijala postoji prostorna razuređenost polimernih lanaca i njihovih delova. Jedna od konformacija makromolekula kod amornih polimera je tzv. globularna. Globula se može sastojati od samo jednog molekula pri čemu su delovi molekula unutar nje statistički savijeni i orijentisani.⁹



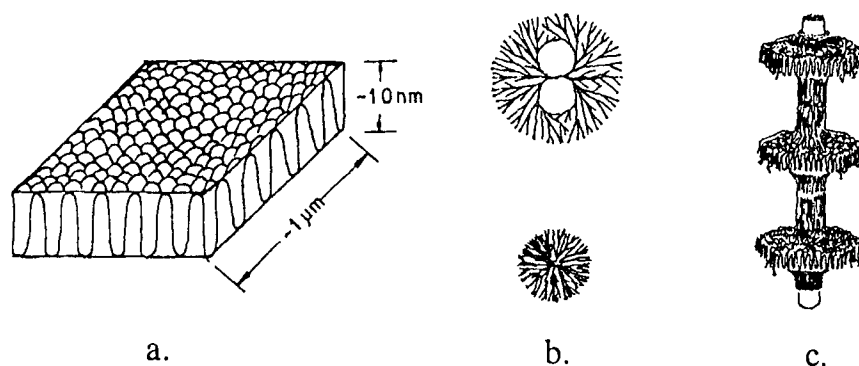
Slika 1.7. Šematski prikaz konformacije polimernih lanaca kod kristaličnih i amornih polimera: **a.** naborana konformacija, **b.** linearna konformacija, **c.** statističko klupko (amorfni polimer), **d.** model kristaličnog polimera sa amornim i kristaličnim domenima

Mogućnost prostornog uređivanja makromolekula u kristalne domene zavisi od više činioca od kojih su najbitniji hemijski sastav i stereoregularnost polimernog lanca. Tako npr. izotaktični polipropilen (IPP) pokazuje značajnu sposobnost kristalizacije dok je njegov odgovarajući ataktik (APP) potpuno amorfan. Ako gipki polimerni lanci mogu da grade kristalne domene onda se taj proces najčešće odvija tako da polimerni lanci u kristalnom domenu imaju naboranu (nafaltanu) konformaciju (slika 1.7.a.) koja je energetski povoljnija od opružene (linearne, slika 1.7.b.). Do savijanja molekula dolazi usled preovladavanja unutar molekularnih sila između atomskih grupa makromolekula nad slabim međumolekularnim silama. Međutim, pod određenim uslovima, koji mogu biti ostvareni ili putem strukturiranja makromolekula ili načinom prerade, moguće je postići linearnu konformaciju makromolekula u kom slučaju materijal poprima sasvim nova fizička svojstva.

1.4. Nadmolekulska struktura polimera

Predstave o nadmolekularnoj građi polimera zasnivaju se na podacima dobijenim raznim metodama ispitivanja koje omogućavaju da se u zapremini polimera odrede oblasti različitog stepena uređenosti pri čemu te oblasti znatno prevazilaze dimenzije makromolekula. Raspon dimenzija u kojima se ispoljavaju razni oblici nadmolekularne građe polimera kreće se od nekoliko desetina nm do nekoliko μm ili milimetara. Ove oblasti mogu biti kristaliti (kristalni domeni), lamele, mikrofibrile, sferuliti itd. Drugim rečima može se govoriti o višeslojnoj strukturalnoj organizaciji polimera. Odavde sledi da se nadmolekularna struktura uglavnom može pripisivati kristaličnim polimerima dok kod amorfni polimera nadmolekularna građa ne ispoljava veću raznolikost.

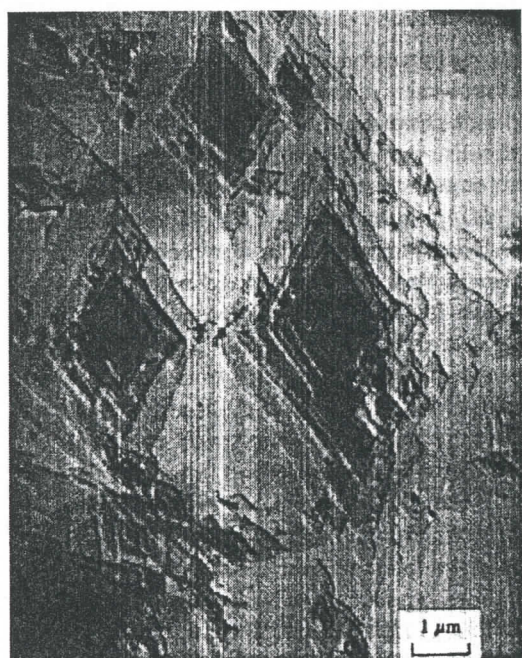
Na slici 1.8. prikazani su neki oblici nadmolekularne građe polimera.



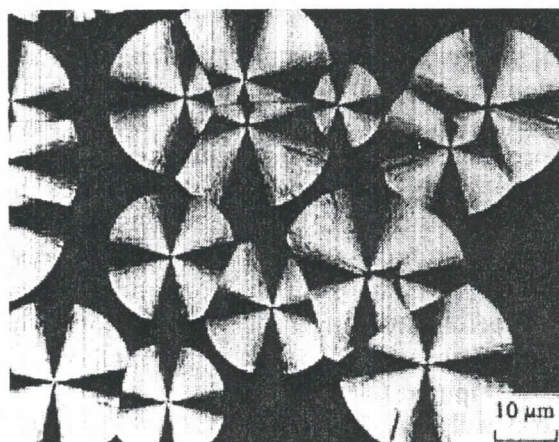
Slika 1.8. Oblici nadmolekularne građe polimera:
a. lamela, b. sferuliti, c. "shish-kebab" (ražnjić) morfologija¹

Pod određenim uslovima (sporom kristalizacijom iz blagih rastvora) moguće je obezbediti nastajanje sitnih lamelarnih polimernih monokristala. Prema ranije navedenim uslovima polimerni monokristali mogu nastati samo kod onih polimera koji imaju izrazitu sposobnost prostornog uređivanja svojih lanaca (hemijski sastav i stereoregularnost). Savitljivi polimerni lanci pri kristalisanju formiraju lamele (pločice), a slaganjem ovakvih pločica dobijaju se lamelarni kristali (slika 1.9.a.). Kako je debljina lamele mnogo manja od dužine makromolekula jasno je da će se molekul višestruko savijati unutar lamele, a moguće je i da jedan molekul prelazi iz jedne lamele u drugu. Opruženi delovi molekula u lameli povezani su translacionom

simetrijom i čine kristalna područja u polimeru, dok savijeni delovi na površini lamele, kao i slobodni krajevi molekula koji izlaze iz lamele, čine amorfni udeo kod polimernih monokristala.



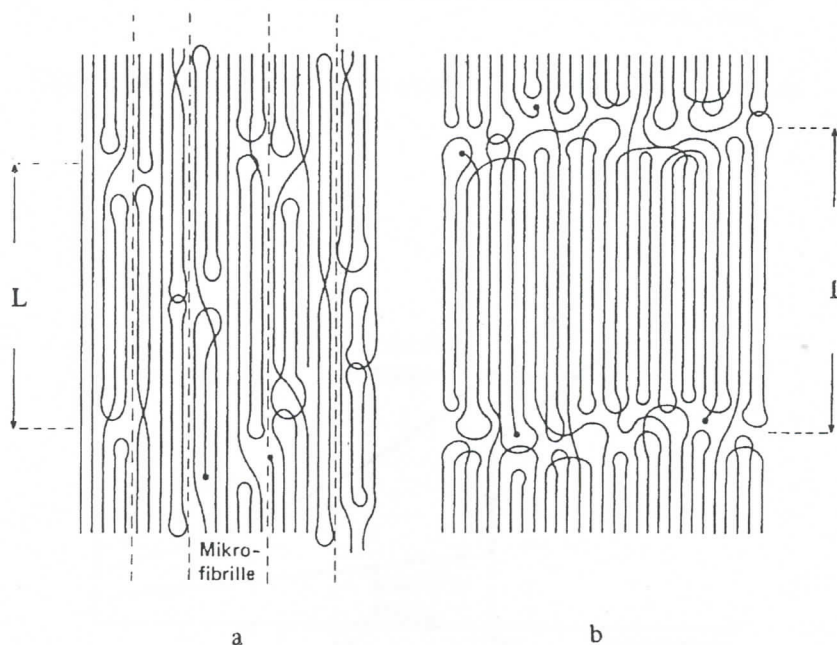
a.



b.

Slika 1.9.a. Lamelarni kristali polietilena, b. Sferuliti Biopola.¹⁵

Prilikom brze kristalizacije iz rastopa najčešće nastaju sferuliti (slika 1.9.b.), koji se sastoje iz lamelarnih kristalnih domena koji su raspoređeni radijalno ili prstenasto. Pod specifičnim uslovima možemo dobiti strukturu zvanu "shish-kebab" koja se sastoji od centralnog dela u kojem molekuli poseduju uglavnom opruženu konformaciju, a na njega su prirasle lamele koje se sastoje od savijenih molekula (slika 1.8.c.).



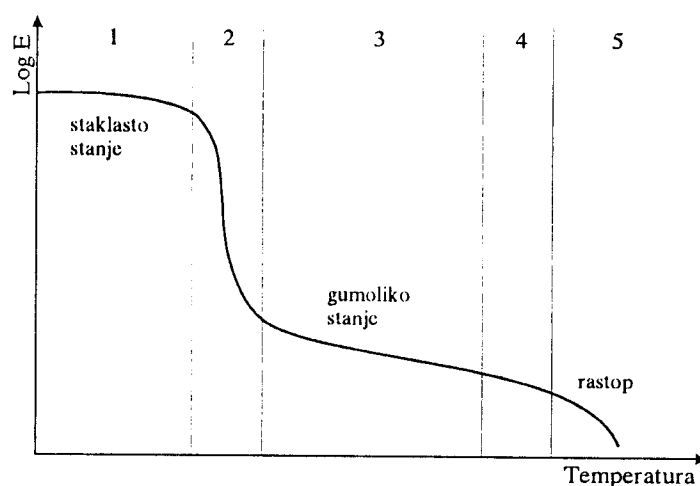
a

b

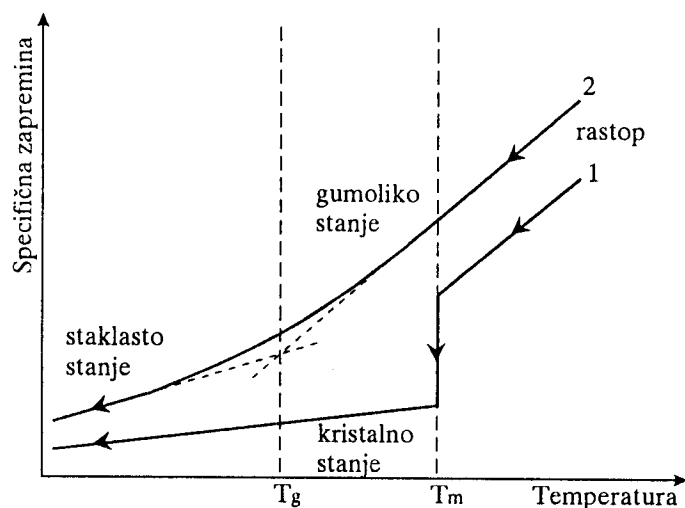
Slika 1.10. Nadmolekularna struktura kod vlakana : a. netemperiranih, b. temperiranih

Kristalni domeni kod kristalinih polimera su statistički ravnomerno orijentisani u prostoru pod uslovom da prilikom hlađenja polimer nije bio izložen dejstvu spoljašnjih sila. Prilikom ispredanja sintetskih vlakana iz rastopa i njihovom daljom preradom dolazi do dejstva mehaničke sile duž pravca formiranja vlakna. Ova sila vrši orijentaciju kristalnih domena duž ose vlakna. Veoma često nadmolekularna struktura kod vlakana ispoljava se u alternativnom smenjivanju kristalnih i amorfni oblasti duž vlakna što se karakteriše tzv. dugom periodom (L) u strukturi vlakana (slika 1.10.).

Ponašanje amornih polimera veoma zavisi od temperature. Na slici 1.11. je prikazana zavisnost logaritma modula elastičnosti od temperature na kojoj razlikujemo pet karakterističnih područja. Prvo područje koje se karakteriše veoma visokim modulom elastičnosti (reda nekoliko stotina hiljada N/mm²) predstavlja staklasto stanje polimernog materijala u kojem je on veoma krt a deformacije su elastično-hukovske prirode. Treće područje predstavlja gumoliko ili viskoelastično stanje u kojem je modul elastičnosti oko 10⁴ puta manji nego u prvom području i odlikuje se veoma velikim povratnim deformacijama (prekidna izduženja idu i preko 400%). U petom području polimer se ponaša kao viskozna tečnost (rastop) u kojem dolazi do nepovratnih deformacija uzorka. Drugo i četvrto područje predstavljaju prelazne oblasti u kojima se karakteristike materijala brzo menjaju sa promenom temperature.¹



Slika 1.11. Logaritam modula elastičnosti u funkciji temperature.¹



Slika 1.12. Specifična zapremina u funkciji temperature¹

U vezi sa prelaznom oblašću između staklastog i gumolikog stanja javlja se jedan od najbitnijih termodinamičkih parametara amorfni polimera a to je temperatura ostakljavanja T_g . Kad temperatura padne ispod T_g materijal postaje krt poput stakla, a kad poraste iznad T_g on postaje viskoznoelastičan. Ako posmatramo krivu zavisnosti specifične zapremine od temperature (slika 1.12.) može se uočiti da prilikom hlađenja rastopa amornog polimera (kriva 2) ne dolazi do tako nagle promene zapremine kao kod kristalnog polimera (kriva 1) na temperaturi očvršćavanja rastopa T_m . Umesto toga, dolazi do postepene promene nagiba krive specifične zapremine koji se kreće od visoke vrednosti karakteristične za gumoliko stanje do niske vrednosti karakteristične za staklasto stanje, a T_g se dobija u preseku ova dva prava segmenta.¹

2. Cilj rada i izbor materijala

2.1. Cilj rada

U ovom radu cilj je bio dobijanje bikomponentnih elastomernih vlakana ojačanih mikrofibrilama nekog kristaličnog polimera koje se formiraju *in situ*, tj. u samom procesu ispređanja vlakana. Ovakav kompozit ima analogiju sa materijalima ojačanim tzv. linearnom "armaturom" gde bi ulogu armature u elastomernom vlaknu igrale mikrofibrile kristaličnog polimera.

U poslednje vreme vršena su ispitivanja nekoliko tipova ovakvih kompozita.^{13,14} Ideja se sastoji u tome da se najpre dobije smeša dva delimično mešljiva polimera gde bi kristalični polimer bio dodat u manjim iznosima (5-15%) i dispergovan u elastomernoj matrici. Posle toga, ovako dobijena polimerna blenda se procesira iz rastopa u monofilament (vlakno). U toku formiranja vlakna dispergovana kristalična komponenta menja oblik tako što iz forme kapljice poprima izduženu formu mikrofibrile.

Ovaj rad se odnosi na dobijanje i karakterisanje bikomponentnih PUR/Biopol vlakana sa ciljem ojačanja elastomerne PUR matrice kristaličnim Biopolom. Pri tome se od amorfno poliuiretana očekuje da vlaknima obezbedi elastičnost, a od kristaličnog Biopola da poveća prekidnu jačinu vlakana. Pomenuti materijali su odabrani zbog njihove dobre kompatibilnosti i slične temperature prerade.⁶

U radu je varirana koncentracija kristalne faze u PUR matrici, a ispitivane su morfologija i mehanička svojstva dobijenog proizvoda.

U narednim odeljcima date su osnovne karakteristike korišćenih polimernih komponenata kao i opšte napomene o morfologiji sintetskih vlakana.

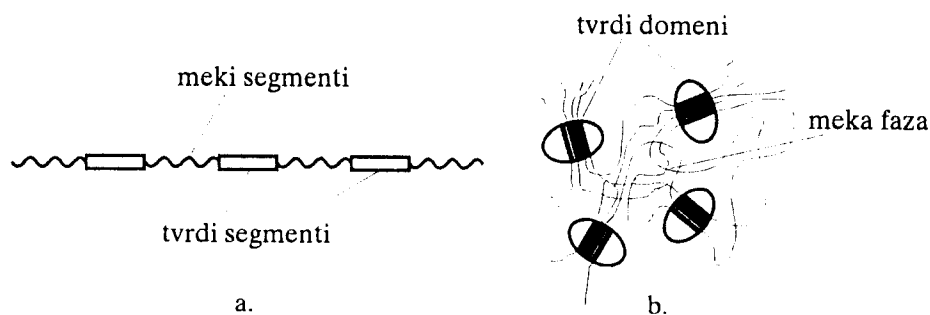
2.2. Poliuretanski elastomeri

Poliuretani (PUR) predstavljaju široku klasu polimera koji imaju jednu zajedničku karakteristiku, a to je prisustvo uretanske grupe (—NHCO—O—). Ova grupa se obično formira u reakcijama između izocijanata i hidrosilnih grupa, mada su mogući i alternativni načini njenog formiranja. Poliuretanski materijali se široko primenjuju u industriji, mada češće u obliku penastih materijala nego u obliku elastomera. Prednost poliuretanskih elastomera se ogleda u njihovoj velikoj čvrstoći za dati elastični modul, otpornošću na hemijska dejstva i na habanje, odličnim mehaničkim, elastičnim i nekim drugim specifičnim svojstvima. Druga važna karakteristika je relativno jednostavno "krojenje" strukture ovih materijala variranjem tipa i odnosa početnih komponenti u procesu proizvodnje čime možemo dobiti materijale željene tvrdoće ili fleksibilnosti.¹⁰

Elastomeri su klasa materijala koja se karakteriše veoma velikim povratnim deformacijama. Ovakvo ponašanje je uslovljeno relativno slabim intermolekularnim silama kao i pojavom umrežavanja koje sprečava međusobno klizanje lančastih molekula polimera. Umrežavanje omogućava neku vrstu "elastične memorije" koja posle prestanka dejstva mehaničke sile vraća molekule u prethodno neistegnuto stanje. Umrežavanje može biti hemijske ili fizičke prirode i obe vrste se sreću kod poliuretanskih elastomera. Fizičko umrežavanje se postiže vodoničnim vezama i formiranjem tzv. tvrdih domena. Hemijsko umrežavanje se postiže uvodjenjem tri- ili multifunkcionalnih konstituenata i za razliku od fizičkog umrežavanja ne može se tako lako narušiti termičkim dejstvom. Zbog toga su fizički umreženi polimeri veoma

pogodni sa tehnološke strane gledišta jer omogućuju višestruko topljenje ili rastvaranje materijala.¹⁰

Fizički umreženi poliuretanski elastomeri su blok kopolimeri, a sastavljeni su od naizmenično poređanih krutih i savitljivih segmenata (slika 2.1.a.). Zahvaljujući svojoj različitoj polarnosti i hemijskoj prirodi ovi blokovi formiraju dve faze u poliuretanskom materijalu: “meku” i “tvrdu”. Tvrdi blokovi se pomoću vodoničnih veza udružuju u tzv. tvrde domene, kojima se postiže fizičko umrežavanje polimera. Meki segmenti se dobijaju reakcijama poliola čija molekulska masa varira između 400 i 6000 i ispoljavaju veliku gipkost. Na slici 2.1.b. šematski je prikazana dvofazna struktura poliuretana. Elastomerna priroda ovih materijala je uslovljena upravo strukturom i relativnim udelom ove dve faze. Koncentracija mekih segmenata (SSC) je definisana kao odnos mase poliolskih lanaca bez priključenih hidroksilnih grupa prema ukupnoj masi polimera i izražava se u procentima. Koncentracija tvrdih segmenata (HSC) dobija se kao razlika koja nedostaje od SSC do sto procenata.¹⁰



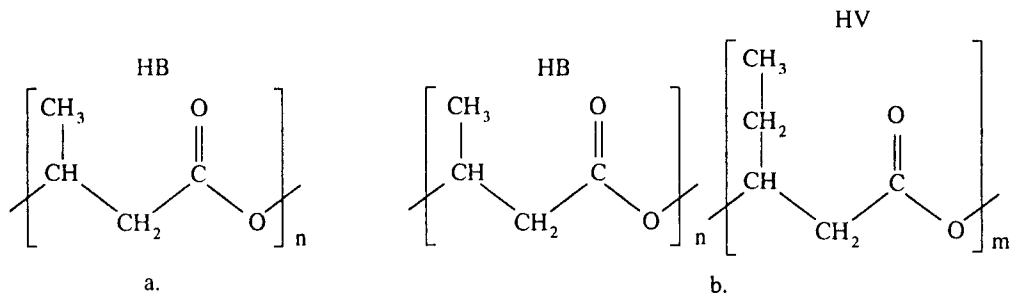
Slika 2.1.a. Šematski prikaz mekih i tvrdih segmenata molekula poliuretana
b. Dvofazna struktura poliuretana¹⁰

Morfologija dvosegmentnog poliuretana se može posmatrati na tri različita nivoa. Pri najvećim uveličanjima može se posmatrati struktura kristala korišćenjem širokougaone difrakcije rentgenskih zraka (WAXS). Na srednjem nivou se uočavaju tvrdi i meki domeni čije su dimenzije reda 5-100 nm. Odgovarajuća eksperimentalna tehnika na ovom nivou su: malougla difrakcija rentgenskih zraka (SAXS) i elektronska mikroskopija. Pri najmanjim uveličanjima uočavaju se najgrublje strukturne forme kao što su sferuliti. Njihova veličina je reda mikrona te se stoga mogu posmatrati optičkim mikroskopom.¹⁰

2.3. Biopol

Biopol je komercijalno ime prirodnog poliestra poli(3-hidroksibutirat) (ili skraćeno PHB) kojeg proizvode neke vrste bakterija i algi. Njegova hemijska formula je prikazana na slici 2.2.a. Međutim, on se retko dobija u obliku homopolimera već se najčešće javlja kao statistički kopolimer poli(3-hidroksibutirat-co-hidroksivalerat), što se skraćeno obeležava sa: P(HB-co-HV) (slika 2.2.b.). Sadržaj HV monomera u kopolimeru može da varira u veoma širokom intervalu od 0 do 90 molskih %. PHB homopolimer je potpuno stereoregularan poliester tako da postiže veoma visok nivo kristaličnosti (do 90%). Rentgenostrukturnom analizom kristalnog PHB je utvrđeno da on formira ortorombičnu kristalnu rešetku sa $P2_12_12_1$ prostornom grupom. Ovaj polimer formira veoma tanke lamelarne kristale koji se prilikom kristalizacije iz rastopa organizuju u sferulite. Sa povećanjem sadržaja HV monomera opada nivo kristaličnosti, snižava se tačka topljenja, raste prekidno izduženje, a dolazi i do strukturnih promena u kristalnoj rešetki.¹²

Biopol poseduje termoplastična svojstva što je izuzetno značajno za njegovu praktičnu primenu. Temperatura topljenja (T_m) PHB homopolimera je 180°C i opada sa povećanjem koncentracije HV monomera. Temperatura ostakljavanja (T_g) ne zavisi u tolikoj meri od koncentracije HV monomera u lancu kopolimera jer i PHB i PHB/HV imaju slične vrednosti T_g od oko 0°C . Treća temperaturna tačka od interesa za mehanička svojstva je tačka degradacije, koja se nalazi u intervalu između 250 i 300°C .



Slika 2.2. Hemijska formula: a. PHB b. P(HB-co-HV)¹²

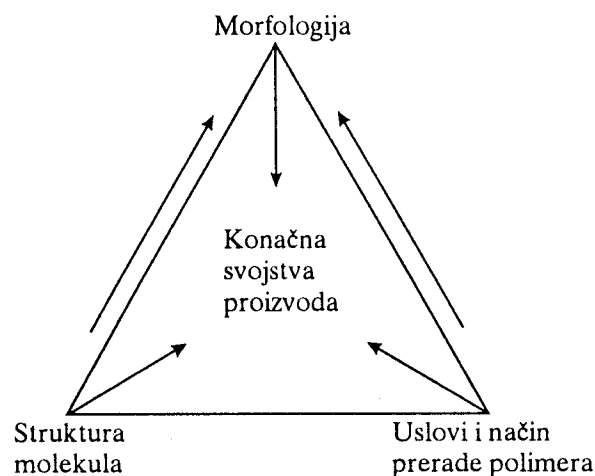
Pod određenim uslovima ovaj materijal je biodegradabilan što ga čini veoma interesantnim sa ekološke tačke gledišta. Obezbeđivanjem optimalnih uslova (vlaga, temperatura, pH, kiseonik itd.) Biopol se u potpunosti raspada do netoksičnih monomera.¹²

2.4. Morfologija sintetskih vlakana

Vlakna predstavljaju jednoosno orijentisane polimerne sisteme sa visokim stepenom anizotropije strukture i svojstava.

Struktura polimera koji se koristi za izradu sintetskih vlakana treba da zadovoljava određene zahteve od kojih su najvažniji:

- linearna struktura makromolekula sa minimalnim stepenom bočnog grananja i što je moguće kraćim bočnim lancima
- što veća pravilnost rasporeda monomernih jedinica u lancu polimera
- visok sadržaj polarnih funkcionalnih grupa
- hemijski sastav koji može doprineti ispruženoj konformaciji lanca
- optimalna srednja molekulaska masa i uska kriva raspodele molekulskih masa⁴



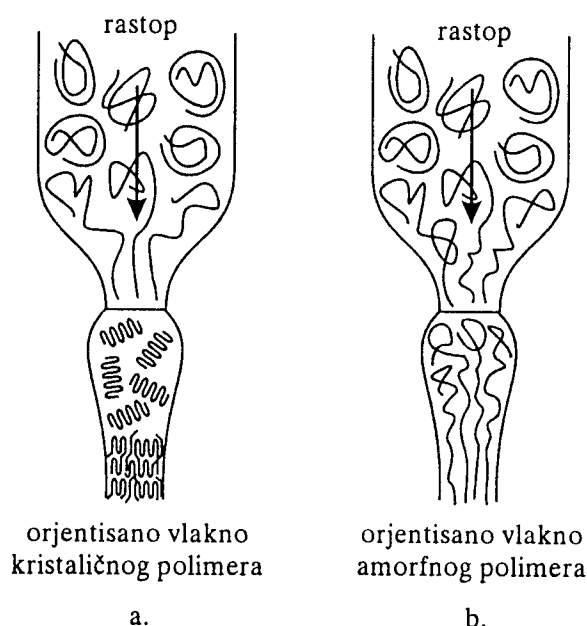
Slika 2.3. Šematski prikaz parametara koji utiču na konačna svojstva vlakana⁴

Svi ovi zahtevi treba da omoguće što lakše kristalisanje polimera prilikom formiranja vlakna, jer kristalna područja daju vlaknu potrebnu mehaničku čvrstoću i stabilnost strukture. Kod amornih polimera potrebno je da temperatura ostakljavanja T_g bude znatno viša od temperature na kojoj se vlakna upotrebljavaju.

Nadmolekulska građa polimera, tj. morfologija, zavisi ne samo od strukture polimernog lanca već i od uslova i načina prerade, a sve ovo zajedno utiče na konačna svojstva sintetskih vlakana kao što je šematski prikazano na slici 2.3.⁴

Većina sintetskih vlakana dobija se ispredanjem iz rastopa polimera, pri čemu temperatura rastopa i brzina formiranja vlakna imaju odlučujući uticaj na njihovu morfologiju. Vlakna koja se ispredaju malim brzinama (do 2000 m/min) karakterišu se niskom orijentacijom makromolekula i kristalnih područja. Ovakva vlakna prilikom formiranja imaju nestabilnu strukturu i moraju se u daljoj fazi prerade podvrći dodatnom istezanju i termičkoj obradi. Sa druge strane, vlakna koja se ispredaju velikim brzinama (preko 5000 m/min), pored visokog stepena orijentacije postižu i visok stepen kristalčnosti još u toku formiranja, i nije potrebna njihova naknadna mehanička i termička obrada.⁴

Prilikom ispredanja vlakana iz rastopa kristaličnog polimera, pod dejstvom mehaničkih sila u toku prerade dolazi do orijentacije kristalnih oblasti (slika 2.4.a). Pri tome makromolekuli zadržavaju savijenu konformaciju unutar orijentisanih kristalnih oblasti. Kod amornih polimera prilikom ispredanja vlakana ne stvaraju se kristalni domeni ali orijentacija može nastupiti u amornim oblastima što se označava kao molekularna orijentacija koja za posledicu ima optičku anizotropiju amornih vlakana (slika 2.4.b.).⁴



Slika 2.4. Prilikom ispredanja vlakana dolazi do: a. orijentisanja kristalnih oblasti u kristaličnim polimerima i b. orijentisanja molekula amornog polimera

2.5. Bikomponentna samoojačavajuća vlakna

Dobijanje samoojačavajućih vlakana iz smeše dva polimera (tzv. "in situ" kompozit), podrazumeva pojavu fibrilizacije jedne komponente u matrici druge, i to u toku samog procesa proizvodnje vlakana. Elastomeri se ojačavaju kristalnom fazom da bi im se povećala prekidna jačina i zadržao mali Young-ov modul. Ovako ojačani elastomeri daju osećaj mekoće ali imaju čvrstoću ojačanog kompozita. Dobar primer primene su pulsirajuće membrane za prenos pritiska koje treba da imaju dobru

deformabilnost i elastični oporavak, a sa druge strane čvrstoća treba da spreči pucanje membrane kad pritisak poraste iznad neke granice.

Fibrilna morfologija bikomponentnih vlakana se dobija u procesu tečenja rastopa smeše dva polimera iz uređaja za ispređanje vlakana. Teorijsko objašnjenje deformacije sferične kapljice, suspendovane u fluidu koji teče, je prvi dao Taylor.¹⁸ Deformacija (D) kapljice u elipsoid a zatim u vlakno je definisana kao:

$$D=(L-S)/(L+S)$$

gde je L dugačka, a S kratka osa elipsoida^{13,14}. Deformacija kapljice je povezana sa Weberovim brojem W_e , i odnosom viskoznosti $k=\eta_d/\eta_m$:

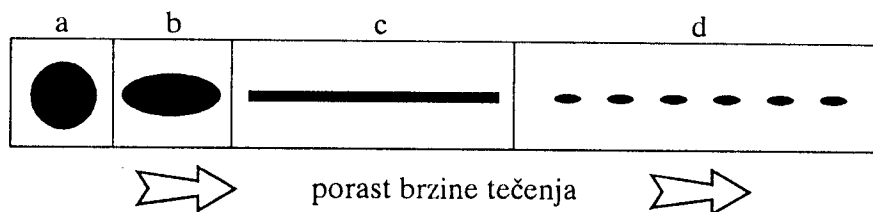
$$D=W_e[(19k+16)/(16k+16)]\approx W_e$$

$$\text{gde je } W_e=(\eta_m\gamma a)/\sigma$$

Ovde su η_m i η_d koeficijenti viskoznosti matrice i dispergovane faze, γ je brzina smicanja, a je prečnik kapljice, a σ je površinski napon između dva fluida.^{13,14}

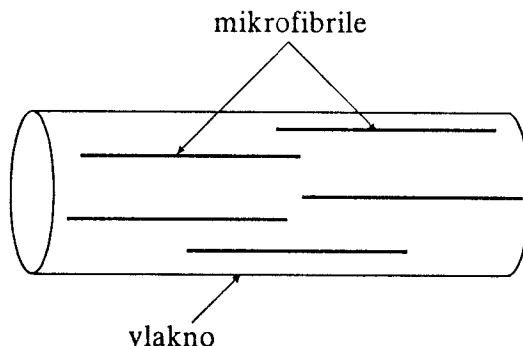
Ovo znači da veća viskoznost matrice, veća brzina smicanja i veći prečnik kapljice pozitivno utiču na razvoj deformacije. S druge strane, povećanje površinskog napona između kapljice i medijuma usporava razvoj deformacije.

Na slici 2.5. šematski je prikazno kako se sa povećanjem brzine tečenja dvofaznog rastopa, sferna kapljica deformiše prvo u elipsoidni a zatim u fibrilni oblik. Pri najvećim brzinama dolazi do kidanja fibrila u sitnije kapljice. Ovo se javlja pri kritičnim vrednostima Weberovog broja W_b , koji je funkcija odnosa viskoznosti k.



Slika 2.5. Šematski prikaz deformisanja kapljice dispergovane faze u tečnom medijumu u funkciji brzine tečenja¹³

Prilikom dobijanja samoojačavajućih bikomponentnih vlakana poželjno je da dođe do formiranja mikrofibrila (slika 2.6.), ali ne i do njihovog kidanja u sitnije kapljice.



Slika 2.6. Šematski prikaz bikomponentnog vlakna u kojem je kristalična komponenta formirala mikrofibrile

3. Eksperimentalni deo

3.1. Polazne polimerne smeše i dobijanje vlakana

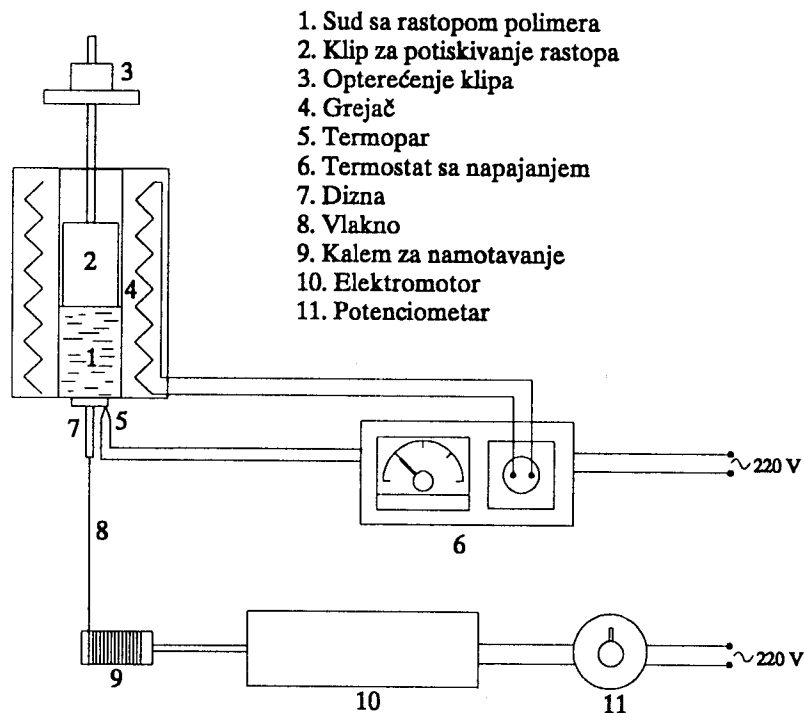
Materijali korišćeni u ovom eksperimentu su :

- Poliuretan (PUR): proizvođač BASF, tip Elastolan SP 876-10
- Biopol (PHB/8.4% HV): proizvođač ICI Biological Products.

Za ispredanje vlakana su korišćeni čist poliuretan i njegove smeše sa 5, 10 i 15 % masenih Biopola. Smeše su dobijene mešanjem u mikseru HAAKE RHEOMIX 600E , pri sledećim uslovima: temperatura 180°C, brzina 50 o/min, vreme 7 minuta.

Tako dobijene smeše su zatim ohlađene i granulirane. Granulat je pre ispredanja vlakana ostavljan preko noći u sušnici na 100°C kako bi došlo do potpunog isušivanja vode sa površine uzorka.

Kao mera viskoznosti rastopa na nekoj temperaturi često se uzima "Melting Flow Index" (MFI) koji se definiše kao masa polimera koji pod standardnim uslovima isteče tokom vremenskog intervala od deset minuta. U nedostatku standardnog uređaja za merenje indeksa tečenja (tzv. "MFI-grader"), merenja su izvedena pomoću uređaja za ispredanje vlakana prikazanog na slici 3.1. tako da dobijeni rezultati imaju samo relativni značaj, tj. pouzdani su do na uslove koje definiše korišćeni uređaj za ispredanje vlakana. Merenja su vršena na taj način što je granulat uvođen u prethodno zagrejani i termostatirani uređaj na 216°C. Posle početka tečenja polimera zatvarana je dizna i materijal je ostavljan da se dogreje još 15 minuta radi homogenizacije rastopa. Zatim je pod opterećenjem od 1.525 kg materijal puštan da teče tokom vremenskog intervala od 8 minuta. Masa isteklog polimera je merena pomoću analitičke vage. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da sa dodatkom Biopola MFI raste, odnosno viskoznost opada, što je u saglasnosti sa rezultatima objavljenim u literaturi.⁶



Slika 3.1. Šema uređaja za ispredanje vlakana.

Vlakna su ispredana pomoću uređaja za ispredanje vlakana iz rastopa koji je šematski prikazan na slici 3.1.

Princip rada uređaja:

Granulat se uvodi u uređaj koji je prethodno zagrejan do željene temperature. Zagrevanje se vrši pomoću električnog grejača koji okružuje "sud za rastop". Konstanost temperature rastopa se postiže priključivanjem grejača na termostat koji kontroliše temperaturu preko termopara priključenog za diznu. Materijal se posle uvođenja u "sud" zatvara klipom na koji se može dodati odgovarajuće opterećenje (tegovi određene mase) čime se postiže konstatnost "tečenja" rastopa kroz diznu.

Posle prelaska polimera u rastop na izlazu iz dizne se formira kapljica iz koje se vrši ispredanje vlakna. Vlakno se namotava na kalem pomoću elektromotora čija se brzina kontroliše pomoću potenciometra. Ispredena masa se nadoknađuje dotokom polimernog rastopa na dizni.

Pre početka ispredanja vlakana neophodno je izvršiti kalibraciju termopara i brzine namotavanja elektromotora. Termopar je kalibrisan pomoću živinog termometra na kom je merena temperatura u funkciji broja podeoka na termostatu. Prilikom ispredanja vlakana u ovom radu materijal je zagrevan na 216°C.

Brzina elektromotora je kalibrisana namotavanjem konca na kalem u određenom vremenskom intervalu (1 minut). Merenjem dužine namotanog konca dobija se brzina namotavanja (m/min) za dati broj podeoka na potenciometru. Na taj način su određene tri brzine namotavanja: 30, 55, i 70 m/min.

Posle svakog ispredanja je bilo neophodno detaljno čišćenje celog uređaja kako ne bi došlo do međusobnog mešanja materijala. Zaostali polimer u sudu je odgorevan na temperaturi 450°C u trajanju od najmanje 30 min. Zatim je uređaj hlađen do sobne temperature i demontiran kako bi se detaljno očistila preostala čađ iz unutrašnjosti suda. Ovo čišćenje je vršeno struganjem čađi pomoću metalne četke i žice sa unutrašnjih zidova suda i dizne.

3.2. Metode ispitivanja vlakana

Na vlaknima dobijenim na gore opisani način izvršena su sledeća ispitivanja:

- određivanje poprečnih dimenzija i finoće vlakana
- ispitivanje optičkih svojstava
- ispitivanje morfologije vlakana
- mehanička merenja

3.2.1. *Određivanje poprečnih dimenzija i finoće vlakana*

Debljina vlakana je merena optičkim mikroskopom sa okularnim mikrometrom (Carl Zeiss Jena).

Pre početka merenja izvršena je kalibracija skale okularnog mikrometra za objektiv sa uvećanjem 6.3×. Kalibracija je izvršena pomoću kalibracione pločice na kojoj je 1 mm podeljen na 100 podeoka. Doboš mikrometarskog zavrtnja je podeljen na 100 podeoka. Kad se krstom končanice "prebriše" 10 podeoka na kalibracionoj pločici (10 podeoka = 0.1 mm) očita se broj podeoka na dobošu mikrometarskog zavrtnja koji odgovara ovoj dužini. Prostim proporcijom izračunava se dužina (μm) koja odgovara jednom podeoku mikrometarske skale, za dati objektiv.

Uzorci su pripremani za merenje odsecanjem vlakana dužine 3-4 cm i lepljenjem na mikroskopsko staklo. Za merenje debljine korišćen je objektiv 6.3× a svaki uzorak je meren 4 puta i izračunata je srednja vrednost debljine uzorka.

Poprečni presek vlakana može znatno odstupati od kružnog oblika pa se njihova finoća ređe izražava prečnikom u μm , već se češće izražava tzv. titrom. Jedinica

itira je teks (tex) koja predstavlja masu vlakna dužine 1000 m izraženu u gramima (1 tex=1g/1000m). Za finija vlakna koristi se deciteks koji predstavlja masu vlakna dužine 10000 m (1 dtex=1g/10000m).¹

3.2.2. Ispitivanje optičkih svojstava

Optička svojstva vlakana su ispitivana na sobnim i visokim temperaturama pomoću optičkog polarizacionog mikroskopa (Carl Zeiss Jena) u ortoskopskoj postavci i grejnog uređaja (Metler). Pri visokotemperaturnim ispitivanjima vlakna su zagrevana do nestanka pojave dvojnog prelamanja.

3.2.3. Ispitivanje morfologije vlakana

Ispitivanje morfologije vlakana vršeno je metodom širokougaone difrakcije rentgenskih zraka (WAXS) na uređaju Philips PW 1050 sa kobaltnom (Co) anodom čije zračenje je monohromatizovano gvozenim (Fe) filtrom ($\lambda_{\text{CoK}\alpha}=0.17889$ nm) kao i metodom skanirajuće elektronske mikroskopije (SEM) na mikroskopu JEOL JSM-35.

Podaci koji se dobijaju difrakcijom rentgenskih zraka (rentgenogrami) predstavljaju važne informacije o prisustvu i stepenu orijentisanosti kristalnih područja (kristalita) u polimernim materijalima. Širokougaona rentgenska difrakcija podrazumeva Bragove uglove rasejanja veće od 5°. Ovim uglovima rasejanja odgovara translaciona simetrija centara rasejanja od nekoliko angstroma, a to su upravo rastojanja između atoma u trodimenzionalnoj kristalnoj rešetci. Snimanjem rentgenograma amorfni polimera na ravnom foto filmu dobija se samo prstenasti difuzni oreol (halo) čiji intenzitet opada sa povećanjem ugla rasejanja. Ukoliko u materijalu postoje neorijentisana kristalna područja na snimku će se pojaviti difrakcioni maksimumi u vidu koncentričnih Debaj-Šererovih prstenova. Ovakvi snimci nastaju difrakcijom na polimerima "u masi" (bulk). U orijentisanim vlaknima i filmovima dolazi do delimične orijentacije kristalita duž nekog preferentnog pravca što se direktno odražava na difrakcionu sliku. U ovom slučaju će umesto punih prstenova nastati oštre srpaste refleksije, a iz njihove radijalne širine može se odrediti stepen orijentisanosti kristalnih područja. Manjoj radijalnoj širini srpaste refleksije odgovara veći stepen orijentisanosti kristalita.¹

Difraktometri predstavljaju drugi tip uređaja za registrovanje difrakcionih maksimuma. Njima se direktno meri intenzitet difraktovanog zračenja u funkciji ugla rasejanja.

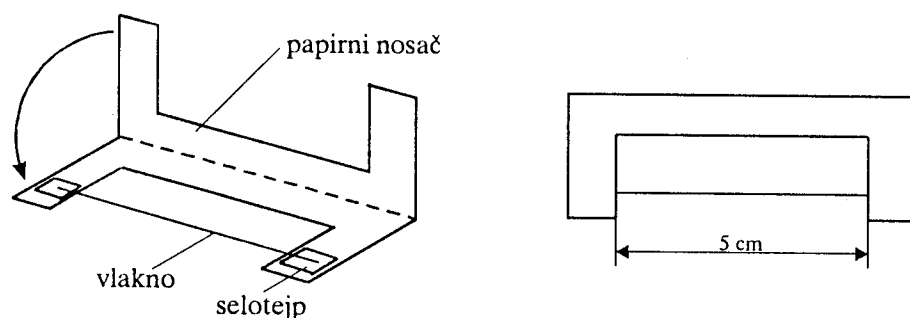
Elektronska mikroskopija ima niz prednosti u odnosu na optičku mikroskopiju, kao što su velika moć razdvajanja i široka skala uveličanja (od 20× do 50000×). Ono što SEM izdvaja iznad ostalih metoda je velika dubinska oštrina snimaka, što ih čini veoma pogodnim za ispitivanja topografije površine uzorka ("stereo" karakter slike).¹

Da bi se posmatrala unutrašnja mikrostruktura vlakana ili polimerne smeše pomoću SEM, potrebno je obezbediti njihov "krti prelom" kako ne bi došlo do deformisanja prelomne površine. Ovo se obezbeđuje lomljenjem uzoraka na temperaturi tečnog azota ($t=-195.8^{\circ}\text{C}$). Uzorak se uhvati sa dve pincete i uroni u tečni azot smešten u Djuarovom sudu. Sačeka se nekoliko sekundi, a zatim se naglim povlačenjem pinceta uzorak kida. Ovako pripremljeni uzorci se potom naporavaju tankim slojem zlata kako bi se sprečila pojava statičkog elektriciteta na njihovoj površini i pojačala emisija sekundarnih elektrona.

3.2.4. Mehanička ispitivanja

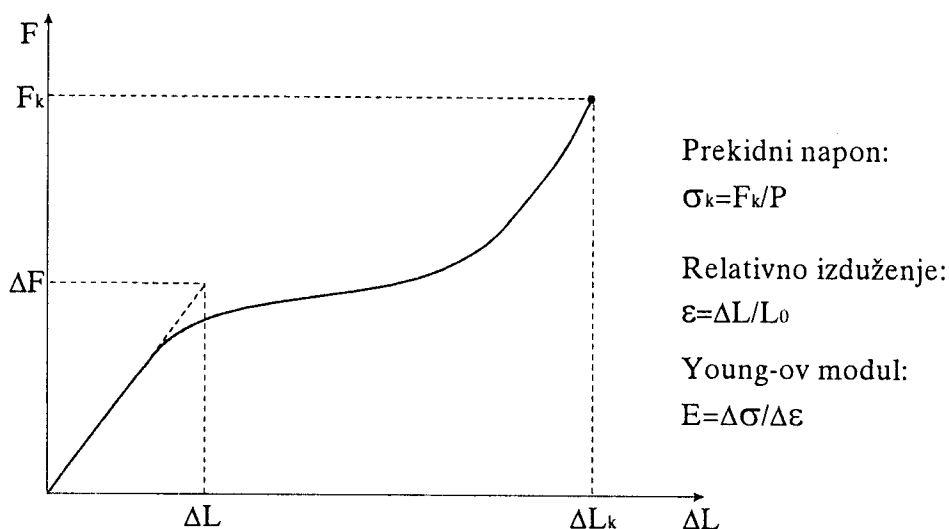
Ispitivanja mehaničkih karakteristika vlakana su vršena pomoću mehaničke kidalice (Zwick 1445-100) sa glavom velike osetljivosti (do 0.5 N) zbog izuzetne finoće vlakana.

Priprema uzoraka za mehanička merenja se sastojala od izrade papirnih nosača za uzorke, odsecanja vlakana dužine nešto preko 5 cm, i lepljenja vlakana na papirne nosače. Papirni nosači su izrađivani isecanjem presavijenog papira u obliku plitkog ćiriličnog slova: П, kao što je prikazano na slici 3.2. Dužina slobodnog dela vlakna između držača je 5 cm i ona predstavlja početnu dužinu neistegnutog vlakna (L_0). Posle pričvršćivanja oba kraja uzorka u glavu kidalice središnji deo papirnog nosača se preseca makazama.



Slika 3.2. Priprema uzoraka za mehanička merenja

Radi određivanja površine poprečnog preseka vlakana (P) izvršeno je merenje prečnika (d) svih pripremljenih uzoraka. Ova merenja su izvršena optičkim mikroskopom koristeći postupak opisan u poglavlju 3.2.1. Prilikom izračunavanja površine aproksimativno je uzeto da je poprečni presek vlakana kružnog oblika ($P=\pi d^2/4$), što je za većinu vlakana u dobroj saglasnosti sa rezultatima posmatranja na elektronskom mikroskopu.



Slika 3.3. Tipičan oblik krive sila–izduženje

Mehaničkim merenjima su određivane prekidne i relaksacione karakteristike u zavisnosti od koncentracije Biopola u sastavu vlakana. Prekidne karakteristike su određivane snimanjem krive sila-izduženje, pri čemu su vlakna konstantnom brzinom istezana do kidanja. Na slici 3.3. je prikazan tipičan oblik krive i veličine koje su sa nje

određivane: prekidno izduženje (ΔL_k), prekidna sila (F_k), odnosno prekidni napon (σ_k) i Young-ov modul elastičnosti ($E=\Delta\sigma/\Delta\varepsilon$).

Snimanje krive sila-izduženje vršeno je pod sledećim uslovima:

- brzina istezanja uzorka: 5 cm/min
- brzina papira pisača: 3 cm/min
- merni opseg: 0.5 N

Relaksacione karakteristike vlakana su opisane elastičnim oporavkom koji se određuje na sledeći način: vlakno se konstantnom brzinom istegne za neku određenu vrednost (u ovom slučaju $\Delta L_1=7.5$ cm tj. $\varepsilon_1=150\%$) i u tom položaju se zadrži oko 15 s, a zatim se istom brzinom vraća sve dok sila ne padne na nultu vrednost. Ukoliko je došlo do viskoznog tečenja u vlaknu, tj. pojave plastične deformacije, sila će pasti na nulu pri nekoj vrednosti relativnog izduženja ε_2 . Odavde se elastični oporavak dobija kao $(\varepsilon_1-\varepsilon_2)/\varepsilon_1$ izražen u procentima.

3.3. Rezultati i diskusija

3.3.1. Finoća i dimenzije vlakana

Titlar je određen za vlakna sa 10% Biopola koja su ispredana brzinom od 50 i 70 m/min. Analitičkom vagom merena je masa vlakna dužine 6.15 m i dobijena je vrednost 0.0036 g. Odavde prizilazi da je finoća vlakana oko 6 dtex.

Kalibracijom je utvrđeno da za objektiv sa uvećanjem 6.3x vrednost jednog podeoka okularnog mikrometra iznosi 1.24 μm . Merenjem dimenzija vlakana dobijeni su rezultati prikazani u tabeli 3.1.

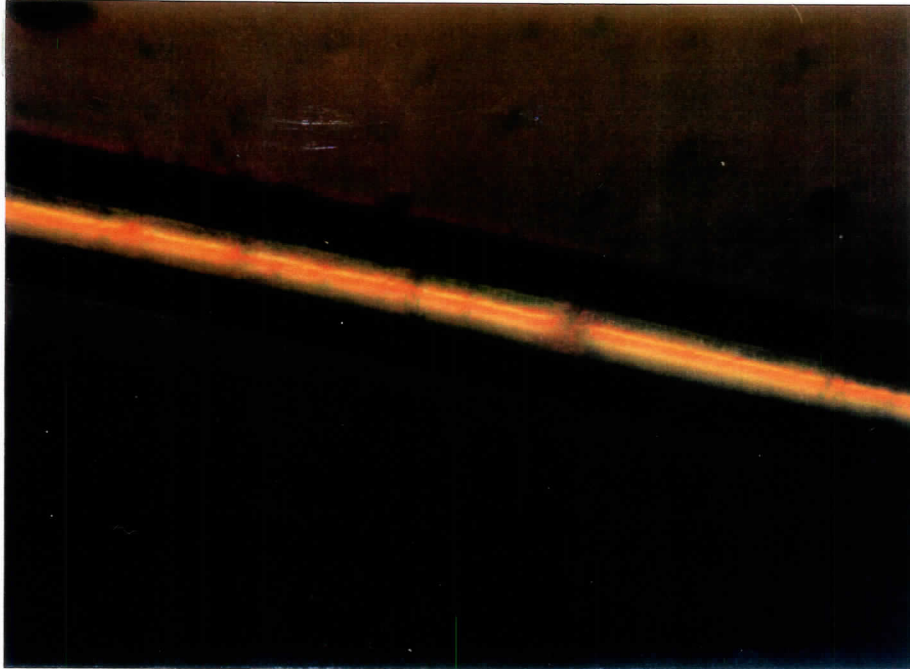
Tabela 3.1. Debljina vlakana

sastav vlakna	brzina namotavanja [m/min]	debljina [μm]				srednja vrednost [μm]
		1.	2.	3.	4.	
PUR	30	71.96	64.52	65.76	64.52	66.69
	55	40.94	44.66	45.91	47.15	44.66
	70	24.81	26.05	27.29	24.81	25.74
PUR/ 5% Biopol	30	102.97	107.94	112.90	116.62	110.11
	55	49.63	42.18	44.66	49.63	46.53
	70	45.90	44.66	47.15	49.63	46.83
PUR/ 10% Biopol	30	71.96	68.24	71.96	68.24	70.10
	55	81.89	81.89	74.44	75.68	78.47
	70	62.03	64.52	60.79	64.52	62.96
PUR/ 15% Biopol	33	70.72	69.48	70.72	71.96	70.72
	55	26.05	24.81	26.05	27.29	26.05
	70	17.37	17.37	18.61	19.85	18.30

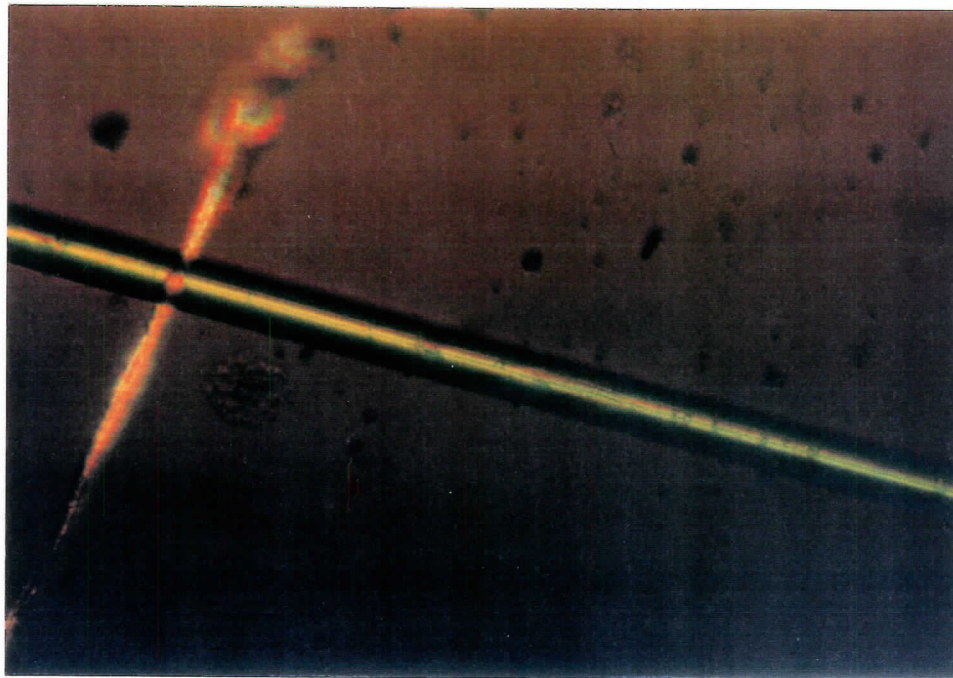
Iz tabele se može videti da, sa izuzetkom vlakana PUR/10%Biopol, debljina vlakana opada sa povećanjem brzine ispredanja. Debljine vlakana su se kretale od oko 20 do oko 100 μm .

3.3.2. Optička svojstva vlakana

Ispitivanjem uzoraka polarizacionom mikroskopijom na sobnoj temperaturi uočena je pojava optičke anizotropije tj. postojanje dvojnog prelamanja (Δn), što za posledicu ima obojenost centralnog dela (jezgro vlakna) dok su periferni delovi tamni (kora vlakna), kao što se može videti na slikama 3.4. i 3.5. Ovo ukazuje da je prilikom ispredanja vlakana došlo do orijentacije molekula poliuretana istezanjem pri čemu je orijentacija najizraženija u centralnom delu a opada ka periferiji vlakana.



Slika 3.4. PUR/5%Biopol vlakno snimljeno kroz polarizacioni mikroskop



Slika 3.5. PUR vlakno snimljeno kroz polarizacioni mikroskop

Anizotropija je delimično prouzrokovana i orijentacijom kristalita Biopola tj. pojavom mikrofibrilacije. Stepem dvojnog prelamanja (Δn) predstavlja meru anizotropnosti i on se može odrediti pomoću kompenzatora ili proceniti na osnovu interferencionih boja. Prema tabeli interferencionih boja⁸ stepen dvojnog prelamanja ispitivanih vlakana je procenjen na $\Delta n=0.05$ što je uporedivo sa veličinom Δn kod minerala talka. Rezultati optičkih ispitivanja su dati u tabeli 3.2.

Visokotemperaturska optička ispitivanja su izvršena na vlaknima od čistog poliuretana i vlaknima sa 15% Biopola, pri čemu su dobijeni rezultati prikazani u tabeli 3.3. Prilikom zagrevanja vlakana prvo se, počevši od neke određene temperature, uočava promena boje vlakna usled promene stepena orijentisanosti. Zatim, u jednom širem temperaturnom intervalu, dolazi do postepenog sužavanja i gašenja svetlog centralnog dela vlakna. Na kraju ovog temperaturnog intervala dolazi do potpune dezorijentacije makromolekula i kristalita što se zapaža kao potpuno zatamnjenje vidnog polja polarizacionog mikroskopa. Temperatura T_1 predstavlja početak, a T_2 kraj temperaturnog intervala u kojem dolazi do nestanka dvojnog prelamanja, tj. optičke anizotropije.

Tabela 3.2. Optička ispitivanja vlakana

satav vlakna	brzina namotavanja [m/min]	boja	debljina jezgra [μ m]
PUR	30	žuta	15
	55	zeleno-plava	10
	70	zeleno-plava	5
PUR/5% Biopol	30	žuta	72
	55	bela	19
	70	žuta	10
PUR/10% Biopol	30	zeleno-žuta	14
	55	crvena-bordo	27
	70	zeleno-plava	23
PUR/15% Biopol	30	narandžasta	37
	55	plavo-zelena	9
	70	ljubičasta	5

Tabela 3.3. Visokotemperaturska ispitivanja vlakana

satav vlakna	brzina namotavanja [m/min]	T_1 [°C]	T_2 [°C]
PUR	30	142	160
	55	141	154
	70	142	155
PUR/15% Biopol	30	140	157
	55	139	160
	70	144	159

Iz ovih rezultata se vidi da dodatak Biopola ne utiče na temperaturu pri kojoj vlakna gube anizotropna svojstva. To može biti posledica relativno male koncentracije Biopola, tako da dominantan uticaj na dvojno prelamanje kod bikomponentnih vlakana ima orijentacija molekula poliuretana. Sa druge strane gornja granica temperaturnog intervala (T_2) u kome vlakna postaju izotropna je bliska tački topljenja Biopola (PHB/8.4% HV).¹⁷

3.3.3. Morfologija PUR/Biopol vlakana

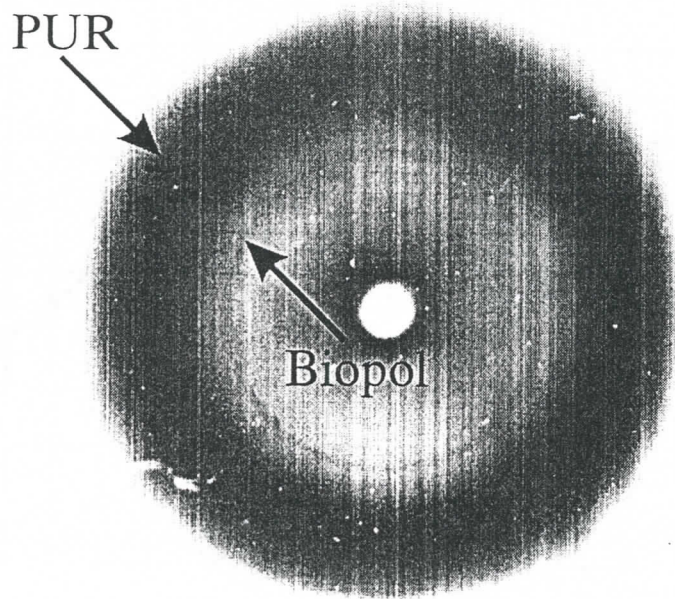
Na slici 3.6. prikazan je snimak rentgenske difrakcije smeše PUR/15% Biopol pre ispredanja u vlakno. Na rentgenogramu se veoma slabo uočava najizraženiji difrakcioni maksimum u vidu koncentričnog prstena, što ukazuje da Biopol kristališe u ispitivanom sistemu, kao i da su kristaliti Biopola statistički orijentisani u amorfnoj poliuretanskoj matrici. Na difrakcionim snimcima uzoraka smeše sa nižim koncentracijama (5% i 10%) ne mogu se zapaziti difrakcioni maksimumi Biopola. Ovo je najverovatnije posledica dobre mešljivosti dva materijala usled čega postoji otežano formiranje kristalne faze Biopola. To je u saglasnosti sa ranijim istraživanjima opisanim u literaturi^{5,6}, kao i ispitivanjem morfologije smeše pomoću SEM metode. Naime, ispitivanjem krutih prelomnih površina polimernih smeša PUR/Biopol nije jasno uočena dispergovana komponenta Biopola u PUR matrici.

Na rentgenogramu vlakna (slika 3.7.) umesto punih difrakcionih prstenova Biopola nastaju odgovarajuće srpaste refleksije, što ukazuje da je prilikom formiranja vlakana došlo do orijentacije kristalnih područja tj. stvaranja mikrofibrila Biopola. Za razliku od polimerne smeše pre ispredanja, na rentgenogramima vlakana se uočavaju difrakcioni maksimumi Biopola čak i pri nižim koncentracijama od 5% i 10%. Upoređivanjem rentgenograma vlakana, izvlačenih brzinama 30 i 55 m/min, može se uočiti da se sa povećanjem brzine izvlačenja smanjuje radijalna širina refleksija, tj. da raste stepen orijentisanosti kristalnih domena Biopola. Pojava jasnih difrakcionih maksimuma Biopol komponente u vlaknima i pri nižim koncentracijama ukazuje na to da prilikom ispredanja vlakana nastaju povoljniji uslovi za kristalizaciju Biopola u odnosu na mogućnost kristalizacije u smeši pre ispredanja.

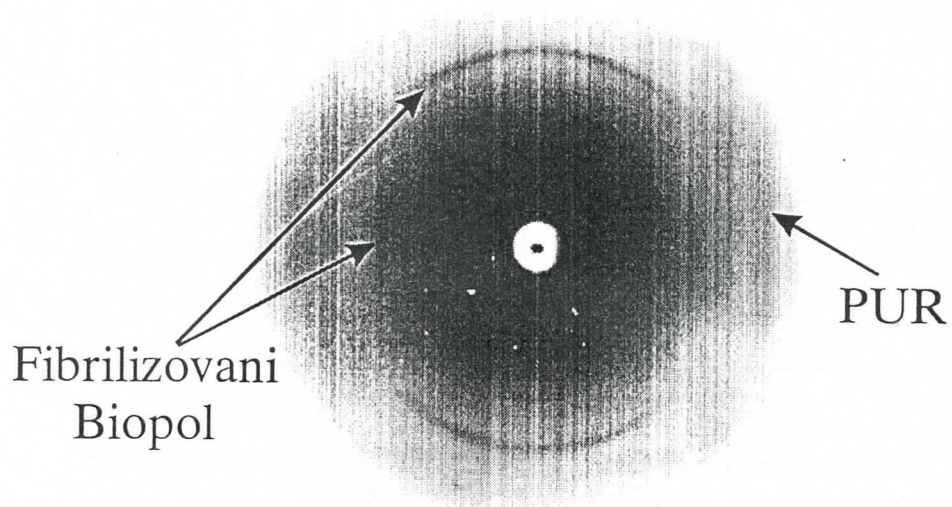
Registrowanje difrakcije rentgenskih zraka sa ispitivanih smeša pomoću difraktometra za polikristal odlikuje se još slabijom osetljivošću od prethodno opisane filmske metode. Tako se na difraktogramu smeše PUR/15% Biopol difrakcioni maksimumi Biopola ne pojavljuju već se zapaža samo difuzni maksimum na $2\theta \approx 24^\circ$ karakterističan za amorfni poliuretan (slika 3.8. gore). Međutim, na difraktogramu vlakana ispredenih iz smeše PUR/15% Biopol (slika 3.8. dole) jasno se uočavaju pikovi na $2\theta = 14^\circ$ i $2\theta = 15.5^\circ$ karakteristični za Biopol.

Na SEM mikrofotografijama poprečnog preseka jednokomponentnih PUR vlakana (slika 3.9.) uočava se prelomna površina sa karakterističnim šarama krug preloma (školjkaste linije). Nehomogenosti koje se uočavaju na površini ovog uzorka čine šupljine koje su najverovatnije posledica zaostalih mehurića vazduha u rastopu polimera iz kojeg su vlakna ispredana.

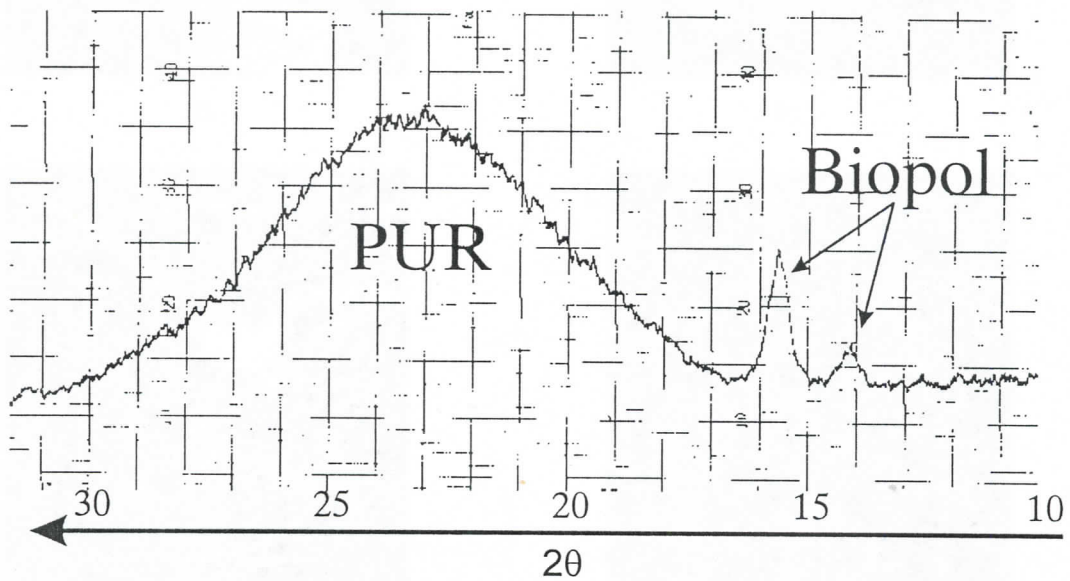
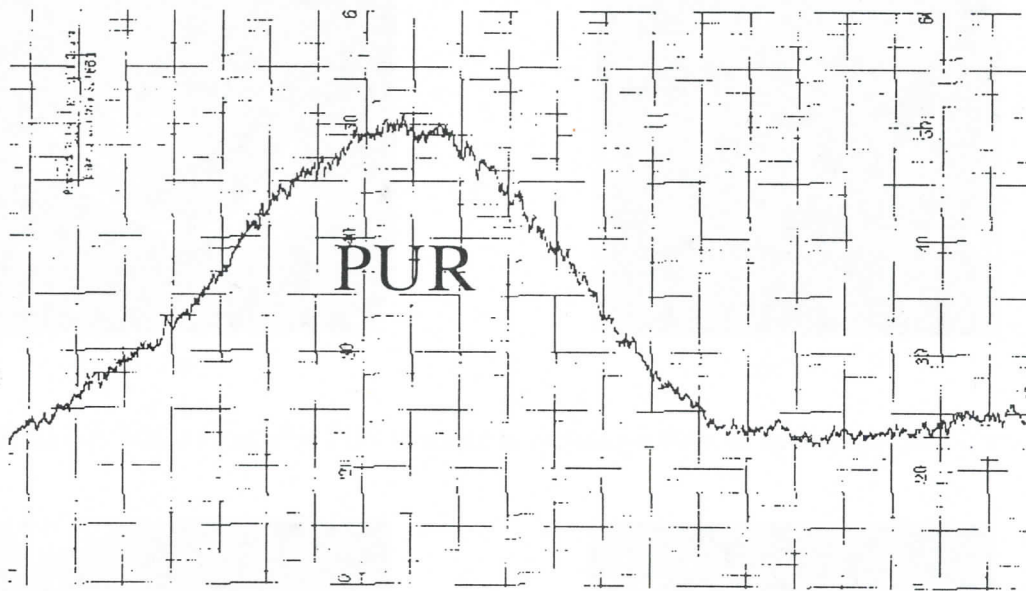
Na snimcima poprečnog preseka bikomponentnih vlakana (slika 3.10.) mogu se uočiti mikrofibrile debljine 0.6-0.8 μm koje štrče iz PUR matrice, što potvrđuje da je prilikom formiranja vlakana došlo do fibrilizacije kristaličnog Biopola. Takođe, vidi se da su mikrofibrile Biopola veoma dobro povezane sa poliuretanskom matricom, što ukazuje na značajnu ateziju ova dva materijala.



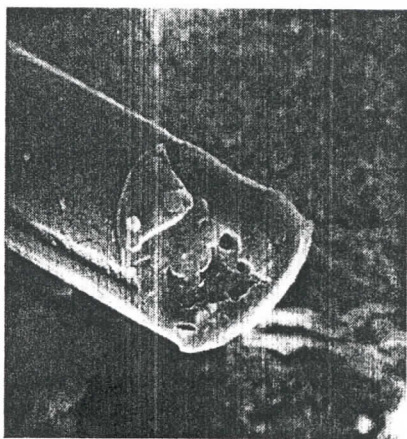
Slika 3.6. Rentgenogram PUR/15%Biopol smeše pre ispredanja



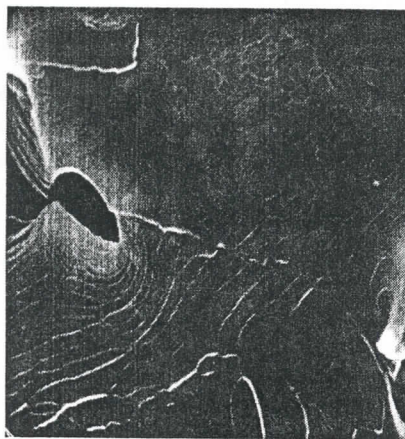
Slika 3.7. Rentgenogram PUR/15%Biopol vlakna



Slika 3.8. Difraktogrami PUR /15%Biopol smeše pre ispredanja (gore)
i PUR-15%Biopol vlakna (dole)

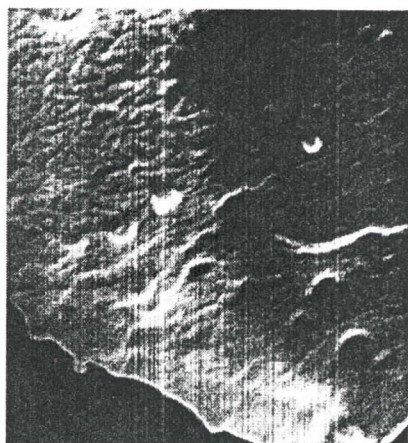


a.



b.

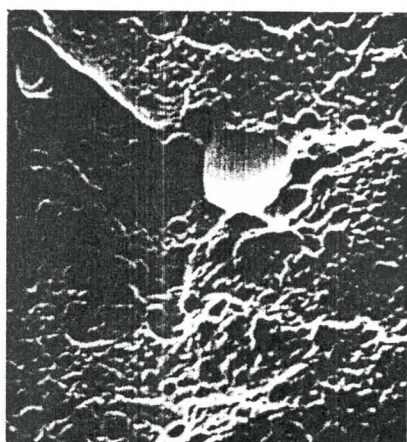
Slika 3.9. Mikrofotografije PUR vlakana: a. uveličanje 600× b. uveličanje 2000×



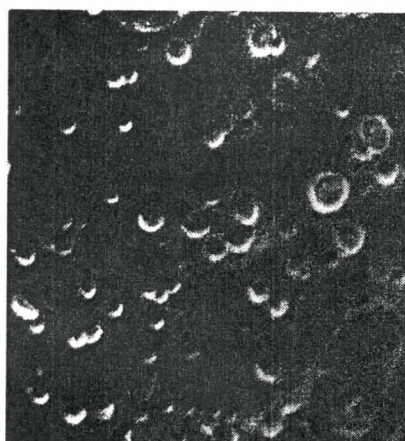
a.



b.



c.



d.

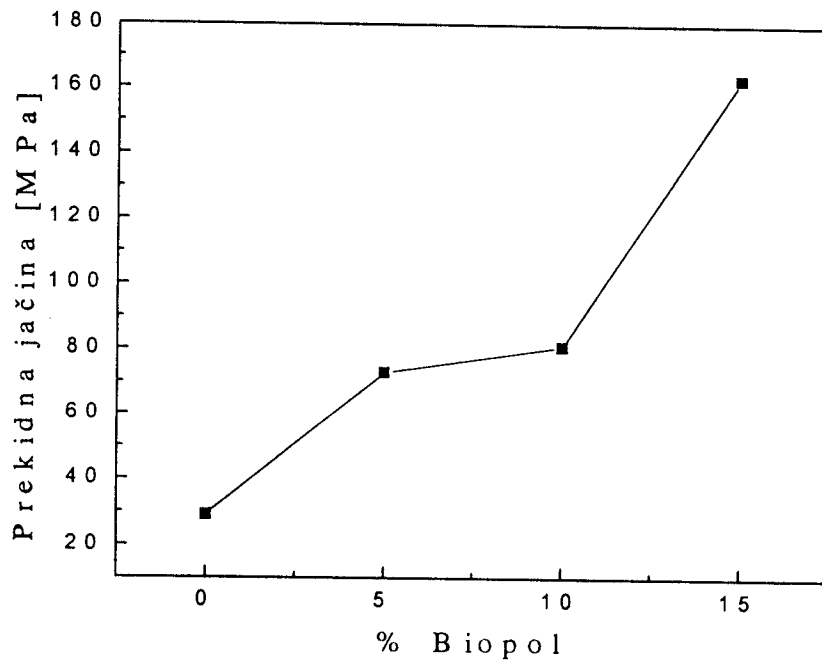
Slika 3.10. Mikrofotografije PUR/Biopol vlakana (uveličanje $10^4\times$): a. PUR/5%Biopol b. PUR/10%Biopol c. i d. PUR/15%Biopol vlakna

3.3.4. Rezultati mehaničkih merenja

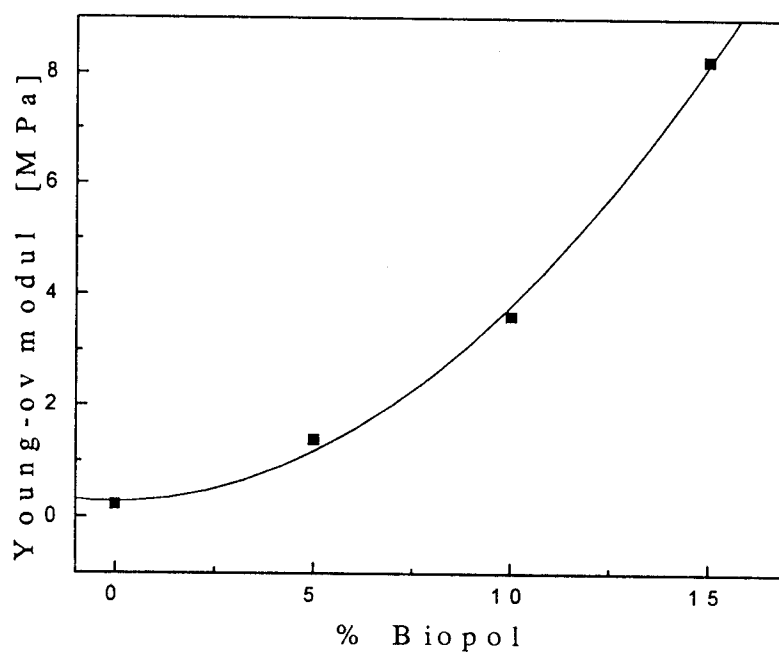
Na slici 3.11. su prikazani rezultati merenja napona kidanja (prekidne jačine) kod PUR/Biopol vlakana u funkciji koncentracije Biopola. Sa grafika vidimo tendenciju rasta prekidne jačine sa povećanjem koncentracije Biopola.

Sa povećanjem koncentracije Biopola takođe raste Young-ov modul (slika 3.12.)

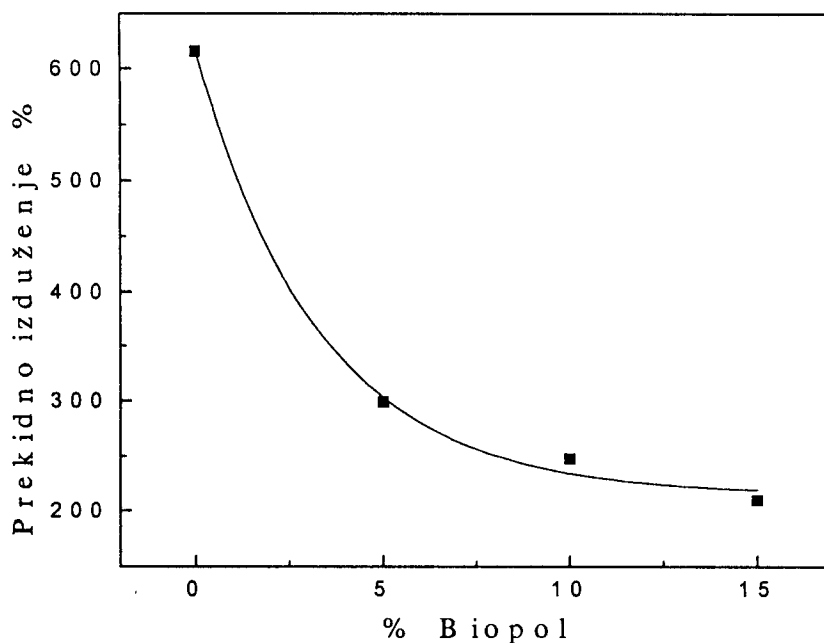
Sa druge strane prekidno izduženje i elastični oporavak opadaju sa porastom koncentracije Biopola u vlaknima (slika 3.13. i 3.14.).



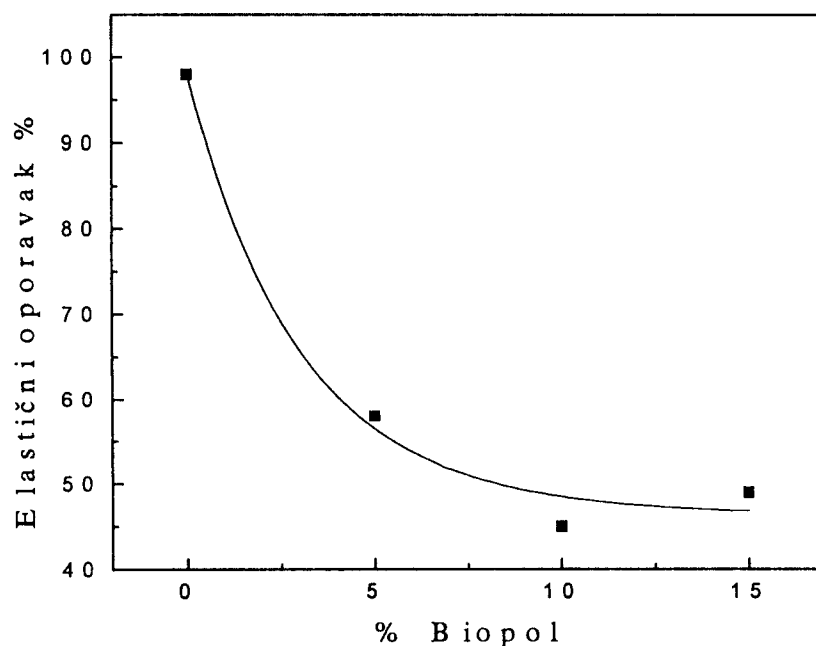
Slika 3.11. Zavisnost prekidne jačine od koncentracije Biopola



Slika 3.12. Young-ov modul u funkciji koncentracije Biopola



Slika 3.13. Prekidno izduženje u funkciji koncentracije Biopola



Slika 3.14. Elastični oporavak u funkciji koncentracije Biopola

Rezultati mehaničkih ispitivanja pokazuju značajan porast jačine bikomponentnih PUR/Biopol vlakana već pri 5% udela kristalne komponente. Vlakna dobijena iz smeše PUR/5%Biopol ispoljavaju oko četiri puta veću prekidnu jačinu od jednokomponentnih PUR vlakana. Istovremeno, pri ovim koncentracijama prekidno izduženje i elastični oporavak su još uvek na nivou 50-60% vrednosti za vlakna od čistog PUR. Young-ov modul pri nižim koncentracijama Biopola blago raste ne povećavajući značajno krutost vlakana.

4. Zaključak

U radu je pokazano da postoji mogućnost dobijanja bikomponentnih samoojačavajućih vlakana na bazi PUR elastomera gde se kao ojačavajuća komponenta koristi Biopol, kristaličan kopolimer bakterijskog porekla. Upotrebjene polimerne komponente ispoljavaju dobru mešljivost čime se postiže zadovoljavajuća kompatibilnost što je osnovni preduslov za postizanje efekta ojačavanja jednog polimera drugim. Rezultatima rentgenske difrakcije i SEM potvrđena je mikrofibrilizacija kristalne komponente u elastomernoj matrici. In situ formirane mikrofibrile kristaličnog polimera imaju poprečne dimenzije oko 0.5 μm , dok su odgovarajuće dimenzije vlakana za dva reda veličine iznad ovih vrednosti.

Zahvaljujući ovakvoj morfologiji dobijena kompozitna vlakna već sa 5% Biopola ispoljavaju značajno povećanje prekidne jačine uz relativno manji pad elastičnih svojstava u odnosu na jednokomponentna elastomerna vlakna. Pri većim koncentracijama ojačavajuće kristalne komponente, uz još uvek zadovoljavajuća elastična svojstva kompozitnih vlakana, ostvaruje se povećanje prekidne jačine za približno ceo red veličine u odnosu na jednokomponentna elastomerna vlakna.

5. Literatura

1. Radmila S. Jovanović : Osnovi nauke o vlaknima 1, Građevinska knjiga, Beograd (1988)
2. Radmila S. Jovanović : Struktura i svojstva vlakana, TMF Beograd (1981)
3. Raymond B. Seymour, Charles E. Carraher : Structure-Property Relationships in Polymers, Plenum Press, New York (1984)
4. Vladimir Divjaković : Morfologija sintetskih vlakana, Zbornik radova 2. savetovanja "Proizvodnja, prerada i primena gumenih i plastičnih materijala", Novi Sad (1996)
5. V. Divjaković, Ž. Škrbić, E. Dingova, Z. Petrović : Karakterizacija i svojstva polimerne smeše Biopol-poliuretan, Zbornik radova "YU-polimeri", Jagodina (1998)
6. V. Divjaković, M. Kostić, P. Škundrić, A. Zlatanić, A. Medović : Termomehaničko ponašanje polimerne smeše poliuretan-Biopol, Zbornik radova "YU-polimeri", Jagodina (1998)
7. Lj. Mašković, P. Maksimović, B. Jovović : Polimerni materijali, Policijska akademija, Beograd (1997)
8. W. Kleber : Einführung in die Kristallographie, VEB Verlag Technik, Berlin (1956)
9. B. Vunderlih : Macromolecular physics, Vol. 1, Academic Press, New York and London (1973)
10. Zoran S. Petrović, James Ferguson : Polyurethane Elastomers, Pergamon Press plc (1992)
11. Polyurethane Handbook – Edited by Gunter Oertel, Hanser Publishers, Munich (1985)
12. P. A. Holmes : Biologically produced (R)-3-hydroxy-alkanoate polymers and copolymers
13. Zoran S. Petrović, Shane Milledge, Ivan Javni, Vladimir Divjaković : Preparation of composite self-reinforcing elastomeric fibers, ANTEC '97, Toronto (1997)
14. Zoran S. Petrović, Richard J. Farris : Morphology and Properties of Fibers based on Polycarbonate/Liquid Crystalline Polymer Blends, Polymers and Advanced Technologies, Volume 6, pp. 91-99 (1995)
15. D. C. Baset : Principles of Polymer Morphology, Cambridge University Press (1981)
16. M. Hoffmann, H. Kromer, R. Kuhn : Polymeranalytik 1, Stuttgart (1977)
17. Ž. Škrbić, V. Divjaković : Effect of temperature and HV monomer concentration on parameters of the unit cell of the PHB/HV biopolymer crystal, Polymer, Vol. 38 No. 5 (1997)
18. G. I. Taylor, Proc. R. Soc. A, 146, 501 (1934)

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- Redni broj:
RBR
- Idenifikacioni broj:
IBR
- Tip dokumentacije: *Monografska dokumentacija*
TD
- Tip zapisa: *Tekstualni štampani materijal*
TZ
- Vrsta rada: *Diplomski rad*
VR
- Autor: *Siniša Popović, br. dos. 482/92*
AU
- Mentor: *Dr Željko Škrbić, docent, PMF, Novi Sad*
Komentor: *Dr Vladimir Divjaković, redovni profesor, PMF, Novi Sad*
MN
- Naslov rada: *Dobijanje i karakterizacija samoojačavajućih bikomponentnih sintetskih vlakana iz smeše poliuretan-Biopol*
NR
- Jezik publikacije: *Srpski (latinica)*
JP
- Jezik izvoda: *Srpski*
JI
- Zemlja publikovanja: *Jugoslavija*
ZP
- Uže geografsko područje: *Vojvodina*
UGP
- Godina: *1998.*
GO
- Izdavač: *Autorski reprint*
IZ
- Mesto i adresa: *Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad*
MA
- Fizički opis rada: *(5/30/18/3/28/4/0)*
FO
- Naučna oblast: *Fizika*
NO
- Naučna disciplina: *Fizika polimera*
ND
- Predmetna odrednica - ključne reči: *polimeri, vlakna, poliuretan, Biopol*
PO
- Čuva se: *Biblioteka instituta za fiziku, PMF, Novi Sad*
ČU
- Izvod: *U radu je izvršeno ispredanje sintetskih vlakana iz smeše poliuretan-Biopol. Izmerene su dimenzije i finoća dobijenih vlakana, ispitana su optička svojstva i morfologija vlakana kao i neka mehanička merenja. Optička svojstva su ispitivana metodom polarizacione mikroskopije, morfologija vlakana je odredjena metodama širokougaone difrakcije rentgenskog zračenja (WAXS) i skanirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Posebna pažnja posvećena je pojavi fibrilacije kristaličnog Biopola i njegovog uticaja na mehanička svojstva vlakana (prekidni napon, prekidno izduženje, Youngov modul i elastični oporavak).*
IZ
- Datum prihvatanja teme od strane veća: *08.09.1998.*
DP
- Datum odbrane: *18.09.1998.*
DO
- Članovi komisije:
Predsednik:
Dr Dragoslav Stoiljković, vanredni profesor, Tehnološki fakultet, Novi Sad
Članovi:
Dr Vladimir Divjaković, redovni profesor, PMF, Novi Sad
Dr Željko Škrbić, docent, PMF, Novi Sad
KO