



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Magistrsko delo

**TERMOMEHANSKA ANALIZA POLIKARBONATA,
POLIVINIL KLORIDA IN POLIMETIL METAKRILATA**

November, 2015

Martina Hotko



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Martina Hotko

**Termomehanska analiza polikarbonata, polivinil
klorida in polimetil metakrilata**

Magistrsko delo

Maribor, 2015



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Termomehanska analiza polikarbonata, polivinil klorida in polimetil metakrilata

Magistrsko delo študijskega programa II. stopnje

Študent: Martina Hotko

Študijski program: magistrski študijski program II. stopnje Kemijska tehnika

Predvideni strokovni naslov: magistrica inženirka kemijske tehnike

Mentor: doc. dr. Darja Pečar

Komentor: red. prof. dr. Andreja Goršek

Maribor, 2015



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Številka: K2000389

Datum: 03.03.2015

Na osnovi 330. člena Statuta Univerze v Mariboru (Ur. l. RS, št. 46/2012) izdajam

SKLEP O MAGISTRSKEM DELU

Martina Hotko, študent-ka študijskega programa 2. stopnje KEMIJSKA TEHNIKA, izpolnjuje pogoje, zato se ji-mu dovoljuje izdelati magistrsko delo.

Tema magistrskega dela je pretežno s področja katedre za kemijsko tehniko.

Mentor-ica: doc. dr. Darja Pečar

Somentor-ica: red. prof. dr. Andreja Goršek

Datum veljavnosti teme: 03.03.2015

Tema podaljšana: 03.03.2016

Naslov magistrskega dela:

TERMOMEHANSKA ANALIZA POLIKARBONATA, POLIVINIL KLORIDA IN POLIMETIL METAKRILATA

Naslov magistrskega dela v angleškem jeziku:

THERMOMECHANICAL ANALYSIS OF POLYCARBONATE, POLYVINYL CHLORIDE AND POLYMETHYL METHACRYLATE

Magistrsko delo je potrebno izdelati skladno z »Navodili za izdelavo magistrskega dela« in ga do 03.03.2016 v treh izvodih oddati v referatu za študentske zadeve Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo.

V skladu z Navodili o pripravi in oddaji e-diplom je potrebno magistrsko delo oddati v Digitalno knjižnico Univerze v Mariboru.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na senat članice v roku 3 delovnih dni.

Obvestiti:

- kandidata -ko,
- mentorja,
- somentorja,
- odložiti v arhiv



FAKULTETA ZA KEMIJO IN
KEMIJSKO TEHNOLOGIJO

DEKAN:

red. prof. dr. Željko Knez

Kazalo

Kazalo	I
Izjava.....	III
Zahvala	IV
Povzetek.....	V
Abstract.....	VI
Seznam tabel.....	VII
Seznam slik.....	VIII
Uporabljeni simboli in kratice	X
1 Uvod.....	1
2 Polimeri	3
2.1. POLIMERIZACIJA	3
2.1.1. ADICIJSKA ALI VERIŽNA POLIMERIZACIJA	3
2.1.2. KONDENZACIJSKA POLIMERIZACIJA	3
2.1.3. POLIMERIZACIJA ODPIRANJA OBROČA	4
2.2. DELITEV POLIMEROV GLEDE NA STRUKTURO.....	5
2.2.1. LINERANI POLIMERI	5
2.2.2. RAZVEJANI POLIMERI	6
2.2.3. POSEBNE VRSTE POLIMEROV	6
2.3. DELITEV POLIMEROV GLEDE NA OBNAŠANJE PRI POVIŠANI TEMPERATURI.....	6
2.3.1. TERMOPLASTI	6
2.3.2. DUROPLASTI	8
2.4 TEMPERATURA STEKLASTEGA PREHODA	8
2.5 TEMPERATURA TALIŠČA	9
2.6 KOEFICIENT TEMPERATURNEGA RAZTEZKA	9
2.7. POLIKARBONAT	11
2.8. POLIVINIL KLORID.....	12
2.9. POLIMETIL METAKRILAT	13
3 METODE DELA	14
3.1. TMA.....	14
3.2. DSC.....	15
4 EKSPERIMENTANLI DEL	17
4.1 KALIBRACIJA TMA 40	17
4.2. MERJENJE STANDARDOV	17
4.3. MERJENJE TEMPERATURE STEKLASTEGA PREHODA S TMA.....	19
4.4. DOLOČEVANJE TEMPERATURE STEKLASTEGA PREHODA Z DSC	20
4.5. MERJENJE TEMPERATURE STEKLASTEGA PREHODA S TMA PRI RAZLIČNIH SILAH	21
4.6. MERJENJE KOEFICIENTA LINEARNEGA TEMPERATURNEGA RAZTEZKA S TMA.....	21
5 REZULTATI IN DISKUSIJA	22
5.1. POLIKARBONAT	22
5.1.1. TEMPERATURA STEKLASTEGA PREHODA DOLOČENA S TMA	22
5.1.2. TEMPERATURA STEKLASTEGA PREHODA DOLOČENA Z DSC	24

5.1.3.	TEMPERATURA STEKLASTEGA PREHODA PRI RAZLIČNIH STATIČNIH OBREMENITVAH	26
5.1.4.	KOEFICIENT LINEARNEGA TEMPERATURNEGA RAZTEZKA POLIKARBONATA	28
5.2.	POLIMETIL METAKRILAT	30
5.2.1.	TEMPERATURA STEKLASTEGA PREHODA DOLOČENA S TMA.....	30
5.2.2.	TEMPERATURA STEKLASTEGA PREHODA DOLOČENA Z DSC	32
5.2.3.	TEMPERATURA STEKLASTEGA PREHODA PRI RAZLIČNI STATIČNIH OBREMENITVAH	34
5.2.4.	KOEFICIENT LINEARNEGA TEMPERATURNEGA RAZTEZKA	36
5.3.	POLIVINIL KLORID	38
5.3.1.	TEMPERATURA STEKLASTEGA PREHODA DOLOČENA Z TMA	38
5.3.2.	TEMPERATURA STEKLASTEGA PREHODA DOLOČENA Z DSC	41
5.3.3.	TEMPERATURA STEKLASTEGA PREHODA PRI RAZLIČNIH STATIČNIH OBREMENITVAH	42
5.3.4.	KOEFICIENT LINEARNEGA TEMPERATURNEGA RAZTEZKA	44
6	ZAKLJUČEK.....	46
7	LITERATURA.....	47
8	ŽIVLJENJEPIS.....	50

Izjava

Izjavljam, da sem magistrsko delo izdelal/a sam/a, prispevki drugih so posebej označeni. Pregledal/a sem literaturo s področja magistrskega dela po naslednjih geslih:

Vir: Science Direct

Gesla:	Število referenc
Polymers IN thermal characteristics	29146
Environmental biodegradable plastics IN polymers	2109
DSC IN TMA IN thermomechanical properties IN polymers	881

Vir: COBISS/OPAC

Gesla:	Število referenc
Polymers IN thermal characteristics	7
Environmental biodegradable plastics IN polymers	4

Skupno število pregledanih člankov: 16

Skupno število pregledanih knjig: 6

Maribor, november 2015

Martina Hotko
podpis

Zahvala

Iskreno se zahvaljujem mentorici doc. dr. Darji Pečar za vodenje in pomoč pri izdelavi magistrske naloge, ter za ves njen trud in posvečen čas. Prav tako se zahvaljujem komentorici red. prof. dr. Andreji Goršek za nasvete in njen čas.

Posebno se zahvaljujem svojim staršem, vsem bližnim in prijateljem, ki so mi skozi študij stali ob strani.

Termomehanska analiza polikarbonata, polivinil klorida in polimetil metakrilata

Povzetek

V okviru magistrske naloge smo izvedli raziskavo merjenja termomehanskih lastnosti polimerov, in sicer, polikarbonata, polimetil metakrilata in polivinil klorida. Poznavanje termomehanskih lastnosti materiala nam je v veliko pomoč pri ugotavljanju njegovih karakteristik in kasnejših možnosti uporabe.

S termomehansko analizo (TMA) smo določili temperature steklastega prehoda in koeficiente linearnega temperaturnega raztezka vseh treh materialov. Pri testiranju smo uporabljali različne sile obremenitve vzorca. Za primerjavo smo izmerili temperaturo steklastega prehoda z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC). Za pridobljene vrednosti smo poskušali poiskati teoretično razlago.

Izmerjeni temperaturi steklastega prehoda polikarbonata in polimetil metakrilata se dobro ujemata z literaturnimi vrednostmi, medtem ko so pri polivinil kloridu odstopanja od literaturnih vrednosti nekoliko večja. Odstopanja smo pripisali nenatančnim podatkom o sestavi materiala.

Dobljene vrednosti koeficientov linearnega temperaturnega raztezka se ne ujemajo z literaturnimi vrednostmi, kar nakazuje, da bi morali meritve izvesti z drugačno sondo.

Ključne besede: polikarbonat, polimetil metakrilat, polivinil klorid, temperatura steklastega prehoda, TMA, DSC.

UDK: 678.743.2(043.2)

Thermomechanical analysis of polycarbonate, polyvinyl chloride and polymethyl methacrylate

Abstract

In the framework of this master's thesis we conducted a research on measuring thermomechanical properties of polymers, that is polycarbonate, polymethyl methacrylate and polyvinyl chloride. Knowing thermomechanical properties of a material is of great help when determining its characteristics and consequently its possible applications.

With help of thermomechanical analysis (TMA) we determined glass transition temperatures and linear thermal expansion coefficients for all of the three above mentioned materials. While testing we applied different forces on samples. For comparison of determined glass transition temperatures, differential scanning calorimetry (DSC) was used.

Glass transition temperatures of polycarbonate and polymethyl methacrylate are in good agreement with values found in the literature, while in the case of polyvinyl chloride we observed a deviation from those values. We believe that the reason for this deviation is unknown exact composition of the tested material.

Linear thermal expansion coefficients do not correspond to literature values, which indicates that measurements should be done using a different type of measuring probe.

Key words: polycarbonate, polymethyl methacrylate, polyvinyl chloride, glass transition point, TMA, DSC.

UDK: 678.743.2(043.2)

Seznam tabel

Tabela 2-1: Mehanske in termične lastnosti polikarbonata	11
Tabela 2-2: Mehanske in termične lastnosti polivinil klorida	12
Tabela 2-3: Mehanske in termične lastnosti PMMA	13
Tabela 5-1: Temperatura steklastega prehoda polikarbonata	24
Tabela 5-2: Temperatura steklastega prehoda polikarbonata pri različnih statičnih obremenitvah	27
Tabela 5-3: Temperatura steklastega prehoda polimetil metakrilata.....	32
Tabela 5-4: Temperatura steklastega prehoda PMMA pri različnih statičnih obremenitvah .	37
Tabela 5-5: Temperatura steklastega prehoda polivinil klorida	40
Tabela 5-6: Temperatura steklastega prehoda polivinil klorida pri različnih statičnih obremenitvah	45

Seznam slik

Slika 2-1: Adicijska polimerizacija.....	3
Slika 2-2: Kondenzacijska polimerizacija.....	4
Slika 2-3: Polimerizacija z odpiranjem obroča	4
Slika 2-4: Različne strukturne oblike polimerov	5
Slika 2-5: Termogram semikristaliničnega polimera	9
Slika 2-6: Grafični prikaz izračuna koeficienta linearnega raztezka	10
Slika 2-7: Struktura polikarbonata	11
Slika 2-8: Struktura polivinil klorida	12
Slika 2-9: Osnovna struktura PMMA (levo)	13
Slika 3-1: Različne vrste sond za TMA	14
Slika 3-2: Shema aparature TMA	15
Slika 3-3: Shema aparature DSC	16
Slika 3-4: Shematična krivulja DSC krivulje	16
Slika 4-1: Diagram za določanje koeficienta linearnega raztezka standarda.....	18
Slika 4-2: Temperatura steklastega prehoda standarda PC Board	19
Slika 5-1: Temperatura steklastega prehoda polikarbonata izmerjena s TMA (1. meritev)...	22
Slika 5-2: Temperatura steklastega prehoda polikarbonata izmerjena s TMA (2. meritev)...	22
Slika 5-3: Temperatura steklastega prehoda polikarbonata izmerjena s TMA (3. meritev)...	23
Slika 5-4: DSC krivulja polikarbonata 1	25
Slika 5-5: DSC krivulja polikarbonata 2.....	25
Slika 5-6: TMA krivulja polikarbonata pri različnih statičnih obremenitvah (1. meritev).....	26
Slika 5-7: TMA krivulja polikarbonata pri različnih statičnih obremenitvah (2. meritev).....	27
Slika 5-8: Določitev koeficienta linearnega temperaturnega raztezka polikarbonata (1. meritev).....	28
Slika 5-9: Določitev koeficienta linearnega temperaturnega raztezka polikarbonata (2. meritev).....	28
Slika 5-10: Določitev koeficienta linearnega temperaturnega raztezka polikarbonata (3. meritev).....	29
Slika 5-11: Temperatura steklastega prehoda PMMA izmerjena na TMA (1. meritev).....	30
Slika 5-12: Temperatura steklastega prehoda PMMA izmerjena na TMA (2. meritev).....	30
Slika 5-13: Temperatura steklastega prehoda PMMA izmerjena na TMA (3. meritev).....	31
Slika 5-14: DSC krivulja PMMA 1.....	33
Slika 5-15: DSC krivulja PMMA 2.....	33
Slika 5-16: TMA krivulja PMMA pri različnih statičnih obremenitvah (1. meritev).....	34
Slika 5-17: TMA krivulja PMMA pri različnih statičnih obremenitvah (2. meritev).....	35
Slika 5-18: Koeficient linearnega temperaturnega raztezka PMMA (1. meritev)	36
Slika 5-19: Koeficient linearnega temperaturnega raztezka PMMA (2. meritev)	36
Slika 5-20: Koeficient linearnega temperaturnega raztezka PMMA (3. meritev)	37

Slika 5-21: Temperatura steklastega prehoda polivinil klorida izmerjena na TMA (1. meritev)	38
Slika 5-22: Temperatura steklastega prehoda polivinil klorida izmerjena na TMA (2. meritev).....	38
Slika 5-23: Temperatura steklastega prehoda polivinil klorida izmerjena na TMA (3. meritev)	15
Slika 5-24: DSC krivulja polivinil klorida 1.....	41
Slika 5-25: DSC krivulja polivinil klorida 2	41
Slika 5-26: TMA krivulja polivinil klorida pri različnih statičnih obremenitvah (1. meritev)	42
Slika 5-27: TMA krivulja polivinil klorida pri različnih statičnih obremenitvah (2. meritev)	43
Slika 5-28: Koeficient linearnega temperaturnega raztezka polivinil klorida (1. meritev)	44
Slika 5-29: Koeficient linearnega temperaturnega raztezka polivinil klorida (2. meritev)	44
Slika 5-30: Koeficient linearnega temperaturnega raztezka polivinil klorida (3. meritev)	45

Uporabljeni simboli in kratice

Simboli

T_g	temperatura steklastega prehoda ($^{\circ}\text{C}$)
T_m	temperatura tališča ($^{\circ}\text{C}$)
$T_{max.}$	Najvišja možna temperatura uporabe ($^{\circ}\text{C}$)
l	dolžina vzorca (mm)

Grški simboli

α	koeficient linearnega temperaturnega raztezka ($\mu\text{m}/^{\circ}\text{C}$)
σ	natezna trdnost (N/mm^2)
ρ	gostota (g/cm^3)

Kratice

TMA	termomehanska analiza
DSC	diferencialna dinamična kalorimetrija
DMA	dinamično mehanska analiza
PMMA	polimetil metakrilat
PC	polikarbonat
PVC	polivinil klorid
BPA	bifenol A

1 Uvod

Polimeri so makromolekule z molsko maso več kot 10 000 g/mol. Nastanejo iz monomerov na tri različne načine, in sicer s polimerizacijo, polikondenzacijo in poliadicijo. [1]

Polimerni materiali, zraven keramike obsegajo eno največjih področij v kemiji materialov. Raziskave na področju polimernih materialov so zelo pomembne, saj je tehnologija polimerov v razcvetu. Z nadaljnjim raziskovanjem lastnosti polimerov bodo lahko ti zamenjali lastnosti ostalih materialov, kot so keramika, kovine, polprevodniki in optični materiali. [2]

Polimere v današnjih časih uvrščamo med pomembne materiale, ker njihova proizvodnja temelji na moderni znanosti in tehnologiji. Njihova proizvodnja je preprosta in v glavnem poceni. Lahko jih sintetiziramo in oblikujemo točno glede na lastnosti, ki jih želimo imeti. [2]

Zaradi ugodnih lastnosti je spekter njihovih aplikacij širok. Nekaj najpomembnejših aplikacij predstavljajo ohišja računalnikov in telefonov, uporabni so, kot toplotna izolacija, v tekstilni industriji, predstavljajo tekstilna vlakna, v avtomobilski in letalski industriji, ter biomedicini. [2]

Zaradi ogrožanja našega okolja pa smo vedno bolj usmerjeni v proizvodnjo biorazgradljivih snovi. Tako se je v zadnjih letih proizvodnja biopolimerov močno povečala. Sintetične polimere so zamenjali biorazgradljivi polimeri. Najpogostejša materiala, ki se pojavljata za proizvodnjo biopolimerov, sta celulozni acetat in bombaž. Zaradi dobrih lastnosti se ti polimeri uporabljajo za številne aplikacije, še posebej pa so pomembni v industriji hrane in v medicini. Zaradi svojih odličnih lastnosti so zelo aktualni tudi zamreženi hidrogeli polivinil alkohola (PVA). [53, 54]

Razvijajo se tudi nove metode proizvodnje biocidov, ki bazirajo na osnovi polivinil klorida, kot nosilca in so sintetizirani s preprostim stiskanjem ali injiciranjem. Imajo zelo visoko učinkovitost, kemijska sestava in ostale lastnosti polivinil klorida pa med delovanjem ostajajo skoraj nespremenjene. [55]

V literaturi [56] je moč zaslediti postavljanje različnih modelov obnašanja in ugotavljanja karakteristik amorfnih polimerov. V teh raziskavah se znanstveniki najbolj osredotočajo na deformacije materiala in njegovo trdoto. Pri postavljanju modelov je ključnega pomena tudi temperatura steklastega prehoda, ki nam poda veliko informacij za določitev lastnosti samega polimera.

Določanje termomehanskih lastnosti polimernih materialov je zelo pomembno. Z določitvijo teh lastnosti lahko dobro okarakteriziramo material in kasneje izberemo primerno aplikacijo.

Večina termičnih in mehanskih lastnosti polimernih materialov se določa s termomehansko analizo (TMA) in diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC). Obe metodi sta medsebojno primerljivi, vendar imata različne principe merjenja, na katerih temeljita. V našem raziskovalnem delu smo se osredotočili na merjenje termo-mehanskih lastnosti s TMA. [57]

V večini primerov v literaturi se za določanje temperature steklastega prehoda uporablja DSC. Nam bodo meritve, dobljene z DSC, služile za primerjavo z meritvami, dobljenimi na TMA. Metoda DSC temelji na merjenju toplotnega toka, ki prehaja skozi vzorec med njegovim segrevanjem, medtem, ko metoda TMA temelji na spremembi dimenzije vzorca v odvisnosti od spremembe temperature. [57]

Namen našega dela je bil določiti temperaturo steklastega prehoda, obnašanje materiala pod obremenitvijo različnih sil in koeficienta linearnega temperaturnega raztezka treh izbranih

materialov (polikarbonat, polimetil metakrilat in polivinil klorid). Ti trije materiali imajo različno strukturo. Seveda ima struktura makromolekul posameznega materiala velik vpliv na njegove termomehanske lastnosti. Različne funkcionalne skupine, ki so prisotne v sami strukturi, lahko zvišujejo ali znižujejo temperaturo steklastega prehoda.

Naša omejitev je bila oblika vzorca. Vzorce (polikarbonat, polivinil klorid in polimetil metakrilat) smo izrezali v obliko majhnih kvadratnih koščkov. Priprava vzorcev je ključnega pomena. Vzorci morajo biti dobro obdelani (brez ostrih robov), saj je termomehanska analiza zelo občutljiva metoda.

2 Polimeri

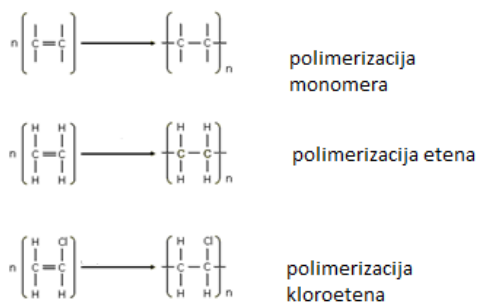
Polimeri so velike organske molekule, imenovane tudi makromolekule, katerih molska masa pogosto presega 10 000 g/mol. Do nastanka polimerov prihaja, ko se več majhnih molekul, ki jih imenujemo monomeri, poveže med seboj. Monomere opisujemo kot majhne reaktivne molekule, ki so pri sobnih pogojih najpogosteje v tekočem ali plinastem agregatnem stanju. [1]

2.1. POLIMERIZACIJA

Postopek povezovanja monomerov v polimer imenujemo polimerizacija, ki pa se lahko izvede po večih reakcijskih poteh.

2.1.1. ADICIJSKA ALI VERIŽNA POLIMERIZACIJA

Najpogostejša je adicijska ali verižna polimerizacija, ki je prikazana na Sliki 2-1. Princip poteka adicijske polimerizacije je, da iniciatorska spojina oz. katalizator sproži proces polimerizacije na nenasičenem organskem monomeru. Kot iniciatorji se pogosto uporabljajo takšne spojine, ki razpadejo na proste radikale že pri sobnih pogojih. Sam postopek adicijske polimerizacije lahko razdelimo na tri faze, in sicer: iniciacija verige, rast verige in zaključek verige. Polimerizacija oz. rast verige monomerov se nadaljuje vse dokler stranske reakcije ne prekinejo rasti, bodisi trčita dve verigi ali, je monomer v pomankanju. Aktivni konci rastoče verige monomerov se povezujejo z notranjimi enotami druge verige monomerov, zato v tem primeru dobimo razvejano strukturo novo nastalega polimera. [2,3]



Slika 2-1: Adicijska polimerizacija [4]

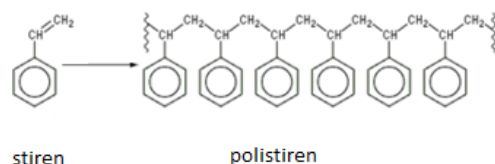
2.1.2. KONDENZACIJSKA POLIMERIZACIJA

Drugi pomemben postopek, ki je prikazan na Sliki 2-2, imenujemo kondenzacijska ali koračna polimerizacija.

Princip te vrste polimerizacije temelji na kondenzacijski reakciji, pri kateri organski difunkcionalni monomer ali dva monomera z dvema različnima funkcionalnima monomeroma reagirata med seboj in pri tem največkrat izločita vodo ali majhne molekule, kot stranski produkt. Med organske monomere, ki sodelujejo pri tej obliki kondenzacije uvrščamo diole, diamine, amino alkohole, aminokisliline in dikarboksilne kisliline. Tudi tukaj pogosto uporabljamo kisliline in baze, kot katalizatorje za pospešitev polimerizacije. Za

razliko od adicijske polimerizacije pri tej obliki potrebujemo toploto za sam potek reakcije. Sam proces kondenzacijske polimerizacije razdelimo na inicijacijo oz. začetek, propagacijo oz. rast verige, prenos verige in terminacijo oz. zaključek.

Poznamo tudi reverzno polimerizacijo, ki jo imenujemo hidrolitična depolimerizacija. [2,3,5]

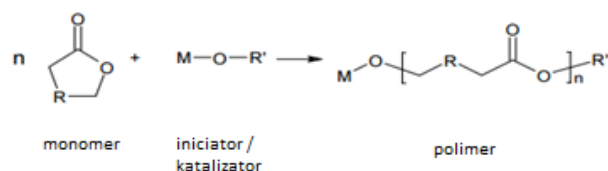


Slika 2-2: Kondenzacijska polimerizacija [3]

2.1.3. POLIMERIZACIJA ODPIRANJA OBROČA

Pod tretji pomemben postopek štejemo polimerizacijo, ki temelji na odpiranju obroča ali tako imenovano "ring-opening polymezaion".

Nekatere polimerizacije z odpiranjem obroča lahko štejemo pod verižne polimerizacije, vendar je večina teh reakcij zahtevnejših in vključujejo aktivirane monomere. Pri tem postopku se odpre obroč monomera, ki je lahko organski, organsko-kovinski ali anorganski. Polimerizacija poteka pod določenimi pogoji, od katerih je odvisen njen potek. Za razliko od adicijske in kondenzacijske polimerizacije, pri katerih je glavna gonilna sila pretvorba dvojne vezi v enojno, je tukaj najpomembnejši obroč in z njim povezane sterične omejitve. Proces polimerizacije z odpiranjem obroča poteka v grobem tako, da nenasičena ciklična organska spojina, kateri je dodan organokovinski katalizator, ohrani nenasičene vezi v strukturi, na katere se potem vežejo druge spojine. Med tem se odpre obroč spojine. Ta oblika polimerizacije je tehnološko zelo zanimiva, saj lahko z njo sintetiziramo polimere s specifičnimi lastnostmi, izdelamo sintetične nadomestke naravnih polimerov ali optimiziramo biorazgradljive polimere za različne medicinske, kmetijske in farmacevtske aplikacije. Shematsko je potek polimerizacije z odpiranjem obroča prikazan na Sliki 2-3. [2,6,7]



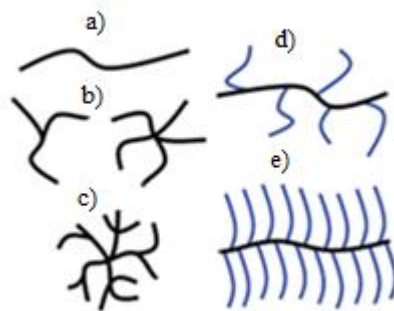
Slika 2-3: Polimerizacija z odpiranjem obroča [8]

2.2. DELITEV POLIMEROV GLEDE NA STRUKTURO

Polimeri se delijo po različnih lastnostih. Glede na izvor jih lahko ločimo na sintetično pridobljene, katerih glavni predstavniki so plastične mase in naravne, med katere uvrščamo naprimer celulozo, škrob in proteine. [1]

Glede na ponavljajoče se monomerne enote delimo polimere na homopolimere in kopolimere. Homopolimeri so polimeri, ki so sestavljeni samo iz ene vrste monomerov. Kopolimeri pa so polimeri, ki so sestavljeni iz dveh ali več različnih monomernih enot. [9]

Lastnosti polimerov niso odvisne samo od glavne verige in nanjo vezanih stranskih skupin, pač pa tudi od oblike makromolekule. Obstaja veliko strukturnih oblik makromolekul, najpogostejše, ki so prikazane na Sliki 2-4 so: linearna, oblika zvezde, razvejana oblika, cepljena oblika in oblika glavnika. [2]



Slika 2-4: Različne strukturne oblike polimerov, pod a) linearna oblika, b) zvezdasta oblika, c) zamrežena oblika, d) razvejan kopolimer in e) oblika glavnika [10]

2.2.1. LINERANI POLIMERI

Linearne polimere delimo v dve skupini. V prvo skupino uvrščamo homoverižne polimere, ki imajo v glavni verigi samo ogljikove atome.

To skupino polimerov običajno pridobivamo z adicijsko oz. verižno polimerizacijo. V drugo skupino uvrščamo heteroverižne polimere, ki lahko imajo v glavni verigi tudi druge atome, ne samo ogljikovih, kar je odvisno od monomera, ki polimerizira. To skupino polimerov pridobivamo s polikondenzacijo oz. koračno polimerizacijo. [11]

Lastnosti linearnih polimerov so posledica dolge linearne verige v njihovi strukturi, zaradi katere so dobro topni v nekaterih topilih, saj lahko molekule topila v to verigo zlahka prodrejo in jo tudi razdrejo. Tako pripravljene raztopine imajo visoko viskoznost, ker se verige polimera med seboj zapletejo in s tem omenemogočijo tok tekočine skozi strukturo. Slabost linearnih polimerov je, da razpadejo pri visokih temperaturah za razliko od polimerov, ki so zamreženi. [2]

2.2.2. RAZVEJANI POLIMERI

Razvejani polimeri in polimeri v obliki zvezde imajo višjo viskoznost tako v trdni obliki in obliki raztopin. To je posledica večje možnosti prepleta polimernih verig. Problem nastane v preveliki razvejanosti, kar vodi že v druge oblike makromolekul, kot je naprimer razvejana sferična obika. Posledica tega je, da je lahko viskoznost nižja celo od linearne oblike makromolekule ali od malo razvejane oblike makromolekule pri enaki molekulske masi. Z zamreževanjem polimerov se znižuje tudi težnja h kristalizaciji, zaradi tega, ker se razvejane verige ne morejo učinkovito zložiti med seboj. [2,12]

2.2.3. POSEBNE VRSTE POLIMEROV

V posebno skupino lahko zaradi primerljivih lastnosti uvrstimo makromolekule s cepljeno strukturo in makromolekule s strukturo glavnika. Tudi ti dve obliki makromolekul zavračata kristalizacijo, vendar imata visoko viskoznost na račun prepleta polimernih verig, glede na viskoznost linearnih molekul. [2]

Najbolj prepoznavni predstavniki te vrste makromolekul so kopolimeri, ki imajo, kot je bilo povedano že prej, glavno verigo sestavljeno iz ene vrste monomerov, ter stranske verige sestavljene iz drugih monomerov. Zaradi kombinacije različnih monomernih enot med seboj, lahko s sintezo kopolimerov dosežemo izboljšane lastnosti materiala. [2]

2.3. DELITEV POLIMEROV GLEDE NA OBNAŠANJE PRI POVIŠANI TEMPERATURI

Polimere lahko razvrstimo še po obnašanje pri povišani temperaturi, in sicer na termoplaste, elastomere in duroplaste. Za nas najpomembnejša skupina so termoplasti, med katere spadajo materiali, katere smo preučevali v okviru eksperimentalnega dela in bodo v nadaljevanju opisani podrobneje. [9]

2.3.1. TERMOPLASTI

Termoplaste sestavljajo linearne oblike makromolekul, ki so v amorfni termoplastih naključno navite, v semikristaliničnih termoplastih delno urejene v kristale. Ne glede na to razliko v strukturi, se vsi termoplasti talijo pri segrevanju oz. izpostavljanju visokim temperaturam. Termoplasti so topni v določenih topilih. [2,9]

Za amorfne termoplaste je najpomembnejša temperatura steklastega prehoda. Pod temperaturo steklastega prehoda so amorfni termoplasti trdni in togi, nad to temperaturo pa postanejo elastični. Če jih nadalje še izpostavimo temperaturi, njihova viskoznost začne padati, vendar zaradi njihove strukture temperature tališča ne moremo natančno določiti. [2,9]

Zaradi strukture, ki je delno urejena v kristale, so semikristalinični termoplasti pod temperaturo steklastega prehoda trdni. Pri tej vrsti termoplastov je pomembnejša temperatura tališča, pri kateri se začnejo kristali v strukturi taliti. Staljene kristale lahko s hlajenjem ponovno reformiramo. Na temperaturo tališča vpliva predvsem stopnja kristaliničnosti, ki nam pove, koliko termoplasta je kristaliničnega in pogoji, pri kateri poteka kristalizacija. Ponavadi se stopnje kristaliničnosti gibljejo med 25 % in 75 %. Tako, kot vsi materiali imajo tudi termoplasti svoje prednosti in slabosti. Prednosti so, da jih lahko pri povišani temperaturi,

ko imajo termoplasti mehko obliko, oblikujemo in varimo. Zaradi svoje preproste strukture je njihova proizvodnja kratka in zajema le fizično transformacijo. Če so obdelani na pravilen način, ne spuščajo plinov ali vodne pare in lahko jih ponovno uporabimo. Njihova velika slabost pa je predvsem neobstočnost pri povišanih temperaturah, zato jim večkrat dodajamo aditive, ki izboljšajo njihovo termično in kemijsko stabilnost. Najpogostejši predstavniki termoplastov so polivinil klorid, polikarbonat, polipropilen, polietilen itd. [2,13]

2.3.1.1. PROIZVODNJA TERMOPLASTOV

Termoplaste tehnološko proizvajajo na več načinov, od katerih so najpomembnejše tehnike brizganja, ekstrudiranja, pihanja in termoformiranja.

Največkrat se v industriji uporablja metoda injiciranja. Gre za popolnoma avtomatiziran proces, katerega lahko uporabljamo tako v laboratorijskem merilu, kot za masovno proizvodnjo. Glede na to, za kakšen namen uporabljamo metodo, se proces ločuje po sili spenjanja orodja brizgalne naprave. V brizgalno napravo nasujemo umetno maso v obliki zrn. Dozirni polž jo potisne v napravo v kateri se s pomočjo grelca stali. Brizgalna šoba injicira staljeno plastiko v določen kalup, kjer se ta ohladi. Po ohlajanju odpremo kalup in dobimo končni izdelek. Ker gre za popolnoma avtomatiziran proces so stroški nakupa naprave in obratovalni stroški visoki, vendar s tem procesom dosegamo visoke proizvodne zmogljivosti, majhno količino odpadkov in malo potrebne obdelave končnega izdelka po brizganju.

Proces ekstrudiranja je zelo podoben procesu injiciranja, edina razlika je v tem, da pri tem procesu uporabljamo matrico in ne kalupa za obliko končnega proizvoda. Ko se končni izdelek ekstrudira skozi matrico, moramo le tega ohladiti z vodo ali oljem. Ker je pri tej metodi uporabljena matrica, lahko to metodo uporabljamo za proizvodnjo dolgih izdelkov z nespremljivim oz. konstantnim premerom, kot so daljše cevi, različni profili in izolirane električne žice. Za mešanje več različnih polimerov med seboj pa uporabljamo večpolžne ekstrudorje.

Metodo pihanja uporabljamo za izdelavo votlih predmetov in temelji na vpihovanju zraka v plastiko, katera se kasneje razširi po stenah določenega kalupa. Na tej metodi temelji izdelava vseh vrst plasten. Ločimo med ekstruzivnim pihanjem, pri katerem vstavimo material v kalup in te se nato s pomočjo vpiha plina razporedi po notranjih stenah kalupa. To metodo uporabljamo za večje izdelke (1,5 kg do 250 kg). Za manjše in fine predmete, kot so tube za kreme ali ampule uporabljamo tehniko brizgalnega pihanja. Tukaj material v obliki tulca izbrizgamo v kalup. Konec tulca nam služi za vpih zraka. Pomembno je tudi raztezno pihanje, ki se uporablja za močnejše vrste plasten, predvsem za shranjevanje različnih vrst gaziranih pijač. Osnovo za raztezno pihanje dobimo bodisi z ekstruzijskim bodisi z injeksijskim pihanjem. Že na ta način pripravljen izdelek s pomočjo naprave raztegnemo v obe osi. S tem pridobimo zelo pomembno povečanje togosti in trdnosti, ter zmanjšamo težo izdelka, prepustnost za kisik, ogljikov dioksid in vodno paro. Proces termoformiranja uporabljamo za proizvodnjo nezahtevnih in cenenih izdelkov, kot so naprimer embalaža in različne plastične plošče. Princip termoformiranja je nezahteven in poteka tako, da plošče iz plastičnega materiala izpostavimo visoki temperaturi in jih nato na različne načine oblikujemo v določeno obliko. Ti načini so vlečenje, raztegovanje in krivljenje. [9,14-16]

2.3.2. DUROPLASTI

Duroplasti so visokozamrežene makromolekule, kar jim omogoča veliko trdnost in tudi obstojnost določene oblike. Vezi med molekulami v duroplastih so tako močne, da ne razpadejo niti med segrevanjem, ampak šele ob sežigu. Zaradi svoje zamrežene strukture so za razliko od termoplastov tudi temperaturno zelo obstojni. Niso topni. Proizvajajo jih predvsem z metodo injiciranja. Med duroplaste uvrščamo smole. [26]

2.4 TEMPERATURA STEKLASTEGA PREHODA

Termoplaste okarakteriziramo z dvema temperaturama in glede na ti predvidimo njihove lastnosti, ki nam omogočajo izbiro materiala za določene aplikacije. To sta temperatura steklastega prehoda, T_g , in temperatura tališča, T_m , (Slika 2-5). Na isti sliki sta prikazani še temperatura kristalizacije, T_c , in temperatura razpada, T_d . [2]

Temperatura steklastega prehoda (T_g - glass transition point) nam pove, pri kateri temperaturi polimer spremeni strukturo iz togega v elastično (gumijasto) stanje. S segrevanjem polimera povečamo difuzivnost majhnih molekul v polimeru, ki se lahko bolj gibljejo, in posledica je večja elastičnost materiala. V območju temperature steklastega prehoda imajo polimeri strukturo amorfne tekočine, ampak mehanske lastnosti trdnega stanja polimera. V praksi to pomeni, da je polimer v območju temperature steklastega prehoda trden in relativno krhek. [17]

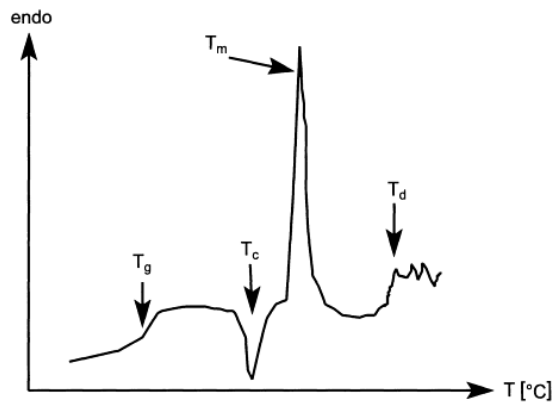
Opazimo, da je veliko lastnosti elastomerov odvisnih prav od te temperature. Ta nam poda ključne lastnosti materiala. Uporabljamo jo kot osnovo za študije lastnosti polimerov. Uporabljamo jo še pri kontroli kakovosti v procesu proizvodnje polimerov, določevanju njenega vpliva na končno homogenost produkta, za identifikacijo oz. prepoznavanje elastomera, sestavo kopolimerov, učinkovitost plastificiranja elastomera in za preučevanje mikrostrukture elastomerov. [18]

Pomembni faktorji, ki vplivajo na temperaturo steklastega prehoda, so specifični za posamezen elastomer. Med nje uvrščamo razlike pri kalibraciji sobne temperature uporabljenih aparatov za določevanje temperature steklastega prehoda, porast oz. zvišanje temperature steklastega prehoda v odvisnosti od stopnje vulkanizacije elastomera in uporabljene sile, s katero obremenimo vzorec, razlike v mikrostrukturi, razlike v razpoložljivosti različnih stopenj istega elastomera z drugačno sestavo ali dodanimi komponentami. [18]

Med tehnike, s katerimi določamo točko steklastega prehoda, pa spadajo: diferenčna dinamična kalorimetrija, termomehanska analiza in dinamična mehanska analiza. [18]

2.5 TEMPERATURA TALIŠČA

Temperatura tališča ponazarja temperaturo, pri kateri se stali še zadnji kristal materiala. Točko tališča poznamo samo pri kristaliničnih in semikristaliničnih polimerih in jo je relativno lahko določiti. V veliko primerih nam pomaga pri identifikaciji nekega neznanega polimera. Točka tališča je določena z velikostjo kristalov in temelji na principu, da se manjši kristali talijo najprej. [19]



Slika 2-5: Termogram semikristaliničnega polimera [23]

2.6 KOEFICIENT TEMPERATURNEGA RAZTEZKA

Fizikalne in mehanske lastnosti polimerov so odvisne predvsem od temperature in tlaka. Značilosti polimera so odvisne od njegove izpostavljenosti temperaturi in tlaku že med njegovo proizvodnjo. Za nas je najpomembnejši koeficient temperaturnega razteza polimerov, ki smo ga preučevali v okviru eksperimentalnega dela. [20]

Koeficient temperaturnega raztezeka materiala nam pove, koliko se spremeni njegova dolžina ali volumen pri spremembi temperature. Skupni koeficient temperaturnega razteka imenujemo koeficient linearnega temperaturnega raztezka, ki ga izračunamo na podlagi razlike dolžine vzorca pri sobni temperaturi in kasneje pri spremenjeni temperaturi. Pomemben je za določanje karakteristik materiala in izbiri materiala za različne aplikacije. [21]

Polimeri imajo različne koeficiente temperaturnega raztezka, saj so le-ti odvisni od njihove strukture. Gibljejo se nekje med $(50 - 400) \cdot 10^{-6} \mu\text{m}/^\circ\text{C}$.

Glede na strukturo makromolekul polimera je bilo ugotovljeno, da imajo najvišje koeficiente temperaturnih raztekov polimeri z linearno in razvejano obliko makromolekul. To je posledica šibke intermolekularne sekundarne vezi in majhnega zamreženja makromolekul. S povečevanjem zamreževanja makromolekule koeficient temperaturnega raztezka zmanjša. Najnižje vrednosti so zasledili pri omrežju zamreženih polimerov, ki imajo v makromolekulah vezi skoraj popolnoma kovalentne. [22,23]

Koeficient linearnega temperaturnega raztezka izračunamo po naslednji formuli:

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT} \quad (2.1)$$

kjer je,

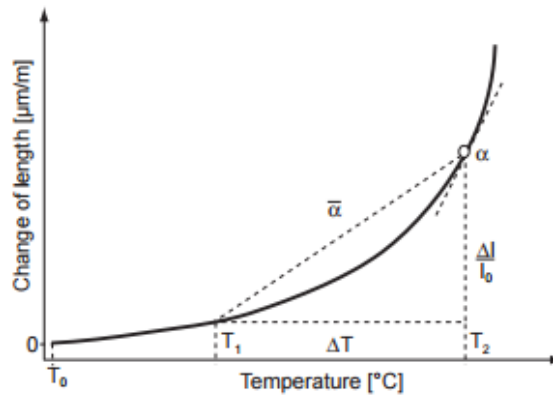
α koeficient linearnega temperaturnega raztezka ($\mu\text{m}^\circ\text{C}$),

l dolžina vzorca (mm),

dl sprememba dolžine vzorca in

dT sprememba temperature. [24]

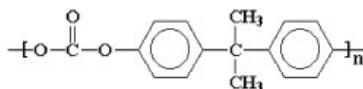
Grafični prikaz izračuna je prikazan na Sliki 2-6.



Slika 2-6: Grafični prikaz izračuna koeficienta linearnega raztezka [25]

2.7. POLIKARBONAT

Polikarbonat zaradi njegovih lastnosti uvrščamo med visoko zmogljive materiale. Spada med termoplaste in ima širok temperaturni razpon, v katerem je uporaben, in sicer med $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Njegova temperatura steklastega prehoda je približno $145\text{ }^{\circ}\text{C}$. Med vsemi termoplasti ima najvišjo odpornost proti udarcem, zelo dobro termično in dimenzijsko stabilnost. Struktura polikarbonata je prikazana na Sliki 2-7. [27,28]



Slika 2-7: Struktura polikarbonata [29]

Sestavljen je iz dveh delov, in sicer iz bifenola A, in karbonatne skupine. Bifenol A (BPA) je organska spojina, ki je sestavljena iz dveh fenolnih funkcionalnih skupin. Struktura bifenola A, zagotavlja močno vez v strukturi polikarbonata, ki je odgovorna za lastnosti materiala. [30,31]

Polikarbonate sintetiziramo na dva različna načina. Prvi način je Schotten- Baumannova reakcija fosgena z aromatsko di-hidroksi spojino. Tukaj poteka postopna polimerizacija - polikondenzacija, pri kateri se ob vsaki reakciji monomera izloči kloridni ion. Problem, pri tej vrsti sinteze predstavljata fosgen, ki je zelo toksičen in smrten, ter ostanki kloriranih organskih topil, ki se uporabljajo med sintezo in tako onesnažujejo okolje. [32,33]

Drugi postopek sinteze uporablja polikondenzacijo z di-fenil karbonatom v fazi taline. Prednost te sintezne poti je, da ne vsebuje fosgena, vendar zaradi visokih temperatur, visoke viskoznosti in nizkih tlakov težko nadzorujemo molekulsko maso in stranske reakcije. Zaradi teh pomankljivosti je lahko končni produkt obarvan rumeno. Mehanske in termične lastnosti so predstavljene v Tabeli 2-1 [32,33]

Tabela 2-1: Mehanske in termične lastnosti polikarbonata [1,34]

Mehanske / termične lastnosti	Vrednost
Temperatura tališča, T_m	$235\text{ }^{\circ}\text{C}$
Natezna trdnost, σ	$(70 - 80)\text{ N/mm}^2$
Najvišja možna temperatura uporabe, T_{max} .	$125\text{ }^{\circ}\text{C}$
Koeficient linearnega temperaturnega raztezka, α	$(65 \cdot 10^{-6})\mu\text{m}/^{\circ}\text{C}$
Gostota, ρ	$1,20\text{ g/cm}^3$

Polikarbonat ima zaradi svojih dobrih termičnih in mehanskih lastnosti širok spekter uporabe. Največ se uporablja v proizvodnji elektronike, za izdelavo konektorjev, mobilnih telefonov, električnih polnilcev, ter na splošno za orodja, različne vrstalaže in medicinske aplikacije. [35]

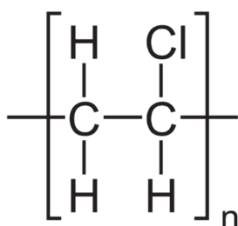
2.8. POLIVINIL KLORID

Polivinil klorid je eden izmed najbolj razširjenih polimerov. Je trd, a krhek material. Spada med termoplaste in ima zaradi svojih dobrih lastnosti širok spekter uporabe. Nekaj mehanskih in termičnih lastnosti je podanih v Tabeli 2-2. Kljub visoki kemični odpornosti in nizki ceni ima v primerjavi z drugimi termoplasti dokaj slabe termične lastnosti. Njegova temperatura steklastega prehoda namreč znaša približno 80 °C. Njegova uporabnost pa sega nekje do 60 °C, kjer se začne spreminjati iz trdnega v bolj elastično stanje. [36]

Tabela 2-2: Mehanske in termične lastnosti polivinil klorida [1,36]

Mehanske / termične lastnosti	Vrednost
Temperatura tališča, T_m	190 °C
Natezna trdnost, σ	2,60 N/mm ²
Najvišja možna temperatura uporabe, T_{max} .	60 °C
Koeficient linearnega temperaturnega raztezka, α	$(80 * 10^{-6})\mu\text{m}/^\circ\text{C}$
Gostota, ρ	1,38 g / cm ³

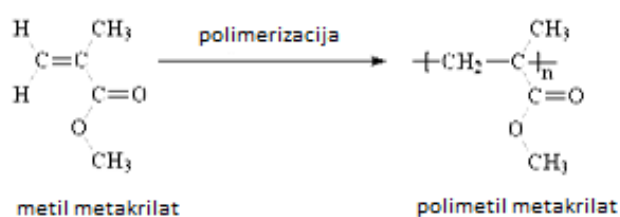
Polivinil klorid, katerega osnovna struktura oz. monomerna enota je prikazana na Sliki 2-8, sintetiziramo s polimerizacijo vinil klorida, kot osnovne strukture po mehanizmu prostih radikalov. Kot glavno surovino monomera polivinil klorida pa uporabimo zemeljski plin, olje ali sol iz morske vode. Njegovo največje področje uporabe je konstrukcijska industrija, predvsem za izdelavo okenskih profilov in polic. Drugače se uporablja še pri proizvodnji elektronike in v avtomobilski industriji. [36,37]



Slika 2-8: Struktura polivinil klorida [38]

2.9. POLIMETIL METAKRILAT

Polimetil metakrilat (PMMA) je trden in transparenten material, ki ima odlično odpornost proti ultravijoličnemu sevanju in vremenskim vplivom. Spada med termoplaste in je zaradi svojih lastnosti veliko uporabljata, kot alternativa za steklo. Njegova temperatura steklastega prehoda znaša približno 105 °C, torej po tej doseženi temperaturi dobi bolj elastično strukturo. Osnovno strukturo polimetil metakrilata, ki je prikazana na Sliki 2-9, predstavlja ester metakrilne kisline. PMMA sintetiziramo s polimerizacijo osnovnega polimera, po mehanizmu prostih radikalov. [39,40]



Slika 2-9: Osnovna struktura PMMA (levo) [41]

Kadar ne potrebujemo materiala z zelo veliko trdnostjo, predstavlja polimetil metakrilat zaradi svojih lastnosti ekonomsko alternativo za polikarbonat. Zaradi njegovih odličnih lastnosti ima širok spekter uporabe. Lahko ga obarvamo, dobro oblikujemo, luknjamo itd. Največ se uporablja v avtomobilski in letalski industriji. Uporablja se tudi kot material za implantante. [39]

Tabela 2-3: Mehanske in termične lastnosti PMMA [1,42]

Mehanske / termične lastnosti	Vrednost
Temperatura tališča, T_m	160 °C
Natezna trdnost, σ	76 N/mm ²
Najvišja možna temperatura uporabe, T_{max} .	90 °C
Koeficient linearnega temperaturnega raztezka, α	$(90 * 10^{-6}) \mu\text{m}/^\circ\text{C}$
Gostota, ρ	1,20 g / cm ³

3 METODE DELA

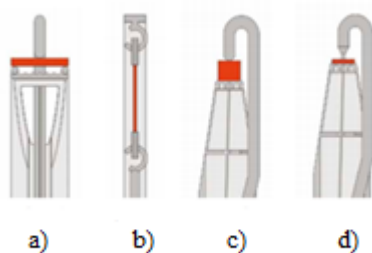
3.1. TMA

Termomehansko analizo uporabljamo kot orodje za merjenje in določanje različnih lastnosti materialov. Najpogosteje jo uporabljamo za določanje:

- temperature steklastega prehoda,
- temperature mehčanja,
- koeficienta temperaturnega raztezka,
- temperature tališča in
- elastičnosti materiala.

Princip merjenja temelji na spremembi dimenzij vzorca pri različnih temperaturah in mehanskih obremenitvah. Merilni člen, ki je konstantno v stiku z merjenim materialom, nam kot rezultat poda spremembo dimenzije vzorca v odvisnosti od temperature ali časa.

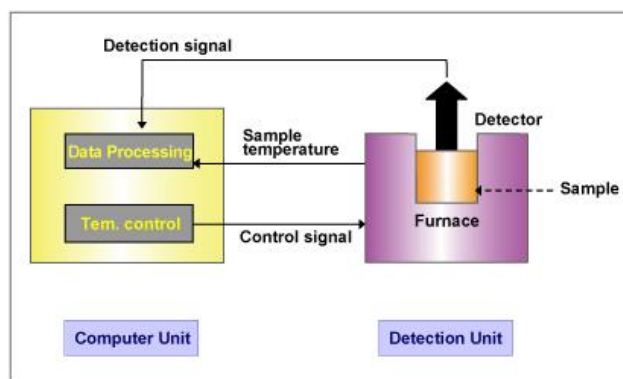
Vzorec, ki ga merimo, je najpogosteje v obliki trdnega delčka, vendar lahko merimo tudi vzorce v obliki tankih filmov in vlaken. Določena je maksimalna dolžina vzorca, ki znaša 20 mm. Pri merjenju uporabljamo različne vrste sond, ki so prikazane na Sliki 3-1. [2,43]



Slika 3-1: Različne vrste sond za TMA, a) sonda za upogib, b) sonda za nateg, c) sonda za raztezek in d) sonda za merjenje penetracije.[43]

Pri merjenju temperature steklastega prehoda in linearnega temperaturnega raztezka uporabljamo sondo z ravnim tipalom. Vzorec, ki je vstavljen v aparaturo na Sliki 3-2, je zaprt v grelec oz. peč. Ta ga segreva v odvisnosti od nastavljene metode. Metodo si nastavimo sami, glede na naše zahteve in potrebe. V programu določimo minimalno in maksimalno temperaturo, silo s katero bomo delovali na vzorec in hitrost segrevanja. Sonde z ravnim tipalom lahko delujejo samo pod nižjo obremenitvijo vzorca, medtem, ko sonde, ki jih uporabljamo za penetracijo (sonde s koničastim tipalom) prenesejo veliko večjo obremenitev. [2,43,44]

Pripadajoča programska oprema (STAR SW 9.30 in STAR SW 10.0) določi temperature steklastega prehoda na tri načine, in sicer, kot začetno, srednjo in končno temperaturo (Onset, Midpoint, Endset). Program poda tudi tangente, s katerimi korigiramo njihovo prilagajanje krivuljam, da zadovoljimo čim boljše prilagajanje sami krivulji. Temperatura steklastega prehoda se nahaja na presečišču tangent.



Slika 3-2: Shema aparature TMA [45]

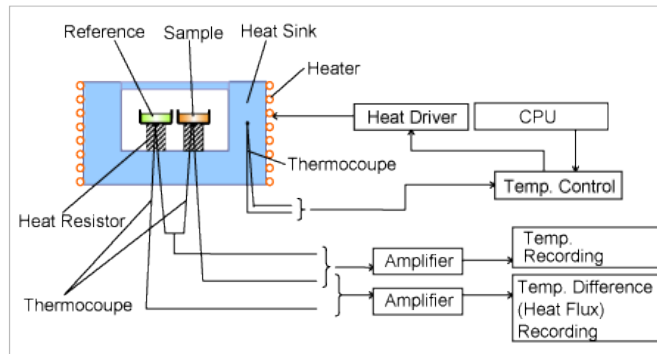
Program, ki ga uporabljamo za merjenje termomehanskih lastnosti materiala, v našem primeru aparature TMA 40 proizvajalca Mettler Toledo, se imenuje Star SW 8.10. Merjenje in beleženje podatkov je računalniško vodeno.

3.2. DSC

Diferencialna dinamična kalorimetrija je metoda, ki temelji na merjenju toplotnega toka skozi preiskovan vzorec. Uporabljamo jo predvsem za karakterizacijo materialov, pri katerih zasledujemo njihovo obnašanje pri različnih temperaturah in njihovo sestavo. Z diferencialno dinamično kalorimetrijo lahko določimo :

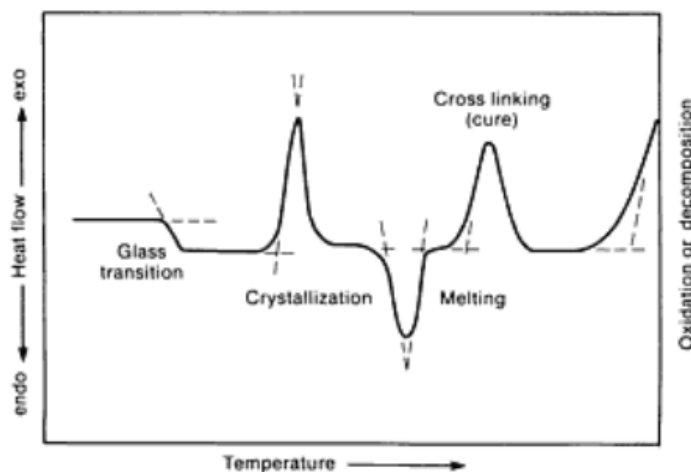
- temperaturo steklastega prehoda,
- temperaturo kristalizacije,
- temperaturo tališča in
- temperaturo uparjanja hlapnih.

V aparaturi, ki je prikazana na Sliki 3-3, sta vstavljeni preiskovan vzorec in referenčni vzorec. Oba sta zaprta v peči oz. grelni enoti. Vzorec ustrezne velikosti, ki je v našem primeru v trdni obliki, vstavimo v aluminijast lonček volumna 40 μm . Na drugo stran vstavimo prazen referenčni aluminijast lonček. Lonček s preluknjanim pokrovčkom stehamo preden dodamo vzorec ter po dodatku vzorca, da natančno določimo maso vzorca. S posebno pripravo (stiskalnico) lonček zapremo. [1,46,47,48]



Slika 3-3: Shema aparature DSC [49]

Vzorec prehaja skozi celoten proces, odvisno od njegove sestave skozi različne faze, ki so prikazane na Sliki 3-4.



Slika 3-4: Shematski prikaz DSC krivulje [50]

Ko začnemo s segrevanjem preiskovanega vzorca, ta najprej preide skozi fazo steklastega prehoda (Glass transition). Pod temperaturo steklastega prehoda je material (amorfni ali semikristalinični) trden in krhek, zaradi ukleščenih in med seboj prepletenih vezi, po temperaturi steklastega prehoda, so vezi že manj toge in drsijo med seboj, pa postane bolj mehak in fleksibilen. Faza steklastega prehoda je endotermni proces, ker energijo porabljamo za premik vezi. [50,51]

Skozi fazo kristalizacije (Crystalization) prehajajo samo kristalinični in nekateri semikristalinični (odvisno od stopnje kristaliničnosti) materiali. Faza kristalizacije je eksotermni proces. Energija se sprošča, ko se razdre osnovna postavitev vezi v makromolekuli, ki postane naključna. [50,51]

Naslednja faza, je taljenje (Melting), pri kateri material spremeni stanje iz trdnega v tekoče (talino). Faza taljenja je endotermni proces. Medmolekulske vezi absorbirajo energijo, ko se material začne taliti, ter kasneje razpadejo. [50,51]

Zadnja faza, skozi katero preide material se imenuje faza utrjevanja (Cross linking). Med to fazo posamezne verige tvorijo ponovne povezave z ostalimi vezmi. To bi lahko imenovali tudi zamreževanje. Fazo strjevanja uvrščamo in na grafu zasledimo, kot eksotermni proces. [50,51]

4 EKSPERIMENTANLI DEL

V okviru eksperimentalnega dela smo izvedli merjenje različnih termomehanskih lastnosti polikarbonata, polivinil klorida in polimetil metakrilata. Merjenje je potekalo na TMA in DSC aparaturi. V osnovi je bil naš glavni cilj izmeriti temperaturo steklastega prehoda, temperaturni raztezek materiala in obnašanje materiala pod obremenitvijo različnih sil. Kot primerjalno metodo za merjenje temperature steklastega prehoda smo uporabili DSC.

4.1 KALIBRACIJA TMA 40

Pred merjenjem naših vzorcev smo kalibrirali aparaturo. Glede na merjenje različnih termomehanskih lastnosti je bila potrebna kalibracija debeline, temperature in statične obremenitve.

Kalibracijo debeline smo izvedli po predpisanem postopku. Umerjanje je potekalo s tremi ploščicami debeline 1, 1,7 in 2 mm. Ploščice za umerjanje je potrebno pred vsako uporabo očistiti. Postopek predpisuje izmenjajoče se vstavljanje ploščic, ki nam s pomočjo programske preračunanih koeficientov popdajo debelino vzorca.

Kalibracijo temperature je ob rednem merjenju na aparaturi potrebno izvajati na (2-3) mesece. To izvedemo s tremi čistimi kovinami, ki so priložene, kot standard. Po določenem zaporedju vstavimo kovine, in sicer, kositer, aluminij in srebro, ki jih ločimo med seboj z vmesnimi diski v aparaturo in po predpisani metodi segrevamo. Vmesni diski služijo, da se ob taljenju, kovine ne sprimejo med seboj.

Silo umerjamo s priloženo utežjo. Najprej program izmeri koeficient brez uteži in nato, ko jo ponovno vstavimo z utežjo. Tako je umerjanje končano.

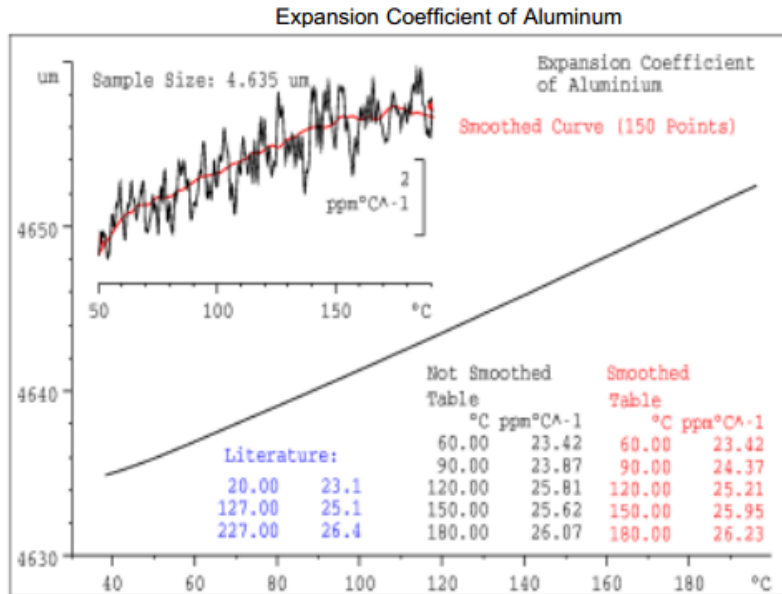
4.2. MERJENJE STANDARDOV

Da bi se prepričali, ali bodo naše meritve zanesljive in točne, smo izmerili koeficient linearnega temperaturnega raztezka in temperaturo steklastega prehoda dveh standardov.

Za merjenje linearnega temperaturnega raztezka smo kot standard uporabili aluminijev cilindar, debeline 4,635 μm . Merjenje je potekalo po naslednji metodi:

- segrevanje : (30 – 200) °C,
- hitrost segrevanja: 10 K/min,
- statična obremenitev: 0,1 N.

Po končanem merjenju smo primerjali diagram dimenzije vzorca v odvisnosti od temperature s standardnim diagramom, ki je prikazan na Sliki 4-1.

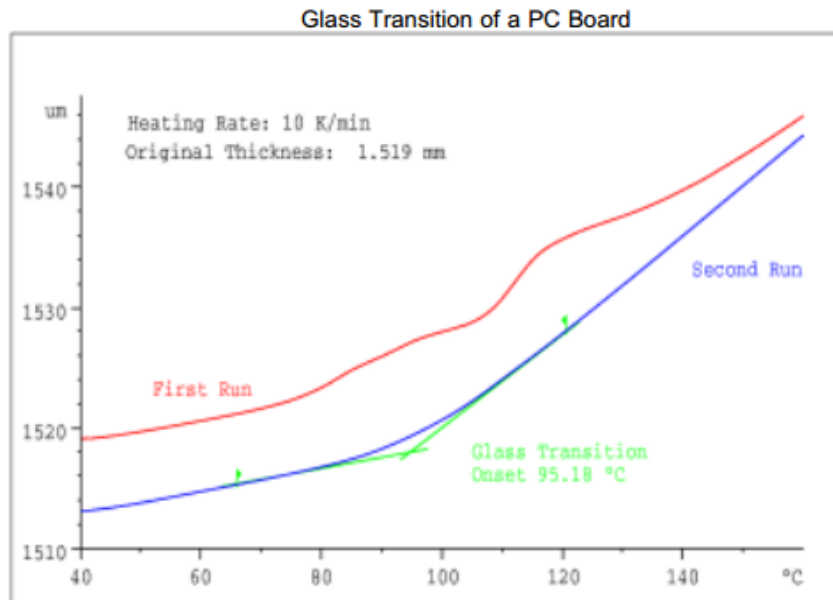


Slika 4-1: Diagram za določanje koeficienta linearnega raztezka standarda [52]

Za merjenje temperature steklastega prehoda smo izbrali priložen standard PC Board. Merjenje je potekalo po naslednji metodi:

- segrevanje: (30 – 250) °C,
- hitrost segrevanja: 10 K/min in
- statična obremenitev: 0,1 N.

Vzorec PC Board smo obdelali z brusilnim papirjem, da smo dobili gladko površino merjene ploskve. Vstavili smo ga med dva silika diska ter pričeli z merjenjem po predpisani metodi. Po zaključenem merjenju smo na dobljenem diagramu dimenzije vzorca v odvisnosti od temperature določili temperaturo steklastega prehoda. Rezultat je bil primerljiv s teoretičnim rezultatom. Na Sliki 4-2 je prikazana krivulja za standard PC Board.



Slika 4-2: Temperatura steklastega prehoda standarda PC Board [52]

4.3. MERJENJE TEMPERATURE STEKLASTEGA PREHODA S TMA

Temperaturo steklastega prehoda smo merili za polikarbonat, polimetil metakrilat in polivinil klorid. Dobljene grafe smo kasneje ovrednotili na pripadajoči programski opremi.

Vzorec polikarbonata smo dobili v obliki plošče, velikosti (30x30) cm. Iz te smo odrezali vzorec za merjenje velikosti (2x2) mm in ga s pomočjo brusnega papirja grobosti 1000 ob robovih zbrusili, saj bi lahko ostri robovi vplivali na samo meritev. Pri merjenju mora biti merjena površina vzorca popolnoma ravna. Vzorec smo vstali med 2 silika diska, ki sta vedno prisotna pri merjenju na TMA in nimata vpliva na samo meritev.

Metoda:

- segrevanje vzorca: (25 – 180) °C,
- hitrost segrevanja: 5 K/min,
- statična obremenitev: 0,02 N.

Za merjenje smo izbrali sondo s ploščato konico, saj je za merjenje te vrste termomehanskih lastnosti najbolj primerna. Izvedli smo dve segrevanji vzorca po enaki metodi. Prva krivulja segrevanja (First heating run) nam daje približno območje točke posteklenitve materiala, medtem ko nam druga krivulja segrevanja (Second heating run) poda boljši naklon krivulje in s tem bolje viden prehod posteklenitve. Pri prvem segrevanju vzorec normalno segrejemo

po obstoječi metodi, nato pa ga ohladimo na sobno temperaturo in kasneje še enkrat segrejemo po enaki metodi. Kot končen rezultat smo uveljavljali rezultate merjenja drugega segrevanja. Izvedli smo vsaj tri paralelne meritve.

Tudi polimetil metakrilat smo dobili v obliki plošče velikosti (30x30) cm in iz nje odrezali vzorec za merjenje velikosti (2x2) mm. Vzorec smo obdelali popolnoma enako, kot vzorec polikarbonata.

Metoda:

- segrevanje vzorca: (25 – 130) °C,
- hitrost segrevanja: 5 K/min,
- statična obremenitev: 0,02 N.

Izbrali smo sondo s ploščatim koncem. Na vzorcu smo izvedli dve segrevanji.

Tretji material je bil polivinil klorid, oblika vzorca je bila ponovno v obliki plošče, velikosti (30x30) cm. Merjen vzorec je imel velikost (2x2) mm. Za merjenje smo ga pripravili na enak način, kot prejšnja dva materiala.

Metoda:

- segrevanje: (25 – 100) °C,
- hitrost segrevanja: 5 K/min,
- statična obremenitev: 0,02 N.

Temperaturo steklastega prehoda smo določali s sondo, ki ima ploščato konico. Ponovno smo izvedli dve segrevanji vzorca.

4.4. DOLOČANJE TEMPERATURE STEKLASTEGA PREHODA Z DSC

Za določanje temperature steklastega prehoda z DSC metodo smo uporabili enake tri materiale, kot pri določanju te temperature s TMA. DSC metoda nam je služila kot primerjalna. Pri rezultatih je prišlo do manjših odstopanj, vendar je potrebno upoštevati, da imata TMA in DSC različne principe merjenja. Za ovrednotenje grafov smo uporabili pripadajočo programsko opremo. Najprej smo določali temperaturo steklastega prehoda na koščku materiala, odrezanem iz plošče v približni velikosti (1x1) mm, nato smo pri naslednji meritvi material razrezali na manjše koščke in ugotavljali, ali velikost oz. oblika vzorca vplivata na rezultat.

Postopek priprave materiala (polikarbonata, polimetil metakrilata, polivinil klorida) pred meritvami je bil enak za vse tri vzorce. Iz plošče velikosti (30x30) cm smo odrezali manjši košček ustrezne plastične mase. Nato smo v prej stariran prazen aluminijast lonček, velikosti 40 µm dodali vzorec in si zapisali zatehto. Aluminijast lonček z vzorcem smo v stiskalnici zaprli in pričeli z merjenjem.

Metoda:

- segrevanje vzorca (25 – 300) °C
- hitrost segrevanja: 5 K/min

V nadaljevanju raziskav smo isti material razrezali še na manjše koščke in ponovili postopek merjenja po enaki metodi, kot je bila uporabljena na predhodnem vzorcu.

4.5. MERJENJE TEMPERATURE STEKLASTEGA PREHODA S TMA PRI RAZLIČNIH SILAH

Temperaturo steklastega prehoda smo izmerili tudi pri različnih statičnih obremenitvah. Pri prejšnjih meritvah na TMA smo uporabljali obremenitev, ki je znašala 0,02 N. Meritve smo izvedli še pri (0,01, 0,1 in 0,5) N. Za vsako meritev smo uporabili drugi vzorec materiala. Za merjenje pri še višjih silah pa bi potrebovali dodatne uteži, s katerimi nismo razpolagali. Merjenje pri različnih silah smo na vsakem materialu ponovili dvakrat. Za razliko od merjenja pri obremenitvi 0,02 N, kjer smo izvajali prvo in drugo segrevanje vzorca, smo tukaj izvedli samo prvo segrevanje. Med prvim in drugim segrevanjem mora biti vzorec hlajen in nato spet segrevan, kar pa lahko pod obremenitvijo večjih sil pripelje do razcepljenosti sonde in posledično do njene netočnosti.

Priprava vzorcev polikarbonata, polimetil metakrilata in polivinil klorida je potekala enako, kot pri obremenitvi 0,02 N.

Metoda:

- segrevanje vzorca: (25 – 180) °C
- hitrost segrevanja: 5 K/min
- statična obremenitev: (0,01, 0,1 in 0,5).

4.6. MERJENJE KOEFICIENTA LINEARNEGA TEMPERATURNEGA RAZTEZKA S TMA

Koeficient linearnega temperaturnega raztezka materialov smo izmerili s TMA. Opazovali smo, kako se preiskovani vzorec obnaša med segrevanjem in kakšne so spremembe njegove debeline. Koeficient linearnega temperaturnega raztezka smo določili iz meritev vzorcev po enaki metodi, kot pri merjenju temperature steklastega prehoda. Meritve smo ponovili vsaj trikrat.

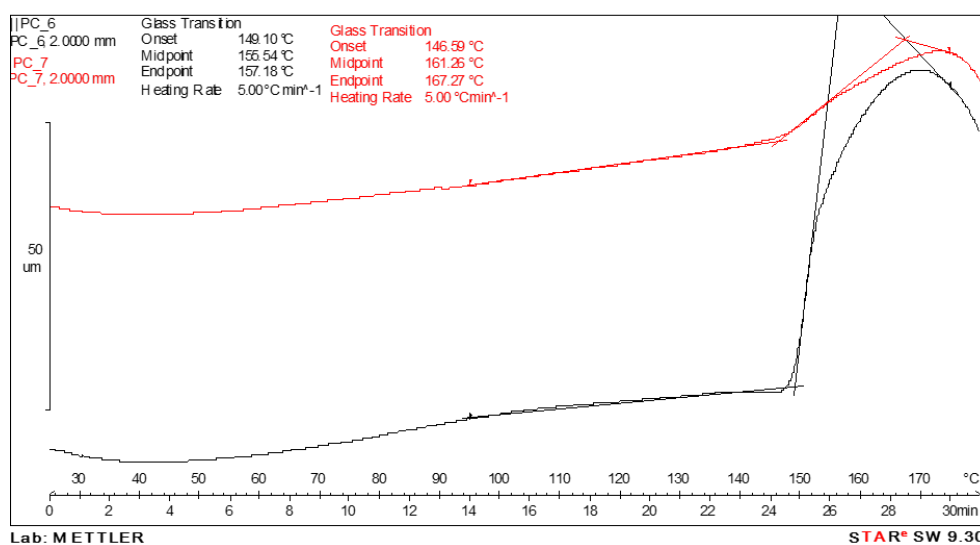
5 REZULTATI IN DISKUSIJA

5.1. POLIKARBONAT

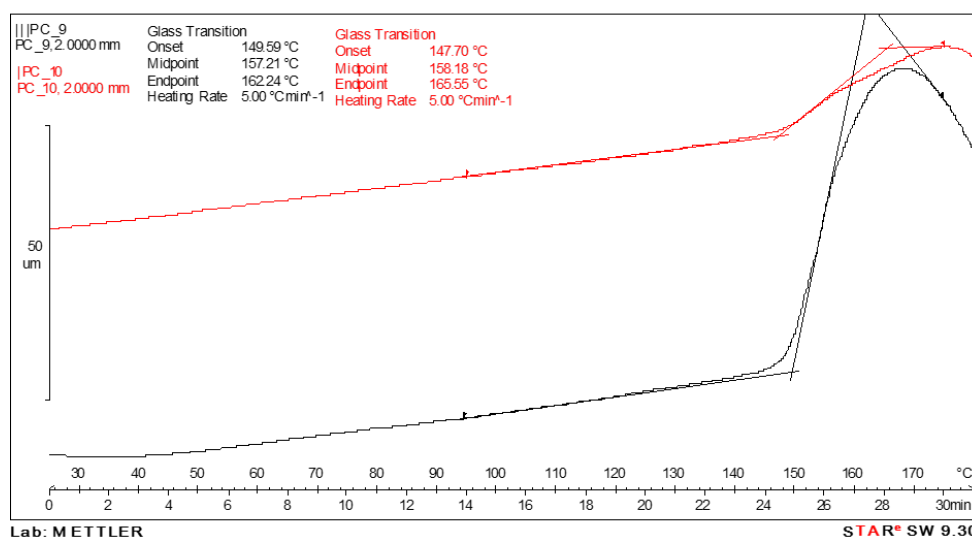
V tem podpoglavju so zbrane meritve in rezultati za polikarbonat.

5.1.1. TEMPERATURA STEKLASTEGA PREHODA DOLOČENA S TMA

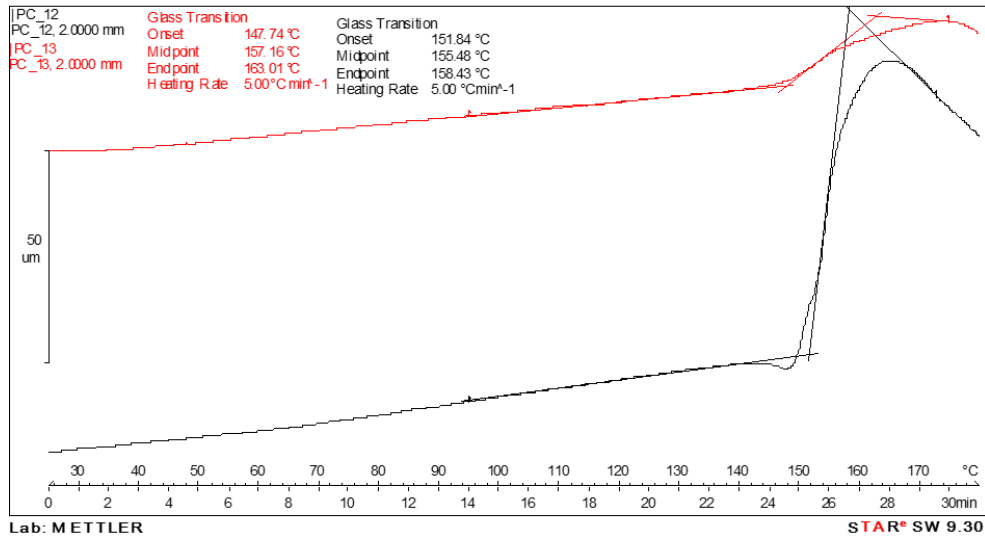
Kot rezultat meritev s TMA smo dobili diagrame, ki so predstavljeni na Slikah 5-1 do 5-3. Določili smo temperaturo steklastega prehoda polikarbonata. Na Slikah 5-1 do 5-3 je prikazana odvisnost spremembe dimenzije vzorca polikarbonata od temperature pri treh ponovitvah.



Slika 5-1: Temperatura steklastega prehoda polikarbonata izmerjena s TMA (1. meritev)



Slika 5-2: Temperatura steklastega prehoda polikarbonata izmerjena s TMA (2. meritev)



Slika 5-3: Temperatura steklastega prehoda polikarbonata izmerjena s TMA (3. meritev)

Na Slikah 5-1 – 5-3, predstavljajo črne krivulje prvo segrevanje, rdeče krivulje pa drugo segrevanje istega vzorca.

Pri vseh treh ponovitvah lahko iz obeh krivulj vidimo, da se na začetku, ko pričnemo s segrevanjem, material le malo razteza. Kasneje, ko dosežemo približno 100 °C, se začne polikarbonat bolj raztezati in pri temperaturi steklastega prehoda preide v bolj elastično stanje. V območju temperature steklastega prehoda postanejo verige makromolekul polikarbonata bolj gibljive. Pred in nad temperaturo steklastega prehoda je krivulja linearna. Nad temperaturo steklastega prehoda na grafu opazimo povečanje naklona krivulje, kar je povezano z večjim raztezanjem materiala. Po 165 °C se krivulja obrne navzdol, kar pomeni, da se material začne krčiti. Če bi s segrevanjem nadaljevali, bi pri temperaturi 235 °C dosegli temperaturo tališča. Ker nas je zanimala le temperatura steklastega prehoda, smo segrevanje pred temperaturo tališča prekinili.

Pripadajoča programska oprema nam pri evalvaciji rezultatov v izbranem območju poda tri tangente. Da bi dosegli čim boljše prilaganje tangent na krivuljo, lahko postavitev tangent korigiramo. Na sliki 5-1 vidimo, da lahko temperaturo steklastega prehoda podajamo na različne načine (Onset, Midpoint in Endset). Na mestu, kjer se tangenti sekata na sredini pri izrazitejši spremembi naklona (Midpoint), je temperatura steklastega prehoda.

Glede na to, da smo meritve izvajali na treh dimenzijsko različnih vzorcih polikarbonata, prihaja do majhnih sprememb med posameznimi oblikami krivulj.

Med vsemi materiali, ki smo jih preizkusili v eksperimentalnem delu, ima polikarbonat najvišjo temperaturo steklastega prehoda. To je povezano z njegovo strukturo, ki je prikazana na Sliki 2-5. Ker ima v svoji strukturi dva aromatska obroča, ta povečata togost celotne strukture in tako zvišujeta temperaturo steklastega prehoda. Polikarbonat ima visoko molsko maso, ki znaša 254,3 g/mol. Visoka molska masa prav tako zvišuje togost strukture.

Temperatura steklastega prehoda je odvisna tudi od sekundarnih vezi v sami makromolekuli polimera in stopnje zamreženosti. Glede na to, da je molekula polikarbonata relativno velika, se lahko njegove verige med seboj močno prepletejo. Kot posledico opazimo večjo trdnost, togost in temperaturno obstojnost, v primerjavi s PVC in PMMA. Pri polikarbonatu

makromolekule niso povezane med seboj, kar nam omogoča zelo dobre predelovalne lastnosti in s tem širok spekter uporabe.

V Tabeli 5-1 so podane temperature steklastega prehoda polikarbonata za vse tri ponovljene meritve pri 1. in 2. segrevanju.

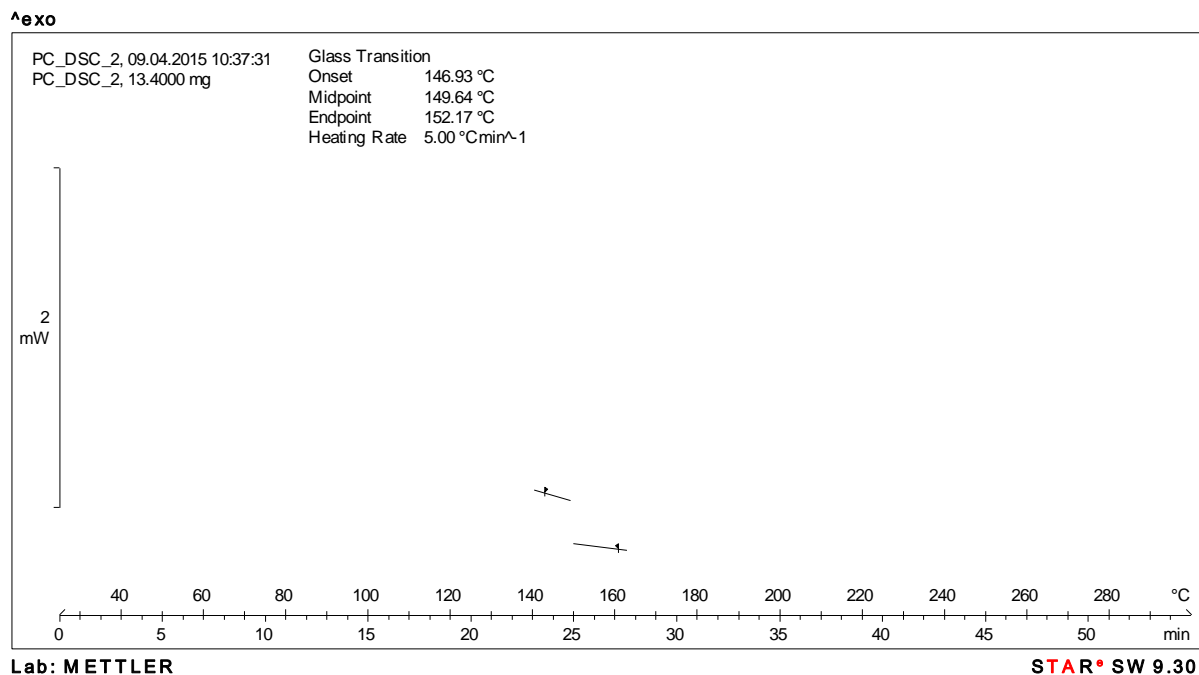
Tabela 5-1: Temperatura steklastega prehoda polikarbonata.

Vzorec	1. segrevanje ($T / ^\circ\text{C}$)	2. segrevanje ($T / ^\circ\text{C}$)
1	155,54	161,26
2	157,21	158,18
3	155,48	157,16

Kot vidimo iz Tabele 5-1, je odstopanje med dobljenimi rezultati majhno. Predvidevamo, da pride do odstopanj zaradi priprave vzorca (ostri robovi), ali ne tako dobrega prileganja sonde na merjeno površino materiala. Povprečna vrednost temperature steklastega prehoda polikarbonata $158\text{ }^\circ\text{C}$, se nekoliko razlikuje od literaturne vrednosti [1], ki znaša približno $155\text{ }^\circ\text{C}$.

5.1.2. TEMPERATURA STEKLASTEGA PREHODA DOLOČENA Z DSC

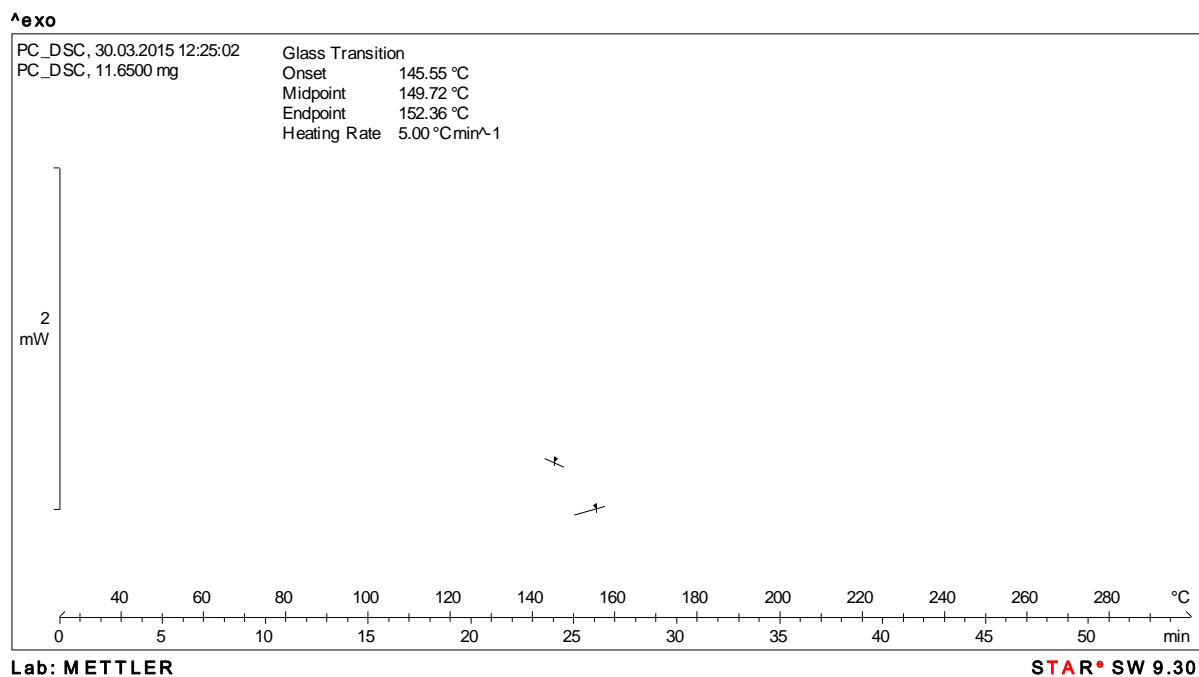
Kot primerjalno metodo določanja temperature steklastega prehoda polikarbonata smo uporabili DSC. Izvedli smo dve meritvi. Najprej smo izmerili temperaturo steklastega prehoda polikarbonata, merjenega kot cel košček materiala. Rezultat v obliki DSC krivulje je predstavljen na Sliki 5-4.



Slika 5-4: DSC krivulja polikarbonata 1

Sledilo je določanje temperature steklastega prehoda polikarbonata, ki smo ga razrezali na manjše koščke.

Na Sliki 5-5 je predstavljen termogram tega vzorca.



Slika 5-5: DSC krivulja polikarbonata 2

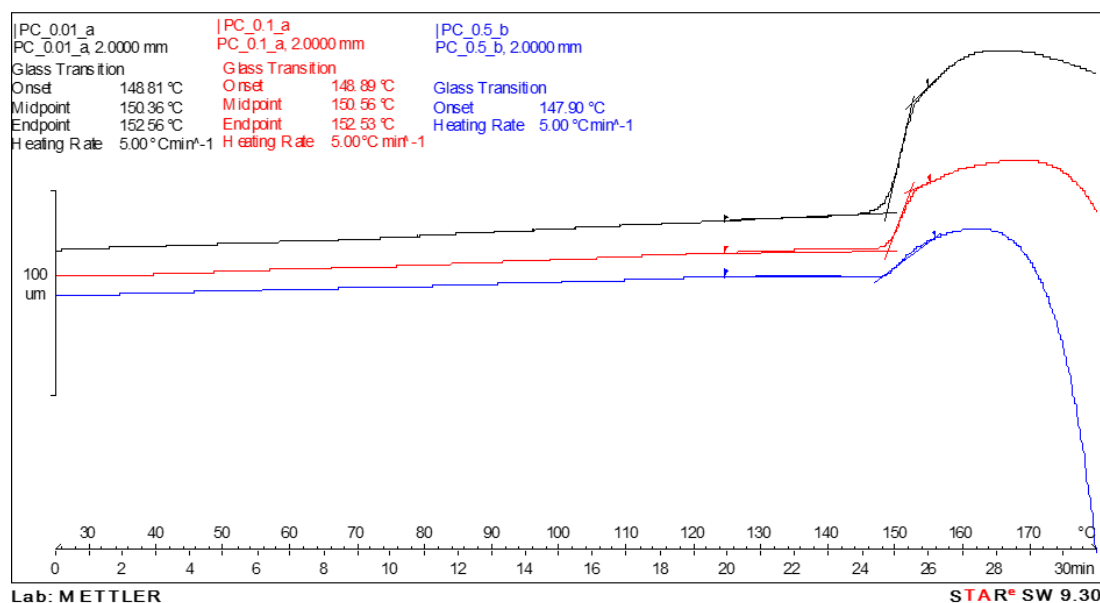
Kot je razvidno iz obeh termogramov, je temperatura steklastega prehoda prvega vzorca, ki je bil v enem koščku, 149,64 °C, drugega vzorca iz več manjših koščkov pa 149,72 °C. Pri merjenju temperature steklastega prehoda na TMA je ta v poprečju treh ponovitev znašala 158 °C. Rezultata se zaradi različnih principov merjenja obeh aparatov nekoliko razlikujeta.

Na obeh termogramih vidimo (Slika 5-4 in Slika 5-5), da toplotni tok skozi vzorec pada, vse dokler se naklon krivulje popolnoma ne spremeni. V tem območju lahko zaznamo temperaturo steklastega prehoda polikarbonata. Steklasti prehod je endotermni proces, kar pomeni, da za premik vezi v makromolekuli porabljamo energijo. V tem območju postanejo vezi manj toge in drsijo med seboj, kar se na materialu odraža v mehkoabi in elastičnosti. Nadalje s segrevanjem materiala, preidemo v fazo taljenja, ki je prav tako endotermni proces. Medmolekulske vezi v makromolekuli absorbirajo energijo med taljenjem, ter kasneje razpadejo.

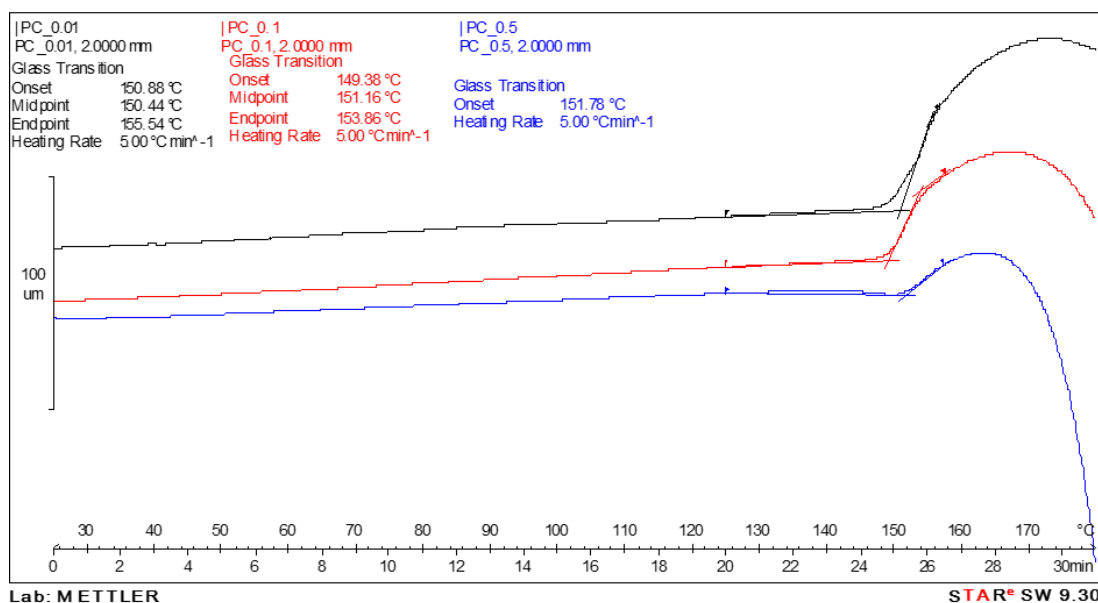
Iz dobljenih rezultatov lahko povzamemo, da oblika vzorca polikarbonata ne vpliva na samo določitev temperature steklastega prehoda z DSC metodo.

5.1.3. TEMPERATURA STEKLASTEGA PREHODA PRI RAZLIČNIH STATIČNIH OBREMITVAH

Temperaturo steklastega prehoda polikarbonata smo določili pri različnih statičnih obremenitvah. Na Slikah 5-6 in 5-7 so prikazane dimenzijske spremembe polikarbonata med segrevanjem in različnimi statičnimi obremenitvami.



Slika 5-6: TMA krivulja polikarbonata pri različnih statičnih obremenitvah (1. meritev)



Slika 5-7: TMA krivulja polikarbonata pri različnih statičnih obremenitvah (2. meritev)

Iz Slik 5-6 in 5-7 je razvidno, da se pri vseh treh statičnih obremenitvah dimenzije vzorca pri segrevanju le malo spreminjajo. Material se rahlo razteza. Nato sledi sprememba naklona krivulje in s tem temperatura steklastega prehoda. Krivulje se po nadaljnjem segrevanju obrnejo navzdol, kar nam pove, da smo prešli v območje taljenja materiala. Ob nadaljnjem segrevanju bi prišli do temperature tališča. Rezultati meritev pri različnih statičnih obremenitvah so podani v Tabeli 5-2.

Tabela 5-2: Temperatura steklastega prehoda polikarbonata pri različnih statičnih obremenitvah

Vzorec/sila	0,01 N / (T / °C)	0,02 N / (T / °C)	0,1 N / (T / °C)	0,5 N / (T / °C)
1.	150,36	155,54	150,56	147,90
2.	150,44	155,48	151,16	151,87

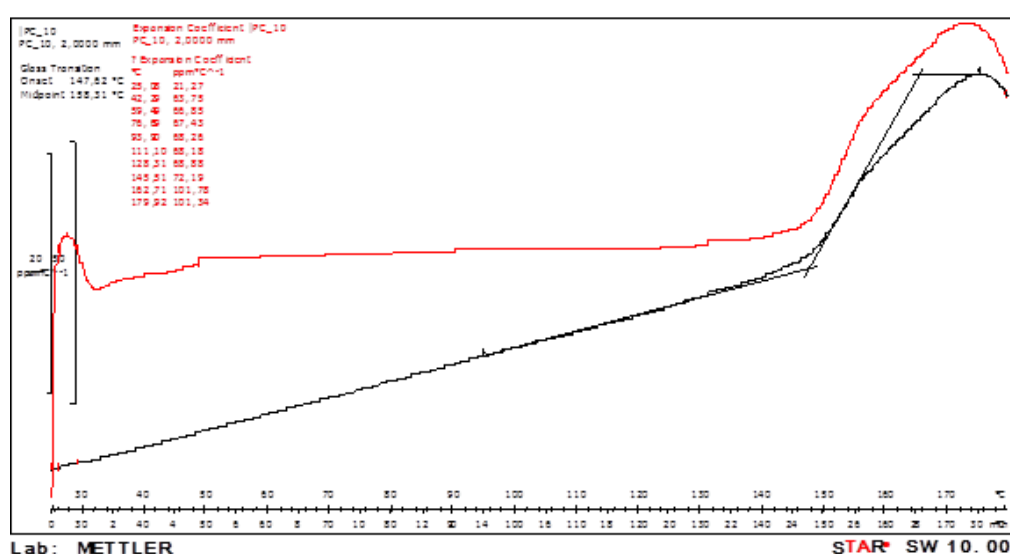
Dobljene vrednosti za temperaturo steklastega prehoda pri različnih statičnih obremenitvah se med seboj nekoliko razlikujejo. Največjo vrednost zabeležimo pri 0,02 N in sicer 155,51 °C.

Iz dobljenih rezultatov smo potrdili teorijo [1], da sprememba statične obremenitve ne vpliva na temperaturo steklastega prehoda polikarbonata.

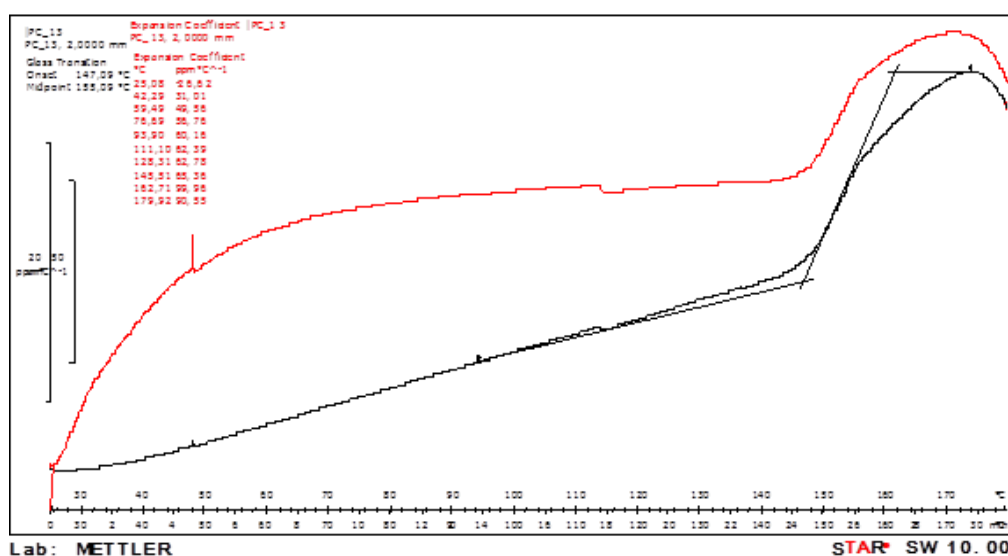
5.1.4. KOEFICIENT LINEARNEGA TEMPERATURNEGA RAZTEZKA POLIKARBONATA

Linearni temperaturni raztezek polikarbonata smo določili na enakih vzorcih, kot pred tem temperaturo steklastega prehoda polikarbonata s TMA.

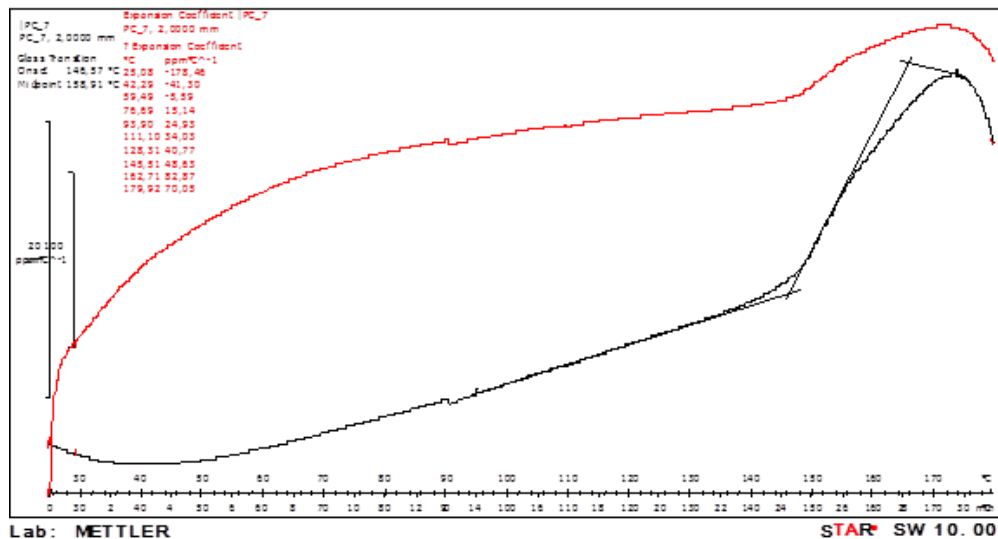
Na Slikah 5-8 do 5-10 so predstavljeni diagrami (dve ponovitvi), na katerih imamo dve krivulji, in sicer, spodnja krivulja (črne barve) predstavlja spremembo dimenzije vzorca polikarbonata v odvisnosti od temperature. Zgornja krivulja (rdeče barve) predstavlja spremembo koeficienta linearnega temperaturnega raztezka v odvisnosti od temperature. Na Slikah 5-8 do 5-10 vidimo, da s poviševanjem temperature koeficienti linearnega temperaturnega raztezka naraščajo, v območju temperature steklastega prehoda se spremeni naklon krivulje.



Slika 5-8: Določitev koeficient linearnega temperaturnega raztezka polikarbonata (1. meritev)



Slika 5-9: Določitev koeficient linearnega temperaturnega raztezka polikarbonata (2. meritev)



Slika 5-10: Določitev koeficient linearnega temperaturnega raztezka polikarbonata (3. meritev)

Pri segrevanju materiala pričnejo atomi in posledično tudi verige v makromolekuli vibrirati. Razdalja med njimi se povečuje, kar privede do razmika posameznih verig in do raztezka materiala. Polikarbonat ima glede na svojo strukturo relativno močne medatomske vezi, kar je bilo moč opaziti glede na visoko temperaturo steklastega prehoda. Posledica teh močnejših medatomskih vezi je manjša razdalja med samimi atomi oz. verigami, zato je vrednost koeficienta linearnega temperaturnega raztezka manjša.

Meritve smo ponovili trikrat. Iz povprečja treh meritev smo dobili končni (pri končni temperaturi segrevanja) koeficient linearnega temperaturnega raztezka, ki znaša $87,31 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$.

Dobljen rezultat odstopa od literaturnih vrednosti [34], pri katerih koeficient linearnega temperaturnega raztezka znaša $65 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$. Sklepamo, da prihaja do razlike od literaturne vrednosti, zaradi pomankljivih podatkov o samem materialu ali možnosti drugačnega načina merjenja.

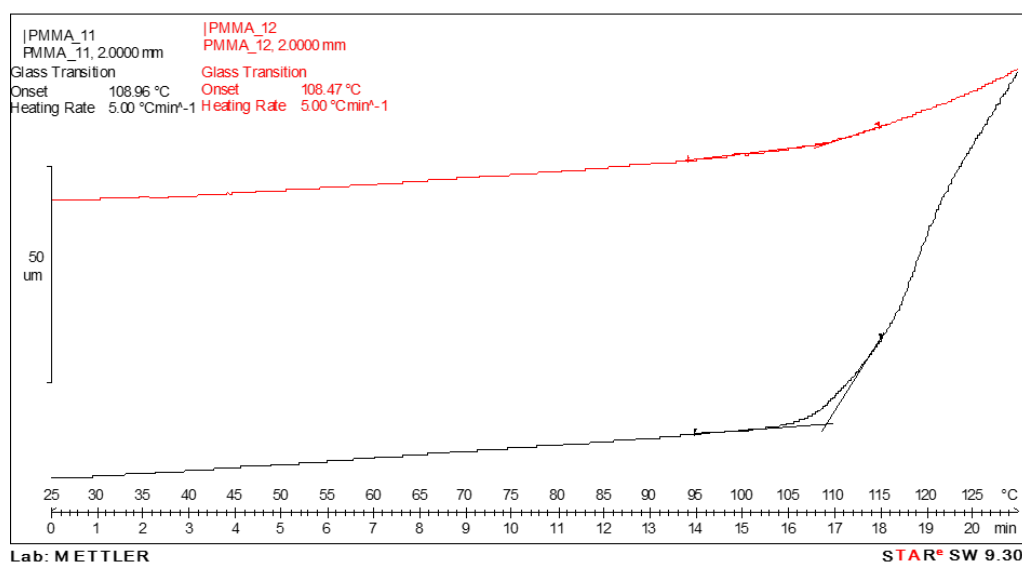
5.2. POLIMETIL METAKRILAT

V tem pod poglavju so zbrane meritve in rezultati za polimetil metakrilat.

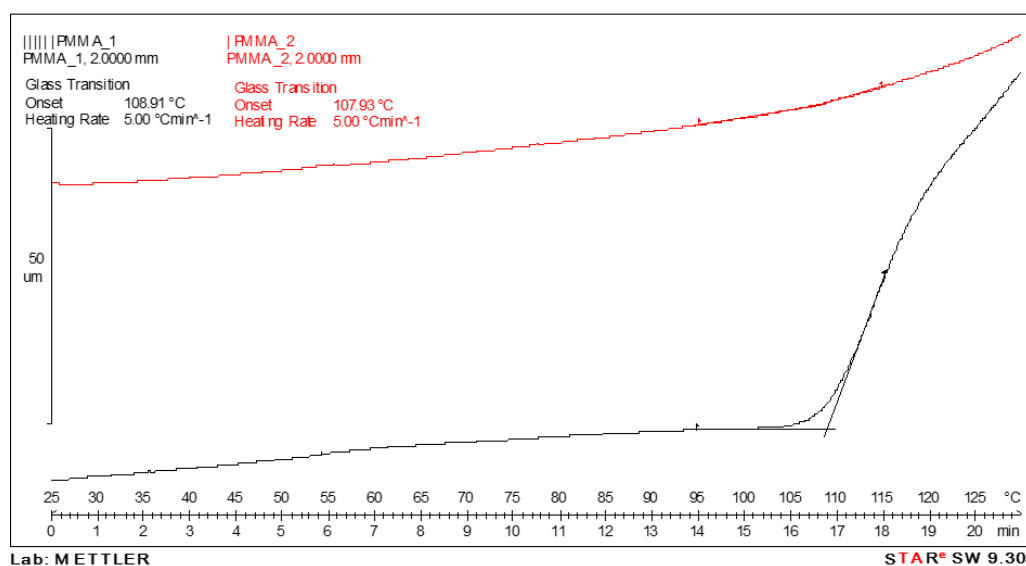
5.2.1. TEMPERATURA STEKLASTEGA PREHODA DOLOČENA S TMA

Kot rezultat meritev s TMA smo dobili diagrame, ki so predstavljeni na Slikah 5-11 do 5-13. Določili smo temperaturo steklastega prehoda polimetil metakrilata.

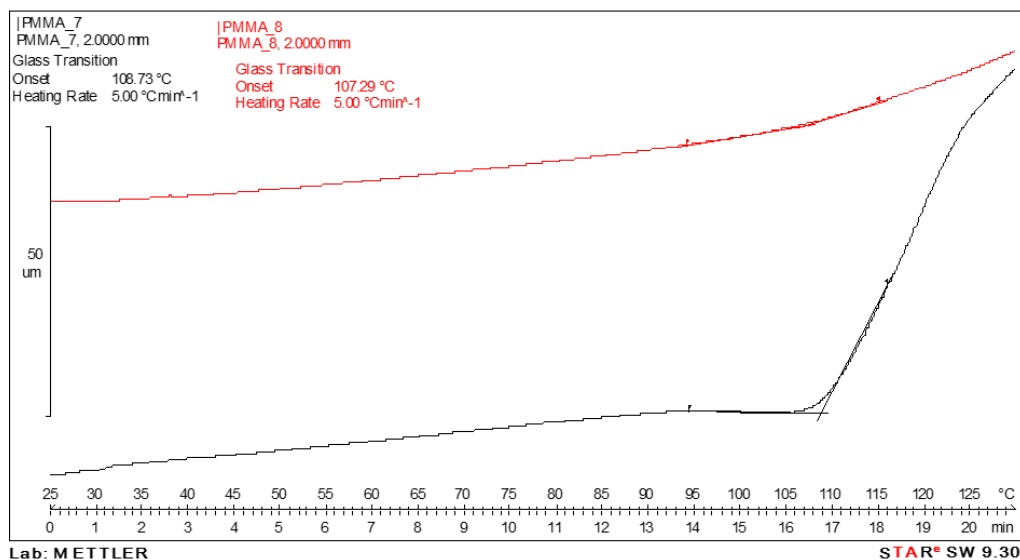
Na Slikah 5-11 do 5-13 je prikazana odvisnost spremembe dimenzije vzorca polimetil metakrilata v odvisnosti od temperature, pri treh ponovitvah.



Slika 5-11: Temperatura steklastega prehoda PMMA izmerjena na TMA (1. meritev)



Slika 5-12: Temperatura steklastega prehoda PMMA izmerjena na TMA (2. meritev)



Slika 5-13: Temperatura steklastega prehoda PMMA izmerjena na TMA (3. meritev)

Na Slikah 5-11 do 5-13 predstavljajo spodnje krivulje (črne barve) prvo segrevanje vzorca, zgornje krivulje (rdeče barve) pa drugo segrevanje istega vzorca.

Kot lahko vidimo pri vseh treh meritvah, se pri začetnem segrevanju vzorca le-ta malo razteza. Ko dosežemo temperaturo približno 95 °C, se naklon krivulje začne spreminjati, kar pomeni, da se vzorec vse bolj razteza in da vstopamo v območje steklastega prehoda. V območju steklastega prehoda preide polimetil metakrilat iz togega v bolj elastično stanje. Pred in nad temperaturo steklastega prehoda je krivulja linearna. Nad temperaturo steklastega prehoda opazimo je naklon krivulje zelo strm, kar pomeni, da je raztezanje materiala večje.

Zaradi drugačne oblike krivulje v primerjavi s polikarbonatom, nam tukaj pripadajoča programska oprema za evalvacijo rezultatov poda dve tangenti, s katerima smo ovrednotili krivuljo, da bi dosegli čim boljše prileganje sami krivulji. Iz Slike 5-6 je razvidno, da nam program v tem primeru, kjer se tangenti sekata poda temperaturo steklastega prehoda (Onset).

Če upoštevamo drugo segrevanje, ki nam poda boljšo krivuljo, dobimo v povprečju treh meritev temperature steklastega prehoda 107,90 °C, kar je v skladu s teoretično temperaturo [1] steklastega prehoda, ki znaša 105 °C.

V Tabeli 5-3 so podani rezultati merjenj temperature steklastega prehoda polimetil metakrilata.

Tabela 5-3: Temperatura steklastega prehoda polimetil metakrilata

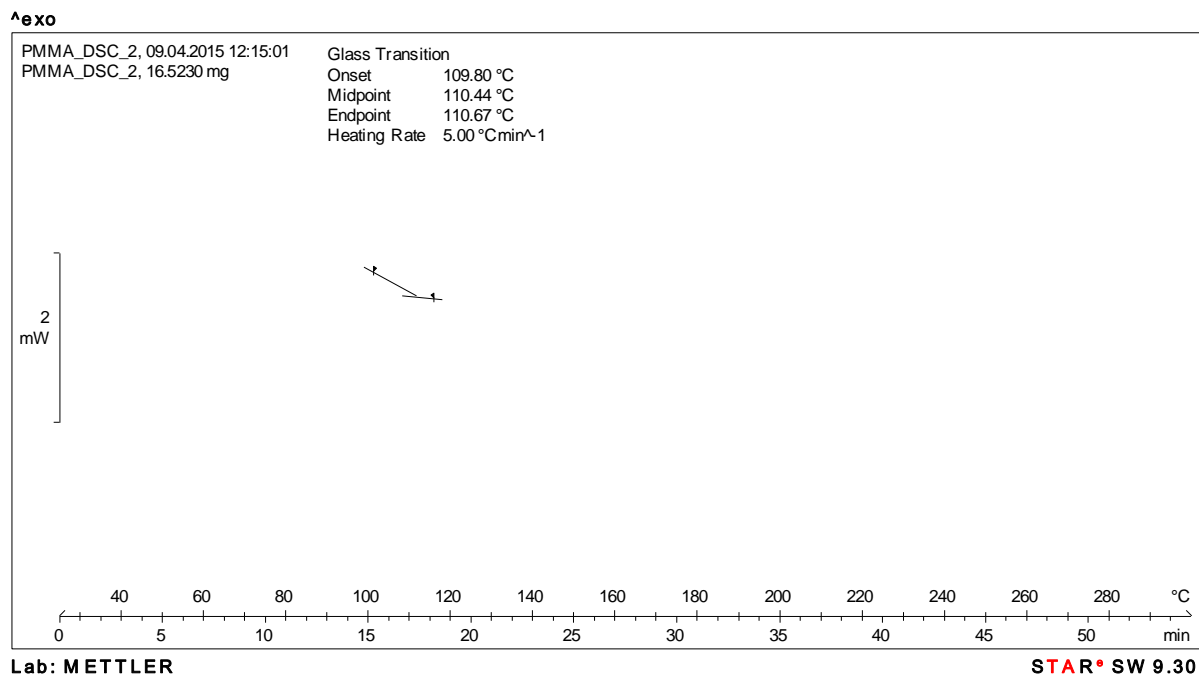
Vzorec	1. segrevanje ($T / ^\circ\text{C}$)	2. segrevanje ($T / ^\circ\text{C}$)
1	108,91	107,93
2	108,73	107,29
3	108,96	108,47

Molska masa posamezne enote oz. makromolekule je relativno nizka, in znaša 100,12 g/mol, kar se odraža na nižji temperaturi steklastega prehoda v primerjavi npr. s polikarbonatom. Nižjo temperaturo steklastega prehoda pripisujemo dolgi stranski verigi a v strukturi prisotna estrska skupina, ki sicer poveča gibljivost strukture. V celotni makromolekuli PMMA, osnovne enote niso tako velike (v primerjavi s polikarbonatom), kar se odraža tudi v malo manjši prepletenosti verig. Ker spada PMMA med termoplaste velja, da makromolekule niso spojene med seboj, kar se kaže v dobrih predelovalnih lastnostih. Pri PMMA pride tudi do povečane prostorske razmaknjenosti makromolekulskih verig, kar ji omogoča veliko svetlobno prepustnost.

Rezultati se malo razlikujejo od teoretičnih vrednosti, vendar smo potrdili, da se tudi s TMA metodo lahko dobi primerljive rezultate. Načeloma se lahko rezultati različnih metod (TMA, DSC, DMA) zaradi različnih principov merjenja razlikujejo tudi do 10 °C.

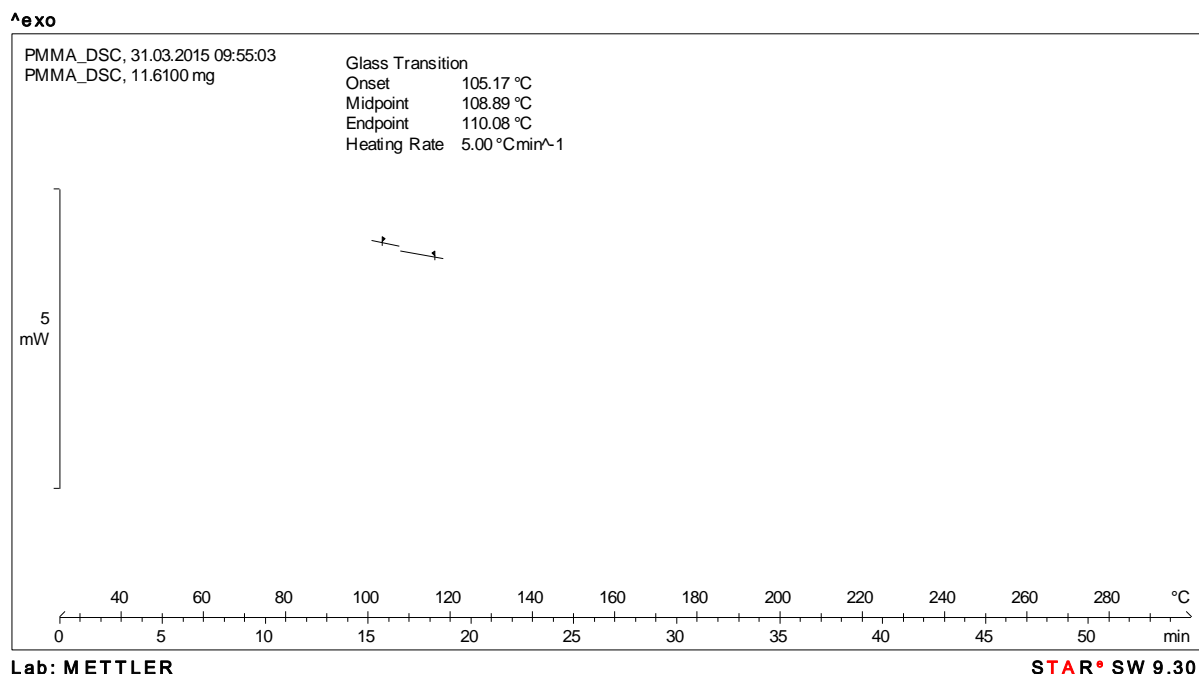
5.2.2. TEMPERATURA STEKLASTEGA PREHODA DOLOČENA Z DSC

Za primerjalno metodo merjenja temperature steklastega prehoda smo uporabili DSC. Z DSC metodo smo izmerili temperaturo steklastega prehoda PMMA. Merjenje smo ponovili dvakrat, na dveh različnih vzorcih po enaki metodi segrevanja. Pri prvi meritvi, smo vzorec merili, kot cel košček. Na Sliki 5-14 je predstavljen termogram prvega vzorca.



Slika 5-14: DSC krivulja PMMA 1

Pri drugi meritvi, pa smo vzorec polimetil metakrilata razrezali na manjše koščke. Termogram drugega vzorca je predstavljen na Sliki 5-15.



Slika 5-15: DSC krivulja PMMA 2

Iz Slik 5-14 in 5-15 je razvidno, da z začetnim segrevanjem toplotni tok pada, kar opazimo, kot padanje krivulje. Pri nekoliko bolj izraziti spremembi naklona krivulje zaznamo območje temperature steklastega prehoda, kjer pride do spremembe v strukturi vzorca. Vezi v makromolekuli postanejo manj toge in začnejo drseti med seboj. Material preide iz togega v bolj elastičnega. Z nadaljnjim segrevanjem se toplotni tok skozi vzorec zmanjšuje vse do stmega padca krivulje in s tem tudi toplotnega toka, ko se polimetil metakrilata začne taliti. Tudi taljenje je endotermni proces.

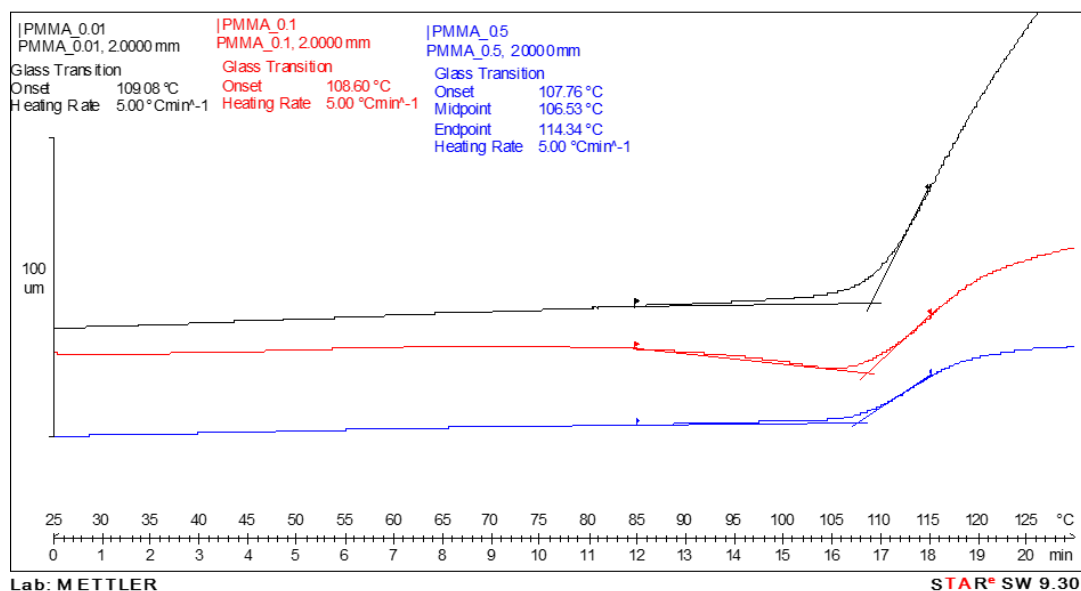
Kot lahko zasledimo iz obeh termogramov, znaša temperatura steklastega prehoda vzorca merjenega v enem koščku 110,44 °C in drugega vzorca iz manjših koščkov 108,89 °C.

Pri merjenju temperature steklastega prehoda s TMA, je ta v povprečju treh ponovitev znašala 107,90 °C. Zaradi različnih principov merjenja obeh aparatov, prihaja do manjših razlik med samimi vrednostmi temperature steklastega prehoda.

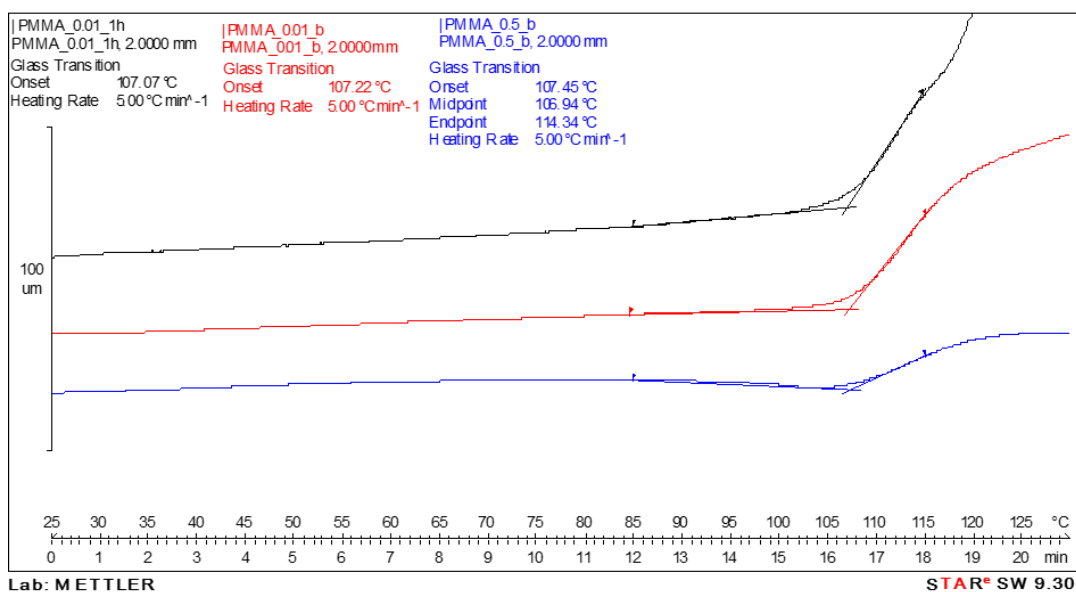
Iz dobljenih rezultatov lahko sklepamo, da oblika vzorca ne vpliva na samo določitev temperature steklastega prehoda z DSC.

5.2.3. TEMPERATURA STEKLASTEGA PREHODA PRI RAZLIČNIH STATIČNIH OBREMITVAH

Temperaturo steklastega prehoda polimetil metakrilata smo določili pri različnih statičnih obremenitvah in ugotavljali, ali ima statična obremenitev vpliv na samo temperaturo steklastega prehoda. Na Slikah 5-16 in 5-17 so prikazane dimenzijske spremembe polimetil metakrilata med segrevanjem in pri različnih statičnih obremenitvah.



Slika 5-16: TMA krivulja PMMA pri različnih statičnih obremenitvah (1. meritev)



Slika 5-17: TMA krivulja PMMA pri različnih statičnih obremenitvah (2. meritev)

Iz Slik 5-16 in 5-17 je razvidno, da se pri vseh treh statičnih obremenitvah dimenzije vzorca pri segrevanju le malo spreminjajo. Na začetku segrevanja se material le malo razteza. Nato pa preidemo v območje steklastega prehoda, kar je razvidno iz spremembe naklona krivulje. Iz Slik 5-16 in 5-17 lahko sklepamo, da bi se ob nadaljnjem segrevanju krivulja obrnila navzdol. To bi pomenilo, da bi prišli v območje taljenja materiala. S samim segrevanjem nismo nadaljevali, ker nas je zanimala zgolj temperatura steklastega prehoda.

Naklon krivulj se s povečevanjem sile zmanjšuje. Torej se spreminja samo oblika krivulje, pri vrednosti temperature steklastega prehoda, pa ne prihaja do večjih sprememb.

V Tabeli 5-4 so podani rezultati merjenja temperature steklastega prehoda PMMA pri različnih silah.

Tabela 5-4: Temperatura steklastega prehoda PMMA pri različnih statičnih obremenitvah

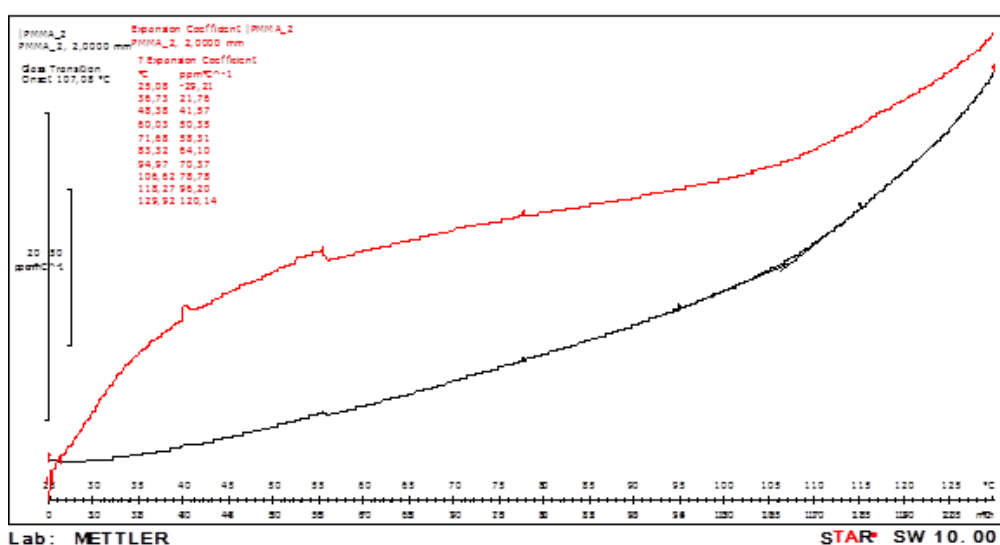
Vzorec	0,01 N / (T /°C)	0,02 N / (T /°C)	0,1 N / (T /°C)	0,5 N / (T /°C)
1	109,08	108,91	108,60	107,76
2	107,07	108,96	107,22	107,45

Dobljeni rezultati za vrednosti temperature steklastega prehoda pri različnih obremenitvah so primerljivi med seboj. Iz rezultatov lahko sklepamo, da tudi pri polimetil metakrilatu statična obremenitev nima vpliva na temperaturo steklastega prehoda materiala.

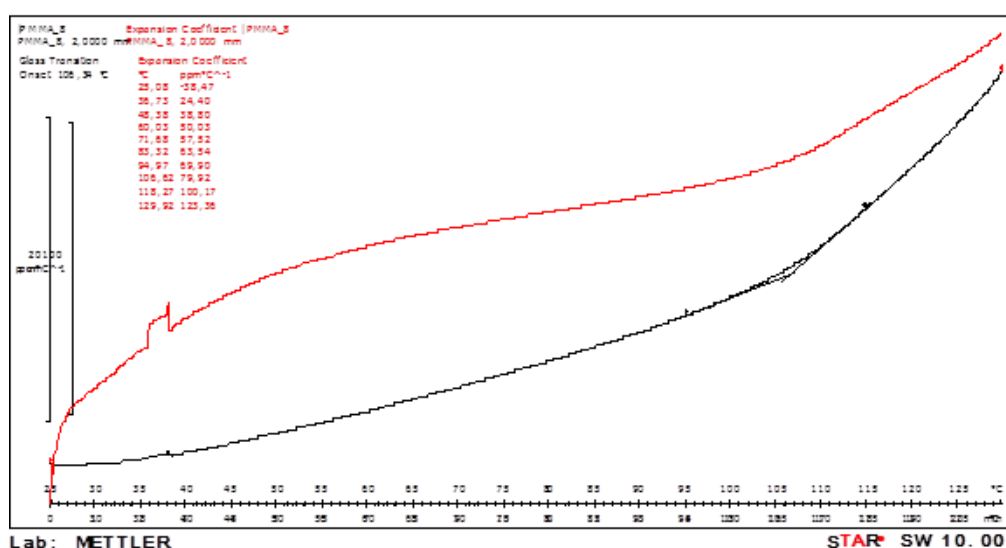
5.2.4. KOEFICIENT LINEARNEGA TEMPERATURNEGA RAZTEZKA

Merjenje linearnega temperaturnega raztezka smo izvedli na enakih vzorcih, kot merjenje temperature steklastega prehoda z TMA.

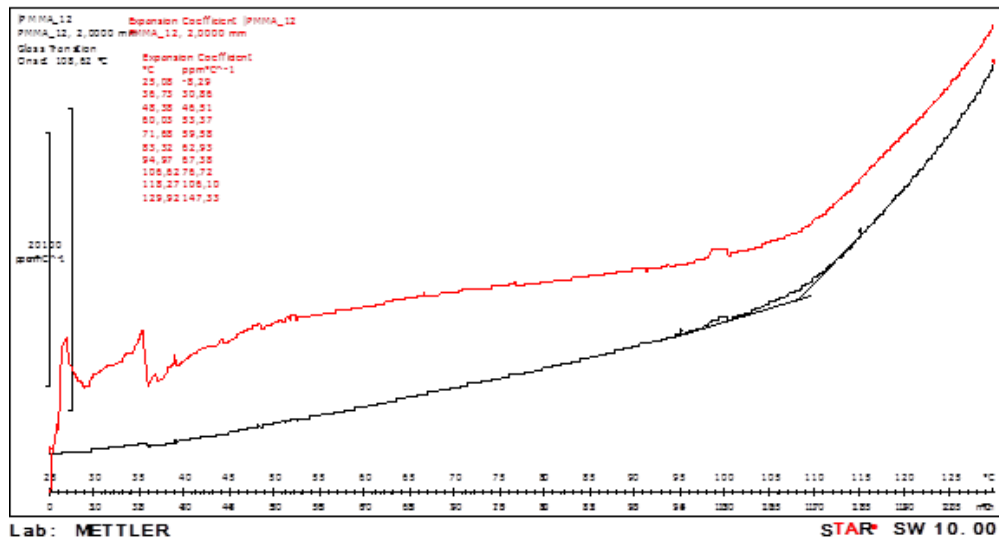
Na Slikah 5-18 do 5-20 so predstavljene odvisnosti koeficienta linearnega temperaturnega raztezka v odvisnosti od temperature za polimetil metakrilat. Na diagramu sta predstavljeni dve krivulji, in sicer spodnja (črne barve), ki predstavlja krivuljo odvisnosti spremembe dimenzije vzorca polimetil metakrilata od temperature in zgornja (rdeče barve), ki predstavlja odvisnost koeficienta linearnega temperaturnega raztezka v odvisnosti od temperature.



Slika 5-18: Koeficient linearnega temperaturnega raztezka PMMA (1. meritev)



Slika 5-19: Koeficient linearnega temperaturnega raztezka PMMA (2. meritev)



Slika 5-20: Koeficient linearnega temperaturnega raztezka PMMA (3. meritev)

Na spodnji črni krivulji, smo določili temperaturo steklastega prehoda polimetil metakrilata enako, kot v prejšnjih meritvah, in sicer s postavitvijo tangent na samo krivuljo. Iz naklona smo določili temperaturo steklastega prehoda, ki znaša 107,08 °C.

Iz zgornje rdeče krivulje opazimo, da se s segrevanjem vzorca postopno povečuje tudi vrednost koeficienta linearnega temperaturnega raztezka, kar na grafu opazimo z naraščanjem krivulje in spremembo njenega naklona v območju temperature steklastega prehoda.

Zaradi izpostavljenosti materiala visoki temperaturi začnejo atomi v strukturi materiala vibrirati. Glede na strukturo PMMA in nižjo temperaturo steklastega prehoda sklepamo, da ima PMMA močnejše medmolekulske vezi v primerjavi s polikarbonatom. Torej močnejše medatomske vezi zmanjšajo razdaljo med atomi in posledično med samimi verigami, kar se odraža v manjšem raztezk materiala. Tako je tudi koeficient linearnega temperaturnega raztezka nižji.

Meritev smo izvedli trikrat in iz povprečja dobili vrednost končnega (pri končni temperaturi segrevanja) koeficienta linearnega temperaturnega raztezka 130,28 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$.

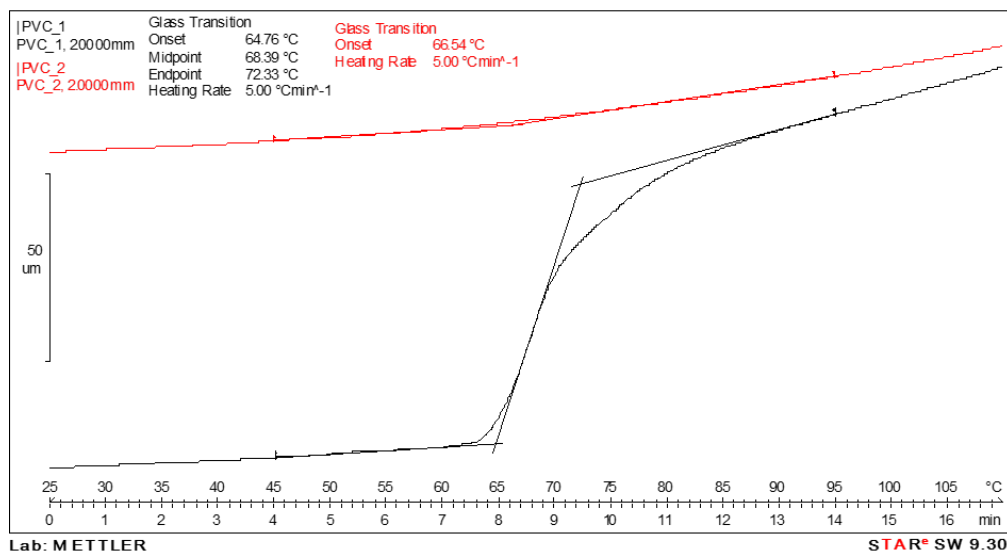
Dobljeni rezultati odstopajo od teoretičnih, ki za polimetil metakrilat znaša 90 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$, zaradi možnosti drugačnega principa merjenja in točno neznane sestave materiala.

5.3. POLIVINIL KLORID

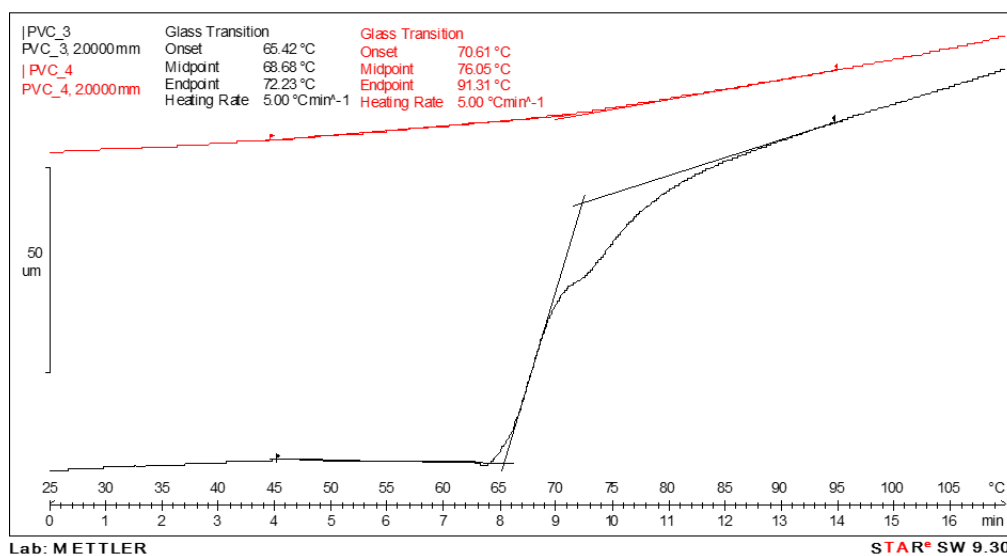
V tem podpoglavju so zbrane meritve in rezultati za polivinil klorid.

5.3.1. TEMPERATURA STEKLASTEGA PREHODA DOLOČENA S TMA

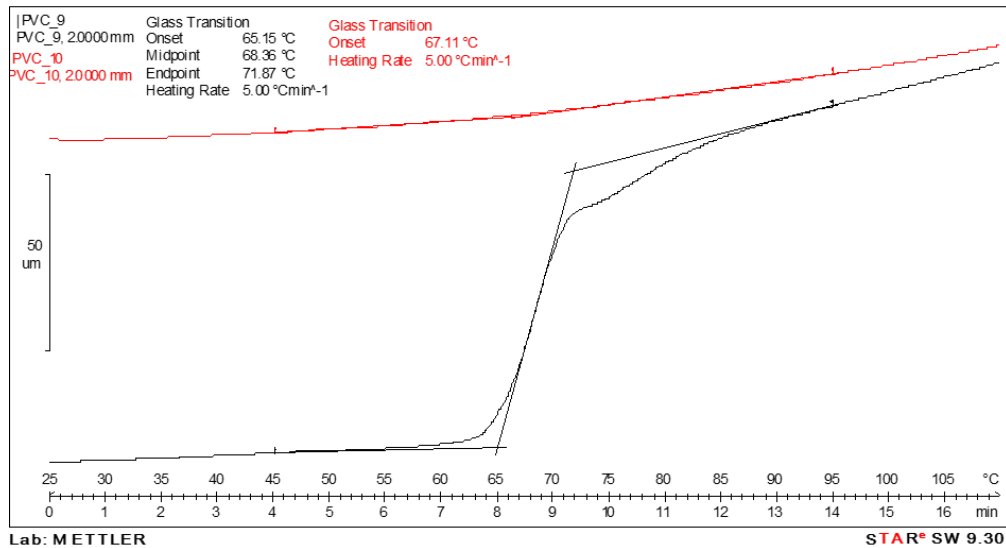
Kot rezultat meritev s TMA smo dobili diagrame, ki so predstavljeni na Slikah 5-21 do 5-23. Določili smo temperaturo steklastega prehoda polivinil klorida. Na Slikah 5-21 do 5-23 so prikazane odvisnosti spremembe dimenzije vzorca polivinil klorida od temperature pri treh ponovitvah.



Slika 5-21: Temperatura steklastega prehoda polivinil klorida izmerjena na TMA (1. meritev)



Slika 5-22: Temperatura steklastega prehoda polivinil klorida izmerjena na TMA (2. meritev)



Slika 5-23: Temperatura steklastega prehoda polivinil klorida izmerjena na TMA (3. meritev)

Na Slikah 5-21 do 5-23 predstavljajo spodnje krivulje (črne barve) prvo segrevanje vzorca in zgornje krivulje (rdeče barve) drugo segrevanje vzorca.

Iz diagrama opazimo, da se zaradi nižje temperature steklastega prehoda začne material spreminjati že pri nižjih temperaturah, in sicer nekje pri 50 °C, v primerjavi s polikarbonatom in PMMA. Počasi se začne spreminjati struktura makromolekul, dokler pri temperaturi steklastega prehoda polivinil klorid ne pride iz togega v bolj elastično stanje. Pri krivulji prvega segrevanja opazimo izrazit naklon, ki ga pri krivulji drugega segrevanja skorajda ne opazimo. Zaradi različne oblike krivulj nam programska oprema za evalvacijo rezultatov prvega segrevanja poda tri tangente in za evalvacijo rezultatov drugega segrevanja dve tangenti. Pri prvem segrevanju predstavlja temperaturo steklastega prehoda sekanje dveh tangent pri izraziti spremembi naklona (Midpoint). Pri drugem segrevanju pa Onset.

Iz povrečja meritev drugega segrevanja vzorca naša temperatura steklastega prehoda polivinil klorida znaša 68,09 °C. Pri teh meritvah nam sicer rezultat nekoliko odstopa od teoretičnih podatkov [1], pri katerih znaša temperatura steklastega prehoda polivinil klorida 85 °C.

Tabeli 5-5 so prikazane temperature steklastega prehoda polivinil klorida za vse tri meritve 1. in 2. segrevanja.

Tabela 5-5: Temperatura steklastega prehoda polivinil klorida

Vzorec	1. segrevanje ($T / ^\circ\text{C}$)	2. segrevanje ($T / ^\circ\text{C}$)
1	68,39	66,54
2	68,68	70,61
3	68,63	67,11

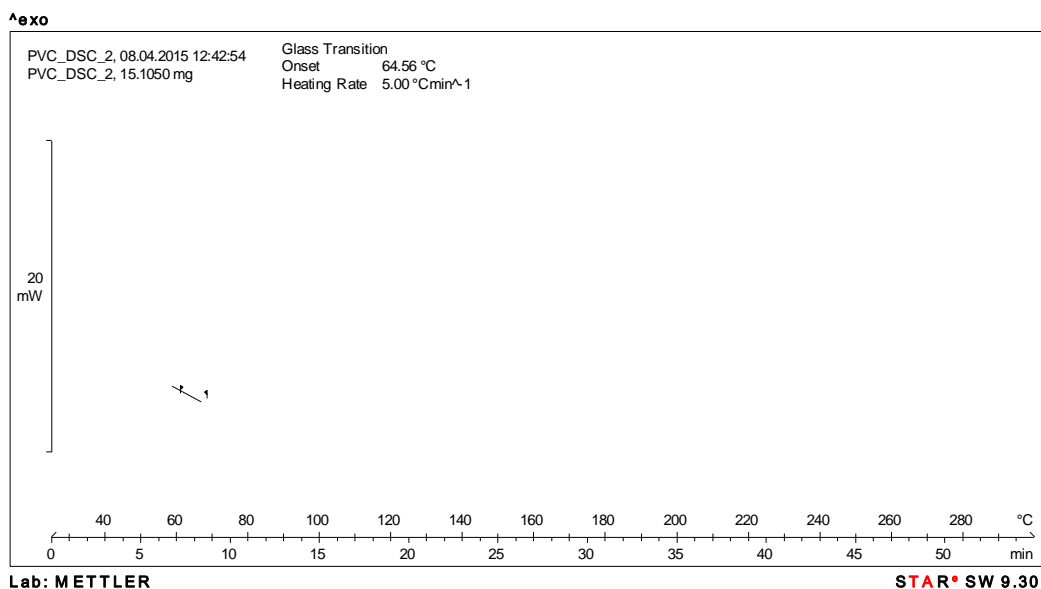
Polivinil klorid ima zelo nizko molsko maso na monomerno enoto, in sicer 62,5 g/mol. Molska masa monomerne enote ima vpliv na temperaturo steklastega prehoda, kar še posebno vpliva na makromolekule z nizkimi molskimi masami. Monomerna enota polivinil klorida je zelo enostavna in torej ne vsebuje skupin, ki bi pripomogle k zvišanju temperature steklastega prehoda. Zaradi enostavnosti osnovne molekule in posledično povezovanja le teh v makromolekulo, pride do manjše prepletenosti verig, ki kot posledico nosi nižjo temperaturo steklastega prehoda. PVC ima najpreprostejšo strukturo med našimi tremi materiali in posledično tudi najnižjo temperaturo steklastega prehoda. Vendar pa tudi PVC spada med termoplaste v katerih makromolekule niso povezane med seboj in ima posledično ugodne lastnosti za predelavo.

Iz dobljenih rezultatov sklepamo, da pride do razlik med našimi temperaturemi steklastega prehoda polikarbonata in temperaturo steklastega prehoda polikarbonata iz literature [1] zaradi uporabe različnih tehnik merjenja (v literaturi je bilo večina merjenj opravljena z DSC).

Pomembno je omeniti tudi, da o našem materialu nismo imeli podatka o stopnji polimerizacije in možnih dodanih aditivih, kateri lahko vplivajo na vrednost temperature steklastega prehoda.

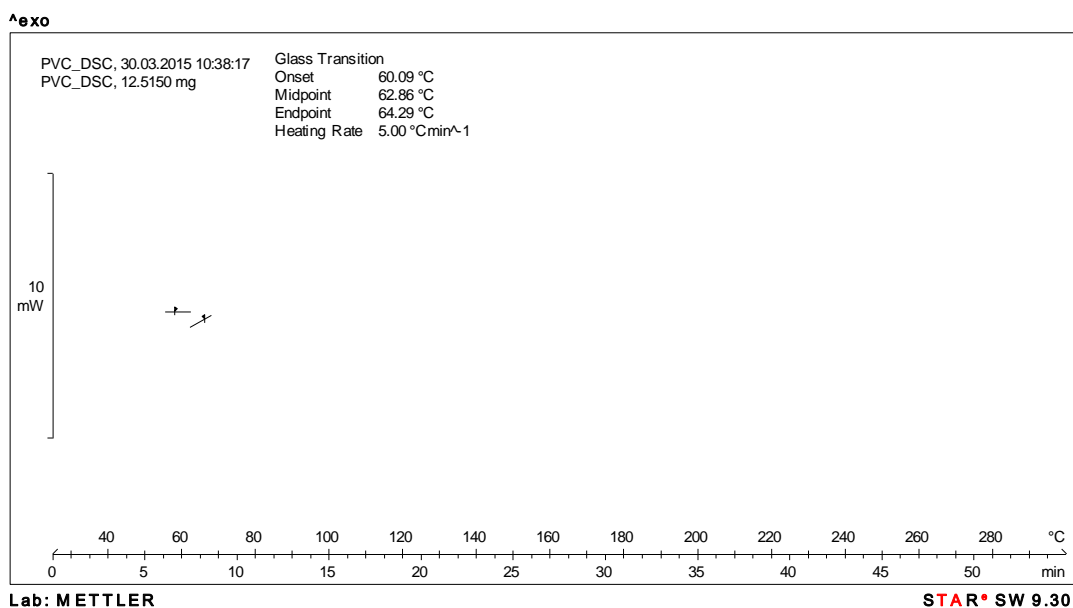
5.3.2. TEMPERATURA STEKLASTEGA PREHODA DOLOČENA Z DSC

Kot primerjalno metodo za merjenje točke posteklenitve polivinil klorida smo uporabili še DSC. Najprej smo z DSC izmerili temperaturo steklastega prehoda materialu PVC v obliki celega koščka. Na Sliki 5-24 je, kot rezultat merjenja prikazana krivulja segrevanja polivinil klorida, v obliki celega koščka.



Slika 5-24: DSC krivulja polivinil klorida 1

Nato smo z DSC določili temperaturo steklastega prehoda PVC v obliki manjših koščkov. Slika 5-25 je predstavljen termogram tega vzorca.



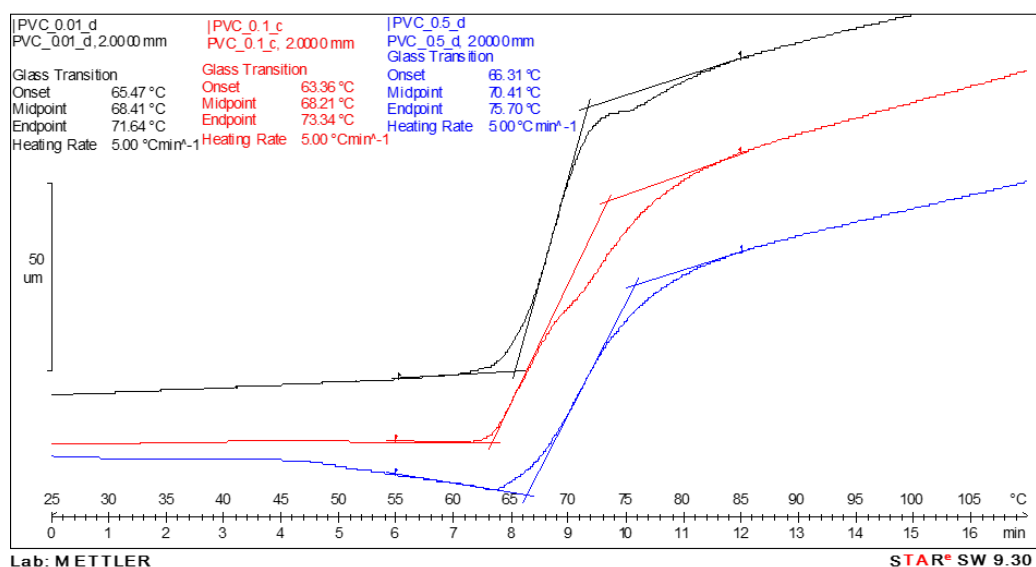
Slika 5-25: DSC krivulja polivinil klorida 2

Kot rezultat dobimo temperaturi steklastega prehoda po merjenju, in sicer za cel košček 64,56 °C in za material v obliki manjših koščkov, 62,86 °C. Temperatura steklastega prehoda polivinil klorida, izmerjena s TMA, je v povprečju treh ponovitev znašala 68,09 °C. Pri primerjavi obeh rezultatov prihaja do manjših razlik, ki so posledica različnih principov merjenja obeh aparatov.

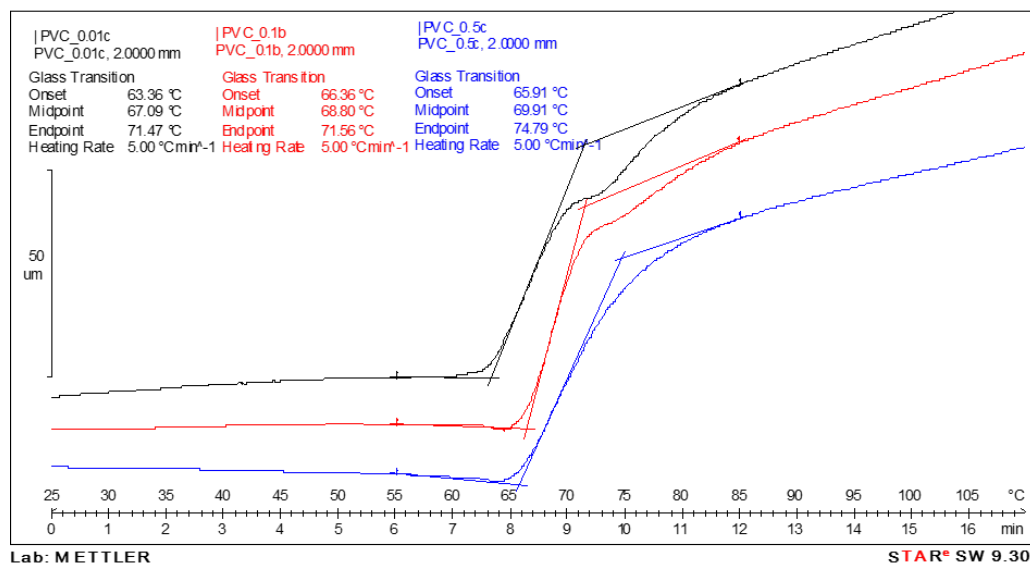
Oba termograma (Sliki 5-24 in 5-25) sta primerljiva med seboj. Toplotni tok s pričetkom segrevanja najprej pada, ko s spremembo naklona dosežemo območje steklastega prehoda, ki je endotermni proces. V tem območju se energija porablja za premik vezi. Tukaj material preide v bolj elastično stanje. Ko nadaljujemo s segrevanjem krivulja še naprej pada, vse do strmega padca in izrazite spremembe toplotnega toka, ko preidemo v območje tališča materiala.

5.3.3. TEMPERATURA STEKLASTEGA PREHODA PRI RAZLIČNIH STATIČNIH OBREMITVAH

Temperaturo steklastega prehoda polivinil klorida smo določili pod različnimi statičnimi obremenitvami. Merili smo dvakrat na dveh različnih vzorcih. Slikah 5-26 in 5-27 so prikazane dimenzijske spremembe polivinil klorida med segrevanjem in različnimi statičnimi obremenitvami.



Slika 5-26: TMA krivulja polivinil klorida pri različnih statičnih obremenitvah (1. meritev)



Slika 5-27: TMA krivulja polivinil klorida pri različnih statičnih obremenitvah (2. meritev)

Iz Slik 5-26 in 5-27 je razvidno, da se pri vseh treh statičnih obremenitvah dimenzije vzorca polivinil klorida pri segrevanju le malo spremenijo. Material se na začetku rahlo razteza. Pri nadaljnjem segrevanju pride do spremembe naklona krivulje, torej preidemo v steklasto območje. V tem območju se spremeni struktura iz toge v bolj elastično.

Oblike krivulj ostajajo skoraj enake, kar se opazi tudi, da se njihova temperatura steklastega prehoda ne spreminja veliko.

Tabela 5-6 ponazarja rezultate merjenja temperature steklastega prehoda polivinil klorid, izmerjene pri različnih statičnih obremenitvah.

Tabela 5-6: Temperatura steklastega prehoda polivinil klorida pri različnih statičnih obremenitvah

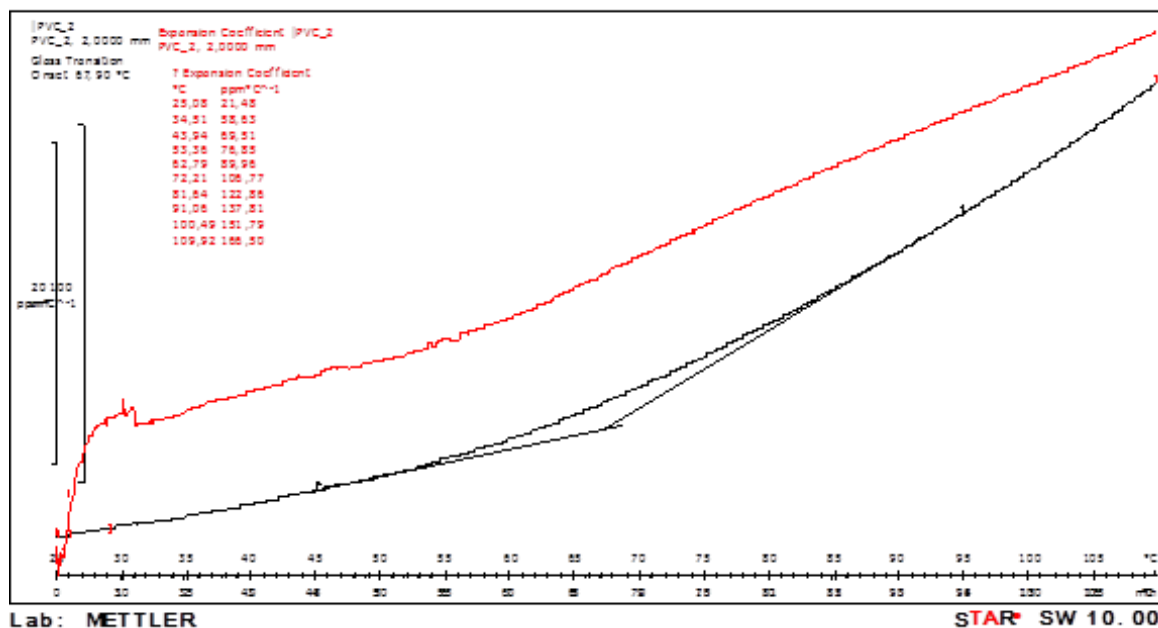
Vzorec	0,01 N (T / °C)	0,02 N (T / °C)	0,1 N (T / °C)	0,5 N (T / °C)
1	67,09	68,68	68,80	69,91
2	68,41	68,63	68,21	70,41

Pri dobljenih vrednostih temperatur steklastega prehoda pri različnih statičnih obremenitvah ne prihaja do večjih razlik. Opazimo, da tudi pri polivinil kloridu na samo temperaturo steklastega prehoda različna statična obremenitev nima vpliva.

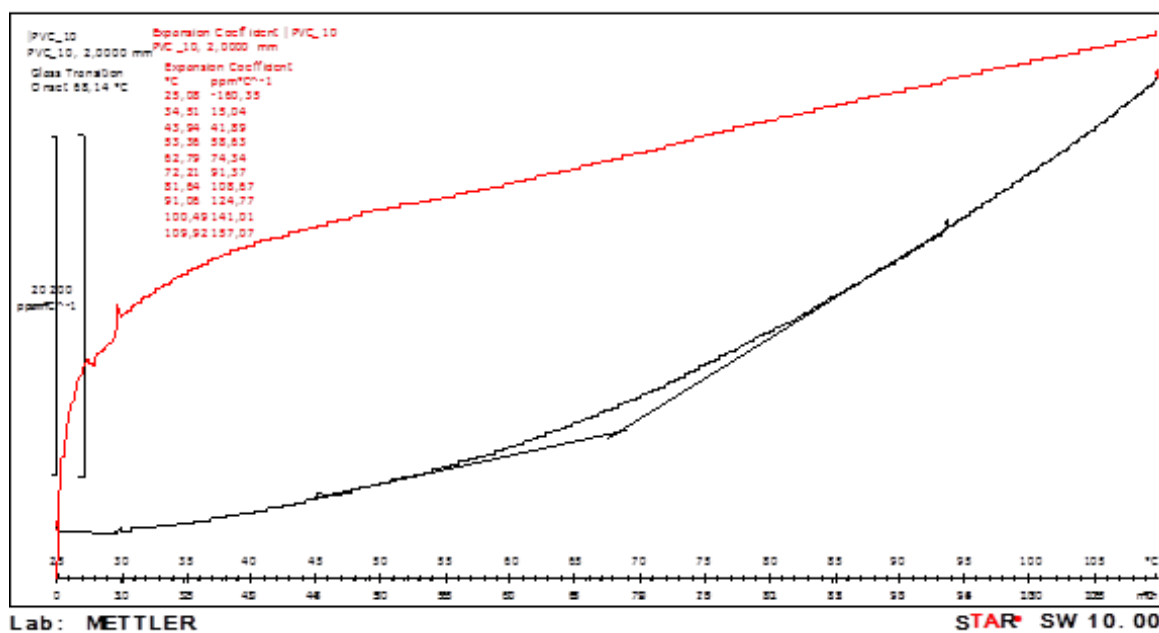
5.3.4. KOEFICIENT LINEARNEGA TEMPERATURNEGA RAZTEZKA

Koeficient linearnega temperaturnega raztezka smo določili na enakih vzorcih, kot smo jih imeli pri merjenju temperature steklastega prehoda s TMA.

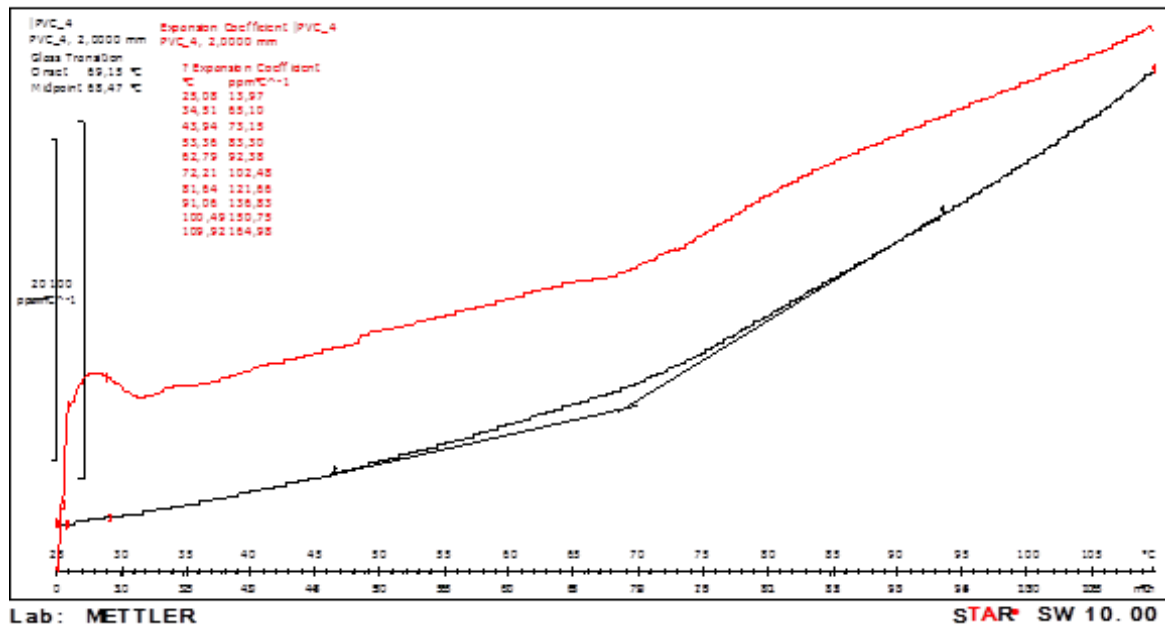
Na Slikah 5-28 do 5-30 so prikazane odvisnosti koeficienta linearnega temperaturnega raztezka v odvisnosti od temperature z rdečo barvo in sprememba dimenzije vzorca v odvisnosti od temperature s črno barvo.



Slika 5-28: Koeficient linearnega temperaturnega raztezka polivinil klorida (1. meritev)



Slika 5-29: Koeficient linearnega temperaturnega raztezka polivinil klorida (2. meritev)



Slika 5-30: Koeficient linearnega temperaturnega raztezka polivinil klorida (3. meritev)

Pri prejšnjih meritvah (poglavje 5.3.1.) smo določili temperaturo steklastega prehoda polivinil klorida, ki znaša 67,90 °C.

Krivulja narašča s povečevanjem temperature oz. s segrevanjem. Majhna sprememba naklona je opazna v območju temperature steklastega prehoda, kjer polivinil klorid spremeni strukturo v bolj elastično. Vrednosti koeficienta linearnega temperaturnega raztezka naraščajo vse do končne temperature segrevanja.

Pri segrevanju samega materiala prihaja do vibracij atomov v makromolekuli. Zaradi vibracij se razdalje med atomi povečujejo. Čim večje so razdalje med atomi, večji je raztezek samega materiala. Po vrednosti koeficienta linearnega temperaturnega raztezka iz literature [36], sklepamo, da ima PVC dokaj močne medatomske vezi.

Meritev smo ponovili trikrat in iz poprečja dobili vrednost končnega koeficienta linearnega temperaturnega raztezka, ki znaša 162,85 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$.

Dobljeni rezultati odstopajo od literaturnih vrednosti koeficienta linearnega temperaturnega raztezka, ki znaša 80 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$. [36]

Kot edini možen razlog za takšno odstopanje navajamo neznano natančno sestavo našega vzorca PVC. Sicer smo ga od dobavitelja dobili pod nazivom PVC, vendar sklepamo, da so materialu bili dodani aditivi, kar je vplivalo na njegove lastnosti.

6 ZAKLJUČEK

Povzamemo lahko, da je bila izbira TMA metode za določanje temperature steklastega prehoda v primeru polikarbonata in polimetil metakrilata primerna. V primeru merjenja na polivinil kloridu, se je izkazala za manj uspešno. Sklepamo, da je na rezultat vplivala sestava polivinil klorida, katere proizvajalec ni podal dovolj natančno.

Merjenje temperature steklastega prehoda s primerjalno metodo DSC se je pokazalo kot dobra metoda. V vseh treh primerih, torej pri polikarbonatu, polimetil metakrilatu in polivinil kloridu smo dobili primerljive rezultate z metodo TMA. Pri polivinil kloridu je sicer prišlo do odstopanja pri temperaturi steklastega prehoda s teoretičnimi temperaturami, vendar to razliko pripisujemo neznani sestavi polivinil klorida, morda vsebnosti aditivov v materialu, ki bi lahko znižali temperaturo steklastega prehoda. Prihajalo je tudi do manjših razlik v vrednosti temperature steklastega prehoda, vendar to pripisujemo različnim principom merjenja, na katerih temeljita omenjeni metodi.

Z metodo DSC smo ugotovili tudi, da oblika vzorca ne vpliva na temperaturo steklastega prehoda pri vseh treh materialih, kar je v skladu s teorijo.

Pri merjenju z metodo TMA smo potrdili, da povečevanje sile do neke mere (večjih uteži nismo imeli) ne vpliva na samo vrednosti temperature steklastega prehoda. Enaka ugotovitev velja za vse tri testirane plastične mase. V vseh primerih se je spreminjala le oblika krivulje, vrednost temperature steklastega prehoda je ostajala približno enaka.

Pri določanju koeficienta linearnega temperaturnega raztezka je prišlo do razlik med izmerjenimi vrednostmi in teoretičnimi podatki. Predvidevali smo, da je do tega prišlo zaradi nepravilne oblike sonde, ki je bila v našem primeru uporabljena za določanje koeficienta linearnega temperaturnega razteka.

7 LITERATURA

- [1] Mettler Toledo. Termoplast Collected Applications. Schwerzenbach, 2002.
- [2] Allcock H. R. Materials chemistry. New Jersey: John Willy & Sons, Inc. 2008.
- [3] Wikipedija. Polimerizacija, 22. 1. 2015. <https://sl.wikipedia.org/wiki/Polimerizacija> (dostop 23. 7. 2015).
- [4] BBC. Polymers and ethanol, 2014.
<http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/science/aqa/substancesfromcrudeoil/polymersandethanolrev1.shtml> (dostop 5. 7. 2015).
- [5] Reusch W. Condensation Polymers.
http://chemwiki.ucdavis.edu/Organic_Chemistry/Polymers/Condensation_Polymers (dostop 23. 7. 2015).
- [6] Nuyken O., Pask S. D. Ring Opening Polymerization An Introductory, 2013.
<http://www.mdpi.com/2073-4360/5/2/361/htm> (dostop 15. 8. 2015).
- [7] Caberet O. D. Vaca B. M. Bourissou D. Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide. Chem. Rev. 104 (12), 6147–6176, 2004.
- [8] Stridsberg K. M. Controlled Ring-Opening Polymerization: Polymers with designed Macromolecular Architecture. Stockholm, 2000.
- [9] Composites. Thermoplastic composites.
http://www.pluscomposites.eu/sites/default/files/technical-articles-chapter6-English_0.pdf (dostop 4. 7. 2015).
- [10] Publishing Journals, book and databases, 2013,
<http://pubs.rsc.org/en/journals/journalissues/cs#!recentarticles&adv> (dostop 2. 6. 2015).
- [11] Krevelen D.W. Nijenhuis K. Properties of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 2009.
- [12] Ibeh C. C. Thermoplastic Materials: Properties, Manufacturing Methods, and Applications. Boca Raton: Taylor & Francis Group. 2011.
- [13] Biron M. Thermoplastics and Thermoplastic Composites. UK: Elsevier, 2013
- [14] Laboratorij za preoblikovanje. Predstavitev termoplastov, <http://lab.fs.uni-lj.si/lap/html/pages/si-polimerna-gradiva-materiali-termoplasti.htm> (dostop 5. 8. 2015).
- [15] Florjanič B. Božič U. Zafošnik B. Assessing the stress fields in an Injection-moulded undercut geometry During ejection supported by neural Networks. 48(1) ,125-130, 2013.
- [16] Laboratorij za preoblikovanje. Predstavitev elastomerov, <http://lab.fs.uni-lj.si/lap/html/pages/si-polimerna-gradiva-materiali-elastomeri.htm> (dostop 5. 8. 2015).
- [17] Khandare P. M. Zondolo J. W. Pavlovic A. S. The measurement of the glass transition temperature of mesophase pitches using a thermomechanical device. Pergamon, 34 (5), 633-669, 1996.
- [18] Seyler R. J. Assignment of the Glass Transition 1249. izdaja. Philadelphia: ASTM, 1994
- [19] Braun D. Cherdron H. Ritter H. Polymer Synthesis: Theory and Practice: Fundamentals, Methods, Experiments. Berlin: Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
- [20] Kralj A. Emri I. Adaptacija viskoelastičnega relaksometra. Kovine, zlitine, tehnologije. 30 (3-4), 283- 285, 1996.
- [21] Balseal Engineering. Coefficient of thermal expansion for various materials at different temperatures. 2004, http://www.balseal.com/sites/default/files/tr18_020707131421.pdf (dostop 5. 7. 2015).
- [22] Brown school of engineering. Chapter 17 / Thermal Properties
http://www.engin.brown.edu/organizations/EWB/GISP/Callster%20-%20chapter_17.pdf (dostop 12. 7. 2015).


- [23] Chung S. K. Thiessen D. B. Rhim W. K. A noncontact measurement technique for the density and thermal expansion coefficient of solid and liquid materials. *Rev. Sci. Instrum.* 67, 3175, 1996.
- [24] The institute for Interconnecting and Packaging electronic circuits. IPC-TM-650 test methods manual. 1998.
- [25] Lehrstuhl Für Kunststofftechnik. Thermomechanical Analysis (TMA), http://www.lkt.uni-erlangen.de/publikationen/buecher/Leseprobe_ptak-e.pdf (dostop 22. 9. 2015).
- [26] Laboratorij za preoblikovanje. Predstavitev duroplastov, <http://lab.fs.uni-lj.si/lap/html/pages/si-polimerna-gradiva-materiali-duroplasti.htm> (dostop 23. 7. 2015).
- [27] Plastic Europe Association of Plastics Manufacturers. Polycarbonate (PC), <http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics-11148/engineering-plastics/pc.aspx> (dostop 17. 7 2015).
- [28] City Plastic. Polycarbonate technical data and information sheet. 1. 8. 2005, http://www.cityplastics.com.au/site_files/687/pdf_files/polycarbonate%20data.pdf (dostop 10. 8. 2015).
- [29] Polymer science learning center. Polycarbonates. 2005, <http://pslc.ws/macrog/pc.htm> (dostop 14. 7. 2015)
- [30] Buitrago C. Polycarbonate (PC), http://wwwcourses.sens.buffalo.edu/ce435/PC_CB.pdf (dostop 24. 7. 2015).
- [31] Woo B. G. Choi K. Y. Song K. H. Lee S. H. Melt Polymerization of Bisphenol-A and DiphenylCarbonate in a Semibatch Reactor. 2000, <http://www.ench.umd.edu/~choi/pdf/JAPS1.pdf> (dostop 15. 8. 2015).
- [32] Sweileh B. A. Al-Hiari Y. M. Kailani M. H. Mohammad H. A. Synthesis and Characterization of Polycarbonates by Melt Phase Interchange Reactions of Alkylene and Arylene Diacetates with Alkylene and Arylene Diphenyl Dicarbonates. *Molecules*, 15, 3661-3682, 2010.
- [33] Musil V. Temeljne značilnosti polimernih materialov - Modul: lastnosti in pregled izbranih polimerov, 2013. <http://www.vstp.si/Portals/0/obvestila/Pregled%20izbranih%20polimerov.pdf> (dostop 23. 7. 2015).
- [34] British Plastics Federation. Polycarbonate PC. 2015, <http://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/Polycarbonate.aspx> (dostop 23. 7. 2015).
- [35] Ammer A. A. Abdalh M. S. Ahmed A. A. Yousif E. A. Synthesis and Characterization of Polyvinyl Chloride Chemically Modified by Amines. *Open Journal of Polymer Chemistry*, 3, 11-15, 2013.
- [36] British Plastics Federation. Polyvinyl Chloride PVC.2015, <http://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/PVC.aspx> (dostop 25. 8. 2015).
- [37] ChemVista.net. Polyvinylchloride (PVC). <http://chemvista.net/Polyvinylchloride.html> (dostop 23. 8. 2015).
- [38] Gawad plastics. About PVC, http://www.gawadplastics.com/products/pvc/pvc_about.htm (dostop 13. 8. 2015).
- [39] Arora P. Jain R. Mathur K. Sharma A. Gupta A. Synthesis of polymethyl methacrylate (PMMA) by batch emulsion polymerization. *African Journal of Pure and Applied Chemistry* Vol. 4(8), pp. 152-157, August 2010.
- [40] Encyclopædia Britannica. Polymethyl methacrylate (PMMA). 2014, <http://www.britannica.com/science/polymethyl-methacrylate> (dostop 17. 7. 2015).
- [41] Polymer science learning center. Poly(methyl methacrylate). 2005, <http://pslc.ws/mactest/pmma.htm> (dostop 6. 7. 2015).
- [42] Matbase. PMMA. 2015, <http://www.matbase.com/material-categories/natural-and-synthetic-polymers/commodity-polymers/material-properties-of-polymethyl-methacrylate-extruded-acrylic-pmma.html#properties> (dostop 9. 8. 2015).

- [43] Mettler Toledo. Thermomechanical Analysis for exacting requirements. Switzerland, 2004.
- [44] Mettler Toledo. Thermal analysis od polymers. Part 4: TGA, TMA and DMA of thermosets. Schwerzenbach. 2011.
- [45] Hitachi. Description of Thermal Analysis, <http://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/ta.html/> (dostop 9. 9. 2015).
- [46] Mettler Toledo. Elastomers vol. 2. Switzerland, 2002.
- [47] Mettler Toledo. Thermosets Collected Applications Vol. 1. Switzerland,2006.
- [48] Planinšek O. Zajc N. Srčič S. Uporaba diferenčne dinamične kalorimetrije v farmaciji. Farm. vestnik 52, 173-185, 2001.
- [49] Hitachi. Description of Differential Scanning Calorimetry (DSC), <http://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/dsc.html/> (dostop 5. 9. 2015).
- [50] Ta instruments differential scanning calorimeter (dsc). Operating Instructions. <http://faculty.olin.edu/~jstolk/matsci/Operating%20Instructions/DSC%20Operating%20Instructions.pdf> (dostop 17. 7. 2015).
- [51] Brostow W. Chiu R. Kalogeras I. M. Vassilikou- Dova A. Prediction of glass transition temperatures: Binary blends and copolymers. 2008, <http://www.unt.edu/LAPOM/publications/pdf%20articles/TgML.pdf> (dostop 7. 8. 2015).
- [52] Mettler Toledo. Tutorial kit. Switzerland. 1-25, 1998.
- [53] Mostafa N. A. Farag A. A. Abo – dief H. M. Tayeb A. M. Production of biodegradable plastics from agricultural wastes. Arabian Journal of Chemisrty. 2015.04.008.
- [54] Kamoun E. A. Chen X. Mohy Eldin M. S. Kenawy E. S. Crosslinked poly(vinly alcohol) hydrogels for wound dressing applications : A review of remarkably blended polymers. Arabian Journal of Chemistry. 1-14, 2015.
- [55] Chylinska M. Kaczmarek H. Burkowska – But A. Walczak M. Novel biocidial N – halamine plastic based on poly(vinyl chloride): Preparation and characteristics. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 124 – 130, 2015.
- [56] Sujithra R. Srinivasan S. M. Arockiarajan A. Modeling memory effects in amorphous polymers. International Journal of Engineering Science. 95 – 122, 2014.
- [57] Homer S. Kelly S. Day L. Determination of the thermo – mechanical properties in starch/gluten systems at low moisture content – A comparison of DSC and TMA. Carbohydrate Polymers. 1-9, 2014.


8 Življenjepis

OSEBNI PODATKI

Hotko Martina

 Hrastje 36, 2341 Limbuš (Slovenija)

 040330257

 hotko.martina@gmail.com

Spol Ženski | Datum rojstva 8/8/1990 | Državljanstvo slovensko

DELOVNE IZKUŠNJE

6/2008–7/2008

Obvezna šolska praksa

Mariborske lekarnе in Galenski laboratorij, Maribor

- spoznavanje poteka dela v lekarni
- sodelovanje pri izdelavi magistrálnih pripravkov
- spoznavanje dela v Galenskem laboratoriju

7/2012–9/2012

Obvezna šolska praksa

Perutnina Ptuj d.d.

- delo v kemijskem laboratoriju
- kontrola kakovosti vhodnih surovin, polizdelkov in končnih izdelkov

6/2015–9/2015

Obvezna šolska praksa in študentsko delo

Ecolab d.d., Maribor

- delo v laboratoriju za kakovost
- preverjanje vhodnih surovin in končnih izdelkov

IZOBRAŽEVANJE IN USPOSABLJANJE

2012–2015

Magistrica inženirka kemijske tehnike

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Maribor (Slovenija)

2009–2012

Diplomirana inženirka kemijske tehnologije (VS)

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Maribor (Slovenija)

2005–2009

Farmaceutski tehnik

Gimnazija in srednja kemijska šola Ruše, Ruše (Slovenija)

KOMPETENCE

Materni jezik slovenščina

Drugi jeziki	RAZUMEVANJE		GOVORJENJE		PISNO SPOROČANJE
	Slušno razumevanje	Bralno razumevanje	Govorno sporazumevanje	Govorno sporočanje	
angleščina	B2	B2	B1	B1	B2
nemščina	A2	A2	A1	A1	A1

Stopnja: A1 in A2: Osnovni uporabnik - B1 in B2: Samostojni uporabnik - C1 in C2: Usposobljeni uporabnik

Komunikacijske kompetence Dobre komunikacijske spretnosti pri delu z ljudmi.

Strokovne kompetence

- usposobljenost za opravljanje nalog na področju raziskav in razvoja v različnih panogah procesne industrije
- usposobljenost za zahtevne naloge na področju raziskovanja in razvoja novih proizvodov, procesov in opreme
- vodenje proizvodnje
- nadzor izgradnje obratov in za raziskovanje na področjih kemijske in biokemijske tehnike

Digitalna pismenost

SAMOVREDNOTENJE				
Obdelava informacij	Komunikacija	Ustvarjanje vsebin	Varnost	Reševanje problemov
Usposobljeni uporabnik	Osnovni uporabnik	Osnovni uporabnik	Osnovni uporabnik	Osnovni uporabnik

Dobro poznavanje orodij Microsoft Office TM (Word, Excel in PowerPoint); dobro poznavanje uporabe svetovnega spleta in uporabe e-pošte.

Vozniško dovoljenje B