

# Doprinos analizi utjecaja temperature i zračenja na ponašanje elastomernih materijala u pomorstvu

---

**Bonato, Jasminka**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2012**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Rijeka, Faculty of Maritime Studies, Rijeka / Sveučilište u Rijeci, Pomorski fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:188:113178>

*Rights / Prava:* [Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-08**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the University of Rijeka Library - SVKRI Repository](#)



**SVEUČILIŠTE U RIJECI  
POMORSKI FAKULTET U RIJECI**

Mr.sc. Jasminka Bonato

**DOPRINOS ANALIZI UTJECAJA TEMPERATURE I  
ZRAČENJA NA PONAŠANJE ELASTOMERNIH  
MATERIJALA U POMORSTVU**

DOKTORSKI RAD

Rijeka, srpanj 2012.

Doktorski rad pod naslovom

**„Doprinos analizi utjecaja temperature i zračenja na ponašanje elastomernih materijala u pomorstvu“**

obranjen je 17.07.2012. na Pomorskom fakultetu u Rijeci pred Povjerenstvom za obranu u sastavu:

**Dr. sc. Vinko Tomas**

redoviti profesor Pomorskog fakulteta Sveučilišta u Rijeci

**Dr.sc. Nikola Tomac**

izvanredni profesor Pomorskog fakulteta Sveučilišta u Rijeci

**Dr. sc. Julijan Dobrinić**

redoviti profesor Tehničkog fakulteta Sveučilišta u Rijeci

## Zahvale

Zahvaljujem mentoru prof. dr.sc. Nikoli Tomcu na njegovim prijedlozima i sugestijama tijekom izrade ovog rada.

Zahvaljujem profesoru dr.sc. Julijanu Dobriniću na puno korisnih savjeta koji su mi pomogli pri izradi ovog rada.

Zahvaljujem profesoru dr.sc.Vinku Tomasu na velikom ohrabrenju i podršci pri izradi ovog rada.

Veliku zahvalnost dugujem mr.sc. Juliju Skenderoviću na pomoći oko izrade ovog rada zbog njegova fuzzy dijela, jer bi bez njegove pomoći izrada rada još trajala.

Zahvaljujem na gostoprimstvu i ljubaznosti djelatnicima Zavoda za Kemiju i biokemiju Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Rijeci, gdje sam pripremala uzorke za moj rad.

Zahvaljujem djelatnicima Centra za istraživanje metala- Metris u Puli, direktoru Darku Lorenzinu i dr.sc. Danijeli Poljuha koji su mi omogućili mjerenja na transmisijskom optičkom i skenirajućem elektronskom mikroskopu

Zahvaljujem djelatnicima Laboratorija za magnetske rezonancije na Institutu Ruđer Bošković koji su mi omogućili mjerenje na ESR spektrometru.

Zahvaljujem na pomoći i svim prijateljima i dragim ljudima koji su s veseljem pratili moj rad.

Zahvaljujem roditeljima i mojoj obitelji na podršci i razumijevanju, pogotovo sinu Antoniu, zbog brojnih sati koje nismo mogli provesti zajedno.



## Sažetak

Polimerni materijali se ubrajaju u najvažnije tehničke materijale današnjice. Služe kao zamjena za uobičajene materijale poput stakla, metala, drva ili keramike, a njihov nagli razvoj u 20. stoljeću ubrzao je i napredak mnogih drugih područja ljudske djelatnosti. Primjena polimernih materijala u pomorstvu predstavlja novije područje mnogih primijenjenih istraživanja.

U 1. poglavlju je dan pregled dosadašnjih istraživanja elastomernih proizvoda u brodogradnji i pomorstvu. U dosadašnjim radovima i istraživanju gumenih proizvoda nailazi se na mnoge dvojbe koje se javljaju tijekom izbora pouzdanih elastomernih materijala namijenjenih za proizvodnju dijelova konstrukcije i proizvoda u brodogradnji. Novi materijali koji su uglavnom organskog podrijetla skloni su strukturnim promjenama, kao posljedica kemijskih procesa koji se odvijaju unutar makromolekula djelovanjem vanjskih čimbenika, a to su procesi starenja .

U 2. poglavlju su opisani osnovni pojmovi i struktura polimera, njihova fazna stanja, mehanička svojstva i uvjeti razgradnje, a opisan je i proces starenja polimera. Pod mehaničkim svojstvima podrazumijeva se ponašanje materijala pod utjecajem nekog oblika mehaničkog naprezanja. Opisano je ponašanje polimernih materijala pod utjecajem sile naprezanja. Naprezanja u polimernim materijalima ovise i o stupnju kristalnosti, te stupnju umreženosti. Do pucanja materijala dolazi i djelovanjem manjih sila ako djeluju dulje vrijeme i pri povišenim temperaturama, što daje mogućnost istraživanja graničnih uvjeta deformacije materijala pri promjeni zadanih parametara. Nedostatak gume je što djelovanjem svjetlosti, topline i kisika „stari“. Fizikalni procesi pri starenju polimera se očituju i u pojavi deformacije materijala, što znači promjenu mehaničkih svojstava materijala.

U 3. poglavlju opisani su uvjeti primjene polimera u pomorstvu. Osim kemijske postojanosti, to su ispitivanja procesa starenja kao i ponašanje polimernih materijala u uvjetima požara . Također je osim čvrstoće, otpornosti na oštećenja i vlagu u morskome okruženju važna temperaturna stabilnost zbog procesa zapaljivosti polimernih materijala. Utjecaj morske sredine na njihovu upotrebnu trajnost ukazuje na potrebu pronalaženja utjecaja važnih parametara radi što veće sigurnosti u primjeni polimernih proizvoda u pomorstvu.

Upotreba novih tehnologija i novih materijala, nameće primjenu novih metoda analize svojstava i ponašanja materijala. Proučavanje strukture materijala na mikro i nano skali i dovođenje u vezu s makroskopskim svojstvima materijala od posebnog je značaja za primjenu. Zbog toga se danas provodi velik broj istraživanja različitim eksperimentalnim tehnikama, kako bi se što bolje mogla razumjeti povezanost strukture i segmentne dinamike s mehaničkim svojstvima.

U 4. poglavlju su opisane metode ispitivanja strukturnih svojstava elastomernih materijala u pomorstvu koje su primijenjene u ovom istraživanju. Polimerni materijali se razgrađuju izloženi utjecaju UV ( $\gamma$ ) zračenja, a proces razgradnje ogleda se u pojavi napuklina, promjeni boje te smanjenju mehaničkih svojstava.

U 5. poglavlju je opisan način pripreme uzoraka za mjerenja metodama optičke i elektronske mikroskopije, kao i metodom elektronske spinske rezonancije. Eksperimentalno se ESR metodom ESR mogu ispitati strukturne promjene uslijed procesa starenja materijala

Rezultati opisanih mjerenja prikazani su u 6. poglavlju. Može se uočiti različita morfologija površine istraživanih materijala, uslijed promjene primijenjene doze zračenja ali i deformacije.

U 7. poglavlju je opisana neizrazita logika, koja je odabrana radi procjene utjecaja zračenja i deformacije na ponašanje uzoraka elastomera. Fuzzy logika je odabrana radi malog broja ulazno izlaznih podataka, ali i zato što uzima u obzir iskustvene spoznaje na temelju dosadašnjih istraživanja, kao i mjerene podatke, te omogućuje formiranje pravila ponašanja elastomera.

Na temelju iskustva eksperta kao i na temelju podataka iz literature, napravljena su dva modela, Gaussov i Linearni, a analiza i ocjena uspješnosti modela je opisana u 8. poglavlju.

Rezultati opisanih modela se razlikuju, procjene su relativne, a napravljene su računanjem *NRMSE* (normalizirani korijen srednje kvadratne pogreške) i *RMSE* (korijen srednje kvadratne pogreške). Pretpostavka da će neki novi algoritmi sa povoljnijim karakteristikama i poboljšanim fizičkim svojstvima materijala biti točniji i prilagođeni morskom okruženju.

Zahtjevi sve veće pouzdanosti i sigurnosti zajedno s upotrebom novih materijala i novih tehnologija mogu se realizirati primjenom metoda analize i opisivanja ponašanja materijala. Na osnovi numeričkih rezultata biti će moguće točnije opisati ponašanje i pojedinih konstrukcijskih komponenata pri naprezanju polimernih materijala. Algoritmi će se moći usporediti s pojedinim vrijednostima iz literature dosadašnjih istraživanja, biti će dovoljno točni da se mogu koristiti u inženjerskoj praksi i odgovarajućim primjenama. Provedenim istraživanjem i opisanim metodama kao i razvijenim modelom fuzzy FIS-a dobivena su nova saznanja čime će se unaprijediti primjena istraživanog materijala u pomorstvu, što će povećati pouzdanost primjene.

Dobivena saznanja iz ovog doktorskog rada predstavljaju vrijedne smjernice za nastavak istraživanja u smislu primjene elastomera u brodogradnji i pomorstvu u uvjetima morskog okruženja. Unatoč razvijenim brojnim algoritmima za predviđanje ponašanja i karakterizacije materijala, potrebno je prikupljanje što je moguće kvalitetnijih ulazno-izlaznih skupova podataka potrebnih za mehanizam zaključivanja neizrazite logike. U slučaju većeg broja ulazno izlaznih varijabli, moguća je kombinacija primjene metoda umjetne inteligencije, (*ekspertni sustavi, neuronske mreže, neizrazita logika, fuzzy, genetički algoritmi*), čime se utječe na mehanizam zaključivanja i pouzdanost rješenja.

**Ključne riječi:** prirodna guma, pretražna elektronska mikroskopija, elektronska spinska rezonancija, ekspertni sustavi, neizrazita logika.

## Summary

Polymeric materials are one of the most important technical materials of today. They are used as a substitute for traditional materials such as glass, metal, wood or ceramic. Their fast development in 20<sup>th</sup> century also speeded up the development of other fields of human activities. Applying of the polymeric materials in maritime industry represents the new field of numerous applied researches.

The first chapter gives an overview of researches of elastomer products in shipbuilding and maritime affairs carried out so far. Former research works of elastomer products met numerous questions in terms of making the appropriate choice of elastomer materials intended for producing parts of construction in shipbuilding. New materials, mostly of organic origin, are susceptible to structural changes, as a result of chemical processes carried out within macro molecules, under the influence of outward factors, i.e. the aging processes.

The second paragraph is a description of basic terms and polymeric structure, their conditions through phases, their mechanical characteristics and conditions of decomposition, as well as the process of aging of polymers. By mechanical characteristics we refer to behaviour of materials under the influence of certain mechanical strain. Behaviour of the materials under the influence of the strain force is also described here. Strain of polymeric materials depend on the degree of crystallization and on the degree of cross-linking. Fracture of materials occurs under the influence of lesser force, if the materials are exposed for a longer period of time and in higher temperatures. This gives us the possibility to research marginal conditions of material deformation, when we alternate the given parameters. Certain disadvantages of rubber refer to the aging process, which occur when it is exposed to light, heat and oxygen. Physical processes which occur in polymers aging are also evident in material deformation, i.e. changing of mechanical characteristics of materials.

The third paragraph describes the conditions of applying polymers in shipbuilding. Except for chemical persistence, we described testing of the aging process, as well as behavior of polymeric materials in cases of fire. What is important in sea environment, apart from sturdiness, resistance to damage and humidity is temperature stability, due to process of flammability of polymer materials. The influence of sea environment to their usage durability indicates the need to determine the influence of significant parameters, in order to increase safety in the application of polymer products in shipbuilding.

The use of new technologies and new materials imposes the application of new methods of analyzing characteristics and behavior of materials. Study of materials structures on micro and nano-scale, along with relating to macroscopic characteristics of materials, is specially important in application. That is why numerous researches in various techniques are carried out today, in order to comprehend the relation between structure and segment dynamics and mechanical characteristics.

The fourth chapter gives the description of the research of structural characteristics of elastomer materials which are applied in this research. Polymeric materials are decomposed when under the influence of UV (and  $\gamma$ ) rays, and the process of decomposition is obvious in appearance of fractures, colour changes, and decreasing of mechanical characteristics.

The fifth chapter is a description of preparation of samples which are necessary for measurements performed through method of optical and electron microscopy, as well as through technique of spin resonance. By performing ESR method experimentally, we can test structural changes within the aging process of materials.

The results of the measurements mentioned above are presented in the sixth chapter. Differences in morphology and of the surface of the tested material are noticed here, when exposed do alternating doses of radiation and deformation.

The seventh chapter presents the description of fuzzy logic, chosen for estimating the influence of radiation and deformation of elastomer samples behavior. We chose fuzzy logic because of paucity of input and output data, but also because it accounts for empiric conceptions based on the researches carried out up to date, measurement data, but it also enables establishing of rules for elastomer behavior.

Based on the experts' experience, as well as on the data from literature, we made two models, Gaussian model and Linear model. Analysis and evaluation of level of success is presented in the eighth chapter. Results of the mentioned models are different, estimations are relative, and they are put together by calculating NRMSE (normalized root mean square error) and RMSE (mean squared error). It is assumed that new algorithms with more convenient characteristics and improved physical characteristics of materials will be more precise and adapted to sea environment.

Demands for both greater reliability and safety, along with the use of new materials and new technologies, can be achieved by applying the analysis method and describing of materials behavior. Based on numeric results it will be possible to describe in a more precise manner behavior of certain construction components under straining of polymer materials.

It will be possible to compare algorithms with certain values from literature of researches carried out up to date. Algorithms will be precise enough to be applied in engineering practice, and relevant applications. In this research and the described methods, as well as in the developed model of fuzzy FIS, we obtained new conceptions which will upgrade the use of the tested materials in shipbuilding. It will also increase the reliability of application.

Notions and ideas presented in this dissertation represent valuable guidelines for continuation of researches in terms of elastomer application in shipbuilding and maritime affairs, in conditions of sea environment. Despite of numerous developed algorithms for predicting material characterization and behavior, it is necessary to collect as many high-quality input and output sets of data, necessary for mechanism of deduction of fuzzy logic. In case of a larger number of input and output variables, a combination of application of artificial intelligence methods is possible (*expert systems, neural networks, fuzzy logic, genetic algorithms*), which will influence the mechanism of deduction and the solution reliability.

**Key words:** natural rubber, scan electron microscopy, electron-spin resonance, expert systems, fuzzy logic.

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
1.1. UVOD .....	1
<i>Proces umrežavanja</i> [2].....	4
<i>Kemijsko umreženje</i> .....	5
<i>Fizikalno umreženje</i> .....	6
1.2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA .....	8
1.3. CILJ I HIPOTEZE ISTRAŽIVANJA .....	10
1.4. MATERIJAL, METODOLOGIJA I PLAN ISTRAŽIVANJA .....	11
<b>2.POLIMERI</b> .....	<b>12</b>
2.1. OSNOVNI POJMOVI I TERMINOLOGIJA .....	12
2.2. STRUKTURA POLIMERA .....	15
2.3. ELASTOMERI .....	17
2.4. FAZNA STANJA POLIMERA .....	21
2.4.1. <i>Temperature prijelaza</i> .....	22
2.4.2. <i>Temperature uporabe polimera</i> .....	23
2.5. RAZGRADNJA POLIMERA .....	24
2.5.1. <i>Oksidacijska razgradnja polimera</i> .....	25
2.5.2. <i>Ionizacijska razgradnja polimera</i> .....	26
2.5.3. <i>Fotooksidacijska razgradnja</i> .....	26
2.5.4. <i>Mehanička razgradnja</i> .....	27
2.5.5. <i>Starenje</i> .....	28
2.6. SVOJSTVA POLIMERA.....	28
2.6.1. <i>Mehanička svojstva</i> .....	29
2.6.2. <i>Toplinska svojstva</i> .....	30
2.6.3. <i>Mehaničko-toplinska svojstva polimernih materijala</i> .....	31
2.6.4. <i>Utjecaj strukture na mehanička svojstva polimera</i> .....	33
<b>3. TEHNOLOGIJSKI RAZVOJ I PRIMJENE POLIMERNIH</b> .....	<b>34</b>
<b>MATERIJALA U POMORSTVU</b> .....	<b>34</b>
3.1. TEHNOLOGIJSKI RAZVOJ I PRVE PRIMJENE POLIMERNIH MATERIJALA .....	34
3.2. PRIMJENA POLIMERNIH MATERIJALA U POMORSKIM KONSTRUKCIJAMA.....	42
<b>4. METODE ISPITIVANJA STRUKTURNIH SVOJSTAVA ELASTOMERNIH MATERIJALA U</b> <b>POMORSTVU</b> .....	<b>45</b>
4.1. UVOD .....	45
4.2. OPTIČKA I ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA .....	47
4.3. ELEKTRONSKA SPINSKA REZONANCIJA.....	47
<b>5. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>50</b>
5.1. OPIS PRIPREME UZORAKA .....	51
5.2. ISPITIVANJA POMOĆU TRANSMISIJSKOG SVJETLOSNOG MIKROSKOPA .....	53
5.3. ISPITIVANJA POMOĆU SKENIRAJUĆEG ELEKTRONSKOG MIKROSKOPA (SEM-A).....	54
5.4. ISPITIVANJA METODOM ELEKTRONSKE SPINSKE REZONANCIJE (ESR) .....	56
5.4.1. <i>Priprema uzoraka</i> .....	56
5.4.2. <i>Postupak ispitivanja ESR metodom</i> .....	56
<b>6. PRIKAZ REZULTATA DOBIVENIH MJERENJEM</b> .....	<b>58</b>
6.1. UTJECAJ DOZE ZRAČENJA NA PROMJENU MORFOLOGIJE UZORAKA ELASTOMERA.....	58
6.1.1. <i>Ispitivanja svjetlosnim transmisijskim mikroskopom</i> .....	58

6.1.2.	<i>Ispitivanja pomoću SEM-a</i> .....	65
6.1.3.	<i>Ispitivanje pomoću metode elektronske spinske rezonancije</i> .....	71
<b>7.</b>	<b>FUZZY MODEL BAZE PODATAKA POLIMERA U POMORSTVU</b> .....	<b>75</b>
7.1.	NEIZRAZITA (FUZZY) LOGIKA .....	75
7.2.	FAZIFIKACIJA .....	77
7.3.	INFERENCIJA.....	79
7.4.	DEFAZIFIKACIJA .....	88
<b>8.</b>	<b>VERIFIKACIJA PONAŠANJA ELASTOMERNIH MATERIJALA U POMORSTVU</b> .....	<b>90</b>
8.1.	VERIFIKACIJA MODELA .....	90
8.2.	ANALIZA I OCJENA USPJEŠNOSTI MODELA .....	106
<b>9.</b>	<b>ZAKLJUČAK</b> .....	<b>110</b>
<b>10.</b>	<b>LITERATURA</b> .....	<b>113</b>
<b>11.</b>	<b>ŽIVOTOPIS</b> .....	<b>120</b>
<b>12.</b>	<b>PUBLIKACIJE</b> .....	<b>121</b>
	<i>2.Proces umrežavanja</i> .....	<i>124</i>
	<i>2.1.Kemijsko umreženje</i> .....	<i>125</i>
	<i>2.2. Fizikalno umreženje</i> .....	<i>126</i>
<b>13.</b>	<b>POPIS SLIKA</b> .....	<b>139</b>
<b>14.</b>	<b>POPIS TABLICA</b> .....	<b>143</b>



# 1. UVOD

## 1.1. Uvod

Tehnologija materijala osnovna je tehnologija koja osigurava inovativne mogućnosti pomorskih konstrukcija. Najvažniji je materijal koji se koristi u pomorskim konstrukcijama čelik. Najviše se upotrebljava čelik visoke čvrstoće (**HTS**- engl. *high tensile steel*) i aluminij. Titanove legure i vlaknima pojačani polimerni kompoziti (**FRP** – engl. *fiber reinforced plastic*) služe za specijalne namjene na platformama i brzim putničkim brodovima [1].

Primjena polimera u pomorstvu otvorila je i otvara niz problema u smislu izbora polimera s relevantnim fizičkim i kemijskim karakteristikama važnim u uvjetima more-zrak. Veće brzine brodova, zahtjevi za što lakšom konstrukcijom, antikorozivna otpornost sve su to faktori koji su prisilili brodograditelje, a time i znanstvene institucije da se klasični materijali-metali zamjenjuju nemetalima-polimerima. Njihova primjena zahtijeva interdisciplinarnost u studiju svih relevantnih čimbenika za potrebe pomorstva, sigurnosti ljudi i utjecaja na okoliš.

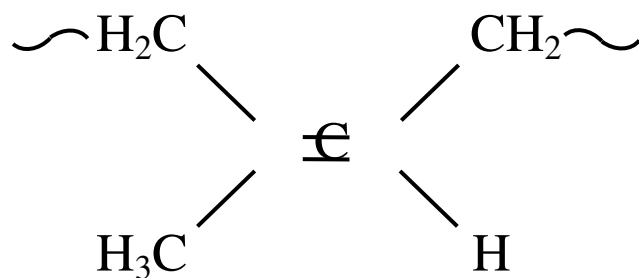
Karakterizacija polimernih materijala je vrlo složen zadatak, jer je potrebno utvrditi mehanička, toplinska, električna i druga fizička svojstva, kao i ponašanja u različitim uvjetima. Zahtjevi što veće pouzdanosti i sigurnosti, uz uporabu novih tehnologija i novih materijala, nameću primjenu novih metoda analize svojstava i ponašanja materijala. Zbog toga se danas provodi velik broj istraživanja različitim eksperimentalnim tehnikama, kako bi se što bolje mogla razumjeti povezanost strukture s mehaničkim svojstvima. Polimerni materijali obuhvaćaju različite materijale kao što su plastika, gume i ljepila, imaju srodnu građu i spadaju u najvažnije tehničke materijale. Riječ polimer je složenica koja potječe od grčkih riječi:  $\pi\omicron\lambda\nu$  (*poli*) – mnogo i  $\mu\epsilon\rho\varsigma$  (*meros*) – dio. **Polimeri** se sastoje od puno malih molekula (monomera) vezanih u dugačke lance poznate kao makromolekula.

Zbog vrlo velikog broja atoma sadržanih u makromolekuli polimeri imaju vrlo velike relativne molekularne mase, koje premašuju 1 000 000. Prema nastanku i pojavljivanju u prirodi razlikuju se: prirodni i sintetski, a prema mehaničkim i toplinskim svojstvima se dijele na: plastomere, duromere i elastomere.

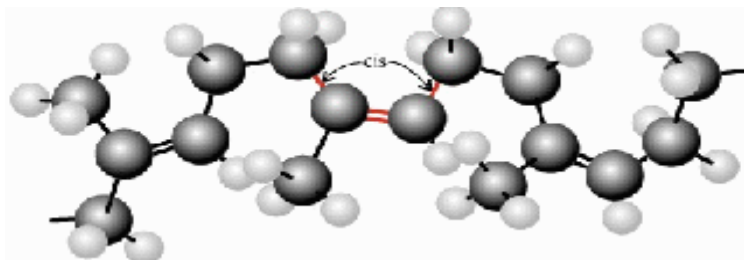
Elastomeri imaju strukturu u kojoj se mogu pojavljivati poprečne veze lanaca. Elastomere nazivaju i viskoelastične plastike, što znači sposobnost izvlačenja materijala na najmanje dvostruku dužinu od neopterećene, a nakon popuštanja naprezanja vraćanje na neopterećenu dužinu. Povratna istezljivost gume iznosi 5-10 puta od prvobitne dužine, dok je to kod metala tek 1%.

Prirodnim polimerima pripadaju proteini, enzimi, škrob i celuloza. Oni su biljnog i živo-tinjskog porijekla (*koža, svila*). Prirodni polimer se naziva i kaučuk. On se uglavnom sastoji od poliizoprena i jedan je od najvažnijih prirodnih polimera kojeg su upotrebljavali Maje u Centralnoj i Južnoj Americi negdje oko 1600. godine prije Krista. U Europu ga je donio Columbo, ali sve do 19. stoljeća je služio samo za brisanje tragova olovke, pa mu od tuda i naziv „rubber“ u engleskom jeziku. Poliizopren u prirodi postoji u dvije konfiguracije: *cis*-1,4-poliizopren, prirodni kaučuk i *trans*-1,4-poliizopren, gutaperka ili balata.

Kemijska struktura poliizoprena prikazana je na slici 1.



**Slika 1.a)** Skraćena strukturalna formula ponavljajuće jedinice *cis* 1,4-poliizoprena



**Slika 1.b).**Struktura prirodnog kaučuka

Dobiva se iz drva vrste *Hevea brasiliensis* (kaučukovac) koje raste u tropskim krajevima Srednje i Južne Amerike te Azije. No *trans*-1,4-poliizopren dobiva se iz vrste *Plaquium gutta* i *Mimusops balata* koji se uzgajaju na plantažama Jave i Malaje.



**Slika 2.** Skupljanje lateksa u posude

Tankim zarezivanjem kore drva počinje teći lateks koji se skuplja u posude. *Hevea* daje lateks koji sadrži oko 35% poliizoprena i 5% ostalih otopljenih tvari kao što su proteini, lipidi i anorganske soli, a ostatak je voda.

Poliizopren sadržan u lateksu *Heveae* se sastoji od približno 98% *cis* 1,4 jedinica, 1% *trans* 1,4 jedinica te 1% *trans*-3,4 jedinica strukture „glava-rep“. Molekulska masa prirodnog poliizoprena jako varira od vrlo niskih vrijednosti od svega nekoliko desetaka tisuća do vrlo visokih vrijednosti od čak 500 000.

Prije transporta lateks se stabilizira protiv djelovanja mikroorganizama dodatkom 5-7 g amonijaka na litru lateksa, a time se ujedno smanjuje vjerojatnost koagulacije poliizoprena. Koncentriranje lateksa provodi se zagrijavanjem u prisustvu lužine i dodatkom zaštitnih koloida. Na taj način se smanjuje udio vode i povećava sadržaj suhe tvari na oko 60%.

Osušeni kaučuk se preša u bale i transportira do prerađivača. Prirodni kaučuk sadrži masne kiseline, koje djeluju kao stabilizatori, i proteine koji ubrzavaju vulkanizaciju. Nasuprot tome, sintetskom kaučuku treba dodati stabilizatore i amine. Neke fizikalne konstante prirodnog kaučuka prikazane su doljnjoj u tablici 1.

**Tablica 1. Fizikalne karakteristike prirodnog kaučuka**

Svojstvo	Vrijednost
Gustoća	0,913 gcm <sup>-3</sup>
Volumni koeficijent ekspanzije	670·10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Staklište	- 72 °C
Ravnotežna temperatura taljenja	28 °C - 39 °C
Entalpija taljenja	64 kJkg <sup>-1</sup>

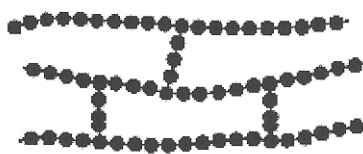
Sirovi prirodni kaučuk, zbog određenog sadržaja gela koji nije potpuno topiv u organskim otapalima i ima molekulske mase nekoliko puta veće od sintetskog poliizoprena, nije prikladan za preradu te je neophodno prethodno cijepanje poliizoprenskih lanaca gel faze. Taj se proces naziva mastikacija, a uključuje postupak mehaničke i termooksidacijske razgradnje lanaca u kojima nastaju kraći lanci, manjih molekulskih masa.

### **Proces umrežavanja[2]**

Prirodni kaučuk je pri višim temperaturama mekan i ljepljiv, a pri nižim temperaturama tvrd i krt materijal i kao takav nije pogodan za izravnu upotrebu. Stoga se mora podvrgnuti procesu umrežavanja, što podrazumijeva međusobno poprečno povezivanje lanaca poliizoprena i stvaranje trodimenzijske strukture, slika 3 Kao rezultat tog procesa dobiva se guma koja za razliku od kaučuka nije ljepljiva niti toliko mekana, nije krta na niskim temperaturama, a odlikuje se izvrsnom elastičnošću i određenom čvrstoćom. *cis*-1,4-poliizopren, može se 8 -10 puta produžiti i vratiti u prvobitno stanje. Npr. guma velike elastičnosti sadrži oko **5%** sumpora i ima malu gustoću umreženja, dok guma sa **50%** sumpora postaje tvrd i neelastičan materijal i ima veliku gustoću umreženja. Time se postižu potrebna uporabna svojstva materijala, a stupanj umrežavanja tijekom vulkanizacije prikazuje se krivuljom vulkanizacije, slika 5.

Američki znanstvenik Charles Goodyear dugo je tražio način na koji bi poboljšao uporabna svojstva kaučuka, sve dok sasvim slučajno 1839. godine nije otkrio da smjesa kaučuka i sumpora nakon zagrijavanja mijenja svoja svojstva.

Taj je postupak nazvao vulkanizacija, prema Vulkanu, rimskom bogu vatre i vulkana, i patentirao ga 1844. godine (US patent 3644).



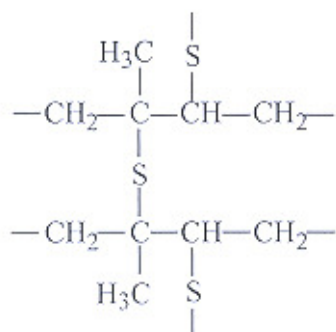
**Slika 3.** Shematski dvodimenzijski prikaz umreženih lančastih molekula poliizoprena

### Kemijsko umreženje

Vulkanizacija je kemijska reakcija kojom se linearne polimerne molekule poprečno povezuju u umreženu strukturu preko atoma sumpora. Fizikalna svojstva vulkaniziranog kaučuka ovise o gustoći umreženja, ali i o tipu premoštenja lančastih molekula koja mogu biti monosulfidna, disulfidna i polisulfidna. Vulkanizirani kaučuk poprima elastomerna svojstva, a vlačna čvrstoća je i do deset puta veća u odnosu na nevulkanizirani kaučuk.

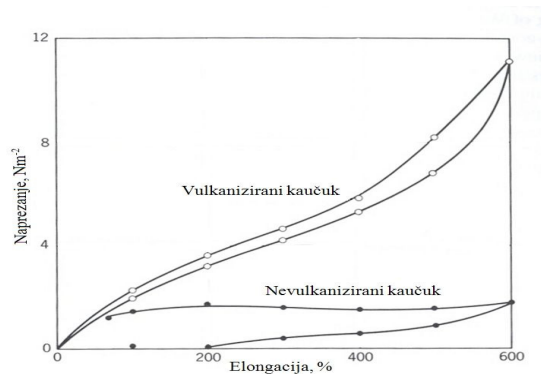
Za malu gustoću umrežavanja dobiva se materijal velike elastičnosti (guma), a za veliku gustoću umreženja tvrd i neelastičan materijal (ebonit).

Za kemijsko se umrežavanje najčešće koristi sumpor, a sam se proces vulkanizacije obično odvija na temperaturi između 130 °C i 160 °C. Tijekom procesa vulkanizacije stvaraju se premoštenja između poliizoprenskih lanaca koja mogu biti tipa –C–S–C– (monosulfidna), –C–S–S–C– (disulfidna) ili –C–S<sub>n</sub>–C– (polisulfidna), uz otvaranje nekih dvostrukih veza. Na slici 4. prikazan je slučaj monosulfidnih premoštenja dvaju lanaca poliizoprena.



**Slika 4.** Shematski dvodimenzijski prikaz monosulfidno vulkaniziranog poliizoprena

Procesom vulkanizacije smanjuje se gibljivost polimernih lanaca i onemogućava tečenje pri višim temperaturama. Materijal prestaje biti krt pri niskim temperaturama, jer su molekule čvrsto povezane jakim kovalentnim kemijskim vezama i stoga ih nije lako razdvojiti. Velike razlike u mehaničkim svojstvima neumreženog i umreženog prirodnog kaučuka [3,4] mogu se lako potvrditi eksperimentalno, npr. mjerenjem ovisnosti deformacije o naprezanju, kao što je prikazano na slici 5.



**Slika 5.** Ovisnost naprezanja o istezanju (deformaciji) za nevulkanizirani i vulkanizirani kaučuk

Nevulkanizirani kaučuk istegne se i do šest puta u odnosu na početne dimenzije djelovanjem relativno malog opterećenja, a nakon prestanka djelovanja sile ne vraća se u prvobitno stanje, što znači da deformacija nije elastična. Kod vulkaniziranog kaučuka za isti iznos istezanja treba primijeniti i do pet puta veću silu, a prestankom djelovanja sile materijal poprima prvobitne dimenzije.

Potrebno je napomenuti da osim sumpornog umrežavanja postoje i drugi načini kemijskog umrežavanja kaučuka, kao što je npr. umrežavanje primjenom organskih peroksida.

### Fizikalno umreženje

Osim uz prisustvo kemijski reaktivnih tvari, poput gore opisanog sumpora ili organskih peroksida, umrežavanje se može provesti i primjenom zračenja visoke energije:  $\gamma$  zračenjem, brzim elektronima te sporim elektronima.  $\gamma$  zrake su elektromagnetski valovi valne duljine **0,005 Å**.

Kad je polimer izložen visokoenergijskom zračenju, prvenstveno dolazi do cijepanja osnovnih lanaca i stvaranja slobodnih radikala, zatim cijepanja dvostrukih veza i stvaranja poprečnih veza između lanaca te međusobnog povezivanja krajeva fragmenata lanaca nastalih cijepanjem. Ovi učinci zračenja nužno mijenjaju raspodjelu molekulskih masa.

Statističku teoriju poprečnog povezivanja prvi je predložio **Flory** još **1941.** godine. On je teorijski pokazao da kod polimernih sustava s približno jednakim duljinama lanaca nastajanje premoštenja (poprečnih veza) dovodi do promjene raspodjele molekulskih masa.

Značajan doprinos u rješavanju problema vezanih uz promjene molekulskih masa i raspodjele molekulskih masa izazvanih cijepanjem i umrežavanjem lanaca pod utjecajem zračenja visoke energije dao je **A. Charlesby** **1953.** godine. On je računski riješio problem poprečnog povezivanja lančastih molekula polimera, a svoju teoriju je temeljio na računu vjerojatnosti [5].

Umreženi elastomerni materijali imaju vrlo važnu ulogu u transportu morem (brodski gumeni bokobrani), transportu cestama (elementi za brtvljenje), transportu željeznicom (konstrukcijski dijelovi) i u elektrotehnici (kao izolacijski dijelovi).

Tzv. meka guma, koja sadrži **1-3%** sumpora, vrlo je elastična i upotrebljava se za elektroizolaciju vodiča i kabela te za izradu izolacijskih podloga. Od tvrde gume, koja sadrži **30-35%** sumpora, izrađuju se različiti elektroizolacijski dijelovi i drugi proizvodi u obliku šipki, ploča i cijevi. Proizvodi od gume koji više nisu za uporabu predstavljaju veliki ekološki problem zbog uporabe sumpora kao umreživača te čađe kao punila.

Njihovim se izgaranjem proizvode velike količine plinova (sumporovih i ugljikovih oksida), koji predstavljaju veliku opasnost za onečišćenje atmosfere. Iz tog je razloga u ovom radu istraživani prirodni kaučuk umrežen ~~γ~~ zračenjem, ne sadrži sumpor i nije opasan za okolinu. Gama zračenje je metoda poprečnog povezivanja lanaca poliizoprena, no izlaganje elastomernih proizvoda većoj dozi zračenja, dovodi do degradacije materijala. Polimeri su posebno osjetljivi na oštećenja ultraljubičastim zračenjem. Fotoni ovog zračenja imaju dovoljnu energiju za prekid **C-C** veze u linijski ulančanim polimerima. Prekinuta veza postaje mjesto oksidacijske reakcije. Degradacija polimera je bilo koja promjena svojstava polimera u odnosu na polazna ili željena svojstva. Degradabilnost i trajnost elastomera su važna svojstva u primjeni u suvremenim tehnologijama i uključuju nekoliko tipova fizičkih ili kemijskih procesa (kao npr. starenje i utjecaj vremenskih prilika), koji praćeni strukturnim promjenama dovode do razaranja kvalitete polimernog materijala (npr. pogoršanje njihovih mehaničkih, električnih svojstava) i konačno do potpunog gubitka funkcionalnosti materijala.

Fizikalni procesi pri starenju polimera očituju se u promjeni mikrostrukture materijala koja utječe negativno na mehanička svojstva materijala. Smanjuju se npr. elastičnost i čvrstoća materijala. Na razgradnju elastomernih materijala osim UV i  $\gamma$  utječu ozon i toplina.

Proces ozonizacije se odvija samo na površini polimera, a prvi simptom razgradnje je pojava mikronapuklina na površini materijala, okomito na smjer naprezanja.

Kao posljedica koncentracije energije toplinskog gibanja makromolekule u jednoj od njenih kemijskih veza nastaje toplinska razgradnja .

Niski modul elastičnosti najvažnije je svojstvo elastomera, koje omogućuje njihovu upotrebu u mnogim granama industrije. Za proizvodnju elastomernih materijala sa novim specifičnim svojstvima neophodno je poznavanje sastava, molekulske strukture, morfologije polaznih polimera i mogućnost prerade materijala prema zahtjevima znanosti o materijalima i inženjerstva materijala.

## **1.2. Pregled dosadašnjih istraživanja**

U dosadašnjim radovima i istraživanju o ulozi otpornosti elastomernih proizvoda nailazi se na mnoge dvojbe koje se javljaju tijekom izbora pouzdanih elastomernih materijala namijenjenih za proizvodnju dijelova konstrukcije i proizvoda u brodogradnji. Utjecaj morske sredine na njihovu upotrebnu trajnost ukazuje na potrebu pronalaženja utjecaja važnih parametara radi što veće sigurnosti u primjeni elastomernih proizvoda u pomorstvu.

U literaturi [6, 7] dani su osnovni pojmovi o strukturi i svojstvima elastomera, njihova mehanička svojstva, mehanizmi toplinske razgradnje i temelji gorivosti polimera. Pod mehaničkim svojstvima podrazumijeva se ponašanje materijala pod utjecajem nekog oblika mehaničkog naprezanja. U radovima [8, 9, 10, 11, 12] opisano je ponašanje polimernih materijala pod utjecajem sila na deformaciju. Naprezanja u elastomernim materijalima ovise i o stupnju kristalnosti, te stupnju umreženosti [13, 14, 15]. Pri deformacijama ( $\varepsilon \geq 2,5$ ;  $\varepsilon = l/l_0$ , gdje su  $l$  i  $l_0$  duljine uzorka u deformiranom i relaksiranom stanju), utjecaj sile obično dovodi do djelomične kristalizacije materijala, a time i do dinamičkih i orijentacijskih promjena u amorfnoj fazi.

Do pucanja materijala dolazi i djelovanjem manjih sila ako djeluju dulje vrijeme i pri povišenim temperaturama [16,17]. To daje mogućnost istraživanja graničnih uvjeta deformacije materijala pri promjeni zadanih parametara.



Također je osim čvrstoće, otpornosti na oštećenja i vlagu u morskom okruženju važna temperaturna stabilnost [18] zbog procesa zapaljivosti polimernih materijala.

Elastomerni materijali se razgrađuju izloženi utjecaju UV zračenja, i ta se vrsta razgradnje naziva **fotooksidacijska razgradnja**.

Proces razgradnje ogleda se u pojavi napuklina, promjeni boje te smanjenju mehaničkih svojstava. Istraživanja razgradnje i procesa starenja polimera opisana su u radovima [19,20]. Eksperimentalno se pomoću **ESR** (engl. *Electron Spin Resonance*) metode mogu ispitati strukturne promjene uslijed procesa starenja materijala [22, 23]. Spektroskopija elektronske spinske rezonancije je metoda detekcije molekula s nesparenim elektronom koja se temelji na mjerenju apsorpcije visokofrekventnih elektromagnetskih valova u mikrovalnom području koja nastaje za vrijeme prijelaza nesparenog elektrona između dva spinska energetska nivoa koji su različitih energija, kada se paramagnetska tvar nalazi u vanjskom magnetskom polju [3]. Za proučavanje polimernih materijala (npr. prirodnog kaučuka) metodom elektronske spinske rezonancije moraju se koristiti stabilni slobodni radikali, jer većina polimera ne sadrži nesporene slobodne elektrone. Najčešće se koriste slobodni nitroksidni radikali. Pri tome, molekula nitroksida mora biti kompatibilna sa sustavom koji se želi proučavati. Treba uzeti u obzir veličinu i oblik, te polarnost molekule. Pravilno odabran nitroksid odražava molekulsku dinamiku sustava, te daje informacije o njegovoj nanostrukтури.

Kao posljedica toplinske razgradnje mogu nastati zapaljivi spojevi, pa je to sa stanovišta sigurnosti na moru od posebnog značaja [21].

### 1.3. Cilj i hipoteze istraživanja

Osnovni cilj istraživanja je utvrditi kako umrežavanje prirodnog kaučuka u stanju jednoosne deformacije utječe na nastalu strukturu matrice. Drugi cilj istraživanja je povezivanje strukture matrice s makroskopskim svojstvima materijala koja znatno utječu na njihovu primjenu. Treći cilj istraživanja je ispitati utjecaj deformacije na svojstva elastomernih materijala.

Postavljene su slijedeće hipoteze:

1. Osnovna hipoteza istraživanja je izrada numeričkih algoritama za analizu površinskih oštećenja elastomernih materijala. Ova hipoteza će omogućiti bolje razumijevanje ponašanja elastomernih materijala i njihovih konstrukcijskih komponenata.
2. Dobiveni numerički algoritmi ponašanja elastomernih materijala omogućit će usporedbu sa eksperimentanim vrijednostima i tabličnim vrijednostima. To će dovesti do boljeg razumijevanja i veće upotrebe novih elastomernih materijala.
3. Numerički algoritmi će omogućiti izradu modela za izbor elastomernih materijala u pomorstvu uz primjenu određene doze zračenja i deformacije. To će omogućiti predviđanje ponašanja oštećenja materijala uz promjenu tih parametara.

#### 1.4. Materijal, metodologija i plan istraživanja

U ispitivanju je korišten centrifugirani lateks prirodnog kaučuka koji je sadržavao **60%** suhe tvari; proizvođač *The Rubber Research Institute of India*. Pripremljeni lateks podvrgnut je  $\gamma$  zračenju, pri čemu je kao izvor zračenja korišten  $^{60}\text{Co}$ . Zračenje je provedeno *Laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju Instituta "Ruđer Bošković" u Zagrebu*. Uzorci filmova ozračeni različitim primarnim dozama jednoosno su izvučeni pri čemu je variran stupanj deformacije  $\varepsilon$ . Nakon deformacije, uzorci su ozračeni sekundarnom dozom od **100 kGy** ili **200 kGy**. Uzorci elastomera koji su bili podvrgnuti različitim dozama zračenja pri različitim deformacijama, snimljeni su transmisivskim svjetlosnim i skenirajućim elektronskim mikroskopom pri različitim povećanjima. Ispitivanja su provedena na transmisivskom svjetlosnom mikroskopu **BIM 312 T** u *Centru za istraživanje metala, Metris u Puli* i na uređaju **SEM QUANTA 250 FEI** također u *Centru za istraživanje metala, Metris u Puli*. ESR mjerenja provedena su na spektrometru Varian E-109 u *Laboratoriju za magnetske rezonancije Zavoda za fizičku kemiju* u Institutu „Ruđer Bošković“ u Zagrebu.

U doktorskom radu je tijekom znanstvenog istraživanja, formuliranja i prezentiranja rezultata istraživanja, korištena deskriptivna metoda radi opisa strukture i osnovnih svojstava polimera, te metoda analize strukturnih svojstava elastomernih materijala u pomorstvu.

U radu je korištena i metoda svojstvena elektronskoj mikroskopiji, koja uz uobičajenu mogućnost analize raznih tipova spektara sa odabranog mikropodručja, omogućuje razumijevanje struktura i procesa u svijetu atoma. Kao jedna od metoda za ispitivanje strukturnih svojstava elastomera korištena je metoda elektronske spinske rezonancije. Osim eksperimentalne metode korišteni su softverski alati za numeričku analizu. Korištenjem spomenutih metoda moguće je određivanje svih utjecajnih čimbenika, relevantnih za navedenu problematiku istraživanja. U radu je dan numerički algoritam elastomernih materijala na temelju kojeg su prikazana dva modela za izbor elastomernih materijala u pomorstvu uz primjenu određene doze zračenja i deformacije.

## 2.POLIMERI

### 2.1. Osnovni pojmovi i terminologija

Riječ **polimer** grčkog je porijekla, nastala od dvije riječi: **poli** (*Πολύ* - mnogo) i **mer** (*μέρη* - dijelova). Polimerima se nazivaju makromolekulni spojevi sastavljeni od velikog broja strukturnih jedinica povezanih kemijskim vezama. Strukturna jedinica je skupina atoma koja se ponavlja, a naziva se i ponavljajuća jedinica ili mer.

Rasprave o građi polimernih molekula vodile su se među znanstvenicima tijekom **19.** stoljeća sve dok **1924.** njemački kemičar **Hermann Staudinger** nije uveo pojam **makromolekule**. Također je opisao kemijske formule za *cis* 1,4- poliizopren, polistiren i polioksimetilen i za te radove **1953.** dobio Nobelovu nagradu za kemiju [6].

Prirodni polimeri su **makromolekulni spojevi** molekulne mase od nekoliko tisuća do nekoliko stotina tisuća ponavljanih jedinica, koji se nalaze u prirodi kao dijelovi biljnih ili životinjskih tkiva. Makromolekula je molekula sastavljena od velikog broja mera. Prirodnim polimerima pripadaju proteini, enzimi, škrob i celuloza. Oni su biljnog i životinjskog porijekla kao npr. koža i svila. Prirodni polimerni materijali biljnog porijekla su kaučuk, jantar, kolofonij. Sastoje se uglavnom od ugljika, vodika, kisika i dušika, a njihova svojstva, pogotovo toplinska postojanost, ovise o jakosti kemijskih veza, tablica .

**Tablica 2.** *Jakost kemijskih veza* [6]

VEZA	$\text{kJmol}^{-1}$
C-C	3
C-O	330
C-N	276
C-Si	322
P-P	222
O-O	142
B-O	498

Danas pojam polimer obuhvaća sve sintetski priređene i modificirane prirodne makromolekule. Razvojem teorija o prirodi i sintetskim metodama dobivanja polimera, razvila se i teorija o statističkoj prirodi makromolekula. **V.Guth** i suradnici su **1935.** godine pokazali mogućnost postojanja mnogih oblika dugolančanih molekula rotacijom oko valencijskih veza [6].

**P. Flory** je proširio njihove teorijske postavke i dokazao postojanje preferiranih oblika makromolekulnih **konformacija** te na tome utemeljio teoriju elastičnosti kaučuka i gume [6]. Konformacija je oblik koji molekula poprima u prostoru uslijed rotacije oko jednostruke veze. Nobelova nagrada mu je dodijeljena **1974.** godine. Prema današnjoj predodžbi, polimeri se sastoje od dugih, savitljivih makromolekula, koje stalno mijenjaju oblik i ne sadrže za svaku polimernu vrstu jednak broj mera. Taj broj mora biti dovoljno velik da se prema definiciji **IUPAC-a** (engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry*) s povećanjem ili smanjenjem za jednu jedinicu, većina njegovih svojstava bitno ne mijenja.

Za većinu polimera minimalni broj ponavljajućih jedinica je oko 100. Za prirodne i sintetske polimere maksimalni broj ponavljajućih jedinica je od tisuću do sto tisuća i više. Broj ponavljajućih jedinica u polimernoj molekuli naziva se stupanj polimerizacije i označava kao  $\overline{DP}$  (engl. *degree of polymerization*).

Molekulna masa polimerne molekule  $\overline{M}_n$  jednaka je umnošku stupnja polimerizacije  $\overline{DP}$  i molekulne mase ponavljajuće jedinice [24]:

$$\overline{M}_n = \overline{DP} \cdot M_0, \quad (1)$$

Kemijska reakcija kojom monomeri međusobnim povezivanjem kovalentnim vezama stvaraju polimere, naziva se polimerizacija.

Nazivi polimera temelje se na nazivima monomera, ponavljajućim konstrukcijskim jedinicama ili njihovim strukturama. Imena polimera na temelju naziva monomera koriste se za polimere dobivene od jednog monomera, s tim da se imenu monomera dodaje prefiks *poli*. Npr. polimeri od etilena nazivaju se polietilen. Za monomere koji se sastoje od dvije riječi kao npr. **vinil-klorid**, monomer se odvaja zagradom, pa je naziv **poli (vinil-klorid)**. Nazive polimera na temelju strukture ponavljajućih jedinica preporučuje *IUPAC*-ova komisija za nomenklaturu makromolekula, koja se temelji na nomenklaturi organskih spojeva, pa su alternativna imena za polistiren **poli (1-feniletilen)**, a za **poli (vinil-klorid) poli (1-kloretilen)**. Postoji više načina podjele polimera, koji se razlikuju prema:

- a) **porijeklu:** prirodni (kaučuk, celuloza, škrob, svila, vuna) i sintetski (polistiren, polivinilklorid, polipropilen, PVC),
- b) **vrsti ponavljanih jedinica:** homopolimeri (jedna vrsta ponavljanih jedinica) i kopolimeri (dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica),
- c) **vrsti veza između lančanih molekula i ponašanje pri zagrijavanju** (plastomeri, duromeri, elastomeri).

Polimeri građeni od linearnih ili granatih makromolekula vezanih slabim **Van der Waalsovima** vezama zovu se plastomeri. Sekundarne veze su dosta slabe, zagrijavanjem može doći do potpunog popuštanja sekundarnih veza, makromolekule se slobodno kreću i polimer prelazi u talinu. Makromolekule duromera su povezane primarnim vezama, pa ih se zagrijavanjem ne može omekšati niti rastaliti. Lančane molekule elastomera povezane su primarnim i sekundarnim vezama. Dovođenjem topline doći će do povećanja pokretljivosti segmenata makromolekula, što je uzrok mekšanja, a o odnosu primarnih i sekundarnih veza ovisi koliko ih se može omekšati. U tablici 3 su prikazani najčešće korišteni polimeri i njihove oznake.

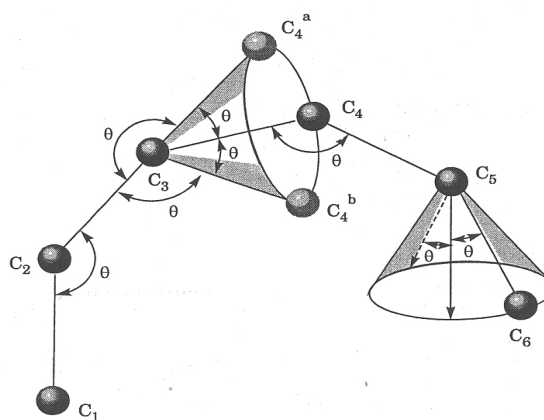
**Tablica 3.** Najčešće korišteni polimeri i njihove oznake [24]

OZNAKA	NAZIV NA HRVATSKOM	VRSTA	OZNAKA	NAZIV NA HRVATSKOM	VRSTA
ABS	akrilonitril/butadien/stiren	P, K	PI	poliimid	P
ASA	akrilonitril/stiren	P, K	PIB	poliizobutilen	P
BR	butadienski kaučuk	E	PMMA	poli(metil-metakrilat) (pleksiglas)	P
CA	celulozni acetat	P	POM	poli(oksimetilen)	P
CN	celulozni nitrat (celuloid)	P	PP	polipropilen	P
CR	polikloroprenski kaučuk	E	PPO	poli(fenilen oksid)	P
EP	epoksidna smola	D	PPS	poli(fenil-sulfid)	P
NBR	akrilonitril/butadien kaučuk	E, K	PS	polistiren (polistirol)	P
NR	prirodni kaučuk	E	PSU	polisulfon	P
PA	poliamid (najlon)	P	PTFE	poli(tetrafluor-etilen) (teflon)	P
PBT	poli(butilen-tereftalat)	P	PUR	poliuretan (linearni)	EP
PC	polikarbonat	P	PVC	poli(vinil-klorid)	P
PE	polietilen	P	PVDF	poli(viniliden-fluorid)	P
PEEK	poli(eter-eter-keton)	P	SAN	poli(stiren/akrilonitril)	P, K
PEI	poli(eter-imid)	P	SBR	stiren-butadien kaučuk	E, K
PET	poli(etilen-tereftalat)	P	TPUR	poliuretan (elastoplastomerni)	EP
PF	fenol-formaldehidna smola (bakelit)	D	UP	nezasićena poliesterska smola	D

## 2.2. Struktura polimera

Osnovne strukturne karakteristike prema kojima se polimeri razlikuju od drugih materijala su: veličina makromolekula i neograničena mogućnost strukturnih varijacija. Prostorni razmještaj polimernih molekula uključuje različite konfiguracijske strukture i strukture koje su različite prema konformaciji molekule. Konfiguracija makromolekula se odnosi na prostorni razmještaj skupina atoma oko jednog ugljikovog, dok se pojam konformacije odnosi na oblik cijele molekule.

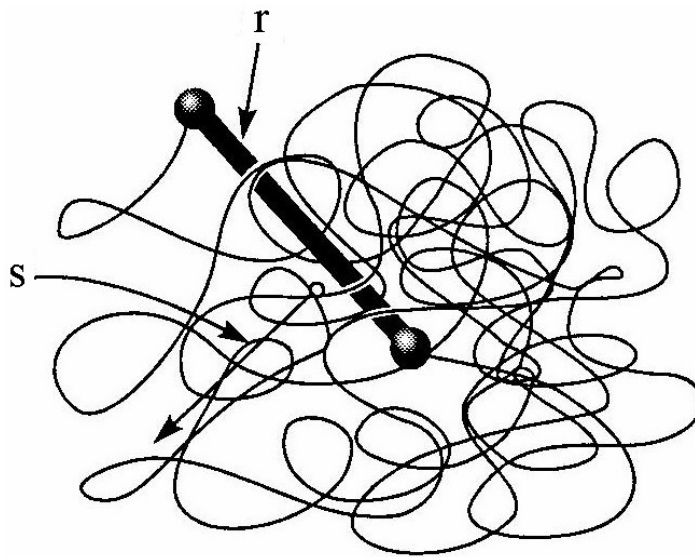
Većina polimernih tvari sastavljena je od ugljikovih atoma povezanih u lančane makromolekule koje sadrže četiri ekvivalentne  $sp^3$  orbitale raspoređene u obliku tetraedra pod kutem  $109^\circ 28'$ . Zbog toplinskih gibanja ili drugih utjecaja dolazi do promjena oblika molekule i ta se promjena naziva konformacijska promjena. Stabilan oblik makromolekule je onaj u kojem je potencijalna energija minimalna, dok su druge konformacije nestabilne i predstavljaju prijelazni oblik iz jedne konformacije u drugu. Broj konformacija linearnih polimernih molekula može se predočiti promatranjem segmenata od pet uzastopnih veza, od velikog broja koji tvore lančanu makromolekulu (sl. 6.).



**Slika 6.** Prostorni prikaz segmenata linearne makromolekule [24]

Zbog steričkih smetnji dolazi do rotacije oko C-C veze uzduž lanca i do nastajanja energetski najpovoljnije konformacije. Minimalna sterička djelovanja postižu se povećanjem kuteva veza, kod struktura sličnih polimerima, kad molekule poprimaju spiralnu konformaciju. To je takav oblik konformacije koji se postiže uvijanjem molekule oko smjera protezanja.

U realnim sustavima dolazi do steričkih smetnji među makromolekulnim segmentima, tako da svaka molekula zauzima takav konformacijski oblik u kojem se postiže maksimalna entropija. Takav oblik naziva se statistička konformacija odnosno statističko klupko (sl.7.).



**Slika 7.** Shematski prikaz udaljenosti krajeva lanca i polumjera vrtnje za lančastu makromolekulu u konformaciji statističkog klupka [24]

Veličina koja određuje oblik takve konformacije je udaljenost krajeva lanaca,  $r$ . Udaljenost krajeva lanaca makromolekula određuje i njihovu veličinu odnosno volumen karakteriziran polumjerom vrtnje statističkog klupka,  $s$ .



### 2.3. Elastomeri

Polimerni materijali obuhvaćaju plastomere i duromere i elastomere. Kaučuk i guma spadaju u *elastomere*. Ta podjela se temelji na njihovim mehaničkim svojstvima, što se može izraziti veličinom modula elastičnosti, kao u tablici 4.

**Tablica 4.** Važna mehanička svojstva polimernih materijala [6]

<b>POLIMERNI MATERIJALI</b>	<b>MODUL ELASTIČNOSTI <math>E/Nmm^{-2}</math></b>	<b>ISTEZANJE %</b>	<b>PRIMJER</b>
<b>Elastomeri</b>	$1-10^1$	do $10^3$	Prirodni kaučuk
			SBR
			poliizobuten
			Polistiren
<b>Poliplasti</b>	$10^2-10^3$	$1-2 \cdot 10^2$	Poli(vinil-klorid) tvrd
			Poli(metil-metalkrilat)
			Vuna
<b>Vlakna</b>	$10^4-10^5$	$1-3 \cdot 10^1$	Svila
			Pamuk
			Poliamid66 ( orijentiran)
			Poli(etilen-tereftalat)
			Poliakrilonitril

Polimerni materijali se upotrebljavaju za izradu konstrukcijskih i dekorativnih dijelova, folija, filmova, ljepila, materijala za pakiranja i slično. Upotrebljavaju se i u kompozitnim materijalima kao vlakna, čestice i kao matični materijali. Prirodni kaučuk i guma spadaju u elastomere. Prirodni kaučuk jedan je od najvažnijih prirodnih polimera, kojeg su upotrebljavale Maje u Srednjoj i Južnoj Americi prije **12.** stoljeća. U prirodi kaučuk postoji u dvije konfiguracije: *cis* **1,4-poliizopren**, prirodni kaučuk i *trans* **1,4-poliizopren**, gutaperka ili balata. Dobiva se zarezivanjem drva kaučukovca (lat. *Hevea brasiliensis*).

Zarezivanjem kore drveta počinje teći lateks koji se skuplja u posude (sl. 8.) Lateks sadrži oko 35% poliizoprena i 5% ostalih otopljenih tvari kao što su proteini, lipidi i anorganske soli, a ostatak je voda. Poliizopren sadržan u lateksu *Heveae* se sastoji od približno 98% *cis*-1,4 jedinica, 1% *trans*-1,4 jedinica te 1% *trans*-3,4 jedinica strukture „glava-rep“. Obzirom na raspored ponavljajućih jedinica nastaju *cis* i *trans* strukture polimerne molekule. Kod *cis* strukture supstituenti se nalaze s iste strane dvostruke C-C veze, dok se kod *trans* strukture nalaze na suprotnim stranama dvostruke C-C veze.

Prije transporta lateks se stabilizira protiv djelovanja mikroorganizama dodatkom 5-7g amonijaka na litru lateksa. U metalnim posudama velikih površina se odstranjuje voda isparavanjem na sobnoj temperaturi, a na kraju, voda se u potpunosti uklanja toplim zrakom u tunelima za sušenje ili na otvorenom. Osušeni kaučuk se preša u bale i transportira do prerađivača.



**Slika 8.** Sakupljanje latexa [25]

Lateks je u Europu donio **Cristoforo Colombo**, ali tek u 19. stoljeću počinje veća primjena kaučuka. Prirodni kaučuk je pri višim temperaturama mekan i ljepljiv, a pri nižim temperaturama tvrd i krt materijal.

Nevulkanizirani kaučuk istegne se i do šest puta u odnosu na početne dimenzije djelovanjem relativno malog opterećenja, a nakon prestanka djelovanja sile ne vraća se u prvobitno stanje, što znači da deformacija nije elastična.

Kod vulkaniziranog kaučuka za isti iznos istezanja treba primijeniti i do pet puta veću silu, a prestankom djelovanja sile materijal poprima prvobitne dimenzije.

Osim umrežavanja kaučuka pomoću sumpora, umrežavanje je moguće primjenom organskih peroksida, te primjenom zračenja [4] visoke energije:  $\gamma$  zračenjem, brzim elektronima i sporim elektronima. Kad je polimer izložen visokoenergijskom zračenju [26], prvenstveno dolazi do cijepanja osnovnih lanaca i stvaranja **slobodnih radikala** (svaki atom ili grupa s jednim ili više nesparenih elektrona) zatim cijepanja dvostrukih veza i stvaranja poprečnih veza između lanaca te međusobnog povezivanja krajeva fragmenata lanaca nastalih cijepanjem. Ovi učinci zračenja nužno mijenjaju raspodjelu molekulskih masa.

*Elastomeri* [27] su materijali koji se mogu na sobnoj temperaturi višestruko produljiti, a nakon prestanka istezanja vraćaju se u svoje početne dimenzije. U elastičnom području naprezanje  $\sigma$  (N m<sup>-2</sup>) je linearna funkcija deformacije  $\varepsilon$  [1,2]:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \begin{array}{l} \sigma\text{-naprezanje (Nmm}^{-2}\text{)} \\ A\text{- površina (mm}^{-2}\text{)} \end{array} \quad (2)$$

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100\% \quad \begin{array}{l} l\text{- nazivna dužina opterećenog uzorka (mm)} \\ l_0\text{ dužina neopterećenog uzorka (mm)} \end{array} \quad (3)$$

Ova linearna funkcija se naziva i Youngov modul elastičnosti  $E$  (Pa):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (4)$$

Svojstva elastomera ovise o karakteristikama osnovnih lanaca polimera te prisutnosti međumolekulnih kovalentnih veza.

Kad se analiziraju mehaničke mogućnosti polimera, parametri koji moraju biti uključeni su tlak  $p$  (Pa) i temperatura  $T$  (K). U slučaju jednoosnog produljenja polimernog lanca, broj rotacijskih izometrijskih stanja se smanjuje kao i entropija, što rezultira silom povlačenja tj. povratnom silom.

Ako je slobodna energija  $G$  (Jmol<sup>-1</sup>), tada je [7]:

$$F = \left( \frac{\partial G}{\partial l} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial H}{\partial l} \right)_{T,p} - T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,p} \quad (5)$$

$F$  - sila (N)  
 $l$  - duljina (m)  
 $H$  - entalpija (J)  
 $T$  - temperatura (K)  
 $S$  - entropija (JK<sup>-1</sup>)

Prema analogiji s idealnim plinovima, gdje je

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ i } p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (6)$$

$E$  – energija (J)  
 $V$  – volumen ( $\text{m}^3$ )  
 $p$  - tlak (Pa)

slijedi da je:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial l}\right)_{T,p} = 0 \text{ odnosno } F = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,p} \quad (7)$$

Entropija se može opisati pomoću particijske funkcije

$$S'_p = k \ln Z(\mathbf{r}) \quad (8)$$

koja određuje broj konformacijskih stanja postojećeg lanca ako je drugi kraj na udaljenosti

Pri tome je  $k = (1,380658 \pm 0,000012) \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  je Boltzmannova konstanta.

Na udaljenosti  $\mathbf{r}$  vjerojatnost nalaženja u prostoru,  $\mathbf{W}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$  dana je **Gaussovom funkcijom**:

$$\mathbf{W}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = \left(\frac{b}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-b \cdot r}, \text{ gdje je } b^2 = \frac{3}{2} x \cdot l^2. \quad (9)$$

Iz (7) i (8) slijedi  $F \sim r$  odnosno sila raste linearno s udaljenošću između dva kraja skupine

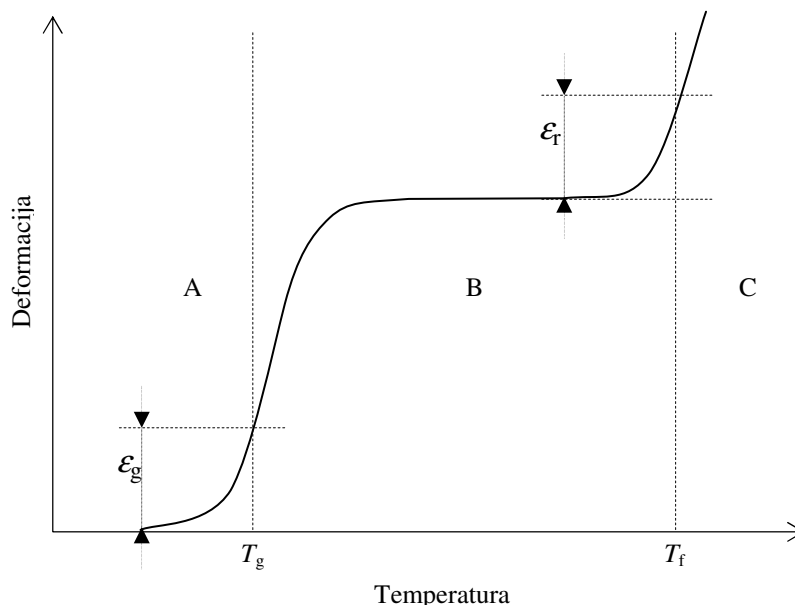
lanca, što znači da slijedi **Hookeov zakon** ( $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$ ).

## 2.4. Fazna stanja polimera

Fazna stanja polimera pokazuju vrlo specifična svojstva i međusobno se razlikuju obzirom na termodinamička ( $H$ ,  $S$ ,  $C_p$ ) i strukturna svojstva.  $H$  je entalpija (J),  $S$  entropija ( $\text{JK}^{-1}$ ) i  $C_p$  toplinski kapacitet pri stalnom tlaku ( $\text{JK}^{-1}$ ). Pod strukturom polimera podrazumijeva se struktura pojedinačnih makromolekula (mikrostruktura) i struktura ukupnog polimera (makromolekulna struktura).

Makromolekulni sustavi mogu postojati u čvrstoj fazi koja može biti *prostorno uređena* (kristalna) i/ili *neuređena* (amorfna) [28], u *viskoelastičnom* (gumastom) stanju i u *viskofluidnom* ili kapljastom stanju. U staklastom i kristalnom stanju ne postoji gibljivost ni segmenata ni čitavih makromolekula. Prisutno je samo vibracijsko gibanje atoma oko ravnotežnog položaja, odnosno promjena međuatomnih veza i kutova. Polimeri s relativno slabim međumolekulskim silama su u viskoelastičnom stanju.

Kod njih pod utjecajem vanjske sile dolazi do orijentacije segmenata lanaca i prijelaza iz konformacije statističkog (*Gaussovog*) klupka u izdužene konformacije. Zbog povećanog toplinskog utjecaja u viskofluidnom stanju prisutna su velika gibanja segmenata i čitavih makromolekula. Svaki prijelaz stanja može se prikazati kao ovisnost deformacije o temperaturi što se može prikazati termomehaničkom krivuljom (sl. 10.). Obzirom na veličinu i tip deformacije postoje različite skupine deformacijskih stanja koja su prema svojim karakteristikama zapravo fazna stanja.



**Slika 10.** Ovisnost deformacije polimera o temperaturi prikazana je termomehaničkom krivuljom [24]

### 2.4.1. Temperature prijelaza

Prijelazi iz jednog u drugo stanje zbivaju se kod određene temperature koja ovisi o konfiguraciji i konformaciji molekule. Temperature prijelaza [24] su :

- a) **staklište**,  $T_g$ , prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje,
- b) **talište**,  $T_m$ , temperatura taljenja kristalne faze,
- c) **tecište**,  $T_f$ , prijelaz iz viskoelastičnog u viskofluidno stanje.

Prijelazne temperature povezuju strukturu sa svojstvima polimera. Prijelazi kod kojih se mijenjaju međusobna uređenost molekula i termodinamička svojstva tvari su fazni prijelazi. Promjena stupnja uređenosti uvjetuje promjenu entropije sustava, odnosno promjenu volumena ako se mijenja udaljenost molekula u sustavu. Tada će prva derivacija Gibsove energije  $G$ , po temperaturi ili po tlaku pokazati skokovitu promjenu, pa će se mijenjati i entalpija,  $H$ . Fazni prijelazi prvog reda praćeni su promjenom Gibsove energije i oštrim diskontinuitetom prve derivacije Gibsove energije, kao i oštrim diskontinuitetom druge derivacije Gibsove energije (promjena toplinskog kapaciteta,  $c_p$ ). Toplina se oslobađa ili apsorbira. Fazni prijelaz 1. reda je talište. Staklište je fazni prijelaz drugog reda, što znači da se druga derivacija termodinamičkog potencijala mijenja skokovito. Mjerenje staklišta vrlo je važno za teorijsku i praktičnu analizu svojstava i sastava polimera. [24].

Elastomer je na temperaturama iznad staklišta  $T_g$  gumast, jer skoro svi segmenti makromolekule mogu rotirati, dok je ispod staklišta  $T_g$  materijal tvrd i krt. Elastomer je u viskoelastičnom (gumastom) stanju pri temperaturama okoline i temperature uporabe tog polimera. Staklište polimera ovisi o nekoliko veličina.

- a) Slobodni obujam [25]

Slobodni obujam je razlika obujma polimerne mase i obujma što ga teorijski zauzimaju same molekule, dakle obujam praznina u obujmu polimerne mase. Što je slobodni obujam veći, veći je i prostor kojim se makromolekule mogu gibati, pa su vrijednosti staklišta niže.

- b) Veličina međumolekulnih sila

Kada su kod polimera međumolekulne privlačne sile veće, to zahtjeva više toplinske energije za gibanje segmenata, pa su i vrijednosti staklišta više.

- c) Molekulna masa

Ovisnost staklišta o molekularnoj masi izražava se empirijskom formulom:

$$T_g = T_g^\infty - \frac{C}{\overline{DP}}$$

$C$  konstanta

$T_g^\infty$  staklišta polimera visoke molekularne mase (10)

$\overline{DP}$  stupanj polimerizacije

Za manju molekularnu masu, makromolekulni lanac je kraći, lakša je rotacija segmenata, što znači da je niže staklišta  $T_g$ .

#### 2.4.2. Temperature uporabe polimera

Prijelazi između deformacijskih stanja su u određenim temperaturnim područjima širine  $20^\circ \text{ C} - 30^\circ \text{ C}$ , a ta je širina rezultat postupnog uključivanja svih kinetičkih jedinica u promjenu konformacije. Dogovorno se svaki prijelaz karakterizira jednom temperaturom. Tako je **staklišta** prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje, dok je **tecište** prijelaz iz viskoelastičnog u viskofluidno stanje.

Prijelazne temperature određuju i temperature uporabe polimera. Npr. kristalasti polimeri se upotrebljavaju pri temperaturama između  $T_g$  i  $T_m$ , kada su umjereno kruti sa visokim stupnjem žilavosti. Jako kristalni polimeri upotrebljavaju se pri temperaturi nižoj od tališta, jer se porastom temperature događaju promjene u kristalnoj strukturi. Amorfni, krhki polimeri se moraju upotrebljavati pri temperaturama nižim od staklišta.

Elastomeri se mogu upotrebljavati na temperaturama iznad staklišta da bi se zadržala visoka gibljivost segmenata tih materijala. Staklišta tipičnih elastomera je od  $-57^\circ \text{ C}$  (npr. stiren-butadien kaučuk) do  $-70^\circ \text{ C}$  (poliizopren)

## 2.5. Razgradnja polimera

Polimerni materijali su u interakciji s okolišem izloženi djelovanju atmosferilija i postupno se razgrađuju. **Razgradnja** je bilo koja promjena svojstava polimera u odnosu na polazna ili željena svojstva. Posljedica je promjena u molekularnoj i nadmolekularnoj strukturi uslijed kemijskih ili fizičkih utjecaja. U užem smislu to je kemijski proces kojim se mijenja konfiguracija makromolekule.

Obzirom na uzrok postoji više tipova razgradnje, tablica 5.

**Tablica 5.** Tipovi razgradnje polimera [24]

UTJECAJ	TIP RAZGRADNJE
Toplina	Toplinska
Kisik	Oksidacijska
Ozon	Ozonizacijska
Elektromagnetsko zračenje	Fotokemijska
Radiaktivno zračenje	Ionizacijska
Kemijski čimbenici	Kemijska
Mehanička naprezanja	Mehanička
Atmosferski čimbenici	Starenje
Biološki čimbenici	Biorazgradnja

Skлонost razgradnji kao i brzina razgradnje ovise o vrsti polimera, a također i o okolini u kojoj se oni upotrebljavaju. Najčešće se događa utjecaj više faktora. Npr. procesi oksidacijske razgradnje inicirani su UV zračenjem valnih duljina **290 - 400 nm**. Energija tog zračenja je **300 - 400 Jmol<sup>-1</sup>** što je dovoljno za pucanje kemijskih veza organskih molekula, uz smanjenje molekularne mase dolazi do promjena u strukturi i sastavu.

Tijekom upotrebe polimernih materijala u prirodnoj okolini na razgradnju djeluju svjetlost, kisik, vlaga, ozon i naprezanja. Proces razgradnje ogleda se u brojnim promjenama: promjeni boje, pojavi napuklina, pogoršanju mehaničkih i drugih svojstava. Razgradni procesi su nepoželjni, a da bi se usporili u polimerni materijal se dodaju razni stabilizatori, koji utječu i na njihov vijek trajanja.



### 2.5.1. Oksidacijska razgradnja polimera

Oksidacijska razgradnja [30] je reakcija između polimera i kisika pri temperaturama na kojima ne dolazi do toplinske razgradnje. Polimeri su kao organski spojevi vrlo podložni oksidaciji. Gotovo da nema ni jednog razgradnog procesa u kojem ne sudjeluje kisik, a djelovanje ovisi o tome jesu li su molekule zasićene ili nezasićene [24].

Kod zasićenih molekula, atomi ugljika su vezani jednostrukom kovalentnom vezom, dok su kod nezasićenih vezani dvostrukom kovalentnom vezom.

U fazi propagacije u kontaktu kisika s makromolekulnim radikalom  $\mathbf{R}^*$  u vrlo brznoj reakciji nastaje peroksidiradikal:



Proces se odvija mehanizmom slobodnih radikala, čija je osnovna značajka stvaranje, a u sljedećem koraku raspadanje hidroperoksida. Inicijacija može biti uzrokovana toplinom, UV-svjetlošću, katalitičkim djelovanjem molekulnog kisika, ozona ili hidroperoksida nastalih tijekom prerade polimera. Nastaju reaktivni radikali, peroksi radikali,  $\mathbf{ROO}^*$ ; hidroperoksidi  $\mathbf{HOO}^*$ ; oksiradikali  $\mathbf{RO}^*$ ; hidroksi radikali  $\mathbf{HO}^*$  i alkalni radikali  $\mathbf{R}^*$  koji sudjeluju u lančanim reakcijama s polimernim molekulama povećavajući ukupnu koncentraciju slobodnih radikala.

Razlikujemo dva tipična slučaja oksidacijske razgradnje:

- a)  $\mathbf{T} < \mathbf{T}_m$ , polimer je u čvrstom stanju, temperatura niska, a  $\mathbf{T} < \mathbf{T}_g$ , brzina reakcije je mala i odvija se u uvjetima primjene, što znači da je materijal izložen djelovanju UV zračenja, atmosferijama i sl.,
- b)  $\mathbf{T} < \mathbf{T}_m$ , polimer je u obliku taljevine, reakcija teče u uvjetima preradbe, pa je zastupljena i toplinska razgradnja.

**Ozonizacija** je proces koji uzrokuje razgradnju polimera, a prvi simptom je pojava mikronapuklina na površini materijala (engl. *ozone cracking*). Količina ozona u zraku je oko  $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ , ali i ta mala količina zahtjeva antiozonsku stabilizaciju kao npr. kod dienskih kaučuka radi zadržavanja dugotrajnosti, vijeka trajanja i kakvoće materijala [24].

### 2.5.2. Ionizacijska razgradnja polimera

Budući da kemijske promjene u polimernim materijalima mogu biti izazvane ionizacijskim zračenjem, važno je poznavati svojstva materijala podvrgnuta kontroliranom ionozantnom zračenju.

Ozračivanje  $\gamma$  ili  $x$  zrakama (elektromagnetsko zračenje visokih energija tj. zračenje valnih duljina kraćih od ultraljubičastog) i čestično zračenje ( $\alpha$  i  $\beta$  čestice, elektroni, neutroni) izazivaju ionizaciju izbacivanjem elektrona iz nekih molekula čvrste tvari. To dovodi te molekule u visokoenergijsko ili ekscitirano stanje:



Ekscitirane molekule predaju svoju energiju susjednim molekulama kao toplinu ili emitiraju fotone. Radikalima aktivirane susjedne makromolekule mogu međusobno reagirati što rezultira umreženjem lanaca. Umreženjem se povećava molekulna masa polimera, time sadržaj netopljivog gela postaje veći i to znatno mijenja mehanička svojstva te poboljšava toplinsku stabilnost materijala. Kontrolirano nastajanje makroradikala i njihovo umreženje koristi se kao **izazvana ionizacijska razgradnja** u proizvodnji polimernih materijala poboljšanih mehanička svojstva. Izazvano ionizacijsko zračenje komercijalno se koristi za dobivanje umreženih materijala. Zračenje prodire duboko u materijal, a njegov utjecaj uglavnom ne ovisi o temperaturi, što omogućava umrežavanje polimernih lanaca nakon što je materijal već oblikovan. Rezultat umreženja zračenjem je veća toplinska stabilnost i manje puzanje materijala [24].

### 2.5.3. Fotooksidacijska razgradnja

Polimerni materijali izloženi utjecaju atmosferilija uglavnom se razgrađuju oksidacijskim i hidrolitičkim procesima uslijed djelovanja UV zračenja valnih duljina **290 - 400 nm**. Takva razgradnja naziva se fotooksidacijska razgradnja [30]. Zbog energije zračenja **300 - 400 Jmol<sup>-1</sup>**, dolazi do pucanja kemijskih veza organskih molekula, a uz smanjenje molekulne mase polimera, dolazi do promjena u strukturi i njihovom sastavu. Proces razgradnje određuje vrijeme uporabe elastomera, plastičnih materijala i premaza.

Proces razgradnje ogleda se u promjeni boje, pojavi napuklina, te smanjenju mehaničkih svojstava. Brzina fotooksidacijske razgradnje određuje se mjerenjem promjene boje, krtosti materijala, rastezne čvrstoće i spektroskopijskim metodama [31, 32].

#### 2.5.4. Mehanička razgradnja

Mehanička naprezanja tijekom uporabe ili prerade polimera uzrokuju mehaničku razgradnju polimera. Naprezanja mogu uzrokovati promjene u makromolekulnoj strukturi i kidanje kemijskih veza, što bitno utječe na mehanička svojstva. Makromolekulnu strukturu određuje način povezivanja većeg broja makromolekula u polimernom sustavu, a rezultat je postojanja intermolekulskih veza. Makromolekulna struktura može biti amorfna (neuređena) i kristalna, što znači ponavljanje određenog strukturnog trodimenzijskog motiva.

Posljedice mehaničke razgradnje su smanjenje kristalnosti, promjena topljivosti, uža raspodjela molekulnih masa što znatno mijenja svojstvo tečenja, razaranje umreženosti i smanjenje vlačne čvrstoće. Smanjenje molekulne mase te lakša preradljivost materijala cilj je izazvane mehaničke razgradnje koja se provodi kao jedna od faza u procesu proizvodnje gume, tzv. mastikacija kaučuka.

Tijekom uporabe polimera aktivne kemijske tvari prisutne u okolnom mediju mogu na dva različita načina štetno djelovati na polimerne materijale pod naprežanjem.

Prvi način je popuštanje materijala pod djelovanjem okolnog medija, otopina ili otapala, stvaranjem **napuklina zbog naprežanja**, (engl. *environmental stress cracking*) što se očituje sporim krtim lomom.

Drugi način je nastajanje **fine mreže mikropukotina** (engl. *crazes*). Takav materijal najčešće ružno izgleda, čvrstoća mu se neznatno mijenja, a nastajanje pukotina može prethoditi nastajanju napuklina (engl. *crack*). Pojava je tipična za amorfne polimere.

Oba tipa oštećenja nastaju djelovanjem okolnog medija i naprežanja. Kemijske tvari ne reagiraju izravno s primarnim vezama u osnovnom lancu, nego se adsorbiraju na površini te eventualno djeluju kao modifikatori površinske energije ili plastifikatori jako napregnutog materijala. Stvaranje napuklina nastaje samo ako su već nastale mikropukotine i ovisi o strukturi polimera [25].

### 2.5.5. Starenje

Razgradnjom [33] u prirodnom ozračju (zbog djelovanja sunčevog zračenja, topline, kisika, ozona) te istovremenim djelovanjem vode i vjetra te atmosferskog onečišćenja, dolazi do starenja polimera (engl. *ageing*) [34]. Intenzitet atmosferskog starenja, izražen kao savojna žilavost, ovisi o mikroklimatskim uvjetima regije i trajanju starenja

Oksidacijske reakcije su, zahvaljujući sporijem difuziji kisika u polimer, ograničene na gornji sloj debljine **200 μm**, a popraćene su slabljenjem **van der Waalsovih sila** među susjednim makromolekulama i promjenom volumena, uzrokujući hrapavost površine, gubitak sjaja i eventualno pojavom obojenosti materijala. Uslijed mehaničkog naprezanja materijala smanjuje se otpornost na lom. Nakon kritičnog vremena starenja naprezanje će premašiti čvrstoću i uzrokovati mehaničku razgradnju polimernog materijala. Kiša odstranjuje oštećeni površinski sloj i izlaže neoštećeni sloj materijala atmosferskom starenju čime se ubrzava razgradnja. Materijal postaje krhak, pa djelovanjem kiše i vjetra puca, lomi se u sitnije dijelove. Na taj način stareni materijal postaje dio tla. Dodatno, biorazgradljivi polimeri bit će izloženi djelovanju mikroorganizama.

Dobivanje informacija o starenju materijala u okolišu dugotrajan je proces. Postoje različite metode laboratorijskog ispitivanja *ubrzanog starenja*, kojima se simuliraju uvjeti u okolišu. Uz pažljiv izbor kontroliranih uvjeta moguće je procijeniti trajnost materijala.

### 2.6. Svojstva polimera

Mehanička svojstva polimera karakterizirana su parametrima kojima se može opisati ponašanje materijala pod djelovanjem mehaničke sile [35].

Toplinska svojstva polimera su rastezljivost, specifični toplinski kapacitet, toplinska vodljivost i toplinska prodornost .

Mehaničko toplinska svojstva posljedica su kratkotrajnog ili dugotrajnog opterećenja materijala pri različitim temperaturama, a opisuju i relaksacijske procese: relaksaciju naprezanja, puzanje, prisjetljivost, elastični postefekt, oštećenja koja dovode do nastajanja **mikropukotina** (engl. *crazing*) i **mikronapuklina** (engl. *cracking*)

### 2.6.1. Mehanička svojstva

Razlikuju se tri oblika deformacija pod utjecajem nekog oblika mehaničkog napreznja: savršeno elastične deformacije, viskoelastične deformacije i plastične deformacije. Deformacija polimera [24] opisana je s tri člana:

$$\begin{aligned} & \varepsilon_I \text{ elastična deformacija} \\ \boldsymbol{\varepsilon} &= \boldsymbol{\varepsilon}_I + \boldsymbol{\varepsilon}_{II} + \boldsymbol{\varepsilon}_{III}, \quad \varepsilon_{II} \text{ viskoelastična ili gumasta deformacija} \\ & \varepsilon_{III} \text{ viskofluidna deformacija} \end{aligned} \quad (13)$$

Na udio svake od deformacija u ukupnoj deformaciji polimera utječu temperatura, napreznje i trajanje vanjske sile.

**Elastična deformacija** svojstvo je čvrstih tijela, proporcionalna je uloženom napreznju i reverzibilna je. Deformacija je povratna što znači da tijekom deformacije elastičnih materijala raste unutarnja energija sustava, odnosno potencijalna energija molekula i to rezultira promjenom duljina kemijskih veza i veličine valentnih kutova. Deformacija se javlja kod amorfni polimera ispod staklišta, a kod kristalnih polimera ispod tališta.

**Viskoelastična deformacija** je karakteristika viskoelastičnih tijela (elastomeri). Sastoji se u povećanom toplinskom gibanju tj. većoj pokretljivosti makromolekulnih segmenata što rezultira reverzibilnim izvođenjem makromolekula iz ravnotežne konformacije. Molekula je deformiranjem dovedena u stanje niže entropije, a povratnost je odraz težnje ka povećanju entropije. Javlja se kod amorfni polimera iznad staklišta i u otopinama kristalnih polimera. Viskoelastična deformacija odlikuje se nelinearnom ovisnošću napreznja i deformacije, relativno velikom deformacijom u odnosu na napreznje i vrlo velikim izduženjem do kidanja. Tipična viskoelastična tijela su elastomeri, gdje je ova vrsta deformacije dominantna. Molekulski mehanizam deformacije se sastoji u povećanom toplinskom gibanju i većoj pokretljivosti makromolekulnih segmenata.

Deformiranjem, molekula se dovodi u stanje niže entropije, a povratnost je težnja povećanju entropije [36]. Elastična i viskoelastična deformacije se opisuju npr. modulom elastičnosti, dok se viskofluidna deformacija opisuje viskoznošću,  $\eta$  (Pa s).

Viskofluidna deformacija je nepovratna, a ostvaruje se kooperativnim gibanjem segmenata makromolekula. Karakterizira je nelinearna ovisnost napreznja i brzine deformacije, koja se javlja postupno i neograničeno u vremenu.

Pri malim brzinama napreznja ta ovisnost postaje linearna i naziva se **Newtonovo tečenje**. Kod amorfni polimera se javlja iznad tecišta te u taljevinama kristalnih polimera.

## 2.6.2. Toplinska svojstva

Promjenom temperature mijenjaju se i svojstva polimernih materijala [28]. Na temelju poznavanja toplinskih svojstava može se optimizirati proces prerade zbog poboljšanja kvalitete proizvoda te uštede toplinske energije. Tako se može utjecati na ponašanje polimera u upotrebi. Važna su kalorimetrijska svojstva (toplinska vodljivost, specifični toplinski kapacitet), toplinska rastezljivost i toplinska prodornost. Količina topline koja se provodi kroz zadani presjek materijala uz promjenu temperature od  $1 \text{ K}$ , naziva se toplinska vodljivost,  $\lambda$  ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). Prijenos topline se ostvaruje kroz translaciju, rotaciju i vibraciju molekulnih skupina. Polimeri su loši vodiči topline. Za kristalaste polimere  $\lambda$  se povećava povećanjem gustoće i stupnja kristalnosti, dok se kod amorfni povećava povećanjem molekularne mase. Za amorfne polimere se povećava i porastom temperature jer se povećava gibljivost molekula. Određena količina neke tvari u nekim uvjetima može primiti neku količinu topline. Ta je količina definirana toplinskim kapacitetom te tvari. Prema definiciji [37], toplinski kapacitet  $C$  je količnik količine topline potrebne za povišenje temperature za neki interval i tog intervala:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (12)$$

Definira se i specifični toplinski kapacitet relacijom:

$$c = \frac{C}{m} \quad (13)$$

Amorfni polimeri pokazuju diskontinuitet specifičnog toplinskog kapaciteta u staklištu, a kristalasti u talištu.

**Toplinska rastezljivost** je za mnoge materijale u vezi s njihovim talištem, a pokazuje koliko se produlji tijelo izrađeno od nekog materijala ako se ugrije za  $1 \text{ K}$  i definira se izrazom:

$$\alpha = \frac{1}{L} \left( \frac{\Delta L}{\Delta T} \right)_p. \quad (14)$$

U odnosu na kovine rastezljivost polimera je **5 - 10** puta veća. Za polimere sa određenim punilima rastezljivost se računa na osnovi zakona za mješavine. Toplinska prodornost kao mjera brzine prodiranja topline u materijal se definira prema izrazu:

$$b = \sqrt{\lambda \cdot c_p \cdot \rho}, \text{ } \lambda \text{ toplinska vodljivost}$$

$$\rho \text{ gustoća}$$
(15)

Dodirna temperatura, koja nastaje dodirom dvaju tijela zagrianih na različite temperature može se odrediti poznavanjem vrijednosti toplinskih prodornosti tih tijela. U svakodnevnoj uporabi je vrlo važna (npr. ručke grijanih plastičnih tijela). Bitna je i za računanje temperature alata tijekom prerade polimera.

### 2.6.3. Mehaničko-toplinska svojstva polimernih materijala

Mehanička svojstva materijala najčešće se dijele kao u tablici 6 .

**Tablica 6.** Mehanička svojstva materijala pri završetku upotrebe [23]

SVOJSTVO	KRATKOTRAJNO OPTEREĆENJE	DUGOTRAJNO OPTEREĆENJE
Deformacijska svojstva	Krutost	Puzanje
	Naprezanje istezanje	Jednoosna i savojna deformacija
	Modul	Svojstvo puzanja
	Granica popuštanja	
Trajnost materijala	Žilavost	Izdržljivost
	Krti i plastični lom	Smični lom
	Prekidna čvrstoća	Stvaranje mikronapuklina
	Prekidno produljenje	Savojana postojanost
	Savojna žilavost	Zamor
Trajnost površine	Tvrdoća	Trenje i trošenje
	Zagrebna tvrdoća	Faktor trenja
	Utisna tvrdoća	Abrazijska čvrstoća

Ponašanje viskoelastičnih mehaničkih svojstava polimera može se opisati pomoću nekoliko teorijskih modela, koji opisuju deformacije materijala za vrijeme i po prestanku djelovanja sile. Kombinacijom tih modela koji opisuju ponašanje realnih sustava, može se opisati složena deformacija viskoelastičnih tijela (13) za koju je karakteristično postupno uspostavljanje ravnotežnog stanja u funkciji vremena, tzv. **relaksacijski proces**. Polimerni materijali, za razliku od drugih konstrukcijskih materijala, pokazuju sklonost relaksacijskim pojavama u uvjetima trajnog statičkog opterećenja već pri sobnoj temperaturi.

Posljedica relaksacijskih procesa su: **relaksacija naprezanja**, **puzanje**, **prisjetljivost**, **elastični postefekt** i oštećenja koja dovode do nastajanja **mikropukotina** (engl. *crazing*) i **mikronapuklina** (engl. *cracking*).

**Relaksacija naprezanja** je promjena naprezanja s vremenom pri konstantnoj deformaciji. **Puzanje** je naziv za povećanje deformacije s vremenom uz konstantno naprezanje. To je značajka većine polimera, koja znatno ograničava njihovu uporabu kao konstrukcijskog materijala, a javlja se već pri malom naprezanju. Ispitivanjem puzanja dobije se uvid u ponašanje materijala obzirom na čvrstoću i deformaciju pri dugotrajnom opterećenju, što daje mogućnost određivanja dozvoljenog naprezanja i deformacije pri dugotrajno opterećenim konstrukcijama, kao i mogućnost predviđanja vijeka trajanja materijala. **Elastični postefekt** jedna je od relaksacijskih pojava, u kojoj napregnuto tijelo postupno uspostavlja nenapregnuto ravnotežno stanje svojih kinetičkih jedinica i rezultat je toplinskog gibanja segmenata makromolekula. Efekt je kraći što je temperatura viša. Ako je neko tijelo duže bilo deformirano, potrebno je više vremena da deformacija nestane, a pojava se zove **prisjetljivost** (engl. *memory efekt*). Čini se da polimer „pamti“ koliko je dugo bio u deformiranom stanju, a može se objasniti postojanjem kinetičkih jedinica različitih relaksacijskih vremena. Metoda ispitivanja mehaničkih svojstava polimera, praćenje ponašanja polimera do loma, uključujući i sam lom je metoda ispitivanja rastezanjem, a uređaj za ispitivanje je univerzalna kidalica. Iz dijagrama naprezanje-istezanje određuje se **modul elastičnosti** (engl. *young's modulus*), **prekidna čvrstoća** (engl. *ultimate strength*), **granica popuštanja** (engl. *yield stress*), **Poissonov omjer** (engl.) i **maksimalno naprezanje** (engl. *tensile strength*). Modul elastičnosti predstavlja otpor prema deformaciji u području elastične deformacije. Prekidna čvrstoća je naprezanje pri lomu materijala odnosno sila koju je potrebno dovesti materijalu da bi se prelomio. Granica popuštanja je naprezanje pri točki popuštanja materijala. Poissonov omjer je omjer poprečnog prema uzdužnom istezanju. Maksimalno naprezanje ili rastezna čvrstoća je ( $F_{max}/A_0$ ).



Elastomeri, kao što je na primjer poliizopren, su žilavi polimeri bez granice razvlačenja i imaju potpuno drugačija svojstva od duromera i plastomera. Njihov modul elastičnosti je mali, lako se rastežu odnosno savijaju, a nakon prestanka djelovanja sile se vraćaju na početne dimenzije. Orijentiranje polimernih lanaca uzrokuje anizotropiju elastomera, što znači da su gibanja segmenata lanaca ograničena i svode se uglavnom na njihovo precesiranje oko osi simetrije (os vanjske sile).

#### 2.6.4. Utjecaj strukture na mehanička svojstva polimera

Svojstva polimernih materijala koji su podvrgnuti izazvanom ili kontroliranom zračenju se razlikuju [24]. Umrežavanjem se povećava molekulna masa polimera, što znatno mijenja mehanička svojstva te poboljšava toplinsku stabilnost materijala. Umreženi polimeri, npr. duromeri i elastomeri imaju bitno drugačija svojstva od plastomera [38]. Elastomeri imaju iznad staklišta nizak modul smicanja. Modul smicanja,  $G$  (Pa) je mjera posmične deformacije nastale kao posljedica posmičnog naprezanja.

Pri sobnoj temperaturi, odnosno temperaturi upotrebe su mekani i savitljivi. Kod duromera, čvrstoća se malo smanjuje iznad temperature staklišta, a za veći stupanj umreženja promjena svojstava je manja.

O strukturi makromolekula ovisi i iznos deformacije izazvane puzanjem. To je svojstvo većine polimera, koje ograničava njihovu uporabu kao konstrukcijskog materijala. Linearne makromolekule nemaju velikih ograničenja u gibanju segmenata lanaca i pokazuju veću deformaciju puzanja od umreženih makromolekula.

Ovisno o strukturi, s motrišta popuštanja ili trajnosti polimernih materijala postoje dva tipa loma: **krti** (engl. *brittle fracture*) i **plastični lom** (engl. *ductile fracture*) [1]. Ako materijal puca okomito na smjer naprezanja govori se o krtom lomu. Nastaje u jako umreženim polimerima i u amorfnim termoplastima pri temperaturi ispod staklišta. Ako je prekidno istezanje manje od **2%** tijelo se definira kao krto ili lomljivo. Polimeri koji popuštaju krtom lomu dodatkom elastomerne komponente postaju žilavi materijali. Dodatkom elastomera smanjuje se krutost i prekidna čvrstoća, a povećava žilavost materijala. Krtom lomu obično prethodi stvaranje mikropukotina (engl. *crazing*). Dimenzije mikropukotine ovise o tipu materijala, ali tipična širina je **0,5  $\mu\text{m}$**  i duljine **200  $\mu\text{m}$** . Obično se javlja pri rasteznom naprezanju na rastezanje.

Plastični lom nastaje postupnim slabljenjem materijala kroz granicu popuštanja. Ako je istezanje **10%** ili **20%**, materijal puca u smjeru naprezanja kroz proces smicanja. Pri ponavljanom naprezanju dolazi do slabljenja mehaničkih svojstava, ali se malo zna o utjecaju strukture na zamor materijala.

### **3. TEHNOLOGIJSKI RAZVOJ I PRIMJENE POLIMERNIH MATERIJALA U POMORSTVU**

#### **3.1. Tehnologijski razvoj i prve primjene polimernih materijala**

Rana razdoblja povijesti čovječanstva najčešće se poistovjećuju s vrstom otkrivenog materijala, koji se koristio za izradu oružja, različitih alata, nakita i drugog. Od samih početaka razvoj civilizacije povezan je s otkrivanjem i oblikovanjem materijala [39]. Kad je **1839.** godine **Charles Goodyear** zagrijavanjem prirodnog kaučuka (*cis 1,4-poliizoprena*) s manjom količinom sumpora dobio gumu [6], počeo je proces modificiranja prirodnog polimera, tj. započeo je proces vulkanizacije. Razvojem procesa vulkanizacije omogućena je šira potrošnja kaučuka i gume. Prvi sintetski kaučuk nazvan buna proizveden je u Njemačkoj tijekom prvog svjetskog rata, imao je lošija svojstva od prirodnog kaučuka. U razdoblju između dva svjetska rata u gotovo svim razvijenim zemljama, dolazi do znanstvenih i tehnoloških istraživanja, modifikacija i određivanja strukturnih svojstava polimernih tvari. Industrija polimernih materijala naglo se razvijala zahvaljujući razvoju petrokemije, jeftinim sirovinama i energiji. Prva proizvodnja kod nas počela je **1945.godine** u tvornici **Chromos** u Zagrebu. Mnogi autori su **20. stoljeće** nazvali „polimerno doba“ jer je proizvodnja plastomera premašila proizvodnju čelika, a predviđa se i daljnji porast svjetske proizvodnje sintetskih polimera. Najviše se proizvode **polietilen, polipropilen, poli(vinil-klorid) i polistiren.**

Otkrivanje i izrada novih vrsta materijala sa novim funkcijama i svojstvima omogućila je izradu različitih uređaja, strojeva te razvoj novih tehnologija. Analiza strukture novih materijala koji se koriste za izradu dijelova automobila, zrakoplova, brodova ili čamaca, pokazuje da su bitno drugačijih svojstava nego što su materijali nekad korišteni, tablica 6. Lakši su, jeftiniji, trajniji, pouzdaniji i ljepši od nekadašnjih.

**Tablica 7. Kronološki prikaz događaja koji su omogućili i unaprijedili proizvodnju sintetskih polimernih materijala [40]**

<b>GODINA</b>	<b>DOGAĐAJ</b>
Prije 1800.	Ljudi su koristili prirodne polimere (vuna, pamuk, koža, svila, lakovi, guma) s vrlo malo modifikacija
1839.	Charles Goodyear pronašao proces vulkanizacije
1868.	John Wesley Hyatt izumio celuloid –to je prvi plastični materijal jer je bitno promijenjen osnovni materijal (celuloza)
1877.	Fredrich Kekule'predložio lančasti oblik polimera
1893.	Emil Fischeri Hermann Leuchs predložili lančastu strukturu celuloze i eksperimentalno je dokazali
1909.	LeoBaekeland objavio je otkriće fenolne smole –to je prvi polimer dobiven iz potpuno sintetskih materijala
1924.	Hermann Staudinger–predložio lančastu strukturu potpuno sintetskih polimera
1925.–1940.	Adicijskom polimerizacijom sintetizirani: PVC, PMMA, PS, PE, PVAc, PAN, SAN
1934.	Wallace Carotthes–sintetizirao nylon postupkom kondenzacijske polimerizacije
1940.-1950.	Kondenzacijskom polimerizacijom proizvedeni PET i nezasićeni poliester
1955.-1970.	Proizvedeni mnogi polimeri različitim postupcima: PC, silikoni, acetal, epoks ii poliuretanske smole Proizvedeni prvi kompozitni materijali upotrebom sintetskih smola i ojačivača(staklena vuna, ugljična vlakna, aramidna vlakna (Kevlar)
1970.-1990.	Unaprijeđeni postupci dobivanja i svojstva polimera koji su na mnogim mjestima zamijenili metal i drvo
1990.-2000.	Proizvedene su sintetske smole vrlo sofisticiranih svojstava kao što su: visokotemperaturna otpornost, niska zapaljivost, osjetljivost na svjetlo, električna vodljivost, biorazgradljivost i biokompatibilnost Poboljšana svojstva katalizatora koja su omogućila bolja i nova svojstva polimera

**Oznake i značenje kratica u tablici 7:**

*PVC* – polivinil-klorid,

*PMMA* - poli (metil-metakrilat),

*PS* - polistiren,

*SAN* - stiren/akronitrilni kopolimer,

*PE* - polietilen,

*PVAc* - poli (vinil- acetat),

*PAN* - poli (akrilonitril).

Fundamentalna znanost o materijalima proučava veze između strukture, svojstava i postupaka obrade materijala, dok se primijenjena znanost bavi primjenom rezultata fundamentalnih i primijenjenih istraživanja [41]. Uvjeti primjene određuju zahtjevana svojstva: mehanička, električna, toplinska, magnetska, optička. Ta svojstva upućuju na materijale određene strukture i kemijskog sastava, tablica 7. Posljednjih **50** godina u upotrebi je više novih materijala nego u svim prethodnim stoljećima, a procjene su da raspolažemo sa oko **70 000** vrsta tehničkih materijala [41]. Raste udio primjene raznih legura, polimernih, keramičkih te kompozitnih materijala. Danas se u svijetu provode vrlo opsežna istraživanja radi dobivanja novih polimernih materijala s posebnim svojstvima, od postojanosti pri visokim radnim temperaturama do velike električne vodljivosti.

**Tablica 8.** Pregled važnijih skupina inženjerskih materijala [42]

<b>METALNI MATERIJALI</b>	<b>NEMETALNI ANORGANSKI MATERIJALI</b>	<b>POLIMERNI MATERIJALI</b>	<b>SLOŽENI MATERIJALI (KOMPOZITI)</b>
Tehnicki metali: Fe, Cu, Al, Ni, Ti	Keramika: Silikatna: opeka, porculan, staklokeramika	Termoplasti: PE, PVC, PP, PA, POM	Vlaknima ojacani: GFK, CFK, PFK
Ostali metali: Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W	Oksidna: $Al_2O_3$ , $ZrO_2$	Duroplasti: PF, UP, EP	Cesticama ojacani: TD-Ni
Plemeniti metali: Ag, Pt, Au, Pd	Neoksidna: $SiC$ , $Si_3N_4$ , BN, C	Elastomeri: NR, SBR, NBR, FPM	
	S t a k l o : Silikatno staklo		
	V e z i v a : cement, kalk, gips		

### Oznake i značenje kratica u tablici 7:

*PE* - polietilen,

*PVC* - polivinil-klorid,

*PP* - polipropilen,

*PA* - poliamid,

*POM* - poliformaldehid,

*PF* - fenol- formaldehid,

*UP* - nezasiceni poliester,

*EP* - epoksid,

*NR* - prirodni poliizopren (guma),

*SBR* - stiren-butadien,

*NBR* - butadien-akrilonitril,

*FPM* - etilen propilen kopolimer,

*GFK* - staklenim vlaknima ojacani kompozit,

*CFK* - ugljikovim vlaknima ojacani kompozit,

*PFK* - aramidnim vlaknima ojacani kompozit.

Prirodni polimeri se primjenjuju od postanka ljudskog roda, do današnjih dana kada su otkriveni organski i anorganski polimeri [43]. Prirodni polimeri koriste se za hranu, odjeću, obuću, ogrijev i konstrukcijske materijale u obliku škroba, celuloze, vune, kože, pamuka, drva i prirodnog kaučuka. Kaučuk je bio poznat autohtonom stanovništvu Amerike puno prije dolaska europskih istraživača [44]. **Padre d' Anghieria** je **1525.** godine priopćio kako je vidio Meksička plemena da se igraju s elastičnim kuglama. Prvo znanstveno proučavanje kaučuka proveo je **Charles de la Condamine**. On je otkrio kaučuk za vrijeme svog puta kroz Peru **1735.** godine. Ovdje je interesantno spomenuti da je njegovu upotrebu predlagao **Ferdinand Magellan**. U Engleskoj je kaučuk još poznat kao „**India Rubber**“.

Zahvaljujući brojnim primjenama kaučuk i proizvodi na bazi kaučuka počeli su se primjenjivati širom svijeta. Kaučuk je elastomer koji ima osobine koje su ga učinile korisnim i jednim od najvažnijih materijala u različitim područjima primjene, tablica 8.

**Tablica 9.** *Elastomeri, osnovna svojstva i primjena* [44]

<b>ELASTOMERI</b>	<b>OSNOVNA SVOJSTVA</b>	<b>PRIMJENA</b>
CR	Izvrсна otpornost na djelovanje povišenih temperatura, ozona, ulja i atmosfere, izvršna otpornost na plamen, slabija električna svojstva od NR	Statičke i dinamičke brtve, obloge od čelika
NBR	Izvršna otpornost na ulja, relativno slaba električna svojstva, slaba svojstva pri niskim temperaturama	Crijeva za benzin, kemikalije i ulja
NR	Izvršna fizička svojstva, dobra otpornost na abraziju, dobra električna svojstva, osjetljivost na djelovanje ozona i atmosfere	Brtve, pneumatici, zračnice
SBR	Dobra fizička svojstva, dobra električna svojstva, izvršna otpornost na abraziju	Brtve, pneumatici

**Oznake i značenje kratica u tablici 9:**

**CR** - polikloroprenski kaučuk,

**NBR** - butadien-akrilonitril,

**NR** - prirodni poliizopren (guma),

**SBR** - stirena butadien.

Elastomeri se upotrebljavaju za izradu amortizera, podloga, ventila, raznih brtvi, transportnih remena i drugih proizvoda koji zahtjevaju otpornost na mehaničke utjecaje, na atmosferilije, na ozon i na temperature odnosno tražene radne uvjete.

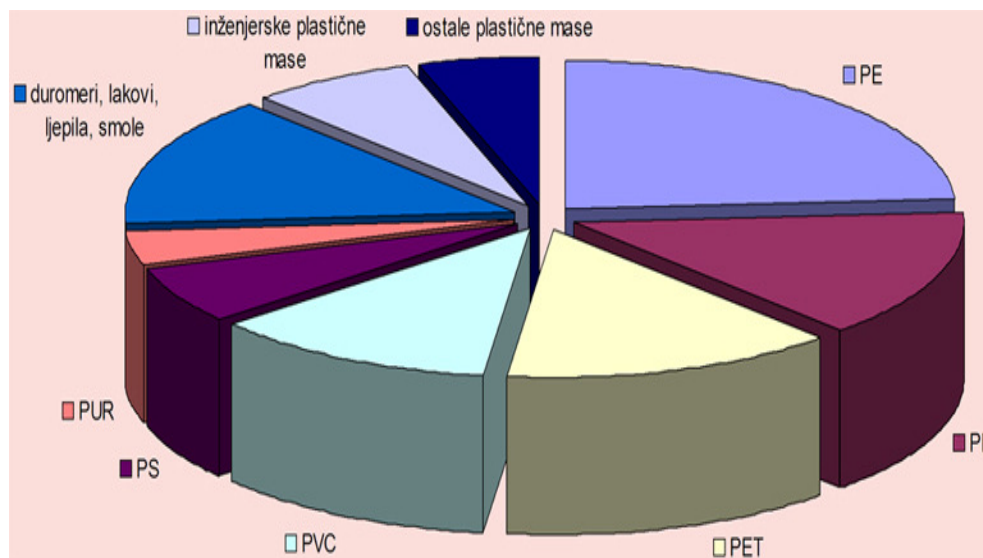
Jednokomponentni polimeri se rijetko primjenjuju, već se radi zadovoljavanja određenih zahtjeva osnovna komponenta miješa s pogodnim dodacima, tablica 10.

Dodaci pridonose njihovoj boljoj preradljivosti i poboljšanju svojstava te povećavaju i uporabnu vrijednost gotovih proizvoda. Dodaci polimerima u masi polimernih materijala sudjeluju s **5 – 7 %**. Svjetska potražnja za dodacima polimernim materijalima procijenjena je na 9 milijuna tona, uz godišnje stope rasta podjednake godišnjim stopama rasta potražnje za plastikom. Smanjenje uporabe dodataka, uzrokovano zahtjevima koji se postavljaju zbog zabrinutosti za okoliš, usporilo je rast potražnje te se procjenjuje kako će ona u idućih 5 godina iznositi **3 - 4 %** na godinu [45].

**Tablica 10.** Dodaci polimerima [44]

<b>DODACI ČISTIM POLIMERIMA</b>	<b>PRIMJERI</b>
Reakcijske tvari	Umrežavala, pjenila, dodaci za smanjenje gorivosti
Modifikatori mehaničkih svojstava	Dodaci za povećanje žilavosti, čvrstoće, modula elastičnosti, omekšavala
Modifikatori površinskih svojstava	Regulatori adhezivnosti, antistatici
Modifikatori optičkih svojstava	Bojila, pigmenti
Poboljšivači preradljivosti	Regulatori viskoznosti, toplinski stabilizatori
Poboljšivači postojanosti	Svjetlosni stabilizatori, antioksidansi
Ostali dodaci	Punila, mirisi

Polimerni materijali se ubrajaju u najvažnije tehničke materijale današnjice. Osim što služe kao zamjena za uobičajene materijale poput stakla, metala, drva ili keramike, njihov nagli razvoj u **20.** stoljeću ubrzao je i napredak mnogih drugih područja ljudske djelatnosti. Primjena polimernih materijala je danas u brodogradnji, elektroindustriji, transportu te u području roba široke potrošnje nezamisliva, slika 11.



**Slika 11.** Udjeli korištenih polimera u svijetu 2002. godine (ukupno,  $210 \cdot 10^6$  tona) [44]

U odnosu na metale i keramike, polimeri imaju niz prednosti i nedostataka.

**Tablica 11.** Prednosti i nedostaci polimera u odnosu na metale i keramike [42]

<b>PREDNOSTI</b>	<b>NEDOSTACI</b>
Male $\rho$	Laka zapaljivost
Dobro gušenje vibracija	Podložnost starenju
Dobra kemijska postojanost	Utjecaj prerade na svojstva
Dobra otpornost na trošenje	Ovisnost svojstava o vanjskim utjecajima
Mali faktori trenja	Mali modul elastičnosti
Velika rastezna čvrstoća	Tvrdoća
Lako oblikovanje	Neekonomična izrada manjeg broja proizvoda



Negativna kretanja u gospodarstvu RH odrazila su se i na preradbu plastike i kaučuka. Od **1995.** godine bilježe se prva pozitivna kretanja pa se s **2,35 %** udjela u bruto domaćem proizvodu došlo na **3,21 %** u **1998.** godine, ali je u **1999.** godini zabilježen velik pad na **1,85 %**. U **2003.** godini taj je udio ponovno narastao na **2,81 %**, a u **2004.** godini iznosio je **2,47 %** [45]. Današnja proizvodnja plastičnih proizvoda iznosi blizu **60 %** one iz **1990.** godine, a proizvodnja gumenih proizvoda je zanemariva.

U **2003.** godini je u područje polimerstva investirano oko **105**, a u **2004.** godini **127 milijuna kuna** [42]. Područje polimerstva jedno je od najduže rastućih industrijskih područja, s neprekinutom stopom kontinuiranoga rasta od gotovo **60** godina. Svjetska potrošnja polimernih materijala bilježi više stope rasta od rasta BDP-a, a rast plastičarske industrije u Europskoj uniji je **2 do 3 %** brži od rasta ukupne industrije. Podaci za Hrvatsku ne uklapaju se u ove trendove [45].

Rezultati nedavno provedenih istraživanja pokazuju da je **19 %** polimernih materijala nemoguće zamijeniti alternativnim materijalima. Svjetska je proizvodnja [45] polimera **2004.** premašila **250 milijuna tona**, a predviđanja za **2010.** su pokazala da će doseći oko **300 milijuna tona**. **2004.** diljem svijeta proizvedeno je oko **224 milijuna tona** plastičnih materijala ili **5,7 %** više nego **2003.** Od toga je u Europskoj Uniji proizvedeno **24 %**, a ukupno u Europi **29 %** [46].

U svijetu je u **2004.** godine potrošeno **190 milijuna tona** plastike, a očekuje se da će potrošnja plastičnih materijala do **2010.** godine rasti po godišnjoj stopi od **5 %** i dosegnuti **259 milijuna tona**. Razlog su tomu povećanje životnoga standarda i poboljšanje uvjeta življenja u mnogobrojnim do sada nedovoljno razvijenim zemljama te daljnja uspješna zamjena drugih vrsta materijala plastikom. Predviđanja su da će potrošnja polimernih proizvoda u svijetu **2040.** godine biti oko **800 milijuna tona**.

Zbog svojih specifičnih svojstava, polimerni materijali imaju vrlo široke mogućnosti primjene. Oni su u mnogim slučajevima pogodni za upotrebu i sa stajališta rastuće brige za okoliš te smanjenja potrošnje prirodnih materijala.

### 3.2. Primjena polimernih materijala u pomorskim konstrukcijama

Primjena polimernih materijala u pomorskim konstrukcijama [48] zahtjeva niz složenih aktivnosti koje uključuju organizirana fundamentalna i primijenjena istraživanja. Potrebno je riješiti niz problema vezanih uz izbor polimernih materijala relevantnih fizičkih i kemijskih karakteristika u pomorskim uvjetima [53].

Zahtjevi za što veći prijevoz roba uvjetuju gradnju brzih brodova, lakih konstrukcija, antikorozivnih svojstava i dobrih otpornosti. Ovi zahtjevi prisiljavaju znanstvene institucije i brodograditelje na zamjenu klasičnih metala s lakim nemetalima, odnosno polimerima [50]. No, novi polimerni materijali, uglavnom organskog porijekla, skloni su strukturnim promjenama, koje su posljedica kemijskih procesa. Kemijski procesi se odvijaju unutar makromolekula zbog djelovanja vanjskih čimbenika. Ovi procesi se nazivaju starenje materijala [51].

Fundamentalna i primijenjena istraživanja polimernih materijala su uglavnom ispitivanja starenja [48], kemijske postojanosti [53] i ponašanja u uvjetima gorenja [54]. Polimerni materijali se u pomorstvu, osim kao konstrukcijski materijali [55], koriste i u premazima. Ispitivanja starenja polimernih materijala postaju sve važnija. Procjena starenja i definiranje stupnja starenja polimernih materijala zasniva se na praćenju promjena izgleda te fizikalnih i kemijskih svojstava.

Mnogi proizvodi na bazi prirodnog kaučuka koriste se u pomorstvu za zaštitu offshore struktura i vanjskog trupa broda. Također se koriste za zaštitu unutarnjih spremnika od korozije morske vode, jer ispunjavaju pukotine i oštećenja tankova [56]. Prirodni kao i sintetički polimerni materijali se koriste i za izradu brtvi, raznih ljepila i elastičnih dijelova izrađenih prešanjem. Najčešće korišteni elastomeri su: prirodna i sintetička guma, silikon, neopren, **EPDM** (*Ethylene Propylene Diene Monomer Based Elastomers*), poliuretan i mnogi drugi. Zbog njihove sposobnosti da apsorbiraju elastičnu energiju bez oštećenja, koriste se za ispitivanje oštećenja nastalih zbog kavitacije koja uzrokuje eroziju [57]. Npr. elastomerni materijali se koriste za ispitivanje oštećenja lopatica turbina i pumpi, stijenka cijevi i drugog. Za praktičnu primjenu svake skupine elastomera određuju se mehanička svojstva, ocjenjuje otpornost na eroziju i određuju mehanizmi loma [58].

**Tablica 12. Osnovna svojstva skupine elastomera [57]**

JAKO DOBRO = 1	DOBRO = 2			SREDNJE = 3			SLABO = 4			TEMPERATURA U °C		
OSNOVNA SVOJSTVA	NBR	HNBR	EPDM	FKM	CR	ACM	AEM	SBR	AU/EU	VMQ	FVMQ	NR
Ekonomska isplativost	1	4	2	3	2	3	4	1	3	3	4	1
Otpor zbog kompresije	1	1	1	1	2	4	2	2	3	2	2	1
Elastičnost (odstupanje)	2	2	2	2	2	3	2	2	2	2	2	1
Prekidna čvrstoća	2	1	2	2	2	3	2	3	2	4	3	1
Toplinska otpornost na starenja	3	2	2	1	3	1	1	3	1	1	1	3
Otpornost na ozon	4	2	2	1	2	2	1	4	1	1	1	4
Otpornost na ulja	2	2	4	1	2	1	3	4	2	3	1	4
Otpornost na gorivo	4	3	4	2	4	1	4	4	3	4	2	4
Otpornost na nabreknuće u vodi	2	2	1	2	3	4	2	1	4	1	1	1
Nepropusnost plinova	2	2	3	2	2	3	2	3	2	4	4	3
Otpornost na habanje.	2	2	2	3	2	2	2	1	1	4	4	1
Standardno visoka temperatura-	100	149	149	199	121	149	149	100	79	232	400	104
Specijalno visoka temperatura	121	-	-	-	-	-	-	-	-	249	-	-
Standardno niska temp.	-30	-30	-51	-15	4,4	-51	4,4	-46	-51	-59	-75	-51

Metode koje se koriste za ispitivanja elastomera u skladu su sa standardnim metodama **ASTM D395** (ispitivanja svojstava gume) [59] i **ASTM D750** (ispitivanja ubrzanog starenja kojima se simuliraju uvjeti u okolišu, kao što je utjecaj **UV** zračenja i vremenskih utjecaja [60].

Za polimerne materijale koji se koriste u pomorskim konstrukcijama važni su i standardi koji se odnose na sigurno odlaganje plastičnih materijala [61] u moru kao i procijena upotrebe plastike u biološki aktivnom morskom ekosustavu, morskoj obali i na otvorenom moru.

U pomorskim konstrukcijama važna je i skupina elastomernih materijala koji se dobivaju sintetičkim putem, a u njih spadaju : **silikonske gume, Buynol i klorirane gume** [62]. Npr. silikonska guma je našla široku primjenu zahvaljujući izvanrednim mehaničkim svojstvima (visoka vlačna čvrstoća i elastičnost) i otpornost na ozon, sol i kiseline.

U brodogradnji se često primjenjuju sendvič konstrukcije. Pretežno se upotrebljavaju za izradu brzih brodova, brodova specijalne namjene i nekih posebnih pomorskih konstrukcija. Osnovna prednost takvih konstrukcija je u visokoj mehaničkoj krutosti, otpornosti umoru, žilavosti, kemijskoj postojanosti i drugo. Njihova primjena dovodi do smanjenja mase konstrukcije, te povećanja nosivosti i smanjenja potrošnje goriva. Brojnost zahtjeva povezana je sa širokim spektrom ispitivanja. Za izbor i dimenzioniranje sendvič konstrukcija koristi se veliki broj metoda ispitivanja mehaničkih svojstava materijala.

Mnogi od polimernih materijala u slučajevima požara mogu razvijati plinove opasne za čovjeka. Međunarodnom konvencijom **SOLAS** postavljeni su strogi zahtjevi na otpornost materijala na gorenje [63]. Primjena polimernih materijala zahtijeva interdisciplinarni pristup u studiju svih relevantnih čimbenika za potrebe sigurnosti ljudi i utjecaja na okoliš [64].

## 4. METODE ISPITIVANJA STRUKTURNIH SVOJSTAVA ELASTOMERNIH MATERIJALA U POMORSTVU

### 4.1. Uvod

Svojstva elastomernih materijala se mijenjaju ovisno o vanjskim uvjetima (temperatura, relativna vlažnost, magnetsko polje, radijacija) ili pod utjecajem nekog od oblika mehaničkog naprezanja. Postoje različite metode ispitivanja svojstava polimera odnosno **metode karakterizacije polimera** [65].

**Metode ispitivanja mehaničkih svojstava** polimernih materijala su metode ispitivanja ovisnosti *naprezanje- deformacije* zbog kratkotrajnog ili dugotrajnog opterećenja. Ispituju se deformacijska svojstva, trajnost materijala i njegove površine, tablica 5.

Metode kojima se mjere fizička svojstva neke tvari ili njenih reakcijskih produkata u funkciji temperature, pri čemu je materijal izložen kontroliranom temperaturnom programu su **termoanalitičke metode**. To su :

**DSC** (*Diferencijalna pretražna kalorimetrija*) kojom se bilježi toplinski tok ili snaga koja se dovodi materijalu u ovisnosti o temperaturi ili vremenu pri programiranom zagrijavanju, odnosno hlađenju. Kod polimera se može odrediti specifični toplinski kapacitet,  $c_p$ , temperature faznih prijelaza i to staklište  $T_g$ , temperatura kristalizacije  $T_c$  i talište  $T_m$ .

**TGA**(*termogravimetrijska analiza*) mjeri promjenu mase uzorka tijekom programiranog zagrijavanja definiranom brzinom (linearni temperaturni program).

**TMA** (*termomehanička naliza*) mjeri mehaničko svojstvo tj. promjenu dimenzije uzorka tijekom programiranog grijanja ili hlađenja.

**Spektroskopske metode** bilježe koliko je elektromagnetskog zračenja uzorak apsorbirao ili propustio pri pojedinim frekvencijama (valnim duljinama) zračenja. Molekule izložene elektromagnetskom zračenju će energiju apsorbirati ako je ispunjen frekventni uvjet (frekvencija elektromagnetskog zračenja jednaka je frekvenciji gibanja u molekuli) ili će je propuštati. Apsorbirana energija,  $E$ , jednaka je razlici energije molekule nakon apsorpcije,  $E_2$  i početne energije molekule,  $E_1$ :

$$E = E_2 - E_1 = h \nu, h \text{ Planckova konstanta} \quad (16)$$

$\nu$  frekvencija zračenja

Apsorbirana energija može izazvati povećanje vibracije ili rotacije atoma, prijelaz

elektrona u više energetske stanje ili promjenu smjera vrtnje elektrona ili jezgre. Koja će se promjena dogoditi ovisi o građi molekule. Zapisani dijagram, koji se naziva spektrom, obilježje je kemijske strukture ispitivane tvari.

**IR spektroskopija** je metoda karakterizacije polimera koja daje informacije o kemijskoj strukturi (identifikacija polimera) i mikrostrukturi. Ovom metodom se može pratiti tijek kemijskih reakcija (npr. razgradnje polimera), identifikacija i kvantitativna analiza aditiva, te utvrditi postojanje sekundarnih kemijskih veza.

**NMR** (*Nuklearna magnetska rezonancija*) je spektroskopska metoda kojom se karakteriziraju organske tvari (spojevi) i pritom se koristi elektromagnetsko zračenje čije valne duljine odgovaraju radio valovima. To zračenje interagira sa spinovima jezgara u magnetskom polju. Neke atomske jezgre imaju spin i ponašaju se kao mali magneti. Apsorpcija ili emisija radiovalova mijenja orijentaciju jezgre u magnetskom polju. Elektronski omotači zasjenjuju magnetsko polje, pa svaka jezgra u atomu s različitom elektronskom strukturom, ima drukčiji odziv u NMR spektru. Jezgre osjećaju i magnetske momente susjednih jezgara, pa je iz NMR spektra moguće utvrditi i broj istovjetnih atoma u susjedstvu.

**ESR** (*Elektronska spinska rezonancija*) je spektroskopska metoda kojom se detektira apsorpcija energije mikrovalnog zračenja kada se paramagnetski sistem nalazi u vanjskom magnetskom polju. Umjesto jezgara detektiraju se nesporeni elektroni. Paramagnetske tvari sadrže atome sa rezultantnim magnetskim momentom. Postoje i feromagnetske tvari kod kojih su magnetski dipoli orijentirani strogo u istom smjeru, odnosno tvari posjeduju veliki makroskopski magnetski moment. Orijentacija dipola ostaje i onda kada se tvar više ne nalazi u vanjskom magnetskom polju. Dijamagnetske tvari su gotovo neosjetljive na vanjsko magnetsko polje. Budući da je većina polimernih molekula dijamagnetska, u polimernu matricu se miješanjem (**spinska proba**) unose stabilne organske molekule s nesparenim spinom. Najčešće se koriste slobodni nitroksidni radikali. Molekula nitroksida mora biti kompatibilna sa sustavom koji se proučava.

Oštećenje materijala ovisi o vrsti zračenja. Polimeri su posebno osjetljivi na oštećenje ultraljubičastim zračenjem. Fotoni ovog zračenja imaju energiju dovoljnu za prekid C-C veze u mnogim linijski ulančanim polimerima, pa prekinuta veza postaje mjesto oksidacijske razgradnje. Zračenje može osim na mehanička djelovati i na električna i magnetska svojstva materijala. Proučavanje tih promjena je važno radi utvrđivanja vijeka trajanja materijala.

U radu se koriste metode optičke i elektronske mikroskopije i metoda elektronske

spinske rezonancije. Ove su metode opisane u sljedećem poglavlju.

#### 4.2. Optička i elektronska mikroskopija

Uzorci elastomera koji su bili podvrgnuti različitim dozama zračenja pri različitim deformacijama, snimljeni su transmisivnim svjetlosnim i skenirajućim elektronskim mikroskopom pri različitim povećanjima. Svjetlosnim mikroskopom uzorci su snimljeni pri povećanjima **40x** i **100x**, dok su skenirajućim elektronskim mikroskopom uzorci snimljeni pri povećanju **500x** i **2000x**. Analiza uzoraka snimljenih svjetlosnim mikroskopom u radu je napravljena za povećanja **100x**, dok je analiza uzoraka snimljenih skenirajućim elektronskim mikroskopom napravljena za oba povećanja **500x** i **2000x**. Prikaz rezultata dobivenih mjerenjem obzirom na promatrane parametre, a to su doza zračenja i deformacija dan je u 6. poglavlju.

#### 4.3. Elektronska spinska rezonancija

Magnetske rezonancije su *spektroskopske metode* koje se temelje na apsorpciji i emisiji elektromagnetskih valova pod utjecajem magnetskog polja. Magnetske rezonancije dijele se na dva osnovna tipa vezana uz apsorpciju elektromagnetskih valova od strane atomskih jezgri ili elektrona. **NMR** (*Nuklearna magnetska rezonancija*) je spektroskopska metoda kod koje se najčešće apsorbiraju elektromagnetski valovi radiovalnih dužina u atomskim jezgrama uzorka koji se pritom nalazi u magnetskom polju magnetske indukcije od nekoliko tesla (T). **ESR** (*Elektronska spinska rezonancija*) je spektroskopska metoda u kojoj elektroni apsorbiraju elektromagnetske valove valnih dužina u području od **1 cm** u polju magnetske indukcije od **0.4 T**.

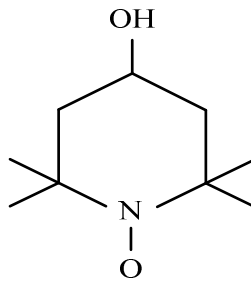
Elektronska spinska rezonancija omogućuje detekciju paramagnetskih čestica odnosno čestica koje posjeduju nespareni elektrona. Velika osjetljivost **ESR** spektroskopije je zasnovana na detekciji vrlo malih koncentracija paramagnetskih čestica u nekom materijalu (manjih od **1: 1000 000**), što nije slučaj kod ostalih spektroskopija [65].

Budući da velik broj materijala posjeduje nesparene elektrone na atomskom i molekulskom

nivou, **ESR** se koristi za mjerenja u interdisciplinarnim područjima (istraživanja prirodnih i sintetičkih tvari, kao idealna dijagnostička metoda u medicini) i omogućuje istraživanje magnetskih svojstava što uključuje mjerenja lokalnih spinskih pobuđenja na atomskim pozicijama i pobuđenja naboja.

Makroskopsko svojstvo polimera kao staklište  $T_g$  povezuje se s gibljivošću segmenta i takva svojstva polimernih molekula je moguće ocijeniti iz **ESR** spektara [66,67] .

Polimerni sustavi najčešće ne posjeduju nesparene elektrone, što je slučaj i s prirodnim kaučukom. Da bi takve sustave mogli proučavati pomoću **ESR metode** u njih moramo ugraditi nitroksidne radikale koji posjeduju slobodne stabilne nesparene elektrone. Najčešće se koriste slobodni nitroksidni radikali (slika 8).



**Slika 12.** Shematski prikaz slobodnog nitroksidnog radikala

Radikali se u željeni sustav mogu ugraditi tako da ih se mehanički umiješa u sustav (**spinska proba**) ili da ih se kemijski veže na dijelove polimernih lanaca (taj način primjene se naziva **spinska oznaka**). Pri odabiru nitroksida treba uzeti u obzir da molekula nitroksida mora biti kompatibilna sa sustavom koji se želi proučavati [68]. Pravilno odabran nitroksid odražava molekulsku dinamiku sustava i daje informacije o njegovoj nanostrukтури.

Kad se slobodni nitroksidni radikal nađe u magnetskom polju on međudjeluje s magnetskim poljem i ostalim magnetskim momentima u svojoj okolini, a ta međudjelovanja se mogu opisati pomoću hamiltonijana:

$$H = \mu_B \vec{B} \vec{g} \vec{S} + \vec{S} \vec{A} \vec{I} \quad (17)$$

$\mu_e$  - Bohrov magneton ( $9,26 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ )



Ta veličina je orbitalni moment količine gibanja elektrona koji kruži oko protona po Bohrovoj kružnici.

$$\mu_B = \frac{eh}{2m_e c} \quad (18)$$

$B$  - magnetsko polje (T)

$E$  - naboj elektrona (C)

$g$  - za slobodni elektron  $\approx 2,0023$

Vrijednost  $g$  je mjera lokalnog magnetskog polja koje osjeća elektron

$S$  - kvantni broj elektronskog spina

$A$  - nukleonski (maseni) broj

$I$  - kvantni broj jezgrenog spina

$e$  - naboj elektrona

$h$  - Planckova konstanta ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  Js)

$m_e$  - masa elektrona ( $9,11 \cdot 10^{-31}$  kg)

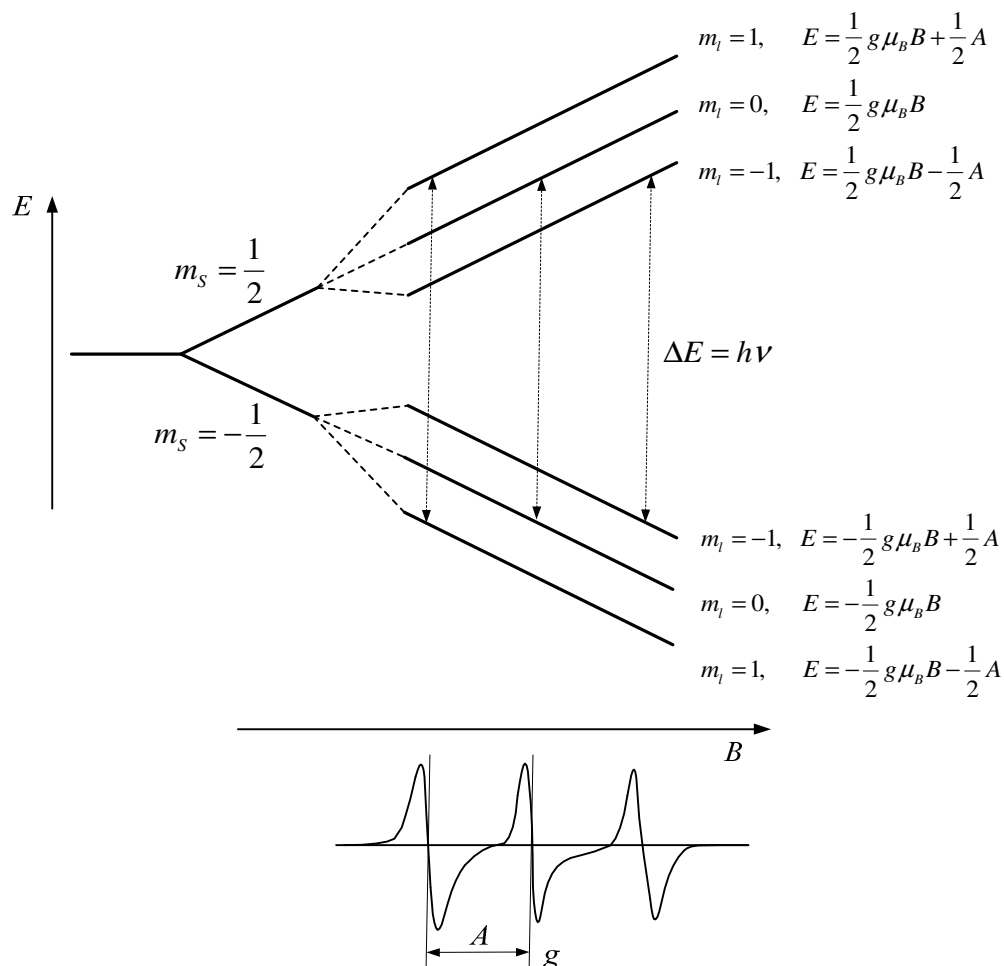
$c$  - brzina svjetlosti ( $3 \cdot 10^8$  m s<sup>-1</sup>)

Prvi član u izrazu (4.1.) opisuje interakciju nesparenog elektrona s vanjskim poljem koja je poznata pod nazivom **Zeemanova interakcija**, a drugi član u izrazu (4.1.) se odnosi na slabu interakciju između spina nesparenog elektrona i nuklearnog spina jezgre. Spin nesparenog elektrona može međudjelovati sa susjednim jezgrama koje imaju rezultatni spin različit od nule (osim međudjelovanja s vanjskim magnetskim poljem).

To se međudjelovanje naziva hiperfino međudjelovanje, a u spektru uzrokuje cijepanje osnovne rezonantne linije na više linija tzv **hiperfino cijepanje**.

Broj linija i omjer njihovog intenziteta daju informaciju o broju i vrsti jezgara s kojima nespareni elektron međudjeluje. Uzrok cijepanju osnovne rezonantne linije je dodatno magnetsko polje koje potječe od spina jezgre, a koje osjeća nespareni elektron u njenoj blizini.

Međudjelovanje spina elektrona i spina jezgre uzrokuje  $2l + 1$  orijentacija, a svaka orijentacija odgovara drugoj energiji, što uzrokuje cijepanje osnovne linije na  $2l + 1$  linija jednakog intenziteta. Linije se mogu međusobno preklapati, pa ESR spektar može biti vrlo složen (slika 9).



**Slika 13.** Energijski nivoi nitroksidnog radikala u statičkom magnetskom polju

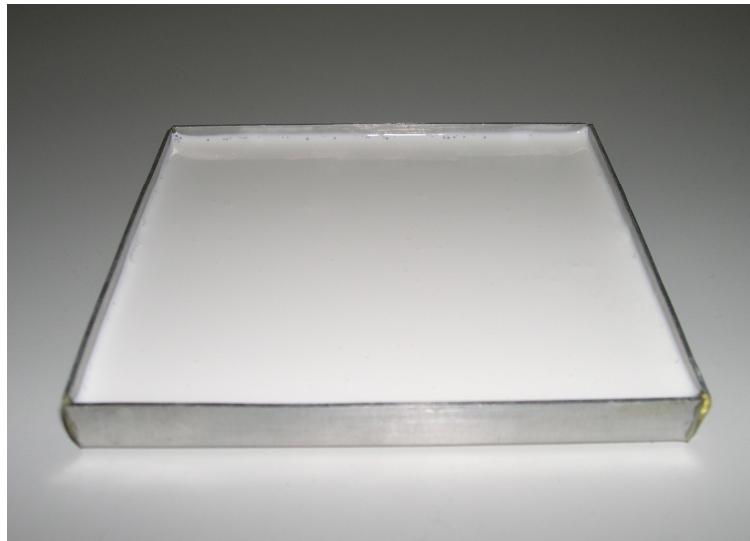
Iz spektralnih parametara kao što su širina linije, oblik i intenzitet mogu se dobiti informacije o nanostrukтури i molekularnoj dinamici (brže i sporije gibanje molekula) proučavanog sustava [68]. Npr. polimeri na temperaturi ispod staklišta će imati sporiju molekularnu dinamiku što rezultira pojavom širokih linija u **ESR** spektrima. Iz temperaturne promjene širine linija u **ESR** spektrima mogu se dobiti korisni podaci o faznim prijelazima u ispitivanom sustavu.

## 5. EKSPERIMENTALNI DIO

## 5.1. Opis pripreme uzoraka

U ispitivanju je korišten centrifugirani lateks prirodnog kaučuka koji je sadržavao **60%** suhe tvari; proizvođač *The Rubber Research Institute of India*. Originalni lateks razrijeđen je dodatkom **0,6%** otopine amonijaka, tako da je razrijeđena otopina sadržavala **30%** suhe tvari. Pripremljeni lateks podvrgnut je  $\gamma$  zračenju, pri čemu je kao izvor zračenja korišten  $^{60}\text{Co}$ . Zračenje je provedeno u *Laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju Instituta "Ruđer Bošković" u Zagrebu*. Ako se pred snop zračenja nekog radioaktivnog izvora postavi neki uzorak, on će apsorbirati energiju čestica koje na njega padaju. Upadna energija zračenja po jedinici mase uzorka naziva se energetska doza,  $D$  (Gy). Energetska doza 1 Gy predstavlja apsorpciju energije 1 J u masi 1 kg. Primijenjene su ukupne primarne doze od **100 kGy** i **200 kGy**.

Ozračeni lateks se zatim lijevao na sobnoj temperaturi u kadice od aluminijske površine baze **10 cm x 10 cm**, postavljene na ravnoj površini. Polaganim isparavanjem je uklonjena kapljevita faza, slika 10. Na taj način se dobio film prirodnog kaučuka približne debljine 1 mm., slika 14.



**Slika 14.** Kapljevita faza ozračenog lateksa



**Slika 15.** Film prirodnog kaučuka

Uzorci filmova ozračeni različitim primarnim dozama jednoosno su izvučeni pri čemu je variran stupanj deformacije  $\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0}$ , gdje je  $l$  duljina deformiranog uzorka, a  $l_0$  duljina uzorka u relaksiranom stanju. Odmah nakon deformacije, uzorci su ozračeni sekundarnom dozom od **100 kGy** ili **200 kGy**, tablica 13. Uzorci prirodne gume pripremljeni promjenom primarne i sekundarne doze zračenja i deformacije, prikazani su na slici 15.

**Tablica 13.** Varirane doze zračenja i stupanj deformacije

<b>PRIMARNA DOZA kGy</b>	<b>STUPANJ DEFORMACIJE <math>\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0}</math></b>	<b>SEKUNDARNA DOZA kGy</b>
100 ili 200	1,0	0  100 ili 200
	1,5	
	2,0	
	2,7	

## 5.2. Ispitivanja pomoću transmisijskog svjetlosnog mikroskopa

Ispitivanja su provedena na transmisijskom svjetlosnom mikroskopu **BIM 312 T** u *Centru za istraživanje metala, Metris u Puli*. Mikroskop ima ugrađenu kameru za fotografiranje, s mogućnošću povećanja **40x - 100x**. Namijenjen je radu u zatvorenom prostoru na temperaturi 10°C - 35°C i vizualizaciji finih struktura i oblika, kako u biologiji, kemiji, tako i u području istraživanja materijala. Svi uzorci su pogodni za mikroskopiranje. Uzorci su za analizu pripremani rezanjem na kvadratiće približno iste veličine.



**Slika 16.** *Transmisijski svjetlosni mikroskop BIM 312 T*

Oznake uzoraka uvedene su s namjerom da se iz njih može očitati primarna doza (prva brojka), deformacija (druga brojka) i sekundarna doza (treća brojka). U radu se koriste oznake uzoraka navedene u tablici 14.

**Tablica 14. Oznake uzoraka**

<b>BROJ UZORKA</b>	<b>OZNAKA UZORKA</b>
1	1-0-1
2	1-0-2
3	1-1,5-1
4	1-2-1
5	1-2,7-1
6	2-0-1
7	2-0-2
8	2-2-1
9	2-2,7-1
10	2-2,7-2

### **5.3. Ispitivanja pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM-a)**

Ispitivanja su provedena u *Centru za istraživanje metala Metris u Puli* na elektronskom mikroskopu **SEM QUANTA 250 FEI**, slika 12. **FE SEM** je pretražni elektronski mikroskop s emisijom polja, s mogućnošću uvećanja do **1 000 000** puta. Uzorci ne smiju biti onečišćeni. Kod nevodljivih uzoraka dolazi do nakupljanja naboja, što može utjecati na sam instrument. Zato se nevodljivi uzorci oblažu vodljivim materijalom, na primjer zlatom. **SEM QUANTA 250 FEI** ima mogućnost rada u visokom i niskom vakuumu, stoga neparivanje zlatom nije potrebno, slika 17.



**Slika 17.** Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) QUANTA 250 FEI

Uzorci su snimljeni u uvjetima niskog vakuuma i bez neparivanja zlatom pri povećanjima 500x i 2000x.

## 5.4. Ispitivanja metodom elektronske spinske rezonancije (ESR)

### 5.4.1. Priprema uzoraka

Uzorci za ispitivanja elektronskom spinskom rezonancijom (ESR) pripremljeni su usitnjavanjem, masa uzoraka je bila 40 mg. Istovremeno je pripremljena otopina **4-hidroksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil radikala (TEMPOL)** u organskom otapalu tetrahidrofuranu, THF-u. TEMPOL je naziv za *nitroksidni radikal* koji se pokazao pogodnim za ESR mjerenja. U čašice s uzorcima je dodana otopina radikala, a zatim su pokrivene aluminijskom folijom. Na foliji su izbušene sitne rupice da bi THF polako isparavao. Uzorci su ostavljeni na konstantnoj temperaturi od 35 °C tijekom tri dana. Kroz to vrijeme proba je difuzijom umiješana u uzorke. Kad je otapalo potpuno isparilo, uzorci s ugrađenom probom napušteni su u vakuumu na temperaturi od 60 °C tijekom još tri dana, kako bi se uklonilo eventualno zaostalo otapalo THF. Tako pripremljeni uzorci stavljeni su u specijalne cjevčice za ESR mjerenja. Maseni udio probe u uzorcima iznosio je 0,25%.

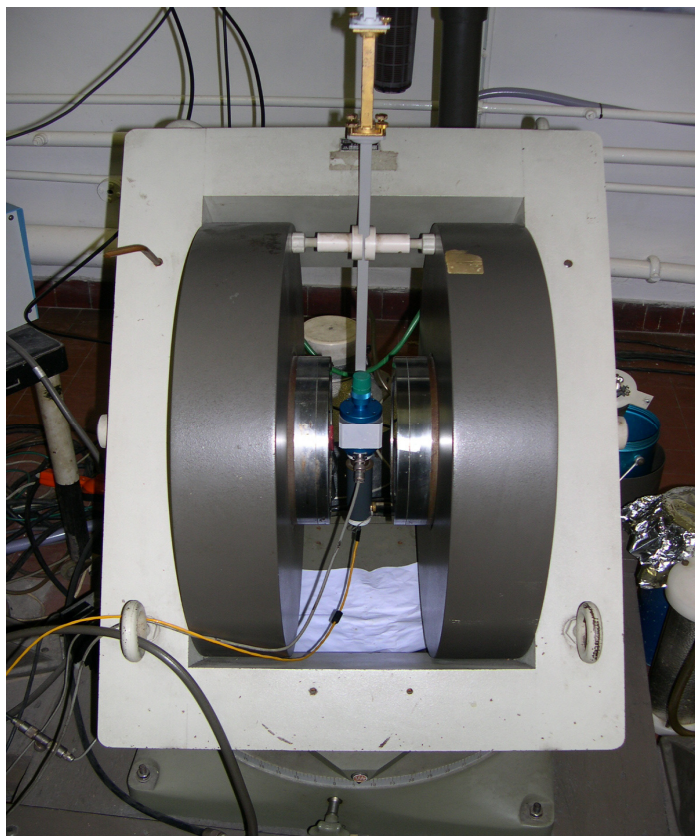
### 5.4.2. Postupak ispitivanja ESR metodom

ESR ispitivanja provedena su na spektrometru **Varian E-109** u *Laboratoriju za magnetske rezonancije Zavoda za fizičku kemiju* u Institutu „Ruđer Bošković“ u Zagrebu. Spektrometar za elektronsku spinsku rezonanciju sastoji se od konvencionalnog magneta, slika 18., koji daje magnetsko polje 0,3 T, a radna frekvencija instrumenta je oko 9,3 GHz. Instrument je opremljen mikrovalnim mostom **Bruker ER 041 XG** i jedinicom za regulaciju i kontrolu temperature **Bruker ER 4111 VT**, s preciznošću mjerenja temperature od  $\pm 0,5$  °C.

Spektri su akumulirani pomoću računala, a broj akumulacija koji je bio potreban da se dobije zadovoljavajući omjer signal/šum, varirao je od 1 do 5. Vrijeme potrebno za jednu akumulaciju iznosilo je 30 sekundi.

Osobno računalo kojim je opremljen spektrometar za ESR, posjeduje programsku podršku „*EW (EPRWare) Scientific Software Service program*“ koja osim prikupljanja podataka omogućuje i obradu ESR spektara.





**Slika 18.** *Konvencionalni elektromagnet spektrometra za ESR u Laboratoriju za magnetske rezonancije Instituta „Ruđer Bošković“ u Zagrebu*

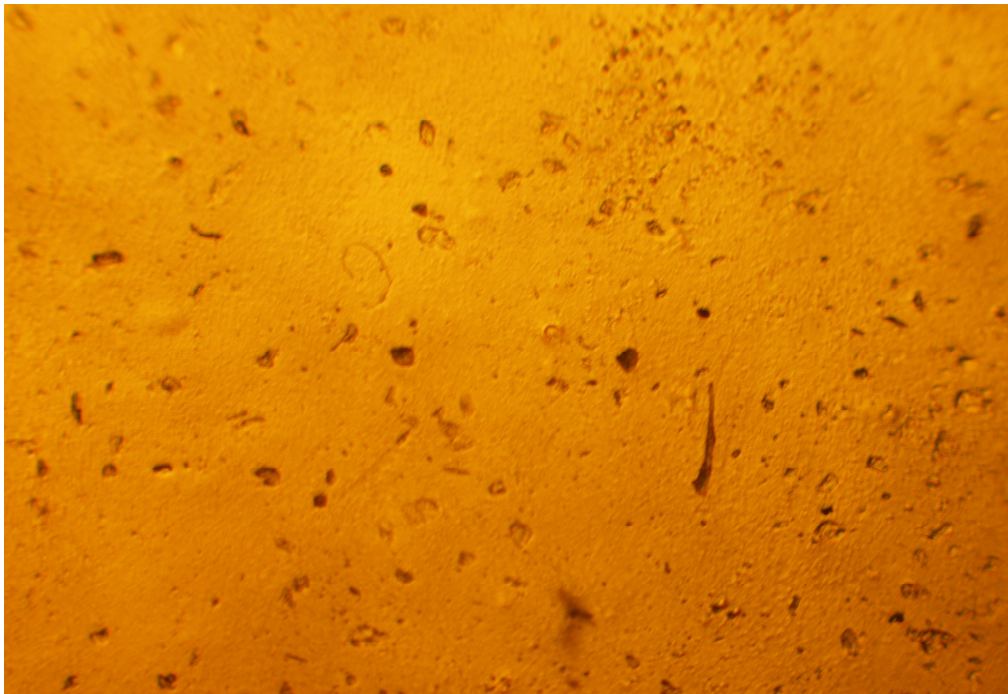
## 6. PRIKAZ REZULTATA DOBIVENIH MJERENJEM

### 6.1. Utjecaj doze zračenja na promjenu morfologije uzoraka elastomera

#### 6.1.1. Ispitivanja svjetlosnim transmisijskim mikroskopom

##### a) Slike uzoraka na koje nije primijenjena deformacija

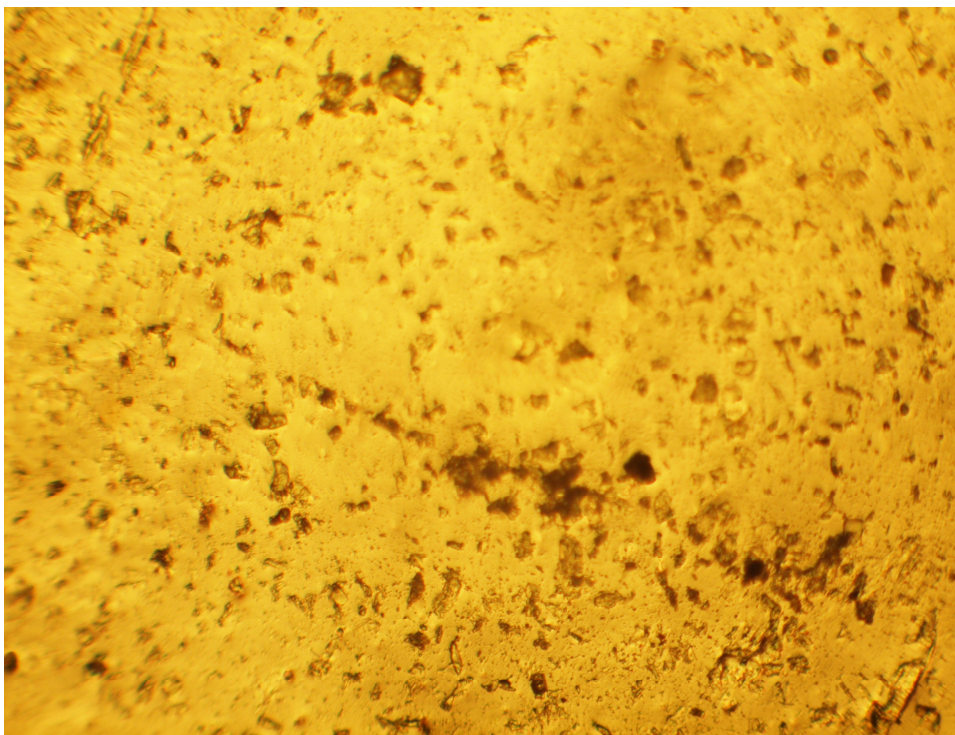
Utjecaj doze zračenja može se analizirati na osnovu slika uzoraka na koje je primijenjena ista primarna doza, uz promjenu sekundarne doze (slika 15. i slika 16.) ili na osnovu slika uzoraka na koje je primijenjena ista sekundarna doza uz promjenu primarne doze zračenja (slika 17. i slika 18).



**Slika 19.** *Uzorak 1 (1-0-1) pri povećanju 100x*

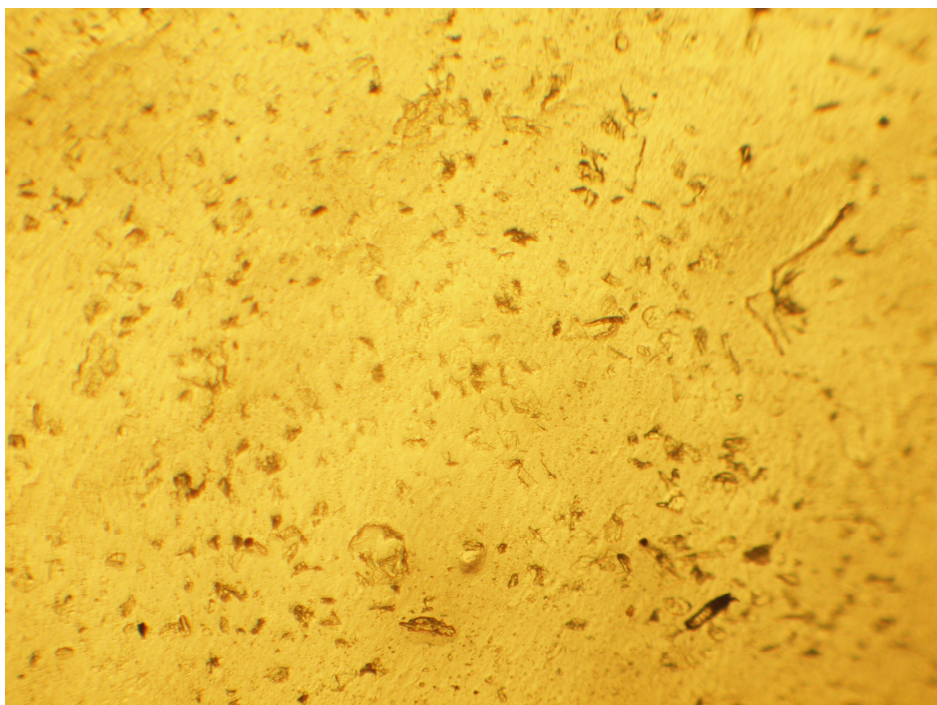
Na uzorke **1** i **2** primijenjena je ista primarna doza zračenja od **100 kGy**, ali uzorci nisu deformirani. Na uzorak **1** primijenjena je sekundarna doza od **100 kGy**, dok je na uzorak **2** primijenjena sekundarna doza od **200 kGy**. Uzorak **1** ima prilično homogenu površinu, sa vidljivim oštećenjima nepravilno raspoređenim po površini uzorka i malo je tamniji od uzorka **2**.





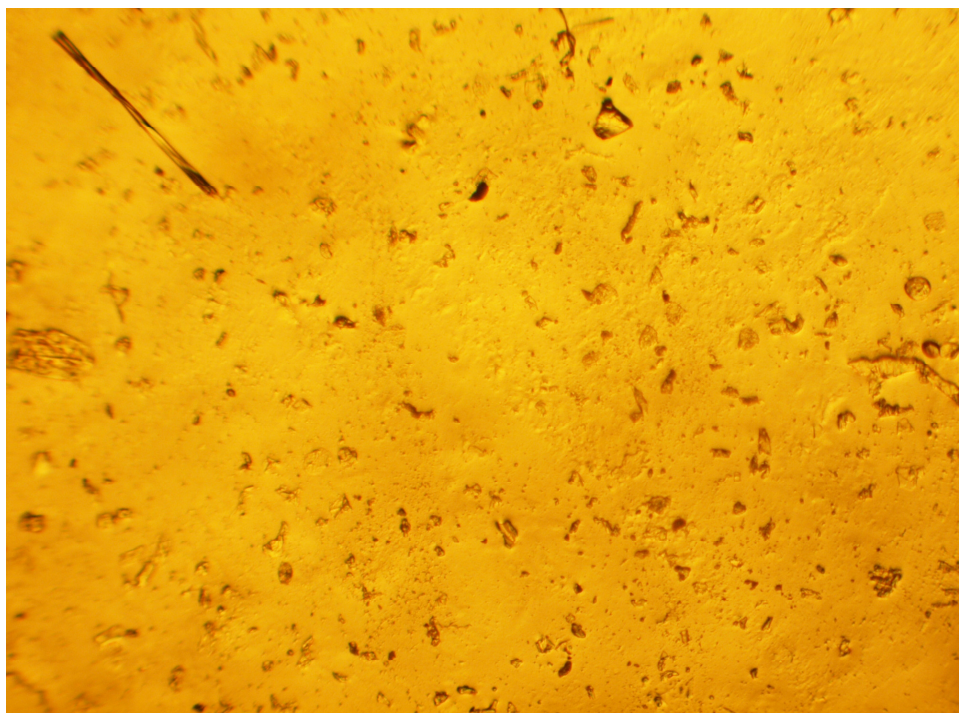
**Slika 20.** *Uzorak 2 (1-0-2) pri povećanju 100x*

Uzorci **1** i **2** su snimljeni pri povećanju **100x**. Na uzorak **1** primijenjena je doza od sekundarna doza od **100 kGy**, dok je na uzorak **2** primijenjena sekundarna doza zračenja od **200 kGy**. Oštećenja površine uzorka **2** su izrazitija, više ih je i različitih su oblika.



**Slika 21.** *Uzorak 6 (2-0-1) pri povećanju 100x*

Na uzorak **6** primijenjena je ista ukupna doza zračenja kao na uzorak **2**, uzorak nije deformiran, ali oštećenja ima manje nego kod uzorka **2**, svjetlije je boje i površina je homogena.



**Slika 22.** *Uzorak 7 (2-0-2) pri povećanju 100x*

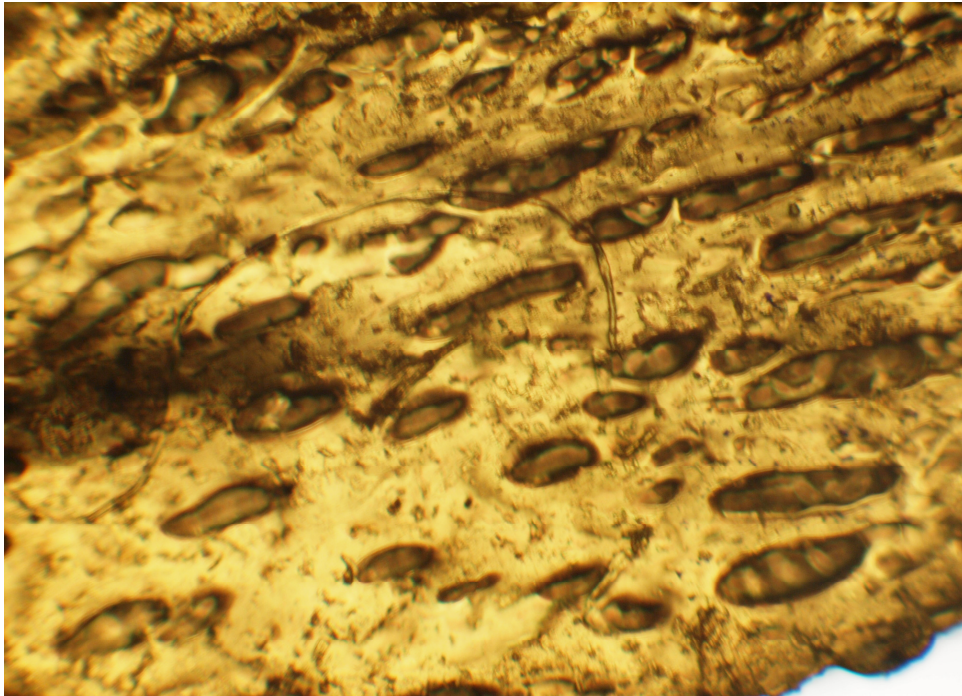
Uzorci **6** i **7** ozračeni su primarnom dozom od **200 kGy** uz različitu sekundarnu dozu. Tako je na uzorak **6** primijenjena sekundarna doza od **100 kGy**, dok je na uzorak **7** primijenjena sekundarna doza od **200 kGy**. Utjecaj sekundarne doze uz promjenu primarne doze zračenja može se analizirati promatranjem uzoraka **1** i **6**, na koje je primijenjena različita primarna doza, uz istu sekundarnu ili uzoraka **2** i **7** na koje je primijenjena ista primarna doza kao za uzorke **1** i **7**, ali veća sekundarna doza zračenja.

Utjecaj zračenja je promatran na osnovu ukupne doze zračenja, analiziran je i utjecaj deformacije za istu ukupnu dozu primijenjenu na pojedine uzorke.

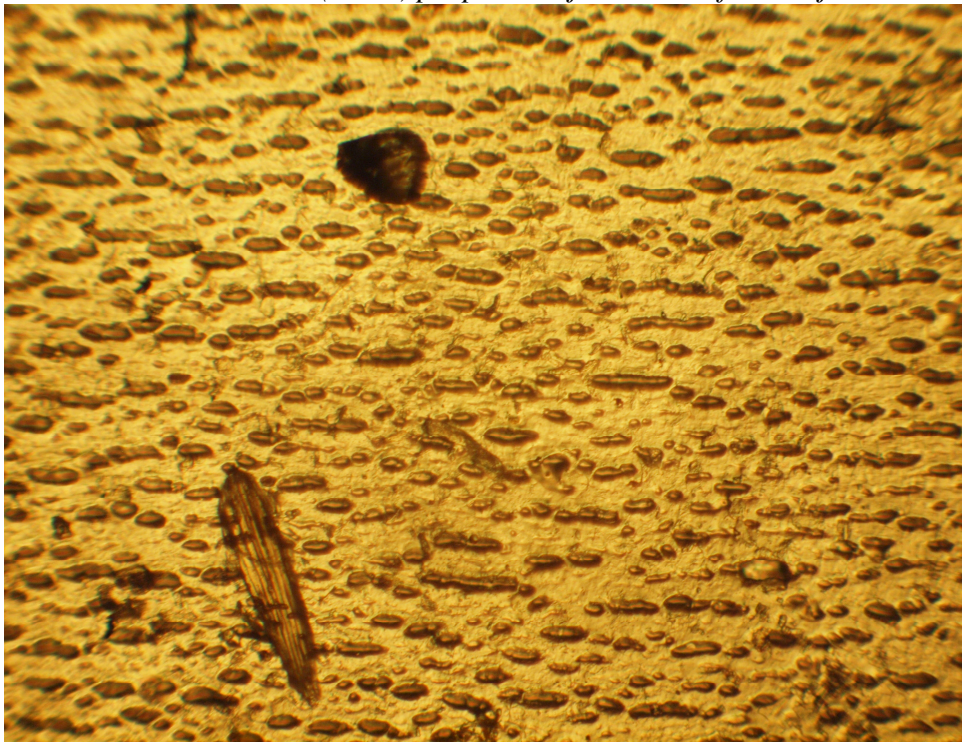


**b) Uzorci na koje je primijenjena ukupna doza 200 kGy,  $\varepsilon \neq 0$**

Filmovi prirodnog kaučuka su deformirani prije primjene sekundarne doze zračenja.



**Slika 23.** *Uzorak 4 (1-2-1) pri povećanju 100x i deformaciji  $\varepsilon = 2$*

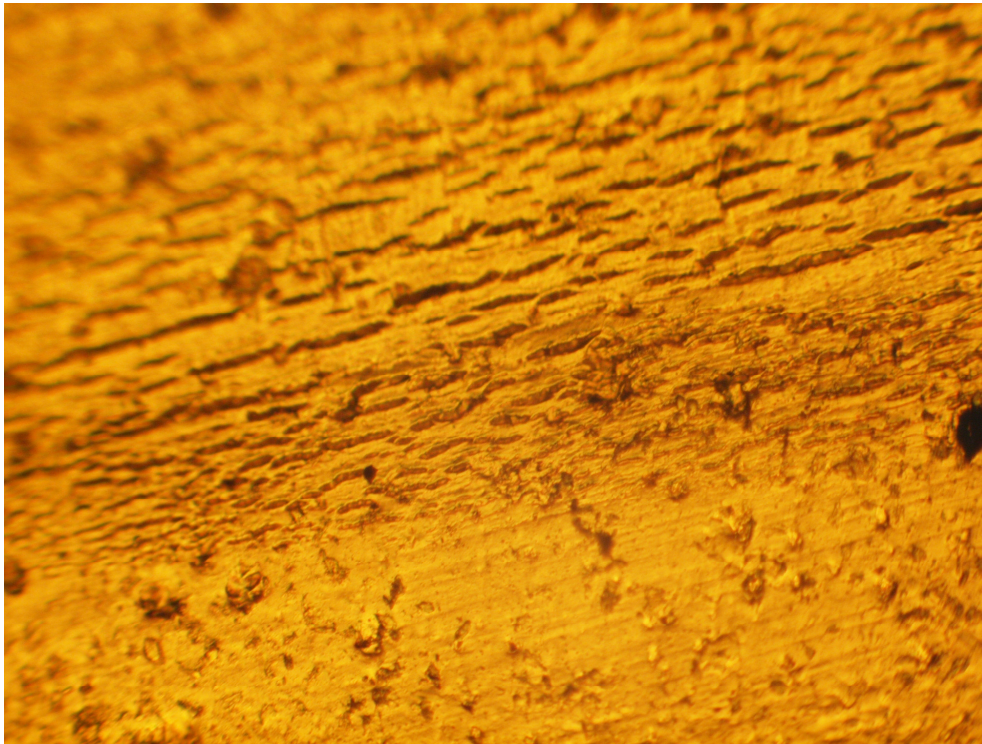


**Slika24.** *Uzorak 5 (1-2,7-1) pri povećanju 100x i deformaciji  $\varepsilon = 2,7$*

Na uzorak **5** je primijenjen veći stupanj deformacije  $\varepsilon = 2,7$ , linije oštećenja po površini uzorka su također u smjeru istezanja. Broj oštećenja po jedinici površine je za uzorak **4** manji nego za uzorak **5**. Također je u uzorku **5** veća promjena dimenzija tih oštećenja. U uzorku **4** dimenzije oštećenja površine uzorka su značajno veće.

**c) Uzorci na koje je primijenjena ukupna doza 300 kGy**

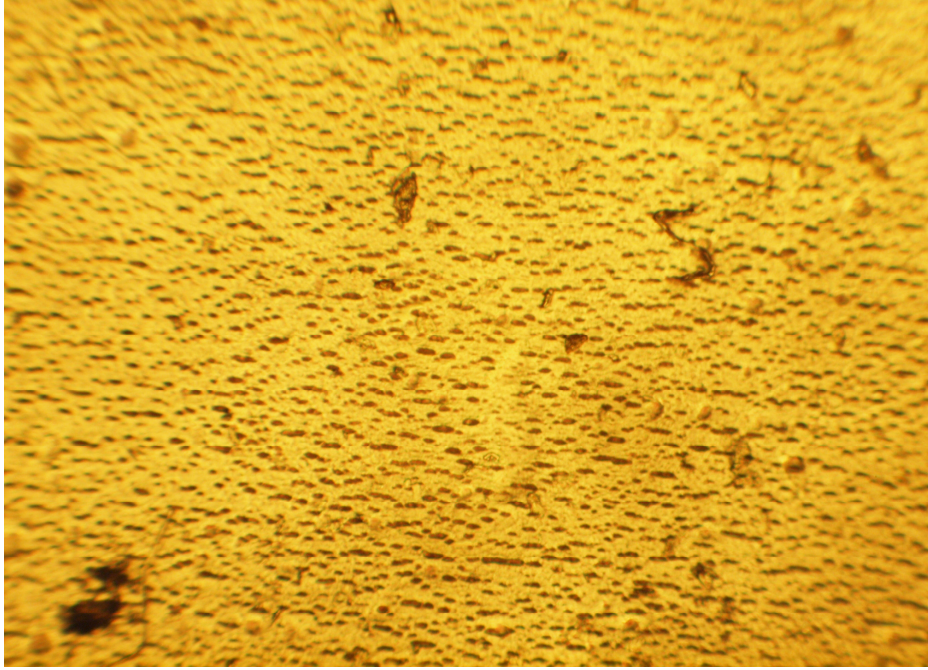
Na uzorke **8** i **9** je primijenjen različit stupanj deformacije  $\varepsilon$  uz istu ukupnu dozu zračenja. To omogućuje analizu utjecaja deformacije na morfologiju površine uzorka uz istu ukupnu dozu zračenja.



**Slika 25.** *Uzorak 8 (2-2-1) pri povećanju 100x i deformaciji  $\varepsilon = 2$*

Uzorak **8** otkinut je od ukupne površine filma prirodnog kaučuka (gume) uz rub uređaja za istezanje. Zato se vide oštećenja u smjeru istezanja, dok je drugi dio filma sa drugačije raspodijeljenim oštećenjima. To je dio koji je bio stegnut.

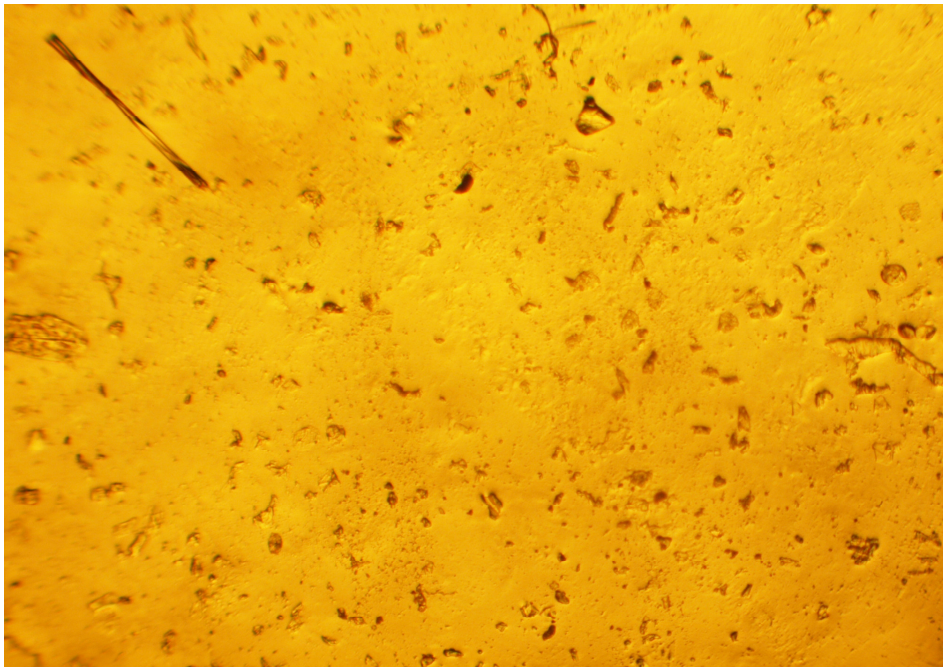




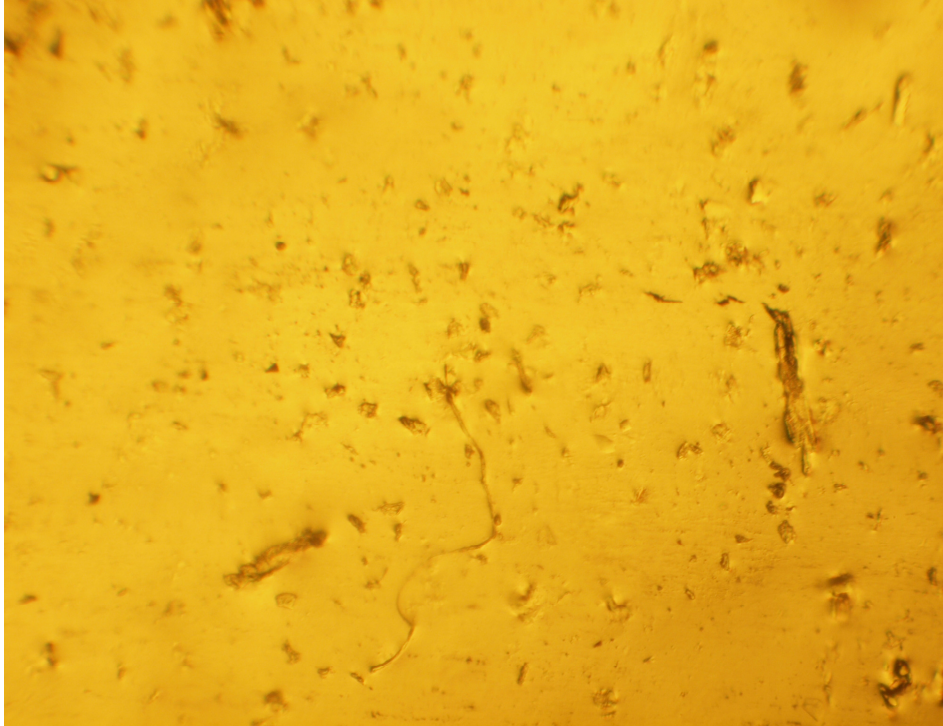
**Slika 26.** *Uzorak 9 (2-2,7-1) pri povećanju 100x i deformaciji  $\varepsilon = 2,7$*

Na uzorak **9** primijenjena je ukupna doza od **300 kGy** kao i na uzorak **8** , ali se može uočiti da obzirom na različit stupanj deformacije uzoraka, dolazi do promjene broja oštećenja raspodijeljenih po površini uzorka. Sa porastom stupnja deformacije, broj oštećenja se povećava, uz vidljivo smanjenje dimenzija tih oštećenja.

**d) Uzorci na koje je primijenjena ukupna doza od 400 kGy**



**Slika 27.** *Uzorak 7 (2-0-2) pri povećanju 100x*



**Slika 28.** *Uzorak 10 (2-2,7-2) pri povećanju 100x i deformaciji  $\epsilon = 2,7$*

Na uzorak **7** primijenjena je ukupna doza zračenja od **400kGy**, kao i na uzorak **10**. Oštećenja na površinama uzoraka **7** i **10** su različitih oblika i nepravilno raspoređena po površini uzorka. Uzorci nisu iste boje, ali površine tih uzoraka vrlo slično izgledaju. Uzorak **10** koji je ozračen maksimalnom dozom od **400 kGy** i na koji je primijenjena maksimalna deformacija  $\epsilon = 2,7$  izgleda gotovo kao uzorak na koji nije primijenjena deformacija.

### **Rezultati ispitivanja pomoću transmisijskog svjetlosnog mikroskopa**

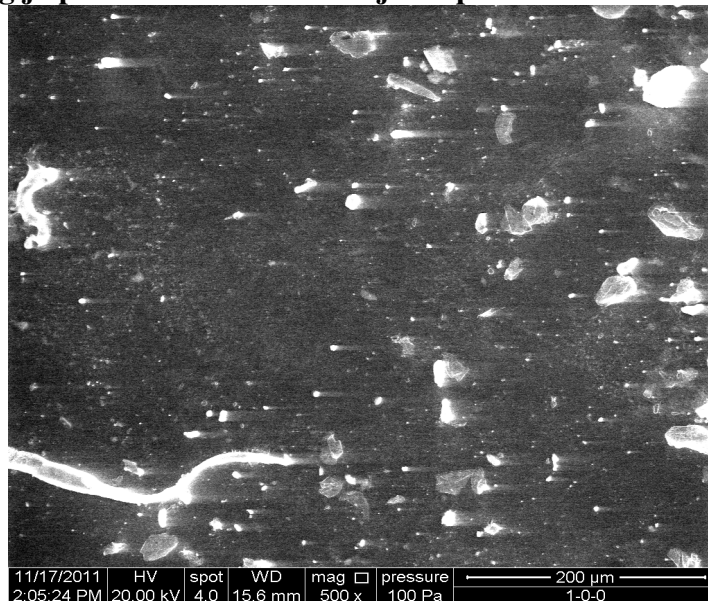
Utjecaj zračenja promatran je kroz utjecaj ukupne doze zračenja primijenjene na uzorke elastomera. Na osnovu slika uzoraka dobivenih transmisijskim svjetlosnim mikroskopom, može se zaključiti da primarna i sekundarna doza nemaju jednak učinak na ponašanje uzoraka elastomera. Uz istu ukupnu dozu, analiziran je i utjecaj deformacije na pojedine uzorke elastomera. Porast deformacije priminjene na uzorke utječe na promjenu oštećenja vidljivih po površini uzoraka, a također se uočava i promjena dimenzija tih oštećenja.



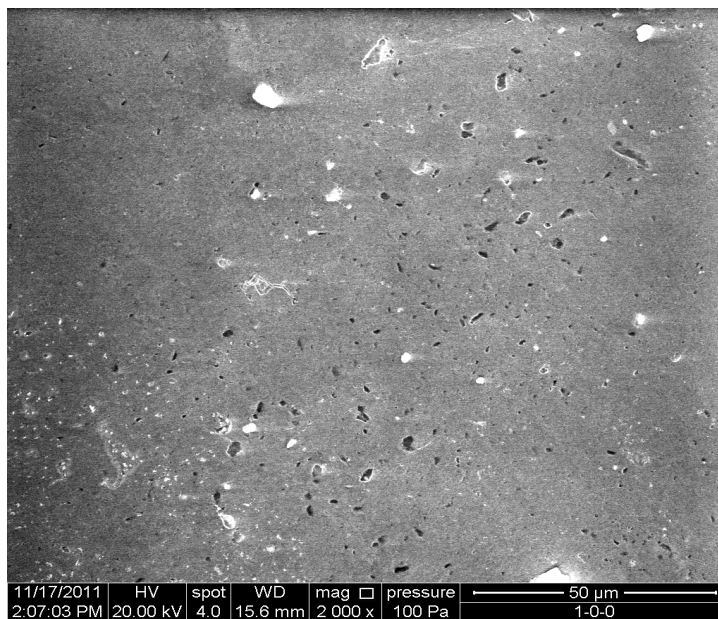
### 6.1.2. Ispitivanja pomoću SEM-a

Uzorci su snimljeni na skenirajućem elektronskom mikroskopu pri različitim povećanjima.

#### a) Morfologija površine uzoraka snimljenih pri $\varepsilon = 0$

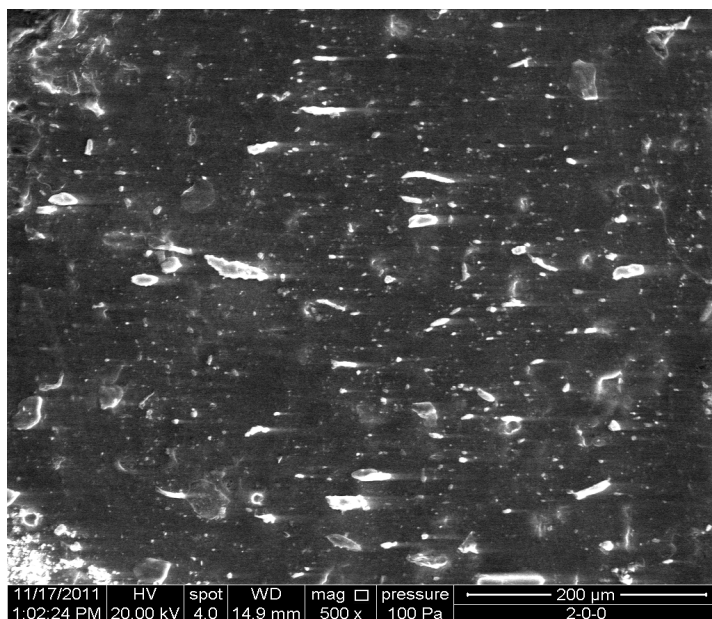


**Slika 29.** *Uzorak 1(1-0-1) pri povećanju 500x*

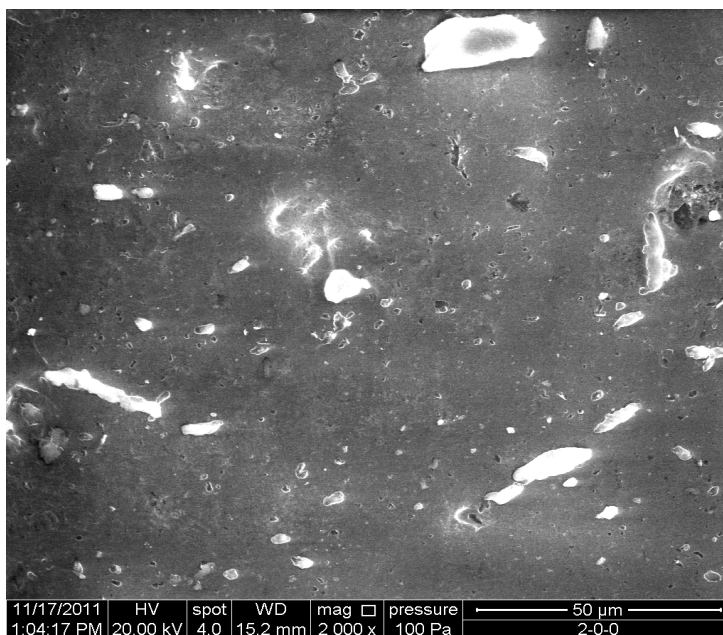


**Slika 30.** *Uzorak 1 (1-0-1) pri povećanju 2000x*

Slika snimljenog uzorka **1** pri povećanju od **500x**, osim vidljivih tragova oštećenja pokazuje i tragove nečistoća. Povećanje od **2000x** istog uzorka pokazuje prilično homogenu površinu sa oštećenjima nepravilnih oblika.

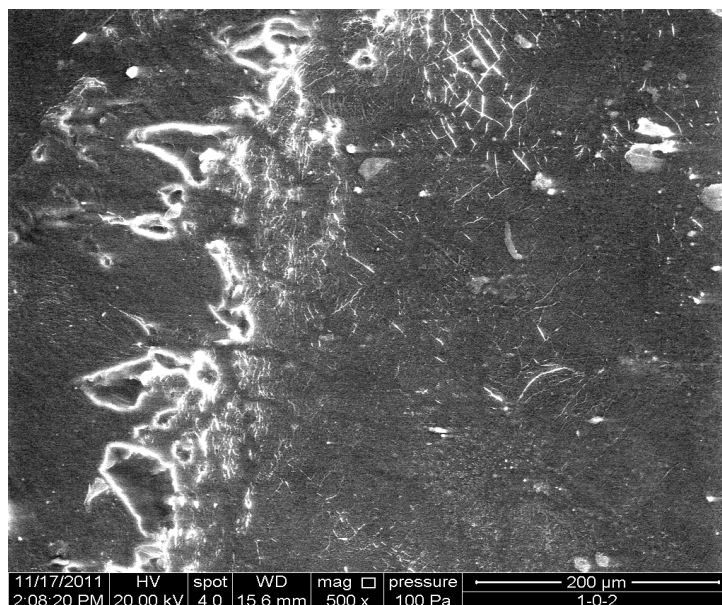


**Slika 31.** *Uzorak 11 (2-0-0) pri povećanju 500x*

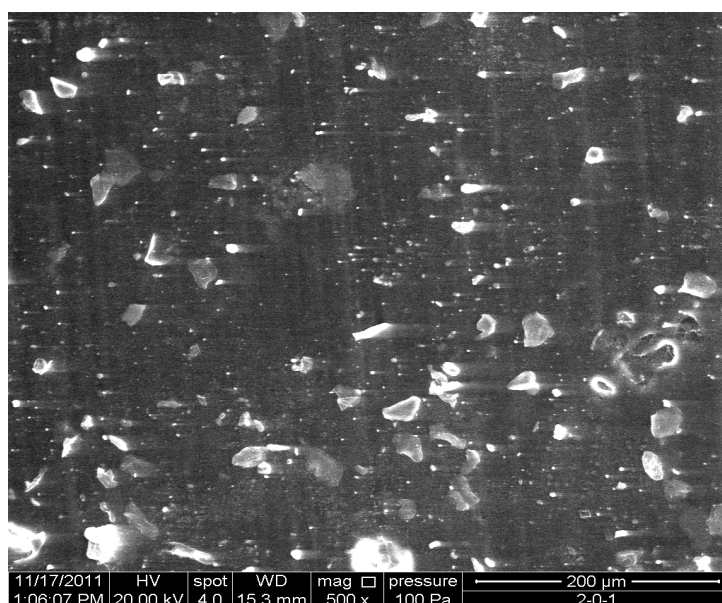


**Slika 32.** *Uzorak 11 (2-0-0) pri povećanju 2000x*

Uzorci **1** i **11** ozračeni su istom ukupnom dozom od **200 kGy**, ali slike uzoraka pri istim povećanjima izgledaju različito. Pokazuju da primarna i sekundarna doza očito nemaju jednak učinak na promatrana oštećenja. Pokretljivost lanaca je u otopini veća, pod utjecajem zračenja lakše se dolazi do rekombinacije i stvaranja umrežene strukture. Slično se može uočiti ako se usporede uzorak **2** i uzorak **6** pri istom povećanju.



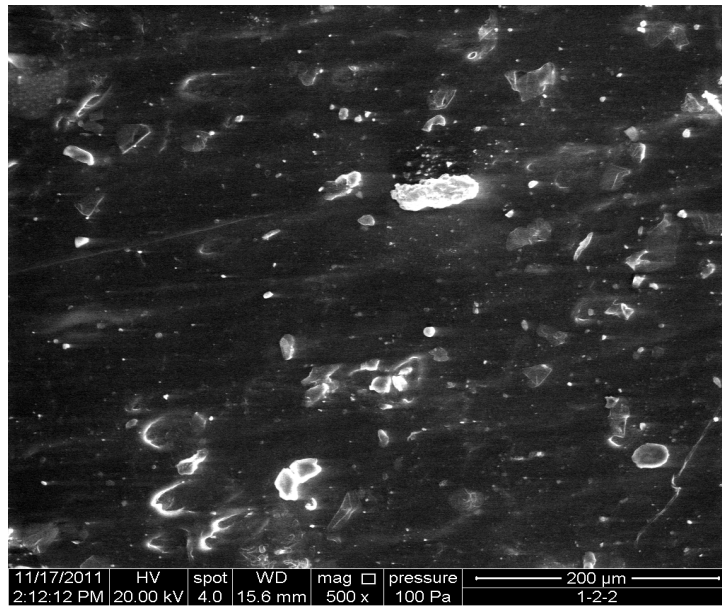
**Slika 33.** *Uzorak 2 (1-0-2) pri povećanju 500x*



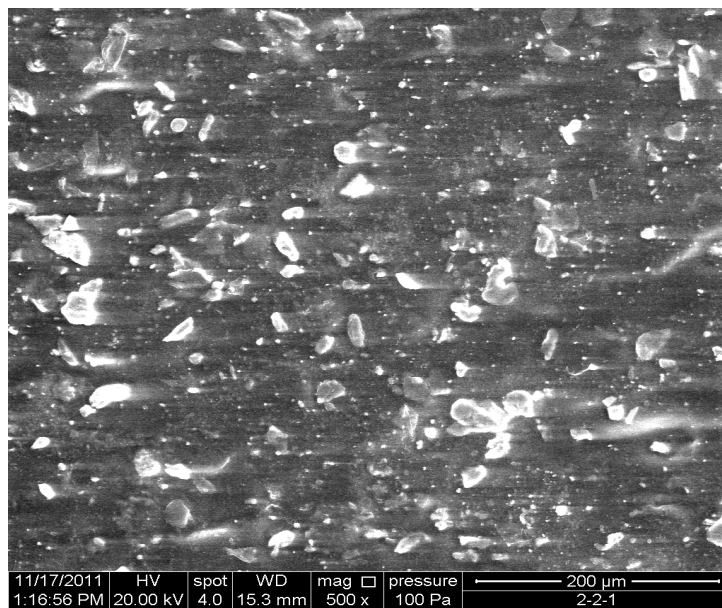
**Slika 34.** *uzorak 6 (2-0-1) pri povećanju 500x*

Uzorci **2** i **6** ozračeni su ukpnom dozom od **300 kGy**, nisu deformirani, ali izgledaju različito. Može se i u ovom slučaju analizirati različit učinak primarne i sekundarne doze. Na površini uzoraka prisutni su tragovi nečistoća.

**b) Morfologija površine uzoraka snimljenih pri  $\varepsilon = 2$**



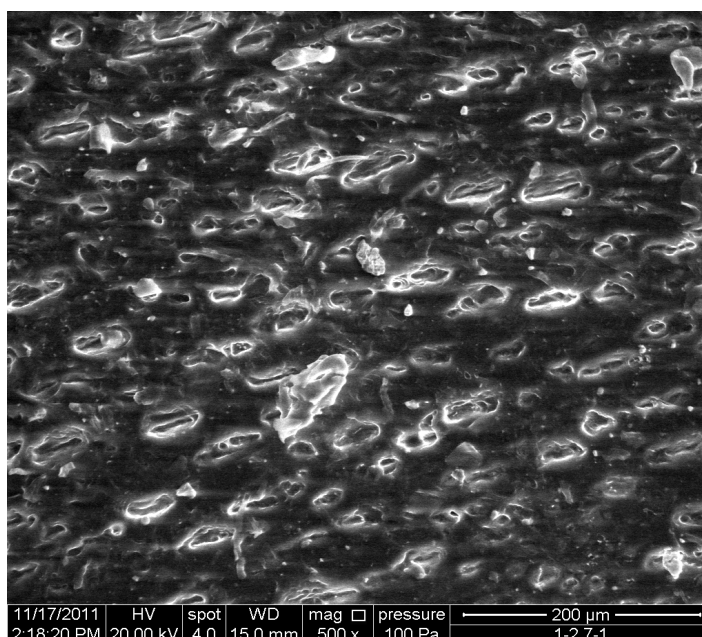
**Slika35.** *Uzorak 4(1-2-1) pri povećanju 500x*



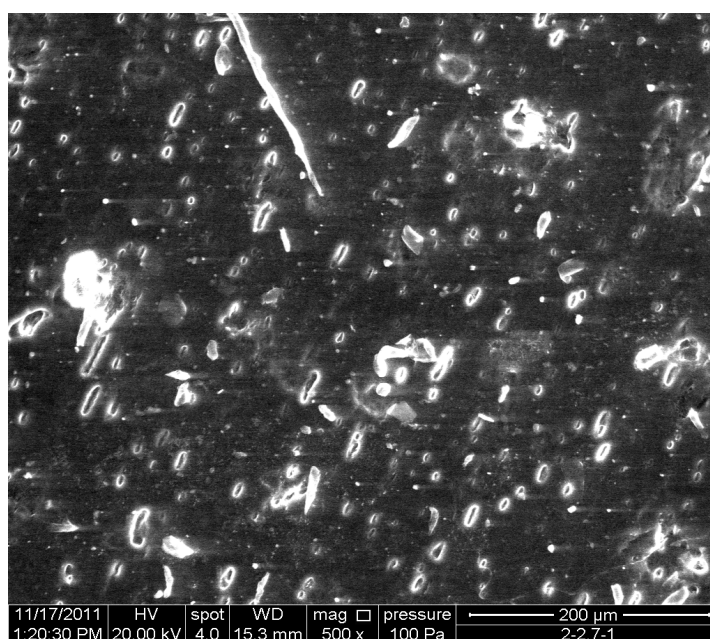
**Slika 36..** *Uzorak 8 (2-2-1) pri povećanju 500x*

Na uzorke **4** i **8** primijenjen je isti stupanj deformacije  $\varepsilon = 2$ . Kod uzorka **8** sa većom primarnom dozom zračenja je uočljiv položaj oštećenja površine u određenom smjeru, no to je kod uzorka **4**, na koji je primijenjena manja primarna doza, manje izraženo. Uočava se porast broja oštećenja i promjena dimenzija oštećenja za veću primarnu dozu zračenja, uz istu deformaciju primijenjenu na uzorak.

c) Morfologija površine uzoraka snimljenih pri  $\varepsilon = 2,7$

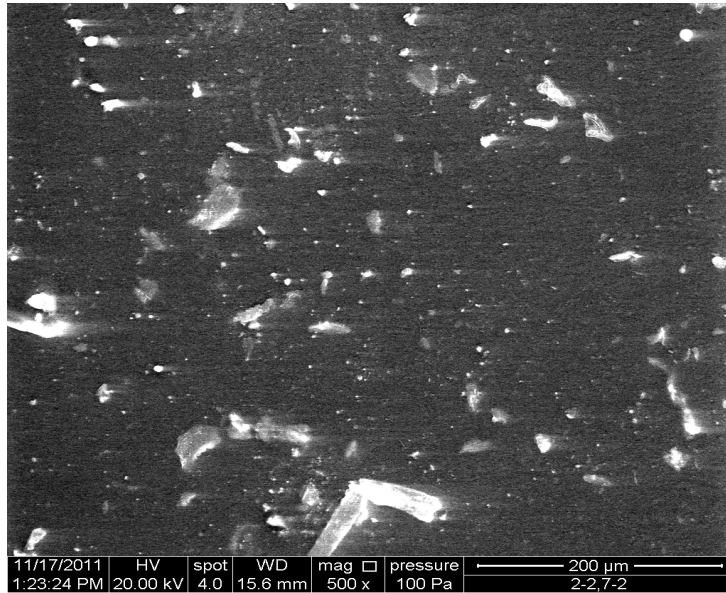


**Slika 37.** *Uzorak 5 (1-2,7-1) pri povećanju 500x*



**Slika 38.** *Uzorak 10 (2-2,7-1) pri povećanju 500x*

Na uzorke **5** i **10** primijenjen je isti stupanj deformacije, ali uz različitu primarnu i sekundarnu dozu zračenja. Pri većoj primarnoj dozi zračenja, smanjuju se dimenzije promatranih površinskih oštećenja, slično kao i kod primijenjene manje deformacije na uzorke elastomera



**Slika 39.** Uzorak 10 (2-2,7-2) pri povećanju 500x

Uzorak **10** ozračen je ukupnom dozom od **400 kGy**. Uzorak ne pokazuje da je na njega bila primijenjena deformacija, već je površina slična površini nedeformiranog uzorka.

### **Rezultati ispitivanja pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa**

Analiziran je utjecaj zračenja kroz istu ukupnu dozu i to za deformirane odnosno za nedeformirane uzorke. Uzorci su snimljeni pri različitim povećanjima i promatrana je morfologija površine snimljenih mikroskopom. Uočava se da su površine uzorka pri istoj ukupnoj dozi, a različitim primarnim i sekundarnim dozama različite. Mijenjaju se broj i dimenzije promatranih oštećenja uz istu primijenjenu deformaciju. Može se reći da veći efekt ima primarna doza u lateksu.

### 6.1.3. Ispitivanje pomoću metode elektronske spinske rezonancije

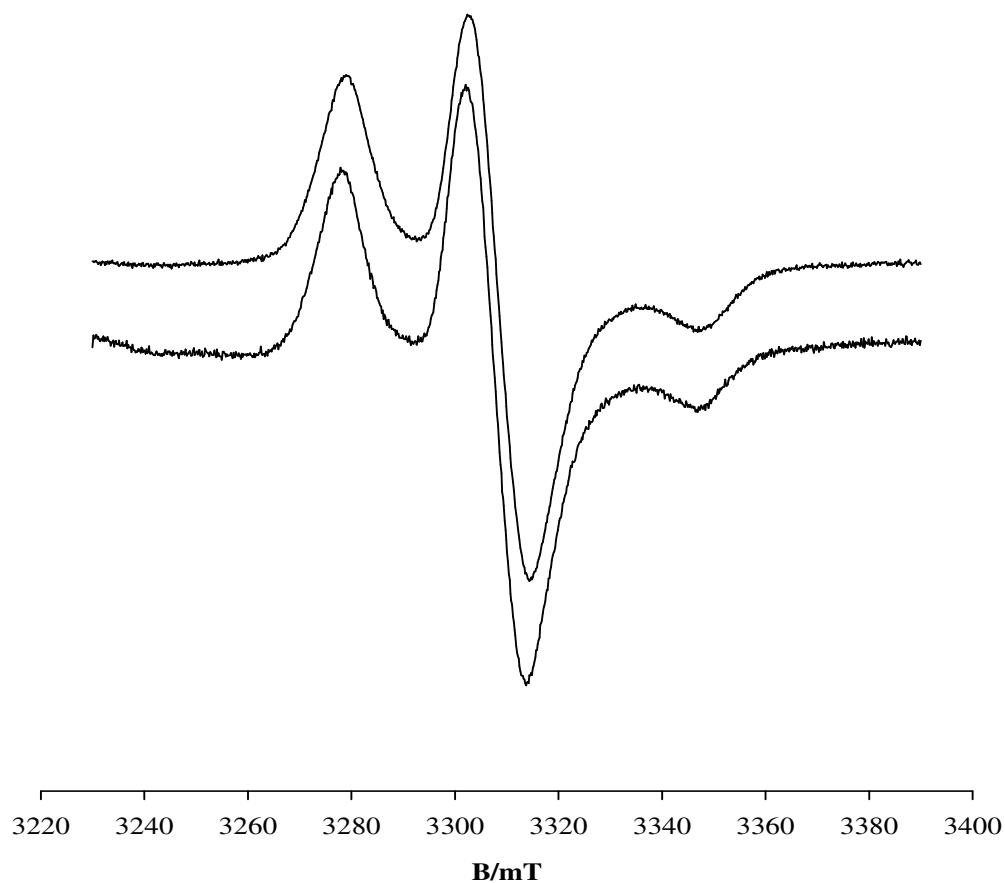
ESR mjerenja su napravljena sa uzorcima koji su bili podvrgnuti ubrzanom termičkom starenju na temperaturi 100°C pet dana. Na slici 40. su prikazani spektri spinske probe u uzorcima 1s i 2 s na temperaturi 126 K tj. temperaturi tzv. „rigid limit“.

Oznake starenih uzoraka: 1s (2-2-2)

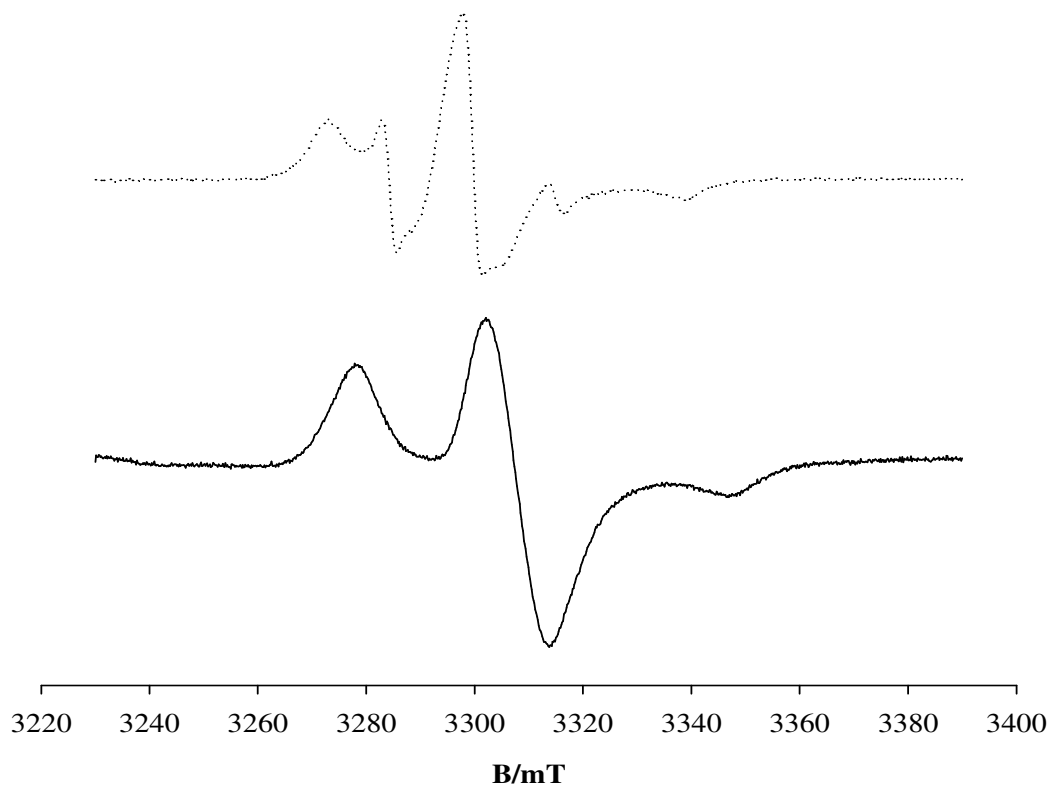
2s (1-0-1)

3s (2-1,5-1)

Spektri pokazuju tri široke linije karakteristične za sporo gibanje spinske probe.



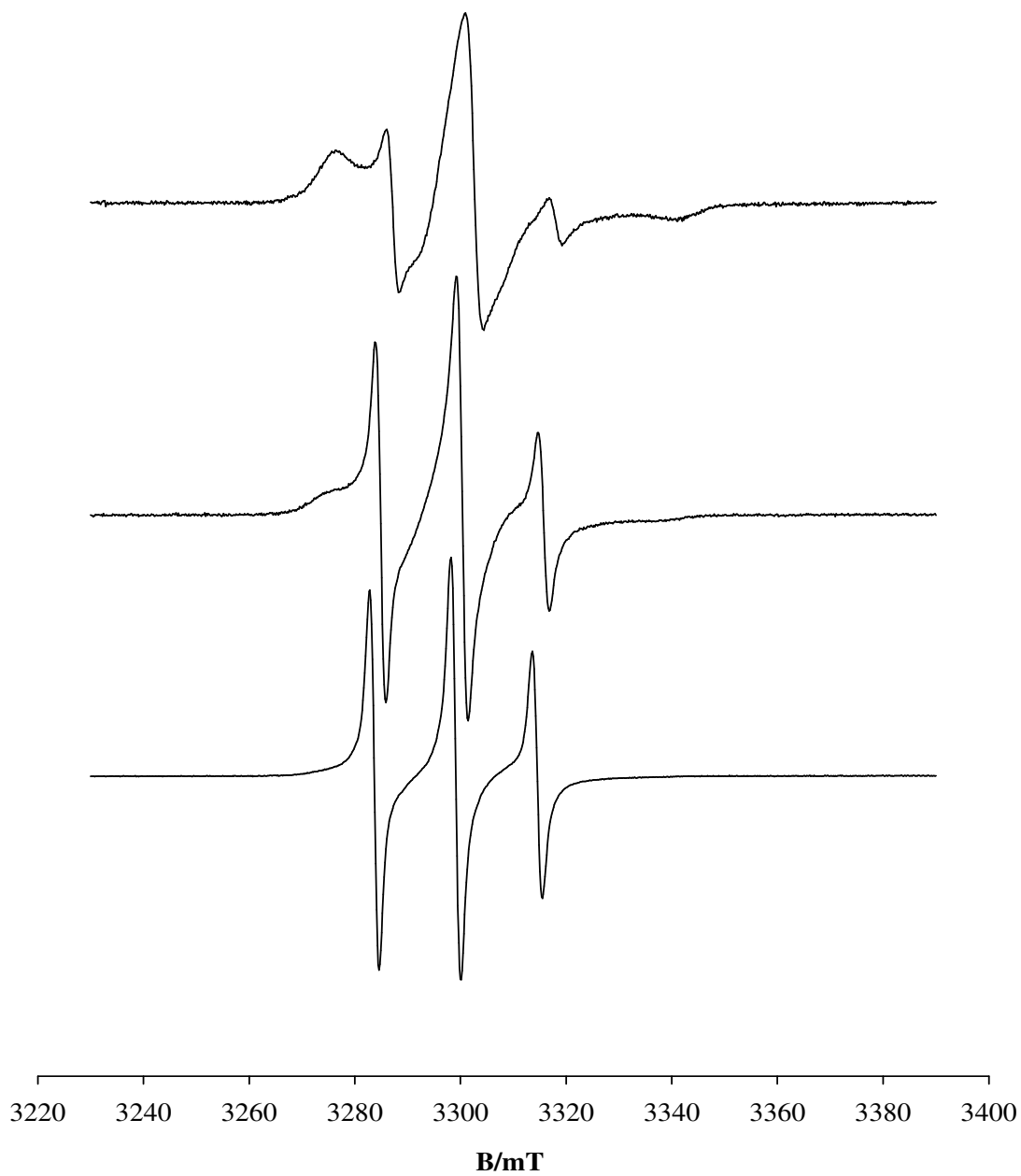
**Slika 40.** ESR spektri spinske probe u uzorcima 1s (2-2-2) i 2s (1-0-1) na 126 K



**Slika 41.** ESR spektri u uzorku  $3s(2-1,5-1)$  na temperaturi 126 K i 293 K

Porastom temperature u spektrima počinje pojavljivati uska komponenta, karakteristična za brza gibanja. Kako temperatura raste, tako se povećava udio uske komponente, što se može bolje uočiti na slici 41..





**Slika 42.** ESR spektri snimljeni u uzorku 3s (2-1,5-1) pri različitim temperaturama

## Rezultati ispitivanja metodom elektronske spinske rezonancije

Za ispitivanja metodom elektronske spinske rezonancije odabrani su termički stareni uzorci elastomera. Utjecaj zračenja praćen je u radu kroz ukupnu dozu primijenjenu na uzorke elastomera. **ESR** spektri pokazuju ponašanje uzoraka za ukupnu dozu zračenja od **200 kGy**, **300 kGy** i **400 kGy**. Pri temperaturi **126 K** segmenti lanaca polizoprena su zamrznuti i spektar karakteriziraju tri široke linije, što pokazuje spora gibanja spinske probe. Na toj temperaturi se ne može analizirati utjecaj deformacije, kao ni doze zračenja, jer spektri za oba uzorka izgledaju jednako. Analiza spektara koji su prikazani na slici 41. i na slici 42. pokazuje da se porastom temperature spektar sastoji od uskih linija što karakterizira brzu molekulsku dinamiku. Staklište polimera  $T_g$  se povezuje s gibljivošću segmenata lanaca poliizoprena i to svojstvo polimernih molekula je moguće ocijeniti iz ESR spektara.

## 7. FUZZY MODEL BAZE PODATAKA POLIMERA U POMORSTVU

### 7.1. Neizrazita (fuzzy) logika

" Kada se kompleksnost povećava, precizne tvrdnje gube od suvislosti, a suvisle tvrdnje gube od preciznosti ".

*Lotfi Zadeh*

Jezik kojim se služimo, osobito pri definiranju pojmova, veoma često je nedovoljno razumljiv, neprecizan. **Niska cijena proizvoda, visoka temperatura, mala doza ozračenosti** primjeri su takve nepreciznosti. Kada je potrebno odgovoriti na pitanje je li neka konkretna cijena ili temperatura visoka ili niska, onda je zapravo riječ o definiranju skupova **niske cijene, visoke temperature** i slično. U klasičnoj teoriji skupova je osnovno obilježje skupa da se točno zna za svaki element nekog šireg skupa (*univerzalni skup* – engl. *universe of discourse*) pripada li tom skupu ili ne. Ako je  $X$  univerzalni skup, a  $A$  proizvoljan skup, u klasičnoj teoriji skupova pripadnost, odnosno nepripadnost proizvoljnog elementa  $x$  univerzalnog skupa  $X$  skupu  $A$  određuje se *karakterističnom funkcijom*:  $\chi: X \rightarrow \{0,1\}$  definiranom:

$$\chi(x) = \begin{cases} 1, & x \in A, \\ 0, & x \notin A \end{cases} \quad (19)$$

U navedenim primjerima, a i u mnogim drugim, nije moguć uvijek isključiv odgovor na pitanje **da** ili **ne**. Ideja koju uvodi *Lotfi Zadeh* 1965. godine [68] zasniva se na redefiniranju karakteristične funkcije na način da se kodomena karakteristične funkcije koja je dvočlani skup  $\{0,1\}$  zamijeni cijelim intervalom  $[0,1]$ :

$$\mu: X \rightarrow [0,1].$$

Ako neki element  $x \in X$  *sigurno* pripada skupu  $A$  onda je  $\mu(x) = 1$ , a ako *sigurno* ne pripada skupu  $A$ , onda je  $\mu(x) = 0$ . Ako je vrijednost  $\mu(x)$  broj iz intervala  $[0,1]$  različita od  $0$  i  $1$ , taj broj se interpretira kao *stupanj* pripadnosti elementa skupu  $A$ . Čim je taj broj bliži vrijednosti  $1$ , **mogućnost** (engl. *possibility*) pripadnosti skupu  $A$  je veća, ako je pak bliža  $0$ , **mogućnosti** pripadnosti skupu  $A$  je manja.

Funkcija  $\mu(X)$  se naziva **funkcija pripadnosti** (engl. *membershif function*), a skup  $A$  **neizrazit skup** (engl. *fuzzy set*) i često bilježi kao par  $(A, \mu(x))$ .

Klasična dvovalentna matematička logika temelji se na klasičnoj teoriji skupova, tvrdnja **je istinita** – vrijednost karakteristične funkcije je **1** ili **nije istinita** - vrijednost karakteristične funkcije je **0**. Logika temeljena na neizrazitom skupu je polivalentna; svakoj tvrdnji pridružuje se stupanj njene istinitosti - vrijednost funkcije pripadnosti.

Neizrazita logika primjerenija je stvarnosti nego li klasična i našla je primjenu u mnogim područjima ljudske djelatnosti. Gotovo da nema područja gdje se danas ne primjenjuje; od društvenih istraživanja kao što su psihologija, sociološka istraživanja pa do primjene u tehnici – čak je i u novije kućanske aparate ugrađena .

*Mehanizam neizrazitog zaključivanja* (engl. *Fuzzy inference system – FIS*) može se opisati u četiri faze:

1. **fazifikacija,**
2. **inferencija**
3. **agregacija,**
4. **defazifikacija.**

U prvoj fazi (**fazifikacija** ) fazificiraju se input varijable. Temeljem ukupnosti informacija kojima se raspolaže izabire se za svaku input varijablu određeni broj **neizrazitih skupova** i definiraju se njihove **funkcije pripadnosti**.

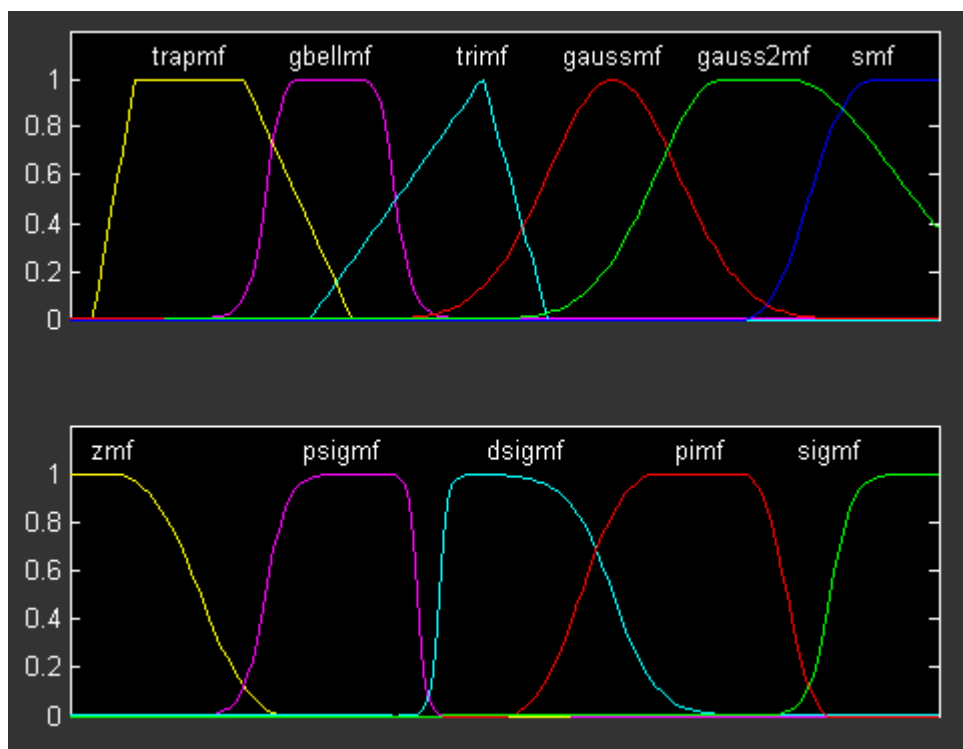
U drugoj fazi (**inferencija** ) fazificiraju se output varijable na analogan način kako je to u prethodnoj fazi učinjeno za input varijable. U ovoj fazi odabiru se **neizrazita pravila** (engl. *fuzzy rules* ). Njihov broj i oblik ovise o kvaliteti informacija kojima se raspolaže. Ovo je ključna faza ove metode. Primjenom ovih pravila, **izrazitim vrijednostima** (engl. *crisp*) svih input varijabli pridružuje se onoliko vrijednosti funkcija pripadnosti svake output varijable koliko je pravila odabrano.

U trećoj fazi (**agregacija**) se za svaku output varijablu objedinjuju vrijednosti funkcija pripadnosti dobivene u prethodnoj fazi; svaka, dakle, output varijabla dobiva jedan neizrazit skup sa definiranom funkcijom pripadnosti.

U četvrtoj fazi ( **defazifikacija**), dobiva se neizrazita vrijednost svake output varijable.

## 7.2. Fazifikacija

Svojstva elastomera koja se procjenju metodom neizravne logike su **duljina**, **širina** i **broj oštećenja** po jedinici površine pojedinog uzorka, a za ta svojstva je definiran fuzzy mehanizam zaključivanja, **FIS** (engl. *Fuzzy Inference System*). Ulazni skup za procjenu čine podaci o primarnoj i sekundarnoj dozi zračenja te deformaciji koja je primijenjena na uzorke elastomera, a izlazni skup čine duljina, širina i broj oštećenja. Na slici 43. prikazani su standardni oblici ulazno-izlaznih funkcija pripadnosti koje su korištene pri modeliranju pojedinih **FIS**-ova za procjenu svojstava elastomera.

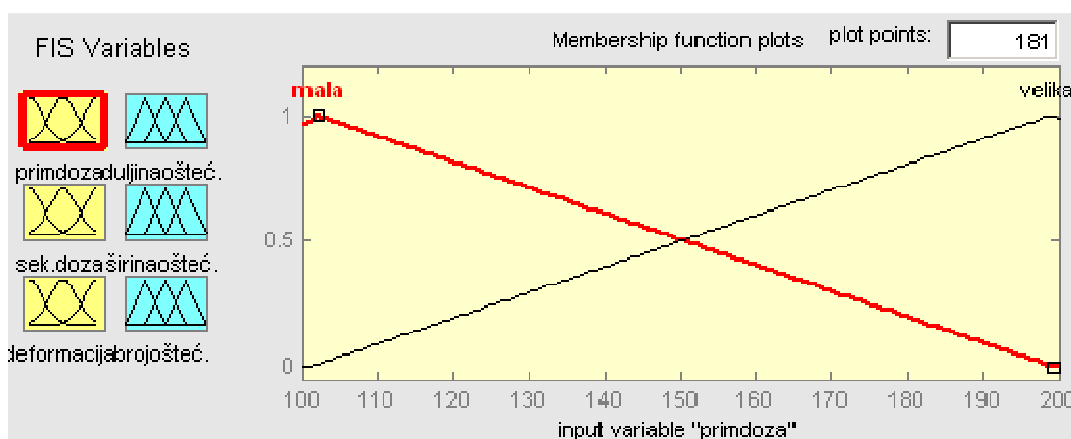


Slika 43. Standardni oblici funkcija pripadnosti [69]

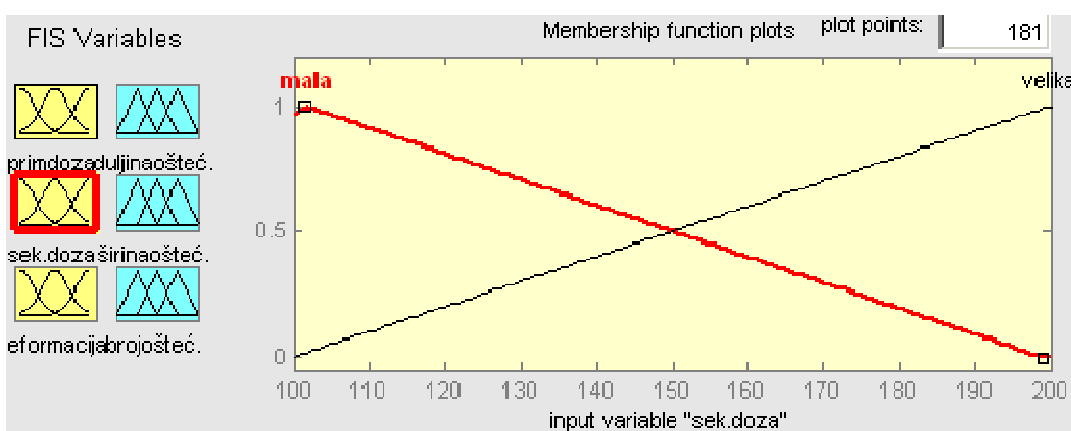
Pomoću lingvističkih varijabli određuje se oblik **membership funkcija input i output varijabli**, a te se vrijednosti preslikavaju u numeričke vrijednosti. **Fuzzy metoda** omogućava lingvističke vrijednosti preslikati u numeričke. Moguće numeričke vrijednosti nazivamo **univerzalni skup**. U radu su za ulazne varijable primarna i sekundarna doza zračenja definirana po dva neizravna skupa (malo, veliko), dok su za ulaznu varijablu deformacija definirana tri neizravna skupa (malo, srednje, veliko).

Za svaku izlaznu varijablu definirana su po tri neizrazita skupa (malo, srednje, veliko). Osim broja neizrazitih skupova, potrebno je definirati njihov oblik pomoću **funkcija pripadnosti** (engl. *membership function*). Te funkcije bilo koju vrijednost iz univerzalnog skupa mapiraju u stupanj pripadnosti određenom neizrazitom skupu lingvističke varijable. Za svaki neizraziti skup definira se vrijednost koja najbolje odražava lingvističko značenje skupa. Tipičnoj vrijednosti neizrazitih skupova pridruženih input varijablama dodjeljuje se stupanj pripadnosti  $\mu = 1$ . Podaci o uzorcima u radu su tako podijeljeni u tri skupine, a budući da su prve četiri vrijednosti najmanje, pripadnost je **1**. Da su zadnje tri vrijednosti najmanje, pripadnost je **0**, a između vrijedi linearnost. Spajanjem točaka linijom gdje je  $\mu = 1$  sa točkama gdje je  $\mu = 0$  dobiva se oblik linearne funkcije pripadnosti. U radu su zbog usporedbe načinjena dva modela: **Gaussov i Linearni**.

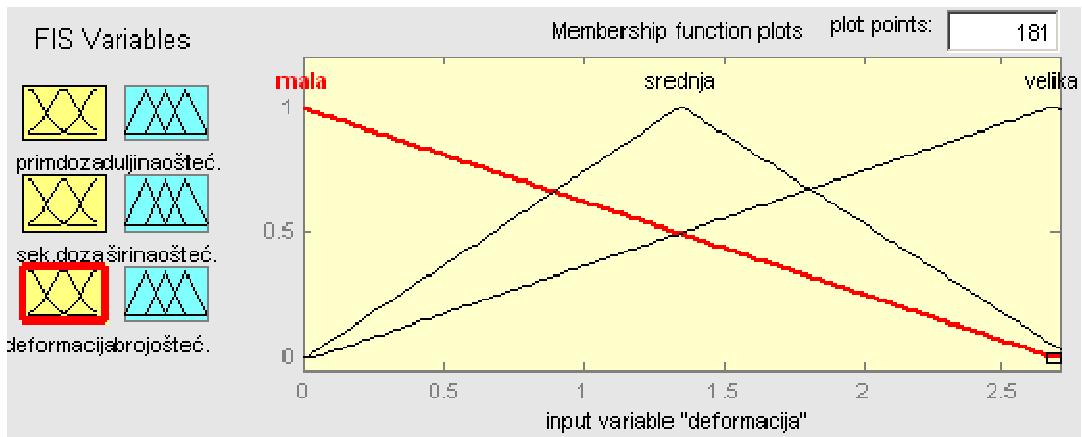
Oblici funkcija pripadnosti ulaznih varijabli za oba modela koja su u radu napravljena prikazan je na slici 44-46.



Slika 44. Oblik funkcija pripadnosti ulazne varijable primarna doza



Slika 45. Oblici funkcija pripadnosti ulazne varijable sekundarna doza

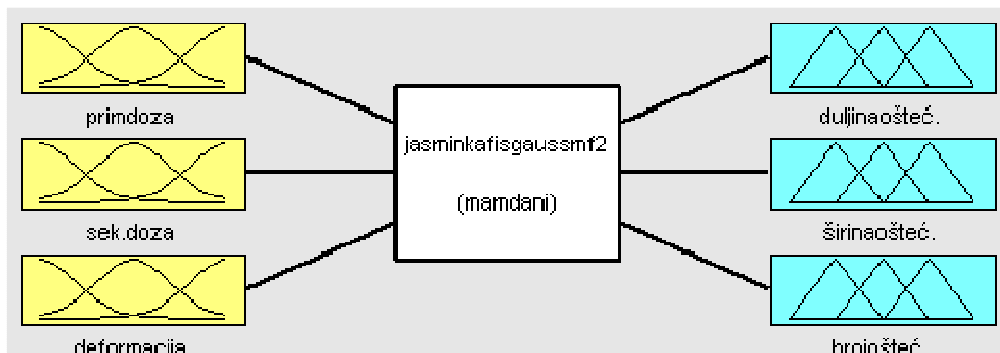


**Slika 46.** Oblik funkcije pripadnosti ulazne varijable deformacija

Vrijednost linearne funkcije pripadnosti na početku domene je 0, a na kraju 1.

### 7.3. Inferencija

Ulazne varijable su primarna doza zračenja, sekundarna doza zračenja i deformacija. Izlazni parametri su duljina, širina i broj oštećenja po jediničnoj površini uzorka elastomera.



**Slika 47.** Struktura fuzzy mehanizma zaključivanja

**Tablica 15.** Mjereni podaci za definiciju ulazno-izlaznih skupova neizrazite logike

<b>UZORAK/ OZNAKA</b>	<b>DIMENZIJE/ ·10<sup>-5</sup> mm<sup>2</sup></b>	<b>DULJINA OŠTEĆENJ A/ 10<sup>-5</sup> mm</b>	<b>ŠIRINA OŠTEĆENJ A 10<sup>-5</sup> mm</b>	<b>BROJ OŠTEĆENJ A NA ZADANOJ DIMENZIJI UZORKA</b>	<b>BROJ OŠTEĆENJ A PO JEDINICI POVRŠINE,</b>
<b>1/</b> 1-0-1	7,91x6,84	$\bar{d}_1 = 0,6375$	$\bar{d}_2 = 0,50625$	8	0,148
<b>2/</b> 1-0-2	7,96x6,89	$\bar{d}_1 = 0,4425$	$\bar{d}_2 = 0,44083$	12	0,219
<b>3/</b> 1-1,5-1	12x11,17	$\bar{d}_1 = 0,7693$	$\bar{d}_2 = 2,6653$	15	0,111
<b>4/</b> 1-2,7-1	5,17x4,39	$\bar{d}_1 = 0,2443$	$\bar{d}_2 = 0,7829$	7	0,308
<b>5/</b> 1-2-1	18,93x13,14	$\bar{d}_1 = 1,18$	$\bar{d}_2 = 3,121$	10	0,0414
<b>6/</b> 2-0-0	15,29x7,46	$\bar{d}_1 = 0,6725$	$\bar{d}_2 = 0,4338$	8	0,0701
<b>7/</b> 2-0-1	11,50x8,13	$\bar{d}_1 = 0,464$	$\bar{d}_2 = 0,522$	9	0,096
<b>8/</b> 2-0-2	16,29x9,45	$\bar{d}_1 = 0,5063$	$\bar{d}_2 = 0,5823$	8	0,052
<b>9/</b> 2-2,7-1	10,87x8,42	$\bar{d}_1 = 0,294$	$\bar{d}_2 = 0,978$	9	0,098
<b>10/</b> 2-2,7-2	14,17x11,62	$\bar{d}_1 = 0,51$	$\bar{d}_2 = 0,532$	9	0,054
<b>11/</b> 2-2-1	13,17x9,47	$\bar{d}_1 = 0,3325$	$\bar{d}_2 = 2,178$	8	0,064

Broj oštećenja po jedinici površine je izračunat na način

$$n = \frac{\text{broj oštećenja}}{\text{dimenzija površine}} = \frac{8}{7,91 \cdot 6,84} = 0,148 \text{ i redom za sve vrijednosti u tablici 14.}$$



## Gaussov model

Analizom ispitivanih podataka u tablici 15 može se zaključiti da raste broj oštećenja uzoraka kako raste primijenjena doza zračenja kod nedeformiranih uzoraka, dok se uočava suprotno ponašanje kod uzoraka na koje je primijenjena deformacija. Može se uočiti i različit učinak primarne odnosno sekundarne doze zračenja na broj oštećenja, duljinu i širinu oštećenja po jediničnoj površini uzorka. Na temelju tih zaključaka su modelirane funkcije pripadnosti i pravila FIS- a za procjenu vrijednosti izlaznih parametara na sljedeći način:

- a) za procjenu duljine definirana su tri područja vrijednosti, tako da je prvom području iznosa dodijeljeno lingvističko značenje malo, drugom srednje, a trećem veliko.

$$\mathbf{d}_{\text{malo}} = [0,2443; 0,4425], \mathbf{d}_{\text{srednje}} = [0,464; 0,510], \mathbf{d}_{\text{veliko}} = [0,6375; 1,180]$$

Na svakom od ta tri područja izabrana je Gaussova funkcija

x vrijednost varijable iz područja domene  
izlaznog parametra

$$f(x, \sigma, c) = e^{-\frac{(x-c)^2}{2\sigma^2}}, \sigma \text{ standardana devijacija} \quad (20)$$

c aritmetička sredina

Te veličine zapravo određuju oblik funkcija pripadnosti.

- b) za procjenu širine oštećenja definirana su tri područja vrijednosti tako da je prvom području iznosa dodijeljeno lingvističko značenje malo, drugom srednje, a trećem veliko.

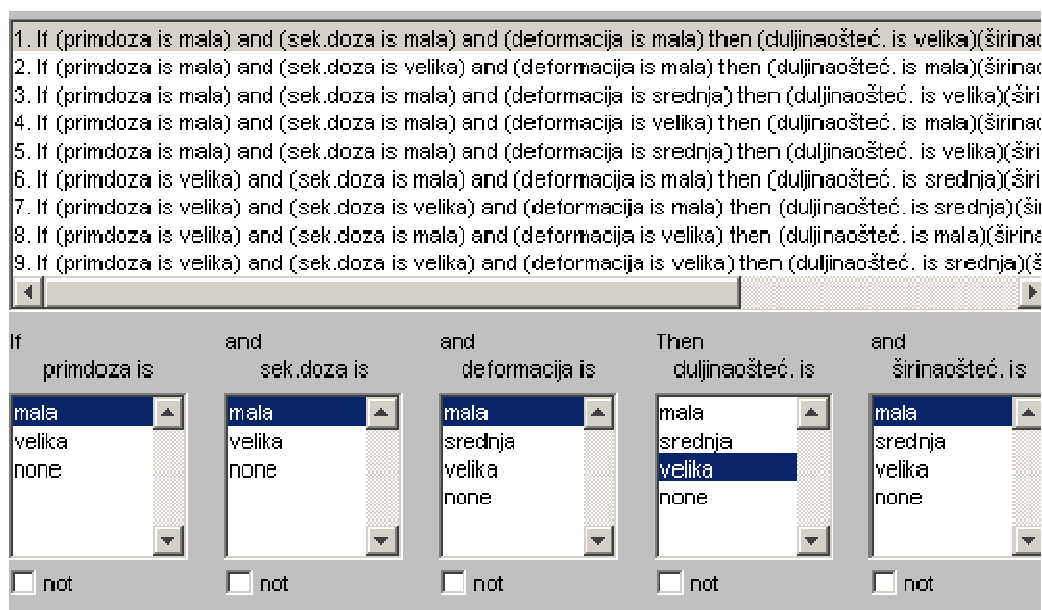
$$\mathbf{\check{s}}_{\text{malo}} = [0,4408; 0,532], \mathbf{\check{s}}_{\text{srednje}} = [0,5823; 0,978], \mathbf{\check{s}}_{\text{veliko}} = [2,178; 3,121]$$

- c) za procjenu broja oštećenja definirana su tri područja vrijednosti, tako da je prvom području iznosa dodijeljeno lingvističko značenje malo, drugom srednje, a trećem veliko.

$$\mathbf{b}_{\text{malo}} = [0,0414; 0,064], \mathbf{b}_{\text{srednje}} = [0,096; 0,111], \mathbf{b}_{\text{veliko}} = [0,148; 0,308]$$

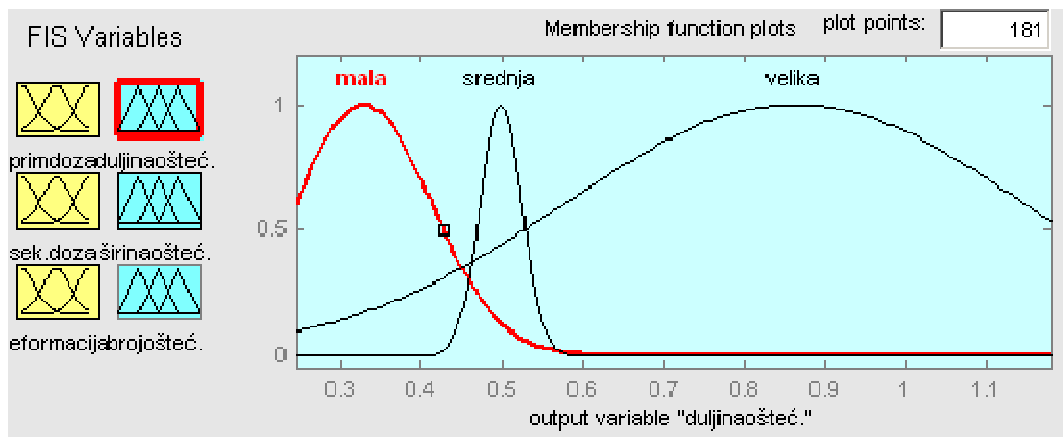
Funkcijama pripadnosti oblika **gaussmf** dodijeljene su tri vrijednosti lingvističkih varijabli: malo, srednje i veliko. Za procjenu duljine, širine i broja oštećena uzoraka po jedinici površine primijenjen je **Mamdani model** zbog malog broja ulazno izlaznih podataka.

**Mamdani model** je jedan od glavnih algoritama fuzzy teorije. Kao model procjene svojstava se koristi kad se raspoloživo sa "relativno malim" brojem ulaznih skupova podataka. Postoji i **Sugeno model**, kao jedan od algoritama fuzzy logike. Taj model je primjenljiv u slučajevima "dovoljnog" broja ulaznih skupova podataka.

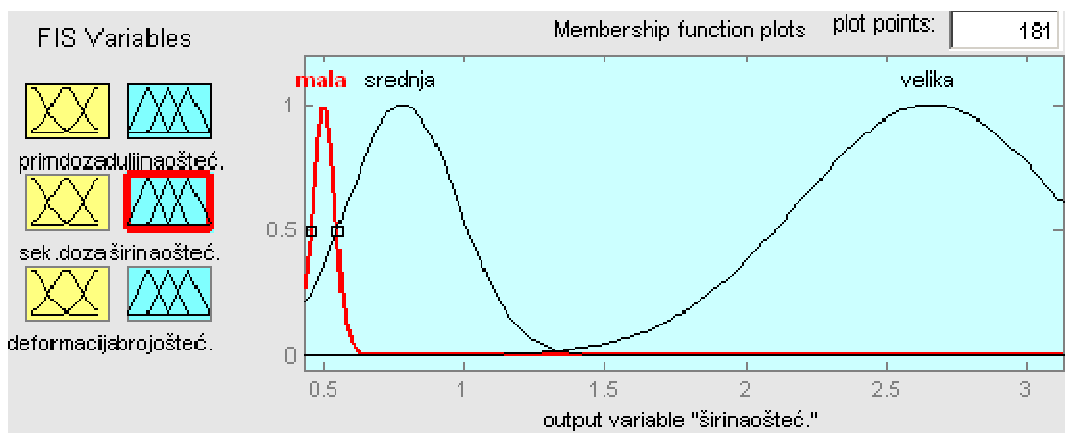


**Slika48.** Pravila FIS-a , Gaussov model

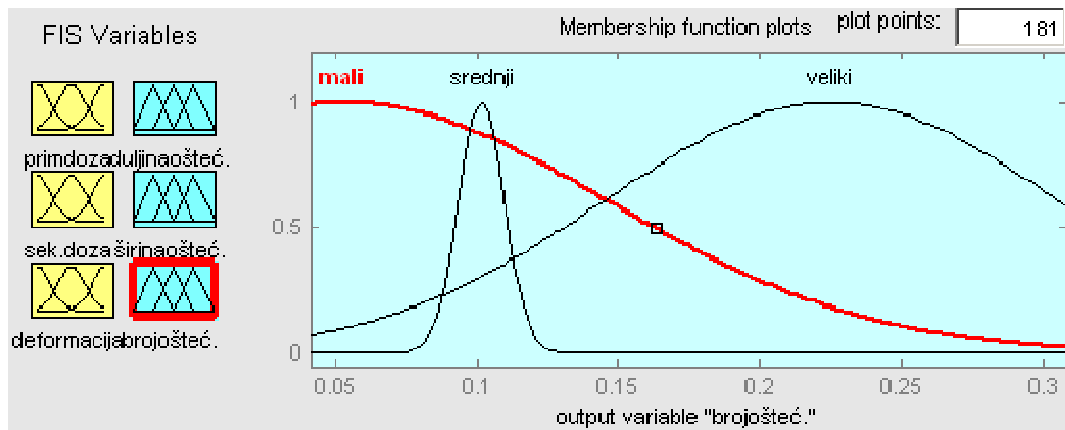
Analizom podataka u tablici 15. se može reći da ima puno brojeva blizu najmanjeg, ako npr. promatramo duljinu oštećenja uzorka, što znači da ima puno malih, odnosno manje velikih, iz čega proizlaze **fuzzy granice**. Tako je za svaku funkciju pripadnosti utvrđena je domena, a oblik funkcija pripadnosti izlaznih varijabli dan je na slikama 49. – 51.



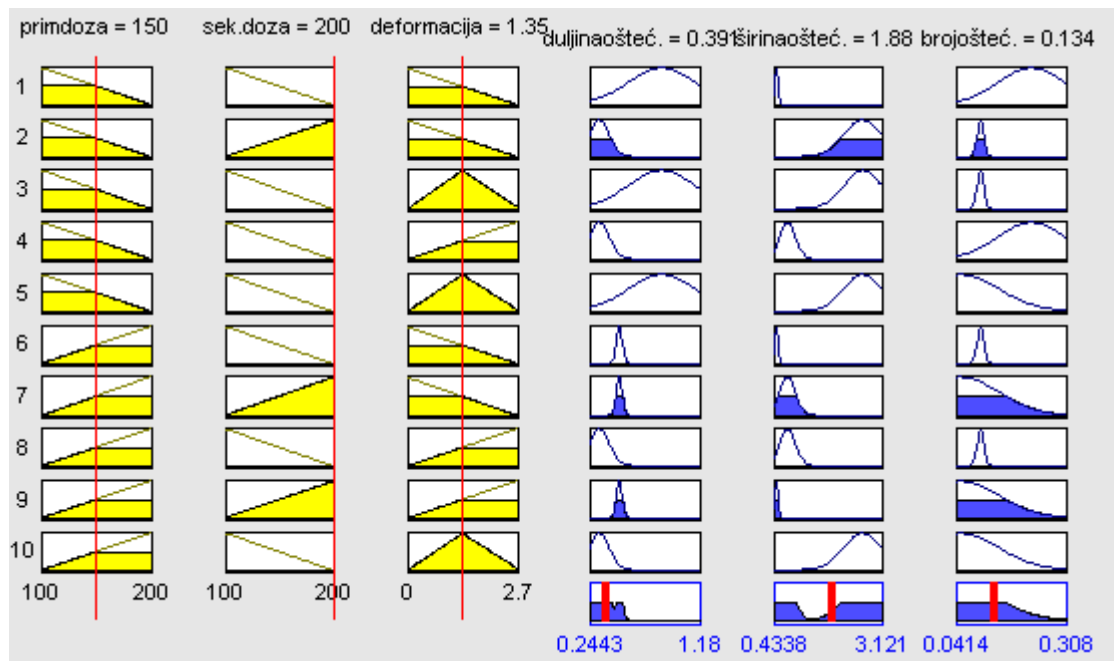
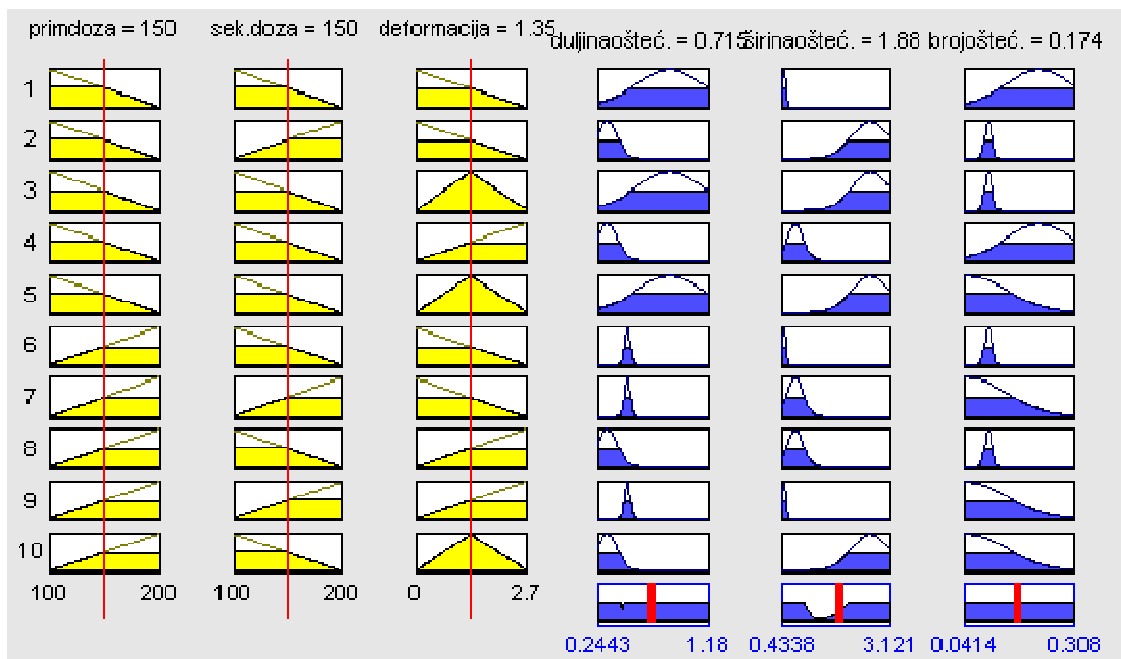
**Slika 49.** Oblik funkcija pripadnosti izlazne varijable duljina oštećenja



**Slika 50.** Oblik funkcija pripadnosti izlazne varijable širina oštećenja



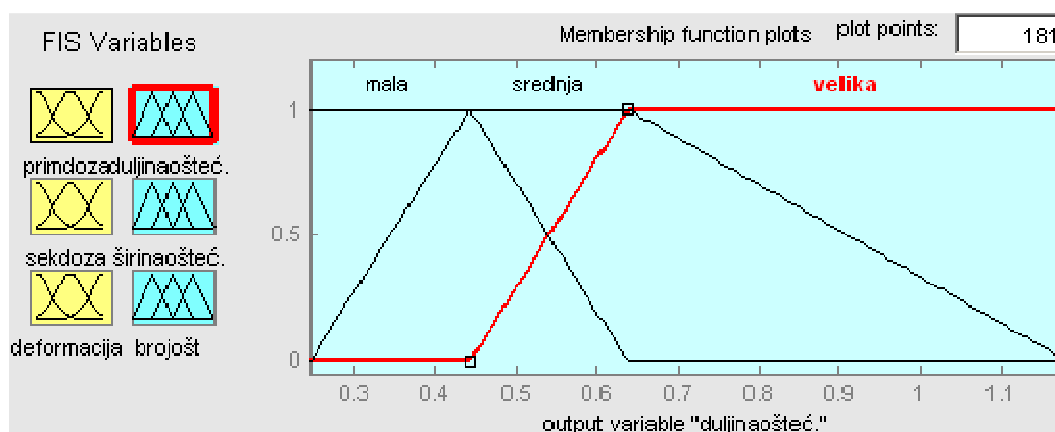
**Slika 51.** Oblici funkcija pripadnosti izlazne varijable broj oštećenja



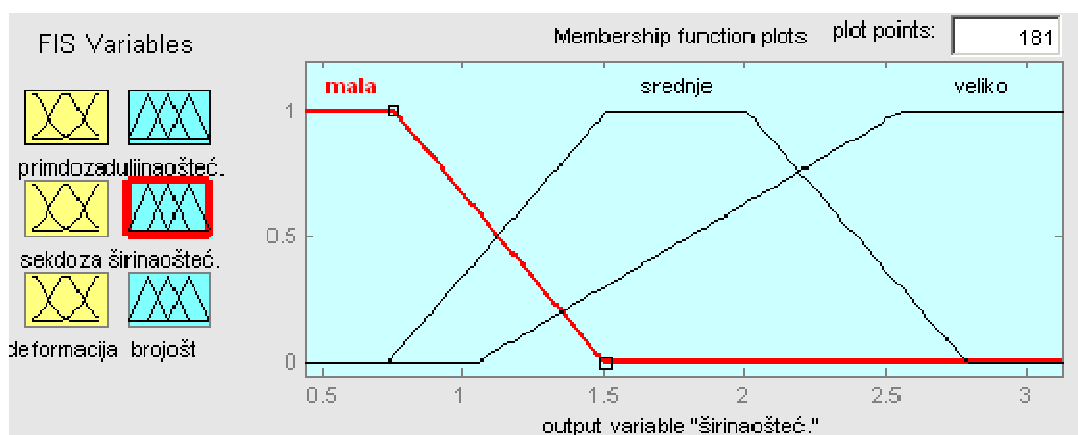
Slika 52. Dijagrami zaključivanja prema 1. modelu

## Linearni model

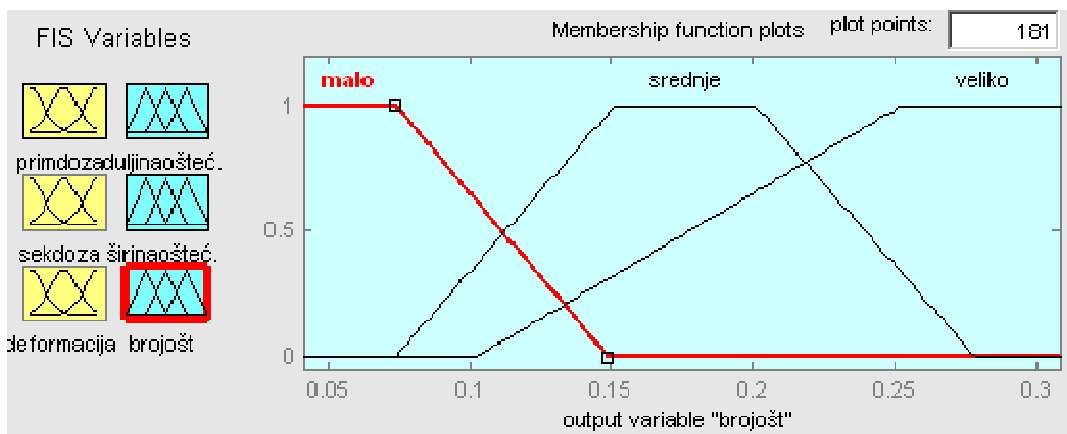
Pri definiranju drugog modela su (kao i kod **Gaussovog modela**) za ulazne varijable definirana po dva neizrazita skupa (malo, veliko), dok su za ulaznu varijablu deformacija definirana tri neizrazita skupa (malo, srednje, veliko). Za svaku izlaznu varijablu definirana su po tri neizrazita skupa (malo, srednje, veliko). Za ulazne varijable funkcije pripadnosti su linearne kao i za **Gaussov model**. Modelirana su pravila **FIS-a** kod drugog modela, a funkcije pripadnosti su određene na sljedeći način. Analizom podataka u tablici 15, za izlazne parametre duljina, širina i broj oštećenja su utvrđene domene. Za izlazni parametar duljina, području od **(0,64 - 1,1)** dodijeljeno je lingvističko značenje veliko i dodjeljuje mu se stupanj pripadnosti  $\mu = 1$ , stoga se području vrijednosti od **(0 - 0,45)** dodjeljuje stupanj pripadnosti  $\mu = 0$ . Područje vrijednosti između tih vrijednosti ima nagib, pa je na taj način određen oblik funkcija pripadnosti za izlazne parametre kao na slici 53. i 54.



**Slika 53.** Oblik funkcija pripadnosti za izlazni parametar duljina oštećenja



**Slika 54.** Oblik funkcija pripadnosti za izlazni parametar širina oštećenja



Slika 55. Oblik funkcije pripadnosti za izlazni parametar broj oštećenja

Definirana su i pravila FIS-a za procjenu vrijednosti izlaznih parametara, slika 56..

1. If (primdoza is mala) and (sekdoza is malo) and (deformacija is mala) then (duljinaošteć. is srednja)(širinaošteć. is mala)

2. If (primdoza is mala) and (sekdoza is veliko) and (deformacija is mala) then (duljinaošteć. is veliko)(širinaošteć. is mala)

3. If (primdoza is mala) and (sekdoza is malo) and (deformacija is srednja) then (duljinaošteć. is srednja)(širinaošteć. is srednja)

4. If (primdoza is mala) and (sekdoza is malo) and (deformacija is velika) then (duljinaošteć. is veliko)(širinaošteć. is srednja)

5. If (primdoza is mala) and (sekdoza is malo) and (deformacija is velika) then (duljinaošteć. is mala)(širinaošteć. is srednja)

6. If (primdoza is velika) and (sekdoza is malo) and (deformacija is mala) then (duljinaošteć. is veliko)(širinaošteć. is mala)

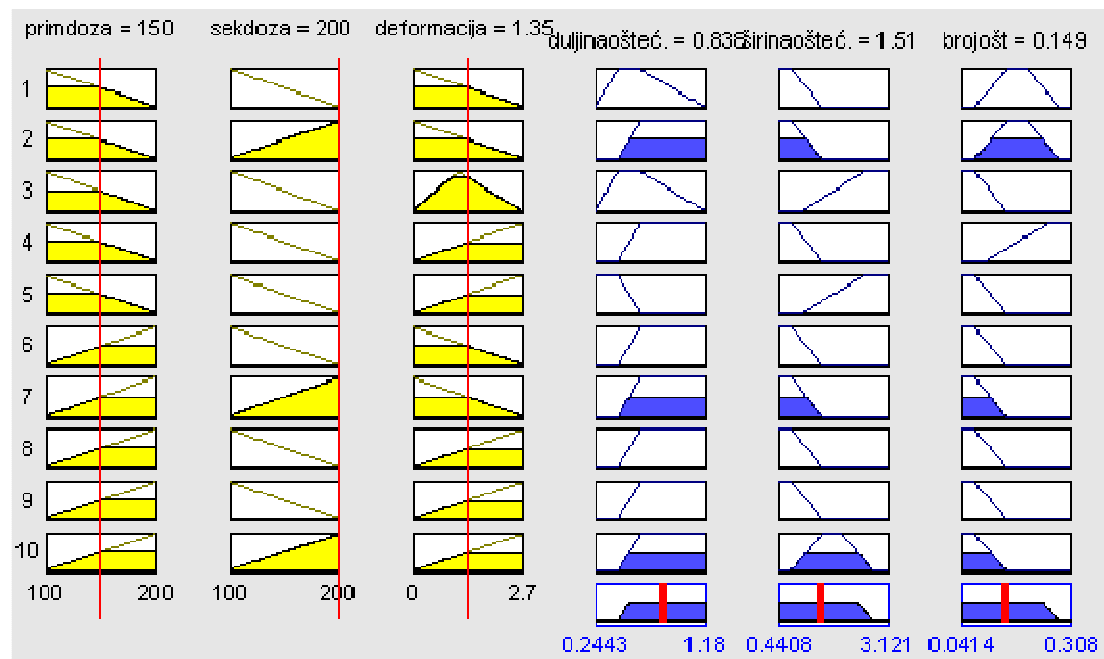
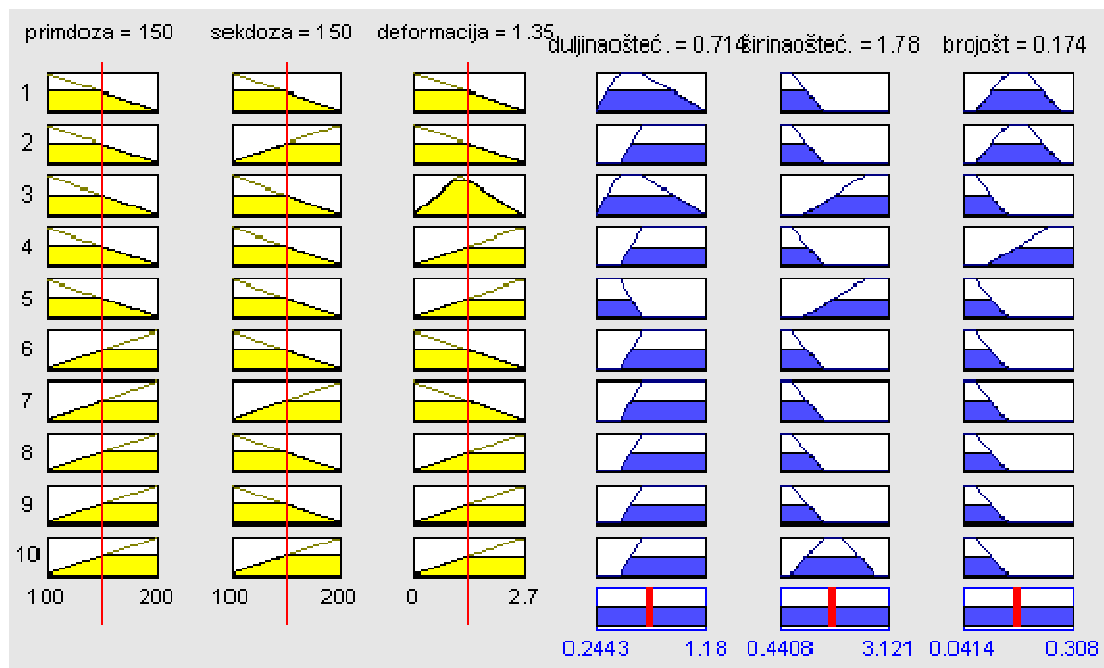
7. If (primdoza is velika) and (sekdoza is veliko) and (deformacija is mala) then (duljinaošteć. is veliko)(širinaošteć. is mala)

8. If (primdoza is velika) and (sekdoza is malo) and (deformacija is velika) then (duljinaošteć. is veliko)(širinaošteć. is srednja)

9. If (primdoza is velika) and (sekdoza is malo) and (deformacija is velika) then (duljinaošteć. is veliko)(širinaošteć. is srednja)

If	and	and	Then	and
primdoza is	sekdoza is	deformacija is	duljinaošteć. is	širinaošteć. is
mala	malo	mala	velika	mala
velika	veliko	srednja	srednja	srednje
none	none	velika	mala	veliko
		none	none	none

Slika 56. Pravila FIS-a, linearni model



Slika 57. Dijagrami zaključivanja, linearni model

#### 7.4. Defazifikacija

Defazifikacija je proces pretvaranja lingvističkih rezultata iz baze pravila u numeričke vrijednosti. Jedno od najvažnijih svojstava defazifikacije je **kontinuiranost**. **Metoda defazifikacije** je kontinuirana ako infinitesimalna promjena ulazne varijable ne uzrokuje iznenadnu promjenu bilo koje izlazne varijable. *CoM* i *CoA/CoG* metode su kontinuirane zbog logike *najboljeg kompromisa*, koja nema 'skokova' u iznosima pri maloj promjeni ulazne varijable, dok je *MoM* metoda diskontinuirana. U praktičnim primjenama, razlika između nabrojanih metoda defazifikacije je u metodi primjene logike **najboljeg kompromisa** ili **najvjerojatnijeg rješenja** [70].

**Tablica 16.** *Usporedba različitih metoda defazifikacije*

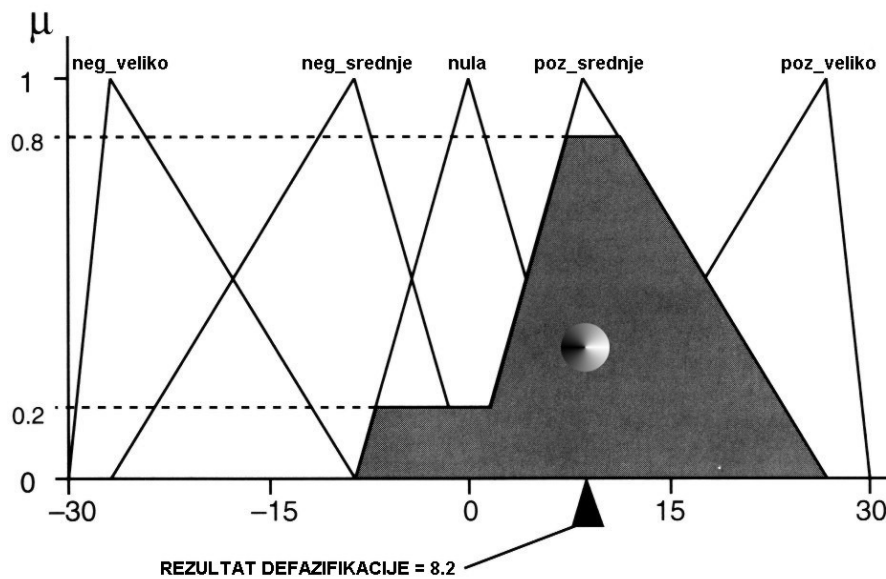
	<b>CENTAR MAKSIMUMA (COM)</b>	<b>PROSJEK MAKSIMUMA (MOM)</b>	<b>CENTAR POVRŠINE (COA, COG)</b>
Lingvističke karakteristike	„najbolji kompromis“	„najvjerojatnije rješenje“	„najbolji kompromis“
Poklapanje sa intuicijom	dobra	dobra	Slaba, uz primjenu različitih MBF oblika
Kontinuiranost	da	Ne	da
Efikasnost proračuna	visoka	visoka	niska
Primjena	kontrola, analiza podataka	prepoznavanje uzoraka, analiza podataka	kontrola ,analiza podataka

U radu je primijenjena metoda Centar površina, kod koje se određeni neizraziti skupovi izlazne lingvističke varijable „režu“ za iznos dobiven implikacijom.



Određeni neizraziti skupovi izlazne lingvističke varijable nula i pozitivno srednje, a koeficijenti pripadnosti su  $\mu_{\text{mala}} = 0$  i  $\mu_{\text{poz. srednje}} = 0,8$ .

Površine ispod koeficijenta pripadnosti za svaki pojedini lingvistički skup se superponiraju u novi neizraziti skup (sjenčana površina) te se izračunava težište (slika 50.). Izračunavanja numeričke vrijednosti lingvističkih izlaznih varijabli duljina, širina i broj oštećenja mogu se vidjeti na slici 52. koja prikazuje dijagrame zaključivanja 1. modela, dok je za drugi model to prikazano na slici 58.



**Slika 58.** Shematski prikaz izračunavanja numeričke vrijednosti lingvističke izlazne varijable metodom CoA [71]

## 8. Verifikacija ponašanja elastomernih materijala u pomorstvu

### 8.1. Verifikacija modela

Prema razmatranjima iz prethodnih poglavlja, osnovni cilj rada je bio izgradnja ekspertnog sustava koji će opisanu metodu umjetne inteligencije uključiti unutar mehanizma zaključivanja. Na temelju analize rezultata snimljenih uzoraka elastomera optičkom i elektronskom mikroskopijom, prikupljeni su podaci o problemu, te su modelirane funkcije pripadnosti i pravila **FIS-a** za procjenu navedenih svojstva elastomera .

Podaci omogućuju definiciju ulazno izlaznih skupova neizrazite logike te uključuju i činjenično znanje o problemu na temelju prikupljenih podataka iz dostupne literature te dosadašnjih istraživanja.

Za obradu podataka u oba modela izabran je **Mamdani algoritam neizrazite logike**. a napravljena su dva modela.

Nakon izbora algoritma za mjerenu skupinu podataka, slijede rezultati procjene uspješnosti modela usporedbom mjerene vrijednosti sa vrijednošću koju daje model.

Određeni algoritam fuzzy **FIS-a** omogućuje procjenu nekog svojstva koje je pohranjeno unutar modela. Tako se ubrzavaju proračuni unutar sustava i proces dobivanja rješenja. Baza podataka sadrži podatke o npr primijenjenoj dozi zračenja na uzorak elastomera, a kao izlazni skupovi dobivaju se različite procjene, kao npr. procjena broja oštećenja po jediničnoj površini pojedinog uzorka elastomera. Podaci se zahvaćaju pomoću funkcija razvijenih unutar mehanizma zaključivanja u okviru fuzy **FIS-a**.

Temeljem parametara **NRMSE** za oba modela prikazana u radu pokazalo se da je Gaussov model bolji, jer je dobivena vrijednost tog parametra manja nego kod Linearnog modela.

### Gaussov model

Matrice ispitivanih duljina, širina i broja oštećenja uzoraka označene su sa  $X_1$ ,  $X_2$  i  $X_3$ , dok su matrice vrijednosti koje daje model označene sa  $Y_1$ ,  $Y_2$  i  $Y_3$ .

**Tablica 17.** Ispitivane vrijednosti i vrijednosti prema Gaussovom modelu

UZORAK	$X_1$	$Y_1$	$X_2$	$Y_2$	$X_3$	$Y_3$
1	0,6375	0,645	0,50625	1,01	0,148	0,176
2	0,4425	0,86	0,50625	1,01	0,148	0,176
3	0,7693	0,695	2,6653	1,89	0,111	0,167
4	0,2443	0,722	0,7829	1,86	0,308	0,182
5	1,18	0,715	3,121	1,8	0,041	0,18
6	0,464	0,859	0,522	1,01	0,096	0,08
7	0,5063	0,86	0,5823	1,01	0,052	0,08
8	0,294	0,859	0,978	1,05	0,098	0,084
9	0,51	0,844	0,532	1,52	0,054	0,0849
10	0,3325	0,86	2,178	1,59	0,064	0,081

Vrijednosti  $Y_1$ ,  $Y_2$  i  $Y_3$  koje daje model, dobiju se unutar **FIS-a** tako da se ispitivane vrijednosti  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  unose "ručno" u *Rule Viewer* i očitaju se vrijednosti  $Y_1$ ,  $Y_2$  i  $Y_3$ .

**Verifikacija** Gaussovog modela, a kasnije i linearnog, napravljena je pomoću programskog paketa *Mathlab*, na sljedeći način. Nakon što su unešene matrice mjerenih i vrijednosti koje daje model, računa se za svaki od izlaznih parametara **NRMSE** (engl. *Normalized Roth Mean Square Error*), **RMSE** (engl. *Roth Mean Square Error*) i **MSE** (engl. *Mean Square Error*) pomoću formula:

$$\mathbf{NRMSE} = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - y_i)^2}}{\sigma} \quad (21)$$

$$\mathbf{NRMSE} = \frac{\mathbf{RMSE}}{\sigma} \quad (22)$$

$$\mathbf{RMSE} = \sqrt{\mathbf{MSE}} \quad (23)$$

$$\mathbf{MSE} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - y_i)^2}{N} \quad (24)$$

**NRMSE** - normalizirani korijen srednje kvadratne pogreške

**RMSE** - korijen srednje kvadratne pogreške

**MSE** - srednja kvadratna pogreška

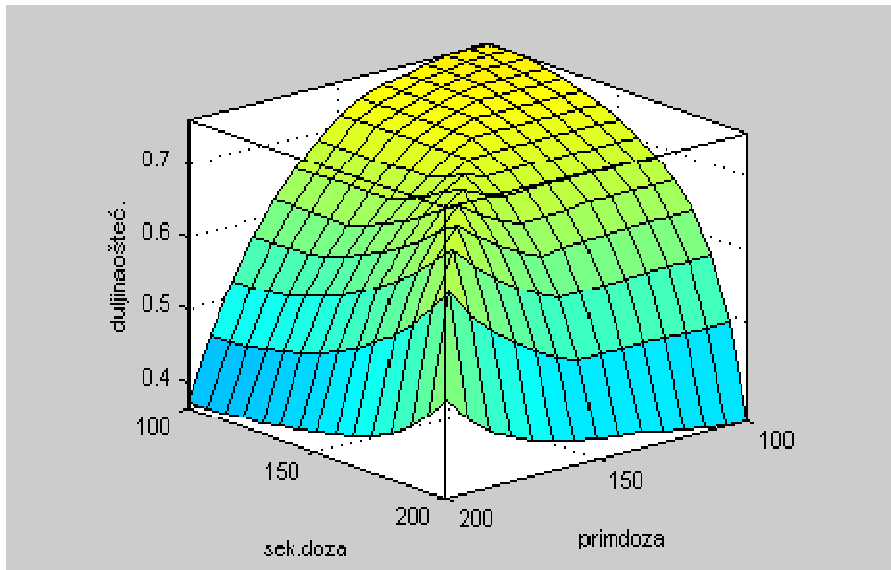
```

X1=[0.6375 0.4425 0.7693 0.2443 1.18 0.464 0.5063 0.294 0.3325 0.51];
X2=[0.50625 0.44083 2.6653 0.7829 3.121 0.522 0.5823 0.978 2.178 0.532];
X3=[0.148 0.219 0.111 0.308 0.0414 0.096 0.052 0.098 0.064 0.054];
Y1=[0.645 0.86 0.695 0.722 0.715 0.859 0.86 0.859 0.844 0.86];
Y2=[1.01 1.01 1.89 1.86 1.8 1.01 1.01 1.05 1.52 1.59];
Y3=[0.176 0.176 0.167 0.182 0.18 0.08 0.08 0.084 0.0849 0.08];

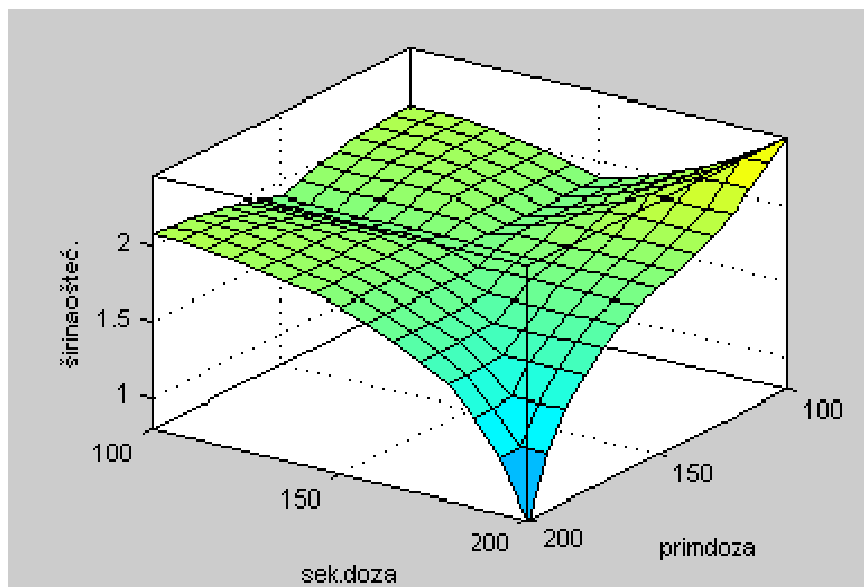
MSE=sum(power(X1-Y1,2))/10;
RMSE=sqrt(MSE);
std(X1);
GAUSSmodelduljina=RMSE/std(X1)
MSE=sum(power(X2-Y2,2))/10;
RMSE=sqrt(MSE);
std(X2);

GAUSSmodelsirina=RMSE/std(X2)
MSE=sum(power(X3-Y3,2))/10;
RMSE=sqrt(MSE);
std(X3);
GAUSSmodelbrojost=RMSE/std(X3)
GAUSSmodelduljina = 1.4592
GAUSSmodelsirina = 0.7638
GAUSSmodelbrojost = 0.7713

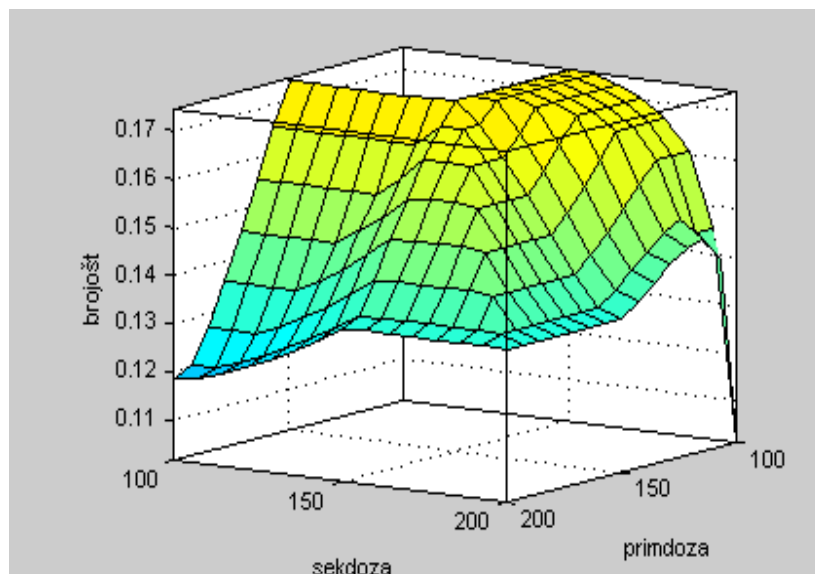
```



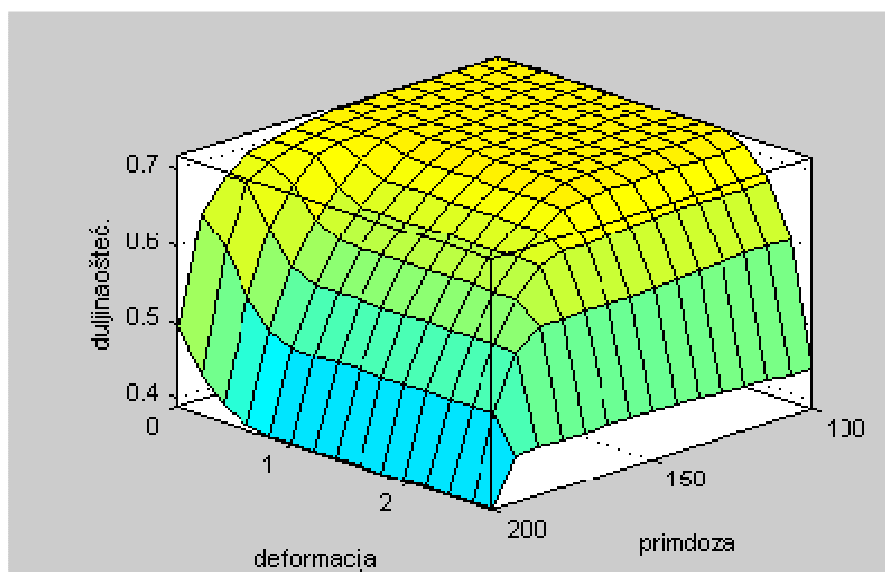
**Slika 59.** 3-D odzivne funkcije : utjecaj primarne i sekundarne doze na duljinu oštećenja



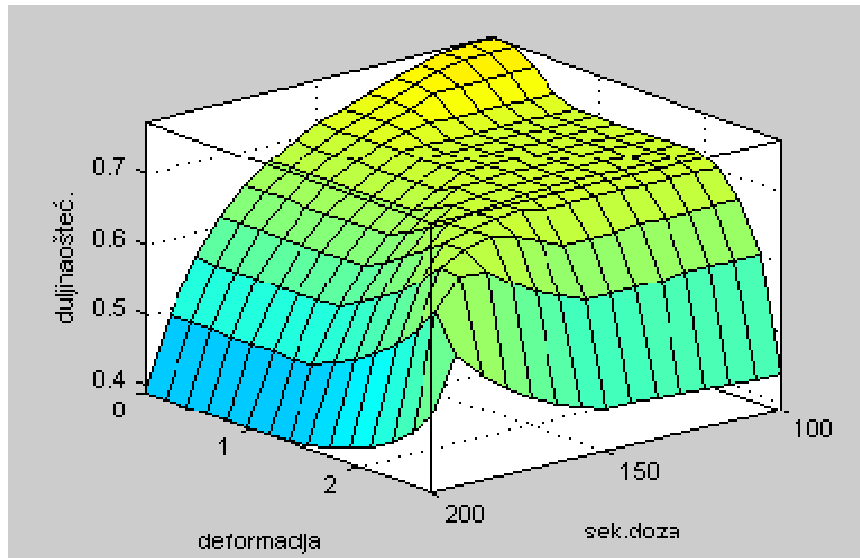
**Slika 60.** 3-D odzivne funkcije : utjecaj primarne i sekundarne doze na širinu oštećenja



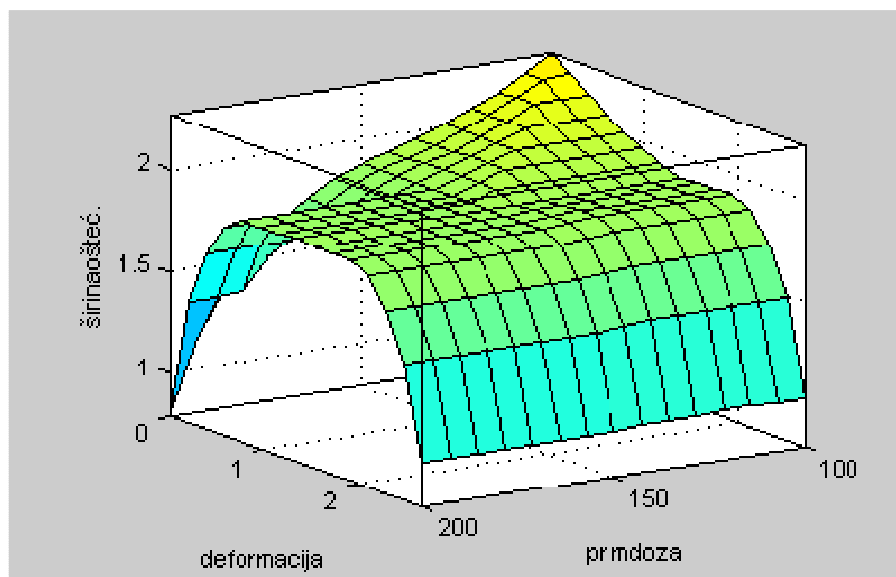
**Slika 61.** 3-D odzivne funkcije : utjecaj primarne i sekundarne doze na broj oštećenja



**Slika 62.** 3-D odzivne funkcije . utjecaj primarne doze i deformacije na duljinu oštećenja

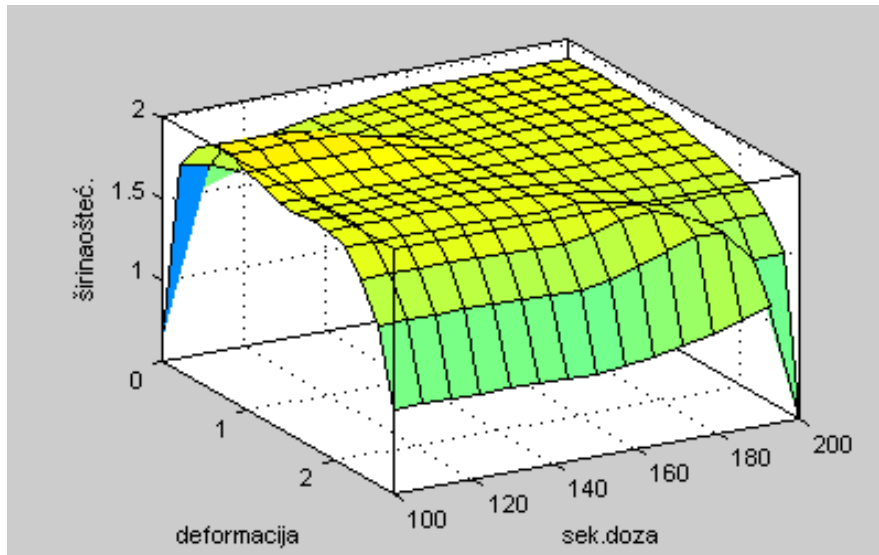


**Slika 63.** 3-D odzivne funkcije . utjecaj sekundarne doze i deformacije na duljinu oštećenja

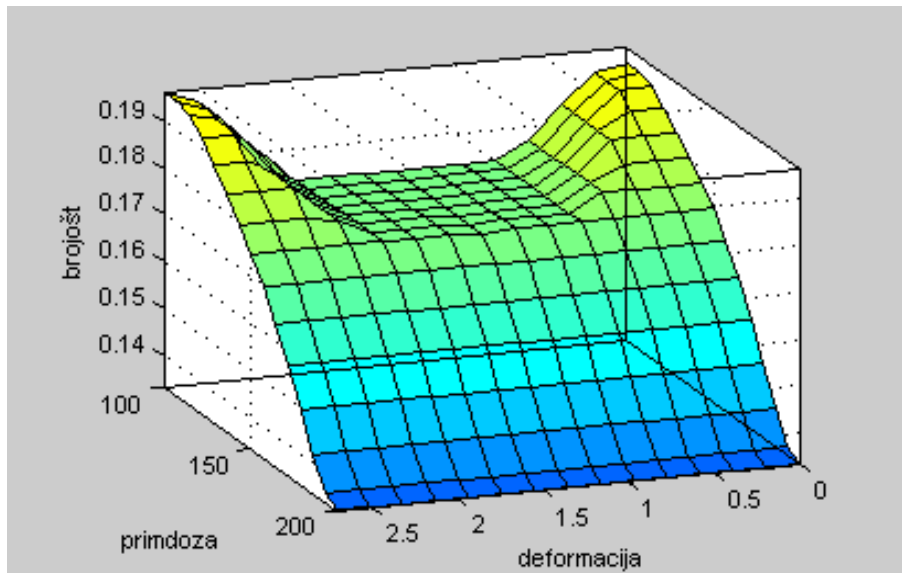


**Slika 64.** 3-D odzivne funkcije: utjecaj primarne doze te deformacije na širinu oštećenja

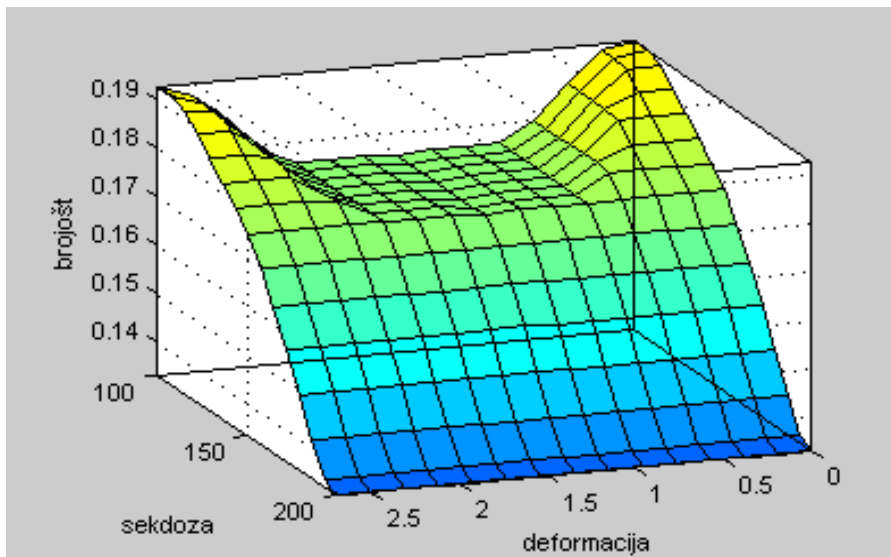




**Slika 65.** 3-D odzivne funkcije: utjecaj sekundarne doze te deformacije na širinu oštećenja



**Slika 66.** 3-D odzivne funkcije: utjecaj primarne doze te deformacije na broj oštećenja



**Slika 67.** 3-D odzivne funkcije: utjecaj sekundarne doze te deformacije na broj oštećenja

## Linearni model

Matrice ispitivanih duljina, širina i broja oštećenja uzoraka označene su sa  $X_1$ ,  $X_2$  i  $X_3$ , dok su matrice vrijednosti koje daje model označene sa  $Y_1$ ,  $Y_2$  i  $Y_3$  i to je prikazano u tabeli 17. Vrijednosti  $Y_1$ ,  $Y_2$  i  $Y_3$  koje daje model su određene na isti način kao i kod Gaussovog modela.

**Tablica 18.** Ispitivane vrijednosti i vrijednosti prema linearnom modelu

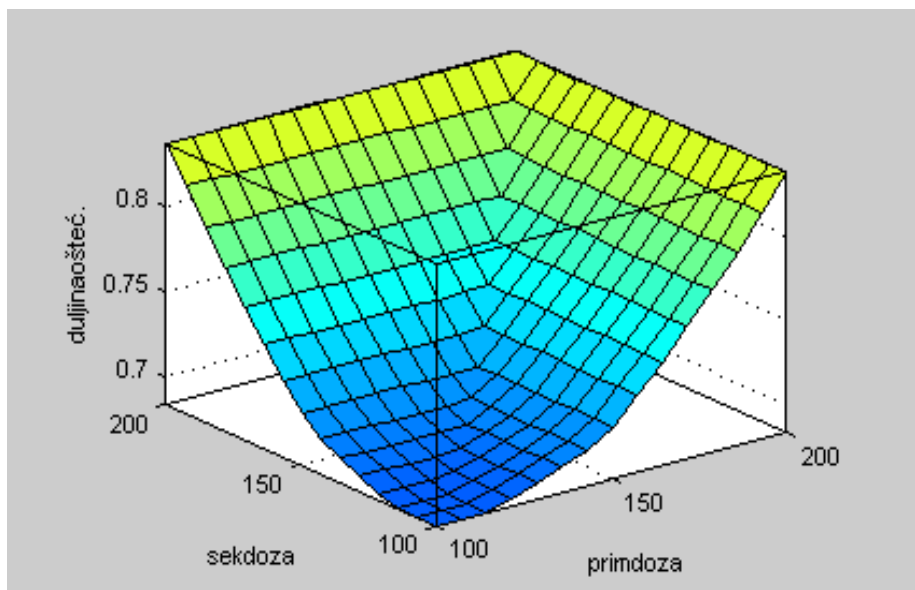
UZORAK	$X_1$	$Y_1$	$X_2$	$Y_2$	$X_3$	$Y_3$
1	0,6375	0,67	0,50625	1,89	0,148	0,154
2	0,4425	0,86	0,50625	1,01	0,148	0,146
3	0,7693	0,695	2,6653	1,89	0,111	0,167
4	0,2443	0,722	0,7829	1,86	0,308	0,181
5	1,18	0,715	3,121	1,8	0,041	0,176
6	0,464	0,859	0,522	1,01	0,096	0,0789
7	0,5063	0,86	0,5823	1,01	0,052	0,0789
8	0,294	0,859	0,978	1,05	0,098	0,0789
9	0,51	0,844	0,532	1,52	0,054	0,083
10	0,3325	0,861	2,178	1,59	0,064	0,789

**Verifikacija** modela napravljena je pomoću programskog paketa *Mathlab*. Nakon što su unesene matrice ispitivanih i vrijednosti koje daje model, računa se za svaki od izlaznih parametara **NRMSE**, **RMSE** i **MSE** pomoću formula 21-24.

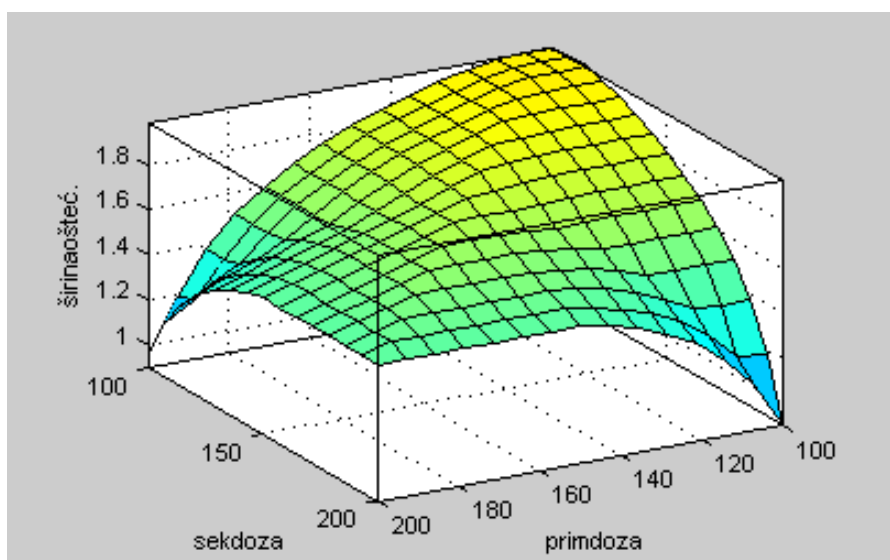
```

X1=[0.6375 0.4425 0.7693 0.2443 1.18 0.464 0.5063 0.294 0.3325 0.51];
X2=[0.50625 0.44083 2.6653 0.7829 3.121 0.522 0.5823 0.978 2.178 0.532];
X3=[0.148 0.219 0.111 0.308 0.0414 0.096 0.052 0.098 0.064 0.054];
Y1=[0.67 0.86 0.695 0.722 0.715 0.859 0.86 0.859 0.844 0.86];
Y2=[1.89 1.01 1.89 1.86 1.8 1.01 1.01 1.05 1.52 1.59 ];
Y3=[0.154 0.146 0.167 0.181 0.176 0.0789 0.0789 0.0789 0.0838 0.789];
MSE=sum(power(X1-Y1,2))/10;
RMSE=sqrt(MSE);
std(X1);
Linearmodelduljina =RMSE/std(X1)
MSE=sum(power(X2-Y2,2))/10;
RMSE=sqrt(MSE);
std(X2);
Linearmodelsirina =RMSE/std(X1)
MSE=sum(power(X3-Y3,2))/10;
RMSE=sqrt(MSE);
std(X3);
Linearmodelbrojost =RMSE/std(X1)
Linearmodelduljina = 1.4597
Linearmodelsirina = 3.1973
Linearmodelbrojost = 0.8797

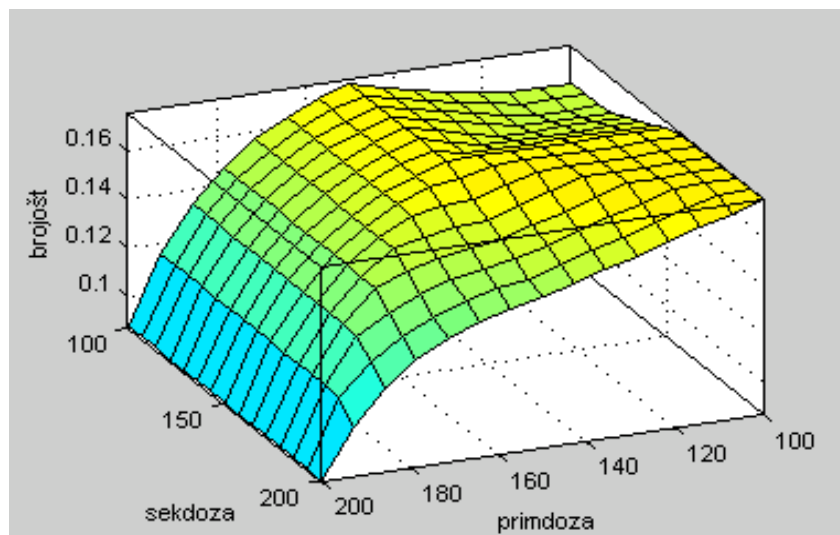
```



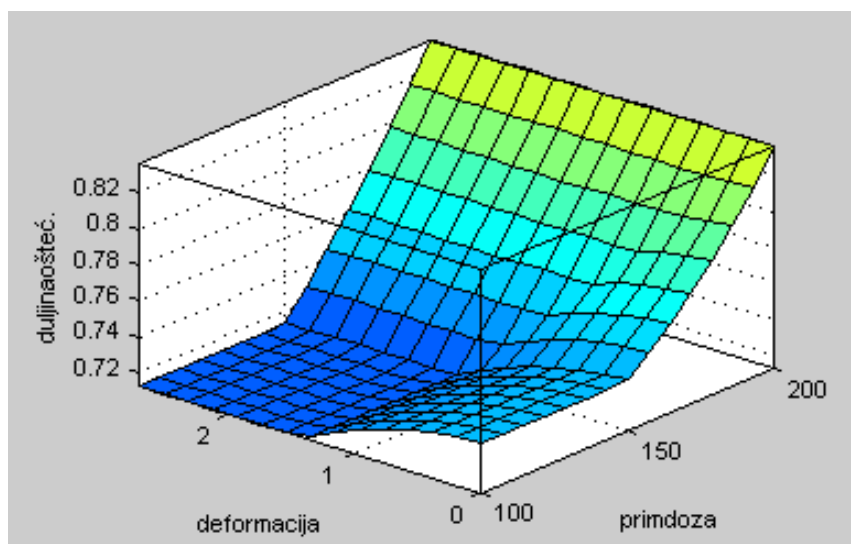
**Slika 68.** 3-D odzivne funkcije : utjecaj primarne i sekundarne doze na duljinu oštećenja



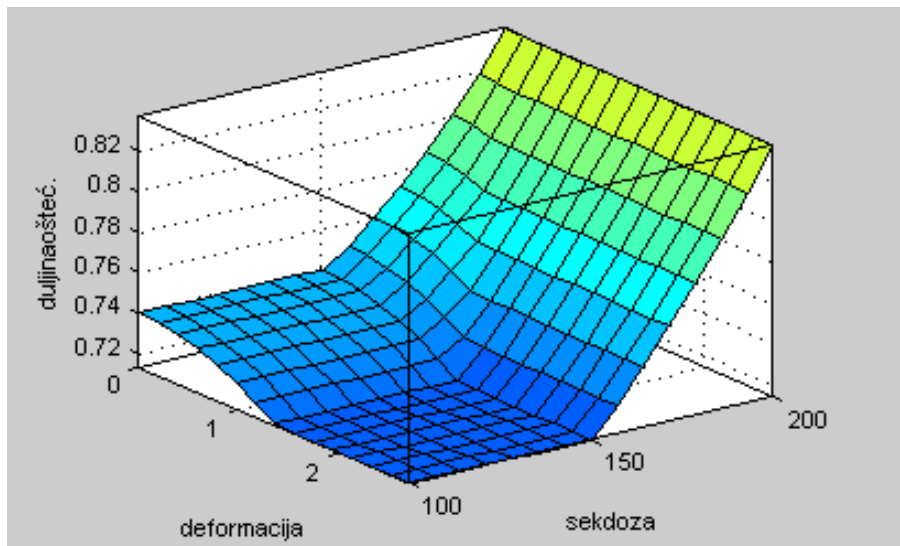
**Slika 69.** 3-D odzivne funkcije : utjecaj primarne i sekundarne doze na širinu oštećenja



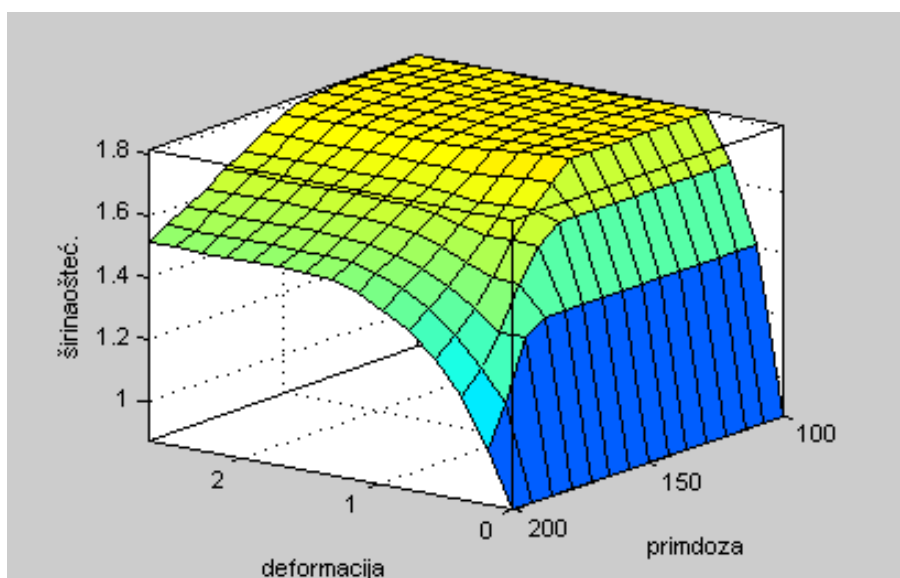
**Slika 70.** 3-D odzivne funkcije utjecaj primarne i sekundarne doze na broj oštećenja



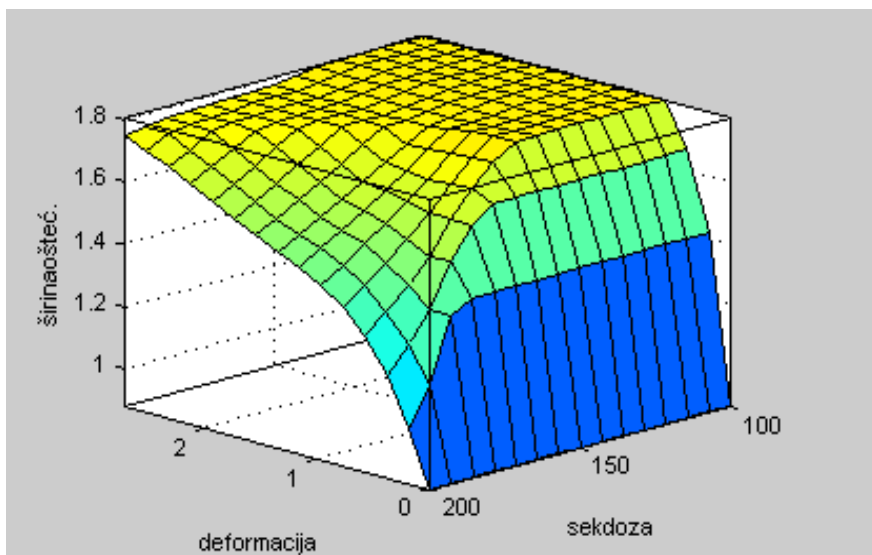
**Slika 71.** 3-D odzivne funkcije. utjecaj primarne doze i deformacije na duljinu oštećenja



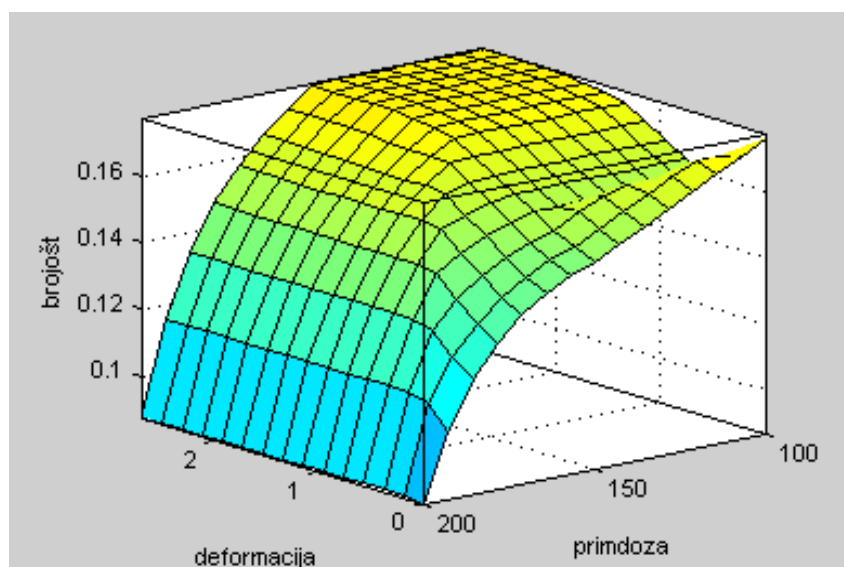
**Slika 72.** 3-D odzivne funkcije . utjecaj sekundarne doze i deformacije na duljinu oštećenja



**Slika 73.** 3-D odzivne funkcije: utjecaj primarne doze te deformacije na širinu oštećenja

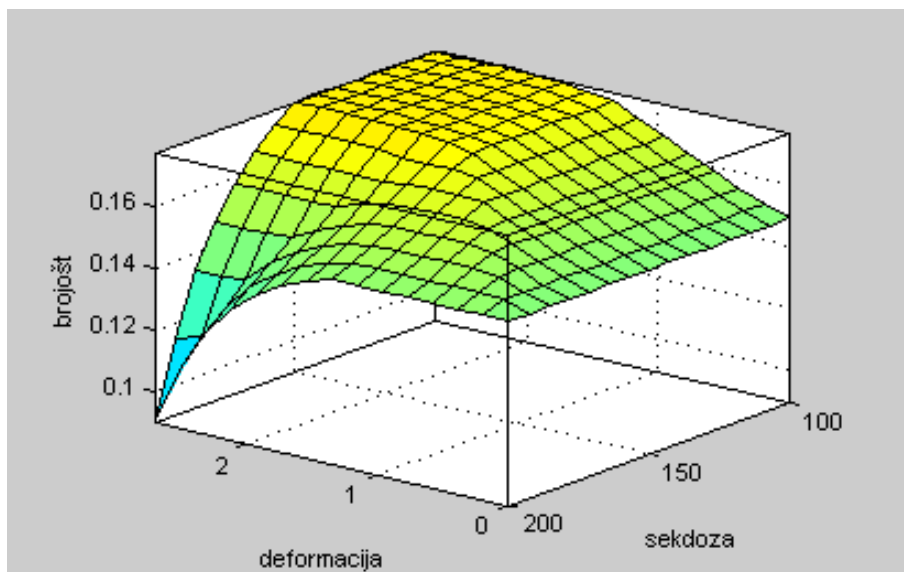


**Slika 74.** 3-D odzivne funkcije: utjecaj sekundarne doze i deformacije na širinu oštećenja



**Slika 75.** 3-D odzivne funkcije: utjecaj primarne doze i deformacije na broj oštećenja





**Slika 76.** 3-D odzivne funkcije: utjecaj sekundarne doze i deformacije na broj oštećenja

## 8.2. Analiza i ocjena uspješnosti modela

Fizikalna svojstva materijala, pa tako i elastomera, proizlaze iz njegove specifične strukture, stoga su u radu opisani utjecaji parametara (doza zračenja, deformacija, temperatura) koji utječu na njegova svojstva u pomorstvu. Polimerni materijali se razgrađuju izloženi utjecaju UV zračenja, a osim procesa razgradnje istovremeno dolazi i do procesa rekombinacije poliizoprenskih lanaca. Taj učinak zračenja rezultira stvaranjem umrežene strukture. Jednak je utjecaj  $\gamma$  zračenja primijenjen na uzorke elastomera koji je u radu analiziran. Pri tome je promatran utjecaj primarne doze zračenja za različitu sekundarnu dozu, odnosno utjecaj sekundarne doze za različitu primarnu dozu zračenja.

Podaci prikupljeni optičkom i elektronskom mikroskopijom omogućili su pomoću **fuzzy FIS**-a stvaranje modela i definiranje funkcija koje nauče procijenjivati neko svojstvo pohranjeno unutar modela. U radu su napravljena dva modela, **Gaussov** i **linearni**, te su u tablicama 16. i 17. prikazane mjerene vrijednosti i vrijednosti koje daje model.

*Utjecaj primarne doze* na uzorke elastomera na koje nije primijenjena deformacija može se analizirati uspoređivanjem mjerenih vrijednosti i vrijednosti koje daje model za uzorke **1** i **2**, odnosno **6** i **7**. Na temelju mjerenih vrijednosti može se zaključiti da uz istu primarnu dozu zračenja od **100 kGy**, porastom sekundarne doze smanjuje se duljina i širina oštećenja na uzorcima, dok se broj oštećenja povećava. Uz istu primarnu dozu od **200 kGy** veličine se mijenjaju suprotno. Prema Gaussovom modelu, analiziranjem vrijednosti za uzorke **1** i **2**, vidi se odstupanje u ponašanju vrijednosti duljine, kao i kod linearnog modela.

*Utjecaj sekundarne doze* kod nedeformiranih uzoraka može se analizirati uspoređivanjem mjerenih vrijednosti i vrijednosti koje daje model za uzorke **1** i **6**, **2** i **7**. Za istu sekundarnu dozu **100 kGy** povećanje primarne doze znači smanjenje duljine, širine i broja oštećenja, dok za sekundarnu dozu od **200 kGy** povećanje primarne doze znači povećanje duljine i širine oštećenja, dok se broj oštećenja smanjuje. **Gaussov** i **linearni** model pokazuju odstupanje od ponašanja mjerenih vrijednosti duljine oštećenja na uzorcima **1** i **6** elastomera, odnosno duljine i širine za uzorke **2** i **7**.

Rezultati pokazuju da primarna i sekundarna doza nemaju jednak učinak na ponašanje elastomera. Taj se utjecaj može i vidjeti na slikama **59-61** za **Gaussov model**, odnosno **68-71** za **linearni model** (3D odzivne funkcije).

Opisano je ponašanje elastomernog materijala pod utjecajem sile naprezanja. Naprezanja u polimernim materijalima ovise i o stupnju kristalnosti, te stupnju umreženosti.

*Utjecaj deformacije* može se promatrati na dva načina:

**1. Za istu ukupnu dozu mijenja se deformacija primijenjena na uzorke 1, 3, 4 i 5 odnosno uzorke 6, 8 i 9**

Na uzorke **1, 3, 4 i 5** primijenjena je ukupna doza zračenja od **200 kGy**, dok su uzorci **6, 8 i 9** ozračeni ukupnom dozom od **300 kGy**. Ispitivane su vrijednosti duljine, širine i broja oštećenja su u odnosu na vrijednosti koje daje model prikazane u tablici 16. i tablici 17. Promatranjem tih vrijednosti za uzorke **1, 3, 5 i 4** može se zaključiti da se duljina oštećenja porastom deformacije povećava, osim za  $\varepsilon = 2,7$ . Prema Gaussovom modelu, kod tih uzoraka duljina se porastom deformacije povećava, dok vrijednosti za širinu i broj oštećenja variraju nepravilno. Na slici **62 i 63** (3-D odzivne funkcije utjecaj primarne i sekundarne doze i deformacije na duljinu oštećenja) može se uočiti kako veći učinak u tom smislu dobivamo uz porast sekundarne doze. Prema linearnom modelu porastom deformacije duljina se povećava, i to nakon ukupne doze **150 kGy** što se može uočiti na slici **71 i 72** (3-D odzivne funkcije utjecaj primarne i sekundarne doze i deformacije na duljinu oštećenja). Za širinu oštećenja se porastom deformacije vrijednosti smanjuju, osim za  $\varepsilon = 1,5$ . Prema Gaussovom modelu slika **64 i 65** (3-D odzivne funkcije: utjecaj primarne i sekundarne doze te deformacije na širinu oštećenja), dok je za linearni model to slika **73 i 74** (3-D odzivne funkcije: utjecaj primarne i sekundarne doze te deformacije na širinu oštećenja). Broj oštećenja kod tih uzoraka se porastom deformacije smanjuje, osim za  $\varepsilon = 2,7$ . Prema Gaussovom modelu primarna i sekundarna doza imaju gotovo jednak učinak na broj oštećenja uzoraka elastomera, slika **66 i 67** (3-D odzivne funkcije: utjecaj primarne i sekundarne doze te deformacije na broj oštećenja), dok kod linearnog modela to nije tako. Zapravo slika **75 i 76** (3-D odzivne funkcije: utjecaj primarne i sekundarne doze te deformacije na broj oštećenja) pokazuje da primarna i sekundarna doza nemaju jednak učinak na broj oštećenja uzoraka.

Na temelju ispitanih vrijednosti za uzorke **6, 8 i 9** može se zaključiti da se duljina oštećenja porastom deformacije smanjuje, dok vrijednosti za širinu i broj oštećenja variraju nepravilno. Prema Gaussovom i linearnom modelu te vrijednosti variraju nepravilno.

**2. Za istu primijenjenu deformaciju, mijenja se ukupna doza zračenja i to kod uzoraka 5 i 9, kod uzoraka 9 i 10, kod uzoraka 8 i 9, te kod uzoraka 4 i 8**

Ispitivane vrijednosti pokazuju kod uzoraka **5 i 9**, porast duljine i širine oštećenja, dok se broj oštećenja porastom ukupne doze smanjuje. **Gaussov i linearni model** za duljinu i broj oštećenja pokazuju slaganje sa ispitanim vrijednostima, osim za broj oštećenja koji se prema oba modela smanjuje. Za uzorke **9 i 10** mjerene vrijednosti pokazuju povećanje duljine oštećenja, dok se širina i broj oštećenja smanjuju. Gaussov model pokazuje slaganje sa ponašanjem ispitivanih vrijednosti duljine i broja oštećenja, dok se prema tom modelu širina povećava. Prema linearnom modelu vrijednosti duljine, širine i broja oštećenja se povećavaju. Kod uzorka **8 i 9** duljina i širina se prema ispitivanim vrijednostima smanjuju, dok se broj oštećenja povećava. Gaussov model daje povećanje svih ispitivanih veličina, dok linearni model pokazuje smanjenje duljine, a povećanje širine i broja oštećenja uzoraka. Kod uzoraka **4 i 8** ispitivane vrijednosti pokazuju smanjenje duljine i širine oštećenja, dok se broj oštećenja povećava. Kod tih uzoraka vrijednosti Gaussovog, kao i linearnog modela pokazuju povećanje duljine, dok se širina i broj oštećenja smanjuju. Oba modela pokazuju slaganje sa ispitivanim vrijednostima samo u ponašanju vrijednosti širine oštećenja kod tih uzoraka.

**Neizržitom logikom** u radu se procjenjuju vrijednosti duljine, širine i broja oštećenja uzoraka elastomera obrziom na različitu dozu zračenja kojoj su uzorci bili povrgnuti. Također se procjenjuje utjecaj deformacije za uzorke na koje je primijenjena ista ukupna doza, odnosno uzorke kod kojih se uz istu deformaciju ukupna doza zračenja povećala. Radi praćenja promjena tih parametara modeliran je **FIS** zbog mogućnosti ugađanja oblika i položaja funkcija pripadnosti unutar univerzalnog skupa, te mogućnosti ispravljanja pravila unutar baze pravila **fuzzy** mehanizma zaključivanja.

Zbog malog broja ulazno-izlaznih podataka pomoću fuzzy logike napravljena su dva modela i kod oba modela uočljiva su odstupanja u vrijednostima pojedinih svojstava. Računanjem **NRMSE** za oba modela dobiju se određeni „brojevi“, na temelju kojih možemo zaključiti da je Gaussov model bolji.

U ovom radu je izgrađen sustav koji će omogućiti korisniku rješavanje i objašnjenje postavljenog problema, bez postavljanja velikog broja pitanja korisniku, pomoću baze *fuzzy* pravila o promatranim svojstvima.

Pretpostavka je da sustav započinje rad sa pravilno naučenom bazom *fuzzy* pravila, koja sadrži realna parcijalna znanja o problemu i da će za veći broj ulazno izlaznih varijabli odstupanja mjerenih vrijednosti od vrijednosti koje daje model biti manje.

Osim raznih vrsta zračenja, kao **UV** (engl. *ultraviolet*) i  $\gamma$  na razgradnju elastomernih materijala utječe i toplina. Razgradnja je kemijski proces kojim se mijenja konfiguracija makromolekule. Procesi razgradnje polimera odvijaju u uvjetima proizvodnje, prerade, upotrebe i odlaganja. Posljedice razgradnje su pogoršanje mehaničkih, električnih i ostalih svojstava. Toplinska razgradnja je posljedica koncentracije energije toplinskog gibanja makromolekule u jednoj od njenih kemijskih veza. Za većinu polimera ta je energija pri **200 - 300 °C** dovoljna za kidanje veze. Toplinsko cijepanje molekula može se odvijati različitim reakcijskim mehanizmima a rezultira nastajanjem niskomolekulnih produkata, molekulnih lanaca s nezasićenim krajnjim skupinama te granatih i umreženih struktura.

Razgradnju materijala uzrokuje i djelovanje manjih sila ako djeluju dulje vrijeme i pri povišenim temperaturama, što ukazuje na istraživanja graničnih uvjeta deformacije materijala pri promjeni zadanih parametara.

Utjecaj temperature na uzorke elastomera ispitan je metodom **ESR** za uzorke pri različitoj ukupnoj dozi zračenja. **ESR** spektri termički starenih uzorka snimljeni su za uzorke pri dozama od **200 kGy**, **300 kGy** i **400 kGy**. Analiza spektara pokazuje sporu i brzu molekulsku dinamiku uzoraka snimljenih pri različitim temperaturama. Iz spektara je moguće ocijeniti vrijednost staklišta  $T_g$ , kao važnu temperaturu faznog prijelaza kod polimera. Staklište  $T_g$  povezano je sa molekulskom dinamikom promatranog sustava.

## 9. Zaključak

**Morfologija** (nadmolekulska struktura) i struktura polimera na molekulskom nivou utječu na konačna svojstva proizvoda dobivenih od elastomernih materijala. Istraživanje morfologije elastomera i njihovih mješavina je važno u karakterizaciji elastomernih materijala.

Elastomeri su posebno osjetljivi na oštećenja ultraljubičastim i  $\gamma$  zračenjem. Kada su izloženi UV ili  $\gamma$  zračenju u polimerima se odvijaju kemijski procesi koji rezultiraju različitim oštećenjima polimera, koji utječu na njihov vijek trajanja i uporabna svojstva. Pored promjene boje dolazi i do smanjenja mehaničkih svojstava materijala. Naročito se smanjuje čvrstoća materijala. Utjecaj zračenja je samo jedan od uzroka ovih pojava, dok na proces degradacije elastomera (starenje) utječu i drugi uzroci kao što je promjena temperature ili vlažnosti.

Uzorci elastomera u ovom radu su snimljeni pri različitim povećanjima optičkim i elektronskim mikroskopom. Na uzorke su primijenjene različite doze zračenja, a utjecaj zračenja je analiziran kroz istu ukupnu dozu zračenja, praćenjem utjecaja primarne doze i utjecajem sekundarne doze. Na osnovu rezultata **ispitivanja pomoću transmisijskog svjetlosnog mikroskopa** se može zaključiti da uz istu primarnu dozu zračenja kod nedeformiranih uzoraka, promjena iznosa sekundarne doze utječe na ponašanje izlaznih parametara (duljina, širina i broj oštećenja). Uz istu sekundarnu dozu, promjena primarne doze utječe na nepravilnu promjenu vrijednosti izlaznih parametara. Primarna i sekundarna doza nemaju jednak učinak na ponašanje uzoraka elastomera.

Uz istu ukupnu dozu, analiziran je i utjecaj deformacije na pojedine uzorke elastomera. Promjena stupnja deformacije primijenjene na uzorke utječe na promjenu oštećenja površine uzoraka i promjenu dimenzija tih oštećenja.

**Ispitivanja pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa** pokazuju utjecaj zračenja kroz istu ukupnu dozu za deformirane i nedeformirane uzorke. Morfologije površina snimljenih uzoraka skenirajućim elektronskim mikroskopom su različite. Uočava se promjena broja i dimenzija promatranih oštećenja uz istu primijenjenu deformaciju. Može se reći da veći efekt ima primarna doza u lateksu.

Na temelju iskustvenog znanja „sakrivenog“ unutar mjerenih podataka i ranijih istraživanja, u radu je neizrazitom logikom izgrađen model koji omogućuje korisniku da na temelju baze fuzzy pravila može riješiti problem pri proučavanju danih svojstava elastomera.

Na temelju eksperimentalnog dijela rada može se zaključiti da primarna i sekundarna doza nemaju jednak učinak na ponašanje uzoraka elastomera. Analizom **3 D** odzivnih funkcija može se uočiti različitost u ponašanju uzoraka pri dozi od **150 kGy**, kako prema **Gaussovom**, tako i prema **Linearnom** modelu.

Za oba modela izračunat je **NRMSE**, a uočeni nedostatak primjenjene metode neizrazite logike je loša generalizacija svojstava materijala zbog dostupnog malog broja ulazno izlaznih podataka.

U slučaju većeg broja ulazno izlaznih varijabli, primjenom metoda umjetne inteligencije, (*ekspertni sustavi, neuronske mreže, neizrazita logika, fuzzy, genetički algoritmi*), utječe se na mehanizam zaključivanja i pouzdanost rješenja.

Pretpostavka je da se prikupljanjem što većeg broja kvalitetnijih ulazno-izlaznih skupova podataka potrebnih za mehanizam zaključivanja neizrazite logike, otvara mogućnost daljnjih istraživanja i primjene fuzzy logike.

Metoda elektronske spinske rezonancije (**ESR**) u radu je primijenjena na termički starene uzorke pri različitim dozama zračenja. Na starene uzorke su primijenjene doze zračenja od **200 kGy**, **300 kGy** i **400 kGy**., Na temperaturi **126 K (-147°C)** spektar karakteriziraju tri široke linije, što pokazuje spora gibanja spinske probe. Porastom temperature raste udio uskih linija spektra, što karakterizira brzu molekulska dinamiku. Staklište polimera  $T_g$  kao važna temperatura faznog prijelaza polimernog sustava može se ocijeniti iz **ESR** spektara.

Proces starenja uzrokuje promjene u molekulskoj dinamici, pa spektri snimljenih uzoraka pri različitim temperaturama pokazuju porast udjela uske komponente porastom temperature.

Metodom **ESR** mogu se ispitati strukturne promjene uslijed procesa starenja materijala, što upućuje na mogućnost nastavka istraživanja procesa starenja polimernih materijala.

Također se starení uzorci elastomera mogu snimiti pomoću **SEM-a** i usporediti dobiveni rezultati sa rezultatima nestarenih uzoraka te ocijeniti pouzdanost rješenja računanjem parametra **NRMSE** za što veći broj ulazno-izlaznih varijabli.

Rezultati ukazuju na mogućnost daljnjih istraživanja u smislu korelacije starenih i nestarenih uzoraka različitim eksperimentalnim metodama. Metodom kemijske analize mogu se dobiti informacije o promjeni na primjer molekularnih masa, a rezultati upućuju na uvjete kidanja glavnog lanca polimera uslijed zračenja. Mjerenja modula elastičnosti kod starenih i nestarenih uzoraka omogućuju ispitivanje utjecaja zračenja na starenje i mehanička svojstva.



## 10. Literatura

- [1] N.Tomac, Tehnički materijali i obrada, Pomorski fakultet, Rijeka, 2010.
- [2] J.Bonato, *Umrežavanje prirodnog kaučuka.*, Pomorstvo. **25**, 2011.
- [3] T. Marinović, S. Valić, M. Andreis, Z. Veksli, *Polymer* **32** 2519.,1991.
- [4] A. Charlesby, *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon Press, New York, 1960.
- [5] J.Bonato, *Strukturne i dinamičke promjene tijekom pripreme i starenja anizotropne prirodne gume*, magistarski rad , PMF, Zagreb, 2010.
- [6] Z. Janović, *Polimerizacije i polimeri*, HDKI - Kemija u industriji, Zagreb, 1997.
- [7] F.W. Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [8] Dubrović, D. Klepac, S. Valić, G. Žauhar, Study of natural rubber crosslinked in the state of uniaxial deformation. *Radiat. Phys. Chem.* **77** 811-817., 2008.
- [9] S. Trabelsi, P.A. Albouy, J. Rault, Stress-induced crystallization properties of natural and synthetic cis-polyisoprene. *Rubber Chem. Technol.* **77** 303-316., 2004.
- [10] J. Rault, J. Marchal, P. Judeinstein, P.A. Albouy, Stress-induced crystallization and reinforcement in filled natural rubbers: H-2 NMR study. *Macromolecules* **39** 8356-8368., 2006.
- [11] L. Bokobza, Infrared analysis of elastomeric composites under uniaxial extension. *Macromol. Symp.* **220** 45-59., 2005.
- [12] Y. Miyamoto, H. Yamao, K. Sekimoto, Crystallization and melting of polyisoprene rubber under uniaxial deformation. *Macromolecules* **36** 6462-6471., 2003.
- [13] S.Toki, I. Sics, S.F. Ran, L.Z. Liu, B.S. Hsiao, S. Murakami, M.Tosaka, S. Kohjiya, S. Poompradub, Y. Ikeda, A.H. Tsou, Strain-induced molecular orientation and crystallization in natural and synthetic rubbers under uniaxial deformation by in-situ synchrotron X-ray study. *Rubber Chem. Technol.* **77** 317-335., 2004.

- [14] W. Gronski, R. Stadler, M. M Jacobi, Evidence of nonaffine and inhomogeneous deformation of network chains in strained rubber-elastic networks by deuterium magnetic resonance. *Macromolecules* **17** 741-748., 1984.
- [15] P.Sotta, B. Deloche, Uniaxiality induced in a strained poly(dimethylsiloxane) network. *Macromolecules* **23** 1999-2007., 1990.
- [16] Ikeda Y., Strain- induced crystallization of crosslinked natural rubber. *KGK.Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*. **60** 363-367, 2007.
- [17] Y. Fukahori, Mechanism of the self- reinforcement of cross- linked NR generated Through the strain- induced crystallization. *Polymer*. **51** 1621-1631., 2010.
- [18] D. R. Ventriglio, Safe materials for navy ships, 2009.
- [19] Motyakin MV, Gerlock JL, Schlick S, Electron spin resonance imaging (ESRI) of degradation and stabilisation processes in polymers. In:Mallinson LG, editor. Ageing studies and lifetime extension of materials. Kluwer: New York; 353., 2001.
- [20] M.V. Motyakin and S. Schlick, Spectral profiling by 1D and 2D electron spin resonance imaging: nitroxide radicals in UV and thermal degradation of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) containing a hindered amine stabiliser. *Macromolecules* **34** 2854., 2001.
- [21] J. Škare, S. Šimundić, Z. Hell, *Polimerni materijali u brodskoj kabelskoj instalaciji i mjere pasivne protupožarne zaštite*, Zagreb, 1993.
- [22] C.J.Rhodes, H.Morris,Electron spin resonance. *Encyclopedia of Analytical Science*, 337-343., 2005.
- [23] M. Celina, K.T. Gillen and R.A. Assink, Accelerated ageing and lifetime prediction: review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes, *Polymer Degradation and Stability* **90** 395–404., 2005.
- [24] T.Kovačić, *Struktura i svojstva polimera*, Pomorski fakultet, Split 2010.
- [25] <http://www.google.hr/search?q=hevea+brasiliensis>

- [26] M. Dole, *The radiation Chemistry of Macromolecules*, Academic Press, New York, 1972.
- [27] <http://www.ffri.uniri.hr/~zvonimir/Materijali/07Polimeri.pdf>
- [28] D.J. Patterson, J.L. Koenig, *Appl. Spect.* **41** 441., 1987.
- [29] A.A. Dadali, A.M. Vasserman, S.T. Kirilov, A.B. Shapiro, A.L. Buchachenko, *Polym. Sci.* **22** 1450., 1980.
- [30] A.J. Markocca, *Europ. Polym. J.* **43** 2682, 2007.
- [31] S. Commereuc, L. Gonon, V. Verney, *Int J Polym Anal Charact*, **6** , p. 75, 2000.
- [32] Koopmann, R., Neu, J. and Brück, D. ,Rubber, 6. Testing. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry., 2000.
- [33] J. F. Rabek, *Polymer photodegradation mechanisms and experimental methods*, 1995.
- [34] A. Kumar, S. Commereuc, V. Verney, *Ageing of elastomers: a molecular approach Based on rheological characterization*, *Polymer Degradation and Stability* **85**, 2004.
- [35] E. Verron, *A brief overview of the mechanical response of rubber-like materials and the Corresponding constitutive equations*, *IMechanica Journal Club*, 2008.
- [36] [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a23\\_463/full/Ullmann's](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a23_463/full/Ullmann's)  
Encyclopedia of Industrial Chemistry
- [37] J. Dobrinić, J. Bonato, *Fizika*, Pomorski fakultet Rijeka, 2010.
- [38] [http://www.ktf-split.hr/bib/polimerni\\_materijali.pdf](http://www.ktf-split.hr/bib/polimerni_materijali.pdf), *Polimerni materijali*, B. Andričić, Split, 2010.
- [39] [http://titan.fsb.hr/~tfiletin/pdf/vaznost\\_materijala\\_ege1.pdf](http://titan.fsb.hr/~tfiletin/pdf/vaznost_materijala_ege1.pdf)
- [40] L. Pomenić, *Materijali I*, Tehnički fakultet, Rijeka, elektroničko izdanje

- [41] A. Pintaric: *Inženjerski materijali u elektrotehnici*, 2009.
- [42] I.Čatić, G.Barić, N.Cvjetičanin, K.Galić,D.Godec, A.Grančarić, I.katavić,T.Kovačić, P.Raos, A.Rogić,M.Rujnić,N.Vranješ, D.vrsaljko, B.Andrić, *Polimeri – od prapočetaka do plastike i elastomera*, Polimeri:časopis za plastiku i gumu, 2010.
- [43] [http://www.iisrp.com/WebPolymers/00Rubber\\_Intro.pdf](http://www.iisrp.com/WebPolymers/00Rubber_Intro.pdf)
- [44] <http://www.ffri.uniri.hr/~zvonimir/Materijali/07Polimeri.pdf>
- [45] [http://bib.irb.hr/datoteka/231172.WPolymeric\\_materials\\_and\\_additives.pdf](http://bib.irb.hr/datoteka/231172.WPolymeric_materials_and_additives.pdf),G.Barić, G.P.Pavlović, *Polimerni materijali i dodatci polimerima*, Conference paper, Zagreb, 2005. Proizvodnja i prerada polimera u svijetu, Europi i Hrvatskoj
- [46] *Proizvodnja kemikalija, kemijskih proizvoda i proizvoda od plastike i gume*, Hrvatska gospodarska komora, Sektor za industriju, 1997 – 2004.
- [47] Z. Hell, S. Šimundić, Z. Bićanić, Zlatimir; N. Knezović, S. I. Zoja; D. Gugić, N. Vulić, M. Slišković Andrijašević,G.Jelić, *Primjena polimernih materijala u pomorstvu // Zbornik radova MATEST '99 Zagreb : Hrvatsko društvo za kontrolu bez razaranja*, 213-218, 1999.
- [48] A. Munitić, Z. Hell, G. Jelić, M. Slišković, *Application of polymer materials in marine environment // Proceedings of Paneuropean Shipping Conference, 21-26*, 2002.
- [49] Z. Hell, Rezultati dosadašnjih istraživanja na Republičkom projektu „*Primjena polimernih materijala u pomorstvu*“ te njegov značaj u razvoju proizvodnih programa prerađivačke industrije plastičnih masa i brodogradnje u Hrvatskoj, Zbornik radova Visoke pomorske škole u Splitu, 2000.
- [50] Z.Hell, N. Knezović, Z. Bićanić, S. Šimundić, G. Jelić, *Ispitivanje prirodnog i ubrzanog starenja sustava premaza na bazi klorkaučuka*, Brodoremont Zadar, **109-120** , 1998.

- [51] Z.Hell, Z.Bićanić, M.Andrijašević, S. Šimundić, N.Knezović, *Ispitivanje starenja proizvoda od polimernih materijala kao uvjet primjene u pomorstvu*, Zagreb : AJA, **95-102** , 1999.
- [52] Z.Hell, S. Šimundić, Z.Bićanić, I.Zoja, G.jelić, M.Šlišković Andrijašević, *Kemijska postojanost polimernih kompozita-uvjet primjene kao alternativnih materijala u brodogradnji // Zbornik radova Visoke pomorske škole u Splitu*, **1** 2000.
- [53] Z.Hell, N.Vulić, G.Jelić, S.Šimundić, *Prednosti ugradnje proizvoda izrađenih od polimernih materijala u plovne objekte u uvjetima požara*, Zbornik radova MATEST 97 NNC d. o. o., **63-69**, 1997.
- [54] B.Križan, R.Basan, *Polimerni konstrukcijski elementi*, Rijeka, 2009.
- [55] ESIH, I, "Osnove površinske zaštite", FSB, Zagreb, 2003.
- [56] Kendrick H. Light, *Development of a cavitation erosion resistant advanced material system*, Master Thesis University of Maine, 2005.
- [57] <http://www.elderrubber.com/material.htm>, Selecting Rubber compounds
- [58] Z. Hel, A. Špan, G. Jelić, S. Šimundić, Z. JUnaković, *Obraštanje plovnih objekata i objekata morske tehnologije i njihova zaštita, Sažeci XV. hrvatskog skupa kemičara i kemijskih inženjera* , **322-327**, 1997.
- [59] <http://www.element.com/standards-index/standardsds/astm-d395>, Standard Test Methods for Rubber Property- Compression Set
- [60] <http://www.astm.org/Standards/D750.htm>, Standard Test Method for Rubber Deterioration Using Artificial Weathering Apparatus
- [61] <http://www.astm.org/Standards/D6691.htm>, Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in the Marine Environment by a Defined Microbial Consortium or Natural Sea Water Inoculum

- [62] <http://www.brighthub.com/engineering/marine/articles/96344.aspx>, W. Scott, *Rubber-based Waterproofing Products for Marine Use*, 2010.
- [63] Z. Hell, Z. Junaković, I. Šubat, M. Ravlić, *Mogućnost ugradnje tvrde PVC folije u plovne objekte u skladu sa međunarodnom konvencijom SOLAS*, Međunarodna konferencija Ispitivanje materijala MATEST 97, Rovinj, **319 -325**, 1997.
- [64] [http://5gyres.org/media/Environmental\\_Degradation\\_of\\_Plastics](http://5gyres.org/media/Environmental_Degradation_of_Plastics), Anthony L. Andrady, *Environmental degradation of plastics under land and marine exposure conditions*
- [65] [http://www.ktf-split.hr/bib/karakterizacija\\_polimera.pdf](http://www.ktf-split.hr/bib/karakterizacija_polimera.pdf), Karakterizacije polimera, I.Klarić, Split 2007.
- [66] P. M. Smith, *Europ. Polym. J.* **2** (1979) 147.
- [67] B. Varghese, S. Shulamith, *J.Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.* **40** (2002) 415.
- [68] [http://www.vef.unizg.hr/org/phys/nast\\_mater/nast\\_materijal.html](http://www.vef.unizg.hr/org/phys/nast_mater/nast_materijal.html), Magnetske rezonancije njihova primjena u istraživanju prirodnih i sintetičkih tvari, Boris Rakvin
- [69] S. Kariyo, S. Stapf, NMR relaxation dispersion of vulcanized natural rubber, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **25** 2004.
- [70] C.J. Rhodes, H. Morris, *Electron spin resonance in Encyclopedia of Analytical Science*, A. Townshend, C.F. Poole, P.J. Worsfold Eds, Academic Press, 337., 2005.
- [71] Sugeno M., *Industrial applications of fuzzy control*, Elsevier Science Pub. Co., 1985.
- [72] Lotfi A. Zadeh, *Fuzzy Sets Information and Control* **8**, 338-353, 1965.
- [73] Jang J.S., Gulley N., 'Fuzzy Logic Toolbox for Use with MATLAB', The MathWorks Inc., Natick, MA, 1995.

- [74] Constantin von Altrock, 'Fuzzy Logic and Neurofuzzy Applications Explained', Prentice- Hall Inc.,1995.
- [75] Donald A. Waterman, 'A Guide to Expert Systems', Addison-Wesley Publishing Company, 1986.
- [76] R. V. Lapshin, Feature-oriented scanning probe microscopy, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, 269, 2010.

## 11. Životopis

Rođena sam 09. 08. 1965. godine u Varaždinu. Udata, majka jednog sina. Osnovnu školu i prva dva razreda srednje škole pohađala sam u Ivancu, a nakon toga završila Gimnaziju Varaždin. Nakon završetka mature, upisala sam studij matematike i fizike, profesorski smjer na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu, gdje sam i diplomirala.

Živim u Rijeci, a na Pomorskom fakultetu sudjelujem u nastavi najprije kao stručni suradnik iz matematike od 1994. do 1998. godine, a kao asistent iz matematike od 1998. do 2005. godine. Asistent iz fizike sam od 2005. godine i to nakon upisa na Poslijediplomski studij fizike, smjer čvrsto stanje. Magistrirala sam na PMF- u u Zagrebu 2010. i to iz polja fizike radom „Strukturne i dinamičke promjene tijekom pripreme i starenja anizotropne prirodne gume“. Autor sam zbirke zadataka i koautor udžbenika iz fizike, namijenjenih studentima. Radila sam kao suradnik na projektu „Utjecaj objekata morske tehnologije na okoliš“ (čiji je nositelj dr.sc. Julijan Dobrinić), te na projektu „Kvantitativne metode u funkciji optimalnog upravljanja pomorskim sustavom“ (nositelj A. Bistričić). Također kao istraživač na projektu „Istraživanje metoda sprečavanja onečišćenja mora od objekata morske tehnologije“ (nositelj J.Dobrinić).

Posljednje dvije godine uključena sam u rad na istraživanju promjena u strukturi i molekularnoj dinamici polimernih sustava metodama elektronske spinske rezonancije, termičke analize i klasične kemijske analize.

Član sam Hrvatskog fizikalnog društva, te Društva matematičara i fizičara Rijeka.



## 12. Publikacije

### 1. Udžbenici i skripta

**J.Bonato., J.Dobrinić.: Zbirka odabranih riješenih primjera iz fizike, Pomorski fakultet, Rijeka, 2001.**

(Visoka Pomorska škola Rijeka, 2001.)

Sadržaj zbirke je namijenjen studentima radi pripreme pismenog dijela ispita.

**J.Dobrinić, J.Bonato: Fizika, Sveučilišni udžbenik, Pomorski fakultet, Rijeka, 2009.**

Ovaj je udžbenik nastao nakon više godina uporabe prvoga i drugog izdanja udžbenika Fizika (mehanika, titranje, toplina), Fizika 1, te udžbenika Fizika (valovi, optika, struktura tvari). Nakon uklonjenog niza nedostataka, te nakon više zahvata u koncepciju i metodički pristup pojedinih dijelova i poglavlja, ovaj je inovirani i znatno promijenjeni udžbenik prilagođen programu kolegija Fizika na studijskom smjeru Tehnologija i organizacija prometa.

### 2. Ostali radovi u drugim časopisima

**J.Skenderović, J.Bonato: Izbjegavanje sudara na moru prema modelu neuronskih mreža, 2002./Pomorstvo. 16, 2002., (pregledni rad, ostalo)**

Uspješnost izbjegavanja sudara na moru ovisi o puno parametara. U radu je prikazana metoda kojom se može istražiti utjecaj nekog od parametara. Navedeni su neki rezultati utjecaja manevarske sposobnosti i vidljivosti na područje broda, do kojih je došla grupa istraživača u Japanu.

**J.Bonato, Umrežavanje prirodnog kaučuka., Pomorstvo. 25 (2011.), str.461.**

**Sažetak:** Zahtjevi koji se postavljaju pred ploveće objekte nužno su doveli do primjene polimera kao konstrukcijskog materijala i kao suvremenog sustava zaštite u brodogradnji i pomorstvu. Prirodni kaučuk je poznat kao važan industrijski materijal koji se dobiva iz drva kaučukovca (*Hevea Brasiliensis*). To je polimerni materijal, po kemijskom sastavu uglavnom *cis* 1,4-poliizopren, koji se ubraja u skupinu elastomera i zbog svojih specifičnih svojstava ima vrlo široku primjenu. Poznavanje njegove strukture (posebno nanostrukture gel faze) i molekulske dinamike vrlo je važno u određivanju mehaničkih i primjenskih svojstava.

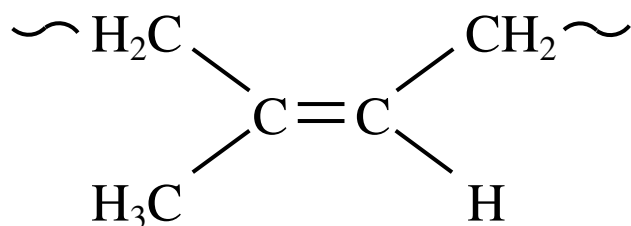
Prirodni se kaučuk, kao i sintetski elastomeri, mora podvrgnuti procesu umrežavanja pri čemu dolazi do poprečnog povezivanja lančastih molekula, a tim se postupkom dobivaju željena uporabna svojstva materijala. Tako pripravljen materijal odlikuje se odgovarajućom elastičnošću, prekidnom čvrstoćom, žilavošću i otpornošću na habanje

**Ključne riječi;** NR; proces umrežavanja; primjenska svojstva.

## 1. UVOD

Pod nazivom kaučuk podrazumijeva se *cis*-1,4-poliizopren, jedan od najvažnijih prirodnih polimera, kojeg su upotrebljavali Maje u Centralnoj i Južnoj Americi negdje oko 1600. godine prije Krista. U Europu ga je donio Columbo, ali sve do 19. stoljeća je služio samo za brisanje tragova olovke, pa mu od tuda i ime u engleskom jeziku „rubber“. Poliizopren u prirodi postoji u dvije konfiguracije: *cis*-1,4-poliizopren, prirodni kaučuk i *trans*-1,4-poliizopren, gutaperka ili balata.

Kemijska struktura poliizoprena prikazana je na slici 1.1.:



**Slika 1.1.** Skraćena strukturalna formula ponavljajuće jedinice *cis*-1,4-poliizoprena.

Dobiva se iz drva vrste *Hevea brasiliensis* (kaučukovac) koje raste u tropskim krajevima Srednje i Južne Amerike te Azije. No *trans*-1,4-poliizopren dobiva se iz vrste *Plaquium gutta* i *Mimusops balata* koji se uzgajaju na plantažama Jave i Malaje.



**Slika 1.2.** Skupljanje lateksa.

Tankim zarezivanjem kore drva počinje teći lateks koji se skuplja u posude. *Hevea* daje lateks koji sadrži oko 35% poliizoprena i 5% ostalih otopljenih tvari kao što su proteini, lipidi i anorganske soli, a ostatak je voda.

Poliizopren sadržan u lateksu *Heveae* se sastoji od približno 98% *cis*-1,4 jedinica, 1% *trans*-1,4 jedinica te 1% *trans*-3,4 jedinica strukture „glava-rep“<sup>2</sup>. Molekulska masa prirodnog poliizoprena jako varira od vrlo niskih vrijednosti od svega nekoliko desetaka tisuća do vrlo visokih vrijednosti od čak 500000

Prije transporta lateks se stabilizira protiv djelovanja mikroorganizama dodatkom 5-7 g amonijaka na litru lateksa, a time se ujedno smanjuje vjerojatnost koagulacije poliizoprena. Koncentriranje lateksa provodi se zagrijavanjem u prisustvu lužine i dodatkom zaštitnih koloida. Na taj način se smanjuje udio vode i povećava sadržaj suhe tvari na oko 60%.

Osušeni kaučuk se preša u bale i transportira do prerađivača. Prirodni kaučuk sadrži masne kiseline, koje djeluju kao stabilizatori, i proteine koji ubrzavaju vulkanizaciju. Nasuprot tome, sintetskom kaučuku treba dodati stabilizatore i amine. Neke fizikalne konstante prirodnog kaučuka prikazane su doljnjoj u tablici 1.

**Tablica 1.** Fizikalne karakteristike prirodnog kaučuka

Svojstvo	Vrijednost
Gustoća	0,913 gcm <sup>-3</sup>
Volumni koeficijent ekspanzije	670·10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Staklište	- 72 °C
Ravnotežna temperatura taljenja	28 °C - 39 °C
Entalpija taljenja	64 kJkg <sup>-1</sup>

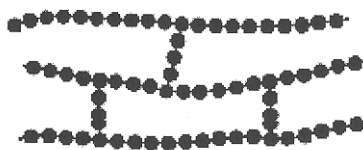
Sirovi prirodni kaučuk, zbog određenog sadržaja gela koji nije potpuno topiv u organskim otapalima i ima molekulske mase nekoliko puta veće od sintetskog poliizoprena, nije prikladan za preradu te je neophodno prethodno cijepanje poliizoprenskih lanaca gel faze. Taj se proces naziva mastikacija, a uključuje postupak mehaničke i termooksidacijske razgradnje lanaca u kojima nastaju kraći lanci, manjih molekulskih masa.

## 2. Proces umrežavanja

Prirodni kaučuk je pri višim temperaturama mekan i ljepljiv, a pri nižim temperaturama tvrd i krta materijal i kao takav nije pogodan za izravnu uporabu. Stoga se mora podvrgnuti procesu umrežavanja, što podrazumijeva međusobno poprečno povezivanje lanaca poliizoprena i stvaranje trodimenzijske strukture, slika 2.1. Kao rezultat tog procesa dobiva se guma koja za razliku od kaučuka nije ljepljiva niti toliko mekana, nije krta na niskim temperaturama, a odlikuje se izvrsnom elastičnošću i određenom čvrstoćom.

Američki znanstvenik Charles Goodyear dugo je tražio način na koji bi poboljšao uporabna svojstva kaučuka, sve dok sasvim slučajno 1839. godine nije otkrio da smjesa kaučuka i sumpora nakon zagrijavanja mijenja svoja svojstva.

Taj je postupak nazvao vulkanizacija, prema Vulkanu, rimskom bogu vatre i vulkana, i patentirao ga 1844. godine (US patent 3644).



**Slika 2.1.** Shematski dvodimenzijanski prikaz umreženih lančastih molekula poliizoprena

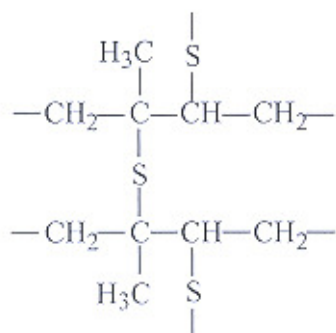
## 2.1. Kemijsko umreženje

Vulkanizacija je kemijska reakcija kojom se linearne polimerne molekule poprečno povezuju u umreženu strukturu preko atoma sumpora. Fizikalna svojstva vulkaniziranog kaučuka ovise o gustoći umreženja, ali i o tipu premoštenja lančastih molekula koja mogu biti monosulfidna, disulfidna i polisulfidna. Vulkanizirani kaučuk poprima elastomerna svojstva, a vlačna čvrstoća je i do deset puta veća u odnosu na nevulkanizirani kaučuk.

Za malu gustoću umrežavanja dobiva se materijal velike elastičnosti (guma), a za veliku gustoću umreženja tvrd i neelastičan materijal (ebonit).

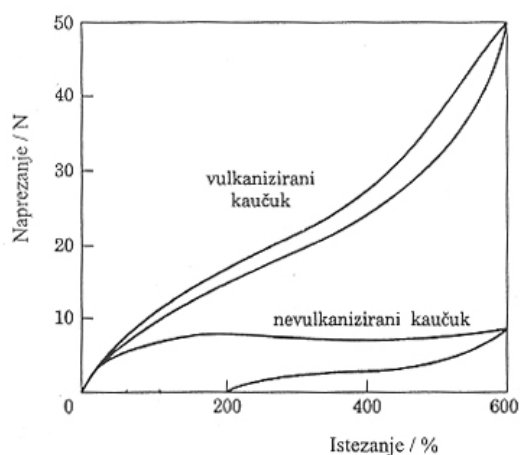
Za kemijsko se umrežavanje najčešće koristi sumpor, a sam se proces vulkanizacije obično odvija na temperaturi između 130 °C i 160 °C. Tijekom procesa vulkanizacije stvaraju se premoštenja između poliizoprenskih lanaca koja mogu biti tipa –C–S–C– (monosulfidna), –C–S–S–C– (disulfidna) ili –C–S<sub>n</sub>–C– (polisulfidna), uz otvaranje nekih dvostrukih veza.

Na slici 2.1.1. prikazan je slučaj monosulfidnih premoštenja dvaju lanaca poliizoprena.



**Slika 2.1.1.** Shematski dvodimenzijski prikaz monosulfidno vulkaniziranog poliizoprena.

Procesom vulkanizacije smanjuje se gibljivost polimernih lanaca i onemogućava tečenje pri višim temperaturama. Materijal prestaje biti krt pri niskim temperaturama, jer su molekule čvrsto povezane jakim kovalentnim kemijskim vezama i stoga ih nije lako razdvojiti. Velike razlike u mehaničkim svojstvima neumreženog i umreženom prirodnog kaučuka mogu se lako potvrditi eksperimentalno, npr. mjerenjem ovisnosti deformacije o naprežanju<sup>8</sup>, kao što je prikazano na slici 2.1.2.



**Slika 2.1.2.** Ovisnost naprezanja o istezanju (deformaciji) za nevulkanizirani i vulkanizirani kaučuk.

Nevulkanizirani kaučuk istegne se i do šest puta u odnosu na početne dimenzije djelovanjem relativno malog opterećenja, a nakon prestanka djelovanja sile ne vraća se u prvobitno stanje, što znači da deformacija nije elastična. Kod vulkaniziranog kaučuka za isti iznos istezanja treba primijeniti i do pet puta veću silu, a prestankom djelovanja sile materijal poprima prvobitne dimenzije.

Potrebno je napomenuti da osim sumpornog umrežavanja postoje i drugi načini kemijskog umrežavanja kaučuka, kao što je npr. umrežavanje primjenom organskih peroksida.

## 2.2. Fizikalno umreženje

Osim uz prisustvo kemijski reaktivnih tvari, poput ispred opisanog sumpora ili organskih peroksida, umrežavanje se može provesti i primjenom zračenja<sup>5</sup> visoke energije:  $\gamma$ -zračenjem, brzim elektronima te sporim elektronima. Kad je polimer izložen visokoenergijskom zračenju<sup>7</sup>, prvenstveno dolazi do cijepanja osnovnih lanaca i stvaranja slobodnih radikala, zatim cijepanja dvostrukih veza i stvaranja poprečnih veza između lanaca te međusobnog povezivanja krajeva fragmenata lanaca nastalih cijepanjem. Ovi učinci zračenja nužno mijenjaju raspodjelu molekulskih masa.

Statističku teoriju poprečnog povezivanja prvi je predložio Flory još 1941. godine<sup>6</sup>. On je teorijski pokazao da kod polimernih sustava s približno jednakim duljinama lanaca nastajanje premoštenja (poprečnih veza) dovodi do promjene raspodjele molekulskih masa.

Značajan doprinos u rješavanju problema vezanih uz promjene molekulskih masa i raspodjele molekulskih masa izazvanih cijepanjem i umrežavanjem lanaca pod utjecajem zračenja visoke energije dao je A. Charlesby 1953. godine. On je računski riješio problem poprečnog povezivanja lančastih molekula polimera, a svoju teoriju je temeljio na računu vjerojatnosti<sup>6</sup>.

Većina današnjih teorijskih pristupa koji pokušavaju objasniti eksperimentalno ponašanje umreženih polimera temelje se na sljedećim pretpostavkama:

- a) poprečno povezivanje događa se slučajno,
- b) svakoj strukturnoj jedinici pripisuje se jednaka vjerojatnost povezivanja, bez obzira na njezin položaj unutar lančaste molekule,
- c) broj poprečnih veza je dovoljno mali u usporedbi s ukupnim brojem strukturnih jedinica,
- d) intramolekulske veze unutar molekula konačnih veličina su zanemarive.

Najbitniji učinak poprečnog povezivanja je promjena raspodjele molekulskih masa. Ako stupanj polimerizacije molekule označimo s  $\overline{DP}$ , ukupni broj veza s  $X$ , ukupni broj strukturnih jedinica s  $N$ , tada je gustoća umreženja  $\gamma$  jednaka:  $\gamma = \frac{X}{N}$ . Budući da je  $N$  ekstremno velik broj, pretpostavlja se da se  $\gamma$  mijenja kontinuirano.

Molekulska masa  $w(\gamma, p)$  u skladu s gustoćom umreženja  $\gamma$  zadovoljava sljedeću jednadžbu<sup>7</sup>:

$$\frac{1}{p} \frac{\partial w(p, \gamma)}{\partial \gamma} = -2w(p, \gamma) \int_0^\infty w(l, \gamma) dl + \int_0^p w(l, \gamma) w(p-l, \gamma) dl, \quad (2.2.1)$$

Lijeva strana jednadžbe izražava omjer porasta broja molekula koje imaju  $p$  konstitucijskih jedinica, prvi izraz na desnoj strani daje učestalost s kojom se molekule sastavljene od  $p$  konstitucijskih jedinica mijenjaju u veće poprečno povezane s drugim molekulama. Jednadžba se može riješiti sa zadanom početnom vrijednošću  $w(p, 0)$ . Ako pretpostavimo da je:

$$f_n(\gamma) = \int_0^\infty p^{n-1} w(p, \gamma) dp, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.2.2)$$

tada jednadžba (2.2.2) poprima oblik:

$$\frac{df_n}{d\gamma} = -2f_1 f_{n+1} + \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} f_{k+1} f_{n-k+1} \quad (2.2.3)$$

Za  $n = 1$ , dobiva se  $\frac{df_1}{d\gamma} = 0$ , što pokazuje da je  $f_1$  konstanta, što je jednako 1 u skladu s definicijom.

Za  $n = 0$  i  $n = 2$ , dobiva se:

$$\frac{df_0}{d\gamma} = -f_1^2 = -1, \quad \frac{df_2}{d\gamma} = 2f_2^2 \Rightarrow f_0(\gamma) = f_0(0) - \gamma \quad \text{i} \quad f_2(\gamma) = \frac{f_2(0)}{1 - 2\gamma f_2(0)} \quad (2.2.3 \text{ a})$$

Sukcesivnim rješavanjem jednadžbe (2.30) dobiva se  $f_n(x)$ . Prosječni stupanj polimerizacije može se prikazati:

$$P_j(\gamma) = \frac{f_j(\gamma)}{f_{j-1}(\gamma)} \quad (2.2.4)$$

Ostale metode rješavanja ovog problema temelje se uglavnom na Laplaceovim transformacijama.

**Zaključak:** Primjena polimernih materijala u brodogradnji i pomorstvu predstavlja u razvijenom svijetu novije područje fundamentalnih i aplikativnih istraživanja. Veće brzine brodova, zahtjevi za što lakšom konstrukcijom zbog većeg prijenosa roba, korozivna otpornost i sl., uvjetovali su sve veću primjenu polimernih materijala. Proučavanje strukture materijala na mikro i nano skali i dovođenje u vezu s makroskopskim svojstvima materijala od posebnog je značaja za primjenu. Zbog toga se danas provodi velik broj istraživanja različitim eksperimentalnim tehnikama, kako bi se što bolje mogla razumjeti povezanost strukture i segmentne dinamike s mehaničkim svojstvima.

Literatura:

1. G. Strobl, *The Physics of Polymers*, 2nd Ed., Springer, Berlin, 1997
2. F.W. Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1984



3. Z. Janović, *Polimerizacije i polimeri*, HDKI - Kemija u industriji, Zagreb, 1997.
4. T. Marinović, S. Valić, M. Andreis, Z. Veksli, *Polymer* **32** 2519. 1991.
5. A. Charlesby, *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon Press, New York, 1960
6. M. Dole: *The radiation Chemistry of Macromolecules*, Academic Press, New York, 1972.
7. D.J. Patterson, J.L. Koenig, *Appl. Spect.* **41** 441,1991.
8. C.M. Roland, *Structure Characterization in the Science and tehnology of elastomers in Science and Tehnology of Rubber*, J.E. Mark, B. Erman, F.R. Eirich, Eds, Elsevier, Burlington, p. 105,2005.

### **3. Drugi radovi u zbornicima skupova s recenzijom**

**J.Dobrinić, R. Ivče, J. Bonato : Mogućnost primjene metode kontinuirane izmjene vodenog balasta tijekom plovidbe broda**//Zbornik III. Savjetovanja o morskim tehnologijama, Rijeka, studeni, 2009.-predavanje, međunarodna recenzija, objavljeni rad)

Sažetak:

Globalizacija i tehnološki napredak omogućuju brz protok ljudi i dobara što za posljedicu ima izravnu i neizravnu migraciju organizama u nova staništa. Brod, kao transportno sredstvo, omogućuje neželjeni prijenos organizama koji mogu agresivno djelovati uzrokujući tako nesagledive štete po floru i faunu u novom staništu. Vodeni balast koji brod ukrcava u jednom akvatoriju i iskrcava u drugom, omogućuje prijenos neželjenih organizama. Uklanjanje neželjenih organizama moguće je izvoditi različitim metodama izmjene te obrade vodenog balasta koje su u većoj ili manjoj mjeri uspješne. Primjenjivost određene metode izmjene vodenog balasta, odnosno obrade zavisi također o mogućnostima uklapanja u postojeći brodski sustav te troškovima potrebne opreme i ugradnje, kao i operativnim troškovima koji se javljaju kao izravna ili neizravna posljedica postupanja vodenim balastom. U ovom radu će se analizirati mogućnost primjene metode kontinuirane izmjene vodenog balasta na brodovima.

**J.Bonato, J.Dobrinić. Utjecaj zračenja na ponašanje elastomernih materijala u pomorstvu.**// IV. Savjetovanje o morskoj tehnologiji, Rijeka, Tehnički fakultet, 2011., predavanje

# UTJECAJ ZRAČENJA NA PONAŠANJE ELASTOMERNIH MATERIJALA U POMORSTVU

## SAŽETAK:

Prirodni kaučuk je poznat kao važan industrijski materijal u pomorstvu koji se dobiva iz drva kaučukovca (*Hevea Brasiliensis*). To je polimerni materijal, koji se mora podvrgnuti procesu umrežavanja, da bi se dobila željena uporabna svojstva materijala. Prirodni kaučuk umrežen  $\chi$  zračenjem odlikuje se odgovarajućom elastičnošću i prekidnom čvrstoćom. Morfologija površine uzoraka podvrgnutih  $\chi$  zračenju ispituje se pomoću SEM-a i EDX analize.

**Ključne riječi:** NR,  $\chi$  zračenje, morfologija, SEM. EDX

## 1. UVOD

Primjena polimernih materijala u pomorstvu predstavlja u razvijenom svijetu novije područje fundamentalnih i aplikativnih istraživanja. U brodogradnji i pomorstvu se tradicionalno primjenjuju rješenja koja se temelje na raznim metalnim konstrukcijama, za koje postoje alternative od polimernih materijala kao npr. zamjena čeličnih cjevovoda sa termoplastičnim cijevima u brodskim sustavima, cjevovodima balasta ili cjevovodima pitke vode, cjevovodima za hidraulične sisteme i sl. Tzv. meka guma, koja sadrži 1-3% sumpora, vrlo je elastična i upotrebljava se za elektroizolaciju vodiča i kabela te za izradu izolacijskih podloga. Od tvrde gume, koja sadrži 30-35% sumpora, izrađuju se različiti elektroizolacijski dijelovi, te proizvodi u obliku šipki, ploča i cijevi.

Prirodni kaučuk je polimerni materijal, po kemijskom sastavu uglavnom *cis* 1,4-poliizopren, koji se ubraja u skupinu elastomera<sup>1-3</sup> i zbog svojih specifičnih svojstava ima vrlo široku primjenu. Prirodni kaučuk posjeduje gel fazu koja se odlikuje posebnom nehomogenom strukturom. Ta nehomogenost je posljedica prirodne sinteze koja je vrlo specifična i nije ju moguće izvesti u industrijskim ili laboratorijskim uvjetima. Zbog toga je sve do danas prirodni kaučuk ostao nezamjenjiva sirovina.

Prirodni se kaučuk, kao i sintetski elastomeri, mora podvrgnuti procesu umrežavanja pri čemu dolazi do poprečnog povezivanja lančastih molekula<sup>2,3</sup> i time se dobivaju željena uporabna svojstva materijala. Tako pripravljen materijal odlikuje se odgovarajućom elastičnošću, prekidnom čvrstoćom, žilavošću i otpornošću na habanje,<sup>4,5</sup>.

Proizvodi od gume koji više nisu za uporabu predstavljaju velik ekološki problem, naročito zbog uporabe sumpora kao umreživača te čađe kao punila. Njihovim se sagorijevanjem proizvode velike količine plinova (sumporovih i ugljikovih oksida) koji, ako nisu strogo kontrolirani predstavljaju veliku opasnost za zagađenje atmosfere. To je temeljni razlog da je istraživani prirodni kaučuk umrežen npr.  $\gamma$ -zračenjem.

U izboru materijala radi ponašanja u morskom okruženju, bitna je otpornost na vlagu i oštećenja, stoga je proučavanje strukture materijala na mikro i nano skali i dovođenje u vezu s makroskopskim svojstvima materijala od posebnog značaja za primjenu.

Zbog toga se danas provodi velik broj istraživanja različitim eksperimentalnim tehnikama, kako bi se što bolje mogla razumjeti povezanost strukture s primjenskim svojstvima.

Prirodna guma, kao i većina ostalih biopolimera, podložna je starenju. Tijekom starenja dolazi do promjena u mikrostrukтури materijala koje utječu na primjenska svojstva, pa se tako smanjuju npr. elastičnost i čvrstoća. Fizikalni procesi pri starenju polimera se očituju i u pojavi deformacije materijala, što znači promjenu mehaničkih svojstava materijala.

Zahtjevi što veće pouzdanosti i sigurnosti, uz upotrebu novih tehnologija i novih materijala, nameću primjenu novih metoda analize svojstava i ponašanja materijala.

Morfologija površine uzoraka podvgnutih  $\gamma$ -zračenju različitog intenziteta ispituje se pomoću SEM-a i EDX analize.

## **2. Proces umrežavanja**

Prirodni kaučuk je pri višim temperaturama mekan i ljepljiv, a pri nižim temperaturama tvrd i krt materijal i kao takav nije pogodan za izravnu uporabu. Stoga se mora podvrgnuti procesu umrežavanja, što podrazumijeva međusobno poprečno povezivanje lanaca poliizoprena i stvaranje trodimenzijske strukture. Kao rezultat tog procesa dobiva se guma koja za razliku od kaučuka nije ljepljiva niti toliko mekana, nije krta na niskim temperaturama i odlikuje se izvrsnom elastičnošću i određenom čvrstoćom.

Američki znanstvenik Charles Goodyear je sasvim slučajno 1839. godine otkrio da smjesa kaučuka i sumpora nakon zagrijavanja mijenja svoja svojstva. Za malu gustoću umrežavanja dobiva se materijal velike elastičnosti (guma), a za veliku gustoću umreženja tvrd i neelastičan materijal (ebonit). Velike razlike u mehaničkim svojstvima neumreženog i umreženom prirodnog kaučuka mogu se lako potvrditi eksperimentalno, npr. mjerenjem ovisnosti deformacije o naprezanju.

Osim uz prisustvo kemijski reaktivnih tvari, poput ispred opisanog sumpora, umrežavanje se može provesti i primjenom zračenja visoke energije:  $\gamma$ -zračenjem, brzim elektronima te sporim elektronima.

Kad je polimer izložen visokoenergijskom zračenju<sup>6</sup>, prvenstveno dolazi do cijepanja osnovnih lanaca i stvaranja slobodnih radikala, zatim cijepanja dvostrukih veza i stvaranja poprečnih veza između lanaca te međusobnog povezivanja krajeva fragmenata lanaca nastalih cijepanjem. Ovi učinci zračenja nužno mijenjaju raspodjelu molekulskih masa.

Značajan doprinos u rješavanju problema vezanih uz promjene molekulskih masa i raspodjele molekulskih masa izazvanih cijepanjem i umrežavanjem lanaca pod utjecajem zračenja visoke energije dao je A. Charlesby 1953. godine.

On je računski riješio problem poprečnog povezivanja lančastih molekula polimera, a svoju teoriju je temeljio na računu vjerojatnosti<sup>7</sup>.

## 2.1. SEM

Mikroskop je instrument pomoću kojeg možemo vidjeti uvećane slike malih predmeta. Prvi zapisi o mikroskopu sežu u 17.stoljeće i vežu se uz ime Roberta Hookea, koji se smatra izumiteljem prvog složenog mikroskopa od dvije leće. Svi svjetlosni mikroskopi rade na jednakom principu. Snop svjetlosti osvjetljava objekt koji promatramo te zatim prolazi kroz optički sustav mikroskopa koji omogućuje stvaranje njegove povećane slike. Moderni svjetlosni mikroskopi mogu postići povećanje i do 3000 puta te omogućuju oku da razluči predmete koji su međusobno udaljeni i do  $2 \cdot 10^{-7}$  m. Utvrđeno je da moć razlučivanja mikroskopa nije ograničena samo brojem i kvalitetom leća, već i valnom duljinom svjetlosti koja se koristi za osvjetljavanje promatranog predmeta.

Početkom 20. stoljeća je otkriveno da se elektroni ubrzani u vakuumu ponašaju poput zraka svjetlosti, odnosno imaju svojstva vala. Elektronski mikroskopi koriste snop elektrona što im omogućuje veću moć razlučivanja. Razlikujemo dva osnovna tipa elektronskih mikroskopa: TEM- transmisijski elektronski mikroskop i SEM- pretražni elektronski mikroskop.eng. *scanning electron microscope*. Osnova rada SEM-a se sastoji u skeniranju površine ispitivanog uzorka precizno fokusiranim snopom elektrona<sup>8</sup>.SEM konstruira virtualnu sliku iz signala koji su emitirani iz uzorka. Oblik predložka skeniranja definira površinu koja će biti prikazana na slici. Kako se snop elektrona pomiče od točke do točke, signali koji se stvaraju variraju snopom i tako reflektiraju različitosti u uzorku. Izlazni signal je periodički tok podataka.

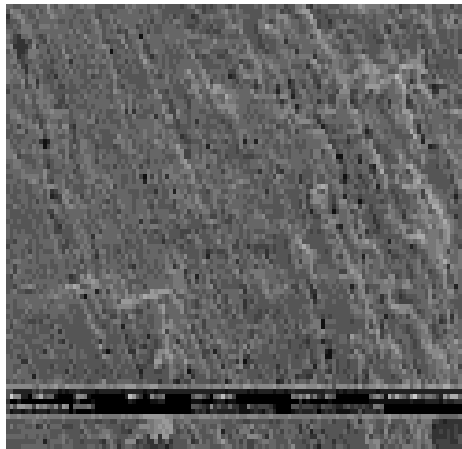
Svi SEM uređaji koriste jednostavan prikaz slike temeljen na katodnoj cijevi (*Cathode Ray Tube*), koja na jednom kraju posjeduje fosforni premaz koji pobuđen elektronima emitira svjetlost, a na drugom izvor elektrona i skup deflektirajućih elektromagneta. Fosforni premaz pobuđen elektronima pretvara energiju elektrona u vidljivu svjetlost. Intenzitet svjetla ovisi o intenzitetu snopa elektrona u CRT. Moduliranjem CRT elektronskog snopa sa signalom slike dobije se slika skenirane točke na površini uzorka.

Pri izlaganju uzorka snopu elektrona dvije su važne pojave za nastanak slike: elektroni prolaze kroz uzorak ili se na njemu raspršuju u različitim smjerovima.

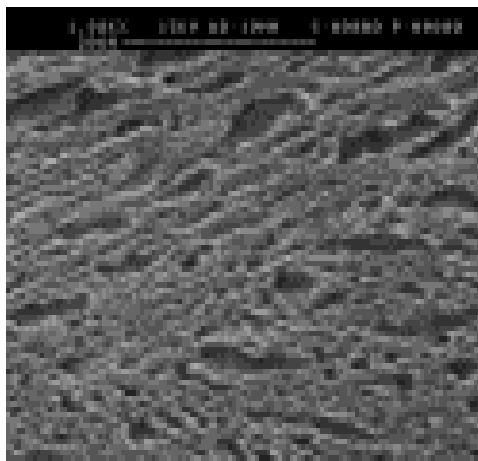
Dijelovi uzorka veće gustoće će raspršiti više elektrona. SEM se počeo koristiti 60-tih godina 20.stoljeća. Nezamjenjiv je alat u širokom području znanstvenih i tehnoloških istraživanja.

Prednost SEM-a u odnosu na druge mikroskope je:

- a) rezolucija tj. sposobnost da se vide veoma mali objekti
- b) dubina polja tj.sposobnost da objekti različite visine na površini uzorka ostanu u fokusu
- c) mikroanaliza tj. sposobnost da se analizira sastav uzorka.



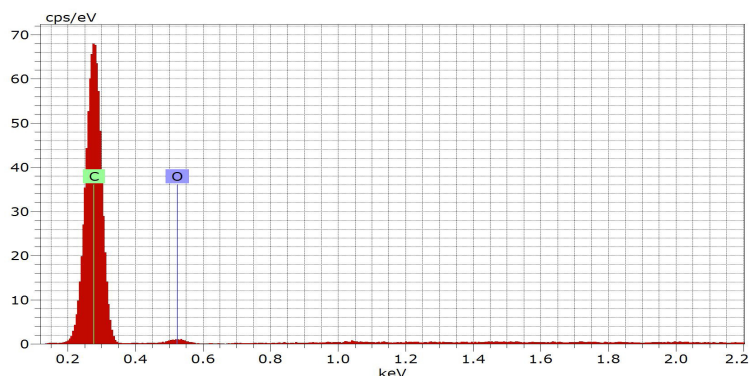
**Slika 2.1.1**<sup>11</sup> (*SEM micrograph of unirradiated ENR-50/EVA blend 2000×*).



**Slika 2.1.2<sup>11</sup>** (SEM micrograph of ENR-50/EVA blend at 60 kGy /2000×)

## 2.4. EDX analiza

X zrake nastaju kad ubrzani elektron ( iz snopa elektrona) izbije elektron iz unutarnje ljuske istog atoma. Elektron vanjske ljuske s višom energijom, popunjava upražnjeno mjesto i otpušta višak energije u obliku fotona x zraka. Energija elektrona se razlikuje od ljuske do ljuske unutar atoma i specifična je za svaki element, stoga je energija emitiranog fotona X zrake karakteristična za pobuđeni atom. Spektrometar X zraka prikuplja te karakteristične zrake i na temelju energije se dobiva spektar, koji iscrtava broj X zraka (na okomitoj osi, dok je energija na vodoravnoj osi). Vrhovi na spektru odgovaraju elementima prisutnim u uzorcima. Slike dobivene X zrakama općenito se prikazuju kao mape i prikazuju prostorni razmještaj odgovarajućeg elementa, kao na slici.



El AN Series un. C norm. C Atom. C Error  
[wt.%] [wt.%] [at.%] [%]

-----  
C 6 K-series 82.63 82.64 86.37 25.6  
O 8 K-series 17.36 17.36 13.63 6.4  
-----

#### 4. ZAKLJUČAK

U radu je prikazana morfologija uzoraka<sup>11</sup> i to SEM neozračenog polimernog uzorka te modifikacija površine uzorka pri ukupnoj dozi zračenja od 60 kGy. To upućuje na nužnost mehaničkih ispitivanja uzoraka umreženih različitim dozama zračenja, kao što su čvrstoća, istezanje pri lomu i modul elastičnosti, bila radi poboljšanja primjenskih svojstava. Rezultati EDX analize mogu ukazati na degradaciju uzoraka podvrgnutih različitim dozama zračenja.

#### Literatura:

1. G. Strobl, *The Physics of Polymers*, 2nd Ed., Springer, Berlin, 1997.
2. F.W. Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1984.
3. Z. Janović, *Polimerizacije i polimeri*, HDKI - Kemija u industriji, Zagreb, 1997.
4. A. Charlesby, *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon Press, New York, 1960.
5. S. Valić, M. Andreis, Z. Veksli, A. Charlesby, Matrix inhomogeneity in crosslinked rubber and rubber emulsions. *Radiat. Phys. Chem.* **37** 257-261., 1991.
6. M. Tosaka, D. Kawakami, K. Senoo, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki, B.S. Hsiao, Crystallization and stress relaxation in highly stretched samples of natural rubber and its synthetic analogue. *Macromolecules* **39** 5100-5105., 2006.
7. W. Gronski, R. Stadler, M. M Jacobi, Evidence of nonaffine and inhomogeneous deformation of network chains in strained rubber-elastic networks by deuterium magnetic resonance. *Macromolecules* **17** 741-748., 1984.
8. G.H.Michler, *Electron microscopy of polymers*, Springer, 2008.
9. C.T.Ratnam, M.S.Ahmad, *Stress-Strain, Morphological and Rheological Properties of Radiation-Crosslinked PVC/ENR Blend*
10. K. M-Ardakani, Sh.S-Aradkani, *Experimental investigation of mechanical properties of starch/natural rubber/clay nanocomposites*, 2010.
11. M.Zurina, H.Ismail, C.T.Ratnam, *Characterization of irradiation-induced crosslink of epoxidised natural rubber/ethylene vinyl acetate (ENR-50/EVA) blend*, 2006.

#### **4. Sažeci u zbornicima skupova**

**1. Valić, Srećko; Bonato, Jasminka; Klepac, Damir; Petković Didović, Mirna.** ESR study of anisotropic natural rubber crosslinked by gamma irradiation // *POLYCHAR 20, World Forum on Advanced Materials, Book of Abstracts* / Rogošić, Marko; Macan, Jelena (ur.). Zagreb :University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, 2012. 98-98 (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

#### **5. Radovi u postupku objavljivanja**

**Valić, Srećko; Bonato, Jasminka; Andreis, Mladen; Klepac, Damir; Petković Didović, Mirna,**

*Preparation and dynamic properties of an anisotropic natural rubber film as viewed by ESR – spin probe method.*, Polymer engineering and science., 2012.

#### **5. Magistarski rad**

**Strukturne i dinamičke promjene tijekom pripreme i starenja anizotropne prirodne gume,** PMF, Zagreb, 2010. Voditelj: Valić, Srećko.

Osnovni cilj istraživanja bio je ispitati kako umreživanje prirodnog kaučuka u stanju jednoosne deformacije utječe na nastalu strukturu matrice i na dinamiku segmenata lanaca te ispitati utjecaj ubranog termičkog starenja na promjene u strukturi i segmentnoj dinamici. Tanki filmovi prirodnog kaučuka, približne debljine 1 mm, dobiveni evaporiranjem prethodno ozračenog lateksa, uniaksijalno su deformirani i u stanju deformacije ponovo ozračeni u izvoru gamma zračenja. Varirane su primarna i sekundarna doza zračenja te stupanj deformacije. Uzorci su karakterizirani metodom bubrenja, ekstrakcije sola, razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i elektronskom spinskom rezonancijom (ESR) - metodom spinske probe. Pokazalo se da visoki stupanj deformacije i visoka sekundarna doza dovode do narušavanja strukture gela, dok niži stupnjevi deformacije i niža sekundarna doza rezultiraju nastajanjem anizotropnog materijala. Termičko starenje izaziva jake promjene u strukturi materijala i dinamici segmenata poliizoprenskih lanaca.

#### **6. Popis znanstvenih projekata**

**Rad na projektu „Istraživanje metoda sprečavanja onečišćenja mora od objekata morske tehnologije“, nositelj J.Dobrinić**

(2006.- .)

Objekti morske tehnologije interagiraju s okolišem na način da ispuštaju u okoliš tvari i energiju. Time dolazi do opterećenja okoliša, posebno morskog ekološkog sustava.



Poznavanje tog utjecaja treba omogućiti njegovo praćenje i ukazati na putove smanjenja istoga. U istraživanjima će se nastaviti s do sada provedenim istraživanjima u području elementne analize, tj. mjerenjima koncentracija onih elemenata koji u tragovima dolaze u morski ekološki sustav s objekata morske tehnologije, primjenom spektroskopije karakterističnih x zraka uz pobudu zračenjem iz radioaktivnog izvora. Osim elementne analize raditi će se i na usavršavanju metode za analizu kemijskog (oksidacijskog) stanja elemenata iz uzorka.

Također, istraživanja će se nastaviti i u području mjerenja onečišćenja mora mineralnim uljima, naftom i njenim destilatima, metodom optičke fluorescencije, uz pobudu UV- zračenjem. U cilju detekcije takvih spojeva i radi postizanja cjelovite slike ispitivanih uzoraka, naša mjerenja namjeravamo upotpuniti sa drugom optičkom metodom kao što je LIBS (Laser induced breakdown spectroscopy) u suradnji sa laboratorijem na Institutu za Fiziku u Zagrebu. U prethodnom razdoblju započeto je i istraživanje načina rješavanja problema onečišćenja mora balastnim vodama. Brodovi prenose balast iz jednog ekološkog sustava u drugi i pritom prenose i organizme koji se u balastnoj vodi nalaze.

Do sada se taj problem nastojao bezuspješno riješiti agresivnim tretiranjem balastne vode prije ispuštanja, a prilikom ukrcanja tereta. Naše istraživanje vodi k cilju eliminiranja prijenosa balastne vode, na način da se sustav jedinica balastnih tankova računalno kontrolirano prazni tijekom plovidbe, čime se organizmi zahvaćeni u jednom ekološkom sustavu ne prenose u drugi udaljeni. Preliminarni izračuni ukazuju na prihvatljivu brzinu punjenja i pražnjenja, te neznatan utjecaj na potrošnju goriva u eksploataciji broda.

### **Rad na projektu „Utjecaj objekata morske tehnologije na okoliš“, nositelj dr.sc. Julijan Dobrić (2002.-2005.)**

Svrha istraživanja bila je utvrđivanje odgovarajućih postupaka za mjerenje zagađenja mora, kao posljedica interakcije objekata morske tehnologije s okolinom. Rezultati dobiveni polarometrijom spektroskopijom X-zraka pokazuju da su korištene tehnike prikladno brze, reproducibilne i multielementne za određivanje sadržaja elemenata u vodenim otopinama, te da su pogodne za analizu uzoraka morske vode. Time mogu biti korištene kako za analize zagađenja mora metalima i drugim tvarima, tako i za analizu utjecaja objekata morske tehnologije na okoliš. Također zagađenje mora sirovom naftom i njezinim derivatima moguće je utvrditi i mjeriti optičkom fluorescencijom. U početnoj fazi istražiti će se mogućnosti matematičkog modeliranja vibracija konstrukcija objekata morske tehnologije.

**Rad na projektu „Kvantitativne metode u funkciji optimalnog upravljanja pomorskim sustavom“, nositelj A.Bistričić (01.03.2008.- )**

Pomorski je sustav skup gospodarstvenih i negospodarstvenih djelatnosti u svezi s morem. Od posebne je važnosti uloga pomorskog gospodarstva u nacionalnom gospodarstvu, prvenstveno kao autonomnog sustava i njegovog udjela u stvaranju nacionalnih vrijednosti, a zatim kao mnogobrojnih podsustava u sklopu nacionalnih gospodarskih sustava, koji multiplikativno djeluju na obogaćivanje makroekonomskih agregata. Predmet istraživanja u ovom projektu su prometne djelatnosti pomorskog sustava: morsko brodarstvo, morske luke, agencije, nautički turizam. U ovom projektu bit će razmatrane sljedeće kvantitativne metode: nelinearno programiranje, teorija redova čekanja, neuronske mreže, fuzzy programiranje, regresijski modeli, statističke metode, itd.

Osnovni cilj koji se namjerava ostvariti predloženim projektom je istražiti mogućnosti i obrazložiti opravdanost primjene kvantitativnih metoda u upravljanju pomorskim sustavom, s posebnim osvrtom na Republiku Hrvatsku. Važnost predloženog istraživanja izlazi iz činjenice da je za svaku zemlju koja ima more pomorski sustav od izuzetne važnosti za nacionalno gospodarstvo, da je vrlo važno donositi odgovarajuće upravljačke odluke i mjere kojim će se povećavati uspješnost poslovanja pomorskog sustava, a da je to moguće postići primjenom odgovarajućih kvantitativnih metoda.

### 13. Popis slika

- Slika 1.a)** Skraćena strukturna formula ponavljajuće jedinice *cis* 1,4 – poliizoprena
- Slika 1.b).** Struktura prirodnog kaučuka
- Slika 2.** Sakupljanje latexa u posude
- Slika 3.** Shematski dvodimenzijski prikaz umreženih lančastih molekula poliizoprena
- Slika 4.** Shematski dvodimenzijski prikaz monosulfidno vulkaniziranog poliizoprena
- Slika 5.** Ovisnost naprezanja o istezanju (deformaciji) za nevulkanizirani i vulkanizirani kaučuk
- Slika 6.** Prostorni prikaz segmenata linearne makromolekule
- Slika 7.** Shematski prikaz udaljenosti krajeva lanca i polumjera vrtnje za lančastu makromolekulu u konformaciji statističkog klupka
- Slika 8.** Sakupljanje latexa
- Slika 9.** Shematski prikaz umrežene makromolekule
- Slika 10.** Ovisnost deformacije polimera o temperaturi prikazana je termomehaničkom krivuljom.
- Slika 11.** Udjeli korištenih polimera u svijetu, 2002. godine
- Slika 12.** Shematski prikaz slobodnog nitroksidnog radikala
- Slika 13.** Energijski nivoi nitroksidnog radikala u statičkom magnetskom polju
- Slika 14.** Kapljevita faza ozračenog lateksa
- Slika 15.** Film prirodnog kaučuka
- Slika 16.** Transmisijski svjetlosni mikroskop BIM 321 T
- Slika 17.** Skenirajući elektronski mikroskop SEM QUANTA 250 FEI
- Slika 18.** Konvencionalni elektromagnet spektrometra za ESR u Laboratoriju za magnetske rezonancije Instituta „Ruđer Bošković“ u Zagrebu.
- Slika 19.** Uzorak 1(1-0-1) pri povećanju 100x
- Slika 20.** Uzorak 2 (1-0-2) pri povećanju 100x

- Slika 21.** Uzorak 6 (2-0-1) pri povećanju 100x
- Slika 22.** Uzorak 7 (2-0-2) pri povećanju 100x
- Slika 23.** Uzorak 4 (1-2-1) pri povećanju 100x
- Slika 24.** Uzorak 5 (1-2,7-1) pri povećanju 100x
- Slika 25.** Uzorak 8 (2-2-1) pri povećanju 100x
- Slika 26.** Uzorak 9 (2-2,7-1) pri povećanju 100x
- Slika 27.** Uzorak 7 (2-0-2) pri povećanju 100x
- Slika 28.** Uzorak 10 (2-2,7-2) pri povećanju 100x
- Slika 29.** Uzorak 1 (1-0-1) pri povećanju 500x
- Slika 30.** Uzorak 1 (1-0-1) pri povećanju 2000x
- Slika 31.** Uzorak 11 (2-0-0) pri povećanju 500x
- Slika 32.** Uzorak 11 (2-0-0) pri povećanju 2000x
- Slika 33.** Uzorak 2 (1-0-2) pri povećanju 500x
- Slika 34.** Uzorak 6 (2-0-1) pri povećanju 500x
- Slika 35.** Uzorak 4 (1-2-1) pri povećanju 500x
- Slika 36.** Uzorak 8 (2-2-1) pri povećanju 500x
- Slika 37.** Uzorak 5 (1-2,7-1) pri povećanju 500x
- Slika 38.** Uzorak 9 (2-2,7-1) pri povećanju 500x
- Slika 39.** Uzorak 10 (2-2,7-2) pri povećanju 500x
- Slika 40.** ESR spektri spinske probe u uzorcima 1s i 2s na 126 K
- Slika 41.** ESR spektri u uzorku 3s na temperaturi -145°C i 22°C
- Slika 42.** ESR spektri snimljeni u uzorku 3s pri različitim temperaturama
- Slika 43.** Standardni oblici funkcija pripadnosti [79]

- Slika 44.** Oblik funkcije pripadnosti ulazne varijable primarna doza
- Slika 45.** Oblik funkcije pripadnosti ulazne varijable sekundarna doza
- Slika 46.** Oblik funkcije pripadnosti ulazne varijable deformacija
- Slika 47.** Struktura fuzzy mehanizma zaključivanja
- Slika 48.** Pravila FIS-a ,Gaussov model
- Slika 49.** Oblik funkcije pripadnosti izlazne varijable duljina oštećenja, Gaussov model
- Slika 50.** Oblik funkcije pripadnosti izlazne varijable širina oštećenja, Gaussov model
- Slika 51.** Oblik funkcije pripadnosti izlazne varijable broj oštećenja, Gaussov model
- Slika 52.** Dijagrami zaključivanja prema Gaussovom modelu
- Slika 53.** Oblik funkcije pripadnosti za izlazni parametar duljina oštećenja Linearni model
- Slika 54.** Oblik funkcije pripadnosti za izlazni parametar širina oštećenja, Linearni model
- Slika 55.** Oblik funkcije pripadnosti za izlazni parametar broj oštećenja, Linearni model
- Slika 56.** Pravila FIS-a, linearni model
- Slika 57.** Dijagrami zaključivanja, linearni model
- Slika 58.** Shematski prikaz izračunavanja numeričke vrijednosti lingvističke izlazne varijable metodom CoA [77]
- Slika 59.** 3-D odzivne funkcije : utjecaj primarne i sekundarne doze na duljinu, oštećenja
- Slika 60.** 3-D odzivne funkcije : utjecaj primarne i sekundarne doze na širinu oštećenja
- Slika 61.** 3-D odzivne funkcije : utjecaj primarne i sekundarne doze na broj oštećenja
- Slika 62.** 3-D odzivne funkcije . utjecaj primarne i deformacije na duljinu oštećenja
- Slika 63.** 3-D odzivne funkcije . utjecaj sekundarne doze i deformacije na duljinu oštećenja
- Slika 64.** 3-D odzivne funkcije: utjecaj primarne doze i deformacije na širinu oštećenja

**Slika 65.** 3-D odzivne funkcije: utjecaj sekundarne doze i deformacije na širinu oštećenja

**Slika 66.** 3-D odzivne funkcije: utjecaj primarne doze i deformacije na broj oštećenja

**Slika 67.** 3-D odzivne funkcije: utjecaj sekundarne doze i deformacije na broj oštećenja

**Slika 68.** 3-D odzivne funkcije : utjecaj primarne i sekundarne doze na duljinu oštećenja  
(linearni model)

**Slika 69.** 3-D odzivne funkcije : utjecaj primarne i sekundarne doze na širinu oštećenja  
(linearni model)

**Slika 70.** 3-D odzivne funkcije : utjecaj primarne i sekundarne doze na broj oštećenja  
(linearni model)

**Slika 71.** 3-D odzivne funkcije. utjecaj primarne doze i deformacije na duljinu oštećenja

**Slika 72.** 3-D odzivne funkcije. utjecaj sekundarne doze i deformacije na duljinu oštećenja

**Slika 73.** 3-D odzivne funkcije: utjecaj primarne doze i deformacije na širinu oštećenja

**Slika 74.** 3-D odzivne funkcije: utjecaj sekundarne doze i deformacije na širinu oštećenja

**Slika 75.** 3-D odzivne funkcije: utjecaj primarne i sekundarne doze te deformacije na broj  
oštećenja

**Slika 76.** 3-D odzivne funkcije: utjecaj primarne i sekundarne doze te deformacije na broj  
oštećenja

## **14. Popis tablica**

**Tablica 1.** Fizikalne karakteristike prirodnog kaučuka

**Tablica 2.** Jakost kemijskih veza [3]

**Tablica 3.** Najčešće korišteni polimeri i njihove oznake [21]

**Tablica 4.** Važna mehanička svojstva polimernih materijala [3]

**Tablica 5.** Tipovi razgradnje polimera[21]

**Tablica 6.** Mehanička svojstva materijala pri završetku uporabe [20]

**Tablica 7.** Kronološki prikaz događaja koji su omogućili i unaprijedili proizvodnju sintetskih polimernih materijala.[37]

**Tablica 8.** Pregled važnijih skupina inženjerskih materijala [39]

**Tablica 9.** Elastomeri, osnovna svojstva i primjena [41]

**Tablica 10.** Dodaci polimerima [41]

**Tablica 11.** Prednosti i nedostaci polimera u odnosu na metale i keramike [39]

**Tablica 12.** Osnovna svojstva skupine elastomera [54]

**Tablica 13.** Varirane doze zračenja i stupanj deformacije

**Tablica 14.** Oznake uzoraka

**Tablica 15.** Mjereni podaci za definiciju ulazno-izlaznih skupova neizrazite logike

**Tablica 16.** Usporedba različitih metoda defazifikacije

**Tablica 17.** Mjerene vrijednosti i vrijednosti prema Gaussovom modelu

**Tablica 18.** Mjerene vrijednosti i vrijednosti prema linearnom modelu