

TOPLINSKI AKTIVIRANO SAMOONAVLJANJE IONOMERA NAKON BALISTIČKOG TESTA - MEHANIČKA SVOJSTVA

MECHANICAL PROPERTIES OF A THERMALLY ACTIVATED SELF-HEALING IONOMER AFTER BALLISTIC PENETRATION

Antonija Zimak, Tatjana Haramina, Daniel Pugar

Izvorni znanstveni članak

Sažetak: Ionomer Surlyn® 8940 je kopolimer etilena i metakrilne kiseline sa svojstvom samoobnavljanja uz pomoć topline. Nakon provedenog balističkog udara, istražena su mehanička, optička i toplinska svojstva ovog kopolimera prije i nakon oštećenja izazvanog prostrjeljivanjem. Premda je balistički test bio uspješan i materijal je trenutno zacijelio, oštećenje je vidljivo, a neka mehanička svojstva se mijenjaju. Krivulje naprezanje-istezanje nastale statičkim rasteznim ispitivanjem materijala prije oštećivanja pokazuju izraženu granicu tečenja i veliku duktilnost. Nakon balističkog testa svojstva su neujednačena, granica tečenja iščezava, rastezna čvrstoća i duktilnost se smanjuju, dok modul elastičnosti tek neznatno pada.

Ključne riječi: Samoobnavljajući polimeri, ionomeri, mehanička svojstva, balističko ispitivanje, E/MAA, etilen, metakrilna kiselina

Original scientific paper

Abstract: Surlyn® 8940 ionomer is a copolymer of ethylene and methacrylic acid with thermally activated self-healing capacity. After ballistic impact was performed, mechanical, optical and thermal properties of the copolymer before and after the damage caused by the passage of bullet were examined. The ballistic test was successful and the material was immediately healed, but the damage is evident and its mechanical properties have changed. Stress-strain curves measured by means of tensile testing showed that the material has the yield point and large ductility. After the ballistic impact, characteristics are less uniform, the yield point vanishes, tensile strength and ductility are reduced and modulus only slightly decreases.

Key words: Self-healing polymers, ionomer, mechanical properties, ballistic testing, E/MAA, ethylene, methacrylic acid

1. UVOD

Biološki materijali su evolucijski optimirani funkcionalni sustavi. Jedno od njihovih najistaknutijih svojstava je mogućnost samoobnavljanja i regeneracije funkcije nakon nastanka oštećenja uslijed vanjskog mehaničkog opterećenja. U prirodi se samoobnavljanje odvija na razini pojedinih molekula (npr. samoobnavljanje DNK), ali i na makroskopskoj razini. Pod obnavljanjem na makroskopskoj razini se podrazumijeva zarastanje kostiju ili pak zatvaranje i zacjeljivanje ozljeda krvnih žila. Za razliku od bioloških materijala, većina sintetičkih ne posjeduju to važno svojstvo.

Biološki materijali i njihovo svojstvo samozacjeljivanja poslužili su kao inspiracija za razvoj sintetičkih materijala s ovim važnim svojstvom. Kod sintetskih polimera postoje različiti mehanizmi samozacjeljivanja, odnosno samoobnavljanja. Dio samoobnavljajućih materijala može biti u mogućnosti „osjetiti“ oštećenje, a zatim isporučiti „lječkovito“ sredstvo na oštećeno područje putem jednog, od mnogih, mehanizama obnavljanja. Dok ne dođe do oštećenja „lječkovito“ sredstvo mora biti neaktivno i ne smije

ugroziti primarnu funkciju materijala. Drugi se materijali mogu samoobnoviti uz pomoć faznih promjena nastalih uslijed dovođenja energije uz pomoć udara pri čemu se oslobađa toplina.

Samoobnavljajući se materijali mogu podijeliti u dvije osnovne skupine, ovisno o potrebnom okidaču i samoj prirodi procesa samoobnavljanja. Osnovne su skupine ne-autonomni i autonomni samoobnavljajući materijali. Ne-autonomni materijali zahtijevaju vanjski poticaj, tj. okidač kao što su npr. toplina ili svjetlost, a dodatna energija može se razviti kao rezultat radnih uvjeta ili se može dostaviti ciljanim vanjskim podražajima (npr. laserska zraka). Za razliku od ne-autonomnih, autonomni samoobnavljajući materijali ne zahtijevaju vanjski podražaj kako bi proces zacjeljivanja započeo, već je samo oštećenje dovoljan stimulans za popravak. Obično zacjeljuju sitnija oštećenja i pukotine izazvane zamorom materijala.

Ionomeri su skupina polimera koji pokazuju sposobnost samoobnavljanja. Imaju do 20 mol.% ionskih vrsta uključenih u polimernu strukturu, uz pomoć kojih dolazi do međudjelovanja među molekulama, odnosno stvaraju se agregati [1] koji utječu na mehanička [2,3] i

fizička svojstva [4]. Ovi se agregati sastoje od više ionskih parova koji stvaraju fizički umrežena područja smanjene pokretljivosti [5]. Prednost je fizičkih umreženja što su reverzibilna. Prema modelu kojeg je predložio Tadano sa suradnicima [6] radi se o dvofaznom sustavu u kojem su ionski klasteri disperezirani u kristalnoj polimernoj matrici. Prilikom zagrijavanja iznad temperature Tord polimer prelazi iz uređene u neuređenu strukturu, no usprkos neuređenoj strukturi i padu mehaničkih svojstava, klasteri iona se zadržavaju. Daljim zagrijavanjem iznad temperature tališta T_m kristalasta faza se tali, premda zahvaljujući ionskim klasterima taljevina zadržava čvrstoću [7]. Ovi reverzibilni prijelazi imaju ključnu ulogu nakon udara, pri čemu dolazi do disipacije topline, nakon čega dolazi do brzog očvršćivanja, premda klasteri tek naknadno prelaze u uređenu strukturu. U radovima [8-11] pokazalo se da kombinacija elastične fleksibilnosti, visoke čvrstoće taljevine i spontanog fizičkog umreživanja daje ionomerima sposobnost samoobnavljanja nakon provedenih balističkih udara. Po prolasku metka, rupe se zatvaraju, a nastali ožiljci su nepropusni za kapljevine i plinove. Zaključeno je da su pri samoobnavljanju ionomera elastični i viskozni odgovor u ravnoteži.

U ovom radu provedena su balistička ispitivanja ploča načinjenih od ionomera poznatog pod nazivom Surlyn 8940 prostrjeljivanjem uz pomoć pištolja metkom od 9 mm. Prostrjeljna je „rana“ trenutno zacijelila, a potom su ispitana mehanička i optička svojstva ovog ionomera prije i poslije oštećivanja.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijal

Surlyn® 8940 proizvođača DuPont™ termoplastična je smola kopolimera etilena i metakrilne kiseline (E/MAA). Sadrži 5,4 mol.% metakrilskih kiselnih grupa kojih je 30 % neutralizirano natrijevim ionima. Iznos MAA i razine neutralizacije optimiraju se kako bi se dobila izuzetna prozirnost i visoka krutost. Surlyn® 8940 može se preraditi injekcijskim prešanjem, a ekstruzijom se može oblikovati u različite folije i oblike. (Web-1)

Ovaj materijal ujedinjuje mnoga svojstva kopolimera na bazi etilena, kao što su kemijska otpornost, temperaturni interval taljenja, gustoća i osnovne karakteristike obrade. Međutim, izvedba Surlyn®-a 8940 poboljšana je u sljedećim karakteristikama:

- udarna žilavost pri niskim temperaturama
- otpornost na trošenje
- kemijska otpornost
- prozirnost (Web-2)

Surlyn® 8940 obično se prerađuje pri temperaturama taljenja u rasponu od 185 °C do 285 °C. (Web-3)

2.2. Izrada ploča

Ploče za balističko ispitivanje izrađene su u peći izravnim prešanjem u kalupu. Kalup se sastoji od čeličnog okvira debljine 4 mm smještenog između dviju čeličnih ploča, koji definira debljinu polimerne ploče, odnosno

ispitnih tijela. Čelične su ploče obložene silikonskim podlogama proizvođača IKEA koje sprječavaju lijepljenje rastaljenog ionomera za čelične ploče. U tako pripremljen kalup stavljeno je oko 74 g granulata prethodno držanog u termostatu pri temperaturi od 50 °C kako bi se reducirala vlaga. Granulat je s kalupom stavljen u peć kako bi se granule rastalile. Zahvaljujući viskoznosti površine i površinskoj napetosti, visina taljevine prelazi visinu okvira. Potom su na granulat u kalupu položene silikonske podloge i čelična ploča koja je dodatno opterećena utezima mase 20 kg kako bi se istisnuli zaostali mjehurići zraka i vlage. Temperatura u peći iznosila je 230 °C, a vrijeme držanja poklopljenog kalupa u peći 10 minuta. Poslije 10 minuta kalup je bio izvađen iz peći te je bio hlađen komprimiranim zrakom. Ohlađene polimerne ploče su lako odvojene od kalupa. Kako su silikonske podloge sadržavale uzorak, zbog razlike u hrapavosti dobivena je ploča s mjestimično smanjenom prozirnošću. Izgled ploče izrađene u peći prikazuje slika 1.



Slika 1. Polimerna ploča izrađena izravnim prešanjem taljevine u peći

2.3. Balističko ispitivanje

Ispitivanje udarom provedeno je prostrjeljivanjem polimernih ploča iz pištolja metcima Sellier&Bellot, kalibra 9 mm. Masa čahure metka iznosi 8 grama, a radi se o zrnu ovalnog oblika s punom košuljicom (eng. *Full-jacketed bullet*), odnosno njegova jezgra je obložena metalnom košuljicom. Krutost konstrukcije zrno čini glatko penetrirajućim zbog čega prodor zrna ne razara tkivo/materijal kao što se, također, ni sam metak ne deformira pri udaranju u ciljani objekt. (Web-4) Također, ovakav metak ima šiljasti prednji dio čime se smanjuju zračne turbulencije na balističkoj putanji te je samim time poboljšana domet i preciznost. Pucanje je izvedeno s udaljenosti od 10 metara.



Slika 2. Samoobnovljeno oštećenje nakon probijanja metkom

Svaka ploča prostrjeljena je jednom (slika 2.) i dio ploče na kojem je ostao trag od metka, izrezan je u epruvetu za ispitivanje.

2.4. Statičko rastezno ispitivanje

Epruvete za statičko rastezno ispitivanje su izrezane kružnom pilom debljine 4 mm. Rezanjem razdvojen materijal iza rezne fronte nije bio u dodiru te nije došlo do spajanja ploha uslijed efekta samoobnavljanja. Izrezane su po dvije epruvete iz svake polimerne ploče, jedna epruveta je sadržavala samoobnovljen „ožiljak“ od metka dok je druga epruveta bila bez oštećenja (slika 3.). Izbor mjesta iz kojih su izrezivane epruvete uvjetovan je položajem traga metka (ovisi o preciznosti strijelca) uz nastojanje da se izbjegnu mjesta s mjestimično nastalim mjehurićima.



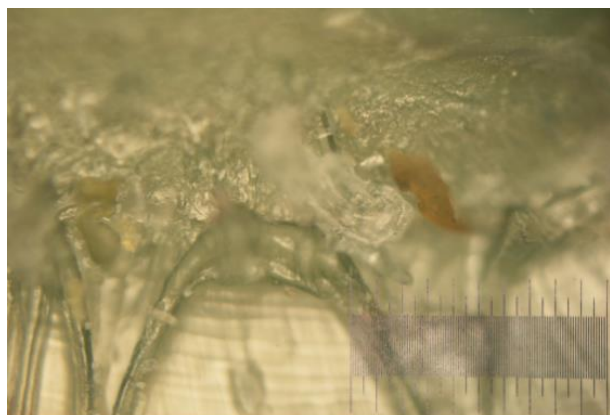
Slika 3. Par izrezanih epruveta

Kao smjernica pri odluci o dimenzijama i brzini ispitivanja uzeta je norma HRN EN ISO 527, no nje se zbog ograničenja uslijed dimenzija ploča i položaja prostrijeljenih mjesta nije bilo moguće pridržavati u potpunosti. Epruvete su u skladu s mogućnostima izrezane u raznim smjerovima. Širina ispitnog tijela iznosila je 15 mm, a razmak između čeljusti pri rasteznom ispitivanju iznosio je 70 mm. Brzina istezanja bila je 50 mm/min.

3. REZULTATI

3.1. Optička svojstva

Svjetlosnim mikroskopom tipa BX51-P, proizvođača Olympus, utvrđivana su optička svojstva materijala.



Slika 4. Mikroskopska snimka

Slika 4. prikazuje područje kroz koje je prošao metak. Može se zamijetiti kako je prolazak metka unio uključine

(smeđa boja na slici) koje su ostale „zarobljene“ u materijalu i nakon samoobnavljanja. U materijalu su se također mogli uočiti mjehurići zraka koji su nastali pri samoj izradi polimernih ploča, a ne balističkim testom. Razlika u prozirnosti materijala, koja je pak posljedica neravnomjernosti hrapavosti površine silikonske podloge za odvajanje ploča od kalupa, može se uočiti i golim okom. Na području silikonske podloge koje je imalo glatku površinu epruveta je ostala prozirna, dok je područje s hrapavom površinom izazvalo matiranost dijela ploče, a time i izrezane epruvete. S obzirom da su epruvete debele nekoliko mm, utjecaj hrapavosti na mehanička svojstva je zanemariv.

3.2. Određivanje intervala taljenja

Interval taljenja je određen u skladu s normom HRN EN ISO 3146.

Dobiveni rezultati prikazani su tablicom 1.

Tablica 1. Rezultati određivanja intervala taljenja

Mjerenje br.	Interval taljenja °C	
	Komponenta 1	Komponenta 2
1	91-93	110-115
2	91-93	110-115

Rezultati mikroskopiranja kod polimernih materijala prikazuju se intervalom taljenja, budući da se taljenje ne odvija pri konstantnoj temperaturi. Posljedica je to heterogenosti, odnosno polidisperznosti makromolekulnih sustava. Sekundarne veze u materijalu ne pucaju pri istoj temperaturi. Obzirom da se radi o kopolimernom materijalu pojavljuju se dva intervala taljenja što je vidljivo u tablici 1.

3.2. Određivanje tvrdoće E/MAA metodom utiskivanja kuglice

Zbog ograničenog broja provedenih balističkih udara i male površine zahvaćene jednim hicem, ispitana je samo tvrdoća materijala prije balističkog ispitivanja. Postupak mjerenja tvrdoće proveden je na tvrdmjeru s kuglicom promjera D koji iznosi 5 mm, proizvođača Zwick, uz silu utiskivanja od 63,8 N te korekciju od 0,01 mm. Budući da se radi viskoelastičnom materijalu, rezultat je vremenski ovisan i dubina otiska h raste s vremenom opterećenja utiskivanjem kuglicom. Posljedica viskoznog odziva je niži iznos tvrdoće s vremenom utiskivanja.

Prema normi HRN EN ISO 2039-1 tvrdoća utiskivanjem kuglice se izračunava prema izrazu:

$$H = \frac{1}{D\pi h} F \quad (1)$$

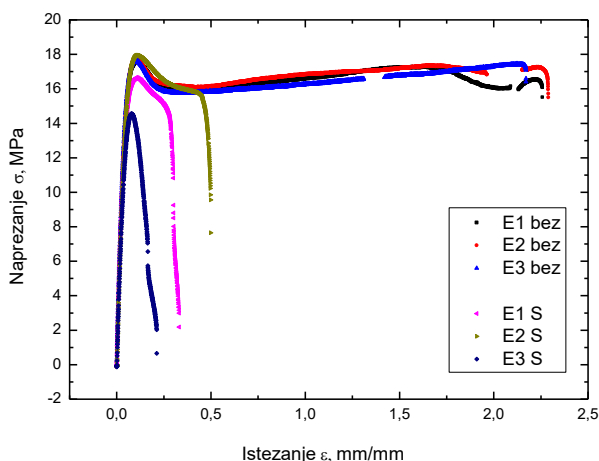
Rezultati ispitivanja tvrdoće, H izmjerene nakon 10, 30 i 60 s prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Rezultati mjerenja tvrdoće

Epruveta	Očitavanje	10 s		30 s		60 s	
		h [mm]	H [N/mm ²]	h [mm]	H [N/mm ²]	h [mm]	H [N/mm ²]
2	1	0,250	16,9	0,270	15,6	0,280	15,1
	2	0,280	15,1	0,300	14,0	0,310	13,5
	3	0,270	15,6	0,258	16,4	0,300	14,0
	4	0,275	15,3	0,295	14,3	0,305	13,8
	5	0,275	15,3	0,295	14,3	0,305	13,8
5	6	0,310	13,5	0,325	12,9	0,345	12,1
	7	0,255	16,6	0,275	15,3	0,290	14,5
	8	0,220	19,4	0,235	18,1	0,250	16,9
	9	0,270	15,6	0,285	14,8	0,300	14,0
	10	0,290	14,5	0,310	13,5	0,320	13,1

3.3. Statičko rastezno ispitivanje

Rastezno ispitivanje materijala provedeno je uz pomoć kidalice Messphysik Beta 50-5 s maksimalnom silom opterećenja od 50 kN. Potrebno je naglasiti da u provedenom ispitivanju za praćenje produljenja nije korišten ekstenzometar, već se pratio pomak vretena. Brzina ispitivanja iznosila je 50 mm/min. Zajedničkim dijagramom (slika 5.) prikazani su rezultati ispitivanja na kidalici.



Slika 5. Dijagram Naprezanje-Istezanje za ispitna tijela prije (bez) i poslije (s) balističkog ispitivanja

Ujednačenost krivulja dobivenih ispitivanjem epruveta prije balističkog testa pokazuje kako priprema ploča izravnim prešanjem nije narušila izotropnost materijala. U elastičnom području krivulje se gotovo potpuno preklapaju, što znači da je krutost materijala izražena kroz koeficijent smjera pravca u približno linearnom području, odnosno modul elastičnosti, ujednačen. Moduli elastičnosti su približno 310 MPa. Kod ovog polimernog materijala izražena je granica tečenja. Dok se gornja granica tečenja odlično preklapa kod svih epruveta, vidljivo je manje rasipanje kod donje granice tečenja, a manje rasipanje vidljivo je i u području plastične deformacije.

Krivulje samoobnovljenih materijala se, kao što je jasno vidi, oblikom značajno razlikuju od onih prije prostrjeljivanja. Kod ovih epruveta nije vidljiva granica

tečenja, a vrijednosti rastezne čvrstoće se značajno razlikuju. Vidljiva je i velika neujednačenost u istezljivosti s maksimalnom razlikom od preko 100 % (epruvete E2 i E3). Za bolju statistiku i izražavanje greške potrebno je napraviti veći broj ispitivanja.

Početno linearno područje je približno jednako kod svih epruveta i prije i poslije balističkog udara. To znači da je krutost materijala nakon samoobnavljanja nepromijenjena, no ipak je vidljivo da je prostrjeljivanje znatno utjecalo na svojstva materijala, u prvom redu istezljivost (duktilnost) i žilavost koja je proporcionalna površini ispod krivulja. Prostrjeljene epruvete mogu podnijeti znatno manje naprezanje, odnosno smanjena im je čvrstoća.

4. ZAKLJUČAK

Ovim radom prikazana su svojstva dobivena ispitivanjem materijala ionomera E/MAA. Ovaj materijal spada u skupinu intrinzičnih samoobnavljajućih polimera koji zacjeljuje uz pomoć topline.

Uspješno proveden balistički test pokazuje trenutno zacjeljenje rupa nakon prolaska metka od 9 mm od čega ostaje vidljiv ožiljak. Mikroskopskom analizom ožiljka utvrđeno je da je prolazak metka uzrokovao onečišćenje materijala česticama s metka, no potrebna je detaljnija analiza kako bi se utvrdilo utječe li ono i u kojoj mjeri na svojstva.

Budući da su prisutna dva temperaturna intervala taljenja, analiza intervala taljenja potvrdila je postojanost dvaju polimera u ovom kopolimeru.

Ispitivanje tvrdoće potvrdilo je ujednačenost svojstava po površini ploče.

Statički rastezni pokus materijala prije balističkog ispitivanja pokazuje da je materijal prerađen izravnim prešanjem izotropan. Nakon prostrjeljivanja usprkos samozacjeljivanju svojstva slabe. Utjecaj na krutost je mali, čvrstoća je neujednačena, a najviše je oslabljena duktilnost. Dobiveni dijagrami pokazali su kako se svojstva samoobnovljenih materijala mogu predvidjeti u elastičnom području dok to nije slučaj u plastičnom području. Granica tečenja je kod materijala prije prostrjeljivanja jasno izražena što nije slučaj sa

samoobnovljenim materijalom kroz kojeg je prošao metak.

Zahvala:

Balistička ispitivanja provedena su u suradnji sa Časničkom školom Hrvatskog vojnog učilišta, a ispitivanje mehaničkih svojstava s Laboratorijem za eksperimentalnu mehaniku FSB-a. Zahvaljujemo na suradnji.

5. LITERATURA

- [1] Vanhoorne P, Jerome R, Teyssie P, Laupretre F., Direct NMR evidence for a local restriction in the segmental chain mobility of a model ionomer. *Macromolecules*, 27:2548, (1994).
- [2] Hird B, Eisenberg A., Sizes and stabilities of multiplets and clusters in carboxylated and sulfonated styrene ionomers. *Macromolecules*, 25:6466, (1992).
- [3] Tachino H, Hara H, Hirasawa E, Kutsumizu S, Tadano K, Yano S., Dynamic mechanical relaxations of ethylene ionomers. *Macromolecules*, 26:752, (1993).
- [4] Kim J-S, Jackman RJ, Eisenberg A., Filler and Percolation Behavior of Ionic Aggregates in Styrene-Sodium Methacrylate Ionomers. *Macromolecules*, 27:2789, (1994).
- [5] Varley R. J., Van der Zwaag S., Towards an understanding of thermally activated self-healing of an ionomer system during ballistic penetration. *Acta Materialia* 56, 5737–5750, (2008).
- [6] Tadano K, Hirasawa E, Yamamoto H, Yano S., Order-disorder transition of ionic clusters in ionomers. *Macromolecules*, 22:226, (1989).
- [7] Vanhoorne P, Register RA., Low-Shear Melt Rheology of Partially-Neutralized Ethylene-Methacrylic Acid Ionomers. *Macromolecules*, 29:598, (1996).
- [8] Fall R., Puncture reversal of ethylene ionomers—mechanistic studies. Master of Science, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, (2001).
- [9] Kalista S, Ward TC, Oyetunji Z., Self-healing of poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers following projectile puncture. *Mech Adv Mater Struct*, 14:391–7, (2007).
- [10] Kalista S, Ward TC., Thermal characteristics of the self-healing response in poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers. *Journal of the Royal Society, Interface*, 4:405, (2007).
- [11] Kalista S., Self-healing of thermoplastic poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers following projectile puncture. Master of Science, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, (2003).
- [12] <http://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=982683b85300430286ef993d1a0ca29e>, pristupljeno 16.2.2015.
- [13] http://www.bixbyintl.com/documents/Surlyn_8940.pdf, pristupljeno 16.2.2015.
- [14] http://www.dupont.com/content/dam/dupont/products-and-services/packaging-materials-and-solutions/packaging-materials-and-solutions-landing/documents/surlyn_8940.pdf, pristupljeno 16.2.2015.
- [15] <http://www.sellier-bellot.cz/pistol-and-revolver-bullets.php>, pristupljeno 17.2.2015.

Kontakt autora:

Antonija Zimak

Sveučilište u Zagrebu,
Fakultet strojarstva i brodogradnje,
Ivana Lučića 5, Zagreb

doc. dr. sc. Antonija Zimak

Sveučilište u Zagrebu,
Fakultet strojarstva i brodogradnje,
Ivana Lučića 5, Zagreb
e-mail: tharamina@fsb.hr

Daniel Pugar, mag. ing.

Sveučilište u Zagrebu,
Fakultet strojarstva i brodogradnje,
Ivana Lučića 5, Zagreb
e-mail: daniel.pugar@fsb.hr