

Vera Kovačević, Domagoj Vrsaljko, Witold Brostow*
Sveučilište u Zagrebu,

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

*University of North Texas, Department of Materials Science and Engineering

Tribologija polimernih materijala.

Dio 1. Trenje i trošenje

ISSN 0351-187

UDK 678:539.5:620.178

Autorski pregled / Author's review

Primljeno / Received: 13. 7. 2009.

Prihvaćeno / Accepted: 29. 9. 2009.

Sažetak

U prvom dijelu rada o osnovama i važnosti tribologije u prirodnim znanostima koje se bave materijalima i u inženjerstvu materijala naglasak je na onom dijelu tribologije koji se bavi polimernim materijalima. Opisana su osnovna načela, uz navođenje važnosti kvantitativne ispitne metode višestrukog brazdanja površine uzimajući u obzir viskoelastičnost i krhkost polimernih materijala. Naime, utvrđeno je da ispitne metode koje se zasnivaju na mjerenju promjene mase i/ili volumena potrošenih čestica nisu dovoljno pouzdane. Mogućnost kvantitativne mjere trošenja temelji se na metodi višestrukog brazdanja površine polimernih materijala. Tribološka svojstva u korelaciji su s energijom površine materijala.

KLJUČNE RIJEČI:

faktor trenja
otpornost na brazdanje
tribologija polimernih materijala
trošenje

KEY WORDS:

friction factor
scratch resistance
tribology of polymeric materials
wear

Tribology of Polymeric Materials. Part 1. Friction and wear of polymeric materials

Summary

In the first part of this article the foundations and the importance of tribology in the materials science and materials engineering are provided with the emphasis on polymeric materials. The basic principles are described together with the new experimental approach for investigation of the scratch resistance that take into account the viscoelasticity and brittleness of polymer materials. The testing methods based on the wear particles with the measurements of changes in mass and/or volume are not enough reliable. The possibility of quantitative measure of wear is based on the method of multiple scratching of polymer material surfaces. Tribological properties are in correlation with the surface energy of materials.

Uvod / Introduction

Tribologija opisuje tribološka svojstva koja obuhvaćaju otpor gibanju (koji se može izraziti kao faktor trenja, trošenje materijala, trljanje i sl.) Šira definicija opisuje tribologiju kao znanost i tehniku o površinama koje su u dodiru i relativnom gibanju, kao i o popratnim aktivnostima koje trebaju sniziti troškove koji nastaju kao posljedica trenja i trošenja.^{1,2} Ekonomske posljedice trošenja materijala jasno su izražene u knjizi Rabinovicza³ putem izvješća britanskoj vladi u kojem se još 1966. godine ističe da različiti izvori trošenja zbog zanemarivanja efekta fenomena mehaničkih interakcija na površinama imaju vrlo visoku cijenu, što je u skladu s današnjim spoznajama.⁴

Bit tribologije predstavlja razumijevanje prirode postojećih interakcija i rješavanje proizvodnih problema koji su povezani s fenomenima međupovršina materijala u relativnom gibanju. Tribologija kao interdisciplinarna znanost obuhvaća osnovne discipline koje opisuju prirodu površina, interakcije, gibanja i materijale. Primijenjene discipline tribologije opisuju utjecaj odabira materijala, obradu površine, podmazivanje površina u primjeni, kao i područje novih istraživanja u nanotehnici.² Tribologija je ključna u modernoj mehanizaciji i strojarstvu gdje se koriste površine koje se međusobno klizu, kotrljaju ili se kreću relativno jedna u odnosu na drugu.

Trenje predstavlja otpor gibanju do kojeg dolazi uvijek kada jedno čvrsto tijelo dodiruje drugo čvrsto tijelo. Trošenje predstavlja oštećenje površine ili odstranjenje materijala s jedne ili s obje strane dviju čvrstih površina koje su u dodiru tijekom gibanja. Djelatni uvjeti trenja utječu na međupovršinsko trošenje u danom tribosustavu.² U većini slučajeva do trošenja dolazi površinskim interakcijama na neravninama. Svojstva čvrstog tijela su promijenjena, barem na površini ili blizu površine kada je materijal na površini istisnut, ali i kada je malo ili nimalo materijala izgubljeno.¹ Trošenje, kao i trenje, nije svojstvo materijala, već predstavlja odgovor danog tribosustava.² Svrha istraživanja u tribologiji je maksimalno smanjiti i ukloniti gubitke do kojih dolazi zbog trenja i trošenja u svim razinama gdje su uključeni trljanje–poliranje–brušenje–čišćenje–trenje površina. Uloga triboloških elemenata hrapavosti površine, mehanizama adhezije, trenja i trošenja te fizikalnih i kemijskih interakcija maziva i međudjelujućih površina mora biti razumljiva za optimalno djelovanje i dugotrajnu pouzdanost te ekonomsku opravdanost.

Osnovno razumijevanje prirode i posljedica interakcija materijala na atomskoj razini vodi do racionalnog oblikovanja materijala za odgovarajuće primjene. Novo područje mikro-nanotribologije odnosi se na eksperimentalna i teoretska istraživanja procesa na međupovršinama na atomskoj i molekularnoj razini pa sve do mikrorazine, što predstavlja most između znanosti i tehnike. Razvoj novog područja mikrotribologije, nanotribologije, molekularne tribologije ili tribologije na razini atoma omogućen je novim načinima modifikacije i manipulacije strukturama površina i međupovršina na nanoskali. Dodir na pojedinačnim neravninama važan je za istraživanja u sklopu temeljne tribologije.

Sa stajališta korisnika materijala, od interesa je današnja potreba zamjene metalnih dijelova u različitim industrijama kao što su proizvodnja automobila, zrakoplova i sl. materijalima na bazi polimera zbog njihovih prednosti kao što su niža gustoća, manja potreba za održavanjem te zbog nižih troškova.^{5,6} Glavni razlog trenda zamjene metalnih dijelova polimernim dijelovima u navedenim industrijama je ušteda energije. Gustoća polimera općenito je niža od gustoće metala, tako da s određenom količinom goriva automobil s komponentama na bazi polimera može prijeći veću udaljenost u usporedbi sa standardnim automobilom s pretežno metalnim dijelovima.³ Primjena polimernih materijala u stomatologiji i medicini također je u porastu.⁷ Primjena polimera kao premaza posebno u formi nanohibrida, koji sadržavaju npr. ugljikova nanovlakna, danas je vrlo zanimljiva i obećava.^{8,9}

Tribologija keramike^{3,10,11} i metala u industrijskim procesima¹¹ mnogo je više zastupljena i opisana nego što je to slučaj s tribologijom polimernih materijala¹²⁻¹⁷, čija kompleksna struktura i ponašanje mogu biti analizirani i računalnom simulacijom.¹⁸⁻²⁰

Osnove tribologije materijala / Tribology basics of materials

Tribologija je usmjerena na mehaniku dodira međupovršina u kretanju, što općenito obuhvaća rasipanje energije. Tribološka karakterizacija materijala bavi se trenjem, trošenjem, otpornošću na brazdanje i projektiranjem interaktivnih površina tribopara – materijala u dodiru u relativnom gibanju i danj okolini.² Podmazivanje se također smatra konstitutivnim tribološkim elementom koji može biti uključen u konstrukciju kada treba utjecati na trenje i trošenje. Trenje se može definirati kao tangencijalna sila (F) otpora u relativnom gibanju dviju površina koje su u dodiru.¹⁻³

$$F = \mu \cdot N \quad (1)$$

gdje je N normalna sila, a μ faktor trenja.* Relacija (1) povezuje se sa zakonima trenja, definiranim kao Amontonovi zakoni još 1699. godine,³ koji opisuju kako je otpor koji je uzrokovan trenjem proporcionalan opterećenju i da je faktor trenja neovisan o prividnom području dodira između tijela koja su u dodiru. Na taj način dva tijela u kontaktu, bez obzira na svoju veličinu, imaju isti faktor trenja. Treći zakon trenja (Coulomb, 1785.) izražava kinetičku silu trenja kao neovisnu o brzini klizanja kada započne gibanje. Svi zakoni trenja izvedeni su i potvrđeni potpuno empirijski. Sila trenja, prema navedenom, predstavlja tangencijalnu silu otpora koja djeluje u smjeru izravno suprotnom od smjera gibanja. Kod nepokretnoga ispitnog tijela statičko trenje predstavlja silu gibanja podijeljenu sa silom koja pritišće površine u dodiru. Navedena vrijednost je statički faktor trenja: $\mu_s = F/N$. Kod ispitka u gibanju, dinamičko trenje, nazvano i kinematičko trenje, predstavlja silu potrebnu da se održi gibanje pri definiranoj brzini trenja površina podijeljenu sa silom koja pritišće zajedno površine u paru, i to je dinamički faktor trenja: $\mu_k = F/N$. Faktor trenja može varirati od oko 0,05 sve do 10 ili više kao npr. za meke i/ili čiste metale koji klize međusobno u vakuumu.¹ Eksperimenti međutim pokazuju da faktor trenja može biti konstantan, ali se može i mijenjati kao funkcija opterećenja i u ovisnosti o površini.¹ Faktor trenja materijala ovisan je o međupovršini para materijala u kontaktu, pripremi površine te o uvjetima međusobnog djelovanja površina kao što je npr. djelovanje kemijskih ili drugih reaktivnih spojeva, maziva, onečišćenja, što sve može promijeniti kemiju i topografiju površina i znatno utjecati na trenje. Tipične empirijske vrijednosti faktora trenja za ispitivane parove materijala objavljene su u literaturi i njihova je vrijednost više u njihovu relativnom odnosu nego u njihovim apsolutnim vrijednostima.¹

Usporedba tipičnih triboloških materijala pokazuje da dodirne površine čistih metala i legura posjeduju visoku adheziju zbog

jakih metalnih veza te odgovarajuće visoko trenje (visoki faktor trenja od oko 2 i više) i visoko trošenje. Oksidi metala i nečistoće snizuju adheziju i time snizuju trenje. Keramički parovi koji se koriste u ekstremnim uvjetima zbog visoke mehaničke čvrstoće i otpornosti zbog prisutnih jakih kovalentnih i ionskih veza, niska plastičnost pri sobnoj temperaturi i manje lomljivosti pokazuju općenito niske faktore trenja u usporedbi s metalima. Polimeri, koji su općenito neotporni, niže krutosti i čvrstoće, pokazuju nisko trenje zbog nižih interakcija, ali i visoko trošenje u usporedbi s keramikom i metalima. To je razlog potrebe korištenja polimernih kompozita, koji osiguravaju ravnotežu između dobre mehaničke čvrstoće, ali i niskog trenja i nižeg trošenja. Maziva koja se koriste u obliku čvrstih tvari ili filmova, suhog praha ili kao ulja (disperzije ili suspenzije) općenito snizuju trenje stvarajući tanak film na površini niske smične čvrstoće. Primjena maziva osigurava sniženje trenja, kao i zaštitu od brazdanja i trošenja, ali samo za metale i keramiku, a ne i za polimere, koji u dodiru s njima bubre.

Interakcije do kojih dolazi na međupovršini određuju ponašanje međupovršine kod trenja, trošenja i podmazivanja, kao i ponašanje materijala u cjelini. Tijekom interakcija površina dolazi do djelovanja privlačnih sila, kao i prijenosa mehaničke energije. Time se mijenja fizikalna i kemijska priroda međudjelujućih površina materijala, uključujući i topografiju površine. U praksi se postavljaju dva suprotna zahtjeva kao što su trajnost, tj. otpornost na trošenje materijala, ali istodobno i tehnološkičnost, tj. sposobnost oblikovanja materijala.² Katkad se pogrešno pretpostavlja da međupovršine s visokim trenjem pokazuju i visoke brzine trošenja; npr. međupovršine krutog maziva i polimera pokazuju relativno nisko trenje, ali relativno visoko trošenje, dok površine keramike pokazuju umjereno trenje, ali ekstremno nisko trošenje itd.

Do trošenja dolazi na mehanički i/ili kemijski način i općenito se ubrzava zagrijavanjem kod trenja. Mehanizmi trošenja mogu biti adhezijski, abrazijski, zamor, efekt erozije i sudara, kemijski ili korozijski ili inducirani električnim lukom. Ne postoje pojedinačni mehanizmi trošenja – prije su kombinacije više mehanizama. Svi mehanizmi osim zamora pojavljuju se uz postupno odstranjenje materijala.¹

Otpor gibanju pri trenju polimernih materijala / Friction resistance of polymer materials

U interpretaciji triboloških svojstava polimera ne mogu se izravno primijeniti znanja iz tribologije metala, zbog specifičnih strukturnih karakteristika polimera. Na primjer na mehanička svojstva polimera izravno utječu zapletaji lanaca.²¹ Zato se očekuje da specifičnosti polimerne strukture djeluju i na tribološka svojstva polimera.

Pri proučavanju fenomena trenja treba uzeti u obzir dvije ključne komponente trenja, adheziju i deformaciju.¹⁵ Takav pristup odgovara za sve materijale, uključujući i polimere.^{22,23} Trenje uključuje tri osnovna elementa kao što su međupovršinske veze, tj. njihov tip i čvrstoću, smicanje i prekid veza između materijala tarnog para te stvarno područje dodira. Adhezijska komponenta trenja kontrolirana je stvaranjem i prekidom veza između dodirnih površina na stvarnim točkama kontakta. Kod većine polimera tipično su prisutne Van der Waalove i vodikove veze.²⁴ Smicanje spojeva između površina djelovanjem tangencijalne sile rezultira silom trenja koja vodi do prekida međupovršinskih veza. Općenito, međupovršinski spojevi, tj. njihovo stvaranje, rast i prekid pod utjecajem su prirode dodirnih površina, kemije površina, kao i naprezanja u površinskim slojevima pri danim uvjetima opterećenja. Tako je područje između površina dvaju tijela u pokretnom dodiru koje je karakterizirano međupovršinskim spojevima, kao i produktima njihova loma, odnosno visoko deformiranim površinskim slojevima, definirano i kao *treće tijelo*.²⁵ *Treće tijelo* pretpostavlja da polimer uključen u

* Faktor trenja (e. *friction factor*, μ) je prije bio nazivan koeficijent trenja (e. *frictional coefficient*, *coefficient of friction*), međutim, taj se naziv više ne koristi.

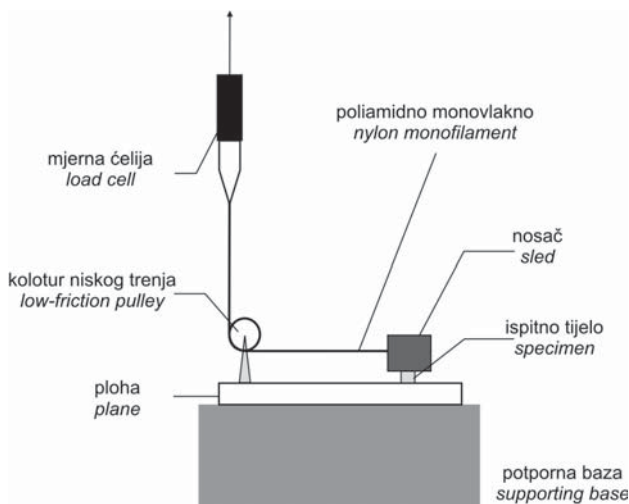
proces trenja može posjedovati svojstva koja se drastično razlikuju od svojstava polimera u masi.

Deformacijska komponenta polimernog trenja, kao drugi izvor sile trenja uz adhezijsku komponentu, pripisuje se deformacijama do kojih dolazi na mjestima dodira (*asperities*) dviju klizajućih površina. Na mjestima dodira površina dolazi do elastične, plastične ili viskoelastične deformacije, što ovisi o svojstvima pojedinog materijala. Deformacije su praćene disipacijom mehaničke energije, što ovisi o tipu deformacija, uvjetima klizanja, tavnim materijalima, njihovim mehaničkim svojstvima, okolini i drugim čimbenicima.

Čimbenici koji utječu na tribološka svojstva polimera su struktura i položaj makromolekula na površini, multifaznost, stupanj kristalastosti, vrsta polimera (homopolimeri, blok-kopolimeri itd.), sastav polimernih mješavina, orijentiranje lanaca postignuto tijekom prerade (ekstrudiranje i sl.), molekularna struktura (linearna, razgranata ili umrežena), kao i raspodjela molekularnih masa, jer kratki lanci imaju tendenciju preferiranja osjetljivi na tarno zagrijavanje, gdje se mehanička energija pretežno pretvara u toplinu.¹⁵ Do transformacije mehaničke energije u toplinu dolazi plastičnom deformacijom, histerezom, disperzijom i viskoznim tečenjem. Drugi izvor topline može se pripisati stvaranju i prekidu adhezijskih veza. Osnovni mehanizam trenja polimera u viskoelastičnom stanju preko glatkih površina predstavlja adhezija.¹⁵ Osim adhezije, daljnji mehanizam trenja do kojeg dolazi kada se polimer transformira iz viskoelastičnoga u staklasto stanje predstavljaju mehanički gubitci, koji pridonose deformaciji površinskih slojeva polimera. Mehanička komponenta kod trenja je više prisutna kada se polimer zagrijava sve do staklišta, i tada je usporedna s doprinosom adhezije. Navedene relacije opažene su kod amorfni polimera i gume uz slične ovisnosti i kod kristalastih polimera.²⁶

Određivanje statičkoga i dinamičkog faktora trenja polimera / Determination of polymer static and dynamic

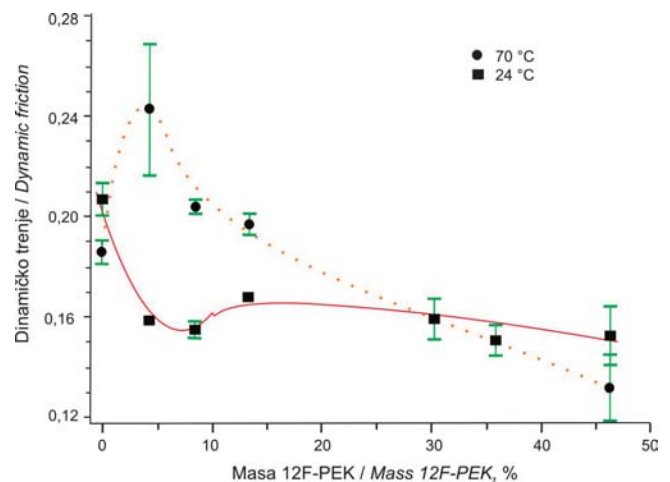
Područje tribologije raspolaže relativnom malim brojem propisanih normi. Kod svih ispitivanja važno je da sva ispitna tijela imaju istu toplinsku prošlost i da su odgovarajuće kondicionirani, da se spriječi djelovanje vlage i drugih čimbenika okoline. Prema normi²⁷ eksperiment kojim se određuje faktor trenja izvodi se uređajem za mjerenje sile kod kojega je ispitno tijelo pričvršćeno na donjoj strani pokretnog nosača te klizi preko površine definirane plohe i stvara otpor zbog trenja (slika 1).



SLIKA 1 - Ispitno tijelo pričvršćeno na donjoj strani pokretnog nosača klizi preko površine definirane plohe i stvara tarni otpor zbog trenja⁴

FIGURE 1 - Specimen fixed on the back of the sled slides over the surface of the plane creating friction resistance⁴

Primjer rezultata mjerenja dinamičkog trenja prikazan na slici 2 pokazuje da se poželjno sniženje trenja može postići dodatkom male količine fluoriranog poli(aril-eterketona) (12F-PEK) u epoksid, koji pri niskoj temperaturi očvršćivanja (24 °C) ima mogućnost migracije na površinu.⁴ Dokazano je da migracija fluoriranog poli(aril-eterketona) na površinu snizuje površinsku napetost i mijenja morfologiju.²⁸



SLIKA 2 - Promjena faktora dinamičkog trenja sa sastavom polimerne mješavine epoksid + 12F-PEK i temperaturom umrežavanja (24 °C, 70 °C)²⁸

FIGURE 2 - Changes of dynamic friction coefficient with composition of polymer blend epoxide + 12F-PEK and the curing temperature (24°C; 70°C)²⁸

Tijekom bržeg očvršćivanja pri višoj temperaturi (70 °C), kada se brže postiže minimum na krivulji *viskoznost – vrijeme* nego pri nižoj temperaturi, spriječena je migracija fluoropolimera na površinu, što vodi do porasta trenja, koje postupno opada pri višoj koncentraciji fluoropolimera (slika 2). Navedeni primjer pokazuje da na tribološka svojstva trenja, uz sastav polimerne mješavine, utječe i toplinska prošlost uzorka, odnosno različita temperatura očvršćivanja, što sve uzrokuje promjene površine uzorka, a time i promjene triboloških svojstava.

Određivanje otpornosti na brazdanje polimernih materijala / Scratching resistance determination of polymer materials

Otpornost na brazdanje jedan je od najvažnijih parametara određivanja trajnosti površine polimernih materijala. Ispitna metoda brazdanja koja je originalno zamišljena za mjerenje adhezije tankih tvrdih filmova^{29,30} nadopunjena je prijedlogom prvog modela fenomena brazdanja, koji međutim nije uključio i ponašanje tvrdih premaza.³¹ Općenito se ispitna metoda brazdanja temelji na deformiranju površine prevlačenjem preko površine pokretnoga tvrdog šiljka pod opterećenjem, koje može biti ili konstantno ili kontinuirano rasti ili stupnjevito rasti.⁴ Ispitna metoda brazdanja uključuje brazdanje površine ispitka i mjerenje dubine brazda, odnosno ureza nastalih pri brazdanju, uz zvučni detektor koji prikazuje promjene faza na površini. Ispitivanja se provode mjernim instrumentom ispitivalicom brazdanja (*Micro Scratch Tester*, CSM Instruments), prikazanom na slici 3.

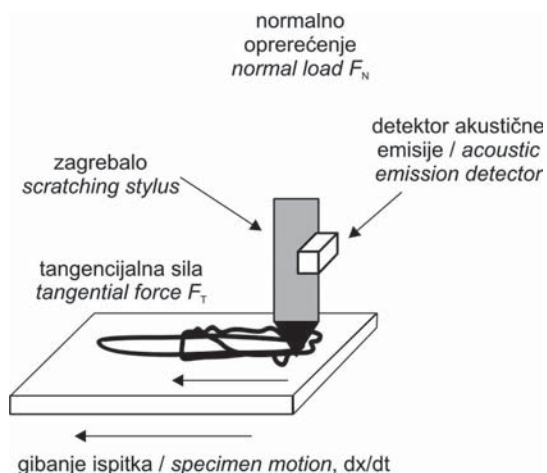
Rezultati ispitivanja brazdanja izražavaju trenutačnu dubinu prodiranja, R_p , i preostalu dubinu nakon oporavka, R_h . Polimeri su viskoelastični materijali, koji se stoga mogu oporaviti ili zacjeljeti nakon brazdanja, čime se podiže dno utora do konačne dubine, R_h . Definira se iznos zacjeljenja ili oporavka, ΔR , koji predstavlja usporedbu dviju dubina brazdanja⁴:

$$\Delta R = R_p - R_h \tag{2}$$

kao i postotak oporavka, f (e. *percentage recovery*), zbog viskoelastičnosti polimera, koji se izračunava iz relativno velikog oporavka, $\Delta R^{33,34}$:

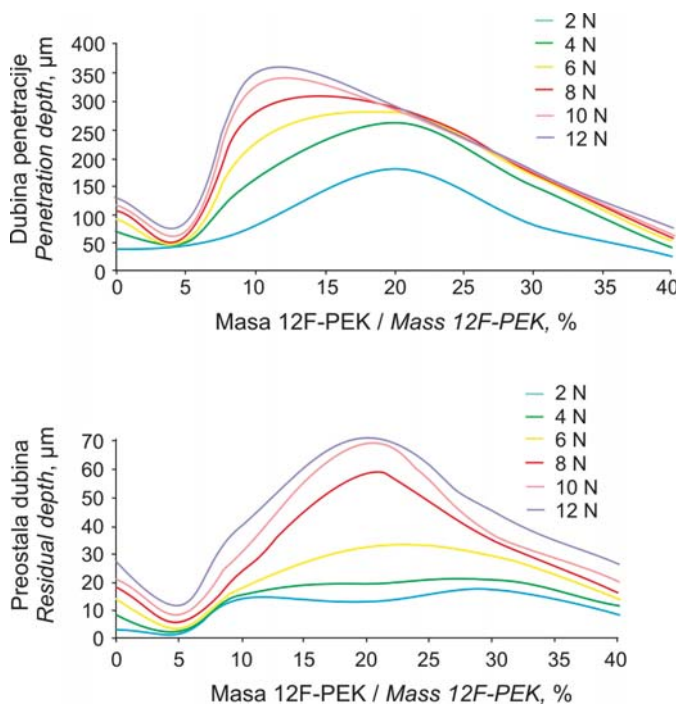
$$f = [(R_p - R_h) \cdot 100\%] / R_p \quad (3)$$

Primjena signala akustične emisije pri ispitivanju brazdanja (slika 3) omogućuje određivanje kritičnog naprezanja kada dolazi do prvog oštećenja filma premaza na danom supstratu. Primjer rezultata ispitivanja brazdanja serije uzoraka epoksid + fluoropolimer (12F-PEK) prikazan je na slici 4, za uzorke istog sastava kao na prikazanim rezultatima dinamičkog trenja (slika 2).³⁴



SLIKA 3 - Ispitivalica brazdanja površine polimera^{4,32}

FIGURE 3 - Scratch tester of polymer surface^{4,32}



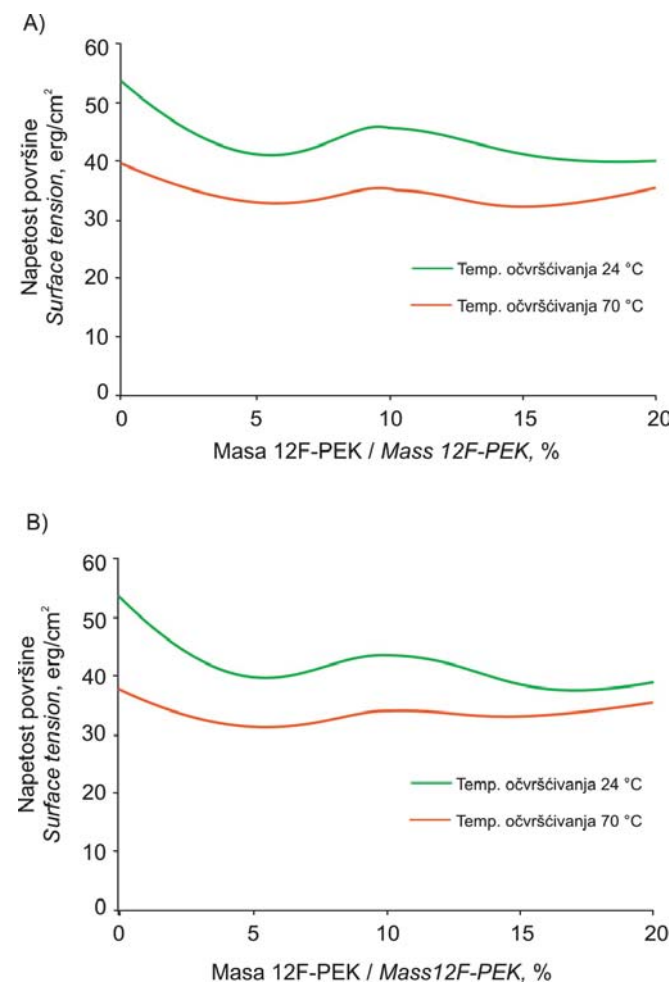
SLIKA 4 - Dubina prodiranja i preostala dubina prodiranja nakon oporavka kod više primijenjenih sila (2, 4, 6, 8, 10, 12 N) kao funkcija sastava polimerne mješavine epoksid + fluoropolimer (12F-PEK) pri temperaturi očvršćivanja 24 °C^{32,34}

FIGURE 4 - Penetration depth and residual (recovery) depth for several applied forces (2, 4, 6, 8, 10, 12 N) as function of polymer blend epoxy+fluoropolymer (12F-PEK) composition at curing temperature 24°C^{32,34}

Rezultati pokazuju da je moguće postići istodobno niži faktor trenja (slika 2) i višu otpornost na brazdanje koja je obilježena nižom dubinom prodiranja (slika 4) za navedeni optimalni sastav mješavine s malim udjelom fluoropolimera pri nižoj temperaturi očvršćivanja.^{4,32} Rezultati potvrđuju pozitivan efekt fluoropolimera, koji u danim optimalnim uvjetima migrira na površinu i poboljšava tribološka svojstva mješavine.²⁸

Napetost površine i faktor trenja polimernih materijala / Surface tension and friction coefficient of polymer materials

Promjenom sastava na površini tarnog para polimernih materijala mijenja se i napetost površine. Eksperimenti određivanja napetosti površine, γ , odgovarajućih čvrstina³⁵ mjerenjem kontaktnoga kuta s tri odabrane ispitne kapljevine (dvije polarne) pokazali su da postoji veza između γ i triboloških svojstava, tj. dubine prodiranja, R_p , i dubine prodiranja nakon oporavka, R_h , kao i statičkoga i dinamičkog trenja.³⁶ Veza između napetosti površine i triboloških svojstava materijala je očekivana jer oba svojstva predstavljaju fenomene površine. Navedeni primjer potvrđuje da se minimalna napetost površine, kao i maksimalno poboljšanje triboloških svojstava događa kod iste koncentracije fluoropolimera u mješavini s epoksidom koja je migrirala na površinu i odgovorna je za promjene svojstava površine (slika 5).³²



SLIKA 5 - Napetost površine kao funkcija sastava polimerne smjese epoksid + fluoropolimer (12F-PEK) pri različitim temperaturama očvršćivanja (24 °C i 70 °C) određena mjerenjem kontaktnoga kuta na gornjem (A) i na donjem dijelu ispitnoga tijela (B)³²

FIGURE 5 - Surface tension as function of polymer blend epoxy+fluoropolymer (12F-PEK) composition at different curing temperatures (24°C and 70°C) determined by contact angle measured at the top (A) and the bottom of the specimen (B)³²

Rezultati ispitivanja potvrdili su da svojstva trenja, kao i otpornost na brazdanje ovise o napetosti površine polimernih čvrstina.³⁶ Brojni drugi primjeri pokazuju da promjene međupovršinske napetosti izrazito utječu na svojstva multifaznih polimernih sustava, koje obično treba kompatibilizirati zbog nemješljivosti.³⁶⁻⁴⁰

Provedena istraživanja kompatibilizacije nemješljivih mješavina poliuretana i poli(vinil-acetata) dodatkom odabranih nanopunila⁴¹ bila su također usmjerena na sniženje energije međupovršine i postizanje optimalne međupovršine kada je nanopunilo smješteno između polimera. Nastavak zajedničkih istraživanja koja su u tijeku pratit će promjene triboloških svojstava i posebno njihovu povezanost s identificiranim promjenama energije međupovršine u polimernim mješavinama punjenima površinski obrađenim nanopunilima.^{42,43}

Trošenje polimernih materijala / Wear of polymeric materials

Postoje četiri vrste trošenja: abrazijsko, adhezijsko, trošenje zbog zamora materijala i trošenje zbog kemijskih promjena u krajnjem graničnom sloju (tribokemijsko trošenje). Za polimere je posebno zanimljivo *abrazijsko trošenje*. Osnova abrazijskog trošenja je rezanje i brazdanje (*plowing*) površine tvrdim česticama ili izbočinama na površini.¹⁵ Točke trošenja su ili uključene u odgovarajuću površinu, kao kod dvostrane abrazije, ili se gube unutar dodirne zone, kao kod trostrane abrazije. Temeljem eksperimentalnih rezultata potvrđeno je da je abrazijsko trošenje polimera proporcionalno relaciji $1/\sigma_v \cdot \epsilon_v$, gdje je σ_v prekidno naprezanje, a ϵ_v prekidno istezanje. Navedenu ovisnost otkrili su Lancaster i Ratner te se često navodi pod njihovim imenima.⁴⁴ Rezultati pokazuju da faktor trenja raste s omjerom $1/\sigma_v \cdot \epsilon_v$, ovisno o tipu polimera u slijedu od onoga s najnižim trenjem, polietilena niske gustoće (PE-LD) i poliamida (PA66), malo višeg trenja poli(tetrafluoretilena) (PTFE), polipropilena (PP) i poli(oksimetilena) (POM), sve do onih visokog trenja poli(metil-metakrilata) (PMMA) i polistirena (PS).¹⁵

Adhezijsko trošenje rezultat je smicanja spojeva koji nastaju prilikom trenja. Osnovni mehanizam trošenja je adhezija, koja je važna komponenta trenja. Adhezijski proces trošenja uključuje stvaranje adhezijskih veza, njihov rast, kao i prekid kada se prenosi materijal s jedne površine na drugu.¹⁵ Pri tome je važno napomenuti da je trošenje obično rezultat ne samo jednog mehanizma već kombinacije raznih mehanizama.

Trošenje materijala može se definirati kao neželjeni gubitak krutog materijala s krutih površina koji nastaje zbog mehaničkih interakcija.³ Korisno trajanje triboloških komponenata u uvjetima okoline predstavlja se njihovim trošenjem. Obično se trošenje kvantificira određivanjem specifične brzine trošenja, μ_{sp} , mjerenjem volumetrijskog gubitka uzorka (V_{loss}) pri primijenjenoj sili (F) i putu klizanja (D):⁴

$$\mu_{sp} = V_{loss} / (F \cdot D) \quad (4)$$

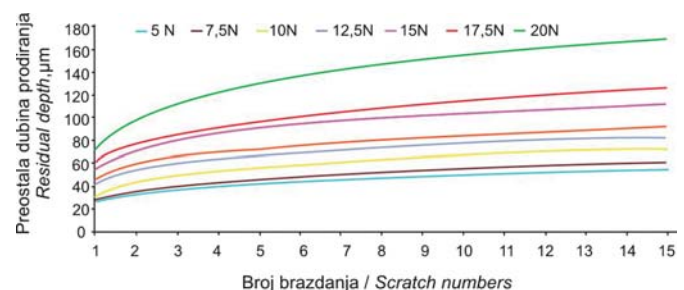
U *Laboratoriju za tribologiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje* provedena su prethodna ispitivanja trošenja različitih polimernih materijala u uvjetima abrazije prema normi *ASTM G 65-85* koja su dala mjerljive rezultate promjene mase koji su u vezi s danim sastavom odabranih uzoraka. U nastavku rada provest će se korelacije rezultata ispitivanja brazdanjem i rezultata prema *ASTM* normi za uzorke poznatog sastava mješavine.

Definicija trošenja podrazumijeva da se trošenje može jednostavno odrediti iz volumena (ili iz mase) krhotina, odnosno produkata trošenja koji se odvajaju od ispitka tijekom trošenja. Navedena metoda *ASTM G 65-85* ne može međutim dati pouzdane rezultate jer količina krhotina ovisi o relativnoj brzini gibanja dviju površina u dodiru. Dio energije gibanja pretvara se u toplinu trenja pri klizanju ili kotrljanju površina tarnog para. Što je veća brzina, stvara se više topline, te pokusi potrebni za određivanje faktora trenja nisu izotermalni.⁴ Temperatura ispitivanja izravno utječe na trošenje

polimera. Rezultati su pokazali da brojni polimeri pri klizanju u dodiru s čelikom prolaze minimum pri karakterističnoj temperaturi.⁴⁴ U skladu sa specifičnim toplinskim kapacitetom tarnog para, ista relativna brzina rezultirat će različitim porastom temperature kod različitih polimera. Stoga i uz konstantnu brzinu gibanja tijekom ispitivanja rezultati mogu biti besmisleni. Tijekom ispitivanja kod nekih polimera temperatura ispitnog tijela poraste iznad njegova staklišta (T_g), dok kod drugih ostaje ispod staklišta. Stoga usporedba mase produkata trošenja nastalih tijekom ispitivanja nema smisla, te danas još nema općeprihvaćene ispitne metode za određivanje trošenja polimera.⁴

Ispitivanje trošenja polimernih materijala višestrukim brazdanjem / Wear determination of polymer materials by multiple scratching

Višestruko brazdanje duž istih udubina koje se može provesti primjenom definiranog ispitivanja prikazanoga na slici 3 pruža mogućnost određivanja trošenja kod klizanja. To je mnogo pouzdanija metoda od određivanja abrazijskog trošenja, ali rezultati nisu ekvivalentni.⁶ Pri određivanju trošenja pri trenju klizanja određuju se dvije osnovne veličine: dubina prodiranja i dubina prodiranja nakon oporavka u funkciji broja eksperimenata brazdanja. Prvi primjer otkrića fenomena deformacijskog očvršćivanja kod kliznog trošenja poliestera otkriven je 2004. godine.⁴⁵ Pokazalo se da nakon porasta preostale dubine prodiranja s porastom broja ispitivanja brazdanja kod kliznog trošenja, dolazi do ravnoteže kod izvjesnog broja brazdanja kada više nema promjene preostale dubine prodiranja, tj. dostiže se konstantna dubina prodiranja (slika 6).



SLIKA 6 - Određivanje trošenja odabranog poliestera s pomoću višestrukog brazdanja mjerenjem preostale dubine brazdanja, R_r , kao funkcije broja brazdanja pri nekoliko konstantnih razina sile^{32,45}

FIGURE 6 - Wear determination of the selected polyester polymer by multiple scratching: residual scratching depth, R_r , as function of scratch number at several constant force levels^{32,45}

Oporavak nakon brazdanja kao konačno zacjeljenje koje se očituje u postizanju konstantne vrijednosti dubine i dostizanje zaravanka nakon višestrukog brazdanja poznat je kao deformacijsko očvršćivanje i objašnjen je stvaranjem više sredene faze.⁴ Kod većine polimera nakon određenog broja brazdanja dostiže se konstantna dubina brazdanja. Postoje polimeri koji ne slijede to ponašanje, kao što je to u ispitivanjima pokazao PS⁶, što je povezano s njegovom krhkosti.

Rezultati višekratnog brazdanja podsjećaju na ponašanje polimera kod zamora,^{46,47} gdje relativno malo, ali višestruko opterećenje vodi konačno do loma. Slika 6 ilustrira da uzastopno brazdanje postupno smanjuje dubinu brazde i vodi do dubine koja se više ne mijenja s brojem brazdanja. Pretpostavljeno je da taj fenomen podsjeća na očvršćivanje, gdje dno udubine nakon višestrukog brazdanja predstavlja materijal visoke kohezije.

Stoga je predložena nova definicija trošenja, gdje je mjera trošenja, $W(F)$, za danu geometriju šiljka za ispitivanje brazdanjem, pri propisanoj brzini ispitivanja i sili ispitivanja, (F), pri 25 °C ili na nekoj drugoj temperaturi:⁴

$$W(F) = \lim_{n \rightarrow \infty} R_n(F) \quad (5)$$

gdje je R_h preostala (oporavljena) dubina, n = broj brazdanja duž utora.

U praksi eksperiment višestrukog brazdanja treba prestati (slika 6) kada više nema promjena. Prestanak ispitivanja definira se kada je vrijednost $[R_h(n+1) - R_h(n)]/R_h(n)$ manja od 1 (tipično nakon oko 15 ispitivanja).⁴⁵ Postojanje asimptote za velika opterećenja znači da je konačna veličina trošenja, W , neovisna o broju brazdi i opterećenju:

$$W = \lim_{n \rightarrow \infty} W(F) \quad (6)$$

Primjer rezultata ispitivanja asimptotske preostale dubine, R_h , nakon višestrukog brazdanja pod istim opterećenjem, koji iznosi $88 \mu\text{m}$ za PTFE u usporedbi s $43 \mu\text{m}$ za PP, dobro ilustrira razlike u tribološkim svojstvima, kao i slabu otpornost PTFE-a na trošenje.⁴ Praksa potvrđuje da PTFE kao materijal za posude ima odgovarajuće nisko trenje, ali ga karakterizira vrlo slaba otpornost na brazdanje te stoga pokazuje veliku zaostalu dubinu nakon višestrukog brazdanja. Očekuje se da materijal koji pokazuje niže trenje pokazuje također i niže trošenje, i obratno, što nije uvijek slučaj.

Također je upitna veza između rezultata ispitivanja tvrdoće polimera i trošenja površine, zbog različitosti ispitivanja koja mjere tvrdoću površine polimera.⁴⁷ Tako rezultati mogu pokazati da tvrdi materijal pokazuje manje trošenje, što je očekivano, ali i obratno.⁴

Zaključci / Conclusions

Velik interes svekolike javnosti za polimere je u njihovoj primjeni u industriji kao zamjeni za metalne i druge materijale zbog mogućnosti stvaranja i promjene njihove strukture koja vodi do poboljšanja mehaničkih i drugih svojstava, uključujući i tribološka svojstva.

Osnovni problem šire primjene polimera je izrazita ovisnost njihovih svojstava o temperaturi, kao i niska toplinska provodnost, sklonost puzanju i osjetljivost na djelovanje okoline.

Tribološka svojstva polimera uz različiti sastav ispitivanog materijala ovise i o njegovoj toplinskoj prošlosti kao što je različita temperatura očvršćivanja. Sve to utječe na promjene površine ispitnog tijela, a time i na promjene triboloških svojstava polimernih materijala.

Daljnji napredak u području određivanja triboloških svojstava polimera, njihovih kompozita i mješavina moguć je rješenjem veza između faktora trenja i mehanizama trošenja radnih površina triboaparova, kao i proučavanje i ciljano djelovanje na površinsku strukturu na molekularnoj razini, uz definirane metode mjerenja brazdanjem površine polimera koje uključuju specifična svojstva viskoelastičnosti i krhkosti.

Zahvala / Acknowledgement

Prikazani autorski pregled rezultat je rada autora na znanstvenom projektu Inženjerstvo površina i međupovršina nanočestica u adhezijskim nanomaterijalima (broj 125-1252971-2575), koji se provodi uz potporu Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske.

Zahvaljujemo prof. dr. sc. Vinku Ivušiću i docentu dr. sc. Krešimiru Grilecu, *Laboratorij za tribologiju, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu*, na pruženim savjetima i pomoći u normiranim tribološkim eksperimentima.

LITERATURA / REFERENCES

- Bhushan, B.: *Principles and Applications of Tribology*, John Wiley & Sons, New York, 1999.
- Ivušić, V.: *Tribologija*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 1998.
- Rabinowicz, E.: *Friction and Wear of Materials*, 2nd edn. Wiley, New York, 1995.
- Brostow, W., Deborde, J. L., Jaklewicz, M., Olszynski, P.: *Tribology with Emphasis on Polymers: Friction, Scratch Resistance and Wear*, J. Mater. Ed., 24(2003)4-6, 119-132.

- Mark, H. F.: *Polymers in materials science*, J. Mater. Ed., 12(1990), 65-108.
- Brostow, W., Hagg Lobland, H. E., Narkis, M.: *Sliding wear, viscoelasticity, and brittleness of polymers*, J. Mater. Res., 21(2006), 2422-2428.
- Brostow, W., Pietkiewicz, D., Wisner, S. R.: *Polymer tribology in safety medical devices: Retractable syringes*, Adv. Polym. Technol., 26(2007), 56-64.
- Sandler, J., Shaffer, M. S. P., Lam, Y-M., Windle, A. H., Werner, P., Altstädt, V., Nastalczyk, J., Broza, G., Schulte, K., Keun, C-A.: *Carbon-nanofibre filled thermoplastic composites*, in: Making Functional Materials with Nanotubes, edited by Bernier, P., Ajayan, P., Iwasa, Y., Nikolaev, P., Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 706 Warrendale, PA, 2002, p. 105.
- Werner, P., Altstädt, V., Jaskulka, R., Jacobs, O., Sandler, J. K. W., Shaffer, M. S. P., Windle, A. H.: *Tribological behaviour of carbon-nanofibre-reinforced poly(ether ether ketone)*, Wear, 257(2004), 1006-1014.
- Dusza, J., Rudnayová, E.: *Tribological characteristics of a ceramic nanocomposite*, AMTT, European Major Research Infrastructure, 1999, 1-11.
- Kalpakjian, S.: *Manufacturing processes and engineering materials*, 2nd Ed., Wiley, Addison-Wesley, Reading, MA, 1991.
- Mark, J. E. (Ed): *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2nd edn., Springer, New York, 2007.
- Goldman, A. Y.: *Prediction of deformation properties of polymeric and composite materials*, American Chemical Society, Washington, DC, 1994.
- Zambelli, G., Vincent, L. (Eds): *Matériaux et contacts: une approche tribologique*, Presses polytechniques universitaires romandes, Lausanne, 1998.
- Myshkin, N. K., Petrokovets, M. I., Kovalev, A. V.: *Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear and mass-transfer*, Trib. Int., 38(2005), 910-921.
- Tsukruk, V. V., Nguen, T., Lemieux, M., Hazel, J., Weber, W. N., Shevchenko, V. V. et al.: *Tribological properties of modified MEMS surfaces*, in: Buchan, B. editor, Tribology issues and opportunities in MEMS, Dodrecht. Kluwer Academic Publishers, 1998., 607-614.
- Bushan, B.: *Tribology and mechanics of magnetic storage devices*, 2nd ed., New York, IEEE Press, 1996., 1125.
- Fossey, S.: *Computer simulations of mechanical properties*, Chapter 4 in: *Performance of plastics*, ed. Brostow, W., Hanser, Munich-Cincinnati, 2000.
- Brostow, W., Cunha, A. M., Simões, R.: *Generation of polymeric structures on a computer*, Mater. Res. Innovat., 7(2003), 19-26.
- Brostow, W., Simões, R.: *Tribological and mechanical behavior of metals and polymers simulated by molecular dynamics*, J. Mater. Ed., 27(2005)1-2, 19-28.
- Goldman, A. Y., Venkatasnan, K.: *Long-Term Creep and Recovery of Polypropylene Impact Copolymer*, Proc. Ann. Tech. Conf. Soc. Plast. Engrs., 60(2002), 1363.
- Briscoe, B. J.: *Interfacial friction of polymer composites. General fundamental principles*, in Klaus, F. editor, Friction and wear of polymer composites, Amsterdam, Elsevier, 1986., 25-59.
- Briscoe, B. J.: *Friction of organic polymers*, in Singer, IL., Pollok, HM., editors, Fundamental of friction: macroscopic and microscopic processes, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1992., 167-182.
- Buckley, D. H.: *Surface effects in adhesion, friction, wear, and lubrication*, Amsterdam, Elsevier, 1981., 631.
- Godet, M.: *The body approach. A mechanical view of wear*, Wear, 100(1984), 437-452.
- King, R. T., Tabor, D.: *The effect of temperature on the mechanical properties and friction of plastics*, Proc. Phys. Soc., B66(1953), 728-737.
- ASTM Standard D 1984-90, American Society for Testing and materials, West Conshohocken, PA 2002.
- Brostow, W., Cassidy, P. E., Hagg, H. E., Jaklewicz, M., Montemartini, P. E.: *Fluoropolymer addition to an epoxy: phase inversion and tribological properties*, Polymer, 42(2001), 7971-7977.
- Heavens, O. S.: *Some factors influencing the adhesion of films produced by vacuum evaporation*, J. Phys. Radium, 11(1950), 355-360.
- Singer, I. L.: *How third-body processes affect friction and wear*, Mater. Res. Soc. Bull., 23(1998)6, 37-40.
- Benjamin, P., Weaver, C.: *Measurement of adhesion of thin films*, Proc. Royal Soc. A, 254(1960), 163-176.
- Brostow, W.: *Tribology of polymer-based materials: Basics and problems to solve*, 15th Tutorial on Polymer Characterization, 15th POLYCHAR World Forum on Advanced Materials, Buzios, Rio de Janeiro, 2007., 4-17.
- Brostow, W., Bujard, B., Cassidy, P. E., Hagg, H. E., Montemartini, P. E.: *Effects of fluoropolymers to an epoxy on scratch depth and recovery*, Mat. Res. Innovat., 6(2002), 7-12.
- Brostow, W., Hagg Lobland, H. E.: *Predicting wear from mechanical properties of thermoplastic polymers*, Polym. Eng. Sci., 48(2008)10, 1982-1985.
- Good, R. J.: in *Contact angle, wettability and adhesion*, Chapter 1, edited by Mittal, K. L., VSP, New York, 1993.
- Brostow, W., Cassidy, P. E., Macossay, J., Pietkiewicz, D., Venumbaka, S.: *Surface tension and tribological properties in epoxy + fluoropolymer systems*, Polymer Internat., 52(2003), 1498-1505.

37. Klee, D., Höcker, H.: *Polymers for biomedical applications: Improvement of the interface compatibility*, Adv. Polymer Sci., 149(1999), 1-57.
38. Privalko, V. P.: Chap. 1 in *Performance of plastics*, Brostow, W. (Ed), Hanser, Munich-Cincinnati, 2000.
39. Hameed, N., Thomas, S. P., Abraham, R., Thomas, S.: *Morphology and contact angle studies of poly(styrene-co-acrylonitrile) modified epoxy resin blends and their glass fiber reinforced composites*, Express Polymer Letters, 1(2007), 345-355.
40. Kopczyńska, A., Ehrenstein, G. W.: *Polymeric surfaces and their true surface tension in solids and melts*, J. Mater. Ed., 29(2007), 325-333.
41. Vrsaljko, D., Leskovic, M., Lučić Blagojević, S., Kovačević, V.: *Interphase phenomena in nanoparticulate filled polyurethane/poly(vinyl acetate) polymer systems*, Polym. Eng. Sci., 48(2008), 1931-1938.
42. Kovačević, V., Vrsaljko, D., Lučić Blagojević, S., Leskovic, M.: *Adhesion parameters at the interface in nanoparticulate filled polymer systems*, Polym. Eng. Sci., 48(2008), 1994-2002.
43. Kovačević, V., Vrsaljko, D., Leskovic, M., Lučić, S., Buhin, Z.: *Uloga međupovršine u višefaznim polimernim sustavima punjenima nanočesticama*, Polimeri, 29(2008)2, 88-95.
44. Lancaster, J. K.: *Relationships between the wear of polymers and their mechanical properties*, Proc. Inst. Mech. Eng., 183(1968-1969), 98-106.
45. Brostow, W., Damarla, G., Howe, J., Pietkiewicz, D.: *Determination of wear of surfaces by scratch testing*, e-Polymers, 025(2004), 1-8.
46. Brostow, W.: in *Science of Materials*, Robert E. Krieger, Malabar, FL, 1985.
47. Brostow, W.: *Einstieg in die moderne Werkstoffwissenschaft*, Hanser, München – Wien, 1985.

DOPISIVANJE / CONTACT

Prof. dr. sc. Vera Kovačević
Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Zavod za inženjerstvo površina polimernih materijala
Ilica 53a, HR-10000 Zagreb
Tel.: +385-1-48-46-378, faks: +385-1-45-97-260
E-adresa: vkovac@fkit.hr

VIJESTI

Nanočestice i žive stanice

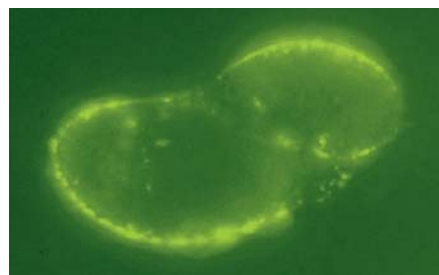
Priredila: Tatjana HARAMINA

Zanimanje za nanočestice u stalnom je porastu, uglavnom zbog njihovih posebnih svojstava, potpuno različitih od svojstava istog materijala većih dimenzija. Rabe se u proizvodnji hrane, sredstava za zaštitu od sunca, pasti za zube, proizvoda za njegu kože, antibakterijskih srebrnih premaza i sl. Utjecaj nanočestica na stanice organizma nije još detaljno analiziran i zato su hitno potrebne nove metode i normirani postupci analize kako bi se mogla procijeniti potencijalna opasnost izlaganja ljudi nanočesticama.¹

Pritom je posebno važna priprema i način na koji se vodi administracija o potencijalnoj opasnosti utjecaja nanočestica na zdravlje ljudi. Važnost karakterizacije prije izvođenja eksperimenata za procjenu toksičnosti *in vitro* dobro je poznata. Toksični efekt posljedica je sposobnosti nanočestica da kataliziraju proizvodnju reaktivnih metabolita kisika (e. *reactive oxygen species*, ROS) i da se ireverzibilno vežu za membrane ili DNK. Posljedica je interferiranje na različitim razinama staničnog metabolizma, utjecaj na međustanične signale i genske promjene. Za sada istraživanja upućuju na unutarstanično, a ne na izvanstanično interferiranje, stoga je najvažnije pitanje na koji način nanočestice ulaze u stanicu.

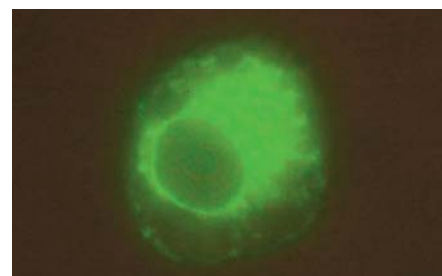
Znanstvenici sa Sveučilišta Ludwig-Maximilian iz Münchena² uspješno su proučavali pripremu poluvodičkih kvantnih točaka

(nanokristala) na čvrstoj podlozi i njihovo naknadno internaliziranje u stanicama smještenima povrhu sloja tih nanočestica. Nanočestice kontrolirane gustoće adsorbirane su na čvrstoj površini prevučenoj ekstracelularnim makromolekulama. Udio kvantnih točaka koje su preuzele stanice analiziran je uz pomoć fluorescencijske mikroskopije (slika 1 i slika 2). Rezultat je pokazao da nanočestice agregiraju tijekom uvlačenja u stanicu te se stvaraju grozdovi unutar stanice koji onda mogu ući u staničnu jezgru. Uvlačenje nanočestica ovisi o funkcionaliziranju površine stanice i može se spriječiti povećanjem adhezije između nanočestica i površine. Vremensko praćenje uvlačenja pokazalo je da su čestice sposobne i napustiti stanicu.



SLIKA 1 - Fluorescentna slika stanice 15 minuta nakon uvlačenja kvantnih točaka (u ovom stadiju čestice su još u staničnoj membrani)³

Ovo otkriće može pomoći i u razvoju lijekova i genske manipulacije (e. *gene delivery systems*) budući da je razumijevanje staničnog uvlačenja unutar i iz ekstracelularne matrice ključni aspekt u razvoju efikasnih vektora.



SLIKA 2 - Fluorescentna slika stanice četiri sata nakon istog eksperimenta (kvantne točke distribuirane su unutar stanične tekućine; tamno područje u sredini stanice je jezgra)³

KORIŠTENA LITERATURA

1. www.materialstoday.com/view/2260/nanoparticles-and-living-cells.
2. Alberola, A. P., Rädler, J. O.: *The defined presentation of nanoparticles to cells and their surface controlled uptake*, Biomaterials 30(2009), 3766-3770.
3. uwnews.org/uweek/article.aspx?id=42599.