

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 2. Svojstva polimernih materijala i njihovo tribološko ponašanje

ISSN 0351-187

UDK 678:620.1

Autorski pregled / Author's review

Primljeno / Received: 13. 7. 2009.

Prihvaćeno / Accepted: 9. 12. 2009.

Sažetak

Tribološka ispitivanja mogu se provesti na nekoliko razina, od mikrorazine do nanorazine. Na toj osnovi mogu se istražiti korelacije između viskoelastičnosti, krhkosti i tribološkog ponašanja materijala na osnovi polimera koje odražavaju utjecaje sastava, orijentacije u magnetnom polju i obrade površine. Relacija između stupnja viskoelastičnog oporavka i krhkosti analizirana je u radu 2006. U raspravi su istaknuta znatna poboljšanja svojstava, uključivo i tribološka, dodatkom anorganskih mikročestica i nanočestica punila. Uočen je utjecaj površinske i međupovršinske napetosti u multifaznim sustavima na tribološka svojstva. Opisane su računalne simulacije tribološkog ponašanja kao dopuna eksperimentima. Predstavljene su osnovne razlike između mikrotribologije i nano-tribologije.

KLJUČNE RIJEČI:

krhkost i viskoelastičnost polimera
mikrotribologija i nanotribologija
tribologija polimernih materijala
višestruko brazdanje

KEY WORDS:

micro-tribology and nano-tribology
brittleness and viscoelasticity of polymeric materials
tribology of polymeric materials
multiple scratching

Tribology of Polymeric Materials Part 2 - Properties and tribological behaviour of polymeric materials

Abstract

Tribological investigations can be conducted at several size scales, from micro-level to nano-level. On this basis we can develop correlations between viscoelasticity, brittleness and tribological behaviour of polymer-based materials that reflect the effects of composition, orientation in the magnetic field and surface treatments. The relationship between the degree of viscoelastic recovery after sliding wear and brittleness was analyzed in 2006. Significant

improvements of properties, including the tribological ones are discussed, by addition of inorganic micro-particles and nano-particles of fillers. The importance of surface and interface tensions in multiphase systems on tribological properties has been noted. Computer simulations of tribological behaviour as supplement to experiments are described. The basic differences between micro- and nano-tribology are presented.

Uvod / Introduction

U prvom dijelu rada¹ opisan je faktor trenja i trošenje polimernih materijala²⁻⁷, kao i njihova važnost u primjeni.^{8,9}

Sve veća primjena polimernih materijala zahtijeva poznavanje i njihovih triboloških svojstava trenja i trošenja jer se ona znatno razlikuju od mnogo bolje istraženih i poznatih triboloških svojstava metala, pa i keramike.³ Poznato je da je keramika vrlo krhka, pa i plitko brazdanje može biti popraćeno deformacijom koja vodi do loma. Upravo je zbog toga pri analizi trošenja alata, postupaka podmazivanja i sl. u industrijskim procesima obrade odvajanjem čestica metalnim i keramičkim alatima važna tribologija keramike.^{10,11}

Metali se mogu premazati mazivima koja osiguravaju otpor na gibanje i rezultiraju malim trošenjem. Kod polimernih materijala dolazi do interakcije i bubrenja s mazivom, što još i pogoršava tribološka svojstva. Nedovoljno poznavanje tribologije polimernih materijala ilustrira činjenica da u temeljnim knjigama koje opisuju status polimerne znanosti i inženjerstva nema opisa triboloških svojstava kao što su faktor trenja, otpornost na trošenje i brazdanje i sl.^{12,13} Poglavlje o polimerima u zajedničkoj knjizi o tribologiji sadržava podatke u tablicama i grafički prikazane vrijednosti faktora trenja.¹⁴

Razvoj tribologije polimernih materijala vezan je uz ovisnost njihovih svojstava o trajanju opterećenja, što nije slučaj s metalima ili keramikom.⁶ Polimerni materijali su viskoelastični i važna je ovisnost njihovih svojstava o vremenu. Očito je da su i tribološka svojstva pod sličnim utjecajima kao i mehanička svojstva te ostala svojstva polimera. Kako makroskopska svojstva ovise o molekularnoj strukturi i interakcijama, očekuje se da postoji veza između mehaničkih i ostalih svojstava te triboloških svojstava.

Polimerni materijali se kao tribološki materijali primjenjuju čisti ili punjeni kao kompoziti, i to najčešće kao premazi ili čvrsta maziva.¹⁵ Tanki filmovi polimera kao monoslojevi koji se sami stvaraju kemisorpcijom ili fizikalnom adsorpcijom organskih polimernih molekula predstavljaju perspektivna granična maziva u području koje se danas vrlo brzo razvija, npr. za uređaje za pohranu memorije, mikromehaničke sustave i druge precizne mehanizme.^{16,17}

Polimeri često imaju kompleksnu višefaznu strukturu, gdje postoji više domena i poddomena koje bitno mijenjaju ponašanje polimera, što otežava tribološka i druga ispitivanja.¹³

Ključna prednost računalne simulacije materijala je u činjenici da ona može pružiti i informacije koje se ne mogu eksperimentalno odrediti.¹⁸ Što su simulacijom koncipirani materijali sličniji realnim materijalima, to je rezultat simulacije pouzdaniji. Stoga je računalno stvaranje materijala koji odgovara stvarnim materijalima u primjeni vrlo važan dio simulacije njegovih svojstava.¹⁹ Stvaranje polimerne strukture pri tome je mnogo kompleksnije od stvaranja npr. metalne strukture jer se polimeri sastoje od puno makromolekulnih lanaca koji variraju u duljini, orijentaciji i sastavu, što sve utječe na tribološka i druga svojstva polimera.²⁰

U prvom dijelu rada¹ opisane su karakteristike polimera koje utječu na otpor gibanju i trošenje,²¹⁻²⁶ specifičnosti određivanja statičkoga i dinamičkog faktora trenja^{27,28}, kao i određivanja otpornosti na brazdanje s nizom primjera eksperimentalnih rezultata.²⁹⁻³⁴ Važno je napomenuti da rezultati pokazuju korelaciju između napetosti površine i tribološkog ponašanja polimera kao fenomena površine.³⁵⁻⁴³ Utjecaj temperature na polimere očituje se u tribološkom ponašanju⁴⁴, a otkriveni fenomen deformacijskog očvrnuća⁴⁵, nakon određenog broja ciklusa (do 15), podsjeća na ponašanje polimera pri zamoru.^{46,47}

Makro-mikro-nano veza svojstava i tribološkog ponašanja polimernih materijala / Macro-micro-nano correlations between the properties and tribological behaviour of polymeric materials

Poznato je, sva makroskopska svojstva polimernih materijala ovise o mikro-nano strukturi i interakcijama na molekularnoj razini te mora postojati i određena povezanost između različitih svojstava i tribološkog ponašanja polimera.⁶ Kao primjer može se navesti rezultat utjecaja koncentracije čađe kao dodatka kada statičko trenje brzo opada na isti način kao što opada i električna otpornost.⁴⁸

Trošenje pri klizanju i viskoelastična svojstva polimernih materijala / Sliding wear and viscoelastic properties of polymeric materials

Oporavak nakon brazdanja pri ispitivanju trošenja posljedica je viskoelastičnosti polimernih materijala te se navedena tribološka svojstva mogu dovesti u vezu s viskoelastičnim ponašanjem ispitivanog polimera.⁴

Rezultat dinamičko-mehaničke analize polimera koja na najbolji način određuje viskoelastična svojstva polimera^{49,50}, opisan je kompleksnim modulom, E^* , koji daje vezu između modula pohrane, E' , kao odgovora čvrstog dijela i modula gubitka, E'' , kao odgovora kapljevito dijela:

$$E^* = E' + iE'' \quad (1)$$

gdje je $i = (-1)^{1/2}$.

Primjeri rezultata ispitivanja potvrđuju da postoji veza između E' i E'' , energije površine polimera, te triboloških svojstava preostale dubine brazdanja nakon višestrukog brazdanja, $W(F)$, preostale dubine prodiranja nakon oporavka, W , kao i statičkoga i dinamičkog trenja.⁴

Drukčije tribološko ponašanje polistirena (PS), koji za razliku od drugih tipova polimera različite strukture koji su istraženi kao što su polikarbonat (PC), akrilonitril/butadien/stirenski kopolimer (ABS), poli(tetrafluoretilen) (PTFE), polietilen niske gustoće (PE-LD), poli(eter-sulfon) (PES), stiren/akrilonitril kopolimer (SAN) i dr.³⁴ ne pokazuje svojstvo očvrnuća i ne dostiže asimptotsku vrijednost nakon višestrukog brazdanja, pripisano je svojstvu izrazite krhkosti polistirena. Krhkost polistirena, ali i ostalih manje krhkih materijala treba dovesti u vezu sa stupnjem oporavka, da se može interpretirati specifičnost tribološkog ponašanja polistirena.⁶ Materijal s visokim modulom pohrane, E' , neće biti krhak, te se temeljem E' može procijeniti krhkost materijala i njegovo potencijalno tribološko

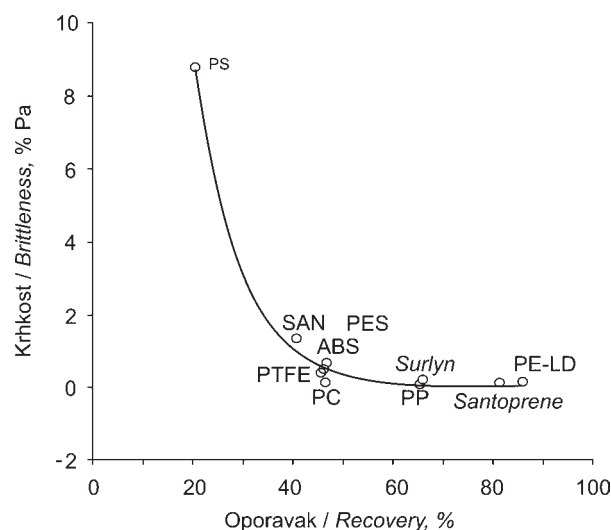
ponašanje. Pojam krhkosti mogao bi se s druge strane povezati s pojmom duktilnosti (e. *ductility*), ali mjerenje i izražavanje duktilnosti može biti vrlo različito. Krhkost predstavlja suprotnost žilavosti, koja se opisuje kao integral krivulje ovisnosti *naprezanje-deformacija* te predstavlja apsorbiranu energiju pri lomu, odnosno prekidu. Očito je za svojstvo krhkosti važan otpor na deformaciju, koji se može predstaviti s E' , ali istodobno je važno i prekidno istežanje, tj. ϵ_b . Materijal visoke duktilnosti nije krhak pa se može pretpostaviti inverzna ovisnost između krhkosti i ϵ_b , kao i kod E' . U skladu s navedenim relacijama, krhkost materijala, B , definirana je sljedećim izrazom:^{6,34}

$$B = 1 / (\epsilon_b \cdot E') \quad (2)$$

gdje se prekidno istežanje (ϵ_b) može odrediti u kvazistatičkom rasteznom ispitivanju, a modul pohrane (E') dinamičkom mehaničkom analizom.

Potvrda pretpostavke ovisnosti krhkosti materijala, B , prikazane jednadžbom (2), i postotka oporavka materijala, f , prema jednadžbi (3), dana je na slici 1 za različite tipove polimera. Izraziti pad krhkosti između polistirena i drugih materijala upućuje i na određenu graničnu vrijednost krhkosti ispod koje svi polimeri pokazuju 'normalna' ili nekrhka svojstva.⁶

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

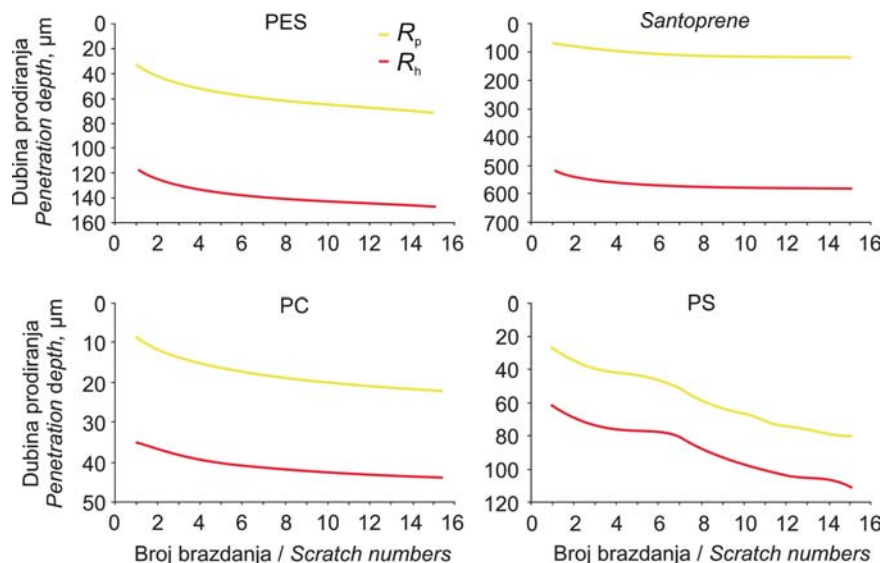


SLIKA 1 - Krhkost kao funkcija viskoelastičnog oporavka za odabrane predstavnike različitih tipova polimera⁶

FIGURE 1 - Brittleness as function of viscoelastic recovery for the selected representatives of different classes of polymers⁶

Tijekom istraživanja provjerena je veza između udjela viskoelastičnog oporavka, f , i krhkosti materijala, B , za tri dodatna polimera: poli(metil-metakrilat) (PMMA), poli(fenilen-sulfon) (PPSU) i poli(viniliden-fluorid) (PVDF).³⁴ Rezultati su potvrdili da postoji korelacija, tj. da oporavak opada s porastom krhkosti te da veza između oporavka, f , i krhkosti, B , ima eksponencijalno opadanje. Oblici kliznog trošenja za tzv. krhke materijale kao što su PMMA i PPSU pokazuju da se ti materijali u biti ne ponašaju kao dokazano krhki PS, a na krivulji na slici 1 nalaze se između žilavih materijala kao što su elastoplastomer *Santoprene*TM (kopolimer polipropilena i etilen/propilen/dienskoga kaučuka), PES (poli(eter-sulfon)), *Surlyn*TM (kopolimer etilena i metakrilne kiseline), te također pokazuju svojstvo deformacijskog očvrnuća.

Na taj je način i objašnjena činjenica da za sada od ispitanih materijala samo PS ne pokazuje svojstvo deformacijskog očvrnuća i postizanje asimptotske vrijednosti nakon višestrukog brazdanja te da zbog visoke krhkosti pokazuje izrazito mali udio oporavka u usporedbi s ostalim polimerima (slika 2).⁶ Može se očekivati da



SLIKA 2 - Dubina prodiranja, R_p , i preostala dubina prodiranja, R_n , u ovisnosti o broju ispitivanja brazdanjem pri određivanju kliznog trošenja za odabrane tipove polimera: poli(eter-sulfon) (PES), polikarbonat (PC), elastoplastomer *Santoprene*[™] i polistiren (PS)⁶

FIGURE 2 - Penetration depth R_p and residual depth R_n as function of the number of scratching tests performed in sliding wear determination for the selected classes of polymers: polyethersulfone (PES), polycarbonate (PC), *Santoprene*[™] and polystyrene (PS)⁶

i drugi materijali pokazuju svojstva kao PS, i u nastavku istraživanja obuhvatit će se i kompleksnije sustave kao što su duromeri, kompoziti i polimerne mješavine.³⁴ Tako npr. ispitane reaktivne mješavine na bazi polilaktida (PLA) i škroba, kao i PS ne pokazuju deformacijsko očvrnuće.⁵¹

Ponašanje polistirena koje se razlikuje od ostalih polimera može se sada i kvantitativno objasniti kao posljedica vrlo visoke vrijednosti krhkosti ($B = 8,78$)⁶, što je i razlog da jedini ne pokazuje tribološko svojstvo deformacijskog očvrnuća nakon višestrukog brazdanja u usporedbi s ostalim polimerima (slika 2) čije su vrijednosti krhkosti mnogo niže ($B = 0,09$ za *Santoprene*; 0,11 za PC; 0,63 za PES⁶; 1,35 za PMMA; 0,19 za PVDF ili 1,30 za PPSU).³⁴

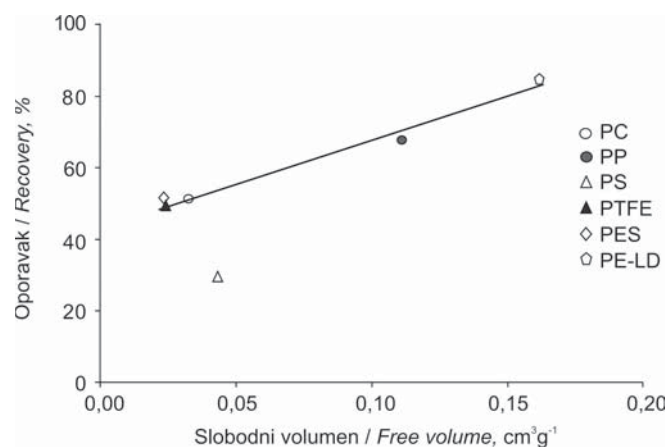
Deformacijsko očvrnuće i slobodni volumen polimera / Strain hardening and free volume of polymers

Oporavak nakon brazdanja površine polimernih materijala do kojega dolazi s vremenom kao posljedica deformacijskog očvrnuća, može se povezati s općom vremenskom ovisnošću mehaničkih svojstava, kao npr. kod puzanja. Predviđanje dugotrajnog ponašanja polimera kao posljedice npr. pojave puzanja, može se postići kratkotrajnim ispitivanjima koja se temelje na određivanju slobodnog volumena polimera.⁶ Može se očekivati da će više slobodnog volumena, koji opisuje volumen praznina kod polimera, rezultirati u većem udjelu oporavka, f , nakon višestrukog brazdanja (jednadžba 3).

Na slici 3 je za različite polimere prikazana ovisnost udjela oporavka (prosjeak nekoliko sila koje uzrokuju oporavak nakon trošenja pri trenju klizanja, što se određuje uzastopnim brazdanjem 15 puta duž istog utora), f , o slobodnom volumenu.⁶

Rezultati na slici 3 potvrđuju da više slobodnog volumena rezultira većim viskoelastičnim oporavkom. Svi istraženi polimerni materijali pokazuju isto ponašanje, osim polistirena, što je objašnjeno njegovom visokom krhkosti u usporedbi s ostalim polimerima (slika 1).^{52,53}

Razlog specifičnog ponašanja polistirena treba tražiti u njegovoj strukturi i svojstvima. Tako npr. efekti stirenskih jedinica u polia-



SLIKA 3 - Ovisnost udjela oporavka nakon višestrukog brazdanja o slobodnom volumenu za odabrane predstavnike različitih tipova polimera⁶

FIGURE 3 - Percentage recovery after the multiple scratching as function of free volume for the selected representatives of several classes of polymers⁶

midnim polimernim mješavinama djeluju na dobru preradljivost u taljevini, ali loše utječu na mehanička svojstva.⁵⁴

Utjecaj sastava polimernih materijala na tribološka svojstva / Effect of composition of polymeric materials on the tribological properties

Brojni primjeri prikazuju utjecaj različitih dodataka u sastavu polimernih materijala na tribološka i ostala svojstva u ovisnosti o površinskim karakteristikama dodataka i razini interakcija s polimernom matricom.

Tako npr. na faktor trenja polimernih mješavina, uz osnovne komponente, utječu i karakteristike faktora trenja dodanog sredstva za kompatibilizaciju, koje se dodaje zbog nemješljivosti polimera u polimernoj mješavini. Primjer pokazuje da kompatibilizator koji se odlikuje visokim faktorom trenja, kao npr. stiren/etilen-*blok*-butadien/stiren (SEBS), dodan u PP+PS mješavinu s manjim udjelom polistirena uglavnom povisuje faktor trenja mješavine.⁵⁵

S druge strane dodatak istoga kompatibilizatora u PP/PS mješavinu s većim udjelom polistirena, i većim početnim faktorom trenja, bitno pozitivno utječe na tribološka svojstva jer se u tom slučaju faktor trenja snizuje.⁵⁵

Dodatkom punila ili vlakana u polimerne materijale dolazi do njihova ojačavanja u slučaju kada je osigurana dobra adhezija s matricom, te se očekuje i sniženje faktora trenja i sniženje trošenja. Rezultat međutim ovisi o pojedinačnom slučaju i ostvarenoj adheziji. Tako npr. ojačanje poli(eter-eter-ketona) (PEEK) s ugljikovim vlaknima ne rezultira sniženjem faktora trenja te također povećava volumetrijsko trošenje u odnosu na čisti polimer.⁵⁶

Drugi primjeri međutim pokazuju poboljšanje otpornosti na brazdanje kod smjese poli(viniliden-fluorida) i visokomolekulnog polietilena u prisutnosti ugljikova punila u slučaju kada je ostvarena dobra adhezija.⁵⁷ Također, ugljikove nanocjevčice dodane u polimernu matricu poliamida, uz poboljšanje ostalih svojstava kao što je porast početne temperature razgradnje, porast rastezne čvrstoće i modula elastičnosti, poboljšavaju i tribološka svojstva, tj. smanjuju dubinu prodiranja, R_p , s porastom koncentracije ugljikovih nanocjevčica.⁵⁸ Međutim previsoka koncentracija nanopunila ometa viskoelastični oporavak, tako da se preostala dubina prodiranja, R_p , ne smanjuje, nego se povećava.

Obrada površine i trošenje / Surface pre-treatment and wear

Najvažnije pitanje kod trošenja je kako smanjiti i/ili ukloniti trošenje materijala. U literaturi su navedeni primjeri kako utjecati na sniženje trošenja površine raznim obradama i predobradama površine, čime se može poboljšati adhezija između matrice i dodataka (vlakna ili punila) u kompozitima.⁵⁹

Tribološka svojstva hibridnih materijala epoksid+silika izrazito su poboljšana, tj. sniženo je trenje i bitno je sniženo trošenje kao rezultat djelovanja čestica silicijeva dioksida (silika) koje sprječavaju stvaranje napuklina. Na trošenoj površini hibrida vidljivi su finiji valovi u usporedbi s onima na čistom epoksidu, što upućuje na njihovu specifičnu mikrogeometriju površine koja pozitivno utječe na veću otpornost trošenju.⁶⁰ Uključivanje silika nanočestica u polimerni lateks, posebno polimerizacijom *in-situ*, izrazito poboljšava otpornost trošenju, što je osobito važno u primjeni vododisperznih premaza gdje se interakcije na međupovršini mogu još unaprijediti dodatkom površinski aktivnih i/ili funkcionalizirajućih sredstava.⁶¹

Primjeri pokazuju da se porast adhezije između ojačavajućih vlakana i polimerne matrice postiže oksidacijskom obradom ugljikovih vlakana plazmom.⁵⁹ Porast adhezije može se postići npr. modifikacijom uzgojenih vlakana raznim postupcima, uključujući i cijepljenje metil-metakrilatom.⁶²

U našim radovima, radi poboljšanja adhezije na međupovršini i s konačnom namjerom poboljšanja svojstava, dodavana su različito modificirana mikropunila i nanopunila u kompozite i polimerne mješavine.⁴¹⁻⁴³ Rezultati su potvrdili izrazito poboljšanje rastezne čvrstoće i porasta staklišta u slučaju postizanja optimalne adhezije na međupovršini. U tijeku su ispitivanja promjena triboloških svojstava odabranih kompozita i mješavina punjenih nanočesticama u ovisnosti o ostvarenim interakcijama na međupovršini i efektu kompatibilizacije.

Razne modifikacije polimerne strukture⁶³, kao što je kemijska modifikacija umreživanja kod duromernih polimera ili npr. dodatak fluoriranog polimera u epoksidnu smolu opisan u prvom dijelu rada¹, mijenjaju svojstva površine te na taj način mijenjaju otpor gibanju i trošenje.^{28,34,64}

Ispitivanje utjecaja zračenja protonima na otpornost na brazdanje epoksida pokazuje porast tog svojstva, tj. porast otpornosti na trošenje kao posljedicu djelovanja zračenja koje rezultira umreživanjem epoksidnih smola.^{4,32}

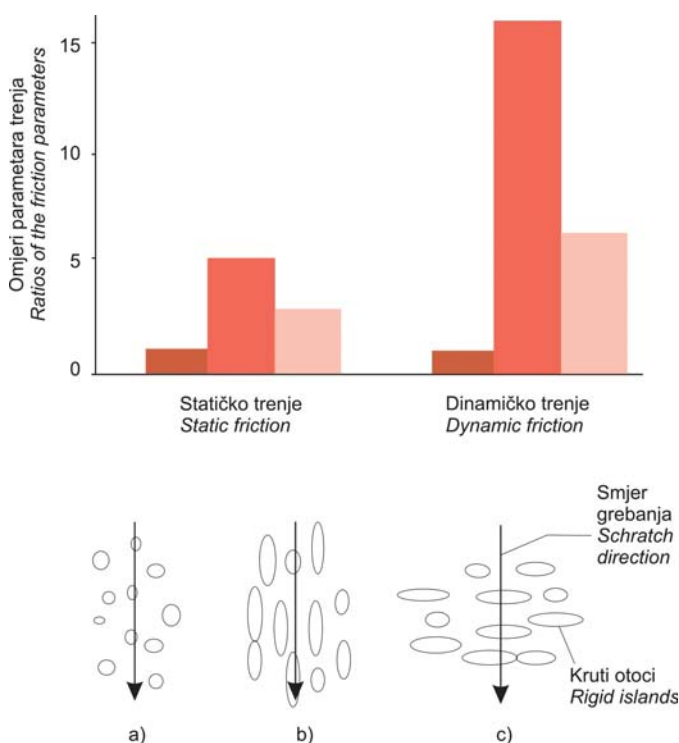
Obrada polipropilenskih vlakana gama-zračenjem također bitno utječe na poboljšanje pritisne čvrstoće u cementnoj smjesi.⁶⁵

Orijentacija faznih struktura u polimernim materijalima, koja se unosi i pri smicanju u procesima prerade polimernih materijala kod injekcijskog prešanja ili ekstrudiranja, također može utjecati na tribološka svojstva.

Primjer modifikacije površine kapljevitih kristala (LC) radi orijentacije djelovanjem magnetnog polja ilustrira promjenu raspodjele i položaja polimernih kapljevitih kristala (PLC) na površini i odgovarajuću promjenu otpora gibanju i promjenu trošenja (slika 4).⁶⁶

Statički i dinamički faktor trenja početnog PLC uzorka mijenja se nakon djelovanja magnetnog polja kod uzorka s inicijalno relativno malim sferičnim LC *otocima* (slika 4 a) te uzorka s paralelno (slika 4 b) i okomito (slika 4 c) orijentiranim krutim LC *otocima*.

Magnetno polje stvara veće, krute i orijentirane LC *otoke* u PLC-u (b i c na slici 4), koji povećavaju otpor gibanju.^{4,66}



SLIKA 4 - Rezultati ispitivanja statičkoga i dinamičkog faktora trenja inicijalnog uzorka polimernoga kapljevitog kristala (PLC) (lijevi stupci) s relativno malim sferičnim LC *otocima* (a) i nakon djelovanja magnetnog polja (srednji i desni stupci) u ovisnosti o orijentaciji LC-a (b, c)⁴

FIGURE 4 - Results of investigating the parameters of static and dynamic coefficients of friction of initial sample of polymer liquid crystal (PLC) (left bars) with relative small spherical LC *islands* (a) under the influence of magnetic field (middle and right bars) depending on the orientation of LC crystals after the influence of magnetic field (b, c)⁴

Primjena zaštitnog premaza kao što su nanohibridi također povećava otpornost na brazdanje (npr. kod obrade površine zuba).⁶⁷ Ispitivanje brazdanja kosti kao prirodnog nanokompozita koji se sastoji od slojevitog nanopunila hidroksiapatita i organske matrice kolagena, kao i učinak nanohibridnog premaza na otpornost na brazdanje ilustrira da prirodni nanokompozit pokazuje znatan

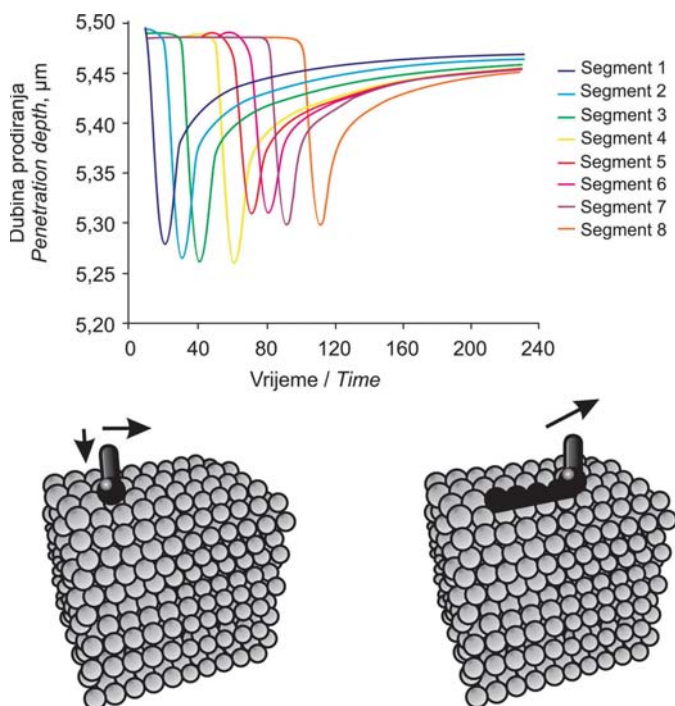
oporavak ($\Delta R = R_p - R_a$). Time je potvrđena viskoelastičnost prirodnog nanokompozita u tribološkom ponašanju – slično kao i kod polimernih materijala, za razliku od metala i keramike koji pokazuju samo zanemariv viskoelastični oporavak.

Računalna simulacija / Computer simulations

Razlozi računalne simulacije su u mogućnostima promatranja i analize fenomena i procesa bez potrebe eksperimentiranja, posebno za istraživanje polimera na mezorazini, kao i na nanorazini.⁶⁸ Na taj način omogućeno je stvaranje novih materijala s prividnom strukturom, provjera pretpostavki, modela i teorija te brzo dobivanje rezultata uz pojedinačnu provjeru pojedinih varijabla.

Molekulna dinamička računalna simulacija daje uvid u ponašanje polimernih i metalnih materijala.²⁰ Metoda molekularne dinamike (MD) primijenjena je u simulaciji mehaničkih svojstava metala i polimera,⁶⁹ kao što su rastezna svojstva polimernih kapljevih kristala,⁷⁰ te u simulaciji stvaranja napuklina i njihova širenja.⁷¹ Pri tome je važan računalni postupak stvaranja trodimenzionalnih modela polimernih materijala, koji se temelji na rezultatima eksperimenata na realnim materijalima.¹⁹

Simulacija fenomena brazdanja provedena je sličnom metodom kao i simulacija rastezних deformacija.^{20,71} Jedino je u tom slučaju sila primijenjena okomito na površinu materijala i mjerena je rezultirajuća lokalna deformacija. Primjer MD simulacije ispitivanja brazdanja umjesto njegova eksperimentalnog ispitivanja može se provesti na način da dijamentni šiljak (tamni element na slici 5) brazda po površini polimera sa segmentima lanca koji su prikazani kao sfere. Simulacija brazdanja daje kontinuiranu ovisnost ponašanja svakog segmenta polimera u vremenu. Klasični eksperiment daje samo dvije vrijednosti: prosječnu dubinu prodiranja – dno krivulje i prosječnu dubinu nakon oporavka – asimptotska vrijednost krivulje.



SLIKA 5 - Simulacija ispitivanja grebanja^{32,68}

FIGURE 5 - Simulation of scratch testing^{32,68}

Primjeri pokazuju da standardni eksperiment brazdanja daje samo makroskopsku dubinu prodiranja, kao i dubinu prodiranja nakon oporavka, dok računalna simulacija daje ponašanje svakoga makromolekulnog lančanog segmenta u korelaciji s vremenom. Primjer simulacije koja se bazira na MD metodi pri ispitivanju brazdanja

polimernih kapljevih kristala pokazao je da prisutnost krutih segmenata, posebno njihova prostorna raspodjela, više nego njihova koncentracija, poboljšava tribološka svojstva, tj. uzrokuje sniženje dubine prodiranja te dubine nakon oporavka.⁷²

Mikrotribologija i nanotribologija / Micro- and nano-tribology

Potrebno je istaknuti da je u današnje vrijeme prisutan izrazit trend analize od makro- prema mikro- i nanorazini, što daje novi uvid u razmatranja svojstava materijala općenito, pa tako i triboloških svojstava, sve do nanomaterijala.¹⁵ U svim slučajevima kada je ostvarena adhezija i interakcije na međupovršini sve do nanorazine, izrazito se poboljšavaju svojstva polimernih materijala. Svojstva nanohibrida, uključivo i tribološka svojstva, kao kompozita dobivenih ili kemijskom reakcijom između anorganske i organske komponente ili miješanjem komponenata na razini nanoskale⁷³ bitno su različita od heterogenih kompozita, gdje su sastavni dijelovi kombinirani na makroskopskoj razini.⁷⁴

Razvoj novih područja mikrotribologije, nanotribologije, molekularne tribologije ili tribologije na razini atoma omogućen je novim načinima modificiranja i manipulacije struktura na nanorazini. Razvoj eksperimentalnih i teoretskih istraživanja procesa, od atomske i molekularne razine do mikrorazine, omogućio je analizu procesa do kojih dolazi za vrijeme adhezije, trenja, trošenja i podmazivanja u tankom filmu na kliznim ploham. Usporedba između konvencionalne ili makrotribologije i nove mikro/nanotribologije odnosi se na razlike u velikoj, odnosno maloj masi koja je uključena, uz jako, odnosno slabo opterećenje, kada je prisutno trošenje materijala u masi, odnosno kada se radi o trošenju u nekoliko atomskih slojeva koji odražavaju svojstva površine, odnosno svojstva materijala.²

Proučavanje mikro/nanotribologije u velikoj mjeri primjenjuje nove metode kao što je pretražna tunelna mikroskopija (STM) koja daje trodimenzionalni izgled površine čvrstog tijela. Atomska intenzivna spektroskopija (AFM) s atomskom rezolucijom mjeri ultramale sile (manje od 1 mN) koje postoje između AFM površine i površine ispitka koja može biti električno vodljiva ili izolator, i rabi se pri proučavanju adhezije i brazdanja površine. Time se razvija osnovno razumijevanje međupovršinskih fenomena u malim razmjerima, kao i studij međupovršinskih fenomena u mikrostrukturama i nanostrukturama koje se npr. koriste u magnetnim sustavima za memoriju, mikroelektromehaničkim sustavima (MEMS) i drugim novim industrijskim primjenama.

Proučavanje mikro/nanotribologije pomaže i u razumijevanju međupovršinskih fenomena u makrostrukturama – kao most između temeljne znanosti i inženjerstva.

Zaključci / Conclusions

Nove mogućnosti primjene polimernih materijala ovise o rezultatima daljnjih istraživanja njihova mehaničkoga i tribološkog ponašanja, kao novi izazovi u području znanosti i tehnike.

Karakteristike i svojstva polimera kao što su viskoelastično ponašanje, krhkost polimera, slobodni volumen te promjene u strukturi nastale dodatkom komponenata ili raznim modifikacijama i vanjskim djelovanjem, u odgovarajućoj su funkcionalnoj vezi s tribološkim ponašanjem polimera.

Tribološko ponašanje polimera može se istražiti i računalnom simulacijom strukture i njezinih promjena, kao i efekte strukture na tribološka svojstva kao potvrda i/ili kao zamjena eksperimenta. Računalna simulacija ponašanja materijala općenito je vrlo koristan alat u proučavanju kompleksne strukture polimernih materijala i konkretno njihova tribološkog ponašanja.

Primjeri koji su navedeni u ovom radu ilustriraju potrebu i važnost daljnjih istraživanja tribologije polimera. Napetost površine, kao i tribološka svojstva (otpor gibanju i trošenje površine) predstavljaju fenomene površine te je njihova veza zanimljiva za daljnja

istraživanja u funkciji optimiranja međupovršine i odgovarajućih svojstava.

Zahvala / Acknowledgement

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

LITERATURA / REFERENCES

- Kovačević, V., Brostow, W., Vrsaljko D.: *Tribologija polimernih materijala. Dio 1. Faktor trenja i trošenje polimernih materijala*, Polimeri, 30(2009)2, 76-82.
- Bhushan, B.: *Principles and Applications of Tribology*, John Wiley & Sons, New York, 1999.
- Rabinowicz, E.: *Friction and Wear of Materials*, 2nd ed. Wiley, New York, 1995.
- Brostow, W., Deborde, J. L., Jaklewicz, M., Olszynski, P.: *Tribology with Emphasis on Polymers: Friction, Scratch Resistance and Wear* (Ed. Mater. J.), 24(2003)4-6, 119-132.
- Mark, H. F.: *Polymers in materials science* (Ed. Mater. J.), 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* (Eds. Bernier, P., Ajayan, P., Iwasa, Y., Nikolaev, P.), Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 706 Warrendale, PA, 2002., 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.: *Trybological 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 ed., 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*, Mat. 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 Friction and wear of polymer composites* (Ed. Klaus, F.), 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 (Ed. 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.
- Klee, D., Höcker, H.: *Polymers for biomedical applications: Improvement of the interface compatibility*, Adv. Polymer Sci., 149(1999), 1-57.
- Privalko, V. P.: Chap. 1 in *Performance of plastics* (Ed. Brostow, W.), Hanser, Munich-Cincinnati, 2000.
- 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.
- Kopczyńska, A., Ehrenstein, G. W.: *Polymeric surfaces and their true surface tension in solids and melts*, J. Mater. Ed., 29(2007), 325-333.
- 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.
- 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.
- Kovačević, V., Vrsaljko, D., Leskovic, M., Lučić, S., Buhin, Z.: *Uloga međupovršine u višefaznim polimernim sustavima punjenima nanočesticama*, Polimeri, 29(2008), 88-95.
- Lancaster, J. K.: *Relationships between the wear of polymers and their mechanical properties*, Proc. Inst. Mech. Eng., 183(1968-1969), 98-106.
- Brostow, W., Damarla, G., Howe, J., Pietkiewicz, D.: *Determination of wear of surfaces by scratch testing*, e-Polymers, no. 025(2004), 1-8.
- Brostow, W.: in *Science of materials*, Robert E. Krieger, Malabar, FL, 1985.
- Brostow, W.: *Einstieg in die moderne Werkstoffwissenschaft*, Hanser, München – Wien, 1985.
- Brostow, W., Keselman, M., Mironi-Harpaz, I., Narkis, M., Peirce, R.: *Effects of carbon black on tribology of blends of poly(vinylidene fluoride) with irradiated and non-irradiated ultrahigh molecular-weight polyethylene*, Polymer 46(2005), 5058-5064.
- Menard, K. P.: *Dynamic mechanical analysis – A practical introduction*, CRC Press, Boca Raton – London, 1999.
- Menard, K. P.: *Thermal transitions and their measurement, in Performance of Plastics* (Ed. Brostow, W.), Hanser, Munich-Cincinnati, Chap. 8, 2000.
- Orozco, H. V., Brostow, W., Chonkaew, W., López, B. L.: *Preparation and characterization of poly(lactic acid)-g-maleic anhydride+starch blends*, Macromol. Symp., 277(2009), 69-80.
- Bermudez, M. D., Brostow, W., Carrion-Vilches F. J., Cervantes, J. J., Pietkiewicz, D.: *Wear of thermoplastics determined by multiple scratching*, e-Polymers, no. 001(2005), 1-8.
- Bermudez, M. D., Brostow, W., Carrion-Vilches, F. J., Cervantes, J. J., Damarla, G., Perez, M. J.: *Scratch velocity and wear resistance*, e-Polymers, no. 003(2005), 1-11.
- Jose, S., Thomas, S., Lievana, E., Karger-Kocsis, J.: *Morphology and mechanical properties of polyamide 12 blends with styrene/ethylene-butylene/styrene rubbers with and without maleation*, J. Appl. Polym. Sci., 95(2005), 1376-1387.
- Brostow, W., Holjevac Grguric, T., Olea-Mejia, O., Pietkiewicz D., Rek, V.: *Polypropylene + polystyrene blends with a compatibilizer. Part 2. Tribological and mechanical properties*, e-Polymers, no. 034(2008), 1-12.
- Fallon, B. D., Eiss, N. Jr.: *Friction and wear technology for advanced composite materials* (Ed. Rohatgi, P. K.), ASTM International Materials Parks, OH, 1994., 121.
- Mironi, I., Narkis, M.: *Thermo-electric behavior (PTC) of carbon black-containing PVDF/UHMWPE and PVDF/XL-UHMWPE blends*, Polym. Eng. Sci., 41(2001), 205-221.
- Giraldo, L. F., Brostow, W., Devaux, E., López, B. L., Pérez, L. D.: *Scratch and wear resistance of polyamide 6 reinforced with multiwall carbon nanotubes*, J. Nanosci. Nanotechnol., 8(2008), 3176-3183.
- Bismark, A., Richter, D., Wuertz, C., Kumru, M. E., Song, B., Springer, J.: *Adhesion: Comparison between physico-chemical expected and measured adhesion of oxygen-plasma-treated carbon fibers and polycarbonate*, J. Adhesion, 73(2000), 19-42.

60. Brostow, W., Chonkaew, W., Datashvili, T., Menard, K. P.: *Tribological properties of epoxy + silica hybrid materials*, J. Nanosci. Nanotechnol., 8(2008), 1-6.
61. Vargas, A.F., Brostow, W., Hagg Lobland, H. E., López, B. L., Olea-Mejia, O.: *Reinforcement of polymeric latexes by in situ polymerization*, J. Nanosci. Nanotechnol., 9(2009), 1-7.
62. Bismarck, A., Mohanty, A. K., Aranberri-Askargorta, I., Czapla, S., Misra, M., Hinrichsen, G., Springer, J.: *Surface characterization of natural fibers; surface properties and the water up-take behavior of modified sisal and coir fibers*, Green Chem., 3(2001), 100-107.
63. Chen, G.-H., Springer, J.: *Gas-influenced surface and bulk properties of a liquid crystalline side-group polymer*, Macromol. Chem. And Phys., 201(2000), 1552-1559.
64. Bratychak, M., Brostow, W., Donchak, V.: *Functional peroxides and peroxy oligoesters on the basis of pyromellitic dianhydride*, Mater. Res. Innovat., 5(2002), 250-256.
65. Martinez-Barrera, G., Viguera-Santiago, E., Hernández-López, S., Brostow, W., Menchaca-Campos, C.: *Mechanical Improvement of Concrete by Irradiated Polypropylene Fibers*, Polym. Eng. Sci., 45(2005), 1426-1431.
66. Brostow, W., Jaklewicz, M.: *Friction and scratch resistance of polymer liquid crystals: Effects of magnetic field orientation*, J. Mater. Res., 19(2004), 1038-1042.
67. de la Isla, A., Brostow, W., Bujard, B., Estevez M., Rodriguez, J. R., Vargas, S., Castaño, V. M.: *Nanohybrid scratch resistant coatings for teeth and bone viscoelasticity manifested in tribology*, Mater. Res. Innovat., 7(2003), 110-114.
68. Simoes, R., Cunha A. M., Brostow, W.: *Morphological features and mechanical behavior of one- and two-phase polymeric materials simulated by molecular dynamics*, Polymer, 45(2004), 7767-7777.
69. Blonski, S., Brostow, W., Kubát, J.: *Molecular-dynamics simulations of stress relaxation in metals and polymers*, Physical Review B, 49(1994)10, 6494-6500.
70. Brostow, W., Donahue III, M., Karashin, C. E., Simões, R.: *Graphical modeling and computer animation of tensile deformation in polymer liquid crystals (PLCs)*, Mat. Res. Innovat., 4(2001), 75-81.
71. Brostow, W., Cunha, A. M., Quintanilla, J., Simões, R.: *Crack Formation and Propagation in Molecular Dynamics Simulations of Polymer Liquid Crystals*, Macromol. Theory Simul., 11(2002), 308-314.
72. Brostow, W., Hinze, J. A., Simões, R.: *Tribological behavior of polymers simulated by molecular dynamics*, J. Mater. Res., 19(2004)3, 851-856.
73. Brostow, W., Castano, V. M., Huanosta, A., de Icaza, M., Nicho, M. E., Saniger, J. M.: *Poly(acrylic acid) + zinc diacetate composites: High temperature service and electric conductivity*, Mater. Res. Innovat., 3(1999), 85-91.
74. Brostow, W., Dziemianowicz, T. S., Romanski, J., Werber, W.: *Transmission of mechanical energy through polymeric liquid crystals and their blends*, Polym. Eng. Sci., 28(1988), 785-795.

DOPISIVANJE / CONTACT

Prof. dr. sc. Vera Kovačević
Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Zavod za inženjerstvo površina polimernih materijala
Savska 16, HR-10000 Zagreb
E-pošta / E-mail: vkovac@fkit.hr

Otvorena izložba *Od kugle do svemira*

U zagrebačkome Tehničkom muzeju 19. siječnja 2010. otvorena je izložba posvećena plastici i gumi nazvana *Od kugle do svemira*. Ideja o izložbi zaživjela je tijekom posljednjega sajma plastike i gume K'07 u Duesseldorfu 2007. godine, gdje su prigodno bili izloženi prikupljeni predmeti *Njemačkoga muzeja polimerstva* (nj. *Deutsches Kunststoff Museum*), a nositelji ideje bili su prof. dr. sc. Igor Čatić (DPG) te Vesna Škunca (DIOKI).

S obzirom na to da je 2009. tvrtka DIOKI obilježila 50. godina proizvodnje plastičnih materijala u Hrvatskoj, bilo je predviđeno da spomenuta izložba bude jednim od popratnih događaja. Međutim, slijedom različitih zbivanja, izložba je otvorena tek početkom ove, 2010. godine.

Postav su osmislile kustosice *Tehničkoga muzeja* Davora Petračić i Nataša Popović uz svesrdnu stručnu pomoć djelatnika *Katedre za preradu polimera FSB-a* te članova *Društva za plastiku i gumu*, posebice u izradi tekstualnoga dijela postava. Sama izložba najavljena je u prošlom broju ovoga časopisa.

Nakon pozdravnoga govora ravnatelja *Tehničkoga muzeja* Davora Fulanovića, o ideji i tijeku realizacije nazočne je izvjestio



Detalj s otvorenja izložbe *Od kugle do svemira*

prof. dr. sc. I. Čatić predstavivši polimere kao najstarije prerađivane materijale ljudske povijesti. O samoj izložbi, grupiranju izložaka u pojedine tematske cjeline te polimernim materijalima u umjetnosti govorila je kustosica Davora Petračić. Predstavljen je i dio svijeta bez polimernih materijala – popularna *buba* s koje su uklonjeni svi polimerni dijelovi, ali i upozoreno bez čega bismo sve

mogli ostati odbacimo li polimerne materijale oko sebe.

Ovu poučnu izložbu, kako je to sam naglasio, otvorio je zagrebački gradonačelnik Milan Bandić uz želju da se s njom upoznaju rijeke Zagrepčana. Izložba se može razgledati u *Tehničkom muzeju*, Savska cesta 18, Zagreb, do 14. ožujka 2010.

Gordana BARIĆ