

Strukturne promjene polimernih cjevčica za slušne aparate izazvane termičkim starenjem

Uršičić, Deni

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:184:102632>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-26**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Medicine - FMRI Repository](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Deni Uršičić

STRUKTURNE PROMJENE POLIMERNIH CJEVČICA ZA SLUŠNE APARATE
IZAZVANE TERMIČKIM STARENJEM

Završni rad

Rijeka, 2016.

SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Deni Uršičić

STRUKTURNE PROMJENE POLIMERNIH CJEVČICA ZA SLUŠNE APARATE
IZAZVANE TERMIČKIM STARENJEM

Završni rad

Rijeka, 2016.

Mentor rada:

dr. sc. Srećko Valić, redoviti profesor

Završni rad obranjen je dana 20. rujna 2016. na Medicinskom fakultetu u Rijeci pred povjerenstvom u sastavu:

1. Dr. sc. Marin Tota, izvanredni profesor, predsjednik
2. Dr. sc. Gordana Žauhar, izvandredni profesor, član
3. Dr. sc. Srećko Valić, redoviti profesor, član

Rad ima 30 stranica, 36 slika, 4 tablica, 15 literaturnih navoda.

Zahvale

Posebno, veliko hvala mojem mentoru prof. dr. sc. Srećku Valiću na pomoći, objašnjenjima te utrošenom vremenu oko ovog rada.

Također, hvala mojoj mami, treneru, prijateljima i svima koji su bili uz mene tijekom ove 3 godine studiranja.

SAŽETAK

Slušne aparate je potrebno održavati kako bi ispravno funkcionirali. Na održavanje se odnosi i mjenjanje određenih potrošnih dijelova kao što su cjevčice za slušni aparat. Nošenjem slušnog aparata cjevčica degradira, mijenja svoja mehanička svojstva- otvrdne te tako postane neprikladna za korištenje. Pretpostavlja se da bi jedan od glavnih uzroka te degradacije mogla biti toplina ljudskog tijela pa je stoga poželjno provesti istraživanje na tu temu.

Uzorci cjevčica su zagrijavani na temperaturama od 90 ° C i 120 ° C kroz različite vremenske periode. Zatim je izvršena analiza metodom IR spektroskopije kojom se nastojalo identificirati vrstu polimernog materijala te pratiti promjene u strukturi polimera nastale termičkim starenjem. Kako bi se dobio bolji uvid u promjene u strukturi također je napravljen i test bubrenja.

IR spektroskopija pokazala je da je polimer od kojeg je građena cjevčica za slušni aparat po svojoj kemijskoj strukturi sličan polietilen tereftalatu. Spektri su pokazali prisutnost C=O, C—C(=O)—C i C—O—C skupina u strukturi istraživanih polimera što potkrepljuje pretpostavku da je istraživani polimer sličan polietilen tereftalatu. IR spektri također ukazuju na prisutnost OH skupina u termički starenim uzorcima, kao posljedica gubitka udjela navedenih triju skupina. IR spektar termički degradirane cjevčice pokazao je mnogo slabiji intenzitet pikova C=O, C—C(=O)—C i C—O—C skupina pa stoga se može zaključiti da gubitak tih skupina uzrokuje očvršćivanje cjevčice koje se koriste za provođenje audiovalova kod slušnih aparata. Učinak termičkog starenja na gubitak navedenih skupina je relativno mali pa je logično zaključiti da utjecaj topline nije glavni uzrok degradacije cjevčica.

Stupanj bubrenja se blago smanjuje s produljenjem vremena izloženosti uzoraka termičkom starenju pri temperaturi od 90 °C, što ukazuje da najvjerojatnije dolazi do umrežavanje polimernih lanaca. Međutim, to umrežavanje nije dovoljno da bi se moglo tvrditi da je toplinski utjecaj glavni uzrok degradacije materijala. Suprotno tome, zagrijavanje pri 120 °C uzrokuje kidanje lanaca te omekšavanje cjevčice, a to je praćeno povećanim stupnjem bubrenja.

Ključne riječi: slušni aparat, cjevčica, polimer, termičko starenje, IR.

SUMMARY

Hearing aid should be maintained in order to function properly. This maintenance also concerns replacing of certain wear parts such as tubes for a hearing aid. By wearing the hearing aid tube degrades, changing its physical properties and becomes hard and useless. It is assumed that one of the main causes of this degradation could be the heat of the human body and therefore, it is interesting to carry out research on the subject.

Tube samples were heated at temperatures of 90 ° C and 120 ° C for different periods of time. Then, the analysis of samples was made by infrared spectroscopy to identify the type of polymer material and to investigate changes in the structure of the polymer caused by thermal aging. Swelling experiments were done to get more insight into the structural changes.

IR spectroscopy indicates that the polymer from which the tube of a hearing aid is made, according to its chemical structure, is similar to polyethylene terephthalate. Spectra showed the presence of

C = O, C-C (= O) -C and C-O-C group in the structure of the studied polymer and this fact supports the assumption that the investigated polymer is similar to polyethylene terephthalate. IR spectra also indicate the presence of OH groups in the thermally aged samples, as a result of the loss of the amount of these three groups. The IR spectrum of thermally degraded tubes showed a much weaker intensity of the peaks for C-O, C-C (= O) -C and C-O-C group and therefore, it can be concluded that the loss of these groups is caused by curing the tubes used for audio-waves conduction in the hearing aids. The effect of thermal aging on the loss of these groups is relatively small, so it is logical to suppose that the impact of heat might not be the main cause of degradation of the tubes.

The degree of swelling decreases slightly with the extension of the time of exposure of samples to the thermal aging at a temperature of 90 ° C, indicating a possible crosslinking of the polymer chains. However, this crosslinking is not strong enough to argue that the thermal ageing is the main cause of the material degradation. In contrast, heating at 120 ° C causes chain scission and softening the tube, followed by an increasing in the degree of swelling.

Keywords: hearing aid, tube, polymer, thermal ageing, IR.

SADRŽAJ

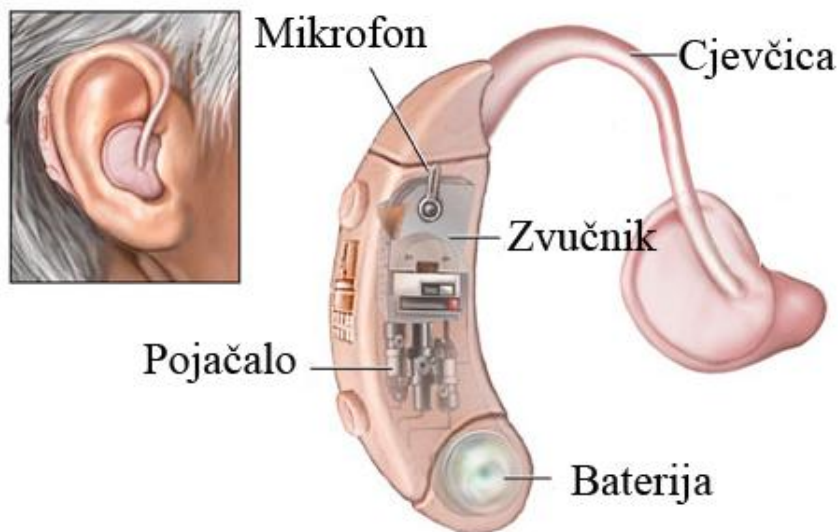
| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1. Uvod i pregled područja istraživanja..... | 1 |
| 1.1. Polimeri..... | 3 |
| 2. Cilja istraživanja..... | 6 |
| 3. Materijali i metode..... | 7 |
| 3.1. Termičko starenje uzoraka..... | 7 |
| 3.2. Infracrvena spektroskopija..... | 8 |
| 3.2.1. Infracrveni spektrometar s Fourierovom transformacijom (FTIR)..... | 10 |
| 3.2.2. Analiza uzoraka na FTIR-u..... | 12 |
| 3.3. Bubrenje uzoraka..... | 13 |
| 3.3.1. Teorijski dio..... | 13 |
| 3.3.2. Eksperimentalni dio..... | 14 |
| 4. Rezultati..... | 15 |
| 4.1. Rezultati IR spektroskopije..... | 15 |
| 4.2. Rezultati bubrenja..... | 22 |
| 5. Rasprava..... | 24 |
| 5.1. Određivanje strukture uzoraka iz FTIR spektra..... | 24 |
| 5.2. Termičko degradiranje uzoraka određeno bubrenjem..... | 26 |
| 6. Zaključak..... | 28 |
| 7. Literatura..... | 29 |

1. UVOD I PREGLED PODRUČJA ISTRAŽIVANJA

Moderna medicina omogućila je bolju kvalitetu života osobama s raznim zdravstvenim poremećajima. Gluhoća, naglušnost, slabovidnost, razni oblici invalidnosti samo su neki od takvih poremećaja protiv kojih je omogućena borba razvojem biotehnoloških proizvoda.

Trenutno, postoji više od 250 biotehnoloških proizvoda koji se koriste u liječenju raznih bolesti i poremećaja [1].

Jedan od takvih proizvoda je slušni aparat. Postoje razne vrste slušnih aparata, a svi oni se sastoje od 3 osnovna djela: mikrofona, pojačala i zvučnika. Zvučni valovi ulaze u mikroskop slušnog aparata gdje se pretvaraju u električne signale koji se zatim pojačavaju u pojačalu. Tako pojačani signali dolaze do zvučnika gdje se pretvaraju ponovno u zvuk. Zvuk tada ulazi u cjevčicu slušnog aparata te dolazi do bubnjića [2].



Slika 1: Dijelovi slušnog aparata

Kao i kod svake naprave, slušni aparat potrebno je održavati i mjenjati određene potrošne dijelove kako bi ispravno funkcionirao. Jedan od takvih dijelova je cjevčica za slušni aparat koja je prikazana na slici 2. Nošenjem slušnog aparata, cjevčica degradira, poprimi žutu boju, stvrdne se te izgubi elastičnost (slika 3). Uzrok tome je nepoznat no pretpostavlja se da je toplina ljudskog tijela glavni čimbenik koji je odgovoran za takvu degradaciju. Također, još neki čimbenici bi mogli pridonositi degradaciji cjevčice, a to su ušni vosak, zvučni valovi i

znoj. Ovaj rad će se osvrnuti samo na utjecaj topline kao jednog od čimbenika koji uzrokuje degradaciju cjevčice za slušni aparat.



Slika 2: Cjevčica za slušni aparat.



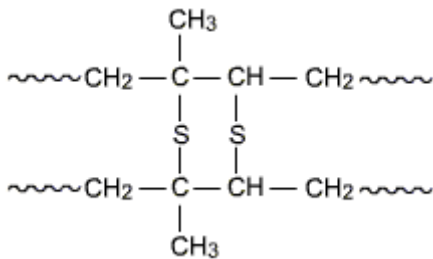
Slika 3: Degradirana cjevčica za slušni aparat (nakon uporabe).

Sama cjevčica građena je od polimernog materijala stoga će se vršiti neka od ispitivanja tipična za polimere. To je najprije ispitivanje infracrvenom spektrofotometrijom kojim će se nastojati utvrditi o kojem je polimeru riječ. Također, infracrvena spektrofotometrija će omogućiti praćenje promjene u strukturi polimera kao rezultata zagrijavanja. Uz spektroskopsko mjerenje, provest će se i eksperiment bubrenja kako bi se dodatno potvrdila eventualna promjena u strukturi materijala nastala pod utjecajem termičkog starenja.

Saznanje o čimbenicima koji utječu na degradaciju cjevčice za slušni aparat omogućit će proizvodnju novih, otpornijih cjevčica na prije spomenute čimbenike te tako i uštedu za korisnika slušnog aparata.

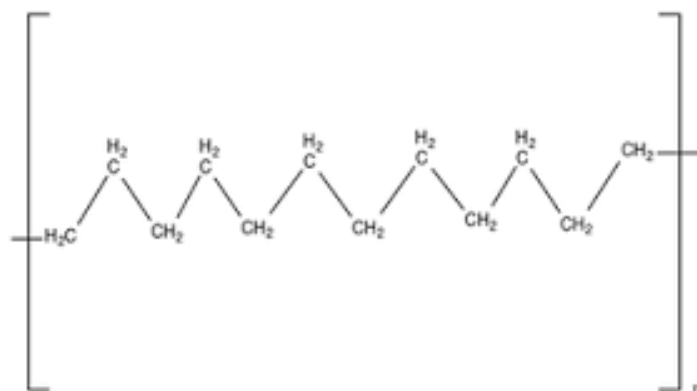
1.1. POLIMERI

Polimeri su skupina spojeva koji se sastoje od ponavljanih podjedinica- monomera povezanih u dugačke lance. Reakcija monomernih molekula u kojoj nastaju polimerni lanci naziva se polimerizacija. Broj monomera u polimeru naziva se stupnjem polimerizacije. Polimeri s malim stupnjem polimerizacije obično su viskozni, lako taljivi i topljivi te se nazivaju oligomerima. Suprotno vrijedi za polimere s velikim stupnjem polimerizacije. U slučaju da monomerne jedinice imaju reaktivne skupine, može doći do umreženja odnosno do povezivanja susjednih polimernih lanaca pri čemu nastaju trodimenzionalne strukture. Primjer toga je povezivanje poliizoprenskih molekula prirodne gume uz prisutnost sumpora. Taj process zove se vulkanizacija (slika 4).



Slika 4. Struktura vulkanizirane prirodne gume.

Polimeri, osobito sintetski polimeri se ne sastoje od molekula iste molekulske mase već se sastoje od smjese različitog broja monomera, veličina i masa. To svojstvo polimera naziva se neuniformnost. Stoga se određuju prosječne molekulske mase u polimernom sustavu. Određivanje molekulskih masa ima praktičnu važnost pošto mnogo svojstava polimera proizlazi upravo od njih. Svojstva polimera također ovise i o njegovoj strukturi koje se razlikuju prema konfiguraciji i konformaciji. Konfiguracija se odnosi na prostorni razmještaj skupina atoma oko jednog ugljikovog atoma, a konformacija na oblik cijele molekule. Mogućnost rotacije oko C-C veza omogućuje polimerima gotovo beskonačan broj konformacija. Velik broj različitih konformacija su međutim energetske nepovoljne te predstavljaju samo prijelazni oblik iz jedne u drugu stabilnu konformaciju. Najjednostavnija takva konformacija je planarna, izdužena cik-cak konformacija (slika 5) [14].



Slika 5: Prikaz konformacije polietilena.

Različiti faktori mogu utjecati na svojstva polimera kao što su toplina, svjetlo i kemikalije. Ako se radi o neželjenom utjecaju radi se o degradaciji polimera. Osjetljivost polimera prema degradaciji uvelike ovisi o njegovoj strukturi. Tako npr. polimeri koji u svojoj strukturi posjeduju aromatsku skupinu su posebno osjetljivi na UV zračenje. Poliesteri su osjetljivi na degradaciju hidrolizom dok polimeri koji sadrže nezasićene veze na ozon [17].

Polimeri raznih struktura i svojstava nalaze se u gotovo svakom području čovjekova života. Od bioloških kao što su DNA molekula i celuloza do sintetskih kao što su polietilen, polipropilen i teflon, stoga su polimeri neizostavan dio moderne kemije.

Neki od najčešće upotrebljivanih polimera i njihova primjena prikazani su na slikama 6-12.



Slika 6: Polietilen.



Slika 7: Tava presvučena teflonom.



Slika 8: Boce od polietilen-tereftalata



Slika 9: Poliesterska tkanina.



Slika 10: Zaštitni prsluk od kevlara.



Slika 11: Najlonska vrećica.



Slika 12: Polistirenska kutija.

2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilj istraživanja je ispitati kako termičko starenje utječe na strukturu polimernog materijala od kojeg je građena cjevčica za slušni aparat te da li je utjecaj topline glavni uzrok njezine degradacije.

U radu će se pokušati odrediti od kojeg je polimernog materijala građena cjevčica za slušni aparat jer se njegovom identifikacijom izravno dobiva uvid u njegova svojstva.

3. MATERIJALI I METODE

Uzorci cjevčica su dobiveni u poslovnici tvrtke Bontech (ulica Nikole Tesle 9, 51000 Rijeka) koja se bavi prodajom i servisiranjem slušnih i govornih pomagala. Uzorci su izrezani na manje komade duljine oko 1 dm te čuvani 7 dana do početka analize u uvjetima bez vlage i svjetlosti na sobnoj temperaturi.

3.1. TERMIČKO STARENJE UZORAKA

Uzorci cjevčica poredani su u Petrijevoj zdjelici tako da se pojedine cjevčice ne dodiruju. Petrijeva zdjelica s uzorcima je zatim stavljena u sterilizator te su uzorci izloženi djelovanju topline prema programima navedenima u tablicama 1 i 2.

Tablica 1 : Program ubrzanog termičkog starenja na temperaturi 90 ° C.

| Uzorak | Vrijeme zagrijavanja / dan |
|---------------|----------------------------|
| Slijepa proba | 0 |
| 1 | 1 |
| 2 | 2 |
| 3 | 3 |
| 4 | 5 |
| 5 | 7 |
| 6 | 10 |

Tablica 2: Program ubrzanog termičkog starenja na temperaturi 120 ° C.

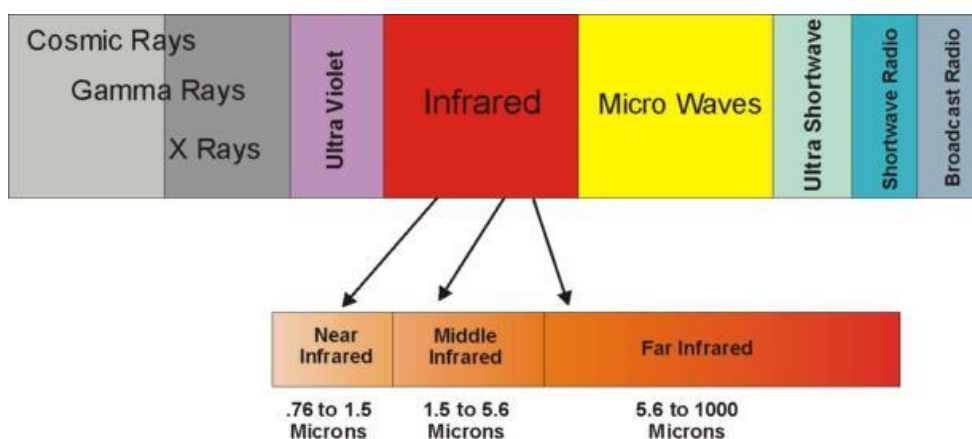
| Uzorak | Vrijeme zagrijavanja / dan |
|--------|----------------------------|
| 7 | 1 |
| 8 | 2 |
| 9 | 3 |
| 10 | 4 |
| 11 | 5 |

Nakon izloženosti toplinskom utjecaju, uzorci su čuvani pri sobnoj temperaturi u uvjetima bez svjetlosti i vlage do početka analize.

3.2. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA

Infracrvena spektroskopija je spektroskopska metoda koja koristi infracrveni dio elektromagnetskog zračenja za praćenje prijelaza u vibracijskim energijskim stanjima molekula. Temelji se na mjerenju refleksije, transmitacije ili apsorpcije infracrvenog zračenja koje prolazi kroz uzorak [3].

Infracrveni dio elektromagnetskog spektra proteže se od 700 nm do 1 mm [4]. Može se podijeliti u 3 dijela: bliski (near), srednji (middle) i daleki (far) [5].



Slika 13: Podjela infracrvenog dijela spektra elektromagnetskog zračenja.

Prolaskom IR zračenja odgovarajuće frekvencije kroz uzorak, ono će se absorbirati te pretvoriti uglavnom u energiju vibracija molekule. Apsorpcija IR zračenja valnog broja (λ^{-1}) manjeg od 100 cm^{-1} pobuđuje promjene u energiji rotacije molekule, a IR zračenje valnog broja između $10\,000 \text{ cm}^{-1}$ i 100 cm^{-1} u energiji vibracije molekule. Postoje dvije glavne vrste vibracija, a to su istezanje tj. promjena duljine veze između dva susjedna atoma u molekuli i savijanje, odnosno promjena kuta veze. Preciznije, istezanje podrazumijeva pomak atoma po internuklearnoj osi između dva susjedna atoma, što rezultira promjenom njihove međudobne udaljenosti. Potrebno je istaknuti da će jedino vibracije koje uzrokuju promjenu dipolnog momenta molekule dati signal u IR spektroskopiji [6].

IR spektar pokazuje ovisnost intenziteta vrpci o frekvenciji zračenja odnosno valnom broju. Intenzitet vrpci se obično izražava kao apsorpcija ili transmitacija. Frekvencija zračenja ovisi o jačini veze stoga se može pretpostaviti da će slabije veze u molekuli absorbirati IR

zračenje niže frekvencije odnosno valnog broja. Ako se dva atoma u molekuli promatra kao harmonijski oscillator, upotrebom Hooke-ovog zakona može se izračunati valni broj na kojem će doći do apsorpcije IR zračenja (slika 14).

| Bond Type | Force Constant f in dyne/cm | Absorption Region (cm⁻¹) | |
|------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------|
| | | Calculated | Observed |
| C—O | 5.0×10^5 | 1113 | 1300–800 |
| C—C | 4.5×10^5 | 1128 | 1300–800 |
| C—N | 4.9×10^5 | 1135 | 1250–1000 |
| C=C | 9.7×10^5 | 1657 | 1900–1500 |
| C=O | 12.1×10^5 | 1731 | 1850–1600 |
| C≡C | 15.6×10^5 | 2101 | 2150–2100 |
| C—D | 5.0×10^5 | 2225 | 2250–2080 |
| C—H | 5.0×10^5 | 3032 | 3000–2850 |
| O—H | 7.0×10^5 | 3553 | 3800–2700 |

Slika 14: Prikaz izračunatog i zapaženog valnog broja pri kojem dolazi do apsorpcije za različite veze i atome.

Izračun se ne podudara u potpunosti s promatranjima jer na frekvenciju apsorbiranog zračenja u molekuli utječe i njena okolina [6].

Može se zaključiti da će svaka funkcionalna grupa koja se susreće u organskim tvarima dati karakterističnu apsorpciju IR zračenja u IR spektru (slika 15).

IR spektrofotometrija se stoga koristi kako bi se približno identificirao spoj koji se analizira. Također, spoj se može identificirati usporedbom IR spektra s referentnim materijalom. U ovom radu, osim što je korištena za identificiranje polimernog materijala od kojeg je građena cjevčica za slušni aparat, korištena je i u svrhu praćenja promjene u strukturi polimera. Promjena IR spektara uzoraka polimera izloženih utjecaju topline u različitim vremenskim periodima ukazuje na promjenu strukture.

| CHARACTERISTIC INFRARED ABSORPTION FREQUENCIES | | |
|------------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------|
| Bond | Compound type | Frequency range cm ⁻¹ |
| C—H | Alkanes | 2850–2960 |
| | | 1350–1470 |
| C—H | Alkenes | 3020–3080 |
| | | 675–1000 |
| C—H | Aromatic rings | 3000–3100 |
| | | 675–870 |
| C—H | Alkynes | 3300 |
| C=C | Alkenes | 1640–1680 |
| C≡C | Alkynes | 2100–2260 |
| C=C | Aromatic rings | 1500, 1600 |
| C—O | Alcohols, ethers, carboxylic acids, esters | 1080–1300 |
| C=O | Aldehydes, ketones, carboxylic acids, esters | 1690–1760 |
| O—H | Monomeric alcohols, phenols | 3610–3640 |
| | Hydrogen-bonded alcohols, phenols | 3200–3600 |
| | Carboxylic acids | 2500–3000 |
| N—H | Amines | 3300–3500 |
| C—N | Amines | 1180–1360 |
| C≡N | Nitriles | 2210–2260 |
| —NO ₂ | Nitro compounds | 1515–1560 |
| | | 1345–1385 |

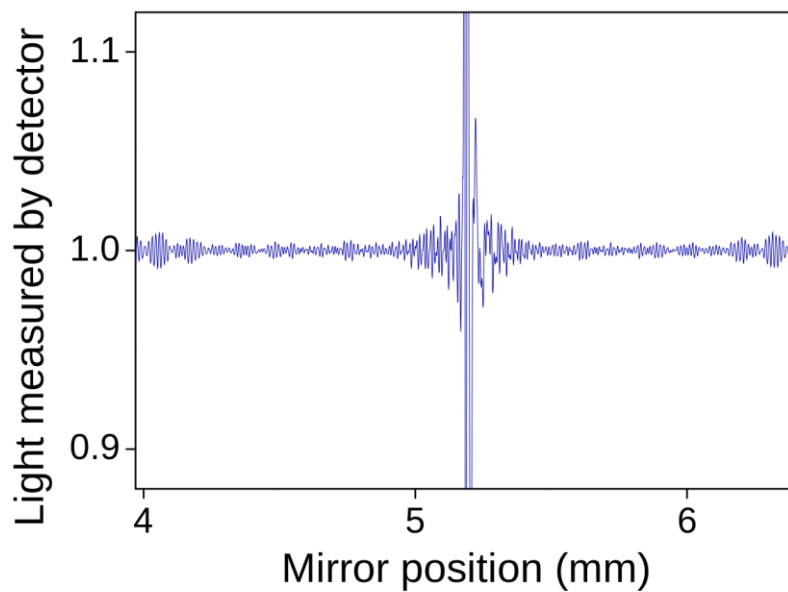
Slika 15: Frekvencije apsorpcije IR zračenja pojedinih funkcionalnih grupa.

3.2.1. Infracrveni spektrometar s Fourierovom transformacijom (FTIR)

FTIR ili infracrveni spektrometar s Fourierovom transformacijom je naprednija vrsta IR spektrometra koja omogućuje bržu i precizniju analizu u usporedbi sa starijim IR spektrometrima disperzijskog tipa. Povrh toga, omogućuje i analizu preko širokog raspona valnih duljina [7].

Za razliku od disperzijskih IR spektrometra, FTIR odašilje zraku svjetlosti više frekvencija odjednom. Svjetlosna zraka dolazi iz izvora do interferometra gdje se razdvaja na dvije zrake pomoću razdvajaa zraaka. Jedna zraka se odbija od fiksiranog zrcala dok druga od pokretnog zrcala. Obje zrake se zatim vraćaju istim putem u razdvajač zraaka gdje se rekombiniraju u jednu zraku te izlaze iz interferometra. Pomak pokretnog zrcala uzrokuje interferenciju dviju

svjetlosnih zraka. Rezultat toga je periodično blokiranje i propuštanje zraka svjetlosti različitih valnih duljina odnosno frekvencija. Iz interferometra u svakom momentu izlazi svjetlosna zraka drukčije valne duljine od prethodne te prolazi kroz uzorak. Izlazni signal koji prikazuje ovisnost apsorpcije svjetlosti i pozicije pokretnog zrcala (interferogram) (slika 16) je zatim potrebno obraditi pomoću matematičkog algoritma koji se zove Fourierova transformacija. Kao rezultat Fourierove transformacije dobije se spektar koji prikazuje ovisnost apsorpcije svjetlosti i valnog broja [8].



Slika 16: Interferogram

U ovom radu korišten je Perkin Elmer- Frontier FTIR Dual range (NIR+MIR) uređaj s UATR-om. (slika 17).



Slika 17: Perkin Elmer- Frontier FTIR Dual range (NIR+MIR) uređaj s UATR-om.

3.2.2. Analiza uzoraka na FTIR-u

Za snimanje spektara uzoraka upotrebljen je FTIR s UATR dodatkom.

UATR (Universal Attenuated Total Reflectance) (slika 18) je dodatna oprema za FTIR uređaj koja pojednostavljuje analizu krutih i tekućih uzoraka. Također, omogućuje nedestruktivnu analizu uzoraka [9].



Slika 18: UATR oprema dodatak za FTIR.

Približno pola centimetra uzorka je odrezano od cjevčice. Uzorak cjevčice je zatim izrezan po dužini kako bi pri analizi IR zračenje prolazilo kroz jedan sloj uzorka.

Mjerena je transmitacija IR zračenja koje prolazi kroz uzorak u rasponu od 4000 do 650 cm^{-1} (MIR mode). Software koji je korišten pri analizi zove se Spectrum. Za obradu podataka korišten je Excel.

3.3. BUBRENJE

Bubrenje se u istraživanju polimera koristi kako bi se odredila gustoća umreženja. Umreženje nastaje kada susjedni polimerni lanci stvore poprečnu kemijsku vezu što dovodi do promjene u strukturi i molekulskim masama samih lanaca. U ovom radu bubrenje je korišteno kako bi se pratila promjena strukture polimera izazvana ubrzanim termičkim starenjem.

3.3.1. Teorijski dio

Kada se neumreženi polimer uroni u dobro otapalo doći će do njegovog otapanja koje je rezultat prevladavanja kohezijskih sila između molekula koje čine taj polimer. Proces otapanja odvija se u dva stupnja. U prvom stupnju molekule otapala prodiru među polimerne molekule što uzrokuje bubrenje polimera. U drugom stupnju dolazi do potpunog razdvajanja lančastih polimernih molekula. Do otapanja dolazi ako je Gibbsova energija, G (otopine) < G (sastojaka). Gibbsova energija povezana je s kemijskim potencijalom (μ) koji opisuje ponašanje pojedinog sastojka u otopini. Da bi došlo do otapanja određene tvari, njen kemijski potencijal u otopini mora biti niži od kemijskog potencijala prije otapanja. Obzirom na te vrijednosti, otapala za određene polimere, se mogu razvrstati na dobra i loša. Dobra otapala imaju velike vrijednosti ΔG i $\Delta\mu$ dok loša obrnuto [14].

Otapanje polimera je spor proces te će polimer stavljen u dobro otapalo najprije nabubriti prije nego što se otopi. Bubrenje se može opisati stupnjem bubrenja koji predstavlja kompeticiju između dviju sila: sila koje stvaraju molekule otapala koje prodiru u unutrašnjost polimera te tako rastežu polimer i elastičnih sila koje se opiru takvom rastezanju. Nakon što se sile izjednače, postiže se stanje dinamičke ravnoteže, a stupanj bubrenja poprima stalnu vrijednost pri danoj temperaturi [15].

Bubrenje uzrokuje promjenu volumena i mase polimera i s obzirom na to postoje dvije metode u mjerenju stupnja bubrenja. Prva, gravimetrijska metoda temelji se na mjerenju mase polimera prije i nakon bubrenja. Nedostatak ove metode je nepreciznost mjerenja izazvana hlapljenjem otapala. Kod druge, volumetrijske metode taj nedostatak nije prisutan pošto se temelji na mjerenju volumena polimera prije i nakon bubrenja. Prednost ove metode je mogućnost mjerenja prolaznog stupnja bubrenja kao i stalnog. Također, metoda ne zahtjeva uklanjanje uzorka iz otapala kako bi se izvršilo mjerenje. Unatoč prednostima

volumetrijske metode u radu je korištena gravimetrijska metoda zbog njene jednostavnosti. Stupanj bubrenja određen je volumenom i masom kao što pokazuje jednačba

$$\alpha = (V - V_0) / V_0 = (m - m_0) / m_0,$$

gdje su V i V_0 volumen nabubrelog uzorka i volumen uzorka prije bubrenja, a m i m_0 masa nabubrelog uzorka i masa uzorka prije bubrenja.

3.3.2. Eksperimentalni dio

Bubrenje se izvodilo na način da se izrezao komadić uzorka cjevčice mase oko 30 mg. Točna odvaga je zapisana te je uzorak uronjen u čašicu s otapalom. Otapalo koje se koristilo je kloroform. Pošto je kloroform vrlo hlapljiv, čašica je bila prekrivena aluminijskom folijom te omotana parafilmom kako bi se sprječilo njegovo isparavanje. Uzorak je u čašici ostavljen 24 sata pri stalnoj temperaturi od 23 °C. Nakon 24 sata bubrenja, uzorak je uklonjen iz otapala, posušena je njegova površina filter papirom kako bi se uklonio višak otapala te je ponovno izmjerena njegova masa. Taj postupak je ponovljen još dva puta te je izračunata srednja vrijednost mase nabubrenog uzorka. Stupanj bubrenja je zatim izračunat prema sljedećoj jednačbi

$$\alpha = (m - m_0) / m_0,$$

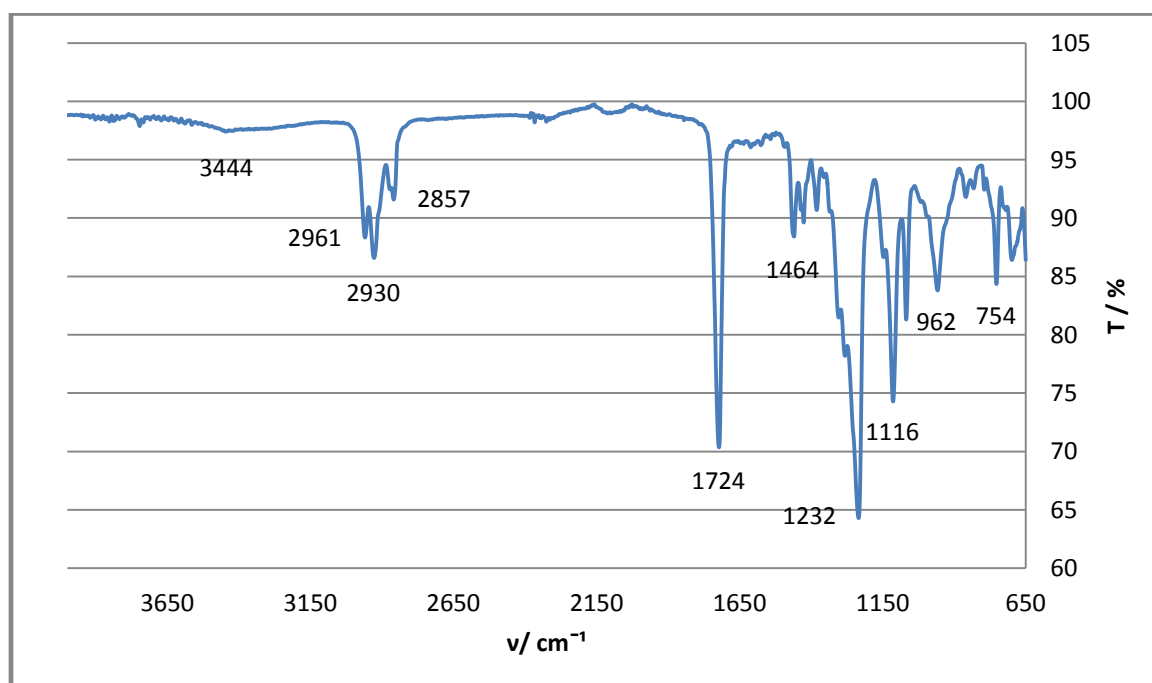
gdje su m i m_0 mase nabubrelog uzorka i masa uzorka prije bubrenja.

Nakon što je izračunat stupanj bubrenja za svaki uzorak, grafički je prikazana ovisnost stupnja bubrenja o vremenu izloženosti toplinskom utjecaju pri 90 °C i 120 °C.

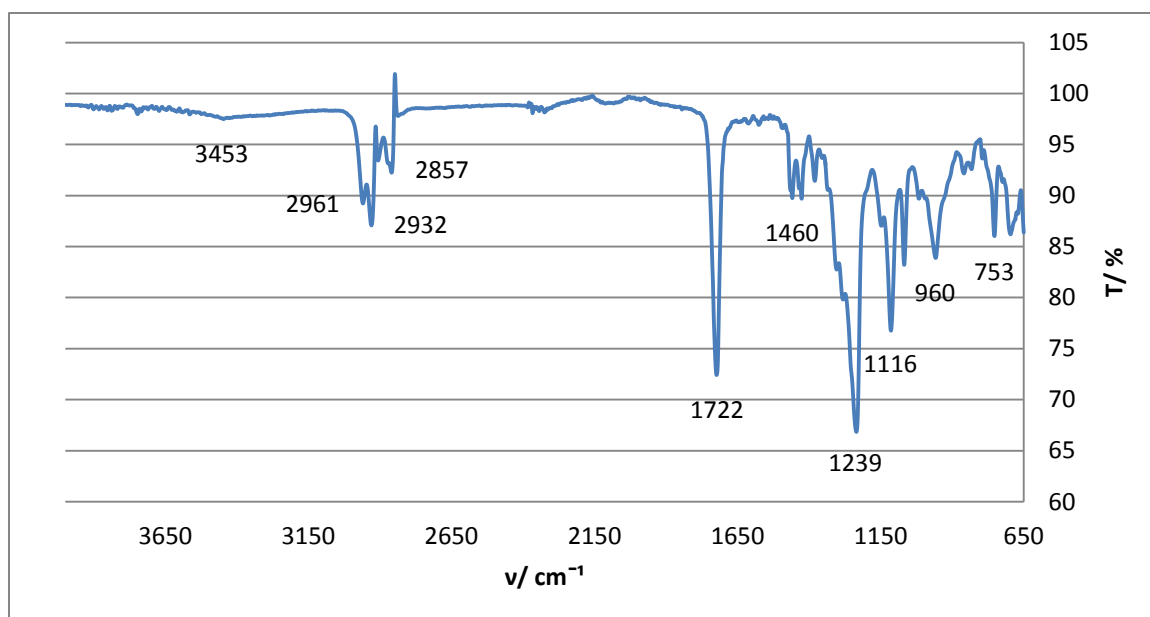
4. REZULTATI

4.1. REZULTATI IR SPEKTROSKOPIJE

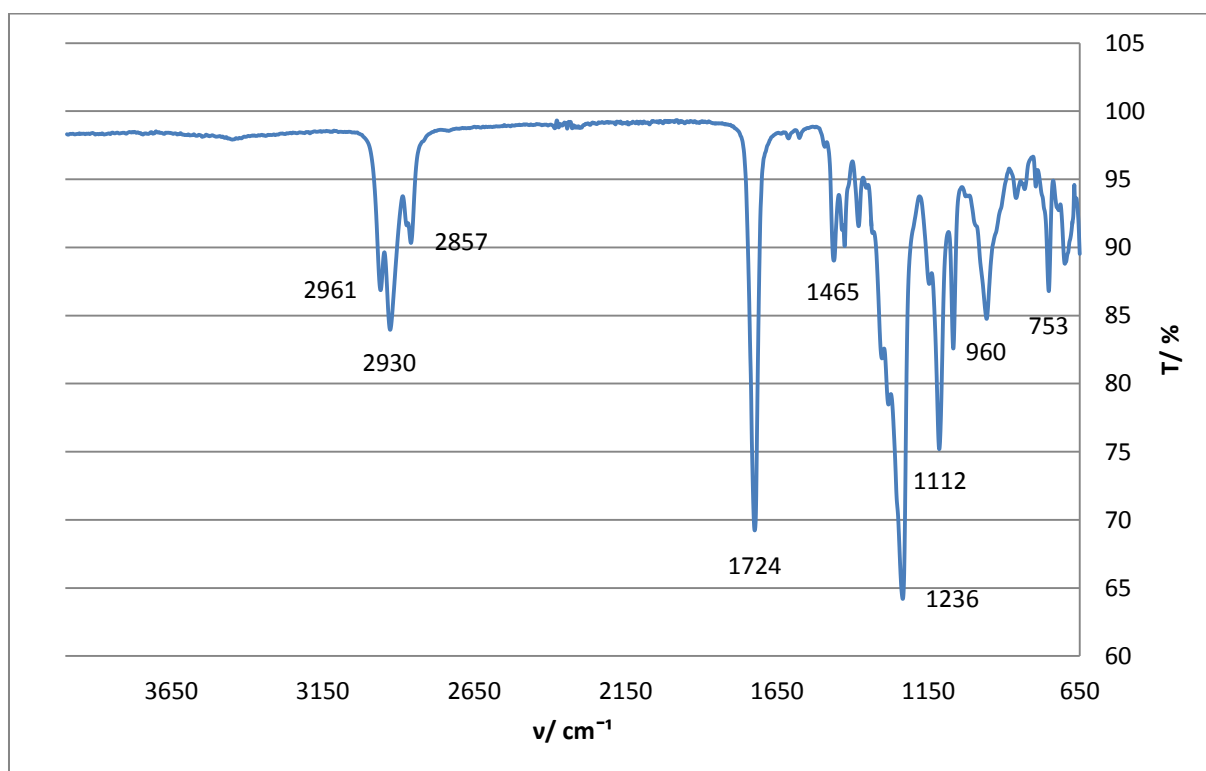
Na slikama 19-31 prikazani su FTIR spektri termički netretiranog uzorka, zatim termički tretiranih uzoraka pri različitim temperaturama i različitim vremenima izloženosti toplinskom utjecaju te uzorka korištene cjevčice.



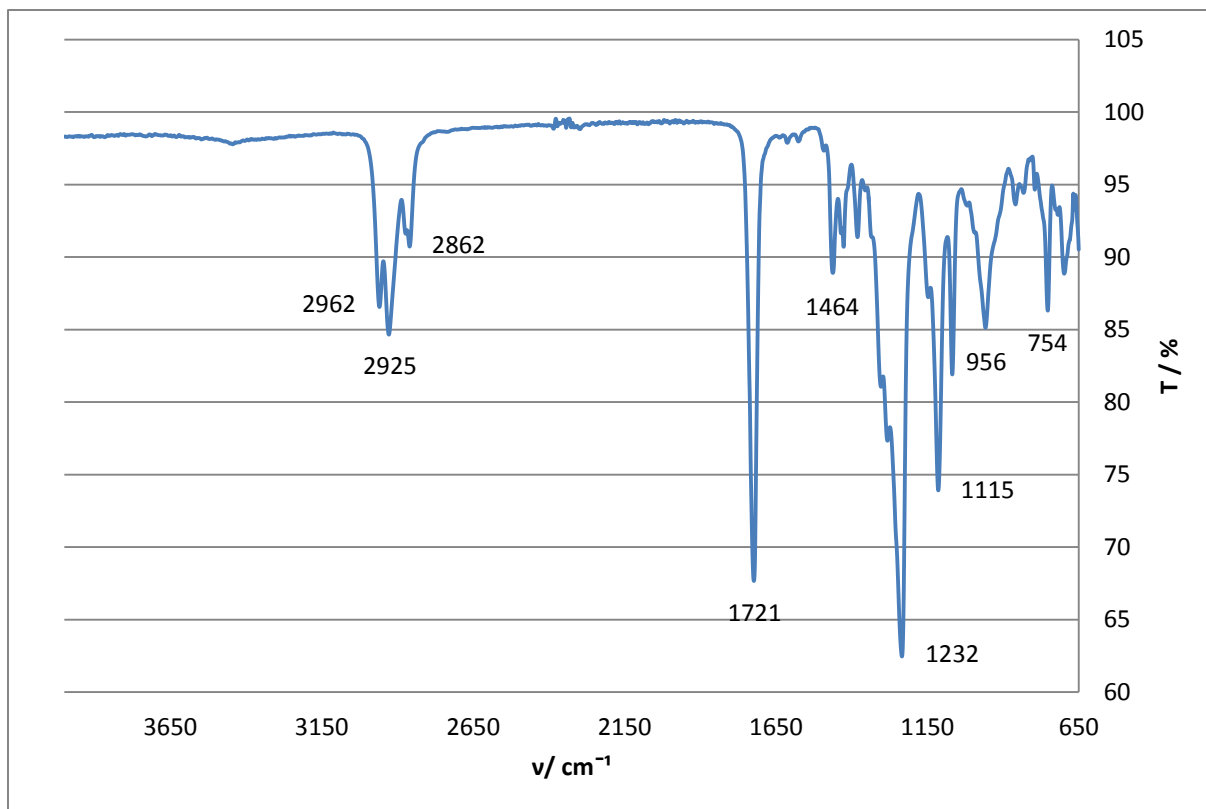
Slika 19: IR spektar slijepe probe.



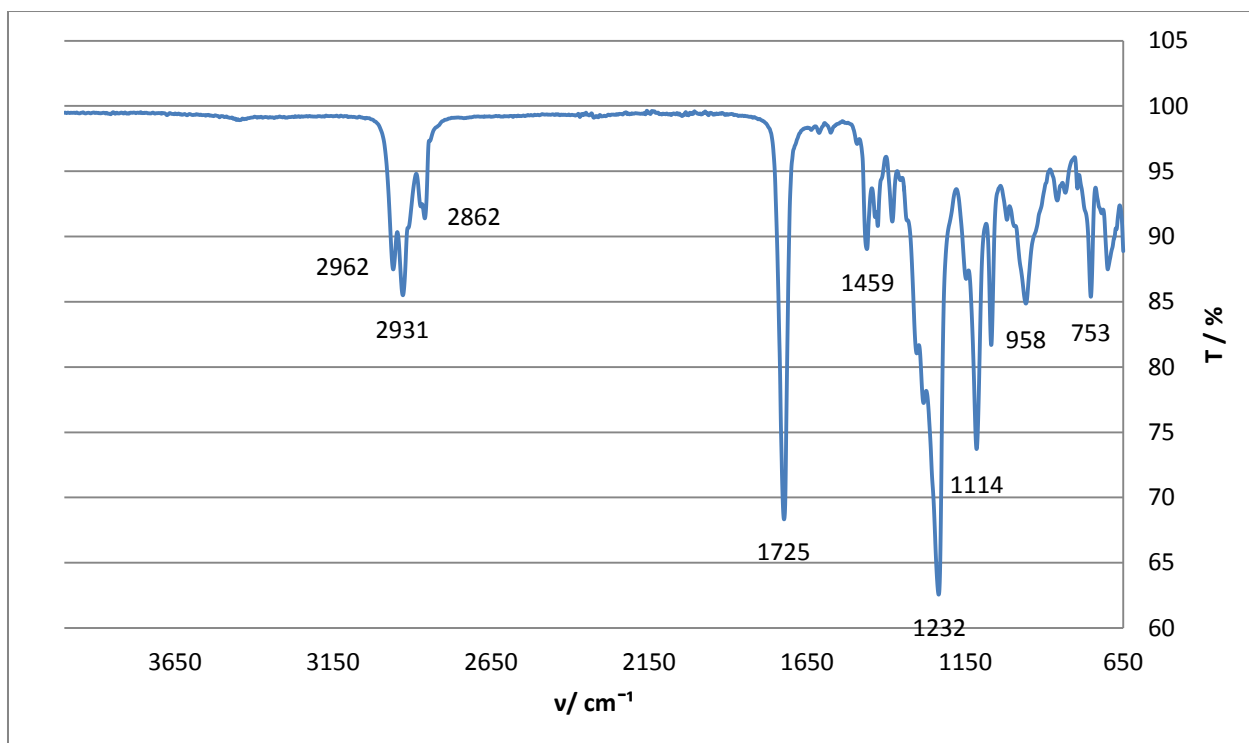
Slika 20: IR spektar uzorka 1 termički starenog 1 dan pri 90 ° C.



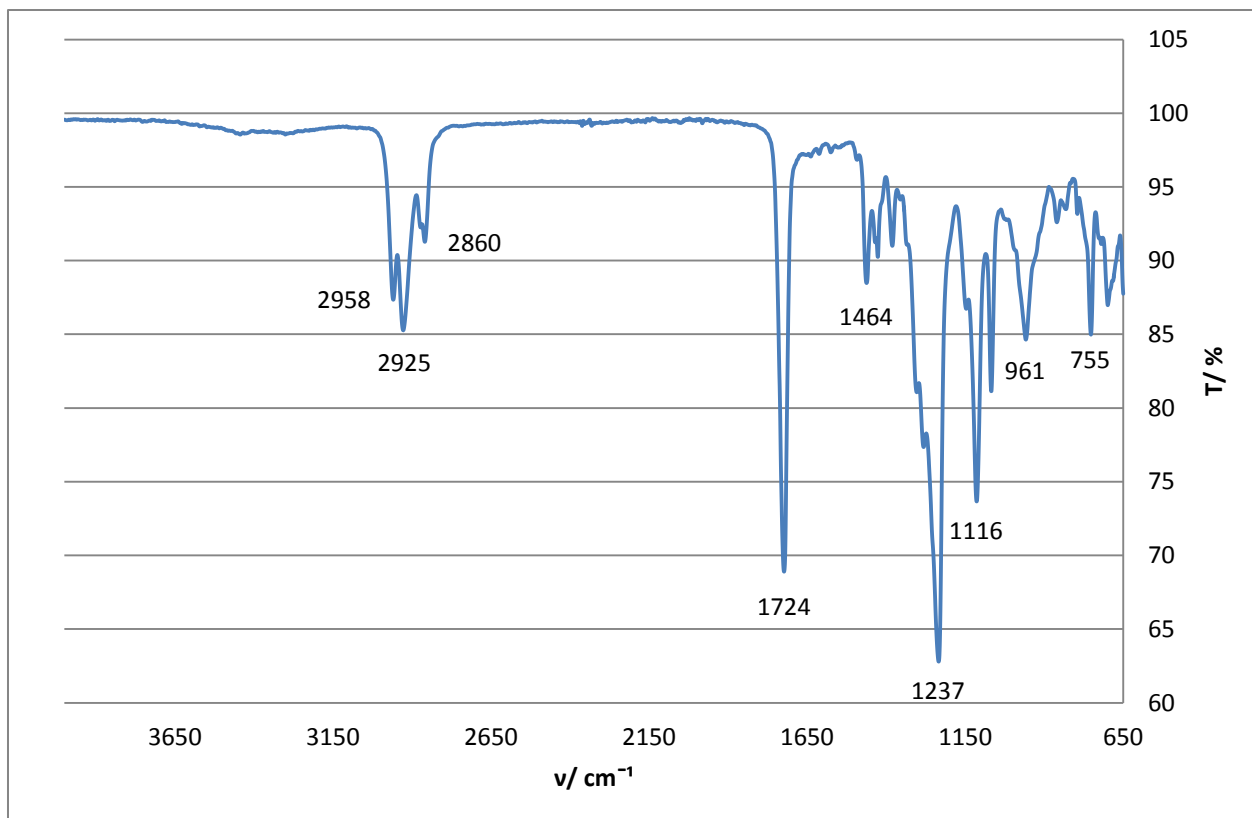
Slika 21: IR spektar uzorka 2 termički starenog 2 dana pri 90 ° C.



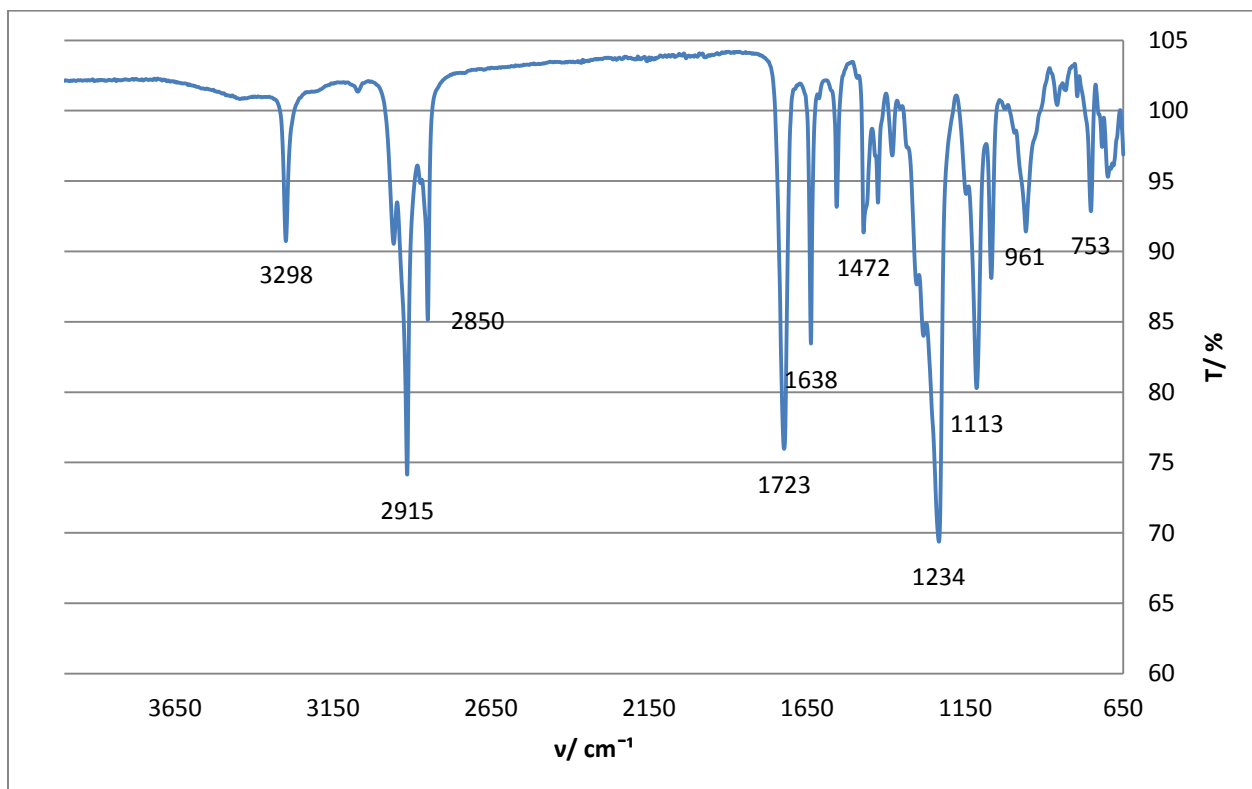
Slika 22: IR spektar uzorka 3 termički starenog 3 dana pri 90 ° C.



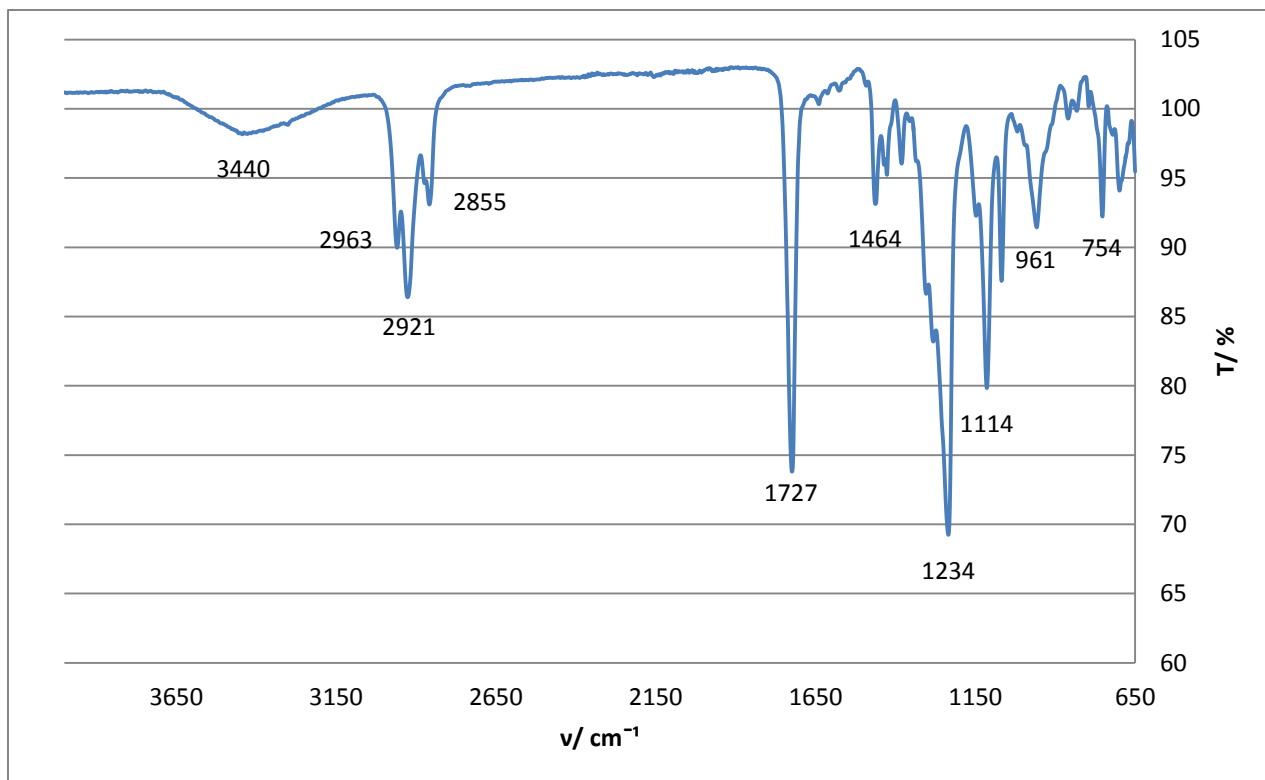
Slika 23: IR spektar uzorka 4 termički starenog 5 dana pri 90 ° C.



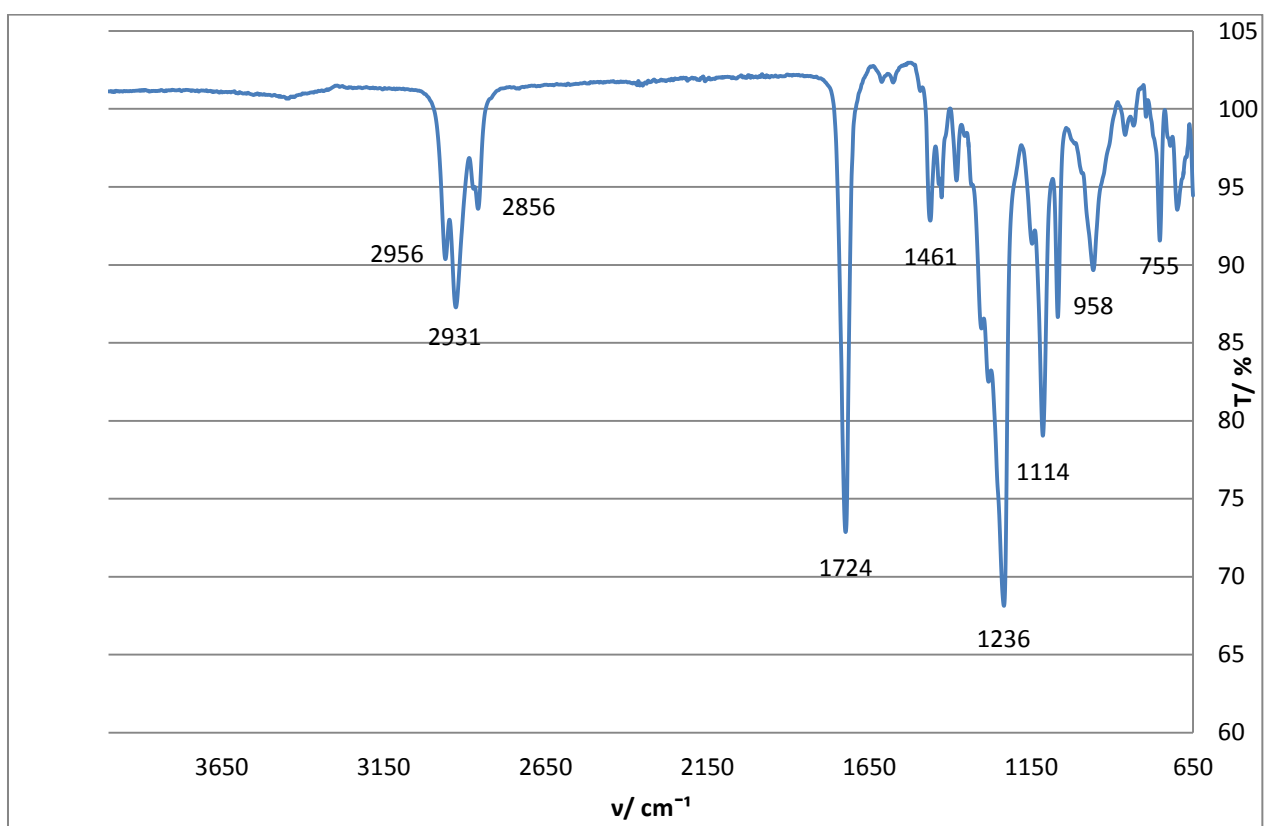
Slika 24: IR spektar uzorka 5 termički starenog 7 dana pri 90 ° C.



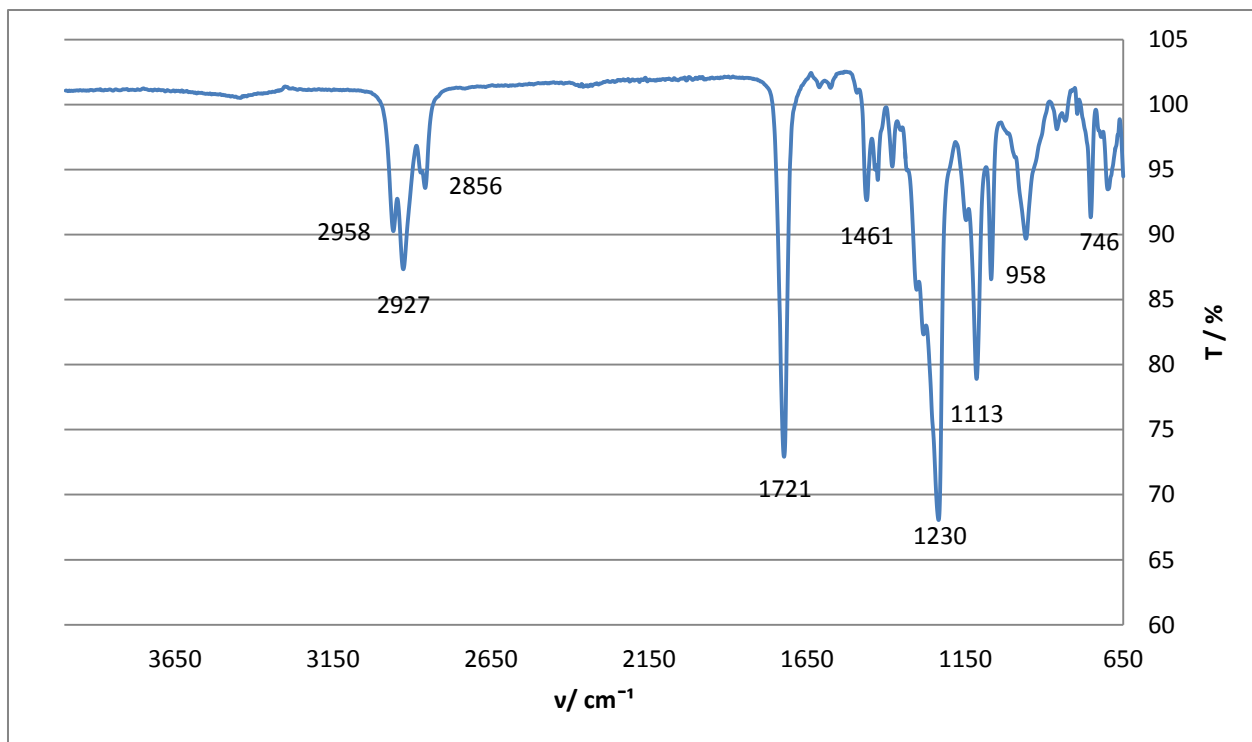
Slika 25: IR spektar uzorka 6 termički starenog 10 dana pri 90 ° C.



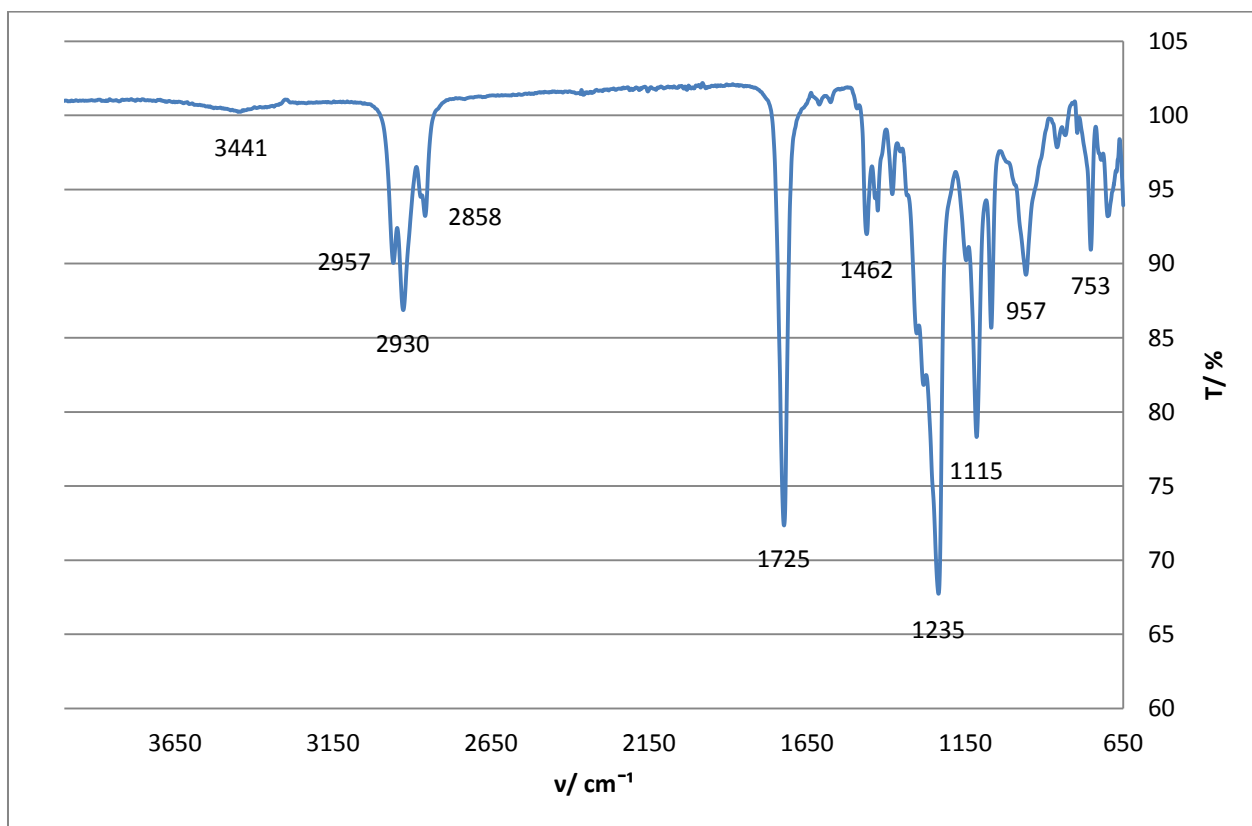
Slika 26: IR spektar uzorka 7 termički starenog 1 dan na 120 ° C.



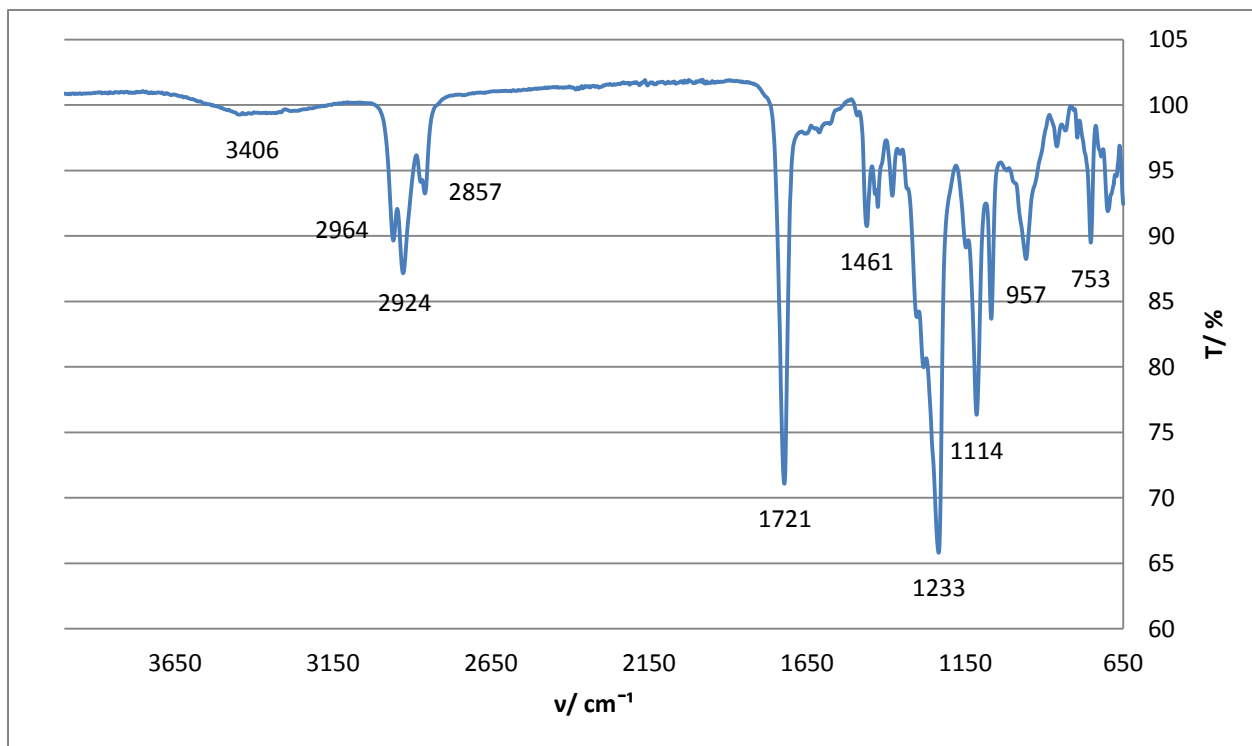
Slika 27: IR spektar uzorka 8 termički starenog 2 dana pri 120 ° C.



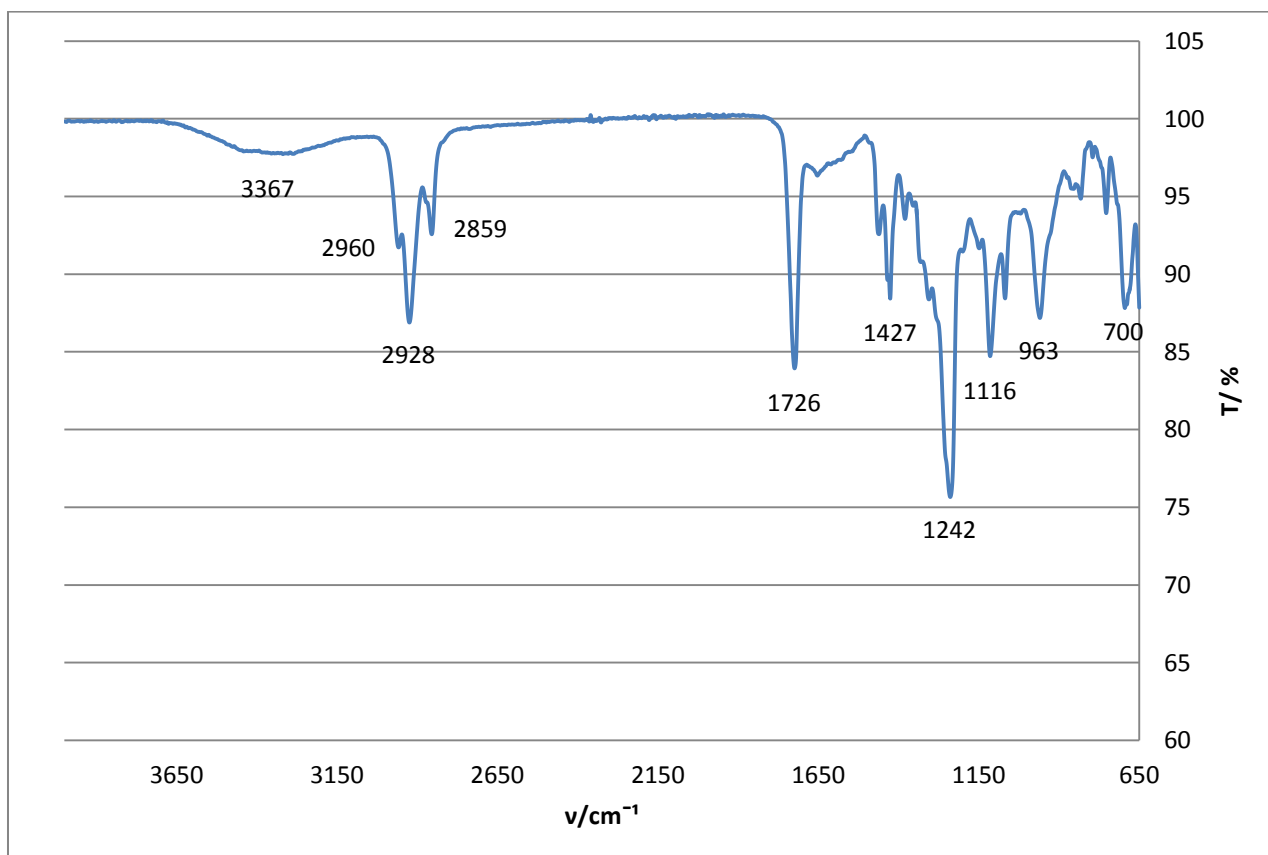
Slika 28: IR spektar uzorka 9 termički starenog 3 dana pri 120 ° C.



Slika 29: IR spektar uzorka 10 termički starenog 4 dana pri 120 ° C.



Slika 30: IR spektar uzorka 11 termički starenog 5 dana pri 120 ° C.



Slika 31: IR spektar korištenog uzorka (degradirana cjevčica).

4.2. REZULTATI BUBRENJA

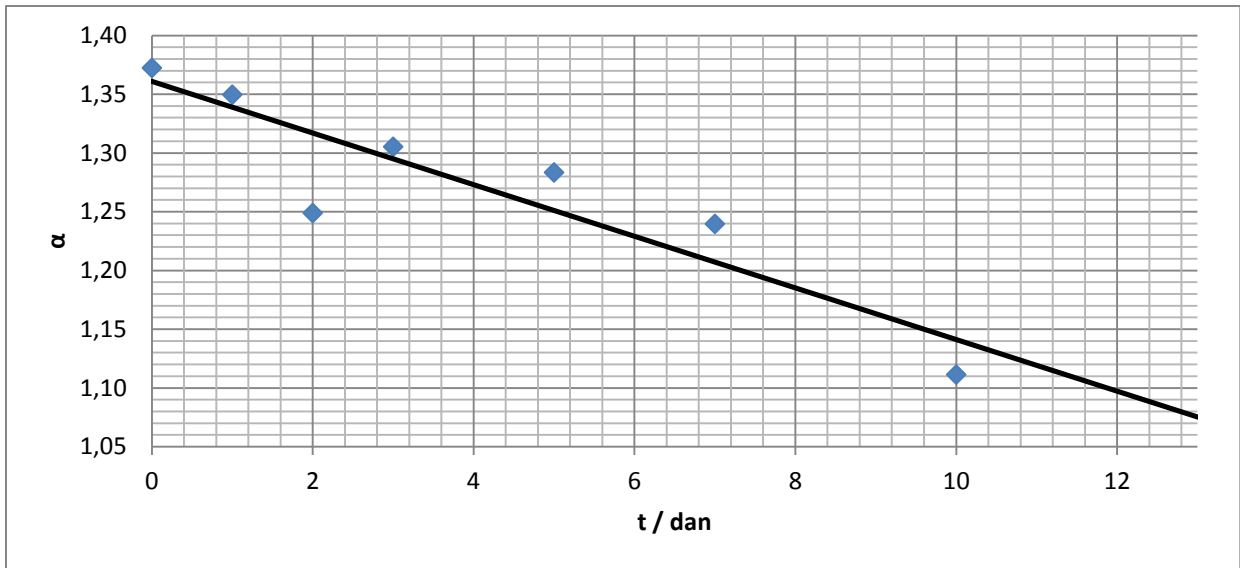
U tablicama 3 i 4 te na slikama 32 i 33 prikazani su rezultati bubrenja slijepe probe termički starenih uzoraka pri različitim temperaturama i različitim vremenima izloženosti uzoraka toplinskom utjecaju.

Tablica 3: Rezultati bubrenja za termički starene uzorke pri 90 ° C.

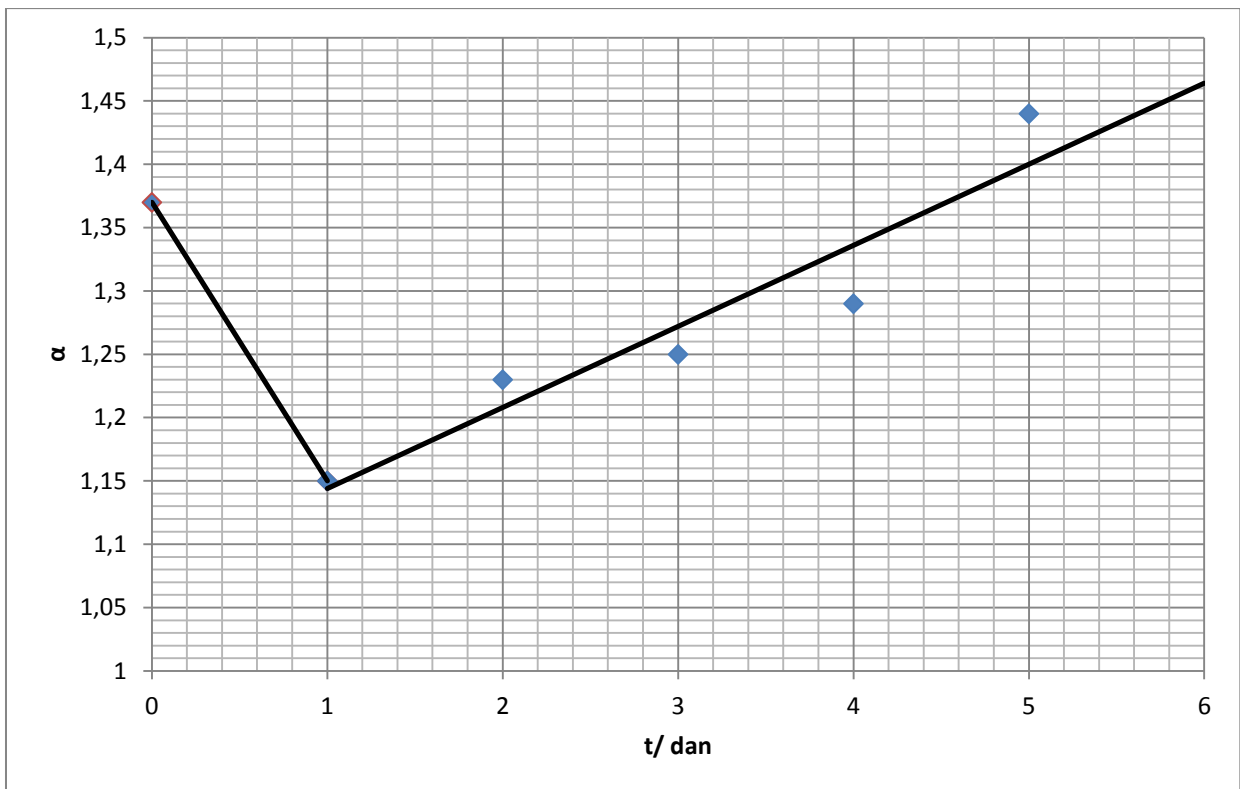
| Uzorci | Slijepa proba | 1 dan | 2 dana | 3 dana | 5 dana | 7 dana | 10 dana |
|----------------|---------------|-------|--------|--------|--------|--------|---------|
| m_0 / mg | 20,75 | 37,40 | 40,64 | 22,56 | 29,06 | 32,41 | 22,66 |
| m_1 / mg | 49,98 | 90,67 | 91,45 | 50,97 | 67,04 | 71,16 | 45,65 |
| m_2 / mg | 49,60 | 87,83 | 92,65 | 52,63 | 65,37 | 73,23 | 50,10 |
| m_3 / mg | 48,11 | 85,14 | 90,10 | 52,43 | 66,67 | 73,38 | 47,79 |
| \bar{m} / mg | 49,23 | 87,88 | 91,40 | 52,01 | 66,36 | 72,59 | 47,85 |
| α | 1,37 | 1,35 | 1,25 | 1,31 | 1,28 | 1,24 | 1,11 |

Tablica 4: Rezultati bubrenja za termički starene uzorke pri 120 ° C.

| Uzorci | 1 dan | 2 dana | 3 dana | 4 dana | 5 dana |
|----------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| m_0 / mg | 41,81 | 32,22 | 31,86 | 31,25 | 25,91 |
| m_1 / mg | 89,42 | 72,59 | 72,64 | 72,93 | 62,97 |
| m_2 / mg | 92,15 | 71,40 | 72,81 | 73,19 | 62,00 |
| m_3 / mg | 88,17 | 71,48 | 69,19 | 68,17 | 64,90 |
| \bar{m} / mg | 89,91 | 71,82 | 71,55 | 71,43 | 63,29 |
| α | 1,15 | 1,23 | 1,25 | 1,29 | 1,44 |



Slika 32: Ovisnost stupnja bubrenja o vremenu izloženosti toplinskom utjecaju pri temperaturi od 90 °C.



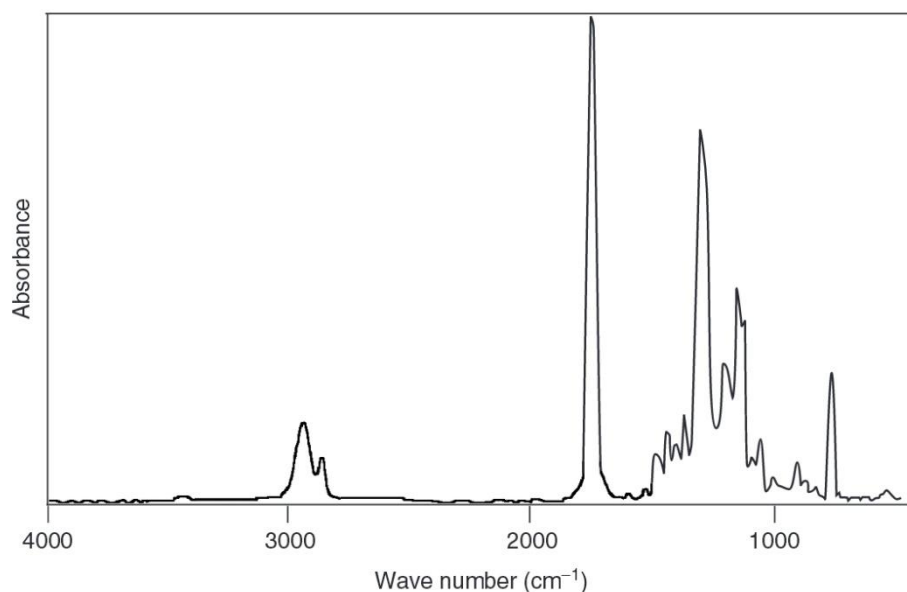
Slika 33: Ovisnost stupnja bubrenja o vremenu termičkog starenja pri temperaturi od 120 °C.

5. RASPRAVA

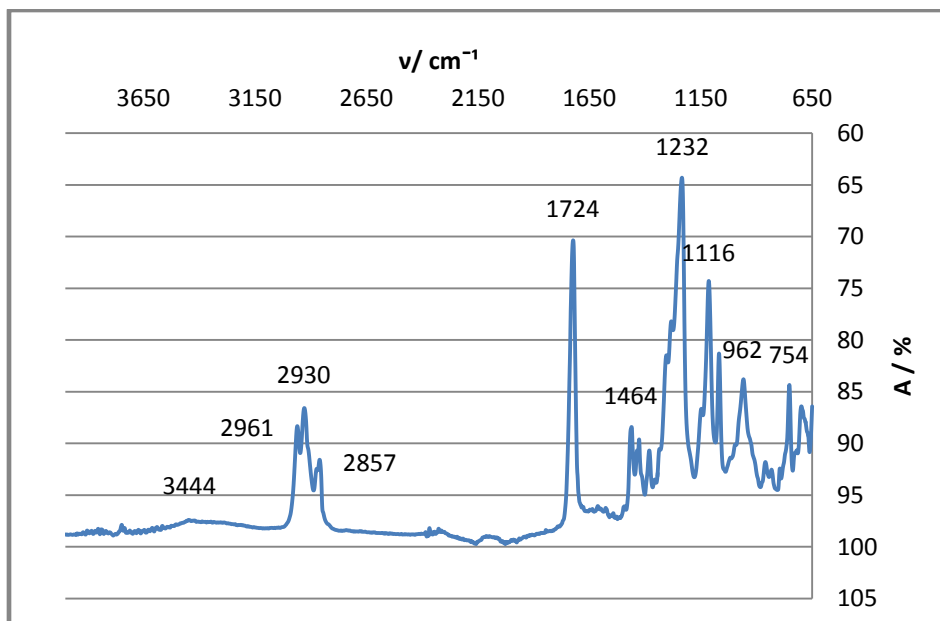
5.1. ODREĐIVANJE STRUKTURE UZORAKA IZ FTIR SPEKTRA

Na temelju IR spektra slijepe probe može se približno odrediti od kojeg su polimernog materijala izrađene cjevčice za slušne aparate. Identifikacija polimera započinje identificiranjem funkcionalnih skupina. Najuočljivija među njima je karbonilna skupina, C=O, koja daje jaku transmitaciju u području od 1870 do 1540 cm^{-1} . Na IR spektru slijepe probe može se vidjeti oštar pik na 1724 cm^{-1} što odgovara transmitaciji C=O skupine. Tri pika srednjih/ slabih intenziteta u području od 2960 do 2857 cm^{-1} ukazuju na prisutnost CH, CH₂ i CH₃ skupina. U prilog tome također idu i pikovi slabih intenziteta u području 1460 cm^{-1} . Srednji i slabi intenziteti pikova u području 2900 cm^{-1} pokazuju da su CH, CH₂ i CH₃ skupine manje zastupljene u istraživanom polimeru u odnosu na polimere kao što su npr. polietilen i polipropilen koji u IR spektru pokazuju jaku transmitaciju u području oko 2900 cm^{-1} . Oštar pik jakog intenziteta na 1232 cm^{-1} odgovara C—C(=O)—C skupini. Pik do njega na 1116 cm^{-1} ukazuje na estersku vezu, C—O—C [6].

Sljedeći korak u identifikaciji polimera jest usporedba s drugim spektrima različitih polimera. Njihovim proučavanjem ustanovljeno je da se spektar istraživanog polimera najviše podudara sa spektrom polietilen tereftalata (slike 34 i 35) [10].

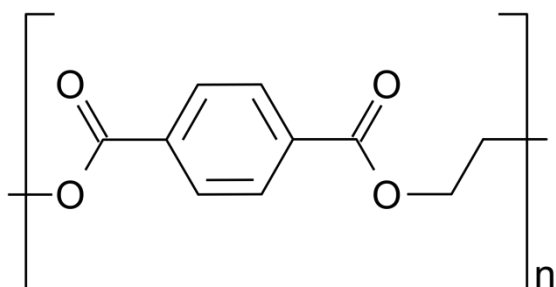


Slika 34: IR spektar polietilen tereftalata (PET).



Slika 35: IR spektar slijepe probe.

Vidljivo je da dva polimera pokazuju gotovo istu apsorpciju u području oko 2900 cm^{-1} , koje odgovara CH , CH_2 i CH_3 skupinama. Mali pikovi u području 1464 cm^{-1} koji prate te skupine su također prisutni u oba spektra s naglaskom na tome da postoje razlike. Pikovi koji indiciraju ketonsku skupinu isto se razlikuju. Kod spektra PET-a taj pik je većeg intenziteta nego kod spektra istraživanog polimera. Obrnuto, pik na 1232 cm^{-1} većeg je intenziteta u spektru istraživanog polimera nego u spektru PET-a. Pikovi koji ukazuju na estersku skupinu prisutni su oba spektra ali postoje razlike u intenzitetima te susjednim pikovima. Unatoč razlikama može se pretpostaviti da je istraživani polimer u osnovi polietilen tereftalat. To se može zaključiti na temelju mjerenih IR spektara i njihovom usporedbom s IR spektrima polimernih materijala dostupnih u literaturi. Funkcionalne skupine identificirane u spektru slijepe probe potkrepljuju ovu pretpostavku (slika 36).



Slika 36: Struktura PET-a.

Termičko starenje uzrokuje promjene u strukturi što se lako uočava u IR spektrima. Pokazalo se da izloženost uzoraka toplinskom utjecaju tijekom jednog dana pri 90 °C uzrokuje porast intenziteta linija u području oko 2900 cm^{-1} , što upućuje na nastanak novih CH veza. Nasuprot tomu, linijama koje ukazuju na prisutnost C=O, C—C(=O)—C i C—O—C skupina smanjio se intenzitet pod utjecajem topline. Spektri uzoraka tretiranih termički dulje od jednog dana pri 90 °C pokazuju ponovni porast intenziteta tih spektralnih linija i pad intenziteta linija u području oko 2900 cm^{-1} . Te su promjene relativno male i ukazuju na manje promjene u strukturi materijala. Međutim, nakon tretmana uzorka u trajanju od 10 dana, uočljive su veće promjene u spektru. Intenzitet linije u području oko 2900 cm^{-1} se znatno povećao i pojavio se novi pik na 3300 cm^{-1} koji ukazuje na pojavu slobodne OH skupine. OH skupina najvjerojatnije nastaje kidanjem C=O veze. Slobodna OH skupina podrazumijeva OH skupinu nepovezanu vodikovom vezom s ostalim atomima u polimeru. Uzrok tome je mali broj takvih skupina što kao rezultat daje oštar pik u području oko 3300 cm^{-1} . Pretpostavlja se da bi daljnjim zagrijavanjem nastao veći broj OH skupina te da bi se pojavio široki i tupi pik u području oko 3300 cm^{-1} koji je karakterističan za vodikovom vezom povezane OH skupine. Isti učinak bi trebalo imati i povećanje temperature. Spektar uzorka zagrijavanog 1 dan pri 120 °C to i potvrđuje. Na njemu se može vidjeti široki pik u području oko 3300 cm^{-1} . Međutim, spektari uzoraka tretiranih dulje od 1 dan pri 120 °C ne pokazuju taj pik. Razlog tome najvjerojatnije je ponovni nastanak C—C(=O)—C i C—O—C skupina što se može vidjeti iz povećanja intenziteta linija karakterističnih za te skupine.

IR spektar degradirane cjevčice pokazuje prisutnost široke linije, tupog pika koji odgovara OH skupinama. Bitna promjena koja se vidi je znatno smanjenje intenziteta linija koje ukazuju na C=O, C—C(=O)—C i C—O—C skupine. Pošto je uzorak degradirane cjevčice tvrd, a svi ostali uzorci meki, može se pretpostaviti da gubitak tih triju skupina uzrokuje očvršćivanje cjevčice, što dovodi do drastične promjene u njezinim mehaničkim svojstvima i čini ju neprikladnom za daljnju uporabu.

5.2. TERMIČKO DEGRADIRANJE UZORAKA ODREĐENO BUBRENJEM

Slika 32 pokazuje kako stupanj bubrenja pada s vremenom termičkog tretiranja uzoraka pri 90 °C. Razlog tome je što visoka temperatura uzrokuje brže gibanje lanaca te veći broj uspješnih sudara molekula, a to rezultira stvaranjem novih poprečnih veza odnosno

umreženjem. Umreženje uzrokuje povećanje molekulske mase lanaca te stvaranje gustih čvrstih trodimenzijskih struktura u koje otapalo teže prodire. Promatranjem uzorka slijepe probe i uzorka koji je tretiran 10 dana pri 90 °C može se vidjeti razlika u debljini stijenki i transparentnosti cjevčica. Cjevčica koja je bila izložena utjecaju topline je postala mutna i ima tanje stijenke, što također upućuje na očvršćivanje materijala uzrokovano umreženjem i slaže sa smanjenjem stupnja bubrenja. Uz to, gubitak transparentnosti uzorka često upućuje na kristalizaciju. Naime, povećanjem temperature, segmenti lanaca postaju sve gibljiviji pa se stoga može očekivati i njihovo slaganje u prostoru koje dovodi do stvaranja pravilnih čvrstih struktura. Slika 33 pokazuje kako stupanj bubrenja raste s vremenom tretiranja uzoraka pri 120 °C ako je vrijeme izloženosti uzorka dulje od jednog dana. Nasurot tomu, za kratko vrijeme tretiranja uzorka (1 dan), uočava se obrnuti učinak, sličan onome kod uzoraka tretiranih na nižoj temperaturi. Nakon prvoga dana termičkog starenja pri 120 °C, uzorak postaje krući, vjerojatno zbog umreženja lanaca. Duljim toplinskim tretmanom pri višoj temperaturi dolazi najvjerojatnije do suprotnog učinka, tj. do kidanja lanaca te nastajanja manjih molekulskih masa. Rezultat toga je povećanje stupnja bubrenja, a uzorak postaje mekši i ljepljiv. Usporedbom slijepe probe i uzorka tretiranog 5 dana pri 120 °C može se vidjeti kako je stijenka zagrijavane cjevčice mnogo deblja od stijenke slijepe probe. Uz to, zagrijani uzorak je također ljepljiv. Uzrok tome su upravo lanci malih molekulskih masa nastali termičkom degradacijom. Oba zapažanja se slažu s rezultatima prikazanim u ovom radu.

Rezultati ovoga rada ukazuju na potrebu daljnjih detaljnijih analiza kojima bi se ispitao utjecaj ubrzanog termičkog starenja na promjene u termičkim i mehaničkim svojstvima materijala. Preciznije odgovore na pitanja koja se otvaraju na temelju analize rezultata ovoga rada dobilo bi se primjenom razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC) te dinamičko-mehaničkom analizom (DMA). Učinak topline na promjenu molekulske mase trebalo bi potvrditi metodom kromatografije isključenja po veličini (SEC; stariji naziv kromatografija na poroznom gelu, GPC). Povrh toga, za dodatnu potvrdu zaključaka iz ovog rada bilo bi poželjno ispitati učinak utjecaja toplinskog tretmana cjevčica pri temperaturi ljudskog tijela (37 °C) u trajanju od 30 odnosno 60 dana, što su realni uvjeti pri kojima se događa degradacija cjevčica tijekom uporabe.

6.ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih IR spektara može se zaključiti da je polimer od kojeg je građena cjevčica sličan po strukturi polietilen tereftalatu. Na to upućuje prisutnost specifičnih funkcionalnih skupina. Pokazalo se također, da se ubrzanim termičkim starenjem mijenja struktura početnog materijala. IR spektar degradirane cjevčice pokazuje prisutnost OH skupina te manjak C=O, C—C(=O)—C i C—O—C skupina u strukturi. Pošto je degradirana cjevčica tvrda i nesavitljiva može se zaključiti da gubitak C=O, C—C(=O)—C i C—O—C skupina uzrokuje očvršćivanje. Termičko starenje uzoraka uzrokuje vrlo malo smanjenje intenziteta linija pa se stoga ne može konstatirati da je utjecaj topline glavni uzrok degradacije cjevčice.

Rezultati bubrenja su potvrdili toplinskim tretiranjem uzoraka pri 90 °C dolazi do umrežavanja, dok pri 120 °C dolazi do kidanja lanaca. Stoga, tretman pri nižoj temperaturi ima za posljedicu očvršćivanje materijala, dok tretmanom pri višoj temperaturi uzorak postaje mekši i ljepljiv. Usporedbom uzoraka podvrgnutih termičkom starenju s uzorkom korištene cjevčice, uočava se da je korištena cjevčica znatno jače degradirana te se na temelju ove činjenice može zaključiti da izloženost cjevčica za slušne aparate toplini ljudskoga tijela nije glavni uzrok degradacije materijala.

Za dodatnu potvrdu navedenih zaključaka i detaljniju analizu utjecaja topline ljudskoga organizma na degradaciju cjevčica, bilo bi poželjno napraviti dodatne analize.

7. LITERATURA

1. <https://www.bio.org/what-biotechnology>
2. <https://www.nidcd.nih.gov/health/hearing-aids>
3. http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Physical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy
4. <https://en.wikipedia.org/wiki/Infrared>
5. https://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_spectroscopy
6. Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, David J. Kiemble, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th Edition, (2011) Chapter 2 Infrared spectroscopy, 72- 110.
7. <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>
8. https://en.wikipedia.org/wiki/Fourier_transform_infrared_spectroscopy
9. Universal ATR Sampling Accessory User's Guide, Perkin-Elmer.
10. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470060520.app1/pdf>
11. <https://portal.uniri.hr/Projekti/371?controler=projekti>
12. Ivan Filipović, Stjepan Lipanović, Opća i anorganska kemija 1. dio, Školska knjiga- Zagreb 1987. VI izdanje.
13. S. H. Pine, Organska kemija (prijevod I. Bregovec i V. Rapić). Školska knjiga, Zagreb, 1994.
14. Zvonimir Janović, Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
15. <http://www.campoly.com/files/3013/5216/6056/005.pdf>
16. F.W. Billmeyer, jr. , Textbook of polymer science, 3rd Edition, 1984.
17. https://en.wikipedia.org/wiki/Polymer#Polymer_degradation

ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: Deni Uršičić

Datum rođenja: 29.11. 1994.

Mjesto rođenja: Rijeka

Nacionalnost: Hrvat

Adresa: Krimeja 13, 51000 Rijeka

E-mail: deni.ursicic1994@gmail.com

Izobrazba: 2009-2013- Prirodoslovna i grafička škola u Rijeci- smjer Prirodoslovna gimnazija.

Poznavanje stranih jezika: Engleski

Radno iskustvo: Organizacija sportskih manifestacija, razni studentski poslovi, vođenje treninga.

Aktivnosti i vještine: Judo, sudjelovanje na raznim natjecanjima iz Judo, planinarenje, informatičke vještine (Photoshop, Excel, Word, Powerpoint), demonstracije, kaskaderstvo.

Uspjesi u sportu: Nosilac crnog pojasa u Judu, višestruki osvajač medalja na seniorskim i sveučilišnim prvenstvima.