

Učinak kompatibilizacije polietilena s otpadnim poliamidnim prahom na toplinska svojstva i stabilnost mješavina

Bogović, Katarina

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:756116>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Bogović

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Bogović

**UČINAK KOMPATIBILIZACIJE POLIETILENA S
OTPADNIM POLIAMIDNIM PRAHOM NA TOPLINSKA
SVOJSTVA I STABILNOST MJEŠAVINA**
DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

doc. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

doc. dr. sc. Iva Movre Šapić

Zagreb, rujan 2022.

Najljepša hvala mentorici, prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević na stručnim savjetima, podršci, razumijevanju i nesebičnoj pomoći pri izradi ovoga rada.

Zahvaljujem se ostalim djelatnicama Zavoda za inženjerstvo površina polimernih materijala na pruženoj pomoći i strpljenju.

Velika hvala roditeljima, braći, djedu, baki i užoj obitelji na potpori koju su mi pružali tijekom studija. Zahvaljujem se kolegama i kolegicama koji su mi pomagali na različite načine tijekom studiranja.

SAŽETAK

U ovom radu ispitan je utjecaj dodatka kompatibilizatora PEGMA mješavinama PE/PA na toplinska svojstva i stabilnost. Nekompatibilizirane PE/PA i kompatibilizirane PE/PA/PEGMA mješavine pripremljene su u Brabender gnjetilici i hidrauličkoj preši postupkom iz taline. Toplinska svojstva čistih polimera polietilena (PE), poliamida (PA), kompatibilizatora PEGMA, nekompatibiliziranih PE/PA i kompatibiliziranih PE/PA/PEGMA mješavina istražena su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), a toplinska stabilnost određena je primjenom termogravimetrijske analize (TGA).

Rezultati DSC analize pokazali su kako miješanje polimera PE i PA u različitim omjerima kao i dodatak kompatibilizatora ne utječe znatno na talište i kristalište PE i PA faze, te nemaju značajan utjecaj na kristalnost PE u mješavinama. Međutim, rezultati pokazuju da prisutnost PE ograničava kristalizaciju PA, posebno uzoraka sa 60% i 80% PE.

TGA analizom utvrđeno je da miješanjem polimera PE i PA u različitim omjerima te dodatkom kompatibilizatora PEGMA dolazi do povećanja vrijednosti temperature početka razgradnje poliamida što upućuje na pozitivan učinak kompatibilizatora na toplinsku stabilnost mješavina.

Ključne riječi: PA, PE, kompatibilizator PEGMA, PE/PA mješavine, PE/PA/PEGMA mješavine, toplinska svojstva, toplinska stabilnost

ABSTRACT

In this paper, the effect of addition of compatibilizer PEGMA to PE/PA blends on thermal properties and stability were investigated. Non-compatibilized PE/PA and compatibilized PE/PA/PEGMA blends were prepared in a Brabender kneader and hydraulic press using melt process. The thermal properties of pure polyethylene (PE), polyamide (PA), compatibilizer PEGMA, non-compatibilized PE/PA and compatibilized PE/PA/PEGMA blends were investigated using differential scanning calorimetry (DSC), and thermal stability was determined using thermogravimetric analysis (TGA).

The results of the DSC analysis showed that the mixing of PE and PA polymers in different proportions as well as the addition of compatibilizers do not significantly affect the melting point and crystallinity of the PE and PA phases, and do not have a significant impact on the crystallinity of PE in the blends. However, the results show that the presence of PE limits the crystallization of PA, especially the samples with 60% and 80% PE.

By TGA analysis, it was determined that by mixing PE and PA polymers in different proportions and by adding the PEGMA compatibilizer, the value of the temperature at which the polyamide begins to decompose increases, which indicates a positive effect of the compatibilizer on the thermal stability of the mixtures.

Key words: PA, PE, compatibilizer PEGMA, PE/PA blends, PE/PA/PEGMA blends, thermal properties, thermal stability

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Općenito o polimerima	2
2.2. Podjela polimera	3
2.2.1. Prema podrijetlu	3
2.2.2. Prema primjenskim svojstvima	4
2.3. Struktura polimera	5
2.3.1. Veličina makromolekula	5
2.3.2. Ponavljajuće jedinice u makromolekuli	6
2.3.3. Opći izgled makromolekule	7
2.3.4. Konfiguracija makromolekule	8
2.3.5. Konformacija makromolekula	8
2.4. Nadmolekulna struktura polimera	10
2.5. Toplinska svojstva polimera	11
2.5.1. Fazna stanja polimera	11
2.6. Toplinska razgradnja polimera	15
2.6.1. Određivanje toplinskih svojstava	15
2.7. Polimerne mješavine	20
2.7.1. Mješljivost polimera	21
2.7.2. Tipovi polimernih mješavina	22
2.8. Kompatibilizacija	24
2.8.1. Nereaktivna kompatibilizacija	24
2.8.2. Reaktivna kompatibilizacija	25
2.9. Morfologija i mehanizam popuštanja polimera i polimernih mješavina	26
3. EKSPERIMENTALNI DIO	29
3.1. Materijali	29
3.2. Priprava uzoraka	31
3.3. Određivanje toplinskih svojstava primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)	33
3.4. Određivanje toplinske stabilnosti primjenom termogravimetrijske analize (TGA)	34
4. REZULTATI I RASPRAVA	35
4.1. FIZIČKA I FAZNA STANJA I PRIJELAZI	35
4.1.1. Fizička i fazna stanja i prijelazi polimera PE i PA te kompatibilizatora PEGMA	35
4.1.2. Fizička i fazna stanja i prijelazi mješavina	39
4.2. TOPLINSKA STABILNOST	49

4.2.1. Određivanje toplinske stabilnosti polimera PE, PA i kompatibilizatora PEGMA	49
4.2.2. Određivanje toplinske stabilnosti mješavina	52
5. ZAKLJUČCI	61
6. LITERATURA	63
ŽIVOTOPIS	66

1. UVOD

Posljednjih nekoliko godina polimerne mješavine postale su sastavni dio u svakodnevnoj uporabi i u različitim područjima industrije. Polimerni materijali u velikoj mjeri zamjenjuju metale, staklo i keramiku. Međutim, velika potrošnja plastičnih materijala izazvala je zabrinutost za okoliš i sve veću potrebu za njihovom ponovnom upotrebom. Stoga se sve više provodi obrada i recikliranje polimernih materijala.

Polimerne mješavine pružaju dobro rješenje za potrebe industrije, troškovi miješanja polimera su manji kao i potrebno vrijeme za razvoj novog materijala. Naime, miješanje se provodi kako bi se postigla bolja svojstva polimernog materijala u odnosu na čiste polimere. Budući da su većina polimera nemješljivi, kompatibilizacija je neizostavan postupak za dobivanje polimernih mješavina željenih mehaničkih i toplinskih svojstava.

Poliamid (PA) je polimer velikog značaja u industriji koji zaostaje nakon 3D printanja aditivnom tehnologijom u obliku praha. Miješanjem otpadnog poliamidnog praha s drugim polimerima dolazi do poboljšanja njegovih svojstava te postoji mogućnost daljnje primjene poliamida. Polietilen (PE) je jedan od najkorištenijih polimera u industriji i svakodnevnom životu zbog velike mogućnosti recikliranja, niske cijene, kemijske i toplinske postojanosti, mekan je i elastičan.

U ovome radu istražena su toplinska svojstva i stabilnost PE/PA mješavina bez i s dodatkom rekativnog kompatibilizatora poli(etilen-co-glicidil metakrilat) (PEGMA) pri čemu se koristio otpadni poliamidni prah nakon 3D printanja aditivnom tehnologijom kako bi se ispitala mogućnost njegove daljnje primjene.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Općenito o polimerima

Polimeri su velike makromolekule nastale povezivanjem velikog broja manjih molekula, poznatih kao monomeri, kovalentnim vezama. Proces kojim dolazi do povezivanja monomera i stvaranja polimera naziva se polimerizacija. Riječ “polimer“ dolazi od grčkih riječi “poly“ što znači “mnogo“ i “meros“ što znači “dio“. Monomeri su molekule s elementima ili funkcionalnim skupinama koje međusobno reagiraju i stvaraju velike molekule polimera. [1] Polimer može nastati povezivanjem jedne vrste monomera kao što je polietilen, ili povezivanjem više vrsta monomera, npr. poliester. Molekulska masa i veličina polimera ovise o broju monomera u polimeru koji se označava stupnjem polimerizacije (DP). Zbog svoje velike molekulske mase, polimeri se ponašaju drugačije za razliku od npr. vode. Dakle, polimer se ne topi na određenoj temperaturi već zagrijavanjem omekšava i prelazi u rastaljenu viskoznu masu. Ako se polimeru dodaje voda, on upija vodu, bubri i mijenja svoj oblik. [2]

Polimeri su materijali od velike važnosti koji imaju široku primjenu u svijetu. Koriste se u brojnim industrijama i zastupljeni su u mnogim društvenim aktivnostima zbog kemijske inertnosti, mehaničkih svojstava i prihvatljive cijene. Imaju malu težinu, čvrsti su, lako se oblikuju, izdržljivi su i imaju veliku provodnost. [3]

Prirodni polimeri postoje otkad je Zemlje i bitne su makromolekule koje su najranije civilizacije koristile za proizvodnju materijala u različite svrhe. Polimeri su se pojavili u biljnim, životinjskim i mineralnim oblicima. Ljudi su koristili prirodne polimere poput celuloze, lignina, škroba i kaučuka puno prije samog razumijevanja pojma polimer. Kaučuk je prirodni polimer koji se koristi od 15. stoljeća za igre s loptom. 1800.-ih godina prirodni polimeri počinju se koristiti za proizvodnju mnogih materijala poput vulkanizirane gume i vlakana. Do početka 20. stoljeća sva vlakna su prirodnog podrijetla: pamuk, lan, svila i vuna. [2] Kasnije se sve veća pažnja pridodaje sintetičkim polimerima koji se najviše koriste u proizvodnji i industriji. Sintetički polimeri su moderni materijali koji nastaju kemijskom reakcijom koja omogućava nastanak raznolikih polimera koji se koriste u svim područjima. [4] Najviše korišteni sintetički polimeri su polietilen, poli(vinil klorid), najlon i poliester koji su dobra zamjena za pamuk, vunu i svilu. Monomeri se najčešće dobivaju iz nafte i plina u petrokemiji, a u zadnje vrijeme se potiče proizvodnja sintetičkih polimera iz biomase. [5]

Prisutnost i prirodnih i sintetičkih polimera u svakodnevnom životu je vrlo bitna jer zbog svojih svojstava kao što su snaga, fleksibilnost i postojanost, sastavni su dio brojnih proizvoda koje ljudi koriste. Drvo, pamuk, svila, proteini, teflon, pleksiglas i plastika samo su neki od materijala koji su neophodni za svakodnevni život.[3]

2.2. Podjela polimera

Polimeri se razlikuju po svom ponašanju i na temelju toga mogu se podijeliti prema podrijetlu, fizikalnim i toplinskim svojstvima.[2]

2.2.1. Prema podrijetlu [6]

- 1) *Prirodni polimeri* - polimeri koje se javljaju u prirodi i postoje u prirodnim izvorima poput životinja i biljaka. Uobičajeni primjeri su proteini koji se nalaze i u životinjama i u ljudima, celuloza i škrob iz biljaka ili guma iz lateksa tropskih biljaka.
- 2) *Polusintetski polimeri* - polimeri dobiveni umjetnom modifikacijom prirodnih polimera u laboratoriju. Ova vrsta polimera je vrlo važna poput vulkanizirane gume i acetata celuloze.
- 3) *Sintetski polimeri* - polimeri koji se umjetno sintetiziraju u laboratoriju od spojeva niže molekulske mase. Koriste se svakodnevno, a najznačajniji su polietilen, PVC, polistiren i najlon.

Sintetski polimeri mogu se podijeliti: [6]

a) Prema načinu polimerizacije

- 1) *Homopolimeri i kopolimeri* - homopolimeri su sastavljeni samo od jedne vrste monomera, a kopolimeri od dva ili više različitih monomera.
- 2) *Stupnjeviti i kondenzacijski polimeri* - stupnjeviti polimeri nastaju ponavljajućim dodavanjem monomera, a kondenzacijski polimeri nastaju kombinacijom monomera uz uklanjanje molekula poput vode i alkohola.

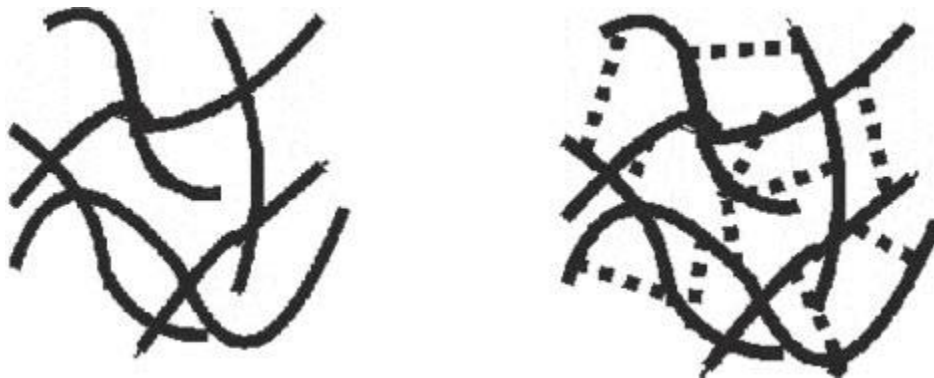
b) Prema strukturi

- 1) *Linearni polimeri* - monomeri su povezani na način da tvore dugi lanac. Imaju visoko talište i veću gustoću. Primjer je poli(vinil klorid) (PVC).

- 2) *Polimeri razgranatog lanca* - monomeri su spojeni u dugi lanac s nekoliko razgranatih lanaca različite duljine. Imaju malu gustoću i nisko talište. Uobičajen primjer je polietilen niske gustoće koji se koristi u plastičnim vrećicama.
- 3) *Umreženi polimeri* - monomeri su povezani na način da tvore trodimenzionalnu mrežu. Kruti su i lomljivi. Primjeri su bakelit i melamin.

2.2.2. Prema primjenskim svojstvima [6]

- 1) *Plastomeri* - linearni su, lančani i termoplastični polimeri, čvrsti na sobnoj temperaturi, mogu omekšati na povišenoj temperaturi i mogu se preoblikovati u različite oblike. Hlađenjem ponovno postaju tvrdi i zadržavaju svoj oblik. U lancu su prisutne Van der Waalove sile između molekula. Plastomeri se lako oblikuju i recikliranje je manje problematično. Koriste se u svakodnevnoj primjeni kao što su odjeća, medicinska primjena, u aparatima te u automobilskim i zrakoplovnim dijelovima. Uobičajeni termoplastični polimeri su PVC, najlon i poliester.
- 2) *Duromeri* - termoaktivni polimeri niske molekulske mase, netopive su krutine koje ne omekšavaju povišenjem temperature. Nakon polimerizacije stvara se umreženi polimer koji se ne može oblikovati zagrijavanjem. Ne može se reciklirati jer zagrijavanjem pucaju poprečne veze i polimer se degradira. Najpoznatiji duromeri su urea, melamin-formaldehid i bakelit.



Slika 1. Plastomeri (1) i duromeri (2). [1]

- 3) *Elastomeri* - čvrsti, elastični polimeri slični gumi. Lako se mogu rastegnuti primjenom male sile. Polimerni lanci povezani su kemijskim vezama, no gustoća umreženja je jako mala što omogućuje rastezanje polimera koji se nakon djelovanja sile vraća u prvobitan oblik. Primjeri elastomera su vulkanizirana i sintetička guma.

- 4) *Vlakna* - polimeri koji imaju jake intermolekulske sile i visoku čvrstoću. Vlakna su fine, fleksibilne niti koje se mogu lako tkati, a česti primjeri vlakana su najlon 66 i poliester. [2]

2.3. Struktura polimera

Prostorni razmještaj atoma određuje oblik makromolekule, a priroda polimernih makromolekula omogućuje velik broj različitih oblika. Polimerne makromolekule uglavnom imaju lančanu strukturu budući da su monomeri povezani u niz. [7] Općenito, struktura se iskazuje statičkim i dinamičkim aspektom. Statičkim aspektom strukture opisuju se tipovi i međusobni položaji strukturnih elemenata odnosno geometrija molekule, a dinamičkim aspektom opisuju se gibljivost makromolekule.[8]

2.3.1. Veličina makromolekula [7]

Sintetski polimer je sustav makromolekula različitog broja monomera i time različitih molekulskih masa. Stoga, karakteriziraju se pomoću dva statička parametra:

- a) *Prosječna molekulska masa* koja ovisi o eksperimentalnoj metodi određivanja. Molekulska masa polimera može se izraziti različitim veličinama:

Brojčani prosjek molekulskih masa, \overline{M}_n , koji predstavlja aritmetičku sredinu mase svih prisutnih molekula. Najvažnije metode su određivanje krajnjih skupina prisutnih u makromolekuli i mjerenje osmotskog tlaka pri difuziji.

Maseni prosjek molekulskih masa, \overline{M}_w , koji predstavlja doprinos masi svake pojedine skupine makromolekula. Određuje se metodama sekundarnog zračenja na makromolekulama i mjerenjem brzine sedimentacije ultracentrifugiranjem.

Z-prosjek molekulskih masa, \overline{M}_z , uzima u obzir broj, veličinu i oblik čestica, a određuje se mjerenjem sedimentacijske ravnoteže makromolekula ultracentrifugiranjem razrijeđenih polimernih otopina.

Viskozni prosjek molekulskih masa, \overline{M}_v , koji se dobije mjerenjem relativnih viskoznosti polimernih otopina.

- b) *Raspodjela molekulskih masa* omogućuje procjenu polidisperznosti uzorka. Dobiva se na temelju omjera brojčanog i masenog prosjeka molekulskih masa. Za monodisperzne sustave vrijedi $\overline{M}_n \cong \overline{M}_w$, a u polidisperznim sustavima vrijedi $\overline{M}_n < \overline{M}_w$. Sustav je

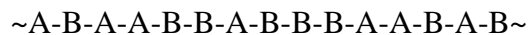
polidispezniji što je veća razlika između brojčanog i masenog prosjeka molekulskih masa.

2.3.2. Ponavljajuće jedinice u makromolekuli [7]

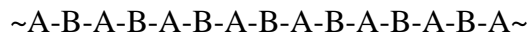
Prema broju tipova ponavljajućih jedinica postoje dvije vrste polimera:

- a) *Homopolimeri* čije su molekule izgrađene od jedne vrste ponavljajuće jedinice
- b) *Kopolimeri* čije su molekule izgrađene od različitih vrsta ponavljajućih jedinica. Ponavljajuće jedinice mogu se povezivati različitim redoslijedom, stoga kopolimeri mogu biti:

Statistički kopolimeri – nasumičan redoslijed ponavljajućih jedinica:



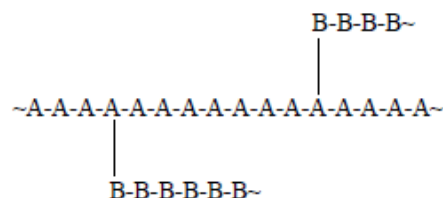
Alternirajući kopolimeri – postoji pravilan redoslijed povezivanja ponavljajućih jedinica:



Blok kopolimeri – u lancu se naizmjenično izmjenjuju niz s jednom, a zatim s drugom vrstom ponavljajućih jedinica:



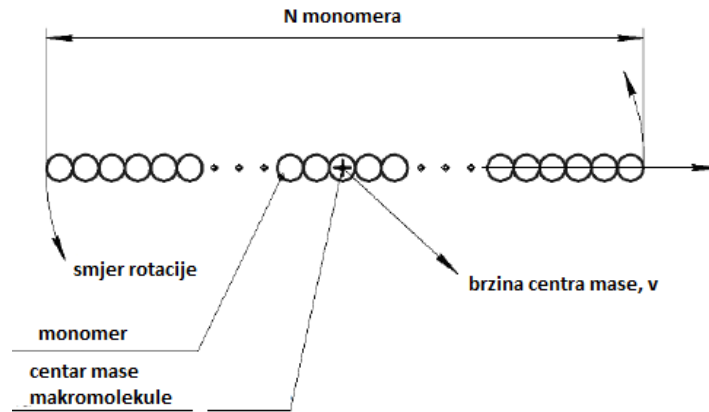
Cijepljeni (grafit) kopolimeri – na osnovni lanac jedne vrste ponavljajućih jedinica vežu se kraći lanci druge vrste ponavljajućih jedinica:



2.3.3. Opći izgled makromolekule [7]

Makromolekule mogu biti:

- a) *Linearne* – ponavljajuće jedinice vezane su u niz u lancu gdje je svaka jedinica povezana s dvije susjedne ponavljajuće jedinice.



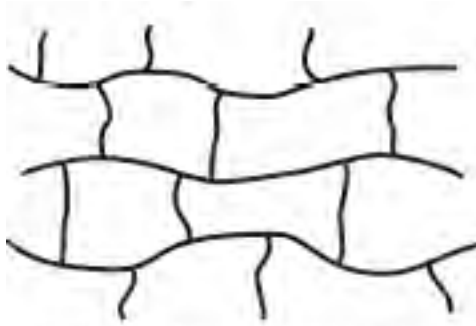
Slika 2. Shema linearne makromolekule.[9]

- b) *Granate (razgranate)* – za neke ponavljajuće jedinice još su vezani bočni lanci manjeg stupnja polimerizacije. Veličina i raspored bočnih lanaca određuju svojstva makromolekula. Ukoliko su na glavni lanac vezani kratki bočni lanci, makromolekula će zadržati većinu svojstava, no u slučaju da su za glavni lanac vezani dugački bočni lanci koji se isprepliću, doći će do promjene svojstava.



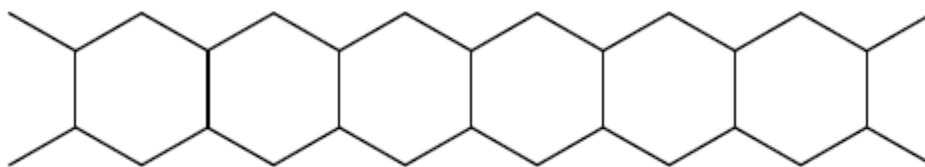
Slika 3. Shema razgranate makromolekule.

- c) *Umrežene* – bočni lanci su povezani kovalentnim vezama, nema glavnog lanca nego sve ponavljajuće jedinice tvore trodimenzijsku strukturu.



Slika 4. Shema umrežene makromolekule.[18]

d) *Ljestvaste* – ponavljajuće jedinice su međusobno povezane s po dvije kemijske veze.



Slika 5. Shema ljestvaste makromolekule.

2.3.4. Konfiguracija makromolekule [8]

Konfiguracija makromolekula definira prostorni razmještaj atoma oko C-atoma. Kidanjem kemijske veze, molekula može promijeniti konfiguraciju. Postoje četiri razine strukturiranja makromolekula:

- a) *Konfiguracija ponavljajuće jedinice* – pokazuje koliko se ponavljajuća jedinica razlikuje od monomera i definira konfiguraciju bočnih skupina.
- b) *Bliski konfiguracijski poredak* – opisuje vezu između susjednih ponavljajućih jedinica.
- c) *Daleki konfiguracijski poredak* – opisuje nizove ponavljajućih jedinica iste stereoregularnosti i raznih vrsta ponavljajućih jedinca u kopolimerima.
- d) *Konfiguracija makromolekule kao cjeline* – općenito opisuje izgled makromolekule.

2.3.5. Konformacija makromolekula [8]

Konformacije makromolekula podrazumijevaju oblike molekula koji prelaze jedan u drugi zbog utjecaja sekundarnih veza i toplinskih gibanja. Molekula može imati različite konformacije koje prelaze jedna u drugu bez kidanja kemijskih veza. Konformacije koje ima

neka molekula nisu energijski ravnopravne. Potencijalna energija stabilne konformacije molekule je minimalna, a nestabilne konformacije predstavljaju prijelaze između stabilnih konformacija.

Konformacija makromolekula ovisi o interakciji susjednih i udaljenih mera stoga postoje četiri konformacijske razine:

- a) *Konformacija ponavljajuće jedinice* – gibanja ponavljajućih jedinica ovise o susjednim ponavljajućim jedinicama zbog intermolekulne interakcije molekula i atoma. Rotacija bočnih skupina ili rotacija oko kemijske veze opisuje konformaciju ponavljajućih jedinica.
- b) *Bliski konformacijski poredak* – opisuje se rotacijom oko kemijskih veza u osnovnom lancu. Linearne molekule imaju veliku slobodu gibanja oko C-C veza. Gibanje lineranih molekula najčešće ograničava tetraedarska struktura C-atoma.
- c) *Daleki konformacijski poredak* – opisuje simetriju zavoja koji su nastali rotacijom većih dijelova makromolekule.
- d) *Konformacija makromolekule kao cjeline* – posljedica je serije rotacija oko veza između ponavljajućih jedinica. U realnim sustavima dolazi do steričkih ometanja pa svaka molekula zauzima konformaciju u kojoj postiže stanje maksimalne entropije. Stoga, molekula najvjerojatnije zauzima oblik koji se naziva statističko klupko. U takvoj konformaciji najčešće se pronalaze amorfni polimeri u čvrstom stanju ili u otopinama koji su vrlo fleksibilni te su svi kutovi jednostrukih veza u *trans* položaju.

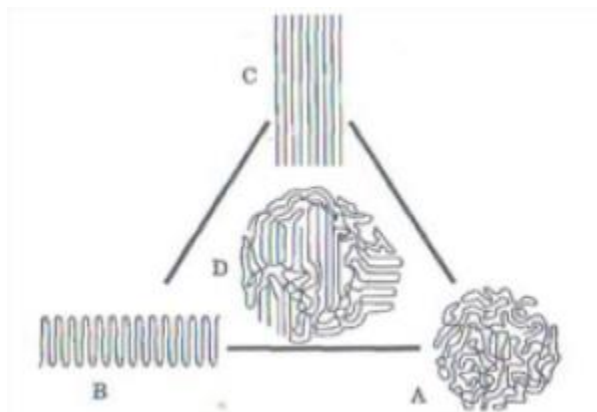


Slika 6. Konfromacija statističkog klupka.

2.4. Nadmolekulna struktura polimera [8]

Nadmolekulna struktura nastaje kao rezultat prostornog uređivanja molekula. Sastavljena je od elemenata višeg reda u odnosu na atome u molekularnoj strukturi te može imati različite stupnjeve uređenosti od nesređenih, amorfni područja kao u kapljevinama, do sređenih, kristalnih područja, kad dolazi do ponavljanja određenog trodimenzijskog motiva. Amorfnu polimernu strukturu karakterizira odsutnost bilo kojeg pravilnog poretka molekula nego se taj sastav i u čvrstom stanju nalazi u stanju nereda. Stoga, skup polimernih molekula može stvarati mrežu isprepletenih makromolekula poput nakupine skuhanih špageta ili se pojedine klupčaste makromolekule mogu preklapati i stvarati poliedarske ili ćelijaste nakupine.

Morfologija polimera je uzrok što makromolekule tvore djelomično uređene strukture budući da su polimerni sustavi u većini slučajeva sastavljeni od kristalnih područja u amorfnoj osnovi te se nazivaju kristalastim polimerima. Ukoliko se pojedini segmenti mogu lako međusobno pravilno poredati postoji velika mogućnost nastajanja kristalnih područja zbog velikog međusobnog privlačenja. Veća sklonost prema stvaranju uređenih kristalnih područja javlja se kada su sekundarne veze jače.



Slika 7. Morfološka građa polimera: A-amorfno: B-savijeno, kristalno; C-izduženo, kristalno; D-kristalasto područje.

Linearne makromolekule pokazuju sklonost prema međusobnom pakiranju u snopove pa neki polimeri imaju veći stupanj kristalnosti. Druge vrste makromolekula mogu se povezivati jakim sekundarnim silama, ili istodobno imaju oba ta svojstva. Prvi primjer je polietilen (PE) linearnih makromolekula čija elastičnost omogućuje zauzimanje pogodnih konformacija za proces kristalizacije. Poliamidi uz linearnu strukturu sadrže amidne skupine zbog kojih se molekule povezuju jakim vodikovim vezama, što rezultira većim stupnjem kristalnosti. Polistiren, poli(vinil-klorid) i poli(metil-metakrilat) imaju mali ili nikakav stupanj

kristalnosti jer ponavljajuće jedinice ovih polimera sadrže skupine koje ukružuju cijelu molekulu što onemogućuje pakiranje u snopove. Također, velika elastičnost sprječava pakiranje molekula i nastajanje kristalnog područja.

Stupanj kristalnosti može se odrediti rendgenskom difrakcijom, kalorimetrijom, infracrvenom spektroskopijom i gustoćom, a može se iskazati kao maseni ili volumni udio. Makromolekule podložne kristalizaciji stvaraju lamelarnu strukturu koja se sastoji od pravilnog poretka, savnutih makromolekula što je posljedica smanjenja površinske energije. Hlađenjem polimernih otopina ili talina dolazi do pravilnog slaganja lamela i dobivaju se veće poliedarske jedinice koje se nazivaju sferoliti. Radijalni sferoliti nastaju pri većim pothlađenjima, a pravilne kuglaste tvorevine nastaju pri umjerenim brzinama hlađenja.

2.5. Toplinska svojstva polimera

Fazna stanja se razlikuju obzirom na strukturalna (uređenost međusobnog poretka molekula) i termodinamička svojstva (entalpija, entropija, toplinski kapacitet). Tri su fazna stanja u kojima tvari mogu postojati: čvrsto, kapljevitost i plinovito. Razlikuju se obzirom na pokretljivost molekula i na "pakiranje" atoma i molekula. U čvrstom stanju udaljenost između molekula je mala odnosno molekule su gusto "pakirane" i ne postoji translacijsko i rotacijsko gibanje već molekule vibriraju oko fiksnih centara ravnoteže. U plinovitom stanju molekule imaju translacijsko, rotacijsko i vibracijsko gibanje i udaljenost između molekula je velika odnosno molekule su rijetko "pakirane". Pokretljivost molekula u kapljevito stanju slična je pokretljivosti u plinovitom stanju. Stoga kapljevina mijenja svoj oblik i teče pod utjecajem malih naprezanja. Udaljenost između molekula u kapljevito stanju je slična udaljenosti molekula u čvrstom stanju. [7]

2.5.1. Fazna stanja polimera

Polimeri imaju dva fazna stanja: čvrsto i kapljevitost, no ova stanja ne opisuju polimere u potpunosti. Budući da su fazna stanja polimera posljedica gibljivosti segmenata, i čitavih jedinica zbog djelovanja topline, ovisno o temperaturi moguća su tri fizička stanja: [8]

- a) Staklasto, kristalno
- b) Viskoelastično ili gumasto
- c) Viskofluidno ili kapljevitost

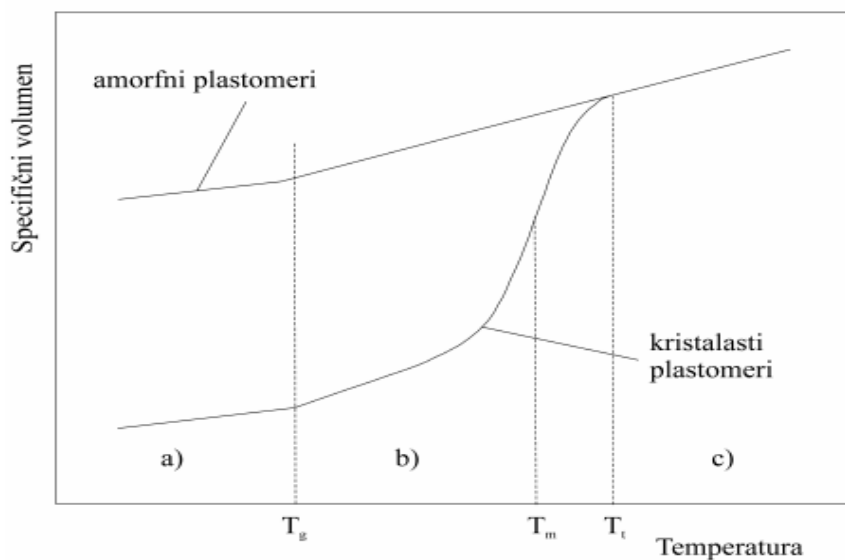
Pri odgovarajućoj temperaturi dolazi do prijelaza iz jednog stanja u drugo. U staklastom i kristalnom stanju ne postoji pokretljivost segmenata niti čitavih makromolekula, nego su pristune samo vibracije atoma oko ravnotežnog položaja. U viskoelastičnom stanju polimerni lanac postaje fleksibilan te dolazi do promjene konformacije makromolekule. U viskofluidnom stanju prisutno je veliko gibanje kako segmenata tako i čitavih makromolekula.

Prijelaz iz jednog u drugo fizičko stanje karakteriziran je temperaturama prijelaza, a to su:

- a) Staklište, T_g – temperatura staklastog prijelaza; prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje
- b) Talište, T_m – temperatura taljenja kristalne faze
- c) Tecište, T_i – prijelaz iz viskoelastičnog u viskofluidno stanje

Čvrsti polimeri mogu biti u kristalnom i staklastom stanju, stoga moguća su dva prijelaza u kapljevito stanje. Talište je prijelaz iz uređenosti dalekog poretka u uređenost bliskog poretka, a staklište je prijelaz u kojem čvrsta tvar poprima značajke kapljevine bez promjene faze. [7]

Na slici 8. prikazana je krivulja ovisnosti specifičnog volumena o temperaturi kojom se prikazuju fizička stanja i prijelazi.



Slika 8. Ovisnost specifičnog volumena o temperaturi; a) staklasto stanje, b) viskoelastično stanje, c) viskofluidno stanje [7]

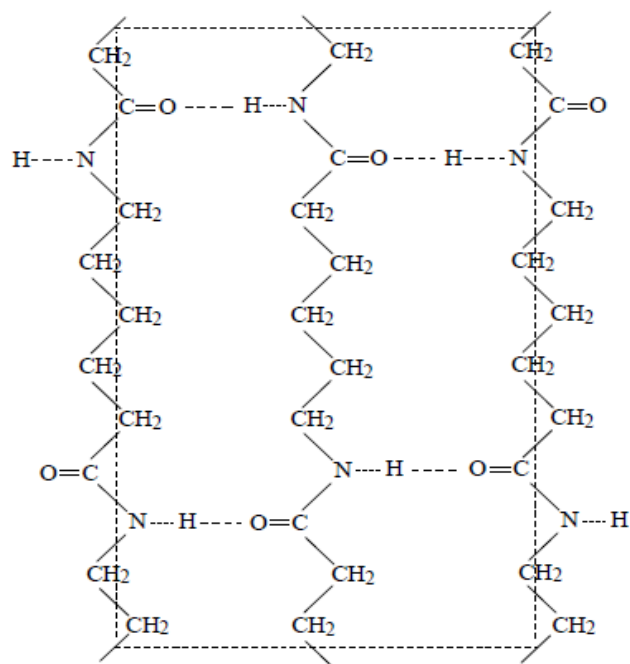
Zagrijavanjem polimeri prelaze iz staklastog u viskoelastično stanje pri temperaturi T_g i u viskoelastično pri T_f kako je prikazano na slici 8.

Prijelazi između stanja odvijaju se u području temperatura od 20-30°C. Prijelazne temperature su odraz strukture i povezuju strukturu sa svojstvima polimera. Za talište i staklište polimera vrijede iste zakonitosti. Na temelju tih zakonitosti moguće je predvidjeti talište i druga svojstva. [7]

2.5.1.1. Staklište

Staklište je temperatura o kojoj ovise fizička svojstva polimernih materijala i bitna je značajka polimera te ovisi o velikom broju čimbenika: [7]

- a) *Slobodan obujam* (V_f) – razlika između obujma polimerne mase (V_0) i teorijskog obujma što ga zauzimaju molekule. Veći slobodan obujam znači i veći prostor u kojem se makromolekule mogu gibati što rezultira nižom vrijednosti staklišta.
- b) *Veličina međumolekulskih sila* – polimeri koji posjeduju veće međumolekulske sile zahtijevaju i višu toplinsku energiju kako bi se ostvarila gibljivost segmenata, imaju veće vrijednosti staklišta. Na primjer, između –CO i –NH skupina susjednih makromolekula poliamida nastaju jake vodikove veze (Slika 9.), što je više vodikovih veza, smanjuje se njegova savitljivost i povećava se krutost što rezultira većom vrijednosti staklišta.
- c) *Molekulna masa i kopolimeri* – što je veća molekulska masa to je gibljivost segmenata manja pri čemu su vrijednosti staklišta visoke. [8]
- d) *Kristalnost* – kristalasti polimeri poput polietilena, polipropilena, poliamida i poliestera imaju amorfna područja te pokazuju staklište koje raste povećanjem ograničenja gibljivosti kristalita. Staklište jako kristalnih polimera ponekad je “prikriveno“.
- e) *Kemijska struktura supstituenata* – staklište se povećava kada su na glavni lanac vezani masivni supstituenti jer otežavaju rotaciju oko C-C veza u glavnom lancu. [7]

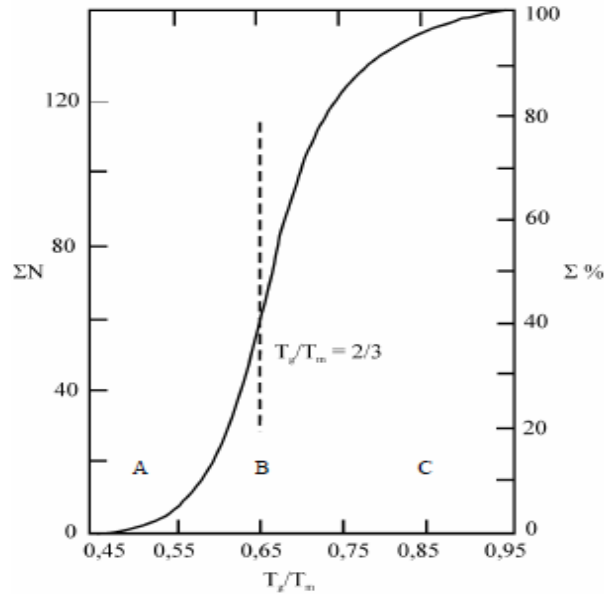


Slika 9. Povezivanje poliamidnih makromolekula vodikovim vezama.[7]

2.5.1.2. Talište

Talište je fazni prijelaz pri kojemu kristalni polimer prelazi u polimernu taljevinu, a entalpija i entropija se mijenjaju. Postoji određena međuovisnost vrijednosti staklišta i tališta za kristalaste polimere. Za staklišta i talište polimera vrijede iste zakonitosti na temelju kojih se mogu predvidjeti mnoga svojstva polimera i moguće je sintetizirati polimere unaprijed poznatih svojstava. Omjer T_g/T_m za sve polimere iznosi od 0.5-0.76 budući da struktura jednako utječe na talište i staklišta.[8]

U novije vrijeme izrađen je dijagram T_g/T_m prikazan na slici 10. gdje područje A ($T_g/T_m=0.5$) obuhvaća većinu polimera koji osim H i F atoma nemaju bočne skupine te su simetrični. Područje B predstavlja većinu vinilnih, vinilidenskih i kondenzacijskih polimera kao što su poliamidi. Područje C obuhvaća poliolefine s dugačkim alkilnim lancima i sve netipične polimere čiji je omjer $T_g/T_m=0.93$. [7]



Slika 10. Dijagram ovisnosti T_g/T_m gdje su ΣN i $\Sigma \%$ kumulativni broj i postotak primjera polimera za koje su iznesene naznačene T_g/T_m vrijednosti.[7]

2.6. Toplinska razgradnja polimera

Toplinska razgradnja polimera podrazumijeva kemijske reakcije cijepanja polimernog lanca koje je se odvijaju mehanizmom slobodnih radikala (inicijacija, propagacija, terminacija) i nastaju niskomolekulni proizvodi. Općenito, toplinska razgradnja polimera predstavlja određene promjene u veličini, umreženju i bočnim skupinama makromolekula. [10] Javlja se kao posljedica koncentracije energije toplinskog gibanja makromolekule. Procesom toplinske razgradnje polimera dolazi do pogoršanja određenih svojstava, a te promjene ovise o vrsti polimera. Pri razgradnji polimera na temperaturi većoj od 400°C , ostvaruje se vrlo velika brzina razgradnje i razgradnja je potpuna za nekoliko minuta. Toplinska razgradnja pri temperaturama nižim od 200°C , može se spriječiti dodatkom toplinskih stabilizatora.[7]

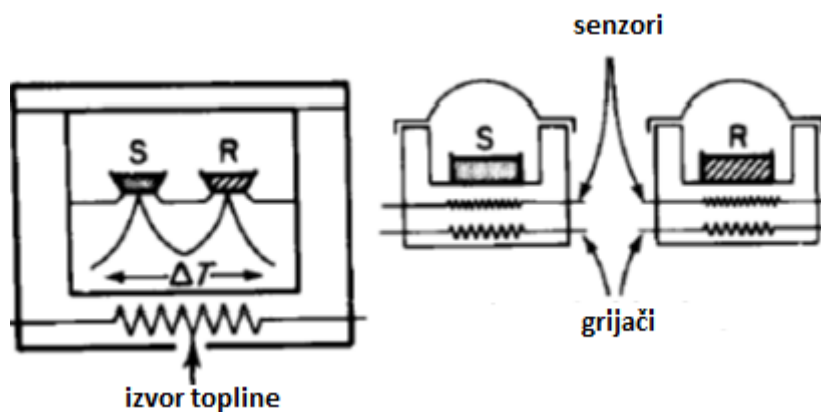
2.6.1. Određivanje toplinskih svojstava

Termoanalitičke metode su metode kojima se određuju toplinska svojstva neke tvari ili njenih produkata u funkciji temperature. Određuju se tri različita parametra: apsolutna vrijednost mjenog svojstva, diferencijalna vrijednost mjenog svojstva (razlika u temperaturi) i derivativna vrijednost mjenog svojstva (razlika u promjeni mase). Temeljne termoanalitičke metode su: diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), diferencijalna

termička analiza (DTA), termogravimetrijska analiza (TGA) i termomehanička analiza (TMA). DSC i DTA određuju količinu topline koja se uzorku dovodi ili koja se od uzorka odvodi tijekom grijanja ili hlađenja ili tijekom izoternog procesa. TMA određuje promjenu dimenzije uzorka tijekom grijanja ili hlađenja, a TGA određuje promjenu mase tvari u funkciji temperature ili vremena pri konstantnoj temperaturi. Kao rezultat ovih metoda dobiva se termogram koji predstavlja ovisnost rezultata mjerenja određenog svojstva o temperaturi ili vremenu. [7]

2.6.1.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je tehnika kojom se mjeri energija koja se dovodi uzorku u ovisnosti o temperaturi ili vremenu tijekom zagrijavanja uz protjecanje određenog plina. U uobičajenoj upotrebi postoje dvije vrste DSC sustava prikazane na slici 11.

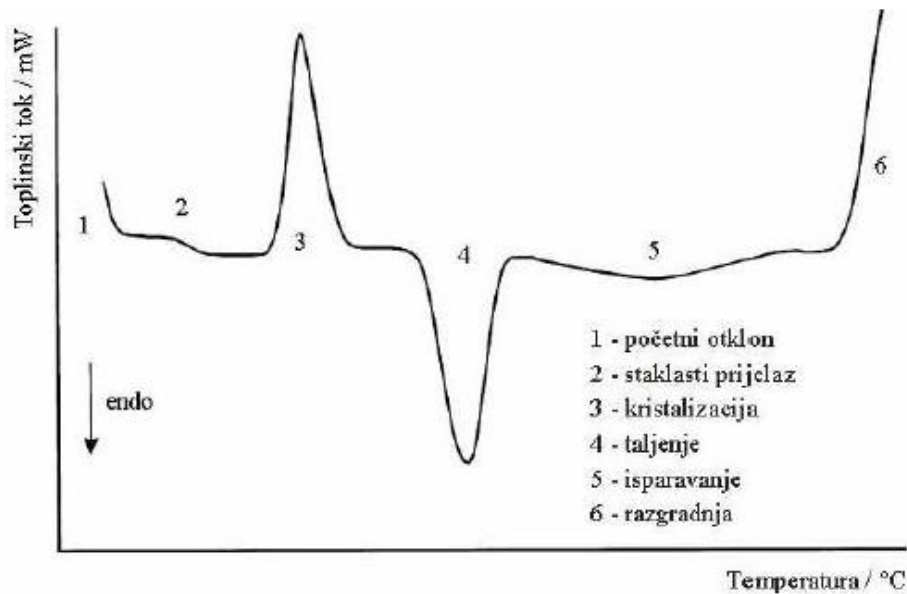


Slika 11. a) uređaj s toplinskim tokom, b) uređaj s kompenzacijom snage [12]

Uređaj s kompenzacijom snage ima dvije identične ćelije, jednu s držaćem uzorka S i jednu s referentnim držaćem R. Držać S napunjen je uzorkom, a držać R sadrži inertni materijal poput aluminijske oksida. [11] Temperature ćelija se mjere odvojenim sensorima i ćelije se zagrijavaju odvojeno. Temperature uzorka i referentne tvari moraju biti jednake, odnosno ćelije moraju biti u temperaturnoj ravnoteži ($\Delta T=0$). [7]

U uređaju s toplinskim tokom, ćelija s uzorkom i referentna ćelija povezane su niskootpornim toplinskim tokom i nalaze se u jednoj peći gdje se povisuje temperatura obiju ćelija. [12] Peć je dizajnirana za grijanje linearnom brzinom, a brzina hlađenja također mora biti linearna, a kroz ćeliju teče inertan plin. [11]

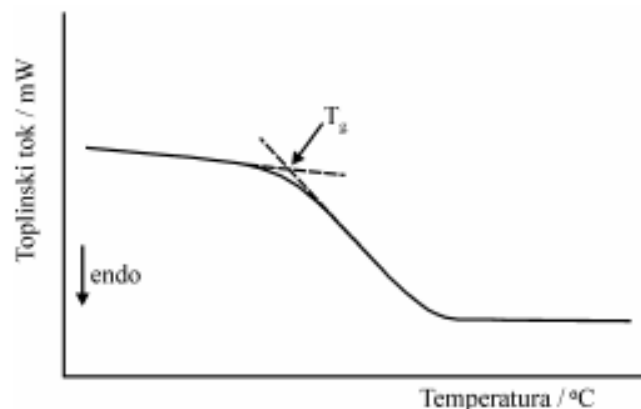
Kao rezultat DSC mjerenja dobije se termogram na kojem se nalaze sve moguće toplinske promjene na uzorku. Tipičan termogram sa svim toplinskim promjenama uzorka prikazan je na slici 12.



Slika 12. Opći DSC termogram. [7]

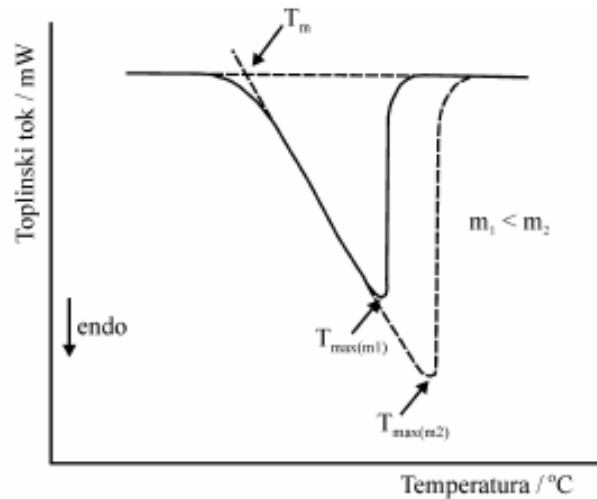
Iz termograma mogu se odrediti temperature uzorka, toplinski tok i djelomična ili ukupna entalpija. Talište i kristalište mogu se odrediti iz entalpijske promjene pri taljenju odnosno kristalizaciji. Temperature taljenja i kristalizacije određuju se iz maksimuma krivulje zagrijavanja i hlađenja ili kao sjecište pravaca na početku entalpijske promjene.

Staklište T_g , određuje se provedbom dva uzastopna zagrijavanja uzorka te se iz termograma očitava iz drugog ciklusa zagrijavanja kao temperatura iz sjecišta tangenti kako je prikazano na slici 13.



Slika 13. Određivanje staklišta iz DSC termograma.[7]

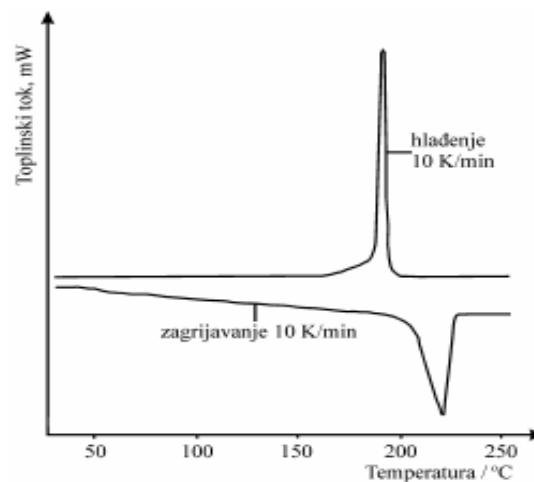
Talište T_m , očitava se na termogramu kao maksimum krivulje taljenja koja je široka za kristalne polimere koji sadrže amorfnu fazu. Temperatura taljenja raste povećanjem mase uzorka što je prikazano na slici 14. Na temelju tališa može se odrediti je li polimer kristalan te se može analizirati mješljivost odnosno nemješljivost polimernih mješavina. Naime, kod mješljivih mješavina, talište je različito od pojedinačnih polimera.



Slika 14. Određivanje tališta. [7]

Oštrina pika ovisi o čistoći uzorka i uređenosti kristala. Prisutnost nečistoća snižava talište uzorka i proširuje područje taljenja.

Tvar koja se zagrijavanjem tali, hlađenjem se kristalizira što se evidentira kroz oštri egzotermni pik na termogramu. Ukoliko je kristalizacija potpuna, površine ispod krivulja koje predstavljaju entalpiju taljenja odnosno kristalizacije, biti će jednake što i prikazuje slika 15.

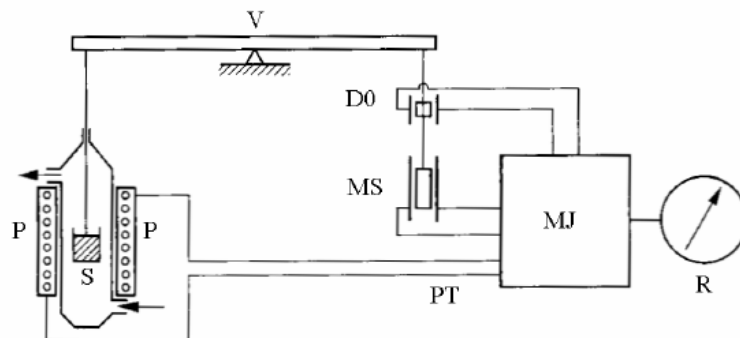


Slika 15. Usporedba DSC krivulja taljenja i kristalizacije.[7]

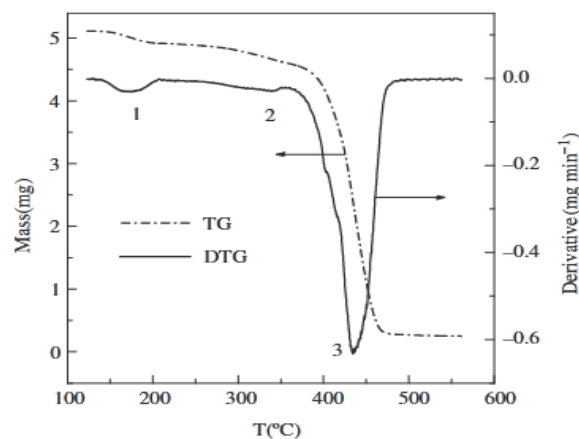
2.6.1.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza je tehnika kojom se mjeri promjena u masi uzorka tijekom programiranog zagrijavanja. TGA može biti izotermna (pri konstantnoj temperaturi) ili neizotermna (temperatura se kontinuirano povećava). U sustavu se temperatura mijenja linearno s brzinom zagrijavanja. Mjerni uređaj naziva se termovaga koja je kombinacija osjetljive analitičke vage i elektronički programirane peći (Slika 16.). Tipično temperaturno područje rada uređaja je od 1000-1600°C. Mjerenje se provodi u plinovitoj atmosferi koja može biti inertna ili oksidativna. U inertnoj atmosferi mogu se koristiti dušik, argon ili helij, a u oksidativnoj atmosferi može se koristiti smjesa kisika i vodika ili ugljikov dioksid. [13]

Uređaj bilježi promjenu mase u ovisnosti o temperaturi ili vremenu te prvu derivaciju mase uzorka po temperaturi ili vremenu. [7] Rezultat TGA mjerenja je termogravimetrijska krivulja koja može biti u integralnom obliku (TG) (ovisnost mase o temperaturi ili vremenu) ili u diferencijalnom obliku (DTG) (ovisnost prve derivacije mase o temperaturi ili vremenu) (Slika 17.). [13] Iz krivulje može se odrediti gubitak mase uslijed djelovanja topline ili udio razgrađene tvari te raspon temperatura u kojem se odvija promjena mase. [7]



Slika 16. Shema termogravimetrijskog uređaja.[7]



Slika 17. TG i DTG krivulja.[13]

Termogravimetrijskom analizom provodi se kvantitativna i kvalitativna analiza polimera, polimernih mješavina, smjesa polimera i niskomolekulnih komponenata. Metoda omogućava praćenje fizikalnih pojava poput sublimacije, hlapljenja ili sorpcije, te kemijskih pojava koje se događaju uz gubitak mase.[7]

2.7. Polimerne mješavine

Polimerna mješavina je homogena ili heterogena smjesa koja sadrži najmanje dvije makromolekulske tvari: polimere i/ili kopolimere. Ovisno o strukturama, polimeri mogu međusobno djelovati fizikalno ili kemijski. Polimeri se miješaju kako bi se dobio novi materijal s boljim fizikalnim svojstvima. [14] Miješanje polimera jednostavan je, jeftin i održiv način kontrole i modifikacije svojstava polimernih materijala. Dakle, manji su troškovi i potrebno vrijeme miješanja polimera za razvoj novog materijala za razliku od procesa polimerizacije i razvoja novog monomera. U današnje vrijeme značajno se koriste polimerne mješavine jer se bez sinteze dobiva novi polimerni materijal boljih mehaničkih svojstava, veće toplinske stabilnosti i kemijske otpornosti. Proces pripreme mješavina obično se odvija u ekstruderima s dvije pužnice. [1]

Prednosti miješanja polimera su sljedeće:[15]

- i) Dobivanje materijala željenih svojstava po najnižoj cijeni
- ii) Poboljšanje čvrstoće na udar ili otpornosti na otapalo
- iii) Mogućnost recikliranja industrijskog ili komunalnog otpada
- iv) Smanjenje otpada, poboljšana obradivost i ujednačenost proizvoda
- v) Fleksibilnost postrojenja i visoka produktivnost
- vi) Brza promjena formulacije

Značajan nedostatak polimernih mješavina je teža mogućnost recikliranja u odnosu na recikliranje čistih polimera. No, materijali nastali miješanjem polimera imaju sve veću primjenu i tržište takvih materijala se sve više povećava. Glavna tržišta su građevinska, ambalažna, električna i automobilska industrija. [16] Povećana je potražnja za polimernim materijalima kao zamjena za metale zbog njihove ekonomičnosti, otpornosti na koroziju, male težine i velike žilavosti. Posebno raste interes za polimernim materijalima nastalim miješanjem zbog kraćeg vremena proizvodnje.[17]

2.7.1. Mješljivost polimera

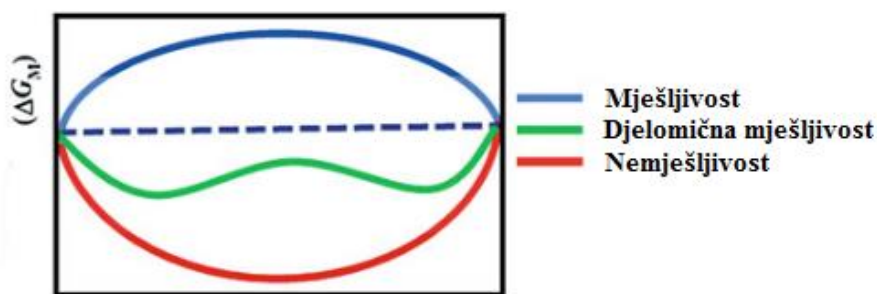
Mješljivost se smatra glavnim kriterijem za podjelu polimernih mješavina, stoga se dijele na mješljive i nemješljive odnosno homogene i heterogene polimerne mješavine. Pojam mješljivost predstavlja homogenost polimerne mješavine na određenoj temperaturi na što može utjecati međumolekulska interakcija, morfologija, kristalna faza i površinska napetost. [14] Općenito, mješljivost polimera ovisi o vrijednosti promjene slobodne Gibbsove energije:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Za mješljivost polimera moraju bit zadovoljena dva uvjeta:

- 1) $\Delta G_m < 0$
- 2) $\left(\frac{\partial^2(\Delta G_m)}{\partial \varphi^2}\right)_{T,p} > 0$,

gdje je ΔG_m Gibbsova energija miješanja, φ je sastav mješavine, obično volumen jedne komponente. Na slici 18. prikazana je ovisnost slobodne Gibbsove energije o volumnom udjelu komponenti mješavine. ΔS_m predstavlja entropiju miješanja koja je mjera nereda ili slučajnosti koja je uvijek pozitivna što je povoljno za miješanje niskomolekulskih polimera. ΔH_m je entalpija miješanja odnosno toplina koja nastaje ili se troši tijekom miješanja i obično je pozitivna što povećava vrijednost Gibbsove energije miješanja. [17] Dakle, miješanje polimera mora biti egzotermno što zahtjeva posebne interakcije između komponenti, a obično se javljaju Van der Waalsove interakcije. Temperatura je bitan parametar o kojem ovisi mješljivost polimera, pri višim temperaturama veća je mješljivost polimera. [16]



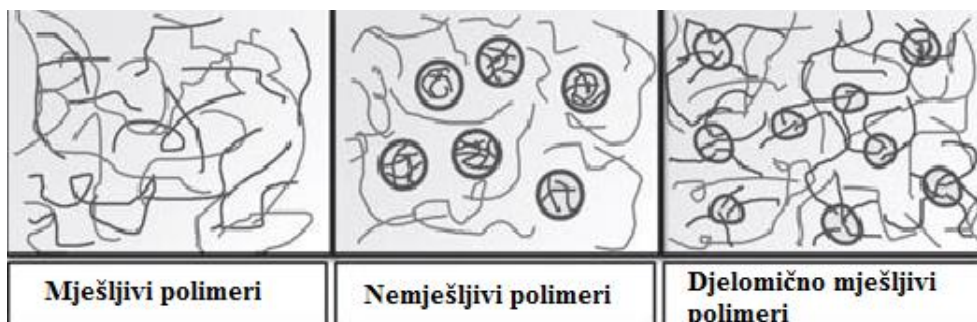
Slika 18. Ovisnost slobodne Gibbsove energije o volumnom udjelu komponenti.[14]

Plava krivulja pokazuje područje potpune mješljivosti gdje su zadovoljeni uvjeti miješanja polimera i to je jednofazni sustav. Crvena krivulja označava područje potpune nemješljivosti odnosno područje u kojem nisu zadovoljeni uvjeti miješanja i predstavlja

dvofazni sustav. Zelena krivulja predstavlja djelomičnu mješljivost gdje nije zadovoljen drugi uvjet i ovakav sustav može biti jednofazni ili dvofazni.

2.7.2. Tipovi polimernih mješavina

Postoje tri vrste polimernih mješavina: mješljive, djelomično mješljive i nemješljive mješavine kao što je prikazano na slici 19.



Slika 19. Vrste polimernih mješavina. [18]

2.7.2.1. Mješljive mješavine

Za mješavine koje se potpuno miješaju, slobodna Gibbsova energija i entalpija miješanja su negativne i homogenost se postiže na nanometarskoj razini. Važnu ulogu u mješljivim mješavinama ima temperatura staklastog prijelaza (T_g). Neke od najvažnijih mješavina koje se potpuno miješaju su polistiren (PS) i poli(fenilen oksid) (PPO), poli(etilen tereftalat) (PET) i poli(butilen tereftalat) (PBT) te poli(metilmetakrilat) (PMMA) i poli(vinil fluorid) (PVF). Ovakve mješavine imaju samo jednu temperaturu staklastog prijelaza (T_g). [14]

Kako bi mješavine bile mješljive, moraju postojati određene interakcije između polimera radi svladavanja kohezijske sile polimera. Budući da je mali broj polimera potpuno mješljiv, ovi uvjeti kod većine nisu zadovoljeni i veći je broj nemješljivih polimera.

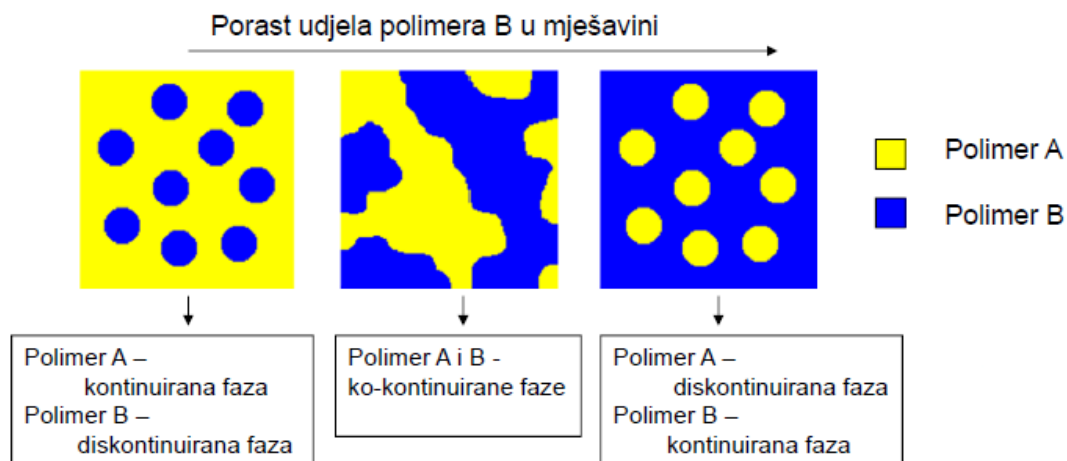
2.7.2.2. Djelomično mješljive mješavine

U djelomično mješljivim mješavinama mali dio jedne komponente je otopljen u drugoj. Ovakve mješavine pokazuju zadovoljavajuća svojstva i morfologiju te se nazivaju kompatibilnim mješavinama. Posjeduju dvije temperature staklastog prijelaza koje se pomiču jedna prema drugoj. Obje faze su homogene s tim da je jedna bogata jednim polimerom, a druga

je bogata drugim polimerom. Primjer djelomično mješljivih mješavina je mješavina poli(karbonata) (PC) i akrilonitril butadien stiren (ABS) koja kombinira žilavost i otpornost na toplinu PC-a i obradivost, otpornost i nisku cijenu ABS-a.[16]

2.7.2.3. Nemješljive mješavine

Većina polimernih mješavina su nemješljive, posjeduju grubu morfologiju, sastav matrice je nehomogen, slabo je prijanjanje između faza i imaju vrlo oštru međufaznu površinu. Stoga je u ovakvim mješavinama nužna primjena kompatibilizatora kako bi se mogle primjenjivati za različite svrhe. Na slici 20. prikazana je morfologija nemješljivih polimera koja ovisi o udjelu komponenti.



Slika 20. Promjena morfologije mješavine A/B u ovisnosti o udjelu polimera B.

U nemješljivim mješavinama prisutne su relativno velike diskontinuirane domene koje predstavljaju mjesta velike koncentracije naprežanja pri djelovanju vanjskog opterećenja što rezultira lošijim mehaničkim svojstvima. Nemješljive mješavine imaju dva staklišta koja odgovaraju vrijednostima staklišta čistih komponenti, a uporabna svojstva nemješljivih mješavina mogu se poboljšati dodatkom kompatibilizatora. [19]

Mješavine koje se potpuno ne miješaju su poliamid (PA) i akrilonitril butadien stiren (ABS), poliamid (PA) i etilen-propilen-dien-monomer guma (EPDM), poliamid (PA) i poli(fenil oksid) (PPO) i polipropilen (PP) i poliamid (PA). Ove mješavine imaju visoku primjenu, ali tek uz dodatak kompatibilizatora. [16]

2.8. Kompatibilizacija

Mješavina koji nastaje od nemješljivih polimera, pokazuje lošija mehanička svojstva zbog niske adhezije i grube strukture što je posljedica znatne separacije polimera. Stoga, se ovakvim mješavinama dodaju kompatibilizatori koji modificiraju međupovršinu formiranjem fizikalnih ili kemijskih veza između polimera. Za dobivanje stabilne strukture mora se postići fina disperzija jedne faze u drugoj smanjenjem međufazne napetosti, što rezultira poboljšanjem adhezije i smanjenjem fazne separacije. Prema tome, proces kojim se dodaju aktivne komponente odnosno kompatibilizatori, naziva se kompatibilizacija. [20]

Većina polimernih mješavina su nemješljive, dolazi do razdvajanja faza što dovodi do stvaranja heterogene strukture te je potrebno postići povoljna fiziklana svojstva i dugoročnu stabilnost. Kompatibilizacija se provodi na dva osnovna načina: dodatkom blok, graft ili umreženog kopolimera ili dodatkom reaktivnog kopolimera. Kopolimer se smješta na granici faza dvaju polimera, a obično se dodaje u masnom udjelu od 0,5-2% za postizanje ciljanih svojstava.[21]

2.8.1. Nereaktivna kompatibilizacija

Nemješljive polimerne mješavine su termodinamički nestabilne mješavine koje imaju heterogenu strukturu i razdvojene faze. Stoga se, nestabilnost nemješljivih polimernih mješavina rješava dodatkom blok ili cijepljenog kopolimera koji mora difundirati na međufaznu površinu tijekom miješanja. U polimernu mješavinu dodaje se unaprijed sintetiziran blok kopolimer kao nereaktivna komponenta. [22] Blok kopolimeri se koriste kao emulgatori koji smanjuju međufaznu napetost, poboljšavaju disperziju jedne faze u drugoj te stabiliziraju morfologiju mješavine i trebali bi imati maksimalnu mješljivost s komponentama mješavine.[23] Blok kopolimer sadrži segment koji je mješljiv s jednom, i segment koji je mješljiv s drugom komponentom mješavine. Segmenti kopolimera nisu nužno identični s polimernim komponentama.[24] Dodatkom male količine blok kopolimera (0,5-2w%) utječe se na stupanj disperzije, napetost međupovršine, mijenja se molekulska struktura i rijetko se povećava debljina međufaze. Najčešće korišteni kopolimeri su di- i tri-blok kopolimeri. Proces dodatka blok kopolimera sličan je emulgiranju dviju Newtonovih tekućina pri čemu se smanjuje veličina dispergiranih čestica i međufazna napetost. [22]

U idealnom slučaju, svaki blok kopolimera isprepliće se s dugim lancima polimera pri čemu se poboljšava međufazna adhezija. Prema tome najučinkovitiji kopolimer bi trebao imati

samo dva bloka zbog činjenice da svaki blok može duboko prodrijeti u odgovarajuću homopolimernu fazu i zaplesti se s homopolimernim lancima. Upravo učinkovitost kompatibilizacije i morfologija ovise o broju i duljini blokova kopolimera. Također, učinkovitost kompatibilizacije s blok kopolimerom ovisi i o omjeru komponenti polimerne mješavine kao i o uvjetima obrade. [25]

Nedostatak nereaktivne kompatibilizacije je stvaranje micela što smanjuje učinkovitost i postizanje željenih mehaničkih svojstva. Naime, dodavanjem kopolimera iznad određene količine, međupovršina postaje zasićena kopolimerom te on počinje formirati micelle u najmanje jednoj polimernoj fazi. Stoga, kopolimer mora biti sintetiziran na način da poveća mješljivost odgovarajućeg dijela svoje makromolekule i polimerne komponente u mješavini.

2.8.2. Reaktivna kompatibilizacija

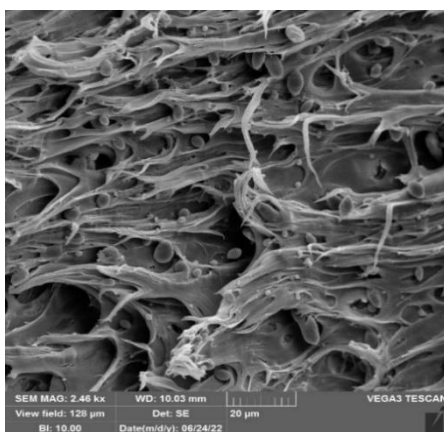
Kod reaktivne kompatibilizacije, kemijskom reakcijom dolazi do stvaranja *in situ* blok ili cijepljenog kopolimera tijekom procesa miješanja. Reakcija se odvija na međupovršini između funkcionalnih skupina polimera gdje nastaje potreban kopolimer te se dvije faze povezuju kovalentnim ili ionskim vezama. [23] Reaktivni kopolimer mora biti mješljiv s jednom fazom mješavine i reaktivan prema funkcionalnim skupinama druge faze mješavine. Smještanjem *in situ* nastalog kopolimera na međufazu, dolazi do smanjenja dispergirane faze, poboljšanja adhezije i fizikalnih svojstava polimerne mješavine. [21]

Istraživanja su pokazala kako učinkovitost reaktivne kompatibilizacije ovisi o koncentraciji funkcionalnih skupina, odnosno kako se koncentracija funkcionalnih skupina povećava tako se komponente bolje miješaju i učinkovitost se povećava. Prednosti koje pruža reaktivna kompatibilizacija u odnosu na nereaktivnu kompatibilizaciju su visoka učinkovitost i prihvatljiva cijena, reaktivni polimeri mogu se generirati na kemijski inertnim polimernim lancima, manja je vjerojatnost da se premaši kritična micelarna koncentracija i kraće je vrijeme priprave mješavine. [22]

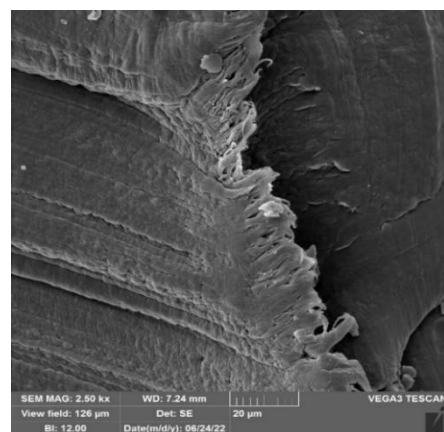
2.9. Morfologija i mehanizam popuštanja polimera i polimernih mješavina [26]

Morfologija višefaznog sustava je vrlo važna pri analizi ispitivanih uzoraka zbog značajnog utjecaja na mehanička svojstva polimernih materijala. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je često korištena mikroskopska tehnika za određivanje morfologije i mehanizma popuštanja polimernih mješavina. Određuju se veličina i oblik faza u polimernoj mješavini te adhezija između komponenti mješavine. U ranijim istraživanjima [26] za iste uzorke koji su korišteni i u ovom radu, istraživana je morfologija i mehanizam popuštanja provedbom skenirajuće elektronske mikroskopije pri čemu je praćena površina ruba kidanja uzoraka koji su prethodno podvrgnuti rasteznom ispitivanju.

Na slikama 21., 23. i 25. prikazane su SEM mikrografije nekompatibiliziranih mješavina: PE/PA= 80/20, PE/PA=50/50 i PE/PA=20/80, a na slikama 22., 24. i 26. komaptibiliziranih mješavina: PE/PA/PEGMA= 80/15/5, PE/PA/PEGMA=50/45/5 i PE/PA/PEGMA=20/75/5. Analiza prikazanih mikrografija [26] pokazala je znatne razlike u morfologiji uzrokovane dodatkom kompatibilizatora. Usporedba nekompatibilizirane i kompatibilizirane mješavine s 80 % PE pokazuje da sustav bez kompatibilizatora (Slika 21.) ima jasno vidljive čestice dispergirane faze, odnosno vidljiva je prisutnost dviju faza gdje je PE glavna faza, a da dodatkom kompatibilizatora PEGMA (Slika 22.) veličina čestica postaje manja te su one fino dispergirane i postignuta je dobra interakcija između faza.

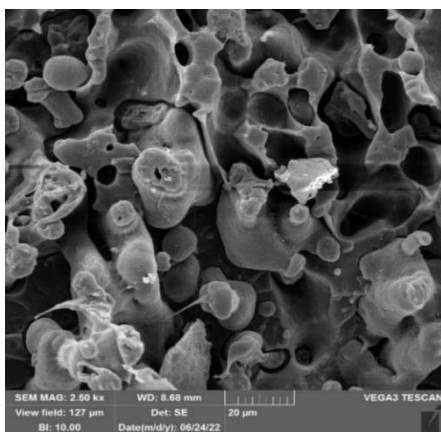


Slika 21. SEM mikrografija površine loma PE/PA= 80/20 pri povećanju od 2000x.

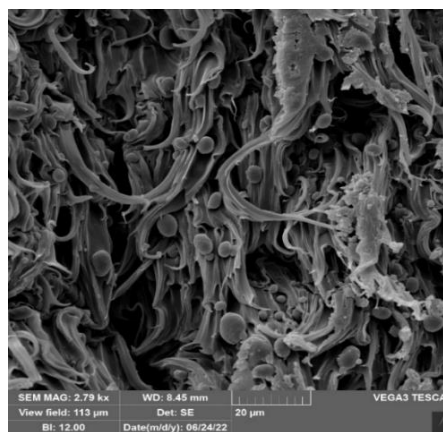


Slika 22. SEM mikrografija površine loma PE/PA/PEGMA= 80/15/5 pri povećanju od 2000x.

Učinak kompatibilizatora jasno je uočen i u sustavima s 50% PE. Na slici 23. prikazana je mikrografija nekompatibiliziranog uzorka PE/PA= 50/50 gdje je uočena kokontinuirana morfologija, no vidljive su i domene dispergirane faze. Zbog glatkih površina između faza zaključeno je da je adhezija na međupovršini dviju faza slaba. Dodatkom PEGMA kompatibilizatora uočena je značajna promjena morfologije (Slika 24.) te je diskontinuirana faza u obliku manjih čestica. Pretpostavljeno je da je kompatibilizator imao ulogu kompatibilizacije većine dodirnih površina između faza, ali da je zbog nedostatne količine kompatibilizatora dio faze preostao u obliku dispergiranih čestica[26].

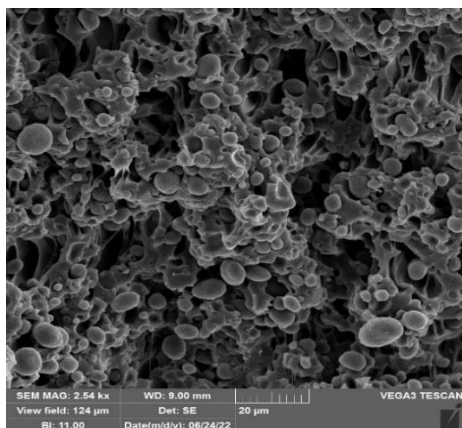


Slika 23. SEM mikrografija površine loma PE/PA= 50/50 pri povećanju od 2000x.

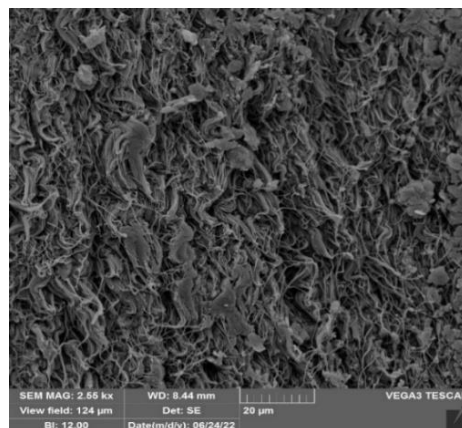


Slika 24. SEM mikrografija površine loma PE/PA/PEGMA= 50/45/5 pri povećanju od 2000x.

U nekompatibiliziranoj mješavini za mješavinu PE/PA= 20/80 s većim udjelom PA (Slika 25.) uočene su velike sferične domene dispergirane faze PE, koje su glatke površine, što upućuje na slabu adheziju na međupovršini između faza. Dodatkom kompatibilizatora morfologija se mijenja te domene dispergirane faze nisu vidljive, iz čega je zaključeno da dodatak kompatibilizatora ima jako dobar učinak [26].



Slika 25. SEM mikrografija površine loma PE/PA= 20/80 pri povećanju od 2000x.



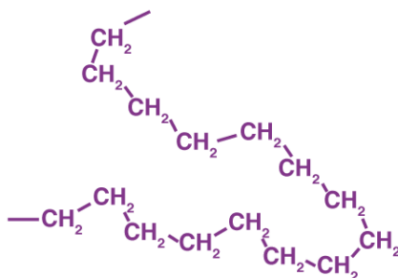
Slika 26. SEM mikrografija površine loma PE/PA/PEGMA= 20/75/5 pri povećanju od 2000x.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

U ovom radu određivana su toplinska svojstva i stabilnost polimera polietilena visoke gustoće (PE-HD), poliamida (PA) i kompatibilizatora poli(etilen-co-glicidil metakrilata) (PEGMA) te PE/PA i PE/PA/PEGMA mješavina različitog sastava.

Polietilen - PE

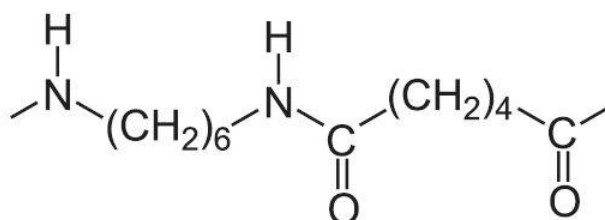


Polietilen (PE) je najjednostavniji poliugljikovodik i jedan je od najkorištenijih polimera današnjice. Ima vrlo jednostavnu strukturu koja je izgrađena od ponavljajućih jedinica -CH₂-CH₂- koja mu omogućuje laganu kristalizaciju. Polietilen kristalizira iz taljevine ortorombskom jediničnom ćelijom s izduženom cik-cak *trans*-konformacijom.[8] Polietilen se uglavnom karakterizira na temelju gustoće i razgranatosti makromolekule. Polietilen niske gustoće (PE-LD) je čvrst i fleksibilan polimer koji je razgranat što mu otežava kristalizaciju. Polietilen visoke gustoće (PE-HD) je linearan homopolimer čije se molekule mogu pakirati u snopove. Ovaj polimer je semikristalan budući da sadrži amorfnu i kristalnu fazu.[27]

Polietilen se dobiva procesima polimerizacije etilena uz visoki tlak i uz niski tlak. Postupcima polimerizacije uz visoki tlak od 100-300 MPa dobiva se PE-LD, a dobivanje PE-HD temelji se na postupcima polimerizacije uz metal-organske koordinativne katalizatore uz niske tlakove do 20 MPa. Reakcija polimerizacije provodi se mehanizmom slobodnih radikala i proces je egzoterman. Najpoznatiji postupci dobivanja PE-HD su Zieglerov postupak i postupak Phillips Petroleum Company.[8]

Zbog velike mogućnosti recikliranja, dobrih svojstava, niske cijene i visoke otpornosti na kemikalije, materijali na bazi polietilena imaju široku primjenu u svakodnevnom životu i industriji.[28]

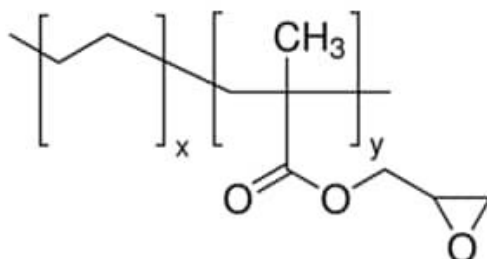
Poliamid - PA



Poliamid je polimer sastavljen od makromolekula naizmjeničnog poretka ugljikovodičnih i amidnih skupina (-NHCO-). Amidne skupine povezuju se jakim vodikovim vezama i zato poliamidi imaju visoko talište, postojani su na utjecaj otapala, lako adsorbiraju vodu i kristalni su plastomeri. Osnovna svojstva poliamida ovise o gustoći amidnih skupina, a prema vrsti ugljikovodičnog segmenta dijele se na alifatske i aromatske poliamide. Alifatski poliamid, korišten u ovom radu, označuje se prema broju ugljikovih atoma odnosno dikiseline i diamina. Stoga, postoje poliamid 6 i poliamid 66 koji se dobivaju polimerizacijom ϵ -kaprolaktama. [8]

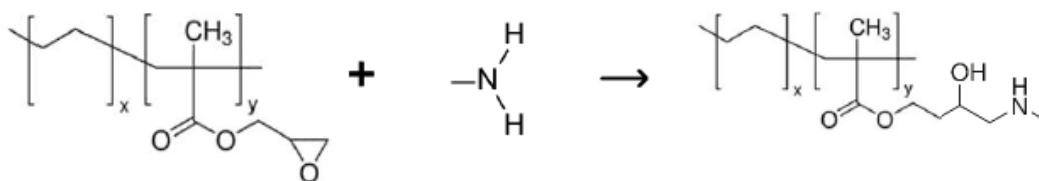
Komercijalni naziv poliamida je najlon koji ima sposobnost stvaranja jakih vodikovih veza, pokazuje relativno dobra mehanička svojstva, žilav je i čvrst materijal i ima visoku toplinsku otpornost što omogućuje široku primjenu.[29]

Poli(etilen-co-glicidil metakrilat) - PEGMA



Poli(etilen-co-glicidil metakrilat) je reaktivni kompatibilizator koji ima polietilenski blok mješljiv s polietilenskom fazom mješavine, i ima epoksidnu reaktivnu skupinu koja kemijski

reagira s amidnim skupinama PA (Slika 27.). Glavna uloga kompatibilizatora PEGMA je povezivanje nemješljivih polimera PE i PA pri čemu se očekuje smanjenje veličine dispergirane faze i povećanje adhezije između polimera u mješavini. Kompatibilizator PEGMA se dodaje PE/PA mješavinama radi postizanja veće toplinske stabilnosti i vodljivosti, veće čvrstoće i krutosti. Za postizanje željenih svojstava kompatibilizator mora biti fino dispergirani, a bolji kontakt i adhezija između faza se postižu kada korišteni kompatibilizator ima sitnije čestice koje imaju veću specifičnu površinu.



Slika 27. Kemijska reakcija kompatibilizatora PEGMA i amidne skupine.

3.2. Priprava uzoraka

Dvokomponentne mješavine PE/PA i kompatibilizirane mješavine PE/PA/PEGMA pripremljene su postupkom zamješavanja polimera PE, PA te kompatibilizatora PEGMA u različitim omjerima nevađenim u Tablici 1. Mješavine su pripremljene u Brabender gnjetilici prikazanoj na slici 28. Zamješavanje je provedeno pri temperaturi od 190°C pri brzini od 60 rpm u vremenu od 5 minuta. Dobivena talina usitnjena je rezanjem na teflonskoj ploči.

Tablica 1. Sastav PE/PA i PE/PA/PEGMA mješavina.

Uzorci mješavina bez kompatibilizatora	Uzorci mješavina s kompatibilizatorom
PE	
PE/PA=80/20	PE/PA/PEGMA=80/15/5
PE/PA=60/40	PE/PA/PEGMA=60/35/5
PE/PA=50/50	PE/PA/PEGMA=50/45/5
PE/PA=40/60	PE/PA/PEGMA=40/55/5
PE/PA=20/80	PE/PA/PEGMA=20/75/5
PA	



Slika 28. Brabender gnjetilica.

Pločice za ispitivanje pripremljene su u hidrauličkoj preši (Slika 29.) u kalupu dimenzija 10 x 10 cm, pri temperaturi predgrijavanja i zagrijavanja od 200°C. Predgrijavanje se provodilo tijekom 3 minute, a zagrijavanje u vremenu od 5 minuta nakon čega je uslijedilo hlađenje.



Slika 29. Hidraulička preša.

3.3. Određivanje toplinskih svojstava primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)

Toplinska svojstva uzoraka ispitivana su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije na DSC uređaju Mettler Toledo DSC 823 (Slika 30.).



Slika 30. DSC uređaj.

Pripremljeni su uzorci mase 10.0 ± 0.2 mg stavljeni u aluminijske posudice koje su zatvorene poklopcem pomoću preše te su stavljene u instrument gdje se nalazi prazna aluminijska posudica koja predstavlja referentni uzorak. Analiza je provedena u 6 koraka u struji dušika 50 mL/min:

1. Zagrijavanje od 25 °C do 200 °C brzinom zagrijavanja od 10 °C/min
2. Izotermna stabilizacija pri 200 °C u periodu od 3 minute
3. Hlađenje od 200 °C do 0°C brzinom hlađenja od 10 °C/min
4. Izotermna stabilizacija pri 0 °C u periodu od 3 minute
5. Zagrijavanje od 0 °C do 200 °C brzinom zagrijavanja od 10 °C/min
6. Hlađenje od 200 °C do 25 °C brzinom hlađenja od 10 °C/min

3.4. Određivanje toplinske stabilnosti primjenom termogravimetrijske analize (TGA)

Toplinska stabilnost ispitivana je tehnikom termogravimetrijske analize na instrumentu TA Instruments Q500 marke Mettler Toledo (Slika 31.).



Slika 31. Termogravimetar.

Pripremljeni su uzorci mase 10.0 ± 0.2 mg koji su zagrijavani od sobne temperature do 600 °C brzinom od 10 °C/min u struji dušika.

4. REZULTATI I RASPRAVA

U okviru ovoga rada istražena su toplinska svojstva PE, PA i kompatibilizatora PEGMA te mješavina PE/PA i PE/PA/PEGMA primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije, a toplinska stabilnost određena je primjenom termogravimetrijske analize.

Korišteni PA je otpadni prah koji nastaje nakon procesa 3D printanja aditivnom tehnologijom. Cilj je bio istražiti može li se visoko vrijedan i kvalitetan materijal, poliamid, koristiti kao komponenta mješavina što bi znatno poboljšalo ekonomsku isplativost procesa 3D printanja. Također, cilj je bio istražiti učinkovitost kompatibilizatora PEGMA u PE/PA mješavinama.

4.1. FIZIČKA I FAZNA STANJA I PRIJELAZI

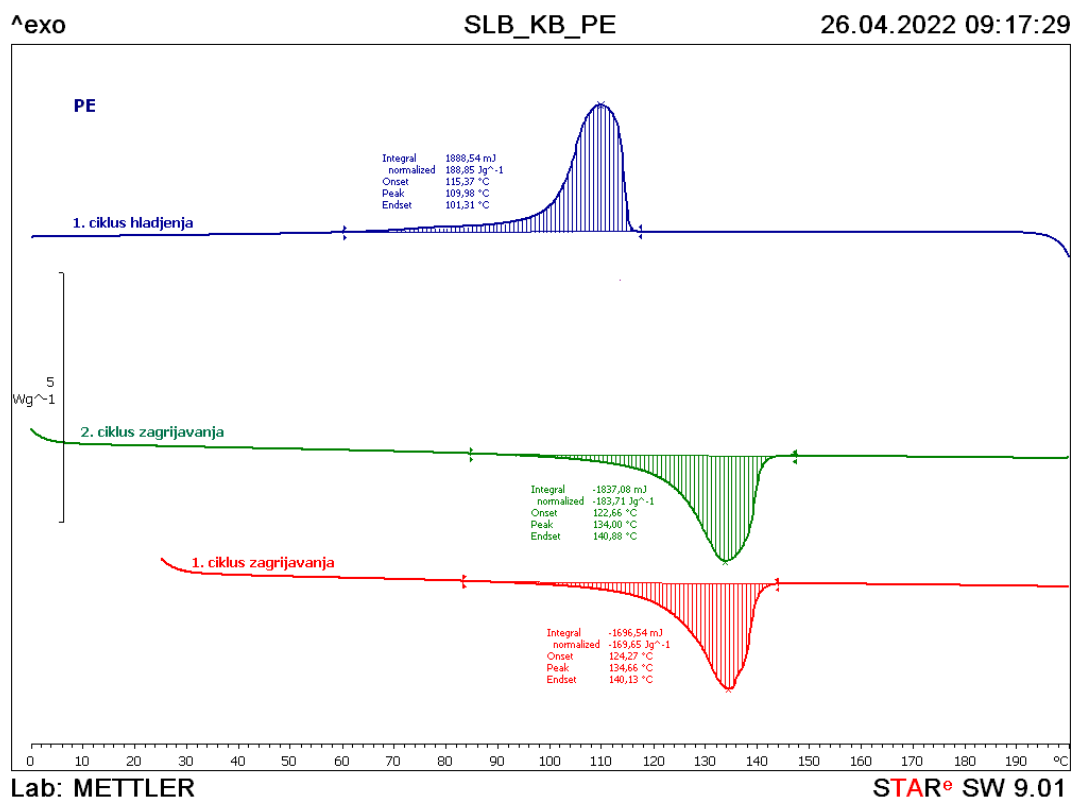
Polimeri imaju dva fazna stanja: čvrsto i kapljevito. Budući da su fazna stanja polimera posljedica gibljivosti segmenata, i čitavih jedinica zbog djelovanja topline, ovisno o tempertauri moguća su tri fizička stanja: staklasto; kristalno, viskoelastično ili gumasto te viskofluidno ili kapljevito. Prijelaz iz jednog u drugo fizičko stanje karakteriziran je temperaturama prijelaza, a to su: staklišta, T_g – temperatura staklastog prijelaza; prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje, talište, T_m – temperatura taljenja kristalne faze i tecište, T_t – prijelaz iz viskoelastičnog u viskofluidno stanje.

Prijelazne temperature su odraz strukture i povezuju strukturu sa svojstvima polimera. Važan čimbenik o kojem ovisi vrijednost tališta i staklišta je veličina međumolekulnih sila. Što su veće privlačne molekulske sile, potrebno je više toplinske energije za gibanje što rezultira većom vrijednosti tališta i staklišta. Vodikove veze povisuju T_m i T_g jer su to jake sile koje priječe rotaciju segmenata. Također, veličina supstituenata vezanih na polimerni lanac utječe na vrijednosti tališta i kristališta. Povećanjem veličine vezanih supstituenata raste i T_m i T_g jer se time smanjuje gibljivost lanca.

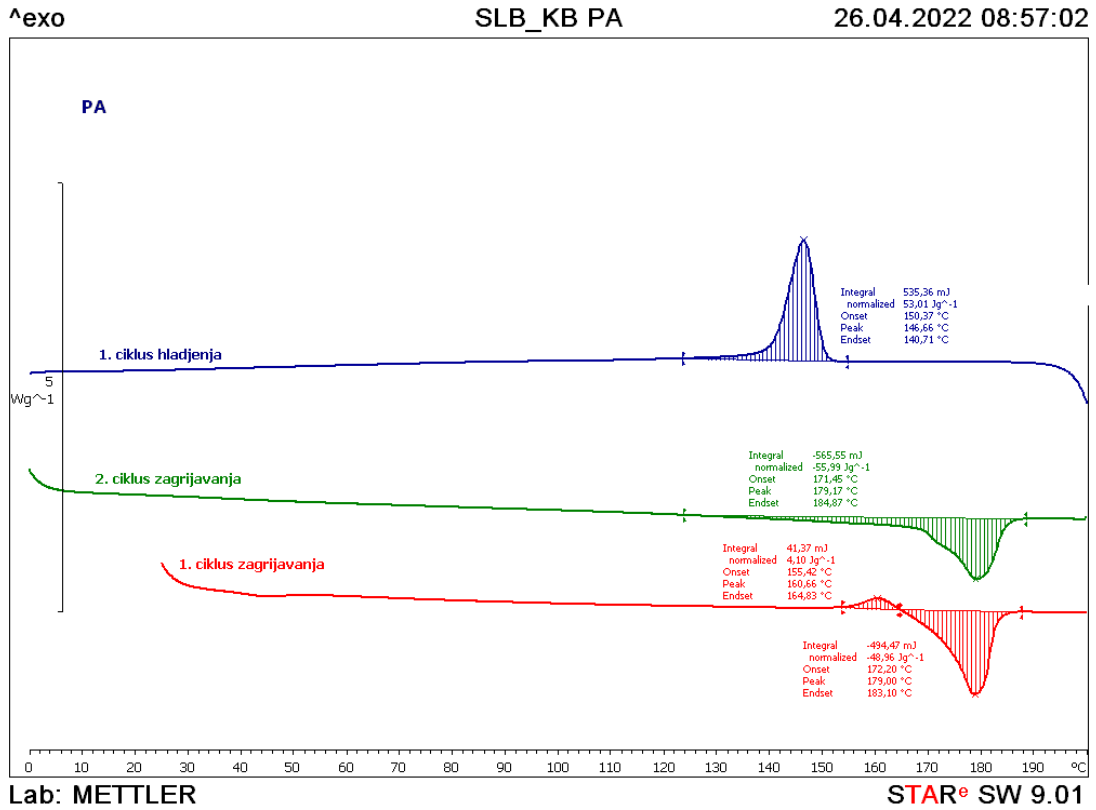
4.1.1. Fizička i fazna stanja i prijelazi polimera PE i PA te kompatibilizatora PEGMA

Na slikama 32., 33. i 34. prikazani su DSC termogrami ciklusa hlađenja i ciklusa prvog i drugog zagrijavanja za polimere PE, PA i kompatibilizatora PEGMA. Sa stajališta izgleda krivulja, odnosno pojave pikova uzorci PE, PA i PEGMA kompatibilizator su slični. S obzirom na to da kristalna struktura ovisi o uvjetima pri kojima je nastala, te da uvjeti tijekom prešanja

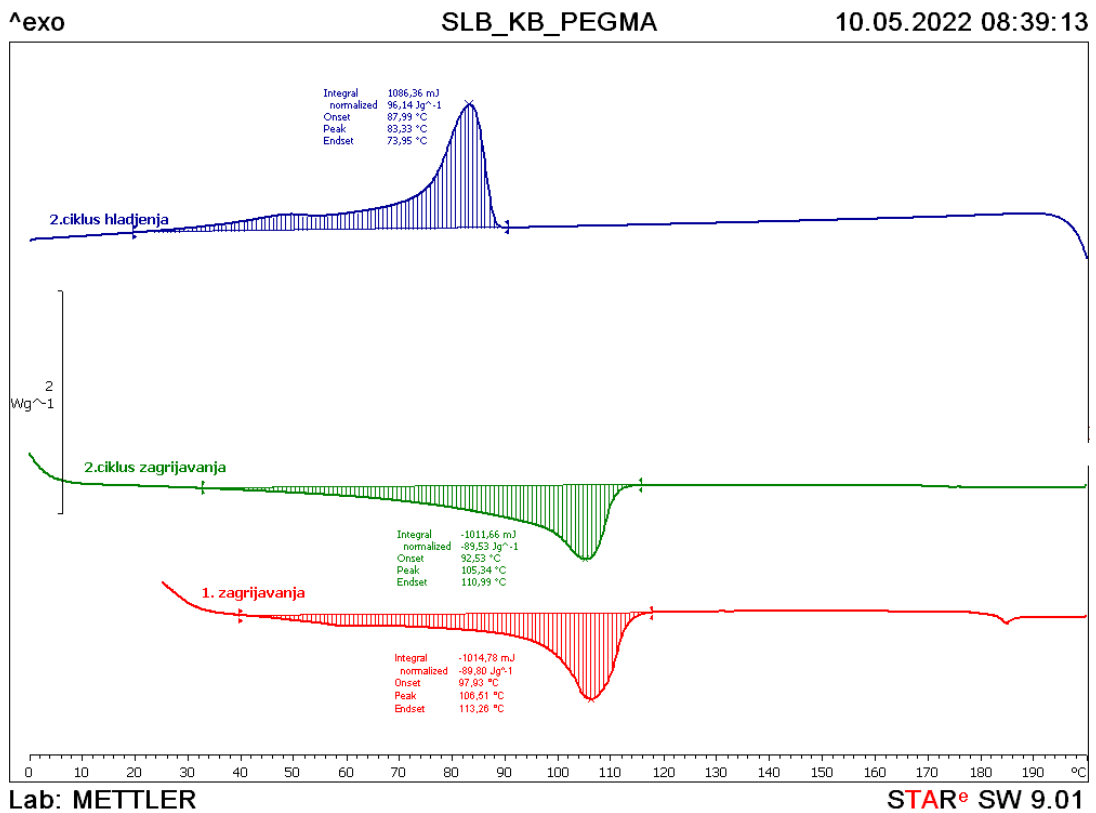
nisu bili kontrolirani, prvi ciklus zagrijavanja ne može se uzeti kao mjerodavan za određivanje kristalnosti. Nakon provedenog ciklusa prvog zagrijavanja polimer je potpuno amorfan te je izbrisana njegova toplinska povijest. Nakon prvog zagrijavanja proveden je ciklus hlađenja u kontroliranim uvjetima jednakom brzinom hlađenja za sve uzorke. U ovom ciklusu vidljiv je egzotermni pik kristalizacije uzorka. Potom je uzorak ponovno zagrijavan, te je na krivulji drugog zagrijavanja vidljiv endotermni pik taljenja kristalne faze nastale u prethodnom ciklusu hlađenja. Iz termograma se može zaključiti da su sva tri uzorka, PE, PA i kompatibilizator PEGMA kristalaste tvari, odnosno da sadrže određeni udio sređene kristalne strukture. Osim toga iz prikazanih grafova je vidljivo da se pikovi kristalizacije u fazi hlađenja i pikovi taljenja u ciklusu 2. zagrijavanja za uzorke PE, PA i kompatibilizatora PEGMA razlikuju po položaju u odnosu na temperaturnu os te se razlikuju po površini koju zatvaraju s baznom linijom. Iz krivulja hlađenja i drugog zagrijavanja određene su karakteristične vrijednosti temperatura maksimuma kristalizacije (T_c) i taljenja (T_m) te entalpije kristalizacije (ΔH_c) i taljenja (ΔH_m), koje su proporcionalne površinama ispod odgovarajućih pikova. U Tablici 2. prikazane su temperature prijelaza i entalpije za polimere PE, PA i kompatibilizator PEGMA.



Slika 32. DSC termogram polietilena (PE).



Slika 33. DSC termogram poliamida (PA).



Slika 34. DSC termogram kompatibilizatora polietilen-glikol-metakrilata (PEGMA).

Tablica 2. Vrijednosti temperatura prijelaza i entalpija za polimere PE i PA te kompatibilizator PEGMA.

Uzorak	Kristalište ($T_c/^\circ\text{C}$)	Entalpija kristalizacije ($\Delta H_c/\text{Jg}^{-1}$)	Talište ($T_m/^\circ\text{C}$)	Entalpija taljenja ($\Delta H_m/\text{Jg}^{-1}$)
PE	110,0	188,9	134,0	183,7
PA	146,7	53,0	179,2	56,0
PEGMA	83,3	96,1	105,3	89,5

Maksimum pika kristalizacije predstavlja kristalište (T_c) koje je mjera brzine kristalizacije, a minimum pika taljenja odgovara talištu (T_m) koje se definira kao mjera uredenosti kristalne faze u uzorku i jačine interakcija koje se uspostavljaju između segmenata u kristalnoj fazi.

Na krivulji ciklusa hlađenja uzorka PE vidljiv je egzotermni prijelaz s maksimumom pri 110,0 °C koji odgovara kristalištu. Staklište PE-a nije vidljivo jer se nalazi na nižoj temperaturi od mjernog područja uređaja. Na krivulji drugog ciklusa zagrijavanja semikristalnog polimera PE na slici 32. vidljiv je jedan endotermni prijelaz u području temperatura od 85 do 145°C s minimumom pri 134,0°C koji odgovara talištu kristalne faze PE-a.

U ciklusu hlađenja PA-a uočava se egzotermni prijelaz koji ima maksimum pri 146,7°C koji odgovara kristalizaciji. Staklište PA nije vidljivo na DSC termogramu jer je PA jako kristalni polimer čije je staklište ponekad prikriveno.[8] Na krivulji 2. ciklusa zagrijavanja semikristalnog polimera PA na slici 33., javlja se endotermni pik u području temperatura od 125 do 185°C koji ima minimum pri 179,2°C i odgovara talištu kristalne faze PA-a.

Na krivulji ciklusa hlađenja kompatibilizatora PEGMA-a u širokom području temperatura od 20 do 90°C uočava se egzotermni prijelaz s maksimumom pri 83,3°C koji odgovara kristalištu. Na krivulji drugog ciklusa zagrijavanja PEGMA na slici 34. javlja se endotermni prijelaz u širokom području temperatura od 30 do 115°C gdje minimum pika odgovara talištu PEGMA i iznosi 105,3°C.

Talište PE niže je u odnosu na talište PA zbog različite pokretljivosti polimernih lanaca. PE-HD ima linearnu strukturu i vrlo mali stupanj granatosti te nije sklon umrežavanju. Posjeduje veću pokretljivost linearnog lanca, a time i niže talište. PA u svojoj strukturi sadrži supstituente vezane na C-atom koji otežavaju pokretljivost segmenata lanca. Također, PA

posjeduje viši stupanj granatosti što ometa rotaciju veza glavnog lanca te stoga smanjuje gibljivost. Glavni razlog zbog kojeg PA ima više talište od PE je jačina međumolekulskih interakcija. Naime, u strukturi PA nastaju jake vodikove veze između –CO i –NH skupina susjednih makromolekula (Slika 9). Vodikove veze su jake međumolekulske interakcije koje smanjuju gibljivost lanca PA i povećavaju njegovu krutost te je potrebna veća toplinska energija kako bi se postiglo gibanje segmenata i u konačnici cijelog lanca.

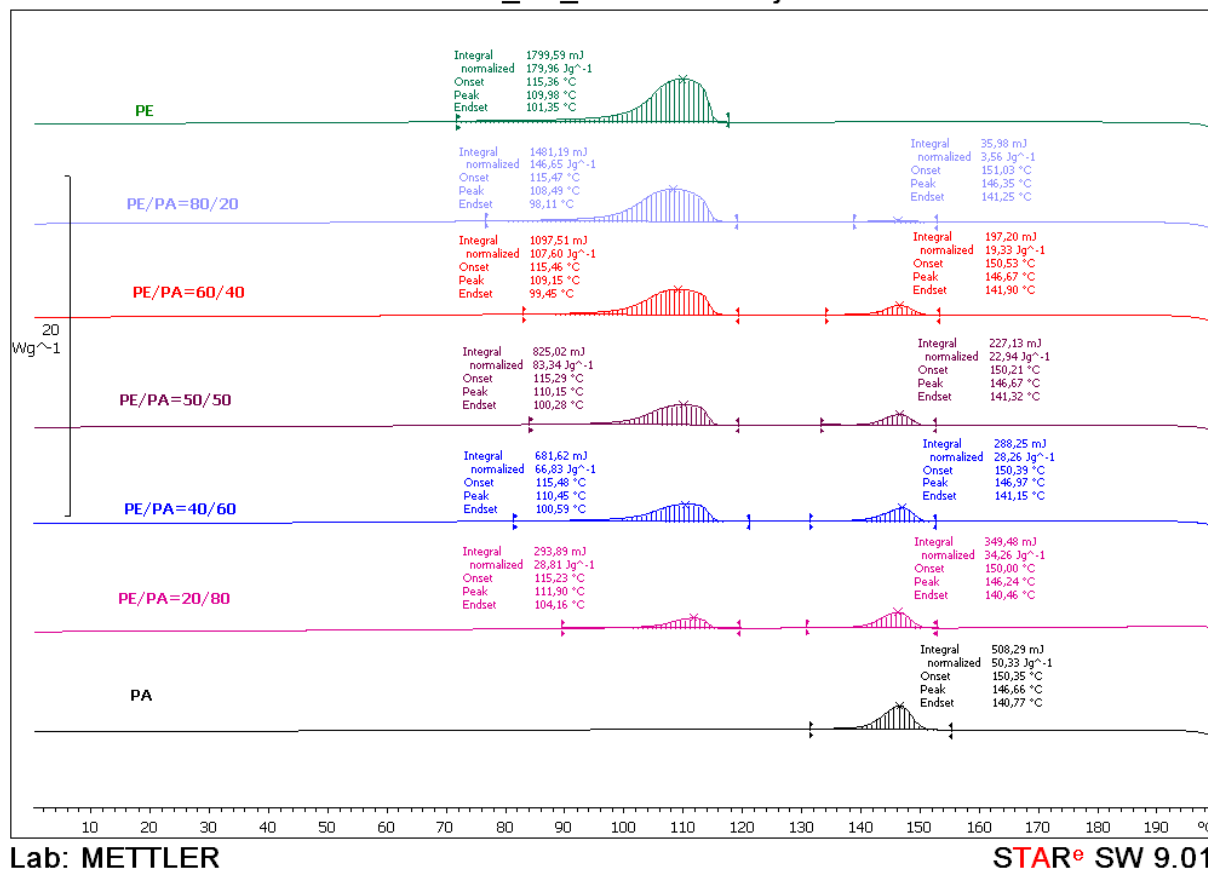
Budući da se kristalizacija odvija na nižim temperaturama nego taljenje, jer pri višim temperaturama od temperature taljenja molekule su jako gibljive i polimer ne može kristalizirati, PA ima više talište od PE, a time i veću temperaturu kristalizacije. Međutim, entalpije taljenja i kristalizacije PE veće su u odnosu na PA što ukazuje da PE ima veći udio kristalne faze. Zbog veće gibljivosti lanca i male razgranatosti, makromolekule PE su sklone pakiranju u snopove i stoga imaju veći stupanj kristalnosti.

Kompatibilizator PEGMA ima najmanje vrijednosti tališta i kristališta zbog vrlo velikih supstituenata vezanih na C-atome koji otežavaju pokretljivost polimernih lanaca ali i poletilenske segmente što rezultira nižim talištem i nižom vrijednosti kristališta. No, entalpije taljenja i kristalizacije kompatibilizatora PEGMA imaju veće vrijednosti u odnosu na PA, a manje od PE. Rezultati pokazuju da kompatibilizator PEGMA ima veći udio kristalne faze ($\Delta H_c=96,1 \text{ Jg}^{-1}$) od polimera PA ($\Delta H_c=53 \text{ Jg}^{-1}$), a manji od PE ($\Delta H_c=188,9 \text{ Jg}^{-1}$).

4.1.2. Fizička i fazna stanja i prijelazi mješavina

Usporedbe DSC termograma ciklusa hlađenja i ciklusa drugog zagrijavanja PE/PA i PE/PA/PEGMA mješavina različitog sastava prikazane su na slikama 35., 36., 37. i 38., a karakteristične vrijednosti (temperatura kristalizacije T_c , temperatura taljenja T_m , entalpija kristalizacije ΔH_c i entalpija taljenja ΔH_m) dobivene iz krivulja nalaze se u Tablici 3.

Na slici 35. prikazani su termogrami polimera PE, PA i PE/PA mješavina različitog sastava koji su dobiveni u ciklusu hlađenja. Iz termograma hlađenja PE i PA vidljiv je samo jedan egzotermni pik koji predstavlja potpunu kristalizaciju tijekom provedbe DSC analize. Na krivuljama ciklusa hlađenja PE/PA mješavina ovisno o sastavu mješavina, vidljiva su dva razdvojena egzotermna pika čiji maksimumi predstavljaju temperature kristalizacije polimera PE i PA. Širina egzoternog pika koji odgovara kristalizaciji PE kao i površina ispod krivulje, smanjuje se kako se povećava udio PA u mješavini.

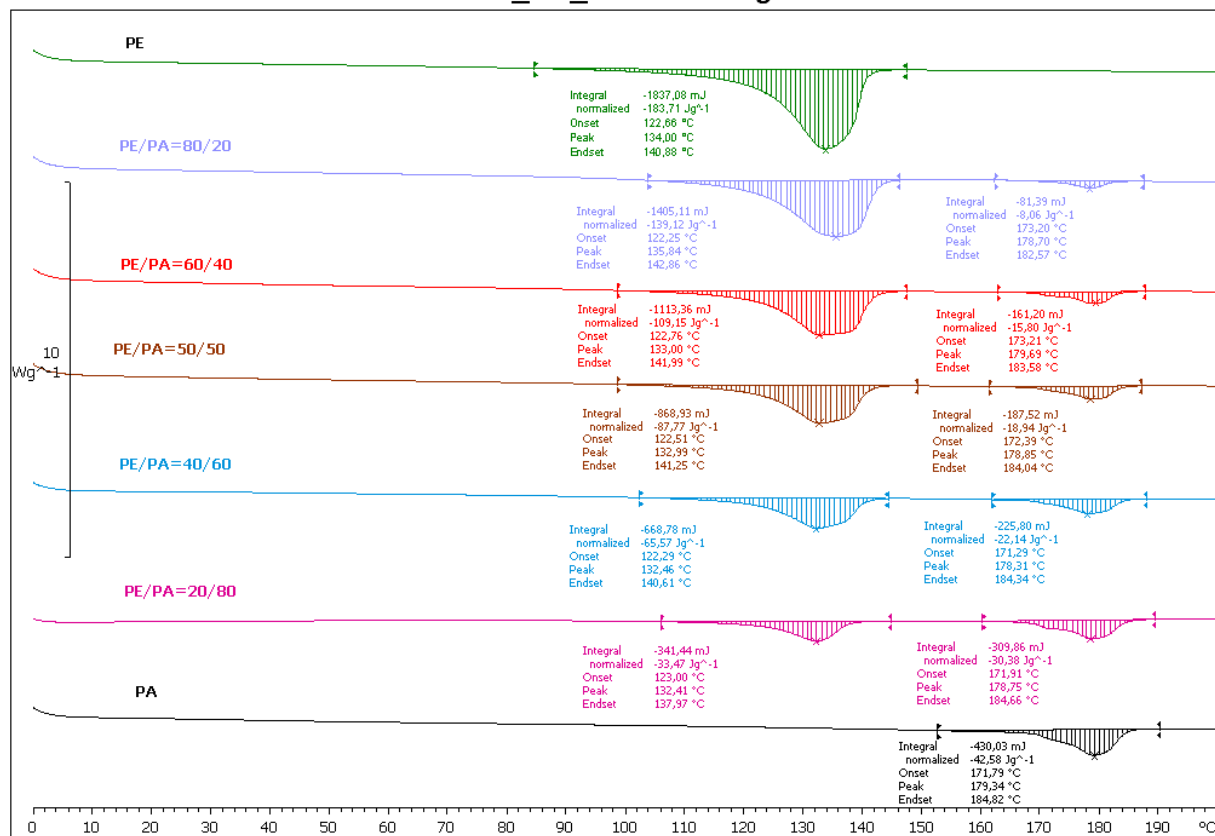


Lab: METTLER

STAR[®] SW 9.01

Slika 35. DSC termogrami ciklusa hlađenja polimera PE, PA i PE/PA mješavina.

Slika 36. prikazuje termograme drugog ciklusa zagrijavanja polimera PE, PA te PE/PA mješavina na kojima se za PE i PA uočava jedan endotermni pik, a za PE/PA vidljiva su po dva endotermna pika čija se površina mijenja ovisno o masenom udjelu komponenti. Krivulje taljenja PE/PA mješavina uz glavni endotermni pik pokazuju i manje pikove s nižim vrijednostima temperature taljenja od glavnog pika. K. Fukushima i sur.[30] su na primjeru nanokompozita na bazi PLA (polilaktid) i PCL (polikaprolakton) objasnili pojavu dvostrukih pikova taljenja na dva načina. Prvi način objašnjava nastajanje različitih kristalnih struktura pri čemu se uređenija kristalna struktura tali na višoj temperaturi, a manje uređena na nižoj. Drugi način objašnjava kako do nastanka dvostrukog pika taljenja dolazi zbog rekristalizacije, odnosno taljenje i kristalizacija odvijaju se istodobno. Tijekom zagrijavanja nesavršeni kristali prelaze u stabilnije kristalne forme koje se zatim tale na višim temperaturama. Općenito, veća temperatura taljenja odgovara uređenijim kristalnim strukturama. Stoga, glavni pik odgovara taljenju uređenijih kristalnih formi, dok niža temperatura predstavlja taljenje manje uređenih kristala i ponovnu kristalizaciju u uređenije forme.



Lab: METTLER

STAR^e SW 9.01

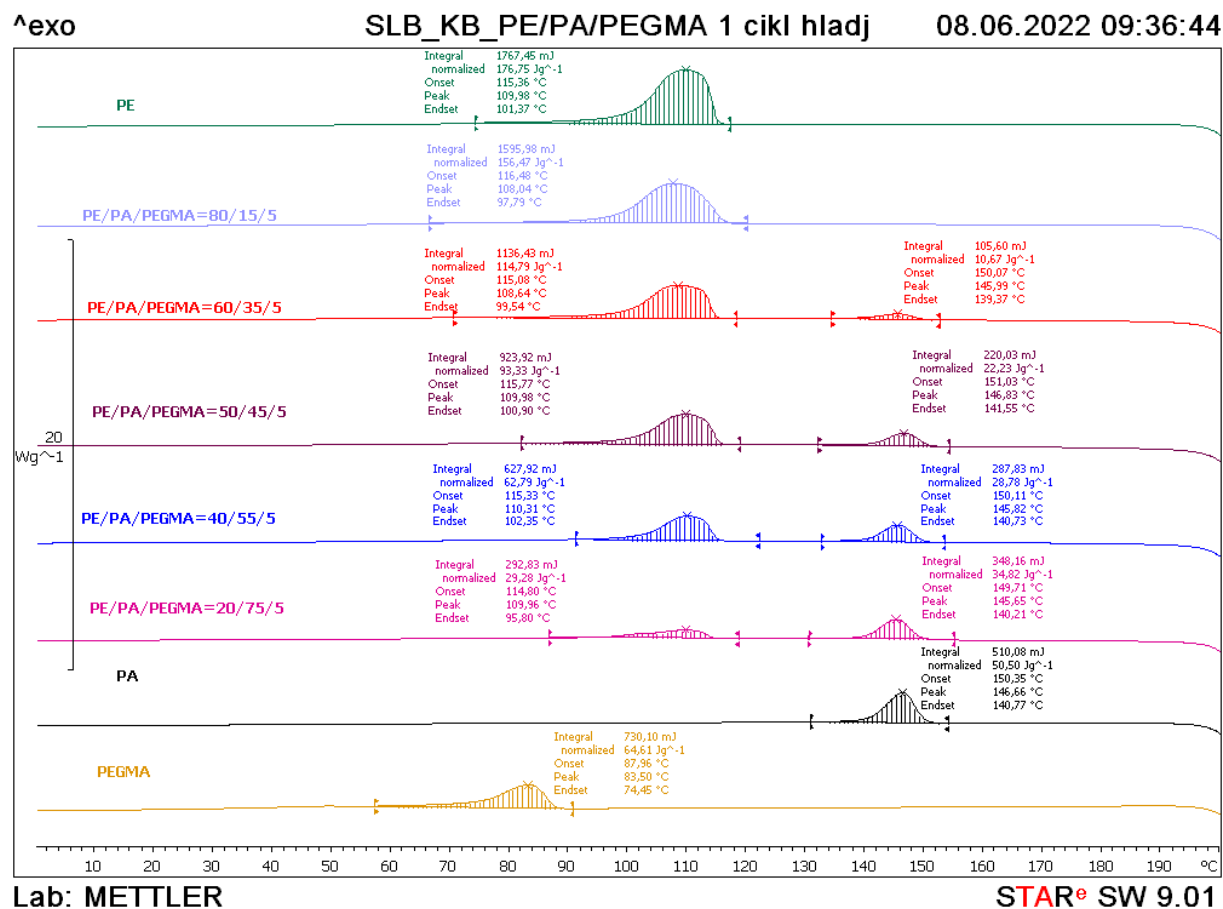
Slika 36. DSC termogrami drugog ciklusa zagrijavanja polimera PE, PA i PE/PA mješavina.

Iz usporedbe krivulja ciklusa drugog zagrijavanja mješavina PE/PA različitog sastava vidljivo je kako nema znatnog pomaka endotermnih pikova u odnosu na PE i PA, prema istraživanjima koju su proveli Z. Chen i sur.[31] na PA66/HDPE mješavinama, ovo ukazuje na nemješljivost dvaju polimera.

Iz dobivenih vrijednosti tališta i kristališta prikazanih u Tablici 3. uočava se kako miješanjem PE i PA nema većih promjena vrijednosti temperatura taljenja i kristalizacije u odnosu na vrijednosti za PE i PA. Dakle, temperature su u rasponu od $\pm 3^{\circ}\text{C}$ te se može zaključiti da miješanje polimera PE i PA u različitim omjera ne utječe znatno na talište niti na kristalište PE i PA faze u mješavinama.

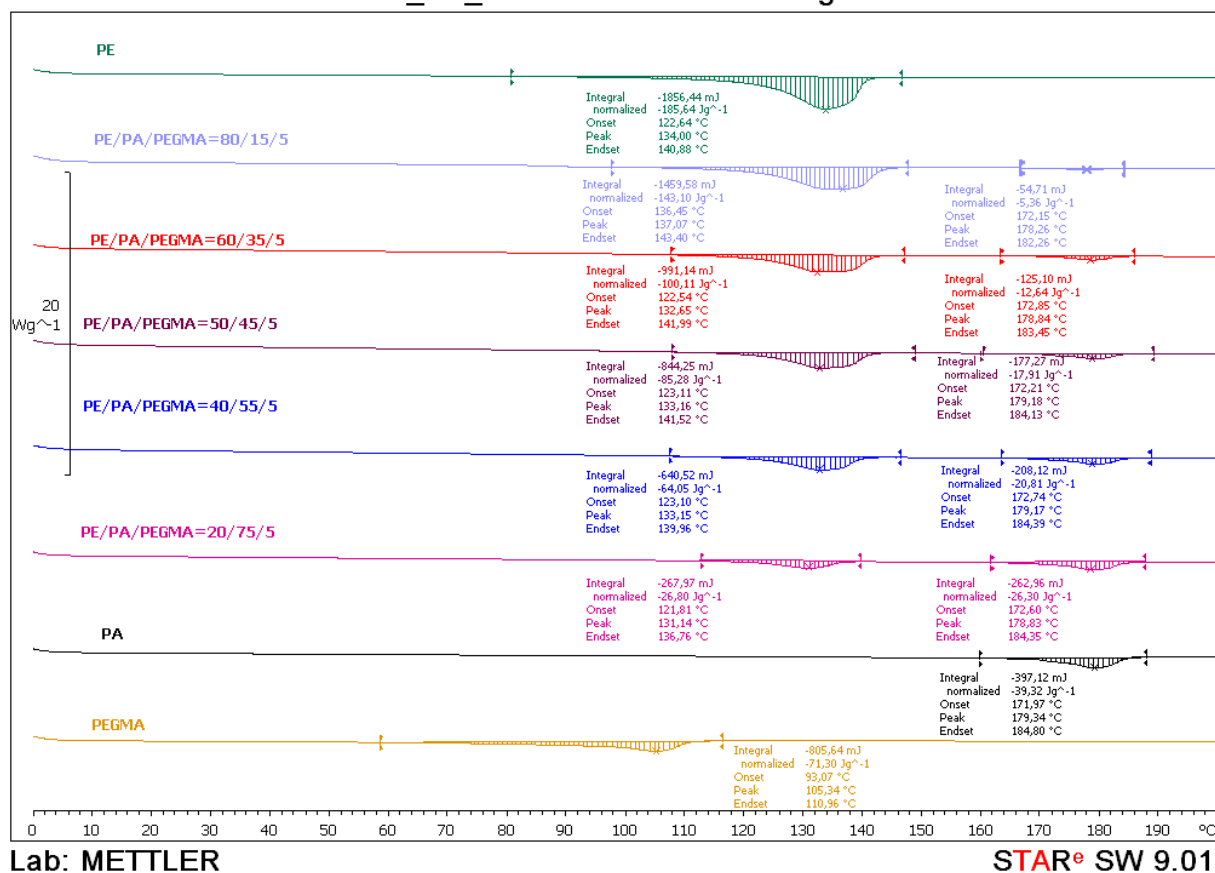
Nadalje je istražen utjecaj dodatka PEGMA kompatibilizatora na DSC termograme i karakteristične vrijednosti PE/PA mješavina. Na slici 37. prikazani su termogrami ciklusa hlađenja polimera PE, PA, kompatibilizatora PEGMA i PE/PA/PEGMA mješavina. Na termogramima prvog ciklusa hlađenja polimera PE, PA i kompatibilizatora PEGMA javlja se

jedan egzotermni pik koji odgovara potpunoj kristalizaciji polimera. Termogrami PE/PA/PEGMA pokazuju dva razdvojena egzotermna pika čiji maksimumi predstavljaju temperature kristalizacije PE i PA.



Slika 37. DSC termogrami prvog ciklusa hlađenja polimera PE, PA i PE/PA/PEGMA mješavina.

Termogrami ciklusa drugog zagrijavanja polimera PE, PA, kompatibilizatora PEGMA te PE/PA/PEGMA mješavina prikazani su na slici 38. Za PE, PA i kompatibilizator PEGMA vidljiv je po jedan endotermni pik na termogramima drugog ciklusa zagrijavanja koji odgovara taljenju kristalne faze. Na termogramima PE/PA/PEGMA mješavina uočava se pojava dvaju razdvojenih endotermnih pikova ovisno o sastavu mješavina. I u ovom slučaju se uz glavni endotermni pik javljaju manji pikovi koji imaju nižu temperaturu taljenja. Kako je ranije objašnjeno, temperatura taljenja manjeg pika predstavlja taljenje manje uređenih kristala i ponovnu kristalizaciju kako bi nastala uređenija struktura. Taljenje uređenijih kristala nastalih u ciklusu hlađenja odgovara glavnom endotermnom piku.



Lab: METTLER

STAR[®] SW 9.01

Slika 38. DSC termogrami drugog ciklusa zagrijavanja polimera PE, PA i PE/PA/PEGMA mješavina.

Na krivuljama se uočava kako također nema znatnog pomaka endotermnih pikova prema nižim ili višim temperaturama. Cheng Chen i sur.[32] su na primjeru HDPE/PA6 mješavine s kompatibilizatorom anhidrid maleinske kiseline cijepljen polipropilenom (MagPP) objasnili kako kompatibilizator ne utječe na mješljivost polimera ukoliko nema pomaka endotermnih pikova što je slučaj i s dodatkom kompatibilizatora PEGMA u PE/PA mješavinu. Također je potrebno istaknuti da niti u ciklusu hlađenja niti u ciklusu drugog zagrijavanja kompatibiliziranih mješavnina nisu vidljivi pikovi koji odgovaraju kompatibilizatoru PEGMA što upućuje da je kompatibilizator raspodijeljen u mješavini na molekularskom nivou.

Dobivene vrijednosti kristališta i tališta PE/PA/PEGMA mješavina pokazuju kako, bez obzira na sastav mješavine, nema značajnih promjena vrijednosti temperature kristalizacije i

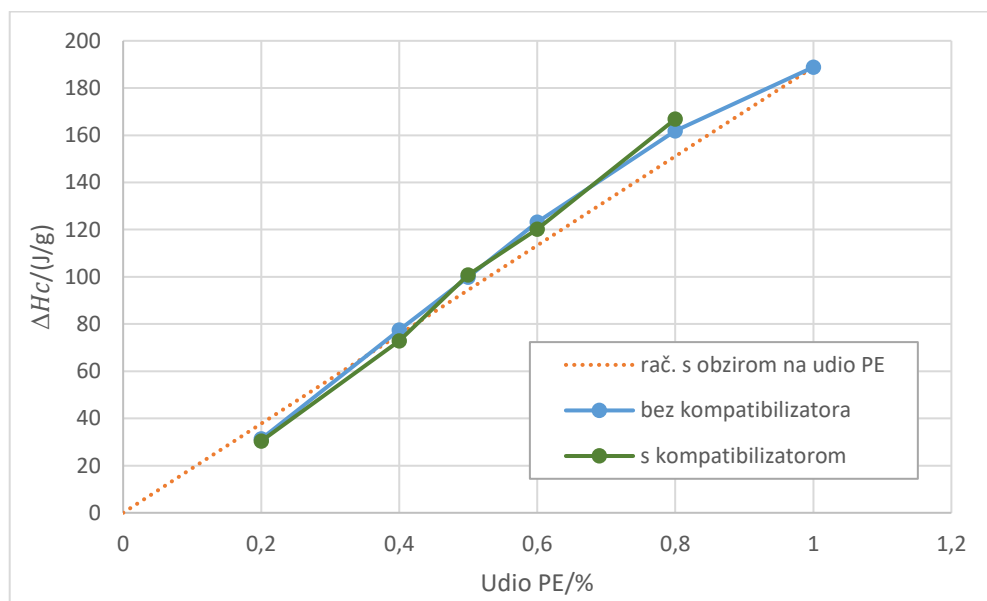
taljenja obzirom na vrijednosti PE, PA i dodatak kompatibilizatora PEGMA. Stoga, vrijednosti kristališta i tališta upućuju da dodatak PEGMA ne utječe znatno na mješljivost PE i PA faze.

Tablica 3. Dobiveni rezultati u prvom ciklusu hlađenja i drugom ciklusu zagrijavanja mješavina PE/PA i PE/PA/PEGMA.

Uzorak		$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/\text{Jg}^{-1}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/\text{Jg}^{-1}$
PE		110,0	188,9	134,0	183,7
PA		146,7	53,0	179,2	56,0
PEGMA		83,3	96,1	105,3	89,5
PE/PA=80/20	PE	108,5	161,8	135,7	156,8
	PA	146,4	4,1	178,7	7,9
PE/PA=60/40	PE	109	123,1	133,0	119,2
	PA	146,7	21,1	179,5	17,5
PE/PA=50/50	PE	110,0	99,8	133,0	96,7
	PA	146,7	25,0	178,9	21,9
PE/PA=40/60	PE	110,3	77,5	132,5	74,0
	PA	147,0	30,2	178,3	26,0
PE/PA=20/80	PE	111,7	31,3	132,4	38,4
	PA	146,2	36,4	178,8	31,7
PE/PA/PEGMA=80/15/5	PE	108,0	166,8	137,2	143,7
	PA			178,3	5,4
PE/PA/PEGMA=60/35/5	PE	108,6	120,2	132,7	114,4
	PA	145,8	13,9	178,8	13,0
PE/PA/PEGMA=50/45/5	PE	110,0	100,8	133,0	97,6
	PA	146,8	24,2	179,2	19,4
PE/PA/PEGMA=40/55/5	PE	110,3	72,9	133,2	68,7
	PA	145,8	31,7	179,2	25,1
PE/PA/PEGMA=20/75/5	PE	110,0	30,4	131,1	28,9
	PA	145,5	37,4	178,8	32,1

Vrijednosti promjena entalpije kristalizacije i taljenja u odnosu na vrijednosti PE i PA analiziraju se usporedbom eksperimentalnih i teorijskih vrijednosti promjena entalpije. Teorijske vrijednosti promjena entalpija kristalizacije i taljenja za PE/PA mješavine dobivaju se umnoškom eksperimentalnih vrijednosti promjena entalpija kristalizacije i taljenja polimera PE i PA s masenim udjelom PE i PA u pojedinim uzorcima mješavina. Teorijske vrijednosti mjera su teorijske količine kristalne faze PE i PA koja kristalizira ili se rastali tijekom provedbe DSC analize te su prikazane kao isprekidani pravci na grafovima na slikama 39. i 40. te 41. i 42. Usporedbom teorijskih i eksperimentalnih vrijednosti promjena entalpija taljenja uzoraka u ovisnosti o udjelu polimera PE i PA može se pratiti utjecaj udjela polimera i dodatka kompatibilizatora na kristalnost polimernih faza u mješavini.

Na slici 39. nalazi se grafički prikaz eksperimentalnih i teorijskih vrijednosti entalpija kristalizacije PE u nekompatibiliziranim PE/PA i kompatibiliziranim PE/PA/PEGMA mješavinama.



Slika 39. Entalpija kristalizacije PE u PE/PA i PE/PA/PEGMA mješavinama.

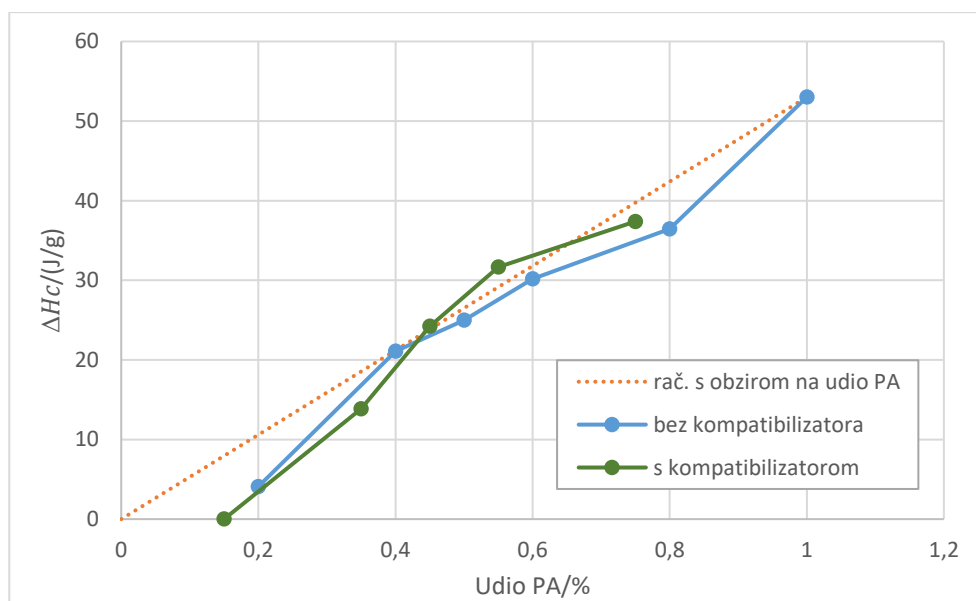
Eksperimentalna vrijednost ΔH_c uzorka u kojem je udio PE 20% neznatno je niža od teorijske vrijednosti entalpije kristalizacije te bi se moglo reći da prisutnost PA u ovom uzorku ne utječe na kristalizaciju PE. Mješavine PE/PA s udjelom PE od 40% i 50% imaju vrijednosti ΔH_c koje su vrlo bliske teorijskim vrijednostima, stoga, prisutnost PA u ovim uzorcima nema utjecaj na stvaranje kristalne faze PE. Vrlo malo odstupanje eksperimentalnih vrijednosti ΔH_c javlja se za uzorke s udjelom PE 60% odnosno 80% gdje su eksperimentalne vrijednosti veće

od teorijskih za 8,7% odnosno za 7,1%. Dva su moguća razloga ovakvog odstupanja od teorijskih vrijednosti:

- Budući da su vrijednosti ΔH_c za uzorke s 60% i 80% PE veće od teorijskih i nalaze se iznad teorijske krivulje, moglo bi se reći kako PA potiče stvaranje kristalne faze PE.
- Nehomogenost uzorka zbog nejednakog sastava u pojedinim dijelovima uzoraka. Moguće da se u mjerenom uzorku nije nalazilo točno 60% ili 80% PE te je došlo do odstupanja vrijednosti ΔH_c .

Dodatak kompatibilizatora ne utječe na kristalizaciju PE budući da su vrijednosti entalpija PE faze mješavine kompatibiliziranih sustava slične vrijednostima dobivenim za nekompatibilizirane sustave kako se to i vidi na grafičkom prikazu na slici 39.

Entalpije kristalizacije PA faze u nekompatibiliziranim PE/PA i kompatibiliziranim PE/PA/PEGMA mješavinama prikazane su na slici 40.

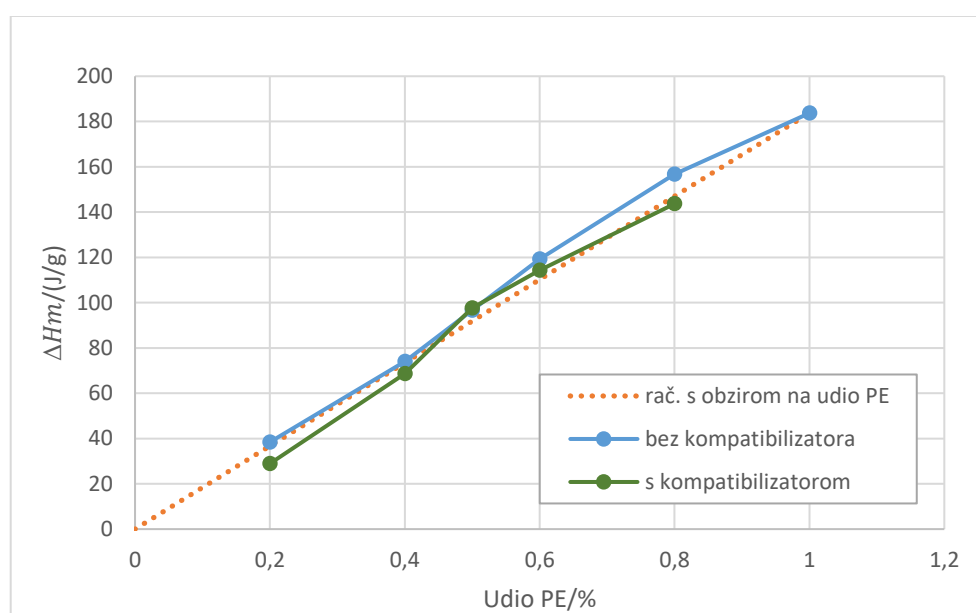


Slika 40. Entalpija kristalizacije PA u PE/PA i PE/PA/PEGMA mješavinama.

Vrijednost ΔH_c uzorka s udjelom PA od 20% u PE/PA mješavini i 15% u PE/PA/PEGMA mješavini niža je od teorijski izračunatih vrijednosti što znači da prisutnost PE i PEGMA ometaju stvaranje kristalne faze PA ovih uzoraka. Uzorak PE/PA mješavine s udjelom PA od 40% ima vrijednost entalpije kristalizacije sličnu teorijskoj vrijednosti te se može zaključiti da u ovom uzorku prisutnost PE ne utječe na kristalizaciju PA. Zatim, vrijednost ΔH_c s udjelom PA od 35% u mješavini s kompatibilizatorom je niža od teorijske vrijednosti i može se reći kako kompatibilizator PEGMA u ovom slučaju također ometa kristalizaciju PA. Vrijednosti

ΔH_c PE/PA mješavina s udjelom PA od 50% i 60% su bliske vrijednostima ΔH_c koje su teorijski izračunate, stoga, prisutnost PE ne utječe značajno na stvaranje kristalne faze PA u ovim uzorcima. Vrijednosti ΔH_c s udjelom PA od 45-75% u PE/PA/PEGMA mješavina bliske su s teorijskim vrijednostima te u ovim uzorcima dodatak kompatibilizatora ne utječe znatno na ΔH_c . Nešto veće odstupanje od teorijskih vrijednosti ΔH_c uočava se za udio PA od 80% u PE/PA mješavini. Naime, eksperimentalna vrijednost ΔH_c je za 14,1% niža od teorijske te se zaključuje kako prisutnost PE ometa stvaranje kristalne faze PA.

Na slici 41. prikazane su vrijednosti entalpija taljenja PE u PE/PA i PE/PA/PEGMA mješavinama.



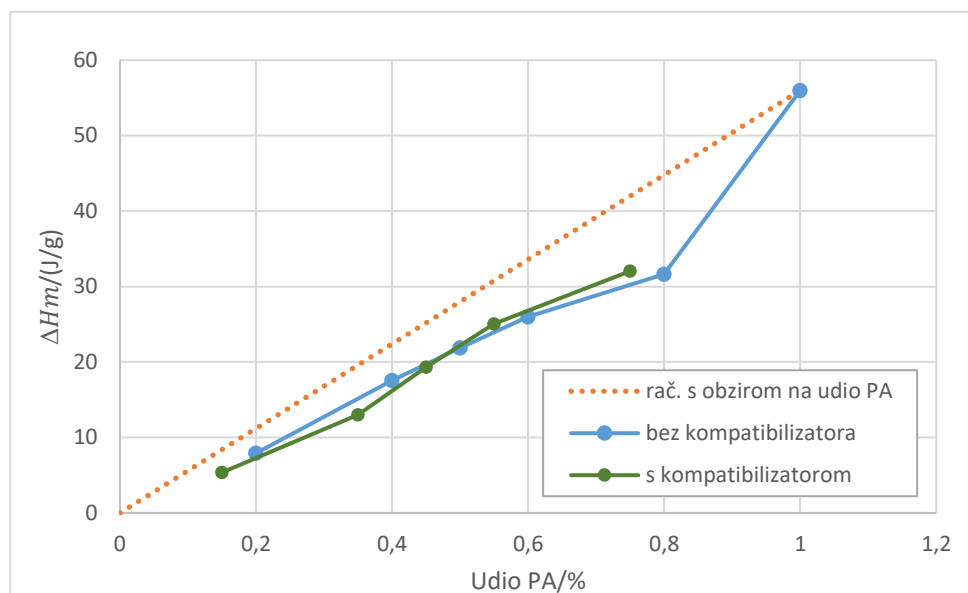
Slika 41. Entalpija taljenja PE u PE/PA i PE/PA/PEGMA mješavinama.

Za uzorke PE/PA mješavina s udjelom PE od 20-50% vrijednosti ΔH_m bliske su teorijskim vrijednostima ΔH_c te prisutnost PA u ovim uzorcima nema utjecaj na kristalizaciju PE. Vrijednosti ΔH_m PE/PA mješavina s udjelom PE od 60% odnosno 80% uočava se odstupanje od teorijskih vrijednosti entalpija taljenja. Odstupanje iznosi 8,1% i 6,7% i moguća su dva razloga ovakvog odstupanja kako je objašnjeno ranije. Naime, kako su te vrijednosti veće od teorijskih i nalaze se iznad krivulje, moglo bi se reći kako prisutnost PA potiče kristalizaciju PE. Također, razlog bi mogao biti i nehomogenost uzorka zbog nejednolikog sastava u cijelom obujmu uzorka.

Vrijednosti ΔH_m PE/PA/PEGMA mješavina za sve udjele PE su bliske teorijskim vrijednostima promjene entalpije taljenja. Stoga se može zaključiti da dodatak

kompatibilizatora nema značajan utjecaj na stvaranje kristalne faze PE u ovim mješavinama. Ovi zaključci u skladu su sa zaključcima analize entalpije kristalizacije PE u nekompatibiliziranim PE/PA i kompatibiliziranim PE/PA/PEGMA mješavinama.

Entalpije taljenja PA faze u nekompatibiliziranim PE/PA i kompatibiliziranim PE/PA/PEGMA mješavinama prikazane su na slici 42.



Slika 42. Entalpija taljenja PA u PE/PA i PE/PA/PEGMA mješavinama.

Na grafičkom prikazu vidljivo je da su vrijednosti ΔH_m svih PE/PA mješavina manje od teorijskih vrijednosti; nalaze se ispod pravca koji odgovara teorijskim vrijednostima ΔH_m . Vrijednosti ΔH_m uzoraka s udjelom PA od 60% i 80% su za 22,6% odnosno 29,3% niže od teorijskih vrijednosti i predstavljuju najveće odstupanje na grafičkom prikazu. Također, sve vrijednosti ΔH_m uzoraka s dodatkom kompatibilizatora niže su od teorijskih vrijednosti ΔH_m gdje uzorak sa 75% PA ima najveće odstupanje budući da je ΔH_m je za 23,7% niža od teorijske vrijednosti ΔH_m . Prema tome, može se zaključiti kako prisutnost PE i kompatibilizatora znatno utječu na kristalizaciju PA, odnosno prisutnost PE i PEGMA ograničava kristalizaciju PA.

DSC analiza pokazuje kako dodatak kompatibilizatora PEGMA mješavinama nema značajan utjecaj na pomak endotermnih i egzotermnih pikova, odnosno nema značajnih promjena u vrijednostima tališta i kristališta. Međutim, ranijim istraživanjima [26] (Slike 21.-26.) utvrđeno je kako dodatak kompatibilizatora ima pozitivan učinak i znatno mijenja morfologiju uzoraka na način da su čestice fino dispergirane i postiže se interakcija između faza. Budući da se kemijska reakcija događa samo na međufazi i nema promjena u masi polimera te se time talište i kristalište znatno ne mijenjaju, može se pretpostaviti da je razlog

što DSC analiza ne pokazuje učinak kompatibilizatora upravo što kompatibilizator ima učinak samo na međufazi.

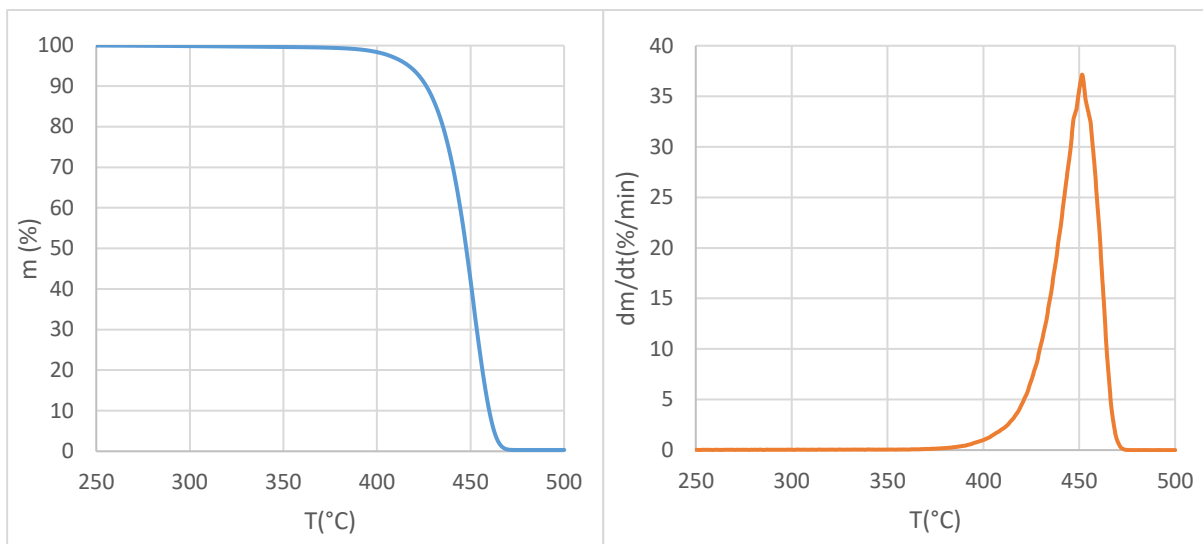
4.2. TOPLINSKA STABILNOST

Toplinska stabilnost polimernih materijala ima značajnu ulogu za primjenu polimera kako u industriji, tako i u svakodnevnom životu. Stoga, kako bi se istražila toplinska stabilnost polimera PE, PA, kompatibilizatora PEGMA te mješavina PE/PA i PE/PA/PEGMA različitog sastava provedena je termogravimetrijska analiza (TGA), s programiranim zagrijavanjem brzinom 10°C/min do 600°C u struji dušika protoka 60 ml/min. Kao rezultat provedene termogravimetrijske analize dobivene su TG i DTG krivulje.

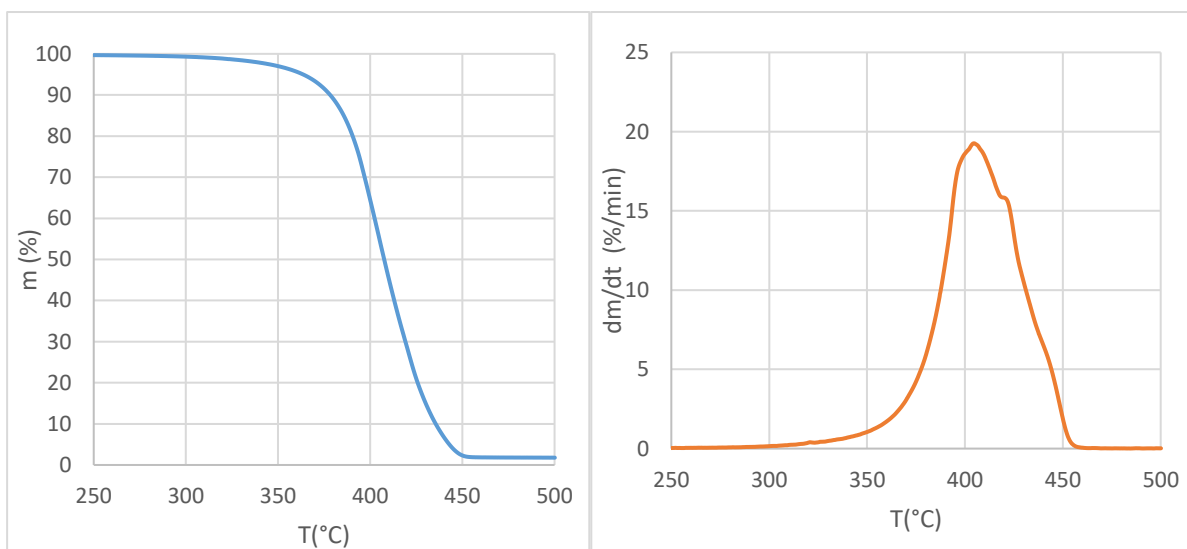
Maksimumi DTG krivulja predstavljaju temperature maksimalne brzine razgradnje ispitivanih uzoraka (T_{max}). Iz TG krivulja određene su vrijednosti temperatura na kojima dolazi do razgradnje 5% (T_{95}), 50% (T_{50}) i 95% (T_5) uzoraka kako bi se detaljnije ispitala toplinska stabilnost mješavina.

4.2.1. Određivanje toplinske stabilnosti polimera PE, PA i kompatibilizatora PEGMA

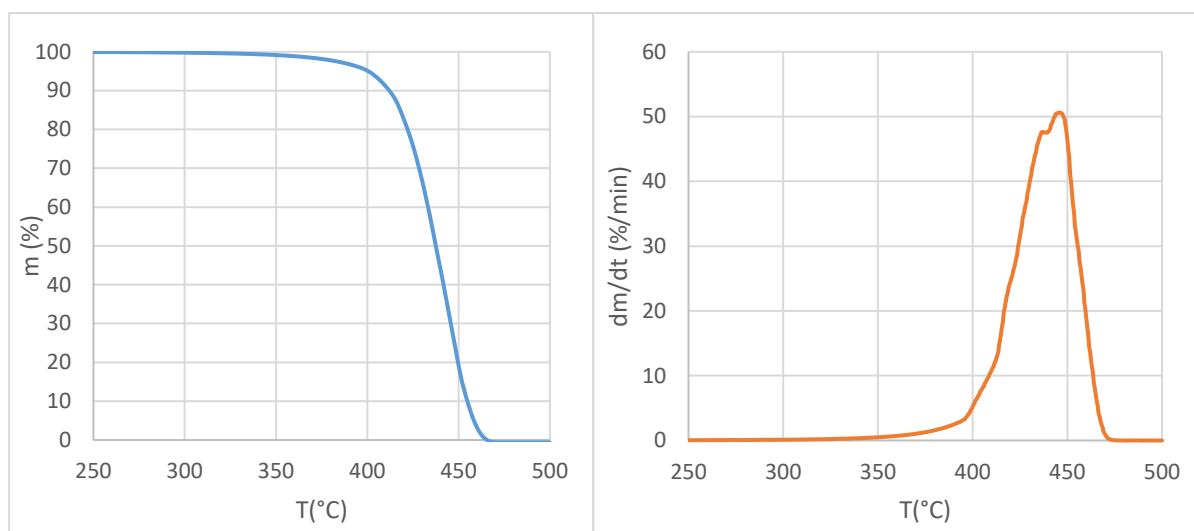
Na slikama 43., 44. i 45. prikazane su TG i DTG krivulje polimera PE, PA i kompatibilizatora PEGMA u rasponu temperatura od 250 do 500 °C u kojem se za istraživane uzorke događa gubitak mase. U Tablici 4. prikazane su vrijednosti temperatura maksimalne brzine razgradnje (T_{max}) navedenih polimera te vrijednosti temperatura pri kojima dolazi do razgradnje 5% (T_{95}), 50% (T_{50}) i 95% (T_5) mase polimera. Temperatura početka razgradnje za sve uzorke očitana je pri 5% gubitka mase, a temperatura završetka razgradnje očitana je pri 95%-tnom gubitku mase.



Slika 43. TG (lijevo) i DTG (desno) krivulja polietilena (PE).



Slika 44. TG (lijevo) i DTG (desno) krivulja poliamida (PA).



Slika 45. TG (lijevo) i DTG (desno) krivulja kompatibilizatora PEGMA.

Tablica 4. Rezultati TGA analize polimera PE, PA i kompatibilizatora PEGMA.

UZORAK	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$T_{95}/^\circ\text{C}$	$T_{max(I)}/^\circ\text{C}$	$T_{max(II)}/^\circ\text{C}$
PE	462,6	447,7	417,0	451,6	/
PA	442,9	407,6	363,5	404,6	420,8
PEGMA	458,4	437,5	400,5	437,7	446,0

Razgradnja PE odvija se u relativno uskom području temperatura, s početkom pri 417,0°C i završetkom pri 462,6 °C (Slika 43.). DTG krivulja sadrži samo jedan vrh što znači da se razgradnja PE odvija u jednom stupnju. Temperatura maksimalne brzine razgradnje za PE iznosi 451,6 °C.

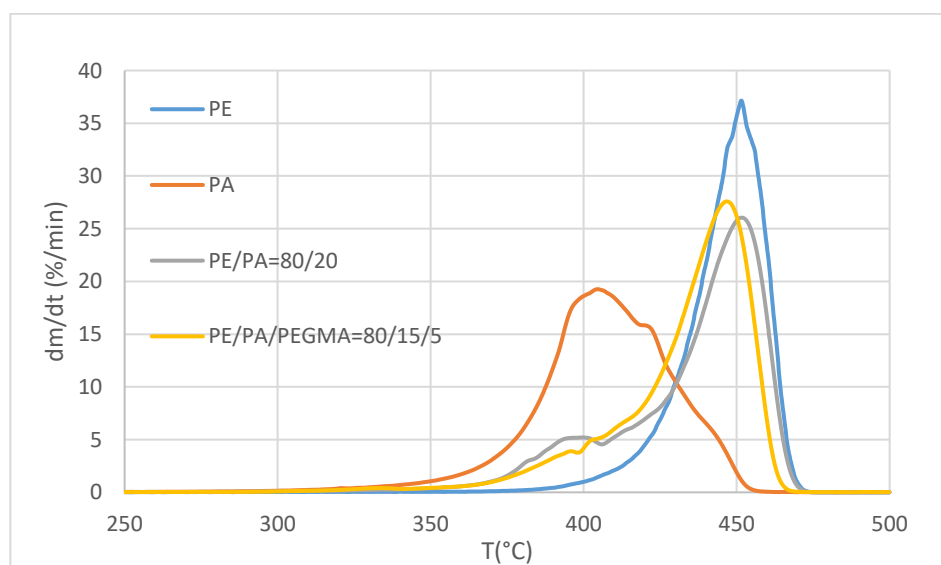
Na slici 44. prikazane su TG i DTG krivulja polimera PA čija razgradnja počinje na temperaturi od 363,5°C, a završava pri 442,9°C. Na DTG krivulji uočava se pik koji nakon jasno izraženog maksimuma ima dodatno „rame“ na višoj temperaturi. Prema podacima ranijih istraživanja, razgradnja PA trebala bi se odvijati u jednom stupnju [16]. Može se pretpostaviti da je uzrok dodatnog ramena na DTG krivulji PA aditiv dodan u ovaj materijal.

Rezultati termogravimetrijske analize kompatibilizatora PEGMA prikazani su na slici 45., gdje se može uočiti da razgradnja kompatibilizatora PEGMA počinje pri temperaturi od 400,4°C, a završava pri 458,4°C. Unatoč činjenici da je PEGMA kopolimer na DTG krivulji vidljiv je jedan vrh s ramenom na nižoj temperaturi.

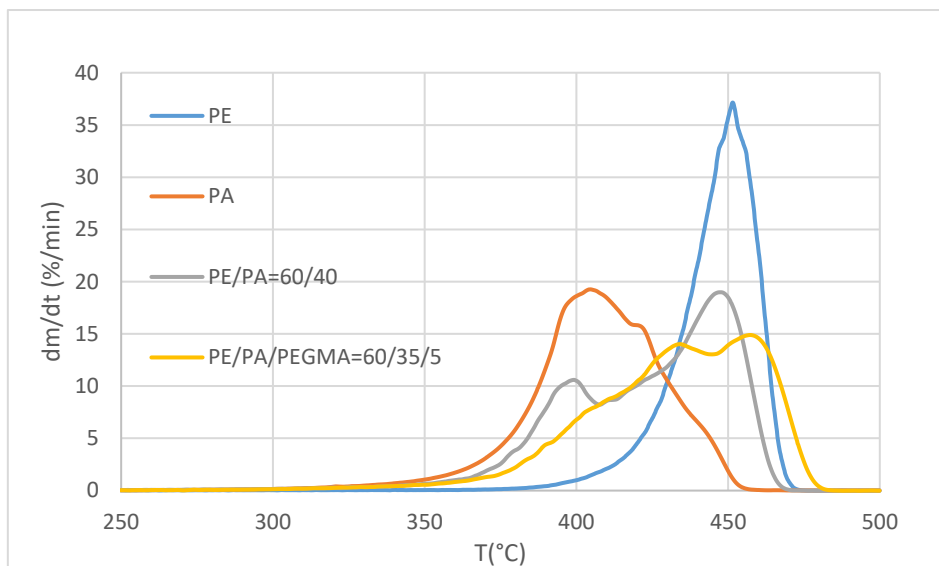
Temperatura početka razgradnje PE viša je od temperature početka razgradnje PA što znači da je PE toplinski stabilniji od PA jer je za kidanje -C-C- veze u makromolekuli PE potrebna veća energija nego za kidanje bilo koje veze u makromolekuli PA što rezultira većom toplinskom postojanošću PE [33]. Na toplinsku stabilnost značajno utječu funkcionalne skupine, stupanj grananja, molekulska masa, umreženost i kristalnost.[34] Budući da su makromolekule PE sklone pakiranju u snopove zbog veće gibljivosti lanca i male razgranatosti te imaju veći stupanj kristalnosti u odnosu na PA, PE ima veću toplinsku postojanost. Također, razgradnja PE odvija se u užem temperaturnom području za razliku od razgradnje PA. Temperatura početka razgradnje kompatibilizatora PEGMA niža je od temperature početka razgradnje PE, a viša od temperature početka razgradnje PA i odvija se u užem temperaturnom području u odnosu na PA. Temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje najveća je za PE u odnosu na PA i PEGMA što također upućuje na njegovu bolju toplinsku stabilnost u usporedbi s ostala dva polimera.

4.2.2. Određivanje toplinske stabilnosti mješavina

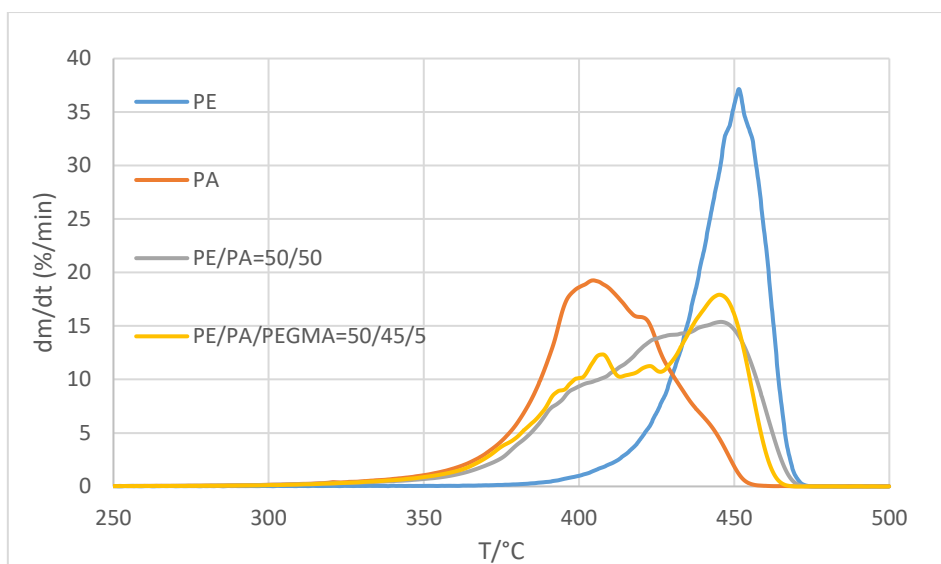
Na slikama 46.-50. prikazane su usporedne DTG krivulje polimera PE, PA, nekompatibiliziranih PE/PA i kompatibiliziranih PE/PA/PEGMA mješavina različitog sastava iz kojih su određene vrijednosti temperatura maksimalne brzine razgradnje dane u Tablici 5. DTG krivulje mješavina PE/PA i kompatibiliziranih mješavina PE/PA/PEGMA prikazuju dvostupanjsku razgradnju uzoraka u rasponu temperatura od 250 do 500°C.



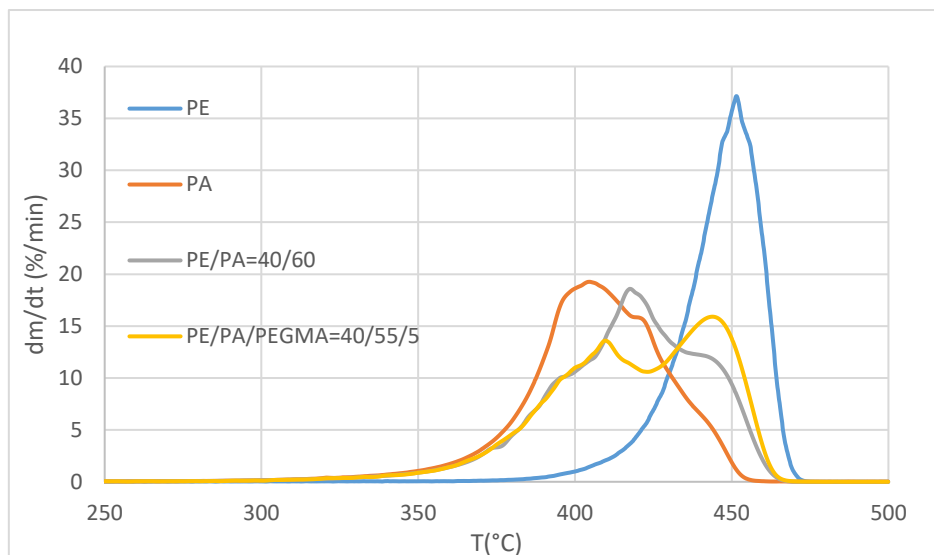
Slika 46. Usporedne DTG krivulje polimera PE, PA i mješavina s 80% PE.



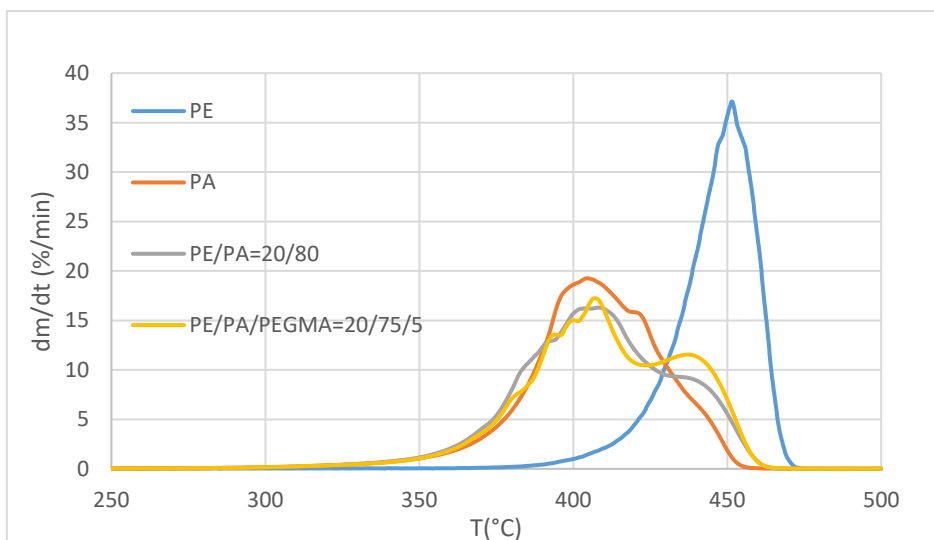
Slika 47. Usporedne DTG krivulje polimera PE, PA i mješavina s 60% PE.



Slika 48. Usporedne DTG krivulje polimera PE, PA i mješavina s 50% PE.



Slika 49. Usporedne DTG krivulje polimera PE, PA i mješavina s 40% PE.



Slika 50. Usporedne DTG krivulje polimera PE, PA i mješavina s 20% PE.

Tablica 5. Rezultati TGA analize PE/PA i PE/PA/PEGMA mješavina.

UZORAK	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$T_{95}/^\circ\text{C}$	$T_{max(I)}/^\circ\text{C}$	$T_{max(II)}/^\circ\text{C}$
PE	462,6	447,7	417,0	451,6	/
PA	442,9	407,6	363,5	404,6	420,8
PEGMA	458,4	437,5	400,5	437,7	446,0
PE/PA=80/20	462,6	442,3	382,7	399,6	451,8
PE/PA=60/40	457,3	428,7	373,3	399,3	447,5
PE/PA=50/50	468,0	433,6	383,7	397,7	444,5 426,3
PE/PA=40/60	451,5	417,9	366,7	396,0	417,4
PE/PA=20/80	449,1	407,7	360,6	402,5	408,3
PE/PA/PEGMA= 80/15/5	457,8	438,7	383,1	412,2	446,8
PE/PA/PEGMA= 60/35/5	467,8	434,7	377,1	404,7	457,3 434,3
PE/PA/PEGMA= 50/45/5	454,3	423,2	367,8	407,6	445,3
PE/PA/PEGMA= 40/55/5	455,1	420,9	367,3	409,7	443,9
PE/PA/PEGMA= 20/75/5	450,1	409,7	363,0	407,0	437,3

Na slikama 46.-50. uočava se kako se razgradnja PE/PA i PE/PA/PEGMA mješavina odvija u dva razgradna stupnja. Prvi stupanj razgradnje, pri nižim temperaturama, odgovara razgradnji PA, a drugi stupanj, pri višim temperaturama, vezan je za razgradnju PE što ukazuje na nemješljivost dvaju polimera. Povećanjem udjela PA u nekompatibiliziranim i kompatibiliziranim mješavinama, površina ispod krivulje koja odgovara razgradnji PE, smanjuje se, dok se površina ispod krivulje koja odgovara razgradnji PA povećava.

Na slikama 46. i 47. prikazane su DTG krivulje nekompatibiliziranih i kompatibiliziranih mješavina s udjelom PE od 80%, odnosno 60% u usporedbi s čistim PE i PA. Razgradnja navedenih PE/PA i PE/PA/PEGMA mješavina počinje na nižoj temperaturi od temperature početka razgradnje čistog PE te na višoj temperaturi u odnosu na temperaturu početka razgradnje PA. Kod nekompatibilizirane PE/PA mješavine sa 60% PE uočava se jasnije izražen

vrh koji odgovara razgradnji PA u odnosu na mješavinu s 80% PE, dok kod kompatibiliziranih PE/PA/PEGMA mješavina sa 80% i 60% PE nije jasno izražen vrh maksimalne brzine razgradnje PA. Naime, dodatkom kompatibilizatora PEGMA čestice PA fino su dispergirane u PE te se postižu dobre interakcije između faza, što je ranije objašnjeno u teorijskom dijelu rada (Slika 22.), stoga nema jasno izraženog vrha razgradnje PA. U mješavinama bez kompatibilizatora s većim udjelom PE jasno se uočavaju čestice PA dispergirane u PE (Slika 21.), odnosno vidljiva je nemješljivost dvaju polimera što se na DTG krivulji očituje kao dva vrha razgradnje.

Na slici 48. uočava se kako na DTG krivulji PE/PA mješavine nema jasno izraženih vrhova razgradnje polimera, dok za kompatibilizirane krivulje postoje dva glavna vrha razgradnje. Naime, polimeri PE i PA pomiješani u omjeru 1:1 imaju kokontinuiranu morfologiju što je prikazano na slici 23. u teorijskom dijelu. Kokontinuirana morfologija je nestabilna te je adhezija između faza slaba. Dodatkom kompatibilizatora morfologija se znatno mijenja, ne uočava se kokontinuirana faza već je dijelom vidljiva diskontinuirana faza u obliku manjih čestica (Slika 24.). Na temelju provedene SEM analize za sustav s kompatibilizatorom ne može se utvrditi odgovaraju li čestice dispergirane faze PE ili PA. [26] Prema tome na DTG krivulji razgradnje PE/PA/PEGMA mješavine vidljiva su dva pika razgradnje koji odgovaraju razgradnji PA i PE. Razgradnja nekompatibilizirane mješavine počinje na višoj temperaturi u odnosu na kompatibiliziranu mješavinu.

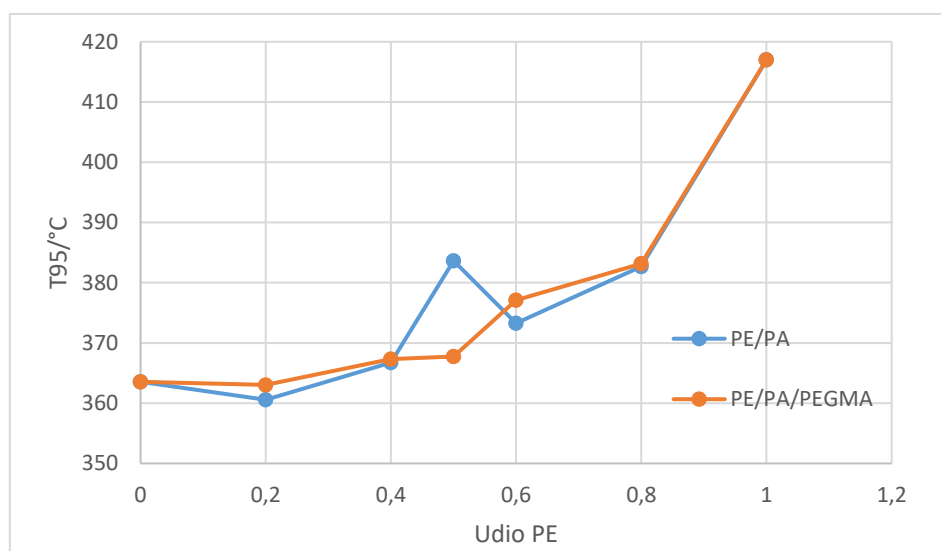
Na slikama 49. i 50. vidljivo je kako su vrhovi razgradnje PA u nekompatibiliziranim mješavinama jasnije izraženi od onih koji odgovaraju razgradnji PE budući da je PA većinski polimer u ovim mješavinama. Na DTG krivuljama kompatibiliziranih mješavina jasno su vidljiva dva vrha razgradnje koji odgovaraju razgradnji PE i PA. Na SEM mikrografiji nekompatibilizirane mješavine s većim udjelom PA uočavaju se velike sferične domene dispergirane faze PE što upućuje na slabu adheziju između faza (Slika 25.) te je vrh razgradnje PA na DTG krivulji jasnije izražen. Međutim, dodatkom kompatibilizatora PEGMA, morfologija se znatno mijenja. Naime, domene dispergirane faze nisu vidljive, raspodjela čestica je jednoličnija što upućuje na dobar učinak kompatibilizatora (Slika 26.). Razgradnja mješavina PE/PA i PE/PA/PEGMA s udjelom PA od 60% počinje na višoj temperaturi u odnosu na mješavine sa 80% PA.

Na temelju analize prikazanih DTG krivulja polimera PE, PA, PE/PA i PE/PA/PEGMA mješavina može se uočiti kako povećanjem udjela PA u mješavinama dolazi do povećanja početka temperature razgradnje PA i smanjenja temperature početka i završetka razgradnje PE.

Prema tome može se reći da dodatak PA smanjuje toplinsku stabilnost PE, a PE povećava toplinsku stabilnost PA. Dodatkom kompatibilizatora PEGMA vidljiv je pomak vrijednosti temperatura početka i završetka razgradnje mješavina što upućuje na pozitivan učinak kompatibilizatora PEGMA na toplinsku stabilnost PE/PA/PEGMA mješavina. Naime, vrijednosti temperatura početka razgradnje kompatibiliziranih mješavina pomaknute su na više temperature u odnosu na nekompatibilizirane mješavine što znači da je dodatak kompatibilizatora povećao toplinsku stabilnost navedenih mješavina.

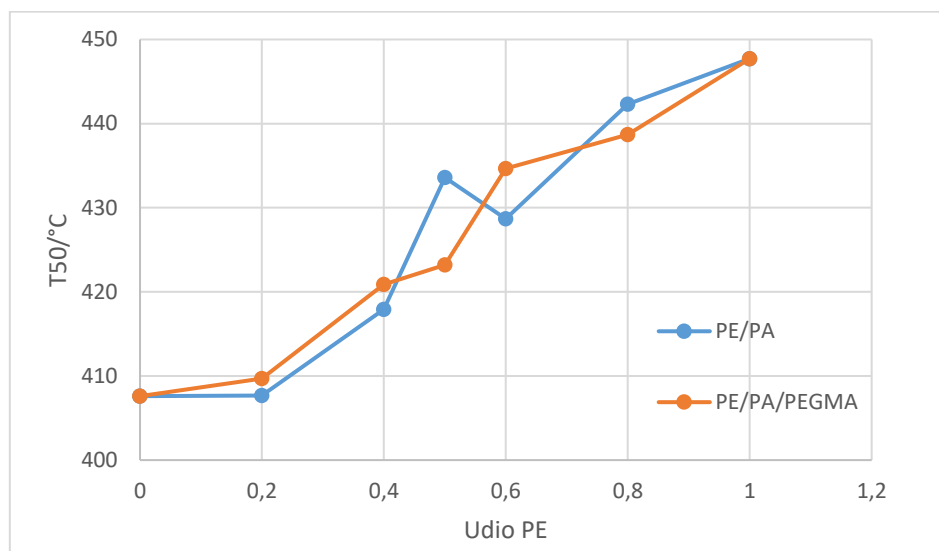
Kako bi se bolje ispitala toplinska stabilnost nekompatibiliziranih i kompatibiliziranih mješavina određene su vrijednosti temperature na kojima dolazi do razgradnje 5%, 50% i 95% uzorka. Ovisnost temperatura razgradnje 5% (T_{95}), 50% (T_{50}) i 95% (T_5) mase uzorka o udjelu PE prikazana je na slikama 51., 52. i 53.

Prvi set analiziranih podataka odnosi se na temperature pri kojima dolazi do razgradnje 5% mase uzorka (T_{95}), odnosno temperature početka razgradnje uzorka, koji se nalaze na grafičkom prikazu ovisnosti temperature razgradnje 5% mase uzorka o masenom udjelu PE (Slika 51.) vidljivo je kako povećanjem udjela PE dolazi do povećanja temperature razgradnje 5% mase uzorka. Maksimalna T_{95} vrijednost dobivena je za nekompatibilizirani uzorak PE/PA=50/50 s temperaturnom razlikom od 20°C većom u odnosu na čisti PA. Kod kompatibiliziranih uzoraka uočava se maksimalna T_{95} vrijednost za uzorak s udjelom PE od 80% te je ta vrijednost za oko 20°C veća od vrijednosti T_{95} čistog PA.



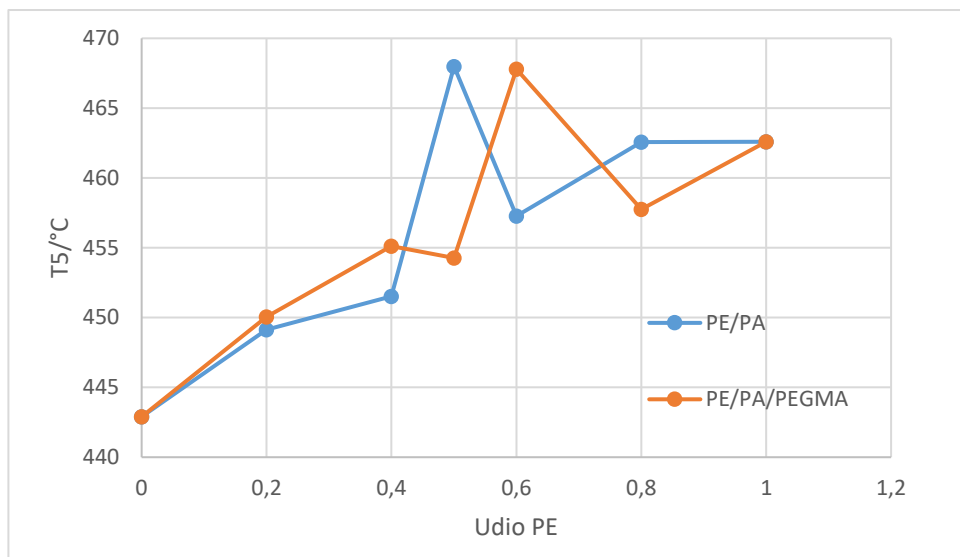
Slika 51. Grafički prikaz ovisnosti temperature razgradnje 5% mase ispitivanog uzorka o masenom udjelu PE.

Drugi set analiziranih podataka odnosi se na temperature pri kojima dolazi do razgradnje 50% mase uzoraka (T_{50}) koja je mjera toplinske stabilnosti uzorka u kasnijim fazama razgradnje. Na grafičkom prikazu ovisnosti temperature razgradnje 50% mase uzoraka o masenom udjelu PE (Slika 52.) uočava se sličan trend kao i za temperaturu početka razgradnje. Naime, vrijednosti T_{50} povećavaju se kako se povećava udio PE. Maksimalnu T_{50} vrijednost postiže uzorak PE/PA=80/20 s većom temperaturnom razlikom od 35°C u odnosu na temperaturu razgradnju 50% čistog PA. Maksimalnu T_{50} vrijednost od kompatibiliziranih uzoraka ima uzorak koji sadrži 80% PE s većom temperaturnom razlikom od 31°C u odnosu na čisti PA.



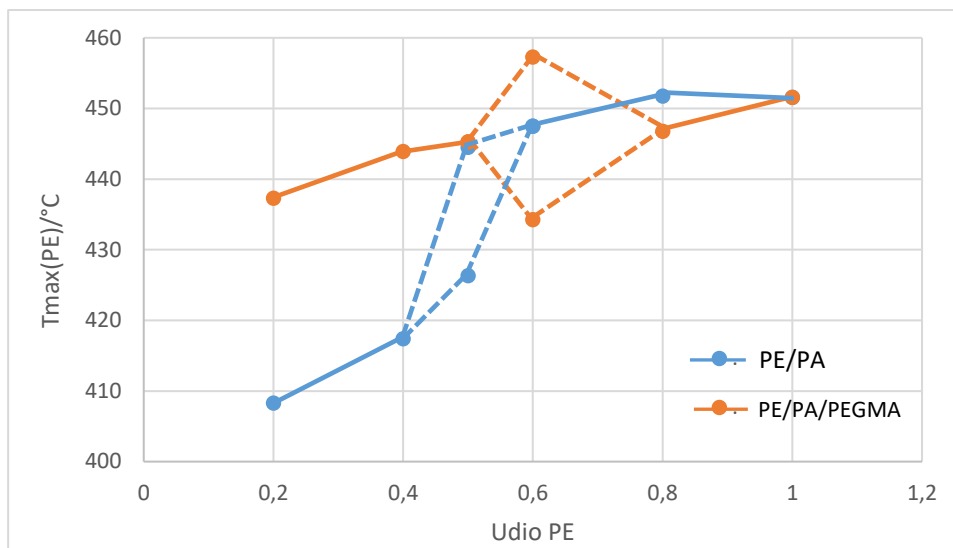
Slika 52. Grafički prikaz ovisnosti temperature razgradnje 50% mase ispitivanog uzorka o masenom udjelu PE.

Treći set analiziranih podataka odnosi se na temperature pri kojima dolazi do razgradnje 95% mase uzoraka te je ova temperatura mjera završetka razgradnje uzorka. Na grafičkom prikazu ovisnosti temperature razgradnje 95% mase uzoraka o masenom udjelu PE (Slika 53.) uočava se kako povećanjem udjela PE dolazi do povećanja temperatura razgradnje 95% mase uzoraka. Maksimalna T_5 vrijednost vidljiva je za uzorak PE/PA=50/50 s temperaturnom razlikom od 25°C većom u odnosu na čisti PA. Kod kompatibiliziranih mješavina, maksimalnu T_5 vrijednost ima uzorak sa 60% PE s temperaturnom razlikom od 25°C većom od čistog PA.



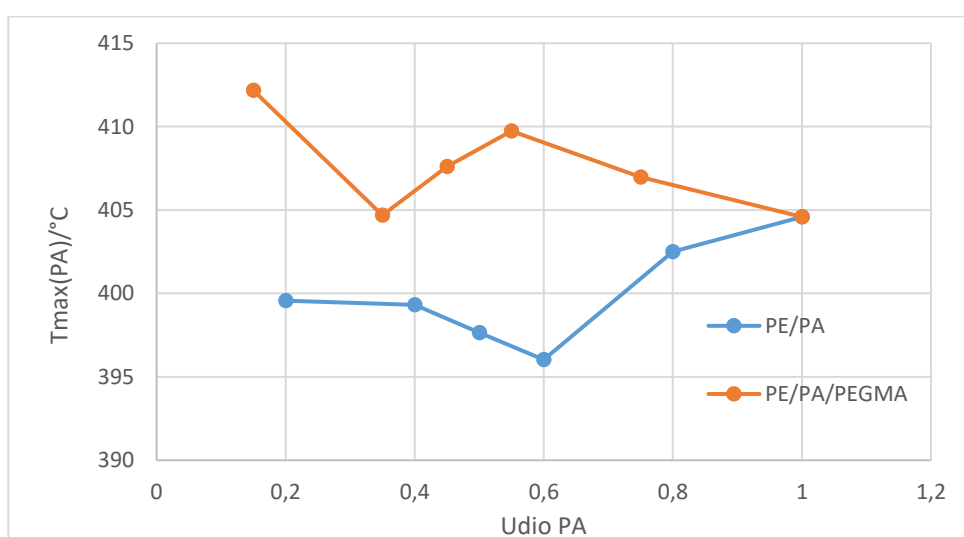
Slika 53. Grafički prikaz ovisnosti temperature razgradnje 95% mase ispitivanog uzorka o masenom udjelu PE.

Na slikama 54. i 55. prikazane su ovisnosti temperatura maksimalne brzine razgradnje PE i PA u uzorcima (T_{max}) o masenom udjelu PE i PA. Na DTG krivuljama nekompatibilizirane mješavine sustava s 50% PE (Slika 48.) i kompatibilizirane mješavine s 60% PE (Slika 47.) može se vidjeti da ovi uzorci imaju dvije vrijednosti T_{max} , što je na grafičkom prikazu (Slika 54.) prikazano crtkanom linijom. Sa slike 54. vidljivo je kako najveću T_{max} vrijednost razgradnje PE kod nekompatibiliziranih mješavina ima uzorak s 80% PE. Sve vrijednosti temperature maksimalne brzine razgradnje PE nekompatibiliziranih mješavina su manje u odnosu na T_{max} vrijednost čistog PE osim uzorka koji sadrži 80% PE. Kod kompatibiliziranih mješavina najveća T_{max} je vrijednost drugog maksimuma za sustav s 60% PE te je ta vrijednost znatno veća od vrijednosti T_{max} čistog PE. Također, sve vrijednosti temperatura maksimalne brzine razgradnje PE u kompatibiliziranim mješavinama, izuzev mješavine sa 60% PE, manje su u odnosu na T_{max} čistog PE.



Slika 54. Grafički prikaz ovisnosti temperatura maksimalne brzine razgradnje PE (T_{max}) o masenom udjelu PE u PE/PA i PE/PA/PEGMA mješavinama.

Na slici 55. vidljivo je kako je najveća T_{max} vrijednost razgradnje PA u nekompatibiliziranoj mješavini prisutna za udio PA 80%. Sve vrijednosti temperature maksimalne brzine razgradnje PA u nekompatibiliziranim mješavinama su manje od vrijednosti T_{max} čistog PA. Kod kompatibiliziranih mješavina uočava se kako najveću T_{max} vrijednost ima uzorak sa 15% PA. Također, vidljivo je da su sve T_{max} vrijednosti razgradnje PA u kompatibiliziranim mješavinama veće od vrijednosti temperature maksimalne brzine razgradnje čistog PA što upućuje na pozitivan učinak kompatibilizatora čijim dodatkom u mješavine PE/PA dolazi do povećanja toplinske stabilnosti PA.



Slika 55. Grafički prikaz ovisnosti temperatura maksimalne brzine razgradnje PA (T_{max}) o masenom udjelu PA u PE/PA i PE/PA/PEGMA mješavinama.

5. ZAKLJUČCI

U ovom radu ispitana su toplinska svojstva i stabilnost polimera polietilena (PE), poliamida (PA), kompatibilizatora PEGMA te PE/PA i PE/PA/PEGMA mješavina. Toplinska svojstva ispitana su metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), a toplinska stabilnost ispitana je metodom termogravimetrijske analize (TGA). Analiziran je utjecaj omjera polimera i utjecaj dodatka kompatibilizatora PEGMA na toplinska svojstva i stabilnost mješavina.

- DSC analizom utvrđeno je da su PE i PA semikristalni polimeri koji sadrže kristalnu i amorfnu fazu. Vrijednosti tališta (T_m) i kristališta (T_c) PA veće su u odnosu na PE zbog jakih vodikovih veza koje nastaju između funkcionalnih skupina –CO i –NH u strukturi PA.
- Na temelju vrijednosti entalpija taljenja (ΔH_m) i kristalizacije (ΔH_c) može se zaključiti da PE ima veći stupanj kristalnosti u odnosu na PA zbog sklonosti makromolekula pakiranju u snopove.
- Provedena DSC analiza PE/PA i PE/PA/PEGMA mješavina pokazala je kako miješanje polimera PE i PA u različitim omjerima kao ni dodatak kompatibilizatora, ne utječu znatno na talište i kristalište PE i PA faze u mješavinama.
- Miješanje polimera PE i PA u različitim omjerima te dodatak kompatibilizatora PEGMA nemaju značajan utjecaj na stvaranje kristalne faze PE u mješavinama. Međutim, prisutnost PE i kompatibilizatora PEGMA znatno utječu na kristalizaciju PA, odnosno ograničavaju kristalizaciju PA, posebno uzoraka sa 60% i 80% PE.
- Rezultati TGA analize polimera PE i PA pokazali su da je PE zbog visokog stupnja kristalnosti toplinski stabilniji od PA budući da ima veću vrijednost temperature početka razgradnje (T_{95}) i veću vrijednost temperature maksimalne brzine razgradnje (T_{max}).
- TGA analizom PE/PA i PE/PA/PEGMA mješavina utvrđeno je da dodatak PE povećava toplinsku stabilnost PA, a PA smanjuje toplinsku stabilnost PE.
- Dodatkom kompatibilizatora PEGMA uočen je pomak temperatura početka razgradnje kompatibiliziranih mješavina prema višim vrijednostima u odnosu na nekompatibilizirane mješavine što ukazuje na pozitivan učinak kompatibilizatora.

- Maksimalna vrijednost temperature početka razgradnje (T_{95}) nekompatibiliziranih mješavina dobivena je za uzorak s 50% PE, a za kompatibilizirane mješavine dobivena je maksimalna vrijednost temperature početka razgradnje za uzorak s 80% PE.
- Temperature maksimalne brzine razgradnje (T_{max}) PA u nekompatibiliziranim mješavinama su manje, a u kompatibiliziranim mješavinama su veće u odnosu na vrijednosti T_{max} čistog PA što upućuje na pozitivan učinak dodatka kompatibilizatora.

6. LITERATURA

- [1] Subramanian, M. N., Polymer blends and Composites, Scrivener Publishing, Hoboken, 2017.
- [2] Islam, M. T., Rahman, M. M., Mazumder, N., Polymers for Textile Production u: Shabbir, M., Ahmed, S., Sheikh, J. N., Frontiers of Textile Materials, (2020) 13–59.
- [3] Loh, X. J., Polymers for Personal Care Products and Cosmetics, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2016.
- [4] Saldívar-Guerra, E., Vivaldo-Lima, E., Introduction to Polymers and Polymer Types u: Saldívar-Guerra, E., Vivaldo-Lima, E., Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing, (2013) 1–14.
- [5] Elvers, B., Ullman's Polymers and Plastics, Wiley-VCH, Weinheim, 2016.
- [6] Classification of Polymers:
http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:9P7YoFIq3Q4J:www.meerutcollege.org/mcm_admin/upload/1587184971.pdf&cd=2&hl=hr&ct=clnk&gl=hr (pristup: 29.5.2022.)
- [7] Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, Udžbenici Sveučilišta u Splitu, Split, 2010.
- [8] Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997.
- [9] Golykh, R. N., Khmelev, V. N., Manyakhin, I. A., Ilchenko, D. A., Minakov, V., Shakura, V. A., Numerical calculation of intermolecular bonds under the action of ultrasonic cavitation, IOP Publishing, Biysk, 2021.
- [10] Kasaai, M. R., Conversion of Renewable and Food Wastes Into Useful Products With Environmental Perspectives, u Hashmi, S., Choudhury I. A., Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials, (2020.), 413-424.
- [11] Menczel, J. D., Judovits, L., Prime, R. B., Bair, H. E., Reading, M., Swier, S., Differential Scanning Calorimetry (DSC) u: Menczel, J. D., Prime, R. B., Thermal Analysis of Polymers, (2009.), 7–239.
- [12] Bhadeshia, H. K. D. H., Differential Scanning Calorimetry, University of Cambridge, Cambridge, 2002.

- [13] Vyazovkin, S., Thermogravimetric Analysis u: Kaufmann, E. N. Characterization of Materials, (2012)
- [14] Khan, I., Mansha, M., Jafar Mazumder, M. A., Polymer Blends u: Jafar Mazumder, M. A., Sheardown H., Al-Ahmed A., Functional Polymers, Springer, London (2018), 513–549.
- [15] Utracki, L. A., Wilkie, C. A., Polymer Blends Handbook, Springer Reference, London, 2014.
- [16] Lučić Blagojević, S., Šorgo, N., Buhin Šturlić, Z. Influence of Carbon Nanotubes on Polyamide Properties, Chem. Biochem. Eng. Q., FKIT, **33** (39) 337–346. (2019.)
- [17] Thomas, S., Grohens, Y., Jyotishkumar, P., Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces, Wiley-VCH, Weinheim, 2015.
- [18] Mittal, V., Functional Polymer Blends: Synthesis, Properties and Performance, Taylor&Francis Group, New York, 2012.
- [19] Mužina, K., BW kao kompatibilizator PCL/PLA mješavina, Diplomski rad, FKIT, 2016.
- [20] Utracki, L. A. Compatibilization of Polymer Blends u: Soares B. P., The Canadian Journal of Chemical Engineering, Canadian Society for Chemical Engineering, **80** (6) (2002.) 1008–1016.
- [21] Brown, S. B., Reactive Compatibilization of Polymer Blends u: Utracki, L. A., Polymer Blends Handbook, Kluwe Academic Publisher, London, (2003.) 339–415.
- [22] Aji, A., Utracki, L. A., Interphase and compatibilization of polymer blends u: Sadhan, C. J., Polymer Engineering & Science, John Wiley & Sons, **36** (12) (1996) 1574–1585.
- [23] Covas, J. A., Pessan, L. A., Machado, A. V., Larocca, N. M., Polymer Blend Compatibilization by Copolymers and Functional Polymers u: Isayev, A. I., Encyclopedia of Polymer Blends, Wiley-VCH, (2016.), 315–356.
- [24] Liu, N. C., Baker, W. E., Reactive polymers for blend compatibilization u: Advances in Polymer Technology, John Wiley & Sons, **11** (4) (1992) 249–262.
- [25] Starý, Z., Thermodynamics and Morphology and Compatibilization of Polymer Blends u: Thomas, S., Grohens, Y., Jyotishkumar, P., Characterization of Polymer Blends, Wiley-VCH, (2014), 93–132.
- [26] Pavković I., Učinak kompatibilizacije polietilena s otpadnim poliamidnim prahom na morfologiju i mehanička svojstva mješavina, FKIT, 2022.

- [27] Shivasharana C. T., Sheetal S. K., Physical and Chemical Characterization of Low Density Polyethylene and High Density Polyethylene, *J Adv Sci Res*, (2019.), **10** (3): 30-34
- [28] Alkayal, N., Design, Synthesis and Characterization of Polyethylene-Based Macromolecular Architectures by Combining Polyhomologation with Powerful Linking Chemistry, King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal, 2016.
- [29] Ali, M. A., Kaneko, T., Polyamide Synthesis u: Kobayashi S, Mullen K., *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Springer Reference, Berlin, 2015.,
- [30] Fukushima, K., Tabuani, D., Abbate, C., Arena, M., Rizzarelli, P., Preparation, Characterization and Biodegradation of Biopoly-mer Nanocomposites based on fumed silica, *Eu. Polym. J.*, (2011.) 139–152.
- [31] Chen, Z., Li, T., Liu, X., Lu, R., Friction and Wear Mechanisms of Polyamide 66/High Density Polyethylene Blends u: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **43** (18), 2514–2523., Wiley InterScience, 2005.
- [32] Chen, C. C., Fontan, E., Min, K., White, J. L., An Investigation of Instability of Phase Morphology of Blends of Nylons With Polyethylenes and Polystyrenes and Effects of Compatibilizing Agents, University of Akron
- [33] Sustaita-Rodríguez, J. M., Medellín-Rodríguez, F. J., Olvera-Mendez, D. C., Gimenez, A. J., Luna-Barcenas, G., Thermal Stability and Early Degradation Mechanisms of High-Density Polyethylene, Polyamide 6 (Nylon 6), and Polyethylene Terephthalate, *Society of Plastics Engineers*, 2019.
- [34] Tomić, N. Z., Thermal studies of compatibilized polymer blends u: Ajitha, A. R., Thomas S., *Compatibilization of Polymer Blends*, Elsevier, (2020.), 489–510.

