

# Učinak kompatibilizacije polietilena s otpadnim poliamidnim prahom na morfologiju i mehanička svojstva mješavina

---

Pavković, Iva

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:149:930385>

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

Iva Pavković

# **DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, srpanj 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Iva Pavković

**UČINAK KOMPATIBILIZACIJE POLIETILENA S OTPADNIM POLIAMIDNIM  
PRAHOM NA MORFOLOGIJU I MEHANIČKA SVOJSTVA 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, srpanj 2022.

*Najljepša hvala prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević na predloženoj temi i mogućnosti da učim pod njenim mentorstvom te svim stručnim savjetima, razumijevanju, podršci i nesebičnoj pomoći prilikom izrade ovoga rada.*

*Zahvaljujem svojim kolegicama koje su mi uljepšale studentske dane.*

*Velika hvala mojim roditeljima, bratu, baki i dečku za svu pomoć, strpljenje i potporu koju su mi pružili u svakom trenutku mog školovanja i života. Hvala im što su uvijek vjerovali u mene i podupirali me u ostvarenju ciljeva.*

## **SAŽETAK:**

U ovom radu ispitana su mehanička svojstva čistih uzoraka polietilena (PE) i poliamida (PA), nekompatibiliziranih mješavina PE/PA te kompatibiliziranih mješavina PE/PA/PEGMA. Kako bi se istražio utjecaj kompatibilizatora PEGMA na mehanička svojstva nekompatibiliziranih mješavina ispitivana su rastezna svojstva testom jednoosnog naprezanja, relaksacijska svojstva testom relaksacije naprezanja te morfologija mješavina odabranih na temelju dobivenih mehaničkih svojstava. Uzorci su pripremljeni na hidrauličkoj preši, a testovi su provedeni na univerzalnoj mehaničkoj kraljici. Morfologija odabranih polimernih mješavina analizirana je na skenirajućem elektronskom mikroskopu. Mehanička svojstva povezana su s nekoliko strukturnih čimbenika kao što je temperatura staklišta, stupanj kristalnosti te dodatak neke druge faze. Dodatkom reaktivnog kompatibilizatora PEGMA u mješavinu PE/PA poboljšana su o mehanička svojstva ispitivanih uzoraka, odnosno smanjuje se Youngov modul elastičnosti, a povećavaju se prekidno istezanje i čvrstoća. Naime, nekompatibilizirane PE/PA mješavine imaju grubu morfologiju, jasno izražene granice faza i slabu adheziju na međupovršini što rezultira slabim mehaničkim svojstvima. Dodatak kompatibilizatora PEGMA poboljšava mehanička svojstva nekompatibiliziranih mješavina, te su najbolja svojstva pokazali uzorci s 20% i 80% udjela PE.

**Ključne riječi:** mehanička svojstva, morfologija, polimerne mješavine, kompatibilizator, PE, PA

## **ABSTRACT:**

In this work, the mechanical properties of pure samples of polyethylene (PE) and polyamide (PA), non-compatible PE/PA blends and compatible PE/PA/PEGMA blends were investigated. To investigate the influence of the compatibilizer PEGMA on the mechanical properties of the non-compatible blends, the tensile properties were examined by the uniaxial stress test and the relaxation properties by the stress relaxation test. The morphology of some blends selected on the basis of mechanical properties was investigated. The samples were prepared on a hydraulic press, and the tests were carried out on a universal mechanical instrument. The morphology of the selected polymer blends was analyzed with a scanning electron microscope. The mechanical properties are related to several structural factors such as the glass transition temperature, the degree of crystallinity and the addition of some other phase. By adding the reactive compatibilizer PEGMA to the PE/PA blend, the mechanical properties of the tested samples were improved, Young's modulus of elasticity was reduced and the elongation and strength at break were increased. Namely, non-compatible PE/PA blends have a rough morphology, clearly defined phase boundaries and weak adhesion at the interface, which results in weak mechanical properties. The addition of compatibilizer PEGMA improves the mechanical properties of non-compatible blends, and the best properties were obtained for samples with 20% and 80% PE content.

**Keywords:** mechanical properties, morphology, polymer blends, compatibilizer, PE, PA

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Polimerni materijali .....	2
2.1.1. Mehanička svojstva polimera .....	2
2.1.2. Nadmolekulska struktura polimera .....	7
2.2. Postupci prerade polimera .....	8
2.2.1. Kontinuirani postupci preoblikovanja polimera .....	8
2.2.2. Ciklički postupci preoblikovanja polimera .....	9
2.3. Polimerne mješavine .....	10
2.3.1. Tipovi polimernih mješavina .....	10
2.4. Kompatibilizacija polimernih mješavina .....	12
2.4.1. Nereaktivna kompatibilizacija .....	13
2.4.2. Reaktivna kompatibilizacija .....	13
2.5. Polietilen .....	15
2.5.1. Proizvodnja i primjena polietilena .....	16
2.6. Poliamid .....	17
2.6.1. Poliamid za 3D tiskanje .....	18
2.7. Karakterizacija polimernih materijala .....	19
2.7.1. Morfologija polimernih materijala .....	20
2.7.1.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) .....	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	22
3.1. Priprava polimernih uzoraka .....	22
3.2. METODE KARAKTERIZACIJE .....	24
3.2.1. Određivanje rasteznih svojstava polimera .....	24
3.2.2. Određivanje relaksacijskih svojstava polimera .....	25
3.2.3. Određivanje morfologije polimernih mješavina .....	26
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	28
4.1. Mehanička svojstva .....	29
4.1.1. Rastezna svojstva polimera i PE/PA mješavina .....	29
4.1.2. Relaksacijska svojstva polimera i PE/PA mješavina .....	38
4.1.3. Morfologija i mehanizam popuštanja polimera i PE/PA mješavina .....	46
5. ZAKLJUČAK .....	52

6.LITERATURA.....	54
7. ŽIVOTOPIS .....	56



## 1. UVOD

U zadnjih desetak godina polimerni materijali postali su neizostavni dio industrije, koriste se u farmaciji, medicini, poljoprivredi, građevinarstvu, automobilskoj industriji, prehrambenoj i u još mnogo drugih područja industrije. Razlog velikoj primjeni je njihova prilagodljivost materijala različitim potrebama uz povoljan odnos cijene i kvalitete te čvrstoća i trajnost.

Radi sve većih zahtjeva za polimernim materijalima i izazova sa zbrinjavanjem polimernog otpada koji predstavljaju veliki ekonomski i ekološki problem potrebno je istražiti mogućnost recikliranja poliamidnog praha koji zaostaje nakon 3D tiskanja aditivnom tehnologijom.

Poliamid je kruti polimer, te se miješa s polimerom odgovarajućih svojstva s ciljem poboljšanja mehaničkih svojstava. U slučaju kada polimeri tvore nemješljive mješavine dodaje se treća komponenta, kompatibilizator PEGMA, kako bi se poboljšala adhezija između faza mješavine i poboljšala svojstva nekompatibilizirane polimerne mješavine. Svojstva polimernih mješavina ovise o vrsti i veličini dispergiranih faza, kompatibilnosti, odnosno interakcijama kompatibilizatora s fazom te dispergirivosti kompatibilizatora u polimernoj matrici.

U okviru ovog rada cilj je istražiti utjecaj dodatka kompatibilizatora PEGMA na mehanička svojstva i morfologiju mješavina PE/PA. Pri ovom istraživanju koristio se otpadni poliamidni prah nakon 3D tiskanja aditivnom tehnologijom s ciljem njegove daljnje primjene.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Polimerni materijali

Makromolekule su sastavljene od istovrsnih ponavljajućih jedinica koje se nazivaju polimeri. Prema današnjim saznanjima, polimeri se sastoje od savitljivih, dugih makromolekula koje ne sadrže jednak broj ponavljajućih jedinica za svaku polimernu vrstu, već taj broj mora biti dovoljno velik da se po IUPAC (engl. International Union of Pure and Applied Chemistry) definiciji većina njegovih svojstava značajno ne mijenja s povećanjem ili smanjenjem za jednu jedinicu, međutim oblik makromolekula stalno se mijenja.[1]

Broj monomera u molekuli ponekad se naziva i stupanj polimerizacije. Polimerni materijali sastoje se od *polimerizata* polimerne osnove i raznih dodataka koji poboljšavaju preradbeni i uporabni svojstva polimera. Podjela polimera koja se temelji na njihovom ponašanju pri povišenim temperaturama dijeli se na plastomere, elastomere i duromere. Plastomeri zagrijavanjem materijala omekšavaju, a hlađenjem prelaze u krutinu. Prilikom izlaganja plastomera različitim temperaturama njihova svojstva ostaju nepromijenjena. Elastomeri koji imaju slabo umreženu strukturu mogu podnijeti veće deformacije jer su pri sobnoj temperaturi elastični i netopljivi. Duromeri imaju gusto umreženu strukturu te zagrijavanjem prelaze u taljevinu. [2]

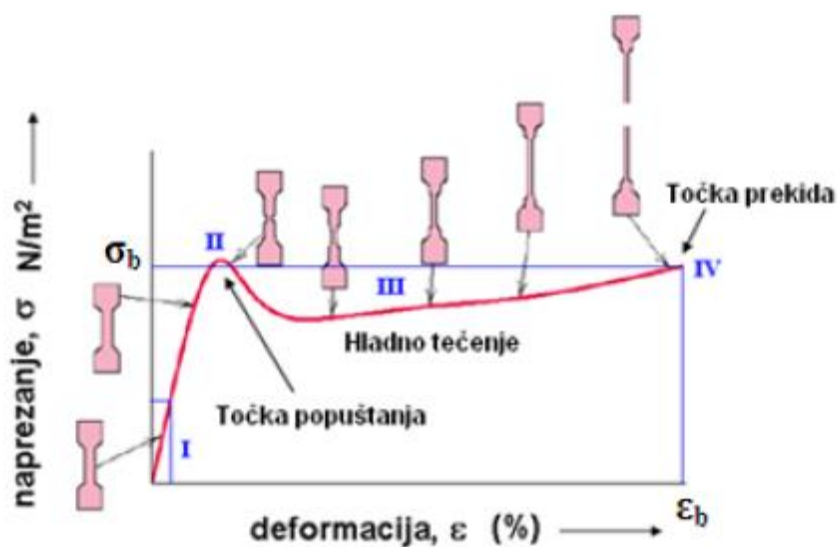
Različita svojstva polimera određuju se standardnim metodama ispitivanja. Mehanička svojstva polimera odnose se na ponašanje materijala pod različitim utjecajima mehaničkih naprezanja. Najčešće ispitivana i najznačajnija mehanička svojstva materijala su žilavost, tvrdoća i čvrstoća. [3]

#### 2.1.1. Mehanička svojstva polimera

Mehanička svojstva materijala od velike su važnosti te znatno utječu na odabir materijala s obzirom na primjenu. Ponašanje materijala može se pratiti u uvjetima statičkog ili dinamičkog mehaničkog naprezanja. Navedena naprezanja materijala najviše ovise o stupanju kristalnosti i umreženosti, različitim dodacima, te raspodjeli molekulskih masa. Ispitivanje naprezanja u funkciji istezanja materijala je najčešća metoda određivanja mehaničkih svojstava, te navedenu

metodu nazivamo i rastezno ispitivanje. Ispitivanjem napreznja određujemo sklonost materijala prema lomu. [4]

Mjera promjene geometrijskog oblika i dimenzija tijela pod djelovanjem vanjskih sila naziva se deformacija, a napreznje se može opisati kao unutrašnja sila kojom se tijelo opire vanjskim silama i promjenama. [4] Napreznje u polimerima ovisi o obliku tijela i dimenzijama, raspodjeli i veličini vanjskog opterećenja, stupnju kristalnosti ili umreženosti, strukturi makromolekula te dodacima za polimerne materijale i proizvode. [3]



**Slika 1.** Dijagram napreznje-istezanje[6]

Na slici 1. prikazan je dijagram ovisnosti napreznja( $\sigma$ ) o istezanju( $\epsilon$ ), gdje krivulja od 0-I predstavlja linearno područje, te u tom području vrijedi Hookeov zakon. Područje elastičnosti je od I-II gdje se javlja elastična deformacija koja nestaje nakon rasterećenja, odnosno povećanjem napreznja deformacija više nema linearnu ovisnost, te raste do točke popuštanja (II). Između točaka II i IV nalazi se područje hladnog tečenja, u kojem se napreznje u materijalu ne mijenja znatno ali uslijed izravnavanja makromolekula u smjeru djelovanja vanjske sile dolazi do velikog istezanja materijala. Zbog uređenije strukture dolazi do povećanja napreznja koje raste sve do točke loma materijala (IV) definirane prekidnim karakteristikama materijala.

Površina ispod krivulje  $\sigma$ - $\varepsilon$  predstavlja mjeru je žilavosti materijala koja se definira kao količina energije koju materijal može apsorbirati prije nego što dođe do loma. Važno je spomenuti i ostala mehanička svojstva kao što su čvrstoća, krutost i tvrdoća materijala. Čvrstoća materijala je otpornost ispitivanog materijala prema pojavi trajnih plastičnih deformacija i oštećenja, odnosno loma. Krutost je otpornost prema promjeni oblika i dimenzija pod djelovanjem opterećenja, odnosno otpornost prema deformacijama. Suprotan pojam od krutosti je istezljivost koja se može definirati kao mogućnost materijala deformiranju. Tvrdoća je svojstvo materijala koje se protivi zadiranju stranog tijela u njegovu strukturu. S obzirom na vrstu materijala koji se ispituje ovisi izgled krivulje  $\sigma$ - $\varepsilon$ . [5]

Prilikom ispitivanja rasteznih svojstava uzoraka potrebno je definirati širinu i debljinu epruvete, odnosno poprečni presjek epruvete. Deformacija ili ukupno produljenje epruvete ( $\varepsilon$ ) definira se jednadžbom:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$$

gdje je  $l_0$  – početna duljina epruvete,  $l$  – konačna duljina epruvete.

Omjer primijenjene sile ( $F$ ) i površine poprečnog presjeka ispitivanog uzorka ( $A$ ) definira se kao naprezanje ( $\sigma$ ) po jednadžbi:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Hookov zakon definira da je naprezanje je proporcionalno deformaciji:

$$\sigma = E \varepsilon$$

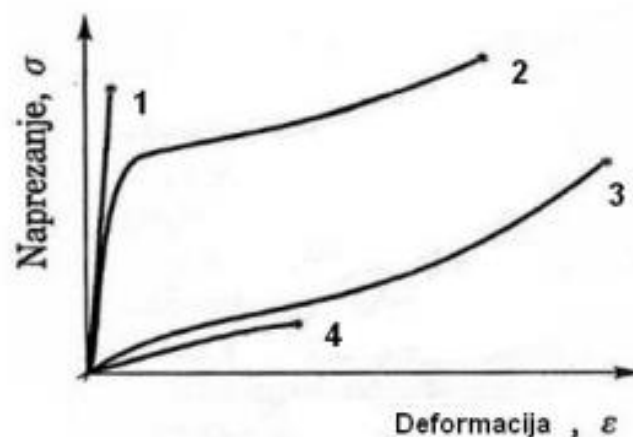
gdje je  $\sigma$  – sila naprezanja,  $E$  – Youngov modul elastičnosti,  $\varepsilon$ - deformacija.

Vrijednosti koje karakteriziraju mehanička svojstva materijala dobivaju se rasteznim ispitivanjem, a to su granica proporcionalnosti ( $\sigma_H$ ), granica elastičnosti ( $\sigma_e$ ), rastezna čvrstoća ( $\sigma_M$ ), prekidna čvrstoća ( $\sigma_b$ ) i prekidno istezanje ( $\varepsilon_b$ ). Prekidna čvrstoća materijala ( $\sigma_b$ ) govori o maksimalnoj sili kojom se može djelovati na materijal prije nego on pukne. Svojstvo materijala da se deformira pod utjecajem sile naziva se deformacija ili istezanje ( $\varepsilon$ ), a modul elastičnosti ili Youngov modul ( $E$ ) određuje se iz Hookovog zakona kao nagib krivulje u području 0-I prikazanog na slici 1. Youngov modul elastičnosti je mjera krutosti materijala,

odnosno što je modul elastičnosti veći to je materijal više krut. Izgled deformacijske krivulje jako ovisi o svojstvima polimernih materijala. [4]

Prilikom ispitivanja polimernih materijala dolazi do promjene konformacije makromolekula koje se nastoje ispružiti u smjeru djelovanja vanjske sile. Deformacija u materijala se mijenja proporcionalno povećanju vanjske sile, pa tako razlikujemo područja na dijagramu ovisnosti naprezanja o deformaciji. Polimerni materijali se na temelju izgleda krivulje  $\sigma$ - $\epsilon$  na prikazane slici 2. mogu podijeliti u četiri skupine:

- kruti i kruti plastomeri
- tvrdi i žilavi materijali
- savitljivi i žilavi elastomerni materijali
- savitljivi i lomljivi materijali [5]

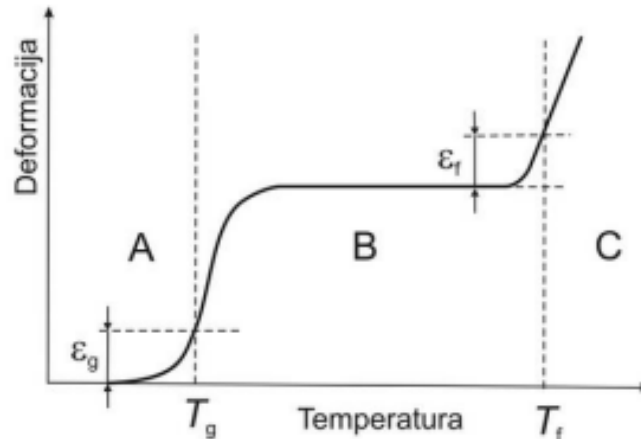


**Slika 2.** Deformacijske krivulje naprezanja-istezanja za karakteristične polimerne materijale

Za svaki polimerni materijal krivulje naprezanja su karakterističnog oblika. Krivulja 1 na slici 2. prikazuje krute i krte plastomere, njih karakterizira velika vrijednost Youngovog modula elastičnosti zbog velikog nagiba krivulje, no imaju malo prekidno istežanje. Kruti i žilavi materijali koje prikazuje krivulja 2 imaju veliku prekidnu čvrstoću i prekidno istežanje, Youngov modul kod spomenutih materijala srednje je vrijednosti. Žilavi i savitljivi elastomeri prikazani krivuljom 3 postižu veliko prekidno istežanje i veliku prekidnu čvrstoću, no imaju

malu vrijednost Youngovog modula. Lomljive i savitljive materijale prikazuje krivulja 4, njih karakterizira mala prekidna čvrstoća i mala vrijednost Youngovog modula.

Ovisnost deformacije o temperaturi koja je uzrokovana vanjskom silom prikazuje se termomehaničkom krivuljom (slika 3.)



**Slika 3.** Termomehanička krivulja polimernog materijala

Na slici 3. prikazana je termomehanička krivulja linearnog amornog polimernog materijala, te se mogu uočiti tri deformacijska stanja polimernog materijala. Uočavaju se staklasto stanje (A), viskoelastično (B) i viskofluidno stanje (C). Prijelaz iz jednog stanja u drugo određen je karakterističnom temperaturom. Temperatura staklastog prijelaza ili staklište ( $T_g$ ) određuje prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje, gdje dolazi do gibanja makromolekulnih dijelova. [4]

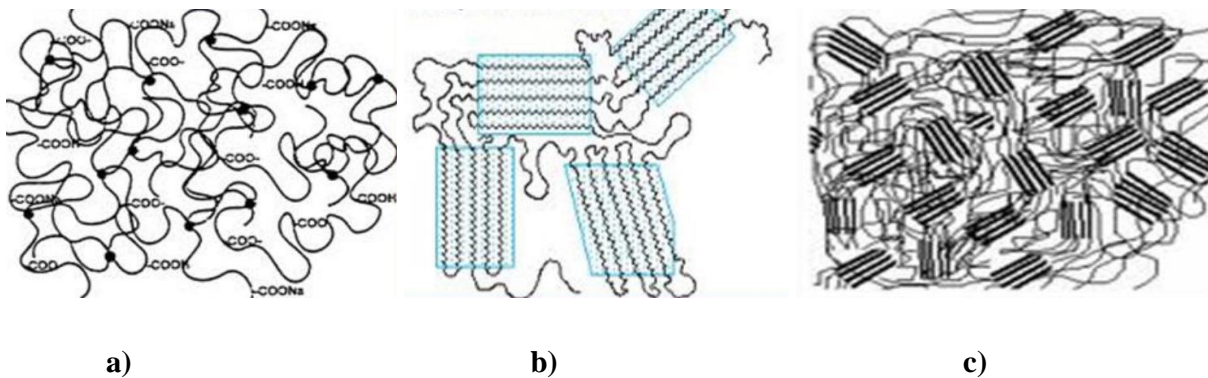
U strukturi polimera ne može doći do promjene mjesta cijele makromolekule, odnosno gibanje makromolekula je ograničeno kada se polimer nalazi u staklastom stanju. Ukoliko je temperatura veća od temperature staklastog prijelaza polimer se nalazi u viskoelastičnom stanju (B) gdje se isprepletene makromolekule istežu u smjeru djelovanja vanjske sile. Nakon prestanka djelovanja te sile, molekule se vraćaju u početno stanje. Pri temperaturi gdje su svi segmenti uključeni u promjene konformacija ostvaruje se maksimalna viskoelastična deformacija koja se uočava kao plato termodinamičke krivulje u području B.

Tecištem  $T_f$ , određen je prijelaz iz viskoelastičnog u viskofluidno stanje kod amornih plastomera. Talište  $T_m$ , određuje prijelaz iz viskoelastičnog u kapljevitostanjanje kod kristalnih

polimera. Ukoliko je temperatura iznad tecišta polimer se nalazi u viskofluidnom stanju gdje je moguća promjena mjesta cijele makromolekule jer je došlo do pucanja sekundarnih veza. [7]

### 2.1.2. Nadmolekulska struktura polimera

Polimerne makromolekule sastoje se od atoma povezanih kovalentnim vezama. U polimerima su prisutne unutarmolekulske i međumolekulske privlačne sile koje nazivamo sekundarnim vezama, te po svojoj prirodi mogu biti vodikove, polarne i van der Waalsove veze. Dobra fizička svojstva polimeri imaju zahvaljujući jakim među molekulskim silama, odnosno sila raste kako raste duljina lanaca makromolekula. Makromolekula mogu biti povezane i intermolekulskim vezama koje određuju nadmolekulsku strukturu i stupanj središtenosti. Različite strukturne građe polimernih molekula prikazane su na slici 4. Potpuno nesređenu strukturu imaju amorfni polimeri, dok kod kristalnih polimera uočavamo sređenu i pravilnu strukturu. Polimerni materijali najčešće su semikristalne odnosno djelomično kristalne strukture. [8]



**Slika 4.** Strukturna građa polimernih molekula- a) amorfna, b) kristalna, c) semikristalna

## **2.2.Postupci prerade polimera**

Preoblikovanjem, preradom ili promjenom oblika moguća je prerada polimera. Preoblikovanje uključuje izradu čvrstog tijela, pri čemu se postiže povezanost među česticama. Tvari u plinovitom, dispergiranom, ionizirajućem i čvrstom stanju mogu se preoblikovati. Postupkom preoblikovanja materijal se mijenja dok fizičke veze među molekulama ostaju očuvane. Poluproizvodi ili izdaci nastaju postupkom preoblikovanja, te materijal koji se preoblikuje dolazi u obliku ploča, folija i filmova. Postupci preoblikovanja polimera dijele se na kontinuirane i cikličke postupke. [9]

### **2.2.1.Kontinuirani postupci preoblikovanja polimera**

Kontinuirani postupci preoblikovanja polimera su kalandriranje, kontinuirano prevlačenje i ekstrudiranje. Kalandriranje je kontinuirani postupak u kojem se preoblikuju smjese od prirodnog i sintetskog kaučuka te plastomeri. Preoblikuju se kapljeviti polimeri, te njegovim propuštanjem između parova valjaka kalendara nastaje kalandrat u obliku traka pri čemu valjci pritišću polimer. Kontinuirano prevlačenje je postupak u kojem sudjeluju polimerni materijal koji mogu tvoriti otopine, taljevine i disperzije te oni koji se mogu lijevati kao paste. Polimer se nanosi na podlogu u obliku traka koja može biti od metala, papira, tekstila ili nekog drugog tkanja. Sintetička koža ili skaj je najpoznatiji proizvod dobiven prevlačenjem na temelju PVC-a (polivinil – klorida). Potiskivanje kapljevito polimera kroz mlaznicu ili ekstrudiranje je postupak kontinuiranog preoblikovanja. Istisnuti polimer očvršćuje u ekstrudat/tvorevinu postupkom geliranja ili hlađenja, odnosno polimerizacijom i umrežavanjem te sušenjem. Ekstrudiranjem se izrađuju razni poluproizvodi poput raznih štapova, filmova, cijevi, kablskih plašteva, folija i slično. [9]



### 2.2.2. Ciklički postupci preoblikovanja polimera

Ciklički postupci preoblikovanja polimera su lijevanje, prešanje, srašćivanje u kalupu i umiješavanje u Brabender gnjetilici. Postupak preoblikovanja dodavanjem niskoviskoznih tvari u temperaturni kalup nazivamo lijevanje. Odljevak ili tvorevina, bez djelovanja dodatne vanjske sile, poprima oblik kalupne šupljine. Lijevaju se kapljevit monomeri ili već stvoreni polimeri u obliku paste, disperzije otopine ili niskoviskozne taljevine. Prešanje je postupak praoblikovanja polimera, a postupci prešanja mogu se podijeliti na izravno prešanje, posredno prešanje i injekcijsko prešanje. Ciklički postupak preoblikovanja gdje se polimer u obliku praha ili granula stavlja u prethodno zagrijanu u kalupnu šupljinu nazivamo izravno prešanje. Otpresak može očvrnuti polireakcijom, umrežavanjem (elastomeri, duromeri) ili hlađenjem (plastomeri) te time postaje pogodan za vađenje iz kalupa. Posredno prešanje je postupak preoblikovanja tijekom kojeg se polimerna tvar potrebne smične viskoznosti ubrizgava iz komore u prethodno zagrijanu kalupnu šupljinu. Injekcijsko prešanje je ciklički postupak preoblikovanja polimera stavljanjem polimerne tvari potrebne smične viskoznosti iz jedinice za pripremu i ubrizgavanje u prethodno zagrijanu kalupnu šupljinu. Srašćivanje u kalupu je postupak koji se sastoji od punjenja kalupa prahom, zatvaranja i zagrijavanja do potpunog staljivanja praha, a nakon hlađenja vade se čvrsti kompaktni poluproizvodi. Postupak srašćivanje u kalupu je slično lijevanju, najčešći su nasipno i rotacijsko srašćivanje. [9]

Umiješavanje u Brabender gnjetilici je ciklički postupak prerade polimera koji se sastoji od dvije komore u kojima se valjci rotiraju u suprotnom smjeru i u uskom prostoru između stijenki koje se zagrijavaju pomoću grijača. Nakon završetka procesa miješanja, smjesa se uklanja iz komore i reže na manje dijelove koji idu na prešanje ili daljnji postupak preradbe. Ovisno o sastavu materijala koji se umješava, važni parametri su brzina i vrijeme umješavanja te temperatura koja ne smije biti veća od temperature taljenja materijala jer može doći do toplinske razgradnje ispitivanog materijala. Polimere je najčešće potrebno prethodno podvrgnuti pripremnim postupcima poput miješanja s raznim dodacima jer se inicijalni polimer rijetko kada može preraditi u gotov proizvod. Hladno oblikovanje temelji se na hladnom tlačenju materijala gdje se javlja plastična deformacija za koju su potrebna visoka mehanička naprezanja kako bi došlo do željene deformacije. Materijal mora imati visok modul elastičnosti i ne smije biti krhak kako bi bio prikladan za hladno oblikovanje postupcima valjanja, prešanja, istiskivanja i izvlačenja pri sobnoj temperaturi. [2,7]

## 2.3. Polimerne mješavine

Polimerne mješavine poboljšanih fizikalnih i kemijskih svojstava nastaju miješanjem dva ili više polimera. Svojstva polimernih mješavina definirana su morfologijom i međudjelovanjima komponenata u mješavinama, te je struktura mješavina određena mješljivošću njihovih komponenata. Faktori koji utječu na to da li će mješavina biti nemješljiva ili mješljiva su polarnost, udio kristalne faze, omjer pojedinih faza mješavine i molekulska masa. Svojstva polimernih mješavina kontrolirana su strukturom sustava, te je važno odrediti mikrostrukturu polimera. Poboljšanje mehaničkih svojstava materijala jedan je od glavnih razloga za razvoj novih polimernih mješavina. Ostali razlozi za miješanje i pojačavanje dva ili više polimera su: razvoj materijala željenih svojstava, poboljšanje svojstava dodatkom jeftinijeg polimera i niža cijena gotovog proizvoda, dobivanje visoko kvalitetnih mješavina, prilagođavanje svojstava mješavine zahtjevima kupca i industrijsko recikliranje.

Prilikom miješanja polimera dolazi do promjene u molekulskoj strukturi mješavina, te se promjene mogu podijeliti u tri glavne skupine:

- strukturne promjene koje nastaju uslijed orijentacije
- strukturne promjene zbog nastajanja fibrilnih i lamelnih oblika
- preraspodjela komponenata mješavina [10]

### 2.3.1. Tipovi polimernih mješavina

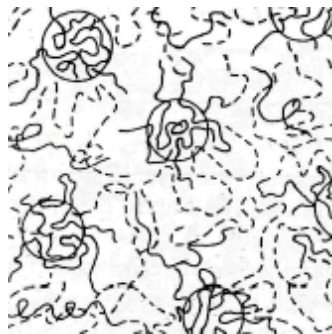
Postoje tri različite vrste smjese ovisno o mješljivosti njihovih komponenata koje određuju strukturu mješavina.

Potpuno mješljive smjese zbog specifičnih interakcija imaju entalpiju taljenja manju od nula. Da bi došlo do miješanja moraju postojati interakcije između polimera za svladavanje kohezijske sile pojedinog polimera. Na slici 5 puna linija prikazuje polimer A, te iscrtkana linija prikazuje polimer B koji zajedno tvore mješljivu mješavinu. [11]



**Slika 5.** Mješljiva mješavina polimera A (puna linija) i polimera B (iscrtkana linija) [6]

U djelomično mješljivim smjesama otopljen je mali dio jedne faze u drugoj, te su obje faze miješavine homogene. Djelomične mješljive mješavine mogu biti potpuno mješljive kad je jedna od faza prisutna u malim količinama. Do miješanja molekula dolazi na međupovršini djelomično mješljivih mješavina. Na slici 6 prikazana je djelomično mješljiva mješavina.



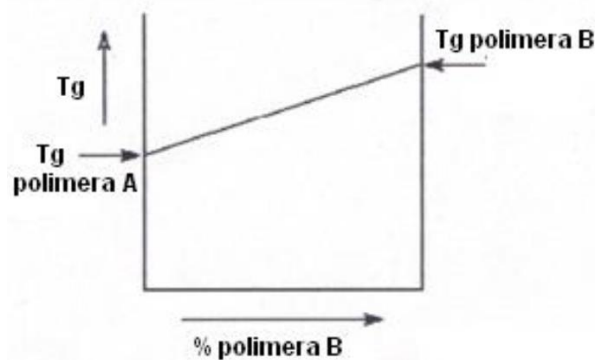
**Slika 6.** Djelomično mješljiva mješavina polimera A (puna linija) i polimera B (iscrtkana linija) [6]

Nemješljive smjese imaju grubu morfologiju jer se razdvajaju u dvije faze zbog slabog prijanjanja između faza tijekom miješanja. Faza koja je prisutnija u većem omjeru definiramo kao kontinuiranu fazu, a faza koja je prisutna u manjem omjeru je diskontinuirana faza. S obzirom na čiste komponente sustava, nemješljive smjese imaju lošija mehanička svojstva. Na slici 7 prikazana je nemješljiva mješavina.



**Slika 7.** Nemješljiva mješavina polimera A (puna linija) i polimera B (iscrtkana linija) [6]

Mjerenjem staklišta najlakše možemo odrediti mješljivost polimernih mješavina. Mješljive polimerne mješavine pokazuju samo jednu vrijednost staklišta ( $T_g$ ) koja se nalazi između vrijednosti staklišta pojedinih komponenata (slika 8.). Nemješljive i djelomično mješljive polimerne mješavine imaju dva staklišta. Kod djelomično mješljivih mješavina vrijednost staklišta nalazi se između vrijednosti staklišta pojedinih polimera, staklište komponente s nižom vrijednosti se povisuje, dok se staklište komponente s višom vrijednosti snižava. Dva staklišta imaju nemješljivi sustavi koji imaju približne vrijednosti staklišta pojedinih polimera u mješavini. [6]



**Slika 8.** Ovisnost staklišta o udjelu pojedinog polimera u sustavu [6]

## 2.4. Kompatibilizacija polimernih mješavina

Kompatibilizacija podrazumijeva postupak modifikacije svojstava na međupovršini u nemješljivoj polimernoj mješavini koji rezultira nastajanjem međufaza i smanjenjem koeficijenta graničnog sloja što dovodi do poboljšanja interakcija između faza. Potrebno je postići finu disperziju jedne komponente u drugoj smanjenjem međufazne napetosti kako bi se postigla stabilna struktura. Dodavanjem treće komponente, kompatibilizatora, u sustav postiže se kompatibilizacija. Tvar koja smanjuje energiju aktivacije između polimera i doprinosi boljim mehaničkim svojstvima polimerne mješavine nazivamo kompatibilizator. Kompatibilizatori smanjuju veličinu dispergirane faze, smanjuju energiju međupovršine između dva polimera, povećavaju ukupnu međufaznu adheziju i poboljšavaju mehanička svojstva produkta. Kompatibilna polimerna mješavina na makroskopskoj razini u cijelom svom volumenu ima jednaka fizikalna svojstva.[12]

Za poboljšanje mehaničkih svojstava kompatibilizacija je koristan postupak u kojem se poboljšava disperzija, ujednačava morfologija komponenata i smanjuje međufazna napetost. Odnosno, povećava se adhezija između različitih faza što rezultira poboljšanjem ukupnih mehaničkih svojstava mješavine i postizanjem finije disperzije jedne faze u drugoj fazi. Mehanička svojstva predstavljaju kriterij za djelotvornost kompatibilizatora jer ona indirektno karakteriziraju adheziju na međupovršini. [13]

Kompatibilizaciju je moguće provesti na dva načina dodatkom blok ili cijepljenog kopolimera (nereaktivna kompatibilizacija) ili dodatkom reaktivnog kopolimera (reaktivna kompatibilizacija).

#### **2.4.1. Nereaktivna kompatibilizacija**

Nereaktivnom kompatibilizacijom u nemješljivi polimerni sustav dodaju se blok ili cijepljeni kopolimeri. Kopolimeri se sastoje od segmenata koji su mješljivi s pojedinačnim komponentama mješavine. Smještaju se na međufaznu površinu između nemješljivih faza polimerne mješavine te smanjuju međufaznu napetost i povećavaju adheziju.

Morfologija kompatibiliziranog materijala, kao i njegova svojstva ovise o strukturi kopolimera, sastavu mješavine i uvjetima umiješavanja. Finija morfologija i veća adhezija utječu na poboljšanje mehaničkih svojstava mješavine. Morfološke karakteristike kao što su veličina čestica dispergirane faze i homogenost strukture, također imaju utjecaj na djelotvornost kompatibilizatora. Potrebno je odabrati specifične blok ili cijepljene kopolimere da se postigne miješanje nemješljivih polimera [6]

#### **2.4.2. Reaktivna kompatibilizacija**

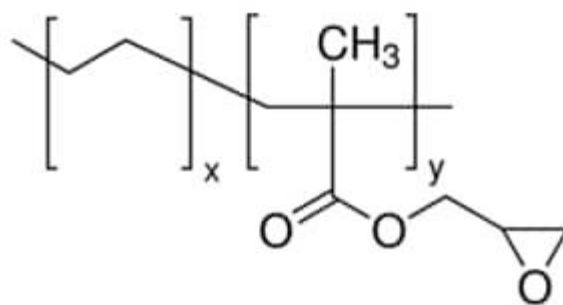
Kod reaktivne kompatibilizacije, kompatibilizacija nemješljivih polimera omogućena je kemijskom reakcijom potaknutom tijekom procesa miješanja u taljevini. Reakcijom dolazi do formiranja *in situ* blok ili cijepljenih kopolimera koji nastaju izravno na međupovršini između funkcionalnih skupina polimera, te povezuju nemješljive faze kovalentnim ili ionskim vezama.

Blok ili cijepani kopolimeri poboljšavaju međufaznu adheziju i smanjuju veličinu dispergirane faze, što dovodi do poboljšanja mehaničkih svojstava mješavine. [14]

Da bi reakcija bila moguća, kompatibilizator i komponente mješavine moraju imati reaktivne funkcionalne skupine, koje mogu stvarati *in situ* kovalentne veze. U cilju postizanja uspješne kompatibilizacije polimernih mješavina, reakcija između funkcionalnih skupina mora biti selektivna i brza. Stvorena kemijska veza mora biti dovoljno čvrsta da izdrži naprezanja tijekom procesa miješanja. Postoji više tipova reaktivnih kompatibilizatora, ako polimeri koji se miješaju sadrže reaktivne skupine reakcija je neposredna, dok se u polimere bez reaktivne skupine dodaju reaktivne skupine kao što su anhidrid, hidroksi, amino ili karboksi skupine u jedan ili oba polimera koje se žele kompatibilizirati.

[6]

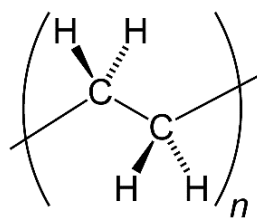
U ovom radu provedena je kompatibilizacija polimerne mješavine dodatkom reaktivnog kompatibilizatora *poli(etilen-ko-glicidil metakrilata)* (PEGMA). Komaptibilizacijom polimernih mješavina dodatkom kompatibilizatora dobiju se mješavine veće čvrstoće, krutosti, toplinske stabilnosti i toplinske vodljivosti. Kako bi se postigla željena svojstva, kompatibilizator mora biti fino dispergirani. Bolji kontakt i adhezija između dvije faze postiže se kada se koriste kompatibilizatori sitnijih čestica koje imaju veću specifičnu površinu. [6]



**Slika 9.** Struktura kompatibilizatora *poli(etilen-ko-glicidil metakrilata)* (PEGMA) [15]

## 2.5. Polietilen

Najpoznatiji i najvažniji polimer današnjice je polietilen koji ima široku primjenu. Stupanj kristalnosti, prosječna molekularna masa i raspodjela molekularnih masa najvažniji su strukturni parametri koji izravno utječu na svojstva polietilena. Ponavljane jedinice polietilena su  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$  koje vrlo lako omogućuju njegovu kristalizaciju. Polietilen je žilav materijal, voskastog izgleda te nepotpune prozirnosti. Karakterizira ga velika vrijednost prekidnog istezanja te mala vrijednost prekidne čvrstoće. Talište polietilena visoke gustoće je pri  $133\text{ }^\circ\text{C}$  i gustoća  $1,002\text{ g/cm}^3$ , dok je staklište amorfne faze  $-85\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Slika 10.** Struktura polietilena [16]

Polietilen kristalizira u izduženoj *cik-cak* i *trans* konformaciji, a o stupnju kristalnosti, odnosno udjelu kristalne faze prema amorfnoj fazi ovise i njegova mehanička i toplinska svojstva. U polietilenu izmjenjuju se kristalna i amorfna područja izgrađujući različite morfološke tvorevine. Stupanj kristalnosti ovisi o građi samih molekula, odnosno o pravilnoj i sredanoj strukturi. Gusto slaganje lančanih segmenta i kristalizaciju omogućuju linearne polietilenske makromolekule koje sadrže određeni broj bočnih skupina. Stupanj kristalnosti se smanjuje povećanjem granatosti. Određena svojstva polietilena ocjenjuju se prema gustoći polietilena. Povećanjem gustoće povećava se talište i mehanička svojstva polietilena kao što su prekidno istezanje, krutost, tvrdoća, prekidna čvrstoća i kemijska postojanost. S druge strane, s porastom gustoće smanjuje se prozirnost, žilavost, savitljivost i otpornost prema nastajanju napuklina od naprezanja. Polietilen s većom molekulskom masom teže se prerađuje jer sposobnost prerade ovisi o prosječnoj molekulskoj masi. Na temelju razlika u gustoći, odnosno prosječnoj molekulskoj masi i strukturi razlikujemo nekoliko vrsta polietilena, kao što je: polietilen niske gustoće (PE-LD), linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD) i polietilen visoke gustoće (PE-HD), te manje zastupljeniji polietilen srednje gustoće (PE-MD), polietilen vrlo

niske gustoće (PE-VLD) i polietilen visoke gustoće i vrlo velikih molekulskih masa (PE-UHMW). Polietilen je cijenjeni tehnički materijal velike i raznolike primjene zbog svojih dobrih mehaničkih svojstava, kemijske postojanosti, nepropusnosti za vodu i relativno niske cijene. Polietilen se može prerađivati svim glavnim postupcima prerade plastomera. Najviše se primjenjuje ekstrudiranje, puhanje, injekcijsko prešanje i rotacijsko lijevanje. Temperatura prerade polietilena obično je u rasponu od 180 do 280 °C. [4]

### **2.5.1. Proizvodnja i primjena polietilena**

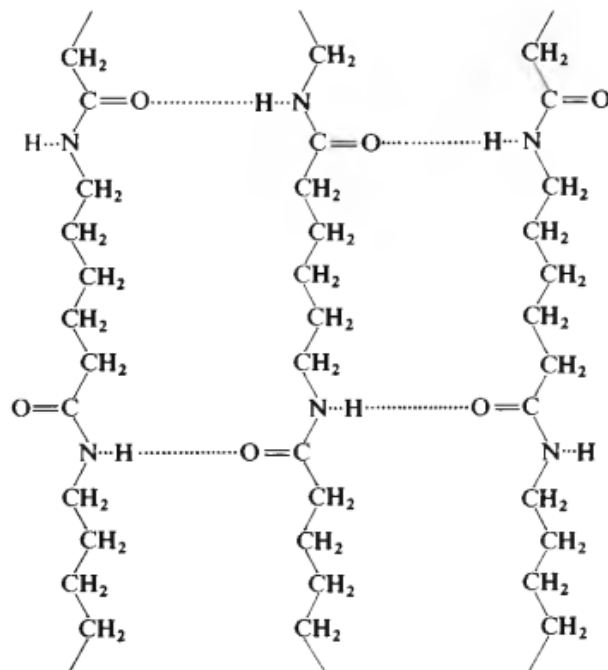
Proizvodnja različitih vrsta polietilena moguća je postupkom polimerizacije polietilena u različitim uvjetima procesa. Naime, izborom vrste procesa, tlaka i temperature može se utjecati na granatost makromolekula i stupanj kristalnosti. Proizvodnja polietilena uz visoki tlak poboljšava rast lanaca, a visoka temperatura pogoduje stvaranju kraćih i dužih lanaca koji povećavaju razgranatost makromolekula.

Polietilen niske gustoće danas se najviše upotrebljava za izradbu filmova i folija. Folije služe kao ambalažni materijal široke primjene, u prvom redu za pakiranje poljoprivrednih i industrijskih prehrambenih proizvoda, zatim kao ambalaža za tekstilne proizvode i različitu drugu robu u trgovini. Ekstruzijskim puhanjem proizvode se kutije i posude različitih oblika i volumena za pakiranje industrijskih proizvoda. Od polietilena se izrađuju popularne ručne vrećice za nošenje i omotnice. U poljoprivredi se polietilen upotrebljava za izradbu vreća za umjetna gnojiva i sredstva za zaštitu bilja, kao folija za zaštitu proizvoda od vlage, atmosferilija i nečistoća, a prozirne folije i za izradbu plastenika. U građevinarstvu folije služe za zaštitu materijala i građevina u gradnji, kao materijal za izolaciju, kao podloga za umjetna jezera i si. Polietilen se upotrebljava i u elektrotehnici, najviše za izolaciju kabela. Od polietilena visoke gustoće, koji je tvrdi od polietilena niske gustoće, izrađuju se injekcijskim prešanjem posude većeg volumena za upotrebu u kućanstvu i industriji, zatim košare, posude i boce za ambalažiranje prehrambenih, farmaceutskih i kemijskih proizvoda. Staklenim vlaknima ojačani polietilen služi kao materijal prilikom izradbe čamaca i sportskih brodova. Od polietilena se proizvode i benzinski rezervoari za automobile. Polietilen ultravisoke molekulske mase teško se prerađuje i zato se većina njegovih proizvoda dobiva tlačnim lijevanjem. Najviše služi za izradbu predmeta od kojih se zahtijeva veća kemijska postojanost. [4]



## 2.6. Poliamid

Poliamidi (PA) imaju nasumično poredane ugljikovodične i amidne skupine (-NHCO-) koje povezuju makromolekule jakim vodikovim vezama. Poliamidi su kristalasti, uglavnom plastomerni polimeri visokog tališta i dobre postojanosti prema utjecaju različitih otapala. Kristalna struktura omogućava dobru ravnotežu svojstava poliamidnih materijala. Kristalna faza doprinosi krutosti, kemijskoj stabilnosti, otpornosti na puzanje te električnim svojstvima, dok amorfna faza doprinosi žilavosti. Na svojstva poliamida utječu čimbenici kao što su ugljikovodični i amidni segmenti molekule, odabir polaznog monomera te način formiranja vodikovih veza. Prisutne jake vodikove veze omogućuju uređeniju kristalnu strukturu, a samim time i visoke vrijednosti temperature taljenja poliamida koja se kreće u rasponu od 180°C do 260 °C ovisno o vrsti polaznih monomera. Mehanička svojstva poliamida ovise o vrsti poliamida, molekulskoj masi, temperaturi i količini apsorbirane vlage. Čvrstoća i krutost alifatskih poliamida povećavaju se povećanjem gustoće amidnih skupina, dok se žilavost i izduženje smanjuju. [17]



**Slika 11.** Povezivanje poliamidnih makromolekula vodikovim vezama

Poliamide možemo podijeliti u dvije skupine s obzirom na vrstu polaznih monomera prilikom reakcije polimerizacije. Prva skupina poliamida dobiva se polimerizacijom, odnosno polimerizacijom  $\omega$ -aminokarboksilnih kiselina. Kod ove skupine sastav monomera identičan je sastavu ponavljajuće jedinice. Značajni predstavnici ove skupine su komercijalni poliamidi kod kojih znamenke u nazivu predstavljaju broj ugljikovih atoma u monomernoj jedinici; Poliamid 6 (polimerizacija  $\epsilon$ -kaprolaktama), Poliamid 11 (polikondenzacija 11-aminoundekanske kiseline) te Poliamid 12 (hidrolitička polimerizacija dodecillaktama). Druga skupina poliamida dobiva se polikondenzacijom diamina i dikarboksilnih kiselina. Kod ove skupine dvije monomerne jedinice čine jednu ponavljajuću jedinicu. Značajni predstavnici ove skupine su komercijalni poliamidi; Poliamid 66 (polimerizacija heksametilendiamonijadipata, soli dikiseline i diamina), Poliamid 610 (polikondenzacija heksametilendiamina s 1,10-dekandikiselinom) te Poliamid 612 (polikondenzacija heksametilendiamina s 1,12-dodekandikiselinom). Prva znamenka u nazivu poliamida označava broj ugljikovih atoma u diaminu, dok druga označava broj ugljikovih atoma u dikarboksilnoj kiselini.[18]

Poliamidi su vrlo rasprostranjeni u prirodi, neke od prirodnih tvari koje po svojoj kemijskoj građi pripadaju poliamidima su svila i vuna. Osim primjene u tekstilnoj industriji, poliamidi se upotrebljavaju kao konstrukcijski polimerni materijali odličnih svojstava. Zahvaljujući svojim dobrim fizikalnim i kemijskim svojstvima poliamidi se koriste kao konstrukcijski polimerni materijali za izradu dijelova industrijskih uređaja, u automobilskoj industriji, elektroindustriji i elektronici.

### **2.6.1. Poliamid za 3D tiskanje**

Poliamid 12 najčešće je korišten polimer pri 3D tiskanju aditivnom tehnologijom, točnije metodom selektivnog laserskog sinteriranja (SLS). Metoda selektivnog laserskog sinteriranja koristi polimere u praškastom obliku kao gradivne materijale. Aditivna proizvodnja je vrlo učinkovita tehnika obrade koja je primjenjiva na plastiku, keramiku, metale, beton kao i na druge građevinske materijale. 3D tiskanje se zbog mogućnosti *in situ* polimerizacije i korištenja velikog broja predoblikovanih polimera sve više fokusira na proizvodnju polimernih modela i dijelova. Aditivna proizvodnja podrazumijeva dodavanje materijala pri oblikovanju modela u

usporedbi s prvotnim načinima oblikovanja koji se temelje na uklanjanju nepotrebnih dijelova prethodno formiranog materijala. [19]

## **2.7. Karakterizacija polimernih materijala**

Poznavanje fizičkih i kemijskih svojstava, te morfologije polimernih materijala, kao što su molekulske strukture i dinamika molekulskih gibanja, iznimno je bitno za primjenu polimernih materijala. Prilikom izbora metode karakterizacije treba uzeti u obzir osjetljivost polimera na ultraljubičasto zračenje. Fotoni ultraljubičastog zračenja imaju dovoljnu energiju za kidanje C-C veze u linijski ulančanim polimerima, odnosno dolazi do kidanja veze na mjestu oksidacijske razgradnje. Zračenje može osim na mehanička, utjecati i na magnetska te električna svojstva polimernih materijala. [7]

Lakše postizanje kristalne strukture je kod sintetičkih polimera. Stupanj kristalnosti se izražava pomoću težinskih udjela kristalne faze koja je rijetko kad 100% zastupljena u strukturi polimera. Veća krutost, čvrstoća i neprozirnost rezultat su povećane kristalnosti. Prozirnost se smanjuje povećanjem stupnja kristalnosti, odnosno prozirnim polimerima stupanj kristalnosti je blizu nula.

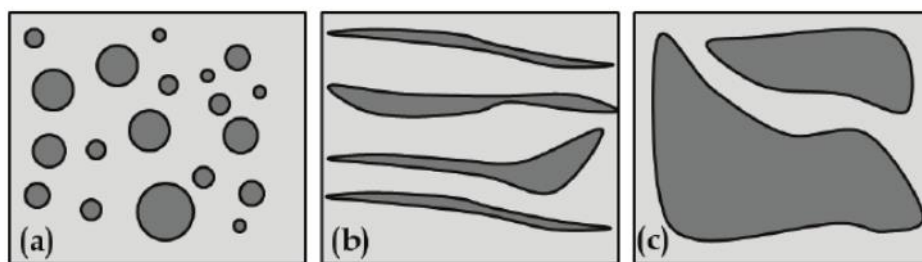
Svim polimernim materijalima toplinska i mehanička svojstva, te fizička i kemijska stanja ovise o morfologiji i temperaturi kojoj su izloženi. Stoga je za primjenu polimera važno razumijevanje navedenih promjena. Polimeri se mogu naći u staklastom, rastaljenom i gumastom stanju. U staklastom stanju polimeri se nalaze pri nižim temperaturama te su tvrdi i krhki, odnosno imaju karakteristike stakla. Žilaviji postaju na višim temperaturama. U procesima prerade polimernih materijala od velikog su značaja toplinska svojstva kao što su toplinska rastezljivost i širljivost, stlačivost, specifični toplinski kapacitet i entalpija, te toplinska i temperaturna provodnost.

Mehanička svojstva polimernih materijala ovise o stupnju kristalnosti jer njegovim povećanjem raste gustoća i tvrdoća, a pada rastezljivost i elastične karakteristike. Polimerni materijali imaju sposobnost naknadnog plastičnog deformiranja, njihova granica razvlačenja je viša što je veći stupanj kristalnosti i umreženja. Ovisno o stupnju čvrstoće molekularnih lanaca, količini molekula ispruženih u određenom smjeru te energije veze između monomernih lanaca

ovisi sposobnost plastičnog deformiranja, žilavost i granica razvlačenja polimernog materijala. Ukoliko polimerni materijal sadrži dodatke, odnosno omekšivače koji povećavaju razmak između lanaca smanjit će se granica razvlačenja. Stupanj kristalnosti utječe na optička svojstva jer je indeks refrakcije proporcionalan gustoći. Prozirni mogu biti amorfni polimeri kao što su polikarbonat i akrili. Važno ograničenje u upotrebi polimernih materijala je njihova sposobnost upijanja vode koja polimere čini plastičnijima. Posljedice upijanja vode su snižavanje čvrstoće, granice razvlačenja, modula elastičnosti i temperature, te povećanja električne vodljivosti i dimenzija polimera. [20]

### 2.7.1. Morfologija polimernih materijala

Morfologija višefaznog sustava važna je u analizi ispitivanih materijala jer utječe na mehanička svojstva polimernih materijala. Pojam *morfologija* ovdje ne označava samo ukupnu strukturu sustava, već i orijentaciji faza, međufazno područje i volumen međufaze. Višefazni sustavi kao što su polimerni sustavi prisutni su mnogim proizvodima. Kada su komponente višefaznog sustava nekompatibilne, faze se ne mogu miješati. Ovisno o količini faza mikrostruktura se može sastojati od kapljica u matriksu, izloženih fibrila ili kokontinuirane strukture kao što je prikazano na slici 12. [21]



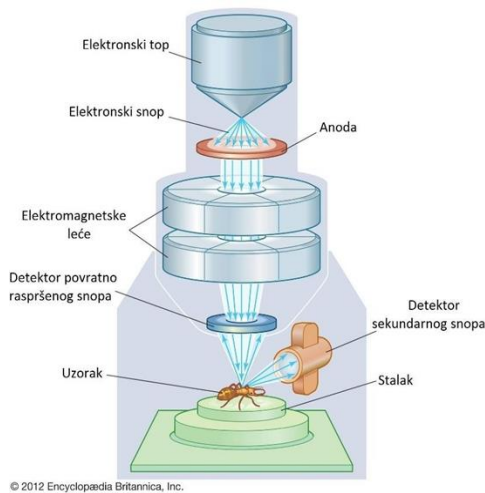
**Slika 12.** Različite morfologije polimernih mješavina : (a) kapljice u matriksu; (b) izdužene fibrile; (c) kokontinuirana struktura [21]

### 2.7.1.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajući elektronski mikroskop (engl. Scanning electron microscope) povećava pretraživano područje uzorka pomoću snopa elektrona. Služi za dobivanje realne trodimenzionalne slike površine uzorka, odnosno određivanje morfologije ispitivanog uzorka. Način rada mu je temeljen na korištenju elektromagnetskih leća za fokusiranje snopa elektrona, gdje elektronski snop zahvaća promatrani uzorak i pruža informacije o površini uzorka. Razlučivost konačne slike ovisi o veličini fokusirane točke, tj. elektronskog snopa. Što je elektronski snop manji, to zahvaća manju površinu uzorka i daje precizniju sliku. [22]

Osnovni dijelovi skenirajućeg elektronskog mikroskopa su:

- Elektronski top koji se sastoji od elektronskog snopa i anode
- Elektromagnetske leće
- Detektori povratno raspršnog i sekundarnog snopa
- Stalak za uzorak



**Slika 13.** Shematski prikaz SEM-a [23]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Priprava polimernih uzoraka

Za pripravu uzoraka korišten je polietilen visoke gustoće u obliku granula proizvođača Dow Europe GmbH, Švicarska naziva HDPE KT 10000 UE. Na temelju podataka proizvođača, gustoća je 0,964 g/cm<sup>3</sup>, a temperatura taljenja 131 °C. Korišten je i fini poliamidni prah PA 2200, odnosno Poliamid 12. PA 2200 koristi se pri 3D tiskanju aditivnom tehnologijom te se u ovom eksperimentu koristio otpadni prah, odnosno ostatni prah nakon procesa 3D tiskanja. U prvom setu uzoraka korišten je PE i PA u različitim omjerima koji su prikazani u tablici 1.

**Tablica 1.** Mase polimera pri pripremi nekompatibiliziranih uzoraka

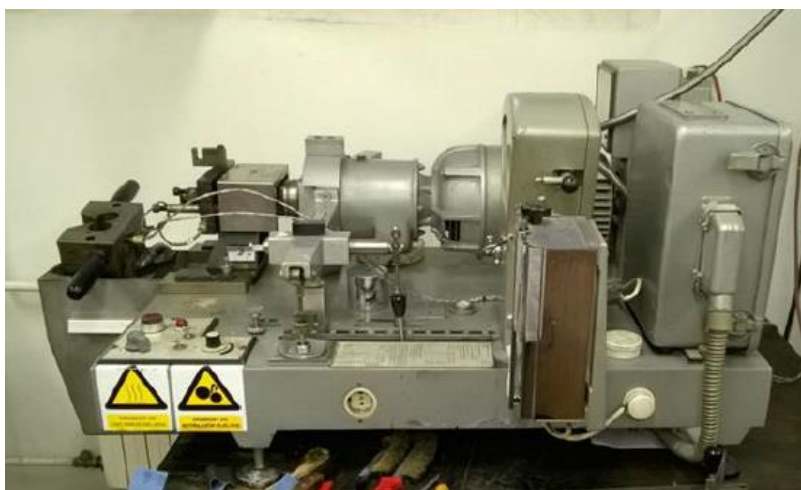
Uzorak bez kompatibilizatora	m (PE)/g	m (PA)/g
PE	40	/
PE/PA=80/20	32	8
PE/PA=60/40	24	16
PE/PA=50/50	20	20
PE/PA=40/60	16	24
PE/PA=20/80	8	32
PA	/	40

Drugi set uzoraka sastoji se od tri komponente: PE, PA i kompatibilizatora PEGMA. Kompatibilizator *poli(etilen-ko-glicidil metakrilat)* (PEGMA) kojemu je temperatura taljenja 190°C, dodan je u polimerne mješavine sa svrhom poboljšanja mehaničkih svojstava. Sastav kompatibiliziranih uzoraka nalazi se u tablici 2.

**Tablica 2.** Mase polimera pri pripremi komaptibiliziranih uzoraka

Uzorak s kompatibilizatorom	m (PE)/g	m (PA)/g	m (PEGMA) /g
PE/PA/PEGMA=80/15/5	32	6	2
PE/PA/PEGMA=60/35/5	24	14	2
PE/PA/PEGMA=50/45/5	20	18	2
PE/PA/PEGMA=40/55/5	16	22	2
PE/PA/PEGMA=20/75/5	8	30	2

Nekompatibilizirane mješavine PE/PA i kompatibilizirane mješavine PE/PA/PEGMA pripremljene su u talini na Brabender gnjetilici (slika 14.) zamješavanjem odgovarajućih masa PE i PA polimera te kompatibilizatora PEGMA. Zamješavanje je provedeno na temperaturi od 190 °C pri brzini okretaja pužnih vijaka od 60 rpm u trajanju od 5 minuta.



**Slika 14.** Brabender gnjetilica

Dobivena talina usitnjena je rezanjem u komadiće na teflonskoj podlozi, zatim su komadići prešani na hidrauličkoj preši Fontune (slika 15. lijevo). Uzorci su prešani na temperaturi od 200 °C uz predgrijavanje u trajanju od 3 min, a zatim prešani 5 minuta. Masa uzorka za prešanje bila je 12 g. Uzorci su nakon prešanja ohlađeni na sobnu temperaturu u hidrauličkoj preši Dake Model 44-226 (slika 15. desno). Pripravljene su po dvije pločice za svaki uzorak dimenzija 100 x 100 x 1 mm.



**Slika 15.** Hidrauličke preše: Fontune (lijevo); Dake (desno)

## **3.2. METODE KARAKTERIZACIJE**

### **3.2.1. Određivanje rasteznih svojstava polimera**

Određivanje mehaničkih svojstava polimernih mješavina različitih sastava i čistih polimera provedeno je na univerzalnoj mehaničkoj kitalici Zwick 1445 (slika 16.).



**Slika 16.** Mehanička kitalica Zwick 1445

Epruvete za mehanička ispitivanja su pripravljene rezanjem iz pločica. Dimenzije epruveta su 10 x 100 mm, dok je debljina epruvete izmjerena mikrometrom na tri različita mjesta te su izmjerene srednje vrijednosti debljine koje se unose u program za provođenje mjerenja. Osim



dimenzija epruvete u program se unose i temperatura, vlažnost zraka te procesni parametri kao što su razmak čeljusti kidalice, brzina rastezanja kao i vrsta testa. Rezultati se prikazuju kao ovisnost naprezanje-istezanje iz koje se definiraju vrijednosti prekidne čvrstoće ( $\sigma_b$ ), prekidnog istezanja ( $\varepsilon_b$ ), Youngovog modula odnosno modula elastičnosti ( $E$ ), naprezanja u točki popuštanja ( $\sigma_y$ ) i istezanja u točki popuštanja ( $\varepsilon_y$ ). Za svaki materijal mjerenje je provedeno 5 puta kako bi se odredila srednja vrijednost mehaničkih svojstava.

### 3.2.2 Određivanje relaksacijskih svojstava polimera

Polimerni materijal pokazuju manje ili više izraženu sklonost relaksacijskim pojavama u uvjetima trajnog opterećenja. Testom relaksacije naprezanja određena su relaksacijska svojstva polietilena (PE), poliamidnog praha (PA) i njihovih mješavina u različitim omjerima sa i bez kompatibilizatora PEGMA. Test je proveden na univerzalnoj mehaničkoj kidalici ZWICK 1445 (slika 12.), ispitivane epruvete su duljine 100 mm i širine 10 mm. Test relaksacije naprezanja provodi se tako da se ispitivani polimer izloži deformaciji određenom brzinom uslijed čega se u materijalu javlja naprezanje, te je u vremenu od 900 sekundi praćena je sila u ovisnosti o vremenu. Podaci sile su bilježeni u vremenskim intervalima od 5 sekundi 22 puta od početka testa, zatim svakih 50 sekundi 8 puta i svakih 130 sekundi 3 puta. Iz vrijednosti sila u određenom vremenu izračunate su vrijednosti naprezanja kao kvocijent sile i poprečnog presjeka uzorka. Debljine uzoraka dane su u tablici 3. Svi uzorci su mjereni pri istezanju od 2 %.

**Tablica 3.** Debljine epruvete i istežanje za pojedini uzorak

<b>Uzorak bez kompatibilizatora</b>	<b>d /mm</b>	<b><math>\epsilon_0</math> / %</b>
PE	0.86	2
PA	0.97	2
PE/PA=80/20	0.93	2
PE/PA=60/40	0.93	2
PE/PA=50/50	0.93	2
PE/PA=40/60	0.85	2
PE/PA=20/80	0.95	2
<b>Uzorak s kompatibilizatorom</b>		
PE/PA/PEGMA=80/15/5	1.01	2
PE/PA/PEGMA=60/35/5	0.94	2
PE/PA/PEGMA=50/45/5	0.94	2
PE/PA/PEGMA=40/55/5	0.97	2
PE/PA/PEGMA=20/75/5	0.95	2

### 3.2.3. Određivanje morfologije polimernih mješavina

Površina loma odabranih uzoraka ispitana je skenirajućim elektronskim mikroskopom (engl. Scanning electron microscope, SEM) visoke rezolucije tipa Tesca Vega serije 3, Bruker koji je prikazan na slici 17. Prije samog ispitivanja uzorci su neparavani zlatom kako bi im se osigurala električna vodljivost potrebna za provedbu ove analize. U visokom vakuumu, naponu od 20kV i pri različitim povećanjima snimljena je površina i mjesto loma odabranih nekompatibiliziranih i kompatibiliziranih uzoraka. Uzorci prije provedbe analize prikazani su na slici 18.



**Slika 17.** Pripremljeni uzroci za SEM analizu

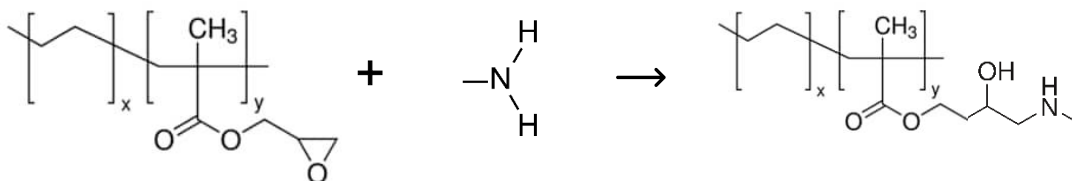


**Slika 18.** Uređaj za neparivanje uzoraka s vodljivim slojem zlata (lijevo), pretražni elektronski mikroskop Tesca Vega serije 3, Bruker (desno)

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

U okviru ovog rada istražena su mehanička svojstva, morfologija i mehanizam popuštanja nekompatibiliziranih mješavina PE/PA i kompatibiliziranih mješavina PE/PA/PEGMA. Korišteni PA je otpadni prah iz procesa 3D printanja kako bi se istražilo može li se ovaj visoko vrijedni i kvalitetni materijal koristiti kako komponenta mješavina čime bi se znatno poboljšala ekonomska isplativost procesa 3D tiskanja.

Osim toga, cilj je bio istražiti učinkovitost *poli(etilen-ko-glicidil metakrilata)* (PEGMA) kao kompatibilizatora u PE/PA mješavinama. Struktura ovog kompatibilizatora prikazana je na slici 19. Odabirom kompatibilizatora PEGMA i njegovim smještanjem na međupovršini između faza, cilj je postići stabilnu i povoljnu morfologiju i dobru adheziju između polimera PE i PA koja omogućuje dobivanje materijala željenih svojstava. Glavna uloga kompatibilizatora PEGMA je povezivanje nemješljivih komponenti mješavine, odnosno PE i PA te se očekuje smanjenje veličine dispergirane faze i povećanje adhezije između polimera u mješavini. PEGMA je reaktivni kompatibilizator koji ima polietilenski blok koji je mješljiv s polietilenskom fazom mješavine, te ima i epoksidnu reaktivnu skupinu koja kemijski reagira s amidnim skupinama PA prema reakciji prikazanoj na slici 19.



**Slika 19.** Kemijska reakcija kompatibilizatora *poli(etilen-ko-glicidil metakrilata)* i amidne skupine

## **4.1. Mehanička svojstva**

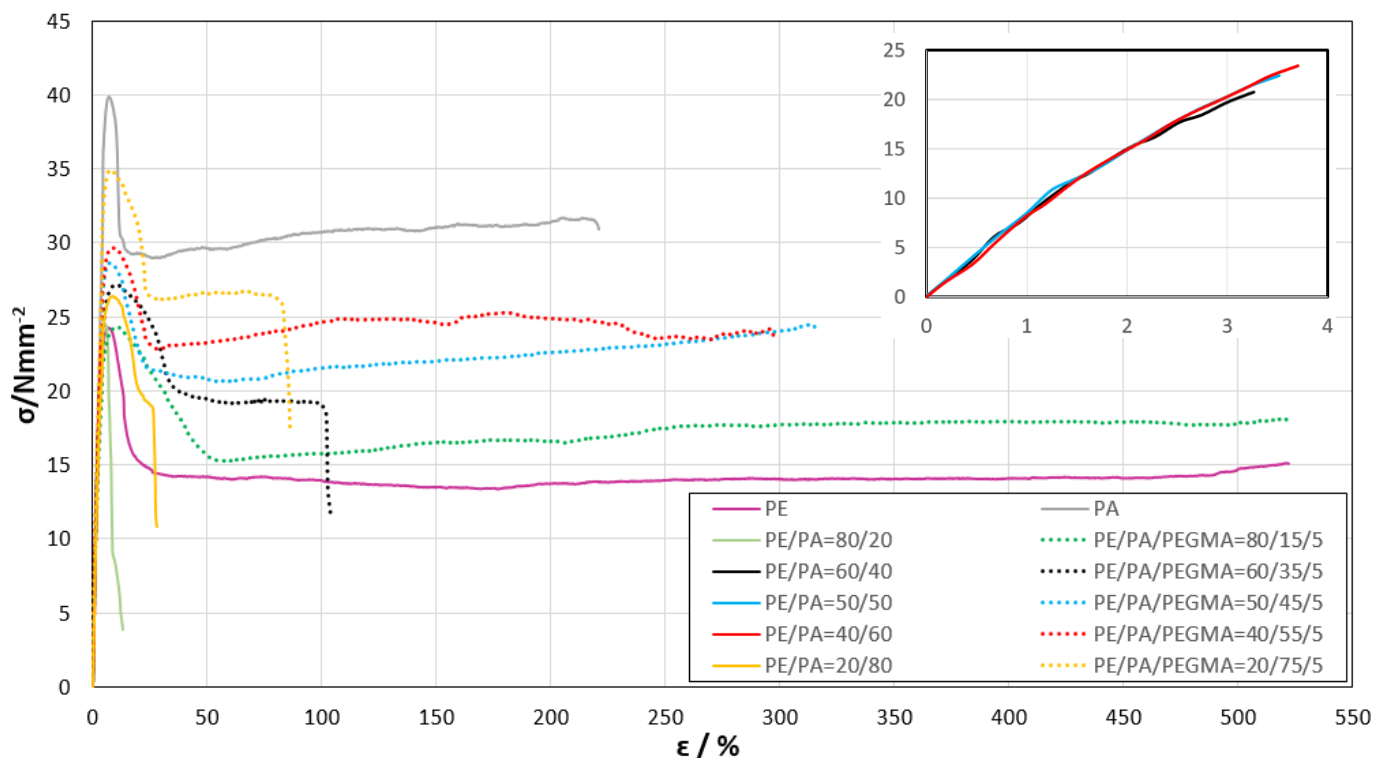
### **4.1.1. Rastezna svojstva polimera i PE/PA mješavina**

Mehanička svojstva polietilena (PE), poliamida (PA) i polimernih mješavina bez i s kompatibilizatorom PEGMA provedena su aksijalnim, odnosno jednoosnim istezanjem pet epruveta svakog uzorka na mehaničkoj kidalici Zwick 1445.

Polietilen (PE) je žilav materijal koji se sastoji od kristalnih i amorfnih područja. Lančane makromolekule polietilena mogu imati kratkolančane ili dugolančane bočne skupine koje onemogućuju gusto slaganje lančanih segmenata, pa se s povećanjem granatosti smanjuje stupanj kristalnosti. PE ima linearnu strukturu makromolekula i veliki udio kristalne faze, te staklište koje je pri  $-105\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Poliamid (PA) sadrži amidne skupine koje omogućavaju uspostavljanje vodikovih veza u međusobno poravnanim lancima, pri čemu dolazi do porasta kristalne strukture koja doprinosi krutosti materijala. Ovakav način prostornog slaganja lanaca i stvaranja vodikovih veza uzrokuju gušću i jaču polimernu strukturu i visoku temperaturu staklišta od  $60^{\circ}\text{C}$ . [3]

Kako bi se dobio detaljniji uvid u mehanička svojstva čistih uzoraka i mješavina kao i učinak kompatibilizatora analizirane su krivulje ovisnosti naprežanja o istezanju prikazane na slici 20.

## UZORCI BEZ I S KOMPATIBILIZATOROM



**Slika 20.** Grafički prikaz ovisnosti naprezanja o istezanju za čiste uzorke, mješavine PE/PA u različitim omjerima bez i s kompatibilizatorom PEGMA

Čiste komponente, PE i PA, kao i mješavine PE/PA različitih omjera bez i s kompatibilizatorom PEGMA pripremljene su u Brabender gnjetilici pri 190 °C s ciljem određivanja učinka kompatibilizatora PEGMA na mehanička svojstva mješavina PE/PA. Također, ispitivanja s PE/PA mješavinama se provode kako bi se rezultati mehaničkih svojstava mogli usporediti s rezultatima dobivenim za kompatibilizirane mješavine PE/PA/PEGMA.

Mehanička svojstva čistog PE okarakterizirana su kao izrazito tvrda, žilava i elastična. PA u odnosu na PE ima veću vrijednost naprezanja u točki popuštanja ( $\sigma_y$ ) zbog većeg udjela amorfnе faze što doprinosi njegovoj čvrstoći. PE karakterizira velika vrijednost prekidnog istezanja ( $\epsilon_b$ ) te mala vrijednost prekidne čvrstoće ( $\sigma_b$ ) u usporedbi s PA. Žilavost materijala proporcionalna je površini ispod krivulje naprezanje-istezanje ( $\sigma - \epsilon$ ), što nam dodatno potvrđuje da je PE žilaviji materijal od PA.

Cilj miješanja ova dva polimera je prevladavanje nedostataka polietilena, ali i zadržavanje dobrih svojstava polietilena koji bi trebao poboljšati žilavost poliamidu. Usporedbom mješavina PE/PA primjećuju se veće vrijednosti naprezanja u točki popuštanja ( $\sigma_y$ ) za

mješavine s većim udjelom PA što je i očekivano obzirom na inicijalno veće naprezanje u točki popuštanja čistog PA u odnosu na čisti PE. Mješavina PE/PA=80/20 ima manje prekidno istezanje u odnosu na mješavinu PE/PA=20/80 koja ima i veće naprezanje u točki kidanja. Sustavi bez kompatibilizatora PEGMA koji sadrže 40%, 50% i 60% PE imaju jako malo istezanje u točki kidanja, te ne dostižu točku popuštanja što ih karakterizira kao izrazito krute i krhke. Nekompatibilizirani sustavi nisu postigli zadovoljavajuću čvrstoću i istezanje u točki kidanja tj. deformaciju.

Dodatkom kompatibilizatora PEGMA mogu se postići sustavi u kojima vrlo dobro možemo iskoristiti otpadni poliamidni prah koji zaostaje nakon 3D tiskanja. Krivulje kompatibiliziranih sustava znatno se razlikuju u ovisnosti o masenom udjelu polimera u mješavini s obzirom da li je prisutan kompatibilizator PEGMA. Analizom mehaničkih svojstava nekompatibiliziranog PE/PA sustava i kompatibiliziranog PE/PA/PEGMA sustava s istim udjelima polietilena ustanovljeno je da je došlo do poboljšanja svojstava. Naime, mješavine s kompatibilizatorom PEGMA pokazuju veću čvrstoću materijala ( $\sigma_b$ ) s obzirom na nekompatibilizirane sustave PE/PA koji sadrže isti omjer PE. Mješavina PE/PA/PEGMA=20/75/5 pokazuje najveću razliku u vrijednosti prekidne čvrstoće ( $\sigma_b$ ) materijala s obzirom na inicijalno pripremljenu mješavinu PE/PA=20/80 koja sadrži isti udio polietilena. Malo povećanje naprezanja u točki popuštanja kod mješavine PE/PA/PEGMA=80/15/5 s obzirom na mješavinu PE/PA=80/20 ukazuje na loš prijenos naprezanja s polimerne matrice na molekule kompatibilizatora. Povećanjem udjela polietilena u kompatibiliziranim sustavima vrijednost prekidne čvrstoće se smanjuje.

Kod kompatibiliziranih sustava PE/PA/PEGMA uočavamo povećanje prekidnog istezanja ( $\epsilon_b$ ) s obzirom na sustav bez kompatibilizatora PE/PA. Najveće povećanje prekidnog istezanja je u kompatibiliziranom sustavu PE/PA/PEGMA=80/15/5 koje je veće vrijednosti od prekidnog istezanja nekompatibiliziranog sustava s istim udjelom PE. Uočava se trend velikog povećanja prekidnog istezanja i kod kompatibiliziranih sustava s 40% i 50% udjela polietilena u usporedbi s nekompatibiliziranim sustavima s istim udjelom PE. Povećanjem udjela polietilena u kompatibiliziranim sustavima vrijednost prekidnog istezanja se uglavnom povećava, naime mješavina PE/PA/PEGMA=60/35/5 ne prati navedeni trend povećanja. Žilavost materijala definira se kao površina ispod krivulje ispitivanog materijala, te uočavamo da dodatak kompatibilizatora povoljno utječe na poboljšanje žilavosti kompatibiliziranih sustava u odnosu na nekompatibilizirane sustave, odnosno veća je površina ispod krivulja kompatibiliziranih sustava. Na temelju prikazanih rezultata na slici 1. može se zaključiti da se

poboljšavaju mehanička svojstva većine sustava dodatkom kompatibilizatora PEGMA tj. poboljšava se čvrstoća materijala, istezanje i žilavost.

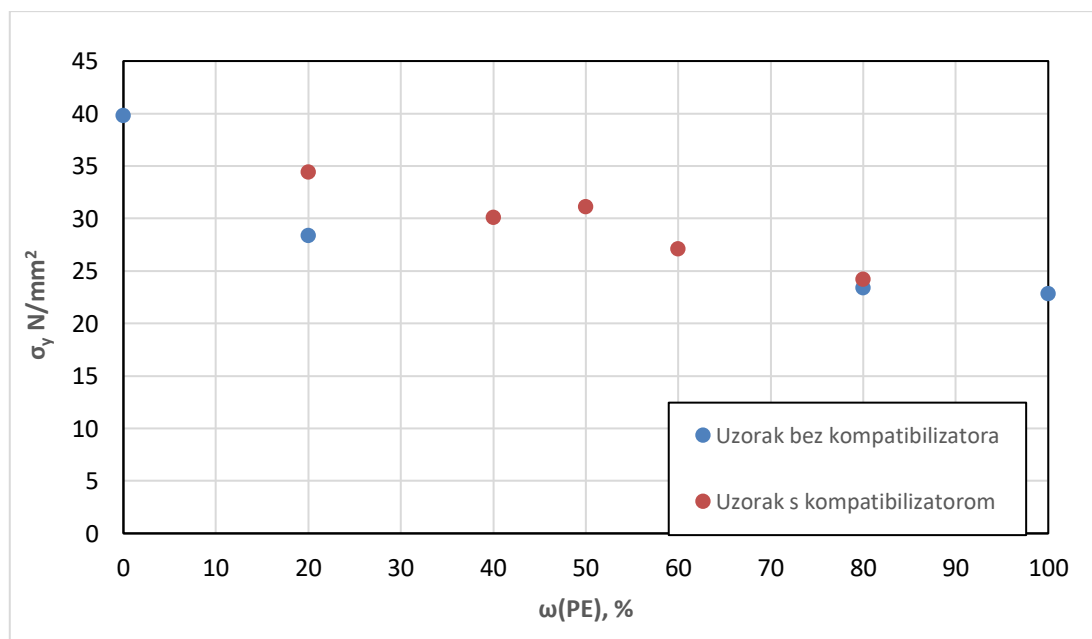
Kako bi se dobio detaljniji uvid u mehanička svojstva mješavina kao i učinak kompatibilizatora iz dobivenog grafičkog odnosa naprezanje ( $\sigma$ ) – istezanje ( $\epsilon$ ) određene su vrijednosti Youngovog modula odnosno modula elastičnosti ( $E$ ), naprezanja u točki popuštanja ( $\sigma_y$ ) i istezanja u točki popuštanja ( $\epsilon_y$ ) te vrijednosti prekidnog istezanja ( $\epsilon_b$ ), prekidne čvrstoće ( $\sigma_b$ ), kao aritmetičke vrijednosti svih pet provedenih mjerenja za pojedini uzorak. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava čistih komponenata i polimernih mješavina prikazani su u tablici 4.

**Tablica 4.** Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava

<b>Uzorak bez kompatibilizatora</b>	$\sigma_y / \text{N mm}^{-2}$	$\epsilon_y / \%$	$E / \text{N mm}^{-2}$	$\sigma_b / \text{N mm}^{-2}$	$\epsilon_b / \%$
PE	22.8	8.07	809.75	14.74	521.40
PA	39.76	6.26	825.86	37.08	206.1
PE/PA=80/20	23.39	4.68	764.7	22.47	4.33
PE/PA=60/40	/	/	677.24	19.75	3.11
PE/PA=50/50	/	/	739	22.16	3.35
PE/PA=40/60	/	/	729	23.72	3.4
PE/PA=20/80	28.32	7.94	774.8	29.6	8.22
<b>Uzorak s kompatibilizatorom</b>					
PE/PA/PEGMA=80/15/5	24.2	10.75	631	17.95	521.15
PE/PA/PEGMA=60/35/5	27.05	10.52	683.9	19.33	103.8
PE/PA/PEGMA=50/45/5	31.11	7.38	729.1	24.84	322.12
PE/PA/PEGMA=40/55/5	30.06	8.73	699.2	25.65	317.34
PE/PA/PEGMA=20/75/5	34.39	8.02	688.1	26.64	93.31



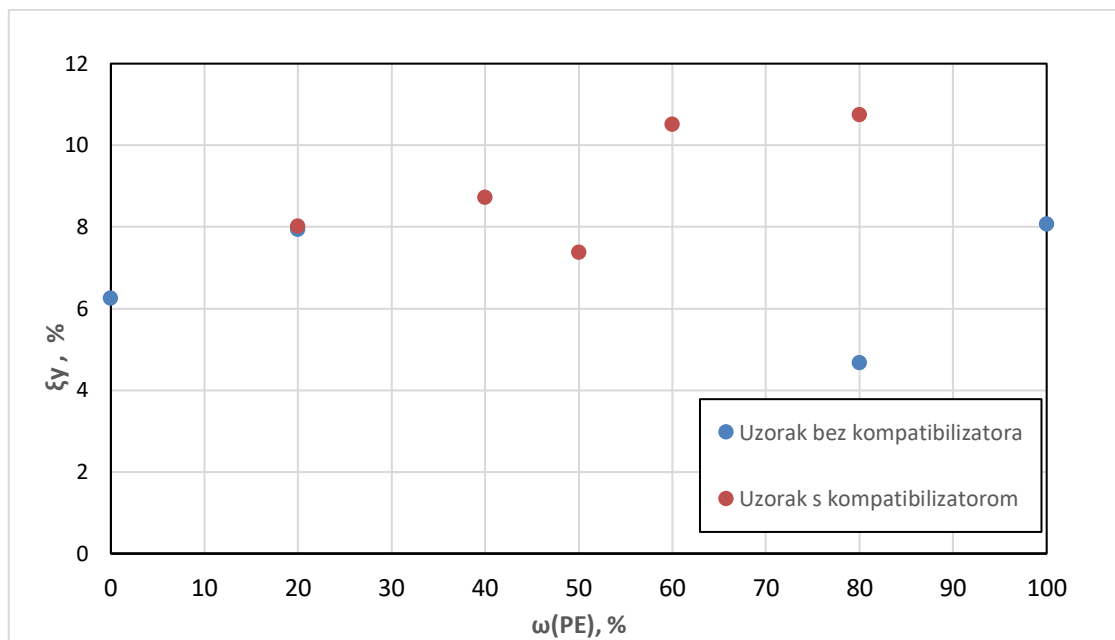
Na slici 21. prikazana je ovisnost naprezanja u točki popuštanja ( $\sigma_y$ ) o masenom udjelu polietilena u mješavinama. Uočavamo da se vrijednosti naprezanja u točki popuštanja za čiste uzorke polietilena i poliamida znatno razlikuju. Uzorak bez kompatibilizatora koji sadrži 20% PE ima neznatno veće naprezanje od uzorka bez kompatibilizatora s 80% PE, što je i očekivano jer je sastav mješavine sličniji čistom uzorku PE te su vrijednosti naprezanja slične. U uzorku s kompatibilizatorom PE/PA/PEGMA=20/75/5 dolazi do povećanja naprezanja za  $6 \text{ N mm}^{-2}$  s obzirom na nekompatibiliziranu mješavinu PE/PA=20/80. Kako je već prije rečeno sustavi bez kompatibilizatora s vrijednostima od 40% do 60 % PE ne podnose naprezanja, točnije pucaju prije nego dosegnu točku popuštanja, te se može zaključiti da kompatibilizacija sustava ima pozitivan učinak.



**Slika 21.** Grafički prikaz ovisnosti naprezanja u točki popuštanja o masenom udjelu o masenom udjelu polietilena u uzorcima

Na slici 22. prikazana je ovisnost istežanja u točki popuštanja ( $\epsilon_y$ ) o masenom udjelu polietilena u mješavinama. Vrijednosti istežanja u točki popuštanja za čiste uzorke polietilena i poliamida se razlikuju za 2%. Za nekompatibilizirani sustav PE/PA=80/20 vrijednost naprezanja u točki popuštanja je manju u odnosu na kompatibilizirani sustav PE/PA/PEGMA=80/15/5. Za sustav PE/PA=20/80 naprezanje u točki popuštanja ima sličan iznos kao i za kompatibilizirani sustav s istim udjelom PE. Na slici 22. uočavamo ovisnosti istežanja u točki popuštanja za kompatibilizirane sustave od 40% do 60% udjela PE, dok za nekompatibilizirane sustave istog udjela PE navedene ovisnosti nisu zabilježene. Možemo

zaključiti da kompatibilizacija sustava ima pozitivan učinak jer nekompatibilizirani sustavi od 40% do 60% udjela PE ne podnose istežanja, te pucaju prije nego što dosegnu točku popuštanja, odnosno kompatibilizirani sustavi od 40% do 60% udjela PE pokazuju poboljšanje mehaničkih svojstava.

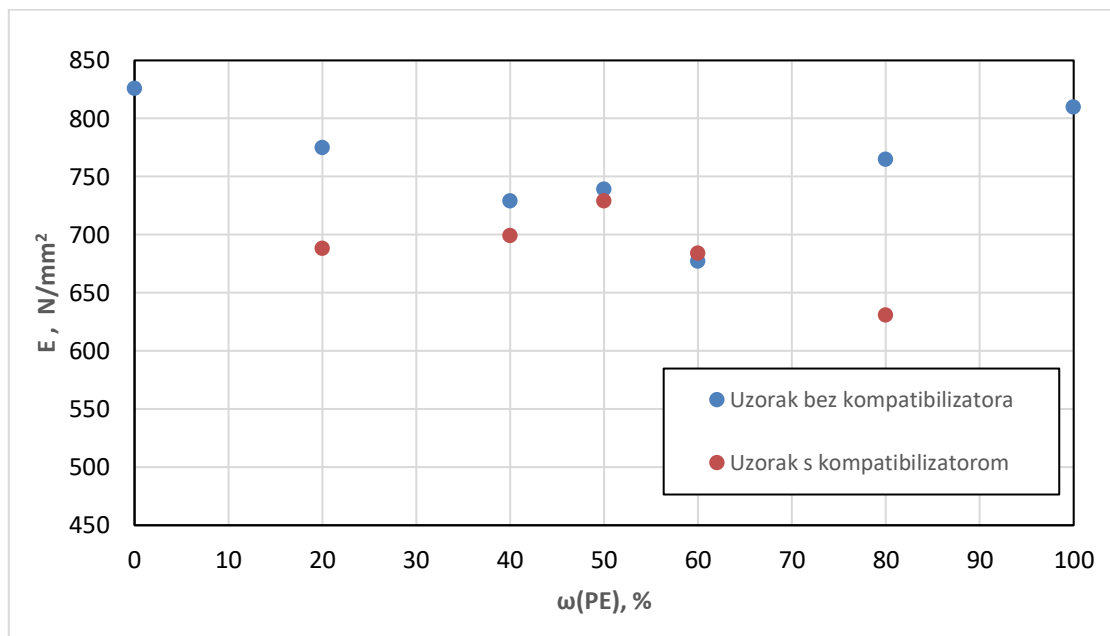


**Slika 22.** Grafički prikaz ovisnosti istežanja u točki popuštanja o masenom udjelu polietilena u uzorcima

Na slici 23. prikazana je ovisnost Youngovog modula ( $E$ ) o masenom udjelu polietilena (PE) u polimernim mješavinama. Youngov modul elastičnosti je mjera krutosti materijala koja definira koliko naprežanje može podnijeti ispitivani materijal bez trajne deformacije, te je definiran ravnim djelom krivulje naprežanje-istežanje prikazane na slici 1. Vrijednost Youngovog modula kod svih polimernih mješavina manja je od vrijednosti Youngovih modula čistih uzorka polietilena (PE) i poliamida (PA). Krutost PA, odnosno Youngov modul ( $E=825.8 \text{ N mm}^{-2}$ ) veći je od vrijednost Youngovog modula za čisti uzorak PE ( $E=809.7 \text{ N mm}^{-2}$ ). Nekompatibilizirani sustavi s velikim udjelom polietilena kao što je PE/PA=80/20 i velikim udjelom poliamida PE/PA=20/80 imaju velike i slične vrijednosti Youngovog modula koje iznose  $764 \text{ N mm}^{-2}$ , odnosno  $774 \text{ N mm}^{-2}$ .

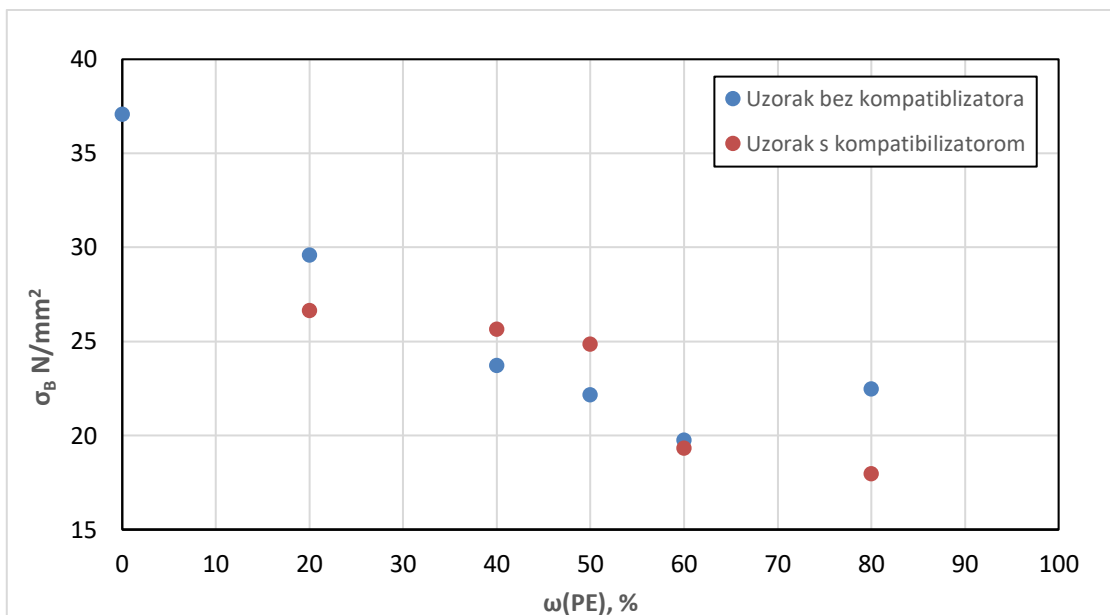
Sustavi mješavina s kompatibilizatorom PEGMA imaju niže vrijednosti Youngovog modula od vrijednosti Youngovog modula nekompatibiliziranih sustava s istim udjelom PE. Naime, dodatak kompatibilizatora PEGMA rezultirao je smanjenjem krutosti inicijalne mješavine te je bio minimalan u kompatibiliziranom sustavu PE/PA/PEGMA=80/15/5 ( $E = 631$

$\text{N mm}^{-2}$ ). U području udjela od 40% do 60 % PE vrlo su slične vrijednosti Youngovog modula kompatibiliziranih i nekompatibiliziranih sustava, dok za sustave s relativno malim (20%) i velikim (80%) udjelom PE su vrijednosti sustava koji sadrže kompatibilizator niže od vrijednosti sustava koji ne sadrže komaptibilizator. Iz grafičkog prikaza ovisnosti vrijednosti Youngovog modula o masenom udjelu polietilena u uzorcima možemo zaključiti da dodatak kompatibilizatora PEGMA većini ispitivanih sustava smanjuje vrijednost Youngovog modula, odnosno krutost materijala.



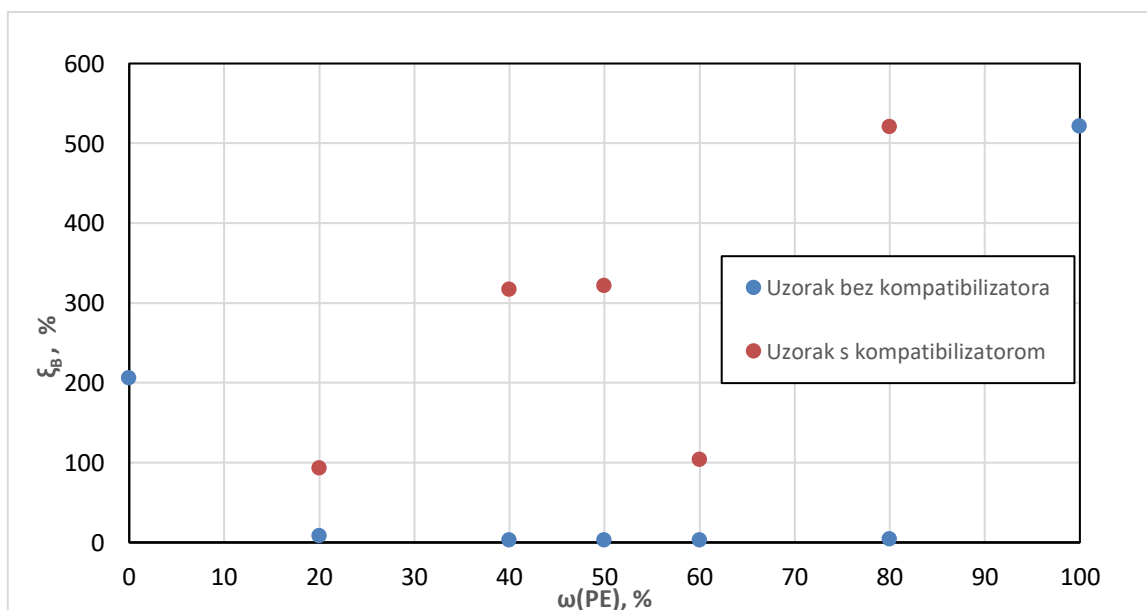
**Slika 23.** Grafički prikaz ovisnosti vrijednosti Youngovog modula o masenom udjelu polietilena u uzorcima

Na slikama 24. i 25. za analizirane su prekidne karakteristike nekompatibiliziranih i kompatibiliziranih sustava. PE ima veliku vrijednost prekidnog istežanja ( $\epsilon_b$ ) koje iznosi 521% što se može vidjeti iz krivulje naprežanje-istežanje na slici 1. S druge strane, prekidno istežanje PA iznosi 221%. Slika 24. prikazuje ovisnost prekidne čvrstoće ( $\sigma_b$ ) o masenom udjelu polietilena, te se uočava smanjenje čvrstoće u kompatibiliziranim sustavima s 20% i 80% polietilena s obzirom na nekompatibilizirane. Međutim, u kompatibiliziranim sustavima s 40% i 50% polietilena došlo je do neznatnog povećanja prekidne čvrstoće s obzirom na nekompatibilizirane sustave.



**Slika 24.** Ovisnost prekidne čvrstoće o masenom udjelu polietilena u uzorcima

Na slici 25. prikazana je ovisnost prekidnog istežanja o masenom udjelu polietilena gdje se uočava velika razlika u vrijednostima između kompatibiliziranih i nekompatibiliziranih sustava. Odnosno, vrijednosti prekidnog istežanja kompatibiliziranih sustava je veća s obzirom na nekompatibilizirane, što je još jedan od pokazatelja kako dodatak kompatibilizatora PEGMA povoljno utječe na mehanička svojstva ispitivanih mješavina.



**Slika 25.** Ovisnost prekidnog istežanja o masenom udjelu polietilena u uzorcima

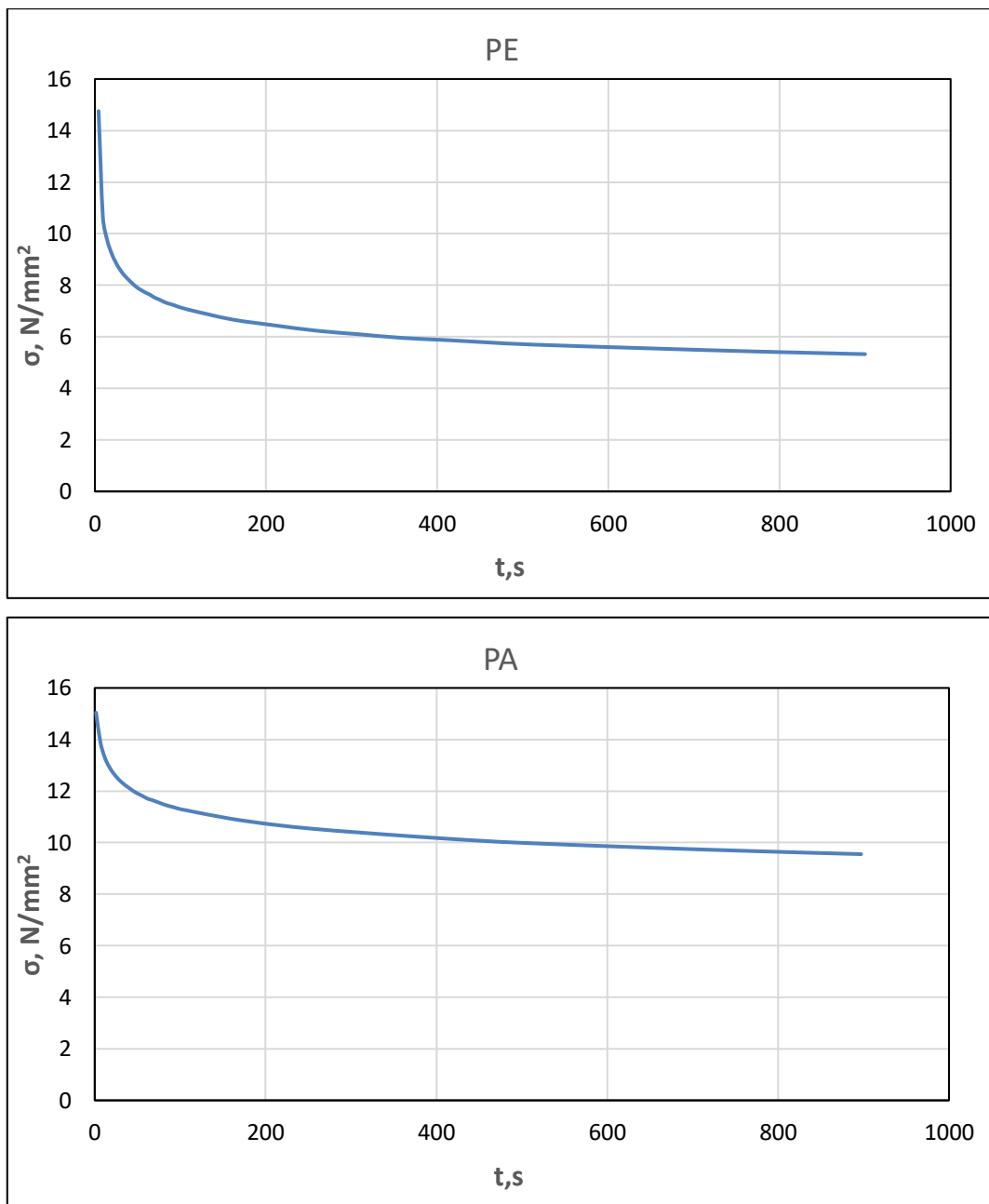
Na temelju rezultata prikazanih u tablici 4 i na slikama 20-25 može se zaključiti da je dodavanjem kompatibilizatora PEGMA došlo do poboljšanja mehaničkih svojstava većine polimernih mješavina kako je i očekivano. Iz vrijednosti koje su dobivene za Youngov modul, može se vidjeti da dodatak kompatibilizatora PEGMA smanjuje krutost nekompatibiliziranih sustava. Iz prekidnih karakteristika može se zaključiti kako dodatak kompatibilizatora PEGMA smanjuje vrijednost prekidnog čvrstoće i povećava vrijednost prekidnog istezanja s obzirom na nekompatibilizirane sustave. Većina pripremljenih kompatibiliziranih sustava PE/PA/PEGMA daju zadovoljavajuća svojstva visoke čvrstoće, žilavosti, krutosti i nižeg modula u odnosu na inicijalno pripremljene nekompatibilizirane sustave PE/PA i čiste uzorke PE i PA. Najbolja poboljšanja mehaničkih svojstava daju kompatibilizirani sustavi s 20% i 80% polietilena.

Rezultati ranijih istraživanja [24] u kojima je provedena analiza mehaničkih svojstava mješavine PE/PA=80/20 uz dodatak gline i kompatibilizatora PEGMA u volumnim udjelu od 0.5 % do 2.5% u odnosu na PA pokazali su da dodatak kompatibilizatora značajno smanjuje vrijednosti Youngovog modula s obzirom na nekompatibilizirani sustav PE/PA=80/20. Naprezanje i istezanje u točki popuštanja poboljšani su dodatkom kompatibilizatora, te su prekidna čvrstoća i prekidno istezanje značajno poboljšani u usporedbi s nekompatibiliziranom mješavinom PE/PA=80/20. Možemo zaključiti da su rezultati ranijih istraživanja pokazali slične rezultate kao i kompatibilizirane mješavine PE/PA/PEGMA s različitim omjerima polietilena i poliamida istraživane u ovom radu.

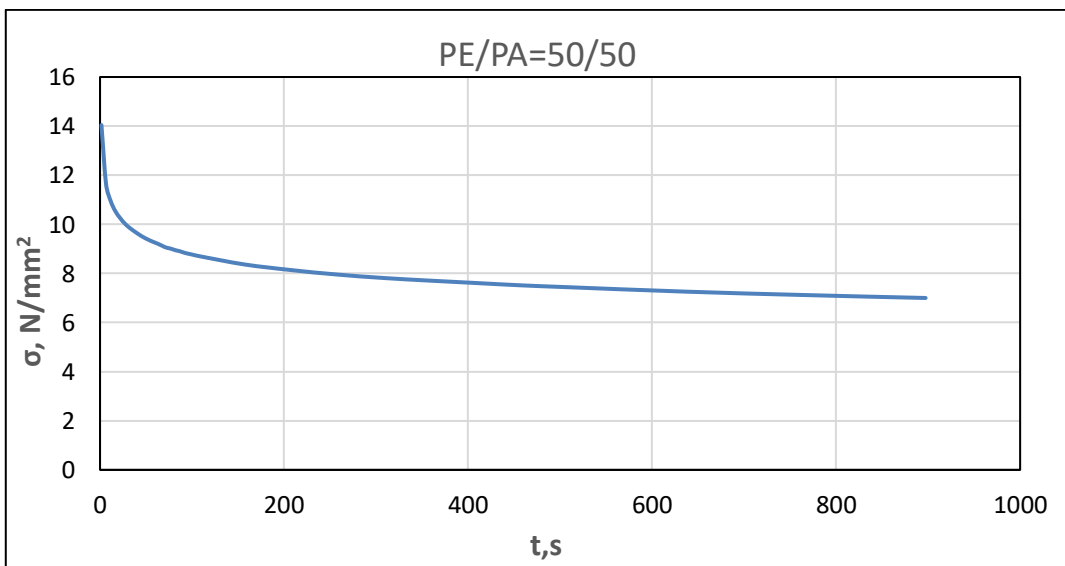
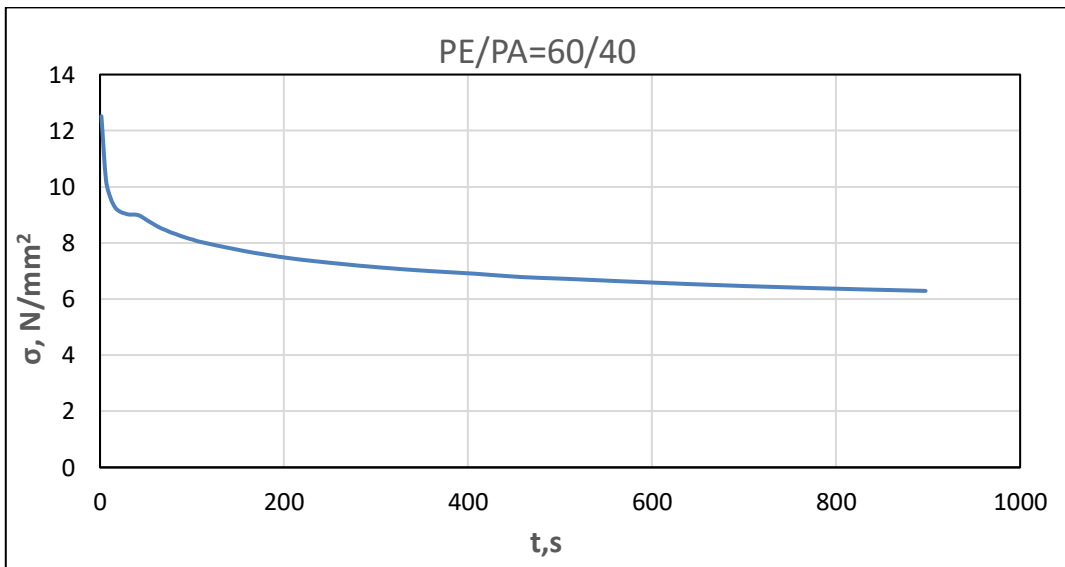
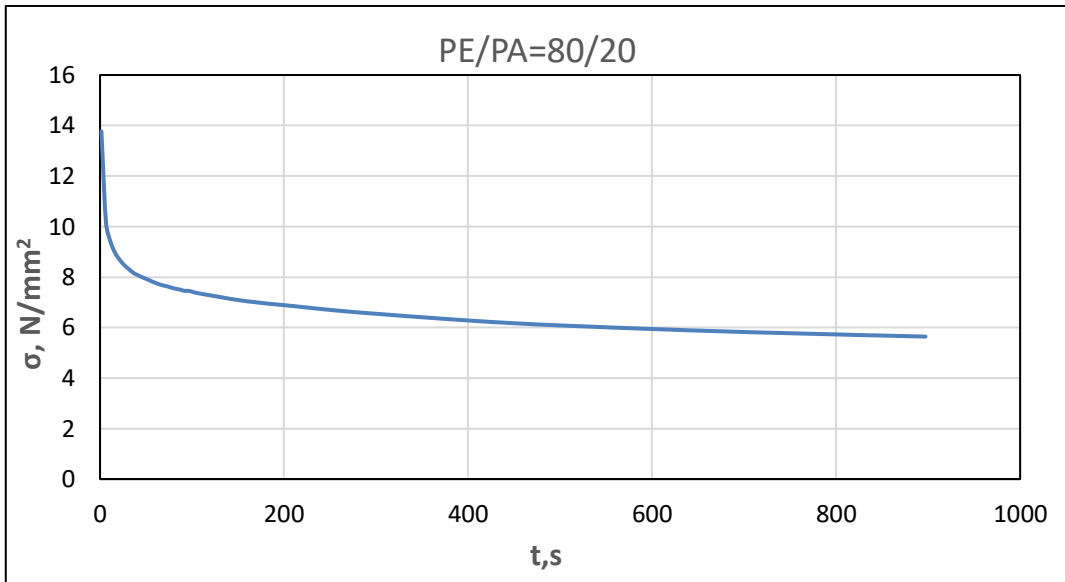
#### 4.1.2. Relaksacijska svojstva polimera i PE/PA mješavina

Testom relaksacije napreznja određena su relaksacijska svojstva polietilena (PE), poliamida (PA) i njihovih mješavina u različitim omjerima sa i bez kompatibilizatora PEGMA. Test je proveden u uvjetima navedenim u eksperimentalnom djelu (poglavlje 3.4). Test se provodi tako da u definiranom vremenu prati iznos sile (F), točnije prati se relaksacija napreznja u vremenu pri konstantnoj deformaciji. Naime, ako naglo ostvarimo deformaciju tj. viskoelastično tijelo rastegnemo i deformaciju zatim održavamo konstantnom napreznje potrebno za održavanje te deformacije postupno se smanjuje. Brzina uspostavljanja ravnotežnog stanja kao i iznos ravnotežnog napreznja ovisi o vrsti ispitivanog uzorka.

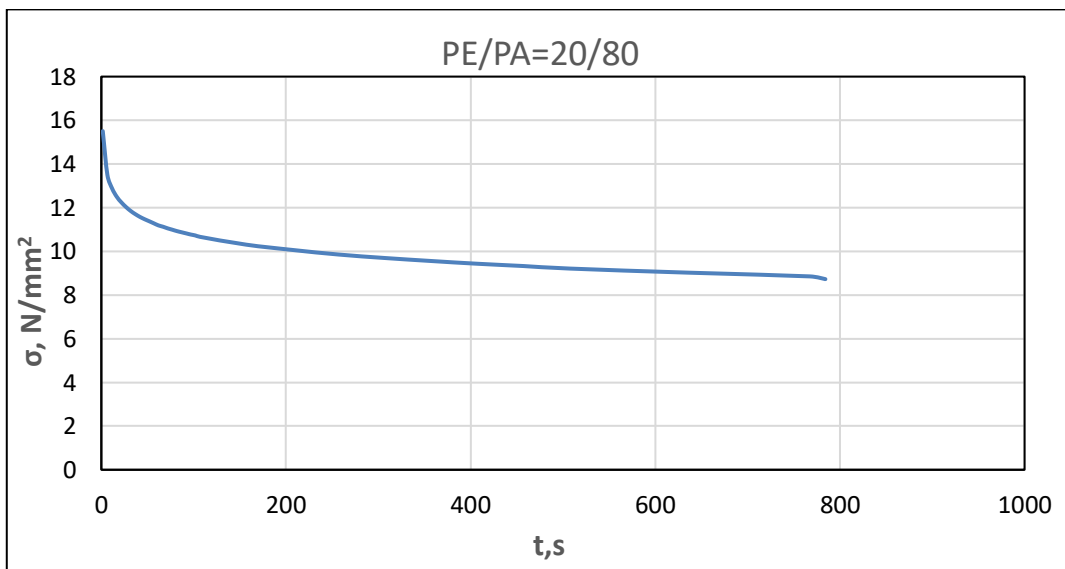
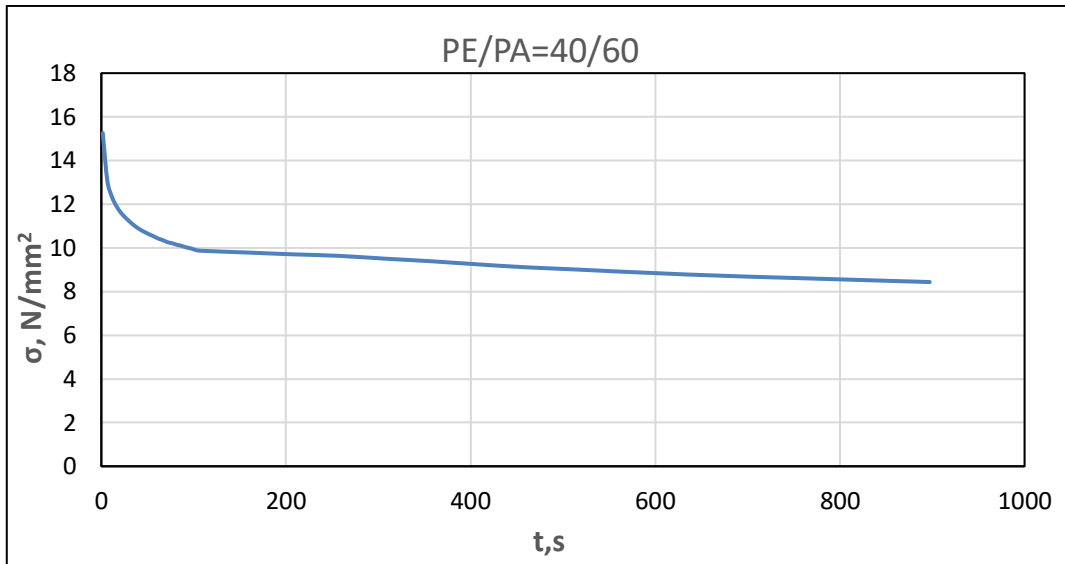
Ovisnosti relaksacijskog napreznja o vremenu koje su dobivene iz podataka testa relaksacije prikazane su na slikama 26., 27. i 28. Na slici 26. uočava se brzi pad napreznja u početnom djelu ispitivanog uzorka PE, dok je pad napreznja sporiji u ispitivanom uzorku PA. Naime, PA ima prisutne polarne amidne skupine koje omogućavaju stvaranje jakih vodikovih veza između karbonilnih i amino skupina, te se sastoje od strogo uređene kristalne faze. Zbog kristalne faze koja doprinosi krutosti ispitivanog PA potrebna je velika sila da bi se postigla određena deformacija. PE je na mjerenoj temperaturi u viskoelastičnom stanju, ali sadrži velik udio kristalne faze koja povećava čvrstoću materijala. Naime, PE ima najveću brzinu relaksacije u prvih 60 s jer ima fleksibilnije makromolekule koje mogu odgovarati na napreznja. Pod utjecajem vanjske sile uzorak se deformira, te se makromolekule nalaze u neravnotežnom stanju iz kojeg se nastoje vratiti u svoj prvobitni položaj ili kažemo da makromolekule relaksiraju. PE najbrže odgovara na utjecaj vanjske sile i ima najmanje zaostalo napreznje s obzirom da PE ima fleksibilnije lance.



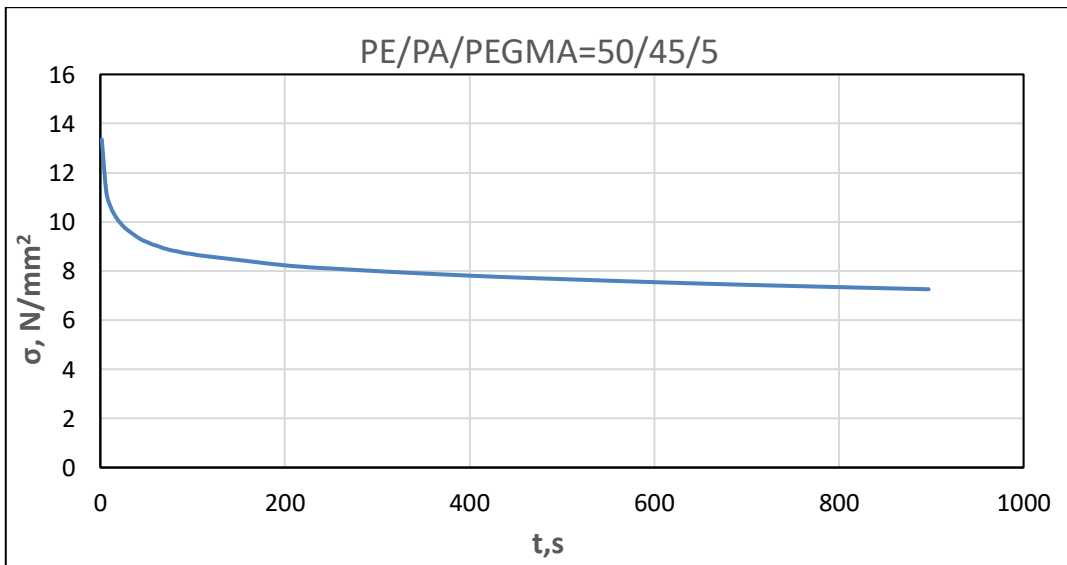
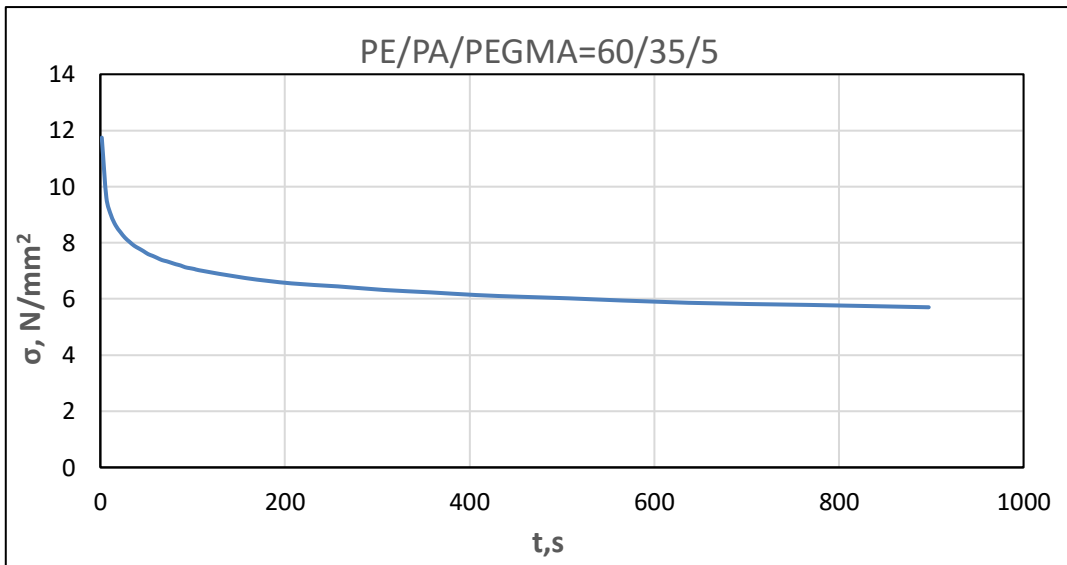
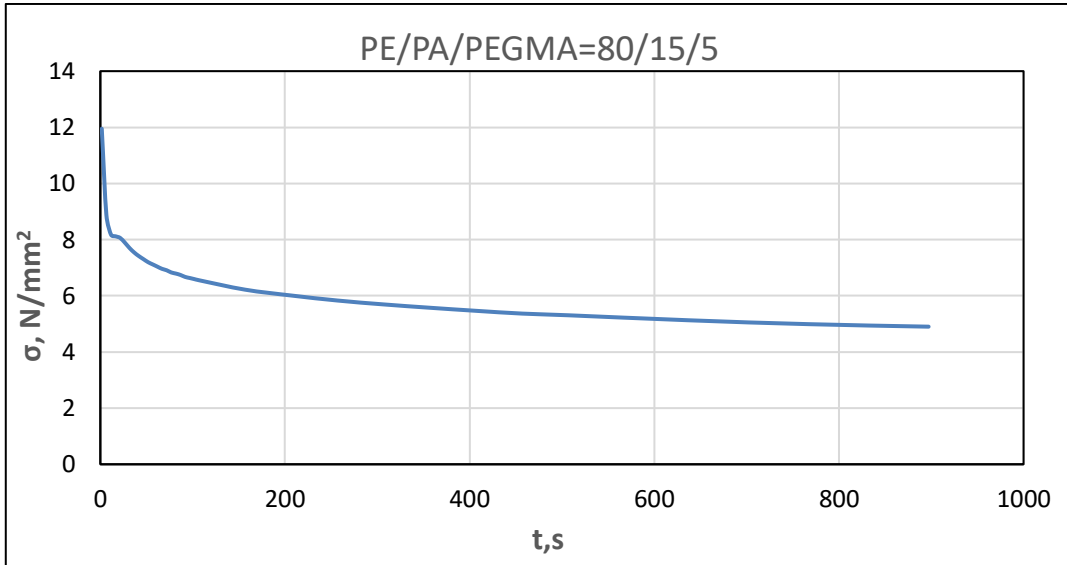
**Slika 26.** Ovisnosti naprežanja u vremenu dobivene testom relaksacije naprežanja za čiste uzorke polietilena i poliamida

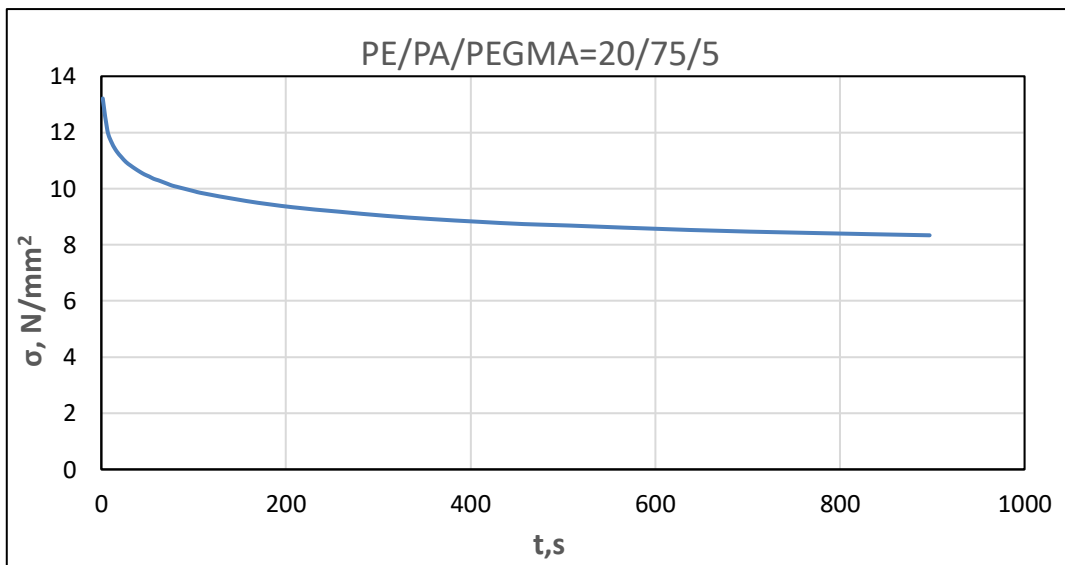
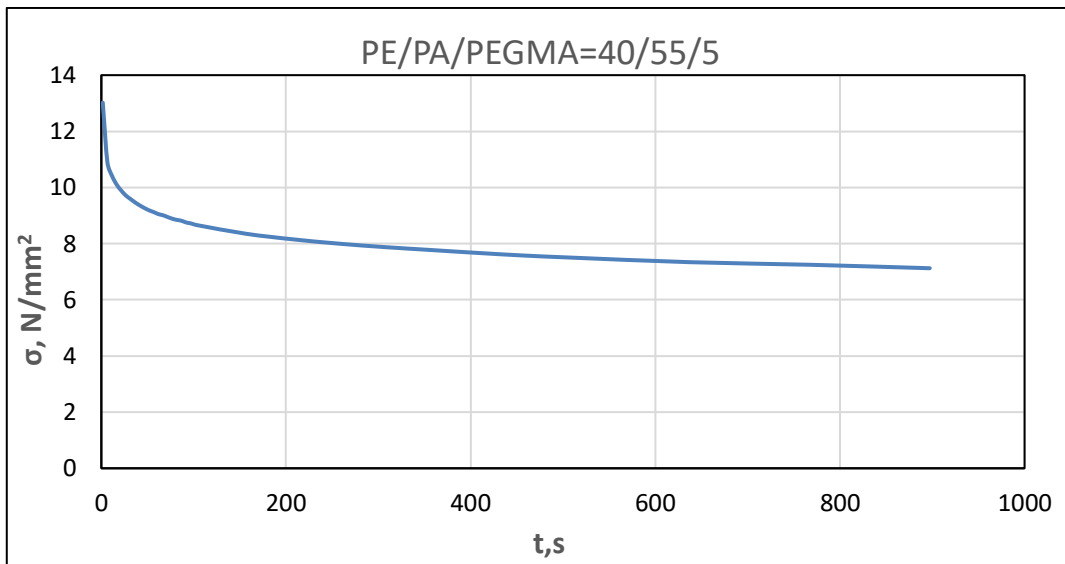






**Slika 27.** Ovisnosti naprezanja u vremenu dobivene testom relaksacije naprezanja za nekompatibilizirane sustave





**Slika 28.** Ovisnosti naprežanja u vremenu dobivene testom relaksacije naprežanja za kompatibilizirane sustave

Karakteristične vrijednosti dobivene iz testa relaksacije prikazane su u tablici 5., gdje je :

- $\sigma_{H0}$ , N/mm<sup>2</sup> - najveće, početno naprezanje koje materijal dostigne nakon deformacije
- $\Delta\sigma$ , % - smanjenje naprezanja nakon 60 sekundi u odnosu na početno naprezanje, izračunato prema formuli:

$$\Delta\sigma = \frac{\sigma_{H0} - \sigma_{60s}}{\sigma_{H0}} * 100$$

- $\sigma_{ZN}$ , % - zaostalo naprezanje nakon 900 sekundi u odnosu na početno naprezanje, izračunato prema formuli:

$$\sigma_{ZN} = \frac{\sigma_{900s}}{\sigma_{H0}} * 100$$

**Tablica 5.** Karakteristične veličine dobivene testom relaksacije naprezanja za ispitivane polimere

<b>Uzorak bez kompatibilizatora</b>	$\sigma_{H0}$ /N mm <sup>-2</sup>	$\Delta\sigma$ / %	$\sigma_{ZN}$ /%
PE	14.76	48.3	36.1
PA	15.04	22.2	63.5
PE/PA=80/20	13.76	43.7	41.0
PE/PA=60/40	12.52	31.3	50.3
PE/PA=50/50	14.04	34.3	49.8
PE/PA=40/60	15.26	31.7	55.3
PE/PA=20/80	15.51	32.8	54.4
<b>Uzorak s kompatibilizatorom</b>			
PE/PA/PEGMA=80/15/5	11.95	41.1	41.0
PE/PA/PEGMA=60/35/5	11.74	36.5	48.6
PE/PA/PEGMA=50/45/5	13.35	32.4	54.3
PE/PA/PEGMA=40/55/5	13.02	30.5	54.7
PE/PA/PEGMA=20/75/5	13.21	22.1	63.1

Smanjenje naprezanja nakon 60 sekundi u odnosu na početno naprezanje ( $\Delta\sigma$ ) mjera je početne brzine relaksacije i izračunato je prema jednadžbi 1 za čiste uzorke PE i PA, te kompatibilizirane i nekompatibilizirane sustave. Smanjenje naprezanja nakon 60 sekundi u odnosu na početno naprezanje prikazano je u tablici 1. iz koje je vidljivo da najveće smanjenje naprezanja ima čisti uzorak PE od 48,3%, a najmanje smanjenje naprezanja čisti uzorak PA u iznosu od 22,2%. Početna brzina relaksacije za nekompatibilizirane sustave nalazi se u rasponu od 33% do 43% , navedene vrijednosti za većinu nekompatibiliziranih sustava PE/PA su manje od vrijednosti za čisti uzorak PE i veće od čistog uzorka PA. Početna brzina relaksacije u kompatibiliziranim sustavima kreće se u rasponu od 22% do 41%. Najveću početnu brzinu relaksacije ima uzorak PE/PA/PEGMA=80/15/5 što je i očekivano s obzirom na veliki udio polietilena u uzorku. Dodatak kompatibilizatora većini sustava se smanjuje početna brzina relaksacije s obzirom na nekompatibilizirane sustave, međutim uzorak PE/PA/PEGMA=60/35/5 ima veću početnu brzinu relaksacije s obzirom na nekompatibilizirani uzorak PE/PA=60/40. Za sustav PE/PA =20/80 početna brzina relaksacije značajno se smanjuje dodatkom kompatibilizatora PEGMA, naime u nekompatibiliziranom sustavu iznosi 32,8%, a u kompatibiliziranom uzorku PE/PA/PEGMA=20/75/5 je 22,1%.

Zaostalo naprezanje nakon 900 sekundi u odnosu na početno naprezanje izračunato prema jednadžbi 2 za čiste uzorke PE i PA, te kompatibilizirane i nekompatibilizirane sustave prikazano je na tablici 5. Fleksibilnost i gibljivost polietilenskih lanaca je puno veća nego što je u poliamidu, te zato PE ima najmanje zaostalo naprezanje nakon 900 sekundi u odnosu na početno naprezanje. Vidljivo je da su vrijednosti za sve kompatibilizirane sustave veće od vrijednosti za čisti uzorak PE, te se nalaze u rasponu od 41% do 63,1%. Za sustav PE/PA/PEGMA=20/75/5 zaostalo naprezanje nakon 900 sekundi u odnosu na početno naprezanje povećava se dodatkom kompatibilizatora PEGMA s obzirom na nekompatibilizirani sustav PE/PA=20/80, odnosno dolazi do znatnije promjene konformacija makromolekula. U ostalim ispitivanim nekompatibiliziranim i kompatibiliziranim sustavima zaostalo naprezanje nakon 900 sekundi u odnosu na početno naprezanje znatno se ne mijenja, ali za sve ispitivane sustave je manje nego za čisti uzorak PA.

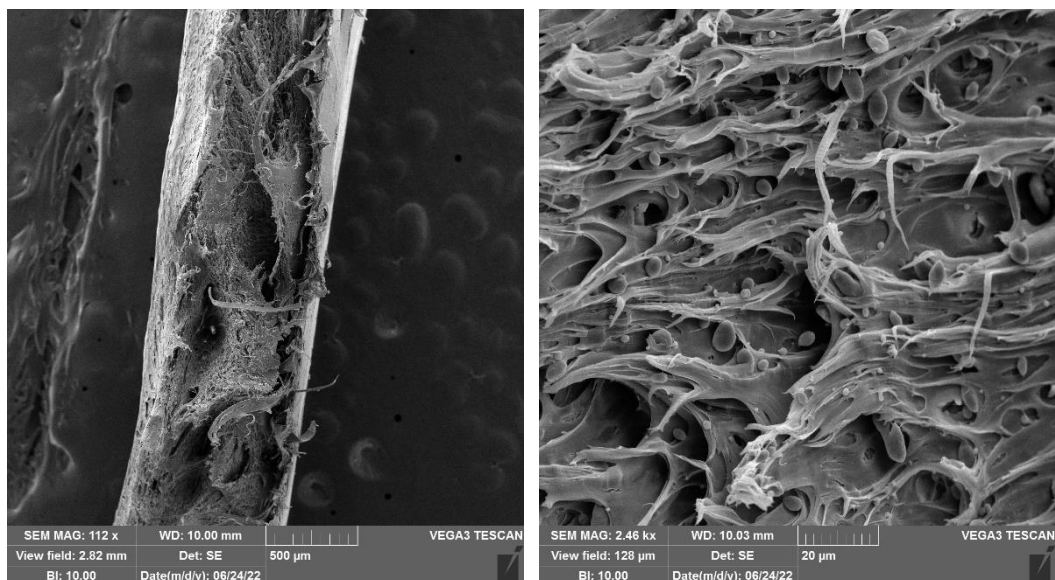
Rezultati promjene početne brzine relaksacije i vrijednosti zaostalog naprezanja nakon 900 sekundi u odnosu na početno naprezanje istraživanih mješavina bez i s kompatibilizatora upućuju da se dodatkom kompatibilizatora PEGMA usporava relaksacija i da se povećava zaostalo naprezanje nakon 900 sekundi u odnosu na početno naprezanje koje je najveće u

kompatibiliziranom uzorku PE/PA/PEGMA=20/75/5 što se može pripisati smanjenju njihove gibljivosti u prisutnosti PEGMA i velikom udjelu PA u uzorku.

#### **4.1.3. Morfologija i mehanizam popuštanja polimera i PE/PA mješavina**

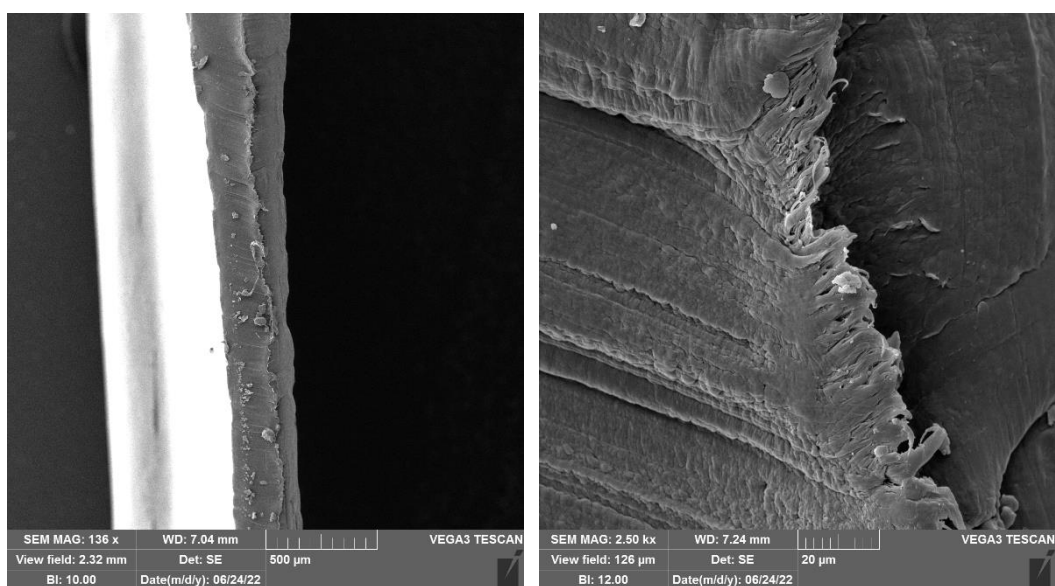
Za određivanje morfologije i mehanizma popuštanja polimernih mješavina često korištena mikroskopska tehnika je skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) kojom se određuje veličina i oblik faza u polimernoj mješavini, kao i adhezija između komponenata u mješavini. Praćena je površina ruba kidanja uzoraka koji su prethodno podvrgnuti rasteznom ispitivanju. Kako bi se polimerima povećala vodljivost, prije snimanja skenirajućim elektronskim mikroskopom, površine loma su naparene zlatom u inertnoj atmosferi argona. S obzirom na prethodno ispitana mehanička svojstva odabrane su nekompatibilizirane mješavine kojima je snimana mikrografija: PE/PA= 80/20, PE/PA=50/50 i PE/PA=20/80 prikazane na slikama 29., 31. i 33. s povećanjima od 100x i 2000x. Dalje, odabrane su kompatibilizirane mješavine PE/PA/PEGMA= 80/15/5, PE/PA/PEGMA=50/45/5 i PE/PA/PEGMA=20/75/5 koje su prikazane na slikama 30., 32. i 34. s povećanjima od 100x i 2000x.

Na slici 29. prikazane su SEM mikrografije površine loma PE/PA= 80/20 pri povećanju od 100x (lijevo) i 2000x (desno). Nakon rasteznog ispitivanja vidljive su paralelna vlakna koja su orijentirana u smjeru naprezanja, odnosno došlo je do istezanja lanaca. Na slikama se također uočava neravnomjerna i hrapava površina loma. PE je polimer kojeg karakterizira velika vrijednost prekidnog istezanja, s obzirom na veliki udio PE u promatranom uzorku uočavamo plastične deformacije u obliku snopova makromolekula koje odgovaraju mehanizmu kidanja ovog materijala. Uočavaju se čestice dispergirane faze, odnosno vidljiva je prisutnost dviju faza.



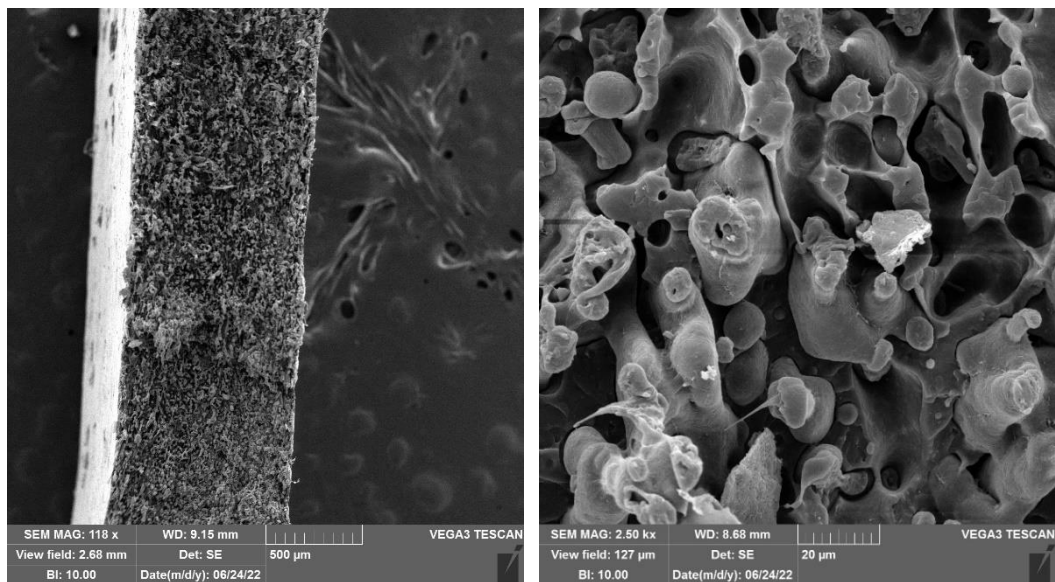
**Slika 29.** SEM mikrografije površine loma PE/PA= 80/20 pri povećanju od 100x (lijevo) i 2000x (desno)

Na slici 30. prikazane su SEM mikrografije površine loma PE/PA/PEGMA= 80/15/5 pri različitim povećanjima, te se uočava ravna i glatka površina loma. Dodatkom kompatibilizatora PEGMA veličina čestica postala je manja, te su one fino dispergirane uz postignute dobre interakcije između faza. Velika razlika u morfologiji, nekompatibilizirane i kompatibilizirane mješavine s 80% udjela polietilena u skladu je s mehaničkim svojstvima ovih mješavina koja se jako razlikuju.



**Slika 30.** SEM mikrografije površine loma PE/PA/PEGMA= 80/15/5 pri povećanju od 100x (lijevo) i 2000x (desno)

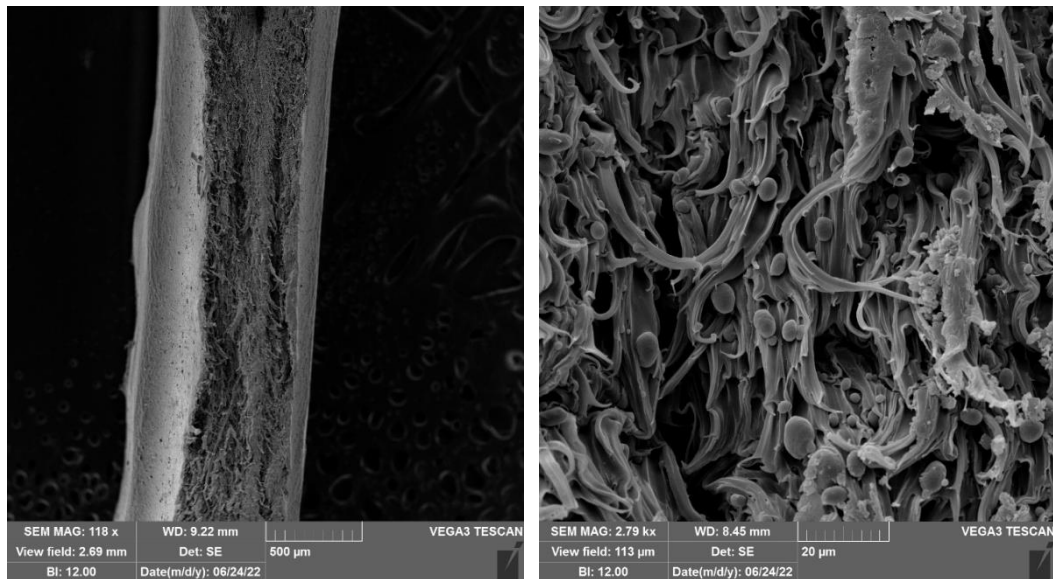
Na slici 31. prikazane su mikrografije nekompatibiliziranog uzorka PE/PA= 50/50 gdje uočavamo hrapavu površinu nakon rasteznog ispitivanja. Morfologija ovog sustava je kokontinuirana ali su vidljive i domene dispergirane faze. Posljedice slabe adhezije na međupovršini dviju faza jasno su izražene u obliku glatkih površina između dviju faza. Šupljine predstavljaju mikropukotine koje iniciraju lom uzorka uslijed djelovanja vanjske sile. S obzirom na da ovaj sustav nije dostigao naprezanja u točki popuštanja već je do kidanja materijala došlo pri niskim deformacijama, mehanička svojstva uzorka odgovaraju morfologiji ove mješavine.



**Slika 31.** SEM mikrografije površine loma PE/PA= 50/50 pri povećanju od 100x (lijevo) i 2000x (desno)

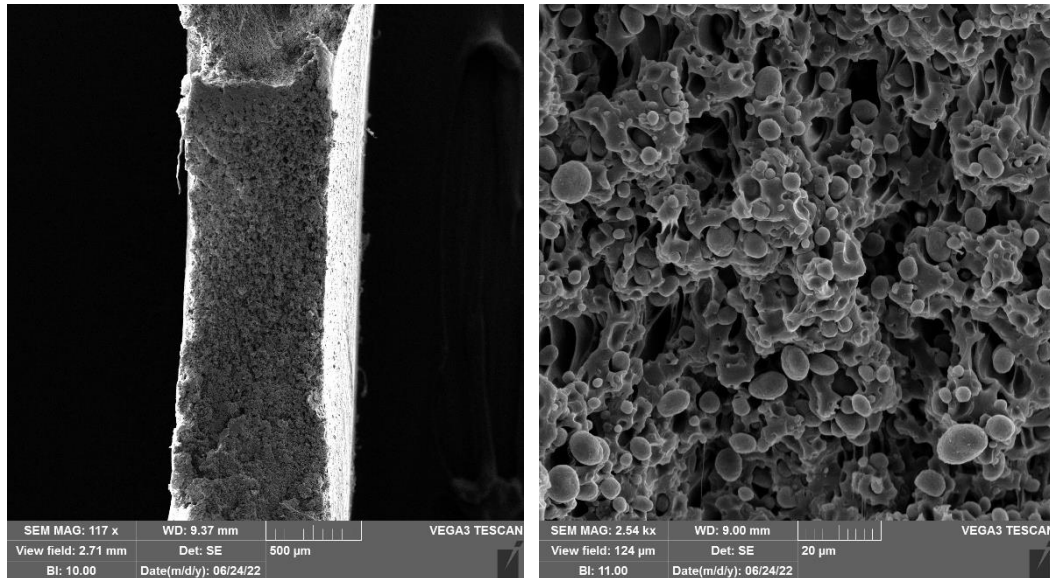


Dodatkom kompatibilizatora PEGMA u promatrani ustav, morfologija se značajno mijenja. Na slici 32. ne uočavamo kokontinuiranu morfologiju već je diskontinuirana faza dijelom vidljiva u obliku manjih čestica, čiji broj ne odgovara udjelu polimera. Na temelju SEM mikrografija nije moguće utvrditi da li čestice dispergirane faze PE ili PA. Vidljive čestice mogu biti posljedica nedostatne količine kompatibilizatora PEGMA. Može se pretpostaviti da je kompatibilizator imao ulogu kompatibilizacije većine dodirnih površina između faza ali zbog nedostatne količine komptibilizatora dio faze je preostao u obliku dispergiranih čestica. Može se zaključiti da dodatak kompatibilizatora povoljno utječe na mehanička svojstva promatranog uzorka jer neznatno smanjuje dispergiranu fazu i povećava adheziju. Dobivene mikrografije pokazuju znatnu razliku u morfologiji i adheziji na međupovršini nekompatibiliziranog i kompatibiliziranog sustava s 50 % PE koja uzrokuje znatnu razliku u mehaničkim svojstvima a posebice prekidnim karakteristikama.



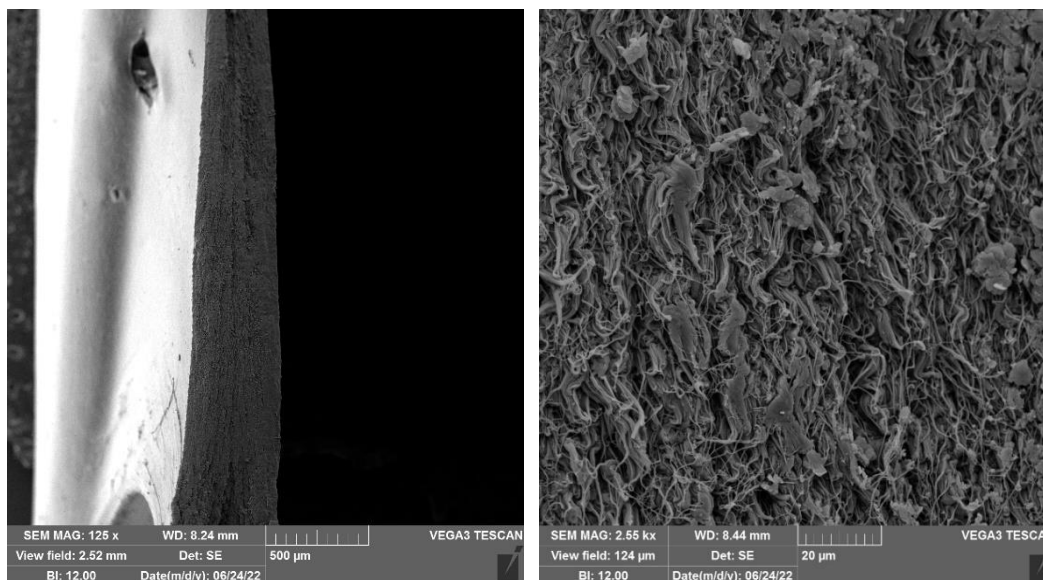
**Slika 32.** SEM mikrografije površine loma PE/PA/PEGMA= 50/45/5 pri povećanju od 100x (lijevo) i 2000x (desno)

Na slici 33. za mješavinu PE/PA= 20/80 primjećuje se izostanak plastičnih deformacija što odgovara površini loma PA koji je većinski polimer u ovoj mješavini. Uočavaju se velike sferične domene dispergirane faze PE, koje su glatke površine, što upućuje na slabu adheziju na međupovršini između faza. U ovom sustavu mehanizam popuštanja je odvajanje na međupovršini PE/PA.



**Slika 33.** SEM mikrografije površine loma PE/PA= 20/80 pri povećanju od 100x (lijevo) i 2000x (desno)

Na slici 34. prikazane su SEM mikrografije površine loma kompatibilizirane mješavine PE/PA/PEGMA= 20/75/5. Kako se može vidjeti na grafičkom prikazu ovisnosti napreznja o istezanju (slika 20.) dodatkom kompatibilizatora PEGMA došlo je do poboljšanja mehaničkih svojstava, kao što prikazuju snimljene mikrografije. Morfologija kompatibiliziranog sustava znatno se razlikuje od nekompatibiliziranog budući da pri većem povećanju (2000x) nisu vidljive domene dispergirane faze, što upućuje na jako dobar učinak kompatibilizatora.



**Slika 34.** SEM mikrografije površine loma PE/PA/PEGMA= 20/75/5 pri različitim povećanjima

Na temelju mikrografija površina loma kompatibiliziranih i nekompatibiliziranih sustava, može se zaključiti da dodatak kompatibilizatora znatno utječe na morfologiju i adheziju te mehanizam popuštanja između PE i PA u mješavinama u širokom rasponu udjela pojedinih polimera. Očekivano je da će interakcije između faza znatno utjecati na mehaničko ponašanje uzoraka. Dodatak kompatibilizatora PEGMA mješavinama PE/PA poboljšava mehanička svojstva ispitivanih uzoraka zbog uže raspodjele veličine čestica dispergirane faze s obzirom na raspodjelu čestica nekompatibiliziranog sustava. Bolje međufazne interakcije prisutne u kompatibiliziranim sustavima također pridonose poboljšanju mehaničkih svojstava materijala.

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivana su mehanička svojstva čistih uzoraka polietilena (PE) i poliamida (PA), nekompatibiliziranih mješavina PE/PA i kompatibiliziranih mješavina PE/PA/PEGMA. Ispitivana su rastezna svojstva testom jednoosnog napreznja i relaksacijska svojstva testom relaksacije napreznja te morfologija i mehanizam popuštanja kompatibiliziranih i nekompatibiliziranih mješavina odabranih na temelju dobivenih mehaničkih svojstava. Morfologija odabranih polimernih mješavina određena je metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Analizirani su dobiveni podaci kako bi se dobio detaljniji uvid u učinak kompatibilizatora PEGMA.

- Dodatak kompatibilizatora PEGMA povećava napreznje u točki popuštanja ( $\sigma_y$ ) i istežanja u točki popuštanja ( $\epsilon_y$ ) u usporedbi s nekompatibiliziranim sustavima. Naime, sustavi bez kompatibilizatora s vrijednostima od 40% do 60 % PE pucaju prije nego dosegnu točku popuštanja, te se može zaključiti da kompatibilizacija sustava ima pozitivan učinak.
- Smanjenje vrijednosti Youngovog modula u kompatibiliziranim mješavinama u usporedbi s nekompatibiliziranim sustavima s istim udjelom PE ukazuje na smanjenje krutosti dodatkom kompatibilizatora PEGMA.
- Vrijednosti prekidne čvrstoće ( $\sigma_b$ ) kompatibiliziranih sustava PE/PA/PEGMA u kojima je udio PE 20% i 80% značajno se smanjuju dodatkom kompatibilizatora PEGMA u usporedbi s nekompatibiliziranim sustavima.
- Vrijednosti prekidnog istežanja ( $\epsilon_b$ ) kompatibiliziranih sustava više su u odnosu na nekompatibilizirane sustave. Dodatak kompatibilizatora PEGMA rezultira povećanjem prekidnog istežanja.
- Dodatkom kompatibilizatora PEGMA u PE/PA mješavinu povećava se rastezljivost i žilavost, a smanjuje krutost u odnosu na nekompatibilizirane sustave.

- Usporedbom relaksacijskih krivulja i vrijednosti početne brzine relaksacije i zaostalog naprezanja nakon 900 sekundi u odnosu na početno naprezanje može se zaključiti da se dodatkom kompatibilizatora PEGMA usporava relaksacija i povećava zaostalo naprezanje nakon 900 sekundi u odnosu na početno naprezanje
- Dobiveni rezultati ukazuju na kompatibilizirajući učinak PEGMA kompatibilizatora, posebice u mješavinama s 20% i 80% udjela PE.
- Usporedbom mikrografija može se zaključiti da dodatak kompatibilizatora PEGMA u PE/PA mješavinama pokazuje kompatibilizirajući učinak, budući da gruba morfologija nekompatibiliziranih mješavina dodatkom PEGMA postaje finija. Dodatak kompatibilizatora PEGMA smanjuje dispergiranu fazu i poboljšava međufazne interakcije.
- Dobivena poboljšanja mehaničkih svojstava mogu se pripisati strukturi reaktivnog PEGMA kompatibilizatora koji sadrži blokove PE koji su kompatibilni s PE fazom mješavine te blokove glicidil metakrilata koji sadrže epoksidnu skupinu koja reagira s amino skupinom PA faze mješavine. Rezultati provedenih istraživanja jasno pokazuju kako dodatak reaktivnog kompatibilizatora PEGMA pozitivno utječe na mehanička svojstva PE/PA mješavina.

## 6.LITERATURA

- [1] [www.stari.gradst.hr/files/katedre/k\\_14\\_gm/POLIMERNI%20%20MATERIJALI%20G.D](http://www.stari.gradst.hr/files/katedre/k_14_gm/POLIMERNI%20%20MATERIJALI%20G.D)  
OC (pristup 23. 5. 2022.)
- [2] Rogić, A., I. Čatić, I., Godec, D.: Polimeri i polimerne tvorevine, Zagreb, 2008.
- [3] Šimunić Ž., Polimeri u graditeljstvu, Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Zagreb, 2006, str. 12, 64, 125.
- [4] Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997.
- [5] Filipan, V., Osnove strojarstva, interna skripta, FKIT, Zagreb
- [6] Govorčin Bajsić E., Polimerne mješavine, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2012.
- [7] Čatić, I. Proizvodnja polimernih tvorevina, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2006.
- [8] Andričić B., Prirodni polimerni materijali, priručnik, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 2009.
- [9] Zbornik, Polimerni materijali i dodatci polimerima, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb: [https://bib.irb.hr/datoteka/231172.WPolymeric\\_materials\\_and\\_additives.pdf](https://bib.irb.hr/datoteka/231172.WPolymeric_materials_and_additives.pdf) (pristup: 17.5.2022.)
- [10] Coleman, J., Graf, F., Painter, P.C., Specific interactions and the miscibility of polymer blends, Technomic Publishing Co., Lancaster, PA.1991.
- [11] Paul, D. R., & Barlow, J. W. . *Polymer Blends. Journal of Macromolecular Science, Part C*, 18(1), 1980., str. 109–168.
- [12] Bogdanić G., Definicije osnovnih pojmova koji se odnose na polimerne mješavine, kompozite i višefazne polimerne materijale, Kem. Ind., 58 (2009) 367-399.
- [13] Khan, I., Mansha, M., Mazumder MAJ. Polymer Blends. In: Jafar Mazumder, M., Sheardown, H., Al-Ahmed, A.,. Functional Polymers. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series. Cham: Springer; 2006., p. 1-37.

- [14] Harrats, C., Groeninckx, G., Reactive processing of polymer blend using reactive compatibilization and dynamic crosslinking: Phase morphology control and microstructure – property relations, *Modification and Blending of Synthetic and Natural Macromolecules*, str. 178-207.
- [15] <https://www.sigmaaldrich.com/CH/de/product/aldrich/430862> (pristup: 2.6.2022.)
- [16] [https://www.researchgate.net/figure/The-repeating-of-polyethylene-Asinglepolyethylene-chain-can-include-thousands-of-its\\_fig2\\_237141800](https://www.researchgate.net/figure/The-repeating-of-polyethylene-Asinglepolyethylene-chain-can-include-thousands-of-its_fig2_237141800) (pristup: 2.6.2022.)
- [17] Palmer, R.J. Polyamides, plastics., Matyjaszewski, K., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*., Sveučilište Carnegie Mellon 3 (2007.)
- [18] Šubarić, D., Struktura i svojstva kompozita PA/TiO<sub>2</sub>, Diplomski rad, FKIT, 2019.
- [19] Stansbury J.W., Idacavage M.J., 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities, *Dent Mater.* 32, (2016.), 57–71.
- [20] Hell Z., Šimundić S., Vulić N., Ivanović – Surjan Z. Primjena polimernih materijala u pomorstvu, Zbornik radova MATEST '99 Zagreb, Hrvatsko društvo za kontrolu bez razaranja, 207-224, 1999.
- [21] Grosso, M. and Maffettone, P.L.: Fourier Transform Rheology: A New Tool to Characterize Material Properties, Napulj, 2011.
- [22] <https://microbenotes.com/scanning-electron-microscope-sem/> (pristup 7.6.2022.)
- [23] <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope> (pristup 7.6.2022.)
- [24] Huitric, J., Ville P., Mederic, T.. Solid-state mechanical properties of PE/PA blends filled with organoclay or compatibilized by a graft co-polymer, *Polymer Testing*, 70 (2018.), str. 208-214

## 7. ŽIVOTOPIS

Moje školovanje je započelo 2002. godine u Osnovnoj školi „Alojzija Stepinca“ u Zagrebu, te sam upisala srednju školu XI. Gimnaziju. Nakon završetka srednjoškolskog obrazovanja upisala sam sveučilišni preddiplomski studij kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, kojeg sam završila 2020. godine. Nakon njega, iste godine, upisala sam sveučilišni diplomski studij kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer kemijsko inženjerstvo u zaštiti okoliša.