

Optimiranje svojstava polimernih materijala za izradu mikroreaktora

Lovrinov, Tea

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:149:103083>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-01**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tea Lovrinov

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tea Lovrinov

OPTIMIRANJE SVOJSTAVA POLIMERNIH MATERIJALA ZA IZRADU
MIKROREAKTORA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada:

Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitnog povjerenstva:

Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić

Dr. sc. Zvonimir Katančić

Zagreb, rujan 2017.

Zahvaljujem svom mentoru doc. dr. sc. Domagoju Vrsaljku na stručnom vodstvu i savjetima prilikom izrade ovog rada, kao i na iskazanom povjerenju i pruženim prilikama tijekom studiranja.

Također se zahvaljujem dr. sc. Zani Hajdari Gretić na uloženom trudu i vremenu, kao i na brojnim savjetima pri izradi eksperimentalnog dijela rada.

Hvala mojoj obitelji na ljubavi i razumijevanju te hvala svim prijateljima koji su mi bili podrška tijekom studiranja.

Sažetak

Akrilonitril/butadien/stiren (ABS) je jedan od najčešće korištenih polimera za 3D tisak proizvoda. Cilj ovog rada bio je optimirati svojstva polimernih materijala na osnovi ABS-a za proizvodnju mikroreaktora navedenom tehnologijom. U tu su svrhu pripremljene mješavine ABS-a s polietilenom visoke (PE-HD) i polietilenom niske gustoće (PE-LD) u različitim omjerima. Osim navedenih, ispitane su i mješavine sa silikom te titanijevim dioksidom kao punilom kako bi se dobio uvid u njihov utjecaj kao kompatibilizatora između nemješljivih polimera.

Uzorci su pripremljeni umješavanjem u ekstruderu te su im određena mehanička svojstva rasteznim ispitivanjem. Mješavinama s najboljim mehaničkim svojstvima nadalje su ispitane toplinske karakteristike razlikovnom pretražnom kalorimetrijom te morfologija površine pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa.

Na temelju dobivenih rezultata zaključeno je kako dodatak polietilena ABS-u znatno mijenja njegova mehanička svojstva, prvenstveno smanjuje visoku vlačnu čvrstoću. Dodatak punila kod mješavina uglavnom djeluje povoljno na mehanička svojstva, a najbolje su rezultati pokazale mješavine s dodanih 5 % PE-LD-a, odnosno PE-HD-a. Ispitivanjem toplinskih svojstava i morfologije površine potvrđeno je kako korišteni polimeri stvaraju nemješljive sustave.

Ključne riječi: polimerne mješavine, kompozitni materijali, ABS, titanijev dioksid, silika, 3D tisak, mikroreaktor

Optimization of polymeric materials properties for manufacturing of microreactors

Abstract

Acrylonitrile/butadiene/styrene (ABS) is one of the most commonly used polymers for 3D printing of products. The aim of this paper was to optimize the properties of ABS based polymeric materials for 3D printing of microreactors. For this purpose, high-density polyethylene (PE-HD) and low density polyethylene (PE-LD) mixtures with ABS were prepared in different ratios. In addition to these, silica and titanium dioxide as fillers were also tested to provide an insight into their influence as a compatibilizer in blending these immiscible polymers.

The samples were prepared by melt mixing in Brabender plasticoder and their mechanical properties were determined by a tensile test. The selected mixtures were further tested for thermal properties by differential scanning calorimetry and surface morphology using a scanning electron microscope.

Based on the obtained results, it was concluded that the addition of polyethylene to ABS significantly alters its mechanical properties, primarily reducing the high tensile strength. The addition of filler to the blend mostly works favorably on the mechanical properties, and the best results were achieved by the blends in which 5 % PE-LD or PE-HD were added. By examining the thermal properties and surface morphology, it was confirmed that the polymers create immiscible blends.

Keywords: polymer blends, composite materials, ABS, titanium dioxide, silica, 3D print, microreactors

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Teorijski uvod	2
2.1	Polimeri	2
2.1.1	Podjela polimera.....	2
2.1.2	Nadmolekulna struktura polimera	3
2.2	Polimerne mješavine	4
2.2.1	Kompatibilizacija polimernih mješavina dodatkom mineralnog punila	5
2.3	Akronitril/butadien/stiren (ABS).....	6
2.4	Polietilen.....	8
2.4.1	Polietilen niske gustoće (PE-LD).....	9
2.4.2	Polietilen visoke gustoće (PE-HD)	10
2.5	Mikroreaktori.....	11
3	Eksperimentalni dio	13
3.1	Materijali	13
3.1.1	Polimeri.....	13
3.1.2	Punila.....	13
3.2	Priprema mješavina	13
3.3	Karakterizacija uzoraka	15
3.3.1	Rastezno ispitivanje.....	15
3.3.2	Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC).....	17
3.3.3	Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)	18
4	Rezultati i rasprava	20
4.1	Mehanička svojstva	20
4.1.1	Mehanička svojstva polimera i polimernih mješavina ABS/PE-LD.....	20
4.1.2	Mehanička svojstva polimera i polimernih mješavina ABS/PE-HD	28
4.2	Toplinska svojstva uzoraka	37

4.3	Morfološka svojstva materijala	43
5	Zaključak	54
6	Literatura	56
7	Životopis.....	58

1 Uvod

Aditivne tehnologije, ili popularno nazvano *3D printanje*, skupni je naziv za tehnike u kojima se materijal slaže sloj po sloj do izgradnje željene trodimenzionalne strukture. U tu se svrhu danas koristi mnoštvo materijala, a neki od njih su termoplasti, fotopolimeri, šećeri, staklo, keramika itd. Ipak, najčešće korišteni su termoplasti, zbog svog lakog rukovanja, sigurnosti i cijene.

Akrilnitril/butadiene/stiren (ABS) je, uz polilaktid (PLA), najčešće korišteni materijal za najpoznatiju aditivnu tehnologiju – metodu taložnog srašćivanja (FDM, eng. *Fused Deposition Modelling*). ABS je kopolimer stirena i akrilonitrila modificiran butadienskom gumom. Često se koristi zbog svojih odličnih fizikalnih i mehaničkih svojstava u svakodnevnom životu (igračke, kućišta za manje kućanske aparate, interijer automobila itd.) Međutim, tema je mnogih istraživanja na koji način utjecati na povišenje staklišta ABS-a i dobiti bolju toplinsku stabilnost pa se s tim ciljem često provodi miješanje s polikarbonatom (PC) te polimetilmetakrilatom (PMMA). [1] Drugi je način dodatak punila u polimernu matricu i to se kod mnogih istraživanja gdje je korišteno nanopunilo pokazalo uspješnim. [2]

U ovom se radu ispitivao utjecaj dodatka različitih udjela poletilena visoke i niske gustoće ABS-u na toplinska i mehanička svojstva dobivenih mješavina, kao i na njihovu morfologiju. Kao treća komponenta u sustavu, korišteni su titanijev dioksid i silika ne bi li se ispitao utjecaj nanopunila na polimere i polimerne mješavine. Cilj rada bio je dobiti materijal pogodan za 3D tiskanje mikroreaktora.

2 Teorijski uvod

2.1 Polimeri

Polimeri su makromolekulni spojevi sastavljeni od velikog broja ponavljajućih jedinica, monomera, međusobno povezanih kovalentnom vezom. Naziv polimer je grčkog podrijetla, a nastao je od dvije riječi - *poli* (mnogo) i *meros* (dio). Prvi je put upotrebljen 1833. godine kada je Jons Jakob Berzelius tako nazvao spojeve koji imaju jednaki sastav, a razlikuju se veličinom molekule mase. Danas se pod pojmom polimera podrazumijevaju sve sintetski priređene makromolekule (procesima polimerizacije) te modificirane prirodne makromolekule. Polimerizacija je kemijska reakcija kojom monomeri (niskomolekulni spojevi) međusobnim vezama stvaraju polimere. [3]

2.1.1 Podjela polimera

Polimerne se tvari razvrstavaju na nekoliko načina i skupina: [3]

● *Prema podrijetlu*




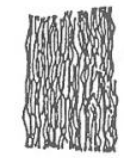



- Prirodni polimeri (celuloza, škrob, kaučuk, svila, vuna, pamuk i biopolimeri)
- Sintetski polimeri
 - prema reakcijskom mehanizmu nastajanja:
 - stupnjeviti
 - lančani
 - prema vrsti ponavljanih jedinica
 - homopolimeri (jedna vrsta ponavljanih jedinica)
 - kopolimeri (dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica)
 - prema oblicima makromolekula
 - linearni
 - razgranati
 - umreženi

● *Prema primjenskim svojstvima*

- poliplasti: plastomeri i duromeri
- elastomeri
- vlakna

- premazi, ljepila, veziva, funkcionalni polimer (katalizatori, ionski izmjenjivači, membrane, poboljšivači viskoznosti itd.)

Na temelju njihovog ponašanja na povišenim temperaturama, polimeri se mogu podijeliti u tri skupine: duromere, plastomere i elastomere. (Slika 1) [4]

Vrste polimera Struktura	PLASTOMERI				ELASTOMERI		DUROMERI
	amorfni		kristalasti		elasto-plastomeri	umreženi	
	linearna	granata	linearna		rahlo umrežena		
shematski prikaz strukture							
strukturna sredenost	amorfna		djelomice kristalna, izotropna	djelomice kristalna, anizotropna	amorfna do slabo sredena		amorfna

Slika 1 Podjela polimera

Plastomeri (termoplasti) su polimerni materijali lineranih i razgranatih makromolekula. Topljivi su i taljivi te zagrijavanjem do temperature mekšanja i taljenja ne mijenjaju kemijsku strukturu i mogu se oblikovati po želji. Uzastopnim zagrijavanjem i hlađenjem ne mijenjaju osnovna svojstva.

Elastomerni materijali sastoje se od rahlo prostorno umreženih makromolekula, te oni na sobnoj temperaturi mogu biti višestruko produljeni te trenutačno vraćeni na početnu duljinu nakon prestanka naprežanja. Oni su netopljivi, netaaljivi i bubre.

Elastoplastomeri (termoplastična guma) su skupina polimera koji imaju elastična svojstva kao elastomeri, a pri promjeni temperature omekšavaju ili se skrućuju kao plastomeri.

Duromeri su gusto prostorno umrežene makromolekuli koji se ne tale, ne tope i ne bubre.

2.1.2 Nadmolekulna struktura polimera

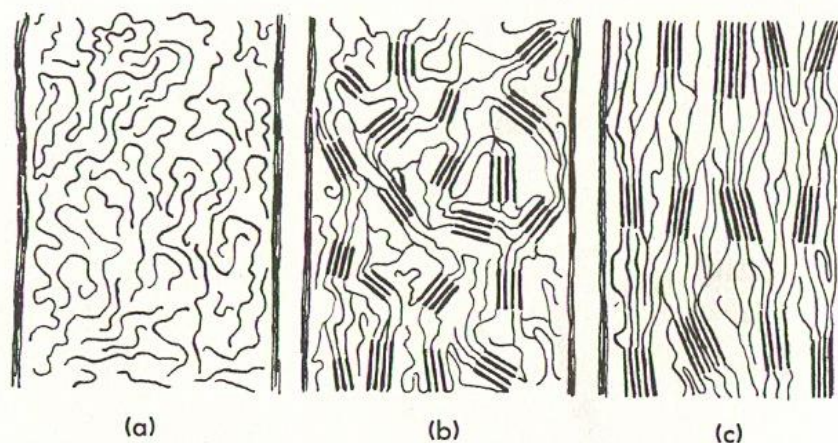
Makromolekule prilikom povezivanja mogu biti različito prostorno raspoređene i povezane pa tako nastaju nadmolekulne strukture različitih stupnjeva sredenosti, od potpuno nesređenih, amorfni, kao u kapljevinama, do sređenih, kristalnih područja, kada dolazi do ponavljanja određenog strukturnog trodimenzijskog motiva. [3]

Potpuno amorfna struktura karakterizirana je nepostojanjem pravilnog poretka molekula, već se sustav i u čvrstom stanju nalazi u stanju nereda. Takvi se polimeri sastoje od dugih lanaca

koji su međusobno isprepleteni i, budući da nema međusobnih steričkih smetnji, gibaju se tzv. Brownovim gibanjem. Ta se pokretljivost lanaca karakterizira temperaturom staklastog prijelaza. (Slika 2a)

Kristalinične polimere karakterizira kristalna faza, koja nije u potpunosti pravilna kristalna struktura, već semikristalna, što znači da kristalnost nije na atomskom nivou već na nadmolekulskom, gdje su lanci uredno, pravilno posloženi i pritom su međusobno povezani sekundarnim vezama. Stupanj kristalnosti polimera karakterizira se entalpijom taljenja. (Slika 2b) [5]

Polimeri samo u iznimnim slučajevima mogu stvarati jedinične kristale, a inače se sastoje od kristalnih područja u amorfnoj matrici. Većina polimera ima ili amorfnu ili djelomično kristalnu strukturu, a moguće je i djelovanjem vanjske sile na polimer promijeniti orijentaciju makromolekulnih lanaca te dobiti orijentirani polimer. (Slika 2c)



Slika 2 Nadmolekulna struktura polimera: (a) Amorfni polimer (b) Kristalasti polimer (c) Orijentirani polimer [6]

2.2 Polimerne mješavine

Polimerne mješavine nastaju miješanjem dvaju ili više polimera u svrhu dobivanja jednofaznih ili višefaznih polimernih sustava koji pokazuju poboljšana svojstva u odnosu na polazne polimere. Svojstva nastalih polimernih mješavina ovise o svojstvima komponenata, o morfologiji nastalih mješavina te o međudjelovanjima komponenata u mješavinama. [3]

Nastali se sustavi dijele na mješljive, nemješljive i djelomično mješljive mješavine. Nemješljivost će uzorkovati heterogenu strukturu, dok će mješljivost na molekularnoj razini proizvesti homogenu strukturu, odnosno doći će privlačenja polimer-polimer. Većina

polimernih sustava ipak stvara nemješljive smjese, koje su u ravnoteži dvofazni sustavi ili su mješljivi samo u užim granicama sastava i temperature. Djelomično mješljive polimerne mješavine mješljive su samo pri određenim sastavima.

Polimeri se najčešće miješaju kako bi se poboljšalo svojstvo jednog od polaznih polimera, kako bi se smanjila cijena proizvodnje dodatkom jeftinijeg polimera u skuplji, u svrhu industrijske reciklaže ili kako bi se dobila mješavina određenih svojstava. [7]

Priprema polimernih mješavina provodi se mehaničkim miješanjem polimernih taljevina, reaktivnim miješanjem, miješanjem polimernih emulzija te lijevanjem mješavina iz otopina. Najekonomičniji način je mehaničko miješanje, koje se dijeli na ekstrudiranje i umješavanje u gnjetilici i obično rezultira lošijom dispergiranošću. [7]

2.2.1 Kompatibilizacija polimernih mješavina dodatkom mineralnog punila

Kompatibilizacija je postupak modifikacije svojstava na međusloju nemješljivih polimernih mješavina, koja kao rezultat daje smanjenje napetosti što dovodi do poboljšanje interakcije između faza. Konačni materijal, ukoliko je adhezija mala, pokazuje loša mehanička svojstva te stoga formiranje veza (kemijskih ili fizikalnih) dovodi do smanjenja međufazne napetosti i poboljšane adhezije. Dva su osnovna načina kompatibilizacije: dodatak odgovarajućeg blok ili cijepljenog kopolimera i dodatak reaktivnog polimera, a moguć je još dodatak mineralnog punila kao kompatibilizatora.

Mnoga su istraživanja pokazala kako materijali u koje je dodano mineralno punilo imaju veću krutost, smanjenu žilavost i povećanu toplinsku stabilnost. Pritom je bitno da čestice punila budu dobro dispergirane, a u slučaju nesimetričnih čestica važnu ulogu ima i njihova orijentacija. Ostali čimbenici koji utječu na svojstva polimera s dodanim punilom su priroda polimera, veličina mineralnih čestica te kemijski sastav punila itd. [7]

U pravilu, dodatkom većih čestice punila dolazi do pogoršavanja svojstava, promjene oblika i loma materijala, dok sitnije čestice poboljšavaju svojstva materijala. Razlog tomu je njihova velika specifična površina koja uvjetuje bolji kontakt između matrice i punila te na taj način osigurava bolju adheziju i poboljšanje svojstava. Međutim, sitnije su čestice sklone aglomeraciji koja može dovesti do lošije homogenosti, krutosti i savojne žilavosti.

U posljednje se vrijeme brojna istraživanja bave utjecajem nanopunila na morfologiju nemješljivih polimernih mješavina, budući da se pokazalo kako dodatak male količine nanopunila znatno utječe na konačna svojstva materijala.

U radu su se kao punila za kompatibilizaciju polimerne mješavine koristili titanijev dioksid i silika.

Titanij dioksid se osim kao punilo za polimere, koristi i kao boja, zbog svoje velike pokrivne moći. Važno područje istraživanja titanijevog dioksida vezano je uz njegovu fotokatalitičku aktivnost. Naime on je u usporedbi s drugim poluvodičima za procese fotokatalize najpopularniji zbog svoje visoke fotoosjetljivosti, kemijske stabilnosti, netoksičnosti, dostupnosti, niske cijene i prihvatljivosti za okoliš. Iz tog se razloga koristi u procesima pročišćavanja zraka, pretvorbi solarne energije i pročišćavanju otpadnih voda. [8] U radu je ispitana mogućnost ugrađivanja TiO_2 kao fotokatalizatora u stijenke kanala mikroreaktora 3D tiskanjem kako bi mu se ispitala djelotvornost.

Silika je amorfno punilo koje se dijeli na koloidnu i pirogenu koje se razlikuju u morfologiji čestica. U radu korištena, pirogena silika, je sintetski materijal koji se sastoji od sfernih čestica sklonih agregaciji, dok je koloidna silika suspenzija finih amorfni i sfernih čestica koje se najčešće nalaze u vodenoj fazi. Oba se oblika često koriste kao punila u polimernim materijalima zbog svoje kemijske stabilnosti, lake dostupnosti i velike specifične površine. Ukoliko se prilikom umješavanja postigne dobra disperzija čestica silike, kompozit pokazuje poboljšana mehanička svojstva te veću krutost i udarnu žilavost. Budući da je površina nanočestica silike hidrofilna, često se provodi obrada površine u svrhu poboljšavanja interakcija između matrice i punila čime se utječe na konačna svojstva materijala. [9]

2.3 Akrilonitril/butadien/stiren (ABS)

Akrilonitril/butadien/stiren je amorfni kopolimer koji pripada skupini termoplasta. Nastaje polimerizacijom emulzije ili mase akrilonitrila i stirena u prisustvu polibutadiena. Pritom, udjeli monomera variraju između 15 i 35 % akrilonitrila, 5 do 30 % butadiena te 40 do 60 % stirena. Svaki od monomera ima određeni doprinos svojstvima ABS-a – akrilonitril osigurava toplinsku i kemijsku stabilnost te tvrdoću materijala; butadien doprinosi žilavosti i otporu na udarce, dok stiren poboljšava preradljivost, čvrstoću i krutost.

ABS polimeri su dvofazni sustavi – stiren-akrilonitril (SAN) tvori kontinuiranu fazu (matricu) u kojoj su dispergirane čestice elastomera, umreženog polibutadiena. Pritom je dio SAN kopolimera kemijski povezan s polibutadien u obliku cijepljenog kopolimera. [3] (Slika 3)



Slika 3 Shematski prikaz molekule ABS-a [10]

Svojstva ABS-a se mogu regulirati mijenjanjem omjera monomera i molekulske strukture dviju faza. Također, dodaci kao što su stabilizatori, lubrikanti i boje često se dodaju sustavu, što omogućava širok spektar potencijalnih proizvoda i na taj način uvećava mogućnosti primjene ABS-a.

Kao što je već navedeno, ABS ima vrlo dobra mehanička, toplinska i električna svojstva te kemijsku postojanost. Osim navedenih, pozitivne strane su mu dobra dimenzijska stabilnost, slabo upijanje vode, otpornost na abraziju te mogućnost nanošenja metalnih prevlaka. S druge, negativne strane, ima nisku dielektričnu čvrstoću, osjetljiv je na neka otapala kao što su ketoni i esteri, lako je zapaljiv i osjetljiv je na vlagu za vrijeme prerade.

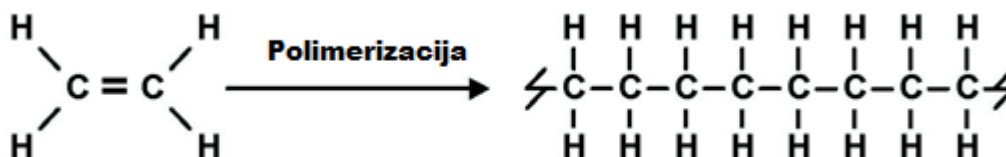
Primjenu je ABS našao u mnogim segmentima svakodnevnog života. Tako se primjerice nalazi u manjim kućanskim aparatima i alatima kao materijal za kućišta (fen i pegla za kosu, usisavači, električne bušilice itd.), u automobilskoj industriji za dijelove interijera (unutarnji paneli na vratima, ploče s instrumentima, kućišta za ogledala itd.), kod sustava odvodnje za izradu cijevi, u elektroničkoj industriji za izradu kućišta uređaja te kod raznih igračaka (LEGO kocke, modeli jedrilica, zrakoplova i sl.). (Slika 4) [11,12]



Slika 4 Primjena ABS-a u proizvodnji igračka

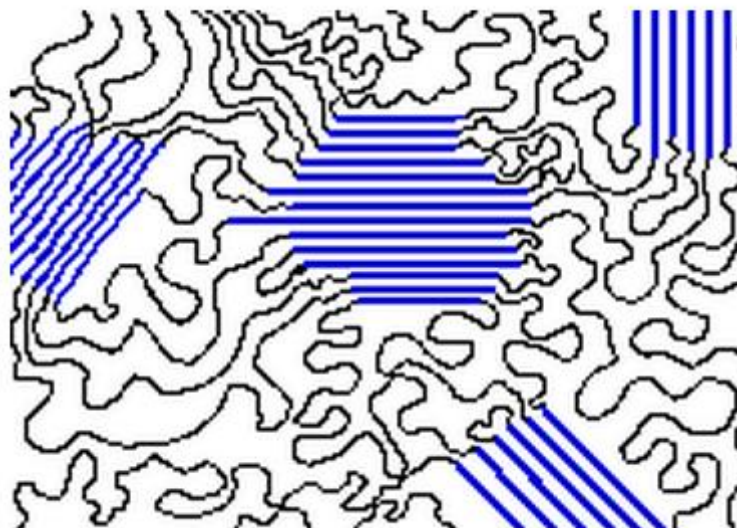
2.4 Polietilen

Polietilen (PE) jedan od najjednostavnijih, a ujedno i najpoznatijih polimera. Naime, njegove se prerađevine koriste svakodnevno pa se tako iz polietilena izrađuju filmovi i folije, ambalaža, kanalizacijske cijevi i mnogi drugi proizvodi. [11] Dobiva se industrijski polimerizacijom etilena (Slika 5), a laboratorijski se može dobiti i od diazometana.



Slika 5 Struktura polietilena

Za tako važan materijal, polietilen ima vrlo jednostavnu strukturu koja omogućuje njegovu laganu kristalizaciju. Kristalizacijom iz otopine ili taljevine u uobičajenim uvjetima dobiva se polietilen s određenim stupnjem kristalne, odnosno amorfne faze, o čemu ovise temeljna svojstva materijala. U komercijalnom polietilenu izmjenjuju se kristalna i amorfna područja izgrađujući različite morfološke tvorevine. (Slika 6)



Slika 6 Shematski prikaz kristalnih i amorfnih područja u polietilenu

Mehanička i fizička svojstva koja se pripisuju polietilenu su žilavost, veliki modul elastičnosti te voskasti izgled. Povećanjem gustoće, odnosno kristalnosti dolazi i do povećanja modula elastičnosti, krutosti i tvrdoće površine, dok se udarna žilavost smanjuje. Polietilen karakterizira otpornost na mnoge kemikalije s pojedinim iznimkama, a pri sobnoj temperaturi je netopljiv uz pojavu bubrenja u slučaju duljeg izlaganja otapalu.

Na temelju molekulske strukture i svojstava polietilen je moguće podijeliti u nekoliko tipova

- polietilen niske gustoće (eng. *low density polyethylene*, PE-LD)
- linearni polietilen niske gustoće (eng. *linear low density polyethylene*, PE-LLD)
- polietilen visoke gustoće (eng. *high density polyethylene*, PE-HD)
- polietilen vrlo visokih molekularnih masa (eng. *ultra high molecular weight polyethylene*, PE-UHMW)

Uz navedene tipove polietilena postoje još i polietilen vrlo niske gustoće i polietilen srednje gustoće koji nisu toliko zastupljeni. [12] U radu su za miješanje s ABS-om korišteni PE-LD i PE-HD.

2.4.1 Polietilen niske gustoće (PE-LD)

Polietilen niske gustoće (PE-LD) nastaje lančanom polimerizacijom etilena, radikalskim mehanizmom. Kao rezultat dobiva se velika razgranatost makromolekula koja rezultira niskom gustoćom.

Općenito se PE-LD dobiva postupcima uz visok tlak (100-300 MPa) i temperature (150-300 °C). Reakcija je vrlo egzotermna i, budući da se provodi mehanizmom slobodnih radikala, kao inicijatori se koriste organski peroksidi, azospojevi s malim vremenom poluraspada ili elementarni kisik. Potreba za visokim tlakom proizlazi iz činjenice da je tada konstanta brzine propagacije mnogo veća od konstante brzine terminacije što rezultira polietilenom visoke molekularne mase.

Visokotlačni postupci proizvodnje se provode u nekoliko glavnih stupnjeva: kompresija vrlo čistog etilena do radnog tlaka, dodavanje inicijatora etilenu, zagrijavanje na oko 200 °C u odgovarajućem reaktoru, odvajanje polimera od neizreagiranog monomera te granuliranje i homogeniziranje. Neizreagirani etilen vraća se u proces nakon hlađenja uz kojeg mu se uklanjaju niskomolekulni voskovi.

Talište PE-LD-a je na oko 112 °C, međutim njegova temperatura omekšavanja je znatno niža i nalazi se na oko 86 °C. Njegova je talina niske viskoznosti i pri većim smičnim brzinama pa se lako prerađuje ekstruzijom i injekcijskim prešanjem. Gustoća PE-LD-a iznosi 0,910 g/cm³ do 0,940 g/cm³. Najčešće se primjenjuje za izradu folija, ambalaža, za manje posude i boce, za izolaciju kablova itd. [3]

2.4.2 Polietilen visoke gustoće (PE-HD)

Polietilen visoke gustoće (PE-HD) ima linearnu strukturu makromolekula što rezultira visokim udjelom kristalne faze, velikom gustoćom te visokim talištem. Linearna struktura upućuje na činjenicu da osnovni polimerni lanac ne sadrži grane kao što je to slučaj kod PE-LD-a.

Postupci dobivanja PE-HD-a se temelje na polimerizaciji etilena uz metal-organske koordinativne katalizatore uz relativno niske tlakove (do 20 MPa). Dva su najpoznatija procesa Zieglerov i postupak Phillips Petroleum CoMPany. Procesi proizvodnje prvenstveno se razlikuju po korištenom katalitičkom sustavu.

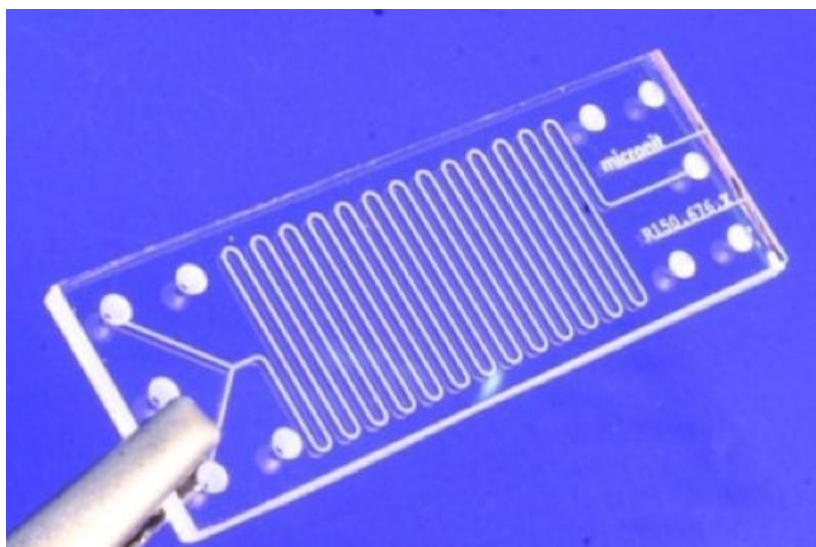
Talište PE-HD-a nalazi se u rasponu između 132 i 135 °C, a omekšavanje započinje pri nešto nižim temperaturama (127 °C). Raspodjela molekulskih masa mu je prilično uska što rezultira dobrom udarnom žilavosti i elastičnosti i pri nižim temperaturama. Gustoća PE-HD-a iznosi 0,941 g/cm³ do 0,960 g/cm³.

PE-HD je žilavi materijal s visokim modulom elastičnosti. Njegove su granule nepotpuno prozirnosti i voskastog izgleda, a kao dobar električni izolator često se koristi za oblaganje

kablova. Karakterizira ga također visok stupanj otpornosti na utjecaj otapala i propusnost plinova i pare.

2.5 Mikroreaktori

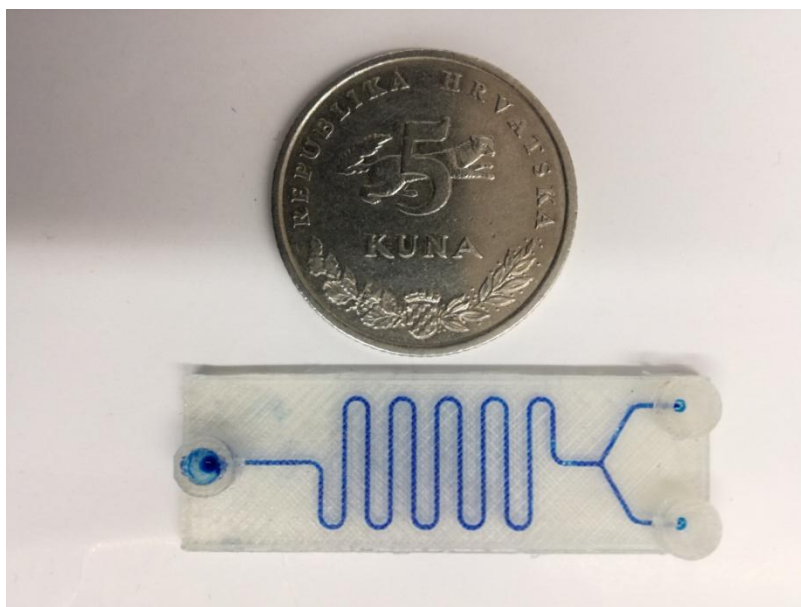
Mikroreaktor se kao pojam inicijalno odnosio na manje cijevne reaktore koji su korišteni za istraživanje katalize kemijskih reakcija. S napretkom mikroinženjerstva, termin se počeo koristiti za mikrostrukturirane sustave u kojima se u nizu kanala ostvaruje kontinuirani tok te u kojima se provode kemijske reakcije. Kanali se urezuju u pločicu koja može biti izrađena od stakla, metala, polimera i drugih materijala. (Slika 7) O vrsti kemijske reakcije koja će se u mikrokanalima odvijati ovisi i odabir materijala za izradu. Budući da su kanali promjera 10 do 500 μm strujanje kapljevine odvija se laminarnim tokom. Kao najveća prednost provođenja reakcija u mikroreaktoru navodi se veliki omjer međufazne površine i volumena reaktora što djeluje pozitivno na prijenos tvari i topline. Također, za provedbu je potreban mali volumen reaktanata i katalizatora pa su mikroreaktori pogodni za provođenje iznimno egzotermnih/endotermnih ili eksplozivnih reakcija te onih reakcija u kojima sudjeluju otrovne komponente. [13]



Slika 7 Stakleni mikroreaktor

Prijenos procesa u veće mjerilo provodi se *numbering-up* metodom, odnosno povezivanjem procesnih jedinica u paralelu, čime se ostvaruje povećanje kapaciteta. Na ovaj se način dobivaju uređaji koji nisu nužno manji od konvencionalnih reaktora, ali su isplativiji. Također, velika je prednost što u slučaju kvara na jednoj od jedinica (mikroreaktoru), potrebno je samo izvršiti zamjenu drugom jedinicom bez prestanka rada čitavog procesa.

Danas se mnogo materijala koristi za izradu mikroreaktora, a odabir, osim o vrsti kemijske reakcije koja će se odvijati, ovisi i o cijeni materijala za izradu kao i o cijeni proizvodnje mikroreaktora. 3D tiskanje se stoga, kao jednostavan i jeftin proces, nameće kao dobar izbor. Naime, prilikom 3D tiskanja mogu se greške uočene u polaznom dizajnu vrlo brzo računalno popraviti i u kratkom se roku dobiva nova serija jedinica s poboljšanim karakteristikama. [14] Mikroreaktori izrađeni od polimernih materijala najčešće imaju problema s bubrenjem u kontaktu s nekim organskim otapalima te nailaze na poteškoće u radu na višim temperaturama i tlakovima. Polimerni materijali korišteni za izradu najčešće dolaze u obliku mješavine više polimera te mješavina s dodanim punilima koja utječu na određena svojstva polaznih materijala. Na slici 8 prikazan je mikroreaktor dobiven 3D tiskanjem.



Slika 8 Mikroreaktor dobiven 3D tiskom

3 Eksperimentalni dio

3.1 Materijali

3.1.1 Polimeri

Akrilonitril/butadien/stiren (ABS) korišten u radu naziva je MAGNUMTM 3504, tvrtke TRINSEO. Proizvođač navodi kako je ovaj materijal u obliku granula pogodan za oblikovanje injekcijskim prešanjem i ekstruzijom. Gustoća mu iznosi 1,05 g/cm³.

U svrhu pripreve mješavine korišten je polietilen niske gustoće (PE-LD) naziva DOWTM PE-LD 150E, proizvođača *The Dow Chemical CoMPany*. Također u obliku granula. Gustoća polimera je 0,926 g/cm³, staklište -125 °C te talište između 112 i 113 °C.

Osim polietilena niske gustoće, korišten je i polietilen visoke gustoće (PE-HD) u obliku granula, naziva HDPE KT 10000 UE, proizvođača Dow Europe GmbH (Švicarska). Gustoća materijala iznosila je 0,964 g/cm³, a temperatura taljenja 131 °C.

3.1.2 Punila

Kao kompatibilizator polimernih mješavina korišteno je nanopunilo titanijev dioksid proizvođača *Evonik Resource Efficiency GmbH* pod nazivom AEROXIDE TiO₂ P25. Nasipna gustoća nanopunila prema podacima proizvođača iznosi 130 g/L, a specifična površina 50 ± 15 m²/g. Maseni omjer dviju kristalnih modifikacija, anatasa i rutila, iznosi otprilike 80/20.

Kao drugo punilo korištena je pirogena silika proizvođača Evonik Industries AG, Njemačka naziva AEROSIL 200. Prema podacima proizvođača specifična površina nanopunila iznosi 200 ± 15 m²/g.

3.2 Priprema mješavina

Priredene su tri serije polimernih mješavina ABS/PE-LD, odnosno ABS/PE-HD čiji su sastavi dani u tablici 1. Prva serija uzoraka pripremljena je miješanjem ABS-a i PE-LD-a, odnosno PE-HD-a u različitim omjerima, dok su druge dvije uz polimere sadržavale siliku, odnosno titanijev dioksid kao punilo.

Tablica 1 Maseni sastavi mješavina po serijama (1. serija bez punila, 2. serija sa silikom, 3. serija s TiO₂)

1. serija			2. serija				3. serija			
ABS %	PE-LD %	PE-HD %	ABS %	PE-LD %	PE-HD %	silika %	ABS %	PE-LD %	PE-HD %	TiO ₂ %
100	-	-	100	-	-	5	100	-	-	5
95	5	-	90,25	4,75	-	5	90,25	4,75	-	5
95	-	5	90,25	-	4,75	5	90,25	-	4,75	5
90	10	-	85,50	9,50	-	5	85,50	9,50	-	5
90	-	10	85,50	-	9,50	5	85,50	-	9,50	5
80	20	-	76,00	19,00	-	5	76,00	19,00	-	5
80	-	20	76,00	-	19,00	5	76,00	-	19,00	5
50	50	-	47,50	47,50	-	5	47,50	47,50	-	5
50	-	50	47,50	-	47,50	5	47,50	-	47,50	5
10	90	-	9,50	85,50	-	5	9,50	85,50	-	5
10	-	90	9,50	-	85,50	5	9,50	-	85,50	5
-	100	-	-	95,00	-	5	-	95,00	-	5
-	-	100	-	-	95,00	5	-	-	95,00	5

Navedene inicijalne i punjene polimerne mješavine pripremljene su ekstruzijom u dvopužnom laboratorijskom ekstruderu (Rondol 21mm LAB TWIN) koji je prikazan na slici Slika 9 Rondol ekstruder (lijevo); Hidraulička preša Dake Model 44-226 Postavljena temperatura na ulazu u ekstruder iznosila je 160 °C, dok su temperature ostalih zona podešene na 180 °C. Brzina miješanja iznosila je 50 okretaja u minuti, a masa uzorka 200 g. Nakon umješavanja, ekstrudat je rezan u granule koje su potom prešane u kalupu na hidrauličkoj preši (Dake Model 44-226, slika 9) pri 190 °C i 11 MPa. Prešani su uzorci zatim rezani u ispitna tijela potrebna za daljnju karakterizaciju.



Slika 9 Rondol ekstruder (lijevo); Hidraulička preša Dake Model 44-226 (desno)

Nakon pripreme uzoraka, isti su podvrgnuti rasteznom ispitivanju na mehaničkoj kidalici te ispitivanju morfologije pretražnim elektronskim mikroskopom. Na temelju rasteznog ispitivanja, odabrani su uzorci na kojima je provedena analiza toplinskih svojstava razlikovnom pretražnom kalorimetrijom.

3.3 Karakterizacija uzoraka

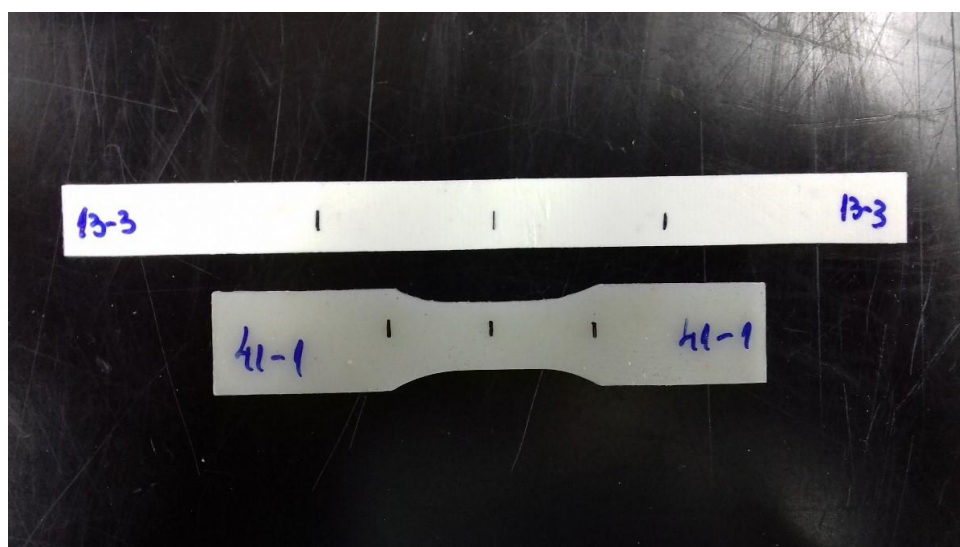
3.3.1 Rastezno ispitivanje

Mehanička svojstva uzoraka ispitana su rasteznim ispitivanjem kidalici ZWICK/RÖEL UTM 1445, prikazanoj na slici Slika 110.



Slika 10 Kidalica ZWICK/RÖEL UTM 1445

Za rastezno ispitivanje bilo je potrebno pločice dobivene prešanjem izrezati na manja tijela, pri čemu su uzorci s 90 %, odnosno 85,50 % i više masenog udjela PE-LD-a ili PE-HD-a rezani na tijela oblika vesla, dok su svi ostali uzorci rezani na pločice širine 1 cm (slika 11). Debljina svih uzoraka iznosila je oko 1 mm. Razmak čeljusti iznosio je 30 mm za veslaste uzorke, dok je za sve ostale iznosio 50 mm. Brzina istežanja je također ovisila o obliku uzoraka - kod pravokutnih pločica je iznosila 10 mm/min, dok je kod onih s većim udjelom polietilena podešena na 50 mm/min.



Slika 11 Epruvete za rastezno ispitivanje: obična (gornja), veslasta (donja)

Za svaki se uzorak ispitivanje provodilo na pet epruveta na temelju kojih su rezultati dobiveni kao srednje vrijednosti prekidne čvrstoće (σ_M), prekidnog istezanja (ϵ_M), Youngovog modula (E) i rada loma (W).

3.3.2 Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC)

Toplinska svojstva odabranih uzoraka ispitana su razlikovnom pretražnom kalorimetrijome na instrumentu Mettler Toledo DSC 822^e, prikazanom na slici 12.



Slika 12 Razlikovni pretražni kalorimetar

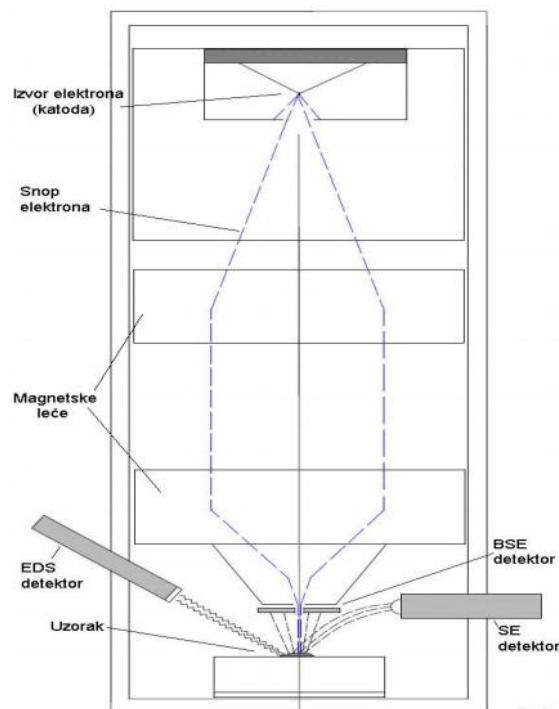
Tijekom ispitivanja provedena su dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja, kako bi se prvim uklonila potencijala zaostala naprežanja u uzorku nastala tijekom prethodne preradbe polimera. Početna temperatura oba ciklusa zagrijavanja bila je 20 °C, konačna 200 °C, dok je kod hlađenja početna iznosila 200 °C, a konačna 0 °C. Brzina zagrijavanja i hlađenja iznosila je 10 °C/min, a vrijeme izotermne stabilizacije 3 min. Mase uzoraka pri mjerenju iznosile su 10 do 12 mg, a ispitivanje je provedeno u inertnoj struji dušika (50 mL/min).

Analiziranjem termograma dobiveni su podaci o temperaturi staklastog prijelaza (T_g) te temperaturi (T_m) i entalpiji (ΔH_m) taljenja uzoraka.

3.3.3 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Morfološka svojstva odabranih polimera i polimernih mješavina ispitana su pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa Tescan Vega 3 SEM. Pritom se ispitala površina loma uzoraka nakon mehaničkog ispitivanja.

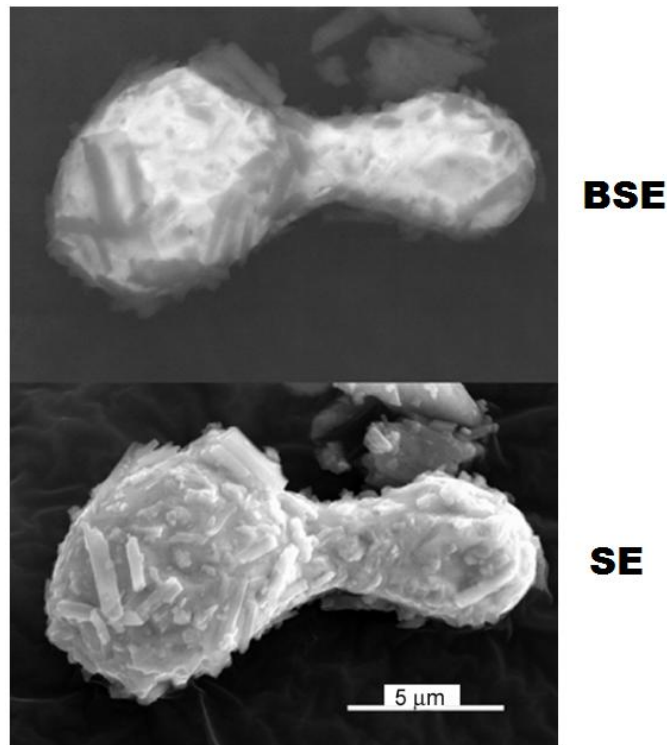
Princip rada mikroskopa se zasniva na skeniranju površine ispitivanog uzorka vrlo preciznim snopom elektrona. Pritom se uzorak nalazi na nosaču, a izvor elektrona je katoda koja se nalazi u emisijskoj komori. Visok napon katode i anode uzrokuje ubrzanje elektrona koji se dalje usmjeravaju pomoću magnetskih leća ka površini uzorka. Shema osnovnih elemenata prikazana je na slici 13.



Slika 13 Shema osnovnih elemenata SEM-a [15]

Skenirajući elektronski mikroskop razlikuje tri osnovna tipa detektora: detektor sekundarnih elektrona (eng. *Secondary Electron*, SE), detektor povratnog raspršenja (eng. *Back Scatter Electron*, BSE) te energijsko disperzivni spektrometar (eng. *Energy Dispersive Spectrometer*, EDS). Sekundarni elektroni (SE) jednostavni su elektroni atoma koji su izbačeni uslijed interakcije s primarnim elektronima iz snopa i oni daju najbolju rezoluciju slike. *Backscattered* elektroni (BSE) su primarni elektroni iz snopa koji su se odbili nazad od površine uzorka uslijed elastičnih međudjelovanja s jezgrom atoma iz uzorka. Slike dobivene

ovim elektronima nisu jednostavne za interpretirati, ali mogu dati važne informacije o sastavu uzorka. Razlika u dobivenoj slici prikazana je na slici 14. [16]



Slika 14 Usporedba slike dobivene pomoću BSE, odnosno SE detektora [17]

U radu su prikazane slike dobivene pomoću BSE detektora budući da je za vrijeme ispitivanja SE detektor bio u kvaru. Prije samog ispitivanja morfologije, uzorci su napareni zlatom kako bi im se povećala vodljivost.

4 Rezultati i rasprava

4.1 Mehanička svojstva

Kidalicom su ispitana mehanička svojstva polimera i polimernih mješavina kako bi se dobio uvid u ponašanje materijala pod djelovanjem vlačne sile. Kao rezultat ispitivanja dobivene su krivulje naprezanje – istežanje, kao i vrijednosti Youngovog modula, prekidne čvrstoće, prekidnog istežanja te rada potrebnog za kidanje materijala koji su prikazani u daljnjem tekstu tablično i grafički.

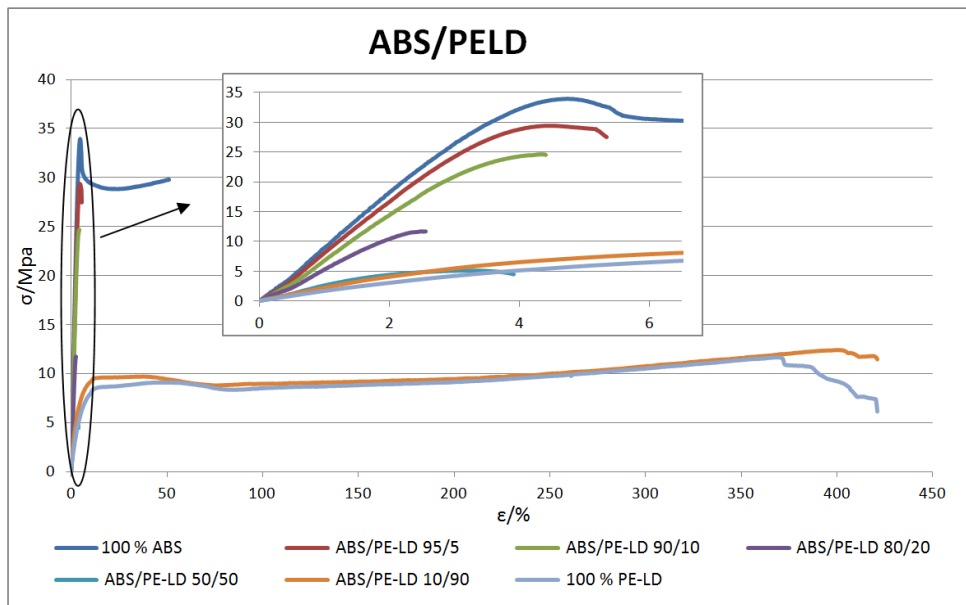
4.1.1 Mehanička svojstva polimera i polimernih mješavina ABS/PE-LD

Ispitivanjem mehaničkih svojstava inicijalnih polimernih mješavina ABS/PE-LD dobiven je uvid u utjecaj različitih udjela PE-LD-a na mehanička svojstva ABS-a.

U tablici 2 dani su rezultati čistih polimera (ABS-a i PE-LD-a) i njihovih mješavina, a na slici 15 i krivulja naprezanje-istežanje za iste.

Tablica 2 Mehanička svojstva polimera ABS i PE-LD i njihovih mješavina različitih sastava

	σ_M / MPa	ϵ_M / %	σ_B / MPa	ϵ_B / %	E / MPa	W / N m
100 % ABS	34,0 ± 0,1	4,7 ± 0,2	29,7 ± 0,0	51,1 ± 1,7	954,9 ± 60,7	7,0 ± 1,2
ABS/PE-LD 95/5	29,4 ± 0,8	4,5 ± 0,1	27,8 ± 2,9	5,3 ± 0,8	887,8 ± 37,7	0,5 ± 0,1
ABS/PE-LD 90/10	24,7 ± 1,5	4,3 ± 0,2	24,6 ± 1,5	4,4 ± 0,3	800,8 ± 38,8	0,3 ± 0,0
ABS/PE-LD 80/20	11,9 ± 1,1	2,5 ± 0,3	11,7 ± 1,1	2,6 ± 0,3	586,1 ± 19,2	0,1 ± 0,0
ABS/PE-LD 50/50	5,1 ± 0,4	3,3 ± 0,2	4,2 ± 0,4	4,0 ± 0,1	229,9 ± 14,8	0,1 ± 0,0
ABS/PE-LD 10/90	12,6 ± 0,1	414,4 ± 19,8	11,5 ± 0,3	421,1 ± 19,1	164,2 ± 4,3	11,4 ± 0,5
100 % PE-LD	12,0 ± 0,6	392,8 ± 31,3	6,1 ± 1,7	420,9 ± 27,6	140,2 ± 3,2	10,9 ± 1,2



Slika 15 Krivulja naprezanje – istežanje za čiste polimere ABS i PE-LD te njihove mješavine različitog sastava

Iz rezultata danih u tablici, kao i iz grafičkog prikaza ovisnosti naprezanja o istežanju mješavina ABS/PE-LD, vidljivo je kako vrijednosti vlačne čvrstoće, Youngova modula i rada loma opadaju s povećanjem udjela PE-LD-a do uzorka ABS/PE-LD 50/50, nakon čega ponovno rastu na slične vrijednosti za uzorke s 10 i s 90 % PE-LD-a.

Promatrajući prekidno istežanje materijala, može se primijetiti kako se ono smanjuje povećanjem udjela polietilena u matrici ABS-a, do uzorka ABS/PE-LD 50/50 koji pokazuje nešto veće prekidno istežanje od prethodnog (ABS/PE-LD 80/20). S daljnjim povećanjem, na 90 i 100 % PE-LD-a, dolaze do izražaja mehanička svojstva polietilena, u prvom redu visoke vrijednosti prekidnog istežanja, kao i rada loma. Naime, polietilen niske gustoće je vrlo žilav materijal, koji se u većem dijelu sastoji od amorfne faze. Unutar te amorfne faze, segmenti i lanci sposobni su orijentirati se u smjeru sile razvlačenja, što omogućava produljenje materijala preko 400 % u odnosu na početnu duljinu.

Na temelju ovih rezultata može se zaključiti kako je dodatkom polietilena niske gustoće ABS-u došlo do pogoršanja njegovih mehaničkih svojstava – smanjenja prekidne čvrstoće, smanjenja prekidnog istežanja, Youngovog modula te rada loma kod svih uzoraka osim kod onih kod kojih je ABS dispergirani u polietilenskoj matrici. Tim se uzorcima ne daje na važnosti budući da je cilj rada modificirati ABS u svrhu proizvodnje mikroreaktora 3D tiskom i oni su ispitani kako bi se dobio bolji uvid u ponašanje pripremljenih mješavina.

U nastavku će se prikazati rezultati za polimere i polimerne mješavine ABS/PE-LD s TiO₂ i silikom kao punilom. Ispitivat će se hoće li, i u kojoj mjeri, dodana punila djelovati kao kompatibilizator između dvaju polimera koji su prema prethodnim rezultatima pokazali loše međusobne interakcije te posljedično loša mehanička svojstva.

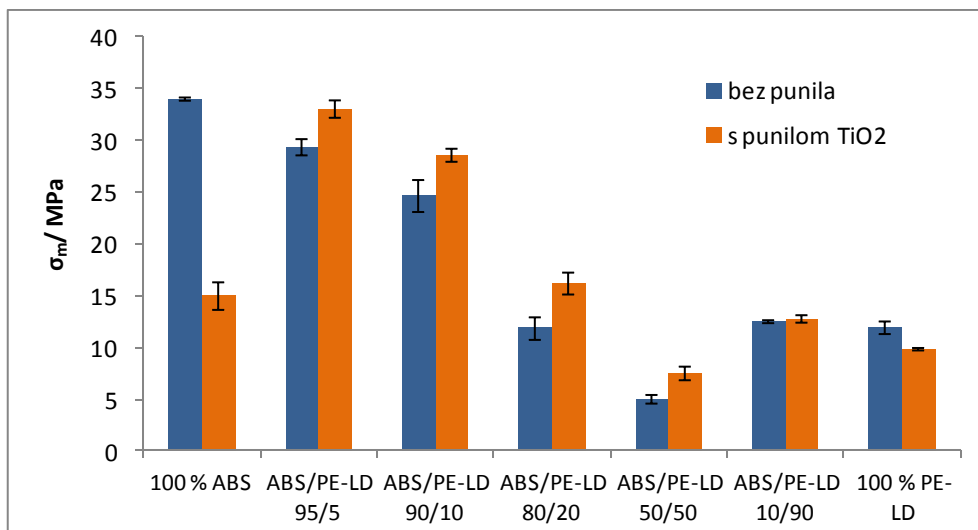
4.1.1.1 Mehanička svojstva polimera i polimernih mješavina ABS/PE-LD s TiO₂

U sljedećoj su tablici dani rezultati rasteznog ispitivanja za inicijalne mješavine ABS/PE-LD, kao i za mješavine punjene s TiO₂.

Tablica 3 Mehanička svojstva polimera i polimernih mješavina ABS/PE-LD bez i s punilom TiO₂

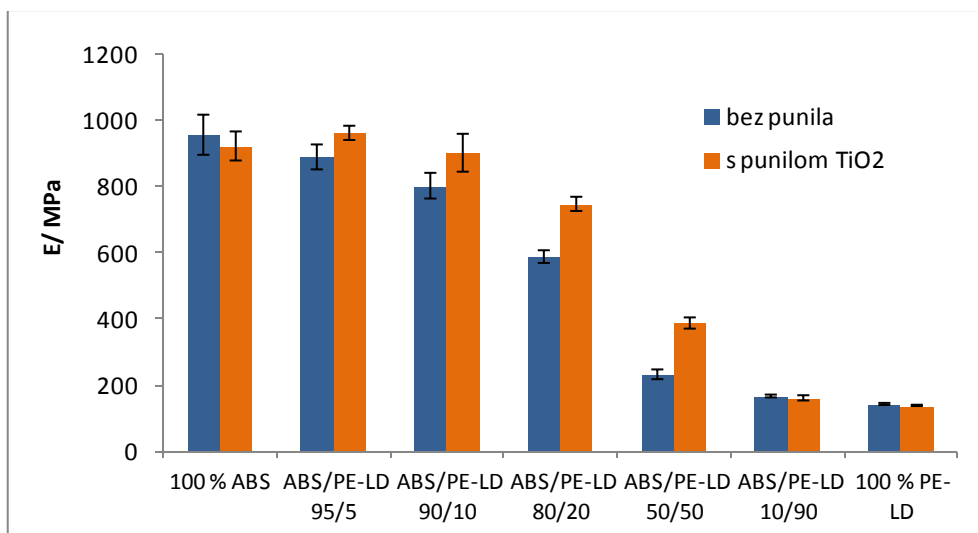
	σ_M / MPa	ϵ_M / %	σ_B / MPa	ϵ_B / %	E/ MPa	W/ N m
100 % ABS	34,0 ± 0,1	4,7 ± 0,2	29,7 ± 0,0	51,1 ± 1,7	954,9 ± 60,7	7,0 ± 1,2
100 % ABS + 5% TiO ₂	15,0 ± 1,3	1,8 ± 0,3	13,8 ± 2,5	1,9 ± 0,2	921,0 ± 44,0	0,1 ± 0,0
ABS/PE-LD 95/5	29,4 ± 0,8	4,5 ± 0,1	27,8 ± 2,9	5,3 ± 0,8	887,8 ± 37,7	0,5 ± 0,1
ABS/PE-LD 95/5 + 5% TiO ₂	33,1 ± 0,8	4,6 ± 0,1	31,8 ± 1,3	5,6 ± 0,5	960,6 ± 21,6	0,6 ± 0,1
ABS/PE-LD 90/10	24,7 ± 1,5	4,3 ± 0,2	24,6 ± 1,5	4,4 ± 0,3	800,8 ± 38,8	0,3 ± 0,0
ABS/PE-LD 90/10 + 5% TiO ₂	28,6 ± 0,6	4,5 ± 0,3	28,1 ± 0,8	5,4 ± 0,5	900,4 ± 57,4	0,5 ± 0,1
ABS/PE-LD 80/20	11,9 ± 1,1	2,5 ± 0,3	11,7 ± 1,1	2,6 ± 0,3	586,1 ± 19,2	0,1 ± 0,0
ABS/PE-LD 80/20 + 5% TiO ₂	16,2 ± 1,1	2,7 ± 0,4	16,2 ± 1,1	2,7 ± 0,4	745,7 ± 21,5	0,1 ± 0,0
ABS/PE-LD 50/50	5,1 ± 0,4	3,3 ± 0,2	4,2 ± 0,4	4,0 ± 0,1	229,9 ± 14,8	0,1 ± 0,0
ABS/PE-LD 50/50 + 5% TiO ₂	7,6 ± 0,7	2,4 ± 0,2	7,0 ± 1,0	2,6 ± 0,3	385,1 ± 17,0	0,1 ± 0,0
ABS/PE-LD 10/90	12,6 ± 0,1	414,4 ± 19,8	11,5 ± 0,3	421,1 ± 19,1	164,2 ± 4,3	11,4 ± 0,5
ABS/PE-LD 10/90 + 5% TiO ₂	12,8 ± 0,4	424,2 ± 21,6	12,7 ± 0,4	426,9 ± 21,9	158,6 ± 8,0	11,9 ± 0,8
100 % PE-LD	12,0 ± 0,6	392,8 ± 31,3	6,1 ± 1,7	420,9 ± 27,6	140,2 ± 3,2	10,9 ± 1,2
100 % PE-LD + 5% TiO ₂	9,9 ± 0,1	40,3 ± 1,2	9,1 ± 0,1	85,1 ± 31,0	135,8 ± 2,0	2,1 ± 0,7

Na sljedećim su slikama (16 do 19), na temelju podataka iz tablice 3, grafički uspoređeni rezultati nekih mehaničkih svojstava mješavina bez i s punilom. Također se, na svakom od grafičkih prikaza u nastavku, nalaze linije po sredini stupca koje prikazuju raspršenost podataka oko srednje vrijednosti, a izračunate su na temelju standardne devijacije.



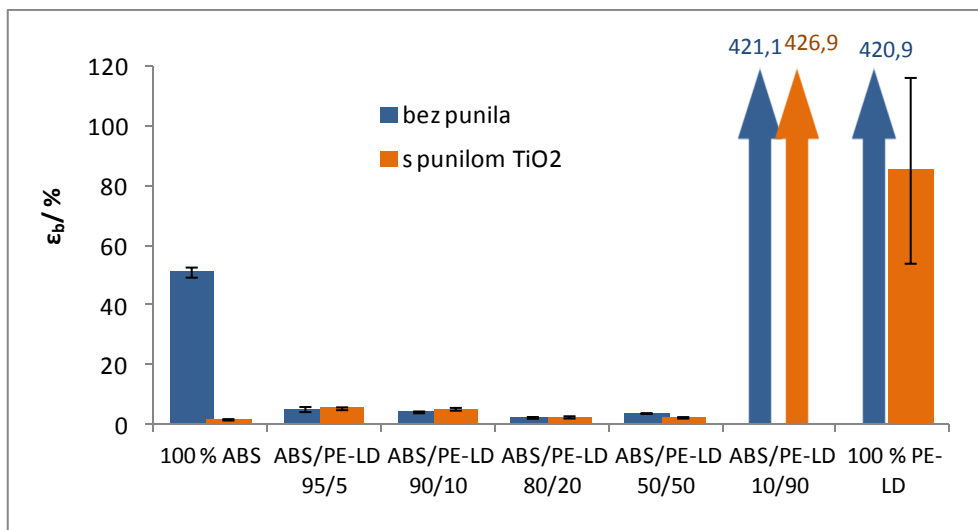
Slika 16 Vlačna čvrstoća mješavina ABS/PE-LD bez i s punilom TiO₂

Promatrajući vrijednosti vlačne čvrstoće uzoraka, vidljivo je kako se ona za upola smanjila kod čistog ABS-a dodatkom punila. Već kod sljedećeg uzorka, s 5 % PE-LD-a, ta vrijednost raste na vrlo visoku vrijednost, blisku čistom ABS-u. Daljnji uzorci prate trend kao i nepunjene mješavine, odnosno, njihova se vlačna čvrstoća smanjuje povećanjem udjela polietilena do uzorka ABS/PE-LD 10/90. Vidljivo je također, da dodatkom punila u mješavine dolazi do povećanja vlačne čvrstoće kod svih uzoraka, dok se kod 100 %-tnog ABS-a i 100 %-tnog PE-LD-a ta vrijednost smanjuje.



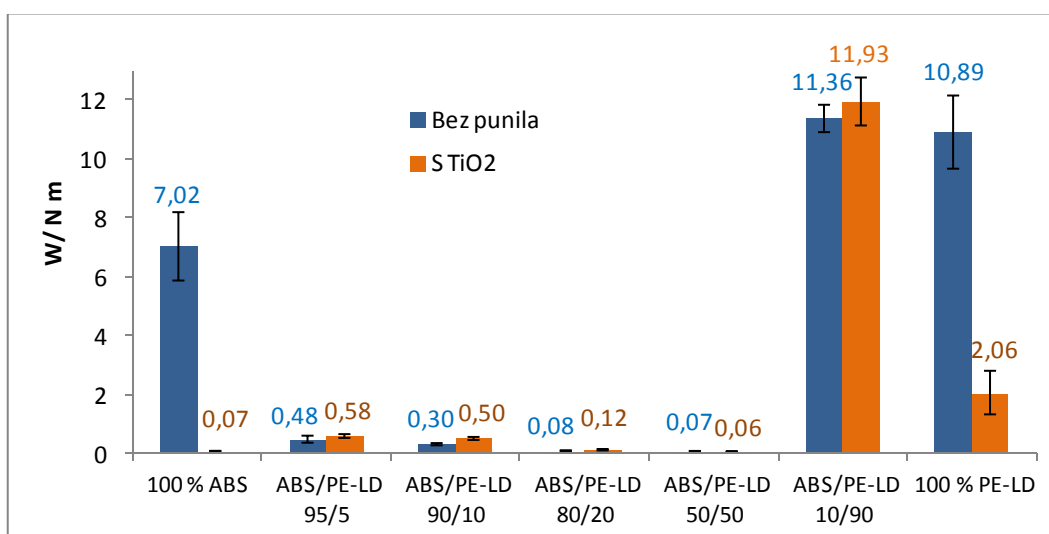
Slika 17 Youngov modul mješavina ABS/PE-LD bez i s punilom TiO₂

Youngov modul je pokazao veće vrijednosti kod punjenih mješavina u odnosu na mješavine bez punila, osim kod čistih polimera i mješavine ABS/PE-LD 10/90. Također se primjećuje trend sniženja vrijednosti Youngovog modula s povećanjem udjela polietilena.



Slika 18 Prekidno istezanje mješavina ABS/PE-LD bez i s punilom TiO₂

Prekidno istezanje se neznatno povećalo kod svih mješavina dodatkom TiO₂, osim kod ABS/PE-LD 50/50 gdje se neznatno smanjilo. Ponovno kod čistih polimera dolazi do vrlo velikih odstupanja, tako se prekidno istezanje ABS-a s 51,1 %, dodatkom punila smanjilo na 1,9 %, a polietilena s 420,9 na 85,1 %.



Slika 19 Rad loma mješavina ABS/PE-LD bez i s punilom TiO₂

Rad loma se također ili blago povećao ili ostao jednak vrijednosti mješavina bez TiO₂, osim u slučaju čistih polimera gdje se drastično smanjio - kod ABS-a na čak 70 puta manju vrijednost, a kod PE-LD-a na 5 puta manju vrijednost.

Iz navedenih se rezultata može zaključiti kako je TiO₂ ima pozitivno djelovanje na mješavine ABS-a i PE-LD-a. Pogotovo je to vidljivo kod uzorka ABS/PE-LD 95/5 + 5% TiO₂, kojem su

vlačna čvrstoća i Youngov modul gotovo jednaki vrijednostima čistog ABS-a, a prekidno istezanje i rad loma neznatno viši u odnosu na istu mješavinu bez punila.

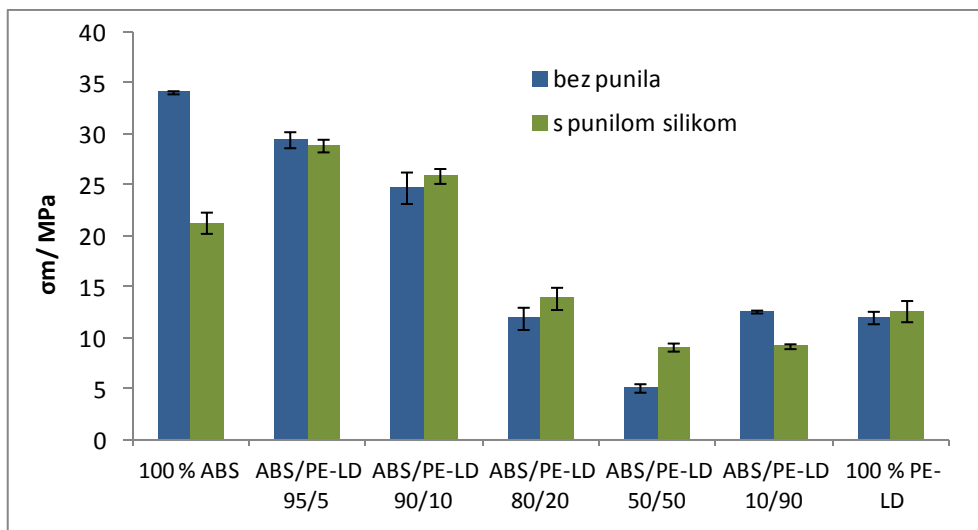
Međutim, kod čistih uzoraka ABS-a i PE-LD-a s punilom dogodilo se upravo suprotno, TiO₂ je značajno pogoršao mehanička svojstva. Razlog tomu može biti što u tom slučaju TiO₂ ne djeluje kao kompatibilizator, budući da postoji samo jedan polimer u sustavu te njegova loša dispergiranoš i moguće stvaranje agregata nepovoljno utječu na mehaničkih svojstava.

4.1.1.2 Mehanička svojstva polimera i polimernih mješavina ABS/PE-LD sa silikom

U sljedećoj su tablici prikazani rezultati za polimerne mješavine ABS-a i PE-LD-a bez punila, zajedno s mješavinama sa silikom kao punilom. Također na slikama 20 do 23 dani su grafički prikazi mehaničkih svojstava za polimere i polimerne mješavine sa silikom.

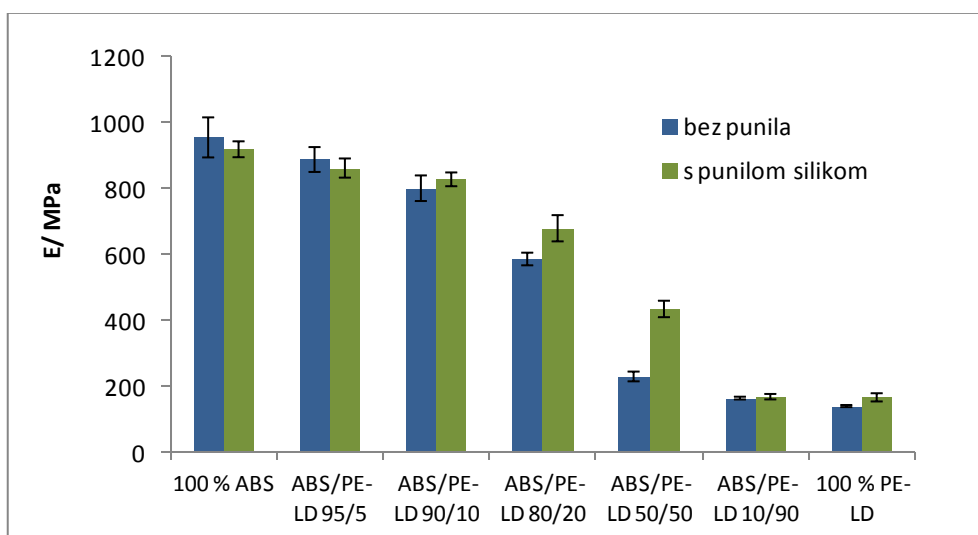
Tablica 4 Mehanička svojstva polimera i polimernih mješavina ABS/PE-LD bez i s punilom silikom

	σ_M / MPa	ϵ_M / %	σ_B / MPa	ϵ_B / %	E / MPa	W / N m
100 % ABS	34,0 ± 0,1	4,7 ± 0,2	29,7 ± 0,0	51,1 ± 1,7	954,9 ± 60,7	7,0 ± 1,2
100 % ABS + 5% silika	21,3 ± 1,0	2,8 ± 0,2	21,3 ± 1,0	2,8 ± 0,2	918,9 ± 24,1	0,1 ± 0,0
ABS/PE-LD 95/5	29,4 ± 0,8	4,5 ± 0,1	27,8 ± 2,9	5,3 ± 0,8	887,8 ± 37,7	0,5 ± 0,1
ABS/PE-LD 95/5 + 5% silika	28,8 ± 0,6	4,5 ± 0,5	28,7 ± 0,5	4,6 ± 0,7	861,9 ± 29,1	0,4 ± 0,1
ABS/PE-LD 90/10	24,7 ± 1,5	4,3 ± 0,2	24,6 ± 1,5	4,4 ± 0,3	800,8 ± 38,8	0,3 ± 0,0
ABS/PE-LD 90/10 + 5% silika	25,9 ± 0,7	4,8 ± 0,1	25,6 ± 0,8	5,6 ± 0,6	827,7 ± 20,9	0,5 ± 0,1
ABS/PE-LD 80/20	11,9 ± 1,1	2,5 ± 0,3	11,7 ± 1,1	2,6 ± 0,3	586,1 ± 19,2	0,1 ± 0,0
ABS/PE-LD 80/20 + 5% silika	13,9 ± 1,1	2,5 ± 0,2	13,9 ± 1,1	2,5 ± 0,2	679,4 ± 39,8	0,1 ± 0,0
ABS/PE-LD 50/50	5,1 ± 0,4	3,3 ± 0,2	4,2 ± 0,4	4,0 ± 0,1	229,9 ± 14,8	0,1 ± 0,0
ABS/PE-LD 50/50 + 5% silika	9,1 ± 0,4	2,7 ± 0,1	8,8 ± 0,5	2,9 ± 0,1	434,6 ± 24,9	0,1 ± 0,0
ABS/PE-LD 10/90	12,6 ± 0,1	414,4 ± 19,8	11,5 ± 0,3	421,1 ± 19,1	164,2 ± 4,3	11,4 ± 0,5
ABS/PE-LD 10/90 + 5% silika	9,2 ± 0,2	16,5 ± 2,1	8,6 ± 0,5	130,4 ± 15,1	168,6 ± 8,3	3,0 ± 0,3
100 % PE-LD	12,0 ± 0,6	392,8 ± 31,3	6,1 ± 1,7	420,9 ± 27,6	140,2 ± 3,2	10,9 ± 1,2
100 % PE-LD + 5% silika	12,6 ± 1,0	313,9 ± 56,8	12,2 ± 1,4	316,7 ± 56,5	166,6 ± 12,5	9,3 ± 1,9



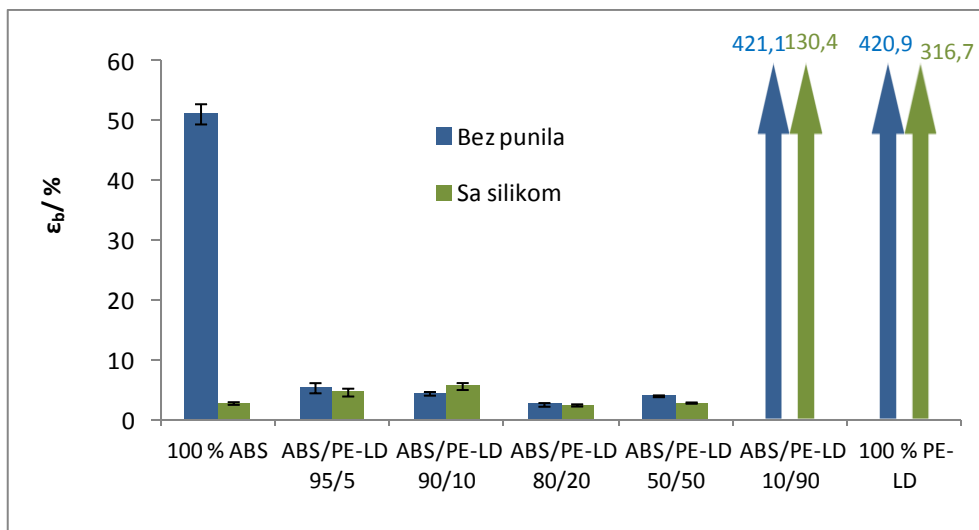
Slika 20 Vlačna čvrstoća mješavina ABS/PE-LD bez i s punilom silikom

Iz slike 20 se može uočiti kako mješavine sa silikom pokazuju slična svojstva kao mješavine s TiO_2 - njihova se vlačna čvrstoća smanjuje s povećanjem udjela polietilena (do udjela od 50 %) te kod čistog ABS-a dolazi do većeg sniženja čvrstoće dodatkom punila. Također, uspoređujući vlačne čvrstoće mješavina bez punila i onih s dodanom silikom, vidljivo je kako kod mješavina ABS/PE-LD 90/10, 80/20 i 50/50 dolazi do povećanja vrijednosti čvrstoće s dodanim punilom, dok se kod ostalih ta vrijednost smanjuje.



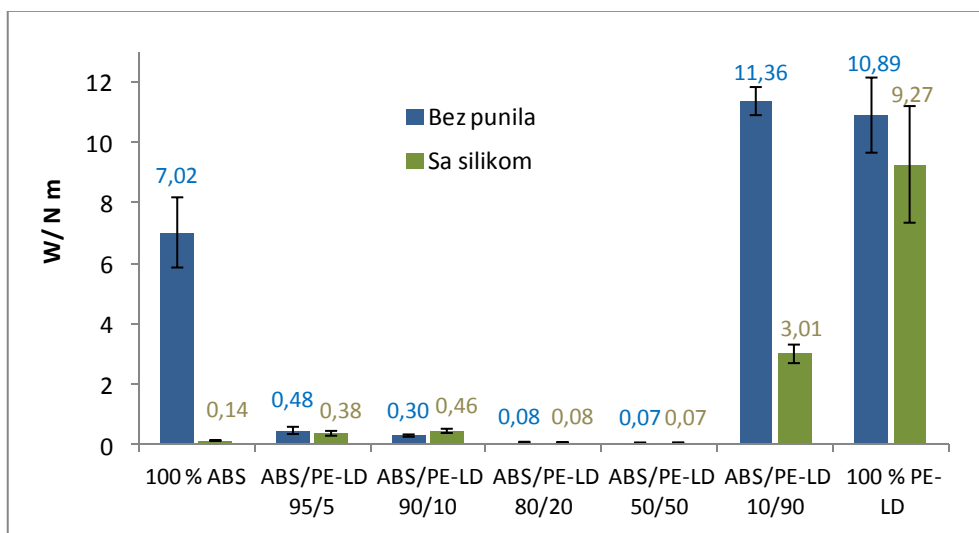
Slika 21 Youngov modul mješavina ABS/PE-LD bez i s punilom silikom

Youngov se modul kod svih uzoraka povećao dodatkom silike, osim kod čistog ABS-a i uzorka ABS/PE-LD 95/5 gdje se smanjio, kao što je vidljivo na slici 21.



Slika 22 Prekidno istezanje mješavina ABS/PE-LD bez i s punilom silikom

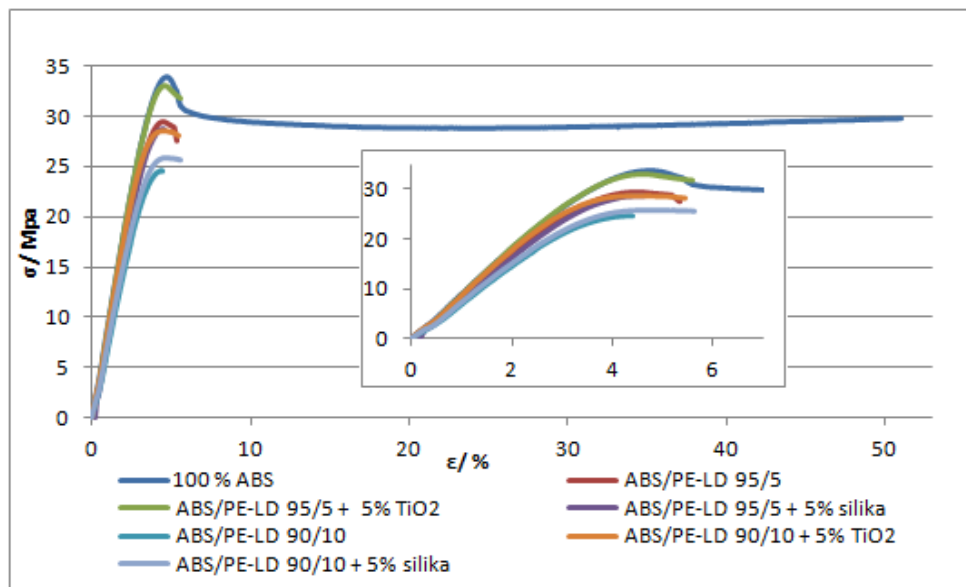
Prekidno istezanje čistog ABS-a i PE-LD-a se dodatkom silike, kao i u slučaju s TiO_2 , izrazito smanjilo, dok ostale mješavine ne pokazuju jasan trend povećanja ili smanjenja istezanja s dodanom silikom. Također je uočljivo kako se prekidno istezanje mješavine s udjelom PE-LD-a od 90 % (ABS/PE-LD 10/90) značajno smanjio dodatkom silike (s 421,1 % na 130,4 %), što nije bio slučaj kod dodatka TiO_2 , koji je čak i neznatno povećao prekidno istezanje tog uzorka (slika 18).



Slika 23 Rad loma mješavina ABS/PE-LD bez i s punilom silikom

Rad loma materijala se također smanjio u slučaju čistih ABS-a i PE-LD-a s dodanom silikom u odnosu na uzorke bez punila, što se dogodilo i kod uzorka ABS/PE-LD 10/90. Kod ostalih uzoraka, rad loma se ili neznatno povećao ili ostao isti (slika 23).

Na slici 24 su prikazane krivulje naprežanje-istežanje te uvećani dio istih za čisti ABS te za polimerne mješavine koje su dale najbolje rezultate mehaničkih svojstava.



Slika 24 Krivulje naprežanje – istežanje (zajedno s uvećanim dijelom) za odabrane mješavine ABS/PE-LD

Iz rezultata se može uočiti kako je u slučaju mješavina ABS/PE-LD s dodatkom silike, poboljšanje mehaničkih svojstava (vlačne čvrstoće, prekidnog istežanja, Youngovog modula i rada loma) postignuto kod uzorka ABS/PE-LD 90/10, dok je uzorak sa samo par posto više PE-LD-a – ABS/PE-LD 95/5 pokazao lošija mehanička svojstva s dodatkom silike u polimernu mješavinu. Usporedbe radi, to nije bio slučaj kod dodanog TiO₂, kod kojeg je kod oba uzorka došlo do poboljšanja svojstava dodatkom punila, a bolje je rezultate dao omjer 95/5.

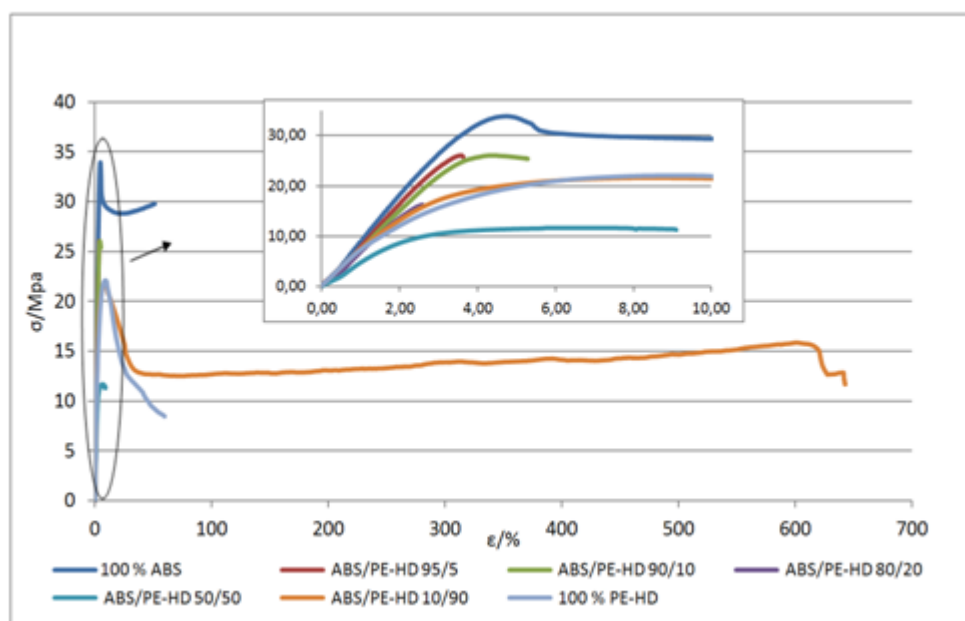
Za daljnju su analizu toplinskih svojstava i ispitivanja morfologije odabrani uzorci s omjerom polimera ABS/PE-LD 95/5.

4.1.2 Mehanička svojstva polimera i polimernih mješavina ABS/PE-HD

U sljedećoj su tablici dani rezultati rasteznog ispitivanja za polimere (ABS i PE-HD) i polimerne mješavine ABS/PE-HD, a na slici 25 krivulja naprežanje – istežanje za iste.

Tablica 5 Mehanička svojstva polimera ABS i PE-HD i njihovih mješavina različitih sastava

	σ_M / MPa	ϵ_M / %	σ_B / MPa	ϵ_B / %	E/ MPa	W/ N m
100 % ABS	34,0 ± 0,1	4,7 ± 0,2	29,7 ± 0,0	51,1 ± 1,7	954,9 ± 60,7	7,0 ± 1,2
ABS/PE-HD 95/5	26,1 ± 1,0	3,6 ± 0,3	25,8 ± 1,2	3,6 ± 0,4	910,5 ± 43,6	0,2 ± 0,0
ABS/PE-HD 90/10	26,2 ± 0,5	4,5 ± 0,3	25,3 ± 0,7	5,3 ± 0,5	768,1 ± 49,2	0,4 ± 0,0
ABS/PE-HD 80/20	16,3 ± 0,5	2,6 ± 0,2	16,2 ± 0,5	2,6 ± 0,2	747,0 ± 32,0	0,1 ± 0,0
ABS/PE-HD 50/50	11,7 ± 0,2	6,6 ± 0,5	11,2 ± 0,3	8,8 ± 1,0	479,1 ± 10,6	-
ABS/PE-HD 10/90	21,6 ± 1,2	8,5 ± 0,2	11,7 ± 4,6	643,1 ± 22,2	553,7 ± 68,8	24,0 ± 2,5
100 % PE-HD	22,2 ± 0,8	9,0 ± 1,1	8,4 ± 0,4	59,3 ± 14,1	424,1 ± 9,4	11,5 ± 15,5



Slika 25 Krivulja naprezanje – istezanje za čiste polimere ABS i PE-HD te njihove mješavine različitog sastava

Dodatkom PE-HD-a, kao što je bio slučaj i kod PE-LD-a, došlo je do sniženja vlačne čvrstoće kod svih uzoraka u odnosu na čisti ABS. Pritom, uzorci s 10 i 5 % PE-HD-a ne pokazuju značajne razlike, dok daljnje povećanje udjela polietilena do 50 % uzrokuje i daljnje sniženje čvrstoće materijala.

Prekidno istezanje također se smanjilo dodatkom PE-HD-a, no ono ne prati jasan trend smanjenja ili povećanja ovisno o udjelu polietilena, kao što je vidljivo na uvećanom dijelu slike 25. Čisti PE-HD pokazuje nešto veće prekidno istezanje ($\epsilon_r = 59,3$ %) od čistog ABS-a ($\epsilon_r = 51,1$ %), dok njihova mješavina omjera ABS/PE-HD 10/90 pokazuje izuzetno veliko prekidno istezanje od 643,1 %. Razlog tolikim odstupanjima je vjerojatno loša priprema uzorka čistog PE-HD-a, na kojem su bila prisutna oštećenja ili nečistoće koje su uzrokovale lom pri manjim vrijednostima istezanja od uobičajenih.

Youngov modul materijala također se smanjuje s dodatkom polietilena visoke gustoće do uzorka ABS/PE-HD 10/90, koji pokazuje nešto veće vrijednosti od uzorka ABS/PE-HD 50/50, a i od čistog PE-HD-a. Rad loma se smanjuje kod mješavina s većinskim udjelom ABS-a u odnosu na čisti ABS, dok uzorak s 90 % polietilena pokazuje vrlo visoke vrijednosti od 24 Nm. Čisti PE-HD imao je rad loma od 11,5 N m, no i standardnu devijaciju od 15,5 N m, što ukazuje na velika odstupanja koja su već spomenuta u prethodnom odjeljku.

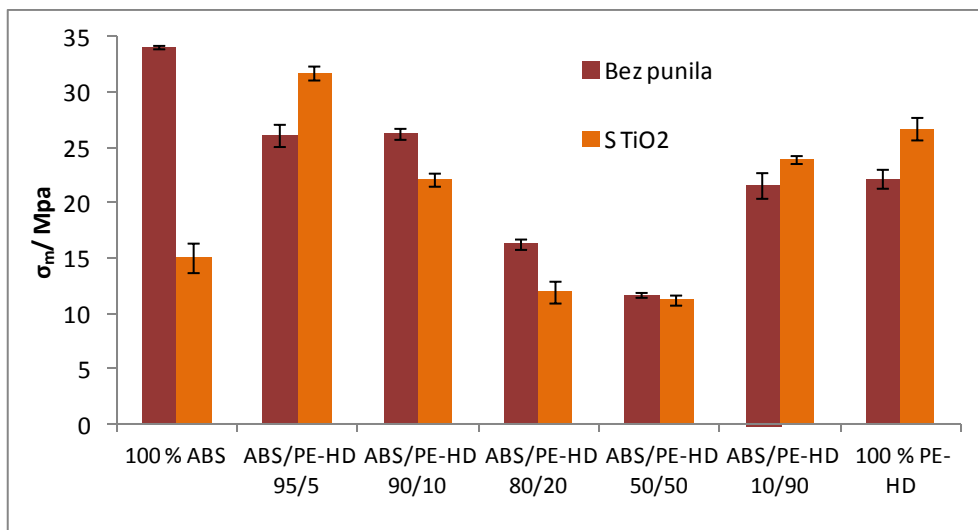
Kao i u slučaju s PE-LD-om, dolazi do pogoršanja svih mehaničkih svojstava kod uzorka u kojima je PE-HD dodan matrici ABS-a, što ukazuje na lošu mješljivost ova dva polimera. U nastavku će biti prikazani rezultati rasteznog ispitivanja za polimerne mješavine ABS/PE-HD s dva punila, TiO₂ i silikom, čija bi uloga kompatibilizatora trebala poboljšati njihova mehanička svojstva.

4.1.2.1 Mehanička svojstva polimera i polimernih mješavina ABS/PE-HD s TiO₂

U tablici 6 dani su rezultati rasteznog ispitivanja za polimerne mješavine ABS/PE-HD s i bez TiO₂, a na daljnjim slikama (26 do 29) grafički prikazi tih vrijednosti.

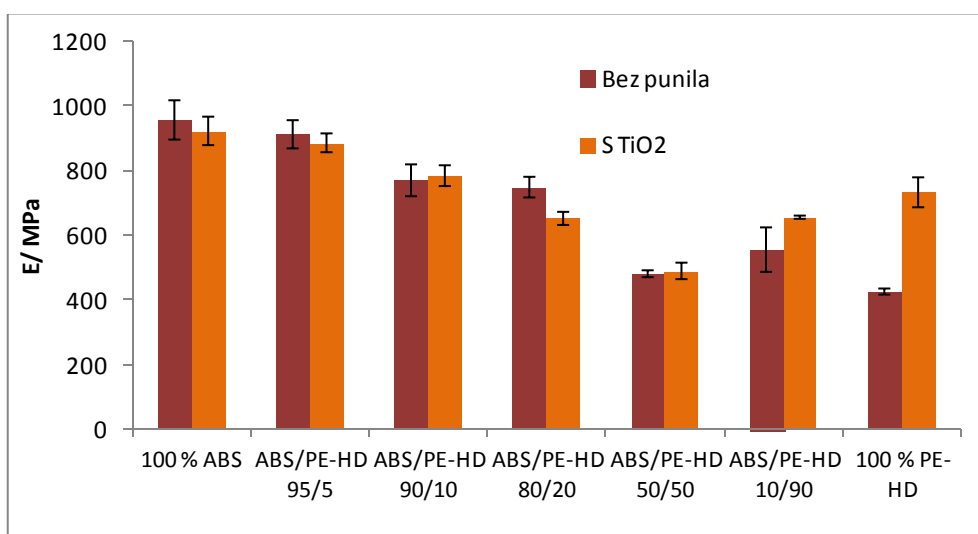
Tablica 6 Mehanička svojstva polimera i polimernih mješavina ABS/PE-HD bez i s punilom TiO₂

	σ_M / MPa	ε_M / %	σ_B / MPa	ε_B / %	E / MPa	W / N m
100 % ABS	34,0 ± 0,1	4,7 ± 0,2	29,7 ± 0,0	51,1 ± 1,7	954,9 ± 60,7	7,0 ± 1,2
100 % ABS + 5% TiO ₂	15,0 ± 1,3	1,8 ± 0,3	13,8 ± 2,5	1,9 ± 0,2	921,0 ± 44,0	0,1 ± 0,0
ABS/PE-HD 95/5	26,1 ± 1,0	3,6 ± 0,3	25,8 ± 1,2	3,6 ± 0,4	910,5 ± 43,6	0,2 ± 0,0
ABS/PE-HD 95/5 + 5% TiO ₂	31,7 ± 0,6	4,8 ± 0,0	30,4 ± 0,6	5,6 ± 0,4	884,2 ± 29,2	0,5 ± 0,1
ABS/PE-HD 90/10	26,2 ± 0,5	4,5 ± 0,3	25,3 ± 0,7	5,3 ± 0,5	768,1 ± 49,2	0,4 ± 0,0
ABS/PE-HD 90/10 + 5% TiO ₂	22,1 ± 0,6	3,2 ± 0,3	22,1 ± 0,6	3,2 ± 0,3	782,5 ± 32,1	0,2 ± 0,0
ABS/PE-HD 80/20	16,3 ± 0,5	2,6 ± 0,2	16,2 ± 0,5	2,6 ± 0,2	747,0 ± 32,0	0,1 ± 0,0
ABS/PE-HD 80/20 + 5% TiO ₂	11,9 ± 1,0	2,1 ± 0,1	11,8 ± 0,9	2,1 ± 0,1	650,3 ± 20,3	0,1 ± 0,0
ABS/PE-HD 50/50	11,7 ± 0,2	6,6 ± 0,5	11,2 ± 0,3	8,8 ± 1,0	479,1 ± 10,6	-
ABS/PE-HD 50/50 + 5% TiO ₂	11,2 ± 0,5	3,6 ± 0,6	11,0 ± 0,6	3,8 ± 0,5	487,9 ± 25,5	0,1 ± 0,0
ABS/PE-HD 10/90	21,6 ± 1,2	8,5 ± 0,2	11,7 ± 4,6	643,1 ± 22,2	553,7 ± 68,8	24,0 ± 2,5
ABS/PE-HD 10/90 + 5% TiO ₂	23,9 ± 0,4	7,1 ± 0,5	2,0 ± 1,8	21,0 ± 7,7	654,0 ± 5,0	0,7 ± 0,1
100 % PE-HD	22,2 ± 0,8	9,0 ± 1,1	8,4 ± 0,4	59,3 ± 14,1	424,1 ± 9,4	11,5 ± 15,5
100 % PE-HD + 5% TiO ₂	26,7 ± 1,0	8,6 ± 0,5	3,3 ± 2,0	24,3 ± 4,5	731,1 ± 46,3	1,0 ± 0,2



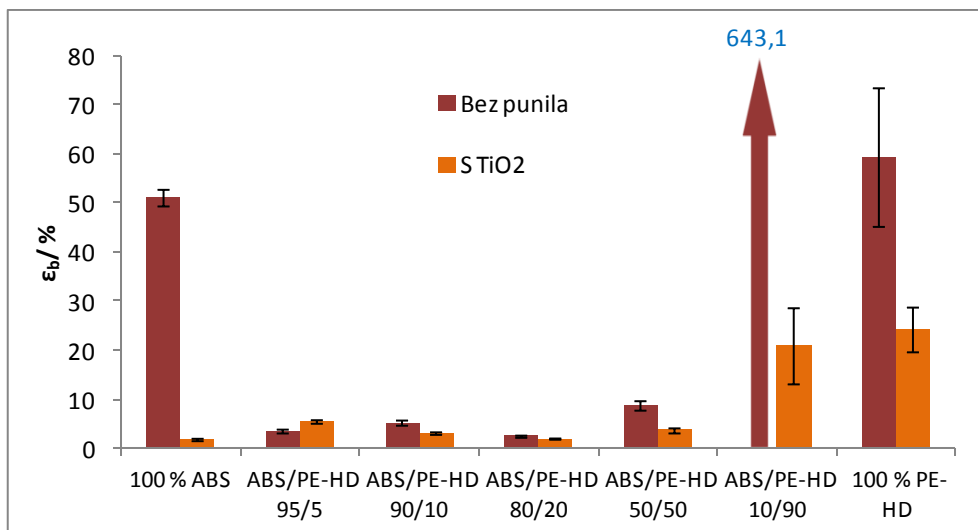
Slika 26 Vlačna čvrstoća mješavina ABS/PE-HD bez i s punilom TiO₂

Iz slike 26 vidljivo je kako dodatkom punila kod nekih mješavina dolazi do povećanja vlačne čvrstoće (ABS/PE-HD 95/5, ABS/PE-HD 10/90 i PE-HD 100%) dok se kod ostalih vrijednosti smanjuju. Također, treba napomenuti kako vlačna čvrstoća ABS/PE-HD 95/5 s TiO₂ iznosi 31,7 MPa, što je blisko visokoj čvrstoći čistog ABS-a od 34,0 MPa.



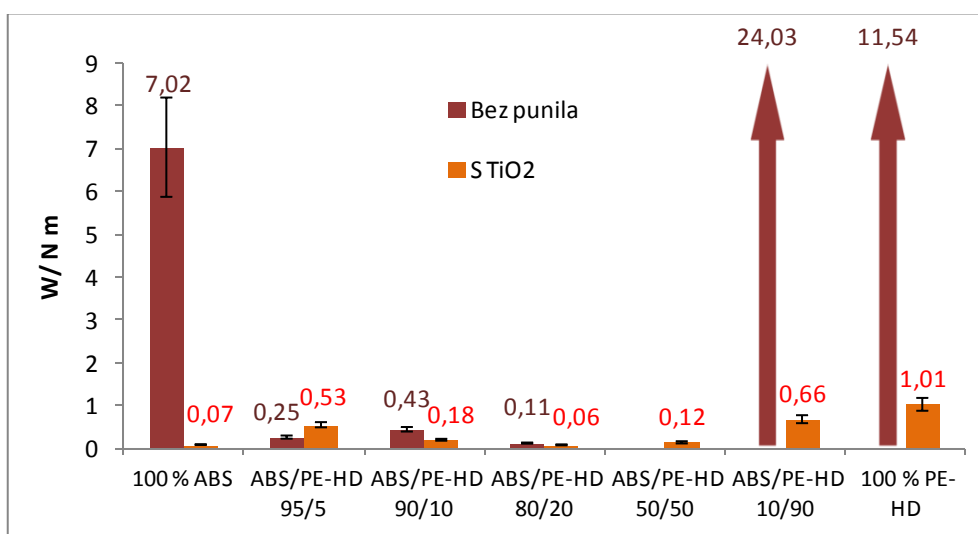
Slika 27 Youngov modul mješavina ABS/PE-HD bez i s punilom TiO₂

Youngov modul također ne prati trend povećanja ili smanjenja dodatkom punila. Kod svih je uzoraka došlo do neznatne promjene, osim kod čistog PE-HD-a, gdje je vrijednost modula porasla s 424 na 731 MPa.



Slika 28 Prekidno istežanje mješavina ABS/PE-HD bez i s punilom TiO₂

Prekidno istežanje uzoraka uglavnom je smanjeno u odnosu na nepunjenu mješavinu, osim kod uzorka ABS/PE-HD 95/5, koji pokazuje povećano prekidno istežanje s dodatkom TiO₂. Vrlo velike razlike, kao i kod PE-LD-a, pokazuju čisti polimeri, no s dodatkom TiO₂ i uzorak 10/90 pokazuje vrlo veliko smanjenje prekidnog istežanja, što s PE-LD-om nije bio slučaj.



Slika 29 Rad loma mješavina ABS/PE-HD bez i s punilom TiO₂

Rad loma se kod već spomenutog uzorka ABS/PE-HD 95/5 povećao, dok se kod ostalih smanjio s dodatkom TiO₂. Zbog greške prilikom mjerenja nije zabilježen rad loma za uzorak ABS/PE-HD 50/50, stoga se on ne nalazi u tablici ni na grafičkom prikazu.

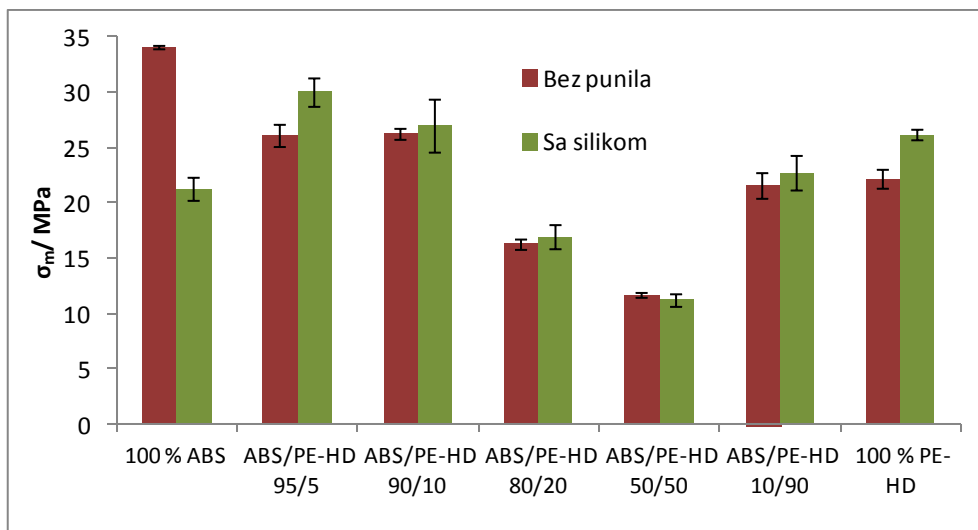
Kao i kod PE-LD-a, pokazalo se da uzorak ABS/PE-HD 95/5 + 5 % TiO₂ pokazuje dobra mehanička svojstva, odnosno bolja od iste mješavine bez punila. Tu se primjećuje djelovanje titanijeva dioksida kao kompatibilizatora između dvije faze koje su inače nemješljive.

4.1.2.2 Mehanička svojstva polimera i polimernih mješavina ABS/PE-HD sa silikom

U sljedećoj su tablici i na slikama (30 do 33) prikazani rezultati rasteznog ispitivanja za uzorke ABS/PE-HD bez i sa silikom kao punilom.

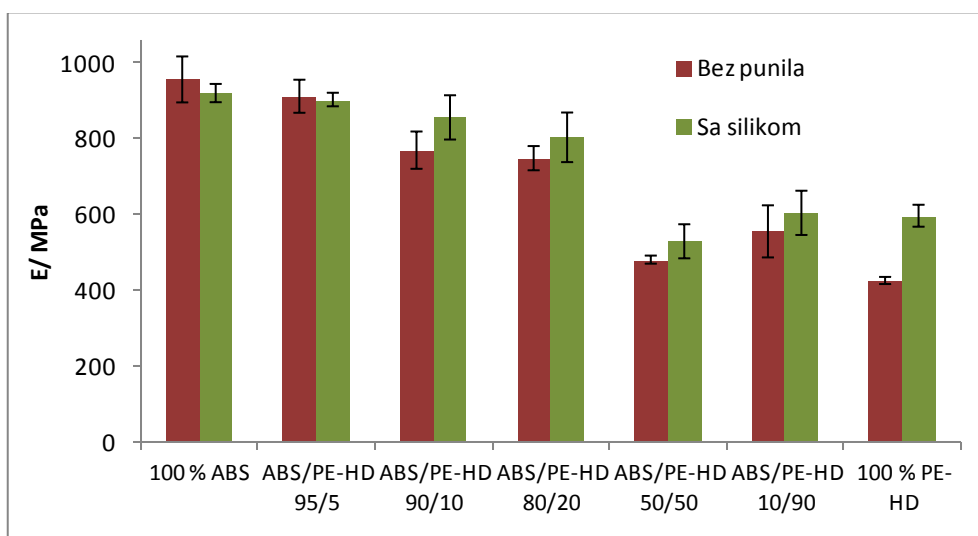
Tablica 7 Mehanička svojstva polimera i polimernih mješavina ABS/PE-HD bez i s punilom silikom

	σ_M / MPa	ε_M / %	σ_B / MPa	ε_B / %	E / MPa	W / N m
100 % ABS	34,0 ± 0,1	4,7 ± 0,2	29,7 ± 0,0	51,1 ± 1,7	954,9 ± 60,7	7,0 ± 1,2
100 % ABS + 5% silika	21,3 ± 1,0	2,8 ± 0,2	21,3 ± 1,0	2,8 ± 0,2	918,9 ± 24,1	0,1 ± 0,0
ABS/PE-HD 95/5	26,1 ± 1,0	3,6 ± 0,3	25,8 ± 1,2	3,6 ± 0,4	910,5 ± 43,6	0,2 ± 0,0
ABS/PE-HD 95/5 + 5% silika	30,0 ± 1,3	4,5 ± 0,3	29,8 ± 1,1	4,6 ± 0,4	901,8 ± 17,9	0,4 ± 0,1
ABS/PE-HD 90/10	26,2 ± 0,5	4,5 ± 0,3	25,3 ± 0,7	5,3 ± 0,5	768,1 ± 49,2	0,4 ± 0,0
ABS/PE-HD 90/10 + 5% silika	27,0 ± 2,4	3,9 ± 0,5	26,9 ± 2,4	3,9 ± 0,6	854,6 ± 58,4	0,3 ± 0,1
ABS/PE-HD 80/20	16,3 ± 0,5	2,6 ± 0,2	16,2 ± 0,5	2,6 ± 0,2	747,0 ± 32,0	0,1 ± 0,0
ABS/PE-HD 80/20 + 5% silika	16,9 ± 1,1	2,6 ± 0,2	16,9 ± 1,1	2,6 ± 0,2	802,0 ± 65,5	0,1 ± 0,0
ABS/PE-HD 50/50	11,7 ± 0,2	6,6 ± 0,5	11,2 ± 0,3	8,8 ± 1,0	479,1 ± 10,6	-
ABS/PE-HD 50/50 + 5% silika	11,2 ± 0,6	5,1 ± 0,3	11,2 ± 0,5	5,3 ± 0,3	527,6 ± 45,0	0,2 ± 0,0
ABS/PE-HD 10/90	21,6 ± 1,2	8,5 ± 0,2	11,7 ± 4,6	643,1 ± 22,2	553,7 ± 68,8	24,0 ± 2,5
ABS/PE-HD 10/90 + 5% silika	22,7 ± 1,6	9,8 ± 0,3	22,5 ± 1,5	10,8 ± 1,2	602,6 ± 58,4	0,6 ± 0,1
100 % PE-HD	22,2 ± 0,8	9,0 ± 1,1	8,4 ± 0,4	59,3 ± 14,1	424,1 ± 9,4	11,5 ± 15,5
100 % PE-HD + 5% silika	26,2 ± 0,5	9,4 ± 0,3	7,5 ± 11,5	22,8 ± 3,9	595,0 ± 29,0	1,1 ± 0,1



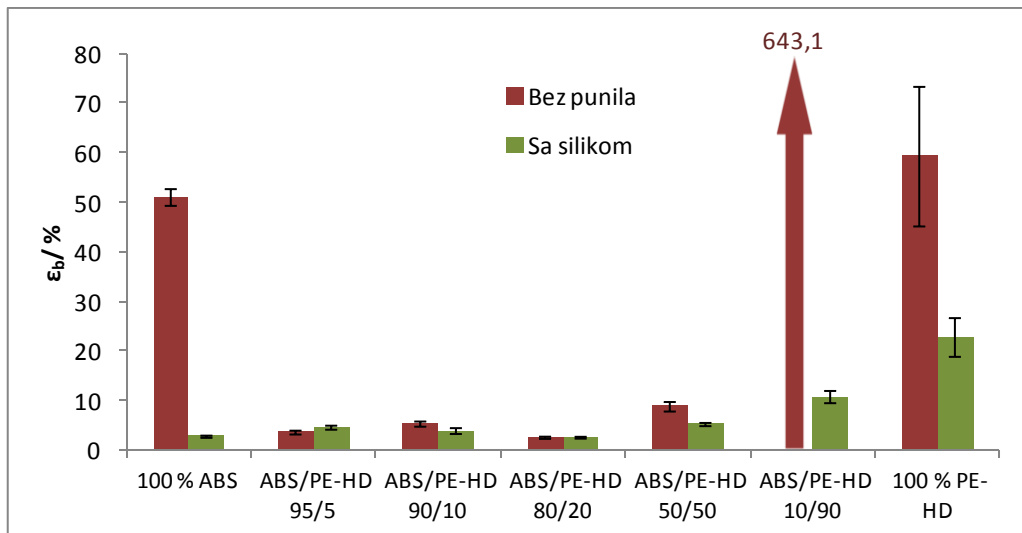
Slika 30 Vlačna čvrstoća mješavina ABS/PE-HD bez i s punilom silikom

Dodatak silike većini mješavina (osim ABS/PE-HD 50/50 i ABS/PE-HD 10/90) povećava vlačnu čvrstoću materijala. Kod ABS-a ta se vrijednost smanjuje, a kod čistog polietilena povećava, kao što je bio slučaj i kod mješavine PE-LD-a i silike.



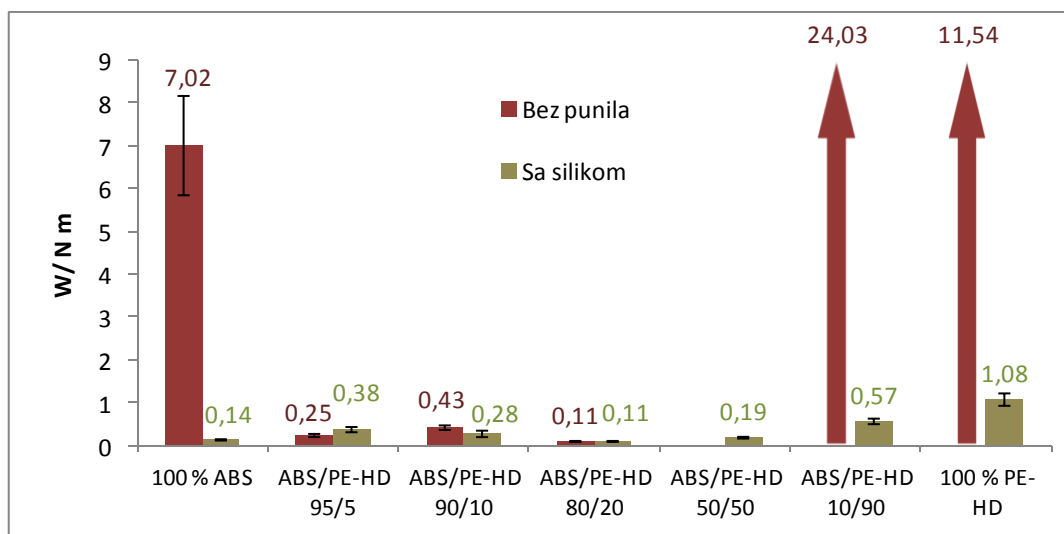
Slika 31 Youngov modul mješavina ABS/PE-HD bez i s punilom silikom

Promatrajući Youngov modul mješavina PE-LD-a i PE-HD-a sa silikom (slika 21, odnosno slika 31) primjećuje se kako dolazi do povišenja vrijednosti kod svih mješavina osim kod udjela ABS/PE-LD, odnosno ABS/PE-HD 95/5. Također, čisti ABS pokazuje niže vrijednosti dodatkom punila u polimernu matricu.



Slika 32 prekidno istezanje mješavina ABS/PE-HD bez i s punilom silikom

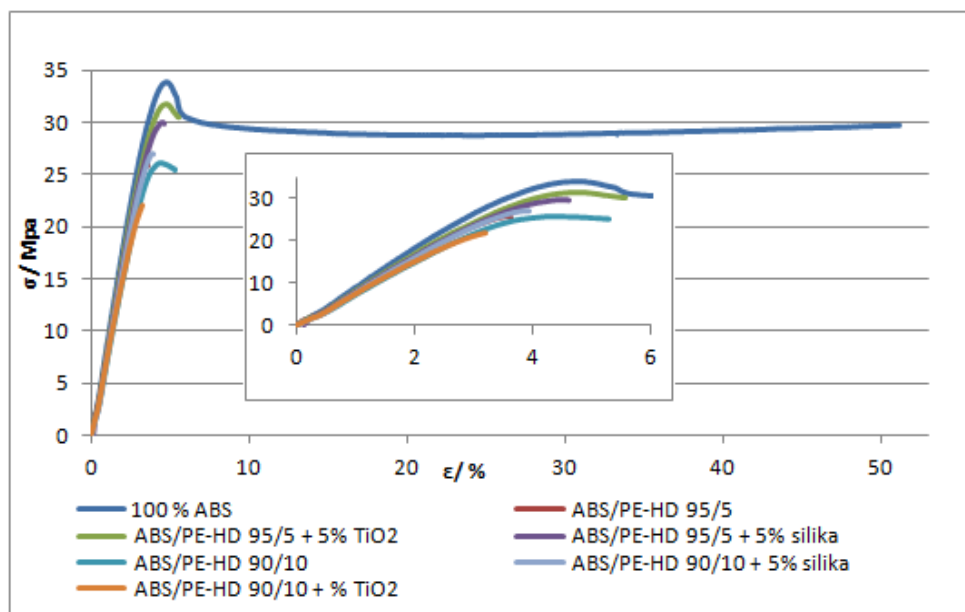
Iz slike 32 je vidljivo kako je silika jako smanjila prekidno istezanje čistog ABS-a, dok se kod ostalih mješavina ne uočava trend porasta ili smanjenja s dodanim punilom.



Slika 33 Rad loma mješavina ABS/PE-HD bez i s punilom silikom

Rad loma se drastično smanjio kod čistih polimera s dodatkom silike, kao i kod mješavine s 90 % PE-HD-a. Kod uzorka ABS/PE-HD 95/5 primjećujemo blago povećanje rada loma s dodanim punilom.

Na sljedećoj su slici prikazane krivulje naprezanje – istezanje te njihov uvećani dio za čisti ABS, kao i za polimerne mješavine ABS/PE-HD koje su pokazale najbolja mehanička svojstva (ABS/PE-HD 95/5 i 90/10).



Slika 34 Krivulje naprezanje – istezanje (zajedno s uvećanim dijelom) za odabrane mješavine ABS/PE-HD

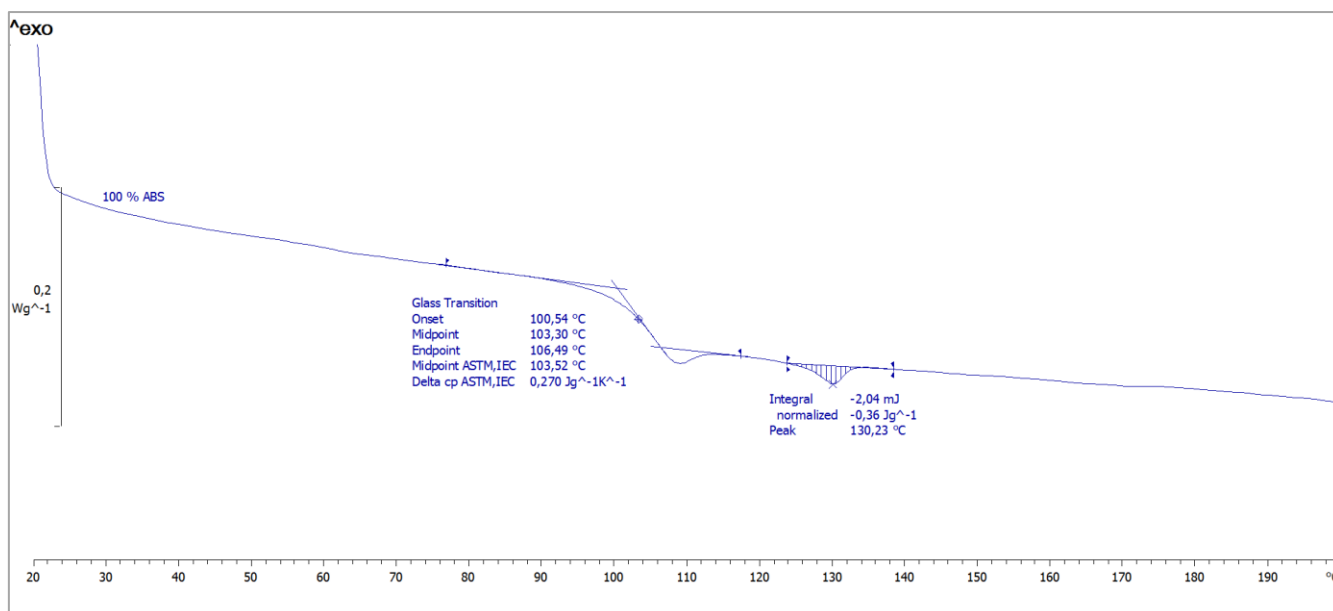
Kao i kod mješavina s PE-LD-om, najvišu je vlačnu čvrstoću i prekidno istezanje pokazao uzorak s 5 % polietilena punjen s TiO_2 . Uzorak s omjerom 95/5 punjenim silikom je sljedećim s najvišom čvrstoćom, no nešto manjim istezanjem od nepunjene mješavine ABS/PE-HD 90/10.

Na temelju dobivenih rezultata, odlučeno je kako će se za daljnju analizu toplinskih svojstava i ispitivanja morfologije uzeti inicijalne i punjene mješavine s omjerom ABS/PE-HD 95/5.

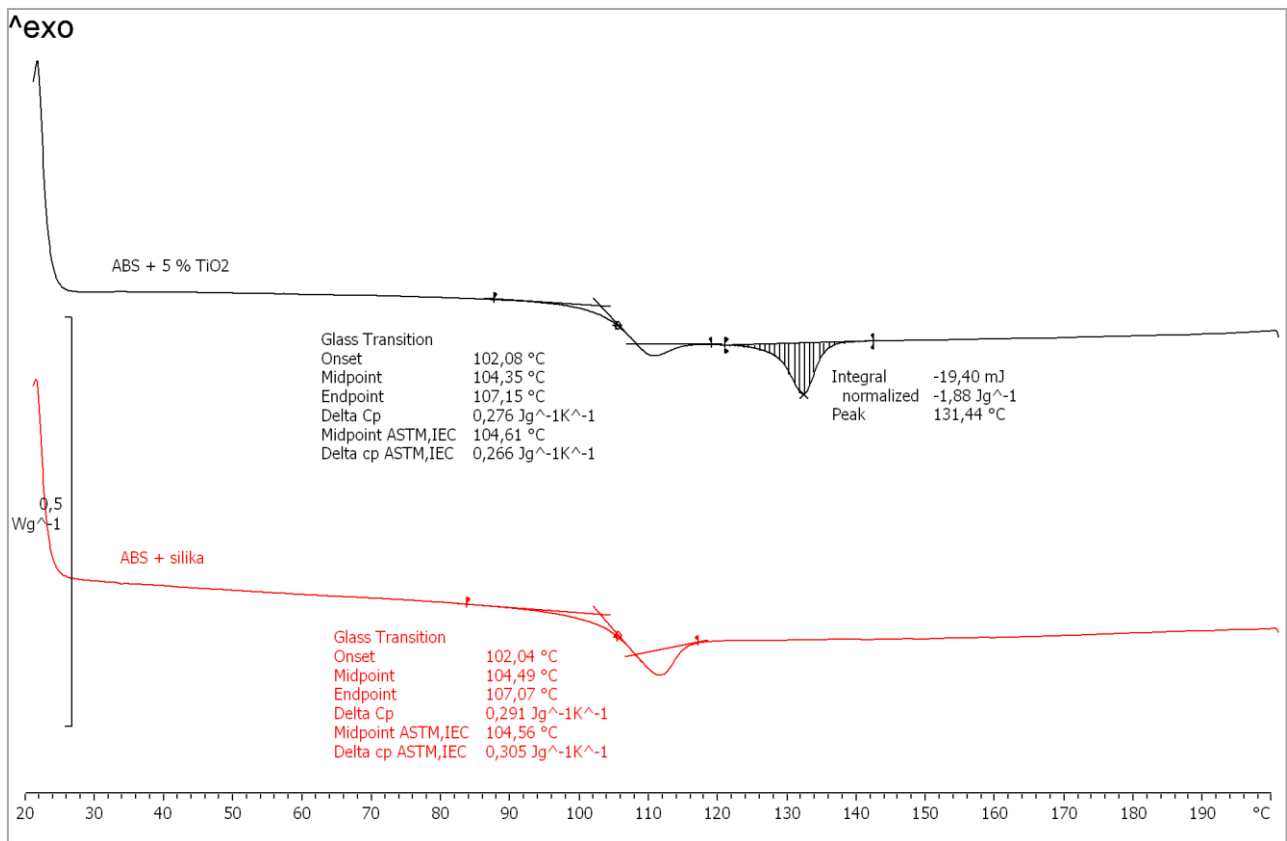
4.2 Toplinska svojstva uzoraka

Na temelju ispitivanja mehaničkih svojstava odabrani su uzorci za ispitivanje razlikovnom pretražnom kalorimetrijom kako bi se dobio uvid u njihova toplinska svojstva. Pritom su iz krivulja drugog zagrijavanja određene temperature staklastog prijelaza (T_g) te temperature (T_m) i entalpije (ΔH_m) taljenja.

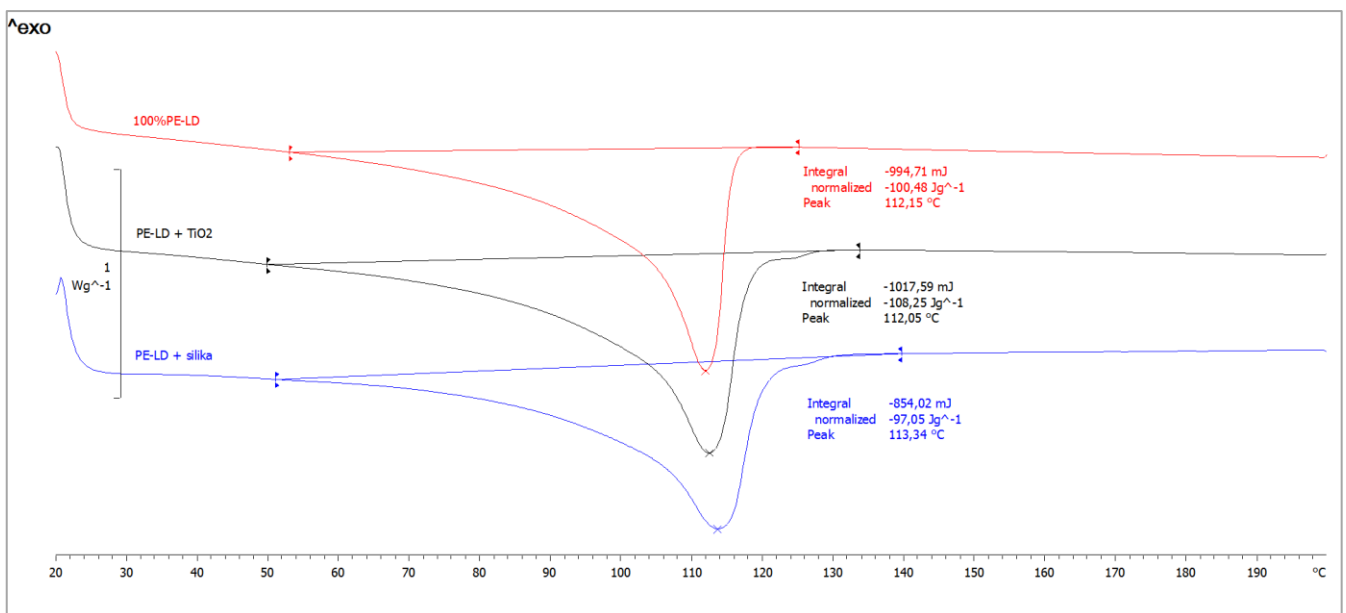
DSC termogrami čistih komponenata ABS, PE-LD i PE-HD te mješavina ABS/PE-LD 95/5 i ABS/PE-HD 95/5, bez i s punilima (TiO_2 , silika) prikazani su redom na slikama 35 do 40. U tablici 8 dane su vrijednosti temperatura staklastog prijelaza te temperatura i entalpija taljenja ABS-a, odnosno polietilena.



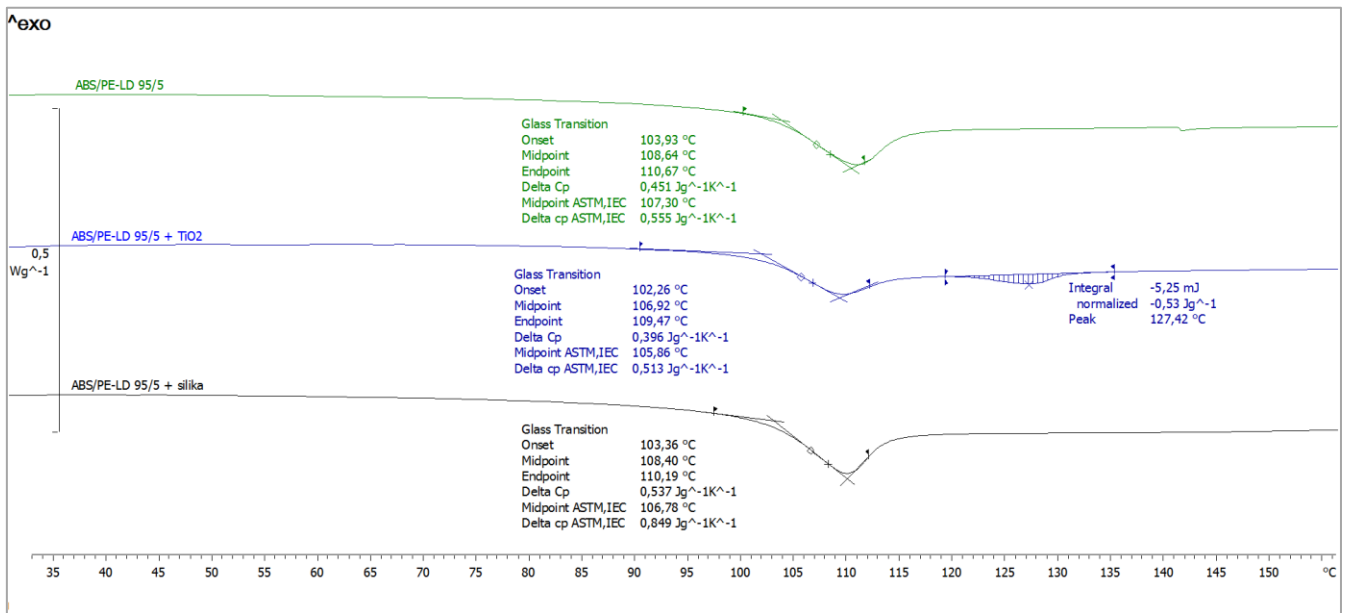
Slika 35 Termogram drugog zagrijavanja čistog ABS-a



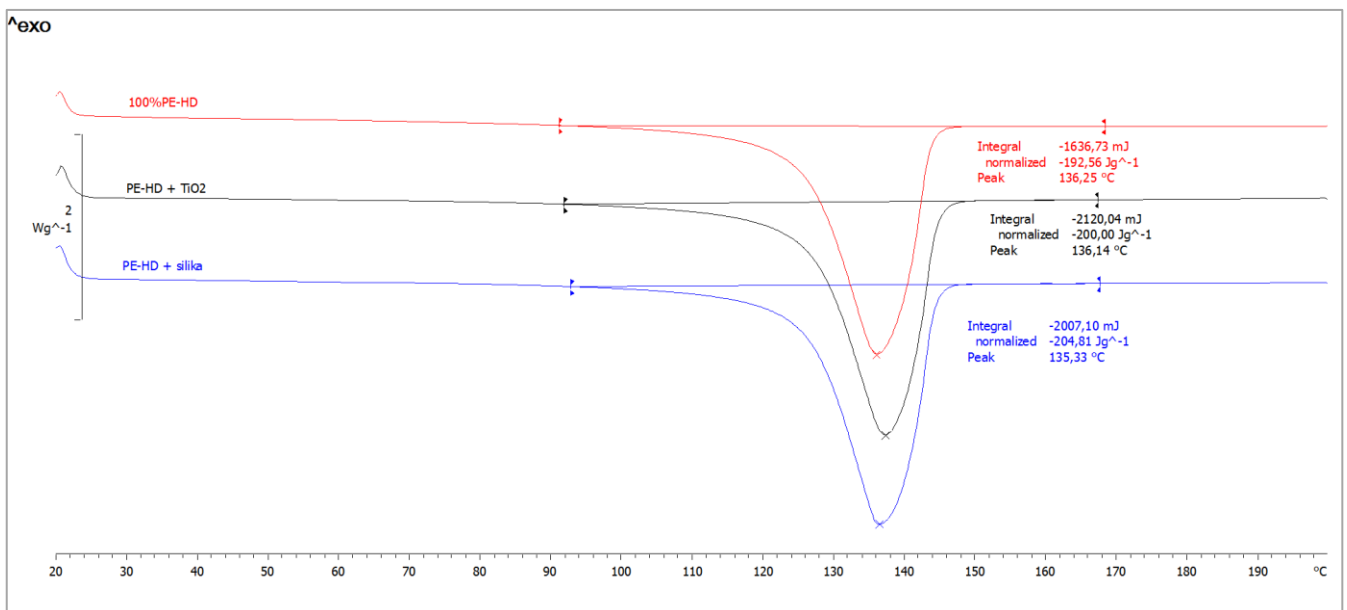
Slika 36 Termogram drugog zagrijavanja ABS-a s TiO₂ i silikom



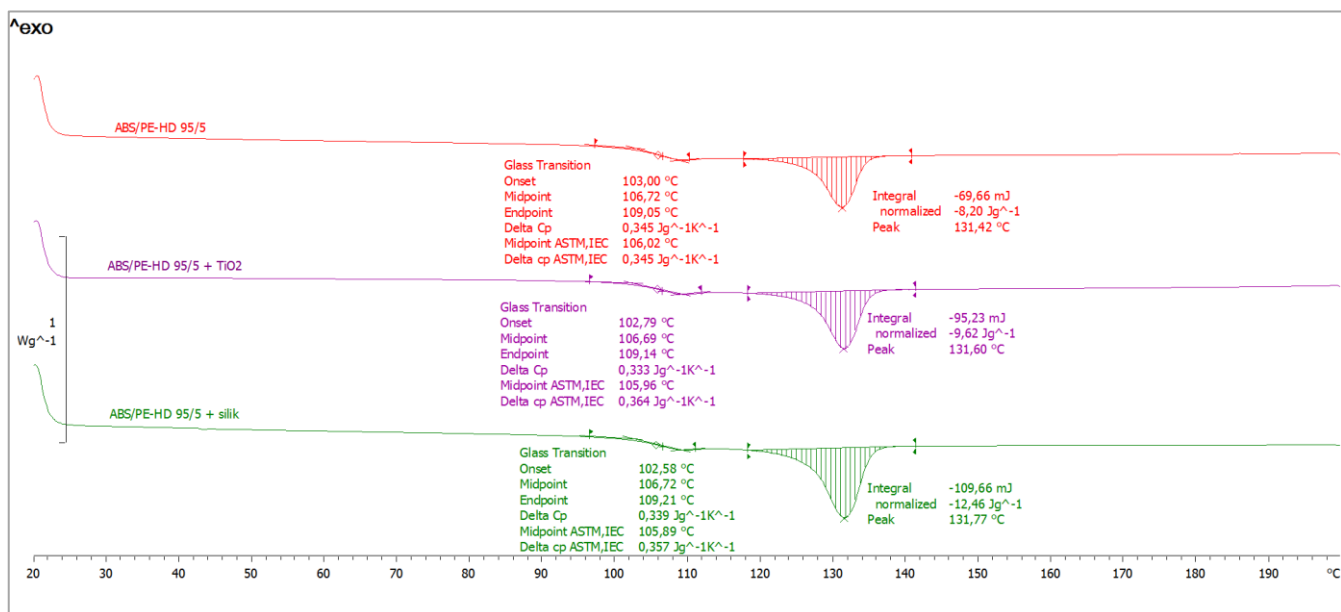
Slika 37 Termogram drugog zagrijavanja čistog PE-LD-a i PE-LD-a s punilima



Slika 38 Termogram drugog zagrijavanja mješavina ABS/PE-LD 95/5 bez i s punilima



Slika 39 Termogram drugog zagrijavanja čistog PE-HD-a i PE-HD-a s punilima



Slika 40 Termogram drugog zagrijavanja mješavina ABS/PE-HD 95/5 bez i s punilima

Tablica 8 Toplinske karakteristike čistih polimera i polimernih mješavina

Uzorak	Staklište	Taljenje PE		Taljenje	
	T_g (°C)	T_{mPE} (°C)	ΔH_{mPE} (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
100 % ABS	103,5	-	-	130,2	0,36
ABS + 5 % TiO ₂	104,6	-	-	131,4	1,88
ABS + 5 % silika	104,6	-	-	-	-
100% PE-LD	-	112,1	100,48	-	-
PE-LD + 5 % TiO ₂	-	112,	108,25	-	-
PE-LD + 5 % silika	-	113,3	97,05	-	-
ABS/PE-LD 95/5	107,3	-	-	-	-
ABS/PE-LD 95/5 + 5 % TiO ₂	105,9	-	-	127,4	0,53
ABS/PE-LD 95/5 + 5 % silika	106,8	-	-	-	-
100% PE-HD	-	136,2	192,56	-	-
PE-HD + 5 % TiO ₂	-	136,1	200,00	-	-
PE-HD + 5 % silika	-	135,3	204,81	-	-
ABS/PE-HD 95/5	106,0	131,4	8,20	-	-
ABS/PE-HD 95/5 + 5 % TiO ₂	106,0	131,6	9,62	-	-
ABS/PE-HD 95/5 + 5 % silika	105,9	131,8	12,46	-	-

DSC analizom mjeri se promjena toplinskog toka u ovisnosti o temperaturi i na taj se način dobiva uvid u promjene unutar materijala za vrijeme različitih toplinskih režima. Prva takva promjena primijećena na termogramima je staklasti prijelaz polimera, a sljedeća je taljenje. Prilikom taljenja, polimer apsorbira toplinu i molekule se počinju slobodno gibati. Takva promjena rezultira endotermnim signalom iz kojeg se zatim očitava talište i pripadajuća entalpija.

Iz slike 35 vidljivo je kako čisti ABS ima samo jednu promjenu – staklište, budući da je on amorfni materijal koji uslijed zagrijavanja prelazi u viskoelastično stanje. Na otprilike 130 °C uočljiv je prijelaz koji bi upućivao na talište, no budući da je ABS amorfni materijal, to nije moguće i rezultat se odbacuje kao eksperimentalna greška. Za razliku od njega, polietilen visoke i niske gustoće (slika 37 i 39) pri temperaturama od 112,2, odnosno 136,2 °C, pokazuju endotermni pik taljenja. Teorijske vrijednosti staklišta PE-LD-a su oko – 90 °C, dok su PE-HD-a oko -110 °C. Temperature tih prijelaza nalaze se izvan mjernog područja instrumenata te stoga nisu dobivene mjerenjima.

Vrijednosti entalpija sustava s PE-HD-om veće su od onih s PE-LD-om, kako u slučaju samih polimera PE-LD i PE-HD s punilima tako i kod mješavina. Razlog tomu je njihova struktura gdje je zbog veće gustoće i kristalnosti PE-HD-u potrebno više energije za taljenje.

Vidljivo je kako je dodatkom oba punila u polimernu matricu ABS-a došlo do neznatnog povišenja staklišta, što je uzrokovano ograničenim gibanjem molekula i njihovim sporijim prelaskom u viskoelastično stanje. Također, kod ABS-a s dodatkom TiO₂ dolazi do endoternog prijelaza na oko 130 °C koji se može pripisati kristaliničnom punilu, budući da je sličan prijelaz primijećen i kod uzorka ABS/PE-LD 95/5 + 5 % TiO₂. Dodatak punila u čiste komponente PE-LD i PE-HD ne uzrokuje značajno pomicanje tališta.

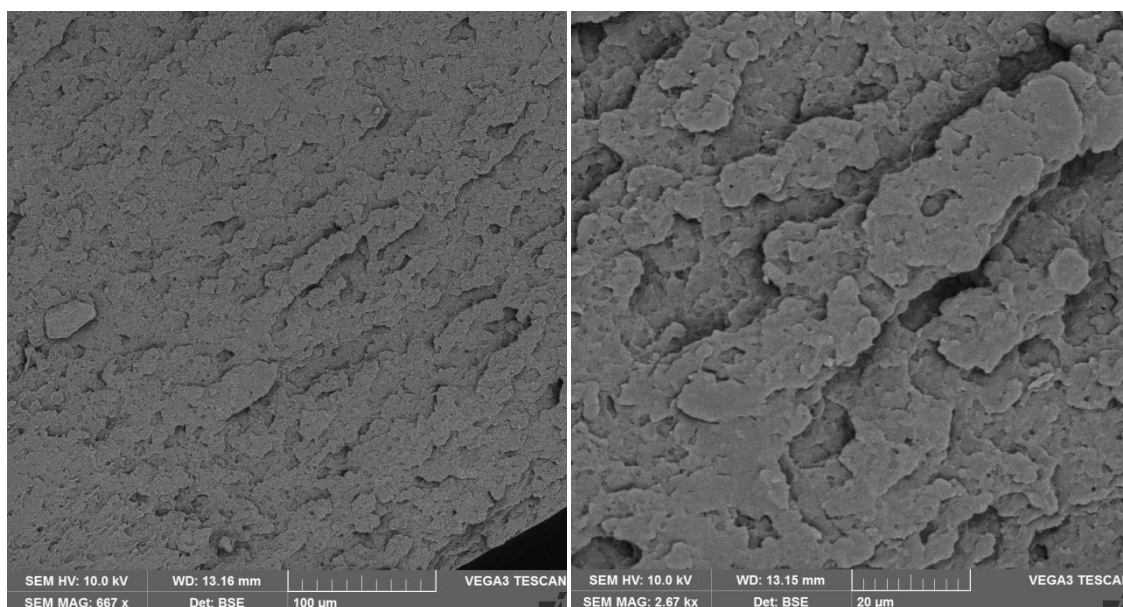
Iz staklišta polimernih mješavina moguće je dobiti uvid u mješljivost dvaju polimera. Ukoliko dolazi do približavanja staklišta komponenti, zaključuje se da dolazi do porasta mješljivosti pa tako potpuno mješljivi polimeri imaju jedno staklište (obično prošireno) koji ne odgovara staklištu niti jedne od komponenti. [18] Polimernoj mješavini ABS/PE-LD 95/5 nije moguće točno očitati staklište ABS-a, budući da se u istom temperaturnom području nalazi i fazni prijelaz taljenja PE-LD-a, kao što je vidljivo na slici 38. No budući da se ne vidi staklasti prijelaz ni u jednom drugom području, zaključuje se kako nije došlo do pomaka staklišta, odnosno polimeri ABS i PE-LD nisu mješljivi. Slične rezultate pokazuju i uzorci s udjelom

ABS/PE-HD 95/5, neznatan pomak staklišta ABS-a upućuje na činjenicu da komponente nisu mješljive.

Dodatkom punila u polimerne mješavine ABS/PE-HD 95/5 staklišta ABS-a se ne mijenja, a talište polietilena snizuje za 4 °C do 5 °C. Kod mješavina s PE-LD-om, zbog već navedenih razloga preklapanja tališta i staklišta, nije moguće donijeti valjane zaključke o utjecaju punila na polimerne mješavine.

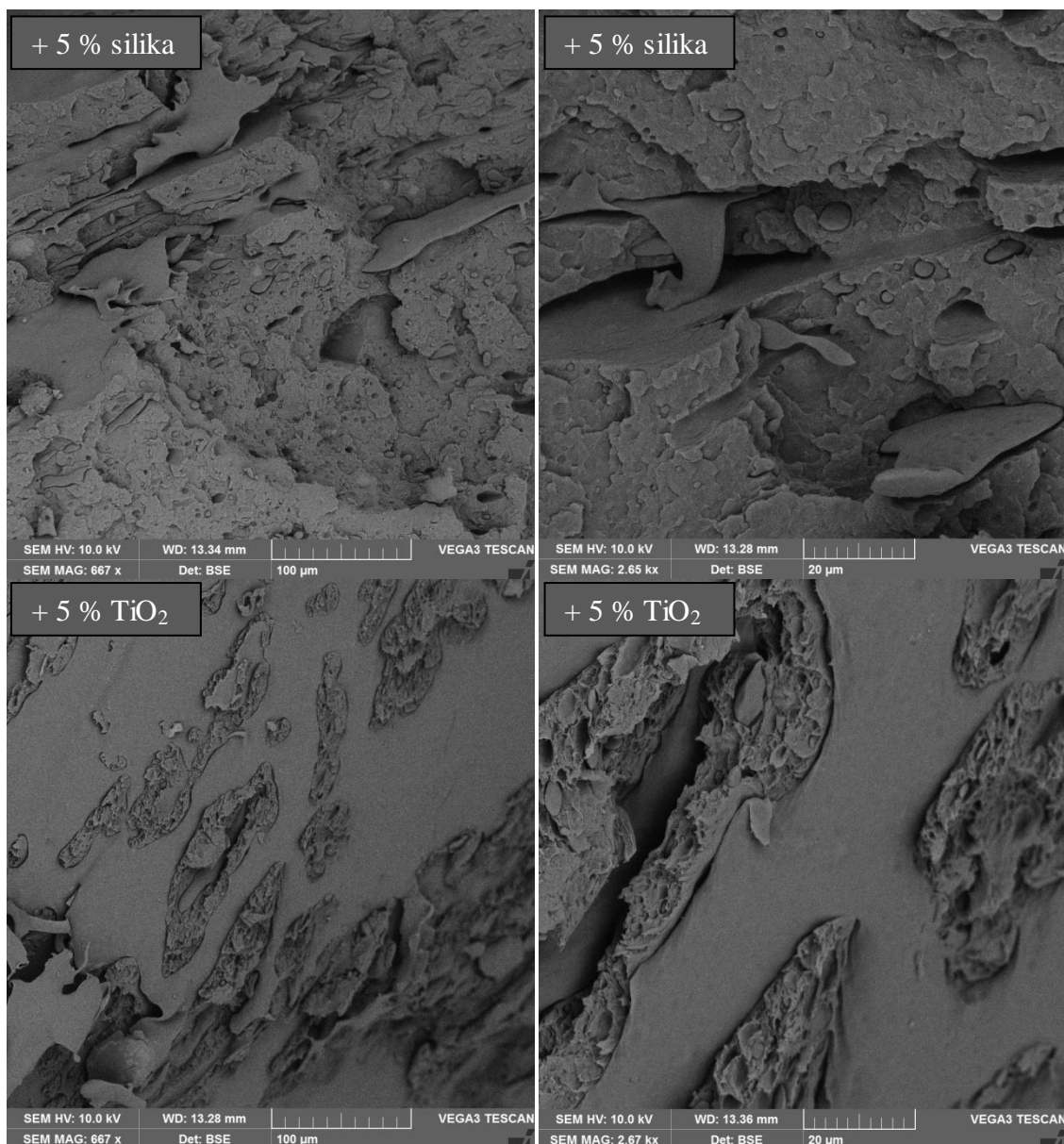
4.3 Morfološka svojstva materijala

Na sljedećim su slikama (41-50) prikazani rezultati ispitivanja morfologije površine loma uzoraka dobivene pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa. Analizirani su čisti polimeri (ABS, PE-LD, PE-HD) bez i s punilima, kao i punjene i nepunjene polimerne mješavine ABS/PE-LD 95/5 i ABS/PE-HD 95/5, budući da su ti uzorci pokazali najbolja mehanička svojstva prilikom rasteznog ispitivanja.



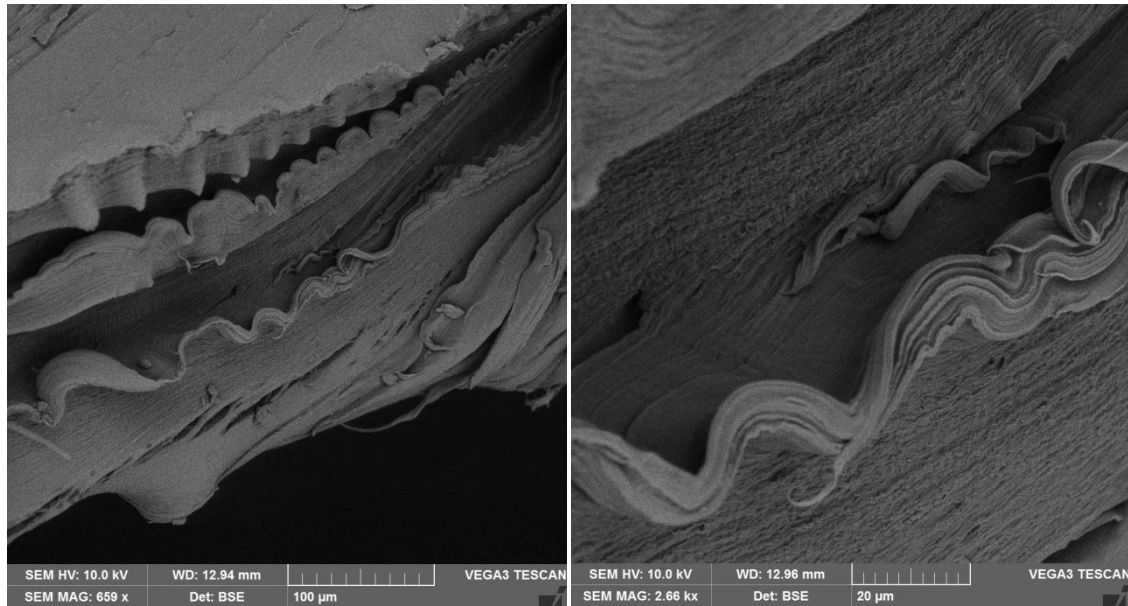
Slika 41 SEM mikrografije površine loma čiste komponente ABS

Na slici 41 prikazana je SEM mikrografija površine loma čistog ABS-a. Kao što je već navedno, ABS se sastoji od kontinuirane faze koju čini stiren-akrilonitril te dispergirane koju čine čestice polibutadiena. Na mikrografiji se može vidjeti kako je površina hrapava, no ne uočava se jasna razlika između dviju faza.



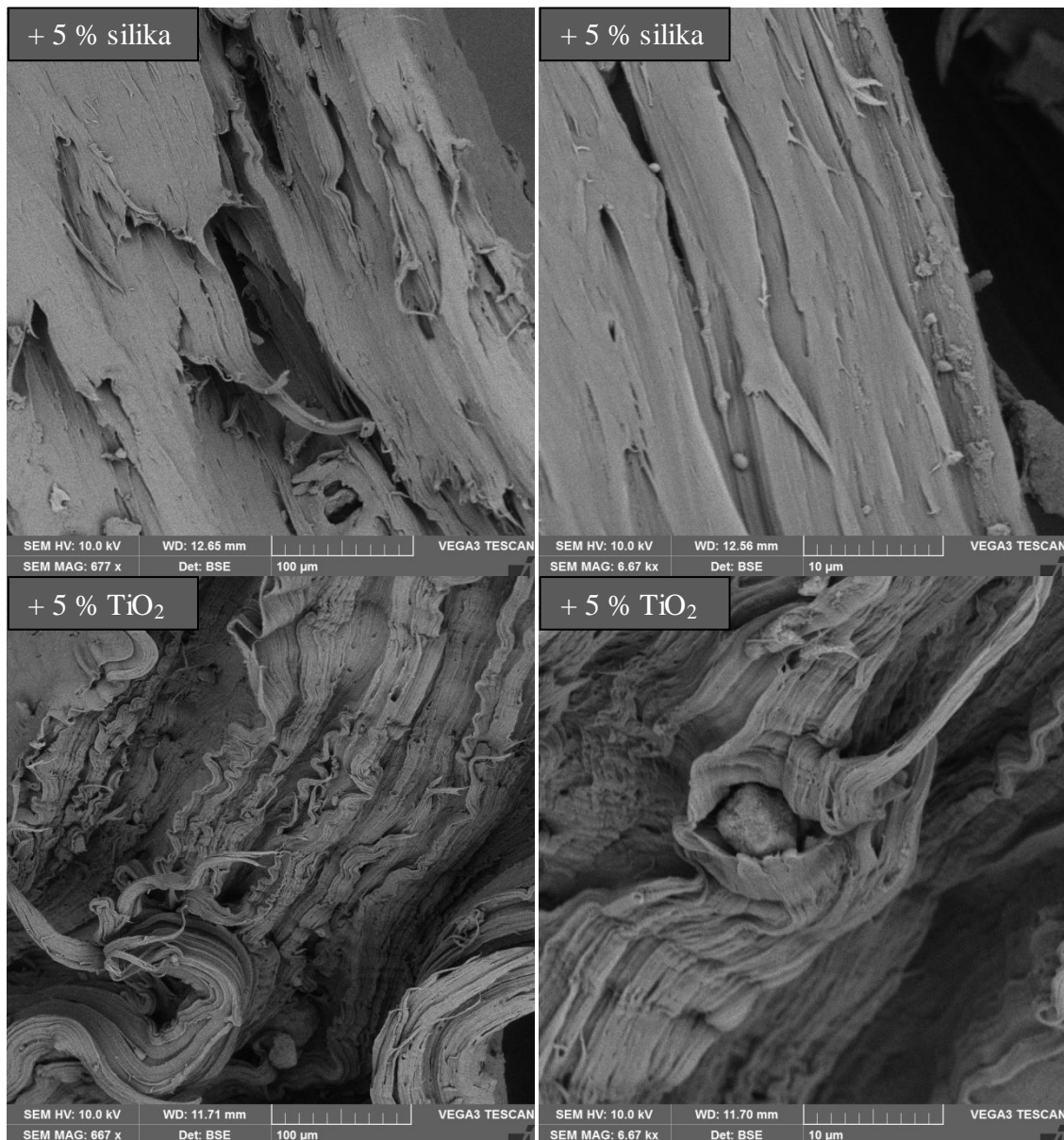
Slika 42 SEM mikrografije površine loma ABS-a s 5 % silike i 5 % TiO₂

Na slici 42 prikazane su mikrografije uzoraka ABS-a s punilima, pri čemu gornje dvije slike prikazuju površinu loma uzoraka ABS-a sa silikom, dok donje dvije ABS-a s TiO₂. Može se uočiti kako su različite faze ABS-a izraženije nakon dodatka punila te površina loma nije jednolična kao što je bila u slučaju čistog ABS-a. Na dobivenim slikama nije moguće uočiti sitne čestice punila te ocijeniti njegovu dispergiranost i moguće nastajanje agregata. Ispitivanje mehaničkih svojstava je pokazalo znatno pogoršanje dodatkom oba punila u matricu ABS-a.



Slika 43 SEM mikrografije površine loma čiste komponente PE-LD

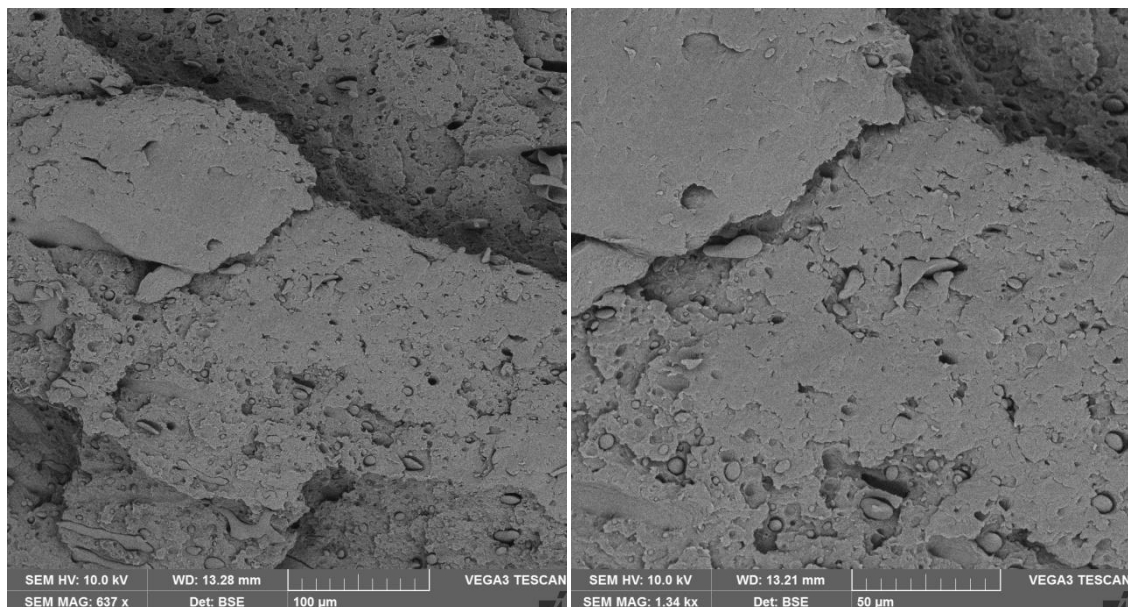
Slika 43 prikazuje površinu loma čistog PE-LD-a. Vidljivo je kako je površina neravna i hrapava s vidljivim paralelnim vlaknima i plastičnim deformacijama. Pojava tih vlakana je u skladu s mehaničkim svojstvima materijala koja su pokazala veliku vrijednost prekidnog istezanja pa je ovakav izgled površine očekivan



Slika 44 SEM mikrografije površine loma PE-LD-a s 5 % silike i 5 % TiO₂

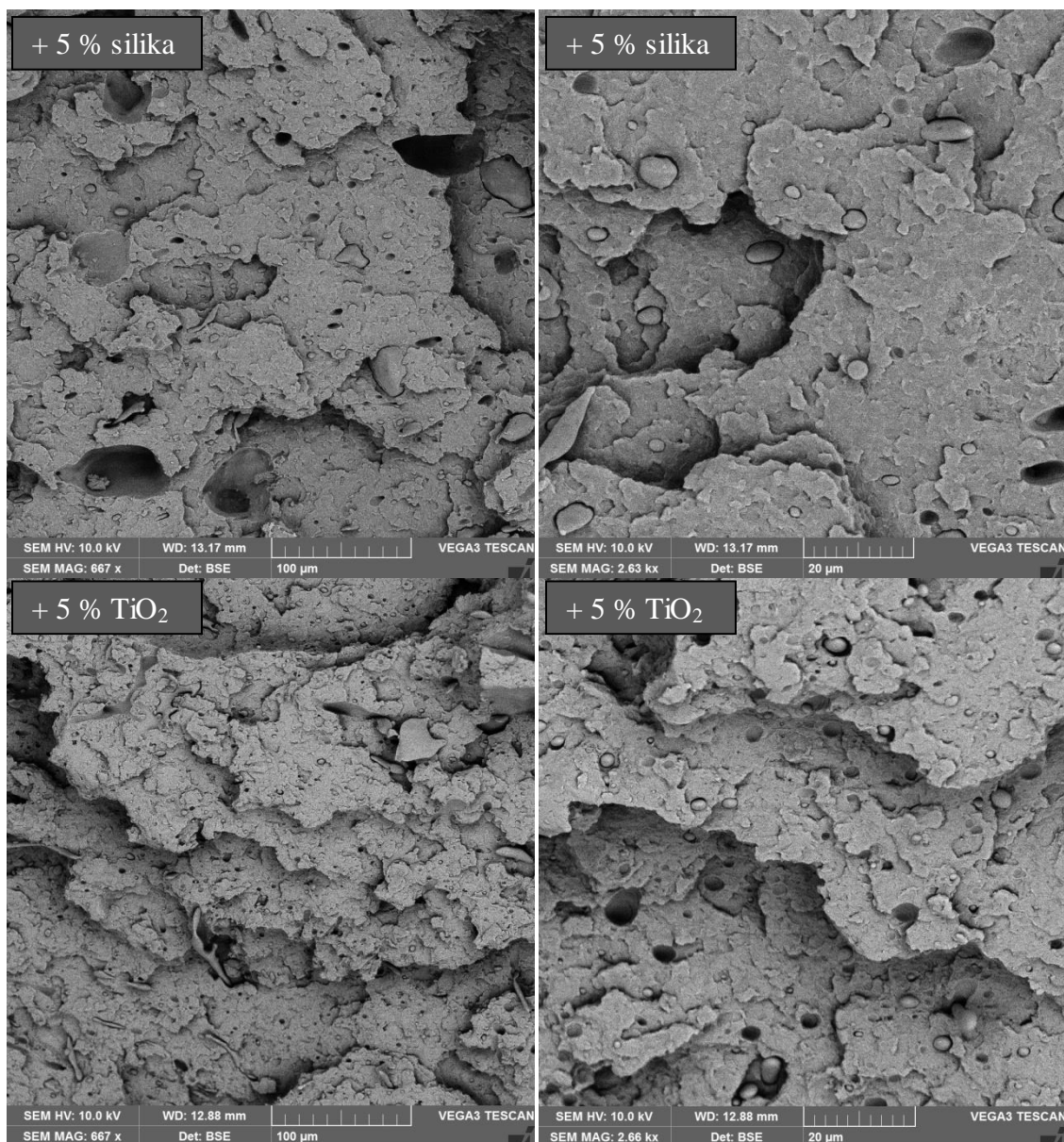
Na slici 44 prikazane su SEM mikrografije površine loma uzorka PE-LD-a punjenih silikom (gornje dvije slike) te punjenih s TiO₂ (donje dvije slike). Kod uzorka sa silikom na većem su uvećanju vidljivi mogući tragovi punila, no nije moguće ocijeniti njegovu dispergiranoost. Površina loma uzorka s TiO₂ je vrlo neravna i izbrazdana te pokazuje veću hrapavost nego uzorak sa silikom. Plastične deformacije su također mnogo veće u usporedbi s uzorkom PE-LD-a punjenog silikom, što je u skladu s dobivenim mehaničkim svojstvima materijala. Naime, uzorci PE-LD-a s TiO₂ su pokazali značajno sniženje prekidnog istezanja u odnosu na

čisti PE-LD, dok se kod uzoraka sa silikom ta vrijednost nije drastično smanjila. Desna mikrografija uzorka s TiO_2 prikazuje mogući agregat punila veličine oko 5 μm .



Slika 45 SEM mikrografije površine loma mješavine ABS/PE-LD 95/5

Na slici 45 prikazane su SEM mikrografije površine loma mješavine ABS/PE-LD 95/5. Na slikama su vidljive domene nepravilnog oblika koje odgovaraju dispergiranoj fazi PE-LD-a. Može se zaključiti kako su faze nekompatibilne zbog njihovog odvajanja. Veličina domena od oko 2 do 25 μm . Također nisu vidljive plastične deformacije kao kod čistog PE-LD-a već je površina loma izgledom mnogo sličnija onoj čistog ABS-a. Dobivene mikrografije odgovaraju mehaničkim svojstvima materijala koja su pokazala pogoršanje svojstava ABS-a dodatkom PE-LD-a.



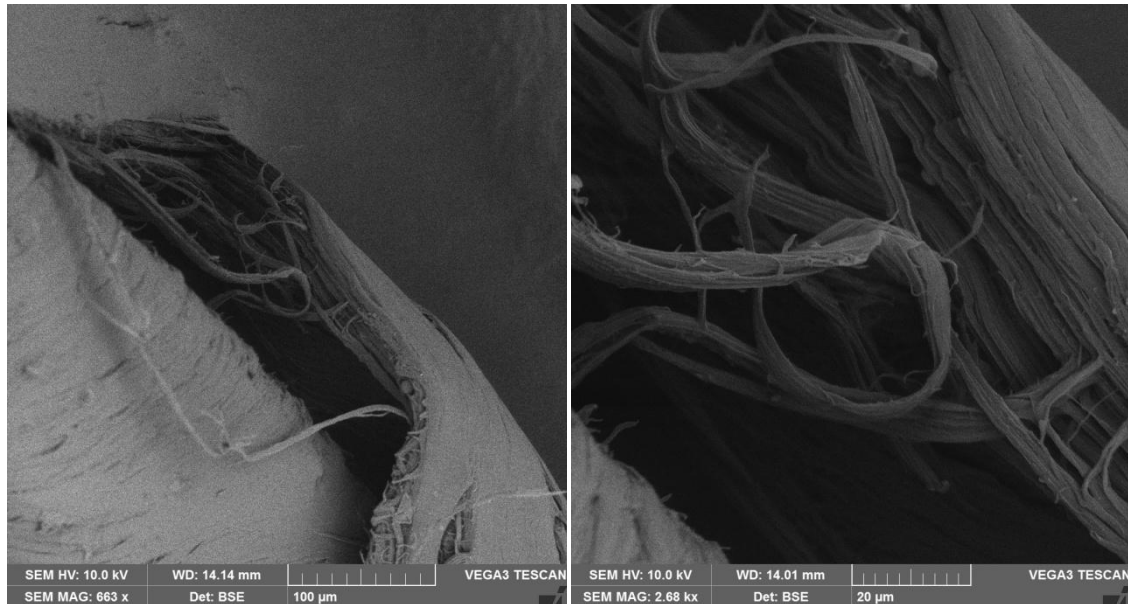
Slika 46 SEM mikrografije površine loma mješavine ABS/PE-LD 95/5 s 5 % silike i 5 % TiO_2

Na mikrografijama površine loma mješavina ABS/PE-LD 95/5 punjene silikom, odnosno titanijevim dioksidom, mogu se uočiti dvije faze, kao i kod nepunjene mješavine.

Dodatak oba punila pokazao je poboljšanje mehaničkih svojstava mješavine ABS/PE-LD 95/5 te je ocijenjeno kako punilo u oba slučaja djeluje kao kompatibilizator između dviju faza. To je poboljšanje nešto izraženije kod uzoraka s TiO_2 , što se može uočiti i iz slike 46.

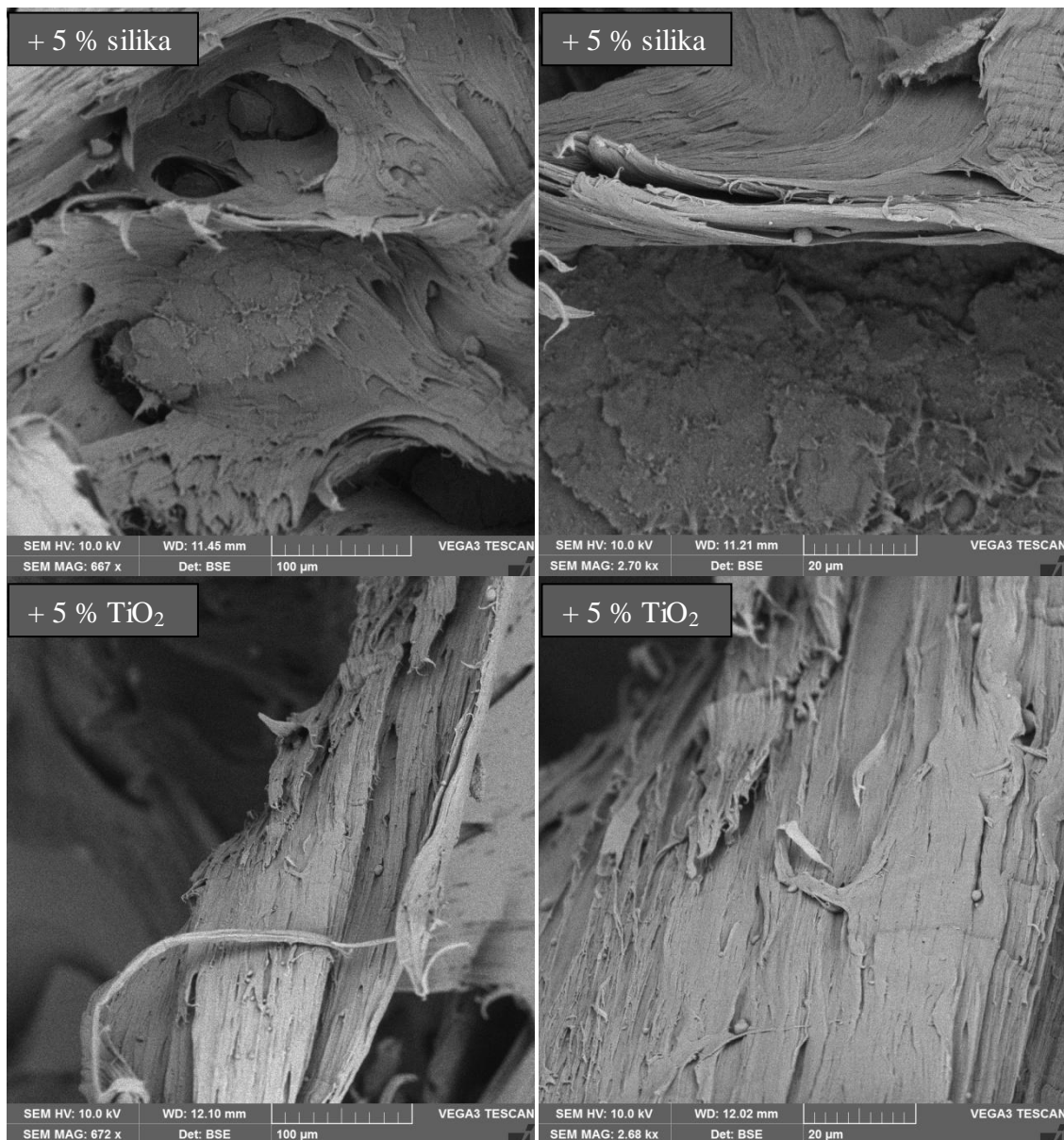
Kod uzorka s TiO_2 vidljivo je kako je punilo vrlo vjerojatno utjecalo na oblik, veličinu i dispergiranost domena PE-LD-a. One su pravilno raspodjeljene unutar matrice te veličine od 2 do 4 μm . Za razliku od uzorka s TiO_2 , uzorak sa silikom pokazuje površinu loma s

nejednolikim domenama, nepravilne raspodjeljenosti unutar matrice i većih dimenzija (4 do 10 μm).



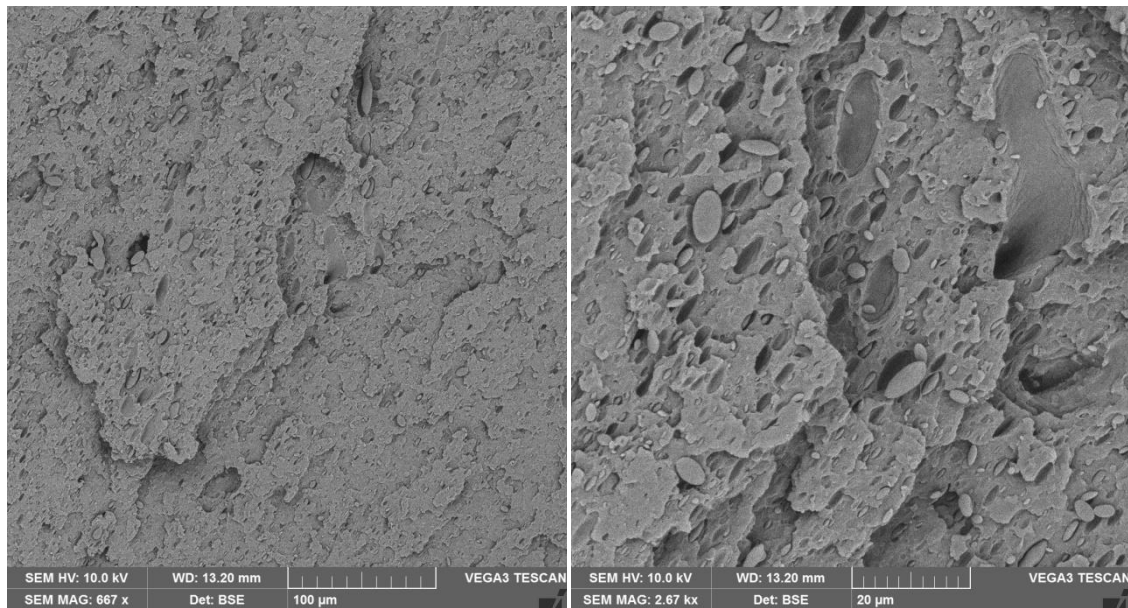
Slika 47 SEM mikrografije površine loma čiste komponente PE-HD-a

Na slici 47 prikazana je mikrografija površine loma čistog PE-HD-a na kojem su vidljive plastične deformacije, kao i u slučaju PE-LD-a. Mehanička svojstva pokazala su nisku istezljivost, no razlog tomu najvjerojatnije su prisutne nečistoće u materijalu budući da PE-HD inače postiže visoke vrijednosti prekidnog istezanja.



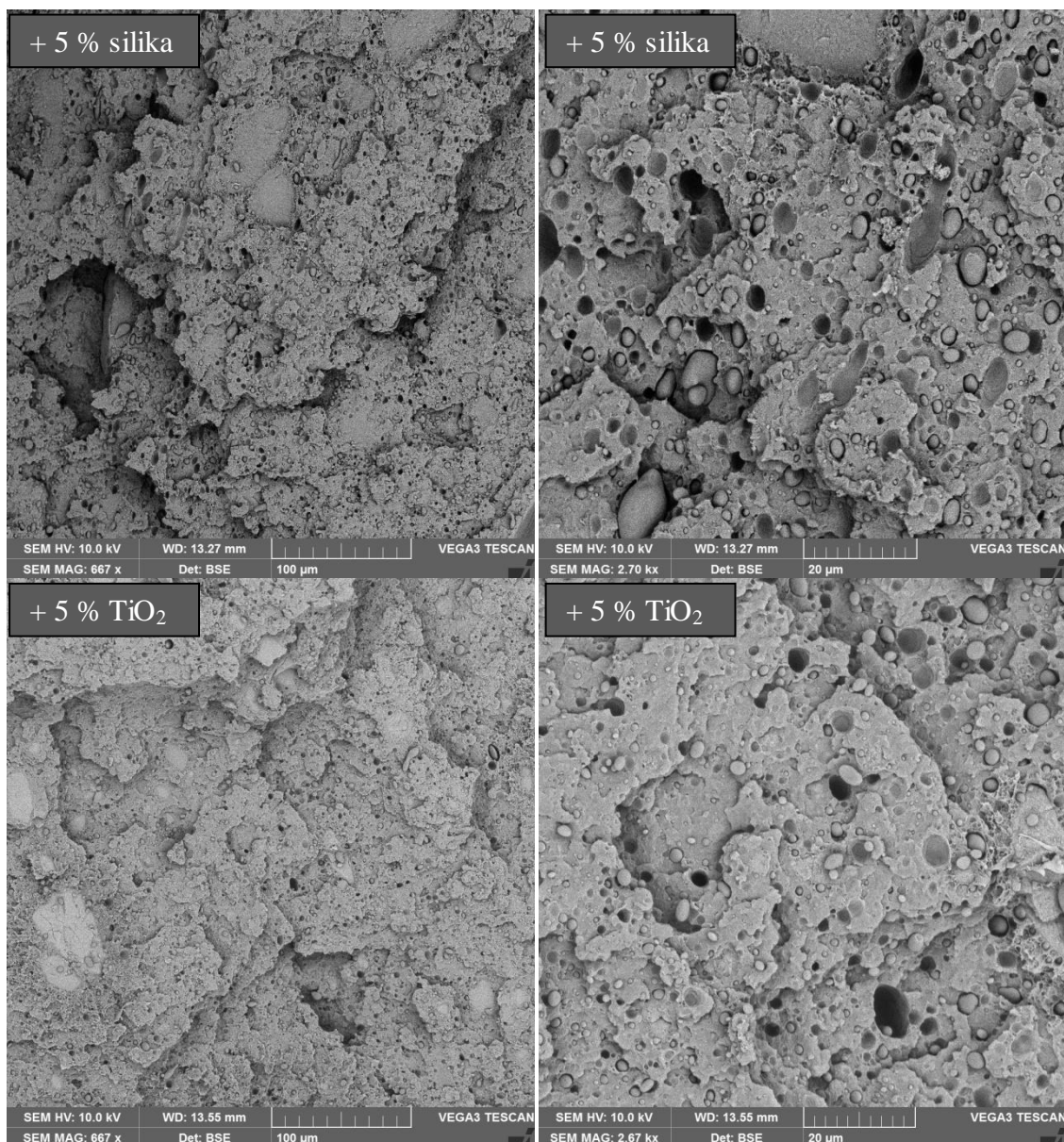
Slika 48 SEM mikrografije površine loma PE-HD-a s 5 % silike i 5 % TiO₂

Iz mikrografija PE-HD-a s punilima ne mogu se dobiti jasni zaključci budući da se snimanjem pomoću BSE detektora ne dobiva dobar uvid u površinu kao što je to slučaj kod SE detektora koji se inače koristi u ove svrhe. Kod uzorka PE-HD-a sa silikom, vidljiva je čestica veličine oko 3 μm, koja je mogući agregat punila ili prisutna nečistoća u uzorku. Na površini loma PE-HD-a punjenog s TiO₂ vidljivo je više takvih nakupina, veličina oko 1- 4 μm.



Slika 49 SEM mikrografije površine loma mješavine ABS/PE-HD 95/5

Na slici 49 vidljiva je površina loma uzorka ABS/PE-HD 95/5 koja je pokazala lošija mehanička svojstva u odnosu na čisti ABS, tj. znatno niže prekidno istezanje i nešto nižu vlačnu čvrstoću. Na uvećanom prikazu (desno) vidljive su dvije faze koje ukazuju na nemješljivost ovih polimera. Domene PE-HD-a su jednoliko dispergirane u matrici ABS-a. Vidljivo je iz slike da su one pretežito izduženog oblika, a njihova je veličina u rasponu od 1 do 10 µm.



Slika 50 SEM mikrografije površine loma mješavine ABS/PE-HD 95/5 s 5 % silike i 5 % TiO_2

Dodatkom punila polimernoj mješvini ABS/PE-HD 95/5 površina loma materijala postaje hrapavija. Veličina domena kod uzorka sa silikom slična je kao kod uzorka bez punila, od oko 1 do 10 μm . S druge strane, u sustavu s TiO_2 , domene su nešto manje (od 1 do 4 μm) i pokazuju bolju dispergiranost u matrici ABS-a. Ova dva uzorka nisu pokazala značajne razlike u mehaničkim svojstvima u ovisnosti o dodanom punilu, iako su oba materijala imala bolja svojstva od nepunjenog uzorka ABS/PE-HD 95/5.

Promatrajući morfologiju ispitanih uzoraka može se zaljučiti kako je dodatak punila u mješavine ABS/PE-LD 95/5 i ABS/PE-HD 95/5 uglavnom uzrokovao bolju dispergiranost

domena PE-LD-a, odnosno PE-HD-a u matrici ABS-a. Rezultat toga bilo je poboljšanje mehaničkih svojstava punjenih mješavina u odnosu na nepunjene.

5 Zaključak

Cilj rada bio je istražiti svojstva mješavina ABS-a i polietilena visoke i niske gustoće (PE-LD; PE-HD) te njihove kompozite s mineralnim punilima kao potencijalnim kompatibilizatorima. U tu su svrhu korišteni titanijev dioksid i pirogena silika, a cilj je istraživanja dobiti materijale za 3D tiskanje mikroreaktora. Mješavinama su ispitana mehanička, toplinska i morfološka svojstva.

Ispitivanjem mehaničkih svojstava utvrđeno je kako dodatak PE-LD-a i PE-HD-a do 50 % u ABS smanjuje vrijednosti mehaničkih svojstava te su vlačna čvrstoća, prekidno istezanje, Youngov modul i rad loma materijala niži u odnosu na čisti ABS. Razlog je tome nemješljivost ABS-a i polietilena koji se kasnije očituje i pri mjerenju staklišta mješavina DSC analizom, ali i slaba adhezija i nekompatibilnost ovih polimera.

Dodatak titanijevog dioksida uzrokovao je poboljšanje mehaničkih svojstava u odnosu na nepunjene mješavine. Pritom su najbolja svojstva pokazali uzorci s 5 % polietilena i titanijevim dioksidom (ABS/PE-LD 95/5 + 5% TiO₂ i ABS/PE-HD 95/5 + 5% TiO₂), čije su vrijednosti vlačne čvrstoće i modula elastičnosti vrlo bliske vrijednostima čistog ABS-a.

Silika je imala različiti utjecaj na pojedine mješavine. Kod mješavina s PE-LD-om najbolje je rezultate pokazao uzorak ABS/PE-LD 90/10 + 5 % silika (povišenje vlačne čvrstoće i modula elastičnosti), dok ABS/PE-LD 95/5 pokazuje sniženje svih vrijednosti mehaničkih svojstava dodatkom silike. Mješavine s PE-HD-om pokazuju povišenje vlačne čvrstoće i Youngovog modula dodatkom silike i kao najbolji pokazao se uzorak s 5 % PE-HD-a.

Iako su se dodatkom oba punila načelno poboljšala svojstva polimernih mješavina te pojedini uzorci pokazuju vlačnu čvrstoću i modul elastičnosti bliskima čistom ABS-u, prekidno istezanje i rad loma kod svih je mješavina ostao značajno manji od vrijednosti čistih polimera. U tu je svrhu potrebno provesti daljnja ispitivanja na koji način poboljšati žilavost materijala.

Na temelju rasteznog ispitivanja za određivanje toplinskih svojstava razlikovnom pretražnom kalorimetrijom odabrani su uzorci s 5 % PE-LD i PE-HD bez punila te s titanijevim dioksidom i silikom. Toplinska je analiza pokazala da su sve mješavine nemješljive. Naime, kod mješavina je primijećeno jedno staklište koje odgovara staklištu čistog ABS-a, dok se pretpostavlja postojanje drugoga na mnogo nižim vrijednostima bližima staklištu čistog PE-LD-a, odnosno PE-HD-a.

Ispitivanjem morfologije odabranih uzoraka utvrđeno je kako dodatak punila u mješavine ABS/PE-LD 95/5 i ABS/PE-HD 95/5 uglavnom uzrokuje bolju dispergiranost domena PE-LD-a, odnosno PE-HD-a u matrici ABS-a. Rezultat toga je i poboljšanje mehaničkih svojstava punjenih mješavina u odnosu na nepunjene.

6 Literatura

- [1] Q. Li, M. Tian, D. Kim, L. Zhang and R. Jin, Compatibility and thermal properties of poly(acrylonitrile–butadiene–styrene) copolymer blends with poly(methyl methacrylate) and poly(styrene-co-acrylonitrile), *J Appl. Polym. Sci.* 85 (2002). 2652-2660.
- [2] K. Zheng, L. Chen, Y. Li and P. Cui, Preparation and Thermal Properties of Silica-Graft, *Polym. Eng. Sci.* 44 (2004) 1077-1082.
- [3] Z. Janović, Polimerizacija i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
- [4] I. Čatić, Proizvodnja polimernih tvorevina, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2006.
- [5] Z. Hrnjak-Murgić, Karakterizacija i identifikacija proizvoda, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2009./2010.
- [6] <http://artquill.blogspot.hr/2013/08/general-properties-of-fiber-polymers.html>. (Pristup 22. 3.2017.)
- [7] E. Govorčin Bajsić, Polimerne mješavine, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2012.
- [8] P. Lei, F. Wang, X. Gao, Y. Ding, S. Zhang, J. Zhao, S. Liu and M. Yang, Immobilization of TiO₂ nanoparticles in polymeric substrates by chemical, *J. Hazard. Mater.*, 227-228 (2012) 185-194.
- [9] Z. Buhin, Emulzijska in situ polimerizacija i karakterizacija poli[(butil-akrilat)-co-(metil-metakrilat)]/silika nanosustava, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
- [10] <https://polycraft.utdallas.edu/index.php?title=File:ABS-polymer.png>. (Pristup 26.7.2017.)
- [11] Z. H. Murgić, Prirodni i sintetski polimeri, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2004.
- [12] Lj. Kratofil Krehula, Degradacija i modifikacija polimera, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2015.

- [13] A. Šalić, A. Tušek, Ž. Kurtanjek and B. Zelić, Mikroreaktori, Kemija u industriji, 59 (2010) 227-248.
- [14] P. J. Kitson, H. M. Rosnes, V. Sans, V. Dragone and L. Cronin, Configurable 3D-Printed millifluidic and microfluidic 'lab on a chip', *Lab on a Chip*, 12 (2012) 3267-3271.
- [15] L. Šimeg, Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [16] Ž. S. Mršić G., "Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog," *Polic. sigur.*, 3-4 (2007) 179-200.
- [17] <https://speclab.cr.usgs.gov/wtc/sem1/wtc01-36.html>. (Pristup 8.9. 2017.)
- [18] I. Kalogeras, W. Brostow, Glass Transition Temperatures In Binary Polymer Blends, *J. Polym. Sci.*,47 (2009) 80-95.
- [19] E. A. Campo, Polymeric Materials, u: E. A. Campo, Industrial Polymers, Hanser, 10 (2007) 17-20.
- [20] <http://www.resinex.hr/polimer-vrste/abs.html>. (Pristup 19.7.2017.)
- [21] S. Peng, Q. Zeng, X. Yang, J. Hu, X. Qiu and J. He, Local Dielectric Property Detection of the Interface between Nanoparticle and Polymer in Nanocomposite Dielectrics, *Sci Rep.* 6 (2016)

7 Životopis

Tea Lovrinov

Student

Fakultet kemijskog inženjersva i tehnologije (FKIT)

Zagreb, Hrvatska

Školovanje

Diplomski studij Kemijsko procesno inženjerstvo

2015 – 2017

FKIT, Zagreb, Hrvatska

Preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo

2012 – 2015

FKIT, Zagreb, Hrvatska

Radno iskustvo

**Studentska praksa, Schaeffer Kalk GmbH & Co. KG,
Hahnstätten, Njemačka**

Srpanj 2017.

Rad na projektu "Utjecaj kalcijevog karbonata na toplinsku stabilnost PLA i PVC polimera"

Demonstrator pri Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo, FKIT

2015/2016

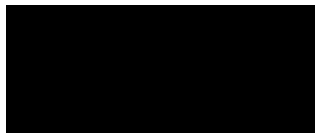
Praćenje obaveza studenata, pomoć u izvršavanju laboratorijskih zadataka i analizi rezultata

Stručna praksa, INA d.d., Rafinerija nafte Rijeka, Hrvatska

Rujan 2014.

Upoznavanje s radom u laboratoriju kvalitete proizvoda, provedba jednostavnih eksperimenata

Osnovni podaci



Nagrade/stipendije

PLIVIN stipendist, 2016.

Stipendija za darovite studente
Grad Rijeka, od 2012. godine

Strani jezici

Engleski (*aktivno u govoru i pismu*)

Francuski (*pasivno u govoru i pismu*)

Njemački (*pasivno u govoru i pismu*)

Računalne vještine

Word, Excell, PowerPoint

Napredno korištenje

ChemCad, FreeCad, Matlab

Osnovno korištenje

Hobi

Profesionalno bavljenje odbojkom

(2008-2012)

Putovanja

Izvanastavne aktivnosti

Članstva

Potpredsjednica za odnose s javnošću (2014/2015) i

Alumni Studentske udruge BEST (Board of European Students of Technology)

Član Studentskog zbora te predstavnik u Studentskom zboru Sveučilišta u Zagrebu

FKIT (od 2015)

Povjerenstvo za nastavu

FKIT (od 2015)

Član Hrvatskog Društva Kemijskih Inženjera

Projekti, skupovi

XI. Susret mladih kemijskih inženjera, postersko izlaganje: "Priprava i karakterizacija PLA kompozita s kalcij karbonatnim punilima"
Zagreb, Veljača 2016

Stručni seminar „Tell me how you move, I'll tell you what to build“

Catholic University of Louvain,
Louvain-la-Neuve, Belgija 2013

Suorganizator stručnog seminara

University of Delft (Delft, Nizozemska, 2015) and Aalborg University (Aalborg, Danska, 2015)