

Priprava i toplinska karakterizacija polimernih mješavina na osnovi polipropilena (PP) i linearnog polietilena niske gustoće (LLDPE)

Tolo, Karolina

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:149:361039>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



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

Karolina Tolo

Priprava i toplinska karakterizacija polimernih mješavina na osnovi polipropilena (PP) i linearnog polietilena niske gustoće (LLDPE)

DIPLOMSKI RAD

Mentorica rada : Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT

Doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

Izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos, FKIT

Zagreb, lipanj 2020.

Zahvaljujem :

Velika zahvala prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić na izboru teme, prilici da sudjelujem u ovoj priči i pomoći prilikom izrade i pisanja ovog rada.

Hvala mojim prijateljicama i prijateljima na pomoći, na svakoj neprospavanoj noći prije ispita, i što su učinili da ove godine studiranja prođu brzo i zanimljivo.

Najveća zahvala mojim roditeljima i sestrama Matei i Katarini, hvala Vam što ste vjerovali kada nitko nije, što ste pomogli da i dalje svoje snove snijem, hvala Vam!

Također, hvala i Borisu na nesebičnom razumjevanju i potpori. Hvala ti za sve!

Bez Vas bi bilo puno teže.

Sažetak

U današnje vrijeme sve više se istražuje mješljivost različitih polimera, kako bi se njihovom modifikacijom dobili novi materijali, boljih svojstava u odnosu na čiste polimere.

Cilj ovoga rada bio je pripremiti i toplinski karakterizirati polimerne mješavine na osnovi polipropilena (PP) i linearnog polietilena niske gustoće (LLDPE). Mješavine LLDPE/PP pripravljene su umješavanjem u dvopužnom ekstruderu Rondol 21 mm LAB TWIN u omjerima: 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10.

Pripravljene LLDPE/PP mješavine karakterizirane su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) te termogravimetrijskom analizom (TGA) u cilju određivanja toplinskih svojstava. DSC tehnika korištena je u cilju određivanja utjecaja različitog udjela LLDPE-a i PP-a na procese tijekom taljenja i kristalizacije sustava mješavina, dok se primjenom TGA tehnike pratila toplinska razgradnja mješavina.

Na osnovi DSC rezultata dobivenih za LLDPE/PP mješavine temperatura taljenja ukazuje da postoje određeni stupanj interakcija između LLDPE-a i PP-a, također se i temperatura kristalizacije PP smanjuje dodatkom LLDPE-a.

TGA rezultati pokazuju bolju toplinsku stabilnost LLDPE/PP mješavina u odnosu na čisti LLDPE i PP uslijed postojanja odgovarajućih interakcija između LLDPE i PP.

Ključne riječi: polimerne mješavine, LLDPE, PP, ekstrudiranje, DSC, TGA

Abstract:

The miscibility of different polymers is being highly investigated in order to modification their properties to obtain new polymer materials with better properties compared to the neat polymers.

The aim of this work was to prepare and thermal characterization polymer blends based on polypropylene (PP) and low density polyethylene (LLDPE). The LLDPE/PP blends were prepared using a Rondol 21mm LAB TWIN twin-screw extruder in the content of: 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10. Prepared LLDPE/PP blends were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). Using DSC is aimed at revealing the effects of different blending ratios of PP and LLDPE on the melting and crystallinity behaviour of the blend systems, while the application of TGA is to study the degradation characteristics of the blends.

According to DSC results for LLDPE/PP blends melting point (T_m) indicated that there was some degree of interaction between LLDPE and PP, also the (T_c) of PP trends to decreased slightly with addition of LLDPE.

The TGA results show that the LLDPE/PP blends are more thermally stable than the neat LLDPE and PP due to some interactions between LLDPE and PP.

Key words: polymer blends, LLDPE, PP, extrusion, DSC, TGA

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Općenito o polimerima	2
2.1.1. Podjela polimera prema podrijetlu	2
2.1.2. Podjela polimera prema vrsti ponavljajućih jedinica	3
2.1.3. Podjela polimera prema prema oblicima molekula	4
2.1.4. Podjela polimera prema primjenskim svojstvima	4
2.2. Polimere mješavine	5
2.2.1. Morfologija polimernih mješavina	6
2.2.2. Mješljive i nemješljive polimerne mješavine	6
2.2.3. Mješljive polimerne mješavine	6
2.2.4. Nemješljive polimerne mješavine	7
2.3. Poliolefini	7
2.3.1. Polipropilen (PP)	8
2.3.2. Linearni polietilen niske gustoće (LLDPE)	11
2.4. Mehaničko miješanje polimernih mješavina procesom ekstruzije	13
2.5. Tehnike karakterizacije	14
2.5.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	14
2.5.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO	18
3.1. Umješavanje polimernih mješavina	18
3.2. Karakterizacija dobivenih polimernih mješavina	19
3.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	19
3.2.2. Termogravimetrijska analiza	20
4. REZULTATI I RASPRAVA	21
4.1. Rezultati dobiveni diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom	21
4.2. Rezultati termogravimetrijske analize, TGA	25
5. ZAKLJUČAK	29
6. LITERATURA	30
7. ŽIVOTOPIS	32

1. UVOD

Polimeri su velike molekule (makromolekule) organskog porijekla sastavljene od ponavljajućih jedinica, odnosno mera (grč.poli-puno i meros-dio). Razlog njihove široke primjene je njihova dobra preradljivost, niska gustoća te dobra fizikalna, kemijska, mehanička, toplinska i električna svojstva.¹

Polimerne mješavine sastoje se od više polimera koji miješanjem daju nove materijale boljih svojstava u odnosu na komponente početne mješavine.² Polimerne mješavine značajne su za razvoj polimernih materijala koji imaju široku komercijalnu upotrebu.³

Poliolefini predstavljaju najveću skupinu sintetskih polimera koji se danas najviše proizvode i koriste. Postoji nekoliko razloga za to poput niskih troškova proizvodnje, male mase i kemijske otpornosti.⁴ Vrlo često se upravo poliolefini kombiniraju i umješavaju u cilju dobivanja polimernih mješavina s poboljšanim svojstvima u odnosu na pojedine komponente mješavina.

U ovom radu pripremljene su mješavine od poliolefina LLDPE i PP procesom ekstruzije. Tako pripravljene mješavine toplinski su karakterizirane pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) te termogravimetrijske analize (TGA) kako bi se dobio uvid u toplinska svojstva LLDPE/PP mješavina koje su pripravljene u raznim omjerima.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Općenito o polimerima

Prirodni polimeri postoje u prirodi od kada postoji i život, gdje su DNA, RNA, proteini i polisaharidi igrali ključnu ulogu u biljom i životinjskom svijetu. Čovjek je od davnina koristio polimere u svrhu izrade odjeće, ukrasa, oružja te drugih materijala.

Današnja polimerna industrija prihvaćena je tijekom devetnaestog stoljeća, nakon niza otkrića o važnosti polimera.²

Razlog široke primjene polimera je njihova dobra prerađljivost, niska gustoća te dobra fizikalna, kemijska, mehanička, toplinska i električna svojstva. Polimerni materijali ubrajaju se u najvažnije tehničke materijale današnjice ali vrlo rijetko se sastoje isključivo od polimera, uglavnom sadrže brojne dodatke radi poboljšanja postojećih svojstava. Prerađuju se različitim postupcima preradbe u gotove proizvode, vrlo često i u kombinaciji s drugim polimerima ili drugim vrstama materijala. Osim što služe kao zamjena za uobičajene materijale poput stakla, metala, drva ili keramike, njihov nagli razvoj u 20. stoljeću ubrzao je i napredak mnogih drugih područja ljudske djelatnosti. Prema primjeni polimerni materijali se dijele na konstrukcijske materijale, umjetna vlakna i pomoćne polimerne materijale (folije i filmovi, veziva, ljepila, lakovi, premazi i slično). Najvažniji konstrukcijski materijali su poliplasti, koji se još nazivaju plastičnim materijalima ili plastikom, a mogu se podijeliti u plastomere i duromere, te elastomere.¹

2.1.1. Podjela polimera prema podrijetlu

Prema postanku polimeri mogu biti prirodni (biopolimeri i prirodni geopolimeri) i sintetski (kemijski modificirani prirodni polimeri i sintetski, organskoga i anorganskog podrijetla).

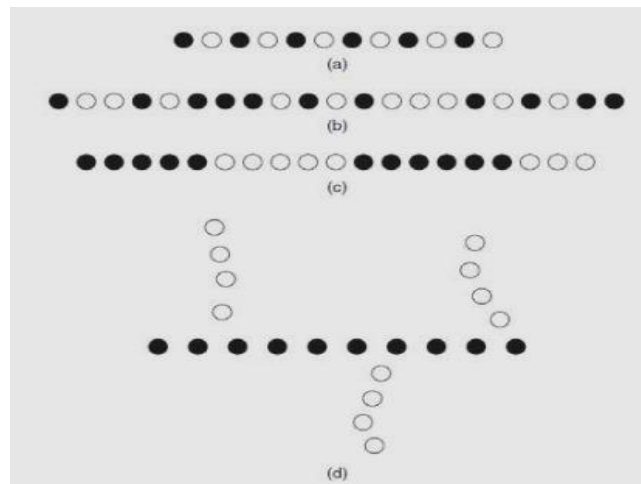
Prema kemijskom sastavu polimeri mogu biti organski (npr. PS, PF, EPDM) ili anorganski (npr. silikonski kaučuk). Postoje i mješoviti polimeri. To su anorgansko-organsko polimeri (npr. poli(organosiloksani)) i organskoanorganski polimeri (npr. polidiacetilen (PDAs)-lipid).⁵

2.1.2. Podjela polimera prema vrsti ponavljajućih jedinica

S obzirom na broj tipova ponavljanih jedinica u polimeru razlikujemo homopolimere i kopolimere. Kopolimeri sadrže različite tipove ponavljajućih jedinica, a prema rasporedu i načinu vezanja razlikujemo:

- statistički polimer
- alternirajući polimer
- blok kopolimer
- graft kopolimer

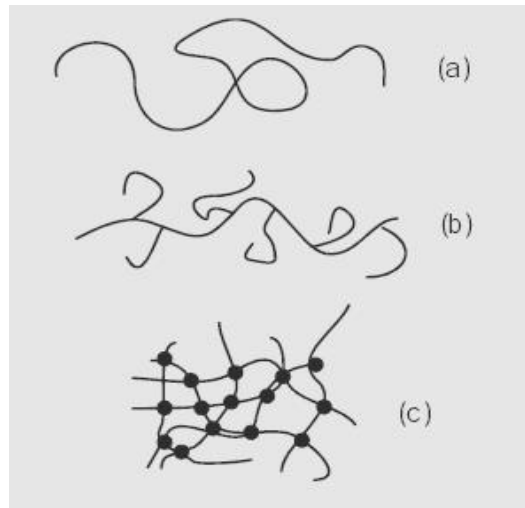
Alternirajući polimeri sadrže pravilno raspoređene ponavljajuće jedinice (slike 1a), a statistički polimeri nasumce raspoređene ponavljajuće jedinice (slika 1b). Blok kopolimeri sadrže dulji niz istih tipova ponavljajućih jedinica (slika 1c), dok cijepljeni kopolimeri imaju jedan tip ponavljajućih jedinica vezan kao bočni lanac na osnovni lanac drugog tipa ponavljajućih jedinica (slika 1d)



Slika 1. Podjela kopolimera: a) alternirajući kopolimer, b) statistički kopolimer, c) blok kopolimer, d) cijepljeni kopolimer⁵

2.1.3. Podjela polimera prema strukturi







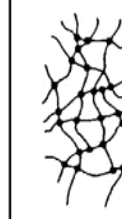
Prema makroskopskoj strukturi razlikujemo linearne, razgranate i umrežene polimere (slika 2)



Slika 2. Podjela polimera prema makroskopskoj strukturi: a) linearni polimer, b) razgranati polimer, c) umreženi polimer⁵

2.1.4. Podjela polimera prema primjenskim svojstvima

Plastomeri (termoplasti) su materijali linearnih i granatih makromolekula koji su taljivi i topljivi, za razliku od duromera koji su netaljivi, ne tope se i ne bubre. To je posljedica toga što su duromerni materijali gusto prostorno umrežene makromolekule. Elastomeri su materijali koji su rahlo prostorno umreženi i oni su također, kao i duromeri netaljivi i netopljivi, ali u određenim otapalima bubre. Što se tiče uređenosti strukture ovih materijala, plastomeri mogu biti kristalni, kristalasti i amorfni, dok su duromeri i elastomeri amorfni (slika 3).⁶

	PLASTOMERI			ELASTOMERI		DUROMERI	
	amorfni		kristalasti	elasto-plastomeri	umreženi		
Građa makromolekula	linearna	granata	linearna		rahlo umrežena		
Schematski prikaz strukture							
Strukturna uređenost	amorfna		djelomice kristalna, izotropna	djelomice kristalna, anizotropna	amorfna do slabo sređena		

Slika 3. Strukture polimera⁶

2.2. Polimere mješavine

Polimerne mješavine sastoje se od više polimera koji miješanjem daju nove materijale boljih svojstava u odnosu na komponente početne mješavine. Svojstva mješavina mogu biti modificirana prema njihovoj krajnjoj uporabi pravilnim odabirom komponenata-polimera³

Takav način dobivanja novih materijala često se primjenjuje u industriji jer je jeftiniji i vremenski kraći u odnosu na sintezu novih polimernih materijala. Svojstva polimernih mješavina kontrolirana su njihovom morfologijom te međudjelovanjima komponenata unutar same mješavine. Potpuno nemješljivi polimeri rezultiraju heterogenom strukturom s relativno lošim svojstvima. Međusobno mješljivi polimeri daju homogene mješavine poboljšanih svojstava u usporedbi s ishodnim čistim polimerima. Kod djelomično mješljivih polimera uočena su bolja svojstva novo dobivenog materijala

2.2.1. Morfologija polimernih mješavina

Morfologija polimerne mješavine ovisi o rasporedu faza i stupnju redoslijeda u kristalnoj ili amorfnoj fazi. Morfologija višefaznog polimernog sustava ima primarni utjecaj na njihovo svojstvo.

Polimerne mješavine mogu se podijeliti u tri skupine:

- Polimerne mješavine s kristalnom interakcijom između oba plomera
- Polimerne mješavine koje imaju interakciju polimera samo u amorfnoj fazi
- Polimerne mješavine koje djeluju i kristalno i amorfno, ali i dalje imaju dobra mehanička svojstva.⁶

2.2.2. Mješljive i nemješljive polimerne mješavine

Polimerne mješavine klasificiraju se kao homogene (mješljive na molekularnoj razini) ili heterogene (nemješljive) mješavine.

Budući da svojstva polimernih mješavina ovise o konačnoj morfologiji, mnogi istraživači provodili su opsežna istraživanja o miješljivosti i faznom ponašanju polimernih mješavina.

Općenito, polimerne mješavine mogu biti u potpunosti mješljive, djelomično mješljive ili nemješljive, ovisno o vrijednosti slobodne energije miješanja ΔG_m .

Izraz koji opisuje slobodnu energiju miješanja

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

2.2.3. Mješljive polimerne mješavine

Mješljive polimerne mješavine moraju zadovoljavati sljedeća dva uvjeta, odnosno u termodinamskom smislu moraju imati negativnu energiju miješanja

$$\Delta G_m = \Delta H_m \leq 0 \quad (2)$$

te pozitivnu vrijednost druge derivacije koncentracije

$$(\partial^2 \Delta G_m) / (\partial \phi^2) > 0 \quad (3)$$

gdje je

- ΔG_m – slobodna energija miješanja
- ΔH_m – toplina miješanja
- ϕ – volumni udio polimera

2.2.4. Nemješljive polimerne mješavine

Nemješljive polimerne mješavine su fazno odijeljene mješavine, koje moraju zadovoljavati sljedeće uvjete⁹

$$\Delta G_m = \Delta H_m \geq 0 \quad (4)$$

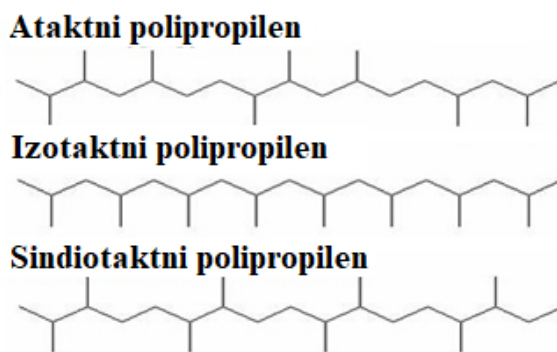
2.3. Poliolefini

Poliolefini predstavljaju najveću skupinu sintetskih polimera koji se danas najviše proizvode i koriste. Bolja mehanička svojstva ostvaruju se kopolimerizacijom, miješanjem i dodatkom različitih aditiva. Poliolefin je polimer proizveden iz olefina ili alkena kao monomera. U organskoj kemiji alken ili olefin je nezasićena molekula koja sadrži najmanje jednu dvostruku vezu ugljik-ugljik. Najjednostavniji alken je etilen. α -olefini imaju dvostruku vezu na primarnom ili α -položaju. Olefini su zanimljivi zbog velikog potencijala za proizvodnju visokomolekulskih ugljikovodika pomoću njihovih C-C veza. Ta dvostruka veza povećava reaktivnost molekule i čini je korisnom u velikom broju primjena. Poliolefini uključuju polietilen (niske gustoće, visoke gustoće i linearni polietilen niske gustoće), polipropilen i polibuten (poli(1-buten) i poliizobutilen). Staklasti prijelaz poliolefina, uz iznimku polipropilena, javlja se na niskim temperaturama.⁴

Vrlo često se upravo poliolefini kombiniraju i umješavaju u cilju dobivanja polimernih mješavina s poboljšanim svojstvima u odnosu na pojedine komponente mješavina.

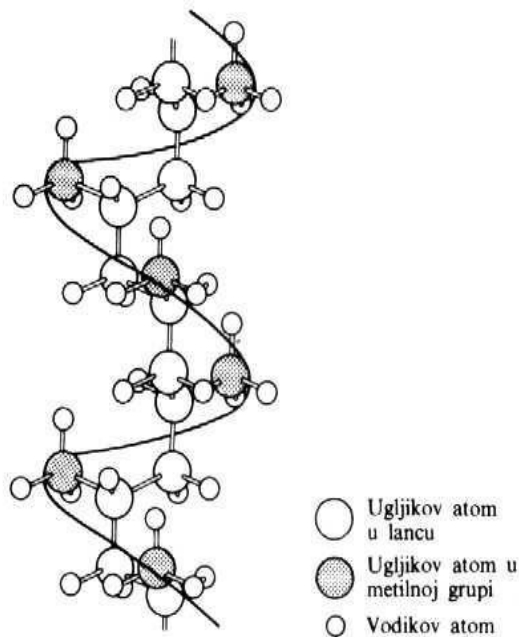
2.3.1. Polipropilen (PP)

Polipropilen je kristalasti plastomer linearnih makromolekula s ponavljanim jedinicama – $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-}$. Struktura makromolekula polipropilena razlikuje se s obzirom na steričku orijentaciju metilnih skupina. Stereoponavljane jedinice mogu biti izotaktne ili sindiotaktne, dok se polipropilen bez stereoponavljanih jedinica naziva ataktni polipropilen.⁷



Slika 4. Različite strukture PP⁷

Poželjno je da polipropilen sadrži što veći udio izotaktne strukture jer tada lanci makromolekula tvore spiralnu, vijčanu konformaciju koja pogoduje procesu kristalizacije, što je i preduvjet dobrim svojstvima polipropilena.



Slika 5. Vijčana konformacija izotaktnog polipropilena⁷

Polipropilen je jedan od najlakših polimernih materijala (gustoća 0,90-- 0,91 g/cm³). Visoko talište omogućuje upotrebu polipropilena u relativno širokom temperaturnom području. Tako je talište čistog izotaktnog polipropilena 176 °C, dok se tehnički polipropilen tali u temperaturnom području 160-170°C. Srednja molekulska masa standardnih tipova polipropilena iznosi 200000-500000. S porastom molekulske mase i s povećanim udjelom ataktične strukture smanjuje se tvrdoća, vlačna čvrstoća, gustoća, krutost, postojanost izmjera i tečljivost taline polipropilena. Važna je i raspodjela molekulskih masa, pa se tako tečljivost taline povećava s većim udjelom nižih molekulskih masa, ali istodobno opada udarna žilavost materijala. Polipropilen se odlikuje dobrom uravnoteženošću svojih mehaničkih, toplinskih i električnih svojstava (tablica 1.). Mnoga svojstva polipropilena slična su svojstvima polietilena niske gustoće. Međutim, polipropilen ima veću tvrdoću i vlačnu čvrstoću, elastičniji je, prozirniji i sjajniji uz podjednaku propusnost za plinove i pare.⁷

Nedostatak polipropilena je mala udarna žilavost, posebno na temperaturama nižim od sobne. Taj se nedostatak može ublažiti kopolimerizacijom s drugim α -olefinima, najviše s -etilenom, koji se dodaju u količini 5 -20%.⁷

Tablica 1. Fizikalna i mehanička svojstva polipropilena

Fizikalna i mehanička svojstva polipropilena	
Gustoca / gcm^{-3}	0,90-0,91
Vlačna čvrstoća / N/mm^2	31-41
Produljenje pri raskidu / %	100-600
Tlačna čvrstoća / N/mm^2	38-55
Modul elastičnosti / N/mm^2	1100-1500
Modul smicanja / N/mm^2	800
Tvrdoća (Rockvvel)	R 80-100
Indeks loma	1,49
Specifični toplinski kapacitet / $\text{JK}^{-1}\text{g}^{-1}$	2
Toplinska provodnost / $\text{WK}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$12 \cdot 10^{-4}$
Temperatura stalne upotrebe $^{\circ}\text{C}$	120-160
Temperatura mekšanja ili taljenja $^{\circ}\text{C}$	160-170

2.3.1.1. *Proizvodnja polipropilena*

Propilen se može proizvesti u upotrebljiv polimer jedino koordinativnom polimerizacijom uz prikladan katalizator. Radikalska i anionska polimerizacija ne daju nikakve rezultate, a kationskom se polimerizacijom dobivaju niskomolekulska ulja.

Danas se polipropilen proizvodi mehanizmom koordinativne polimerizacije uz Ziegler-Nattine katalizatore. Takva je polimerizacija prilično stereospecifična, pa proizvod sadrži veliki udjel izotaktne kristalne faze. Sirovina za proizvodnju polipropilena je monomer propilen (propen). $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$, plinoviti ugljikovodik s vrelištem $-47,7^{\circ}\text{C}$. Propilen namijenjen polimerizaciji mora biti vrlo čist, a pogotovo ne smije sadržavati vodu, kisik i njegove spojeve, sumporne spojeve, diene, acetilen i srodne tvari, jer bi one djelovale kao snažni katalitički otrovi.)⁷

Prvi pokusi polimerizacije propilena istim postupkom nisu dali rezultata, ali su doveli i do krivoga zaključka, što je i bio razlog da je u tom patentu izostavljena polimerizacija

propilena. Uzrok je poslije pripisan nečistoćama monomera, jer je s vrlo čistim propilenom nastao polimer.⁸

2.3.2. Linearni polietilen niske gustoće (LLDPE)

Linearni polietilen niske gustoće (LLDPE) je kopolimer etilena i α – olefina.

Linearni polietilen niske gustoće ima mnoga važna svojstva koja ga čine bitnom sirovinom u industriji polimera, a neka od njih su dobra mehanička svojstva, dobra električna i izolacijska svojstva, dobra otpornost na lom, otpornost na razne utjecaje iz okoliša i dobra svojstva kod oblikovanja filmova. Također ima dobru kompatibilnost s mnogim drugim polimerima i dovoljan opseg prilagodbe željenih svojstava u mješavini. Jedan od nedostataka je slaba udarna otpornost. Linearni polietilen niske gustoće proizvodi se kopolimerizacijom etilena i α -olefina pri niskom tlaku. LLDPE ima visok stupnj kristalnosti i male je gustoće.⁴

Pretežno ima linearnu strukturu s puno manjih bočnih skupina. Zbog povišenog stupnja kristalnosti ima povišeno talište i dobru žilavost uz zadovoljavajuću čvrstoću. Uska raspodjela molekulskih masa omogućuje LLDPE-u dobru preradu postupkom kalupljenja i postizanje potrebnih uporabnih svojstava.



Slika 6. Struktura LLDPE⁹

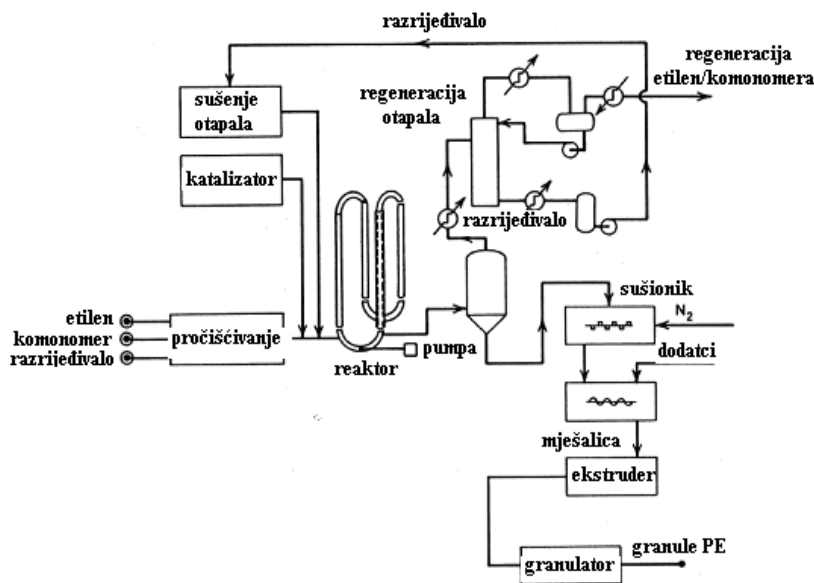
U posljednjem desetljeću linearni polietilen niske gustoće (LLDPE) postao je jedan od najraširenijih polimera na svijetu. U usporedbi s ostalim tipovima polietilena, kao što je

radikalno proizveden visokotlačni polietilen niske gustoće (HPLDPE), LLDPE pokazuje bolja mehanička i toplinska svojstva.

Što se tiče primjene LLDPE – a najviše se koristi u proizvodnji vrećica i kao ambalažni materijal.

2.3.2.1. Proizvodnja Linearnog polietilena niske gustoće (LLDPE)

Kod procesa proizvodnje LLDPE-a (slika 7) koriste se reaktori sa niskom temperaturom i niskim pritiskom u kojima se etilen kopolimerizira zajedno sa butenom, hexenom i oktenom. Polimer napušta reaktor u obliku bijelog praha iz kojeg se potom otklanjaju ostaci plinova. Polimer se miješa sa aditivima u ekstruderu te ga napušta u obliku granulatih zrna koja se potom pakiraju i stavljaju na paletu.



Slika 7. Nisko- tlačni proces proizvodnje LLDPE-a

2.4. Miješanje polimernih mješavina procesom ekstruzije

Mehaničko miješanje obično daje loše dispergirane mješavine. Svojstva mješavina jako su ovisna o brzini i temperaturi miješanja. Homogena mješavina može se postići tek nakon faze taljenja u procesu.

Jedan od načina pripreme polimernih mješavina je ekstruzija, koja obuhvaća preradbu materijala u taljevini procesiranjem u ekstruderu. Pokazalo se da se poliolefini dobro prerađuju postupkom ekstruzije zbog njihove dobre prerađljivosti, niske cijene koštanja kao i velike komercijalne primjene.

Prednosti preradbe poliolefilnih polimera primjenom ekstruzije su:

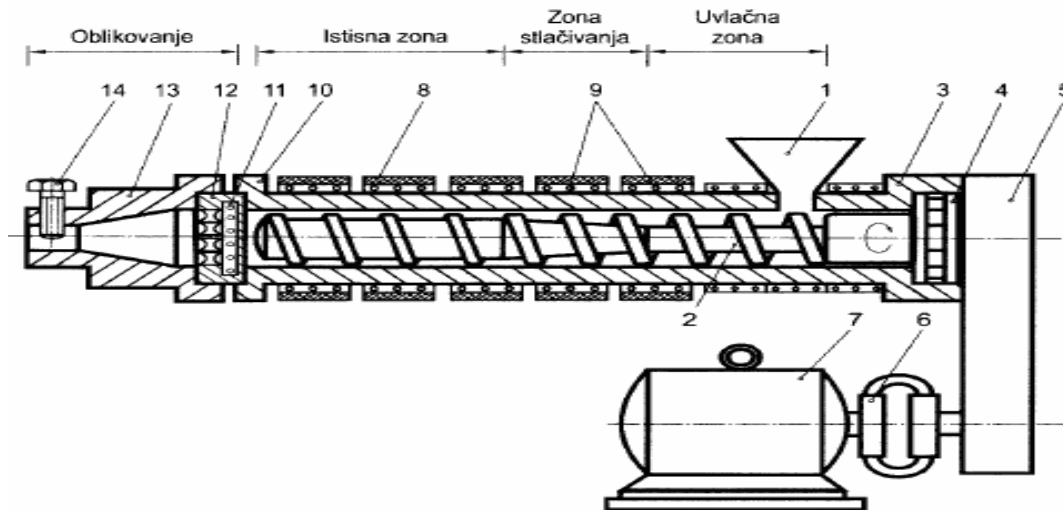
- preradba bez uporabe otapala
- kratko vrijeme procesiranja
- kontinuirani proces
- relativno mali troškovi preradbe

Neki od nedostataka postupka ekstruzije vezani su uz:

- potrebu za postizanjem što veće miješljivosti između komponenata u sustavu
- visoku temperaturu potrebnu za postizanje polimerne taljevine
- moguća razgradnja polimera ili pucanje lanaca, koji se mogu javiti tijekom procesa preradbe

Umješavanje u ekstruderu je kontinuirani proces, kod kojeg se materijal zagrijava, tali, te se pomoću pužnog vijka umiješava i transportira do dize kroz koju se istiskuje ekstrudat. Pužni vijak najvažniji je dio ekstrudera, a smješten je unutar cilindra, opskrbljen grijačima i kanalima za hlađenje, što omogućava uspostavu željene temperature preradbe. Na jednom kraju ekstrudera smještena je hranilica, koja služi za doziranje materijala, a na drugom kraju se nalazi diza kroz koju se istiskuje rastaljena masa te se potom materijal hladi. Pri ekstrudiranju polimera treba uzeti u obzir vrstu polimera, veličinu granula, omjer kompresije, ponašanje pri taljenju, mogućnost razgradnje itd. Osim jednopužnog ekstrudera upotrebljava se dvopužni ekstruder. Dva paralelna pužna vijka rotiraju u cilindru u istom ili suprotnom smjeru. Mehanizam transporta je kompliciraniji nego kod jednopužnog

ekstrudera. Postupkom ekstruzije mogu se dobiti različiti proizvodi kao npr. cijevi, filmovi, folija za izolaciju kablova, trake, itd.¹⁰



Slika 8. Presjek jednupužnog ekstrudera; 1-lijevak, 2 –pužni vijak, 3-cilindar za taljenje, 4-tlačni ležaj, 5-namjestivi prigon, 6-spojka, 7-pogonski motor, 8-grijala, 9-hladila, 10-prirubnica, 11-sita, 12-cjedilo, 13-glava ekstrudera –mlaznica, 14-prigušnica ¹⁰

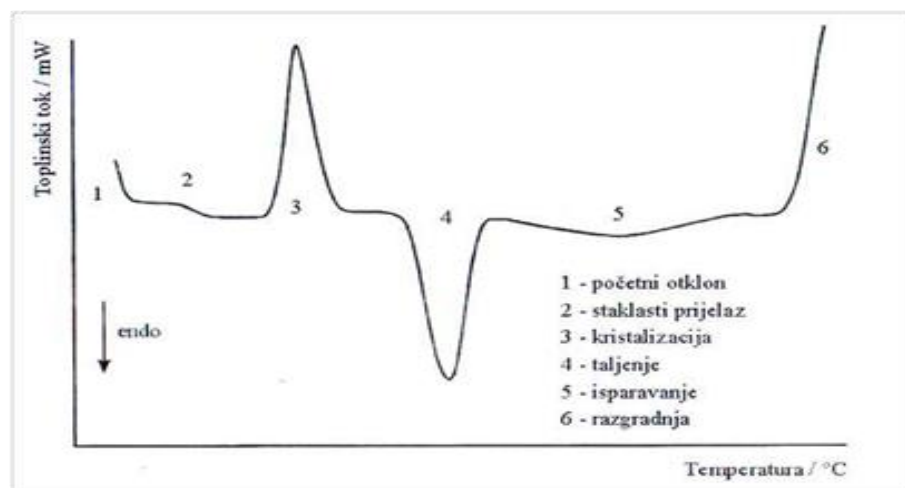
2.5. Tehnike karakterizacije

2.5.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (*eng.* differential scanning calorimetry, *DSC*) jedna je od najčešće korištenih tehnika toplinske analize. To je relativno nova tehnika čije je korištenje uznapredovalo od šezdesetih godina prošlog stoljeća. Najveća primjena DSC tehnike se koristi kod polimera i farmaceutika. Velika prednost prilikom analize uzorka DSC tehnikom je mala količina uzorka. DSC se u istraživanju polimera primjenjuje za proučavanje kinetike polimerizacije te za praćenje toplinske, oksidacijske i radijacijske razgradnje i fizikalno-kemijskih promjena u polimernim sustavima.¹¹

Danas se najviše proizvode dvije vrste DSC uređaja, uređaj s kompenzacijom snage (*eng.* power-compensating DSC) i uređaj s toplinskim tokom (*eng.* heat-flux DSC).¹² Ispitani uzorak poznate mase se grije ili hladi zadanim temperaturnim programom u određenoj atmosferi pri čemu se promjene toplinskog kapaciteta manifestiraju kao promjene u protoku topline, odnosno snazi grijača instrumenta za održavanje izotermnih uvjeta između termoparova termostatiranog bloka ispitivanog uzorka i referentnog uzorka. Time se omogućava uočavanje prijelaza kao što su staklište (T_g), talište (T_m), kristalište (T_c) te promjene koje utječu na protok topline materijala. S obzirom da glavina materijala podliježe nekoj vrsti prijelaza, diferencijalna pretražna kalorimetrija koristi se u mnogim industrijama. Najveća prednost ove tehnike njena je jednostavnost i brzina kojom mogu biti uočene promjene kroz koje materijal prolazi.¹³

Na slici 9 prikazan je opći izgled DSC termograma. Na kojem su vidljivi prijelazi: (2) koji odgovara temperaturi staklastog prijelaza (T_g), egzoterm (3) koji odgovara kristalizaciji te endoterm (4) koji opisuje taljenje uzorka i prijelazi ili promijene na krivulji (5 i 6) koji odgovaraju isparavanju i razgradnji.



Slika 9. DSC termogram¹⁰

Staklište (T_g) je temperatura karakteristična za amorfne ili djelomično amorfne polimere koji zagrijavanjem pri toj temperaturi prelaze iz staklastog u viskoelastično stanje. Staklište je fazni prijelaz drugog reda. Očituje se kao postupno odstupanje od bazne linije, a prema dogovoru staklište se definira kao sjecište produžetaka pravaca (tangenta)

sa obje strane intervala prijelaza ili kao temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta (ΔC_p) jednaka polovini njegove ukupne promjene u području staklastog prijelaza. Kod prvog zagrijavanja uzorka dolazi do relaksacije naprezanja nastalog prethodnom obradom uzorka. Stoga se, zbog otklanjanja entalpijske relaksacije, staklište određuje iz ponovnog mjerenja nakon hlađenja uzorka.

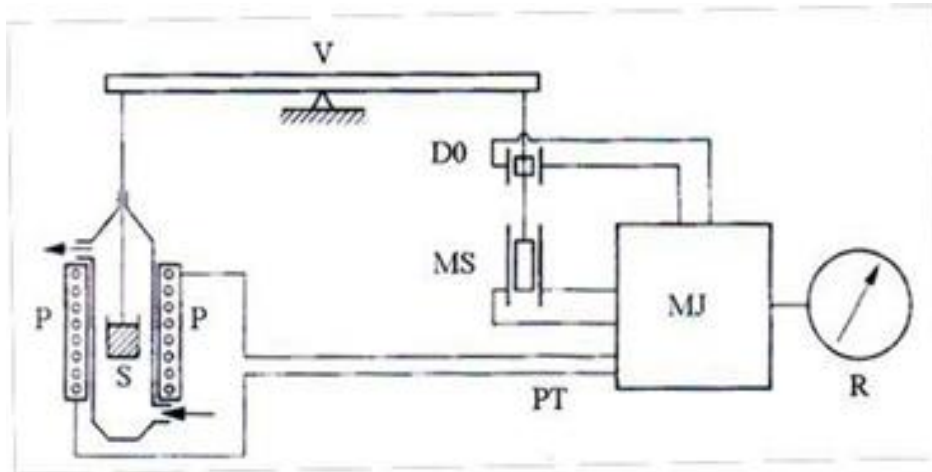
Talište (T_i) je karakteristika kristalinih polimera. To je fazni prijelaz prvog reda pri kojem se apsorbira toplina (porast entalpije). Talište čistih tvari je izotermno svojstvo, što znači da temperatura uzorka ne raste tijekom taljenja. Stoga se talište definira kao prva temperatura pri kojoj se javlja prijelaz. Talište polimera se dobije kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i silazni dio endoterme na DSC krivulji te je to prva temperatura (onset) pri kojoj počinje naglo taljenje kristala. Količina uzorka nema utjecaja na talište određeno kao T_i (onset), ali ima na temperaturu maksimuma i površinu endoterme koja predstavlja toplinu taljenja, ΔH_t . Povećanjem mase uzorka temperatura maksimuma (T_{max}) se pomiče prema višim vrijednostima. Stoga se u svrhu usporedbe dobivene DSC krivulje svode na jediničnu masu (1 g) tzv. postupkom normalizacije, pri čemu se dobiju tzv. normalizirane krivulje.

2.5.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (*eng.* Thermogravimetric analysis, TGA) koristi se za ispitivanje fizikalnih promjena i kemijskih reakcija prilikom kojih dolazi do promjene mase ispitivanog uzorka. Promjena mase uzorka bilježi se kao funkcija temperature ili vremena pri kontroliranom temperaturnom režimu i kontroliranoj atmosferi unutar peći. TGA mjerenja provode se s ciljem ispitivanja razgradnih svojstava i toplinske postojanosti materijala pri temperaturama do 1000 °C. Ukoliko se mjeri promjena mase uzorka u ovisnosti o vremenu radi se o izotermnoj termogravimetriji, dok se prilikom mjerenja ovisnosti mase ispita o temperaturi radi o dinamičkoj termogravimetriji. Tehnika služi za karakterizaciju materijala koji pokazuju gubitak ili prirast mase ovisno da li podliježu raspadu, oksidaciji, dehidraciji. Termogravimetrijska analiza posebno je prikladna za istraživanje polimera i njihovih dodataka te različitih materijala organske i anorganske prirode.¹⁴

TGA je široko primjenjivana tehnika karakterizacije i ispitivanja materijala i kao takva zastupljena je u mnogim industrijama.

Na slici 10 prikazana je shema TG uređaja.



Slika 10. Shema TG uređaja: V-vaga, S-uzorak, P-peć, PT-programiranje temperature, DO-detektor nulte točke, MS-magnetski svitak za kompenzaciju mase, MJ-modularna jedinica, R-registracijski uređaj¹⁰

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1.1. Korišteni materijali

Materijali koji su korišteni u ovom radu su :

- polipropilen (PP) – ISPLEN N2M 074 proizvođač Repsol YPF, gustoća 0,905 g/cm³
- linearni polietilen niske gustoće (LLDPE) EFDA 7047, proizvođač Equate Petrochemical Company Kuwait, gustoća 0,918 g/cm³

3.1.2 Priprava LLDPE/PP mješavina

Mješavine LLDPE/PP u omjerima: 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10 pripravljene su u dvopužnom laboratorijskom ekstruderu (Rondol 21mm LAB TWIN, slika 11).

Postavljeno je pet temperaturnih zona; 170°C (zona 1), 180°C (zona 2), 180°C (zona 3), 200°C (zona 4), 200°C (zona 5) i 200°C na izlazu (diza) pri brzini od 60 okretaja/min.

Masa uzoraka iznosila je 50 grama. Nakon umješavanja ekstrudat se rezao u granule. Zatim su iz rezanih granula dobiveni ispitni uzorci koji su korišteni za daljnju analizu.



Slika 11. *Rondol 21mm LAB TWIN ekstruder*

3.2. Karakterizacija dobivenih polimernih mješavina

3.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Toplinska svojstva ispitivanih uzoraka određena su na DSC instrumentu Mettler Toledo DSC 822e (slika 12) u inertnoj struji dušika, protoka 40 ml/min. Uzorci mase oko 10 mg su u prvom ciklusu zagrijani od 25°C do 200°C brzinom zagrijavanja od 10°C/min i držani su na toj temperaturi 5 minuta kako bi se zaboravila toplinska povijest uzorka u postupku pripreme samih uzoraka. Uzorci su zatim u drugom ciklusu ohlađeni na -100°C brzinom hlađenja od 10°C/min (dobiven je egzoterm kristalizacije iz kojeg je očitana temperatura kristalizacije (T_c) i entalpija kristalizacije (ΔH_c)) nakon čega su zagrijavani od -100°C do 200°C (dobiven je endoterm taljenja iz kojeg je očitana temperatura taljenja (T_m) i entalpija taljenja (ΔH_m)). Hlađenje na niske temperature provedeno je tekućim dušikom.



Slika 12. DSC instrument Mettler Toledo DSC 822e

3.2.2. Termogravimetrijska analiza

Toplinska stabilnost polimera određena je termogravimetrijskom analizom na TGA analizatoru Q500 (tvrtka TA Instruments), slika 13.

Približno 10 mg svakog uzorka stavljeno je u komoru zajedno sa referentnom posudicom te su zagrijavani od 25 °C do 600 °C. Sva mjerenje su provedena u inertnoj struji dušika, N₂. Iz dobivenih krivulja određena je temperature pri 5% razgradnje uzorka, temperatura završetka razgradnje uzorka, temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje uzorka te raspon temperatura unutar kojih se odvija razgradnja.



Slika 13. Termogravimetar, Q500 TA Instruments

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati dobiveni diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

Primjenom tehnike diferencijalne pretražne kalorimetrije, DSC proveden je dvostruki ciklus zagrijavanja i hlađenja čistog LLDPE-a, PP-a i LLDPE/PP mješavina te su iz dobivenih DSC krivulja određeni fazni prijelazi (talište (T_m), kristalište (T_c), entalpija taljenja (ΔH_m) i entalpija kristalizacije (ΔH_c)). Stupanj kristalnosti (χ_c) čistog LLDPE-a, čistog PP-a i polimernih mješavina LLDPE/PP izračunat je prema izrazu (5):

$$\chi_c = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100m}} \right) * 100\% \quad (5)$$

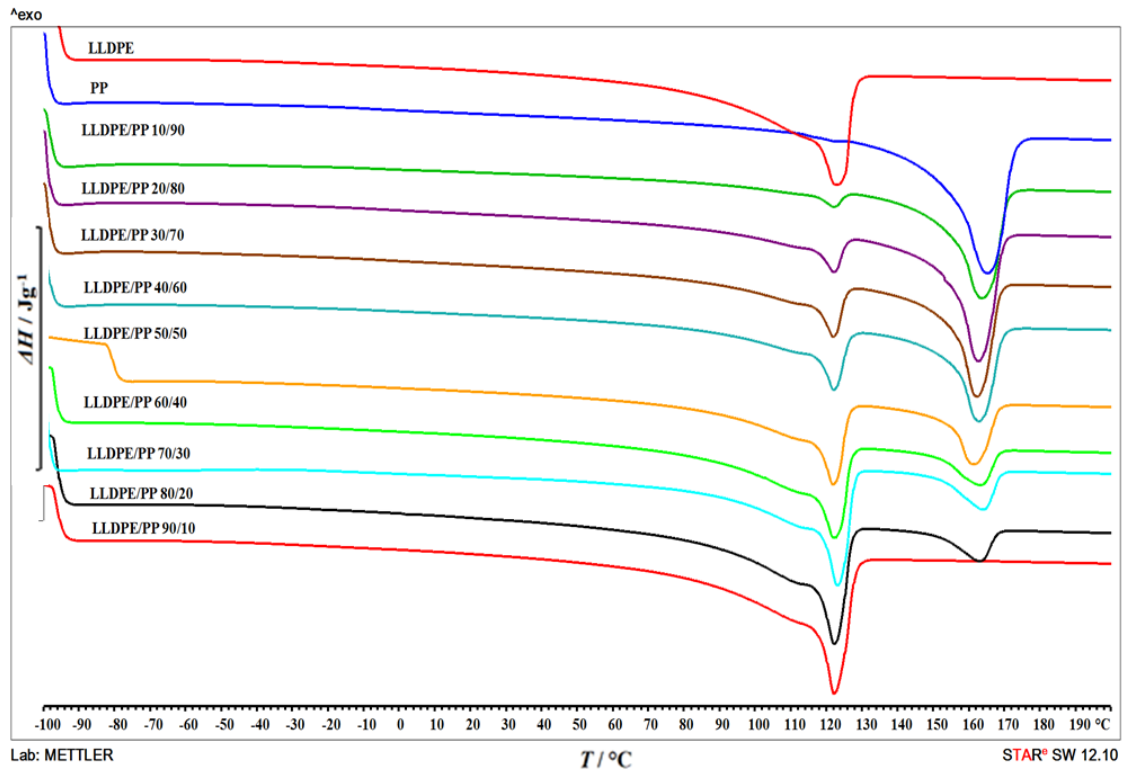
gdje je:

ΔH_m^0 = entalpija taljenja očitana iz DSC krivulje zagrijavanja

ΔH_m^{100} = entalpija taljenja za 100% kristalan LLDPE i iznosi 293 Jg^{-1} ¹⁵, te 100% kristalan PP i iznosi 165 Jg^{-1} ¹⁶. Dobivene vrijednosti stupnja kristalizacije prikazane su u tablici 2.

Na slici 14 prikazane su krivulje zagrijavanja čistog LLDPE-a i PP-a te njihovih mješavina u različitim omjerima. Vrijednosti očitane iz krivulja prikazane su u tablici 2. Na DSC krivulji drugog ciklusa zagrijavanja čistog LLDPE vidljiv je endotermni prijelaz s maksimumom na temperaturi od $122,4 \text{ }^\circ\text{C}$ koji je vezan za taljenje kristalne faze LLDPE^{17,18}. Na DSC krivulji zagrijavanja čistog PP dobiveno je talište (T_m) na $164,5^\circ\text{C}$ vezano za α -modifikaciju PP-a (monoklinski oblik)¹⁹⁻²¹.

Na krivuljama LLDPE/PP mješavina dobivena su dva endotermna taljenja koja odgovaraju taljenju kristalne faze LLDPE i PP (tablica 2). Dok je za polimernu mješavinu LLDPE/PP 90/10 dobiven samo jedan endoterm taljenja s talištem na $121,62 \text{ }^\circ\text{C}$. Zbog malog udjela PP (10 mas%) vjerojatno je došlo do disperzije kristalne faze PP-a unutar kristalne faze LLDPE-a. Intezitet pojedinog endoternog pika proporcionalan je udjelu tog polimera u polimernoj mješavini.



Slika 14. DSC krivulje zagrijavanja čistog LLDPE, čistog PP i polimernih mješavina LLDPE/PP.

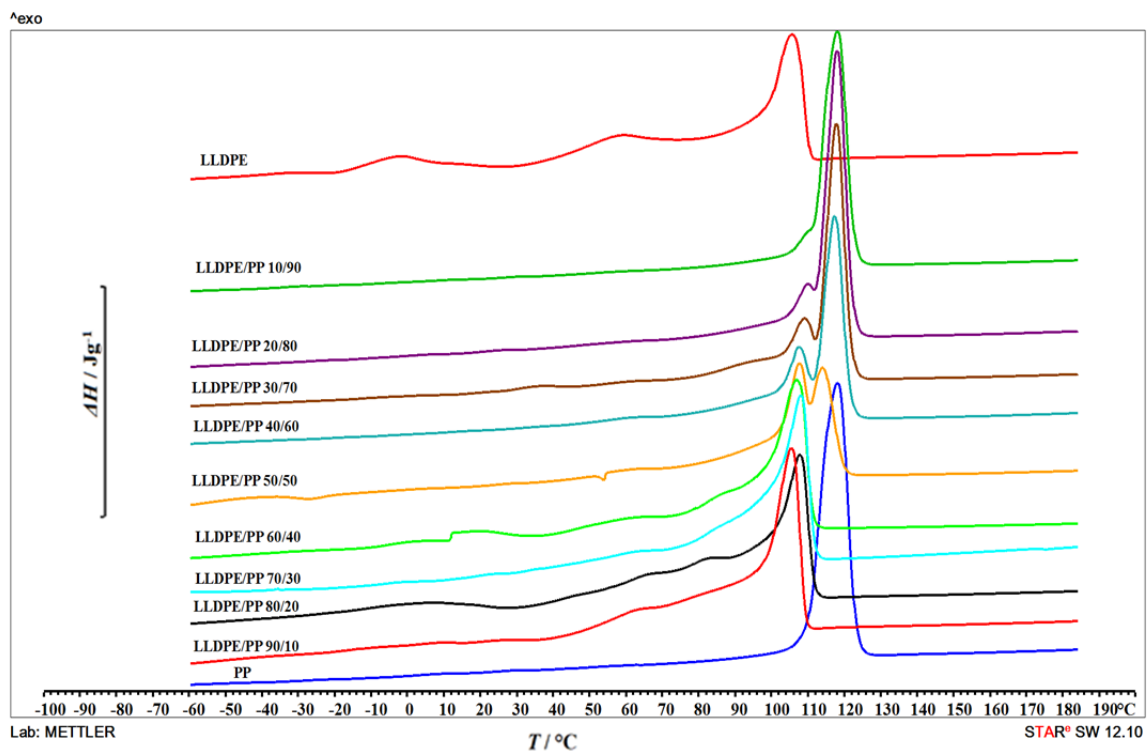
Iz tablice 2 vidljivo je da u LLDPE/PP mješavinama temperatura taljenja LLDPE nešto viša od čistog LLDPE-a, te da je temperatura taljenja PP nešto niža od čistog PP. Promjene su više izražene kod PP-a što ukazuje da je možda PP više taljiv u LLDPE-u nego LLDPE u PP-u ²².

Može se zaključiti da iako LLDPE i PP nisu mješljivi, između njih se uspostavljaju određene interakcije.²³

Tablica 2. Prikaz rezultata dobivenih DSC mjerenjem u ciklusu zagrijavanja

UZORAK	T_m (LLDPE) (°C)	T_m (PP) (°C)	ΔH_m (LLDPE) (J g ⁻¹)	ΔH_m (PP) (J g ⁻¹)	χ_c (LLDPE) (%)	χ_c (PP) (%)
LLDPE	122,4	-	131,32	-	48,8	-
PP	-	164,5	-	106,77	-	64,7
LLDPE/PP 10/90	121,8	163,1	4,73	70,63	1,61	42,80
LLDPE/PP 20/80	121,8	162,0	12,18	64,86	4,16	39,31
LLDPE/PP 30/70	121,6	161,7	25,33	56,37	8,64	34,16
LLDPE/PP 40/60	121,7	162,3	34,50	43,76	11,8	26,52
LLDPE/PP 50/50	121,8	161,5	54,33	28,44	18,54	17,24
LLDPE/PP 60/40	121,7	162,8	77,01	18,64	26,3	11,30
LLDPE/PP 70/30	122,7	163,5	90,7	17,6	30,96	10,67
LLDPE/PP 80/20	121,8	162,6	91,7	13,7	31,30	8,30
LLDPE/PP 90/10	121,6	-	112,94	-	38,55	-

Krivulje hlađenja čistog LLDPEa i PP-a kao i njihovih mješavina prikazane su na slici 15, a očitane vrijednosti temperature kristalizacije (T_c) i entalpije kristalizacije (ΔH_c) prikazane su u tablici 3.



Slika 15 . DSC krivulje hlađenja čistog LLDPE, čistog PP i polimernih mješavina LLDPE/PP.

Temperatura kristalizacije čistog LLDPE iznosi 106 °C, a čistog PP 119 °C (tablica 3).

Kod polimernih mješavina hlađenjem nastaju dva egzoterma kristalizacije na nižoj temperaturi dobiven je egzoterm vezan za kristalizaciju kristalne faze LLDPE-a, a egzoterm na višoj temperaturi predstavlja kristalizaciju kristalne faze PP-a. Temperatura kristalizacije čistog LLDPE-a u mješavinama se povisuje dok se PP-a snizuje (sa 119 °C na 117 °C) i egzotermi se približavaju jedan drugom uslijed nekih interakcija koje postoje između LLDPE-a i PP-a. Kod udjela PP- a od 40-10 mas % egzotermi se sjedinjuju u jedan egzoterm. Na osnovi rezultata dobivenih za temperature taljenja i kristalizacije LLDPE-a i PP-a može se zaključiti da postoji odgovarajući stupanj interakcije između LLDPE-a i PP-a^{24,25}. Ponašanje polimera tijekom zagrijavanja (taljenja) jako ovisi o njihovoj kemijskoj strukturi te veličini i uređenosti kristalita u kristalnoj fazi polimera²⁶. Slične rezultate dobili su Holden i njegovi suradnici koji su potvrdili djelomičnu mješljivost LLDPE-a i PP-a²⁷.

Promjene u vrijednostima entalpije taljenja i kristalizacije u LLDPE/PP mješavinama ukazuju na toplinsko ponašanje LLDPE i PP tijekom kristalizacije kao i na njihove međusobne interakcije. Entalpije taljenja oba polimera proporcionalne su njihovim udjelima u mješavinama.

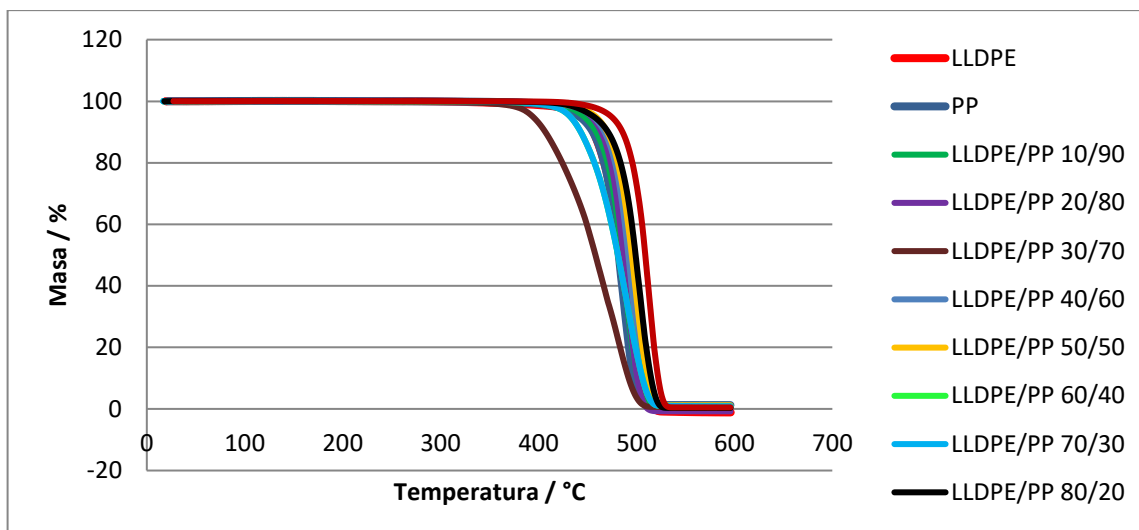
Rezultati dobiveni za stupanj kristalnosti, vidljivi u tablici 3, ukazuju da dodatkom PP-a u LLDPE i povećanjem njegova udjela dolazi do smanjenja stupnja kristalnosti LLDPE-a. Istovremeno, dodatkom LLDPE-a u PP i povećanjem njegovog udjela dolazi do smanjenja stupnja kristalnosti PP-a jer LLDPE narušava kristalizaciju PP-a zbog njegove elastomerne faze ²⁷.

Tablica 3. Prikaz rezultata dobivenih DSC mjerenjem u ciklusu hlađenja

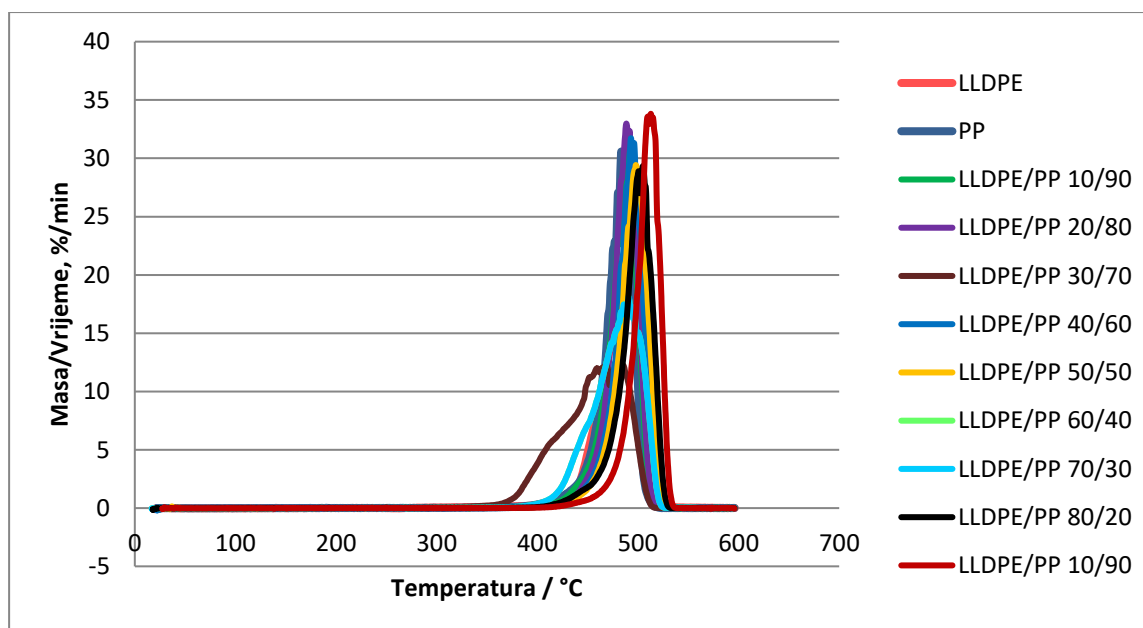
UZORAK	T _c (LLDPE) (°C)	T _c (PP) (°C)	ΔH _c (LLDPE/PP) (J g ⁻¹)
LLDPE	106,0	-	123,23
PP	-	119,0	123,30
LLDPE/PP 10/90	110,5	118,9	95,45
LLDPE/PP 20/80	110,2	118,9	92,62
LLDPE/PP 30/70	109,7	118,6	96,36
LLDPE/PP 40/60	107,4	117,9	105,24
LLDPE/PP 50/50	107,3	117,3	111,24
LLDPE/PP 60/40	107,7	117,9	88,96
LLDPE/PP 70/30	108,7	-	119,4
LLDPE/PP 80/20	108,3	-	126,6
LLDPE/PP 90/10	106,0	-	117,72

4.2. Rezultati termogravimetrijske analize, TGA

Na slici 16 i 17 prikazane su TG i DTG krivulje čistog LLDPE, čistog PP, te LLDPE/PP mješavina u raznim omjerima. Vidljivo je da se polimerne mješavine kao i čisti polimeri razgrađuju u jednom stupnju razgradnje, tj. porastom temperature dolazi do cijepanje C-C veza glavnih lanaca polimera čime započinje depolimerizacija sve do potpune razgradnje na plinovite produkte CO₂ i H₂O ²⁸.



Slika 16. TG krivulje za čisti LLDPE, PP te LLDPE/PP mješavine



Slika 17. DTG krivulje za čisti LLDPE, PP te LLDPE/PP mješavine

Čisti LLDPE ima veću temperatura početka razgradnje ($T_{5\%} = 446,2 \text{ °C}$) i završetka razgradnje ($T_k = 512,4 \text{ °C}$), odnosno $\Delta T(66,4 \text{ °C})$, u usporedbi sa čistim PP, čija temperatura početka razgradnje iznosi ($T_{5\%} = 442,0 \text{ °C}$), dok temperatura završetka razgradnje iznosi ($T_k = 498,3 \text{ °C}$, odnosno $\Delta T(56,3 \text{ °C})$). Također, temperatura maksimalne brzine razgradnje čistog LLDPE-a ($495,1 \text{ °C}$) je pri većoj temperaturi nego za čisti PP ($483,6 \text{ °C}$).

Povećanjem udjela LLDPE-a u mješavini dolazi do povećanja temperature početka razgradnje ($T_{5\%}$), osim za mješavine LLDPE/PP 30/70 ($T_{5\%}=394,3\text{ °C}$), te LLDPE/PP 70/30 ($T_{5\%}=432,6\text{ °C}$), odnosno udjela LLDPE-a od 30, odnosno 70 mas % gdje su temperature početka razgradnje niže u odnosu na čisti LLDPE, što znači da su takve mješavine toplinski nestabilnije od ostalih.

Što se tiče temperature kraja razgradnje LLDPE/PP mješavina, uočeno je da se temperature nalaze između temperatura kraja razgradnje čistih polimera, za čisti LLDPE ona iznosi $T_k=512,4$, dok za čisti PP $T_k=498,3$ s time da je ona veća u mješavini s više LLDPE-a. Mješavina s najmanjom vrijednosti temperature kraja razgradnje je LLDPE/PP 30/70 ($T_k=498,7\text{ °C}$), odnosno udjelom LLDPE-a 30%,

Na temelju toga može se zaključiti da su mješavine LLDPE/PP 30/70, te LLDPE/PP 70/30, toplinski najnestabilnije, jer im razgradnja počinje pri nižim temperaturama u odnosu na čisti LLDPE te ostale mješavine. Budući da je kod mješavine LLDPE/PP 30/70 i vrijednost temperature kraja razgradnje manja u odnosu na ostale mješavine, kao i za čisti LLDPE, osim za čisti PP, gdje su uočene bliske vrijednosti, može se zaključiti da je takva mješavina, toplinski najnestabilnija u odnosu na druge.

Vrijednosti temperature početka i kraja razgradnje za mješavinu LLDPE/PP 90/10 iznose $T_{5\%}=474,54\text{ °C}$, $T_k=523,97$, time je uočeno da imaju najveće vrijednosti temperatura u odnosu na čiste polimere te LLDPE/PP mješavine. Na temelju toga može se zaključiti da je navedena mješavina toplinski najstabilnija.

Temperaturni interval razgradnje mješavina u odnosu na čiste polimere, varira u vrijednostima. Najveći temperaturni interval pokazao se kod mješavine LLDPE/PP 30/70 ($\Delta T=104,6\text{ °C}$), dok je najmanju vrijednost temperaturnog intervala pokazala mješavina LLDPE/PP 90/10 ($\Delta T=49,43\text{ °C}$).

Toplinska stabilnost LLDPE/PP mješavina raste u odnosu na čisti LLDPE i PP što se može povezati s odgovarajućim interakcijama između LLDPE-a i PP-a što je dokazano i DSC analizom.

Tablica 4 . Prikaz rezultata dobivenih TG analizom

UZORAK	T _{5%} / °C	T _k / °C	ΔT / °C	T _{max} / °C
LLDPE	446,0	512,4	66,4	495,1
PP	442,0	498,3	56,3	483,6
LLDPE/PP 10/90	446,1	505,6	59,5	489,6
LLDPE/PP 20/80	453,6	503,8	50,2	488,5
LLDPE/PP 30/70	394,3	498,9	104,6	480,6
LLDPE/PP 40/60	456,4	507,4	51,0	493,2
LLDPE/PP 50/50	458,8	512,1	53,19	497,91
LLDPE/PP 60/40	461,3	510,8	49,5	499,6
LLDPE/PP 70/30	432,6	513,0	80,4	490,9
LLDPE/PP 80/20	456,8	518,9	62,1	505,0
LLDPE/PP 90/10	474,54	523,97	49,43	512,78

5. ZAKLJUČAK

Provedbom DSC analize iz ciklusa zagrijavanja uočeno je da mješavine imaju dva endotermna taljenja, koja odgovaraju taljenju kristalne faze LLDPE i PP. Kod udjela PP od 10 mas% u mješavini LLDPE/PP 10/90 došlo je do disperzije kristalne faze PP unutar kristalne faze LLDPE.

Provedbom DSC analize iz ciklusa hlađenja uočeno je da se temperatura kristalizacije čistog LLDPE-a u mješavini povisuje, dok se PP-a snizuje te se egzotermi približavaju jedan drugome. Na osnovi rezultata dobivenih za temperaturu taljenja i kristalizacije LLDPE i PP može se zaključiti da između ova dva polimera postoje određeni stupanj interakcije.

Provedbom TGA analize vidljivo je da mješavina LLDPE/PP 90/10 ima najveće vrijednosti temperature početka i kraja razgradnje, u odnosu na čiste polimere iz čega se zaključuje da je ta mješavina toplinski najstabilnija.

Također toplinska stabilnost LLDPE/PP mješavina raste u odnosu na čisti LLDPE i PP što se može povezati s odgovarajućim interakcijama između LLDPE-a i PP-a.

6. LITERATURA

1. National Research Council, Polymer Science and Engineering : The Shifting Research Frontiers, Chapter 3. Manufacturing : Material and Processing, 1994., 65-66
2. Introduction to Polymers, Third Edition, RJ Young, PA Lovell – 2011,), 3
3. Polymer Blends: State of the Art, New Challenges, and Opportunities Jyotishkumar Parameswaranpillai, Sabu Thomas, and Yves Grohens, 1,2
4. David J. Lohse, POLYOLEFINS, in Applied Polymer Science: 21st Century, 2000.
5. Čatić, Igor ; Barić, Gordana ; Cvjetičanin, Nenad ; Galić, Kata ; Godec, Damir ; Grancarić, Ana Marija ; Katavić, Ivan ; Kovačić, Tomislav ; Raos, Pero ; Rogić, Ana ; Rujnić-Sokele, Maja ; Vranješ, Nina ; Vrsaljko, Domagoj ; Andričić, Branka (2010) *Polimeri - Od prapočetaka do plastike i elastomera*
6. Čatić, I., *Proizvodnja polimernih tvorevina*, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2006.
7. Janović, Z., *Polimerizacije i polimeri*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997. 352-357
8. Z. Janović i Z. Veksli: Šezdesetgodišnjica Ziegler-Nattinih katalizatora..., *Kem. Ind.* 64 (7-8) (2015) 365.
9. https://www.researchgate.net/figure/Schematic-molecular-structures-of-LDPE-LLDPE-and-HDPE-Whiteley-1998_fig1_275037689, pristup 14. Lipanj. 2020.
10. Govorčin Bajsić E., *Polimerne mješavine*, skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
11. JD Menczel, L Judovits, RB Prime, HE Bair *Thermal analysis of polymers* , 2009 -
12. K. Lukas, P.L., *Differential Scanning Calorimetry: Fundamental Overview*. Department of Physics, Central Connecticut State University, New Britain
13. *Differential Scanning Calorimetry (DSC), A Beginner`s Guide*, PerkinElmer Inc
14. [URL:http://www.arm-alysis.de/grundlagen-der-thermogravimetrie-tga-teil-1-thermogravimetrische-analyse-die-technik/](http://www.arm-alysis.de/grundlagen-der-thermogravimetrie-tga-teil-1-thermogravimetrische-analyse-die-technik/) (pristup: 13. Svibanj. 2020.)
15. Wunderlich, *Macromolecular Physics, Vol.3, Crystal Melting*, Academic Press

16. Van Krevelen D. W.: Properties of polymers: Their correlation with chemical structure; Their numerical estimation and prediction from additive group contributions. Elsevier, Amsterdam (1990).
17. Furukawa, T., Sato, H., Kita, Y., Matsukawa, K., Yamaguchi, H., Ochiai, S., Siesler, H.W., Ozak, Y., Molecular Structure, Crystallinity and Morphology of Polyethylene/Polypropylene Blends Studied by Raman Mapping, Scanning Electron Microscopy, Wide Angle X-Ray Diffraction, and Differential Scanning Calorimetry, *Polymer Journal*, Vol. 38, No. 11, 2006, 1127–1136
18. Dikobe , D. G., Luyt, A. S., Comparative study of the morphology and properties of PP/LLDPE/wood powder and MAPP/LLDPE/wood powder polymer blend composites, *eXPRESS Polymer Letters* Vol.4, No.11, 2010., 729–741
19. J. Varga, F. Schulek-Toth, *Ille A Colloid Polym.Sci* **269** (1991) 269.
20. J.Varga, F. Schulek-Toth, *Anew.Makromol.Chem.* **188** (1991) 25.
21. J. Varga, J. Karger – Kocsis, *J.Polym.Sci.* **34** (1996) 657.
22. Fanegas, N; Gomez, M. A.; Macro, C.; Jimenez, I.; Ellis, G. *Polymer* 2007, 46, 5324.
23. Ghalia, M., A., Hassan, A., Yussuf, A., Mechanical and Thermal Properties of Calcium Carbonate Filled PP/LLDPE Composite, 2010. (2414-2421).
24. Deshmane, C.; Yuan, Q.; Misra, R. D. K. *Mater Sci Eng A* 2007, 452, 592.
25. Wang, W.; Wu, Q.; Qu, B. *Polym Eng Sci* 2003, 43, 1798.
26. Gupta, A.; Saroop, U.; Verma, M. *Poly Plast Technol Eng* 2004, 43, 937.
27. Holden, G.; Legge, N. R.; Guirk, R. P.; Schroeder, H. E. *Thermoplastic Elastomers*, 2nd ed.; Hanser Publishers: New York; 2008, 195 p.
28. Kim H-S., Kim S., Kim H-J., Yang H-S.: Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. *Thermochimica Acta*, 451, 181–188 (2006).

7. ŽIVOTOPIS

Karolina Tolo [REDACTED] Osnovnu školu završila je u Kiseljaku, 2006. upisala opću gimnaziju „Ivan Goran Kovačić“, također u Kiseljaku. Po završetku srednjoškolskog obrazovanja upisala je 2010. godine Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, studij Primijenjene kemije. 2015. godine na istom fakultetu upisuje studij Kemija i inženjerstvo materijala. Preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije završila je 2018. obranom završnog rada na temu „Utjecaj modifikacije nanočestica TiO_2 na starenje poliakrilatnih sustava“ pod mentorstvom prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević. Iste godine upisuje diplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Kemija i inženjerstvo materijala.