

Utjecaj dodatka punila na viskoznost polimerne taljevine

Sušac, Kristina

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:149:697114>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Kristina Sušac

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Kristina Sušac

**UTJECAJ DODATKA PUNILA NA VISKOZNOST POLIMERNE
TALJEVINE**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić

Zagreb, rujan 2018.

SAŽETAK

Utjecaj dodatka punila na viskoznost polimerne taljevine

Kristina Sušac

U ovom radu ispitan je utjecaj dodatka punila na viskoznost polimerne taljevine. U poliolefine (polipropilen i polietilen visoke gustoće) dodane su tri vrste punila, precipitirani kalcijev karbonat (Socal U1), precipitirani kalcijev karbonat predobrađen stearinskom kiselinom (Socal U1S2) i titanijev dioksid (P25). Punila su dodana u tri različita masena udjela te se mjerila brzina masenog protoka taljevine (eng. *Melt flow rate*, MFR) u odnosu na MFR polimernih granula i referentnih uzoraka pri različitim temperaturama. Određivanjem MFR vrijednosti dobivena je vrijednost viskoznosti ispitivanih uzoraka budući da su te dvije veličine obrnuto proporcionalne. Temeljna ideja rada je praćenje viskoznosti polimernih kompozita s povećanjem udjela različitih punila na tri temperature.

Iz dobivenih rezultata potvrđeno je kako povišenje temperature smanjuje viskoznost polimerne taljevine. Korištena punila različito utječu na viskoznost polimerne taljevine. Najveće ravnomjerno povećanje viskoznosti kako se povećava maseni udio punila primijećeno je kod polietilenskog kompozita gdje je dispergirano punilo TiO_2 P25. Najmanja razlika u promjeni viskoznosti oba poliolefinska kompozita u odnosu na referentni uzorak primijećena je dodatkom punila CaCO_3 Socal U1S2 gdje prisutna stearinska kiselina slabi interakcije između punila i polimera.

Ključne riječi: punilo, viskoznost, polimerna taljevina, poliolefini, PP, PE-HD

SUMMARY

The effect of filler addition on the viscosity of polymer melt

Kristina Sušac

This study studied the effect of filler addition on the viscosity of polymeric melts. Three types for fillers – precipitated calcium carbonate (Socal U1), precipitated calcium carbonate pretreated with stearic acid (Socal U1S2), and titanium dioxide (P25) – were added to the polyolefins (polypropylene and high-density polyethylene). The fillers were added in three different mass fractions and their melt flow rate (MFR) was observed and compared to the MFR of polymer granules and of the reference samples at different temperatures. Determining the MFR values helped determine the viscosity of the tested samples since the two values are reversely proportional. Main focus of the study was observing the change in viscosity of the polymeric components as the mass fraction of the different fillers was increased at three temperatures.

The results confirmed that increased temperature decreases the viscosity of the polymeric melt. Different fillers had different effects on the viscosity of the polymeric melt. Greatest increase in viscosity with increased filler mass fraction was observed in the polyethylene composite with TiO₂ P25 filler. The smallest difference in the change of viscosity of both polyolefin composites in comparison to the reference samples was observed after the addition of CaCO₃ Socal U1S2 filler treated with stearic acid.

Keywords: filler, viscosity, polyolefins, polymer melt, PP, PE-HD

Sadržaj

1 UVOD	1
2 TEORIJSKI DIO	3
2.1 Molekulska struktura polimera	4
2.1.1 Mehanizmi sinteze polimera	6
2.1.2 Molekulske veze i inter-molekulska privlačenja	6
2.1.3 Molekulska masa polimera	7
2.1.4 Konformacija i konfiguracija polimernih molekula.....	10
2.2 Nadmolekulska struktura polimera	12
2.2.1 Amorfni termoplasti.....	13
2.2.2 Semi-kristalni termoplasti	14
2.3 Reološka svojstva polimerne taljevine	15
2.3.1 Određivanje viskoznosti.....	17
2.3.2 Nenjutnovska smična viskoznost	21
2.4 Poliolefini	24
2.4.1 Polietilen	24
2.4.2 Polipropilen.....	26
2.5 Polimerni kompoziti	27
2.5.1 Funkcionalna punila.....	27
3 EKSPERIMENTALNI DIO	29
3.1. Ispitivani materijali	30
3.1.1 Polietilen visoke gustoće.....	30
3.1.2 Polipropilen.....	30
3.2 Funkcionalna punila	31
3.2.1 Netretirani kalcijev karbonat - CaCO_3	31
3.2.2 Tretirani kalcijev karbonat - $\text{CaCO}_{3\text{tret}}$	31
3.2.3 Titanijev dioksid - TiO_2	31
3.3 Uređaj za pripremu kompozita	32
3.3.1 Dvopužni ekstruder	32

3.4 Karakterizacija kompozitnih uzoraka	33
3.4.1 Uređaj za ispitivanje brzine masenog protoka taljevine	33
4 REZULTATI I RASPRAVA	35
4.1 Ispitana brzina masenog protoka taljevine (MFR)	36
4.1.1 Polipropilen.....	37
4.1.2 Polietilen visoke gustoće.....	41
5 ZAKLJUČAK	45
6 POPIS SIMBOLA	48
7 LITERATURA	50
8 ŽIVOTOPIS	54

Polimerni materijali zbog svojih dobrih svojstava, primjerice otpornost na utjecaj kiselina i lužina te otpornost na koroziju, dobra toplinska i električna izolacija te zbog lake obrade zamjenjuju tradicionalne materijale kao što su staklo, metal i drvo. Često koštaju manje od konkurentnih materijala i jednostavnije se prerađuju čime se smanjuje vrijeme i trošak proizvodnje.¹ Polimeri imaju dobra fizička i mehanička svojstva koja olakšavaju njihovu tehničku primjenu. Poznavanje kemijske strukture, prosječne relativne molekulske mase, morfologije i mnogih drugih svojstava olakšava kontrolirano modificiranje polimernih materijala dodatkom različitih aditiva u polimernu matricu. Dodatkom aditiva poboljšavaju se svojstva plastičnih masa u proizvodnji i preradi te tako različiti aditivi predstavljaju rješenje za složene probleme na koje se svakodnevno nailazi.²

U aditive spadaju i punila s kojima se reguliraju različita mehanička i fizička svojstva. Punila se ugrađuju u polimerni materijal te dobiveni polimerni kompoziti imaju drugačija svojstva od primarnih polimernih oblika. Velika potražnja za polimernim proizvodima dovodi do onečišćenja okoliša. Uporabom punila smanjuju se potrebni proizvodni resursi petrokemijske industrije, odnosno, manja potrebna količina polimernih materijala dovodi do manjih troškova i pridonosi smanjenju negativnih utjecaja na okoliš.²

Cilj ovog rada je ispitati utjecaj punila na viskoznost polimerne taljevine. Ispitivat će se utjecaj tri punila, titanijevog dioksida (P25), precipitiranog kalcijevog karbonata (Socal U1) i precipitiranog kalcijevog karbonata predobrađenog stearinskom kiselinom (Socal U1S2). Navedena punila ugradit će se u dva polimera, polipropilen (PP) i polietilen visoke gustoće (PE-HD) u tri masena udjela. Ispitivat će se viskoznost polimernih granula, referentnih uzoraka i pripremljenih kompozita određivanjem brzine masenog protoka taljevine (eng. *Melt flow rate*, MFR) pri tri različite temperature.

Rezultat rada bit će određivanje ovisnosti udjela punila i temperature na MFR. Poznavanje ovisnosti će omogućiti olakšanu proizvodnju i preradu novo dobivenog polimernog kompozita.

2 TEORIJSKI DIO

2.1 Molekulska struktura polimera

Polimeri su velike molekule sastavljene od mnogo malih jedinica – monomera. Polimeri ili makromolekule nastaju formiranjem kovalentnih veza između monomernih jedinica. Svojstva polimera povezuju se s prirodom monomernih jedinica, odnosno njihovim intramolekulskim i intermolekulskim međudjelovanjem.³ Molekulska struktura polimera dijeli se na statičku i dinamičku strukturu polimera. Značajke statičke strukture polimera su:

- Broj i vrsta monomera
- Oblik lanca polimera
- Konformacija
- Konfiguracija
- Veličina makromolekula⁴

Od istovrsnih monomernih jedinica nastaje homopolimer, dok sintezom dviju ili više vrsta monomernih jedinica nastaje kopolimer.⁵ Dvije monomerne jedinice ulaze u kopolimer na način određen njihovom relativnom koncentracijom i reaktivnostima. Reakcija po kojoj nastaju kopolimeri naziva se kopolimerizacija i to je tip lančaste polimerizacije, odnosno dolazi do istovremene polimerizacije dviju ili više vrsta monomera u istoj reakcijskoj smjesi.⁴ Prema rasporedu ponavljajućih jedinica kopolimere možemo podijeliti na:

- 1) Statistički kopolimeri - prisutna je nasumična i nepravilna raspodjela dviju različitih monomernih jedinica duž cijelog kopolimernog lanca.⁴



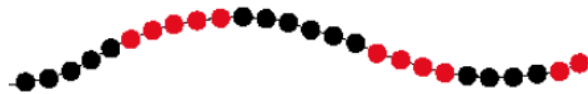
Slika 1. Statistički kopolimer⁶

- 2) Alternirajući kopolimer - prisutna je pravilna, naizmjenična raspodjela dviju različitih monomernih jedinica duž cijelog kopolimernog lanca.⁴



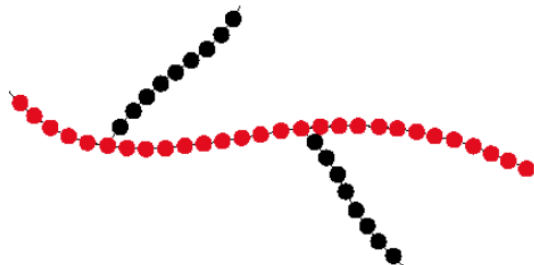
Slika 2. Alternirajući kopolimer⁶

- 3) Blok kopolimer - prisutna je naizmjenična raspodjela dugih sekvenci (blokova) dviju različitih monomernih jedinica duž cijelog kopolimernog lanca.⁴



Slika 3. Blok kopolimer⁶

- 4) Cijepljeni (graft) kopolimer - na dugački glavni lanac jedne vrste ponavljanih monomernih jedinica (temeljni lanac), kemijski se vežu kraći lanci druge vrste ponavljanih monomernih jedinica (bočni lanci).⁴



Slika 4. Graft kopolimer⁶

Polimere s obzirom na oblik lanca možemo podijeliti na linearne polimere, razgranate polimere i umrežene polimere. Za linearne polimere karakterističan je kontinuirani lanac koji je sastavljen od linearno vezanih ponavljajućih konstitucijskih jedinica gdje ne dolazi do grananja i umrežavanja.⁴ Na glavnom lancu razgranatog polimera kovalentnim vezama vezani su bočni lanci (graft kopolimer) te s obzirom na vezanje bočnih lanaca razlikujemo: kratko lančanu razgranatost, pravilnu zvjezdastu razgranatost, dugolančanu razgranatost, krošnjastu razgranatost i pravilnu češljastu razgranatost. Polimerni lanci mogu biti spojeni poprečnim vezama, odnosno dolazi do procesa umrežavanja i nastaje umrežena struktura polimera.³

Prisutna je manja pokretljivost između lanca makromolekula čak i pod djelovanjem vanjske sile.⁴

2.1.1 Mehanizmi sinteze polimera

Polimeri su makromolekule koje se mogu dobiti sintetskim putem ili kroz prirodne procese. Pamuk, svila, prirodna guma, slonovača, jantar i drvo samo su neki od prirodnih materijala koji se pojavljuju s organskom makromolekulskom strukturom. Druga vrsta organskih materijala s makromolekulskom strukturom su sintetski polimeri. Sintetski i prirodni polimeri formiraju se mehanizmom polimerizacije.⁷ Prilikom procesa polimerizacije makromolekulske strukture polimera stvaraju se lančanom ili stupnjevitom polimerizacijom. Lančane polimerizacije su adicijske reakcije, a stupnjevite polimerizacije su kondenzacijske reakcije. Polimerizacijske lančane reakcije su slobodno radikalski procesi te su zbog toga dobile naziv radikalske polimerizacije.⁸ Adicijske reakcije dolaze kod spojeva koji sadrže dvostruke veze ugljik-ugljik ili nezasićene veze ugljik-ugljik. Lančane reakcije potiču se azo-spojevima ili različitim peroksidima i taj stupanj reakcije naziva se inicijacija. Nakon toga slijedi stupanj gdje dolazi do rasta lanca te na kraju terminacija dimerizacijom i terminacija disproporcioniranjem. Kod stupnjevite (kondenzacijske) reakcije polimerizacije, polimerne makromolekule nastaju reakcijom funkcionalnih skupina monomernih jedinica pri čemu dolazi do eliminacije malih molekula, najčešće vode i alkohola. Kod lančane polimerizacije, pojedini stupnjevi ovise o prethodnim stupnjevima, no takva ovisnost kod stupnjevite polimerizacije nije slučaj.⁹

2.1.2 Molekulske veze i inter-molekulska privlačenja

Relativno slabe interakcije koje se nalaze između polimernih makromolekula upućuju na to da sile koje polimerne komponente drže zajedno ne dolaze od veze ugljik-ugljik (kovalentna veza), već od intermolekulskih sila znanih kao van der Waalsove sile, sila između dipolnih molekula. Energija koja generira inter-molekulska privlačenja između dvije polimerne molekule, povećava se prilikom približavanja molekula jedne drugoj:⁷

$$F \sim \frac{1}{r^6}$$

F predstavlja intermolekularnu silu, te iznosi $F < 10$ kJ/mol, dok r ukazuje na udaljenost između molekula. Prilikom zagrijavanja polimernog uzorka, udaljenost između molekula se povećava te se time povećava amplituda vibracije polimerne molekule. Povećavanjem amplitude, molekulama se omogućuje slobodnije kretanje što materijalu dozvoljava tečenje na makroskopskoj razini.⁷

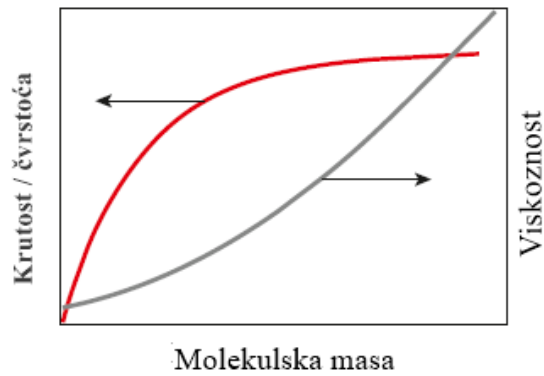
Između molekula mogu se uvesti različita otapala koja povećavaju međumolekulsku separaciju što dovodi do smanjenja krutosti materijala. Ovaj koncept provodi se uvođenjem plastifikatora u materijal te se na taj način spušta temperatura staklastog prijelaza ispod sobne temperature.^{7,10}

2.1.3 Molekulska masa polimera

Polimerni materijal može se sastojati od polimernih lanaca različitih duljina i ponavljanih jedinica.⁴ Molekulska masa određuje se prosječnom ili srednjom molekulskom masom, a definiramo je kao:

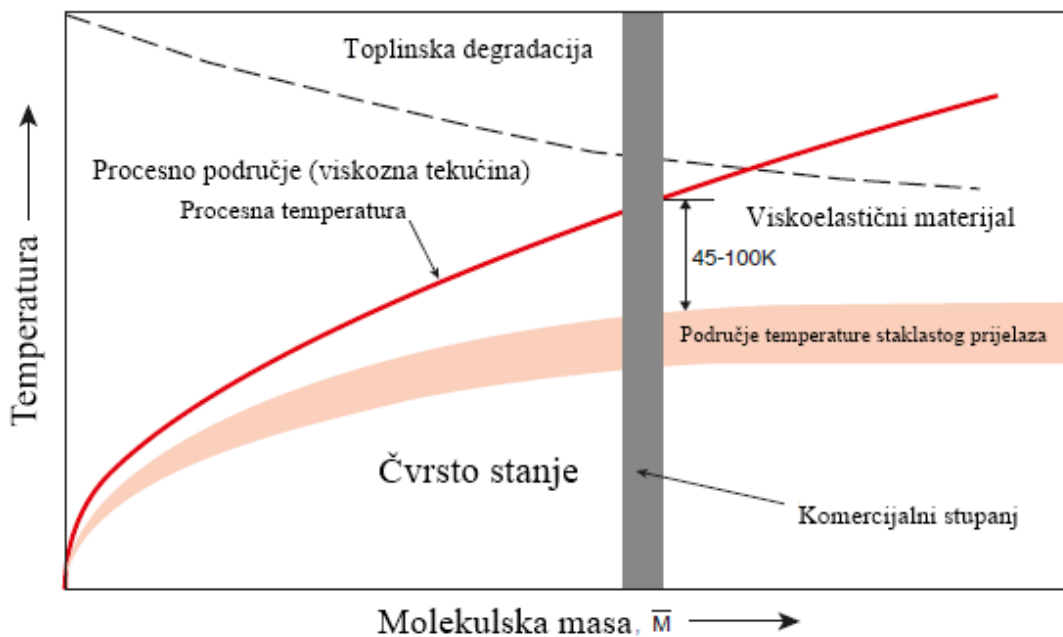
$$\bar{M} = \frac{m}{N}$$

gdje m predstavlja masu uzorka, a N broj molova u uzorku. Osobine polimernih materijala povezane su s molekulskom masom polimera kako je prikazano na slici 5.⁷



Slika 5. Utjecaj molekulske mase na mehanička svojstva⁷

Odnos molekulske mase, temperature i svojstva tipičnog polimernog materijala prikazan je na slici 6.

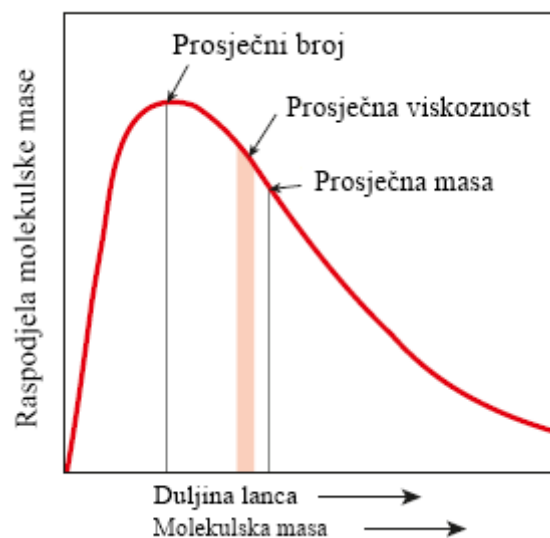


Slika 6. Dijagram ovisnosti molekulske mase, temperature i svojstva tipičnog termoplasta⁷

Viskoznost i procesna temperatura povećavaju se s molekulskom masom, dok se temperatura degradacije stalno smanjuje uz povećanje molekulske mase. Pronalazak idealne molekulske mase, koja je jedna od najvažnijih čimbenika, bitan je kako bi se osigurala dobra svojstva polimernog materijala za izradu gotovog proizvoda. Time se osigurava dobar protok

koji olakšava oblikovanje materijala tijekom proizvodnog procesa. Važno je napomenuti da temperatura na slici 6 odgovara određenoj vremenskoj skali, npr. vrijeme potrebno da polimerni materijal prođe kroz ekstruzijsku matricu.⁷

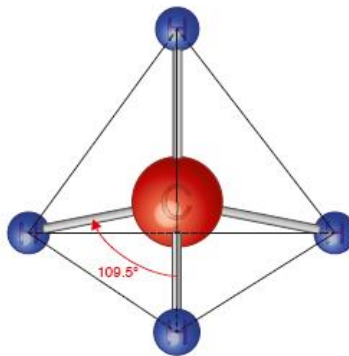
Uz izuzetak nekih prirodnih polimera, većina polimera ima raspodjelu molekulske mase kao što je prikazano na slici 7. Glavno svojstvo polimernih makromolekula koje polimernim materijalima daje dobra svojstva pri proizvodnji, preradi i primjeni u odnosu na tradicionalne materijala je njihova velika molekulska masa. U uzorku materijala mogu se pronaći molekule različitih dimenzija u različitim udjelima te to rezultira uskom ili širokom raspodjelom molekulske mase. Raspodjela molekulske mase polimera u pravilu se određuje metodom kromatografije isključenjem po veličini (engl. *size-exclusion chromatography*, SEC). Princip metode temelji se na separaciji polimernih molekula u koloni uz prisustvo polimernog gela kao poroznog punila. Tom metodom najveće polimerne makromolekule tijekom kromatografske separacije difundiraju u najmanji broj pora i prve izlaze iz kolone. Iz takve funkcijske raspodjele molekulske mase, može se definirati prosječan broj makromolekula, prosječna masa i prosječna viskoznost.^{7,10}



Slika 7. Raspodjela molekulske mase tipičnog termoplasta⁷

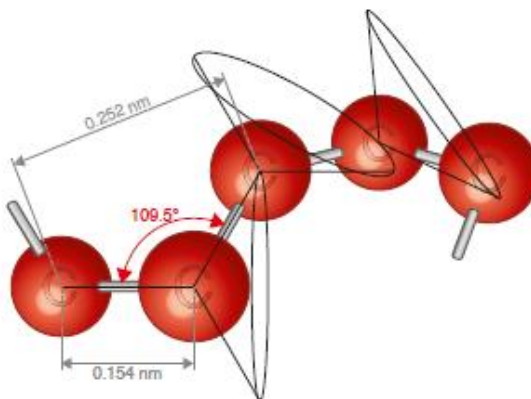
2.1.4 Konformacija i konfiguracija polimernih molekula

Konformacija i konfiguracija polimernih molekula imaju velik utjecaj na svojstva polimerne komponente. Konformacija opisuje prostorne pozicije atoma u molekuli, odnosno gipkost-pokretljivost makromolekule.^{9,11} Ugljikovi atomi su četverovalentni, što znači da su okruženi s četiri supstituenta u simetričnoj tetraedarskoj geometriji. Najčešći primjer tetraedarske geometrije je metan, CH_4 koji je prikazan na slici 8.⁷



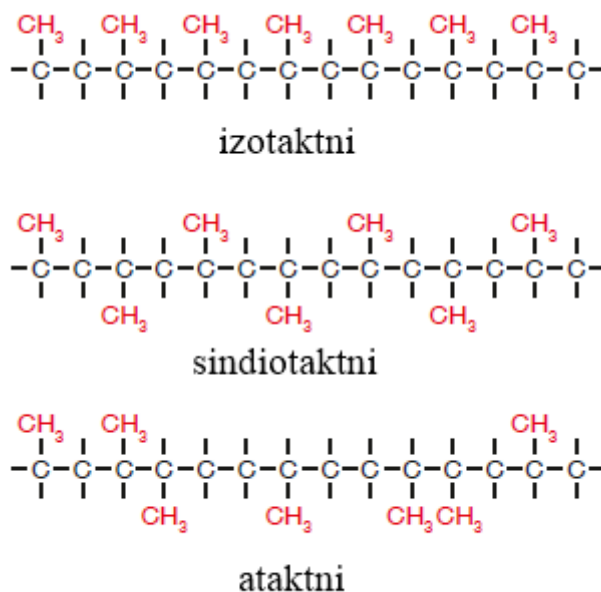
Slika 8. Tetraedarska struktura metana⁷

Kao što je prikazano na slici 8, vodikovi atomi vezani na centralni ugljikov atom leže na vrhovima tetraedra s kutom od $109,5^\circ$ između njih.⁹ Taj se kut održava između ugljikovih atoma na vezu polimernih molekula, slika 9. Također, slika ilustrira slobodno rotiranje svake pojedine osi u ugljikovom lancu.



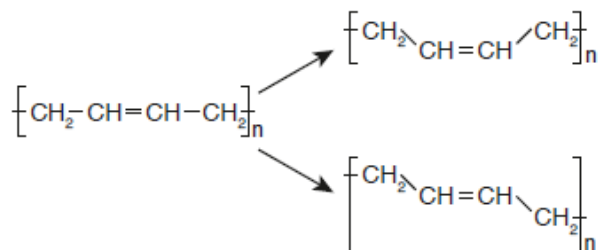
Slika 9. Statistička konformacija polimernog lanca s vezom ugljik-ugljik⁷

Konfiguracija daje informacije o prostornoj organizaciji i distribuciji molekule. Tijekom polimerizacije moguće je smjestiti funkcionalne skupine na ugljikov atom u različitim smjerovima.⁹ Redoslijed (slika 10), po kojem se funkcionalne skupine smještaju na polimerni lanac naziva se taktnost. Polimeri s bočnim skupinama koje su smještene slučajnim redoslijedom nazivaju se ataktni. Polimeri čije se bočne skupine nalaze na istoj strani polimernog lanca su izotaktni, dok se oni čije se grupe naizmjenično smještaju s obje strane polimernog lanca nazivaju sindiotaktni.⁷



Slika 10. Taktnost polipropilena⁷

Taktnost u polimeru određuje stupanj kristalnosti koji polimer može dosegnuti, gdje za primjer imamo polipropilen koji s visokim izotaktičkim sadržajem postiže visok stupanj kristalnosti i zbog toga je krut, čvrst i tvrd. Drugi tip geometrijskog rasporeda nastaje kod polimera koji imaju dvostruku vezu između ugljikovih atoma koje ograničavaju rotaciju ugljikovih atoma, a ti spojevi nazivaju se geometrijskim izomerima. Skupine mogu biti na istoj strani (cis-) ili na suprotnim stranama (trans-) lanca, kao što je prikazano za polibutadien na slici 11. Cis raspored u 1,4-polibutadienu rezultira vrlo elastičnim svojstvima, dok struktura u trans-1,4-polibutadiena za rezultat daje žilav i tvrd materijal.⁷



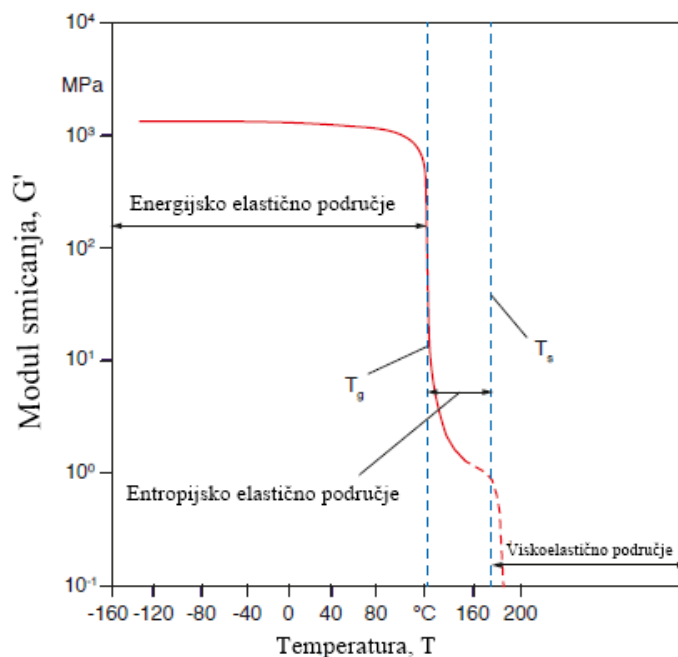
Slika 11. Strukturni prikaz cis-1,4- i trans-1,4-polibutadienske molekule⁷

2.2 Nadmolekulska struktura polimera

Nadmolekulska struktura sastavljena je od strukturnih elemenata većeg reda u odnosu na atome u molekularnoj strukturi te nastaje kao rezultat prostornog uređivanja molekula zbog međumolekulskih privlačnih sila. Polimerni materijali prema mehaničkim svojstvima mogu se podijeliti na poliplaste i elastomere. Poliplasti se s obzirom na toplinska svojstva dijele na termoplaste (plastomeri) i termosete (duromeri).⁴ Termoplasti nastaju adicijskom polimerizacijom te njihovu strukturu čine linearne ili razgranate makromolekule. Zagrijavanjem omekšavaju, a taljenjem termoplasti ne mijenjaju kemijsku strukturu te uzastopnim zagrijavanjem i hlađenjem ostaju njegova prvotna svojstva. Termoseti ili termoreaktivne smole nastaju kondenzacijskom polimerizacijom. Prema strukturi lanaca mogu biti linearni ili umreženi. Reakcija polimerizacije odvija se tijekom prerade u kalupu gdje dolazi do povezivanja monomera preko krajnjih funkcionalnih skupina (-OH, -COOH) u makromolekulu koja se potom umrežava. Tijekom proizvodnje dolazi do kemijske promjene u strukturi, nakon čega termoseti trajno zadržavaju svoj oblik bez mogućnosti ponovnog taljenja. Ovisno kako se termoplastični materijali očvršćuju, nastaju dvije različite strukture: amorfna ili kristalna. Za amorfnu polimernu strukturu karakteristično je da se odlikuje odsutnošću bilo kakvog pravilnog poretka molekula, odnosno sustav je uvijek u stanju nereda. Kako bi došlo do stvaranja kristalnih polimera, od velike je važnosti postojanje konfiguracioni pravilnih makromolekula te prisutnost konformacije velike geometrijske pravilnosti. Iz tog razloga će uspostavljena struktura ponavljanih jedinica omogućavati da se pojedini makromolekulski segmenti pravilno međusobno poredaju.⁷

2.2.1 Amorfni termoplasti

Amorfni termoplasti imaju slučajno raspoređenu molekulsku strukturu. Upravo zbog takve strukture, karakteristična veličina najvećeg područja ovisi o vezi ugljik-ugljik. Budući da je ta dimenzija mnogo manja od valne duljine vidljive svjetlosti, amorfne termoplastike su često prozirne. Za razliku od amorfnih polimera, kristalni polimeri nisu prozirni jer kristalnost uzrokuje lom svjetlosne zrake. Da bi kristalni polimer postigao prozirnost, veličina kristala trebala bi biti mnogo manja od valne duljine svjetlosti jer manji kristali ne uzrokuju lom svjetlosne zrake. Stupanj kristalnosti utječe na prozirnost polimera, odnosno što je veći stupanj kristalnosti, polimer je neprozirniji. Niti jedan materijal u potpunosti ne apsorbira svjetlost te se zbog toga dio svjetlosti prenosi ili reflektira. Ako dolazi do prijenosa većine neapsorbiranog svjetla, materijal je proziran. Ukoliko se većina neapsorbiranog svjetla raspršuje, materijal je neproziran. Pri nižim temperaturama, materijal se nalazi u staklastom području.⁷ Iako ne postoji jasna tranzicija između „čvrstog“ i „tekućeg“, temperatura koja dijeli dva stanja kod amornog termoplasta upravo je temperatura staklastog prijelaza, T_g .¹⁰ Temperatura staklastog prijelaza, T_g javlja se u amorfnim područjima termoplasta i kod elastomera. Ispod temperature staklastog prijelaza, materijal je krt i tvrd budući da ne postoji pokretljivost markomolekula ni vibracijsko gibanje što se vidi iz visokih vrijednosti modula smicanja. Na temperaturama iznad temperature staklastog prijelaza modul smicanja je zanemariv i materijal je dovoljno mekan da teče s obzirom da dolazi do promjene konformacije makromolekule.⁷ Jednom kad je materijal iznad temperature staklastog prijelaza ulazi u entropijsko elastično područje. U tom području materijal se može lakše deformirati budući da polimerni lanac postaje fleksibilniji pod većim toplinskim utjecajem. Kako bi došlo do tečenja materijala, njegova temperatura mora biti iznad temperature omekšavanja, T_s pri kojoj se ponaša poput viskoelastične tekućine.¹⁰ Slika 12 prikazuje opisan odnos modula smicanja i temperature te karakteristična područja za dani odnos kod amornog termoplasta.



Slika 12. Modul smicanja amornog termoplasta u funkciji temperature⁷

2.2.2 Semi-kristalni termoplasti

Semi-kristalni termoplastični polimeri pokazuju veću uređenost u odnosu na amorfne termoplaste. Molekule se slažu pravilnim redoslijedom u kristalan oblik kako je prikazano na slici 13. Kristalna struktura prikazana na slici sastoji se od sferulita koji nastaju kristalizacijom polimera iz taljevine. Sferoliti su sferno oblikovane kristalne strukture te predstavljaju skup lamelnih jedinica, a uočavaju se po karakterističnim malteškim križevima.⁷



Slika 13. Sferulitne kristalične strukture u polipropilenu

Budući da svojstva polimera ovise o stupnju sređenosti njihove strukture, uveden je pojam stupanj kristalnosti ili stupanj sređenosti koji se može odrediti prema izrazu:

$$X = \frac{Y_{\text{krist}}}{Y_{\text{monokrist}}}$$

X predstavlja stupanj kristalnosti, Y_{krist} predstavlja doprinos samo sređenih područja dok $Y_{\text{monokrist}}$ daje uvid u iznos svojstva za uzorak s potpuno sređenom strukturom.⁵ Stupanj kristalnosti u tipičnom termoplastu razlikovati će se za svaku pojedinu vrstu. U polietilenu stupanj kristalnosti ovisit će o grananju i brzini hlađenja. Polietilen niske gustoće (PE-LD) sa svojim dugim granama može kristalizirati približno od 40 % do 50 %, dok polietilen visoke gustoće (PE-HD) kristalizira i do 80 %. Porastom gustoće i čvrstoće semikristalnih termoplasta raste i stupanj kristalnosti. Kruti polimeri kao što su poli(metil-metakrilat) i poli(vinil-klorid) imaju nizak stupanj kristalnosti, jer imaju skupine u ponavljanim jedinicama njihovih makromolekula koje ukružuju molekulu i ne dopuštaju veći stupanj uređenosti. Kod vrlo velike krutosti polimernog sustava koji ima umrežene makromolekule, ne dolazi do nastajanja uređenih kristalnih područja.^{7,10}

2.3 Reološka svojstva polimerne taljevine

Glavne veličine koje definiraju reološko ponašanje polimerne taljevine su smična viskoznost, naprezanje kod smicanja i ekstenzijska viskoznost. Smična viskoznost polimerne taljevine ovisi o prosječnoj molekulskoj masi, raspodjeli molekulske mase, temperaturi, naprezanju, brzini smicanja te o hidrostatskom tlaku. Empirijski odnosi za ove ovisnosti dopuštaju procjenu smične viskoznosti polimerne taljevine. Ekstenzijska viskoznost ovisi o prosječnoj molekulskoj masi, temperaturi i brzini ekstenzije (rastezanja). Pri visokim brzinama smicanja može doći do deformacija koje su poznate kao „prijelom taljevine“.¹² Određeni su empirijski izrazi za uvjete pod kojim dolazi do prijeloma taljevine, ali objašnjenje tog fenomena još uvijek nije poznato. Poznavanje ponašanja protoka polimernih taljevina od velike je praktične važnosti u proizvodnji polimera i polimerizaciji.¹⁰

Svojstva polimera mogu se definirati kao karakteristike koje se utvrđuju dogovorenim metodama ispitivanja. Polimerni materijali opisuju se velikim brojem karakteristika kao što su: električna i toplinska provodljivost, puzanje, viskoelastičnost, relaksacija, gustoća, žilavost,

tvrdća, permeabilnost, starenje, toksičnost i slično. Dogovorenim, točno definiranim i redovito normiranim metodama ispitivanja određuju se svojstva materijala.⁵ Svojstva polimernih materijala dijele se na mehanička i nemehanička svojstva. Nemehanička svojstva polimernih materijala su: toplinski koeficijent deformacije, gustoća, toplinska provodljivost i postojanost, otpornost na difuziju tekućina i plinova, postojanost na biološka djelovanja, kemijska otpornost na agresivne medije, toksičnost, odnosno utjecaj primijenjenog polimernog materijala na zdravlje čovjeka i njegove okoline, te električna, optička i akustička svojstva. Mehanička svojstva polimera baš kao i nemehanička svojstva, predmet su znatnog istraživanja zbog velike primjene polimera u industriji, medicini i kućanstvima. Mehanička svojstva opisuju ponašanje polimera prilikom deformacije zbog djelovanja nekog mehaničkog napreznja.¹³ Deformacije dijelimo u tri kategorije: potpuno elastična (Hookeova), viskoelastična i plastična deformacija. Potpuno elastična deformacija je reverzibilna (povratna), dok je viskoelastična deformacija karakteristična za elastična nekapljevita (viskoelastična) tijela i definira se kao kombinacija elastične i plastične deformacije. U viskoelastičnom stanju, polimeri s obzirom na vanjske uvjete (temperaturu i napreznje) mogu imati elastična svojstva ili svojstva viskozne kapljevine. Uz viskoznost je uvijek prisutna i viskoelastična komponenta deformacije. Kako bi se poboljšala mehanička svojstva polimernog materijala, zahtjeva se dobro razumijevanje višestruke ovisnosti između molekulske i nadmolekulske strukture.^{5,10}

Za uobičajene tekućine, viskoznost je konstanta koja ovisi samo o temperaturi i tlaku, ali ne i o brzini deformacije i vremenu. Za polimerne taljevine situacija je nešto drugačija: viskoznost i napreznje razlikuju se s uvjetima deformacije te viskoznost polimerne taljevine ovisi o vremenu i brzini. Budući da su polimerne taljevine viskoelastične, njihov protok popraćen je elastičnim učincima zbog čega se dio energije u sustavu čuva u obliku nadoknadive energije⁷.

2.3.1 Određivanje viskoznosti

Najvažnije svojstvo svakog fluida je viskoznost koja predstavlja mjeru unutrašnjeg trenja te se javlja kao otpor na promjenu položaja molekula pri strujanju fluida kada na njih djeluje smično naprezanje. Iznos unutrašnjeg trenja je pri idealnim slučajevima ovisan o temperaturi T i o tlaku p te je tada uspostavljena brzina smicanja $\frac{du}{dy}$ koja je proporcionalna smičnom naprezanju τ . Korelacijom tih dviju veličina definira se dinamička viskoznost η pri konstantnom tlaku i temperaturi:¹⁴

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \cdot \frac{du_x}{dy} \text{ [Pa]}$$

gdje je: η - dinamička viskoznost, Pa s

τ - smično naprezanje, Pa

$\frac{du}{dy}$ - brzina smicanja, s⁻¹

Fluidi koji se ponašaju prema ovom zakonu su njutnovski fluidi. Oni zadržavaju konstantnu viskoznost u svakom sloju smicanja, a tok im se nastavlja bez obzira na sile koje djeluju na njega. Nenjutnovski fluidi ne ponašaju se po Newtonovom zakonu trenja jer njihova viskoznost ovisi o brzini smicanja $\frac{du}{dy}$, odnosno o smičnom naprezanju τ . Kod nenjutnovskih fluida, viskoznost osim o temperaturi T i tlaku p ovisi još i o brzini smicanja.¹⁴

Viskoznost polimera definira se kao otpor prema tečenju polimerne taljevine, a iskazuje se preko graničnog viskoznoeg broja. K i a su konstante za odgovarajući polimerni materijal, otapalo i temperaturu:

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a$$

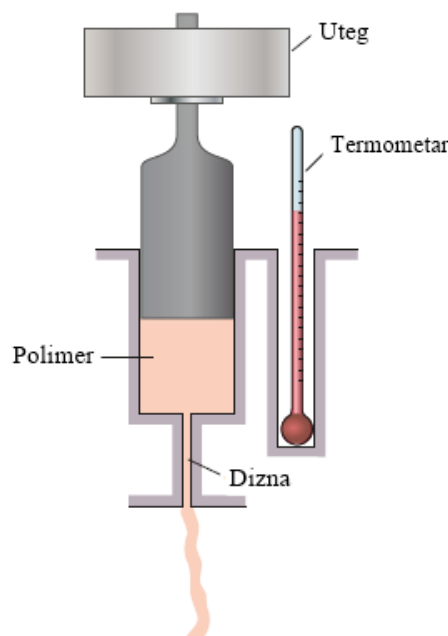
Konstante se određuju eksperimentalno tako da se polimeru odredi molekulska masa metodom rasipanja svjetla ili centrifugiranjem gdje se konstanta K izračuna iz odsjeka na ordinati, a konstanta a iz nagiba pravca.¹⁵

Kao u elastično-mehaničkom ponašanju krutih polimera, tako i kod ponašanja protoka polimerne taljevine, oblik deformacije određivat će prirodu svojstva koja utječe na protok, u ovom slučaju viskoznost. Postoje dva elementarna oblika deformacije, a to su smicanje i rastezanje. S obzirom da je viskoznost tekućine definirana kao omjer smičnog napreznja i brzine smicanja, jednostavnim mjerenjem smičnog napreznja i brzine smicanja izračuna se viskoznost polimerne taljevine.¹⁰

Postoje razni načini kvalificiranja i kvantificiranja svojstava polimerne taljevine. Tehnike se kreću od jednostavnih analiza koje služe za provjeru već normiranih vrijednosti, do složenijih analiza za određivanje viskoznosti.⁷

Mjerenje brzine masenog protoka taljevine

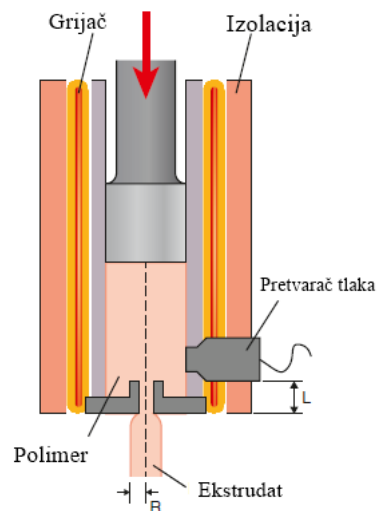
Ova tehnika se često koristi u industriji za karakterizaciju polimerne taljevine iz razloga što je jednostavna te se provodi brz način kontrole kvalitete. Rezultati se uspoređuju s normiranim vrijednostima. Tijekom testa, uzorak se zagrijava u spremniku i ekstrudira se iz dizne pomoću klipa na koji je narinut uteg, određene težine karakteristične za svaki polimer, slika 14.^{7,10}



Slika 14. Shematski prikaz uređaja za ispitivanje brzine masenog protoka taljevine⁷

Kapilarni viskozimetar

Najčešći i najjednostavniji uređaj za mjerenje viskoznosti je kapilarni viskozimetar, slika 15. Njegova glavna komponenta je ravna cijev ili kapilara. Kapilarni viskozimetar se najčešće naziva i Ostwaldov viskozimetar.⁷

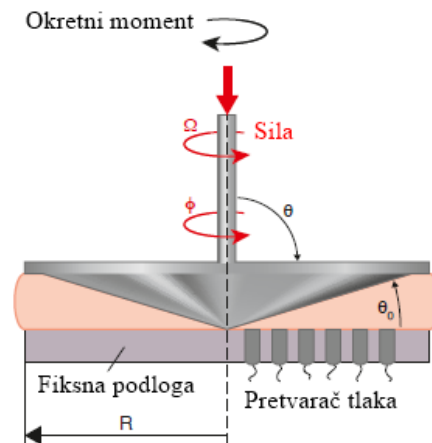


Slika 15. Kapilarni viskozimetar⁷

Prilikom određivanja viskoznosti ovom tehnikom, mjeri se vrijeme koje je potrebno da ispitivana količina protekne kroz kapilaru između dvije oznake pri određenoj temperaturi pod utjecajem gravitacijske sile. Pad tlaka i brzina protoka kroz kapilarnu cijev koriste se za određivanje viskoznosti.^{7,10}

Rotacijski viskozimetar

Rotacijskim viskozimetrom određuje se dinamička viskoznost η . Postoji mogućnost mjerenja apsolutne viskoznosti uz standardna rotirajuća tijela i mjerenje relativne viskoznosti koja se koristi za komparativna mjerenja pri kontroli kvalitete u procesima proizvodnje.⁷



Slika 16. Rotacijski viskozimetar ⁷

Princip mjerenja temelji se na momentu koji je potreban da se brzina vrtnje cilindričnog vretena održi konstantnom. Vreteno je uronjeno u ispitivani uzorak pri konstantnoj temperaturi te se mjeri relativna otpornost na rotaciju. Izmjerena brzina i izmjereni moment koriste se za određivanje viskoznosti η [Pas]. Za podešavanje i održavanje temperature u sustavu, koristi se temperaturna kupka s vodom u koju je uronjen grijač. Vodena kupka održava i jednoliko prenosi toplinu na ispitivani uzorak.^{7,10}

2.3.2 Nenjutnovska smična viskoznost

Polimerne otopine, disperzije i taljevine obično su nenjutnovski fluidi. To znači da njihova viskoznost η ovisi o primijenjenoj brzini smicanja i brzo se povećava s povećanjem molekulske mase.¹² Viskoznost polimerne taljevine uvijek je veća od one odgovarajućeg monomera. Ovisnost relativne brzine smicanja $\dot{\gamma}$ i smičnog stresa τ dan je izrazom:

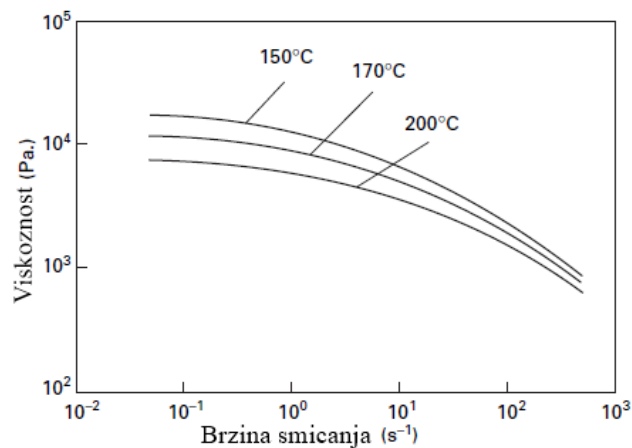
$$\dot{\gamma} = f(\tau)$$

Viskoznost polimerne taljevine i otopine značajno se smanjuje povećanjem smične brzine. Taj fenomen poznat je kao smanjenje viskoznosti uslijed smicanja (engl. *shear thinning*) ili pseudoplastično ponašanje. Za razliku od nenjutnovskog ponašanja, njutnovsko ponašanje imaju tekućine male molekulske mase. Kod dovoljno niskih brzina smicanja, viskoznost je tada neovisna o brzini smicanja. Viskoznost mjerena pri niskim brzinama smicanja, gdje je brzina smicanja nepromjenljiva, poznata je kao viskoznost nulte smične brzine η_0 , dok se viskoznost pri visokim brzinama smicanja naziva viskoznost beskonačne smične brzine η_∞ .⁷

Parametri koji utječu na nenjutnovsko ponašanje

1) Temperaturna ovisnost viskoznosti

Energija aktivacije protoka vrlo je važan molekulski parametar za definiranje viskoznosti polimerne taljevine na temperaturama iznad njihove temperature staklastog prijelaza, T_g . Kod više energije aktivacije, viskoznost je ovisnija o temperaturi. Iz tog odnosa dobiva se učinkovita metoda kontrole viskoznosti polimerne taljevine pri različitim temperaturama.^{7,10,12}



Slika 17. Odnos viskoznost i smične brzine pri različitim temperaturama¹²

Temperatura staklastog prijelaza ima veliki utjecaj na viskoznost. Pokretljivost lančanih segmenata i molekula u polimeru ovisi o tome koliko su daleko od temperature staklastog prijelaza i koliko je slobodnog volumena oko njih. Williams, Landel i Ferry predložili su sljedeći izraz koji opisuje odnos viskoznosti i staklišta:^{7,10,12}

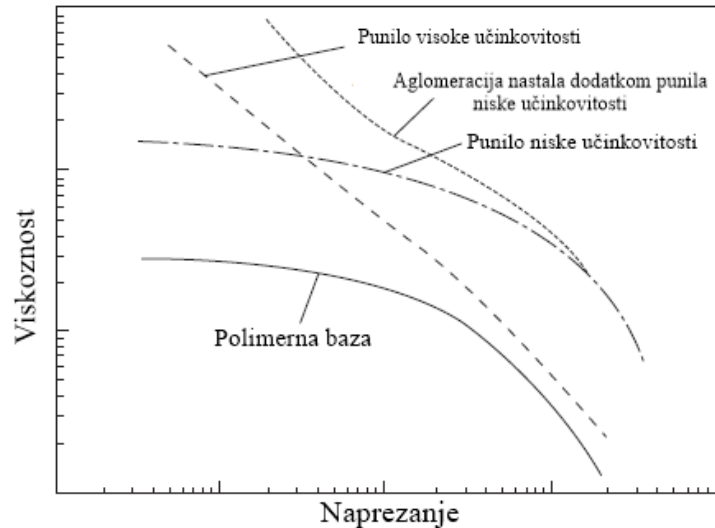
$$\log \frac{\eta_T}{\eta_{T_g}} = -\frac{17,44 (T - T_g)}{51,6 + (T - T_g)}$$

2) Razgranatost polimernog lanca

Mnogi industrijski važni polimeri imaju razgranat lanac. Grane mogu biti duge ili kratke, a može postojati i sekundarno grananje. Grane se nasumično razmještaju duž glavnog polimernog lanca ili nekoliko grana može niknuti iz iste točke grananja te se dobiva oblik zvijezde. Kratke grane uglavnom ne utječu previše na viskoznost polimerne taljevine, dok duge grane mogu imati značajan učinak na viskoznost. Polimeri čije su grane duge, ali još uvijek kraće od onih potrebnih da dođe do zapetljavanja, dostižu nultu smičnu viskoznost u usporedbi s linearnim polimerom iste molekulske mase. Međutim, ukoliko su grane dovoljno duge da se zapetljaju, razgranati polimer može imati mnogo veću viskoznost od linearnog polimera iste molekulske mase pri niskim smičnim brzinama.^{7,10}

3) Utjecaj punila

Svojstva polimera mogu se mijenjati manipulacijom njihove strukture. U industriji se vrlo malo polimera koristi u čistom obliku. Dodaci koji se koriste, različiti aditivi, bitno utječu na reološka svojstva polimerne baze. Dodatkom punila u polimernu matricu dolazi do povećanja viskoznosti polimerne taljevine. Koliko će se povećati viskoznost taljevine znatno ovisi o vrsti i količini dodanog punila i smicanju. Učinak različitih vrsta punila prikazan je na slici 18.¹²



Slika 18. Učinak različitih vrsta punila na odnos viskoznost-naprezanje⁷

Dodana punila visoke učinkovitosti kao što su staklena vlakna, značajno povećavaju viskoznost kod niske smične brzine, dok taj učinak nije toliko izražen kod visokih smičnih brzina. Elastičnost taljevine koja u sebi sadrži punilo, smanjena je u odnosu na osnovni polimer. Međutim, punila visoke razine mogu unutar taljevine stvoriti mrežu te će polimer zaprimiti elastična svojstva.⁷

4) Učinak tlaka

Iako tlak ne utječe u tolikoj mjeri na viskoznost kao temperatura, njegov učinak može biti značajan u procesima gdje se koriste visoki tlakovi, primjerice injekcijsko prešanje. Viskoznost se povećava s povećanjem tlaka. Nekoliko teorija podupire ideju da viskoznost jako ovisi o slobodnom volumenu sustava budući da je slobodan volumen direktno pod pritiskom.^{10,12}

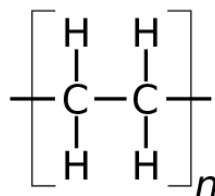
2.4 Poliolefini

Poliolefini su spojevi koji se sastoje od niza molekula sastava ($C_n H_{2n}$). Na glavni ugljikov lanac, osim vodikovih atoma vezane su i CH_2 skupine. Poliolefini su termoplasti (plastomeri) koji imaju specifična svojstva. U poliolefine spadaju polietilen, polipropilen, polibuten, poliizobuten.⁵

Poliolefini su najpoželjniji komercijalni polimeri jer imaju dobru kombinaciju kemijskih i fizikalnih svojstava, nisku cijenu i mogu se reciklirati. Dostupnim metodama, primjerice ekstrudiranjem, injekcijskim prešanjem i puhanjem lako se obrađuju. Polietilen (PE) i polipropilen (PP) najpopularniji su i najzastupljeniji komercijalni polimeri.¹⁶

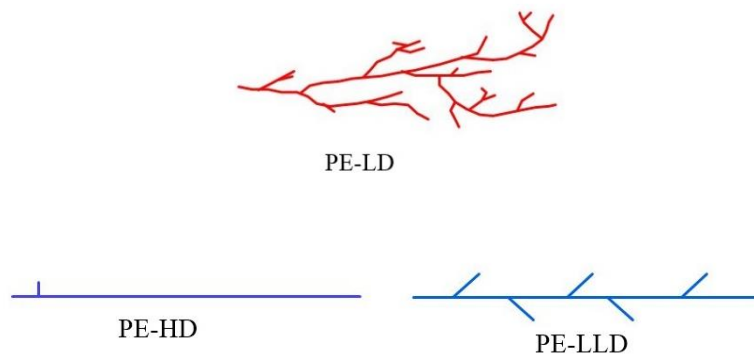
2.4.1 Polietilen

Polietilen (PE) čija je struktura prikazana na slici 19, najčešće je korišten termoplastični materijal. Svojstva polietilena ovise o udjelu amorfne, odnosno kristalne faze prisutne u ovom materijalu. Linearni polimerni lanci daju veći stupanj kristalnosti dok ga s druge strane bočni lanci smanjuju.¹⁶ Ponavljane jedinice polietilena su $-CH_2-CH_2-$ koje omogućuju njegovu kristalizaciju iz taljevine ili otopine pri uobičajenim uvjetima. Povećanje kristalnosti uzrokuje porast gustoće, krutosti, tvrdoće, vlačne čvrstoće, toplinske i kemijske otpornosti. Budući da je otporan na brojne kemikalije, nepropustan za plinove i postojan prema utjecaju otapala, niske apsorpcije vlage, neotrovan te lako preradljiv, primjenu nalazi u različitim područjima, od ambalaže, građevinarstva, preko farmaceutske, automobilske, sanitarne te kozmetičke industrije.^{17,18}



Slika 19. Struktura polietilena¹⁹

Proizvodnja polietilena provodi se polimerizacijom monomera etilena. Postupak se može odvijati pod visokim ili niskim tlakom. Polimerizacija etilena odvija se mehanizmom slobodnih radikala. Reakcija je vrlo egzotermna (3320 kJ/kg) te se u sustavu uz monomer i polimer uvijek nalazi i homogeno raspoređen inicijator. S obzirom na svojstva i molekulsku strukturu, polietilen možemo podijeliti na polietilen srednje gustoće (engl. *medium density polyethylene*, PE-MD), polietilen niske gustoće (engl. *low density polyethylene*, PE-LD), polietilen vrlo niske gustoće (engl. *very low density polyethylene*, PE-VLD), linearni polietilen niske gustoće (engl. *linear low density polyethylene*, PE-LLD) i polietilen visoke gustoće (engl. *high density polyethylene*, PE-HD).^{16,17,18} Najčešće korišteni polietileni prikazani su na slici 20.



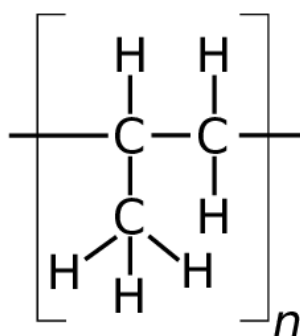
Slika 20. Najčešće korištene vrste polietilena²⁰

Polietilen visoke gustoće

Polietilen visoke gustoće ima nerazgranatu strukturu s vrlo malo bočnih grana. Zbog male koncentracije bočnih grana postiže visok stupanj kristalnosti što rezultira većom gustoćom i visokim talištem. Proizvodnja PE-HD-a temelji se na polimerizaciji etilena uz metal-organske koordinativne katalizatore, a dva najzastupljenija postupka su Zieglerov i Phillipsov koji se razlikuju po katalitičkim sustavima. Organometalni katalizatori kompleksi su halogenida prijelaznih metala, najčešće titanija, vanadija, kroma, kobalta, nikla i drugih, te metalnih alkila kao što je trietilaluminij. PE-HD se proizvodi pri relativno niskim tlakovima odnosno procesom niskotlačne polimerizacije, uglavnom do 20 MPa.^{4,18}

2.4.2 Polipropilen

Polipropilen (PP) je termoplast linearnih makromolekula. Strukturna formula polipropilena prikazana je na slici 21. Na svakom drugom ugljikovom atomu sadrži metilnu skupinu, CH₃. Visoko talište PP (160 °C - 170 °C) omogućuje njegovu uporabu u širokom temperaturnom području. Monomerne jedinice polipropilena su propilenske molekule koje polimeriziraju koordinativnim mehanizmom uz Ziegler-Natta organometalne katalizatore. Propilenski monomeri dolaze kao nusprodukt procesa krekiranja sirove nafte.²¹



Slika 21. Strukturna formula polipropilena¹⁹

Postoje dva oblika polipropilena. Prvi oblik priređen je katalitičkom reakcijom i ima kristalnu strukturu koja doprinosi mehaničkim, fizičkim i toplinskim svojstvima. Drugi oblik nusproizvod je kristalnog PP-a te on ima bitno slabija toplinska i mehanička svojstva u odnosu na prvi oblik.²²

Polipropilen se koristi kao zaštitna prevlaka zbog njegove velike krutosti koja je rezultat kristalne strukture te zbog dobre otpornosti na različite kemikalije i visoke temperature. Mogućnosti primjene polipropilena su raznolike te lako tvori kompozitne materijale s anorganskim punilima.²¹

2.5 Polimerni kompoziti

Modifikacija organskih polimera odvija se kroz ugradnju aditiva u polimernu matricu te kao rezultat polimerni kompozit ima jedinstvenu novu mikrostrukturu i makrostrukturu. Nova struktura odgovorna je za nova svojstva polimera, odnosno polimernog kompozita. Primarni razlozi korištenja aditiva su:

- modificiranje ili poboljšanje prvotnih svojstava polimera
- ukupno smanjenje troškova proizvodnje polimernog proizvoda
- poboljšanje i bolja kontrola prerade polimera

Polimerni kompoziti su smjese polimera s anorganskim ili organskim aditivima koji mogu biti različitih geometrijskih oblika (vlakna, pahuljice, sfere). Aditivi mogu biti kontinuirano ili diskontinuirano ugrađeni u polimernu matricu.²

Punila, kao vrsta aditiva, prvenstveno doprinose smanjenju troškova pri proizvodnji polimernog materijala i povećavaju viskoznost polimerne taljevine, a smanjuju čvrstoću. Određena se punila zbog svog kemijskog sastava i učinka na materijal nazivaju funkcionalnim punilima.²

2.5.1 Funkcionalna punila

Poboljšanje prerade polimera, reguliranje gustoće, toplinska ekspanzija, toplinska vodljivost, optičke promjene, električna, magnetska i mehanička svojstva poput krutosti samo su neki od primjera svojstava koja se mogu mijenjati dodatkom funkcionalnog punila u polimernu matricu. Upravo zbog toga punila su prihvaćena kao dobra rješenja koja se mogu ugraditi u plastiku i ponuditi dobre mogućnosti za poboljšanje svojstava proizvoda. U punila spadaju raznoliki materijali, primjerice različiti minerali, metali i keramika, materija na biljnoj bazi, plinovi, tekućine itd. No usprkos brojnim dostupnim materijalima, najčešće se različiti minerali koriste kao funkcionalni dodatak. Također, većina materijala dodana u polimernu matricu ponašat će se kao punilo i utjecat pozitivno ili negativno na mehanička i druga svojstva.²

Količina dodanog punila izražava se volumnim postotkom punila u polimeru. Postotak dodanog punila utječe na promjenu svojstava. Ne postoji optimalna veličina čestica punila jer

idealne vrijednosti ovise o primjeni i željenim svojstvima. Najčešće se koriste punila čije su čestice reda veličine od 1 μm do 10 μm . Male čestice rezultiraju velikom viskoznošću te to otežava daljnju preradbu. Također, vrlo male čestice teško se raspršuju i imaju tendenciju stvaranja aglomerata. Aglomeriranje i skuplja proizvodnja nanočestica ograničavaju njihovu uporabu.^{1,2}

Sustavi za čiju se pripravu uz polimernu matricu koriste punila nanodimenzije nazivaju se polimerni nanokompoziti. Dodatkom nanopunila poboljšavaju se svojstva polimernog materijala, primjerice toplinska i dimenzijska stabilnost, optička prozirnost itd. Da bi došlo do modifikacije primarnih svojstava polimera, zahtjevi korištenih nanopunila su dobra raspodjeljenost i dispergiranost u polimernoj matrici. Većina čestica koje imaju nanodimenzije na makrorazini često nisu praktične za rukovanje. Smanjenjem veličine čestica punila, smanjuje se koncentracija naprezanja u blizini čestica punila te se time poboljšavaju mehanička svojstva nanokompozita. Također, smanjenjem veličine čestica punila na nanodimenzije povećava se omjer volumena i površine punila te se time ostvaruje znatno veća međupovršina s polimernom matricom u odnosu na isti volumni udio većih čestica punila.^{23, 24}

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Ispitivani materijali

U ovom radu korištena su dva polimerna materijala, polietilen visoke gustoće i polipropilen koji se upotrebljavaju u svrhu pripreve kompozita s određenim omjerom punila.

3.1.1 Polietilen visoke gustoće

Korišten je polietilen visoke gustoće (PE-HD) u obliku granula. Naziv je HDPE KT 10000 UE, proizvođača Dow Europe GmbH, Švicarska. Gustoća materijala iznosi $0,964 \text{ g/cm}^3$, a talište $131 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.2 Polipropilen

Korišten je polipropilen (PP) proizvođača Braskem Europe GmbH, Njemačka, naziva Polypropylene C705-44NA. Prema podacima proizvođača normirana vrijednost MFR-a iznosi 44 g/10 min pri temperaturi od $230 \text{ }^\circ\text{C}$ s utegom mase $2,16 \text{ kg}$.

3.2 Funkcionalna punila

U ovom radu korištena su tri punila, titanijev dioksid (P25), precipitirani kalcijev karbonat (Socal U1) i precipitirani kalcijev karbonat predobrađen stearinskom kiselinom (Socal U1S2).

3.2.1 Netretirani kalcijev karbonat - CaCO_3

Korišten je precipitirani netretirani kalcijev karbonat tvrtke Solvay Chemicals naziva SOCAL® U1. Srednji promjer čestica iznosi 0,08 μm te mu je pH 9,6. Punilo ima ravnomjernu raspodjelu veličina čestica, visoku čistoću i specifičnu površinu koja prema podacima proizvođača iznosi 20 m^2/g .

3.2.2 Tretirani kalcijev karbonat - $\text{CaCO}_{3\text{tret}}$

Korišten je precipitirani kalcijev karbonat tretiran stearinskom kiselinom proizvođača Solvay Chemicals naziva SOCAL® U1S2. Prema podacima proizvođača specifična površina nanočestica je 20 m^2/g , srednji promjer čestica iznosi 0,08 μm .

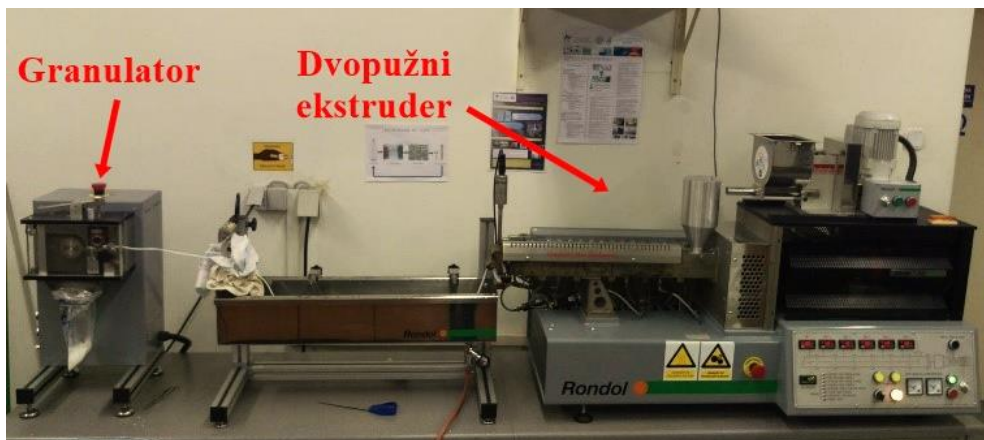
3.2.3 Titanijev dioksid - TiO_2

Korišten je titanijev dioksid, proizvođača Evonik Resource Efficiency GmbH. Dolazi pod nazivom AEROXIDE TiO_2 P25. Prema podacima proizvođača maseni omjeri kristalnih modifikacija titanijevog dioksida, anatasa i rutila iznosi otprilike 80/20, nasipna gustoća nanopunila iznosi 130 g/L dok je specifična površina 50 m^2/g .

3.3 Uređaj za pripremu kompozita

3.3.1 Dvopužni ekstruder

Polimerni kompoziti i njihovi referentni uzorci pripremljeni su ekstruzijom u dvopužnom ekstruderu naziva Rondol 21 mm LAB TWIN koji je prikazan na slici 22. Prilikom ekstrudiranja temperatura zone hranilice bila je 170 °C, a temperatura u ostalim zonama 190 °C. Svi su uzorci pripremljeni pri brzini miješanja 100 okretaja u minuti. Prvo su pripremljeni čisti polimeri (PP i PE-HD), a maseni udjeli pripremljenih kompozita prikazani su u tablici 1. Ekstrudati su ohlađeni destiliranom vodom u kadi te se nakon hlađenja i sušenja uvode u granulator koji je prikazan na slici 22. Ekstruzijom su pripremljeni referentni uzorci svakog polimera te njihovi kompoziti koji se dalje granulatorom sjeckaju u granule. Za referentni uzorak uzeto je 200 g svakog polimera.



Slika 22. Dvopužni ekstruder Rondol i granulator

3.4 Karakterizacija kompozitnih uzoraka

3.4.1 Uređaj za ispitivanje brzine masenog protoka taljevine

Provedeno je mjerenje brzine masenog protoka taljevine (eng. *Melt flow rate*, MFR). Uređaj (slika 23) se zagrije do radne temperature te se dodaje 5 do 6 grama materijala kojem se ispituje MFR. Uzorci pripremljenih čistih i referentnih granula te polimernih kompozita stavljali su se u otvor grijanog spremnika i zagrijavali otprilike 2 minute prije nego što je postavljen klip s utegom. Prilikom mjerenja MFR-a svih uzoraka korišten je uteg od 2,16 kg. Kada duljina uzorka postigne raspon od 5 cm do 8 cm, uzorak se na izlazu iz dizne reže. Zapisuje se vrijeme koje je potrebno da poželjna duljina uzorka iscuri te se uzorak važe na analitičkoj vagi. Iz dobivenih podataka izračunava se MFR, to jest masa uzorka koja je u 10 minuta pri određenoj temperaturi i masi utega iscurila iz uređaja. MFR će se računati prema izrazu:

$$\text{MFR} = (600 / t) * m$$

Gdje je t vrijeme pri kojem je uzorak ekstrudiran kroz diznu iz grijanog spremnika, a m masa uzorka.



Slika 23. Uređaj za mjerenje brzine masenog protoka taljevine (MFR)

U tablici 1 prikazan je eksperimentalni plan za određivanje MFR-a granula polipropilena i polietilena visoke gustoće, njihovih referentnih uzoraka i pripremljenih kompozita.

Tablica 1. Eksperimentalni plan mjerenja MFR-a

$T / ^\circ\text{C}$	$w / \%$	PP Funkcionalno punilo	PE-HD Funkcionalno punilo
180	5, 10, 15	granule referentni uzorak Socal U1 Socal U1S2 P25	granule referentni uzorak Socal U1 Socal U1S2 P25
190	5, 10, 15	granule referentni uzorak Socal U1 Socal U1S2 P25	granule referentni uzorak Socal U1 Socal U1S2 P25
200	5, 10, 15	granule referentni uzorak Socal U1 Socal U1S2 P25	granule referentni uzorak Socal U1 Socal U1S2 P25

4 REZULTATI I RASPRAVA

4.1 Ispitana brzina masenog protoka taljevine (MFR)

Provedena je karakterizacija pripremljenih kompozita. Mjerila se brzina masenog protoka taljevine (MFR) čistih polimernih granula, referentnih uzoraka i kompozita na tri temperature. Određivanjem MFR-a dobit će se podaci o viskoznosti taljevine budući da su MFR i viskoznost u obrnuto proporcionalnom odnosu. Dodatkom funkcionalnih punila očekuje se da će doći do povećanja viskoznosti kompozitne taljevine zbog većih steričkih smetnji i tako se potvrditi početna hipoteza. Mjerenjem MFR-a na tri različite temperature pratit će se pri kojoj temperaturi dolazi do najveće promjene viskoznosti za sve tri vrste kompozita u odnosu na viskoznost referentnog uzorka pri toj istoj temperaturi.

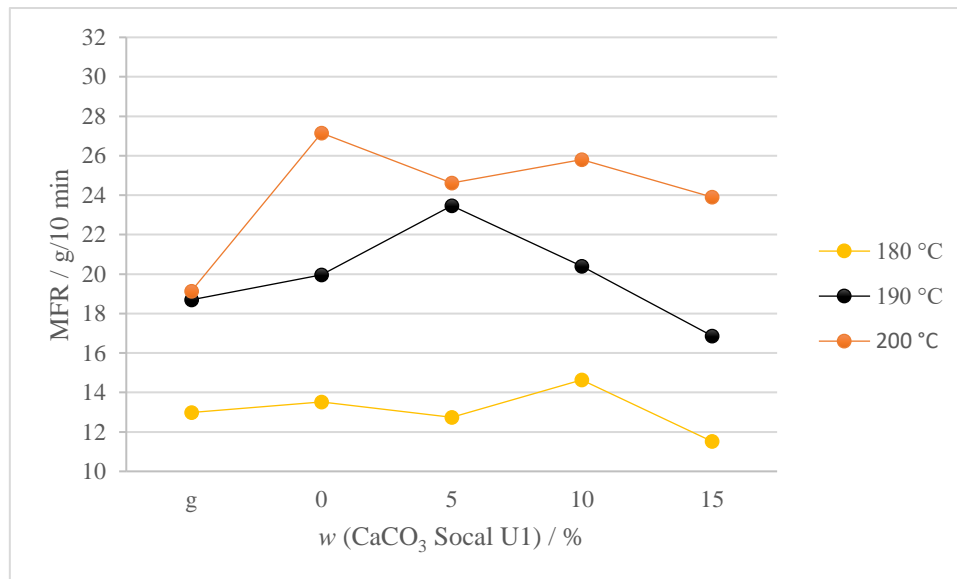
4.1.1 Polipropilen

Ispitana je brzina masenog protoka za polipropilen te njegovih kompozita na tri različite temperature, a pri ispitivanju svih uzoraka korišten je uteg mase od 2,16 kg. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Ispitana brzina masenog protoka taljevine (MFR) polipropilena

Funkcionalno punilo	$w / \%$	$T_1 = 180 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_2 = 190 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_3 = 200 \text{ }^\circ\text{C}$
		m (uteg) = 2,16 kg MFR / g/10 min	m (uteg) = 2,16 kg MFR / g/10 min	m (uteg) = 2,16 kg MFR / g/10 min
Granule polimera	0	13	19	19
Referentni uzorak	0	14	20	27
CaCO ₃ Socal U1	5	13	23	25
	10	15	20	26
	15	12	17	24
CaCO ₃ Socal U1S2	5	14	20	30
	10	15	22	30
	15	15	21	29
TiO ₂ P25	5	14	22	28
	10	15	20	26
	15	11	19	28

Iz dobivenih rezultata prikazanih u tablici 2 uočeno je da granule polimera na sve tri ispitivane temperature imaju manji MFR u odnosu na njihov referentni uzorak, a ta razlika najveća je pri temperaturi 200 °C. Povećanjem temperature dolazi do povećanja MFR-a polimernih granula, referentnih uzoraka i kompozita. Zbog većeg toplinskog utjecaja smanjuju se privlačne međumolekulske sile, dok se fleksibilnost polimernog lanca povećava i tako dolazi do smanjenja viskoznosti polipropilenske taljevine povećanjem temperature.

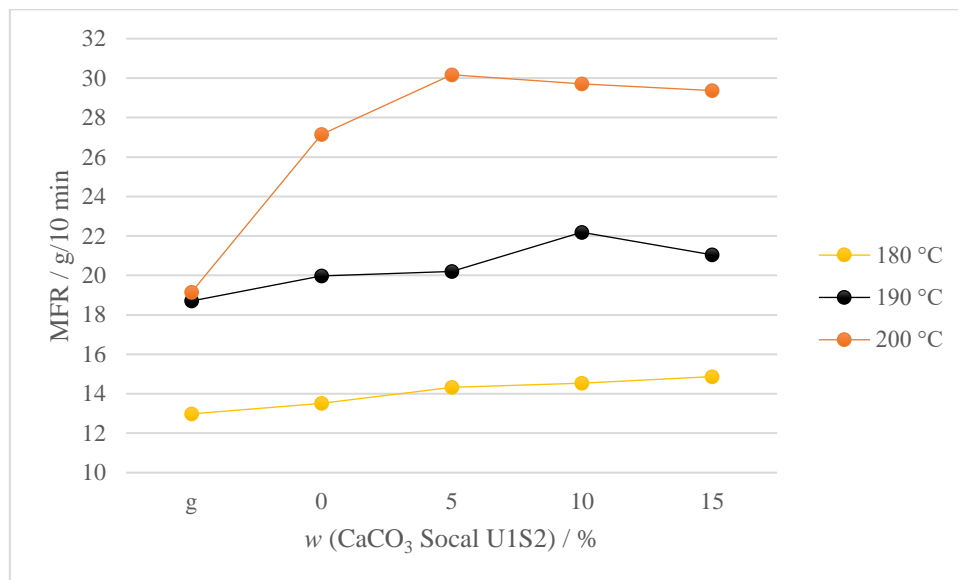


Slika 24. Vrijednosti MFR-a za PP u ovisnosti udjela CaCO₃ Socal U1 na različitim temperaturama

Slika 24 prikazuje promjenu MFR-a povećanjem masenog udjela funkcionalnog punila CaCO₃ Socal U1 na tri različite temperature, $T_1 = 180\text{ °C}$, $T_2 = 190\text{ °C}$ i $T_3 = 200\text{ °C}$ u odnosu na referentni uzorak. Pri temperaturi T_1 kompoziti s 5 % i 15 % funkcionalnog punila pokazuju smanjenje MFR-a u odnosu na referentni uzorak, odnosno dolazi do povećanja viskoznosti dodatkom punila. Na T_2 kompoziti s 5 % i 10 % udjela punila pokazuju manju vrijednost viskoznosti u odnosu na referentni uzorak. Kod temperature T_3 svi pripremljeni kompoziti pokazuju povećanje viskoznosti u odnosu na referentni uzorak. Dodatak različitih udjela punila CaCO₃ Socal U1 u polipropilensku matricu nema izražen samo jedan učinak pa zaključujemo da ne utječe značajno na promjenu viskoznosti u odnosu na referentni uzorak.

Prema podacima iz literature, istražen je učinak nanopunila CaCO₃ na viskoznost polipropilenske taljevine. Morfologija nanokompozita analizirana je pretražnim elektronskim mikroskopom radi ispitivanja disperzijskog stanja i raspodjele čestica nanopunila u PP matrici. Reološko ponašanje nanokompozitne taljevine analizirano je oscilirajućim reometrom. Mikrografije su pokazale da su čestice punila homogeno raspršene i raspoređene u matrici PP- a, dok je reološka analiza pokazala da je viskoznost svih uzoraka nanokompozita veća od viskoznosti čistog PP te da se povećava povećanjem masenog udjela CaCO₃ nanopunila.²⁵ Budući da u ovom radu nije analizirana morfologija ispitanih kompozita, mogući značajan

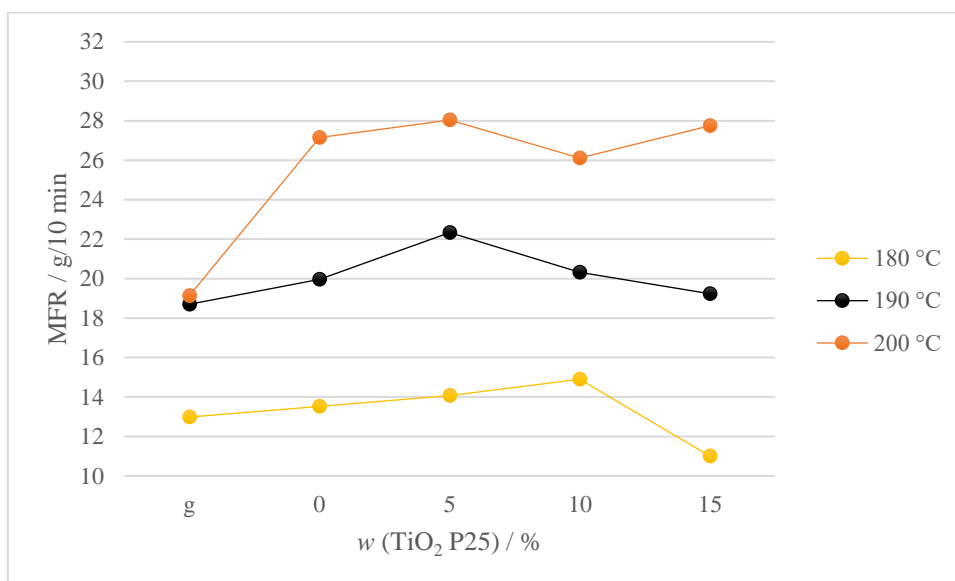
stupanj nehomogenosti u kompozitnim uzorcima mogao bi biti glavni razlog zašto je došlo do odstupanja od očekivanih rezultata prilikom mjerenja MFR-a.



Slika 25. Vrijednosti MFR-a za PP u ovisnosti udjela CaCO₃ Socal U1S2 na različitim temperaturama

Prema podacima iz literature, površina CaCO₃ nanopunila modificira se stearinskom kiselinom kako bi se olakšala disperzija i raspodjela čestica unutar polipropilenske matrice.²⁶

Na slici 25. prikazani su rezultati mjerenja MFR-a polimernih granula, referentnih uzoraka i kompozita. Grafički je prikazano kako se MFR mijenja povećanjem masenog udjela funkcionalnog punila CaCO₃ Socal U1S2 na temperaturama od 180 °C, 190 °C i 200 °C u odnosu na referentni uzorak. Na temperaturi T_1 povećanjem udjela funkcionalnog punila proporcionalno se povećava i MFR na toj temperaturi, a viskoznost se smanjuje. Pri temperaturi T_2 kompozit s 5 % punila ima najveću viskoznost u odnosu na druge kompozite ispitane na temperaturi T_2 . Pri temperaturi T_3 povećanjem masenog udjela punila, neznatno se povećava viskoznost. Zanimljivo je primijetiti kako se dodatkom funkcionalnog punila CaCO₃ Socal U1S2 viskoznost svih kompozita na sve tri ispitane temperature malo smanjila u odnosu na vrijednost viskoznosti referentnog uzorka. Iz dobivenih rezultata za MFR možemo zaključiti da stearinska kiselina koja se nalazi na površini čestica punila smanjuje interakcije između punila i polimerne matrice. Također, pojedina odstupanja mogu biti rezultat nedovoljnog stupnja homogenosti.



Slika 26. Vrijednosti MFR-a za PP u ovisnosti udjela TiO₂ P25 na različitim temperaturama

Slika 26 prikazuje promjenu MFR-a povećanjem masenog udjela funkcionalnog punila TiO₂ P25 na tri različite temperature. Pri temperaturi T_1 vidljivo je da kompoziti s 5 % i 10 % pokazuju smanjenje viskoznosti u odnosu na referentni uzorak, dok kompozit s 15 % udjela funkcionalnog punila ima najveću viskoznost. Kod temperature T_2 jedino kompozit s 15 % punila pokazuje veću viskoznost u odnosu na referentni uzorak. Viskoznost polimernih kompozita pri temperaturi od 190 °C značajno se ne mijenja u odnosu na referentni uzorak. Na temperaturi T_3 najveću viskoznost pokazuje kompozit s 10 %. Iz slike 26 zaključujemo kako dodatak funkcionalnog punila TiO₂ P25 ne utječe značajno na promjenu viskoznosti u odnosu na referentni uzorak i to pri sve tri temperature.

Prema podacima iz literature, povećanjem udjela TiO₂ nanopunila povećava se viskoznost polimernog kompozita, no povećanje je bilo manje od očekivanog.²⁷

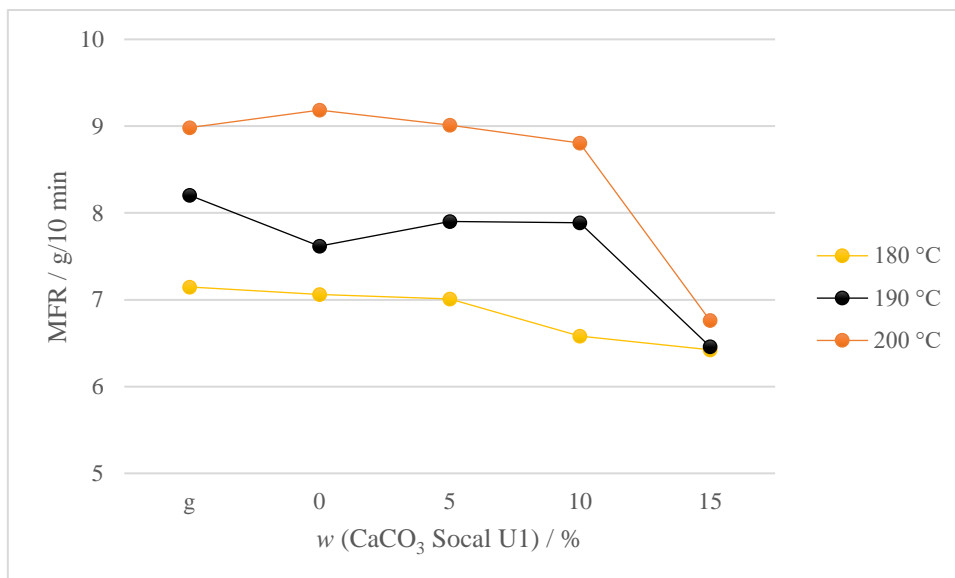
4.1.2 Polietilen visoke gustoće

Ispitana je brzina masenog protoka taljevine polietilena visoke gustoće te njegovih kompozita na tri različite temperature, a pri ispitivanju svih uzoraka korišten je uteg mase od 2,16 kg. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Ispitana brzina masenog protoka taljevine (MFR) polietilena visoke gustoće

Funkcionalno punilo	w / %	$T_1 = 180\text{ °C}$	$T_2 = 190\text{ °C}$	$T_3 = 200\text{ °C}$
		m (uteg) = 2,16 kg MFR / g/10 min	m (uteg) = 2,16 kg MFR / g/10 min	m (uteg) = 2,16 kg MFR / g/10 min
Granule polimera	0	7	8	9
Referentni uzorak	0	7	8	9
CaCO ₃ Socal U1	5	7	8	9
	10	7	8	9
	15	6	6	7
CaCO ₃ Socal U1S2	5	7	8	9
	10	7	8	9
	15	7	8	9
TiO ₂ P25	5	7	8	9
	10	6	7	8
	15	6	6	7

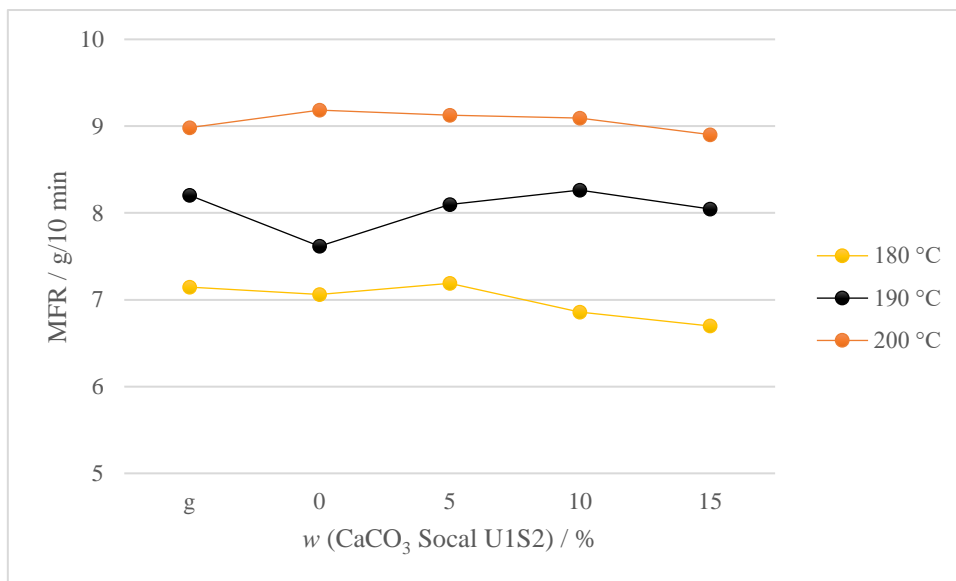
U tablici 3 prikazani su rezultati ispitivanja MFR-a za granule polietilena visoke gustoće, njegovog referentnog uzorka i kompozita pri temperaturama od 180 °C, 190 °C i 200 °C. Povećanjem temperature dolazi do smanjenja viskoznosti polimernih granula, referentnih uzoraka i kompozita zato što se pri višim temperaturama smanjuju privlačne međumolekulske sile, dok se fleksibilnost polimernog lanca povećava.



Slika 27. Vrijednosti MFR-a za PE-HD u ovisnosti udjela CaCO₃ Social U1 na različitim temperaturama

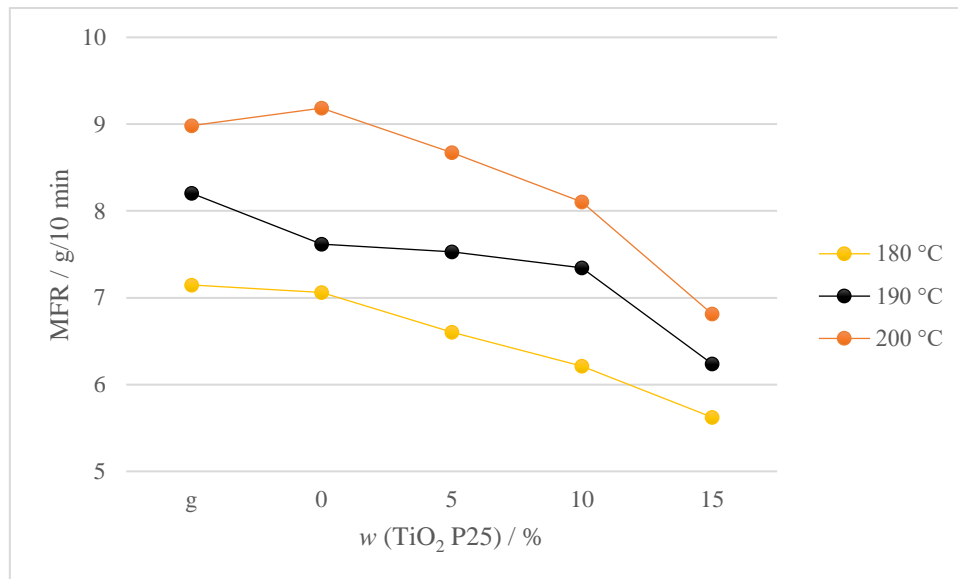
Slika 27 prikazuje promjenu MFR-a kompozita povećanjem masenog udjela funkcionalnog punila CaCO₃ Social U1 na temperaturama od 180 °C, 190 °C i 200 °C u odnosu na referentni uzorak polietilena visoke gustoće. Pri temperaturi T_1 povećanjem masenog udjela dolazi do povećanja viskoznosti u odnosu na referentni uzorak. Prilikom ispitivanja MFR-a na temperaturi T_2 kompozit s 15 % punila pokazuje značajan trend porasta viskoznosti u odnosu na kompozite s manjim udjelom punila i referentni uzorak. Na temperaturi T_3 proporcionalno se povećava viskoznost svih kompozita kako se maseni udio punila u polimernoj matrici povećava. Primijećeno je kako je viskoznost svih kompozita s 15 % punila na sve tri ispitane temperature vrlo bliskih vrijednosti. Dodatak punila CaCO₃ Social U1 povećava viskoznost, a osobito kada je maseni udio punila 15 %.

Prema podacima iz literature, morfološka analiza pokazala je ravnomjerno raspoređene aglomerate prilikom pripreme polietilenskih kompozita, a dodatak punila CaCO₃ u polimernu matricu ima za rezultat kompozit veće viskoznosti u odnosu na čisti polimer.²⁸



Slika 28. Vrijednosti MFR-a za PE-HD u ovisnosti udjela CaCO₃ Socal U1S2 na različitim temperaturama

Slika 28 prikazuje promjenu MFR-a povećanjem masenog udjela funkcionalnog punila CaCO₃ Socal U1S2 na tri različite temperature. Kod temperature T_1 kompoziti s 10 % i 15 % pokazuju povećanje viskoznosti u odnosu na viskoznost referentnog uzorka. Pri temperaturi T_2 dolazi do odstupanja od očekivanih rezultata kod sva tri kompozita. Kompoziti s 5 %, 10 % i 15 % dodanog funkcionalnog punila pri 190 °C imaju manju viskoznost nego što ju ima referentni uzorak. Na temperaturi T_3 svi ispitani kompoziti pokazuju trend povećanja viskoznosti povećanjem masenog udjela punila u odnosu na referentni uzorak. Na sve tri ispitane temperature uočena je mala promjena viskoznosti kompozita u odnosu na referentni uzorak. Stearinska kiselina koja se nalazi na površini čestica CaCO₃ smanjuje ili ne utječe znatno na interakcije između punila i polimera^{26,29} što rezultira malom promjenom MFR-a.



Slika 29. Vrijednosti MFR-a za PE-HD u ovisnosti udjela TiO₂ P25 na različitim temperaturama

Slika 29 prikazuje promjenu MFR-a kompozita povećanjem masenog udjela funkcionalnog punila TiO₂ P25 na temperaturama od 180 °C, 190 °C i 200 °C u odnosu na referentni uzorak polietilena visoke gustoće. Prilikom ispitivanja MFR-a kompozita na temperaturi T_1 dobiveni su podaci koji pokazuju trend povećanja viskoznosti s povećanjem udjela funkcionalnog punila TiO₂ P25 u polimernoj matrici. Baš kao i kod temperature T_1 , ispitivanje MFR-a na temperaturama T_2 i T_3 kada je prisutno punilo TiO₂ P25 daje slične rezultate. Uočeno je da pri svakoj temperaturi kompoziti imaju veću viskoznost od referentnog uzorka, ali i polimernih granula. Pri temperaturi T_3 dolazi do relativno ravnomjernog povećanja viskoznosti kako se povećava udio funkcionalnog punila u polimernoj matrici. Dodatak punila TiO₂ P25 povećava viskoznost kod sve tri ispitane temperature kako se povećava maseni udio punila.

Prema literaturi³⁰, nanopunilo TiO₂ imat će veći utjecaj na promjenu viskoznosti kompozita ukoliko je viskoznost čistog polimera male vrijednosti što se nije potvrdilo ovim istraživanjem. Povećanjem udjela punila TiO₂ povećavat će se viskoznost polimerne taljevine.³⁰

5 ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitana je brzina masenog protoka taljevine polipropilena i polietilena visoke gustoće, njihovih granula, referentnih uzoraka i kompozita na tri različite temperature. Određivanjem brzine masenog protoka taljevine određuje se viskoznost polimerne taljevine budući da su te dvije veličine u obrnuto proporcionalnom odnosu. Kod pripreme kompozita korištena su tri funkcionalna punila, a to su precipitirani kalcijev karbonat (Socal U1), precipitirani kalcijev karbonat predobrađen stearinskom kiselinom (Socal U1S2) i titanijev dioksid (P25). Punila su dodana u različitim masenim udjelima u polimernu matricu i to 5 %, 10 % i 15 %.

Iz dobivenih podataka vidi se kako je MFR vrijednost za polipropilenske granule veća u odnosu na granule polietilena visoke gustoće. Drugačije rečeno, polietilen visoke gustoće ima veću viskoznost nego polipropilen. Kako se povisuje temperatura na kojoj se ispituje vrijednost MFR-a za granule, referentne uzorke i kompozite, tako dolazi do smanjenja viskoznosti istih.

Dodatak određenih punila ne utječe previše na smanjenje ili povećanje viskoznosti u odnosu na referentni uzorak. Prisutna su i određena odstupanja od očekivanih rezultata zbog, pretpostavljamo, nedovoljne homogenosti uzorka budući da nije provedena morfološka analiza kako bi se provjerila disperzija punila u polimernoj matrici.

Pri korištenju punila CaCO_3 Socal U1 ne uočava se značajna promjena viskoznosti kompozita gdje je polipropilen matrica u odnosu na referentni uzorak, dok kod polietilena visoke gustoće povećanjem masenog udjela punila lagano se povećava viskoznost, osobito kod kompozita s 15 % punila. Budući da se postižu slične vrijednosti MFR-a, prilikom prerade trebala bi se koristiti što niža temperatura kako bi se izbjegla nepotrebna toplinska degradacija polimera.

Dodatak drugog korištenog punila, precipitiranog kalcijevog karbonata koji je tretiran stearinskom kiselinom čiji je komercijalni naziv CaCO_3 Socal U1S2, za rezultat daje malu promjenu viskoznosti kompozitnih taljevina u odnosu na referentne uzorke polipropilena i polietilena visoke gustoće. Kod kompozita gdje je polimerna matrica PP, svi priređeni kompoziti na sve tri ispitane temperature pokazuju smanjenje viskoznosti u odnosu na viskoznost referentnog uzorka dok punilo CaCO_3 Socal U1S2 ne utječe previše na viskoznost polietilenskih kompozita. Korišteno punilo modificirano je stearinskom kiselinom kako bi se poboljšala disperzija i raspodjela čestica unutar polipropilenske matrice te time smanjila mogućnost aglomeracije prilikom pripreme kompozita. Može se zaključiti kako stearinska kiselina slabi interakcije između punila i polimera.

Korištenjem titanijevog dioksida, komercijalnog naziva TiO₂ P25, kao punila u kompozitima gdje je baza polipropilen, ne primjećuje se velika promjena viskoznosti kako se povećava maseni udio punila. Dodatkom punila TiO₂ P25 u polimer kada je PE-HD polimerna matrica, rezultira proporcionalnim povećanjem viskoznosti kako se povećava maseni udio punila i to na sve tri ispitane temperature. Također, svi kompoziti imaju veću viskoznost nego što imaju njihovi referentni uzorci te se može zaključiti da dodatak punila TiO₂ P25 utječe na viskoznost polietilenske taljevine.

Dobivenim rezultatima potvrđeno je da povišenje temperature utječe na smanjenje viskoznosti polimerne i kompozitne taljevine. Dodatak nekih punila u polimernu matricu uzrokuje povećanje viskoznosti, dok dodatak drugih punila smanjuje ili neznatno mijenja viskoznost. Određena odstupanja od očekivanih rezultata moguće je objasniti nedovoljnim stupnjem homogenosti u pripremljenim kompozitnim uzorcima uzetih za ispitivanje MFR-a.

6 POPIS SIMBOLA

Kratica	Opis
MFR	Brzina masenog protoka taljevine (engl. <i>Melt Flow Rate</i>)
PE	Polietilen
PE-HD	Polietilen visoke gustoće (engl. <i>High density polyethylene</i>)
PE-LD	Polietilen niske gustoće (engl. <i>Low density polyethylene</i>)
PP	Polipropilen
PE-MD	Polietilen srednje gustoće (engl. <i>Medium density polyethylene</i>)
PE-VLD	Polietilen vrlo niske gustoće (engl. <i>Very low density polyethylene</i>)
PE-LLD	Linearni polietilen niske gustoće (engl. <i>linear low density polyethylene</i>)
T_g	Temperatura staklastog prijelaza, °C
T_s	Temperatura omekšavanja, °C
X	Stupanj kristalnosti, %
w	Maseni udio funkcionalnog punila, %
τ	Smično naprezanje, Pa
η	Viskoznost, Pa s
γ	Brzina smicanja, s ⁻¹

7 LITERATURA

1. Wypych, G., Handbook of Fillers, Chem Tec Publishing, Toronto, 2000., 1-24.
2. Xanthos, M., Functional Fillers for Plastics, Polymers and Polymer Composites, Weinheim, 2010., 1-60.
3. Pine, S. H., Organic Chemistry,. McGraw-Hill, New York, 1987., 945-953.
4. Janović, Z., Polimerizacija i polimeri, HDKI – Kemija u industriji, Zagreb, 1997., 5- 90.
5. Šimunić, Ž., Polimeri u graditeljstvu, Građevinski fakultet, Zagreb, 2006., 16-123.
6. URL:
<https://www.eeducation.psu.edu/matse81/sites/www.eeducation.psu.edu/matse81/files/images/lesson08/copolymers.png>
[education.psu.edu/matse81/files/images/lesson08/copolymers.png](https://www.eeducation.psu.edu/matse81/files/images/lesson08/copolymers.png) (pristup 2. kolovoza 2018.)
7. Osswald T. A., Menges G., Materials Science of Polymers for Engineers, Third Edition, Hanser, Germany, 1995., 49-82., 111-157.
8. Solomons, G., Fryhle, C., Snyder ,S., Organic Chemistry, Wiley Custom Learning Solutions, Hoboken, 2014., 483-485.
9. Lewis, D. E., Organic chemistry: a modern perspective,. Dubuque, IA: Wm. C. Brown Company Publishers, London, 1996., 947-965.
10. Van Krevelen, D. W., Nijenhuis K., Properties of Polymers, Fourth Edition, Elsevier, Amsterdam, 1997., 525-595.
11. Atkins, P., Jones, L., Laverman, L., Chemical Principles: The Quest for Insight, Sixth edition, W. H. Freeman and Company, New York, 2014., 833-840.
12. George K. E., Non-Newtonian fluid mechanics and polymer rheology. Adv. Polymer Process From Macro- to Nano-Scales., **2** (2009) 13-46
13. Michler G. H., Balta-Calleja, F. J., Mechanical Properties of Polymers Based on Nanostructure and Morphology, Taylor & Francis Group, (2005) Part I.
14. Šavar, M., Virag, Z., Džijan, I., Mehanika fluida - predavanja, skripta, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2014.

15. Jarm V., Mikrostrukturne karakteristike molekula polimera., Polimeri. 1988;9 (4- 5):111- 8
16. Chung, T. C. M., Functionalization of polyolefins, vol.23, no. 2., 2012., 14-244.
17. Vasile, C., Pascu, M., Practical Guide to Polyethylene, Rapra Technology Limited, United Kingdom, 2005., 11-109.
18. Peacock, A., Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications, Marcel Dekker INC, New York, 2000., 2-5.
19. URL:

https://www.researchgate.net/profile/Jacob_Davidson2/publication/295404630/figure/fig1/AS:614343636951046@1523482345539/The-monomer-repeat-structures-of-polyethylene-and-polypropylene-the-two-most-commonly.png

(pristup 2. kolovoza 2018.)
20. URL:

https://images.slideplayer.com/18/6079343/slides/slide_15.jpg

(pristup 2. kolovoza 2018.)
21. Karian, H. G., Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded, Taylor & Francis Inc, Boca Roca, 2003., 11-15.
22. Malpass, D. B., Band, E., I., Introduction to Industrial Polypropylene: Properties, Catalysts Processes, Scrivener Publishing LLC, 2012., 1-17.
23. Lučić Blagojević, S., Polimerni nanokompoziti, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2011.
24. Kurajica, S., Lučić Blagojević, S., Uvod u nanotehnologiju, HDKI, Zagreb, 2017.
25. Chafidz, A., Setyaningsih, L., Lestari, A.Y.D., Rizal M., Calcium Carbonate Reinforced Polypropylene Nanocomposites: Effect of Nano-Filler Loadings on the Melt Rheological Properties, Adv. Key. Eng. Materials (2018) 1-4.
26. Wang, Q., Sun, X. & Wu, Z. H. Study of Rheological Behavior of Calcium Carbonate Filled Polypropylene in Dynamic Extrusion. Adv. Mater. Res. 1053, (2014) 231–234.
27. Minagawa, N. & White, J. L. The influence of titanium dioxide on the rheological and extrusion properties of polymer melts. J. Appl. Polym. Sci. 20, (1976) 501–523.

28. Guo, C., Zhou, L. & Lv, J. Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Polym. Polym. Compos.* 21, (2013) 449–456.
29. Petiraksakul, P., Effect of stearate/stearic acid coating on filled high density polyethylene properties, Loughborough University's Institutional Repository, Institute of Polymer Technology and Materials Engineering, United Kingdom, 2000., 5-67.
30. Minagawa, N. & White, J. L. Co-extrusion of unfilled and TiO₂-filled polyethylene: Influence of viscosity and die cross-section on interface shape. *Polym. Eng. Sci.* 15, (1975) 825–830.

8 ŽIVOTOPIS

