

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Matija Novak

UČINAK KOMPATIBILIZATORA NA OSNOVU MALEINSKOG
ANHIDRIDA NA MORFOLOGIJU I MEHANIČKA SVOJSTVA
MJEŠAVINA POLIETILENA I OTPADNOG POLIAMIDNOG PRAHA

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

doc. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

doc. dr. sc. Iva Movre Šapić

Zagreb, rujan 2023.

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević i ostalim profesorima te suradnicima sa zavoda na strpljenju, pristupačnosti i ugodnoj radnoj atmosferi prilikom izrade ovog rada.

Iznimno hvala obitelji na bezuvjetno pružanoj podršci tijekom studija i veliko hvala svim prijateljima na uljepšavanju studentskih dana.

SAŽETAK

U ovom radu ispitivan je utjecaj kompatibilizatora PE-g-MA na morfologiju i mehanička svojstva mješavina polietilena (PE) i otpadnog poliamidnog praha (PA). Uzorci su pripremljeni umješavanjem na gnjetilici i prešanjem na hidrauličkoj preši. Morfologija pripremljenih uzoraka nekompatibiliziranih i kompatibiliziranih mješavina ispitivana je pretražnim elektronskim mikroskopom. Mehanička i relaksacijska svojstva ispitivana su testom jednoosnog istezanja na mehaničkoj kidalici. Dodatkom PE-g-MA kompatibilizatora u mješavinu PE/PA ne dolazi do poboljšanja morfologije. Prisutna je fazna separacija bez dobre adhezije na međupovršini PE i PA faze. Također ne dolazi do značajnog poboljšanja mehaničkih svojstava kompatibiliziranih mješavina. Prekidno istezanje i prekidno naprezanje kod većine kompatibiliziranih sustava manje je u odnosu na nekompatibilizirane mješavine. Usprkos tome, najbolje rezultate mehaničkog ispitivanja kompatibiliziranih mješavina pokazuju mješavine s udjelom PE od 20 i 80 % što ukazuje na uspješnost kompatibilizacije u određenoj mjeri.

Ključne riječi: kompatibilizacija, PE, PA, PE-g-MA, mehanička svojstva, morfologija

ABSTRACT

In this thesis, the influence of compatibilizer PE-*g*-MA on the morphology and mechanical properties of polyethylene (PE) and waste polyamide powder (PA) blends were investigated. Samples were prepared by mixing in a kneader and pressing with a hydraulic press. The morphology of non-compatibilized and compatibilized blends was examined using a scanning electron microscope. Mechanical and relaxation properties were tested using a uniaxial tensile test on a mechanical tear machine. The addition of the PE-*g*-MA compatibilizer to the PE/PA blend does not lead to an improvement in morphology. Phase separation is present without good adhesion at the interface between the PE and PA phases. Furthermore, there is no significant enhancement in the mechanical properties of the compatibilized blends. Elongation at break and breaking stress in most compatibilized systems are lower compared to non-compatibilized blends.

Nevertheless, the best mechanical results of the compatibilized samples are shown by blends with a PE content of 20 and 80 %, indicating some degree of successful compatibilization.

Keywords: compatibilization, PE, PA, PE-*g*-MA, mechanical properties, morphology

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Polietilen.....	2
2.2. Poliamid.....	3
2.2.1. Primjena poliamida u aditivnoj proizvodnji.....	4
2.3. Polimerne mješavine.....	4
2.4. Kompatibilizacija mješavina nemješljivih polimera	7
2.4.1. Nereaktivna kompatibilizacija.....	7
2.4.2. Reaktivna kompatibilizacija.....	8
2.5. Mehanička svojstva polimera	11
2.5.1. Ovisnost naprezanja i istežanja	12
2.5.2. Deformacije naprezanja s vremenom.....	15
2.6. Karakterizacija morfologije polimera.....	16
2.6.1. Pretražna elektronska mikroskopija	17
2.7. Učinak kompatibilizatora	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO	28
3.1. Priprema uzoraka.....	28
3.2. Metode karakterizacije	30
3.2.1. Određivanje kontaktnog kuta i slobodne površinske energije	30
3.2.2. Određivanje morfologije	32
3.2.3. Određivanje rasteznih svojstava.....	33
3.2.4. Određivanje relaksacijskih svojstava	34
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	35
4.1. Slobodna površinska energija.....	36
4.2. Morfologija ispitanih uzoraka	37
4.3. Rastezna svojstva ispitanih uzoraka	43
4.4. Relaksacijska svojstva ispitanih uzoraka.....	49
4.5. Učinkovitost kompatibilizacije.....	56
5. ZAKLJUČAK.....	65
6. LITERATURA	67
7. ŽIVOTOPIS.....	70

1. UVOD

Primjena polimernih materijala široko je rasprostranjena u različitim sferama svakodnevnog života. Od industrijske primjene do primjene u kućanstvu, njihova pogodna mehanička svojstva, svestranost i povoljna cijena čine ih sveprisutnim materijalom današnjice.

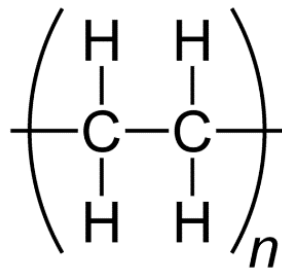
Upravo zbog sveprisutnosti polimernih materijala, naročit problem predstavlja recikliranje i uporaba velikih količina polimernog otpada koji nastaje njihovom uporabom. Kao što u raznim proizvodnim procesima dolazi do nastajanja polimernog otpada, tako i u aditivnoj proizvodnji nastaju velike količine poliamidnog otpadnog praha. Jedan način zbrinjavanja otpadnog polimernog materijala te njegova ponovna uporaba može se pronaći u miješanju polimernog materijala s drugim čime nastaje polimerna mješavina. Kako bi nastala mješavina imala pogodna primjenska svojstva, bitno je da su polimeri međusobno mješljivi, odnosno da su interakcije na međupovršini dviju faza dobre. Ukoliko polimerne komponente međusobno nisu mješljive, kao što je to slučaj kod polietilena i poliamida, interakcije na međupovršini mogu se poboljšati dodatkom treće komponente – kompatibilizatora.

U ovom radu ispitan je utjecaj dodatka reaktivnog kompatibilizatora poli(etilen-g-maleinski anhidrid) (PE-g-MA) na mehanička svojstva i morfologiju mješavina polietilena i otpadnog poliamidnog praha iz procesa aditivne proizvodnje.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Polietilen

Polietilen (PE) je termoplastičan materijal čija je jednostavna struktura makromolekula izgrađena od ponavljajućih jedinica $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (Slika 1). Industrijski se proizvodi polimerizacijom etilena ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), a laboratorijski se može dobiti i iz diazometana, CH_2N_2 .¹ Njegova linearna struktura u izduženim konformacijama mu omogućuje laku kristalizaciju što rezultira kristalnim i amorfnim područjima, a o čijem udjelu također ovise i njegova mehanička svojstva. Polietilen se s obzirom na molekulsku građu i svojstva dijeli na polietilen niske gustoće (PE-LD), linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD) te polietilen visoke gustoće (PE-HD).²



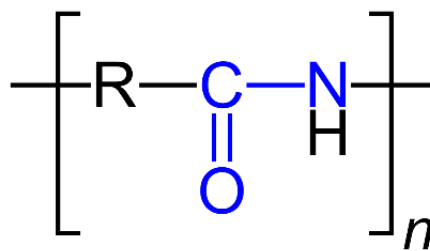
Slika 1. Struktura polietilena

Polietilen je žilav materijal, nepotpune prozirnosti i voskastog izgleda koji posjeduje visok modul elastičnosti. S povećanjem gustoće dolazi do porasta modula elastičnosti, prekidne čvrstoće te krutosti i tvrdoće površine, a postupno se smanjuje njegova udarna žilavost. Općenito je otporan na mnoge kemikalije, uz iznimku oksidirajućih kiselina, halogenih elemenata i malog broja ketona. Netopljiv je u svim otapalima pri sobnoj temperaturi, a bubri jedino prilikom duljeg izlaganja.¹

Najčešća primjena polietilena pronalazi se za izradbu folija za ambalažne materijale kod prehrambenih, farmaceutskih, tekstilnih i mnogih drugih svakodnevnih proizvoda, poput raznih ručnih vrećica, vreća, kutija i posuda u kućanstvu te industrijskih spremnika, vodovodnih i drugih cijevi, za izolaciju električnih kabela, itd. Upravo njegova široka primjena zbog pogodnih svojstava čini ga plastomernim materijalom s najvećom proizvodnjom i primjenom diljem svijeta (više od 70×10^6 t/god.).²

2.2. Poliamid

Poliamidi (PA) su polimeri sastavljeni od makromolekula naizmjeničnog poretka ugljikovodičnih i funkcionalnih amidnih (-NHCO-) skupina (Slika 2). Zbog tih skupina koje povezuju linearne makromolekule jakim vodikovim vezama, poliamidi su kristalasti plastomeri visokog tališta, postojani su na utjecaj otapala i lako apsorbiraju vodu. Na osnovna svojstva poliamida utječe veličina ugljikovodičnog segmenta makromolekule, tj. gustoća amidnih skupina.¹



Slika 2. Struktura poliamida

Poliamidi se prema vrsti ishodnih monomera dijele na poliamide dobivene polimeriziranjem ω -aminokarboksilnih kiselina (AB) i na poliamide dobivene polikondenzacijom diamina i dikarboksilnih kiselina (AA i BB). S obzirom na vrstu ugljikovodičnog segmenta makromolekule razlikuju se alifatski te aromatski poliamidi. Komercijalni alifatski poliamidi označuju se prema broju ugljikovih atoma u reagirajućim monomerima, a od kojih su najznačajniji poliamid 66 (poli(heksametilenadipamid)) i poliamid 6 (poli(ϵ -kapolaktam)). Poliamid 66 prvotno je proizveden u američkoj tvrtki Du Pont pod komercijalnim imenom *Nylon*, 1938. godine, dok je komercijalna proizvodnja poliamida 6 pod imenom *Perlon* započela 1939. godine u njemačkom koncernu I. G. Farbenindustrie.¹

Aromatski poliamidi, odnosno aramidi, u glavnim lancima makromolekula sadrže aromatske strukture čime je znatno povećana njihova krutost u odnosu na alifatske poliamide. Oni se dobivaju polikondenzacijom kiselinskih klorida i diamina, te se dodatno odlikuju posebnim svojstvima, posebice visokom toplinskom postojanošću što ih ujedno i čini vrlo vrijednim i prestižnim vlaknima. Jedni od najpoznatijih aromatskih poliamida su poli(*m*-fenilen-izoftalamid) ili komercijalno *Nomex* te poli(*p*-fenilen-tereftalamid) odnosno *Kevlar*.¹

Općenito se poliamidi široko primjenjuju kao vlakna, i to pretežito tekstilna vlakna. Posjeduju svojstva dobre vlačne čvrstoće, udarne žilavosti, otpornosti prema otapalima, abraziji i zamoru materijala. Poliamidi, osim kao vlakna, služe i kao konstrukcijski materijali za razne dijelove uređaja u elektronici i automobilskoj industriji.³

2.2.1. Primjena poliamida u aditivnoj proizvodnji

Poliamid je zbog svojih mehaničkih i toplinskih svojstva jedan od najpopularnijih materijala za 3-D printanje. U procesu 3-D printanja u najvećem broju slučajeva koristi se poliamid u obliku vrlo finog bijelog praha. Poliamidni prah se tehnologijom selektivnog laserskog sinteriranja (eng. *Selective laser sintering*, SLS) formira u čvrstu strukturu željenog oblika. Prvotno se valjkom razmazuje izuzetno tanak sloj poliamida, nakon čega laser prolazi po sloju praha preko područja koja su dio željenog dizajna te podiže temperaturu tih područja na temperature oko tališta poliamida i tako ga sinterira. 3-D printer zatim širi novi sloj praha nad prethodnim i proces se ponavlja sloj po sloj, rezultat čega je veliki blok praha unutar kojeg se nalazi sinterirani model. Nakon završetka procesa blok se hladi te se iz njega vadi gotov proizvod.⁴

Jedno od najvećih problema u tehnologiji selektivnog laserskog sinteriranja predstavlja velika većina poliamidnog praha koja nije uključena u konačni proizvod, već se koristi kao potporni materijal. Čak 80 – 90 % praškastog materijala prisutnog u komori za 3-D printanje nije sinterirano, a zbog samog procesa može doći do smanjenja njegovih fizikalnih i mehaničkih svojstva. Zbog toga je maksimalan broj ciklusa ispisa/recikliranja ograničen kako se ne bi ugrozila kvaliteta ispisanih dijelova.⁵

2.3. Polimerne mješavine

Miješanjem dvaju ili više polimera dobivaju se polimerne mješavine. Takve smjese posjeduju nova svojstva, različita u odnosu na svojstva njihovih komponenata, analogno metalnim legurama. Navedena svojstva uvelike ovise o sastavu smjese te o stupnju mješljivosti i kompatibilnosti polimernih komponenata.¹

Glavni ciljevi miješanja dvaju ili više polimera su:⁶

- Poboljšanje svojstava dodatkom jeftinijeg polimera
- Razvoj materijala željenih svojstava
- Poboljšanje fizikalnih i mehaničkih svojstava mješavina u odnosu na njihove konstituente

- Dobivanje visoko kvalitetnih mješavina iz polimera sa sinergističkim međudjelovanjem
- Prilagodba svojstva mješavine u skladu s traženjima kupaca
- Industrijsko recikliranje otpadnog polimernog materijala

Osnovan kriterij za podjelu polimernih mješavina je mješljivost samih komponenata, te se prema tome razlikuju:⁷

a) Mješavine mješljivih polimera

Mješavine mješljivih polimera su smjese dva ili više polimera koje su homogene na nanometarskoj ili molekularnoj razini. Da bi mješavine polimera bile mješljive moraju biti prisutne specifične interakcije između njihovih funkcionalnih skupina kako bi se svladale međumolekulske kohezijske sile. S termodinamičkog stajališta, kako bi mješavina bila mješljiva, ona mora zadovoljavati određene uvjete:

1. Slobodna Gibbsova energija miješanja mora biti negativna.

$$\Delta G_M < 0 \quad (1)$$

2. Entalpija miješanja mora biti negativna.

$$\Delta H_M - T\Delta S_M < 0 \quad (2)$$

3. Vrijednost druge derivacije slobodne Gibbsove energije miješanja s obzirom na volumni udio (ϕ) mora biti veći od nule.

$$[\Delta \partial^2 \Delta G_M / \Delta \phi^2] > 0 \quad (3)$$

Svojstva takve mješavine nalaze se između svojstava homopolimera od kojih je sastavljena. Tako primjerice mješavine dva međusobno mješljiva polimera posjeduju jedno staklište (T_g) koje se nalazi na temperaturi između dva staklišta svakog pojedinačnog polimernog konstituenta. Uz staklište, većina svojstava mješavina mješljivih polimera, poput mehaničkih svojstava te otpornosti na kemikalije ili toplinu, se mijenja ovisno o udjelu pojedinog polimera u mješavini.



Slika 3. Morfologija mješljivih mješavina polimera A (puna linija) i polimera B (iscrtkana linija)⁶

b) Mješavine djelomično mješljivih polimera

Neki parovi polimera su djelomično mješljivi pri određenim uvjetima. Područje mješljivosti takvih dvaju polimera nije konstantno, ono se mijenja s temperaturom i sastavom mješavine. Takva mješavina također posjeduje dva staklišta, za svaku pojedinu fazu, ali su ona različita u odnosu na staklišta čistih homopolimernih konstituenata. Mješavine djelomično mješljivih polimera pokazuju svojstva između mješljivih i nemješljivih mješavina polimera.



Slika 4. Morfologija djelomično mješljivih mješavina polimera A (puna linija) i polimera B (iscrtkana linija)⁶

c) Mješavine nemješljivih polimera

Miješanjem dva međusobno nemješljiva polimera dolazi do fazne separacije unutar mješavine. Pritom polimer koji je prisutan u većoj koncentraciji čini kontinuiranu fazu, dok polimer koji je prisutan u manjoj koncentraciji čini diskontinuiranu fazu. Fazna separacija očituje se i na gruboj morfologiji takve mješavine gdje su vidljive velike diskontinuirane domene faze manjeg udjela unutar kontinuirane faze većeg udjela. Takve velike

diskontinuirane domene predstavljaju „slaba mjesta“ u strukturi materijala u kojima je prisutna velika koncentracija naprezanja tokom djelovanja vanjskog opterećenja. Općenito takvi sustavi pokazuju lošija mehanička svojstva u odnosu na pojedinačne komponente u sustavu, a sama mehanička svojstva nemješljivih mješavina ovise o udjelu komponente koja čini kontinuiranu fazu.



Slika 5. Morfologija nemješljive mješavine polimera A (puna linija) i polimera B (iscrtkana linija)⁶

2.4. Kompatibilizacija mješavina nemješljivih polimera

Kompatibilizacija je pojam koji podrazumijeva proces modifikacije međufaze u mješavinama nemješljivih polimera, rezultat čega je smanjenje međufazne energije, razvoj i stabilizacija željene morfološije te u konačnici dobivanje polimerne legure sa poboljšanim svojstvima.⁸ Kako bi se postigla fina disperzija jedne faze unutar druge u polimernoj mješavini, nužno je smanjiti međufaznu napetost te na taj način poboljšati adheziju i smanjiti separaciju između dvije faze. Modifikacija međupovršine postiže se formiranjem fizikalnih ili kemijskih veza između polimera, a aktivna komponenta kojom se postiže modifikacija naziva se kompatibilizator.⁶

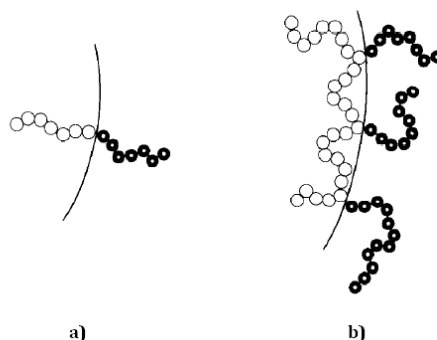
Dva temeljna načina kojima se postiže kompatibilizacija mješavina nemješljivih polimera su dodatak blok ili cijepljenog kopolimera (nereaktivna kompatibilizacija) te dodatak reaktivnog kopolimera (reaktivna kompatibilizacija).⁶

2.4.1. Nereaktivna kompatibilizacija

Kod nereaktivne kompatibilizacije u sustav polimerne mješavine dodaje se prethodno sintetizirani blok ili cijepljeni kopolimer. Kopolimer sadrži sekvence koje su napravljene od ponavljajućih jedinica koje su identične, kemijski slične ili mješljive s pojedinačnim komponentama polimera. Dijelovi lanca kompatibilizatora difundiraju u pojedinu fazu čime

se kopolimer smješta na međufaznu površinu, smanjujući time međufaznu napetost, stabilizirajući disperziju i povećavajući adheziju između dvije faze.⁶

Na morfologiju kompatibilizirane mješavine, a i na sama njena svojstva utječe molekulska arhitektura kopolimera, sastav mješavine i procesni uvjeti tijekom pripreve mješavine. Postizanjem finije morfologije i veće adhezije na međupovršini poboljšavaju se mehanička svojstva mješavine.⁶



Slika 6. Shematski prikaz moguće lokalizacije a) diblok i b) graftiranog kopolimera na međufazi heterogene polimerne mješavine⁹

2.4.2. Reaktivna kompatibilizacija

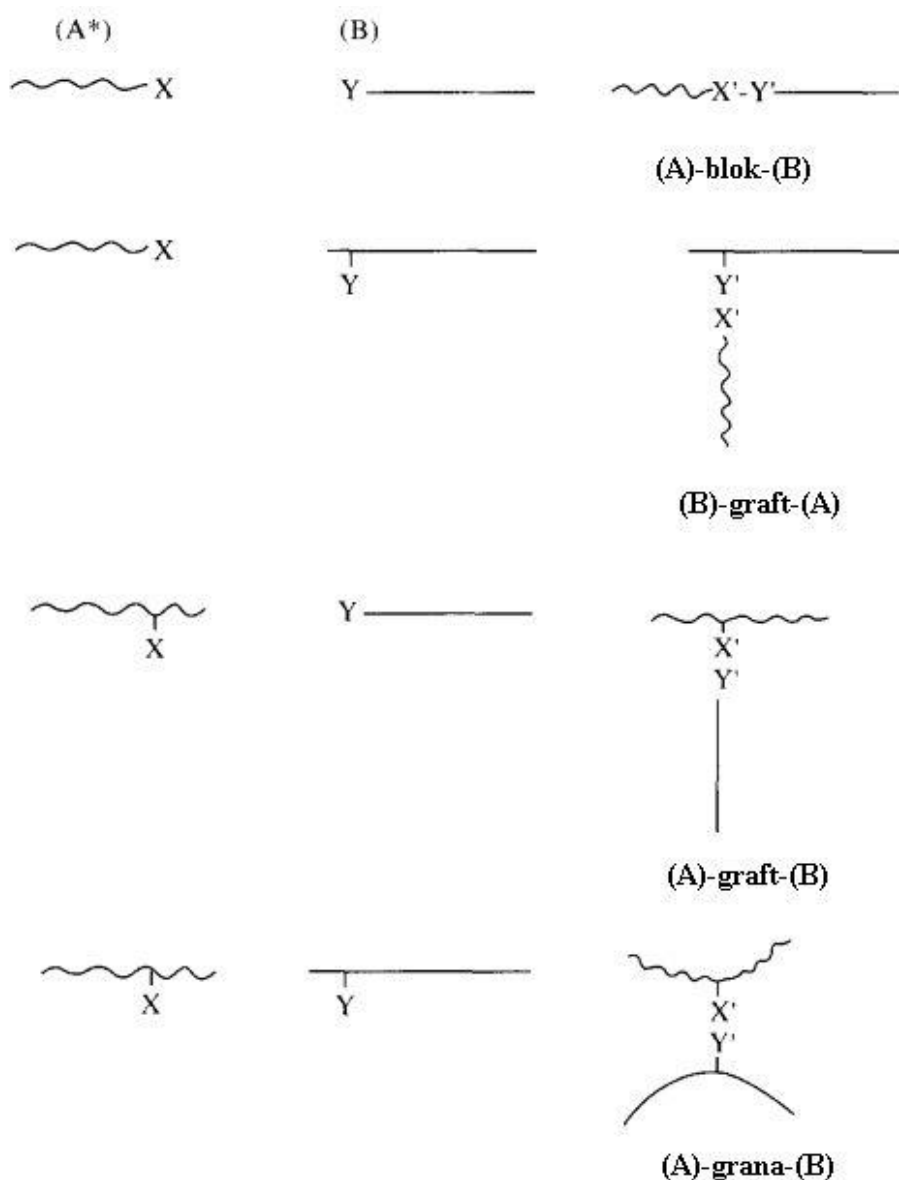
Reaktivna kompatibilizacija odnosi se na proces u kojem se mješavine nemješljivih polimera kompatibiliziraju „*in situ*“ stvaranjem kopolimera u talini tijekom procesa miješanja. Kopolimer nastaje kada komplementarne funkcionalne skupine na svakoj od komponenti stupaju u interakcije. Te interakcije mogu biti u obliku kovalentnih, ionskih ili vodikovih veza.¹⁰

Reaktivan polimer koji se dodaje u smjesu mora biti mješljiv s jednom fazom i reaktivan s funkcionalnim skupinama druge faze u mješavini.¹¹ Kopolimer koji se smješta direktno na međupovršinu ima emulzirajući efekt, on smanjuje veličinu dispergirane faze i povećava adheziju između dviju faza što se u konačnici očituje u boljim fizikalnim svojstvima kompatibilizirane mješavine. Kako bi kompatibilizacija polimernih mješavina bila djelotvorna, reakcija između funkcionalnih skupina mora biti selektivna i brza.⁶

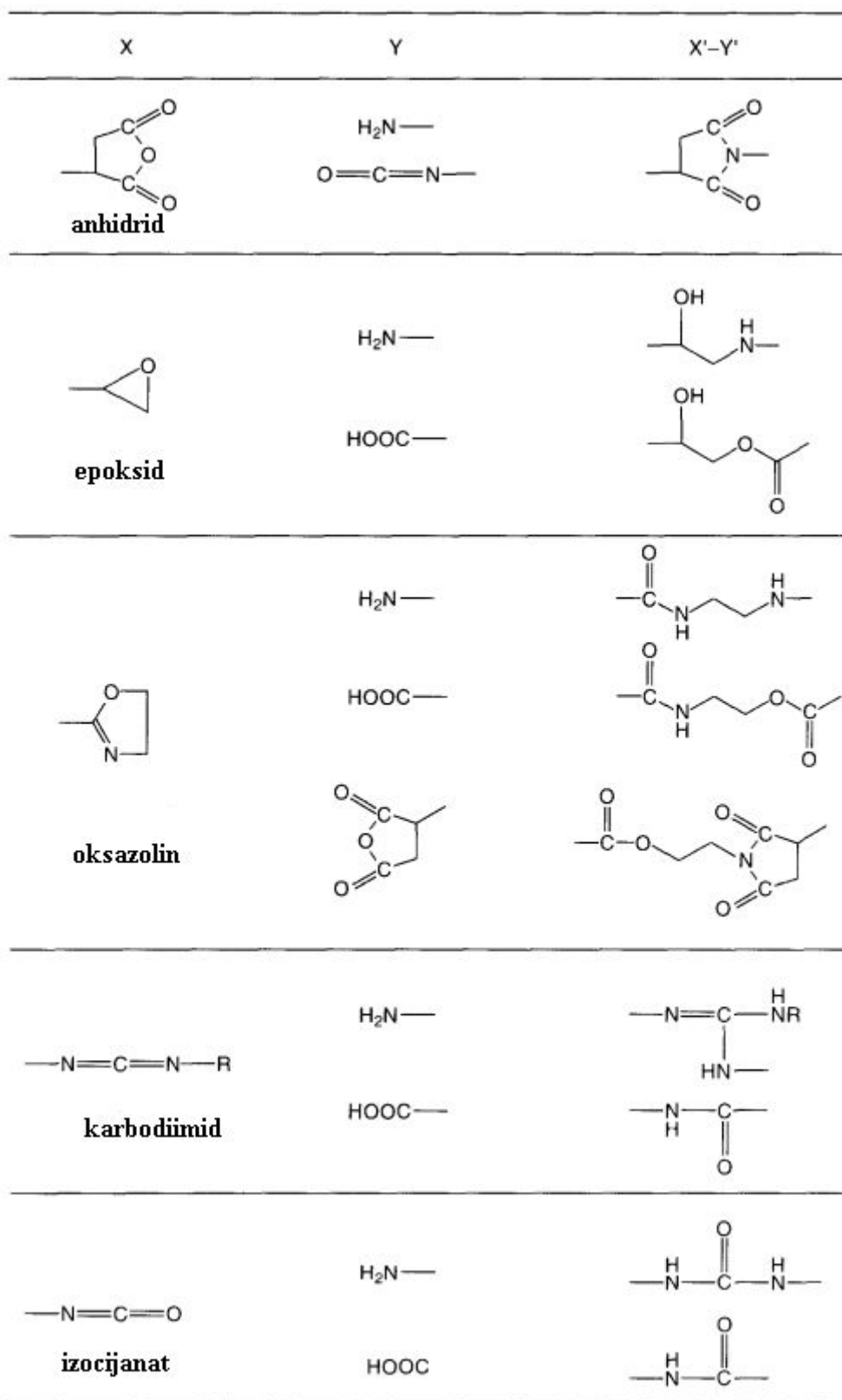
Funkcionalne skupine se mogu pojaviti u raznim varijantama, primjerice, kao dio monomerne strukture poput karboksilne skupine akrila, kao krajnje skupine poput amino skupina u poliamidima ili se one mogu dodati na homopolimerni lanac kopolimerizacijom, konverzijom postojećih dijelova ili graftiranjem. Arhitektura kopolimera se može mijenjati

promjenom položaja funkcionalnih skupina (slika 7), pa tako reakcije krajnja skupina/krajnja skupina daju blok kopolimere, krajnja skupina/glavni lanac rezultiraju graft strukturom, a glavni lanac/glavni lanac interakcije dovode do zvjezdastih ili umreženih konfiguracija.¹⁰

Na slici 8 prikazane su najčešće funkcionalne skupine prekursora koje sudjeluju u procesu reaktivne kompatibilizacije i veze koje se formiraju kada funkcionalne skupine kompatibilizatora i polimerna komponenta nemješljive polimerne mješavine kemijski reagiraju.



Slika 7. Shematski prikaz blok i graft kopolimernog prekursora (A* i B) i tip kopolimera formiranog tijekom reaktivne kompatibilizacije¹¹



Slika 8. Reaktivne skupine uključene u proces reaktivne kompatibilizacije (X i Y) i formirane skupine (X'-Y')¹¹

2.5. Mehanička svojstva polimera

Mehanička svojstva materijala opisuju ponašanje materijala koji je podvrgnut nekom vrstom mehaničkog naprezanja. Naprezanja unutar polimernih materijala ovisna su o kemijskoj prirodi i strukturi makromolekula od kojih su izgrađeni, o molekulskoj masi, raspodjeli molekulske mase, stupnju kristalnosti, umreženosti te raznim dodacima poput plastifikatora i sl. Za određivanje mehaničkih svojstva polimera može se koristiti niz statičkih i dinamičkih metoda uz djelovanje manjih ili većih deformacijskih sila.¹

Polimeri se karakteriziraju kao viskoelastični materijali što znači da se, ovisno o vanjskim uvjetima, temperaturi i naprezanju, mogu ponašati kao elastična tijela ili viskozne kapljevine. Općenito se deformacija polimernih materijala sastoji od tri komponente:

$$\varepsilon = \varepsilon_I + \varepsilon_{II} + \varepsilon_{III} \quad (4)$$

gdje ε_I označava elastičnu, ε_{II} viskoelastičnu ili gumastu i ε_{III} viskofluidnu deformaciju ili viskozno tečenje. Pri tom, udio pojedine komponente u ukupnoj deformaciji ovisi o temperaturi, iznosu naprezanja i trajanju vanjske sile.¹²

Elastična deformacija javlja se kod amornih polimera ispod njihovog staklišta te kod kristalnih polimera ispod njihovog tališta. Sa termodinamičkog stajališta elastična deformacija je povrativa deformacija gdje se toplina koja je nastala mehaničkim radom ne rasipa. Elastična deformacija je momentalna i reverzibilna tijekom koje raste potencijalna energija molekula, a karakterizira je:¹²

- linearna ovisnost naprezanja i deformacije
- neovisnost o brzini deformacije
- mala deformacija u odnosu na naprezanje
- malo rastezanje do kidanja

Viskoelastična deformacija je kombinacija elastične deformacije i deformacije tečenja. To je djelomično povrativa deformacija koja je svojstvena viskoelastičnim tijelima, odnosno elastičnim nekapljevitim tijelima koja imaju unutarne trenje. Na molekulskoj razini, zbog veće pokretljivosti makromolekula, tokom deformacije tijela molekule se dovode u stanje višeg strukturnog reda, odnosno niže entropije, nakon čega one teže povratu u stanje više entropije. Viskoelastična deformacija prisutna je kod amornih polimera iznad njihovog staklišta i u otopinama kristalnih polimera, a njene značajke su:¹²

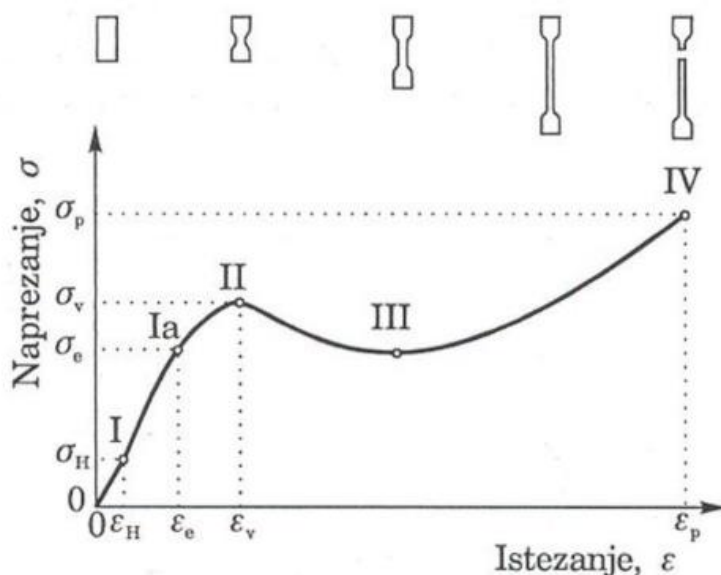
- nelinearna ovisnost naprezanja i deformacije
- relativno velika deformacija u odnosu na naprezanje
- vrlo veliko rastezanje do kidanja

Viskofluidna deformacija je nepovrativa deformacija koja se u polimeru postiže zajedničkim gibanjem segmenata makromolekula i migracijom centra mase makromolekula. Ona se javlja kod amorfni polimera iznad temperature tečenja i u talinama kristalnih polimera. Karakteristike viskofluidne deformacije su:¹²

- nelinearna ovisnost naprezanja i deformacije, iznimno pri vrlo malim brzinama naprezanja gdje ta ovisnost postaje linearna
- deformacija se gradi postupno i neograničeno u vremenu

2.5.1. Ovisnost naprezanja i istežanja

Metodom rasteznog ispitivanja na priređenom ispitnom tijelu (epruveti) mjeri se utjecaj sile naprezanja na deformaciju te sklonost ispitivanog materijala prema lomu. Navedenom metodom dobiva se uvid u cjelokupno ponašanje materijala tokom procesa istežanja pa sve do pucanja materijala.¹ Na slici 9 prikazana je krivulja naprezanje – istežanje i njena karakteristična područja.



Slika 9. Deformacijska krivulja naprezanje (σ) – istežanje (ϵ) s označenim karakterističnim područjima¹

Izrada samog dijagrama bazira se na mjerenju naprezanja:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (5)$$

gdje je F sila kojom se djeluje na ispitno tijelo i A površina poprečnog presjeka ispitnog tijela, a utjecaj sile naprezanja (σ) se definira na ukupno produljenje (ε):

$$\varepsilon = l - l_0/l_0 \quad (6)$$

gdje je l početna, a l_0 konačna duljina ispitnog tijela.¹²

Područje 0 do I označava linearno područje proporcionalnosti gdje vrijedi Hookeov zakon. U tom području naprezanje je proporcionalno s deformacijom, odnosno:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (7)$$

gdje je E konstanta proporcionalnosti, poznata i kao Youngov modul ili modul elastičnosti.¹

Nadalje, područje I do II je elastično područje u kojem materijal pokazuje elastična svojstva. Materijal se prestankom djelovanja sile u tom području vraća u svoj prvobitan oblik. Točka II predstavlja granicu popuštanja. U njoj dolazi do naglog pada naprezanja materijala. Nastaju mikropukotine i materijal zbog promjena u unutarnjoj strukturi, odnosno zbog promjena konformacije i orijentacije makromolekulskih lanaca, popušta. Nakon granice popuštanja materijal se nepovratno plastično deformira.

U području II do III, tzv. *hladnog tečenja*, makromolekule se orijentiraju u smjeru djelovanja vanjske sile, tj. dolazi do opsežnog preuređenja makromolekulskih lanaca polimera. Zbog toga dolazi do velikog povećanja istežanja materijala pri čemu se samo naprezanje znatno ne mijenja. Rezultat orijentacije makromolekula je očvršćivanje materijala, pa *hladno tečenje* služi kao osnovni princip pri proizvodnji i obradi raznih polimernih vlakana velike čvrstoće, primjerice poliamida.

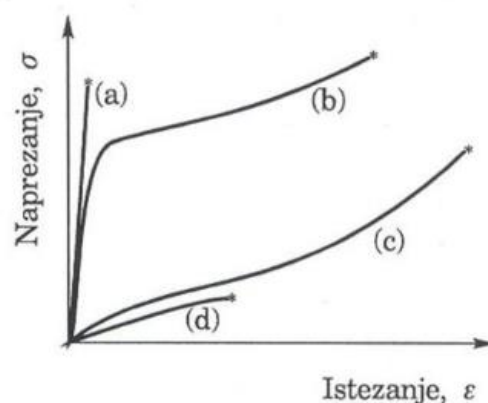
Nakon područja hladnog tečenja slijedi daljnji porast naprezanja u materijalu u području III do IV te zbog promjene konformacije i orijentacije makromolekula, odnosno uređenije strukture, na posljetku dolazi do pucanja materijala (točka IV).¹²

Iz dijagrama ovisnosti naprezanja i istežanja mogu se također odrediti određene značajke, tzv. *granična mehanička svojstva*, a to su:¹²

- granica proporcionalnosti, σ_H
- granica elastičnosti, σ_e
- rastezna (vlačna) čvrstoća ili naprezanje u točki popuštanja, σ_v
- prekidna čvrstoća σ_p
- prekidno istezanje, ε_p
- modul elastičnosti (Youngov modul), E , odnosno početni nagib linearnog dijela krivulje
- sekantni modul, omjer σ/ε u bilo kojoj točki na krivulji, predstavlja mjeru krutosti lanca
- Poissonov omjer, omjer poprečnog prema uzdužnom istezanju, predstavlja mjeru kontrakcije poprečnog presjeka
- žilavost materijala, površina ispod krivulje, a predstavlja rad koji je potreban da bi došlo do deformacije materijala, odnosno količina energije koju materijal može apsorbirati prije nego što dođe do njegovog puknuća

Krivulje naprezanje – istezanje veoma se razlikuju za pojedine skupine polimernih materijala (Slika 10), pa se ovisno o izgledu deformacijskih krivulja mogu razlikovati:¹

- kruti i krti plastomeri
- tvrdi i žilavi materijali
- savitljivi i žilavi elastomeri
- savitljivi i lomljivi materijali



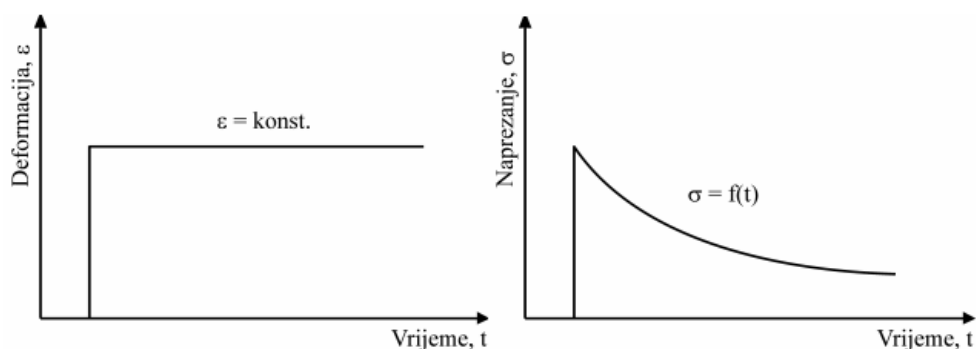
Slika 10. Deformacijske krivulje naprezanje (σ) – istezanje (ε) za karakteristične polimerne materijale¹

2.5.2. Deformacije naprezanja s vremenom

Polimerni materijali se zbog svoje viskoelastične prirode, za razliku od drugih konstrukcijskih materijala poput metala ili keramike, ponašaju djelomično kao elastični materijali, a djelomično kao viskozne kapljevine. Zbog tog razloga njihova čvrstoća kao i druga svojstva uz veličinu primijenjene sile i temperaturi ovise i o brzini i vremenu primijenjenog opterećenja.¹

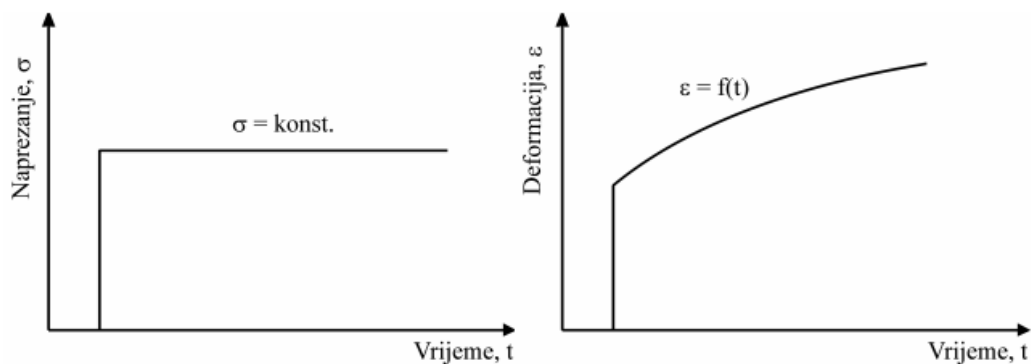
Polimerni materijali u uvjetima trajnog statičkog opterećenja već pri sobnoj temperaturi pokazuju manju ili veću sklonost relaksacijskim pojavama. Relaksacijske pojave javljaju se kao posljedice procesa postupnog uspostavljanja ravnotežnog stanja u vremenu, odnosno relaksacijskih procesa. Posljedično unutar materijala nastaju oštećenja u obliku mikropukotina koje zatim dovode do mikronapuklina materijala. U relaksacijske procesa ubrajaju se relaksacija naprezanja i puzanje materijala.¹²

Relaksacija opisuje promjenu naprezanja u funkciji vremena pri konstantnoj deformaciji i temperaturi. Ako se deformacija tijela uspostavi naglo te se nakon toga održava konstantnom, naprezanje u materijalu će se s vremenom smanjivati. Pritom brzina uspostavljanja ravnotežnog stanja i sam iznos ravnotežnog naprezanja ovisi o tipu viskoelastičnog tijela. Kod elastoviskoznih tijela (taljevina) naprezanje se u kratkom vremenu smanji do nule i deformacija se u potpunosti ostvari viskozним tečenjem, dok kod viskoelastičnih tijela naprezanje pada do određene ravnotežne vrijednosti, a deformacija se potpuno ostvaruje kao viskoelastična. Trenutnom naglom deformacijom dolazi do promjene valentnih kutova i udaljenosti između valentnih veza. S vremenom vrijednosti valentnih kutova i duljine kemijskih veza postaju vrlo slične vrijednostima onih za nedeformirano tijelo, a deformacija se postiže promjenom konformacija makromolekula.¹²



Slika 11. Grafički prikaz relaksacije naprezanja materijala¹²

Puzanje karakterizira većinski dio polimernih materijala, a se definira kao povećanje deformacije s vremenom pri konstantnom napreznju. U prvoj fazi koja se zove „primarno puzanje“ djelovanjem sile na materijal dolazi do pojave trenutne elastične deformacije, a nakon nje slijediti spora deformacija opadajuće brzine. U drugoj fazi „sekundarnog puzanja“ deformacija postiže ravnotežno stanje, odnosno deformacija poprima približno konstantnu vrijednost. Na posljertku, u zadnjoj fazi puzanja koje se zove „tercijarno puzanje“, krivulja postaje eksponencijalna sve do točke pucanja materijala. Puzanje se javlja već kod malih opterećenja i značajno ograničava uporabu polimernih kao konstrukcijskih materijala. Ispitivanjem puzanja moguće je dobiti uvid u ponašanje materijala pri dugotrajnom opterećenju i shodno tome utvrditi dozvoljeno napreznje i deformaciju te vijek trajanja materijala u sklopu dimenzioniranja konstrukcija pod dugotrajnim opterećenjem.¹²



Slika 12. Grafički prikaz puzanja materijala¹²

2.6. Karakterizacija morfologije polimera

Karakterizacija polimera je analitička grana znanosti o polimerima koja se bavi karakterizacijom polimernog materijala na različitim razinama s konačnim ciljem poboljšanja njegovih primjenskih svojstava. Karakterizacija polimernog materijala podrazumijeva karakterizaciju na molekulskoj razini poput određivanja molekulske mase, mikrostrukture, stupnja kristalnosti itd., kao i određivanje svojstva polimera na makroskopskoj razini, poput toplinskih svojstva, mehaničkih svojstva, relaksacijskih pojava i sl.¹³

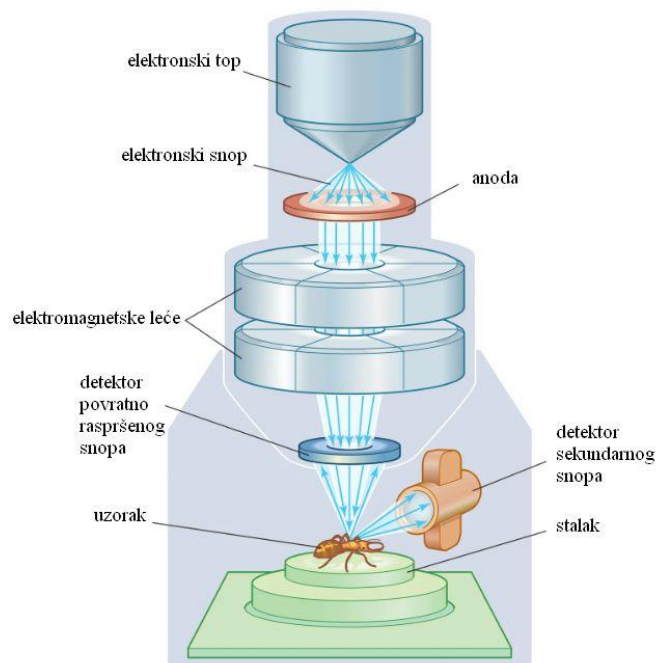
Pojam morfologije, uz sveopći oblik fizičke strukture sustava, podrazumijeva i distribuciju i orijentaciju faza, područje međufaze i volumen same međufaze u višefaznom polimernom sustavu.¹⁴ Morfologija makromolekula je posljedica različitih nadmolekulskih struktura polimera¹², dok je pak morfologija u višefaznim polimernim sustavima posljedica nemješljivosti njegovih komponenata.¹⁴

Za dobivanje informacija o topografiji i kompoziciji površine, odnosno za određivanje same morfologije polimernog materijala, služe se mikroskopske tehnike karakterizacije. U njih se ubrajaju optička mikroskopija, transmisijska elektronska mikroskopija (*eng. Transmission electron microscopy, TEM*) te pretražna elektronska mikroskopija (*eng. Scanning electron microscopy, SEM*).¹⁴

2.6.1. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je metoda elektronske mikroskopije koja se koristi fokusiranim snopom elektrona pomoću kojih se dobiva slika ispitivanog uzorka, mikrografija. Pritom usmjereni elektroni stupaju u interakcije s atomima uzorka rezultat čega su različite vrste signala koji se mogu detektirati. Najčešće korišten način rada SEM uređaja je detekcija sekundarnih elektrona emitiranih od strane atoma prethodno pobuđenih upadnim snopom elektrona, a moguće je postići i rezolucije bolje od 1 nanometra.¹⁴

Kako bi se mogla dobiti adekvatna i oštra slika uzorka, uvjetno je da on bude vodljiv. Ukoliko uzorak nije vodljiv, on se prethodno priprema na način da se u vakuumu naparava tankim filmom metala, najčešće zlata, debljine 50 do 100 angstrema. Shematski prikaz SEM uređaja prikazan je na slici 13.¹⁵

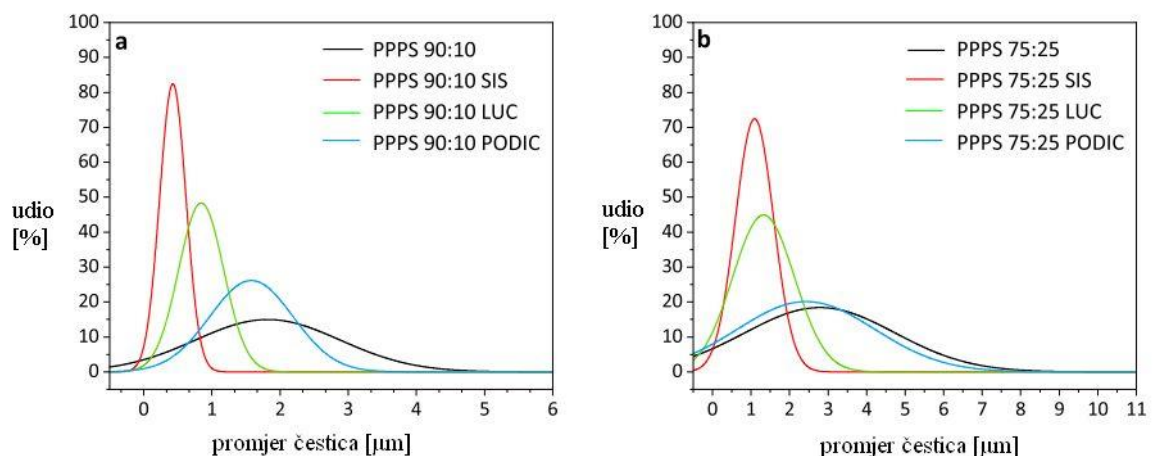


Slika 13. Shematski prikaz pretražnog elektronskog mikroskopa¹⁵

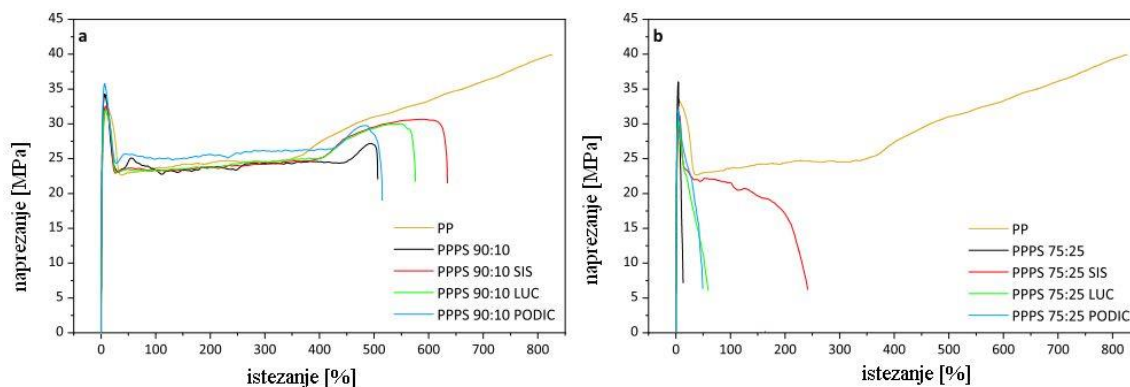
2.7. Učinak kompatibilizatora

U brojnim istraživanjima bili su ispitivani učinci kompatibilizacija na mehanička i morfološka svojstva određenih mješavina. Tako su u radu Seier i suradnika¹⁶ ispitivani učinci raznih reaktivnih i nereaktivnih kompatibilizatora na svojstva nemješljivih polietilen/polistiren (PPPS) mješavina. Pritom su korišteni polistiren-blok-poliizopren-blok-polistiren (SIS) kao nereaktivni te modificirani etilen butil akrilat (EBA) kopolimer graftiran sa maleinskim anhidridom - Lucofin[®] (LUC) i PODIC (Peroxan C126) kao reaktivni kompatibilizatori.¹⁶

Rezultati istraživanja prikazani na slikama 14 i 15 te u tablici 1 pokazali su kako je kompatibilizacijom mješavina došlo do poboljšanja njihovih mehaničkih svojstava. Primijećeno je povećanje prekidnih istezanja kao i prekidnih čvrstoća u odnosu na nekompatibilizirane uzorke mješavina. Također je postignuta homogenija morfologija u slučaju kompatibiliziranih mješavina što se ujedno i odražava na njihovim poboljšanim mehaničkim svojstvima.¹⁶



Slika 14. Grafički prikaz normalne raspodjele za izračunate promjere čestica mješavina a) PP/PS 90/10 i b) PP/PS 75/25¹⁶

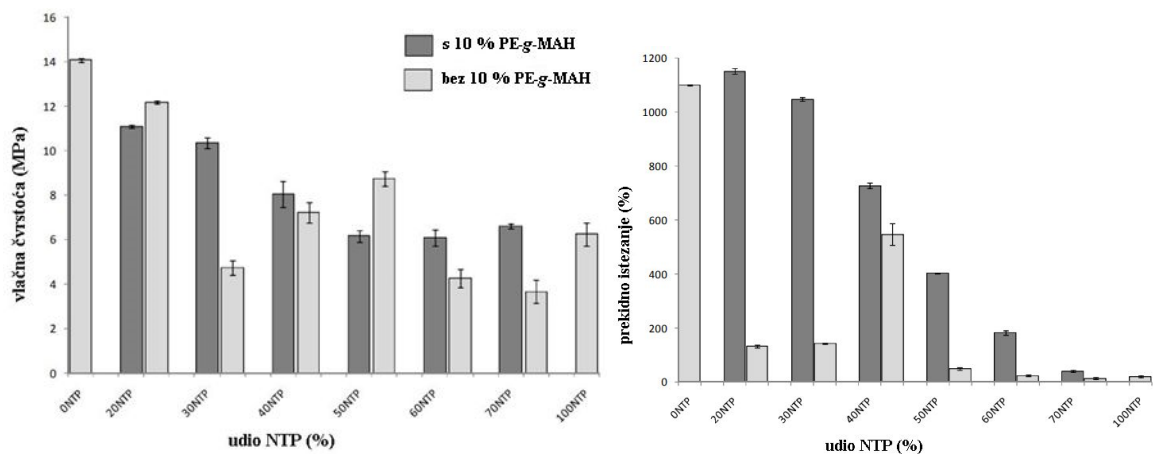


Slika 15. Krivulje naprezanje-istezanje za mješavine a) PP/PS 90/10 i b) PP/PS 75/25¹⁶

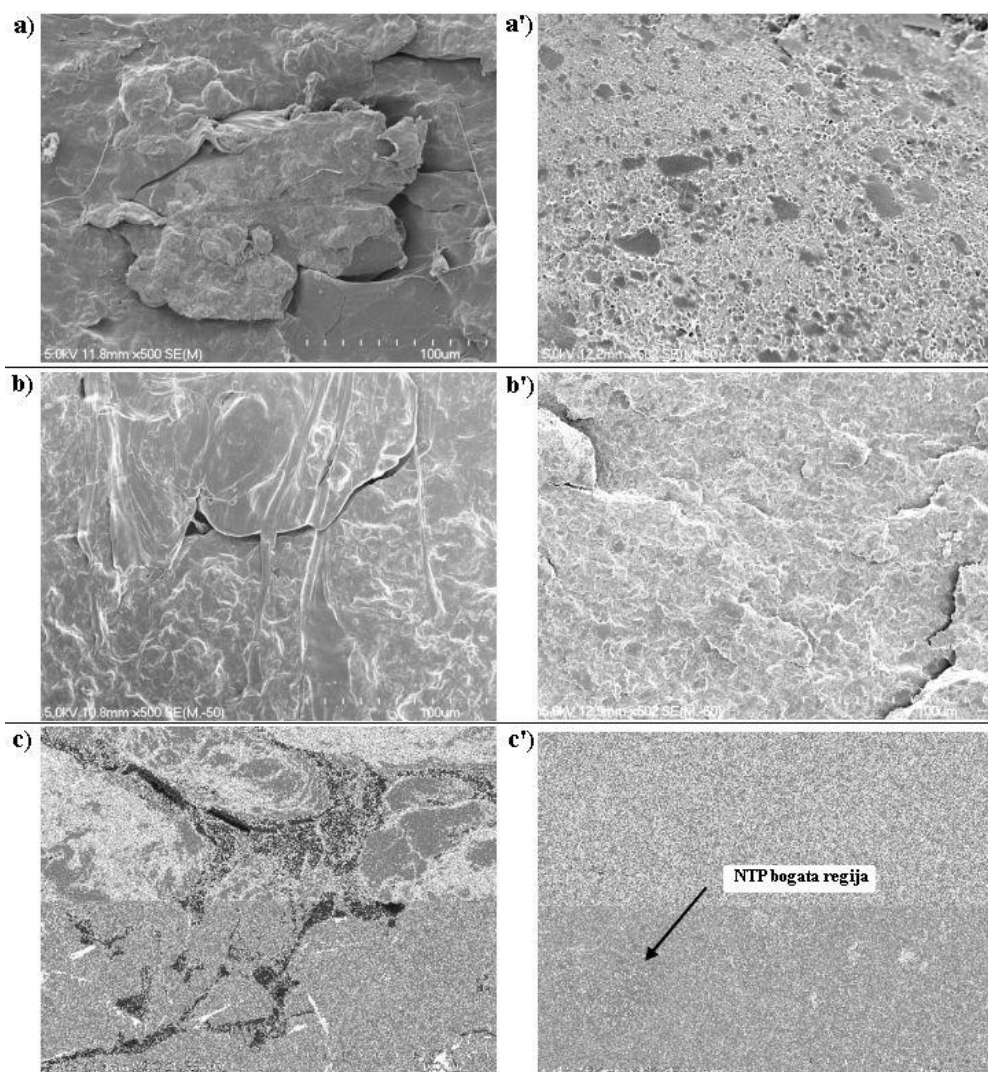
Tablica 1. Vrijednosti Youngovog modula (E_t), prekidnog istezanja (ϵ_b) i prekidne čvrstoće (σ_m) za pojedini uzorak¹⁶

Uzorak	E_t (MPa)	ϵ_b (%)	σ_m (MPa)
PP	1616 ± 38	821 ± 3.5	37.0 ± 1.0
PP-PS 90:10	1955 ± 95	520 ± 8.7	34.6 ± 0.6
PP-PS 90:10 SIS	1834 ± 30	620 ± 13.7	32.4 ± 0.3
PP-PS 90:10 LUC	1634 ± 34	592 ± 34.8	31.5 ± 1.0
PP-PS 90:10 PODIC	1948 ± 45	522 ± 10.3	34.5 ± 0.7
PP-PS 75:25	2028 ± 91	14 ± 1.7	35.3 ± 0.5
PP-PS 75:25 SIS	1908 ± 65	234 ± 39	31.7 ± 0.7
PP-PS 75:25 LUC	1810 ± 100	53 ± 9.1	27.3 ± 1.8
PP-PS 75:25 PODIC	2061 ± 115	43 ± 9.3	32.2 ± 1.3

Nadalje, u nekim drugim istraživanjima pobliže su ispitivani učinci konkretnog kompatibilizatora na osnovi maleinskog anhidrida na svojstva raznih mješavina. U radu Ku Marsilla i Verbeeka¹⁷ ispitivan je utjecaj kompatibilizatora polietilena graftiranog maleinskim anhidridom (PE-g-MAH) na mehanička, morfološka i toplinska svojstva te apsorpciju vode mješavina linearnog polietilena niske gustoće (LLDPE) i Novateina iz krvnog brašna (NTP). U usporedbi s mješavinama bez dodanog kompatibilizatora rezultati ispitivanja pokazali su značajno poboljšanje vlačne čvrstoće kod udjela NTP 50 do 70 % (Slika 16) kod kojih se ona zadržala na približno jednakim vrijednostima i nije se snizila ispod vrijednosti vlačne čvrstoće za čisti NTP. Mješavine sa kompatibilizatorom su također pokazale veće vrijednosti prekidnog istezanja. Iz SEM mikrografija (Slika 17) utvrđena je bolja dispergiranoost jedne faze unutar druge, smanjena je međufazna napetost, povećana je međupovršina i pospješena je adhezija između dvije faze, rezultirajući stabiliziranom morfologijom čime je i dodatno potvrđena kompatibilizacija mješavina.¹⁷

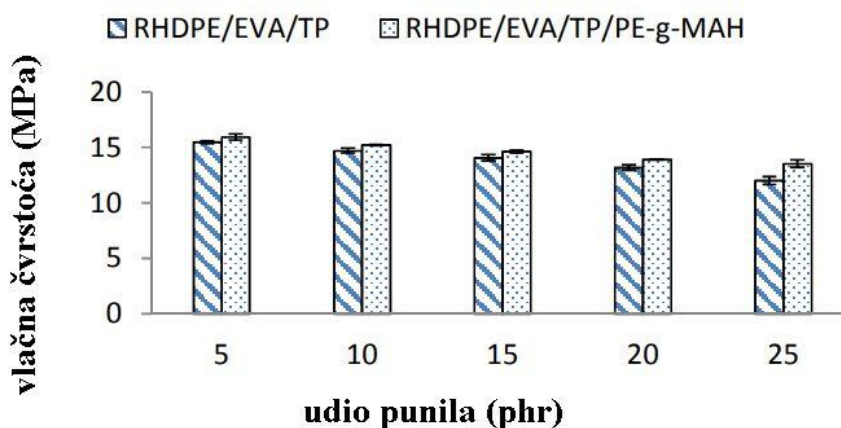


Slika 16. Vrijednosti vlačne čvrstoće (lijevo) i prekidnog istezanja (desno) NTP/LLDPE mješavina¹⁷

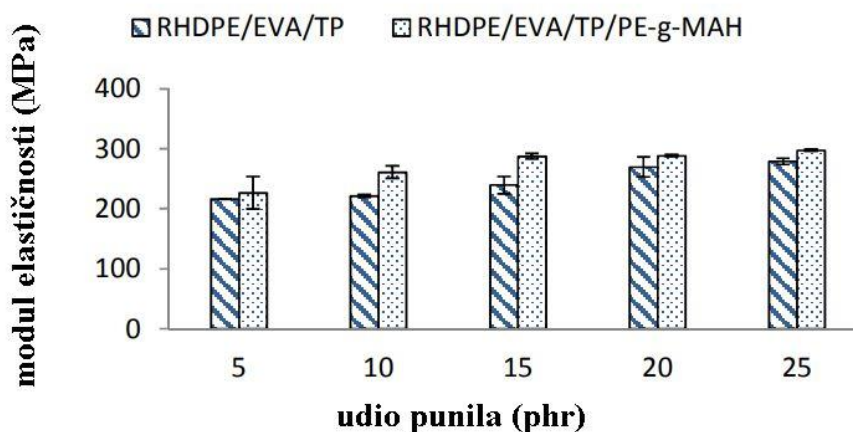


Slika 17. SEM mikrografije NTP/LLDPE mješavina bez (lijevo) i sa (desno) dodanim kompatibilizatorom (a: 50 NTP, b: 60 NTP, c: 70 NTP)¹⁷

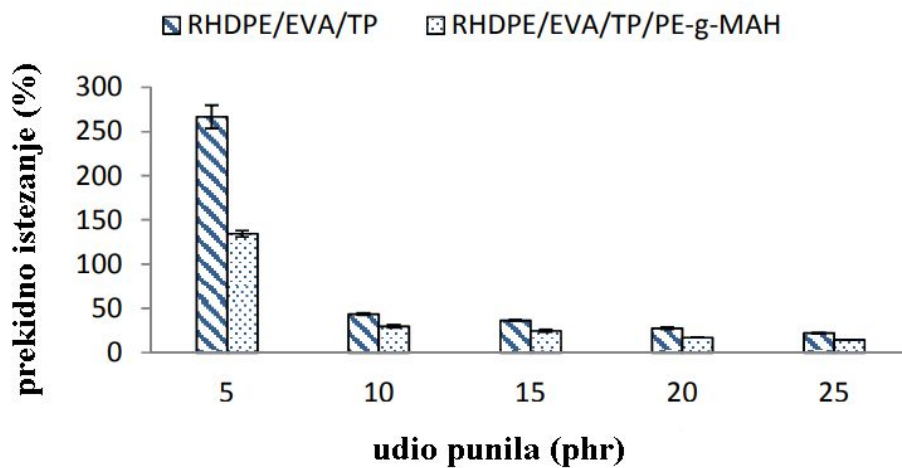
U radu Fatimah i suradnika¹⁸ ispitivan je utjecaj istog kompatibilizatora (PE-g-MAH) na svojstva mješavina recikliranog polietilena visoke gustoće (RHDPE), etilen-vinil acetata (EVA) i Taro praška (*lat. Colocasia esculenta*) (TP) kao punila. Rezultati istraživanja vidljivi na slikama 18 i 19 pokazali su učinkovitost kompatibilizatora koji je efektivno poboljšao vlačnu čvrstoću i modul elastičnosti, dok je smanjeno prekidno istežanje (Slika 20) ukazalo na poboljšanu međufaznu adheziju između matrice i punila. Dobivene SEM mikrografije uzoraka prikazanih na slici 21 također su pokazale bolju kompatibilnost između matrice i punila dodatkom kompatibilizatora.¹⁸



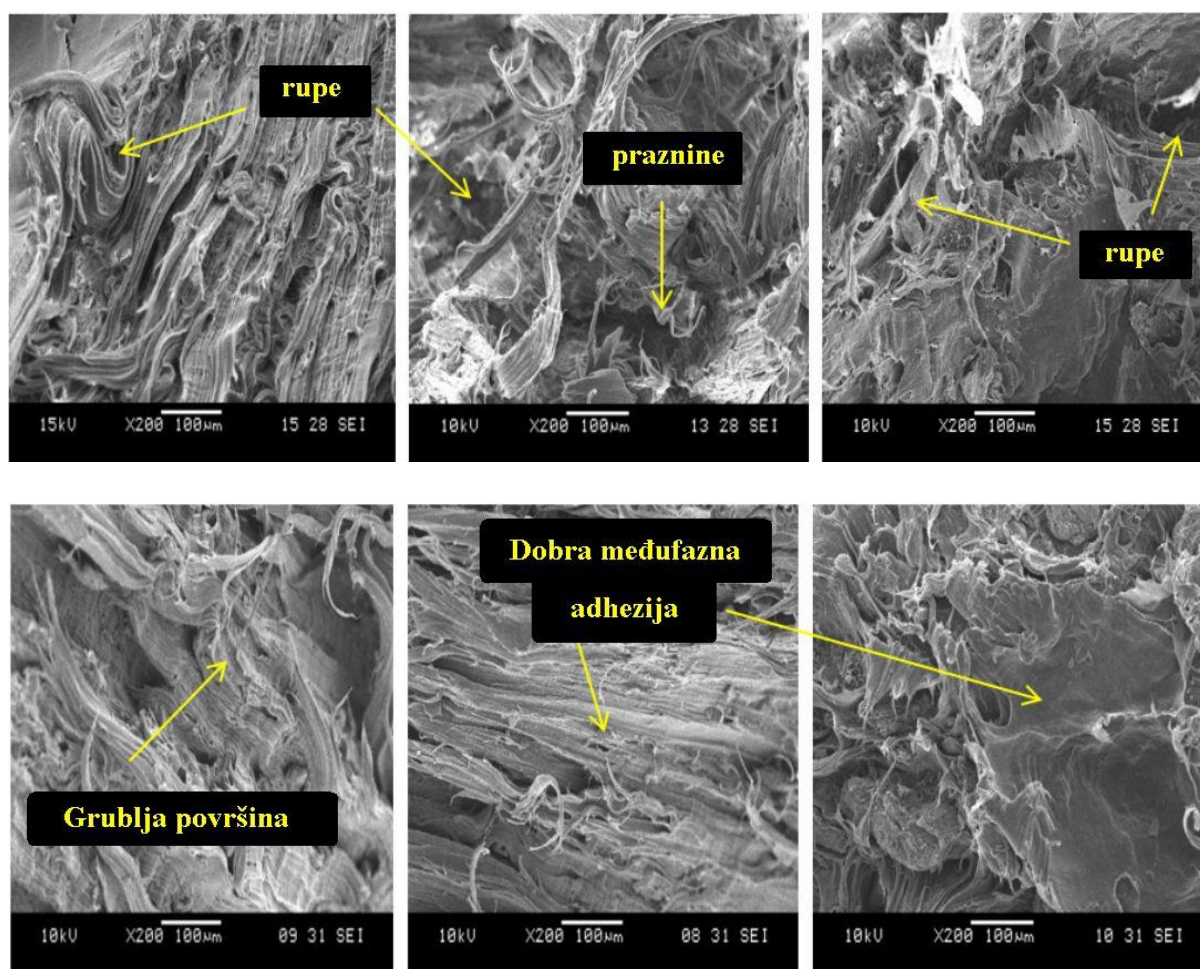
Slika 18. Vrijednosti vlačne čvrstoće za pojedinu mješavinu¹⁸



Slika 19. Vrijednosti modula elastičnosti za pojedinu mješavinu¹⁸

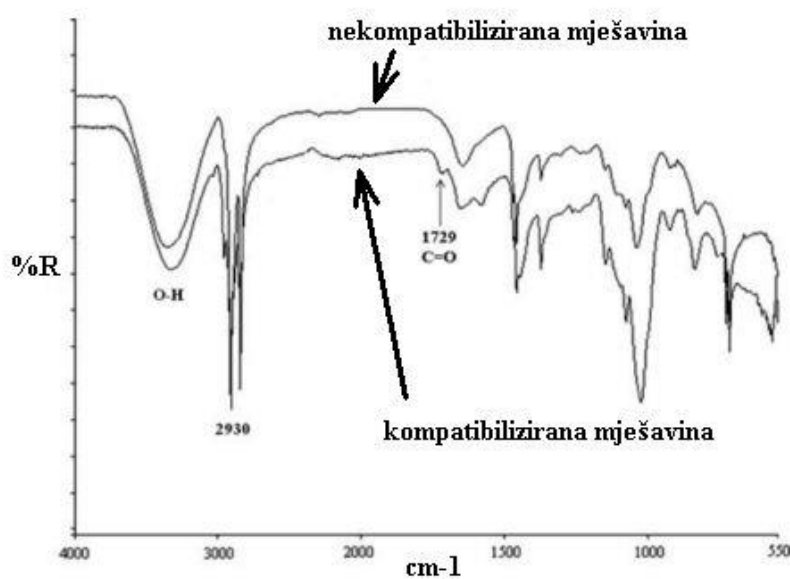


Slika 20. Vrijednosti prekidnog istezanja za pojedinu mješavinu¹⁸

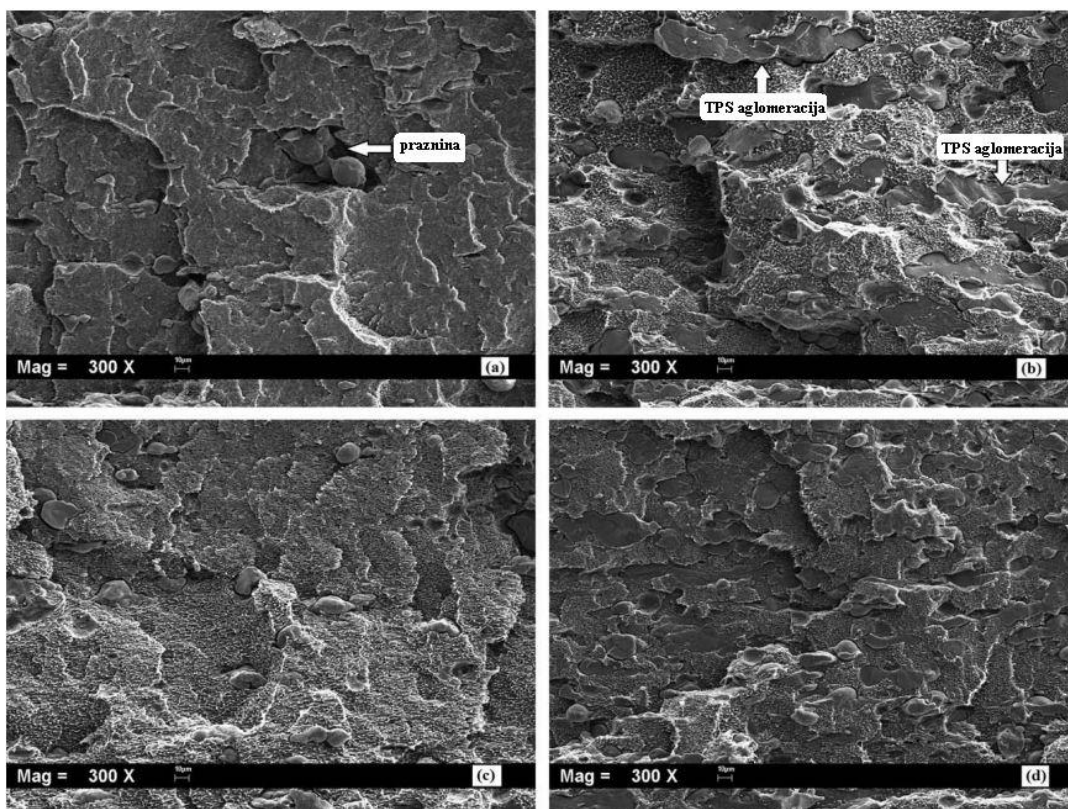


Slika 21. SEM mikrografije uzoraka bez kompatibilizatora (gore) i sa dodanim kompatibilizatorom (dolje)¹⁸

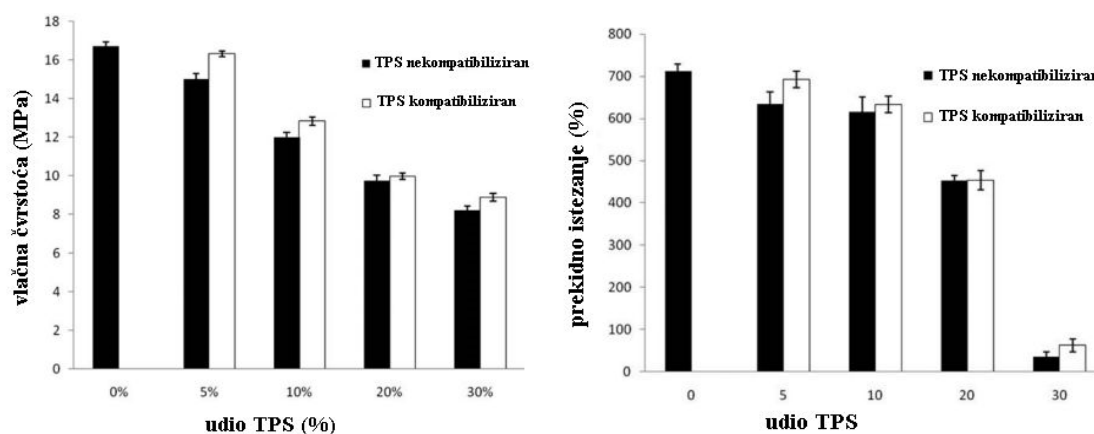
Kahar i suradnici¹⁹ ispitivali su učinak PE-g-MAH kompatibilizatora u mješavinama polietilena visoke gustoće (HDPE), prirodne gume (NR) i termoplastičnog škroba (TPS). Rezultati FTIR analize mješavina (Slika 22) pokazali su pojavu kovalentnih veza između funkcionalnih skupina PE-g-MAH i hidroksilnih skupina škroba čime je potvrđeno kako je došlo do reakcije između kompatibilizatora i TPS-a. U usporedbi s nekompatibiliziranim HDPE/NR/TPS mješavinama, one kompatibilizirane pokazale su poboljšanje morfologije, odnosno uočena je bolja dispergiranost domena TPS-a unutar HDPE/NR matrice, manja veličina čestica TPS-a te bolja adhezija (Slika 23). Zbog pogodnih interakcija na međupovršini postignutih kompatibilizacijom omogućen je bolji prijenos naprezanja između faza čime su i poboljšana mehanička svojstva mješavina. Na slici 24 prikazane su vrijednosti vlačnih čvrstoća i prekidnog istezanja za pojedini uzorak koje pokazuju veće vrijednosti za uzorke mješavina kompatibiliziranih PE-g-MAH kompatibilizatorom u odnosu na nekompatibilizirane mješavine.¹⁹



Slika 22. FTIR spektri nekompatibilizirane i kompatibilizirane mješavine¹⁹



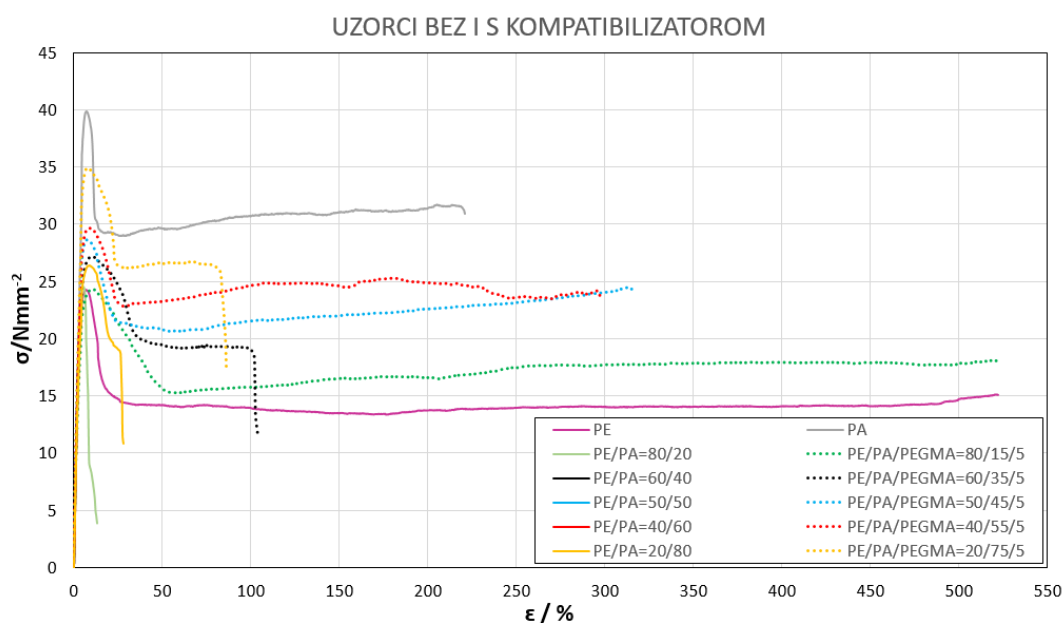
Slika 23. SEM mikrografije a) nekompatibilizirane 10 % TPS-HDPE/NR, b) nekompatibilizirane 30 % TPS-HDPE/NR, c) kompatibilizirane 10 % TPS-HDPE/NR i d) kompatibilizirane 30 % TPS-HDPE/NR mješavine¹⁹



Slika 24. Vrijednosti vlačnih čvrstoća i prekidnog istezanja za uzorke mješavina¹⁹

U radu Pavković²⁰ istražen je utjecaj kompatibilizacije mješavina polietilena (PE) i otpadnog poliamidnog praha (PA) reaktivnim kompatibilizatorom poli(etilen-ko-glicidil metakrilat) (PEGMA). Ispitivana su mehanička svojstva i morfologija nekompatibiliziranih PE/PA i kompatibiliziranih PE/PA/PEGMA mješavina. Rezultati ispitivanja vidljivi na slici

25 pokazali su kako se dodatkom kompatibilizatora povećavaju naprežanje i istežanje u točki popuštanja. Povećavaju se i prekidno istežanje, rastezljivost i žilavost, dok se smanjuje krutost kompatibiliziranih mješavina. Dodatkom kompatibilizatora također se usporava relaksacija, a povećava zaostalo naprežanje mješavina (Tablica 2). SEM analiza pokazala je finu morfologiju mješavina sa dodanim kompatibilizatorom gdje su čestice diskontinuirane faze bile manjih veličina i bolje dispergirane unutar matrice u odnosu na nekompatibilizirane mješavine (Slika 26). Morfološkom analizom utvrđeno je kako su u kompatibiliziranim mješavinama prisutne bolje međufazne interakcije, odnosno bolja adhezija na međupovršini što i rezultira boljim mehaničkim svojstvima.²⁰



Slika 25. Graf ovisnosti naprežanje-istežanje za pojedini uzorak²⁰

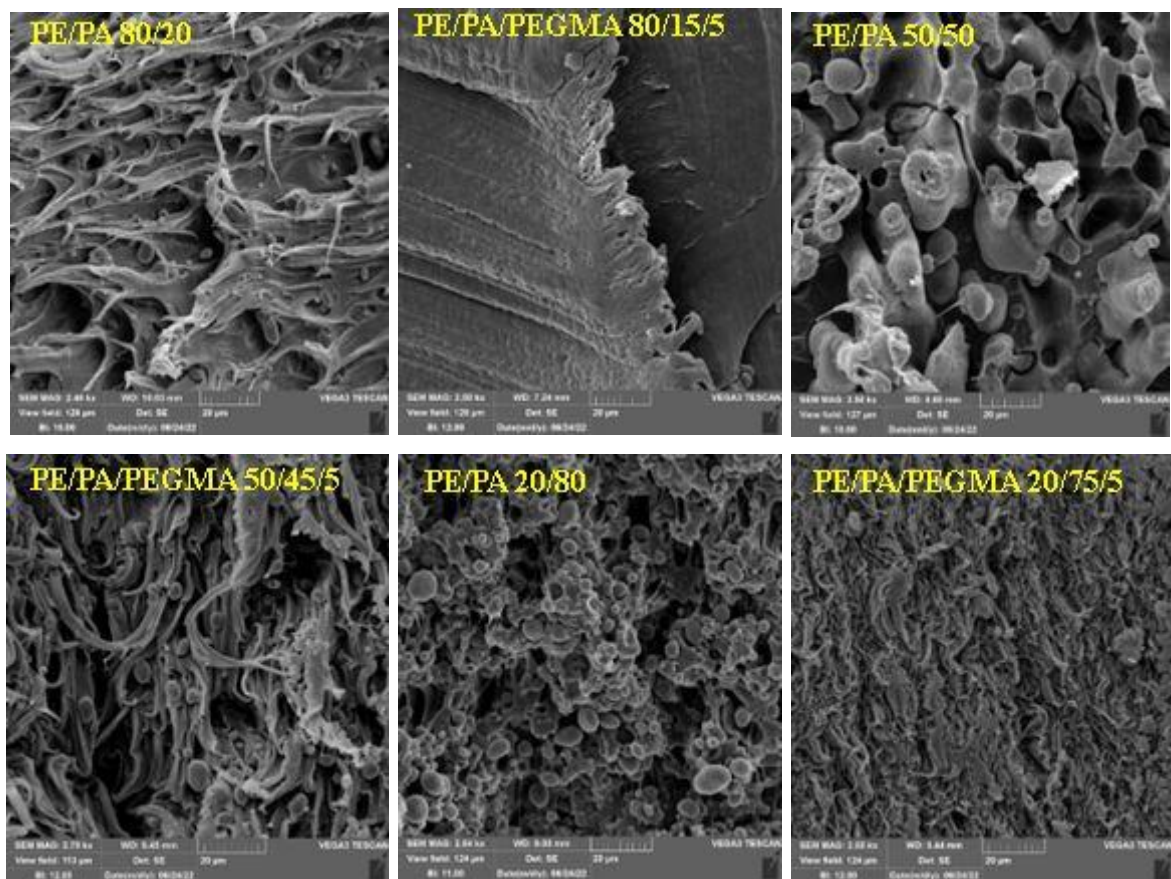
Tablica 2. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava

Uzorak bez kompatibilizatora	$\sigma_y / \text{N mm}^{-2}$	$\epsilon_y / \%$	$E / \text{N mm}^{-2}$	$\sigma_b / \text{N mm}^{-2}$	$\epsilon_b / \%$
PE	22.8	8.07	809.75	14.74	521.40
PA	39.76	6.26	825.86	37.08	206.1
PE/PA=80/20	23.39	4.68	764.7	22.47	4.33
PE/PA=60/40	/	/	677.24	19.75	3.11
PE/PA=50/50	/	/	739	22.16	3.35

PE/PA=40/60	/	/	729	23.72	3.4
PE/PA=20/80	28.32	7.94	774.8	29.6	8.22
Uzorak s kompatibilizatorom					
PE/PA/PEGMA=80/15/5	24.2	10.75	631	17.95	521.15
PE/PA/PEGMA=60/35/5	27.05	10.52	683.9	19.33	103.8
PE/PA/PEGMA=50/45/5	31.11	7.38	729.1	24.84	322.12
PE/PA/PEGMA=40/55/5	30.06	8.73	699.2	25.65	317.34
PE/PA/PEGMA=20/75/5	34.39	8.02	688.1	26.64	93.31

Tablica 3. Karakteristične veličine dobivene testom relaksacije naprezanja za pojedini uzorak²⁰

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



Slika 26. SEM mikrogafije za pojedini uzorak mješavine²⁰

Iz prikazanih izvora je vidljivo kako je u svim navedenim radovima gdje je korišten reaktivni kompatibilizator postignut pozitivan utjecaj na mehanička svojstva i morfologiju ispitivanih mješavina u koje je dodan te je samim time evidentna uspješnost njihove kompatibilizacije.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprema uzoraka

Za pripremu uzoraka mješavina korišteni su polietilen visoke gustoće (PE-HD) u obliku granula i otpadni poliamidni prah (PA) iz procesa 3-D printanja. Također je korišten reaktivan kompatibilizator poli(etilen-g-maleinski anhidrid) (PE-g-MA) ($M_w=100\ 000 - 500\ 000$) proizvođača Biosynth GB. Pomoću navedenih komponenata pripravljene su mješavine PE-HD/PA u različitim omjerima te u serijama bez i sa dodanim kompatibilizatorom PE-g-MA (Tablica 4 i 5).

Tablica 4. Mase komponenata korištenih za pripremu uzoraka mješavina bez kompatibilizatora

Uzorak	m (PE) / g	m (PA) / g
PE	40	0
PE/PA 80/20	32	8
PE/PA 60/40	24	16
PE/PA 50/50	20	20
PE/PA 40/60	16	24
PE/PA 20/80	8	32
PA	0	40

Tablica 5. Mase komponenata korištenih za pripremu uzoraka mješavina s kompatibilizatorom

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

Mješavine polimera bez i s kompatibilizatorom pripravljene su umješavanjem na Brabender gnjetilici (Slika 27) pri 190 °C. Odvagane količine polimera stavljene su u gnjetilicu pri brzini vrtnje pužnih vijaka od 5 rpm-a, a potom je brzina podignuta na 60 rpm-a. Vrijeme umješavanja bilo je 5 min.



Slika 27. Brabender gnjetilica

Vruća polimerna masa je nakon miješanja izvađena iz gnjetilice te je nad teflonskom folijom škarama rezana na komadiće veličine 1 do 2 cm. Izrezani komadići zatim su stavljani u kalup između dvije teflonske folije i metalnih ploča te prešani na „Fontune“ preši. Proces prešanja je proveden prvotnim predgrijavanjem 3 min pri temperaturi od 200 °C te zatim prešanjem 5 min. Isprešani uzorci mješavina u kalupima potom su hlađeni pri sobnoj temperaturi na „Dake“ preši.



Slika 28. „Fontune“ preša (lijevo) i „Dake“ preša (desno)

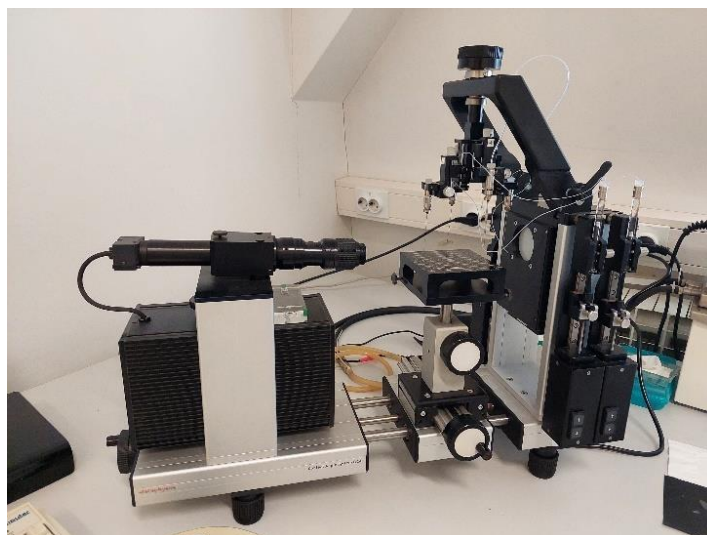
Dobivene pločice uzoraka vađene su iz kalupa te su rezane u epruvete dimenzija 1 x 10 cm. Izrezanim epruvetama izmjerena je debljina i širina pomoću pomičnog mjerila radi određivanja poprečnog presjeka.

3.2. Metode karakterizacije

3.2.1. Određivanje kontaktnog kuta i slobodne površinske energije

Kontaktni kut je kut koji zatvara tangenta povučena na rub kapi tekućine koja je u kontaktu s nekom čvrstom površinom. Kontaktni kut je kvantitativna mjera kvašenja neke površine kapljevinom.²¹

Kontaktni kut mjeri se pomoću goniometra. Mjerenje se provodi tako da se na podložak stavlja čvrsti uzorak. Na uzorak se zatim preciznom injekcijom ispušta kap tekućine, a kamerom spojenom na računalo se gleda formirana kap tekućine na površini te se pomoću softvera određuje kontaktni kut. Na slici 29 vidljiv je goniometar korišten u određivanju kontaktnog kuta na pripremljenim uzorcima.



Slika 29. Goniometar DataPhysics Contact OCA20

Formiranjem kapi na čvrstoj površini dolazi do uspostavljanja ravnoteže kapi na koju djeluju tri sile na granicama faza, a kontaktni kut je definiran Youngovom jednačbom:

$$\gamma_{lv} \cos \theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (8)$$

gdje je γ_{lv} površinska napetost na granici faza tekuće-plinovito, γ_{sv} površinska napetost na granici faza čvrsto-plinovito, γ_{sl} površinska napetost na granici faza čvrsto-tekuće, a θ_Y Youngov kontaktni kut.²¹

Slobodna površinska energija uzoraka se određuje pomoću matematičkih modela. Owens-Wendtov i Wuov, kao jedni od modela, pretpostavljaju da se ukupna slobodna površinska energija može podijeliti na komponente, odnosno doprinose poput disperzijskih, polarnih, vodikovih, kiselo-bazni i drugih interakcija. U praksi se pokazalo kako su disperzijske interakcije povezane s Londonovim silama dok se ostale komponente mogu svrstati u polarnu komponentu. Uz prethodnu pretpostavku, Owens-Wendtovom model za izračun ukupne slobodne površinske energije koristi geometrijsku sredinu prema jednačbi:²¹

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} - 2\sqrt{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p} \quad (9)$$

gdje γ_{sv}^d i γ_{lv}^d predstavljaju disperzijsku komponentu, a γ_{sv}^p i γ_{lv}^p polarnu komponentu odnosno ostale interakcije.

Wuov model za razliku od Owens-Wendtovog koristi harmonijsku sredinu:²¹

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 4 \left[\frac{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d}{\gamma_{sv}^d + \gamma_{lv}^d} + \frac{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p}{\gamma_{sv}^p + \gamma_{lv}^p} \right] \quad (10)$$

U Owens-Wendtovom i Wuovom modelu je za izračun slobodne površinske energije potrebno koristiti najmanje dvije kapljevine, po jednu za određivanje doprinosa svake komponente (disperzijske i polarne).²¹

Kontaktni kut metodom goniometra mjerjen je na čistim uzorcima polietilena, poliamida i kompatibilizatoru poli(etilen-g-maleinski anhidrid) pri temperaturi od 23 °C. Pritom su korištene tri testne kapljevine, voda, dijodometan i formamid. Također je izmjeren i kontakti kut na čistom uzorku kompatibilizatora poli(etilen-ko-glicidil metakrilat) korištenog u radu Pavković²⁰.

3.2.2. Određivanje morfologije

Morfologija uzoraka mješavina s i bez kompatibilizatora ispitana je na površini loma epruveta uzoraka nakon određivanja rasteznih svojstva. Ispitivanje je provedeno pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) visoke rezolucije Tescan Vega serije 3, Bruker (Slika 30, desno). Mjerenje je provođeno u visokom vakuumu i pri naponu elektrode od 20 kV. Uzorci su u posebnom uređaju (Slika 30, lijevo) prethodno napareni zlatom radi postizanja električne vodljivosti površine potrebne za uspješno provođenje mjerenja, a snimanje površine loma provedeno je pri uvećanju od 100x i 2000x.



Slika 30. Uređaj za napanje uzoraka (lijevo) i SEM mikroskop (desno)



Slika 31. Pripremljeni uzorci za SEM analizu

3.2.3. Određivanje rastezних svojstava

Rastezna svojstva pripremljenih polimernih mješavina PE/PA/PE-g-MA kao i čistih uzoraka PE i PA ispitivana su na univerzalnoj mehaničkoj kidalici Zwick 1445 prikazanoj na slici 32. Ispitivanja su provedena na uzorcima u obliku epruveta dimenzija 1 x 10 cm pri uvjetima sobne temperature. U softverskom programu kidalice upisani su parametri dimenzija epruveta i parametri procesa poput vrste testa, brzine rastezanja i razmaka čeljusti kidalice. Mjerenja su provedena 5 puta za svaki pripremljeni materijal, a iz dobivenih rezultata uzeta je srednja vrijednost za određivanje rastezних svojstava pripremljenih materijala.



Slika 32. Univerzalna mehanička kidalica Zwick 1445

3.2.4. Određivanje relaksacijskih svojstava

Relaksacijska svojstva pripremljenih mješavina PE/PA/PE-g-MA i čistih uzoraka PE i PA također su ispitivana na mehaničkoj kitalici Zwick 1445 (Slika 30) pri uvjetima sobne temperature. Uzorci su izloženi deformaciji, odnosno istezanju od 2 % te je praćena promjena sile u vremenu u trajanju od 900 s. Kao što je prethodno navedeno u radu, pripremljenim uzorcima je izmjerena debljina na krajevima i u središtu epruvete radi određivanja srednje vrijednosti poprečnog presjeka (Tablica 6). Iz vrijednosti sila dobivenih relaksacijskim testom i vrijednosti poprečnog presjeka uzorka izračunate su vrijednosti naprezanja za pojedini uzorak.

Tablica 6. Vrijednosti debljina epruveta za pojedini uzorak

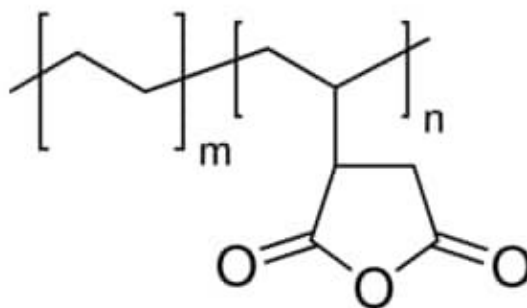
Uzorci bez kompatibilizatora	d/mm
PE	0,878
PA	0,864
PE/PA 80/20	0,955
PE/PA 60/40	0,912
PE/PA 50/50	1,021
PE/PA 40/60	0,929
PE/PA 20/80	0,960
Uzorci s kompatibilizatorom	
PE/PA/PE-g-MA 80/15/5	1,049
PE/PA/PE-g-MA 60/35/5	0,937
PE/PA/PE-g-MA 50/45/5	0,978
PE/PA/PE-g-MA 40/55/5	0,978
PE/PA/PE-g-MA 20/75/5	0,990

4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu ispitivana su mehanička svojstva i morfologija nekompatibiliziranih PE/PA i kompatibiliziranih PE/PA/PE-*g*-MA mješavina te slobodne površinske energije komponenata. Istražen je učinak kompatibilizatora na mehanička svojstva i morfologiju kompatibiliziranih PE/PA/PE-*g*-MA u usporedbi s nekompatibiliziranim PE/PA mješavinama.

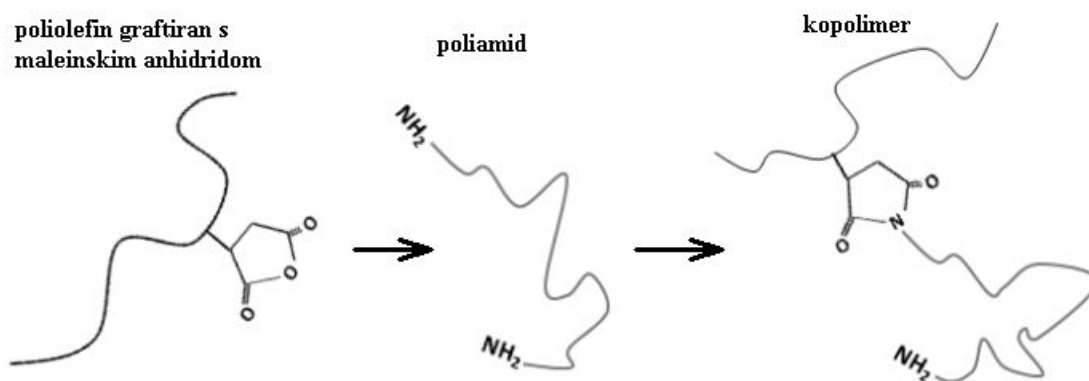
U pripravi mješavina korišten je otpadni poliamidni prah iz procesa 3-D ispisa s ciljem ponovne uporabe otpadnog poliamidnog praha u mješavinama s drugim polimerima.

Za kompatibilizaciju mješavina korišten je reaktivni kompatibilizator na osnovi maleinskog anhidrida, poli(etilen-*g*-maleinski anhidrid) (PE-*g*-MA), čija struktura je vidljiva na slici 33.



Slika 33. Struktura kompatibilizatora poli(etilen-*g*-maleinski anhidrid)

PE-*g*-MA posjeduje polietilenske blokove koji su mješljivi s polietilenskom fazom te skupinu maleinskog anhidrida koja stupa u interakcije s amidnim skupinama poliamida. Dodatkom PE-*g*-MA kompatibilizatora očekuje se difuzija polietilenskih blokova u polietilensku fazu mješavine te kemijska reakcija između na njemu graftiranih skupina maleinskog anhidrida i amidnih skupina poliamida, čime dolazi do „*in situ*“ formiranja kopolimera (Slika 34). Očekivano je da se formirani kopolimer smješta na međupovršinu između polietilenske i poliamidne faze mješavine. Na taj način predviđa se kompatibilizacija mješavine što se očituje u postizanju dobre adhezije na međupovršini, odnosno stabilne morfologije, te u poboljšanju mehaničkih svojstva mješavine.



Slika 34. Shematski prikaz reaktivne kompatibilizacije „in situ“ formiranjem kopolimera⁹

4.1. Slobodna površinska energija

U tablici 7 prikazani su rezultati dobiveni mjerenjem kontaktnog kuta na ispitivanim uzorcima te vrijednosti njihove slobodne površinske energije izračunate prema Owens-Wendtovom (OW) i Wuovom (Wu) modelu.

Tablica 7. Izmjerene vrijednosti kontaktnog kuta i dobivene vrijednosti slobodne površinske energije za pojedini uzorak

Uzorak	$\theta / ^\circ$			OW / mNm ⁻¹			Wu / mNm ⁻¹		
	voda	formamid	dijodometan	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p
PE	72,3	69,1	50,6	36,27	27,89	8,39	40,13	29,42	10,70
PA	75,0	66,1	50,9	36,34	29,25	7,10	40,24	30,38	9,87
PE-g-MA	83,6	53,9	46,9	39,70	36,70	3,01	42,80	35,80	7,00
PEGMA ²⁰	84,9	57,8	75,5	29,98	25,90	4,07	34,27	28,10	6,17

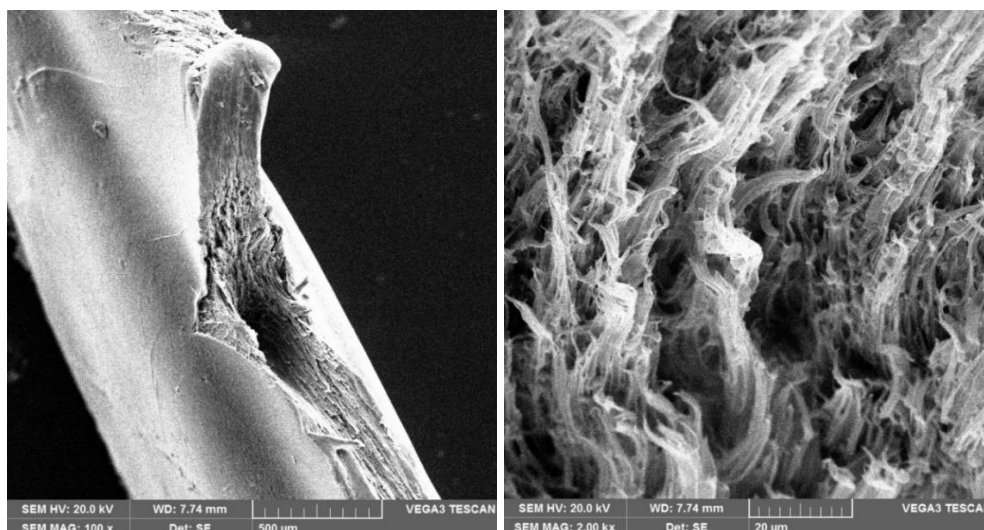
Prema dobivenim vrijednostima vidljivo je kako su vrijednosti kontaktnih kutova i slobodnih površinskih energija uzoraka PE i PA veoma bliske. Kontaktni kutovi PE, PA i PE-g-MA najmanji su kod dijodometana gdje su najbolje izražene interakcije između ispitanih

uzoraka i testne kapljevine, dok je kod PEGMA²⁰ najmanja vrijednost kontaktnog kuta s formamidom. Kod svih ispitanih uzoraka dominira doprinos disperzijske komponente s manjim vrijednostima doprinos polarne komponente. Izmjerene vrijednosti kontaktnih kutova za uzorke kompatibilizatora također su međusobno bliske za testne kapljevine vode i formamida, dok je malo veće odstupanje vidljivo kod dijodometana. Dobivene vrijednosti slobodne površinske energije PE i PA bliske su vrijednosti za kompatibilizator PE-g-MA korištenog u ovom radu, dok se one nešto više razlikuju s vrijednosti za kompatibilizator PEGMA korišten u ranijem istraživanju kompatibilizacije PE/PA mješavina²⁰.

4.2. Morfologija ispitanih uzoraka

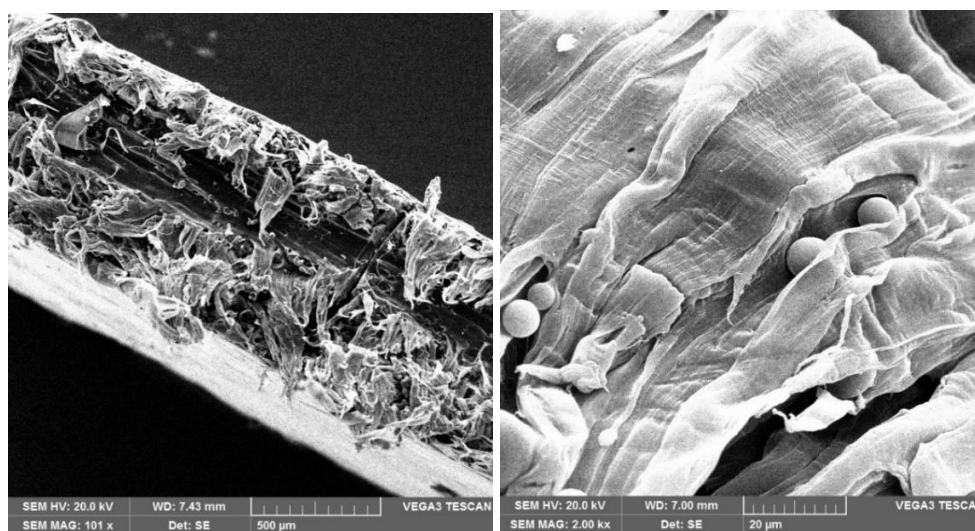
Morfologija pripremljenih uzoraka ispitana je SEM analizom. Istraženi su uzorci nekompatibiliziranih mješavina PE/PA 80/20, PE/PA 50/50 i PE/PA 20/80, te analogno, uzorci kompatibiliziranih mješavina PE/PA/PE-g-MA 80/15/5, PE/PA/PE-g-MA 50/45/5 i PE/PA/PE-g-MA 20/75/5. Na sljedećim slikama prikazane su mikrografije na površini loma ispitanih uzoraka koje daju uvid u morfologiju uzorka i mehanizam popuštanja. Mikrografije su snimljene pri uvećanjima od 100x i 2000x te su uspoređivani nekompatibilizirani uzorci u odnosu na kompatibilizirane uzorke mješavina.

Na slici 35 prikazane su SEM mikrografije površine loma uzorka nekompatibilizirane mješavine PE/PA 80/20. Iz prikazanih mikrografija vidljiva je hrapava i neujednačena površina loma te prisutnost dviju faza, polietilenske većinskog udjela u obliku izduženih vlakana i malen broj dispergiranih sferičnih čestica poliamidne faze, veličina oko 2 mikrometara. Vlakna polietilena rezultat su plastične deformacije snopova njegovih lanaca koja se uslijed vlačnog opterećenja paralelno slažu i orijentiraju u smjeru djelovanja naprezanja. Čestice poliamidne faze loše su dispergirane unutar kontinuirane polietilenske faze te je vidljiva fazna separacija bez pogodnih interakcija na međupovršini dviju faza što upućuje na nemješljivost komponenata mješavine.



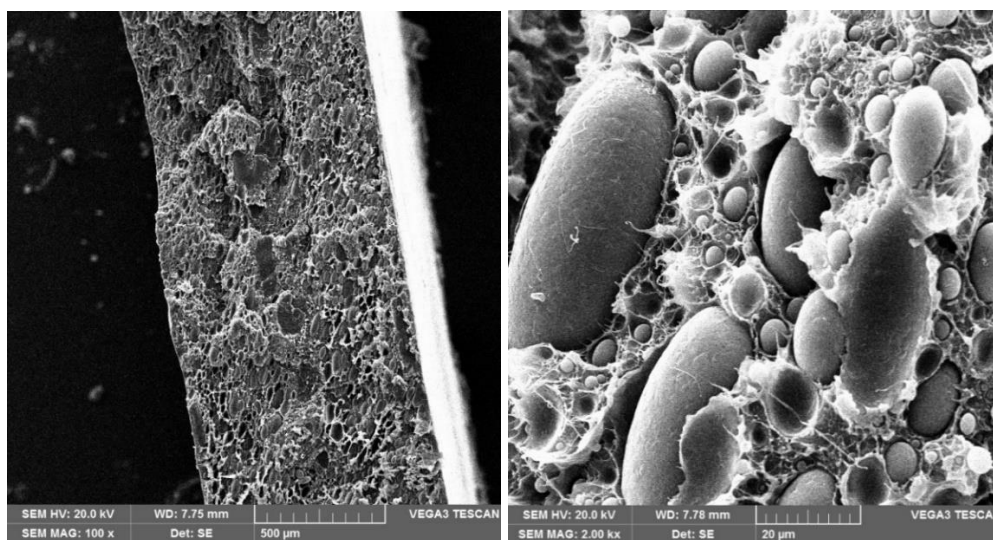
Slika 35. SEM mikrografije površine loma nekompatibilizirane mješavine PE/PA 80/20 pri uvećanju od 100x (lijevo) i 2000x (desno)

Na slici 36 vidljive su SEM mikrografije površine loma kompatibiliziranog uzorka mješavine PE/PA/PE-g-MA 80/15/5. Kao i kod prijašnjeg nekompatibiliziranog uzorka, površina loma je hrapava i neujednačena. Prisutna je fazna separacija te je vidljiva polietilenska faza u većem udjelu i loše dispergirane sferične čestice poliamidne faze, veličina oko 6 mikrometara. Čestice PA faze loše su dispergirane unutar PE matrice, adhezija između PE i PA je loša, što upućuje na neuspješno smještanje kompatibilizatora na međupovršinu PE/PA.



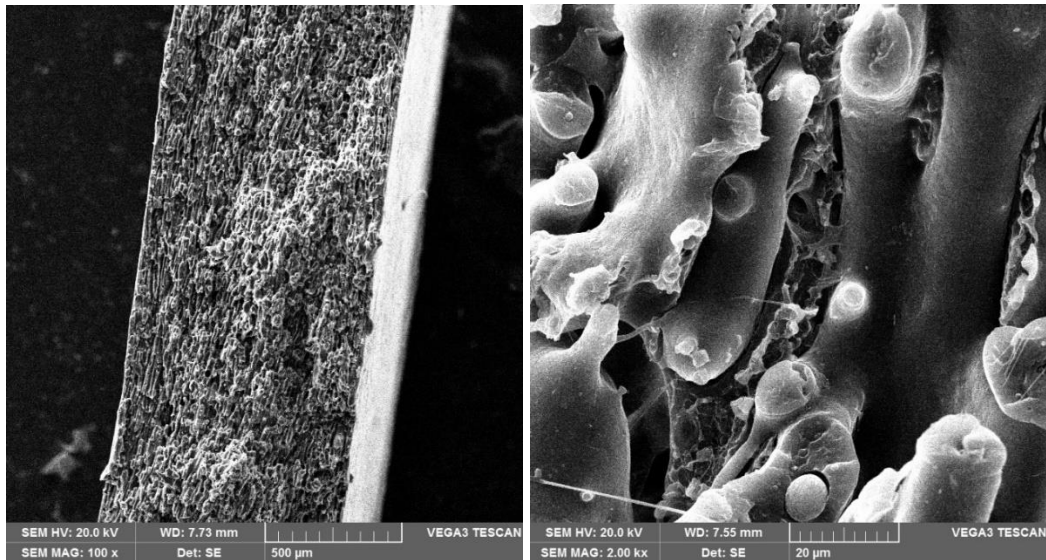
Slika 36. SEM mikrografije površine loma kompatibilizirane mješavine PE/PA/PE-g-MA 80/15/5 pri uvećanju od 100x (lijevo) i 2000x (desno)

Na SEM mikrografijama uzorka nekompatibilizirane mješavine PE/PA 50/50 (Slika 37) vidljiva je hrapava površina loma i gruba morfologija uzorka. Prisutna je fazna separacija PE i PA faze, a okrugle i ovalne čestice PA faze različitih su veličina, od 1 do preko 40 mikrometara. Adhezija između polietilenske i poliamidne faze je loša i interakcije na međupovršini su loše. Loše interakcije između PE i PA upućuju na to da do popuštanja u materijalu dolazi na međupovršini dviju faza gdje su slaba mjesta u strukturi.



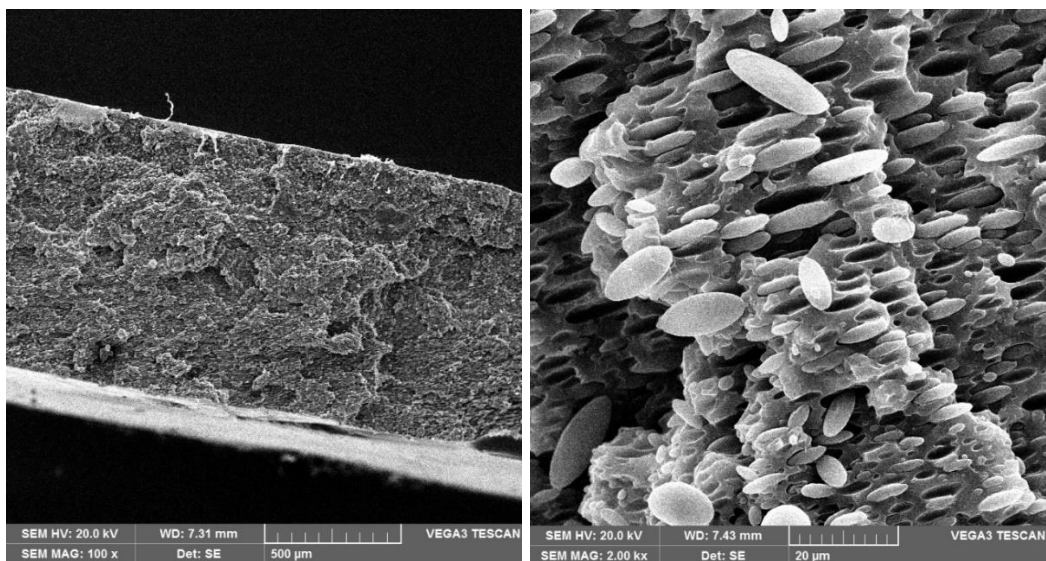
Slika 37. SEM mikrografije površine loma nekompatibilizirane mješavine PE/PA 50/50 pri uvećanju od 100x (lijevo) i 2000x (desno)

Na slici 38 prikazane su SEM mikrografije površine loma uzorka kompatibilizirane mješavine PE/PA/PE-g-MA 50/45/5. Vidljiva je hrapava površina loma nakon testa jednoosnog istezanja. Morfologija uzorka je kokontinuirana, međutim vidljive su i domene dispergirane faze. Prisutna je fazna separacija između glatkih segmenata polietilenske faze i sferičnih čestica poliamidne faze, veličina od 8 do 12 mikrometara. Loša prisutna adhezija između polietilenske faze i čestica poliamidne faze upućuje na neuspješnu kompatibilizaciju mješavine PE-g-MA kompatibilizatorom.



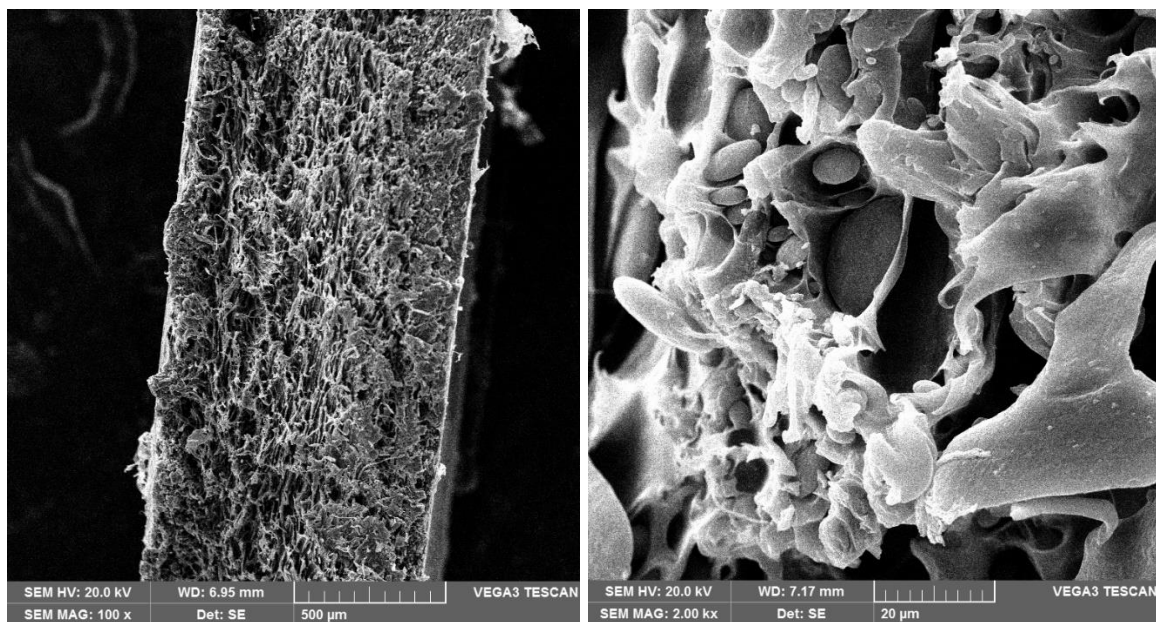
Slika 38. SEM mikrografije površine loma kompatibilizirane mješavine PE/PA/PE-g-MA 50/45/5 pri uvećanju od 100x (lijevo) i 2000x (desno)

SEM mikrografije na slici 39 prikazuju površinu loma nekompatibilizirane mješavine PE/PA 20/80. Površina loma je hrapava i vidljive su dvije separirane faze, poliamidna faza većinskog udjela koja je u obliku ovalnih čestica čije veličine se kreću od 2 do 20 mikrometara te segmenti polietilenske faze. Shodno separaciji faza može se zaključiti kako su interakcije na međupovršini loše, odnosno adhezija između dviju faza je slaba. Također su uočljive šupljine u morfologiji koje po obliku odgovaraju česticama poliamida što upućuje da je međupovršina slabo mjesto u strukturi gdje je došlo do popuštanja u materijalu.



Slika 39. SEM mikrografije površine loma nekompatibilizirane mješavine PE/PA 20/80 pri uvećanju od 100x (lijevo) i 2000x (desno)

Slika 40 prikazuje SEM mikrografije površine loma uzorka kompatibilizirane mješavine PE/PA/PE-g-MA 20/75/5. SEM mikrografije prikazuju grubu morfologiju gdje je vidljiva kontinuirana faza poliamida u obliku ovalnih čestica dimenzija 4 do 20 mikrometara između kojih se nalaze glatki segmenti dispergirane polietilenske faze. Iz snimljenih mikrografija je vidljivo da su interakcije na međupovršini loše, odnosno adhezija između PA i PE faze je loša. Kako smještanje kompatibilizatora na međupovršinu nije bilo uspješno, već je on dispergirao unutar čitavog sustava, te prema lošoj adheziji između čestica PA i segmenata PE faze, može se zaključiti kako kompatibilizacija ni ove mješavine nije bila uspješna.



Slika 40. SEM mikrografije površine loma kompatibilizirane mješavine PE/PA/PE-g-MA 20/75/5 pri uvećanju od 100x (lijevo) i 2000x (desno)

Iz analize snimljenih SEM mikrografija na površini loma pripremljenih uzoraka mješavina može se zaključiti kako kompatibilizacija PE/PA mješavina pomoću PE-g-MA kompatibilizatora nije postignuta. Smještanje kompatibilizatora na međupovršinu PE i PA faze nije bilo uspješno. Dodatkom kompatibilizatora u mješavinu interakcije na međupovršini, odnosno adhezija nije bila pospješena i fazna separacija između kontinuirane i dispergirane faze još uvijek je prisutna.

Rezultati SEM analize PE/PA mješavina kompatibiliziranih poli(etilen-g-maleinski anhidrid) (PE-g-MA) kompatibilizatorom uvelike se razlikuju od rezultata SEM analize provedenih u ranijim istraživanjima²⁰ na uzorcima istog sustava mješavine, kompatibiliziranih poli(etilen-ko-glicidil metakrilat) (PEGMA) kompatibilizatorom. SEM analiza

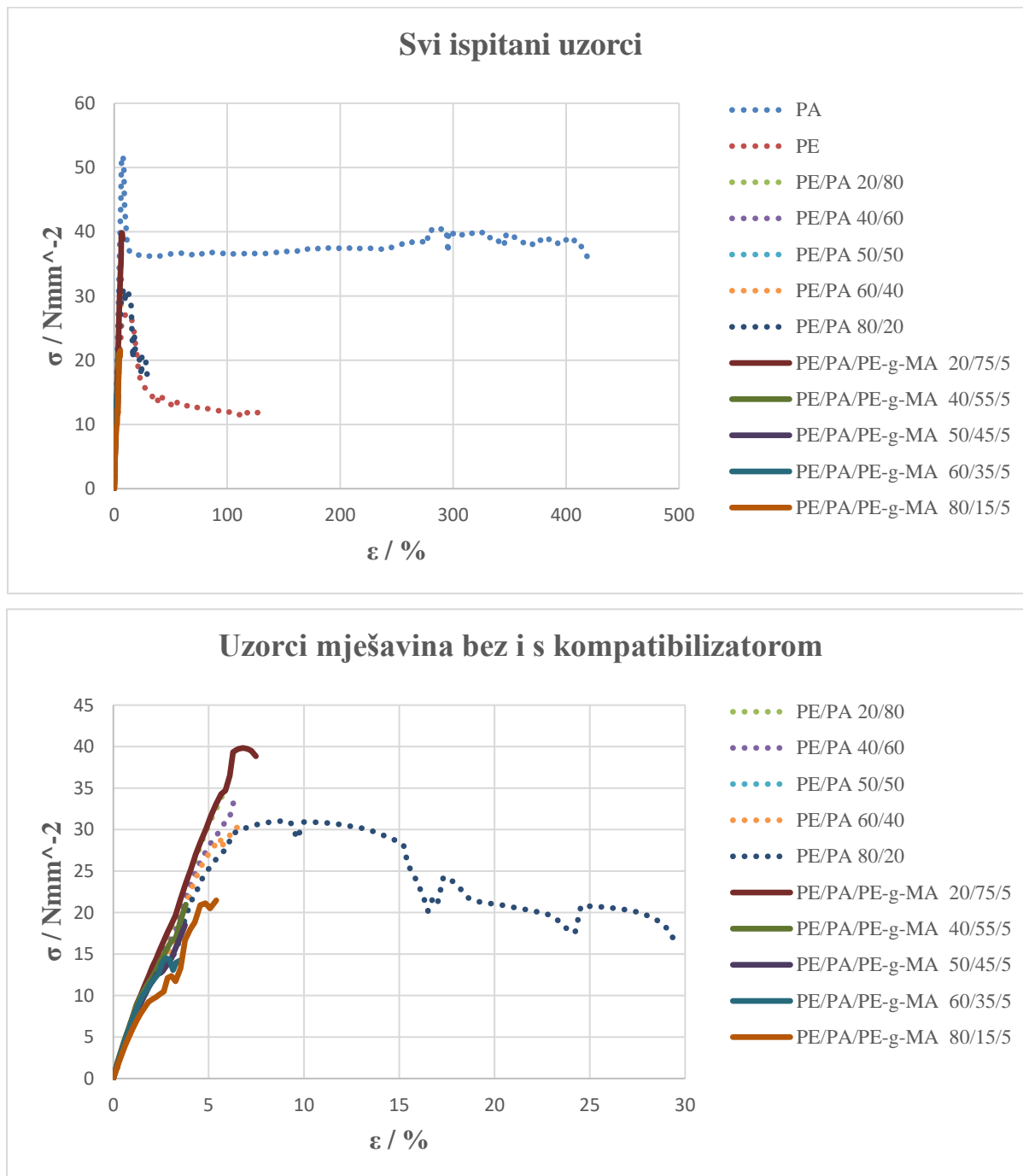
PE/PA/PEGMA mješavina pokazala je uspješnu kompatibilizaciju mješavina polietilena i otpadnog poliamidnog praha gdje su vidljive glađe površine loma u odnosu na nekompatibilizirane mješavine. Također je dodatkom PEGMA kompatibilizatora vidljiv znatan utjecaj na morfologiju sustava. Smanjena je veličina čestica dispergirane faze unutar kontinuirane faze, adhezija između PE i PA faze uvelike je poboljšana u odnosu na nekompatibilizirane mješavine te su poboljšane same interakcije na međupovršini dviju faza. Jedino odstupanje rezultata vidljivo je kod uzorka PE/PA/PEGMA 50/45/5 gdje je dio jedne od faza u sustavu ostao u obliku dispergiranih čestica što je vjerojatno posljedica nedostatne količine kompatibilizatora.

Nadalje, u usporedbi s drugim radovima gdje je provedena SEM analiza kompatibiliziranih mješavina vidljivo je kako kompatibilizacija PE/PA mješavina PE-*g*-MA kompatibilizatorom, korištenog u ovom radu, nije bila uspješna. U radu Marsilla i Verbeeka¹⁷, gdje je korišten PE-*g*-MA kompatibilizator, iz SEM analize uzoraka (Slika 17) vidi se pozitivan utjecaj na adheziju između dviju faza i morfologiju sustava. Pozitivan utjecaj kompatibilizatora na adheziju također je uočen na SEM mikrografijama (Slika 21) u radu Fatimah i suradnika¹⁸, te u radu Kahar i suradnika¹⁹ (Slika 23) na kojima je vidljiva bolja dispergiranoost čestica punila unutar matrice dodatkom kompatibilizatora.

Mogući razlozi loše učinkovitosti kompatibilizatora korištenog u ovom radu analizirani su u poglavlju 4.5. ovog rada.

4.3. Rastezna svojstva ispitanih uzoraka

Rastezna svojstva pripremljenih uzoraka nekompatibiliziranih PE/PA i kompatibiliziranih PE/PA/PE-g-MA mješavina ispitana su testom jednoosnog istezanja na mehaničkoj kidalici. Dobivenih rezultati prikazani su na slici 41, a vrijednosti određene iz dobivenog grafičkog prikaza ovisnosti naprežanja (σ) o (ε) istezanju prikazane su u tablici 8.



Slika 41. Grafički prikaz ovisnosti naprežanja o istezanju za ispitane uzorke

Tablica 8. Specifične vrijednosti graničnih mehaničkih svojstva ispitanih uzoraka

Uzorci bez kompatibilizatora	$\sigma_v / \text{Nmm}^{-2}$	$\varepsilon_v / \%$	E / Nmm^{-2}	$\sigma_p / \text{Nmm}^{-2}$	$\varepsilon_p / \%$
PE	27,22	12,40	517,93	12,28	132,30
PA	51,92	7,46	775,41	36,15	418,54
PE/PA 80/20	31,05	9,112	757,50	16,20	29,58
PE/PA 60/40	-	-	825,00	30,45	7,08
PE/PA 50/50	-	-	715,00	22,06	4,02
PE/PA 40/60	-	-	725,00	33,36	6,54
PE/PA 20/80	-	-	560,00	34,36	5,75
Uzorci s kompatibilizatorom					
PE/PA/PE-g-MA 80/15/5	-	-	675,00	21,47	5,40
PE/PA/PE-g-MA 60/35/5	-	-	743,00	14,24	3,52
PE/PA/PE-g-MA 50/45/5	-	-	745,00	18,49	3,76
PE/PA/PE-g-MA 40/55/5	-	-	945,00	20,96	3,80
PE/PA/PE-g-MA 20/75/5	-	-	880,00	38,83	7,48

Utjecaj dodatka PE-g-MA kompatibilizatora na mehanička svojstva sustava nemješljivih mješavina polietilena i otpadnog poliamidnog praha u različitim omjerima može se vidjeti iz rezultata testa jednoosnog istezanja na kidalici prikazanih na slici 41 te u tablici 8. Dobiveni rezultati prikazani su kao aritmetička sredina niza od 5 mjerenja za svaki pojedini uzorak.

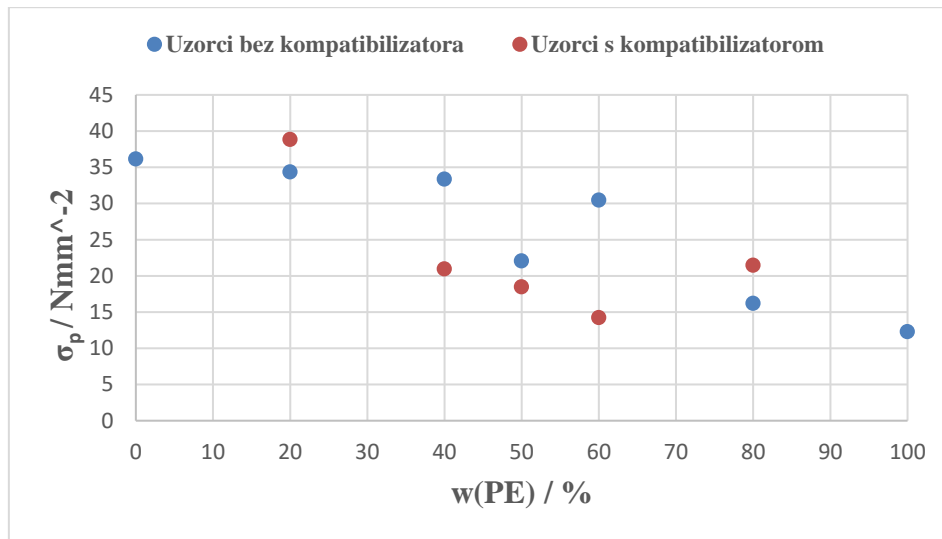
Miješanje dviju polimernih komponenti provodi se s ciljem kombiniranja njihovih dobrih mehaničkih svojstva u novi materijal – polimernu mješavinu. U slučaju mješavine međusobno nemješljivih polimera, procesom kompatibilizacije trebale bi se pospješiti interakcije na

međupovršini dviju faza i smanjiti fazna separacija, te bi takva mješavina trebala pokazivati bolja mehanička svojstva u odnosu na nekompatibilizirani polimerni sustav.

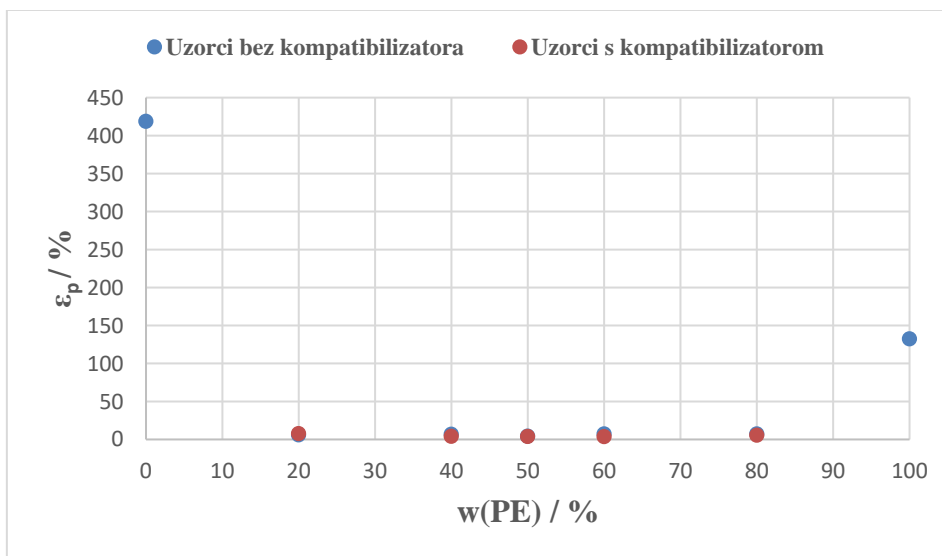
Iz dobivenih rezultata može se uočiti kako su vrijednosti prekidnog napreznja (σ_p) te napreznja u točki popuštanja (σ_v) veće za PA u odnosu na čisti uzorak PE. Vrijednost prekidnog istezanja (ϵ_p) također je veća za uzorak PA, nego što je to za uzorak PE. Uz to, analizom površine ispod krivulje koja predstavlja žilavost materijala, može se zaključiti kako je čisti uzorak PA žilaviji od čistog uzorka PE. Miješanjem PE i otpadnog PA praha dobivene mješavine pokazuju vrijednosti prekidnog napreznja između vrijednosti za čiste uzorke PE i PA. Prekidno istezanje nekompatibiliziranih PE/PA mješavina kreće se od 16,20 do 34,36 Nmm⁻². S druge strane, prekidna istezanja pripremljenih uzoraka nekompatibiliziranih mješavina, čije vrijednosti se kreću od 4,02 do 29,58 %, znatno su manja kroz čitavu seriju omjera u odnosu na čiste uzorke PE i PA. Na slici 42 može se vidjeti trend postupnog rasta vrijednosti prekidnog napreznja mješavina prema vrijednosti za čisti uzorak PA s povećanjem udjela PA u uzorku. Iznimka se javlja kod mješavine PE/PA 50/50 čija vrijednost prekidnog napreznja odstupa od navedenog trenda što je vjerojatno rezultat iznimne fazne separacije zbog velikih udjela obje faza u sustavu.

Dodatkom kompatibilizatora u sustav mješavina dolazi do promjena vrijednosti prekidnog napreznja. Prekidno napreznje uzorka PE/PA/PE-g-MA 20/75/5 iznosi 38,83 Nmm⁻², što je više u odnosu na nekompatibiliziranu mješavinu PE/PA 20/80 i u odnosu na čisti uzorak PA. Vrijednosti prekidnog napreznja za seriju kompatibiliziranih mješavina s udjelom PE od 40 do 60 % manje su od onih za nekompatibilizirane mješavine, dok je prekidno napreznje mješavine PE/PA/PE-g-MA 80/15/5, u vrijednosti od 21,47 Nmm⁻², veće u odnosu na mješavinu PE/PA 80/20. Prekidna istezanja kompatibiliziranih mješavina serije od 80 do 40 % udjela PE manja su u odnosu na nekompatibilizirane mješavine istog udjela PE. Vrijednosti prekidnog istezanja padaju sa smanjenjem udjela PE u sustavu. Kod mješavine PE/PA/PE-g-MA 20/75/5 vrijednost prekidnog istezanja veća je u odnosu na ostale kompatibilizirane mješavine, a ujedno i u odnosu na nekompatibilizirani uzorak PE/PA 20/80. Slijedom toga se može reći kako uzorak kompatibilizirane mješavine PE/PA/PE-g-MA 20/75/5, iako minimalno, ipak pokazuje najznatnije poboljšanje mehaničkih svojstva od svih kompatibiliziranih mješavina, te kako je kompatibilizacija do određene mjere postignuta samo u mješavinama s udjelom polietilena od 20 i 80 %.

Od nekompatibiliziranih, a također i kompatibiliziranih mješavina, samo uzorak PE/PA 80/20 posjeduje točku popuštanja u kojoj vrijednost naprezanja iznosi 31,05 Nmm⁻², između vrijednosti za čiste uzorke PE i PA. Ostali uzorci ne dostižu točku popuštanja, već pucaju pri malim vrijednostima istezanja što ih čini krutim i krhkim materijalima.



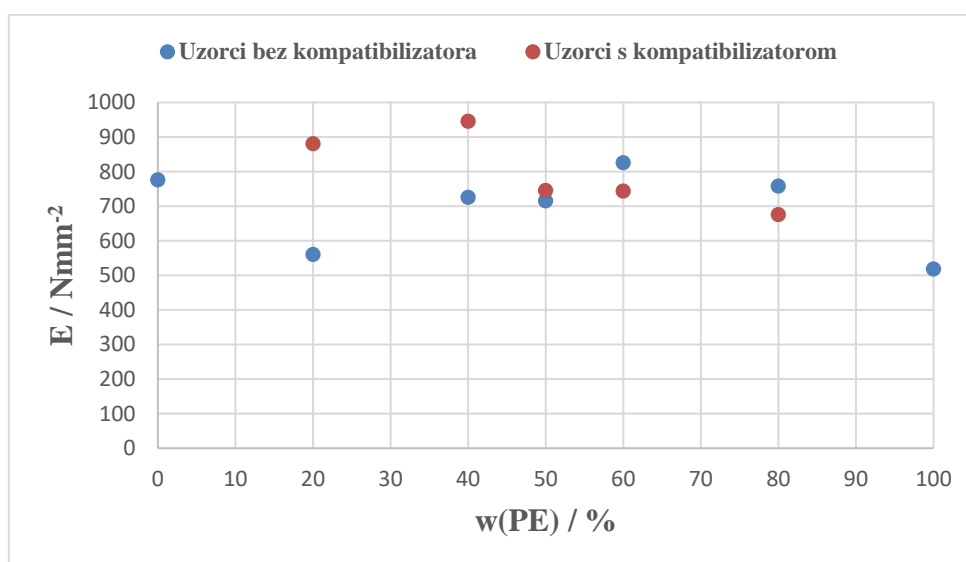
Slika 42. Ovisnost prekidnog naprezanja o masenom udjelu polietilena u ispitanim uzorcima



Slika 43. Ovisnost prekidnog istezanja o masenom udjelu polietilena u ispitanim uzorcima

Na slici 44 prikazane su izračunate vrijednosti Youngovog modula (E) ovisno o masenom udjelu polietilena u ispitanim uzorcima. Vrijednosti Youngovog modula za čiste uzorke PE i PA iznose 517, 93 i 775,41 Nmm⁻². Miješanjem čisti polimera u nekompatibilizirane uzorke dolazi do promjene Youngovog modula koji ne pokazuje jasan trend pada ili porasta ovisno o

udjelu PE u sustavu. Vrijednosti Youngovog modula za nekompatibilizirane mješavine kreću se od 560,00 do 825,00 Nmm⁻² pri čemu najveći Youngov modul posjeduje uzorak PE/PA 60/40, dok najmanji posjeduje uzorak PE/PA 20/80. Dodatkom kompatibilizatora dolazi do promjene Youngovog modula u odnosu na nekompatibilizirane uzorke. Za uzorke kompatibiliziranih mješavina s udjelom PE od 60 do 80 %, vrijednosti Youngovog modula manje su u od vrijednosti za nekompatibilizirane uzorke istog udjela PE, odnosno dolazi do smanjenja krutosti mješavina s većim udjelom polietilena. S druge strane, kompatibilizirani uzorak s 50 % udjela PE posjeduje sličan Youngov modul kao nekompatibilizirani uzorak istog udjela PE, dok uzorci kompatibiliziranih mješavina s udjelom PE od 20 do 40 % pokazuju znatno veće vrijednosti Youngovog modula u odnosu na nekompatibilizirane uzorke istog sastava.



Slika 44. Ovisnost Youngovog modula o masenom udjelu polietilena u ispitanim uzorcima

Prema dobivenim rezultatima ispitivanja rasteznih svojstva pripremljenih uzoraka mješavina može se zaključiti kako se miješanjem polietilena i poliamida dobivaju mješavine koje posjeduju lošija mehanička svojstva u odnosu na čiste uzorke PE i PA. Reaktivnom kompatibilizacijom mješavina pomoću PE-g-MA kompatibilizatora te ispitivanjem rasteznih svojstva kompatibiliziranih mješavina ne dolazi do značajnog poboljšanja mehaničkih svojstva. Uzorci kompatibiliziranih mješavina PE/PA/PE-g-MA 20/75/5 te PE/PA/PE-g-MA 80/15/5 pokazuju porast vrijednosti prekidnog napreznja u odnosu na nekompatibilizirane uzorke jednakog sastava polietilena. Ostali kompatibilizirani uzorci pokazuju niže vrijednosti

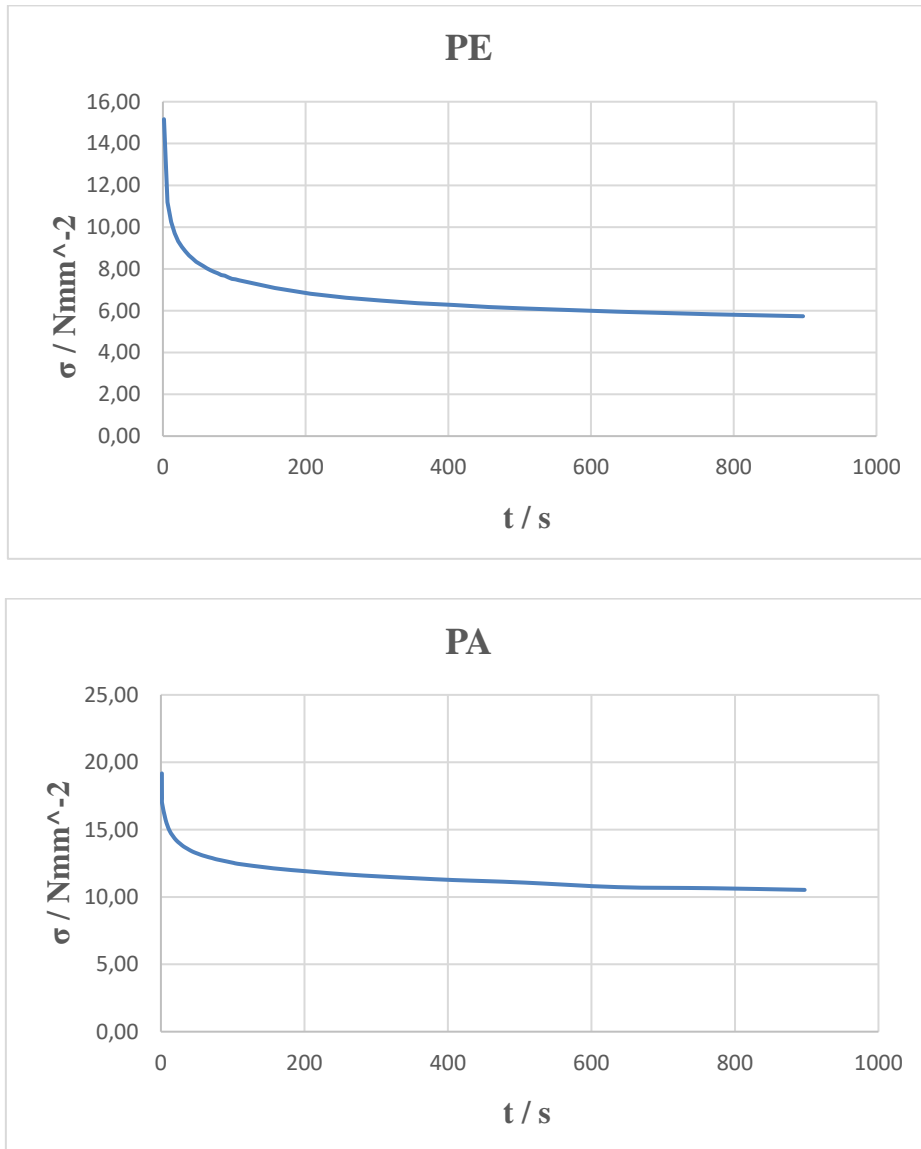
prekidnog naprezanja od analognih nekompatibiliziranih uzoraka. Povećanje prekidnog istezanja dodatkom kompatibilizatora pokazuje samo uzorak PE/PA/PE-g-MA 20/75/5, dok kod ostalih uzoraka dolazi do sniženja prekidnog istezanja. Međutim, Youngov modul znatno je povećan u kompatibiliziranim uzorcima s udjelom PE od 20 do 40 %, u odnosu na ostale uzorke mješavina.

Rezultati istraživanja (Slika 25 i tablica 2) provedenih u radu Pavković²⁰, gdje je korišten reaktivni kompatibilizator PEGMA, pokazali su uspješnost kompatibilizacije PE/PA mješavina. Dodatkom kompatibilizatora u sustav pripremljene mješavine pokazuju zadovoljavajuća svojstva visoke čvrstoće, žilavosti i krutosti u odnosu na nekompatibilizirane mješavine. Prema dobivenim vrijednostima prekidnih karakteristika vidljivo je smanjenje prekidne čvrstoće, ali i povećanje prekidnog istezanja. Uzorci kompatibiliziranih mješavina također pokazuju manje vrijednosti Youngovog modula, odnosno dodatkom kompatibilizatora smanjuje se krutost mješavina. Prema rezultatima ispitivanja rasteznih svojstva, kao i u ovom radu, najbolja poboljšanja mehaničkih svojstva pokazuju kompatibilizirane mješavine s udjelom PE od 20 i 80 %.

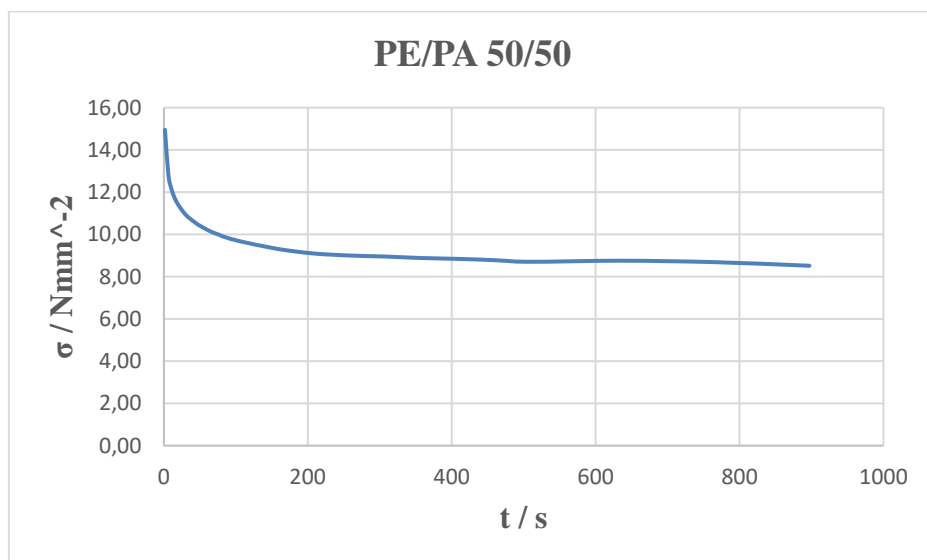
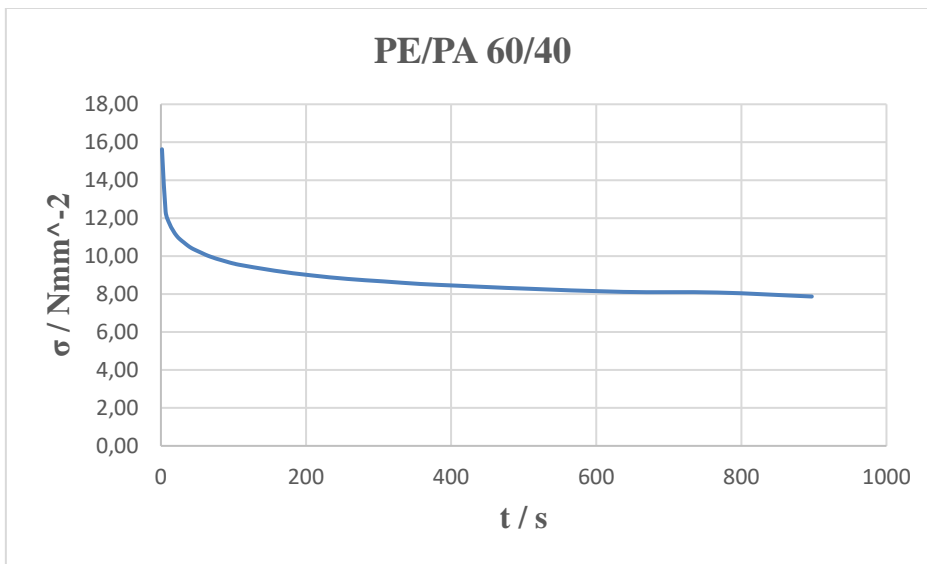
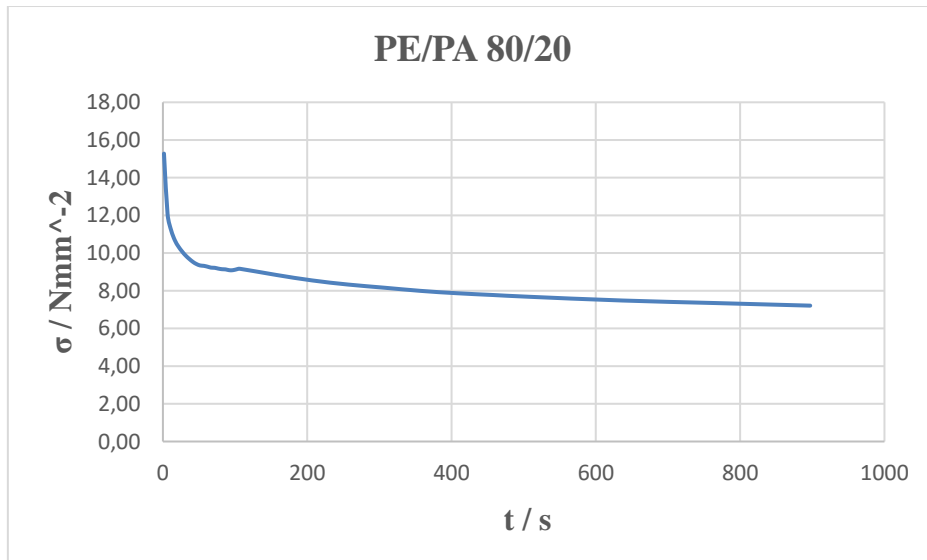
Također, u drugim ranijim istraživanjima^{17,18,19} rezultati analize mehaničkih svojstava mješavina kompatibiliziranih PE-g-MAH reaktivnim kompatibilizatorom pokazali su povećanje vlačne čvrstoće te u većini slučajeva i povećanje prekidnog istezanja (Slike 16, 18, 20 i 24). Prema rezultatima ovih istraživanja, slično kao i kod Pavković²⁰, dodatkom kompatibilizatora došlo je do učinka poboljšanja mehaničkih svojstva mješavina.

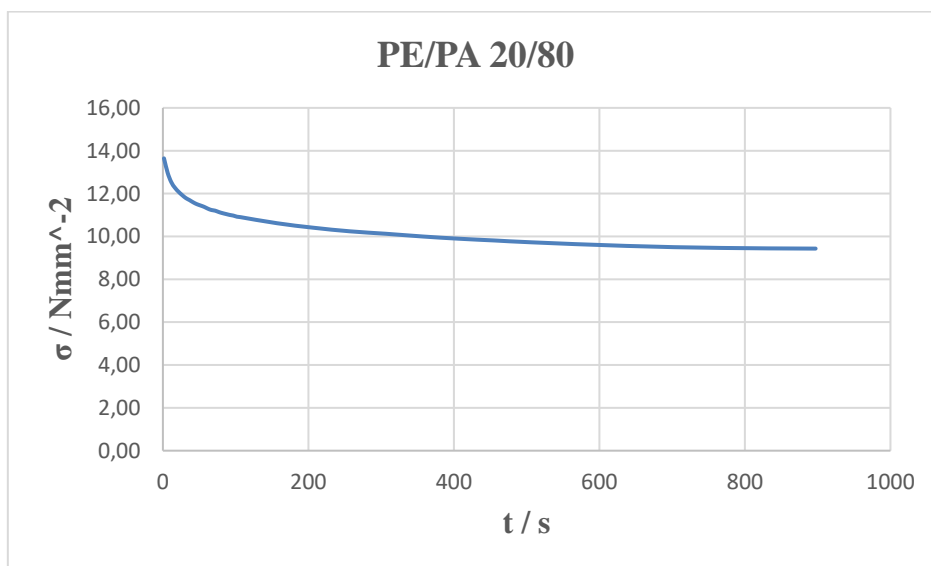
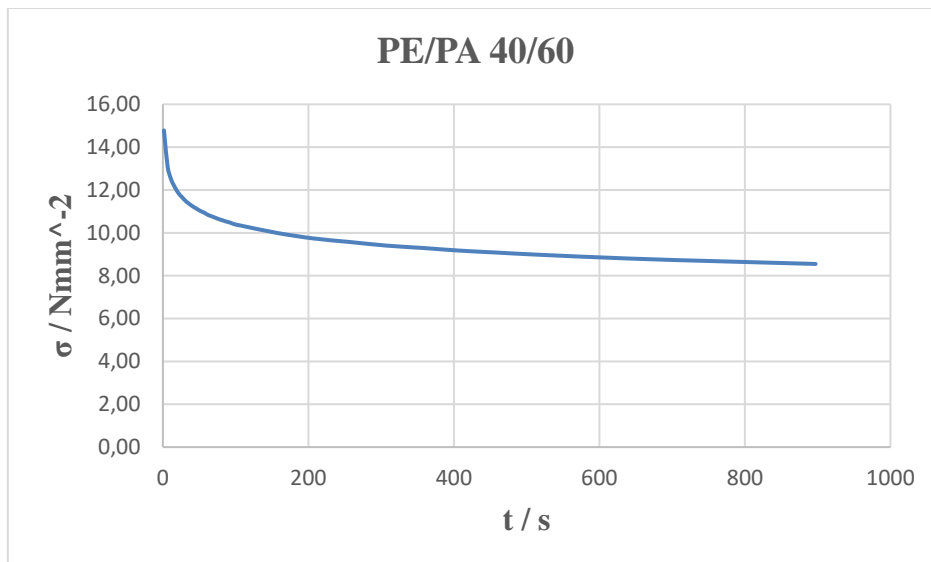
4.4. Relaksacijska svojstva ispitanih uzoraka

Relaksacijska svojstva pripremljenih uzoraka također su ispitana testom jednoosnog istezanja na mehaničkoj kidalici Zwick. Dobiveni rezultati relaksacijskog testa prikazani su na sljedećim slikama.

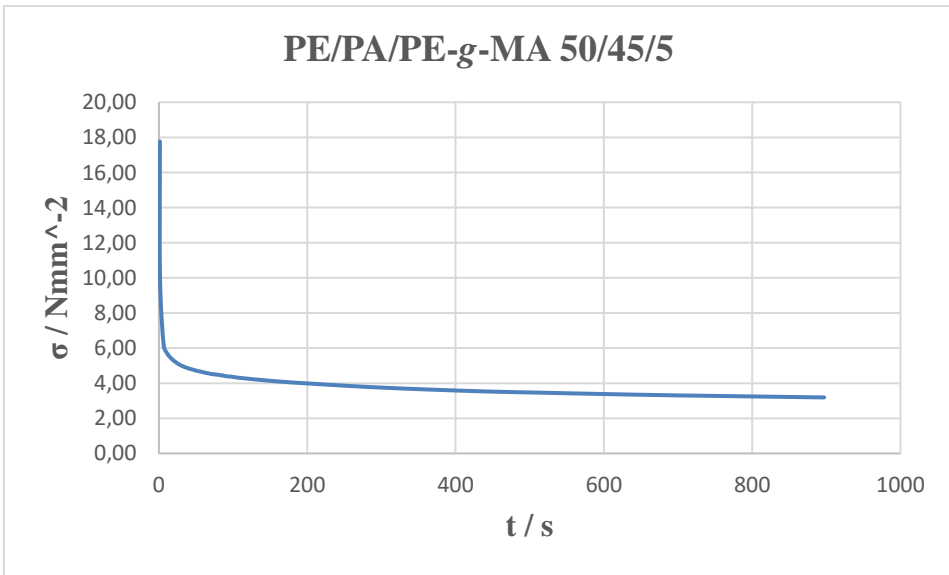
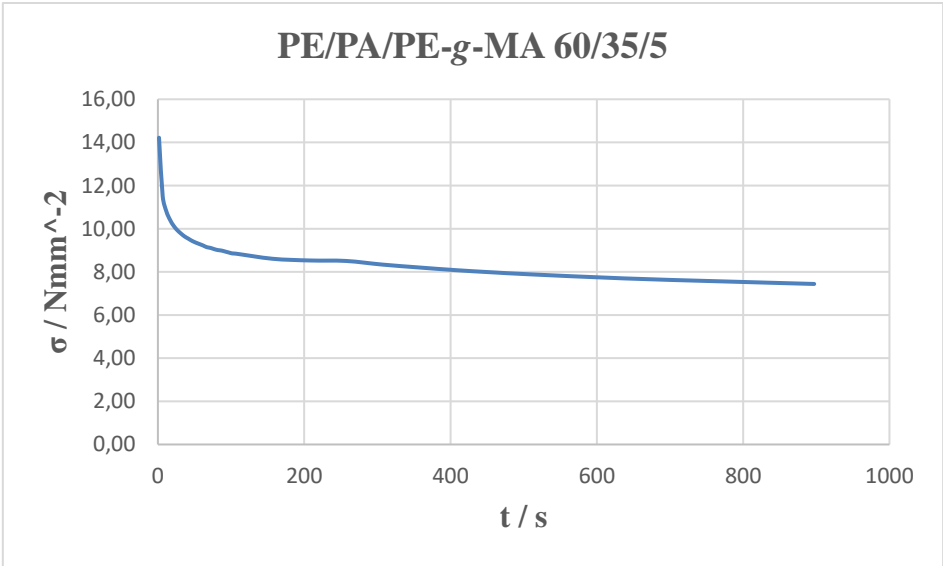
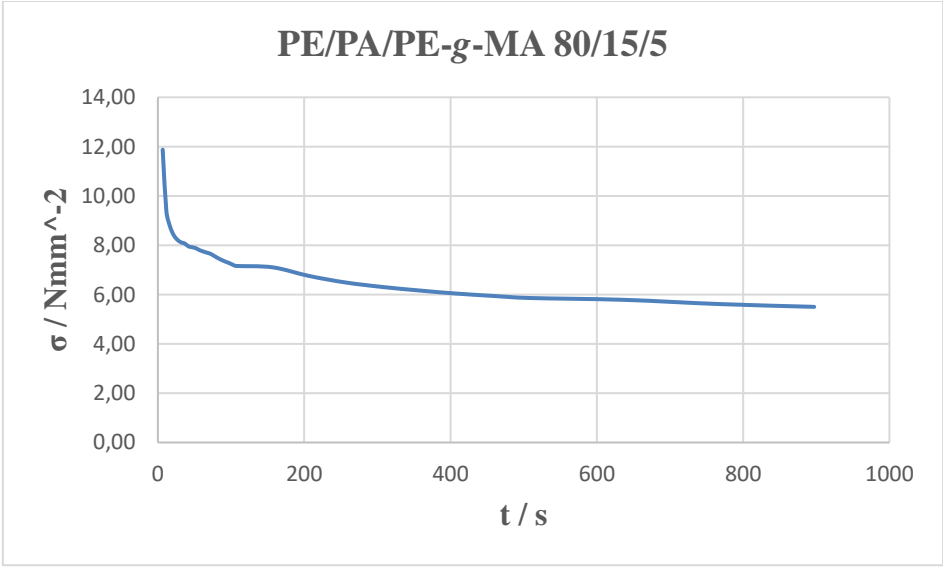


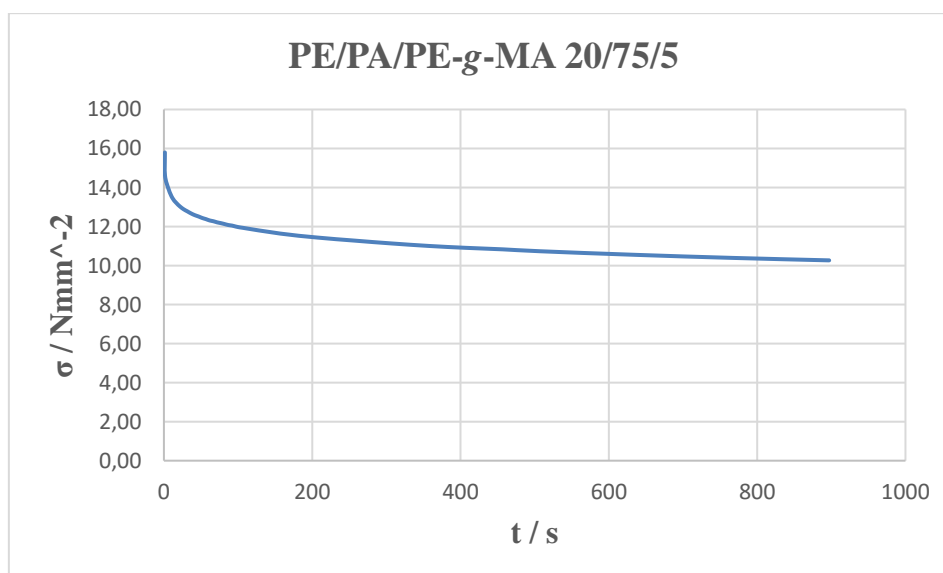
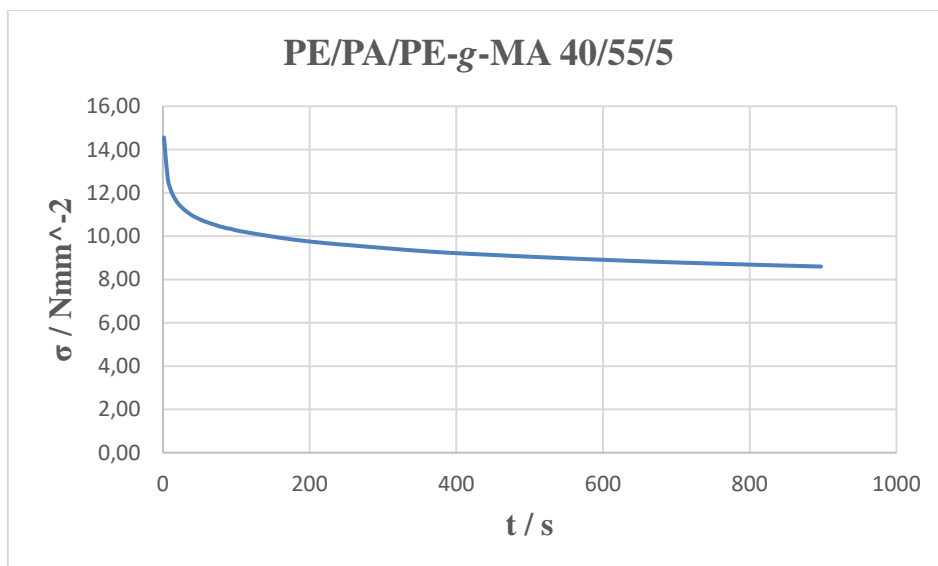
Slika 45. Promjena naprezanja s vremenom dobivena relaksacijskim testom za čiste uzorke





Slika 46. Promjena naprežanja s vremenom dobivena relaksacijskim testom za uzorke nekompatibiliziranih mješavina





Slika 47. Promjena naprezanja s vremenom dobivena relaksacijskim testom za uzorke kompatibiliziranih mješavina

Iz relaksacijskih krivulja prikazanih na slikama 45, 46 i 47 mogu se odrediti karakteristične veličine:

- σ_{H0} – početno naprezanje u materijalu nakon deformacije
- $\Delta\sigma$ – pad naprezanja u materijalu 60 s nakon početnog naprezanja;

$$\Delta\sigma = \frac{\sigma_{H0} - \sigma_{60s}}{\sigma_{H0}} * 100 \% \quad (11)$$

- σ_{ZN} – naprezanje zaostalo u materijalu nakon 900 s u odnosu na početno naprezanje;

$$\sigma_{ZN} = \frac{\sigma_{900s}}{\sigma_{H0}} * 100 \% \quad (12)$$

Izračunate karakteristične vrijednosti dobivene relaksacijskim testom prikazane su u tablici 9.

Tablica 9. Karakteristične veličine dobivene relaksacijskim testom za pojedini uzorak

Uzorci bez kompatibilizatora	$\sigma_{H0} / \text{N mm}^{-2}$	$\Delta\sigma / \%$	$\sigma_{ZN} / \%$
PE	15,16	47,03	37,82
PA	19,17	32,04	54,91
PE/PA 80/20	15,28	39,26	47,20
PE/PA 60/40	15,63	35,57	50,35
PE/PA 50/50	14,59	31,83	56,96
PE/PA 40/60	14,78	26,66	57,83
PE/PA 20/80	13,64	17,20	69,12
Uzorci s kompatibilizatorom			
PE/PA/PE-g-MA 80/15/5	11,88	35,14	45,45
PE/PA/PE-g-MA 60/35/5	14,22	35,12	52,33
PE/PA/PE-g-MA 50/45/5	17,77	74,10	17,95
PE/PA/PE-g-MA 40/55/5	14,56	27,00	59,06
PE/PA/PE-g-MA 20/75/5	15,80	22,07	64,98

U tablici 9 prikazane su izračunate vrijednosti pada naprezanja u materijalu nakon 60 sekundi ($\Delta\sigma$) te vrijednosti naprezanja zaostalog u materijalu 900 sekundi nakon početnog naprezanja (σ_{ZN}). Iz dobivenih rezultata može se vidjeti kako najmanji pad naprezanja ima uzorak nekompatibilizirane mješavine PE/PA 20/80, dok je najveći pad naprezanja prisutan kod uzorka kompatibilizirane mješavine PE/PA/PE-g-MA 50/45/5. Smanjenje naprezanja u materijalu je mjera početne brzine relaksacije te se za nekompatibilizirane mješavine može vidjeti trend pada brzine relaksacije sa smanjenjem udjela PE u uzorku. Taj trend također je vidljiv i za uzorke kompatibiliziranih mješavina, osim kod slučaja uzorka PE/PA/PE-g-MA

50/45/5 gdje je zabilježena značajno veća vrijednost brzine relaksacije u odnosu na druge kompatibilizirane, kao i nekompatibilizirane uzorke. U usporedbi sa nekompatibiliziranim uzorcima, kompatibilizirani uzorci s većinskim udjelom polietilena pokazuju nešto manje vrijednosti početne brzine relaksacije. S druge strane, vrijednosti početne brzine relaksacije veće su za kompatibilizirane mješavine sa većinskim udjelom poliamida u sustavu, u odnosu na nekompatibilizirane mješavine istog udjela. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti kako dodatkom kompatibilizatora u sustav nema jasan utjecaj na početnu brzinu relaksacije ovisno o udjelu pojedine komponente u mješavini.

Vrijednosti zaostalog napreznja nakon 900 sekundi u odnosu na početno napreznje u materijalu dobivene su prema jednadžbi 12. Napreznje zaostalo u materijalu ovisi o gibljivosti i fleksibilnosti lanaca makromolekula. Lanci polietilena fleksibilniji su od poliamidnih lanaca što pokazuju i rezultati u tablici 9. Vrijednost zaostalog napreznja kod čistog uzorka polietilena manja je u odnosu na čisti uzorak poliamida. Shodno tome se i vrijednosti zaostalog napreznja u materijalu povećavaju s padom udjela polietilena u uzorcima nekompatibiliziranih mješavina. Kod uzoraka kompatibiliziranih mješavina također se povećavaju s padom udjela polietilena, sa iznimkom kod uzorka PE/PA/PE-g-MA 50/45/5 gdje je prisutna znatno manja vrijednost u odnosu na ostale nekompatibilizirane i kompatibilizirane uzorke. Vrijednosti zaostalog napreznja za kompatibilizirane uzorke, osim za navedeni uzorak, ne razlikuju se značajno od vrijednosti za nekompatibilizirane uzorke što upućuje da dodatak kompatibilizatora ne utječe na zaostalo napreznje u pripremljenim mješavinama.

Dobiveni rezultati ispitivanja relaksacijskih svojstva pripremljenih uzoraka ne pokazuju jasan trend promjene sniženja napreznja u materijalu nakon 60 sekundi ($\Delta\sigma$) s dodatkom kompatibilizatora, dok se vrijednosti zaostalog napreznja u materijalu nakon 900 sekundi (σ_{ZN}) značajno ne razlikuju od vrijednosti za nekompatibilizirane uzorke.

U ranijem istraživanju²⁰ za iste sustave mješavina gdje je korišten PEGMA kompatibilizator, rezultati određivanja relaksacijskih svojstava (Tablica 3) upućuju da se dodatkom kompatibilizatora usporava relaksacija i povećava zaostalo napreznje. Usporedba s rezultatima iz rada Pavković²⁰ ukazuje na moguću neuspješnu kompatibilizaciju mješavina PE-g-MA kompatibilizatorom.

4.5. Učinkovitost kompatibilizacije

Kompatibilizacija nemješljivih polimernih mješavina kompleksan je proces čija svrha je poboljšanje interakcija na međupovršini dviju međusobno nemješljivih polimernih faza. Reaktivni kompatibilizator koji se dodaje u sustav tijekom procesa miješanja smješta se na međupovršinu pritom smanjujući međupovršinsku napetost. Kao rezultat kompatibilizacije, mješavina koja bi inače pokazivala lošija svojstva u odnosu na čiste komponente, zbog pospješених međupovršinskiх interakcija, ipak posjeduje pogodna primjenska svojstva.

Postoji niz čimbenika koji mogu utjecati na smještanje kompatibilizatora na međupovršinu te njegovu učinkovitost u poboljšanju interakcija na međupovršini. Neki od važnijih čimbenika analizirani su u nastavku.

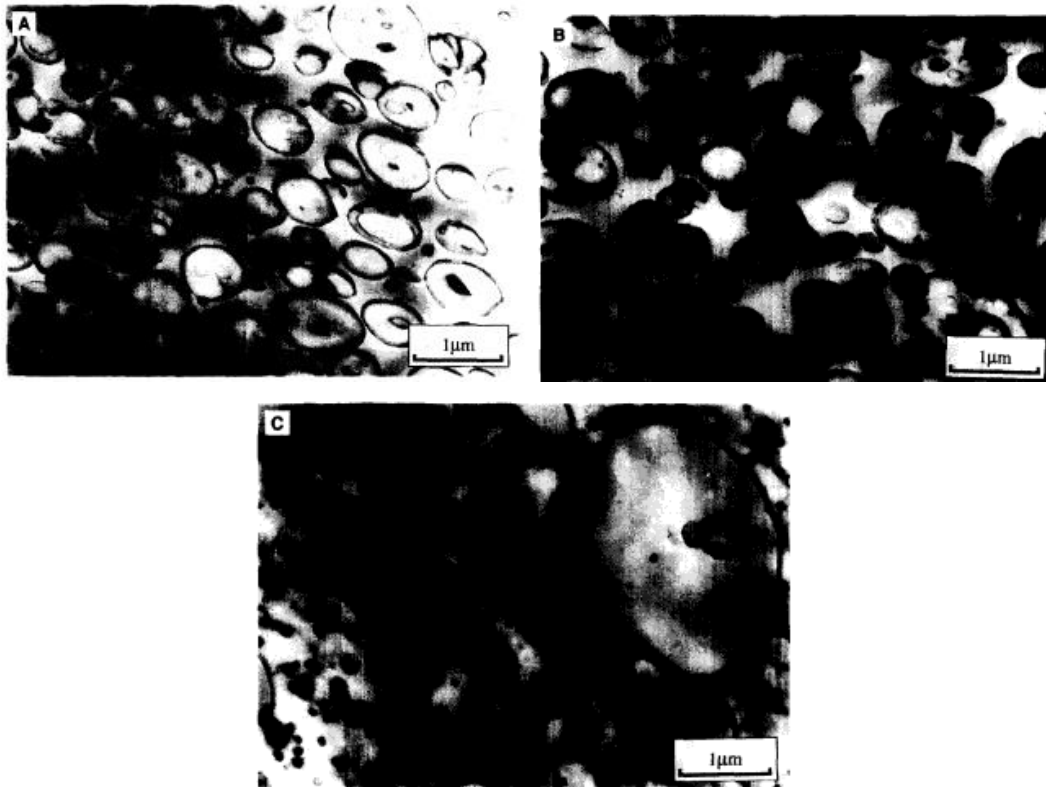
1) Nekompatibilnost kemije polimera

Zbog ograničenih entropijskih doprinosa polimera tijekom procesa miješanja, većina mješavina polimera je nekompatibilna, a formirane mješavine pokazuju lošija svojstva u odnosu na čiste polimerne komponente.²² Polietilen i poliamid posjeduju različite kemijske strukture i molekulske mase (poglavlje 2.1. i 2.2.) što dovodi do razlika u pokretljivosti lanaca, stupnja kristalnosti i reoloških ponašanja. Te izvorne nekompatibilnosti mogu ograničiti sposobnost kompatibilizatora da postigne učinkovitu kompatibilizaciju mješavine.

2) Procesni uvjeti i način pripreme mješavina

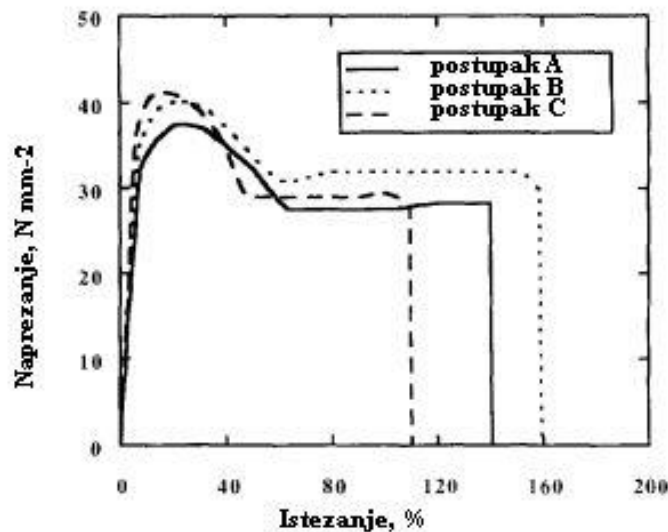
Uvjeti pripreme uzoraka, poput temperature, smične brzine, prisutnosti katalizatora, vremena miješanja, kao i tip te izvedba samog uređaja kojim se provodi umješavanje komponenata, mogu značajno utjecati na brzinu i doseg kemijske reakcije reaktivnog kompatibilizatora s reaktivnim skupinama polimera, te u konačnici na uspješnost kompatibilizacije. Neprikladni uvjeti pripreme mogu dovesti do neadekvatne dispergiranoosti PE-g-MA kompatibilizatora, slabe međufazne adhezije ili degradacije polimernih komponenata što rezultira neuspješnom kompatibilizacijom mješavine. Kinetiku i doseg reakcije u uređajima za miješanje ne određuju samo interdifuzija i reaktivnost komponenata mješavine, već znatan doprinos ima i mehanički inducirano miješanje.²⁴ U radu Ohlsson i suradnika²⁵ ispitivan je utjecaj različitih procesa miješanja na morfologiju i svojstva kompatibiliziranih polietilen/poliamid mješavina. Rezultati istraživanja pokazali su kako se morfologije i svojstva pripremljenih polimernih mješavina mogu značajno razlikovati ovisno o odabranom postupku miješanja. Mješavine su pripremljene na tri različita načina:

miješanjem tri komponente u jednom koraku (postupak A), miješanjem prethodno pripremljene mješavine SEBS-MA i PP s PA6 (postupak B) i miješanje prethodno pripremljene mješavine SEBS-MA i 1/3 ukupne količine PA6 s PP i ostatkom PA6 (postupak C). Morfologija pripremljenih mješavina određivana je tehnikom transmisivske elektronske mikroskopije (TEM), a dobivene mikrografije prikazane su na slici 48.



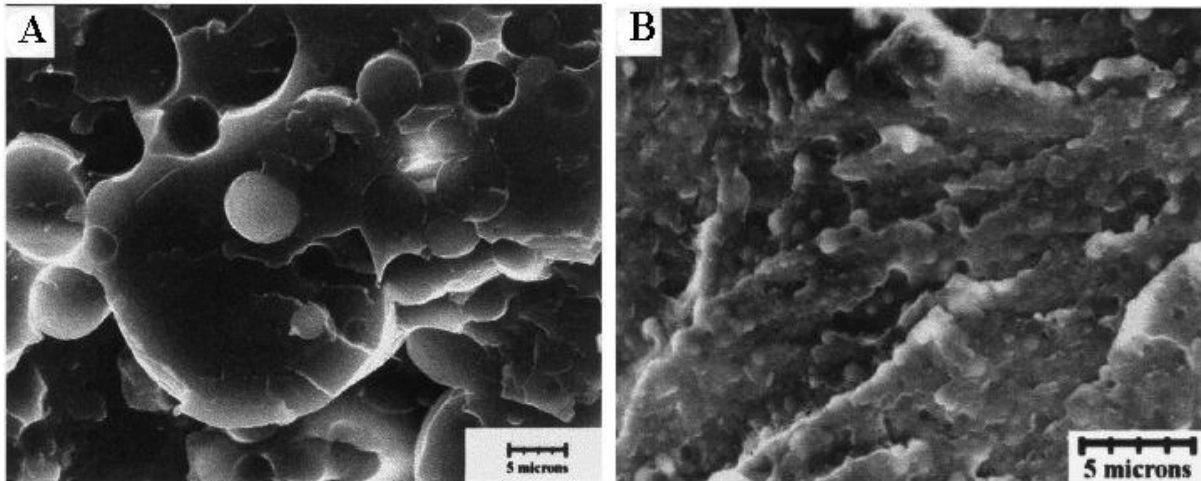
Slika 48. TEM mikrografije uzoraka PP/PA6/SEBS-MA mješavina pripremljenih različitim postupcima pripreme (A – postupak A, B – postupak B i C – postupak C)²⁵

Sve mješavine sadržavale su dispergirane domene PA6 okružene međufazom na kojoj se nalazio kompatibilizator SEBS-MA. Morfologije mješavina dobivenih postupkom A i postupkom B bile su vrlo slične, dok je u odnosu na njih morfologija mješavine dobivene postupkom C uvelike razlikovala. Mješavina dobivena postupkom C sadržavala je domene dispergirane faze dviju jasno razlučivih faza s česticama vidljivo većih dimenzija. Kod postupka C značajna frakcija kompatibilizatora završio je u malim, dobro dispergiranim faznim domenama, umjesto na međupovršini. Posljedično je i mješavina pripremljena postupkom C pokazala manje prekidno istežanje u odnosu na mješavine dobivene postupcima A i B (Slika 49).²⁵



Slika 49. Krivulje naprezanje-istezanje pri sobnoj temperaturi za mješavine pripremljene postupcima A, B i C²⁵

U jednom drugom radu²⁶ proučavan je učinak brzine difuzije kompatibilizatora na međupovršinu. Mješavina polietilena i polistirena, kompatibilizirana polietilen-*g*-polistirenom, pripremljena je miješanjem mlinom sa valjcima te dvopužnim ekstruderom. Mješavina dobivena mlinom pokazala je finiju morfologiju u odnosu na mješavinu dobivenu dvopužnim ekstruderom, koja je imala neravnotežnu fibrilnu morfologiju. Autori su sugerirali da je razlika u morfologiji posljedica duljeg vremena miješanja kod mlina, u odnosu na vrijeme miješanja u ekstruderu, što je omogućilo potpunu difuziju dodanog kompatibilizatora na međupovršinu dviju polimernih faza.²⁶ U radu Kelar i suradnika²⁷ pripremljene su mješavine LDPE i PA6 kompatibilizirane s LDPE-*g*-MAH, prethodno pripremljenim reaktivnom ekstruzijom. Kompatibilizacija mješavina provedena je pri 220 °C u inertnoj atmosferi dušika pomoću modificiranog Brabender ekstrudera, u jednom slučaju opremljenog s tipičnim jednopužnim vijcima za ekstruziju te u drugom slučaju opremljenog s dinamičkom miješalicom. Rezultati SEM analize uzoraka kompatibiliziranih LDPE/PA6/LDPE-*g*-MAH mješavina (Slika 50) pokazali su grubu morfologiju te lošu adheziju na međufazi za uzorke pripremljene s tipičnim pužnim vijcima, što upućuje na to da je jednopužni ekstruder niskoučinkovita miješalica za mehanokemijsku kompatibilizaciju međusobno nemješljivih polimernih mješavina. Korištenje ekstrudera opremljenog s dinamičkom miješalicom bitno poboljšava adheziju između komponenata, te rezultira finom morfologijom sustava (Slika 50), što se ujedno i odražava dobrim mehaničkim svojstvima takve mješavine.²⁷



Slika 50. SEM mikrografije uzoraka LDPE/PA6/LDPE-g-MAH 55/40/5 pripremljenih tipičnim jednopužnim ekstruderom (A) i ekstruderom s dinamičkom miješalicom (B)²⁷

Shodno dosadašnjim literaturnim spoznajama, neprikladni uvjeti pripreme mješavina PE/PA istraživanim u ovom radu mogući su uzrok neadekvatne dispergiranosti PE-g-MA kompatibilizatora, slabe međufazne adhezije ili degradacije polimernih komponenata što rezultira neuspješnom kompatibilizacijom mješavine.

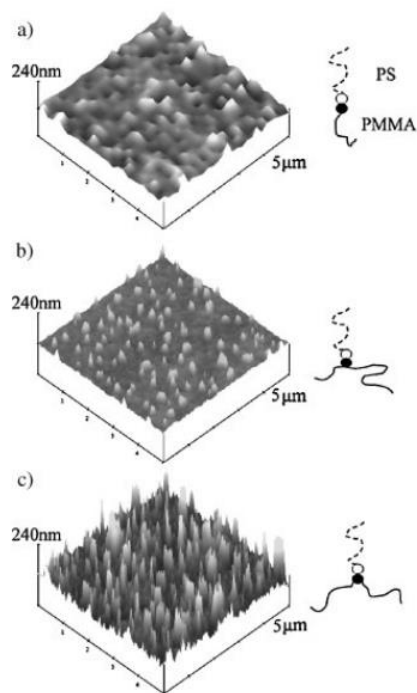
3) Količina dodanog kompatibilizatora

Prikladna količina kompatibilizatora bitna je za postizanje učinkovite kompatibilizacije. U slučaju preniske količine kompatibilizatora postoji mogućnost da se neće osigurati dovoljno reaktivnih mjesta za uspostavljanje međufaznih interakcija između PE i PA. Nedovoljna količina kompatibilizatora može ograničiti sposobnost smanjenja međupovršinske napetosti i promicanje mješljivosti na molekularnoj razini. Tako primjerice kod sustava u kojima se kao kompatibilizator dodavaju diblok kopolimeri, dolazi do poboljšanja vlačnih svojstava mješavina sa količinom kompatibilizatora, sve dok ne dođe do zasićenja međufaznog područja kopolimerom, nakon čega se počinju stvarati micelle u barem jednoj od polimernih faza. Nakon određene količine dodanog kopolimera, koja odgovara području manjih masenih udjela (ispod 10 %), javlja se plato, odnosno vlačna svojstva mješavine dosežu maksimum te se ne mijenjaju s daljnjim povećanjem koncentracije kopolimera.²³

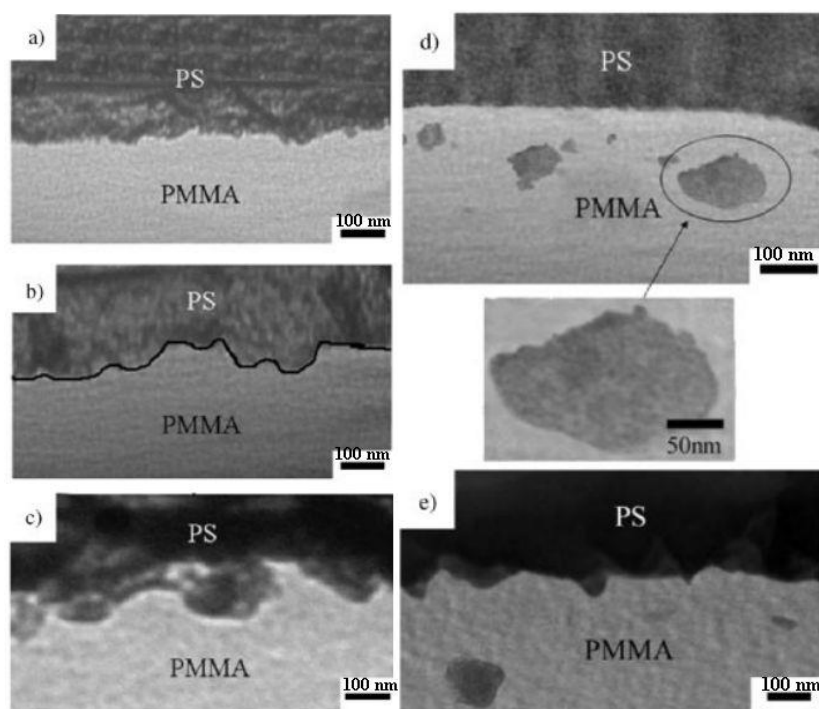
Prema tome se može reći kako s ciljem postizanja bolje kompatibilizacije mješavine postoji određena optimalna količina kompatibilizatora, ovisno o pojedinom sustavu polimera u koji se dodaje.

4) Arhitektura kompatibilizatora i gustoća graftiranja kompatibilizatora

Reaktivnost skupina maleinskog anhidrida s funkcionalnim skupinama poliamida ključna je za učinkovitu kompatibilizaciju. Raspodjela skupina maleinskog anhidrida duž polietilenskog lanca PE-g-MA kompatibilizatora utječe na njihovu dostupnost za reakciju s poliamidom. Jednolika distribucija promiče učinkovite interakcije, dok lokalizirano grupiranje ili neravnomjerna distribucija mogu ograničiti uspjeh kompatibilizacije. Istodobno, gustoća graftiranih skupina maleinskog anhidrida duž polietilenskog lanca PE-g-MA utječe na dostupnost reaktivnih mjesta za reakcije s poliamidom. Veća gustoća graftiranja pruža više potencijalnih reakcijskih mjesta, što dovodi do poboljšane međupovršinske adhezije i bolje kompatibilnosti PE i PA faze i obratno. Dosadašnja istraživanja pokazala su da je učinkovitost kompatibilizacije uvelike ovisna o koncentraciji reaktivnih skupina graftiranih duž glavnog lanca reaktivnog kompatibilizatora, pri čemu se bolja kompatibilizacija mješavina postiže s porastom koncentracije reaktivnih skupina.¹⁰ U radu Kim i suradnika²⁹ ispitivan je utjecaj arhitekture lanaca *in situ* formiranih kopolimera na morfologiju međupovršine u reaktivno kompatibiliziranim mješavinama. Mješavina u istraživanju sastojala se od monofunkcionaliziranog polistirena s terminiranim glicidil metakrilatom (PS-GMA) i poli(metil metakrilata) s karboksilnom skupinom (PMMA-COOH) kod koje su se položaji karboksilne skupine nalazile na jednoj trećini, na središtu (kopolimer Y-oblika) te na kraju PMMA lanca (diblok kopolimer) (Slika 51). Uzorcima mješavina ispitivana je topografija, odnosno hrapavost površine pomoću mikroskopa atomskih sila (AFM) te morfologija transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM). Rezultati istraživanja pokazali su značajni utjecaj arhitekture kopolimernog lanca na međupovršini na reakciju između kompatibilizatora i polimerne faze te na hrapavost međufaze (Slika 51). Autori navode kako je količina *in situ* formiranih cijepljenih kopolimera Y-oblika bila manja u odnosu na druga dva kopolimera, međutim suprotno tome, generirana međufaza bila je veća kod kopolimera Y-oblika uz pojavu mikroemulzija koje doprinose međufaznoj adheziji (Slika 52 d i e). To upućuje kako veći učinak na hrapavost međupovršine u ovom slučaju ima arhitektura lanaca, nego količina *in situ* formiranog kopolimera.²⁹

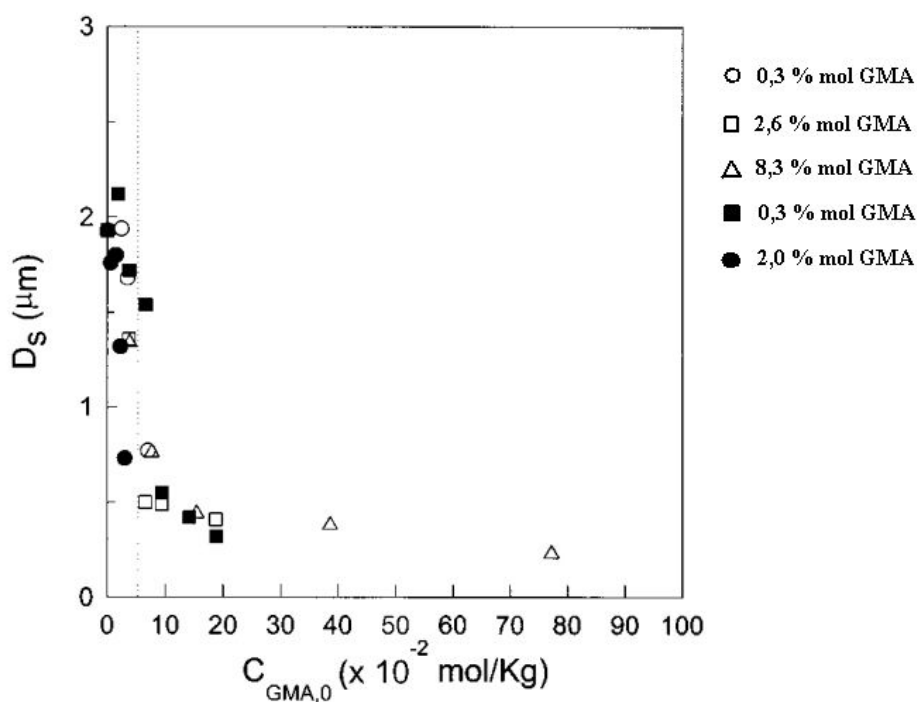


Slika 51. AFM slike površina uzoraka s diblok kopolimerom (a), kopolimerom s karboksilnom skupinom na 1/3 položaju (b) i kopolimerom Y-oblika (c) te arhitekture njihovih lanaca²⁹



Slika 52. TEM mikrografije uzoraka s diblok kopolimerom (a), kopolimerom s karboksilnom skupinom na 1/3 položaju (b) i kopolimerom Y-oblika s tri različita vremena reakcije [(c) 25 h, (d) 32 h i (e) 50 h]²⁹

Također, Jeon i suradnici su istražili utjecaj brzine kemijske reakcije na morfologiju reaktivnih mješavina³⁰. U istraživanju su korištene mješavine monokarboksilnog polistirena (PS-mCOOH) i poli(metil metakrilata) kompatibilizirane s poli(metil metakrilat-*ran*-glicidil metakrilatom) (PMMA-GMA) kao *in situ* kompatibilizatorom. Rezultati istraživanja pokazali su da je brzina reakcije, uz količinu PMMA-GMA i molekulsku masu kompatibilizatora, ovisna i o molarnoj koncentraciji GMA skupina na PMMA-GMA lancu. Za mješavine PMMA-GMA koje posjeduju nižu molarnu koncentraciju GMA postoji kritična vrijednost iznad koje se javlja oštar pad prosječne veličine domena dispergirane faze (D_s), a s porastom molarne koncentracije GMA u PMMA-GMA, dolazi do daljnjeg smanjenja D_s vrijednosti (slika 53). Autori uz to navode kako međufazna reakcija graftiranja između PS-mCOOH i PMMA-GMA nije pod difuzijskom već pod reakcijskom kontrolom te da je u slučaju premale brzine reakcije količina *in situ* nastalog PMMA-*g*-PS nedovoljna za sprječavanje koalescencije, što posljedično rezultira grubom morfologijom mješavine.³⁰



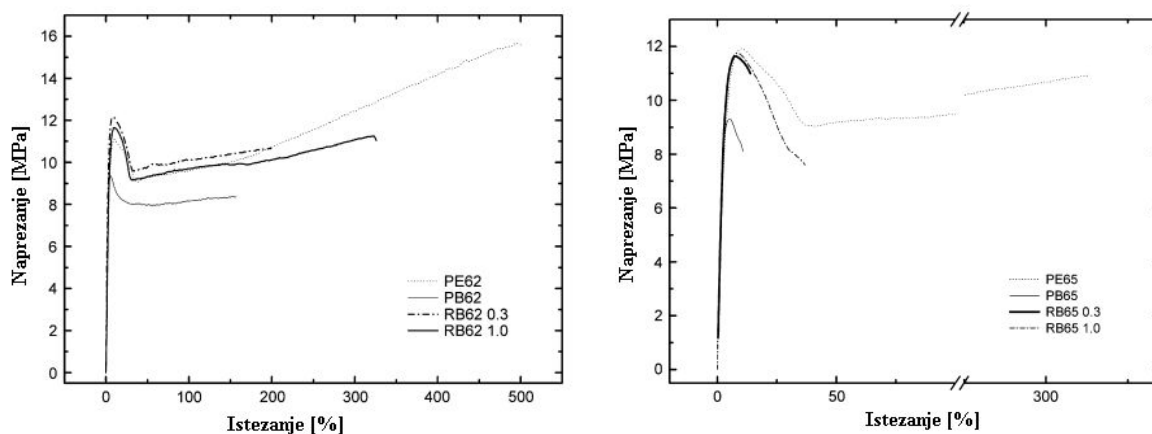
Slika 53. Graf ovisnosti prosječne veličine domena dispergirane faze (D_s) u PS-mCOOH/(PMMA+PMMA-GMA) reaktivnim mješavinama o molarnoj koncentraciji GMA u PMMA-GMA kompatibilizatoru³⁰

Od strane proizvođača, za u ovom radu korišten kompatibilizator, nije navedena gustoća graftiranja reaktivnih skupina. Moguće je da je nedostatna količina graftiranih skupina

maleinskog anhidrida (MA) ili njihov raspored duž lanca razlog dobivenog slabog učinka kompatibilizatora PE-g-MA. Stoga, važni elementi koje treba uzeti u obzir pri kompatibilizaciji mješavine reaktivnim kompatibilizatorom uključuju njegovu prirodu, oblik i količinu funkcionalnih skupina prisutnih na njegovom glavnom lancu.

5) Molekulska masa kompatibilizatora

Molekulska masa PE-g-MA utječe na njegovu sposobnost da migrira i da se dispergira između polimernih faza. Prikladna molekulska masa omogućuje učinkovito smještanje na međupovršinu, dopuštajući skupinama anhidrida maleinske kiseline da reagiraju s poliamidom. Nadalje, viskoznost taline linearnog reaktivnog polimera niža je od one kod gotovih blok ili cijepljenih kopolimera, barem u slučaju kada su blokovi gotovih kopolimera i reaktivni „blokovi“ kod reaktivnog polimera sličnih molekulskih masa. Polimeri nižih molekulskih masa će difundirati većom brzinom prema međupovršini što je od iznimne važnosti s obzirom na kratko vrijeme pripreme mješavina kod reaktivne kompatibilizacije.²³ S druge strane, kopolimeri većih molekulskih masa, odnosno s većom duljinom graftiranih lanaca mogu se učinkovitije zapetljati s lancima jedne faze i tako poboljšati adheziju na međupovršini između dviju faza kao što je istraženo u radu Díaz i suradnika²⁸. Na slici 54 prikazane su krivulje dobivene statičkim vlačnim testom za pojedine uzorke korištenih u istraživanju.



Slika 54. Krivulje naprezanje-istezanje za homopolimere (PE62 i PE65), nekompatibilizirane mješavine (PB62 i PB65) i reaktivno kompatibilizirane mješavine s različitim udjelom korištenog katalizatora (RB62 i RB65)²⁸

Mješavine RB62 dobivene su kompatibilizacijom pomoću dugolančanog graft kopolimera, dok je za mješavine RB65 bio korišten kratkolančani graft kopolimer. Rezultati statičkog vlačnog testa pokazali su značajno veće vrijednosti prekidnog istezanja kod mješavina kompatibiliziranih dugolančanim graft kopolimerom (Slika 54) što je posljedica veće međufazne adhezije.²⁸

Unatoč tome što bi kompatibilizatori većih molekulskih masa mogli ponuditi prednosti u vidu boljih mehaničkih svojstva, oni potencijalno mogu usporiti kinetiku reakcije i tako ograničiti učinkovitost reaktivnih interakcija. Suprotno, polimeri nižih molekulskih masa mogu omogućiti bolju kinetiku reakcije radi brže difuzije makromolekula, ali isto tako mogu uzrokovati određena ograničenja kod konačnih mehaničkih svojstva mješavina.

Sukladno podacima iz literature, optimiziranjem molekulske mase PE-g-MA te njegove strukture, uključujući gustoće graftiranja, i raspodjele skupina maleinskog anhidrida na glavnom lancu, mogla bi se poboljšati učinkovitost kompatibilizacije PE/PA mješavina istraživanih u ovom radu. Osim toga, bitno je uzeti u obzir i druge čimbenike koje je potrebno pažljivo optimirati, kao što su uvjeti pripreme, način pripreme uzoraka, sastav mješavine i specifične karakteristike polimera kako bi se postigla što uspješnija kompatibilizacija te u konačnici željena svojstva polimernih mješavina.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitan je učinak kompatibilizatora na osnovi maleinskog anhidrida na mehanička svojstva i morfologiju mješavina polietilena i otpadnog poliamidnog praha. Ispitivanja su provedena na uzorcima nekompatibiliziranih PE/PA mješavina te na uzorcima kompatibiliziranih PE/PA/PE-*g*-MA mješavina. Rastezna i relaksacijska svojstva bila su ispitana na mehaničkoj kidalici jednoosnim aksijalnim testom, a analiza morfologije uzoraka provedena je metodom pretražne elektronske mikroskopije (SEM).

- ❖ Bez obzira na udio PE i PA u mješavinama, na SEM mikrografijama nije vidljiv učinak kompatibilizatora PE-*g*-MA u PE/PA. Pripremljeni uzorci pokazuju grubu morfologiju te je prisutna fazna separacija.
- ❖ Dodatkom PE-*g*-MA kompatibilizatora ne dolazi do značajnog poboljšanja mehaničkih svojstva PE/PA mješavina. Većina kompatibiliziranih mješavina pokazuju lošija mehanička svojstva u odnosu na nekompatibilizirane sustave.
- ❖ Vrijednosti prekidnog naprezanja (σ_p) u mješavinama s udjelom PE od 20 i 80 % povećavaju se dodatkom PE-*g*-MA kompatibilizatora, dok kod ostalih kompatibiliziranih mješavina vrijednost prekidnog naprezanja pada.
- ❖ Vrijednosti prekidnog istezanja (ε_p) kompatibiliziranih mješavina s udjelom PE od 40 do 80 % manja su u odnosu na nekompatibilizirane mješavine istog sastava. Jedino sustav s udjelom 20 % PE pokazuje porast prekidnog istezanja s dodatkom kompatibilizatora.
- ❖ Kod mješavina s udjelom PE od 60 do 80 % dodatkom kompatibilizatora PE-*g*-MA dolazi do smanjenja Youngovog modula (E), odnosno smanjuje se krutost materijala. Kod mješavina s udjelom PE od 20 do 40 % krutost materijala raste s dodatkom kompatibilizatora, dok se kod mješavina s udjelom PE od 50 % Youngov modul značajno ne mijenja.
- ❖ Rezultati određivanja relaksacijskih svojstava mješavina ne pokazuju jasan utjecaj dodatka kompatibilizatora u sustav na usporavanje ili ubrzavanje relaksacije i na povećanje ili smanjenje zaostalog naprezanja.
- ❖ Unatoč tome što rezultati SEM analize i ispitivanja relaksacijskih svojstava ne upućuju na uspješnost kompatibilizacije, mješavine PE/PA/PE-*g*-MA 20/75/5 te PE/PA/PE-*g*-MA 80/15/5 ipak pokazuju određeno poboljšanje mehaničkih svojstva. Prema tome se može zaključiti kako je kompatibilizacija postignuta do određene mjere.

- ❖ Učinkovitost kompatibilizacije mogla bi se pospješiti optimiranjem procesnih i uvjeta obrade te povećanjem molekulske mase samog kompatibilizatora PE-g-MA, gustoće grafitiranja i raspodjele reaktivnih skupina maleinskog anhidrida na glavnom lancu.

6. LITERATURA

1. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997.
2. URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=49145> (pristupljeno 8.3.2023.)
3. URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49115> (pristupljeno 8.3.2023.)
4. URL: <https://i.materialise.com/blog/en/how-professional-3d-printing-works/>
(pristupljeno 28.3.2023.)
5. Gomes, P. C., Piñeiro, O. G., Alves, A. C., Carneiro, O. S., On the Reuse of SLS Polyamide 12 Powder, *Materials* 2022, 5486.
6. Govorčin Bajsić, E., Polimerne mješavine, skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
7. Khan, I., Mansha, M., Jafar Mazumder, M. A., Polymer Blends, *Functional Polymers. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*, Springer (2018) 513–549.
8. Jabbar Braihi, A., Lec. 12 Compatibility of Polymer Blends;
URL: <https://studylib.net/doc/6685933/compatibilizer> (pristupljeno 11.4.2023.)
9. Silva, J. M., The role of interfacial elasticity on the rheological behaviour of polymer blends, Universidade do Minho, Braga, 2009.
10. Beck Tan, N. C., Reactive Compatibilization in Immiscible Polymer Blends, The University of Maryland, 1994.
11. Koning, C., Van Duin, M., Pagnoulle C., Jérôme, R., Strategies for Compatibilization of Polymer Blends, *Progress in polymer science*, vol 23, iss. 4 (1998) 707-757.
12. Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, sveučilišni udžbenik, Kemijsko tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, 2010.
13. Marković, G., Marinović-Cincović, M., Jovanović, V., Samaržija-Jovanović, S., Polymer characterization (II), *Polymer science: research advances, practical applications and educational aspects*, Formatex Research Center (2016) 397-403.
14. Grosso, M. and Maffettone, P.L.: Fourier Transform Rheology: A New Tool to Characterize Material Properties, Napulj, 2011.

15. Joy, D. C. , Bradbury, S., Ford, B. J., Scanning electron microscope, Encyclopedia Britannica, 2023;
URL: <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope> (pristupljeno 26.4.2023.)
16. Seier, M., Stanic, S., Koch, T., Archodoulaki, V.-A., Effect of Different Compatibilization Systems on the Rheological, Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene/Polystyrene Blends, *Polymers* (2020) 12, 2335.
17. Ku Marsilla, K. I., Verbeek, C. J. R., Blends of linear-low-density polyethylene and thermoplastic bloodmeal using maleic anhydride grafted polyethylene as compatibilizer, *Quality of life through chemical engineering* (2012) 59-70.
18. Fatimah, A. R. H., Supri, A. G., Firuz, Z., The Effect of Polyethylene-grafted-Maleic Anhydride as Compatibilizer on Properties of Recycled High Density Polyethylene/Ethylene Vinyl Acetate/Taro Powder (*Colocasia esculenta*) Composites, *Journal of Advanced Research in Material Science*, Vol. 10, No. 1 (2015) 26-39.
19. Kahar, A. W. M., Ismail, H., Othman, N., Effects of Polyethylene-Grafted Maleic Anhydride as a Compatibilizer on the Morphology and Tensile Properties of (Thermoplastic Tapioca Starch)/(High-Density Polyethylene)/(Natural Rubber) Blends, *Journal of Vinyl and Additive Technology* (2012) 65-70.
20. Pavković, I., Učinak kompatibilizacije polietilena s otpadnim poliamidnim prahom na morfologiju i mehanička svojstva mješavina, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2022.
21. Hejda, F., Solař, P., Kousal, J., Surface Free Energy Determination by Contact Angle Measurements – A Comparison of Various Approaches, *WDS'10 Proceedings of Contributed Papers, Part III* (2010) 25-30.
22. Wei, B., Lin, Q., Zheng, X., Gu, X., Zhao, L., Li, J., Li, Y., Reactive Splicing Compatibilization of Immiscible Polymer Blends: Compatibilizer Synthesis in the Melt State and Comaptibilizer Architecture Effects, *Polymer* 185 (2019) 121952.
23. Koning, C., Van Duin, M., Pagnoulle, C., Jerome, R., Strategies for Compatibilization of Polymer Blends, *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 23 (1998) 707-757.

24. Litmanovich, A. D., Platé, N. A., Kudryavtsev, Y. V., Reactions in polymer blends: interchain effects and theoretical problems, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 915-970.
25. Ohlsson, B., Hassander, H., Törnell, B., Effect of the mixing procedure on the morphology and properties of compatibilized polypropylene/polyamide blends, *Polymer* Vol. 39 No. 22 (1998) 4715-4721.
26. Markham, R. L., Introduction to Compatibilization of Polymer Blends, *Advances in Polymer Technology*, Vol. 10, No. 3 (1990) 231-236.
27. Kellar, K., Jurkowski, B., Preparation of functionalised low-density polyethylene by reactive extrusion and its blend with polyamide 6, *Polymer* 41 (2000) 1055-1062.
28. Díaz, M. F., Barbosa, S. E., Capiati, N. J., Reactive compatibilization of PE/PS blends. Effect of copolymer chain length on interfacial adhesion and mechanical behaviour, *Polymer* 48 (2007) 1058-1065.
30. Jeon, H. K., Kim, J. K., Effect of Reaction Rate on Morphological Change of Reactive Blends, *Macromolecules* (2000) 33, 22, 8200-8210.

