

# Učinak kompatibilizatora na osnovu maleinskog anhidrida na toplinska svojstva i stabilnost mješavina polietilena i otpadnog poliamidnog praha

---

**Delač, Vanessa**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2024**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:241008>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-29**



**FKITMCMXIX**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Vanessa Delač

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja **Vanessa Delač**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 29. kolovoza 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Izv. prof. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović, Sveučilište u  
Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Prof. dr. sc. Zvezdana Findrik Blažević, Sveučilište u  
Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
(zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog  
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 3. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Vanessa Delač

**UČINAK KOMPATIBILIZATORA NA OSNOVU MALEINSKOG ANHIDRIDA NA  
TOPLINSKA SVOJSTVA I STABILNOST 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

izv. prof. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

doc. dr. sc. Iva Movre Šapić

Zagreb, rujan 2024.

*Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević na predloženoj temi, stručnom vodstvu, pomoći prilikom izrade ovog diplomskog rada i razumijevanju.*

*Hvala ostalim profesorima i suradnicima sa zavoda na pomoći, pristupačnosti te ugodnoj atmosferi prilikom izrade ovoga rada.*

*Od srca najveće hvala mojoj obitelji i Simonu koji su mi pružili neizmjernu pomoć i podršku u svakom trenutku mog školovanja i života.*

## SAŽETAK

U ovom radu ispitan je utjecaj kompatibilizatora poli(etilen-*g*-maleinskog anhidrida) (PE-*g*-MA) na toplinska svojstva i stabilnost mješavina polietilena (PE) i otpadnog poliamidnog praha (PA). Uzorci su pripremljeni umješavanjem na Brabender gnjetilici i prešanjem na hidrauličkoj preši. Toplinska svojstva polimera u ovom radu određivana su pomoću tehnike diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i dinamičko mehaničke analize (DMA), a toplinska stabilnost pomoću termogravimetrijske analize (TGA).

Rezultati DSC analize pokazali su kako miješanje polimera PE i PA u različitim omjerima kao ni dodatak kompatibilizatora ne utječu znatno na talište i kristalište PE i PA faze u mješavinama. Također, prisutnost PE otežava stvaranje kristalne faze PA u mješavinama bez i s kompatibilizatorom.

TGA analizom utvrđeno je da je početak gubitka mase u kompatibiliziranim mješavinama pomkanut na niže temperature u odnosu na odgovarajuće mješavine bez kompatibilizatora što upućuje na to da ne dolazi do povećane interakcije između komponenata mješavina koju promiče kompatibilizator.

Uspoređujući rezultate DMA analize mješavina bez i s kompatibilizatorom nije vidljiva veća razlika, odnosno kompatibilizator PE-*g*-MA ne pospješuje mješljivost PE i PA.

**Ključne riječi:** kompatibilizacija, PA, PE, PE-*g*-MA, toplinska svojstva, toplinska stabilnost

## **ABSTRACT**

In this thesis, the influence of compatibilizer PE-g-MA on thermal properties and stability of polyethylene (PE) and waste polyamide powder (PA) blends were investigated. Samples were prepared by mixing in a Brabender kneader and pressing with a hydraulic press. The thermal properties of polymers were investigated using differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA) and thermal stability was determined using thermogravimetric analysis (TGA).

The results of the DSC analysis showed that the mixing of PE and PA polymers in different proportions as well as the addition of compatibilizer do not significantly affect the melting point and crystallinity of the PE and PA phases. Also, the presence of PE limits the crystallization of PA in blends without and with compatibilizer.

TGA analysis determined that the onset of mass loss in compatibilized blends was shifted to lower temperatures compared to the corresponding blends without compatibilizer, indicating that there is no increased interaction between the blend components promoted by the compatibilizer.

Comparing the results of the DMA analysis of blends without and with a compatibilizer, no significant difference is observed, meaning that the PE-g-MA compatibilizer does not enhance the miscibility of PE and PA.

**Keywords:** compatibilization, PA, PE, PE-g-MA , thermal properties, thermal stability

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Polietilen.....	2
2.1.1. Vrste i svojstva polietilena.....	2
2.1.2. Proizvodnja .....	4
2.2. Poliamid.....	4
2.2.1. Vrste poliamida .....	5
2.2.2. Svojstva poliamida.....	6
2.2.3. Poliamid za 3D tiskanje .....	7
2.3. Polimerne mješavine.....	9
2.3.1. Tipovi polimernih mješavina .....	9
2.3.1.1. Mješljive mješavine .....	9
2.3.1.2. Djelomično mješljive mješavine .....	9
2.3.1.3. Nemješljive mješavine .....	9
2.4. Kompatibilizacija.....	10
2.4.1. Nereaktivna kompatibilizacija .....	10
2.4.2. Reaktivna kompatibilizacija.....	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	12
3.1. Materijali .....	12
3.2. Priprava uzorka.....	12
3.3. Metode karakterizacije .....	14
3.3.1. Određivanje kontaktnog kuta i slobodne površinske energije .....	14
3.3.2. Određivanje toplinskih svojstava diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom .....	16
3.3.3. Određivanje toplinskih svojstava dinamičko mehaničkom analizom.....	17



3.3.4. Određivanje toplinske stabilnosti termogravimetrijskom analizom .....	18
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	19
4.1. Slobodna površinska energija .....	19
4.2. Određivanje toplinskih svojstava polimera .....	20
4.2.1. Fizička i fazna stanja i prijelazi .....	20
4.2.2. Rezultati DSC analize .....	20
4.2.2.1. Rezultati DSC analize polimera PE, PA i kompatibilizatora PE-g-MA .....	20
4.2.2.2. Rezultati DSC analize mješavina PE/PA .....	25
4.2.2.3. Rezultati DSC analize mješavina PE/PA/PE-g-MA .....	27
4.2.2.4. Kristalnost polimernih faza u mješavinama .....	30
4.3. Određivanje toplinske stabilnosti polimera .....	35
4.3.1. Određivanje toplinske stabilnosti polimera PE, PA i kompatibilizatora PE-g-MA .....	35
4.3.2. Određivanje toplinske stabilnosti mješavina .....	38
4.4. Dinamičko mehanička analiza (DMA) .....	45
4.4.1. Rezultati DMA analize .....	46
5. ZAKLJUČAK .....	52
6. LITERATURA .....	54

## 1. UVOD

Polimerni su materijali sveprisutni u našem svakodnevnom životu zbog dobrih svojstava te prihvatljive cijene. No, upravo zbog svoje sveprisutnosti, količina polimernog otpada svakoga dana raste te predstavlja ozbiljan problem modernoga društva.

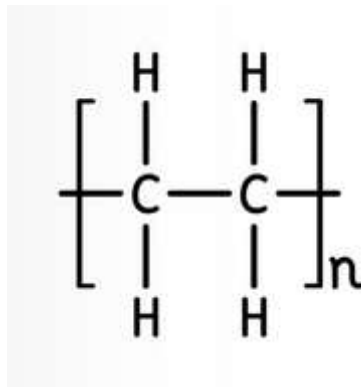
Od trenutka kad su uvedeni, poliamidi su pronašli svoje mjesto u mnogim primjenama zahvaljujući svojim izvanrednim svojstvima. Zahvaljujući visokoj kristalnosti, velikoj čvrstoći, niskom talištu i apsorpciji vode, otpornosti na toplinu te laku obradu, poliamid 12 (PA12) trenutno je jedan od najkorištenijih materijala u selektivnom laserskom sinteriranju (SLS). U jednom ciklusu laserskog sinteriranja samo 10 do 20 % materijala se koristi za izradu dijelova, a ostatak je nesinterirani prah koji gubi na svojstvima i potrebno ga je nadopuniti novim. PA12 je relativno skup materijal, a osim što predstavlja ekonomski problem, zagađuje i okoliš. Upravo iz tog razloga, mnogi znanstvenici pokušavaju pronaći bolji način zbrinjavanja poliamida. Jedan od načina je miješanje otpadnog poliamidnog praha s nekim drugim polimerom te korištenje novonastale mješavine. Preduvjet dobrih svojstava polimerne mješavine je da su polimeri mješljivi, to jest da su interakcije na međufazi dobre. Ukoliko to nije slučaj, interkacije na međufazu mogu se poboljšati dodavanjem treće komponente – kompatibilizatora.

U ovom su se radu ispitivala toplinska svojstva i stabilnost mješavine polietilena i otpadnog poliamida iz aditivne proizvodnje u čijem slučaju interakcije na međufazi nisu dobre te su se one pokušale poboljšati dodavanjem reaktivnog kompatibilizatora poli(etilen-g-maleinski anhidrid) (PE-g-MA ).

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Polietilen

Polietilen, PE, svestrana je sintetička smola te najjednostavniji poliugljikovodik nastao polimerizacijom etilena. Stupanj kristalnosti, prosječna molekularna masa i raspodjela molekularne mase najvažniji su strukturni parametri koji izravno utječu na svojstva polietilena. Polietilen (*Slika 1*) sastoji se od mnoštva jedinica  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ .<sup>1,2</sup> Njegova su svojstva posljedica ove jednostavne strukture – strukture s fleksibilnom okosnicom i bez jakih međumolekularnih sila. Posljedica slabih međumolekularnih veza je niska temperatura taljenja,  $T_m$  u rasponu od 108 °C do 132 °C. Kristalizacija koja omogućuje blisko molekularno pakiranje doprinosi najvećim dijelom snazi polimera, a visoka kristalnost dovodi i do neprozirnih struktura (osim u slučaju brzog hlađenja). Pri sobnoj temperaturi nema otapala, dok se pri višim temperaturama otapa u ugljikovodicima sličnog parametra topljivosti.<sup>3</sup>



*Slika 1.* Struktura polietilena.

#### 2.1.1. Vrste i svojstva polietilena

Duge, lančane molekule, u kojima su vodikovi atomi povezani s ugljikovom okosnicom, mogu se proizvesti u linearnom ili razgranatom obliku. Razgranate verzije poznate su kao polietilen niske gustoće (LDPE) ili linearni polietilen niske gustoće (LLDPE), a linearne verzije poznate su kao polietilen visoke gustoće (HDPE) i polietilen ultravisoke molekularne težine (UHMWPE).<sup>1,2</sup>

Polietilen niske gustoće (LDPE) vrlo je granata struktura koja sadrži duže i kraće lance ugljikovodične skupine kao svoje supstituente. Budući da grane sprječavaju zbližavanje molekula polietilena u krute strukture, LDPE je vrlo fleksibilan i žilav materijal.<sup>1,2</sup> Gustoća

LDPE-a iznosi 0,915-0,935 g/cm<sup>3</sup>, a počinje se taliti na 110 °C.<sup>2</sup> Najčešće se koristi u folijama za pakiranje te vrećama za smeće i namirnice.<sup>1</sup> LDPE pokazuje dobru otpornost na alkohole, razrijeđene lužine i kiseline te ograničenu otpornost na alifatske i aromatske ugljikovodike, mineralna ulja, oksidirajuća sredstva i halogenirane ugljikovodike. Pokazuje izvrsna električna izolacijska svojstva, vrlo nisko upijanje vode te transparentnost u obliku tankog filma. No, LDPE puca uslijed naprezanja, zapaljiv je, vrlo propustan na plinove (posebno CO<sub>2</sub>), nije otporan na UV zračenje, a njegova niska temperatura taljenja ograničava njegovu uporabu u aplikacijama koje zahtijevaju ekstremnije temperature.<sup>4</sup>

Linearni polietilen niske gustoće (LLDPE) sličan je LDPE-u. Za razliku od LDPE, LLDPE ima linearnu okosnicu s kratkim ujednačenim granama koje također sprječavaju zbližavanje molekula polietilena. Njegove glavne prednosti u odnosu na LDPE su manje energetska zahtjevna polimerizacija te mogućnost utjecanja na svojstva polimera promjenom vrste i količine njegovih kemijskih sastojaka.<sup>1</sup> Iako gustoća LLDPE-a iznosi 0,917-0,935 g/cm<sup>3</sup>, njegova su svojstva sličnija polietilenu visoke gustoće zbog linearne strukture.<sup>2</sup>

Polietilen visoke gustoće (HDPE) zbog linearne strukture i male razgranatosti ima veći udio kristalne faze te posljedično i veću gustoću (0,94-0,97 g/cm<sup>3</sup>). Veće je krutosti te manje propusnosti na plinove, a budući da se počinje taliti na temperaturi između 131 °C i 142 °C, može se i sterilizirati.<sup>1,2</sup> HDPE vrlo je otporan na većinu otapala kao i na razrijeđene alkohole, lužine i kiseline, umjereno je otporan na ulja i masti, a malu otpornost pokazuje prema ugljikovodicima. Otporan je na niske temperature, pokazuje izvrsna električna izolacijska svojstva te nisko upijanje vode. No, sklon je pucanju uslijed naprezanja te pokazuje malu otpornost na UV zračenje i visoku temperaturu.<sup>4</sup> HDPE se koristi u vrećicama za potrepštine, vrećama za smeće i zamrzavanje. Drugo područje značajne upotrebe HDPE su cijevi. HDPE se koristi u cjevovodima za vodu i plin, a zbog svoje otpornosti na pucanje te mogućnosti podnošenja velikog pritiska (0,6-1,0 MPa), koristi se za oblaganje starog betona i mreža distribucije pitke vode od lijevanog željeza.<sup>3</sup>

Polietilen ultravisoke molekularne težine (UHMWPE) može se proizvoditi u verzijama ultravisoke molekularne težine, s molekularnom težinom od 3.000.000 do 6.000.000 atomskih jedinica, za razliku od 500.000 atomskih jedinica za HDPE-a.<sup>1</sup> Ima izvrsna mehanička svojstva kao što su otpornost na udarce i habanje, nizak koeficijent trenja. Gotovo je u potpunosti inertan što mu omogućava upotrebu u vrlo korozivnom ili agresivnom okolišu. Zbog svojih izvrsnih

mehaničkih svojstava i inertnosti, koristi se u cijevima, spremnicima i silosima. <sup>4</sup> Ovi se polimeri mogu ispredati u vlakna i zatim izvlačiti ili rastezati u visoko kristalno stanje, što rezultira velikom krutošću i vlačnom čvrstoćom mnogo većom od čelika. Pređe napravljeno od ovih vlakana utkano je u pancirke. <sup>1</sup>

### **2.1.2. Proizvodnja**

Polietilen se dobiva polimerizacijom etilena uz niski ili visoki tlak.

Proizvodnja etilena uz niski tlak temelji se na postupcima polimerizacije uz organometalne koordinativne katalizatore pri tlakovima do 20 MPa. Ovim se postupkom dobiva polietilen visoke gustoće sa stupnjem kristalnosti 80-90 %. Najpoznatiji postupci za proizvodnju HDPE jesu Zieglerov i Phillipsov, a razlikuju se uglavnom prema vrsti katalizatora.

Proizvodnjom etilena uz visoki tlak dobija se polietilen niske gustoće. U ovome se postupku koriste tlakovi 100-300 MPa i temperatura 150-300 °C koji i ubrzavaju polimerizaciju budući da etilen ne stvara rezonantno stabilne radikalske strukture. Visoki tlakovi pospješuju rast lanca, a visoka temperatura povećava razgranatost makromolekule stvaranjem kraćih i dužih bočnih lanaca. Polimerizacija se odvija mehanizmom slobodnih radikala, a reakcija je egzotermna (3 500 kJ / kg polietilena).<sup>2</sup>

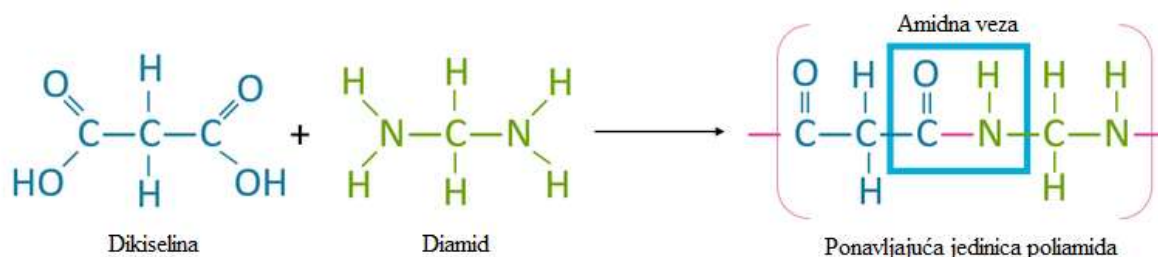
Polietilen ima najjednostavniju strukturu od svih polimera te mnoge prednosti kao što su niska cijena, dobra obradivost, žilavost i fleksibilnost u filmovima, izvrsna električna izolacijska svojstva i dobra kemijska otpornost. On čini više od trećine globalnog tržišnog udjela termoplastike, s proizvodnjom preko 70 milijuna tona u 2012. koja se sastojala od 45% HDPE, 30% LLDPE i 25% LDPE. <sup>3</sup> Zahvaljujući svojim mnogim prednostima, PE je već sada pronašao svoje mjesto u mnogim proizvodima, a u budućnosti ćemo ga vjerojatno još češće sretati.

## **2.2. Poliamid**

Poliamid, PA, kristalasti je, uglavnom plastomerni materijal kojem ponavljane jedinice sadrže alifatske ili aromatske segmente povezane amidnim vezama (–CO–NH–). <sup>5</sup> Za razliku od PE, kod PA su prisutne snažne međumolekularne sile pa je  $T_m$  u rasponu od 180 °C do 260 °C. <sup>6</sup> Poliamid se općenito naziva najlon i prvi ga je uveo Du Pont 1938. nakon njegovog izuma u laboratorijima tvrtke 1935. <sup>5,6</sup>

### 2.2.1. Vrste poliamida

Poliamidi se mogu podijeliti u dvije skupine s obzirom na vrstu polaznih monomera. Prva se skupina dobiva polimerizacijom aminokarboksilnih kiselina te je sastav monomera identičan sastavu ponavljajućih jedinica. Druga skupina poliamida dobiva se polikondenzacijom diamina i dikarboksilnih kiselina (*Slika 2*). Kod ove skupine dvije monomerne jedinice čine jednu ponavljajuću jedinicu.<sup>5</sup>



*Slika 2.* Reakcija polikondenzacije između dikiseline i diamina.<sup>5</sup>

Monomeri mogu biti alifatski, semiaromatski ili aromatski te amorfni, semikristalični te veće ili manje kristalnosti. Alifatski poliamidi prvi su sintetski polimeri koji su se upotrebljavali kao tekstilna vlakna, a među najvažnijima su i danas.<sup>5</sup> Neki od najčešće korištenih alifatskih poliamida te njihovi monomeri prikazani su u **Tablici 1**.

**Tablica 1.** Alifatski poliamidi i njihovi monomeri.<sup>5</sup>

Poliamid	Monomer
Poliamid 6	Kaprolaktam
Poliamid 12	Laurolaktam
Poliamid 66	Heksameten diamin / adipinska kiselina
Poliamid 69	Heksameten diamin / azelainska kiselina
Poliamid 6-10	Heksameten diamin / 1,12-dodekandioična kiselina
Poliamid 6-12	Heksameten diamin / sebacinska kiselina
Poliamid 46	1,4-diaminobutan / adipinska kiselina

Vrsta poliamida označava se prema broju ugljikovih atoma u reagirajućim monomerima, primjerice poliamid 6 se dobija polimerizacijom kaprolaktama koji u svojoj strukturi sadrži šest

ugljikovih atoma, a poliamid 66 polikondenzacijom soli dikiseline i diamina gdje i jedan i drugi reaktant sadrže šest ugljikovih atoma. Upravo su ova dva poliamida i najkorišteniji zbog najboljih svojstava te čine čak 90 % korištenog najlona. Otporni su na ekstremne uvjete te se razmatraju kao zamjena za metal. <sup>5,6</sup>

### **2.2.2. Svojstva poliamida <sup>6</sup>**

Od trenutka kad su uvedeni, poliamidi su pronašli svoje mjesto u mnogim primjenama zahvaljujući svojim izvanrednim svojstvima s kojima ćemo se upoznati u nastavku. Ugljični i amidni segmenti molekule, odabir polaznog monomera te način formiranja vodikovih veza čimbenici su koji utječu na svojstva poliamida.

Mehanička svojstva poliamida ovise o vrsti poliamida, molekulskoj masi, temperaturi i količini apsorbirane vlage. Polikristalna struktura većine komercijalnih poliamida daje im visoku čvrstoću kao rezultat kristalnosti i dobre žilavosti uglavnom zbog amorfnih regija. Čvrstoća i modul krutosti se povećavaju povećavanjem gustoće amidnih skupina i kristalnosti u alifatskim najlonima, no udarna čvrstoća i istežanje su tada smanjeni. Općenito, poliamidi su vrlo osjetljivi na pukotine te se udarna čvrstoća drastično smanjuje kada se pukotina unese u materijal, no ova se osjetljivost može značajno smanjiti uključivanjem modifikatora udara. Još dva svojstva za koje poliamidi pokazuju posebne prednosti su otpornost na habanje te koeficijent trenja. Ova ga svojstva čine pogodnim za upotrebu u nepodmazanim ležajevima i zupčanicima te se u takvim primjenama koristi od rane faze svog razvoja.

Poliamidi imaju izvrsnu otpornost na mnoge kemikalije iako ona varira ovisno o prirodi poliamida. Općenito, posebno su otporni na nepolarna otapala kao što su ugljikovodici, a najmanje su otporni na jake kiseline i fenole. Jako polarna otapala poput alkohola se apsorbiraju i ponekad mogu otopiti poliamid koji sadrži niže koncentracije amidnih skupina.

Unatoč dobroj toplinskoj stabilnosti, sklone su topljenju ako su izloženi visokoj temperaturi ili ukoliko je vrijeme zadržavanja dugo, a to je osobito slučaj za poliamide koji sadrže adipinsku kiselinu poput poliamida 66. Nadalje, svi poliamidi su osjetljivi na oksidaciju koja dovodi do promjene boje. Oksidacija se odvija na temperaturama većim od 60 °C stoga je važno smanjiti izlaganje vrućeg poliamida zraku kako bi se spriječila promjena boje ili gubitak molekularne težine. Također, oni gube svoja svojstva ukoliko su duže vrijeme izloženi visokoj temperaturi.

Poliamidi se često koriste u električnim uređajima uglavnom zbog kombinacije mehaničkih, toplinskih, kemijska i električna svojstva. Oni su relativno dobri izolatori na niskim temperaturama i vlažnosti i općenito su prikladni za uređaje niske frekvencije i umjerenog napona. Veliki faktor gubitka (gubitak u dielektriku pri periodično promjenljivoj polju) uzrokuje probleme pri visokim naponima, posebice ukoliko je izložen vlazi, te dovodi do pregrijavanja.

Kao i kod većine plastike, svojstva poliamida se mijenjaju s vremenom. Stalno naprezanje u kalupu pod opterećenjem raste, a opterećenje ili naprezanje potrebno za održavanje stalne deformacije smanjuje se s vremenom. Poliamidi imaju dobru otpornost na dinamički zamor, odnosno primjenu cikličkih opterećenja, a ona se može značajno povećati ukoliko se materijal ojača staklenim vlaknima.

Za poliamide se može tvrditi da su prva inženjerska plastika kao rezultat njihove izvrsne kombinacije mehaničkih i toplinskih svojstva. Unatoč tome što su uvedeni još 1930-ih, ovi su materijali zadržali svoju vitalnost te se nastavljaju razvijati nove vrste.

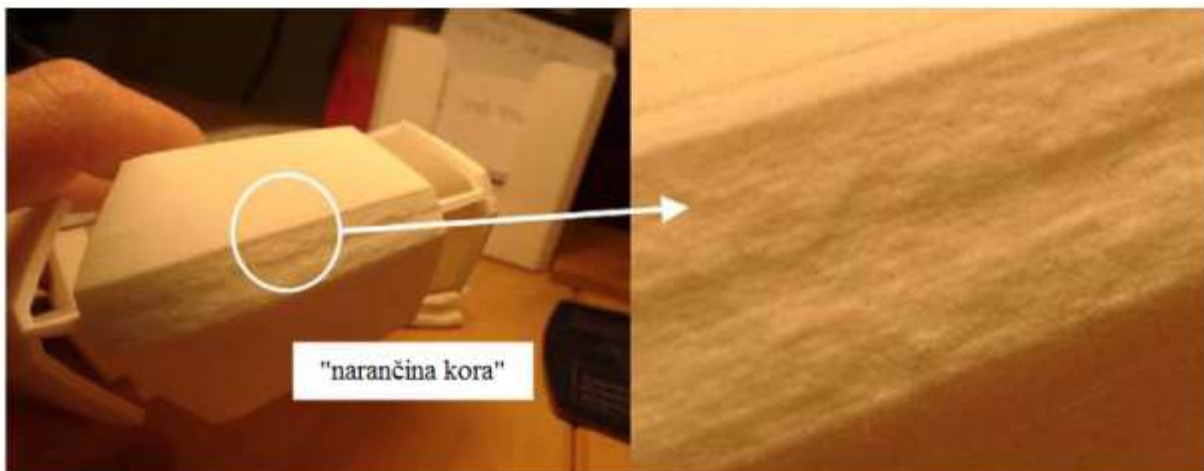
### **2.2.3. Poliamid za 3D tiskanje**

Selektivno lasersko sinteriranje (SLS) ili lasersko sinteriranje (LS) proizvodni je proces koji uglavnom koristi materijal u prahu, najčešće termoplaste, i CO<sub>2</sub> laser za selektivno zagrijavanje i topljenje čestica praha u cjelovit sloj. SLS je trenutno najsvestraniji proces brze izrade prototipa formiranja potpuno funkcionalnih dijelova iz širokog spektra inženjerskih materijala uključujući termoplaste, kompozite, keramiku i praškove legiranih metala za razne primjene. Polimeri su bili prvi inženjerski materijali uvedeni u SLS zbog lake prerade i dobrih mehaničkih svojstava. Trenutno najkorišteniji SLS materijal temelji se na polukristalnom poliamidu 12 (PA12), PA2200 koji ima veću kristalnost te višu temperaturu taljenja.<sup>7,8</sup> Svojstva koja ga čine najkorištenijim SLS materijalom su visoka kristalnost, velika čvrstoća, nisko talište i apsorpcija vode, otpornost na toplinu, trošenje i gorenje te laka obrada.<sup>8</sup>

U ovome se procesu praškasti materijal prethodno zagrije na temperaturu koja je ispod temperature taljenja. Zatim se laserske zrake nanose na određene pozicije, čestice praha se spajaju i formiraju čvrsti spoj. Zbog uvjeta obrade (toplina, vrijeme izgradnje, vrijeme hlađenja itd.), praškovi na bazi PA12 gube svoja svojstva, dolazi do povećanja molekularne težine i smanjenja fluidnosti pa ih je potrebno osvježiti novim materijalom. Ukoliko je postotak novog



praha nedovoljan, sinterirani dijelovi mogu biti loše kvalitete i imati grubu teksturu površine (“narančina kora“) prikazanu na *Slici 3*.<sup>7,8</sup>



*Slika 3.* “Narančina kora“. <sup>7</sup>

U jednom ciklusu laserskog sinteriranja samo 10 - 20 % materijala se koristi za izradu dijelova, a ostatak je nesinterirani prah. U sljedećem ciklusu, za održavanje dobre kvalitete i sprječavanja nastajanja “narančine kore“, korisnici koriste najveći preporučeni omjer svježeg praha. Uobičajna praksa je da se koristi 50 ili više posto svježeg praha kako bi se zadržala kvaliteta proizvoda. <sup>7</sup> Međutim, PA12 je relativno skup materijal te njegova cijena čini veliki dio ukupnih troškova proizvodnje. Cijena mu iznosi 150 \$/kg dok je cijena PA12 peleta za konvencionalnu obradu plastike ispod 3 \$/kg. Otpadni poliamidni prah, osim što je ekonomski problem, zagađuje i okoliš. <sup>8</sup>

Zbog gore navedenih razloga, mnogi znanstvenici pokušavaju pronaći način ponovne upotrebe nesinteriranog poliamidnog praha. Svojstva otpadnog poliamida pokušala su se poboljšati dodatkom  $\text{TiO}_2$  kako bi se mogao koristiti u npr. 3D tehnologiji rastaljenim filamentom<sup>9</sup>, obrađen je u jednopužnom ekstruderu te se koristio u modeliranju fuzije taloženja (FDM) <sup>8</sup>, a cilj ovoga rada je istražiti svojstva mješavine otpadnog poliamidnog praha s polietilenom.

## 2.3. Polimerne mješavine <sup>10</sup>

Polimerne mješavine su mješavina dva ili više polimera ili kopolimera. Najčešći razlog miješanja dva ili više polimera je poboljšanje kemijskih i fizikalnih svojstva u odnosu na čiste komponente.

### 2.3.1. Tipovi polimernih mješavina

Razlikujemo tri tipa polimernih mješavina; mješljive, djelomično mješljive i nemješljive sustave. Struktura mješavina određena je mješljivošću njezinih komponenata. Mješivi sustavi su homogeni s dobrim svojstvima, a nemješljivi heterogeni s lošim svojstvima. Čak i djelomična mješljivost može dovesti do poboljšanja svojstva.

#### 2.3.1.1. Mješljive mješavine

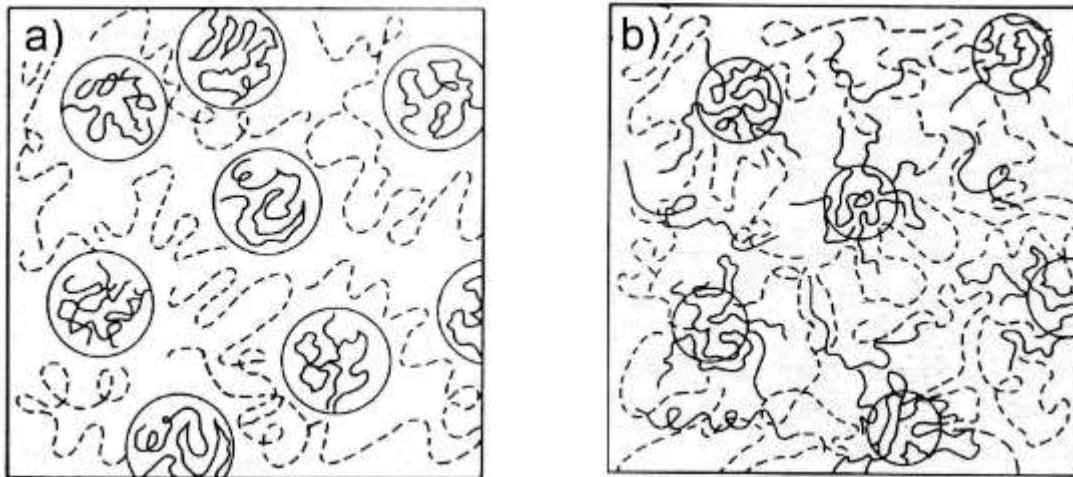
Mješljivi parovi polimera tvore homogeni sustav s dobrim svojstvima. Mali broj polimera pokazuje potpunu mješljivost jer su potrebe specifične interakcije između funkcionalnih skupina polimera A i polimera B. Za mješljive mješavine karakteristično je jedno staklište koje se nalazi između staklišta čistih komponenata.

#### 2.3.1.2. Djelomično mješljive mješavine

Djelomično mješljive mješavine nastaju kada polimer A „ulazi“ u polimer B (*Slika 4a*). Ovakve mješavine imaju dva staklišta, no ta su staklišta malo pomaknuta u odnosu na čiste komponente. Staklište komponente s višim  $T_g$  se smanjuje, dok se staklište komponente s nižim  $T_g$  povisuje.

#### 2.3.1.3. Nemješljive mješavine

Zbog nepostojanja interakcija za svladavnje međumolekulne kohezijske sile pojedinih polimera neke su mješavine nemješljive. U takvim mješavinam polimeri A i B stvaraju dvije zasebne faze. Polimer koji je prisutan u većoj koncentraciji stvara kontinuiranu fazu, a polimer koji je prisutan u manjoj koncentraciji diskontinuiranu fazu (*Slika 4b*). Nemješljive mješavine kao i djelomično mješljivi sustavi imaju dva staklišta, no ova staklišta odgovaraju staklištima čistih komponenata. Ovakve mješavine pokazuju lošija svojstva u odnosu na čiste komponente.



**Slika 4.** a) Djelomično mješljive mješavine. b) Nemješljive mješavine.

## 2.4. Kompatibilizacija

Većina polimernih mješavina su nemješljive mješavine koje pokazuju loša mehanička svojstva. Kako bi se svojstva poboljšala, potrebno je smanjiti međufaznu napetost što rezultira poboljšanom adhezijom i smanjenjem fazne separacije. Ovo se postiže kompatibilizacijom, to jest modifikacijom međupovršine formiranjem veza (fizikalnih ili kemijskih). Postoje dvije vrste kompatibilizacije, nereaktivna i reaktivna. Nereaktivna kompatibilizacije se temelji na dodavanju cijepljenog, graft ili blok kopolimera, a reaktivna dodatkom reaktivnog polimera.<sup>10,11,12</sup>

### 2.4.1. Nereaktivna kompatibilizacija

Nereaktivna kompatibilizacija je postupak dodavanja unaprijed pripremljenog cijepljenog, graft ili blok kopolimera. Dodana komponenta sadrži segment koji je mješljiv s pojedinačnim komponentama polimera.<sup>10,11,13</sup> Nije neophodno da dodani kopolimer ima identične lančane segmente kao i glavni polimer, već je dovoljno da ima segmente koji tvore specifične interakcije s glavnim polimernim komponentama (vodikova veza, dipol-dipol, dipol-ionska itd.). Dodavanje blok ili graft kopolimer smanjuje međufaznu napetost i mijenja molekularnu strukturu na granici. Dakle, nereaktivna kompatibilizacija mijenja ne samo svojstva međufaze, već može utjecati i na protok, to jest mogućnost obrade, i performanse.

Jedan od nedostataka ove vrste kompatibilizacije je sklonost stvaranju micela što smanjuje učinkovitost kompatibilizatora, povećava viskoznost te posljedično utječe na mehanička svojstva. Upravo zbog toga, moraju biti zadovoljeni neki uvjeti; maksimizacija

mješljivosti kopolimera s polimerima, minimiziranje molekularne težine kopolimera na molekulska težinu isprepletenosti za svaki blok u reakciji te minimiziranje koncentracije kopolimera. Istraživanja su otkrila da optimalna koncentracija dodanog kopolimera iznosi 0,5-2 % mase.<sup>11</sup>

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

Danas dominantna metoda kompatibilizacije je reaktivna kompatibilizacija koja se temelji na specifičnoj kemijskoj reakciji između dvije polimerne komponentne prilikom mehaničkog miješanja. Drugim riječima, reaktivni kompatibilizatori su funkcionalni reaktivni spojevi koji kemijskom reakcijom mogu stvoriti kopolimere na međupovršini.<sup>14</sup> Kemijska se reakcija odvija unutar međufaze stoga dolazi do *in-situ* stvaranja cijepljenih ili blok kopolimera. Prilikom reaktivne kompatibilizacije nastaje gusta međufaza koja rezultira visokom stabilnošću morfologije tijekom faza oblikovanja (npr. tijekom injekcijskog prešanja), no dolazi i do povećanja viskoznosti.<sup>11</sup> Graft ili blok kopolimeri se obično formiraju tijekom ekstruzije ili injekcijskog prešanja. Kemijska reakcija dovodi do kovalentne te rijeđe ionske veze.<sup>11,12</sup>

Kada se želi formirati *in-situ* kompatibilni graft, blok ili umreženi kopolimer, postoje najmanje dva različita procesa. Prvi proces je izravna reakcija, to jest reakcija reaktivnih skupina nemješljivih polimera. Drugi proces obuhvaća dodavanje treće reaktivne vrste, koja je mješljiva barem s jednim polimerom, kako bi se pospješilo stvaranje kopolimera. Ova situacija zahtjeva da tri kemijske vrste (od koje su bar dvije nemješljive) reagiraju unutar kratkog vremena zadržavanja prilikom ekstruzijske obrade. U nekim je slučajevima treća vrsta katalizator koji aktivira funkcionalne skupine jednog polimera kako bi mogle reagirati s funkcionalnim skupinama drugog polimera, a takvi slučajevi daju rezultate slične izravnim reakcijama. Međutim, dodana vrsta češće reagira s oba polimera pojedinačno.<sup>12</sup>

U današnje je vrijeme reaktivna kompatibilizacija dominantna zbog veće učinkovitosti te prihvatljivije cijene, reaktivni polimeri mogu se generirati na kemijski inertnim polimernim lancima te je manja vjerojatnost stvaranja micela.<sup>11</sup> Kemijski reaktivni kompatibilizatori su učinkovitiji u dosezanju međupovršine i stabilizaciji morfologije od fizičkih kompatibilizatora.<sup>14</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

U ovome su radu određivana toplinska svojstva i stabilnost polietilena visoke gustoće (HD-PE), poliamida (PA) i kompatibilizatora poli(etilen-g-maleinski anhidrid) (PE-g-MA) te PE/PA i PE/PA/PE-g-MA mješavina različitog sastava. Korišteni poliamid je prah otpadnog poliamida (PA 2200) koji se koristi u 3D tiskanju laserskom tehnologijom.

#### 3.2. Priprava uzorka

Dvokomponentne mješavine PE/PA i kompatibilizirane mješavine PE/PA/PE-g-MA pripremljene su postupkom zamješavanja polimera PE i PA te kompatibilizatora PE-g-MA u različitim omjerima navedenim u **Tablici 2**. Uzorci su pripremljeni zamješavanjem u Brabender gnjetilici (*Slika 5*) pri temperaturi od 190°C pri brzini od 60 rpm u vremenu od 5 minuta. Dobivena talina usitnjena je rezanjem.

**Tablica 2.** Sastav PE/PA i PE/PA/PE-g-MA mješavina.

Uzorci mješavine	Uzorci mješavine s kompatibilizatorom
PE	
PE/PA : 80/20	PE/PA/PE-g-MA : 80/15/5
PE/PA : 60/40	PE/PA/PE-g-MA : 60/35/5
PE/PA : 50/50	PE/PA/PE-g-MA : 50/45/5
PE/PA : 40/60	PE/PA/PE-g-MA : 40/55/5
PE/PA : 20/80	PE/PA/PE-g-MA : 20/75/5
PA	



*Slika 5.* Brabender gnjetilica.

Pločice za ispitivanje pripremljeni su u hidrauličkoj preši (*Slika 6*) prvotnim predgrijavanjem materijala u vremenu od 3 minute, te zagrijavanjem u vremenu od 5 minuta na temperaturi od 200 °C.



*Slika 6.* Hidraulička preša.

Uzorci su zatim hlađeni u preši do 100 °C, nakon čega su do kraja ohlađeni u hidrauličnoj preši „Dake“ (*Slika 7*), a potom izvađeni iz kalupa. Dimenzije dobivenih ploča iznosile su 10 × 10 cm.

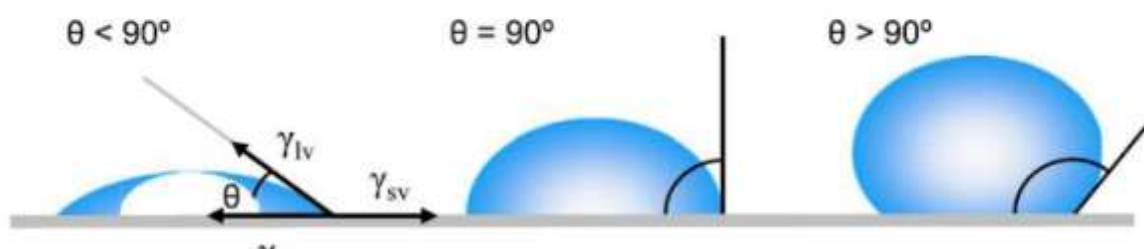


*Slika 7.* Hidraulična preša „Dake“.

### 3.3. Metode karakterizacije

#### 3.3.1. Određivanje kontaktnog kuta i slobodne površinske energije

Kontaktni kut,  $\theta$  kvantitativna je mjera kojom se opisuje kvaliteta kvašenja neke površine. Definiira se kao kut koji zatvara tangenta povučena iz trojne točke kontakta triju faza (kruto, kapljevito i plinovito) uz rub kapi kapljevine koja se nalazi na čvrstoj površini. Na *Slici 8* prikazana su tri slučaja zadržavanja kapi na čvrstoj površini ovisno o površinskim karakteristikama.



*Slika 8.* Kontaktni kutevi kada kap tekućine padne na glatku, čvrstu i homogenu površinu.<sup>15</sup>

Kontaktni je kut definiran Youngovom jednadžom:

$$\gamma_{lv} \cos \theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$

gdje je  $\gamma_{lv}$  površinska napetost na granici faza tekuće-plinovito,  $\gamma_{sv}$  površinska napetost na granici faza čvrsto-plinovito,  $\gamma_{sl}$  površinska napetost na granici faza čvrsto-tekuće, a  $\theta_Y$  Youngov kontaktni kut. Ukoliko je kontaktni kut manji od  $90^\circ$ , kvašenje je dobro te se takva površina smatra hidrofilnom, a ukoliko je veći od  $90^\circ$ , površina se smatra hidrofobnom te je kvašenje loše. Potpuno kvašenje površine postiže se kada je kontaktni kut jednak  $0^\circ$ , a najmanji kontakt se ostvaruje ukoliko je kontaktni kut  $180^\circ$ .<sup>15</sup>

Jedan od parametara koji karakteriziraju površinu materijala je slobodna površinska energija, fenomen koji se javlja kako posljedica postojanja intermolekulnih interakcija na međufazi. Najkorištenija metoda određivanja slobodne površinske energije zbog svoje jednostavnosti i malih količina potrebnih tekućina je optička metoda goniometra ili metoda sesilne kapi koja se temelji na mjerenju kontaktnog kuta površine i kapljice. Ona se određuje pomoću matematičkih modela, a neki od njih su Owens-Wendtov model i Wuov model. Owens-Wendtov model empirijski je model koji se zasniva na pretpostavci da je slobodna površinska energija faze jednaka sumi doprinosa disperzijske i polarne komponente. Najčešće se koriste voda i dijodometan, a model se primjenjuje za određivanje slobodne površinske energije sustava visokih energija. Glavna razlika ova dva modela je što Owens-Wendtov model uključuje pretpostavku da je slobodna međupovršinska energija kruto/kapljevina jednaka geometrijskoj sredini slobodnih površinskih energija pojedinih faza prema jednadžbi:

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

dok se Wuov model koristi za određivanje slobodne površinske energije sustava niskih energija te se temelji na pretpostavci da je slobodna međupovršinska energija kruto/kapljevina jednaka harmonijskoj sredini slobodnih površinskih energija pojedinih faza prema jednadžbi:

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



U oba dva modela, za izračunavanje slobodne površinske energije potrebno je koristiti najmanje dvije kapljevine, jednu za određivanje doprinosa disperzijske komponente, a jednu za određivanje polarne komponente. <sup>16</sup>

Metodom goniometra mjereno je kontaktni kut na čistim uzorcima polietilena, poliamida i kompatibilizatora poli(etilen-g-maleinski anhidrid) pri temperaturi od 23 °C. Pritom su korištene tri testne kapljevine, voda, dijodometan i formamid. Nakon preciznog ispuštanja kapi tekućine na čvrsti uzorak, pomoću kamere spojene na računalo promatra se formirana kap te se određuje kontaktni kut. Korišteni goniometar prikazan je na *Slici 9*.



*Slika 9.* Goniometar DataPhysics Contact OCA20.

### **3.3.2. Određivanje toplinskih svojstava diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom**

Toplinska svojstva navedenih polimera, određivana su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije na instrumentu DSC 823 Mettler Toledo (*Slika 10*).



*Slika 10.* DSC 823 Mettler Toledo.

Tehnika se temelji na mjerenju razlike toplinskog toka pripremljenog uzorka u posudici i prazne aluminijske posudice (referentni materijal) pri odabranom temperaturnom režimu. Rezultati mjerenja prikazani su na DSC termogramu, prema kojemu možemo odrediti razne toplinske promjene: staklište, temperature taljenja i kristalizacije, entalpije taljenja i kristalizacije, specifični toplinski kapacitet itd.

Masa uzorka za DSC analizu iznosila je  $10.0 \pm 0.2$  mg. . Analiza je provedena u 6 koraka u struji dušika 50 mL/min:

1. Zagrijavanje od 25 °C do 200 °C brzinom zagrijavanja od 10 °C/min
2. Izotermna stabilizacija pri 200 °C u periodu od 3 minute
3. Hlađenje od 200 °C do 0°C brzinom hlađenja od 10 °C/min
4. Izotermna stabilizacija pri 0 °C u periodu od 3 minute
5. Zagrijavanje od 0 °C do 200 °C brzinom zagrijavanja od 10 °C/min
6. Hlađenje od 200 °C do 25 °C brzinom hlađenja od 10 °C/min

### **3.3.3. Određivanje toplinskih svojstava dinamičko mehaničkom analizom**

Dinamičko mehanička analiza, DMA, tehnika je toplinske analize materijala pomoću koje pratimo odziv materijala, to jest deformaciju, na cikličko opterećenje pri kontroliranom

zagrijavanju. Pomoću nje se može odrediti ovisnost dinamičko-mehaničkih i strukturnih svojstava materijala (molekulna masa, kristalnost, umreženost i sl.) o vanjskim parametrima.

Dinamičko mehaničkom analizom određuju se veličine poput modula pohrane ( $E'$ ), modula gubitka ( $E''$ ) i faktora prigušenja ( $\tan \delta$ ). Modul pohrane ( $E'$ ) vezan je za elastičnu komponentu. Modul gubitka ( $E''$ ) vezan je viskoznu komponentu, proporcionalan je izgubljenoj mehaničkoj energiji, odnosno energiji koja se pri deformaciji pretvorila u toplinu zbog unutrašnjeg trenja u materijalu. Faktor gubitka ( $\tan \delta$ ) predstavlja utrošenu energiju na svladavanje trenja unutar kinetičkih jedinica, a definiran je omjerom modula gubitka i modula pohrane. Također, moguće je odrediti temperaturi interval staklastog prijelaza kao i druge primarne i sekundarne relaksacije.<sup>17</sup>

DMA analiza se provodila u temperaturnom rasponu od  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  brzinom zagrijavanja od  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  pri frekvenciji od  $1\text{ Hz}$ .

### 3.3.4. Određivanje toplinske stabilnosti termogravimetrijskom analizom

Za mjerenje promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi/vremenu, odnosno za određivanje početka i kraja razgradnje polimera, primijenjena je tehnika termogravimetrijske analize (TGA) na TA Instruments Q500 marke Mettler Toledo prikazanog na *Slici 11*.



*Slika 11.* Termogravimetar.

Pripremljeni su uzorci mase  $10.0 \pm 0.2\text{ mg}$  koji su zagrijavani od sobne temperature do  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  brzinom od  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  u struji dušika.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

U okviru ovoga rada istraživana su toplinska svojstva PE, PA i kompatibilizatora PE-g-MA te mješavina PE/PA i PE/PA/PE-g-MA. Korištene analize su diferencijalna pretražna kalorimetrija, termogravimetrijska analiza i dinamičko mehanička analiza.

### 4.1. Slobodna površinska energija

Metoda mjerenja kontaktnog kuta te izračunavanje vrijednosti slobodne površinske energije opisane su u poglavlju 3.3.1. Kontaktni je kut mjeren na čistim uzorcima polietilena, poliamida i kompatibilizatoru poli(etilen-g-maleinski anhidrid) pri 23°C te su korištene tri kapljevine; voda, formamid i dijodometan. Dobivene vrijednosti kontaktnog kuta te slobodne površinske energije prikazane su u **Tablici 3**.

**Tablica 3.** Izmjerene vrijednosti kontaktnog kuta i dobivene vrijednosti slobodne površinske energije.

Uzorak	$\theta / ^\circ$			OW / mNm <sup>-1</sup>			Wu / mNm <sup>-1</sup>		
	voda	formamid	dijodometan	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$
PE	72,30	69,10	50,60	36,27	27,89	8,39	40,13	29,42	10,70
PA	75,00	66,10	50,90	36,34	29,25	7,10	40,24	30,38	9,87
PE-g-MA	83,60	53,90	46,90	39,70	36,70	3,01	42,80	35,80	7,00

Vrijednosti kontaktnih kutova te slobodnih površinskih energija PE i PA vrlo su bliske. Kontaktni kutovi svih uzoraka najmanji su kod dijodometana što ukazuje na najbolju interakciju uzoraka i te kapljevine, a najveći kod vode. Izračunate vrijednosti slobodnih površinskih energija PE i PA slične su vrijednostima za kompatibilizator PE-g-MA. Kod sva tri uzorka disperzijska komponenta ( $\gamma^d$ ), to jest Londonove sile, imaju veći doprinos od polarne komponentne ( $\gamma^p$ ).

## 4.2. Određivanje toplinskih svojstava polimera

### 4.2.1. Fizička i fazna stanja i prijelazi

Dva moguća fazna stanja polimera su čvrsto i kapljevito. Međutim, polimere nije moguće u potpunosti opisati tim stanjima. Ovisno o temperaturi moguća su tri fizička stanja polimera: staklasto ili kristalno, viskoelastično ili gumasto i viskofluidno ili kapljevito. Prijelazi iz jednog stanja u drugo zbivaju se pri odgovarajućim temperaturama što ovisi i o konfiguraciji, konformaciji i međudjelovanju molekula. U staklastom stanju prisutno je samo vibracijsko gibanje atoma oko ravnotežnog položaja. U viskoelastičnom stanju polimerni lanac postaje fleksibilan što rezultira promjenom konformacije makromolekula, dok su u viskofluidnom stanju prisutna velika gibanja segmenata i čitavih makromolekula zbog povećanog toplinskog utjecaja. Prijelazi iz jednog u drugo fizičko stanje karakterizirani su temperaturama prijelaza. To su temperatura staklastog prijelaza, odnosno staklište,  $T_g$ , koja definira prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje, zatim temperatura tališta,  $T_m$ , koja definira taljenje kristalne faze, te tecište,  $T_i$ , odnosno temperatura prijelaza viskoelastičnog i viskofluidno stanje. Tecište zapravo nije fazni prijelaz jer nije termodinamički već kinetički parametar. Budući da čvrsti polimeri mogu biti u kristalnom ili staklastom fizičkom stanju, moguća su dva tipa prijelaza iz čvrstog u kapljevito stanje, talište i staklište. Talište je prijelaz kristala iz uređenosti dalekog u uređenost bliskog karaktera, a staklište prijelaz u kojemu čvrsta tvar poprima značajke kapljevine bez promjene faze.<sup>18</sup>

Toplinska svojstva polimera u ovom radu određivana su pomoću tehnike diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i dinamičko mehaničke analize (DMA), a toplinska stabilnost pomoću termogravimetrijske analize.

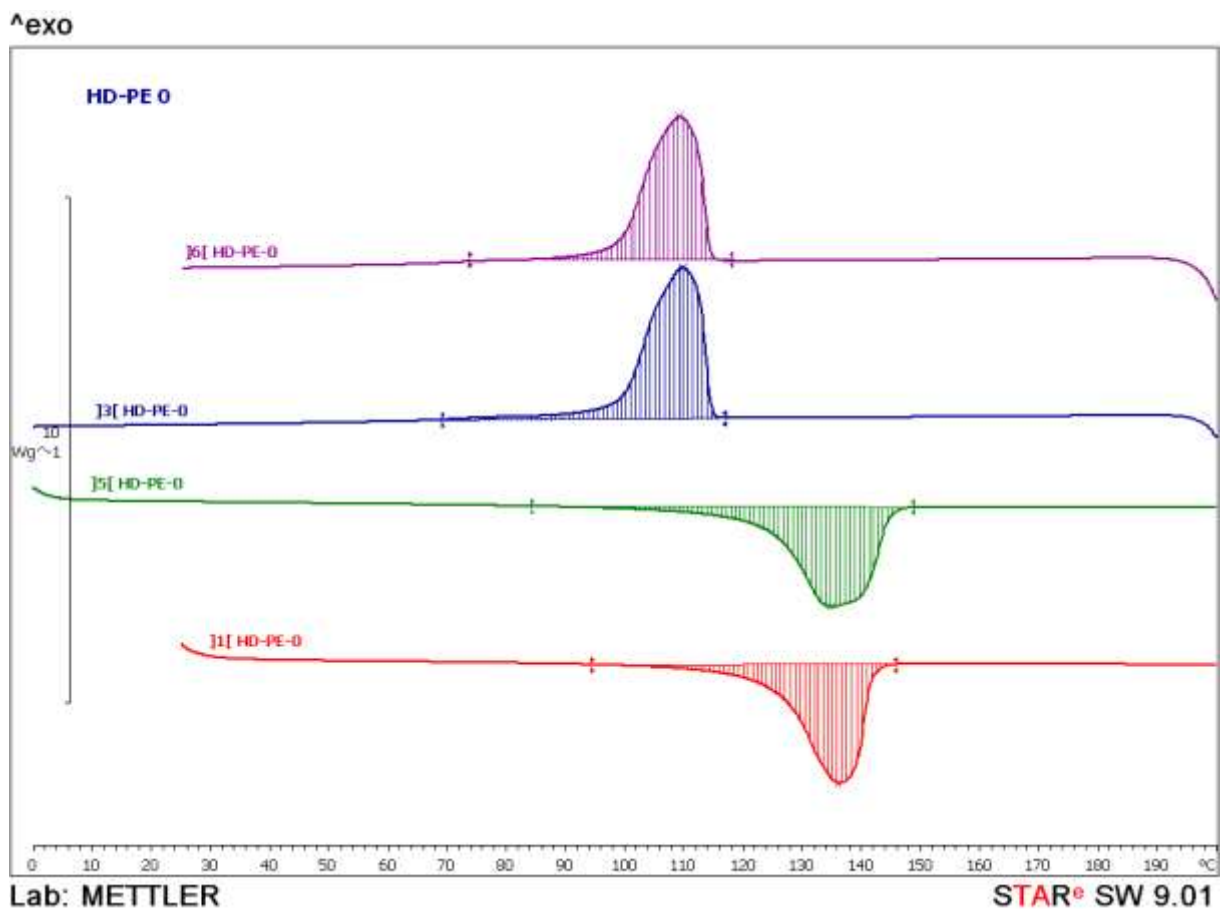
### 4.2.2. Rezultati DSC analize

#### 4.2.2.1. Rezultati DSC analize polimera PE, PA i kompatibilizatora PE-g-MA

DSC ispitivanja provela su se u ciklusama, dva ciklusa zagrijavanja te dva ciklusa hlađenja. Drugi ciklus hlađenja služio je samo kako bi se uzorci ohladili na sobnu temperaturu. Prvi ciklus zagrijavanja se ne može uzeti kao mjerodavan za određivanje kristalnosti s obzirom na to da kristalna struktura ovisi o uvjetima u kojima je nastala, a uvjeti prilikom prešanja nisu bili kontrolirani. Nakon prvog ciklusa zagrijavanja, u kojem je vidljiv pik taljenja kristalne faze, polimer je u potpunosti amorfan te je izbrisana njegova toplinska povijest. Slijedi ciklus

hlađenja te su svi uzorci hlađeni u kontroliranim uvjetima jednakom brzinom hlađenja. U ciklusu hlađenja dolazi do kristalizacije, procesa u kojem dio materijala prelazi iz amorfne u kristalnu fazu, što je praćeno otpuštanjem topline (egzotermna reakcija), a maksimum pika kristalizacije predstavlja kristalište,  $T_c$ . U ciklusu drugog zagrijavanja dolazi do taljenja, procesa u kojem kristalna faza nastale tijekom prethodnog ciklusa hlađenja prelazi u amorfnu zahvaljujući apsorpciji topline te je vidljiv endotermni pik, a maksimum pika taljenja predstavlja talište,  $T_m$ .

Na *Slici 12* prikazan je termogram polietilena visoke gustoće (HD-PE) na kojemu su vidljivi pikovi kristalizacije i taljenja.

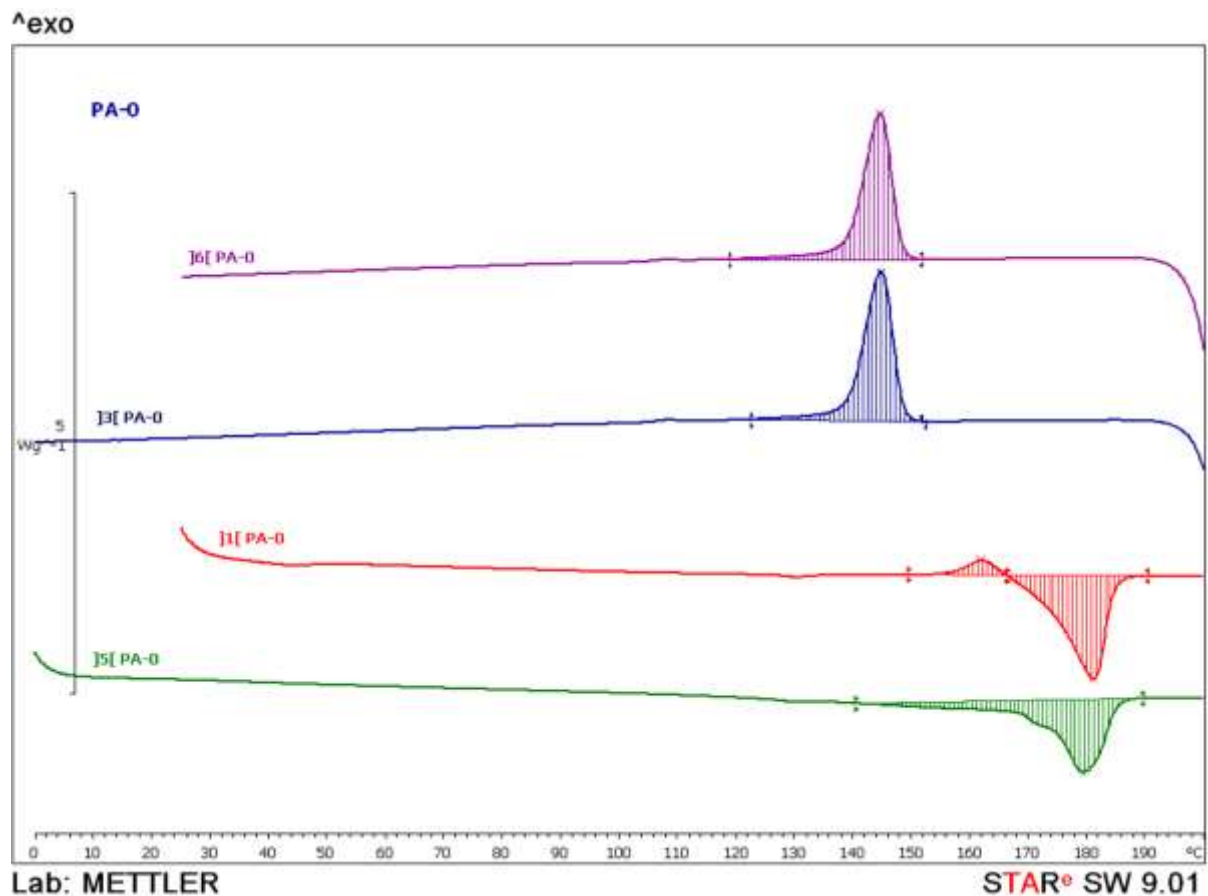


*Slika 12.* DSC termogram polietilena (HD-PE).

Koliko će HD-PE kristalizirati ovisi o brzini hlađenja. Ukoliko se hladi manjom brzinom, ima više vremena za kristalizaciju i entalpija bi možda bila veća. Kristalizacija HD-PE odvija se u

potpunosti u procesu hlađenja budući da u procesu zagrijavanja nije vidljiv pik hladne kristalizacije (kristalizacija koja se javlja u procesu zagrijavanja na temperaturi većoj od temperature staklišta jer tada molekule imaju dovoljno energije da kristaliziraju). Razlog tomu je što je brzina kristalizacije veća od brzine hlađenja te materijal ima dovoljno vremena za formiranje kristalne strukture. Maksimum pika kristalizacije je na 109,9 °C. Staklište HDPE nije detektirano jer se ono nalazi na temperaturi nižoj od zadanog raspona temperatura. Nisko staklište odraz je jednostavne strukture polietilena koja omogućuje rotacije segmenata makromolekula. Na krivulji drugog ciklusa zagrijavanja primjećuje se endotermni prijelaz s maksimumom na temperaturi od 135 °C što odgovara talištu.

Na *Slici 13* prikazan je termogram poliamida (PA).

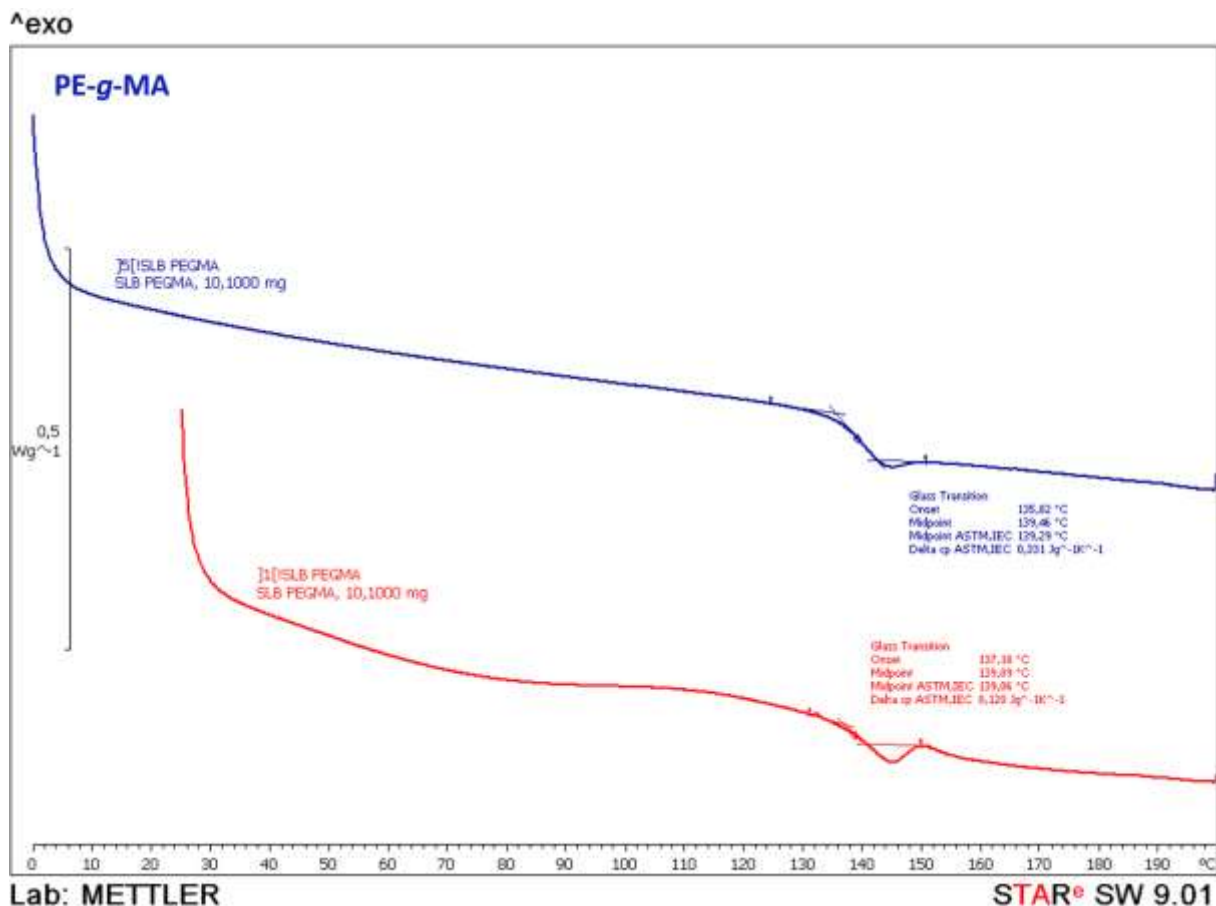


*Slika 13.* DSC termogram poliamida (PA).

U prvom ciklusu zagrijavanja vidljiv je pik hladne kristalizacije koja se pojavljuje jer je u procesu prešanja poliamid brzo hlađen te nije imao dovoljno vremena iskristalizirati. U drugom ciklusu zagrijavanja ovaj se egzoterman pik ne pojavljuje i upravo iz tog razloga se prvi ciklus

zagrijavanja ne uzima u obzir već on služi samo za brisanje toplinske povijesti materijala budući da uvjeti prilikom prešanja nisu bili kontrolirani. Na krivulji drugog ciklusa zagrijavanja primjećuje se endotermni prijelaz s maksimumom na temperaturi od 179,5 °C što odgovara talištu. Na termogramu prvog ciklusa hlađenja vidljiv je jedan egzotermni prijelaz koji odgovara kristalizaciji, a maksimum pika kristalizacije se nalazi na temperaturi od 145 °C. Entalpija kristalizacije prvog ciklusa hlađenja iznosi 55,16 J g<sup>-1</sup>, a entalpija taljenja drugog ciklusa zagrijavanja iznosi 50,79 J g<sup>-1</sup> što je razlika od otprilike 8 %. Na termogramu drugog ciklusa zagrijavanja, u prvom dijelu krivulje poliamid se istovremeno tali i kristalizira, a budući da ovaj instrument daje sumarnu promjenu entalpije, to jest uključuje i egzotermne i endotermne procese, ona je manja od entalpije prvog ciklusa hlađenja.

Na *Slici 14* prikazana su dva ciklusa zagrijavanja kompatibilizatora PE-g-MA. Temperatura staklastog prijelaza odnosno staklište iznosi 139,46 °C. Kompatibilizator PE-g-MA je u potpunosti amorfan i upravo iz tog razloga nije vidljiv pik taljenja.



*Slika 14.* DSC termogram kompatibilizatora polietilen-glikol-metakrilata (PE-g-MA ).



Sa stajališta izgleda krivulja, odnosno pojave pikova uzorci PE i PA su slični te su oboje kristalasti, to jest sadrže određeni udio kristalne strukture. Pikovi kristalizacije i taljenja razlikuju se po položaju u odnosu na temperaturnu os te po površini koju zatvaraju s baznom linijom. Za obradu rezultata iz termograma očitane su karakteristične temperature prijelaza i entalpija prikazanih u **Tablici 4**.

**Tablica 4.** Vrijednosti temperatura prijelaza i entalpija za polimere PE i PA te kompatibilizator PE-g-MA.

Uzorak	Kristalište ( $T_c/^\circ\text{C}$ )	Entalpija kristalizacije ( $\Delta H_c/\text{Jg}^{-1}$ )	Talište ( $T_m/^\circ\text{C}$ )	Entalpija taljenja ( $\Delta H_m/\text{Jg}^{-1}$ )	Staklište ( $T_g/^\circ\text{C}$ )
PE	110,0	196,0	135,0	192,6	-*
PA	145,0	55,2	179,5	50,8	-
PE-g-MA	-	-	-	-	134,46

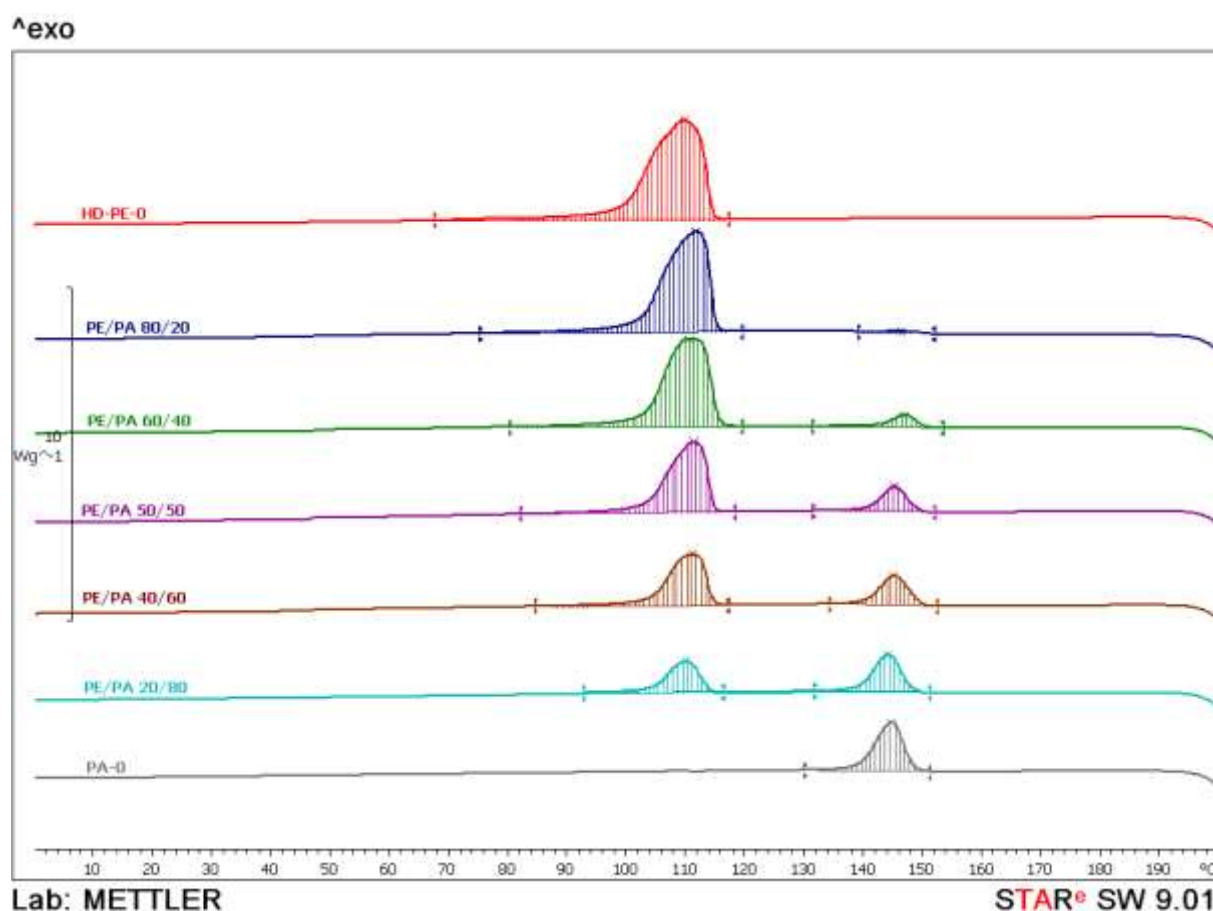
\* Nije ga moguće odrediti ovim instrumentom jer se staklište PE nalazi na temperaturi izvan mjernih područja instrumenta

Temperatura kristalizacije PA viša je u odnosu na temperaturu kristalizacije PE, što je indicacija brže kristalizacije PA. Uspoređujući tališta vidljivo je da je talište PE niže, a glavni razlog tomu su međumolekulske sile. Za razliku od PE koji sadrži samo atome ugljika i vodika te stoga nema polarne veze koje bi formirale snažne međumolekulske sile, PA sadrže amidne (CONH) veze koje stvaraju jake vodikove veze između molekula. U PA vodikove veze doprinose većoj krutosti, ali i višim temperaturama taljenja. Iako PA ima više talište i kristalište, entalpije taljenja i kristalizacije su manje nego kod PE što ukazuje na veći stupanj kristalnosti PE zbog velike sklonosti pakiranja u snopove paralelnih molekula zahvaljujući manjoj razgranatosti i većoj pokretljivosti.

Staklište ( $T_g$ ) je temperatura pri kojoj amorfni ili staklasti materijal prelazi iz staklastog u viskoelastično stanje. DSC analizom nije određeno staklište PE jer se ono nalazi na nižoj temperaturi od mjernih mogućnosti instrumenta iz čega zaključujemo da se on pri sobnoj temperaturi nalazi u viskoelastičnom stanju. Staklište PE-g-MA iznosi 139,46 °C te se on pri sobnoj temperaturi nalaze u staklastom stanju, dok staklište PA nije vidljivo ovom metodom.

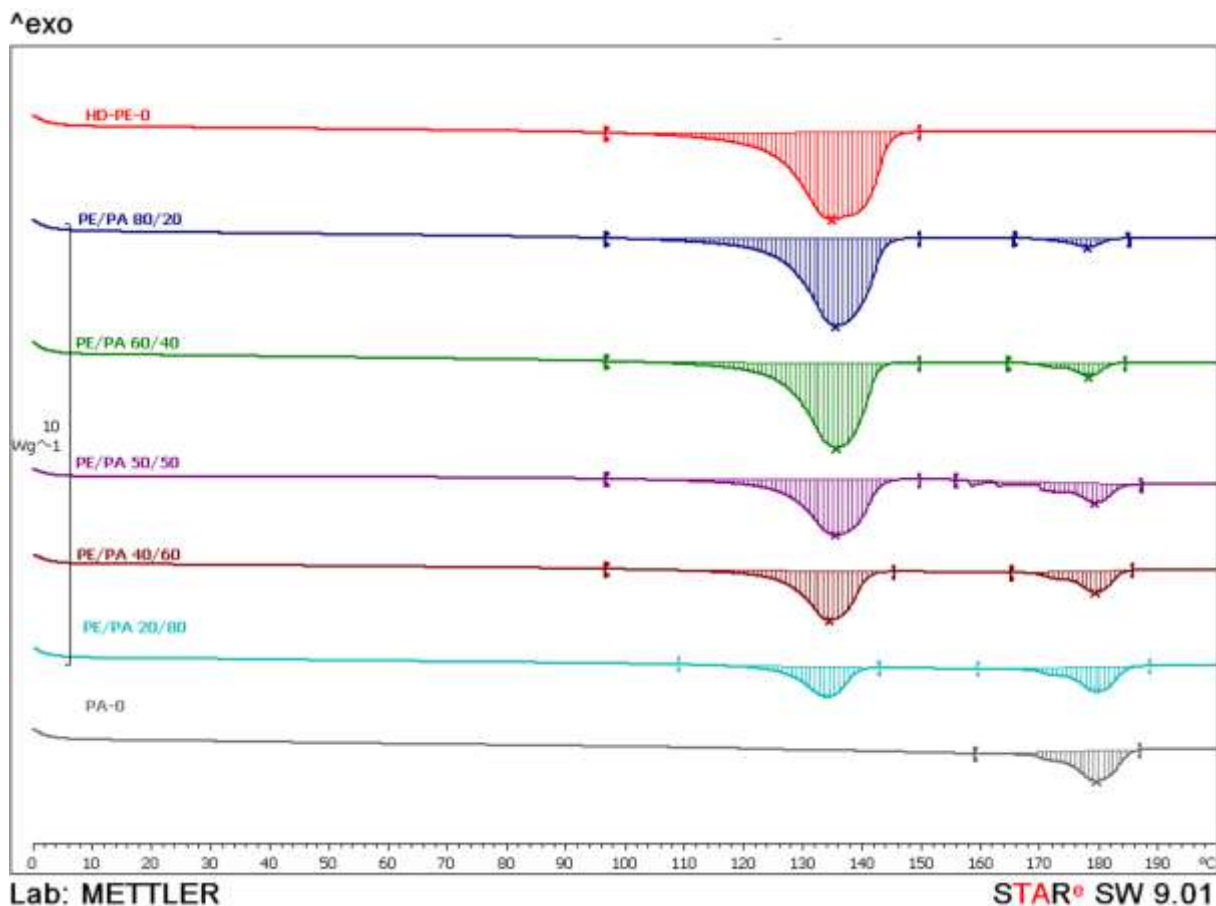
#### 4.2.2.2. Rezultati DSC analize mješavina PE/PA

Na *Slici 15* prikazani su termogrami prvog ciklusa hlađenja polietilena i poliamida te njihovih mješavina u različitim omjerima. Na termogramima PE i PA vidljiv je samo jedan egzoterman pik. Budući da su PE i PA nemješljivi polimeri, na termogramima njihovih mješavina vidljiva su dva egzotermna pik, jedan koji pripada PE, a drugi PA. Na termogramu mješavine PE/PA 80/20, egzotermni pik PA jedva je vidljiv te se nije mogao analizirati. Širina egzoternog pika koji odgovara kristalizaciji PE kao i površina ispod krivulje, smanjuje se kako se povećava udio PA u mješavini.



**Slika 15.** DSC termogrami prvog ciklusa hlađenja polimera PE, PA i PE/PA mješavina.

Na *Slici 16* prikazani su termogrami drugog ciklusa zagrijavanja polimera PE i PA te njihovih mješavina u različitim omjerima.



**Slika 16.** DSC termogrami drugog ciklusa zagrijavanja polimera PE, PA i PE/PA mješavina.

Kao što se može vidjeti na **Slici 16**, na termogramima čistih polimera javlja se samo jedan pik, dok se kod svih mješavina otkrivaju dva maksimuma pika taljenja  $T_{m1}$  i  $T_{m2}$  što je karakteristično za mješavine nemješljivih polimera. Prvi,  $T_{m1}$  na oko 135 °C što odgovara polietilenu, a drugi,  $T_{m2}$  na oko 179,0 °C odgovara taljenju poliamida. Prisutnost ove dvije vrijednosti ukazuje na heterogenost mješavina. Širine i površine endotermnih pikova se mijenjaju ovisno o sastavu mješavine.

Dobivene vrijednosti tališta i kristališta, kao i entalpija taljenja i kristalizacije prikazane su u **Tablici 5**.

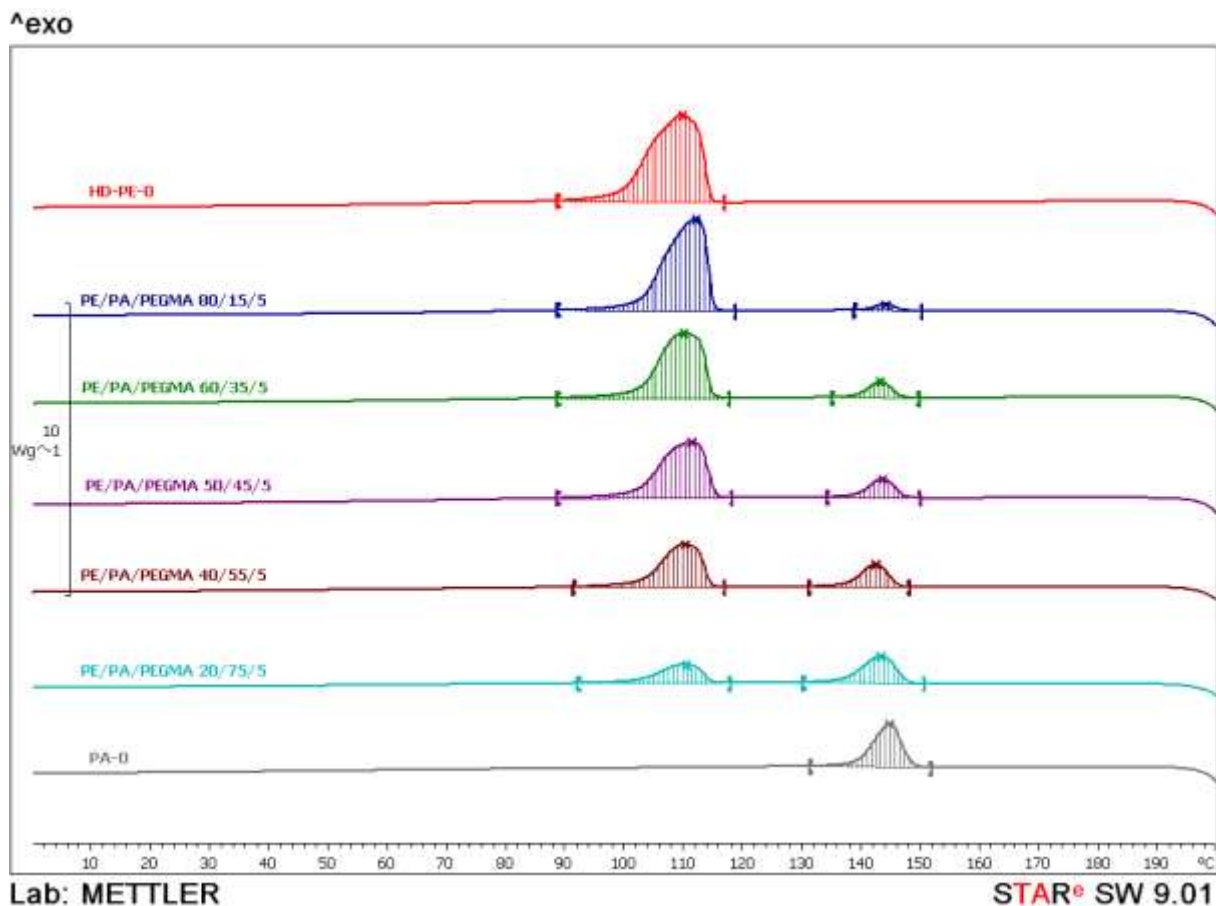
**Tablica 5.** Dobiveni rezultati u prvom ciklusu hlađenja i drugom ciklusu zagrijavanja mješavina PE/PA.

Uzorak		$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/\text{Jg}^{-1}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/\text{Jg}^{-1}$
PE		110,0	196,0	135,0	192,6
PA		145,0	55,2	179,5	50,8
PE/PA=80/20	PE	112,0	161,3	135,6	155,6
	PA	-	-	178,3	7,64
PE/PA=60/40	PE	110,8	145,1	135,8	142,4
	PA	147,2	9,8	178,5	12,0
PE/PA=50/50	PE	111,7	100,9	135,6	93,2
	PA	145,5	23,1	179,3	28,8
PE/PA=40/60	PE	111,3	74,5	134,6	71,3
	PA	145,3	33,5	179,5	25,0
PE/PA=20/80	PE	110,3	39,0	134,1	36,4
	PA	144,5	42,0	179,8	29,5

Usporedbom dobivenih vrijednosti, nije vidljiva velika promjena u temperaturama taljenja i kristalizacije čistih polimera te njihovih mješavina. Razlika u temperaturama taljenja mješavina u usporedbi s temperaturama taljenja polietilena i poliamida nije veća od  $\pm 2^\circ\text{C}$  što upućuje na to da se radi o nemješljivim polimerima.

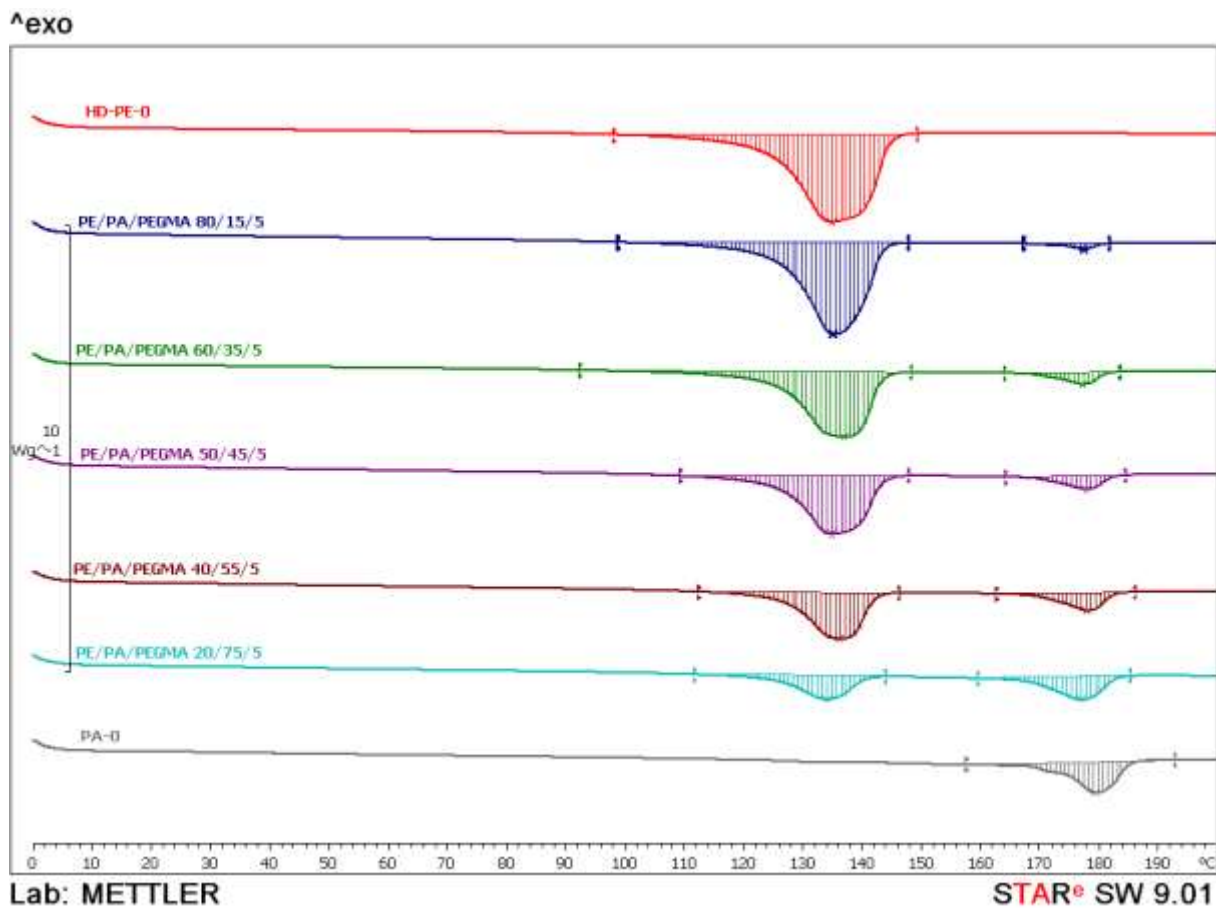
#### 4.2.2.3. Rezultati DSC analize mješavina PE/PA/PE-g-MA

Na *Slici 17* prikazani su termogrami prvog ciklusa hlađenja polimera PE,PA i PE/PA/PE-g-MA mješavina. Na termogramima PE i PA vidljiv je samo jedan egzoterman, a na termogramima mješavina vidljiva su dva egzotermna pika čiji maksimumi odgovaraju temperaturama kristalizacije čistih polimera, to jest kompatibilizator PE-g-MA nije poboljšao mješljivost PE i PA.



*Slika 17.* DSC termogrami prvog ciklusa hlađenja polimera PE, PA i PE/PA/PE-g-MA mješavina.

Na *Slici 18* prikazani su termogrami drugog ciklusa zagrijavanja polimera PE, PA i PE/PA/PE-g-MA mješavina. Iz termograma prvog ciklusa hlađenja mješavina PE/PA/PE-g-MA može se zaključiti da kompatibilizator PE-g-MA ne doprinosi boljoj mješljivosti PE i PA što se može potvrditi i termogramima drugog ciklusa zagrijavanja prikazanih na *Slici 18*. Na termogramima mješavina vidljiva su dva egzotermna pika čiji maksimumi odgovaraju temperaturama taljenja čistih polimera. Kompatibilizator PE-g-MA nije vidljiv niti u ciklusu hlađenja niti u drugom ciklusu zagrijavanja budući da je amorfan, a i prisutan je u vrlo malom postotku.



*Slika 18.* DSC termogrami drugog ciklusa zagrijavanja polimera PE, PA i PE/PA/PE-*g*-MA mješavina.

Dobivene vrijednosti temperatura kristalizacije i taljenja, kao i entalpija taljenja i kristalizacije prikazane su u **Tablici 6**.

**Tablica 6.** Dobiveni rezultati u prvom ciklusu hlađenja i drugom ciklusu zagrijavanja mješavina PE/PA/PE-g-MA .

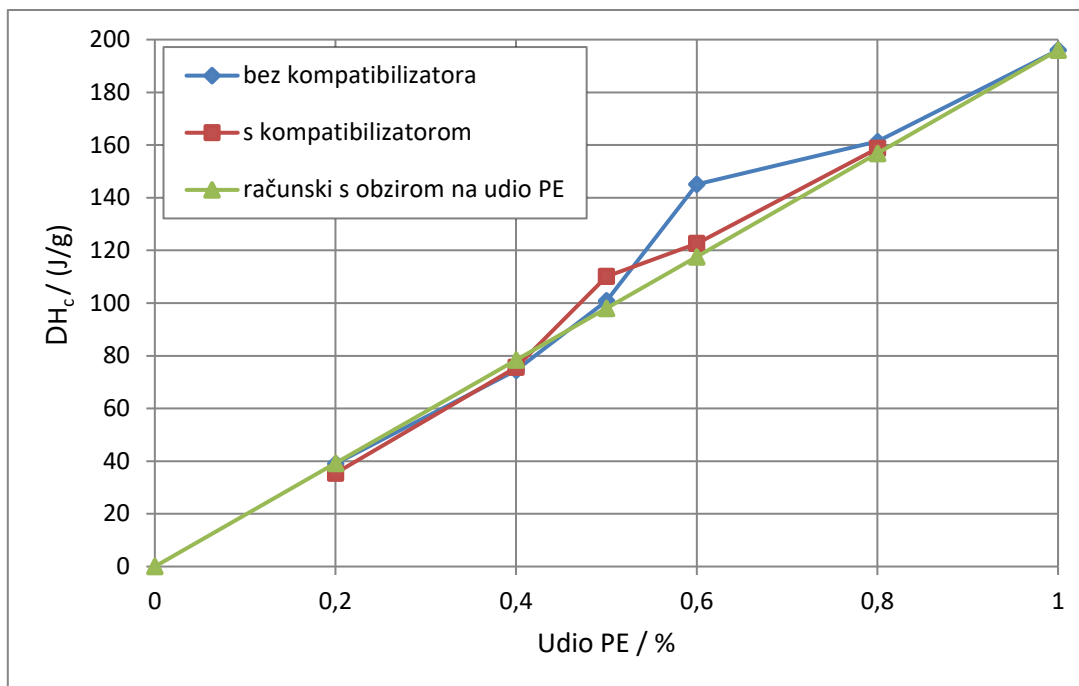
Uzorak		$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/\text{Jg}^{-1}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/\text{Jg}^{-1}$
PE		110,0	196,0	135,0	192,6
PA		145,0	55,2	179,5	50,8
PE-g-MA					
PE/PA/PE-g-MA =80/15/5	PE	112,3	158,7	135,3	156,7
	PA	144,3	5,85	177,7	4,73
PE/PA/PE-g-MA =60/35/5	PE	110,3	122,6	137,1	121,5
	PA	143,3	17,4	177,5	12,5
PE/PA/PE-g-MA =50/45/5	PE	111,6	110,1	135,0	105,5
	PA	143,8	21,5	178,0	14,8
PE/PA/PE-g-MA =40/55/5	PE	110,5	75,6	136,3	73,9
	PA	142,6	29,3	178,2	21,0
PE/PA/PE-g-MA =20/75/5	PE	110,6	35,4	134,1	34,7
	PA	143,5	42,4	177,2	35,7

Usporedbom dobivenih vrijednosti, nije vidljiva velika promjena u temperaturama taljenja i kristalizacije čistih polimera te mješavina PE/PA/PE-g-MA . Razlika u temperaturama taljenja mješavina u usporedbi s temperaturama taljenja polietilena i poliamida nije veća od  $\pm 2^\circ\text{C}$  što upućuje na to da kompatibilizator PE-g-MA ne doprinosi boljoj mješljivost PE i PA.

#### 4.2.2.4. Kristalnost polimernih faza u mješavinama

Kako bi istražili učinak jednog polimera u mješavini na kristalizaciju drugog analizirane su vrijednosti entalpija kristalizacije u ciklusu hlađenja i entalpije taljenja u ciklusu zagrijavanja. Eksperimentalne vrijednost uspoređene su s teorijskom krivuljom koja je dobivena tako da se udio polimera u mješavini pomnoži s entalpijom čistog polimera.

Na *Slici 19* nalazi se grafički prikaz eksperimentalnih i izračunatih vrijednosti entalpija kristalizacije PE u nekompatibiliziranim PE/PA i kompatibiliziranim PE/PA/PE-g-MA mješavinama.



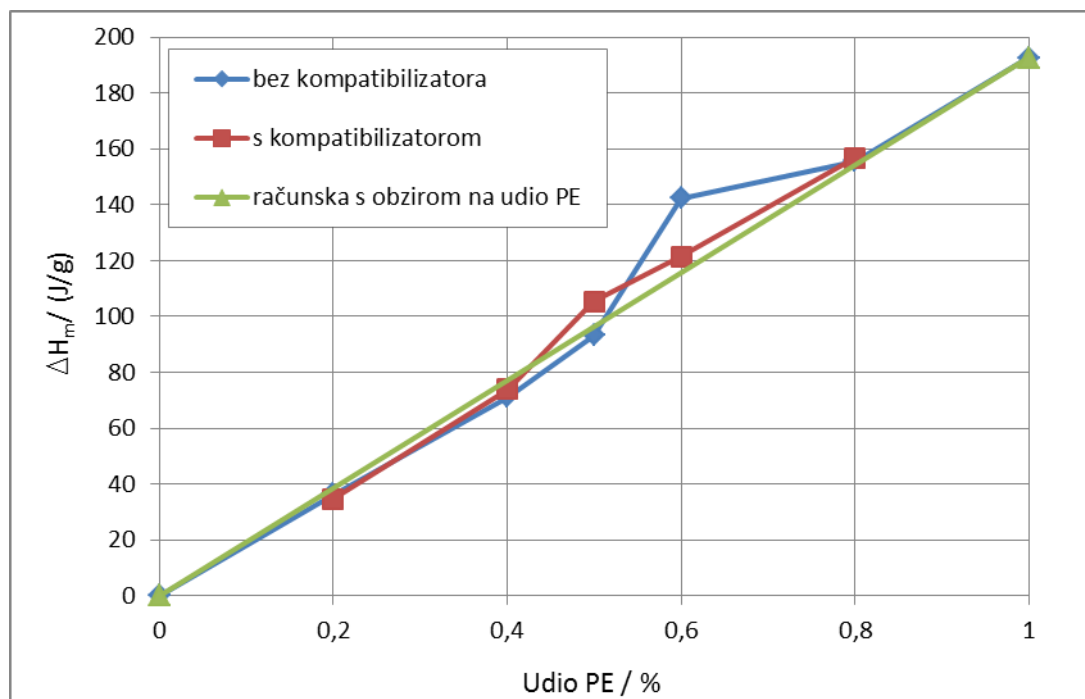
**Slika 19.** Entalpija kristalizacije PE u PE/PA i PE/PA/PE-g-MA mješavinama.

Eksperimentalne vrijednosti  $\Delta H_c$  uzoraka bez kompatibilizatora se gotovo u potpunosti preklapaju s izračunatim vrijednostima entalpije kristalizacije, to jest dodatak PA ne utječe na kristalizaciju PE. Jedina eksperimentalna vrijednost koja odstupa od izračunate vrijednosti je za uzorak s udjelom PE 60 %. Budući da su sve ostale eksperimentalne vrijednosti vrlo blizu izračunatim vrijednostima entalpije kristalizacije, uzrok ovom odstupanju je najvjerojatnije nehomogenost dijela uzorka.

Eksperimentalne vrijednosti  $\Delta H_c$  uzoraka s kompatibilizatorom se gotovo u potpunosti preklapaju s izračunatim vrijednostima entalpije kristalizacije, to jest dodatak PA u kompatibiliziranim mješavinama ne utječe na kristalizaciju PE. Malo odstupanje je vidljivo u uzorku s udjelom PE 50 %, a vrlo malo odstupanje u uzorku s udjelom PE 60 % gdje su teorijske vrijednosti veće za 12,3 %, odnosno 4,3 %. Mogući razlog ovakvom odstupanju je nehomogenost uzorka, tj. u ispitanom dijelu uzorku se možda ne nalazi točno 50 % to jest 60 % PE.

Na **Slici 20** nalazi se grafički prikaz eksperimentalnih i izračunatih vrijednosti entalpije taljenja PE u nekompatibiliziranim PE/PA i kompatibiliziranim PE/PA/PE-g-MA mješavinama.





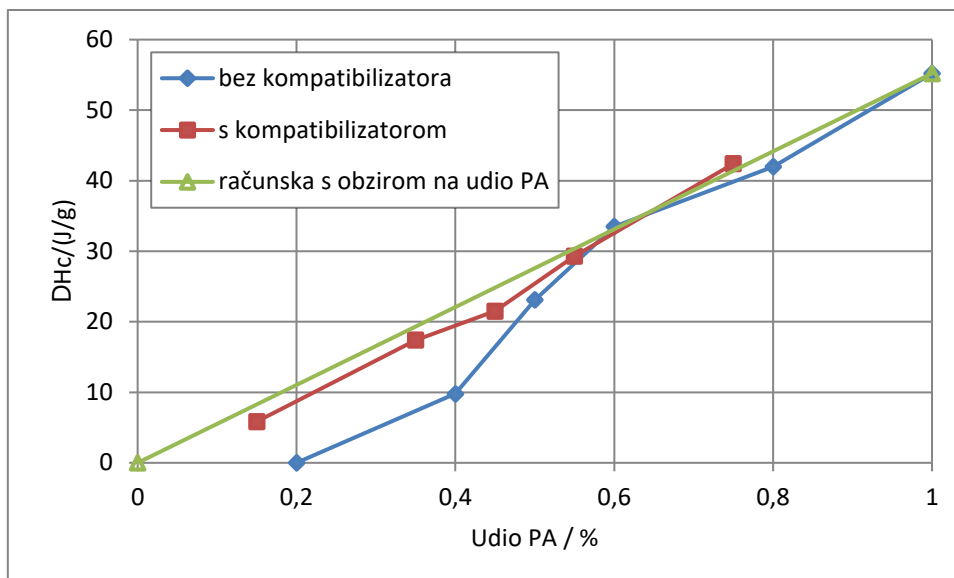
**Slika 20.** Entalpija taljenja PE u PE/PA i PE/PA/PE-g-MA mješavinama.

Eksperimentalne vrijednosti  $\Delta H_m$  uzoraka bez kompatibilizatora vrlo su bliske izračunatim vrijednostima entalpija taljenja, osim za uzorak PE 60 %. Eksperimentalna vrijednost je u tom slučaju veća od izračunate vrijednosti entalpije taljenja što može biti posljedica nehomogenosti uzorka, to jest nejednolikog sastava u cijelom obujmu ili prisutnost PE udjela 60 % potiče kristalizaciju.

Eksperimentalne vrijednosti  $\Delta H_m$  uzoraka s kompatibilizatorom slične su izračunatim vrijednostima entalpija taljenja stoga se može zaključiti da dodatak kompatibilizatora nema značajan utjecaj na stvaranje kristalne faze PE u ovim mješavinama. Malo veća odstupanja vidljiva su u uzorcima s 50 % i 60 % udjela PE. Eksperimentalne vrijednosti u ovim uzorcima veće su za 9,6 %, odnosno za 5,1 % od izračunatih vrijednosti entalpija taljenja.

Ovi su zaključci u skladu sa zaključcima analize entalpije kristalizacije PE u nekompatibiliziranim PE/PA i kompatibiliziranim PE/PA/PE-g-MA mješavinama.

Na **Slici 21** nalazi se grafički prikaz eksperimentalnih i izračunatih vrijednosti entalpija kristalizacije PA u nekompatibiliziranim PE/PA i kompatibiliziranim PE/PA/PE-g-MA mješavinama.

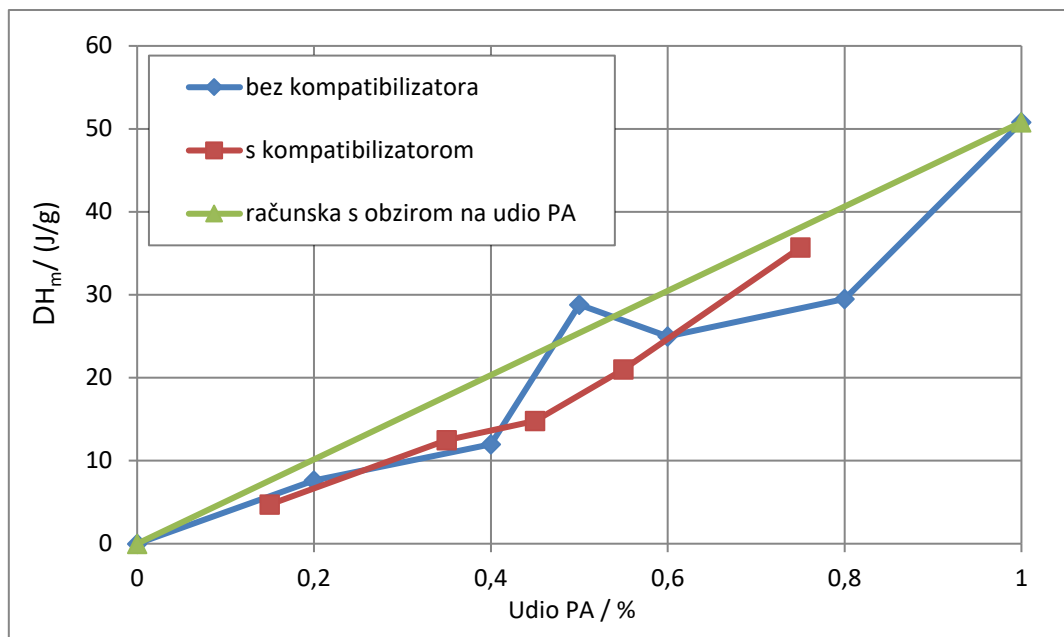


**Slika 21.** Entalpija kristalizacije PA u PE/PA i PE/PA/PE-g-MA mješavinama.

Eksperimentalne vrijednosti  $\Delta H_c$  uzoraka bez kompatibilizatora niže su od izračunatih vrijednosti entalpije kristalizacije za sve uzorke u kojima je udio PA manji od 50 %. U uzorku s udjelom PA 60 %, razlika između eksperimentalne i izračunate vrijednosti je minimalna.

Eksperimentalne vrijednosti  $\Delta H_c$  uzoraka s kompatibilizatorom bliže su izračunatim vrijednostima entalpije nego što je to bio slučaj s uzorcima bez kompatibilizatora. Vrijednosti eksperimentalnih entalpija kristalizacije manje su od izračunatih entalpija kristalizacije za sve uzorke osim za uzorak s udjelom PA 75 %. Niže eksperimentalne vrijednosti od izračunatih upućuju na otežano stvaranje kristalne faze PA zbog prisutnosti PE. U uzorku s udjelom PA 75 %, eksperimentalna vrijednost je neznatno viša (2,4 %).

Na **Slici 22** nalazi se grafički prikaz eksperimentalnih i izračunatih vrijednosti entalpija taljenja PA u nekompatibiliziranim PE/PA i kompatibiliziranim PE/PA/PE-g-MA mješavinama.



**Slika 22.** Entalpija taljenja PA u PE/PA i PE/PA/PE-g-MA mješavinama.

Eksperimentalne vrijednosti  $\Delta H_m$  uzoraka s i bez kompatibilizatora uvelike se razlikuju od izračunatih vrijednosti entalpija taljenja. Sve eksperimentalne vrijednosti, izuzev uzorka bez kompatibilizatora s udjelom PA 60 %, su niže od izračunatih vrijednosti iz čega zaključujemo da prisutnost PA i kompatibilizatora PE-g-MA otežava stvaranje kristalne faze PA. Kao što je ranije uočeno na DSC krivulji zagrijavanja, prilikom zagrijavanja PA istovremeno dolazi do taljenja i kristalizacije i zbog toga su entalpije taljenja manje mjerodavne od entalpija kristalizacije.

DSC analizom utvrđeno je da su PE i PA nemješljivi polimeri. Njihova se mješljivost pokušala poboljšati dodatkom kompatibilizatora PE-g-MA, no usporedbom podataka prikazanih u **Tablici 6** nisu vidljive veće promjene u temperaturama taljenja i kristalizacije mješavina s kompatibilizatorom te stoga zaključujemo da kompatibilizator nije pridonio boljoj mješljivosti navedenih polimera. Dobiveni rezultati uspoređeni su s rezultatima Bogović<sup>19</sup> u čijem se radu koristio kompatibilizator poli(etilen-co-glicidil metakrilat) (PEGMA) gdje također nisu bile vidljive veće promjene u temperaturama taljenja i kristalizacije mješavina s kompatibilizatorom u usporedbi s čistim polimerima. Ovakvi rezultati dobiveni DSC analizom objašnjeni su utjecajem kompatibilizatora samo na međufazi, to jest budući da nema promjene u masi polimera, ne dolazi ni do promjena u kristalištu i talištu. Drugo objašnjenje ovakvih rezultata je neuspješna kompatibilizacija. Uzorci korišteni u ovome radu pripremljeni su na isti

način kao i uzorci korišteni u radu Novak<sup>20</sup> gdje su rezultati također upućivali na neuspješnu kompatibilizaciju. Mogući razlozi neuspješne kompatibilizacije su nekompatibilnost kemije polimera, procesni uvjeti i način pripreme mješavina, neoptimalna količina dodanog kompatibilizatora, arhitektura kompatibilizatora i gustoća graftiranja kompatibilizatora te molekulska masa kompatibilizatora.

### 4.3. Određivanje toplinske stabilnosti polimera

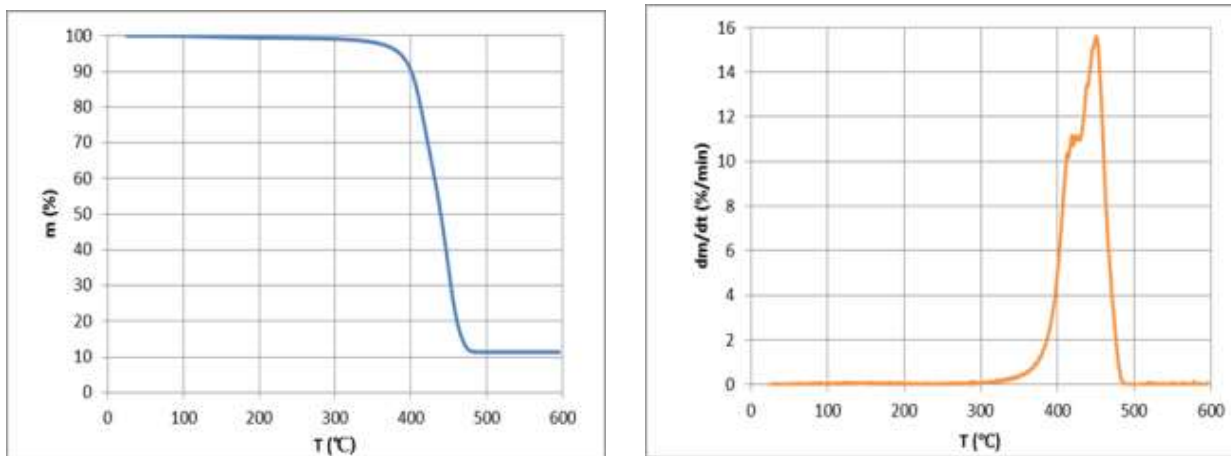
Za istraživanje toplinske stabilnosti polimera PE, PA i PE-g-MA različitih sastava provedena je termogravimetrijska analiza (TGA) s programiranim zagrijavanjem brzinom 10 °C/min do 600°C u struji dušika protoka 60 ml/min. Kao rezultat provedene termogravimetrijske analize dobivene su TG i DTG krivulje.

Maksimumi DTG krivulja predstavljaju temperature maksimalne brzine razgradnje ispitivanih uzoraka ( $T_{max}$ ). Iz TG krivulja određene su vrijednosti temperatura na kojima dolazi do razgradnje 5% ( $T_{95}$ ), 50% ( $T_{50}$ ) i 95% ( $T_5$ ) uzoraka kako bi se detaljnije ispitala toplinska stabilnost mješavina.

#### 4.3.1. Određivanje toplinske stabilnosti polimera PE, PA i kompatibilizatora PE-g-MA

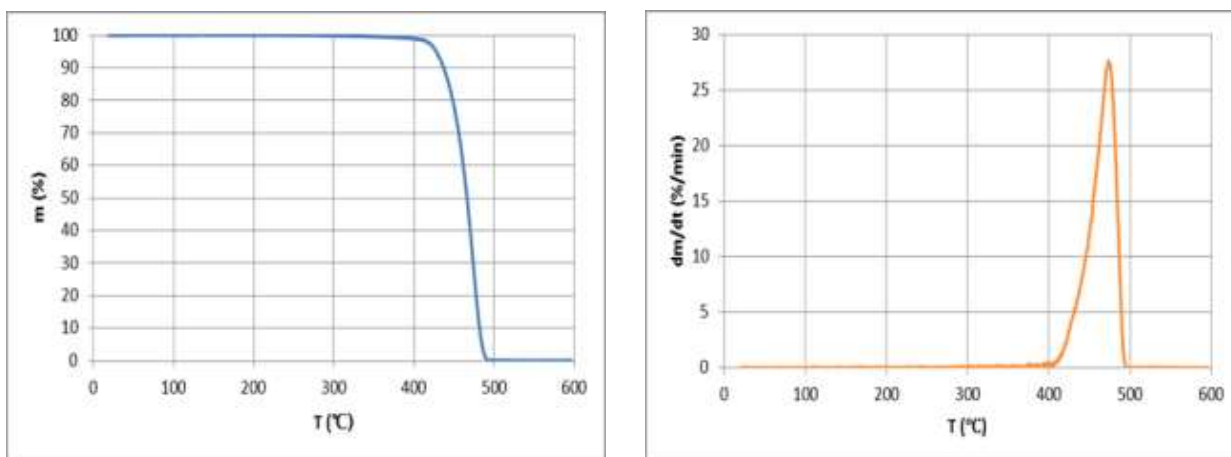
TG i DTG krivulje polimera PE, PA i kompatibilizatora PE-g-MA prikazane su na **Slikama 23-25**. U **Tablici 7** prikazane su vrijednosti temperatura maksimalne brzine razgradnje ( $T_{max}$ ) navedenih polimera te vrijednosti temperatura pri kojima dolazi do razgradnje 5% ( $T_{95}$ ), 50% ( $T_{50}$ ) i 95% ( $T_5$ ) mase polimera. Temperatura početka razgradnje za sve uzorke očitana je pri 5% gubitka mase, a temperatura završetka razgradnje očitana je pri 95%-tnom gubitku mase.

Na **Slici 23** prikazane su TG i DTG krivulje PA. Razgradnja PA započinje na 385,57 °C i završava na 578,15 °C. Čisti PA bi se trebao razgraditi u jednom stupnju, no na DTG krivulji je jasno izražen maksimum na 450,02 °C koji na nižim temperaturama ima čak četiri „ramena“. Razlog njihove pojave su dodatne komponente ili kontaminacija uzorka.



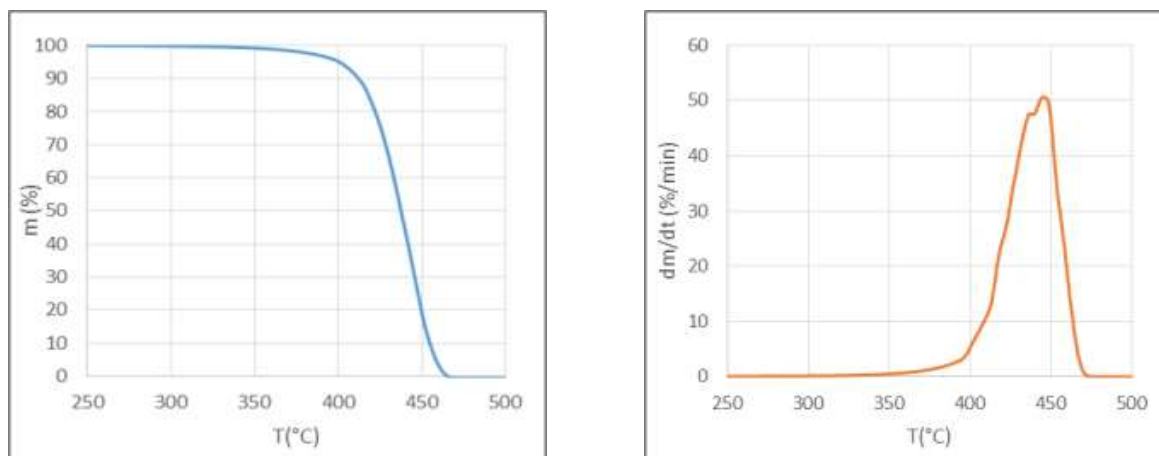
**Slika 23.** TG (lijevo) i DTG (desno) krivulja polietilena (PA).

Razgradnja PE odvija se u relativno uskom području temperatura, s početkom pri 427,72 °C i završetkom pri 484,77 °C (**Slika 24**). DTG krivulja sadrži samo jedan vrh što znači da se razgradnja PE odvija u jednom stupnju, a temperatura maksimalne brzine razgradnje za PE iznosi 473,89 °C.



**Slika 24.** TG (lijevo) i DTG (desno) krivulja polietilena (PE).

Na **Slici 25** prikazane su TG i DTG krivulje kompatibilizatora PE-g-MA . Njegova razgradnja započinje na 400,5 °C, a završava na 458,4 °C. Na DTG krivulji PE-g-MA vidljiv je jedan vrh s dodatnim „ramenom“ na nižoj temperaturi. Glavni je maksimum povezan s raspadom glavne polimerne strukture gdje je najveći gubitak mase, a malo „rame“ ukazuje na manje intenzivan proces. Postojanje „ramena“ je očekivano budući da je PE-g-MA kopolimer.



**Slika 25.** TG (lijevo) i DTG (desno) krivulja kompatibilizatora PE-g-MA .

**Tablica 7.** Rezultati TGA analize polimera PE, PA i kompatibilizatora PE-g-MA .

Uzorak	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$T_{95}/^\circ\text{C}$	$T_{max(I)}/^\circ\text{C}$	$T_{max(II)}/^\circ\text{C}$
PA	578,15	439,38	385,57	437,36	450,02
PE	484,77	466,04	427,72	473,89	-
PE-g-MA	458,40	437,50	400,50	437,70	446,00

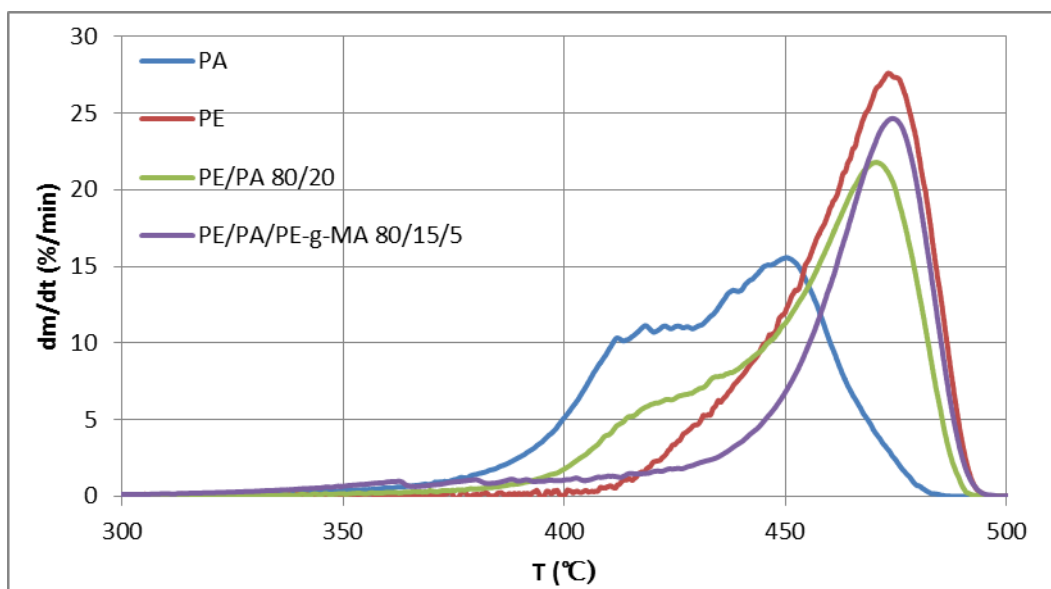
Uspoređujući temperature početka razgradnje PE i PA, vidljivo je da razgradnja PE započinje na višoj temperaturi od razgradnje PA što upućuje na veću toplinsku stabilnost PE. Razlike u temperaturama početka razgradnje rezultat su razlike njihovih kemijskih struktura i međumolekularnih sila. PE započinje razgradnju na višim temperaturama zbog stabilnosti jednostavnih ugljikovih lanaca dok su amidne veze prisutne u PA manje stabilne te započinju razgradnju na nižim temperaturama. Na toplinsku stabilnost značajno utječu funkcionalne skupine, stupanj grananja, molekulska masa, umreženost i kristalnost. Kristalizacija PE koja omogućuje blisko molekularno pakiranje doprinosi najvećim dijelom većoj toplinskoj postojanosti. Također, razgradnja PE odvija se u užem temperaturnom području od razgradnje PA. PE ima užu temperaturni interval razgradnje zbog svoje jednostavne i homogene strukture, te relativno slabih van der Waalsovih sila koje se razgrađuju unutar uskog temperaturnog raspona. PA, s druge strane, ima složenu kemijsku strukturu s različitim funkcionalnim grupama i međumolekularnim interakcijama, što rezultira razgradnjom kroz različite mehanizme i na različitim temperaturama. Temperatura početka razgradnje kompatibilizatora PE-g-MA niža je od temperature početka razgradnje PE, a viša od temperature početka razgradnje PA i odvija se u užem temperaturnom području u odnosu na PA. PE ima najveću

temperaturu pri maksimalnoj brzini razgradnje što također upućuje na njegovu toplinsku stabilnost.

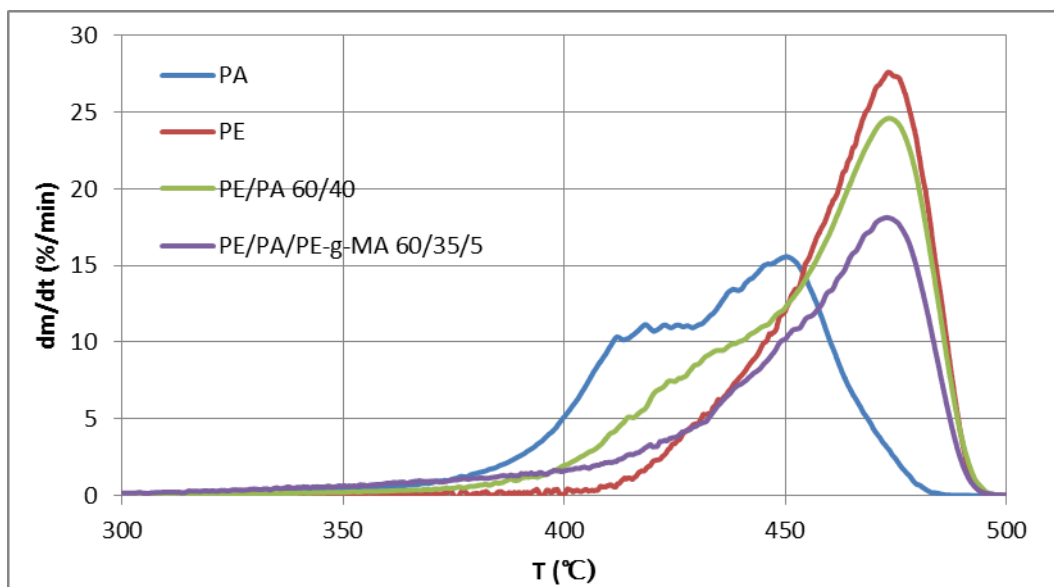
#### 4.3.2. Određivanje toplinske stabilnosti mješavina

Na *Slikama 26-30* prikazane su usporedne DTG krivulje čistih polimera PE i PA, nekompatibiliziranih PE/PA i kompatibiliziranih PE/PA/PE-g-MA mješavina različitog sastava.

Na *Slici 26 i 27* prikazane su DTG krivulje čistih polimera PE i PA te njihovih mješavina s 80%, to jest 60 % PE s i bez kompatibilizatora. U niti jednom slučaju nije jasno izražen pik maksimalne brzine razgradnje PA, ali on se ipak više nazire u nekompatibiliziranim mješavinama, a razlog tomu je bolja disperzija PA u matrici PE djelovanjem kompatibilizatora. Pik PA se također više nazire u mješavinama s manjim postotkom PE. Širina pikova nekompatibiliziranih mješavina slična je u mješavinama s 80% i 60 % PE te su maksimalne brzine razgradnje na približno istoj temperaturi. Uspoređujući širinu pikova kompatibiliziranih mješavina, vidljivo je da je pik u mješavini s 60 % PE širi, ali i niži zbog većeg postotka PA.

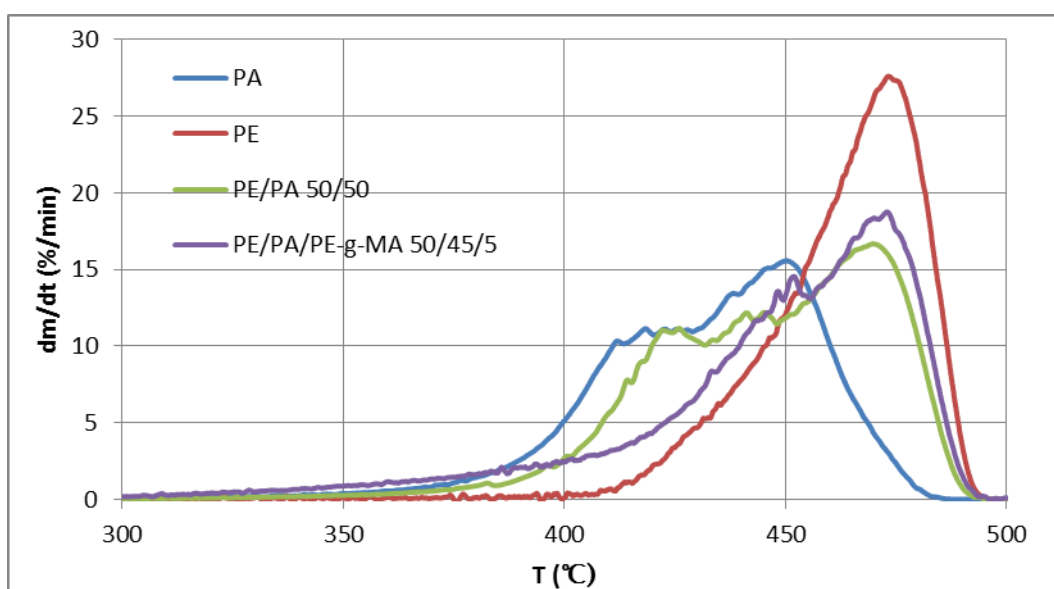


*Slika 26.* Usporedne DTG krivulje polimera PE, PA i mješavina s 80% PE.



**Slika 27.** Usporedne DTG krivulje polimera PE, PA i mješavina s 60% PE.

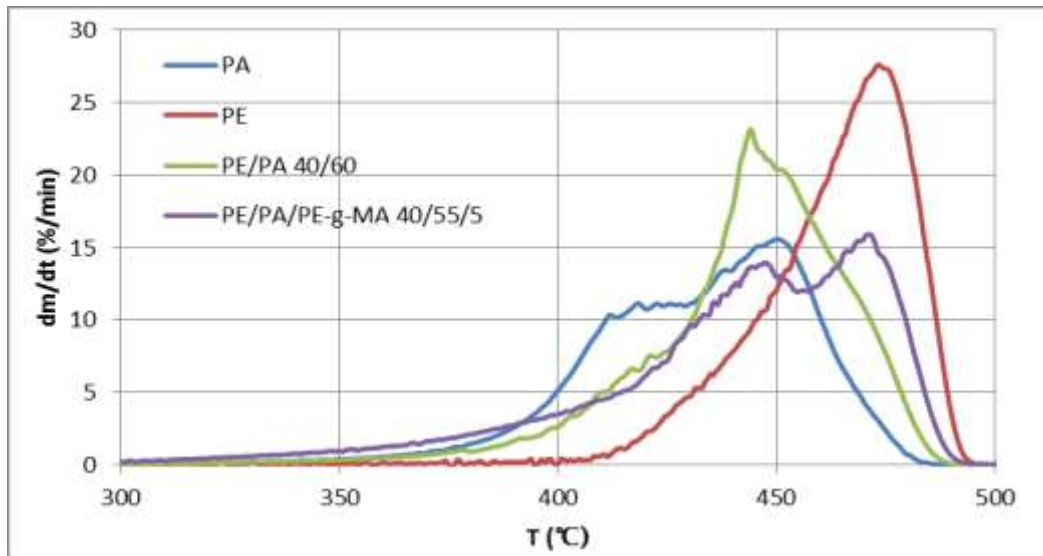
Na **Slici 28** prikazane su usporedne DTG krivulje čistih polimera PE i PA te mješavina s 50 % PE s i bez kompatibilizatora. Na DTG krivulji mješavine s i bez kompatibilizatora izraženi su glavni pikovi razgradnje. Naime, kada se polimeri pomiješaju u omjeru 1:1 trebali bi imati kokontinuiranu morfologiju, to jest obje komponente bi trebale biti kontinuirane kroz cijeli volumen. Dodatkom kompatibilizatora, kokontinuirana struktura prestaje biti vidljiva te se javlja diskontinuirana faza u obliku malih čestica.



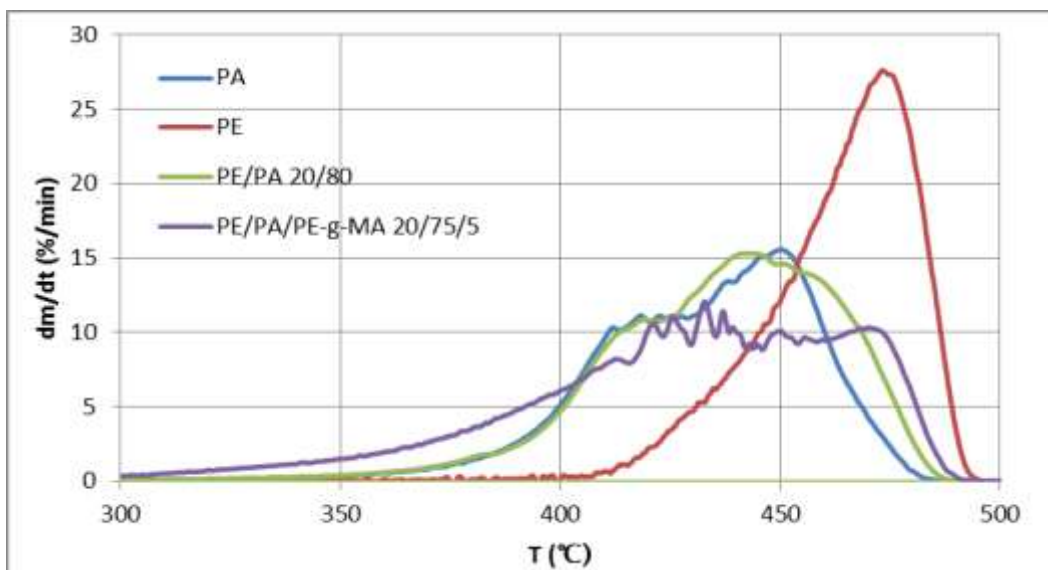
**Slika 28.** Usporedne DTG krivulje polimera PE, PA i mješavina s 50% PE.



Na *Slikama 29 i 30* prikazane su DTG krivulje čistih polimera PE i PA te njihovih mješavina s 20 % PE s i bez kompatibilizatora. Vrhovi razgradnje PA u nekompatibiliziranim mješavinama jasnije su izraženi od onih koji odgovaraju razgradnji PE budući da je PA većinski polimer u ovim mješavinama. Uspoređujući širine pikova nekompatibiliziranih mješavina, vidljivo je da je pik u mješavini s 20 % PE širi te maksimalna brzina razgradnje nije tako jasno vidljiva kao što je to slučaj u mješavini s 40 % PE. U oba su slučaja na krivuljama kompatibiliziranih mješavina vidljivi pikovi razgradnje PE i PA, no jasniji su u mješavini s 40 % PE.



*Slika 29.* Usporedne DTG krivulje polimera PE, PA i mješavina s 40% PE.



*Slika 30.* Usporedne DTG krivulje polimera PE, PA i mješavina s 20% PE.

U **Tablici 8** prikazani su rezultati TGA analize PE/PA i PE/PA/PE-g-MA mješavina.

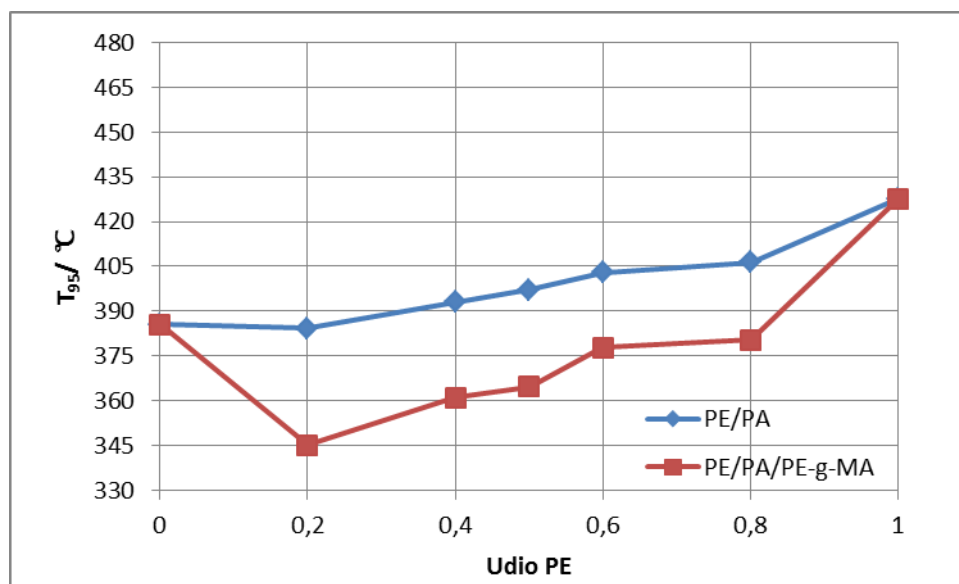
**Tablica 8.** Rezultati TGA analize PE/PA i PE/PA/PE-g-MA mješavina.

Uzorak	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$T_{95}/^\circ\text{C}$	$T_{max(I)}/^\circ\text{C}$	$T_{max(II)}/^\circ\text{C}$
PA	578,15	439,38	385,57	437,46	450,02
PE	484,77	466,04	427,72	473,89	-
PE-g-MA	458,40	437,50	400,50	437,70	446,00
PE/PA = 80/20	518,73	460,49	406,42	434,77	470,53
PE/PA = 60/40	478,22	457,14	403,04	433,16	473,55
PE/PA = 50/50	480,84	449,42	397,18	425,20	469,72
PE/PA = 40/60	474,66	445,83	392,98	421,32	443,92
PE/PA = 20/80	473,30	438,92	384,31	419,17	442,22
PE/PA/PE-g-MA = 80/15/5	580,18	471,17	380,45	-	474,21
PE/PA/PE-g-MA = 60/35/5	595,81	465,21	377,91	-	472,83
PE/PA/PE-g-MA = 50/45/5	483,08	454,48	364,77	451,99	472,29
PE/PA/PE-g-MA = 40/55/5	480,53	446,76	361,23	447,12	470,45
PE/PA/PE-g-MA = 20/75/5	478,11	432,15	345,18	426,16	432,62

Kao što je već rečeno, PA i PE imaju jednostupanjsku razgradnju, dok sve mješavine, s kompatibilizatorom ili bez njega, podliježu dvostupanjskoj razgradnji koja je jasnije vidljiva povećanjem udjela PA. Prvi stupanj razgradnje pri nižim temperaturama odgovara razgradnji PA, a drugi stupanj razgradnje na višim temperaturama odgovara razgradnji PE. Iz **Tablice 8** vidljivo je da se temperatura razgradnje  $T_{95}$  (temperatura pri masenom gubitku od 5%) snižava povećanjem udjela PA u mješavinama što odgovara tome da je PE toplinski stabilniji te da se povećanjem udjela PA toplinska stabilnost smanjuje. Početak gubitka mase u kompatibiliziranim mješavinama pomaknut je na niže temperature u odnosu na odgovarajuće mješavine bez kompatibilizatora što ukazuje na to da ne dolazi do povećane interakcije između komponenata mješavina koju promiče kompatibilizator (*Slika 31*).

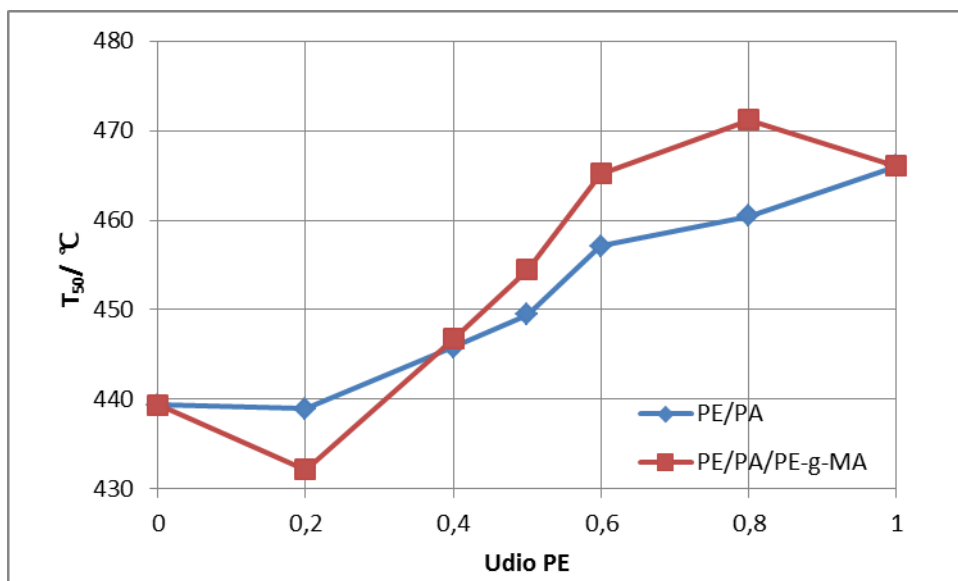
Kako bi se bolje ispitala toplinska stabilnost nekompatibiliziranih i kompatibiliziranih mješavina određene su vrijednosti temperature na kojima dolazi do razgradnje 5%, 50% i 95% uzorka. Ovisnost temperatura razgradnje 5% ( $T_{95}$ ), 50% ( $T_{50}$ ) i 95% ( $T_5$ ) mase uzorka o udjelu PE prikazana je na *Slikama 31-33*.

Na *Slici 31* prikazana je ovisnost temperature razgradnje  $T_{95}$  o masenom udjelu PE. Povećanjem masenog udjela PE povećava se i temperatura razgradnje 5 % uzorka što potvrđuje činjenicu da je PE toplinski stabilniji. Maksimalna temperatura razgradnje u nekompatibiliziranim uzorcima dobivena je na oko 405 °C, a kod kompatibiliziranih na oko 380 °C pri masenom udjelu PE od 80 %, a sve temperature početka razgradnje kompatibiliziranih uzoraka su niže od temperatura početka razgradnje nekompatibiliziranih uzorka što ukazuje na to da kompatibilizator ne doprinosi većoj interakciji komponenata.



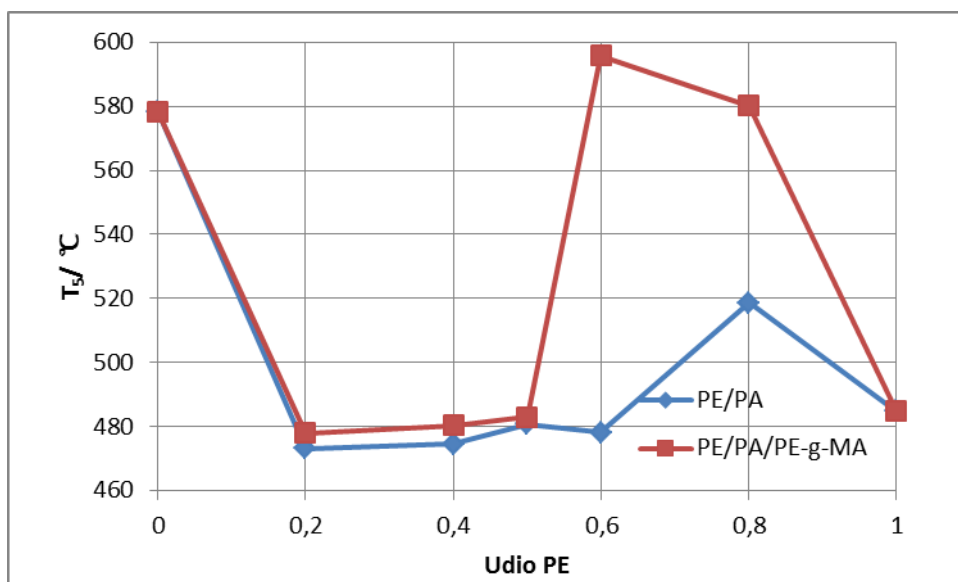
*Slika 31.* Grafički prikaz ovisnosti temperature razgradnje 5 % mase ispitivanog uzorka o masenom udjelu PE.

Na *Slici 32* prikazana je ovisnost temperature razgradnje  $T_{50}$  o masenom udjelu PE. Povećanjem masenog udjela PE u nekompatibiliziranim mješavinama dolazi i do povišenja temperature razgradnje 50 % uzorka. Maksimalnu  $T_{50}$  vrijednost postiže uzorak PE/PA=80/20 s temperaturnom razlikom od 20 °C višom u odnosu na temperaturu razgradnju 50% čistog PA. Maksimalnu  $T_{50}$  vrijednost od kompatibiliziranih uzoraka ima uzorak koji sadrži 80% PE s temperaturnom razlikom od 30 °C višom u odnosu na čisti PA.



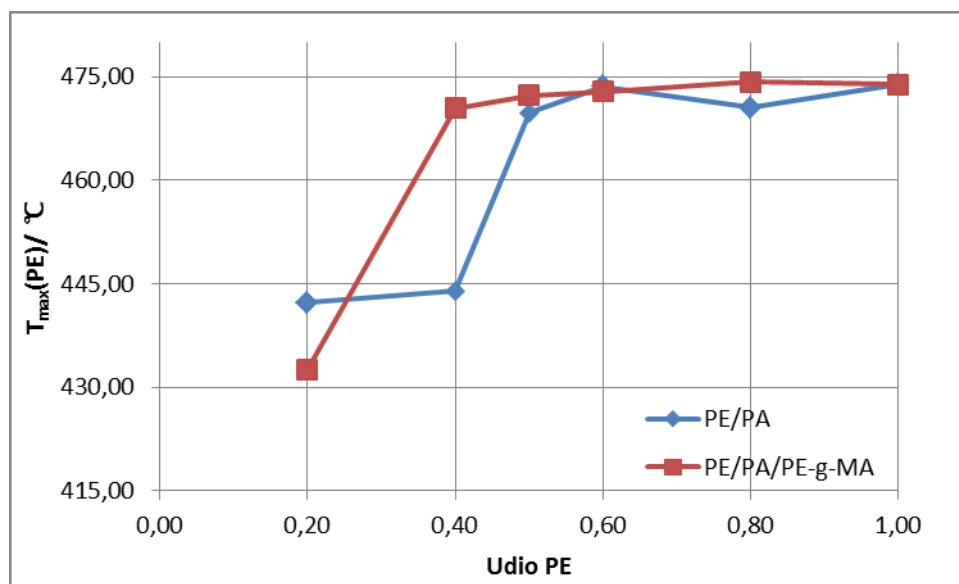
**Slika 32.** Grafički prikaz ovisnosti temperature razgradnje 50 % mase ispitivanog uzorka o masenom udjelu PE.

Na **Slici 33** prikazana je ovisnost temperature razgradnje  $T_5$  o masenom udjelu PE. Temperatura pri kojoj se razgradilo 95 % uzorka za nekompatibilizirane uzorke najveća je pri masenom udjelu PE od 80 %, no ona je niža od temperature razgradnje 95 % čistog PA. Za kompatibilizirane uzorke, najveća temperatura razgradnje je za uzorak s 60 % PE.



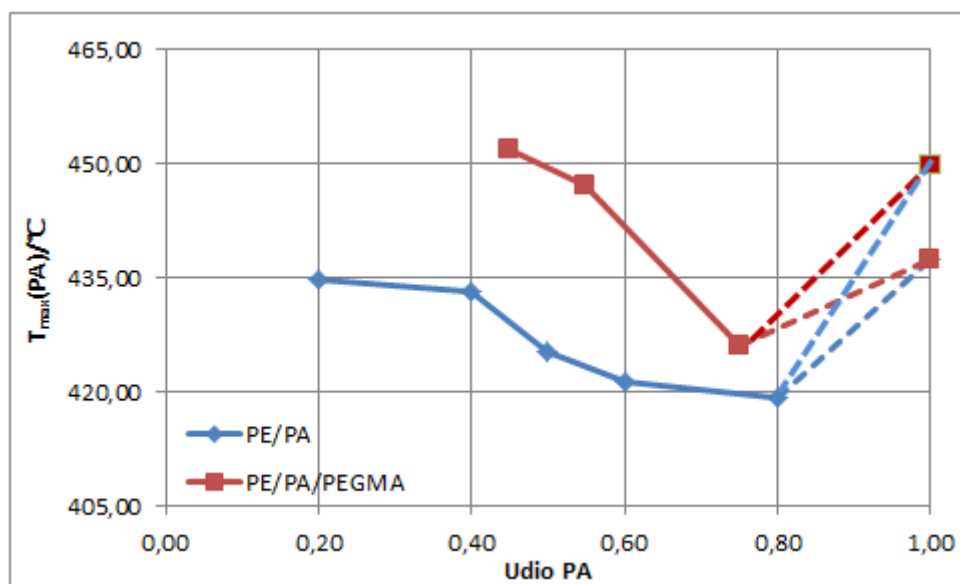
**Slika 33.** Grafički prikaz ovisnosti temperature razgradnje 95% mase ispitivanog uzorka o masenom udjelu PE.

Na *Slici 34* prikazan je ovisnost temperatura maksimalne brzine razgradnje PE ( $T_{max}$ ) o masenom udjelu PE u PE/PA i PE/PA/PE-g-MA mješavinama. U mješavinama bez kompatibilizatora, sve vrijednosti temperatura maksimalne brzine razgradnje niže su od  $T_{max}$  čistog PE, a najveću  $T_{max}$  vrijednost razgradnje ima uzorak s udjelom PE od 60 % koja je gotovo ista kao i  $T_{max}$  čistog PE. U mješavinama s kompatibilizatorom, sve vrijednosti temperatura maksimalne brzine razgradnje niže su od  $T_{max}$  čistog PE, izuzev uzorka s 80 % PE kojem je  $T_{max}$  vrijednost razgradnje neznatno veća.



**Slika 34.** Grafički prikaz ovisnosti temperatura maksimalne brzine razgradnje PE ( $T_{max}$ ) o masenom udjelu PE u PE/PA i PE/PA/PE-g-MA mješavinama.

Na *Slici 35* vidljivo je kako je najveća  $T_{max}$  vrijednost razgradnje PA u nekompatibiliziranoj mješavini prisutna za uzorak s udjelom PA 20%. Sve vrijednosti temperature maksimalne brzine razgradnje PA u nekompatibiliziranim mješavinama su manje od vrijednosti  $T_{max}$  čistog PA. Na DTG krivulju vidljive su dvije vrijednosti  $T_{max}$  za čisti PA označene isprekidanim linijama, a kao što je već rečeno, PA bi trebao imati jednostupanjsku razgradnju te se dodatna  $T_{max}$  na nižoj temperaturi pripisuje kontaminaciji. Kod kompatibiliziranih mješavina uočava se kako najveću  $T_{max}$  vrijednost ima uzorak s 45 % PA i to veću i od čistog PA, ali neznatno. Navedene krivulje ukazuju da dodatak kompatibilizatora ne dovodi do povećanja toplinske stabilnosti PA u mješavinama PE/PA, ali su maksimalne temperature razgradnje  $T_{max}$  više nego za nekompatibilizirane mješavine.



**Slika 35.** Grafički prikaz ovisnosti temperatura maksimalne brzine razgradnje PA ( $T_{max}$ ) o masenom udjelu PA u PE/PA i PE/PA/PE-g-MA mješavinama.

TGA analizom određivala se toplinska stabilnost polimera PE i PA te njihovih mješavina s i bez kompatibilizatora PE-g-MA. Rezultati TGA analize pokazali su da je PE toplinski stabilniji od PA budući da razgradnja PE započinje na višoj temperaturi od razgradnje PA. Još jedan dokaz toplinske stabilnosti PE je i najveća temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje. Dobiveni rezultati uspoređeni su s rezultatima Bogović<sup>19</sup> u čijem se radu koristio kompatibilizator poli(etilen-co-glicidil metakrilat) (PEGMA) gdje je također utvrđeno da je PE toplinski stabilniji. U radu Bogović<sup>19</sup> dodatkom kompatibilizatora PEGMA uočen je pomak temperatura početka razgradnje kompatibiliziranih mješavina prema višim vrijednostima u odnosu na nekompatibilizirane mješavine i čisti PA što ukazuje na pozitivan učinak kompatibilizatora. U ovom radu početak gubitka mase u kompatibiliziranim mješavinama pomaknut je na niže temperature u odnosu na odgovarajuće mješavine bez kompatibilizatora što ukazuje na to da ne dolazi do povećane interakcije između komponenata mješavina koju promiče kompatibilizator.

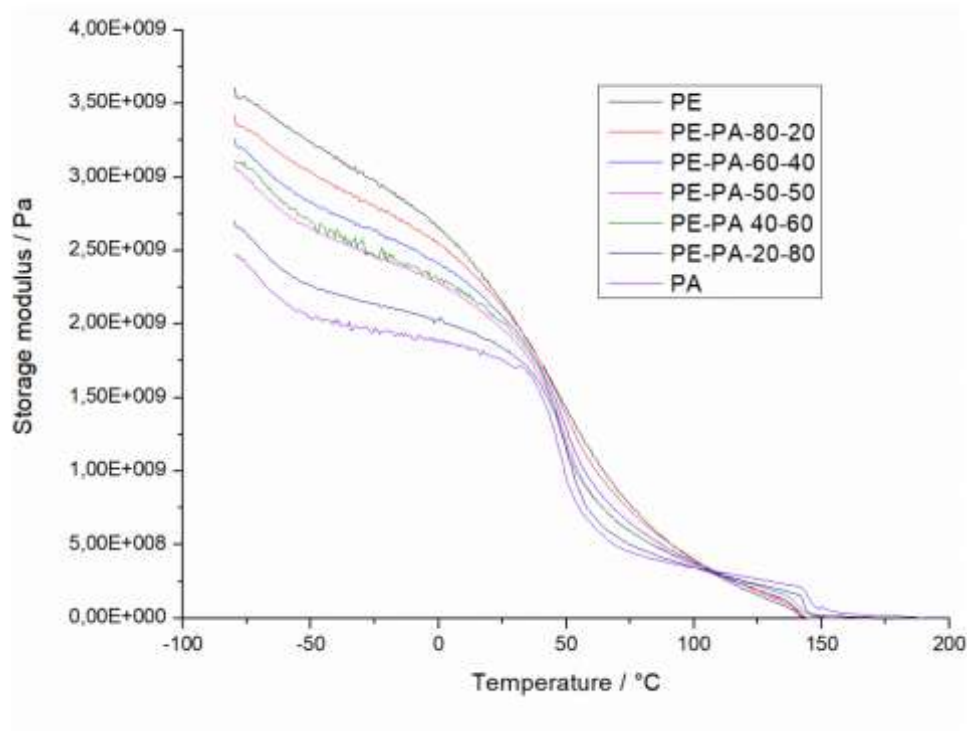
#### 4.4. Dinamičko mehanička analiza (DMA)

Dinamičko mehanička analiza (DMA) preko širokog temperaturnog i frekvencijskog raspona daje detaljne informacije o fizičkim i kemijskim strukturama polimera. U mnogim se slučajevima smatra najosjetljivijom metodom za određivanje staklišta te drugih strukturnih prijelaza polimera, a posebno je korisna za proučavanje mješljivosti.

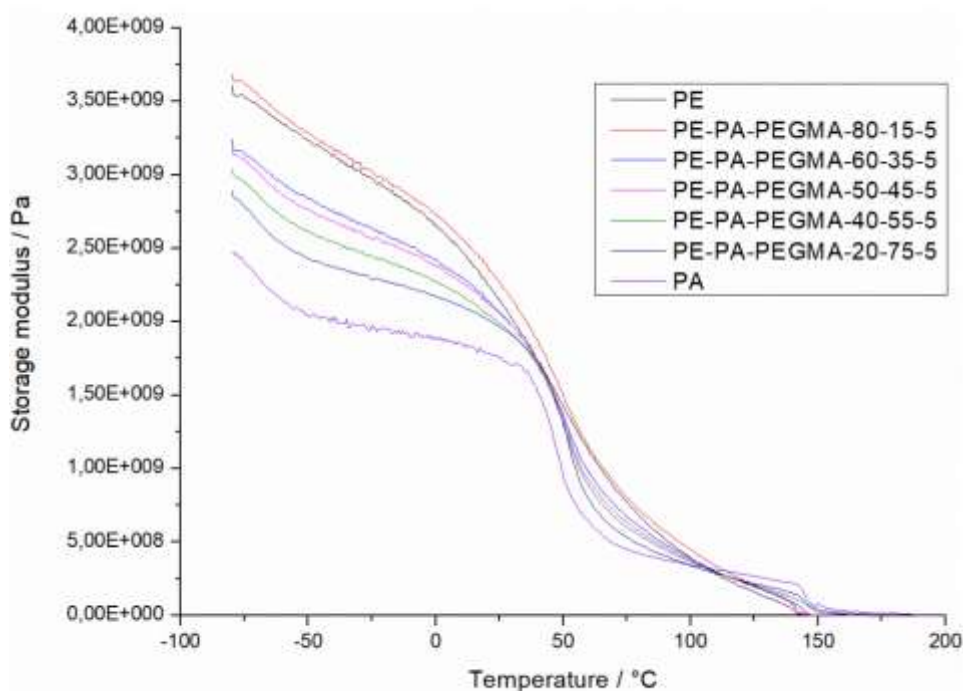
DMA analiza se provodila u temperaturnom rasponu od  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  brzinom zagrijavanja od  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  pri frekvenciji od  $1\text{ Hz}$ . DMA analizom dobio se modul pohrane kao funkcija temperature ( $E'$ ), modul gubitka kao funkcija temperature ( $E''$ ) i faktor gubitka ( $\tan \delta$ ). Modul pohrane ( $E'$ ) vezan je za elastičnu komponentu. Modul gubitka ( $E''$ ) vezan je viskoznu komponentu, proporcionalan je izgubljenoj mehaničkoj energiji, odnosno energiji koja se pri deformaciji pretvorila u toplinu zbog unutrašnjeg trenja u materijalu. Faktor gubitka ( $\tan \delta$ ) predstavlja utrošenu energiju na svladavanje trenja unutar kinetičkih jedinica, a definiran je omjerom modula gubitka i modula pohrane. Mjerenja su provedena za čiste polimere PE i PA i njihove mješavine različitih omjera s i bez kompatibilizatora PE-g-MA .

#### 4.4.1. Rezultati DMA analize

Na *Slikama 36* i *37* prikazana je ovisnost modula pohrane o temperaturi za čiste polimere PE i PA te njihovih mješavina s i bez kompatibilizatora.



*Slika 36.* Modul pohrane polimernih mješavina bez kompatibilizatora kao funkcija temperature.



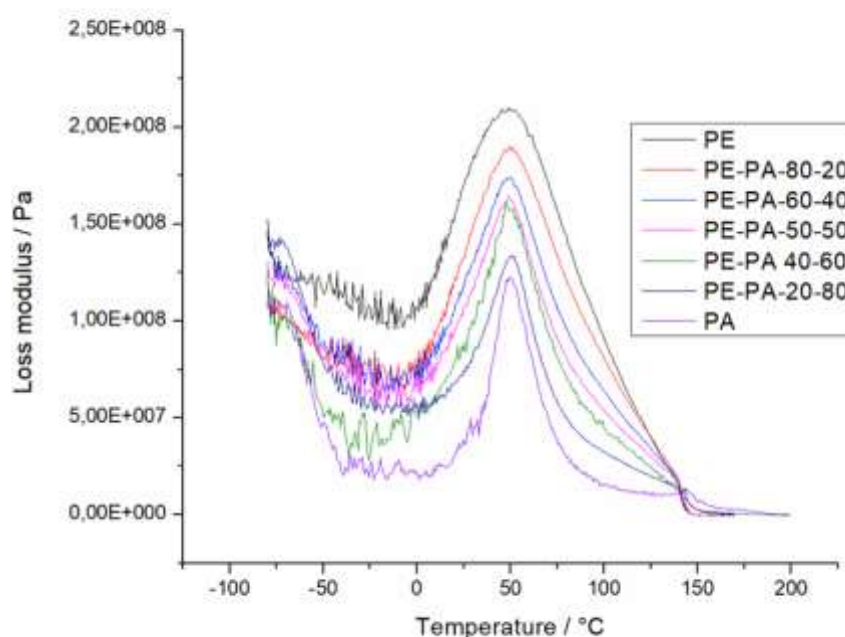
**Slika 37.** Modul pohrane polimernih mješavina s kompatibilizatorom kao funkcija temperature.

Čisti PE ima veću vrijednost modula pohrane od čistog PA u temperaturnom rasponu od -80 °C do 110 °C. Viši modul pohrane PE u usporedbi s PA može se pripisati njegovoj jednostavnijoj kemijskoj strukturi, većoj kristalnosti i prisutnosti relativno slabijih međumolekularnih interakcijama. Vrijednost modula pohrane smanjuje se kako se udio PA povećava i u nekompatibiliziranim i u kompatibiliziranim mješavinama, izuzev mješavine s kompatibilizatorom s udjelom PE 80%. Na krivulji čistog PA vidljiv je mali porast modula na temperaturi iznad 150 °C zbog pojave hladne kristalizacije koja je vidljiva i DSC analizom. Usporedbom je vidljivo da vrijednost modula pohrane vrlo malo, gotovo beznačajno, raste dodatkom kompatibilizatora PE-*g*-MA u mješavinu, to jest takav materijal se manje deformira pod istim opterećenjem te je elastičniji. Veća razlika u modulima pohrane vidljiva je za mješavinu s udjelom PE 80 % za koji je modul pohrane mješavine s kompatibilizatorom veći od modula pohrane čistog PE.

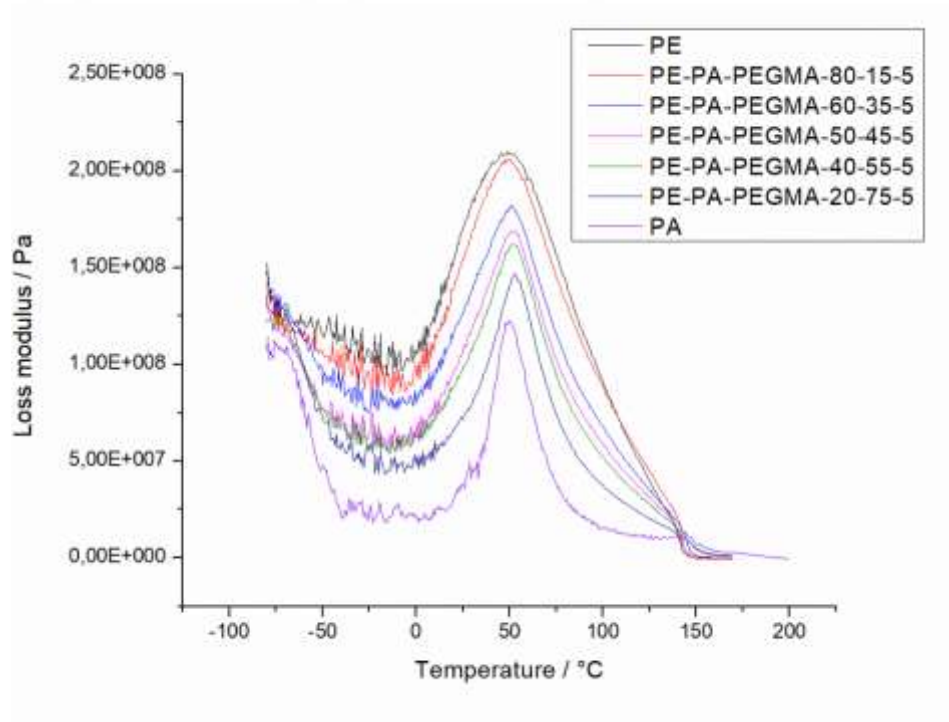
Na **Slikama 38 i 39** prikazana je ovisnost modula gubitka o temperaturi za čiste polimere, PE i PA te njihovih mješavina s i bez kompatibilizatora. Prema literaturi<sup>21</sup>, DMA PE otkriva tri pika, poznatiji kao  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  prijelazi.  $\gamma$  prijelaz se pojavljuje na temperaturi od -150 °C do -100



$\beta$ ,  $\beta$  između  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a  $\alpha$  između  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Budući da su mjerenja rađena u temperaturnom intervalu od  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\gamma$  prijelaz nije moguće vidjeti. Staklište odgovara  $\gamma$  prijelazu, tako da niti ovom metodom nije utvrđeno staklište PE jer se ono nalazi na nižoj temperaturi od zadanog temperaturnog intervala. Pik  $\beta$  prijelaza pripisuje se kretanju molekularnog lanca u amorfnoj fazi koji za HDPE nije izražen, no  $\alpha$  prijelaz se jasno vidi. Pik  $\alpha$  prijelaza vidljiv je na oko  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  te se pripisuje relaksaciji HDPE-a, to jest pomicanjem glavnih lanaca. Općenito je prihvaćeno mišljenje da je  $\alpha$  prijelaz predstavnik kristalne faze te da potječe od neke vrste gibanja unutar kristala. Pik  $\alpha$  prijelaza je viši što je veći postotak kristalne faze. Nadalje, i PA bi trebao pokazivati tri pika <sup>22</sup>, no i za njega, kao i za PE je vidljiv samo jedan pik na oko  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  što odgovara  $\alpha$  prijelazu, to jest u ovom slučaju staklištu.<sup>17</sup> Neovisno radi li se o mješavinama s ili bez kompatibilizatora, povećanjem udjela PA, modul gubitka se smanjuje, relaksacijski maksimum se sužava, ali maksimum relaksacijskog pika ostaje na istoj temperaturi. Dodatkom kompatibilizatora vidljiv je mali porast modula gubitka koji je najizraženiji u mješavini s udjelom PE 80%.



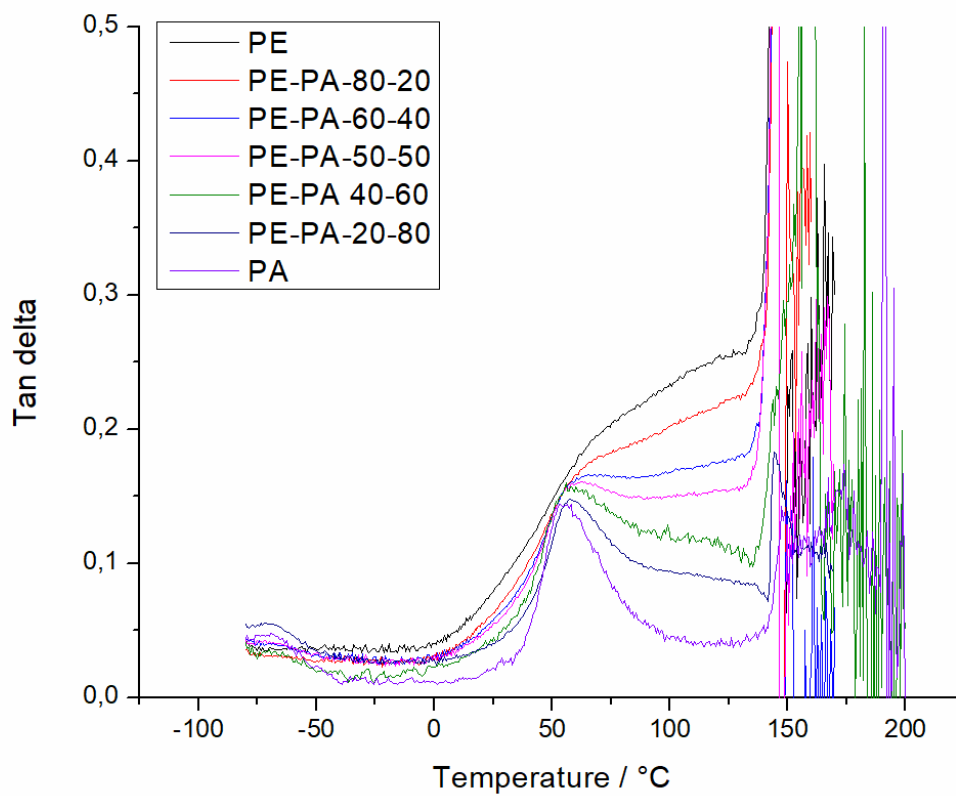
**Slika 38.** Modul gubitka polimernih mješavina bez kompatibilizatora kao funkcija temperature.



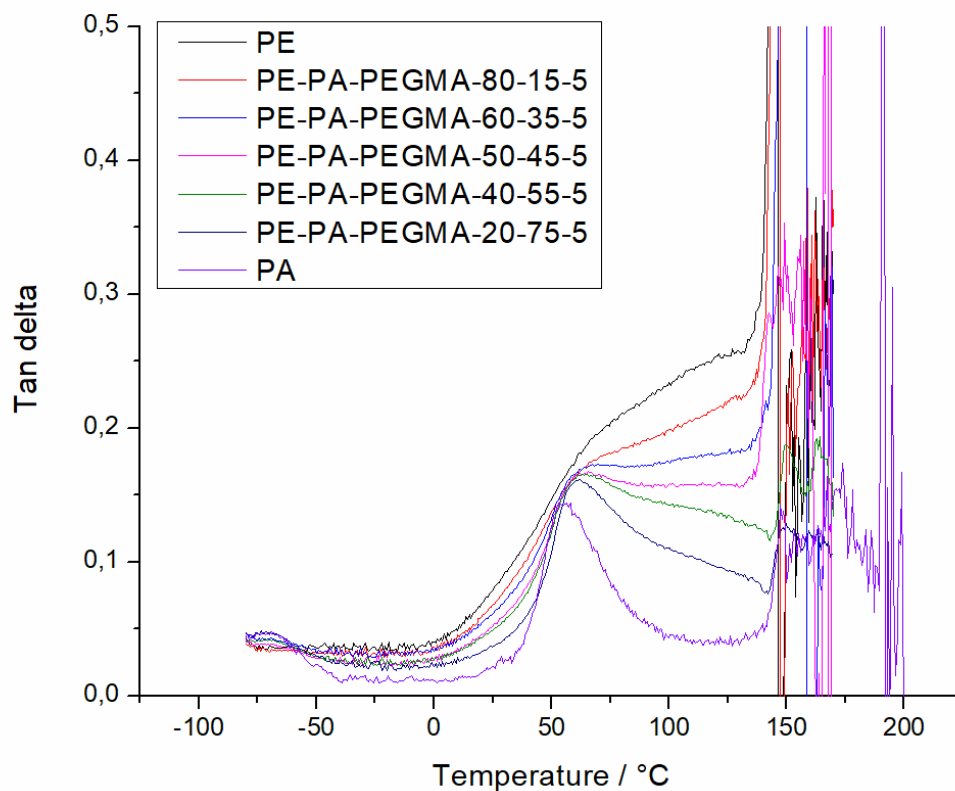
**Slika 39.** Modul gubitka polimernih mješavina s kompatibilizatorom kao funkcija temperature.

U području prijelaza iz staklastog u viskoelastično stanje dijelovi makromolekula postaju pokretljiviji, a veliki dio energije se gubi u obliku topline (na svladavanje trenja), modul pohrane naglo pada, dok istovremeno modul gubitka naglo raste.

Na **Slikama 40** i **41** prikazana je ovisnost faktora gubitka o temperaturi za čiste polimere, PE i PA te njihovih mješavina s i bez kompatibilizatora. Faktor gubitka ( $\tan \delta$ ) omjer je modula gubitka i modula pohrane.



**Slika 40.** Faktor gubitka polimernih mješavina bez kompatibilizatora kao funkcija temperature.



**Slika 41.** Faktor gubitka polimernih mješavina s kompatibilizatorom kao funkcija temperature.

Vrijednost faktora gubitka povećava se s porastom temperature što ukazuje na povećanje viskoelastičnog odgovora polimera na visokim temperaturama. PE je materijal s relativno niskim faktorom gubitka, to jest elastičniji je dok PA ima veći faktor gubitka no iz tog razloga je efikasniji u prigušivanju vibracija.

Uspoređujući DMA krivulje mješavina s i bez kompatibilizatora nije vidljiva veća razlika, odnosno kompatibilizator PE-*g*-MA ne pospješuje mješljivost PE i PA što je u skladu s rezultatima DSC analize. DMA analizom nije određeno staklište PE jer se ono nalazi van temperaturnog raspona mjerenja, dok je za PA vrijednost staklišta oko 50 °C, što odgovara literaturnim vrijednostima <sup>17,23</sup>.

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu su ispitana toplinska svojstva i stabilnost polimera polietilena (PE) i poliamida (PA), kompatibilizatora poli(etilen-g-maleinski anhidrid) (PE-g-MA) te PE/PA i PE/PA/PE-g-MA mješavina. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i dinamičko mehaničkom analizom (DMA) ispitana su toplinska svojstva, a toplinska stabilnost ispitana je metodom termogravimetrijske analize (TGA).

- DSC analizom utvrđeno je da su PE i PA kristalasti polimeri, odnosno sadrže udio kristalne strukture. PA ima višu temperaturu kristalizacije i taljenja od PE zbog prisutnih amidnih (CONH) veza koje stvaraju jake vodikove veze između molekula.
- Entalpije taljenja i kristalizacije PA su manje nego kod PE što ukazuje na veći stupanj kristalnosti PE zbog velike sklonosti pakiranja u snopove paralelnih molekula zahvaljujući manjoj razgranatosti i većoj pokretljivosti.
- Provedena DSC analiza PE/PA i PE/PA/PE-g-MA mješavina pokazala je kako miješanje polimera PE i PA u različitim omjerima kao ni dodatak kompatibilizatora ne utječu znatno na talište i kristalište PE i PA faze u mješavinama (razlika u temperaturama mješavina u usporedbi s čistim polimerima nije veća od  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ).
- Prisutnost PA i kompatibilizatora PE-g-MA ne utječu na kristalizaciju PE. Prisutnost PE otežava stvaranje kristalne faze PA za sve uzorke u kojima je udio PA manji od 50 %. Dodatkom kompatibilizatora PE-g-MA, otežano stvaranje kristalne faze PA je i dalje vidljivo, ali u manjoj mjeri.
- TGA analizom utvrdilo se da PE ima veću vrijednost temperature početka razgradnje ( $T_{95}$ ) i veću vrijednost temperature maksimalne brzine razgradnje ( $T_{max}$ ) od PA što upućuje na veću toplinsku stabilnost PE. Također, razgradnja PE odvija se u užem temperaturnom području od razgradnje PA zbog njegove jednostavne i homogene strukture.
- Temperatura razgradnje,  $T_{95}$  se snižava povećanjem udjela PA u mješavinama što odgovara tome da je PE toplinski stabilniji te da se povećanjem udjela PA toplinska stabilnost smanjuje.
- Početak gubitka mase u kompatibiliziranim mješavinama pomaknut je na niže temperature u odnosu na odgovarajuće mješavine bez kompatibilizatora što ukazuje na to da ne dolazi do povećane interakcije između komponenata mješavina koju promiče kompatibilizator.

- DMA analizom utvrđeno je da čisti PE ima veću vrijednost modula pohrane od čistog PA u temperaturnom rasponu od -80 °C do 110 °C zbog jednostavnije kemijske strukture, veće kristalnosti i prisutnosti relativno slabijih međumolekularnih interakcijama.
- Na krivulji modula pohrane PA vidljiv je mali rast modula na temperaturi iznad 150 °C zbog pojave hladne kristalizacije koja je vidljiva i DSC analizom.
- Vrijednost modula pohrane raste vrlo malo, gotovo beznačajno, dodatkom kompatibilizatora PE-g-MA u mješavinu. Veća razlika u modulima pohrane vidljiva je za mješavinu s udjelom PE 80 % za koji je modul pohrane mješavine s kompatibilizatorom veći od modula pohrane čistog PE.
- DMA analizom utvrđena je vrijednost staklišta PA2200 na oko 50 °C. Staklište HD-PE nije utvrđeno niti DSC niti DMA analizom jer se ono nalazi van temperaturnog raspona mjerenja.
- Povećanjem udjela PA u mješavinama, modul gubitka se smanjuje, relaksacijski maksimum se sužava, ali maksimum relaksacijskog pika ostaje na istoj temperaturi.
- Dodatkom kompatibilizatora vidljiv je mali porast modula gubitka koji je najizraženiji u mješavini s udjelom PE 80%.
- Uspoređujući DMA krivulje mješavina s i bez kompatibilizatora nije vidljiva znatna razlika, odnosno kompatibilizator PE-g-MA ne pospješuje mješljivost PE i PA.

## 6. LITERATURA

- [1] <https://www.britannica.com/science/polyethylene> (pristupljeno 1.5.2023.)
- [2] Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997.
- [3] Ronca, S., Polyethylene, M. Gilbert, Brydson's Plastics Materials, Butterworth Heinemann, 2017.
- [4] <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-plastic> (pristupljeno 1.5.2023.)
- [5] <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyamide-pa-nylon> (pristupljeno 15.5.2023.)
- [6] Palmer, R.J., Polyamides, plastics, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (2000)
- [7] Dotchev, K., Yusoff, W., Recycling of polyamide 12 based powders in the laser sintering process, *RPJ.*, **15** (2009) 192–203.
- [8] Feng, L., Wang, Y., Wei, Q., PA 12 Powder Recycled from SLS for FDM, *Polymers*, **11** (2019).
- [9] Šubarić, D., Lončarević, A., Buhin Šturlić, Z., Lučić Blagojević, S., Svojstva nanokompozita otpadnog poliamidnog praha i titanijeva dioksida, *Kem. Ind.*, **69** (2020) 603–610.
- [10] Govorčin Bajsić, E., Polimerne mješavine, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2012.
- [11] Utracki, L.A., Compatibilization of Polymer Blends, *CJCE*, **80** (2002) 1008-1016.
- [12] Brown, S.B., Reactive Compatibilization. Polymer Blends Handbook, Kluwe Academic Publisher, London, 2003., str. 339-415.
- [13] Petruš, J., Kučera, F., Jančář, J., Online monitoring of reactive compatibilization of poly(lactic acid)/polyamide 6 blend with different compatibilizers. *J. Appl. Polym. Sci.*, (2019).
- [14] Nofar, M., Multiphase Polylactide Blends : Toward a Sustainable and Green Environment, Elsevier, 2021.

- [15] Yuan, Y., Randall Lee, T., Contact Angle and Wetting Properties, u: Bracco, G., Holst, B. (Eds.), *Surface Science Techniques*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1 (2013) 3-34.
- [16] 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.
- [17] Menard, K. P.: *Dynamic mechanical analysis: A practical introduction*, CRC Press, 1999.
- [18] Kovačić, T., *Struktura i svojstva polimera*, Udžbenici Sveučilišta u Splitu, Split, 2010.
- [19] Pavković, I., Učinak kompatibilizacije polietilena s otpadnim poliamidnim prahom na morfologiju i mehanička svojstva mješavina, FKIT, 2022.
- [20] Novak, M., Učinak kompatibilizatora na osnovu maleinskog anhidrida na morfologiju i mehanička svojstva mješavina polietilena i otpadnog poliamidnog praha, FKIT, 2023.
- [21] Khonakdar, H. A., Wagenknecht, U., Jafari, S. H., Hässler, R., Eslami, H., Dynamic mechanical properties and morphology of polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer blends. *Adv. Polym. Tech.*, **23** (4) (2004) 307–315
- [22] Pramoda, K. P., Liu, T., Effect of moisture on the dynamic mechanical relaxation of polyamide-6/clay nanocomposites, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **42** (10) (2004) 1823–1830.
- [23] Kletetzka, I., Klippstein, H., Sural, I., Schmid, H.- J., Shelf life of polyamide 12 (PA2200) laser sintering powder, *Proceedings of the 33rd Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference (SFF 2022)*, (2022).



