

# Optimiranje postupka pripreme polimernih materijala za izradu mikroreaktora

---

Vugrinec, Nikola

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:026905>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-04**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Nikola Vugrinec

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nikola Vugrinec

Optimiranje postupka pripreme polimernih materijala za  
izradu mikroreaktora

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitnog povjerenstva:

Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić

Dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

Zagreb, rujan 2017.

# **Optimiranje postupka pripreme polimernih materijala za izradu mikroreaktora**

## **SAŽETAK**

Cilj ovog istraživanja bio je ispitati svojstva polimernih mješavina akrilonitril-butadien-stirena i polietilena niske gustoće (ABS/PE-LD) i akrilonitril-butadien-stirena i polietilena visoke gustoće (ABS/PE-HD) kao i svojstva čistih komponenata, tj. čistog akrilonitril-butadien-stirena (ABS), polietilena niske gustoće (PE-LD) i polietilena visoke gustoće (PE-HD). Uzorci su pripremljeni ekstruzijom. Ispitana su njihova mehanička i toplinska svojstva, te morfologija uzoraka. Na temelju dobivenih rezultata zaključeno je da je smjesa ABS/PE-LD 95/5 najbolja od ispitivanih po pitanju mehaničkih svojstava.

**Ključne riječi:** polimerne mješavine, akrilonitril-butadien-stiren, polietilen niske gustoće, polietilen visoke gustoće, mehanička svojstva, toplinska svojstva, morfologija.

## **Optimization of polymeric materials preparation procedure for manufacturing of microreactors**

### **ABSTRACT**

The aim of this study was to examine the properties of polymeric mixtures of acrylonitrile-butadiene-styrene and low density polyethylene (ABS / PE-LD) and acrylonitrile-butadiene-styrene and high density polyethylene (ABS / PE-HD) as well as the properties of pure components, i.e. pure acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS), low density polyethylene (PE-LD) and high density polyethylene (HDPE). Samples were prepared by extrusion. Their mechanical and thermal properties, as well as the morphology of the samples were examined. Based on the obtained results, it was concluded that the ABS / PE-LD 95/5 mixture was the best in terms of its mechanical properties.

**Key words:** polymeric mixtures, acrylonitrile-butadiene-styrene, low density polyethylene, high density polyethylene, mechanical properties, thermal properties, morphology.

# Sadržaj

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. UVOD</b> .....   | <b>1</b>  |
| <b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....  | <b>2</b>  |
| 2.1. POLIMERI .....  | 2         |
| 2.1.1. <i>Podjela polimera</i> .....                                   | 2         |
| 2.1.2. <i>Svojstva polimera - Nadmolekulska strutura</i> .....         | 4         |
| 2.1.1. <i>Fizikalna stanja</i> .....                                   | 5         |
| 2.2. AKRILONITRIL-BUTADIEN-STIREN (ABS).....                           | 7         |
| 2.3.1. <i>Svojstva</i> .....   | 8         |
| 2.3.1. <i>Proizvodnja</i> .....  | 8         |
| 2.3.2. <i>Primjena</i> .....   | 9         |
| 2.3. POLIETILEN (PE).....  | 10        |
| 2.3.1. <i>Svojstva polietilena</i> .....                               | 11        |
| 2.3.2. <i>Proizvodnja polietilena</i> .....                            | 12        |
| 2.3.3. <i>Primjena polietilena</i> .....                               | 12        |
| 2.4. POLIMERNE MJEŠAVINE.....  | 13        |
| 2.4.1. <i>Podjela polimernih mješavina</i> .....                       | 14        |
| 2.4.2. <i>Priprava polimernih mješavina</i> .....                      | 15        |
| 2.5. MEHANIČKA SVOJSTVA POLIMERA .....                                 | 16        |
| <b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....                                    | <b>18</b> |
| 3.1. MATERIJALI.....   | 18        |
| 3.2. PRIPRAVA MJEŠAVINA.....   | 19        |
| 3.3. KARAKTERIZACIJA MJEŠAVINA.....                                    | 20        |
| 3.3.1. <i>Rastezno ispitivanje</i> .....                               | 20        |
| 3.3.2. <i>Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC)</i> .....           | 21        |
| 3.3.3. <i>Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)</i> .....           | 23        |
| <b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....                                   | <b>24</b> |
| 4.1. MEHANIČKA SVOJSTAVA.....  | 24        |
| 4.2. TOPLINSKA SVOJSTVA ČISTIH MATERIJALA I POLIMERNIH MJEŠAVINA ..... | 28        |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 4.3. | MORFOLOGIJA POLIMERNIH MJEŠAVINA ..... | 31 |
| 5.   | ZAKLJUČAK.....                         | 36 |
| 6.   | LITERATURA .....                       | 37 |
| 7.   | SIMBOLI .....                          | 38 |
| 8.   | ŽIVOTOPIS.....                         | 38 |

# 1. UVOD

Polimerni materijali ubrajaju se u najvažnije tehničke materijale današnjice. Zbog svojih specifičnih svojstava našli su primjenu u raznim područjima ljudske djelatnosti. Koriste se kao ambalažni materijali, u agrikulturi, prehrambenoj i tekstilnoj industriji, kao konstrukcijski materijali, u medicini itd.

Vrlo često korišteni su polimeri koji spadaju u skupinu termoplasta. Termoplasti su polimerni materijali koji zagrijavanjem omekšaju, a prilikom hlađenja očvrstnu ne promijenivši svojstva. Grijanje i hlađenje može se ponavljati više puta iznova, što ovu vrstu materijala čini pogodnima za ponovnu obradu kao i za ponovnu uporabu te za recikliranje.<sup>1</sup>

U ovom radu cilj je ispitati svojstva čistih komponenata ABS, PE-LD i PE-HD kao i njihovih mješavina pripremljenih pri istim uvjetima. Kao rezultat se očekuje odabir optimalnog omjera mješavine čija svojstva će biti pogodna za primjenu u aditivnim tehnologijama, 3D tiskanju.

Dodatkom polietilena ABS-u htjeli smo dobiti mješavinu koja bi kombinirala dobra mehanička svojstva i prerađljivost ABS-a s kemijskom postojanošću polietilena.



## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Polimeri

Pod pojmom polimeri podrazumijevaju se sve prirodne i sintetske tvari koje nastaju međusobnim povezivanjem niskomolekulnih spojeva, tzv. monomera. Kemijska reakcija u kojoj monomeri međusobnim povezivanjem kovalentnim vezama preko funkcionalnih skupina tvore makromolekule, odnosno molekule polimera, naziva se polimerizacija. Prema mehanizmu i kinetici reakcije, polimerizacije se dijele u dvije osnovne skupine: stupnjevite (kondenzacijske) i lančane (radikalske) polimerizacije. Najzastupljenije stupnjevite polimerizacijske reakcije su one kojima nastaju alifatski i aromatski poliesteri i poliamidi te fenol-formaldehidi, epoksidni i alkidni polimeri, dok lančanim polimerizacijama nastaju primjerice polietilen, polistiren, poli(vinil-klorid), poliakrilati, poli(vinil-acetat), poli(tetrafluor-etilen) itd.<sup>1</sup>

Polimeri su pretežito organskog podrijetla i sastoje se pretežito od ugljika, vodika, kisika i dušika, ali mogu sadržavati i anorganske elemente.

#### 2.1.1. Podjela polimera

Postoje razni načini kako se mogu podijeliti polimerne tvari, a jedna od podjela je sljedeća:<sup>1</sup>


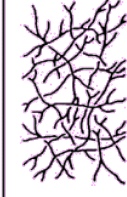

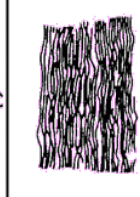


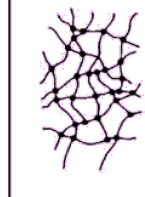
1. prema podrijetlu
  - a) prirodni polimeri
  - b) sintetski polimeri
    - prema reakcijskom mehanizmu nastajanja
      - stupnjeviti i lančani
    - prema vrsti ponavljanih jedinica
      - homopolimeri i kopolimeri
    - prema oblicima makromolekula
      - linearni, granati, umreženi, trodimenzionalni
2. prema primjenskim svojstvima
  - a) poliplasti: plastomeri (termoplastične mase) i duromeri (termoreaktivne plastične mase)
  - b) elastomeri
  - c) vlakna

- d) premazi, ljepila, veziva, funkcionalni polimeri (katalizatori, membrane, ionski izmjenjivači, elektrovodljivi senzori, monitori itd.)
3. prema stupnju uređenosti strukture
    - a) amorfni
    - b) kristalasti
    - c) kristalni
  4. prema sastavu
    - a) homogeni
    - b) kompozitni (mješavine, smjese, punjeni, ojačavani)<sup>1</sup>

Prirodni polimeri su polimeri koji nastaju biosintezom u prirodi gdje se prikupljaju te potom prerađuju u polimerni materijal ili se sintetiziraju iz monomera prirodnog porijekla. Prirodni polimeri koji se upotrebljavaju kao materijali su primjerice svila, škrob, celuloza i celulozni derivati, koža, hitin te prirodna guma. No, postoje i prirodni polimeri koji se ne koriste kao materijali. Primjeri takvih tvari su polisaharidi, enzimi i proteini. Iako oni ne služe kao materijali, ubrajaju se u makromolekule, pa stoga i u polimere.

Sintetski polimeri mogu biti organskog ili anorganskog porijekla. Polazne sirovine, odnosno monomeri za dobivanje sintetskih polimera organskog porijekla dobivaju se iz nafte, pa se ti polimeri nazivaju još i petrokemijski polimeri. Polimeri anorganskog porijekla u svom osnovnom lancu ne sadrže ugljikove atome, nego metale silicij (Si), germanij (Ge) i kositar (Sn) te polifosfazen (P=N). Anorganski polimeri su silikoni, polisilani, poligermani i polistanani te polifosfazeni.<sup>7</sup>

Plastomeri (termoplasti) su materijali linearnih i razgranatih makromolekula koji su taljivi i topljivi, za razliku od duromera koji su netaljivi, ne tope se i ne bubre. To je posljedica toga što su duromerni materijali gusto prostorno umrežene makromolekule. Elastomeri su materijali koji su rahlo prostorno umreženi i oni su također, kao i duromeri netaljivi i netopljivi, ali u određenim otapalima bubre. Što se tiče uređenosti strukture ovih materijala, plastomeri mogu biti kristalni, kristalasti i amorfni, dok su duromeri i elastomeri amorfni (slika 1.).<sup>2</sup>

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

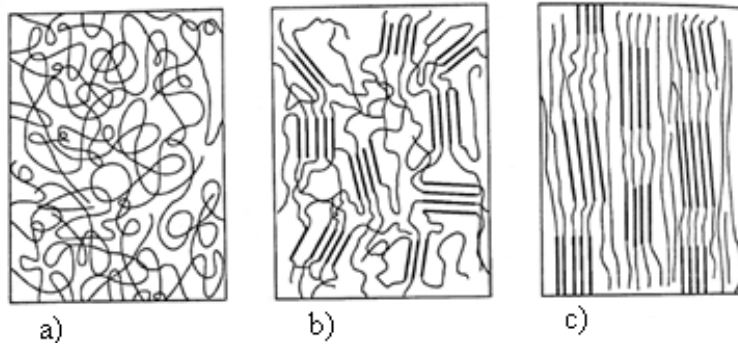
**Slika 1.** Strukture polimera (Z. Janović, I.Šmit)<sup>1</sup>

### 2.1.2. Svojstva polimera - Nadmolekulska struktura

Povezivanje većeg broja makromolekula u polimernom sustavu rezultat je postojanja intermolekulskih veza, a njihov način povezivanja određuje nadmolekulsku strukturu. Ona može biti, obzirom na stupanj sređenosti, amorfna ili kristalična. Dok amorfnu polimernu strukturu karakterizira odsutnost bilo kakvog pravilnog poretka molekula, kod kristalnih struktura dolazi do prostornog ponavljanja određenog strukturnog trodimenzionalnog motiva<sup>1</sup>.

Stupanj kristalnosti raste s povećanjem duljine lanca, a smanjuje se s povećanjem stupnja grananja u makromolekulama, jer bočni lanci predstavljaju smetnje pri slaganju makromolekula.<sup>2</sup>

Zbog same morfologije makromolekula, polimeri rijetko tvore jedinične kristale koji u pravilu postoje kod niskomolekulnih spojeva. Polimerni su sustavi većinom sastavljeni od kristalnih područja u amorfnoj osnovi, pa se nazivaju kristalastim polimerima. Kristalasta se područja mogu dalje organizirati u orijentiranom, višem stupnju sređenosti kao što je prikazano slikom 2.<sup>2</sup>

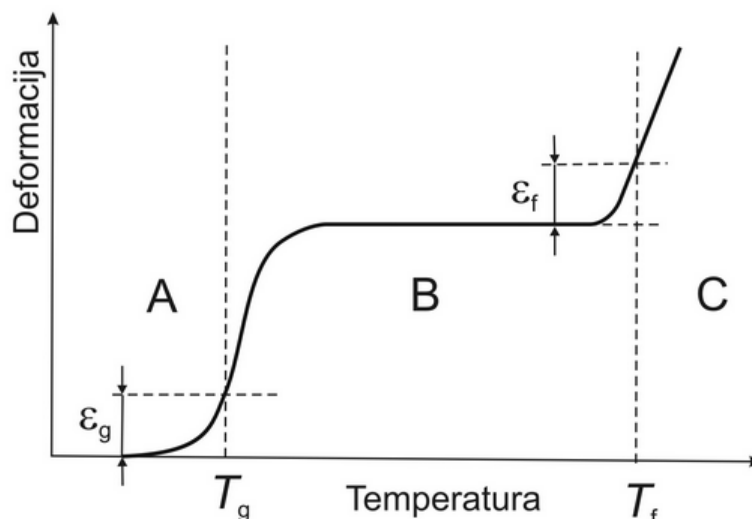


**Slika 2.** Nadmolekulna struktura makromolekula u amorfnom (a), kristalnom (b) i orijentiranom kristalastom polimeru (c)

### 2.1.3. Fizikalna stanja

Fizikalna stanja odražavaju pokretljivost, odnosno gibljivost makromolekule u toplinskom gibanju. U ovisnosti o temperaturi, postoje tri različita fizička (deformacijska, relaksacijska) stanja polimera: staklasto, viskoelastično (gumasto) i viskofluidno (kapljasto) stanje.

Ovisnost deformacije, uzrokovane nekom vanjskom silom, o temperaturi prikazuje se termomehaničkom krivuljom (slika 3.). U toj ovisnosti postoje tri različita fizička stanja koja se nazivaju i deformacijska stanja.

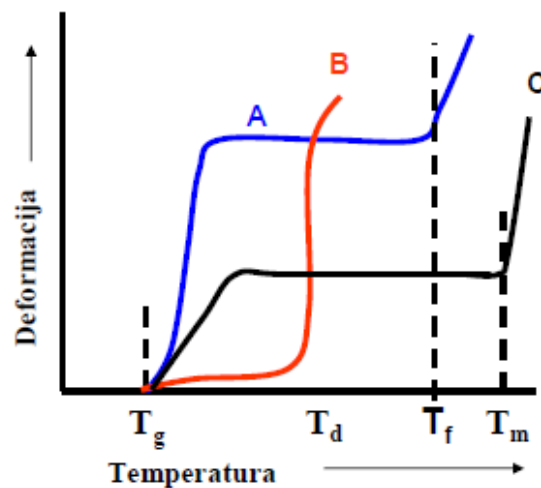


**Slika 3.** Termomehanička krivulja linearnog amorfno polimera.

Razlikuje se staklasto stanje (A), viskoelastično (B) i viskofluidno (C) stanje te je svaki prijelaz stanja određen karakterističnom temperaturom. Prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje određen je staklištem,  $T_g$ , koje se definira kao temperatura pri kojoj dolazi do koordiniranog gibanja makromolekularnih dijelova. Kod amorfnih plastomera prijelaz iz viskoelastičnog u viskofluidno stanje određeno je tjecištem,  $T_f$ , a kod kristalastih polimera prijelaz u tekuće stanje određuje talište,  $T_m$ .<sup>2</sup>

U staklastom stanju ne može doći do promjene mjesta cijele jedne makromolekule, a spriječeno je i gibanje dijelova lanaca makromolekule. Kod viskoelastičnog stanja (B) isprepletene makromolekule se istežu u smjeru djelovanja vanjske sile, istovremeno se nastojeći vratiti u sklupčano stanje te je omogućeno gibanje dijelova lanaca. Iznad točke tjecišta je viskofluidno stanje u kojem dolazi do oslobađanja sekundarnih veza zbog čega je omogućena promjena mjesta cijele jedne makromolekule.<sup>2</sup>

Na izgled termomehantičke krivulje utječe, između ostalog i stupanj središtenosti strukture polimera, pa je tako termomehantička krivulja amorfnih polimera drugačija nego što je za kristalaste polimere ili umrežene polimere, odnosno duromere. Termomehantičke krivulje takvih polimera prikazane su slikom 5.



**Slika 4.** Utjecaj stupnja središtenosti strukture polimera na termomehantičku krivulju; A- amorfni linearni polimer, plastomer, B-umreženi polimer, duromer, C-kristalasti polimer, plastomer<sup>6</sup>

Polimeri koji imaju oblik krivulje označen slovom A, pripadaju skupini linearnih amorfnih plastomera. To su polimeri koji prolaze kroz sva tri deformacijska stanja, odnosno

zagrijavanjem prelaze iz staklastog u viskoelastično te potom u viskofluidno stanje. Prilikom hlađenja, prelazak iz jednog stanja u drugo ide obrnutim redoslijedom te pritom ne dolazi do promjene ili gubitka njihovih primjenskih svojstava.

Slovom B označena je krivulja karakteristična za duromere, polimere koji imaju gusto umreženu strukturu. Upravo zbog te umreženosti, ova skupina polimera prolazi kroz samo dva deformacijska stanja, tj. povišenjem temperature prelaze iz staklastog u viskoelastično stanje. Daljnjim zagrijavanjem dolazi do njihove razgradnje (degradacije) i to pri temperaturi  $T_d$  (temperatura degradacije).

Krivulja označena slovom C prikazuje ovisnost deformacije uzrokovane silom o temperaturi za kristalaste plastomere. Ovi polimeri, kao i amorfni, prolaze kroz sva tri deformacijska stanja. Razlika u odnosu na amorfne polimere je ta što je iznos deformacije uzrokovane silom puno manji zbog pravilnije strukture kristalastih polimera.<sup>6</sup>

## 2.2. Akrilonitril-butadien-stiren (ABS)

ABS je amorfni termoplastični terpolimer. ABS je polimerni materijal sastavljen od dvofaznog sustava, kopolimera stirena i akrilonitrila (SAN) i fino dispergiranih čestica kaučuka butadiena. Molekula ABS-a dugačak je lanac polibutadiena isprepleten kraćim lancima stiren-akrilonitrilnog kopolimera.<sup>9</sup>



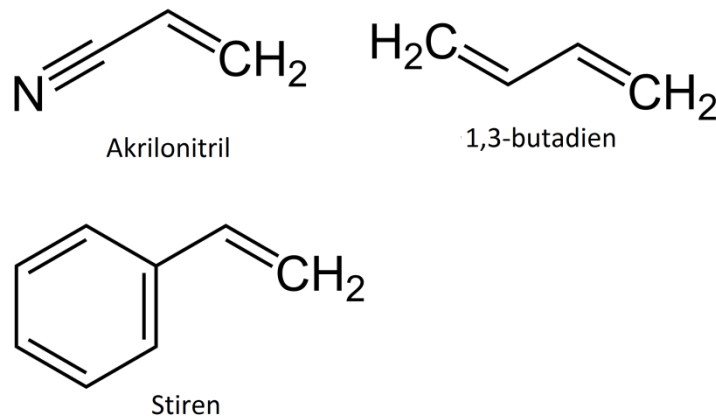
**Slika 5.** Granule Akrilonitril-butadien-stirena (ABS)<sup>3</sup>

### 2.2.1. Svojstva

Svaki sastojak daje određena svojstva: akrilonitril toplinsku stabilnost i kemijsku postojanost, butadien elastičnost i žilavost, a stiren laku preradljivost i nižu cijenu. ABS posjeduje dobru uravnoteženost mehančkih, toplinskih i električnih svojstava, kao i izvrsnu kemijsku postojanost.

ABS ima veoma dobro izbalansirana svojstva za izradu dimenzijski prilično točnih proizvoda, sa veoma kvalitetnom površinom, dobrom otpornošću na udarno opterećenje i mogućnošću metalnog galvaniziranja.

Akrilonitril osigurava toplinsku i kemijsku postojanost i tvrdoću površine. Butadien pridonosi žilavošću i otpornost na udarno opterećenje, dok stiren osigurava dobru preradljivost, krutost i čvrstoću.<sup>9</sup>



**Slika 6.** Molekule akrilonitrila, 1,3-butadiena i stirena<sup>3</sup>

### 2.2.2. Proizvodnja

ABS čija je kemijska formula prikazana na slici 6., je kopolimer koji se proizvodi polimerizacijom stirena i akrilonitrila uz prisustvo butadiena. Udjeli navedenih monomera mogu varirati od 15 do 35 % akrilonitrila, od 5 do 30 % butadiena i od 40 do 60 % stirena. Stiren-akrilonitril (SAN) tvori kontinuiranu matricu, dok se druga faza sastoji od raspršenih čestica butadiena koje imaju sloj SAN-a usađen (nalijepljen) na svoju površinu. Vezivna matrica SAN-a čini navedene dvije faze kompatibilnima.

Akrilonitril je sintetski monomer koji se proizvodi od polipropilena i amonijaka, butadien je naftni ugljikohidrat dobiven od butana, a stiren potječe od ugljena dok se komercijalno dobiva od

benzena i etilena koji su derivati ugljena.

Svojstva ABS-a se mogu kontrolirati (podešavati) mijenjanjem udjela monomera i mijenjanjem molekulne strukture navedenih dviju faza. Stabilizatori, maziva, boje (pigmenti) i drugi dodaci mogu se dodavati mješavini. Ti dodaci znatno kompliciraju proces proizvodnje ABS-a, no s druge strane osiguravaju fleksibilnost u primjeni ABS-a za široku paletu proizvoda. Upravo zbog jedinstvene grade ABS-a stotine različitih proizvoda razvijeno je i komercijalno prisutno diljem svijeta.<sup>9</sup>

### **2.2.3. Primjena**

Primjena ABS-a je pretežito u automobilskoj industriji, elektronici, građevinarstvu, medicinski i uredski pribor, igračke (Lego kocke), itd.



**Slika 7.** Lego kocke

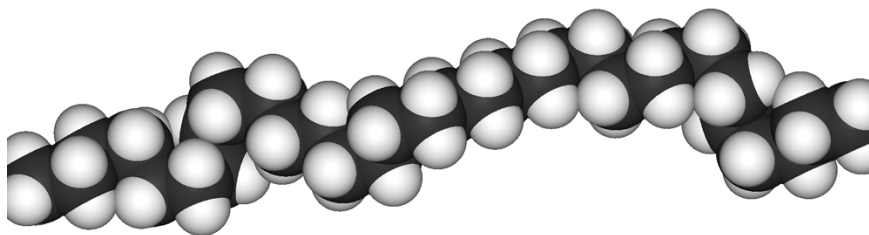
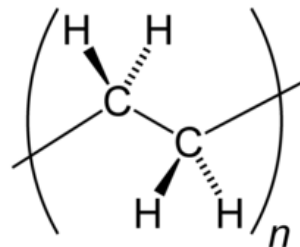


### 2.3. Polietilen (PE)



Slika 8. Granule polietilena<sup>4</sup>

Polietilen je najjednostavniji polimerni materijal koji se dobiva polimerizacijom etilena, pri čemu se dobiva plastomer kristalaste strukture (zamućen). Odgovarajućim postupcima proizvodi se više vrsta polietilena od kojih su najvažniji PE-LD (polietilen niske gustoće), PE-HD (polietilen visoke gustoće), PE-UHMW (polietilen vrlo visoke molekulske mase) i PE-LLD (polietilen niske linearne gustoće). Monomer polietilena je etilen, a struktura etilena i polietilena prikazana je slikom 9.



Slika 9. Kemijska struktura PE<sup>4</sup>

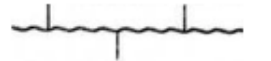
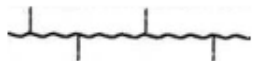
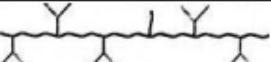
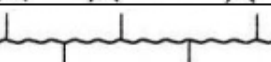
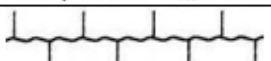
### 2.3.1. Svojstva polietilena

Žilav je materijal, velikog modula elastičnosti, voskastog izgleda i nepotpune prozirnosti. Modul elastičnosti, prekidna čvrstoća, krutost i tvrdoća linearno rastu s povećanjem njegove gustoće, dok se udarna žilavost postupno smanjuje. Osim morfološke građe na svojstva polietilena utječu i veličina molekulnih masa te njihova raspodjela. Otporan je na brojne kemijske tvari, pri sobnoj temperaturi je netopljiv u svim otapalima, a iznad 60°C se postupno otapa u ugljikovodičnim i kloriranim otapalima.

Polietilen se na temelju molekulne strukture i svojstava dijeli na: polietilen niske gustoće (PE-LD, engl. *low density polyethylene*), linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD, engl. *linear low density polyethylene*), polietilen visoke gustoće (PE-HD, engl. *high density polyethylene*), polietilen srednje gustoće (PE-MD, engl. *medium density polyethylene*), zatim polietilen vrlo niske gustoće (PE-VLD, engl. *very low density polyethylene*) i polietilen visoke gustoće i vrlo velikih molekularnih masa (PE-UHMW, engl. *ultra high molecular weight polyethylene*).<sup>1</sup>

Shematski prikaz strukture i gustoće temeljnih vrsta polietilena prikazan je u tablici 1.

**Tablica 1:** Shematski prikaz strukture i gustoće temeljnih vrsta PE<sup>1</sup>

| Naziv                             | Kratica | Struktura  | Gustoća, g/cm <sup>3</sup> |
|-----------------------------------|---------|--|----------------------------|
| Polietilen visoke gustoće         | PE-HD   |  | 0.941 – 0.960              |
| Polietilen srednje gustoće        | PE-MD   |  | 0.926 – 0.940              |
| Polietilen niske gustoće          | PE-LD   |  | 0.910 – 0.925              |
| Linearni polietilen niske gustoće | PE-LLD  |  | 0.925 – 0.940              |
| Polietilen vrlo niske gustoće     | PE-VLD  |  | < 0.910                    |

Polietilen niske gustoće nastaje lančanom polimerizacijom etilena radikalskim mehanizmom što rezultira velikom granatošću makromolekule posljedica čega je nemogućnost gustog slaganja lančanih segmenata i mala gustoća samog materijala.

Linearni polietilen niske gustoće, kao i polietilen srednje gustoće nastaju kopolimerizacijom etilena i viših  $\alpha$ -olefina.

Polietilen visoke gustoće ima linearnu strukturu makromolekula koje su gusto pakirane. Iz tog je razloga udio kristalne faze veći što znači i veću gustoću i više talište.

### **2.3.2. Proizvodnja polietilena**

Procesi proizvodnje polietilena mogu se podijeliti na postupke polimerizacije etilena uz niski tlak i postupke uz visoki tlak. Reakcija polimerizacije odvija se mehanizmom slobodnih radikala te je vrlo egzotermna (3320 kJ/kg), a u sustavu se uz polimer i monomer uvijek nalazi i homogeno raspoređen inicijator. U većini slučajeva u smjesi su prisutni i regulatori veličine molekulnih masa, a to mogu biti niži ugljikovodici, propilen, klorirani ugljikovodici ili vodik.

PE-LD se dobiva postupcima uz visoki tlak, odnosno od 100 do 300 MPa i temperature između 150 i 300 °C. Temeljni stupnjevi tog procesa su sljedeći: stlačivanje vrlo čistog etilena do radnog tlaka, doziranje inicijatora, zagrijavanje smjese na oko 200 °C u pogodnom reaktoru (kotlasti ili cijevni), odvajanje polimera od neproreagiranog monomera, granuliranje i homogeniziranje.

Procesi proizvodnje PE-HD temelje se na polimerizaciji etilena uz metal-organske koordinativne katalizatore pri relativno niskim tlakovima, do 20 MPa. Dva najzastupljenija postupka su Zieglerov i Phillipsov postupak, a razlikuju se ponajprije po katalitičkim sustavima.<sup>1</sup>

### **2.3.3. Primjena polietilena**

Polietilen se koristi prvenstveno za izradu ambalažnih proizvoda (plastične vrećice, plastični filmovi, plastične boce).

PE-HD se, osim navedenog koristi također i za izradu cijevi, slika 10., te za izradu igračaka. Jedna trećina svih igračaka na svijetu napravljena je od polietilena visoke gustoće.

PE-LD se najčešće koristi za izradu plastičnih vrećica i za izradu folija.



**Slika 10.** Vrećice od PE-LD (lijevo) i cijevi od PE-HD (desno)<sup>4</sup>

#### **2.4. Polimerne mješavine**

Polimerne mješavine su mješavine dvaju ili više polimera ili kopolimera čijim miješanjem nastaju sustavi s izmijenjenim kemijskim i fizikalnim svojstvima u odnosu na svojstva polaznih komponenata.

Miješanje, kompaundiranje ili ojačavanje može dovesti do poboljšanja fizikalnih i mehaničkih svojstava mješavina čineći ih boljima u odnosu na pojedine polimere u mješavini i to je najčešće glavni razlog pripreme ovih sustava.

Nadalje, spomenutim se postupcima mogu dobiti visoko kvalitetne mješavine sa sinergističkim međudjelovanjem kao i mješavine sa svojstvima prilagođenim potrebama kupaca. Važno je također spomenuti i mogućnost poboljšanja svojstava dodatkom jeftinijeg polimera, razvoj novih materijala željenih svojstava te industrijsko recikliranje kao neke od dodatnih razloga za razvoj novih polimernih mješavina.<sup>6</sup>

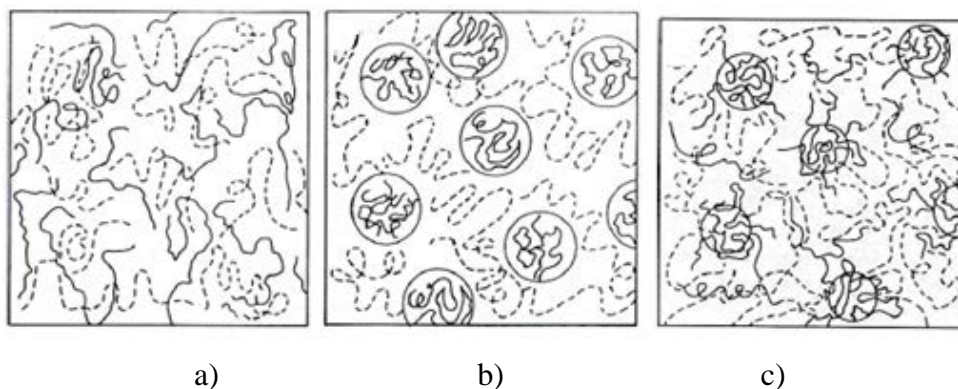
### 2.4.1. Podjela polimernih mješavina

Svojstva polimernih mješavina općenito su kontrolirana svojstvima komponenata, odnosno njihovim međudjelovanjima te morfologijom mješavina. Mješljivost tih komponenata određuje strukturu polimerne mješavine koja može biti mješljiva, nemješljiva ili djelomično mješljiva kao što je shematski prikazano slikom 11.

Mješljive polimerne mješavine su homogene na molekularnoj razini. Kod takvih mješavina između polimera postoje interakcije za svladavanje međumolekulne kohezijske sile pojedinog polimera. Zbog tih specifičnih interakcija između funkcionalnih skupina na jednom polimeru s funkcionalnim skupinama drugog polimera, nastaju privlačenja polimer-polimer.

No, kako je potpuna mješljivost prilično rijedak slučaj, u praksi najčešće susrećemo nemješljive polimerne mješavine. Kod njih dolazi do izdvajanja dviju zasebnih faza i nastajanja heterogene strukture što vrlo često rezultira pogoršanjem svojstava, naročito mehaničkih, u odnosu na polazne polimere.

Djelomično mješljive polimerne mješavine također podrazumijevaju formiranje dvofaznih sustava, no u ovom slučaju molekule jednog polimera „ulaze“ u fazu drugog polimera.<sup>6</sup>



**Slika 11.** Polimerne mješavine; a) mješljiva mješavina polimera A (puna linija) i polimera B (iscrtkana linija), b) nemješljiva mješavina polimera A i B, c) djelomično mješljiva mješavina polimera A i B<sup>6</sup>

Mješljivost polimernih mješavina najlakše se može odrediti mjerenjem staklišta,  $T_g$ . Naime, polimerne mješavine koje su mješljive pokazuju samo jednu vrijednost staklišta koja se nalazi između vrijednosti staklišta pojedinih komponenata i mijenja se sa sastavom. Djelomično mješljive, kao i nemješljive polimerne mješavine imaju dva staklišta. Kod

djelomično mješljivih mješavina vrijednosti  $T_g$  nalaze se između onih od pojedinačnih polimera, a staklišta komponente s višim  $T_g$  se pritom snižava, dok se staklišta komponente s nižim  $T_g$  povisuje. Nemješljivi sustavi imaju dva staklišta koja imaju približne vrijednosti staklišta pojedinih polimera u mješavini.<sup>6</sup>

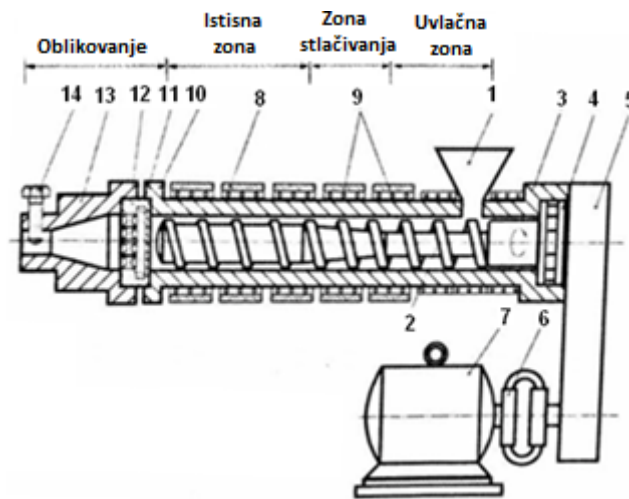
#### **2.4.2. Priprava polimernih mješavina**

Polimerne mješavine pripravlja se mehaničkim miješanjem, otapanjem u pogodnom otapalu, polimerizacijom i reaktivnim miješanjem. Mehaničko miješanje je najjednostavniji i najjeftiniji postupak, a njegovi najčešći načini pripreme su ekstruzija i umješavanje u gnjetilici.

Ekstrudiranje je postupak kontinuirane preradbe materijala, kod kojeg se materijal zagrijava, tali i sistemom puža umješava i transportira do dizne kroz koju se istiskuje ekstrudat. Najvažniji dio ekstrudera je pužni vijak koji je smješten unutar cilindra, opskrbljen je grijačima i kanalima za hlađenje, tako da se može uspostaviti željena temperatura preradbe. Na jednom kraju pužnog vijka smješten je lijevak za dodavanje materijala, a na drugom kraju izlazi rastaljena masa kroz dizu koja daje željeni oblik ekstrudata. Uloga pužnog vijka je transport granula ili praha, umješavanje rastaljene smjese i njena homogenizacija te usmjeravanje taline prema dizni i istiskivanje kroz diznu uz odgovarajući pritisak. Istisnuti polimer se očvršćuje u tvorevinu, ekstrudat, geliranjem i/ili hlađenjem, odnosno polimerizacijom i/ili umrežavanjem te sušenjem. Rastaljena masa se nakon izlaska iz ekstrudera najčešće hladi vodom ili zrakom. Prednosti ekstruzije su što nema uporabe otapala, proces je kontinuiran, vrijeme procesiranja je kratko i troškovi preradbe su niski dok su neki od nedostataka potreba za postizanjem što bolje raspodjele i dispergiranosti između komponenata u sustavu te visoka temperatura potrebna za postizanje polimerne taljevine koja može uzrokovati degradaciju polimera.

Najčešće korišteni ekstruderi su jednopužni čiji presjek je prikazan slikom 12, ali koriste se i ekstruderi s dva ili više pužnih vijaka. Kod dvopužnih ekstrudera dva paralelna pužna vijka rotiraju u istom ili u suprotnom smjeru. Osim broja pužnih vijaka, razlika između jednopužnih

i dvopužnih ekstrudera je i ta što je kod dvopužnih mehanizam transporta kompliciraniji, no miješanje i kapacitet homogenizacije su puno bolji nego kod jednopužnih ekstrudera.<sup>6</sup>



**Slika 12.** Presjek jednopužnog plastificirajućeg ekstrudera; 1-lijevak, 2-pužni vijak, 3-cilindar, 4-tlačni ležaj, 5-namjestivi prigon, 6-spojka, 7-pogonski motor, 8-grijala, 9-hladila, 10-prirubnica, 11-sita, 12-cjedilo, 13-glava ekstrudera, ujedno i mlaznica, 14-prigušnica (G. Menges)<sup>6</sup>

## 2.5. Mehanička svojstva polimera

Mehanička svojstva polimernih materijala označuju ponašanje materijala pod utjecajem nekog oblika mehaničkog naprezanja a što je odraz njihove molekulne strukture. Naprezanja ovise o kemijskoj prirodi, strukturi makromolekula, molekuloj masi i raspodjeli molekulne mase, stupnju kristalnosti ili umreženosti, vrsti i količini dodataka.

Određuju se raznim metodama, djelovanjem relativno većih ili manjih sila deformacije, kao što su prekidna rastezna čvrstoća, prekidno istezanje, modul elastičnosti i žilavost. Mehanička svojstva izrazito ovise o temperaturi. Porastom temperature smanjuje se modul elastičnosti, granica razvlačenja i rastezna čvrstoća. Utjecaj temperature na mehanička svojstva ujedno određuju i temperaturno područje njihove uporabe. Vrlo su bitne i brzina rasteznog ispitivanja, debljina i širina ispitnog tijela i poprečni presjek. Najčešća metoda određivanja mehaničkih svojstava polimernih materijala je utvrđivanje ponašanja u uvjetima naprezanje - deformacija. Rastezno ispitivanje predstavlja utjecaj sile na deformaciju i sklonost materijala prema lomu, a jednako je djelovanju sile na produženje priređenog ispitnog tijela - epruvete. Ukupno produljenje epruvete,  $\varepsilon$ , jednako je:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (1)$$

(gdje je  $l$  – konačna duljina epruvete,  $l_0$  – početna duljina epruvete.)

Naprezanje je proporcionalno deformaciji što definira Hookov zakon:

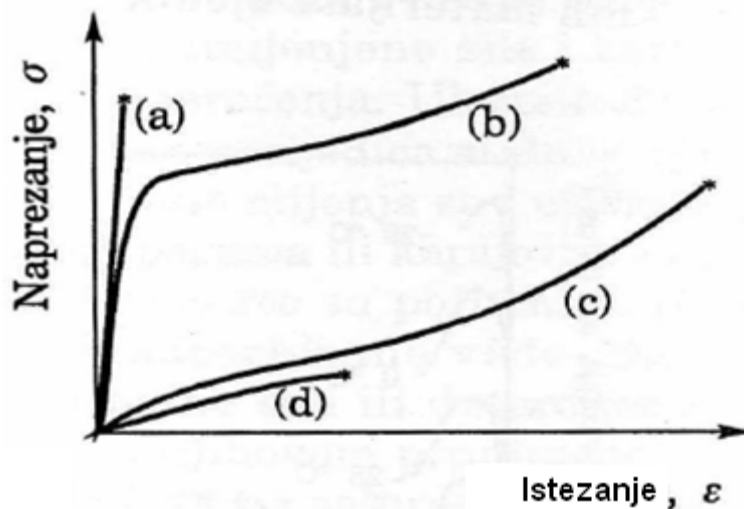
$$\sigma = E\varepsilon \quad (2)$$

gdje je  $\sigma$  – sila naprezanja,  $E$  – Youngov modul elastičnosti, odnosno konstanta proporcionalnosti.

Ispitivanje rastezanjem, prikazanim po jedinici površine presjeka, daje sljedeća

naprezanja: granica proporcionalnosti ( $\sigma_H$ ), granica elastičnosti ( $\sigma_e$ ), rastezna čvrstoća ( $\sigma_M$ ), prekidna čvrstoća ( $\sigma_B$ ) dok se u odnosu na početnu duljinu epruvete dobiva prekidno odnosno ukupno istezanje ( $\varepsilon_B$ ).

Prekidna čvrstoća materijala,  $\sigma_B$ , definira veličinu sile koja dovodi do kidanja materijala, odnosno čvrstoću materijala. Istezanje,  $\varepsilon$ , je svojstvo materijala da se deformira pod utjecajem sile. Modul elastičnosti,  $E$ , mjera je krutosti materijala, a definira se kao omjer naprezanja i istezanja. Žilavost materijala,  $W$ , je mjera otpornosti materijala na lom, odnosno predstavlja količinu energije koju materijal može apsorbirati prije nego pukne.



**Slika 13.** Karakteristični polimerni materijali u odnosu na mehaničko ponašanje.

Krivulje naprezanje - istezanje razlikuju se za pojedine skupine polimernih materijala. Kruti i kruti plastomeri, slika 13, krivulja (a), odlikuju se velikim vrijednostima modula elastičnosti, vrlo velikim vrijednostima prekidne čvrstoće, ali sasvim malim prekidnim istezanjem. Tvrdi i žilavi materijali, krivulja (b), srednjeg su modula elastičnosti, izrazite granice razvlačenja i relativno velike prekidne čvrstoće. Savitljivi i žilavi elastomeri, krivulja (c), odlikuju se malim modulom elastičnosti, vrlo velikog su prekidnog istezanja i velike prekidne čvrstoće.



Mekani i lomljivi materijali, slika 13., krivulja (d), imaju mali modul elastičnosti, nisku prekidnu čvrstoću i umjereno prekidno istezanje.<sup>1</sup>

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### **3.1. Materijali**

##### **Akronitril-butadien-stiren (ABS)**

Korišten je ABS naziva Magnum 3504 proizvođača Trinseo. Polimer u granulama.

##### **Polietilen niske gustoće (PE-LD)**

U pripravi mješavina korišten je PE-LD proizvođača *Dow Chemical Company*, naziva DOW™ LDPE 150E. Polimer je u granulama.

##### **Polietilen visoke gustoće (PE-HD)**

U pripravi mješavina korišten je PE-HD proizvođača *Dow Europe GmbH*, naziva DOW™ HDPE KT 10000 UE. Polimer je u granulama.

### 3.2. Priprava mješavina

**Tablica 2.** Polimerne mješavine korištene u radu

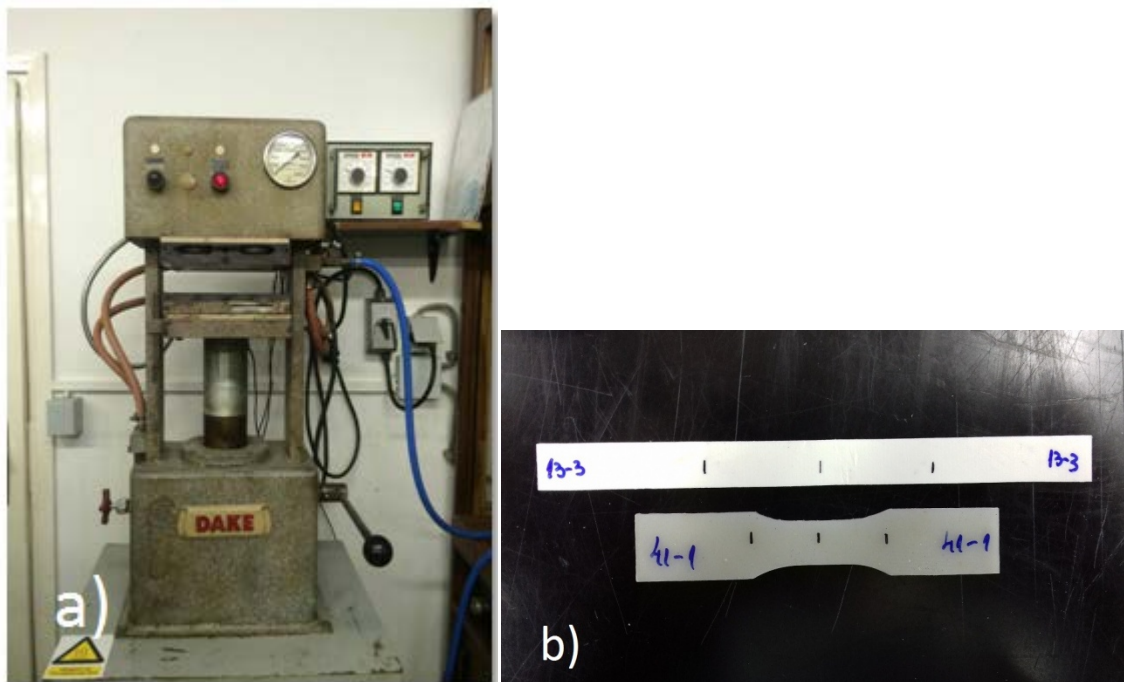
| Udio (%) | ABS/PE-LD |       |       |       |       | ABS/PE-HD |       |       |       |       |
|----------|-----------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|-------|
|          | 95/5      | 90/10 | 80/20 | 50/50 | 10/90 | 95/5      | 90/10 | 80/20 | 50/50 | 10/90 |
| ABS      | 95        | 90    | 80    | 50    | 10    | 95        | 90    | 80    | 50    | 10    |
| PE-LD    | 5         | 10    | 20    | 50    | 90    | -         | -     | -     | -     | -     |
| PE-HD    | -         | -     | -     | -     | -     | 5         | 10    | 20    | 50    | 90    |

Mješavine ABS/PE-LD i ABS/PE-HD, prikazane u tablici, pripremljene su ekstruzijom u Rondol ekstruderu prikazanom na slici 14. Čisti uzorci ABS, PE-HD i PE-LD također su obrađeni u ekstruderu. Uzorci se pripremaju ekstruzijom pri 200 °C i 50 o/min.



**Slika 14.** Rondol ekstruder.

Dobiveni ohlađeni uzorci su zatim rezani na manje komadiće pomoću sjeckalice također vidljive na slici iznad. Dobiveni usitnjeni uzorci se zatim prešaju na hidrauličkoj preši marke Dake prikazanoj na slici 15a. Cilj je bio dobiti ispitna tijela za mehanička i toplinska ispitivanja.



Slika 15. a) Hidraulička preša marke Dake. b) Epruvete.

### 3.3. Karakterizacija mješavina

Nakon što su uzorci pripremljeni, ispitana su njihova mehanička i toplinska svojstva, te morfologija. Mehanička svojstva određena su rasteznim ispitivanjem na kidalici, toplinska svojstva razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), a morfologija je praćena pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM).

#### 3.3.1. Rastezno ispitivanje

Rastezno ispitivanje provedeno je kako bi se odredila mehanička svojstva dobivenih polimernih mješavina te usporedba sa mehaničkim svojstvima čistih komponenata. Ispitivanje je provedeno na mehaničkoj kidalici Zwick 1445 (slika 16.). Prije samog rasteznog ispitivanja izrezani su uzorci, odnosno epruvete. Epruvete su duljine od 50 cm, odnosno 30 cm (slika 15b), u slučaju kod čistih PE-LD i PE-HD te mješavine omjera 10/90. Uzorci se stavljaju u kidalicu i prati se ovisnost naprezanja o istezanju dok epruveta ne pukne.

Rasteznim ispitivanjem dobivene su vrijednosti vlačne čvrstoće  $\sigma_M$  (MPa), istezanja u toj točki,  $\varepsilon_M$  (%) Youngovog modula,  $E$  (MPa), prekidne čvrstoće,  $\sigma_B$  (MPa), prekidnog istezanja  $\varepsilon_B$  (%).



**Slika 16.** Mehanička kidalica, Zwick 1445.

### **3.3.2. Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC)**

Toplinska svojstva pripremljenih polimernih mješavina, kao i čistih komponenata određena su metodom razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC) na uređaju Mettler Toledo DSC 823e (slika 17). DSC ispitivanja provedena su u dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja u intervalu od 20 °C do 200 °C. Prvim ciklusom zagrijavanja izbrisana je toplinska povijest uzorka, odnosno naprezanja i nepravilnosti nastali prilikom preradbe polimera.

Uzorci mase 10-12 mg najprije se hlade sa sobne temperature (25 °C) na početnu temperaturu od 20 °C i stabiliziraju se u vremenu od 3 min. Nakon toga se u prvom ciklusu zagrijavaju od 20 °C do 200 °C i stabiliziraju 3 min, te se nakon toga hlade s 200 °C na 20 °C i ponovno stabiliziraju 3 min. U drugom ciklusu postupak je sličan, uzorci se griju s 20 °C na 200 °C, stabiliziraju 3 min i hlade s 200 °C na 25 °C.



**Slika 17.** Razlikovni pretražni kalorimeter, Mettler Toledo DSC 823e.

**Uvjeti rada:**

**1. Ciklus**

Zagrijavanje: od 20,0 °C do 200,0 °C

Stabilizacija: 200,0 °C, 3,0 min

Hlađenje: od 200,0 °C do 20,0°C

Stabilizacija: na 20,0°C, 3,0 min

**2. Ciklus**

Zagrijavanje: od 20,0°C do 200,0 °C

Stabilizacija: na 200,0 °C, 1,0 min

Hlađenje: od 200,0 °C do 25,0 °C

Prilikom obrade rezultata analizirani su termogrami drugog zagrijavanja, iz kojih su određeni temperatura staklastog prijelaza ( $T_g$ ) i taljenja ( $T_m$ ), te entalpija taljenja ( $\Delta H_m$ ).

### 3.3.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Površina loma odabranih uzoraka mješavina ispitana je snimanjem SEM mikrografija. Uzorci su odabrani prema njihovim mehaničkim svojstvima dobivenim rasteznim ispitivanjem. Ispitivanje morfologije uzoraka je provedeno na pretražnom elektronskom mikroskopu VEGA 3 SEM proizvođača Tescan, koji je prikazan na slici 18.



**Slika 18.** Pretražni elektronski mikroskop Tescan VEGA 3 SEM.

Prije samog ispitivanja uzorci su napareni zlatom kako bi im se povećala električna vodljivost.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Mehanička svojstava

Rezultati mehaničkih svojstava čistih polimera, i pripremljenih polimernih mješavina, određenih rasteznim ispitivanjem prikazani su u tablicama 3. i 4.

**Tablica 3.** Rezultati mehaničkih svojstava čistog ABS i PE-LD, te njihovih mješavina.

| Uzorak          | $\sigma_M$ (MPa) | $\varepsilon_M$ (%) | $\sigma_B$ (MPa) | $\varepsilon_B$ (%) | $E$ (MPa) |
|-----------------|------------------|---------------------|------------------|---------------------|-----------|
| ABS 100         | $34,0 \pm 0,2$   | $4,6 \pm 0,2$       | $28,7 \pm 1,7$   | $49,2 \pm 2,9$      | 893,6     |
| PE-LD 100       | $11,9 \pm 0,8$   | $437,1 \pm 119,3$   | $7,2 \pm 2,6$    | $458,4 \pm 114,7$   | 171,7     |
| ABS/PE-LD 95/5  | $29,2 \pm 0,5$   | $4,8 \pm 0,5$       | $27,6 \pm 2,0$   | $5,4 \pm 0,7$       | 660,6     |
| ABS/PE-LD 90/10 | $25,0 \pm 1,1$   | $4,3 \pm 0,2$       | $24,8 \pm 1,0$   | $4,4 \pm 0,3$       | 579,8     |
| ABS/PE-LD 80/20 | $11,9 \pm 0,9$   | $2,5 \pm 0,2$       | $11,7 \pm 0,9$   | $2,6 \pm 0,2$       | 466,3     |
| ABS/PE-LD 50/50 | $5,3 \pm 0,5$    | $3,3 \pm 0,1$       | $4,4 \pm 0,4$    | $4,0 \pm 0,1$       | 213,9     |
| ABS/PE-LD 10/90 | $12,1 \pm 0,6$   | $391,1 \pm 34,3$    | $10,9 \pm 0,9$   | $400,1 \pm 31,6$    | 222,8     |

**Tablica 4.** Rezultati mehaničkih svojstava čistog ABS i PE-HD, te njihovih mješavina.

| Uzorak          | $\sigma_M$ (MPa) | $\varepsilon_M$ (%) | $\sigma_B$ (MPa) | $\varepsilon_B$ (%) | $E$ (MPa) |
|-----------------|------------------|---------------------|------------------|---------------------|-----------|
| ABS 100         | $34,0 \pm 0,2$   | $4,6 \pm 0,2$       | $28,7 \pm 1,7$   | $49,2 \pm 2,9$      | 893,6     |
| PE-HD 100       | $22,1 \pm 0,7$   | $9,0 \pm 0,7$       | $8,6 \pm 0,1$    | $59,4 \pm 10,4$     | 732,8     |
| ABS/PE-HD 95/5  | $25,1 \pm 1,7$   | $3,4 \pm 0,3$       | $24,1 \pm 2,8$   | $3,6 \pm 0,3$       | 689,2     |
| ABS/PE-HD 90/10 | $26,1 \pm 0,4$   | $4,2 \pm 0,3$       | $25,3 \pm 0,5$   | $5,4 \pm 0,9$       | 637,2     |
| ABS/PE-HD 80/20 | $16,7 \pm 0,5$   | $2,7 \pm 0,3$       | $16,7 \pm 0,5$   | $2,7 \pm 0,3$       | 539,9     |
| ABS/PE-HD 50/50 | $11,6 \pm 0,2$   | $11,8 \pm 0,4$      | $11,1 \pm 0,2$   | $13,7 \pm 1,9$      | 304,2     |
| ABS/PE-HD 10/90 | $21,7 \pm 0,6$   | $8,6 \pm 0,7$       | $17,4 \pm 0,5$   | $19,9 \pm 1,6$      | 734,8     |

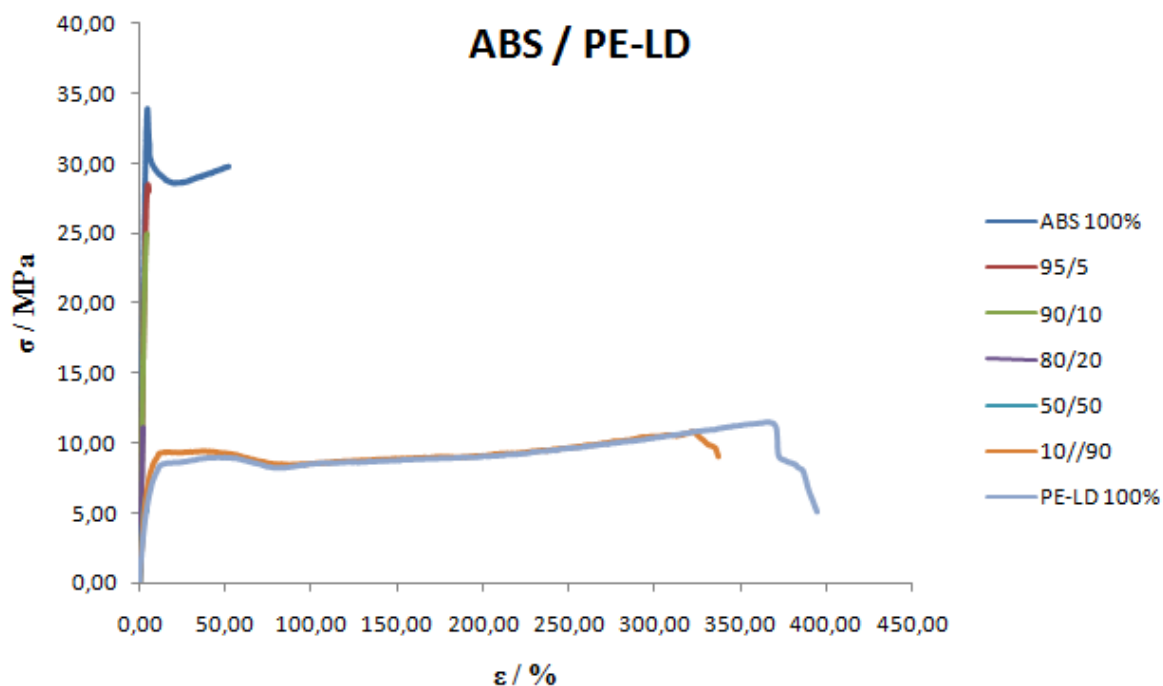
Iz dobivenih rezultata, tablica 3, vidimo da čisti ABS ima veću vrijednost prekidne čvrstoće ( $\sigma_B = 28,7$  MPa) u odnosu na čisti PE-LD ( $\sigma_B = 7,2$  MPa). Uočavamo da su vrijednosti prekidnih čvrstoća kod svih omjera mješavina između vrijednosti prekidnih čvrstoća čistih komponenata. Nadalje, uočavamo trend smanjenja vrijednosti prekidne čvrstoće dodavanjem veće količine PE-LD sve do omjera 50/50. Daljnjim dodavanjem PE-LD, omjer 10/90, vrijednost prekidne čvrstoće raste na vrijednost ( $\sigma_B = 10,9$  MPa) što je veća vrijednost od

omjera 50/50, ali niža od omjera 80/20. Što se tiče prekidnog istezanja, čisti PE-LD ima očekivano veću vrijednost ( $\epsilon_B = 458,4 \%$ ) od čistog ABS ( $\epsilon_B = 49,2 \%$ ). Dodatkom PE-LD prekidno istezanje drastično pada na vrijednost ispod vrijednosti čistih komponenata ( $\epsilon_B = <6 \%$ ), osim kod omjera 10/90 gdje je vrijednost prekidnog istezanja naglo porasla na vrijednost bližu čistom PE-LD. Čisti ABS ima veću vrijednost Youngovog modula (893,6 MPa) od PE-LD (171,7 MPa). Slično prekidnoj čvrstoći, kod Youngovog modula uočavamo isti trend smanjenja vrijednosti Youngovog modula dodatkom PE-LD, ali kod omjera 10/90 raste na vrijednost između omjera 50/50 i 80/20.

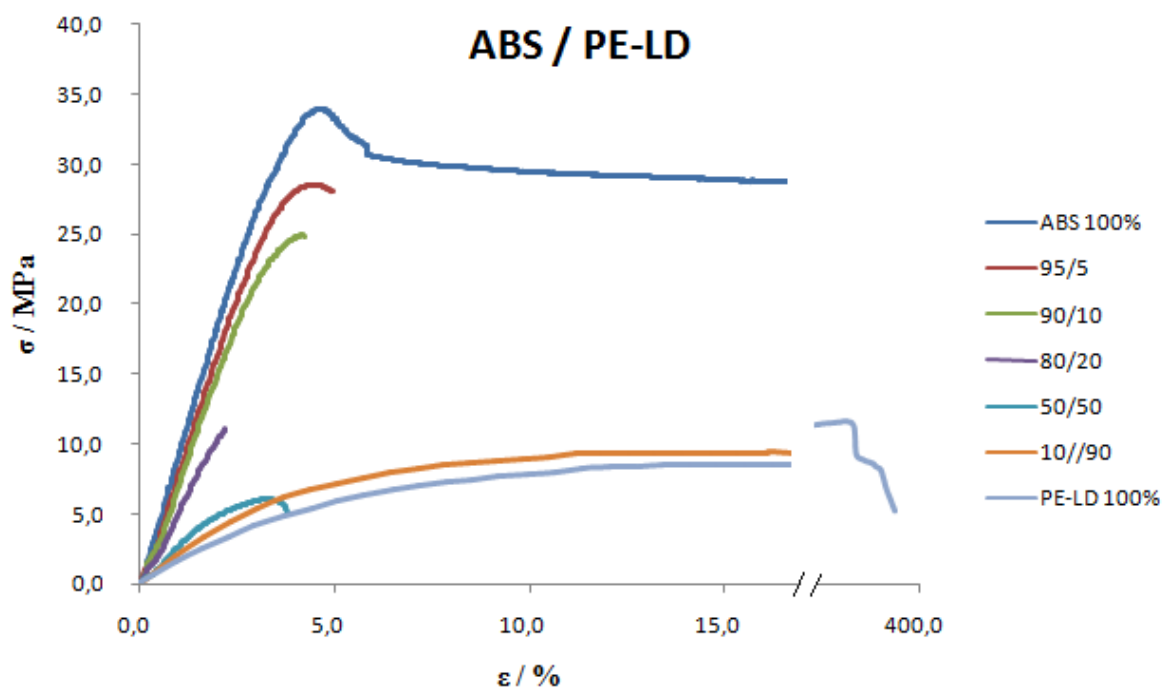
U tablici 4 prikazani su podaci za mješavinu ABS/PE-HD. Čisti ABS ima veću vrijednost prekidne čvrstoće ( $\sigma_B = 28,7 \text{ MPa}$ ) u odnosu na čisti PE-HD ( $\sigma_B = 8,6 \text{ MPa}$ ). Povećanjem udjela PE-HD vrijednost prekidne čvrstoće pada. Čisti PE-HD ima veću vrijednost ( $\epsilon_B = 59,4 \%$ ) od čistog ABS ( $\epsilon_B = 49,2 \%$ ). Vrijednosti prekidnog istezanja mješavina su ispod vrijednosti čistih komponenata. Povećanjem udjela PE-HD raste vrijednost prekidnog istezanja. Čisti ABS ima veću vrijednost Youngovog modula (893,6 MPa) od PE-HD (732,8 MPa). Youngov modul mješavina u svim omjerima je ispod vrijednosti čistih komponenata, osim kod omjera 10/90 gdje je vrijednosti (734,8 MPa) vrlo bliska PE-HD i nalazi se između vrijednosti čistih komponenata.

Vidimo da je čisti ABS čvrst i krut materijal, a PE-HD i PE-LD slabi i rastezljivi (slike 19 i 21)



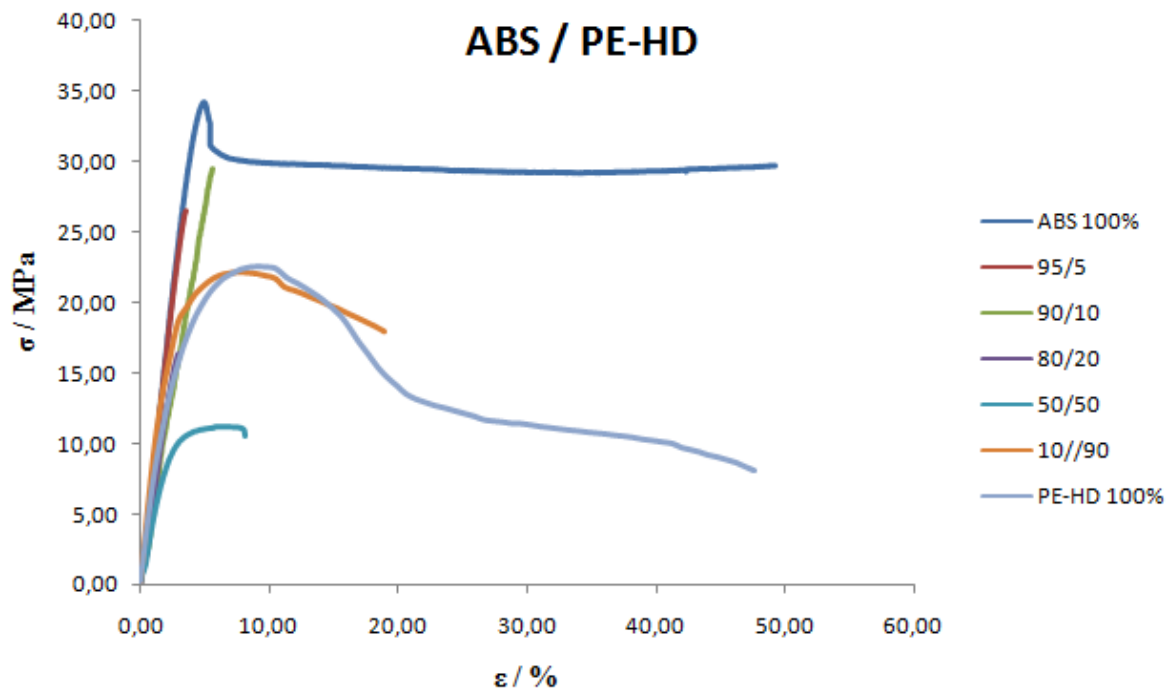


**Slika 19.** Grafički prikaz ovisnosti naprežanja o istezanju za čiste komponente ABS i PE-LD te njihove mješavine.

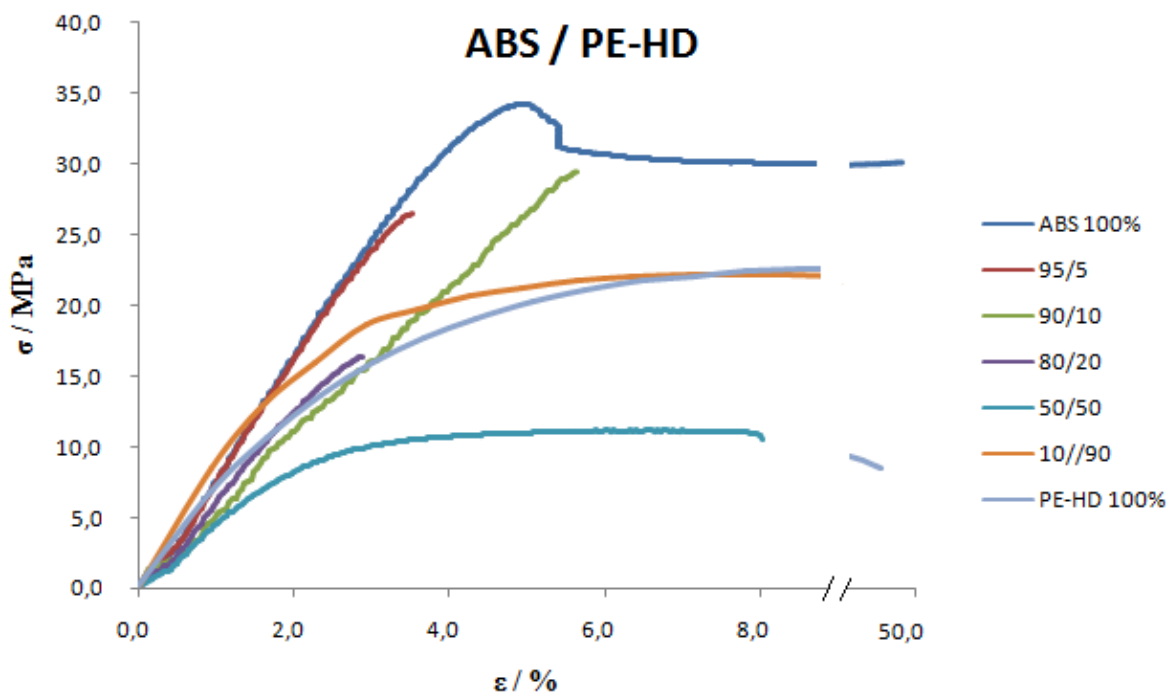


**Slika 20.** Uvećani grafički prikaz ovisnosti naprežanja o istezanju za čiste komponente ABS i PE-LD te njihove mješavine.

Dodavanjem PE-LD čistom ABS-u materijal postaje krt i vidljivi je trend pada nagiba pravca, tj. pada vrijednosti Youngovog modula elastičnosti (Slika 20).



**Slika 21.** Grafički prikaz ovisnosti naprežanja o istežanju za čiste komponente ABS i PE-HD te njihove mješavine.



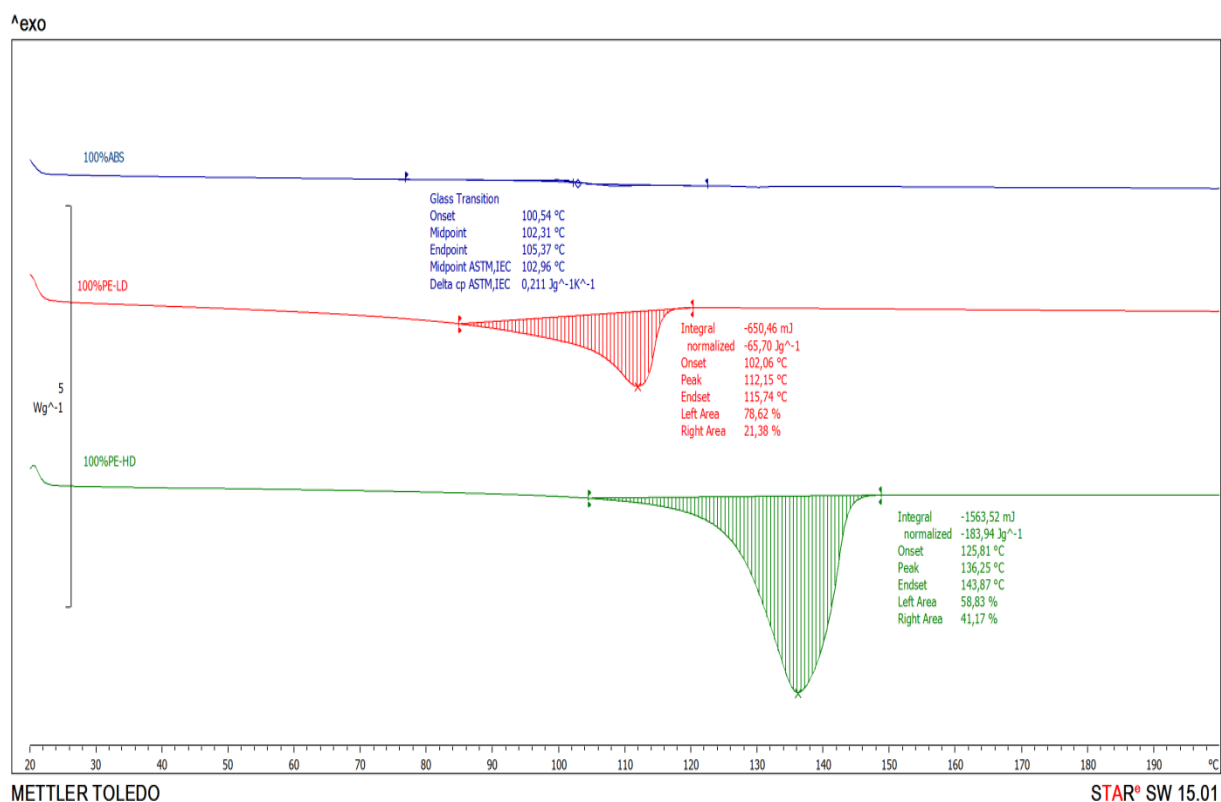
**Slika 22.** Uvećani grafički prikaz ovisnosti naprežanja o istežanju za čiste komponente ABS i PE-HD te njihove mješavine.

Dodavanjem PE-HD čistom ABS-u materijal postaje krto i vidljivi pad vrijednosti Youngovog modula elastičnosti.

Razlog za loša mehanička svojstva ispitivanih polimernih mješavina krije se u tome što su ovi polimeri nemješljivi.

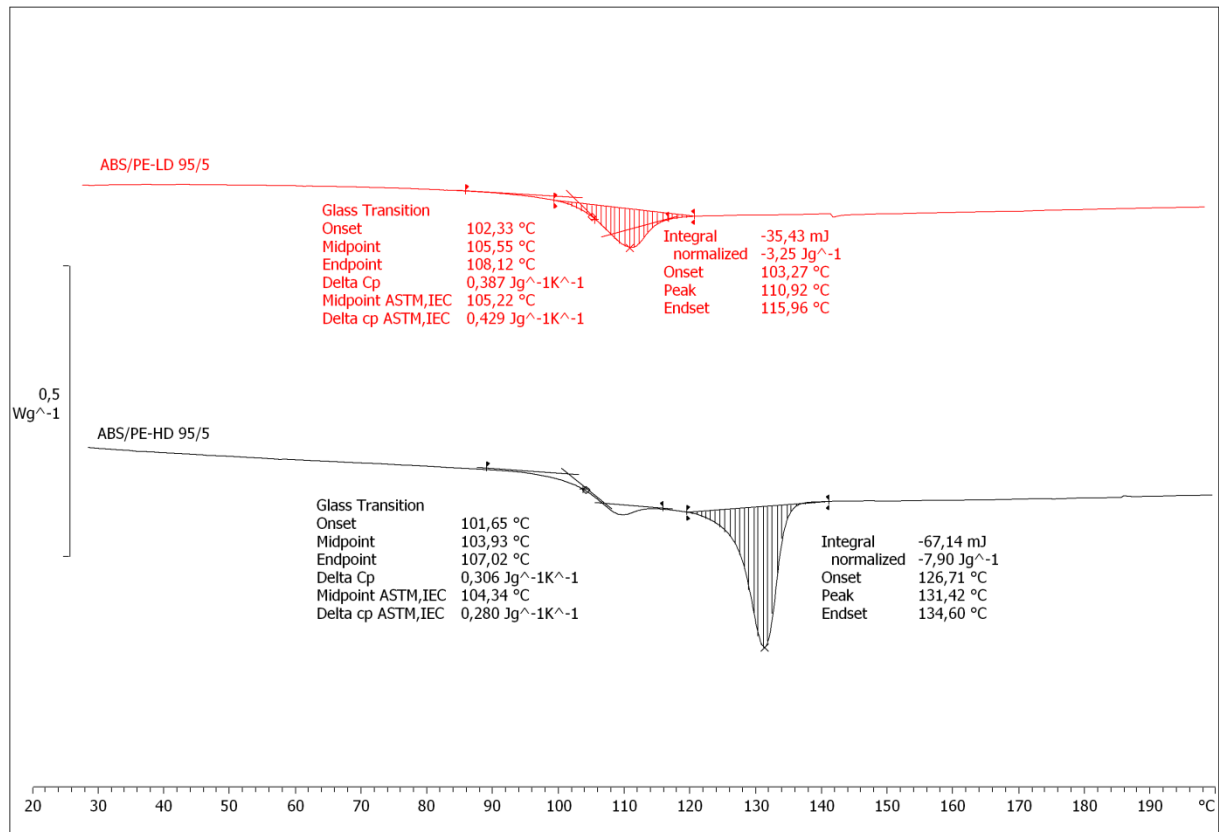
## 4.2. Toplinska svojstva čistih materijala i polimernih mješavina

Toplinska svojstva polimernih mješavina i čistih komponenata određena su primjenom DSC analize. Za analizu smo odabrali čiste uzorke ABS, PE-LD i PE-HD, te mješavine ABS/PE-LD i ABS/PE-HD obje u omjeru 95/5. Analiza rezultata mjerenja toplinskih svojstava uzoraka provedena je na temelju dobivenih eksperimentalnih podataka prikazanih u tablici 5 i krivuljama (DSC termogram) koje su priložene u nastavku. Iz prikazanih krivulja na slikama 23 i 24, očitali smo: temperature staklastog prijelaza,  $T_g$ , temperature taljenja,  $T_m$ , te odgovarajuće entalpije taljenja,  $\Delta H_m$ .



Slika 23. Dobiveni termogram za čisti ABS, PE-LD i PE-HD

^exo



Lab: METTLER

STAR<sup>e</sup> SW 9.01

Slika 24. Dobiveni termogram za smjese ABS/PE-LD 95/5 i ABS/PE-HD 95/5

Tablica 5. Toplinske karakteristike čistih materijala i polimernih mješavina.

|                | $T_g$ (°C) | $T_m$ (°C) | $H_m$ (J/g) | $H_m^\circ$ (J/g) | $\chi_c$ (%) |
|----------------|------------|------------|-------------|-------------------|--------------|
| ABS            | 103,0      | -          | -           | -                 | -            |
| PE-LD          | -          | 112,1      | 65,7        | 290,0             | 22,7         |
| PE-HD          | -          | 136,2      | 183,9       | 278,0             | 66,2         |
| ABS/PE-LD 95/5 | 105,2      | 110,9      | 3,2         | -                 | 0,2          |
| ABS/PE-HD 95/5 | 104,3      | 131,4      | 7,9         | -                 | 0,6          |

U tablici 5., stupanj kristalnosti u mješavini,  $X_c$ , izračunava se prema jednadžbi:

$$X_c (\%) = \left[ \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ \cdot (1 - W)} \right]$$

gdje je  $\Delta H_m$ , entalpija taljenja uzorka, a  $\Delta H_m^\circ$  odgovara entalpiji 100 % kristalnog uzorka.

(1-W) je udio kristalne frakcije u uzorku, a W je maseni udio amornog ABS-a u mješavini<sup>5</sup>.

U slučaju čistog uzorka, jednadžba izgleda ovako:

$$X_c (\%) = \left[ \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ} \right] \cdot 100$$

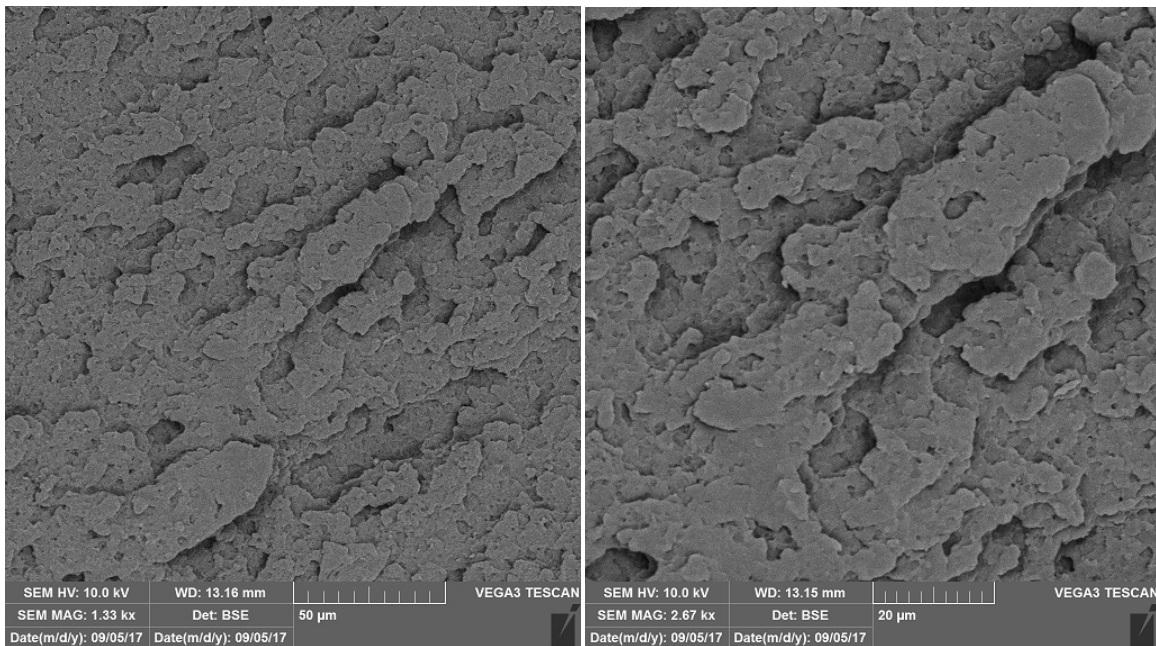
Kod ABS-a imamo samo temperaturu staklastog prijelaza ( $T_g = 103,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pa zaključujemo da se radi o amornom polimeru. Kod PE-LD i PE-HD ne vidimo temperaturu staklastog prijelaza, ali imamo temperaturu taljenja koja kod PE-LD iznosi ( $T_m = 112,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a kod PE-HD ( $T_m = 136,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Uz temperaturu taljenja očitavamo i entalpiju taljenja  $\Delta H_m$ , potrebnu za izračun stupnja kristalnosti  $X_c$ . Viša temperatura taljenja PE-HD uzrokovana je višim stupnjem kristalnosti ( $X_c = 66,2 \text{ } \%$ ), a kod PE-LD on iznosi ( $X_c = 22,7 \text{ } \%$ ).

Kod mješavine ABS/PE-LD 95/5 uočavamo da se temperatura staklastog prijelaza i područje temperature taljenja poklapaju pa te vrijednosti nemožemo smatrati točnima.

Kod mješavine ABS/PE-HD 95/5 možemo očitati temperaturu staklastog prijelaza ( $T_g = 104,3 \text{ }^\circ\text{C}$ ) i temperaturu taljenja ( $T_m = 131,4 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Dodavanjem PE-HD amornom ABS-u temperatura staklastog prijelaza se povećava u odnosu na čisti ABS, a temperatura taljenja se snižava u odnosu na čisti PE-HD. Stupanj kristalnosti ( $X_c = 0,6 \text{ } \%$ ) također je niži nego kod čistog PE-HD.

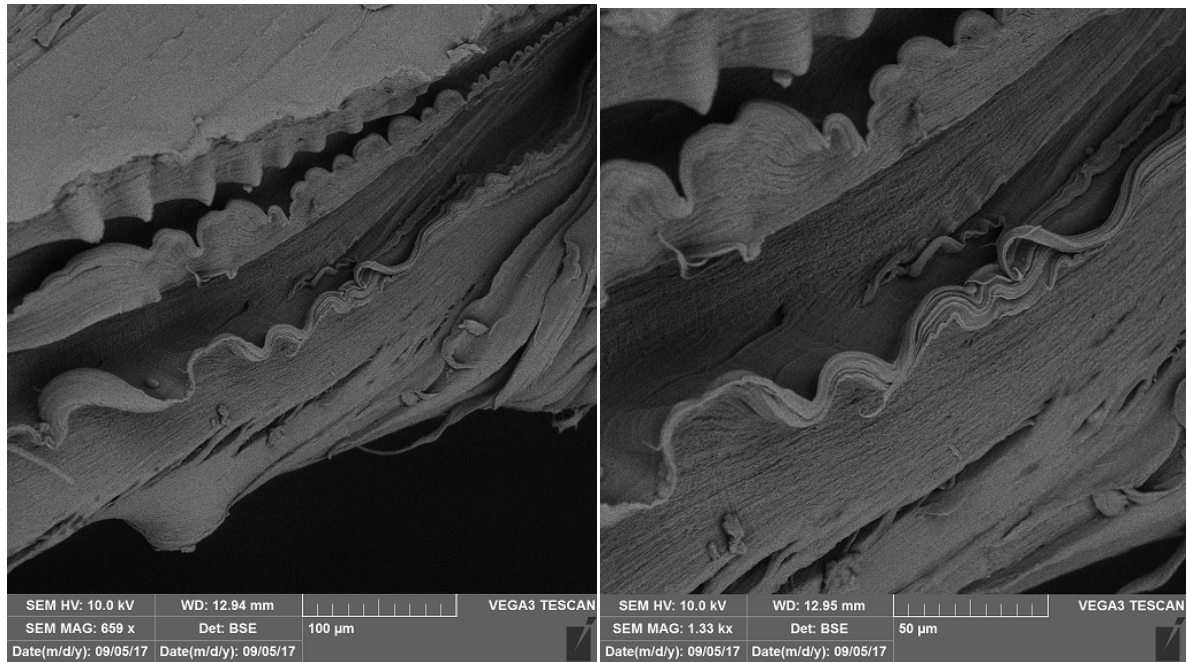
### 4.3. Morfologija polimernih mješavina

Snimanjem SEM mikrografija površine loma, odabranih polimernih mješavina ABS / PE-HD i ABS / PE-LD, te čistih polimera ispitana je morfologija uzoraka. Na slijedećim slikama prikazani su redom najprije čisti uzorci ABS, PE-LD i PE-HD, zatim mješavine ABS/PE-LD 95/5 i ABS/PE-HD 95/5. Valja napomenuti da smo zbog kvara SE (secondary electrons) detektora koristili BSE (backscattered electrons) detektor.



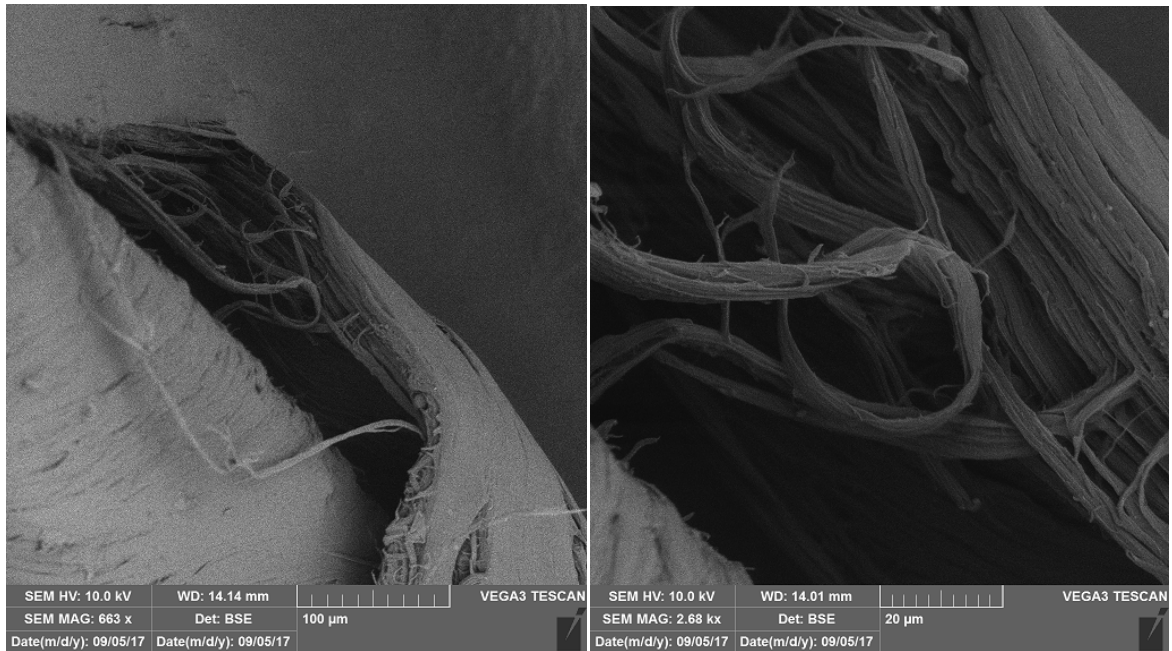
**Slika 25.** SEM mikrografije površine loma čiste komponente ABS

Slika 25. prikazuje SEM mikrografiju čistog ABS. Može se vidjeti da je površina loma ravna te se nigdje ne može uočiti prisutnost plastičnih deformacija. Na temelju rezultata mehaničkih ispitivanja (tablica 3 i 4) može se zaključiti kako je ABS kruti i žilav materijal (visoka vrijednost Youngovog modula i prekidne čvrstoće te nisko prekidno istezanje), a ovakva površina loma potvrđuje te rezultate.



**Slika 26.** SEM mikrografije površine loma čiste komponente PE-LD

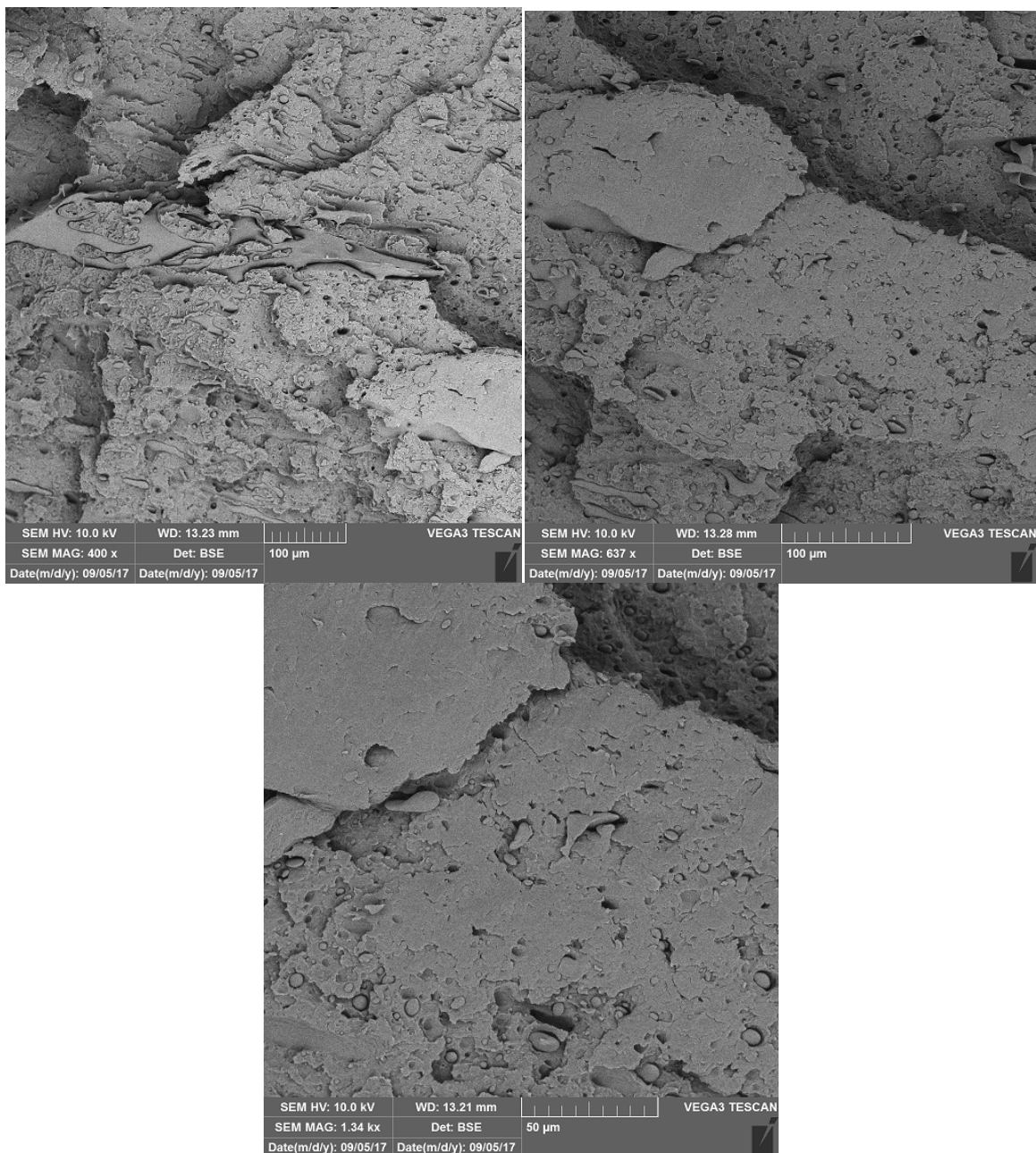
Slika 26. prikazuje SEM mikrografiju čistog PE-LD. Na gornjem setu slika vidljiva je plastična deformacija nastala kidanjem. Na donjem setu slika vidljiva je glatka površina loma. Na temelju rezultata mehaničkih ispitivanja (tablica 3 i 4) može se zaključiti kako je PE-LD slab i mekan materijal (niska vrijednost Youngovog modula i prekidne čvrstoće te visoko prekidno istežanje), a ovakva površina loma potvrđuje te rezultate.



**Slika 27.** SEM mikrografije površine loma čiste komponente PE-HD

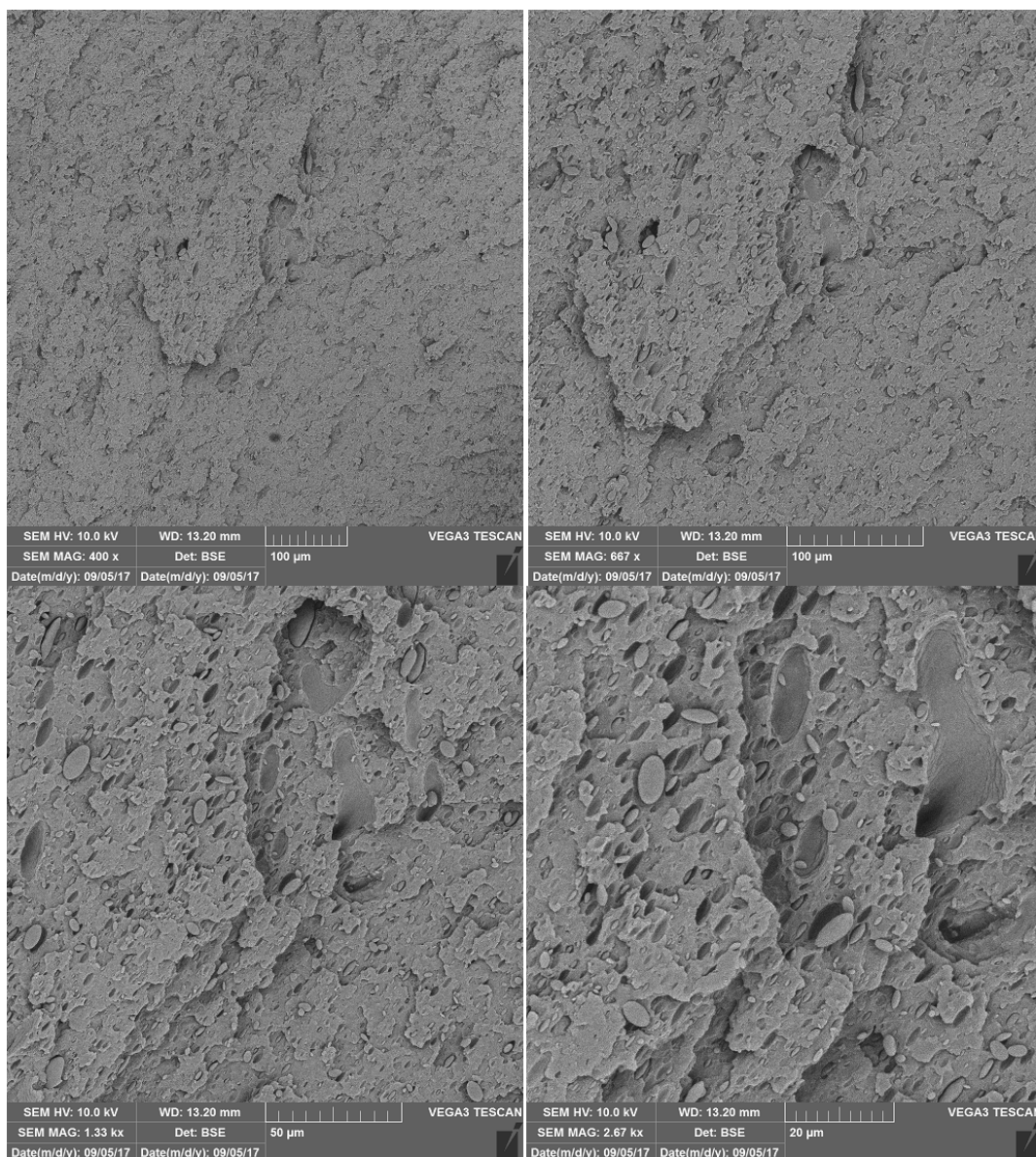
Slika 27. prikazuje SEM mikrografiju čistog PE-HD. Vidljiva je plastična deformacija nastala kidanjem. PE-HD je slab materijal, a ovakva površina loma to i potvrđuje.





**Slika 28.** SEM mikrografije površine loma mješavine ABS/PE-LD 95/5

Slika 28. Prikazuje površinu loma mješavine ABS/PE-LD u omjeru 95/5. Vidimo razdvojene faze. PE-LD je dispergirani u matrici ABS. Domene PE-LD-a su zrnatog oblika, veličine 5-10 µm. Dispergirano PE-LD-a je dobra. Površina loma je relativno ravna.



**Slika 29.** SEM mikrografije površine loma mješavine ABS/PE-HD 95/5

Slika 29. Prikazuje površinu loma mješavine ABS/PE-HD u omjeru 95/5. Vidimo razdvojene faze. PE-HD je dispergiran u matrici ABS. Domene PE-HD-a su zrnatog oblika, veličine 2-12  $\mu\text{m}$ . Dispergiranost PE-HD-a je dobra. Površina loma je relativno ravna.

Dodatkom najmanjeg udjela PE-LD ili PE-HD značajno utječe na mehanička svojstva. Uzorci postaju izrazito kruti i smanjena im je čvrstoća te modul elastičnosti.

Oba PE sa ABS-om daju dvofazne nemješljive sustave jako loše adhezije i kompatibilnosti pa to za posljedicu ima sniženje prekidne čvrstoće i istezanja u odnosu na oba čista materijala.

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivali smo mehanička, toplinska i morfološka svojstva polimernih mješavina akrilonitril-butadien-stirena s polietilenom niske gustoće i polietilenom visoke gustoće, te čistih komponenata.

Na temelju rezultata dobivenih ispitivanjem svojstava pripremljenih mješavina mogu se izvesti sljedeći zaključci:

Ispitivanjem mehaničkih svojstava rasteznim ispitivanjem svih mješavina ABS/PE-LD, najboljom se pokazala mješavina u omjeru 95/5, s najvećom vrijednošću prekidne čvrstoće ( $\sigma_B = 27,6$  MPa). Kod ABS/PE-HD, najboljom se pokazala mješavina u omjeru 90/10, s najvećom vrijednošću prekidne čvrstoće ( $\sigma_B = 25,3$  MPa).

U oba slučaja najgorim su se pokazale mješavine omjera 50/50. Sve mješavine pokazale su krto ponašanje i smanjenje čvrstoće dodavanjem PE-LD, odnosno PE-HD. Razlog tome je nemješljivost ovih polimera.

Iz podataka dobivenih toplinskom analizom može se zaključiti da su ispitivane mješavine ABS/PE-LD 95/5 i ABS/PE-HD 95/5 nemješljive obzirom da se temperatura staklastog prijelaza mješavina značajno ne mijenja obzirom na temperaturu staklastog prijelaza čistog ABS-a.

Iz dobivene morfologije uzoraka ispitane pretražnim elektronskim mikroskopom također se može zaključiti da mješavine nisu mješljive zbog postojanja dviju različitih faza. Uz to, dispergirana faza, PE-LD, odnosno PE-HD, široke je raspodjele veličina čestica i dobre dispergirivosti.

## 6. LITERATURA

1. Z. Janović: *Polimerizacije i polimeri*, HDKI, Zagreb, 1997,
2. Čatić, I. *Proizvodnja polimernih tvorevina*, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2006.
3. [https://en.wikipedia.org/wiki/Acrylonitrile\\_butadiene\\_styrene](https://en.wikipedia.org/wiki/Acrylonitrile_butadiene_styrene) (12.9.2017.)
4. <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene> (12.9.2017.)
5. Chow, W.S., Lok, S.K., *Journal of Thermal Analysis Calorimetry* 95 (2009) 627.
6. Govorčin Bajsić E., *Polimerne mješavine*, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2012.
7. Kratofil Krehula, Lj., *Polimerno inženjerstvo*, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2015
8. Kratofil Krehula, Lj., *Degradacija i modifikacija polimera*, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2015.
9. <http://www.tangram.co.uk/TI-Polymer-ABS.html> (12.9.2017.)

## 7. SIMBOLI

|                    |  |
|--------------------|--|
| $T_g$              | temperatura staklastog prijelaza, °C     |
| $T_f$              | temperatura tečenja, °C                  |
| $T_m$              | temperatura taljenja, °C                 |
| $\Delta H_m$       | entalpija taljenja, J/g                  |
| $\Delta H^\circ_m$ | entalpija 100 % kristalnog polimera, J/g |
| $\chi_c$           | stupanj kristalnosti, %                  |
| $1-W$              | udio frakcije kristalnog u uzorku, 1     |
| $\sigma$           | naprezanje, MPa                          |
| $\varepsilon$      | istezanje, %                             |
| $\varepsilon_g$    | viskoelastična deformacija, %            |
| $\varepsilon_f$    | viskofluidna deformacija, %              |
| $\sigma_H$         | granica proporcionalnosti, MPa           |
| $\sigma_e$         | granica elastičnosti, MPa                |
| $\sigma_M$         | vlačna čvrstoća, MPa                     |
| $\sigma_y$         | granica razvlačenja, MPa                 |
| $\varepsilon_M$    | istezanje kod vlačne čvrstoće, %         |
| $\sigma_B$         | prekidna čvrstoća, MPa                   |
| $\varepsilon_B$    | prekidno istezanje, %                    |
| $E$                | Youngov (rastezni) modul, MPa            |
| $W$                | rad loma, N m                            |

## 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci:

Ime i prezime: Nikola Vugrinec

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

### Obrazovanje:

2012. - 2017. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (preddiplomski studij)

2007. - 2011. Graditeljska, prirodoslovna i rudarska škola, Varaždin, smjer Tehničar  
nutricionist