

Polimerne mješavine i njihova primjena

Kulenović, Sven Meša

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:894761>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-01**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Sven Meša Kulenović

Zagreb, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Tatjana Haramina, dipl. ing.

Student:

Sven Meša Kulenović

Zagreb, 2024.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentorici, prof. dr. sc. Tatjani Haramini na pomoći, savjetima i strpljenju tokom izrade ovog rada.

Veliko hvala mojim roditeljima i sestri na bezuvjetnoj podršci i potpori tijekom cijelog školovanja.

Sven Meša Kulenović



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne i diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 – 04 / 24 – 06 / 1	
Ur.broj: 15 – 24 –	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Sven Meša Kulenović** JMBAG: **0035223851**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Polimerne mješavine i njihova primjena**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Polymer blends and their application**

Opis zadatka:

Razvoj novih materijala i njihov plasman na tržište dugotrajan je i skup proces. Miješanje postojećih polimera brže je rješenje za dobivanje materijala određene kombinacije svojstava poput čvrstoće, krutosti, žilavosti, preradljivosti, otpornosti na otapala, na permeaciju plinova i sl. Međutim zbog malog rasta entropije prilikom miješanja dvaju polimera, kod većine polimera dolazi do razdvajanja faza.

U radu je potrebno:

- Objasniti s termodinamičkog gledišta mješljivost polimera, fazne dijagrame, mješljive i nemješljive mješavine, mehanizme razdvajanja faza, kao i ulogu kompatibilizatora.
- Dati pregled nekih kombinacija polimera koji su mješljivi. Primjenom termodinamike objasniti zbog čega su mješljivi, te usporediti dobivena svojstva mješavina sa svojstvima ulaznih komponenata.
- Navesti neka područja primjene polimernih mješavina i primjere.
- Opisati probleme kod recikliranja polimernih mješavina.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

30. 11. 2023.


Datum predaje rada:

1. rok: 22. i 23. 2. 2024.
2. rok (izvanredni): 11. 7. 2024.
3. rok: 19. i 20. 9. 2024.

Predvideni datumi obrane:

1. rok: 26. 2. – 1. 3. 2024.
2. rok (izvanredni): 15. 7. 2024.
3. rok: 23. 9. – 27. 9. 2024.

Zadatak zadao:


Prof. dr. sc. Tatjana Haramina

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Damir Godec

Sadržaj

Popis slika.....	III
Popis tablica.....	IV
Popis oznaka.....	V
Popis kratica.....	VI
SAŽETAK.....	VII
SUMMARY.....	VIII
1. Uvod.....	2
2. Općenito o polimerima.....	3
3. Polimerne mješavine.....	4
3.1. Mješljive polimerne mješavine.....	5
3.2. Djelomično mješljive polimerne mješavine.....	5
3.3. Nemješljive polimerne mješavine.....	6
4. Termodinamika polimernih mješavina.....	8
4.1. Flory-Hugginsova teorija.....	8
4.2. Gibbsova slobodna energija.....	12
4.3. Fazni dijagrami polimernih mješavina.....	14
4.4. Mehanizmi faznog odvajanja.....	19
4.4.1. Spinodalna dekompozicija.....	20
4.4.2. Nukleacija i rast.....	20
4.5. Prijelaz iz staklastog u gumasto stanje.....	21
4.5.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	24
4.5.2. Dinamičko-mehanička analiza.....	25
4.6. Kompatibilizacija.....	27
4.6.1. Nereaktivna kompatibilizacija.....	27
4.6.2. Reaktivna kompatibilizacija.....	28
5. Postupci miješanja polimernih mješavina.....	29
5.1. Mehaničko miješanje.....	29
5.2. Miješanje u otopini.....	30
5.3. Polimerizacija.....	30
5.4. Reaktivno miješanje.....	31
6. Primjena polimernih mješavina.....	32

6.1. Poli(1,4-fenilen-oksidi) (PPO) i polistiren (PS)	32
6.2. Poli(1,4-fenilen-eter) (PPE) i polistiren (PS)	33
6.3. Polipropilen (PP) i etilen/propilen/diensi kaučuk (EPDM).....	34
6.4. Polikarbonat (PC) i poli(etilen-tereftalat) (PET).....	35
6.5. Mješavine hitozana.....	36
6.5.1. Mješavina hitozana i poli(vinil) alkohola (PVA).....	36
6.5.2. Mješavina hitozana i poli(etilen-glikola) (PEG).....	36
Zaključak	37
Literatura:	38

Popis slika

Slika 1: Potpuno mješljiva polimerna mješavina [4]	5
Slika 2: Djelomično mješljiva polimerna mješavina [4]	6
Slika 3: Potpuno nemješljiva polimerna mješavina [4]	6
Slika 4: Prikaz molekula PS i PBD [5]	7
Slika 5: Struktura HIPS [6]	7
Slika 6: Prikaz molekula unutar rešetke [7]	8
Slika 7: Fazni dijagram s gornjom i donjom kritičnom točkom [12]	14
Slika 8: Mješljivost u ovisnosti o sastavu mješavine [5]	14
Slika 9: Promjena Gibbsove slobodne energije i sastava [5]	15
Slika 10: Ovisnost temperature o mogućnosti stvaranja jedna faze [5]	15
Slika 11: Raspon udjela komponenti pri padu temperature [5]	16
Slika 12: Fazni dijagram miješanja [12]	17
Slika 13: Fazni dijagram mješavine TMPC/PC [15]	18
Slika 14: Fazni dijagram mješavine PC/SAN [15]	19
Slika 15: Simulacija spinodalne dekompozicije u različitim vremenima T [16]	20
Slika 16: Rast PBS sferulita u PBS/PES mješavini [17]	20
Slika 17: Prikaz prijelaza prvog i drugog reda. a) staklasti prijelaz kristalaste strukture b) staklasti prijelaz amorfne strukture [18]	21
Slika 18: Ovisnost entalpije o temperaturi pri staklastom prijelazu [3]	22
Slika 19: Promjena temperature staklastog prijelaza u ovisnosti o sastavu mješavine [5]	22
Slika 20: Ovisnost temperature staklastog prijelaza o sastavu mješavine za slučajeve a) slabije jakosti veza, b) veće jakosti veza [5]	23
Slika 21: Prikaz molekula PPO i PS [5]	24
Slika 22: Određivanje staklišta pomoću DSC [3]	24
Slika 23: Prikaz cikličkog naprezanja i deformacije materijala [3]	25
Slika 24: Vrijednosti kuta faznog pomaka za mješavinu PC i PMMA [21]	26
Slika 25: Prikaz kopolimera na međufazi polimerne mješavine. a) diblok kopolimeri b) grafitirani lanci c) triblok kopolimeri d) multigrafirani lanac e) statistički kopolimeri [3]	28
Slika 26: Jednopusni i dvopusni ekstruder [22]	30
Slika 27: Dio centrifugalne pumpe od mješavine PPO i PS [26]	32
Slika 28: Kućište senzora temperature [28]	33
Slika 29: Konektor solarne elektrane [29]	33
Slika 30: Središnja kapica aluminijskog naplatka [30]	34
Slika 31: Dio interijera od PP/EPDM mješavine [33]	35
Slika 32: Kućište medicinskog uređaja izrađeno od PC/PET mješavine [34]	35
Slika 33: Kemijska struktura hitozana [36]	36

Popis tablica

Tablica 1: Pregled dodataka čistim polimerima [1].....	3
Tablica 2: Vrijednosti udarne žilavosti PS i HIPS [5]	7
Tablica 3: Vrijednosti N u ovisnosti o vrsti mješavine ili otopine [7].....	9
Tablica 4: Odnos vrijednosti parametra i mješljivosti [7]:	12
Tablica 5: Prikaz vrijednosti kritičnih temperatura za neke polimerne mješavine [14]	18
Tablica 6: Vrijednosti temperature staklastog prijelaza mješljivih mješavina [19].....	23

Popis oznaka

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis oznake
δ	°	fazni pomak između naprezanja i deformacije
ϑ	°C	temperatura
$\chi_{1,2}$	-	Flory-Hugginsov parametar interakcije
Ω	-	broj mogućih kombinacija slaganja molekula u rešetki
\emptyset	%	volumni udio polimera
ΔF_{mj}	kJ mol^{-1}	Promjena Helmholtzove slobodne energije miješanja
ΔG_{mj}	kJ mol^{-1}	Promjena Gibbsove slobodne energije miješanja
ΔH_{mj}	kJ mol^{-1}	Promjena entalpije miješanja
k	J/K	Boltzmannova konstanta [$K = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$]
N	-	stupanj polimerizacije
n_i	-	ukupan broj mjesta na rešetki
ΔS_m	J/K	promjena entropije miješanja
T	K	termodinamička temperatura
T_g	K	temperatura staklastog prijelaza
U	J	unutarnja energija tvari
V	%	volumni udio polimera

Popis kratica

Oznaka	Opis oznake
ABS	akrilonitril butadien stiren
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija, engl. <i>differential scanning calorimetry</i>
DMA	dinamičko mehanička analiza, engl. <i>dynamic mechanical analysis</i>
EPDM	etilen/propilen/diensi kaučuk
HIPS	polistiren visoke udarne žilavosti, engl. <i>high-impact polystyrene</i>
N-TPI	kristalasti poliimid, poli[3, 3'-(4, 4'-dioksibifenil)difenilen piromelitimid]
PBD	polibutadien
PBS	poli(butilen-sukcinat)
PBT	poli(butilen-tereftalat)
PEG	poli(etilen-glikol)
PEK	poli(eter-keton)
PES	poli(eter-sulfon)
PET	poli(etilen-tereftalat)
PLLA	poli(L-laktid)
PMMA	poli(metil-metakrilat)
PPE	poli(fenilen-eter)
PPO	poli(fenilen-oksid)
PS	polistiren
PPS	poli(fenilen-sulfid)
PVA	poli(vinil-alkohol)
PVC	poli(vinil-klorid)
SAN	stiren/akrilonitrilna plastika
TMPC	tetrametil polikarbonat

SAŽETAK

Miješanje polimera predstavlja ekonomičan način za dobivanje novih materijala poboljšanih svojstava uz manje troškove razvoja u odnosu na razvoj novih materijala. Područje istraživanja polimernih mješavina je stoga od velikog interesa u polimernoj industriji jer se pravilnim postupcima dobiva materijal čija svojstva mogu biti poboljšana i odgovarati zahtjevima uz prihvatljiv trošak proizvodnje. Pošto je uporaba polimernih materijala iznimno raširena gotovo da i nema grane industrije ili znanosti u kojoj polimerne mješavine ne predstavljaju način za dobivanje materijala poboljšanih fizikalnih i mehaničkih svojstava koje se daju prilagoditi specifičnoj uporabi te mješavine. Daljnji razvoj tehnologije također omogućuje u potpunosti nove primjene takvih materijala, poput polimernih mješavina s mogućnošću otpuštanja lijekova u medicini. Međutim, malen je broj polimernih parova koji nakon miješanja tvore homogenu mješavinu na molekularnoj razini zbog činjenice da su polimeri u pravilu izrazito neskloni miješanju. Završni rad se bavi uzrocima mješljivosti i nemješljivosti polimera s termodinamičkog gledišta, odnosno uvjetima u kojima je polimerni par mješljiv, djelomično mješljiv ili nemješljiv. Prikazani su mehanizmi razdvajanja faza, kao i definicija temperature staklastog prijelaza te načini njenog eksperimentalnog određivanja. Rad sadrži i neke od metoda poboljšavanja mješljivosti odnosno kompatibilizacije, te neke postupke miješanja polimernih mješavina. Također su prikazani primjeri primjene polimernih mješavina u nekim granama industrije te njihova svojstva.

Ključne riječi: polimeri, polimerne mješavine, Gibbsova slobodna energija, Flory-Hugginsonova teorija, mješljivost, nemješljivost

SUMMARY

Polymer blending represents an economical way to produce new materials with improved properties while keeping the cost of production low compared to the development of new materials. Polymer blends are therefore of great interest to researchers because a proper mixing technique can produce a blend whose properties are improved and meet the specific requirements while keeping the production costs lower. The use of polymers is extremely widespread and there is hardly a single industry branch where polymer mixing does not represent a way to produce materials with improved physical and mechanical properties that can be tailored to specific criteria that a material has to fulfil. Further advancements of technology also allow for polymer blends to be used in an entirely new ways, such as usage of polymer blends for drug delivery in medicine. The main problem is that most polymers do not form a homogenous mixture at the molecular level after blending. This is because polymers have an inherent aversion to mixing. The undergraduate thesis deals with causes of miscibility and immiscibility of polymer blends from a thermodynamic point of view, defining conditions in which a polymer pair is miscible or immiscible. Additionally, mechanisms of phase separation are presented, as well as the definition of a glass transition temperature, along with its experimental methods. The thesis also contains some of the methods for improving miscibility by compatibilization, as well as some methods of polymer mixing processes. Examples of polymer blend usage cases are also presented, as well as their properties.

Key words: polymers, polymer blends, Gibbs free energy, Flory-Huggins theory, miscibility, immiscibility

1. Uvod

Napredak tehnologije je usko vezan za napretke i otkrića u području materijala koji su konstrukcije učinile lakšima, čvršćima ili jeftinijima. U praksi, izbor materijala je najčešće kompromis između svojstava koje materijal mora zadovoljiti i njegove cijene. Koliko god pojedina svojstva nekog materijala bila dobra, hoće li se taj materijal upotrijebiti ili ne određuje upravo njegova cijena, osim ako se radi o rijetkim slučajevima gdje nema ograničavajućih faktora zbog kojih bi bilo potrebno tražiti kompromisno rješenje. Jedna od najznačajnijih grupa materijala dvadesetog stoljeća svakako su polimerni materijali. Teško je zamisliti modernu industriju bez polimernih materijala. Od proizvoda široke uporabe poput polietilenskih vrećica do specijaliziranih primjena u poluvodičkoj industriji, predstavljaju vrijedan konstrukcijski materijal prvenstveno zbog svojih svojstava kao i mogućnosti oblikovanja i prerade. Obzirom na rasprostranjenost i korisnost takvih materijala prilikom konstruiranja, kontinuirana težnja za poboljšanjem, optimiranjem i smanjenjem troškova je velika motivacija za daljnjim istraživanjem i razvojem novih polimernih materijala kao i materijala općenito.

2. Općenito o polimerima

Polimeri su kemijski spojevi velike molekulske mase sastavljene od makromolekula jednakog kemijskog sastava dobivenih reakcijom polimerizacije iz odgovarajućeg monomera početnog materijala. Mogu biti prirodnog ili sintetskog porijekla [1]. Prirodni polimeri, poput celuloze ili nukleinskih kiselina se nalaze u prirodi i sastavni su dio živućih organizama. Sintetski polimeri nastaju sintetiziranjem nezasićenih spojeva.

Polimeri se često dijele prema ponašanju pri zagrijavanju:

- plastomeri
- elastomeri
- duromeri

Plastomeri se sastoje od makromolekula između kojih su prisutne samo slabe sekundarne veze. Pri sobnoj temperaturi su u čvrstom stanju, dok zagrijavanjem mekšaju i tale se. Elastomeri imaju izražena elastična svojstva zbog rahle umreženosti strukture, te ih karakterizira sposobnost elastičnog vraćanja [1]. Duromeri imaju gusto umreženu strukturu, te su im mehanička svojstva najmanje osjetljiva na povišene temperature. Umreženost polimera jakim kemijskim vezama onemogućava taljenje.

Čisti polimeri gotovo i nemaju primjenu u tehnici, prvenstveno zbog činjenice da su svojstva čistih polimera nedovoljna za primjenu u konstrukciji. Zato se čistom polimeru dodaju dodaci kako bi se osnovnom polimeru poboljšala željena svojstva. Time se proširuje primjena čistog polimera, a osnovni polimer s dodacima definiramo kao polimerni materijal [1], [2]. Tablica prikazuje pregled dodataka čistim polimerima:

Tablica 1: Pregled dodataka čistim polimerima [1]

Naziv skupine dodataka	Primjer i opis djelovanja
REAKCIJSKE TVARI	Pjenila, umrežavala
DODACI ZA POBOLJŠANJE PRERADLJIVOSTI	Maziva, punila, toplinski stabilizatori
MODIFIKATORI MEHANIČKIH SVOJSTAVA	Omekšala, ojačala, punila
MODIFIKATORI POVRŠINSKIH SVOJSTAVA	Vanjska maziva. dodaci za smanjenje neravnina na površini
MODIFIKATORI OPTIČKIH SVOJSTAVA	Bojila, pigmenti
DODACI ZA PRODULJENJE TRAJNOSTI	Svjetlosni stabilizatori, antistatici
OSTALO	Mirisni, dezodoransi

Polimerni materijali zbog svojih mehaničkih svojstava, preradljivosti i oblikovljivosti imaju široku primjenu u svim granama industrije.

3. Polimerne mješavine

U tehničkoj primjeni, izbor materijala predstavlja jedan od ključnih faktora pri konstruiranju nekog proizvoda obzirom na zahtjeve koje je potrebno zadovoljiti. Ukoliko se prilikom konstruiranja ili razvoja poseže za polimernim materijalom, događa se da svojstva odabranog materijala ne zadovoljavaju postavljene zahtjeve pa je stoga potrebno posezati za alternativnim rješenjima koja nerijetko predstavljaju kompromis između određenih faktora. Sinteza novih polimernih materijala je izrazito skup proces, pa se stoga u vidu smanjenja troškova i povećanja uporabne vrijednosti polimernih materijala poseže za polimernim mješavinama. Polimerne mješavine su materijali dobiveni miješanjem jednog ili više polimera s ciljem dobivanja materijala boljih svojstava u odnosu na pojedinačne komponente. Miješanjem barem dvije različite komponente tako nastaju polimerne mješavine čija su fizikalna i mehanička svojstva poboljšana, pod uvjetom da su osnovni parametri postupka zadovoljeni. Razvoj takvih materijala je ujedino brži i ekonomičniji u odnosu na razvoj potpuno novih polimernih materijala. Mijenjanjem parametara prilikom samog postupka miješanja moguće je dobiti mješavinu točno željenih svojstava čime se omogućuje konzistentnost proizvoda što je od posebne važnosti u tehničkoj primjeni. Neke od prednosti korištenja polimernih mješavina su [3]:

- poboljšanje svojstava materijala poput obradivosti
- sniženje troškova proizvodnje
- konzistentnost polaznih sirovina a time i konačnog proizvoda
- mogućnost reciklaže.

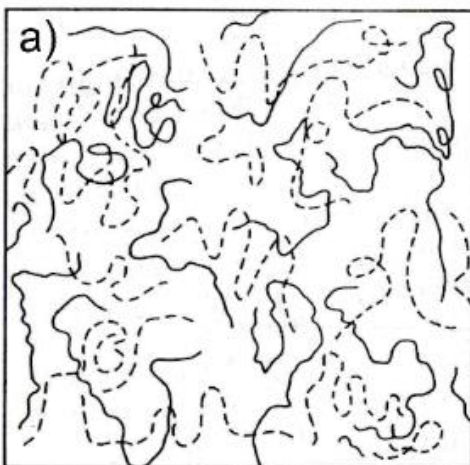
Mješavine polimera imaju strukturu koja će ovisiti o mješljivosti samih komponenata. Tako, prema mješljivosti, polimerne mješavine primarno dijelimo na [4]:

- mješljive mješavine
- djelomično mješljive mješavine
- nemješljive mješavine.

Mješljive mješavine podrazumjevaju monofazno stanje mješavine, odnosno mješljivost na molekularnoj razini. Time je sustav nakon miješanja monofazan, odnosno nema odvojenih tj. separiranih faza unutar mješavine. Potpuno mješljiva mješavina tako predstavlja homogenu mješavinu koja se nakon miješanja sastoji od samo jedne faze. Nemješljive mješavine imaju sklonost razdvajanju faza, pri čemu nije moguće postići homogenu strukturu čime bi došlo do poboljšanja svojstava mješavine u odnosu na njene početne komponente. Takvoj mješavini je moguće dodatkom kompatibilizatora smanjiti faznu separaciju u mješavini.

3.1. Mješljive polimerne mješavine

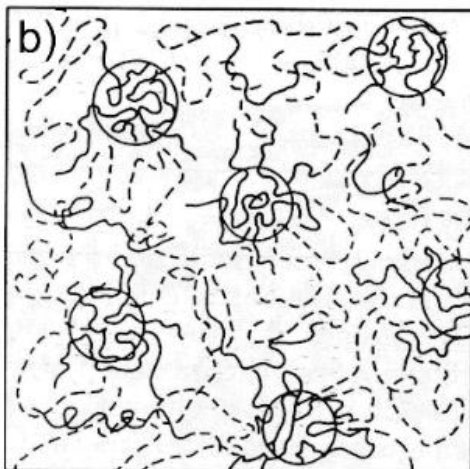
Pod pojmom potpuno mješljive mješavine podrazumjeva se homogena mješavina dvaju ili više komponenata. Da bi mješavina bila mješljiva potrebno je zadovoljiti uvjet negativne promjene Gibbsove slobodne energije. Uslijed specifičnih interakcija funkcionalnih skupina nastaje međusobno privlačenje polimera, čime se stvaraju međumolekulne kohezijske sile. Obzirom na takve uvjete, jako malen broj polimera ima potpunu mješljivost [3].



Slika 1: Potpuno mješljiva polimerna mješavina [4]

3.2. Djelomično mješljive polimerne mješavine

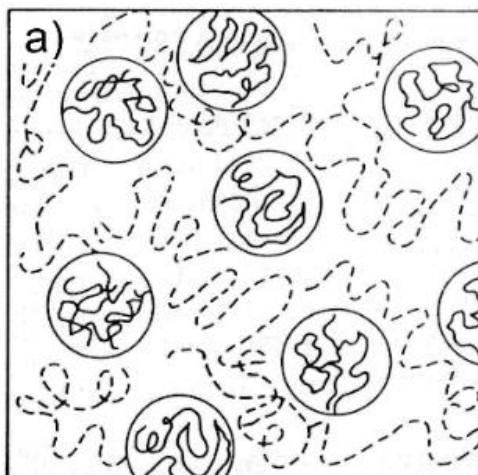
Za razliku od potpuno mješljivih mješavina, djelomično mješljive polimerne mješavine su u pravilu heterogene ali s određenim udjelom molekula polimera A koje ulaze u fazu polimera B, čime nastaju djelomično mješljive mješavine. Ovisno o udjelu komponenata, odnosno ukoliko je udio komponente A ili B dovoljno malen moguće je stvoriti potpuno mješljivu mješavinu. U pravilu, svojstva ovakvih mješavina su lošija nego kod potpuno mješljivih mješavina ali ovisno o parametrima dobivena svojstva mogu biti zadovoljavajuća čime je uporabna vrijednost mješavina povećana u odnosu na početna svojstva komponenti A i B. [3]



Slika 2: Djelomično mješljiva polimerna mješavina [4]

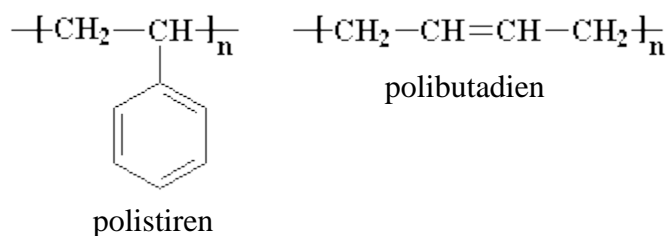
3.3. Nemješljive polimerne mješavine

Za razliku od slučaja djelomične mješljivosti, potpuna nemješljivost podrazumijeva heterogenost strukture bez interakcije pojedinih faza. Drugim riječima, faze su odvojene, tj. separirane čime karakteristike pojedinih sudionika nisu poboljšane međusobnom interakcijom kao što je to slučaj kod mješljivih ili djelomično mješljivih polimernih mješavina. Ovakav slučaj je najčešći u praksi, odnosno većina polimera prilikom miješanja tvori nemješljive polimerne mješavine. Smanjenje odvojenosti faza, odnosno povećanje međudjelovanja faza jest moguće poboljšati dodatkom tzv. kompatibilizatora. Dodatkom kompatibilizatora mješljivost polimerne mješavine se poboljšava čime se poboljšavaju i svojstva same mješavine, a uporabna vrijednost takve kompatibilizirane mješavine raste [3].



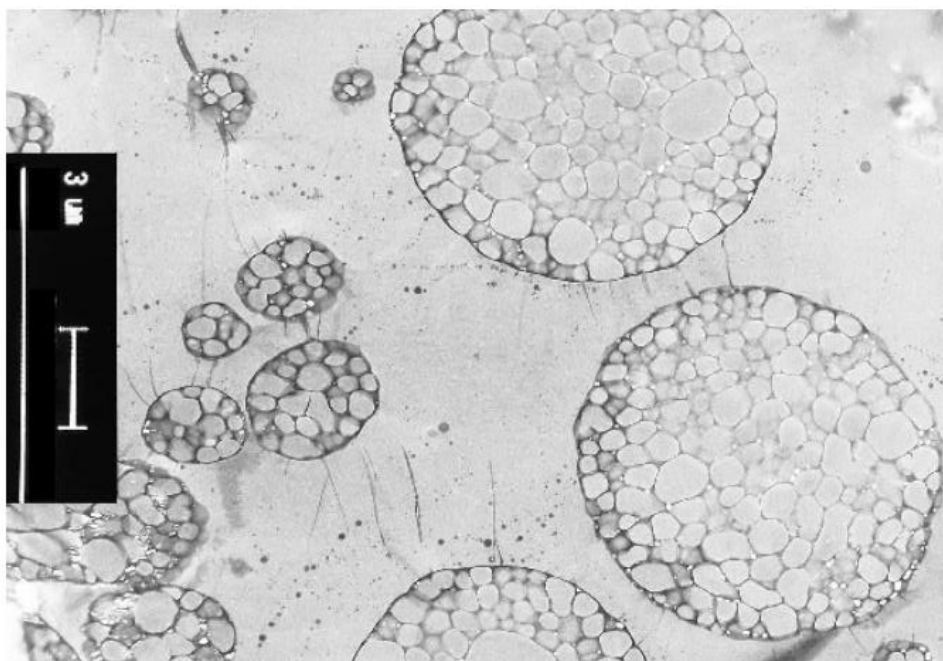
Slika 3: Potpuno nemješljiva polimerna mješavina [4]

Primjer nemješljive polimerne mješavine je HIPS, odnosno polistiren visoke udarne žilavosti (engl. *high-impact polystyrene*).



Slika 4: Prikaz molekula PS i PBD [5]

HIPS je polimerna mješavina polistirena i polibutadiena. Dodatkom malene količine polibutadiena bitno se poboljšava žilavost polimerne mješavine u odnosu na polistiren. Polibutadien je žilav i bolje apsorbira energiju te u dvofaznom sustavu s polistirenom preuzima na sebe dio energije uslijed djelovanja vanjske sile. Slika 5 pokazuje morfologiju HIPS-a dobivenu transmisijskim elektronskim mikroskopom. Tamnija područja su sfere polibutadiena [6].



Slika 5: Struktura HIPS [6]

Tablica 2 prikazuje vrijednosti udarne žilavosti polistirena (PS) i mješavine polistirena i polibutadiena (HIPS). Vidljivo je kako dodatkom polibutadiena vrijednost udarne žilavosti značajno povećana.

Tablica 2: Vrijednosti udarne žilavosti PS i HIPS [5]

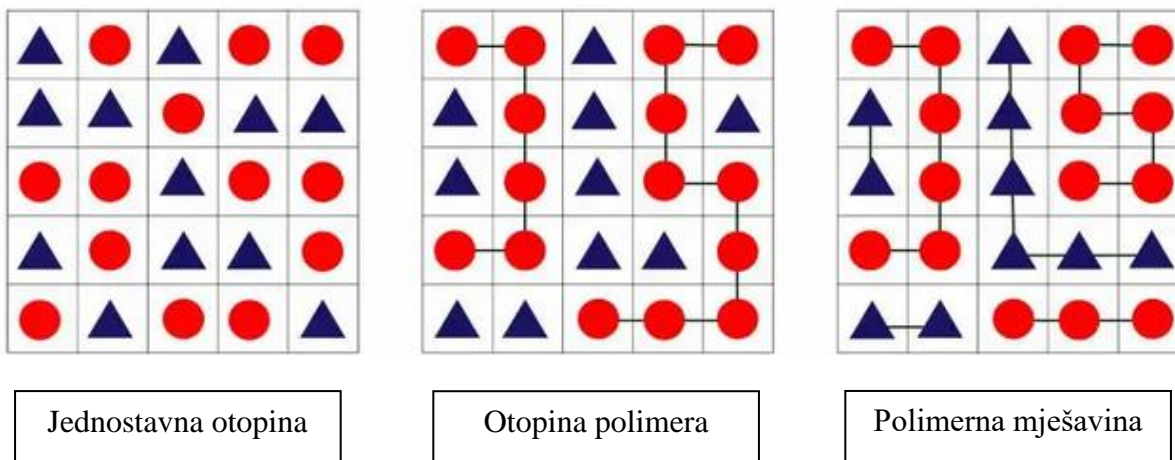
	Udarne žilavost
PS	13,4 J/m
HIPS	32-240,3 J/m

4. Termodinamika polimernih mješavina

Kao što je opisano u poglavlju 2, mješljivost polimernih komponenti na molekularnoj razini dovodi do stvaranja homogene strukture u kojoj ne dolazi do fazne separacije ili faznog odvajanja [4]. Mješljivost, odnosno sposobnost mješavine da stvori jednu fazu u rasponu temperatura, tlaka i sastava je ključan faktor prilikom izrade polimernih mješavina. Miješanjem dva amorfna polimera moguće je dobiti polimernu mješavinu koja će na molekularnoj razini biti homogena ili heterogena. Postoji više teorija kojima se procjenjuje mješljivost višekomponentnih sustava, a jedna od njih je Flory-Hugginsova teorija. U njoj se svojstva mješavine izvedu iz entropije miješanja i bezdimenzijskog numeričkog parametra koji opisuje utjecaj entalpije i entropije Helmholtzovoj slobodnoj energiji miješanja [3],[4].

4.1. Flory-Hugginsova teorija

Flory-Hugginsova teorija uzima u obzir utjecaj entropije i entalpije na miješanje komponenti višefaznog sustava. Mješavina polimera se predočava putem modela rešetke u kojoj se nalaze molekule polimera [8],[9]. Prosječna vrijednost interakcijskih sila svih molekula je pojednostavljenoj modela prema teoriji srednjeg polja na način da se umjesto egzaktnih vrijednosti interakcijskih sila pojedinačnih molekula, uzima prosječna vrijednost interakcijskih sila svih molekula unutar sustava što bitno pojednostavljuje model. Slika 6 prikazuje prikaz molekula unutar rešetke:



Slika 6: Prikaz molekula unutar rešetke [7]

Pretpostavke su da nakon miješanja nema promjene volumena i da je dobivena mješavina homogenog sastava.

Općenito, prilikom miješanja dvaju komponenti 1 i 2, volumni udio sudionika se može izraziti na sljedeći način [7]:

$$\phi_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2}, \quad (4.1)$$

odnosno, za sudionika 2:

$$\phi_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} = 1 - \phi_1. \quad (4.2)$$

Položaji unutar rešetke modela se definiraju kao položaji molekula. Volumen položaja je sličan volumenu molekule. Općenito govoreći, ako volumen jednog mjesta definiramo kao V_0 , volumen komponenti 1 i 2 se može prikazati na sljedeći način [7]:

$$V_1 = N_1 V_0, \quad (4.3)$$

$$V_2 = N_2 V_0. \quad (4.4)$$

Za slučaj polimernih mješavina, vrijednosti N_1 i N_2 predstavljaju stupanj polimerizacije. Tablica prikazuje moguće vrijednosti N_i ovisno o tome radi li se o otopini, otopini polimera ili polimernoj mješavini:

Tablica 3: Vrijednosti N u ovisnosti o vrsti mješavine ili otopine [7]

	N_1	N_2
Otopina	1	1
Polimerna otopina	Stupanj polimerizacije	1
Polimerna mješavina	Stupanj polimerizacije	Stupanj polimerizacije

Obzirom na činjenicu da su vrijednosti stupnja polimerizacije značajno više od 1 (1000 na više), jasno je da će za polimere vrijednosti N_1 i N_2 biti daleko veće od jedan, odnosno [7]:

$$N_1, N_2 \gg 1. \quad (4.5)$$

Sa termodinamičkog gledišta, miješanje uvjetuje promjenu neuređenosti sustava. Entropiju, kao mjeru neuređenosti je moguće definirati kao:

$$S = k \ln \Omega, \quad (4.6)$$

gdje je:

S – entropija

k – Boltzmannova konstanta

Ω - broj mogućih kombinacija slaganja molekula u rešetki.

Za homogenu mješavinu polimera A i polimera B, vrijednost Ω se može prikazati na sljedeći način [7]:

$$\Omega_1 = n\phi_1, \quad (4.7)$$

$$\Omega_2 = n\phi_2, \quad (4.8)$$

gdje je:

ϕ_1 – volumni udio sudionika 1

ϕ_2 – volumni udio sudionika 2

n – ukupan broj mjesta u rešetki.

Makromolekula s velikim stupnjem polimerizacije se sastoji od velikog broja ponavljanih jedinica i zauzimaće veliki broj mjesta u rešetki. Broj mogućih stanja odnosno kombinacija slaganja ovisi o broju mjesta u rešetki sustava koji se sastoji od sudionika 1 i sudionika 2. Promjena entropije sudionika 1 ΔS_1 dobivamo uvrštavajući izraz (3.6) te on glasi:

$$\Delta S_1 = k \ln \Omega_{uk} - k \ln \Omega_1. \quad (4.9)$$

Prema pravilu logaritama, izraz također možemo zapisati kao:

$$\Delta S_1 = k \ln \left(\frac{\Omega_{uk}}{\Omega_1} \right), \quad (4.10)$$

Uvrštavanjem vrijednosti $\Omega_1 = n\phi_1$ te $\Omega_{uk} = n$, prema (3.7) dobivamo [7]:

$$\Delta S_1 = k \ln \left(\frac{n}{n\phi_1} \right). \quad (4.11)$$

Nakon sređivanja konačan izraz glasi:

$$\Delta S_1 = -k \ln(\phi_1). \quad (4.12)$$

Analognim postupkom dobivamo i izraz za promjenu entropije sudionika 2:

$$\Delta S_2 = -k \ln(\phi_2).$$

Ukupni prirast entropije je zbroj prirasta entropije sudionika 1 i sudionika 2. Pošto je volumni udio uvijek manji od 1, promjena entropije odnosno prirast entropije ΔS je uvijek pozitivan, odnosno veći od nule.

$$\Delta S = -k \ln \phi > 0. \quad (4.14)$$

Za računanje ukupne entropije miješanja, potrebno je zbrojiti promjene entropije svakog sudionika:

$$\Delta S_{mj} = n_1 \Delta S_1 + n_2 \Delta S_2, \quad (4.15)$$

uvrštavajući vrijednosti prirasta entropije sudionika 1 i 2 dobivamo [9]:

$$\Delta S_{mj} = -k((n_1 \ln(\phi_1) + n_2 \ln(\phi_2))). \quad (4.16)$$

Donji izraz predstavlja broj molekula n_i u n broju mjesta u rešetki [8]:

$$n_i = \frac{n\phi_i}{N_i}. \quad (4.17)$$

Entropija miješanja po mjestu u rešetki n tako glasi [9]:

$$\Delta S_{mj} = -k \left(\frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 \right), \quad (4.18)$$

Obzirom na činjenicu da su polimeri sami po sebi izrazito neuređeni sustavi velike entropije, promjena entropije je zanemarive vrijednosti pa kao takva nema značajan utjecaj prilikom određivanja mješljivosti polimerne mješavine. Da bi se mješljivost mogla procjenjivati na ovakav način potrebno je sagledati promjenu unutarnje energije sustava te parametar interakcije.

Flory-Hugginsov model je definiran u uvjetima konstantne temperature T i volumena V . Stoga energiju miješanja prema Flory-Hugginsonovom modelu opisujemo prema Helmholtzovoj slobodnoj energiji ΔF .

Helmholtzova slobodna energija miješanja po mjestu rešetke glasi [10]:

$$\Delta F_{mj} = \Delta U_{mj} - T \Delta S_{mj}, \quad (4.19)$$

odnosno:

$$\Delta F_{mj} = kT \left[\frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \right], \quad (4.20)$$

gdje je:

k – Boltzmannova konstanta

T – apsolutna temperatura

ϕ_i – volumni udio polimera i

N_i – stupanj polimerizacije polimera

χ – Flory-Hugginsov parametar interakcije.

χ predstavlja Flory-Hugginsonov parametar interakcije koji kao dio člana unutarnje energije jednadžbe mora biti negativan kako bi se zadovoljili termodinamički uvjeti mješljivosti polimera. Ovakva vrijednost parametra interakcije se pojavljuje kod polimera odnosno sustava sa jakim interakcijama. Jaka interakcija je prisutna kod npr. vodikovih veza. Međutim, nisu uvijek prisutne jake interakcije [7]. Kod nepolarnih polimera vrijednost parametra interakcije je pozitivna, a pošto je prirast entropije zanemariv za polimerne mješavine, takve mješavine će biti sklone separaciji faza. Pozitivna vrijednost ukazuje da je mješljivost nepolarnih polimera s velikom molekulnom masom slaba. Općenito govoreći, nepolarni polimeri su jako rijetko međusobno mješljivi kao i polimeri općenito. Tablica dolje prikazuje moguće vrijednosti parametra χ i mješljivosti

Tablica 4: Odnos vrijednosti parametra i mješljivosti [7]:

χ	
+	nije pogodno za miješanje
-	pogodno za miješanje
0	pogodno za miješanje

4.2. Gibbsova slobodna energija

Jednadžba Gibbsove slobodne energije je definirana pod uvjetima konstantne temperature T i tlaka p . Da bi polimerna mješavina bila mješljiva, potrebno je zadovoljiti termodinamičke uvjete miješanja, odnosno vrijednost promjene Gibbsove slobodne energije mora biti manja od nule [11]:

$$\Delta G_{mj} < 0. \quad (4.21)$$

Promjena Gibbsove slobodne energije miješanja općenito se može zapisati u sljedećem obliku [11]:

$$\Delta G_{mj} = \Delta H_{mj} - T\Delta S_{mj}, \quad (4.22)$$

gdje je:

ΔG_{mj} – promjena Gibbsove slobodne energije miješanja

ΔH_{mj} - promjena entalpije miješanja

ΔS_{mj} - promjena entropije miješanja

T - apsolutna temperatura.

Promjena entropije miješajna ΔS_{mj} je zanemarive vrijednosti uslijed činjenice da je stupanj neuređenosti polimera visok, pa se prilikom miješanja ne postiže značajna promjena neuređenosti sustava, odnosno iznos promjene entropije miješanja je praktički jednaka nuli. Stoga je mješljivost kontrolirana entalpijom miješanja. Pošto jednadžbu promjene Gibbsove slobodne energije definira promjena entalpije miješanja i promjena entropije miješanja (koja je zanemariva), zaključuje se da promjena entalpije miješanja mora biti manja od nule:

$$\Delta H_{mj} < 0. \quad (4.23)$$

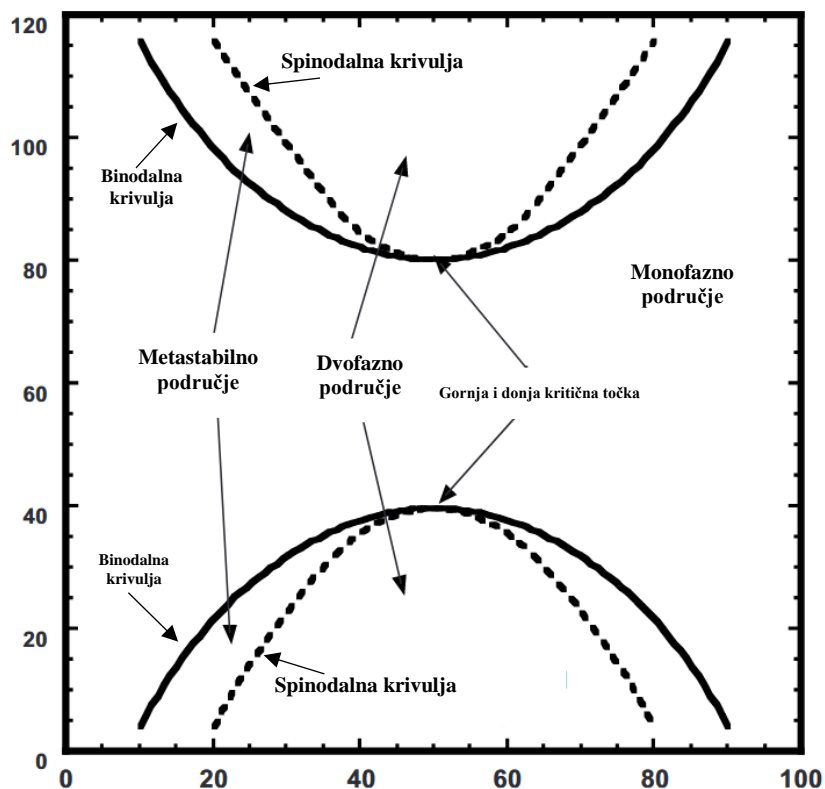
Mješljiva mješavina polimera je homogena na molekulskoj razini i za većinu mješavina ona raste s porastom tlaka [11]. Derivirajući jednadžbu Gibbsove slobodne energije prema koncentraciji dobivamo izraz koji uz negativnu vrijednost promjene Gibbsove slobodne energije definira uvjet stabilnosti polimerne mješavine. Druga koncentracijska derivacija jednadžbe Gibbsove slobodne energije stoga mora biti pozitivna [12]:

$$\frac{\partial^2 \Delta G_{mj}}{\partial \phi^2} > 0, \quad (4.24)$$

gdje je:

ΔG_{mj} – promjena Gibbsove slobodne energije miješanja
 ϕ - volumni udio komponente u mješavini.

Izrazi promjene Gibbsove slobodne energije te druge koncentracijske derivacije jednadžbe Gibbsove slobodne energije predstavljaju dva uvjeta stabilnosti sustava.

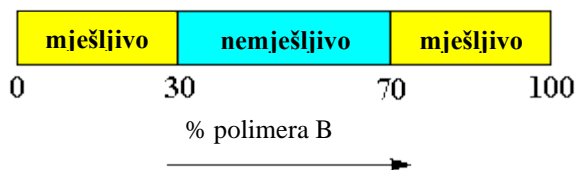


Slika 7: Fazni dijagram s gornjom i donjom kritičnom točkom [12]

Slika prikazuje fazni dijagram mješavine s gornjom i donjom kritičnom temperaturom mješavine. Binodalne krivulje odvajaju mješljivo (monofazno) i metastabilno područje. Spinodalne krivulje odvajaju metastabilno od dvofaznog područja. Dijagrami polimernih mješavina imaju jednu kritičnu točku, gornju ili (češće) donju [11].

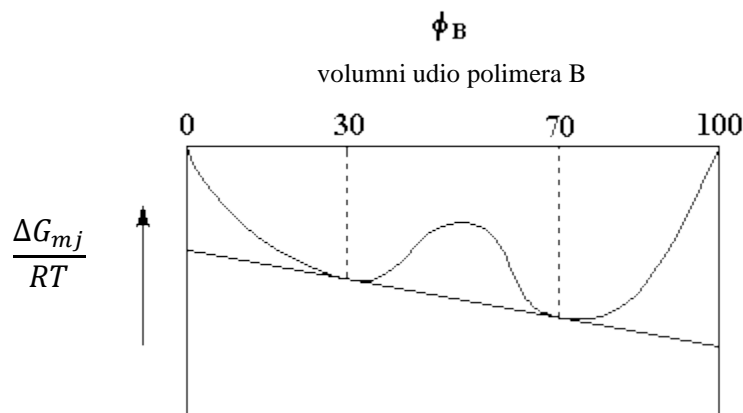
4.3. Fazni dijagrami polimernih mješavina

U praksi se često događaju slučajevi gdje je mješavina stabilna samo na određenom rasponu udjela komponente A ili B odnosno sastava te temperature T. Na primjer, za slučaj mješavine polimera A i polimera B udio polimera B između 30 i 70% uzrokuje razdvajanje faza pri čemu polimerna mješavina nije mješljiva. Slika 8 prikazuje ovisnost mješljivosti o sastavu komponente B [5]:



Slika 8: Mješljivost u ovisnosti o sastavu mješavine [5]

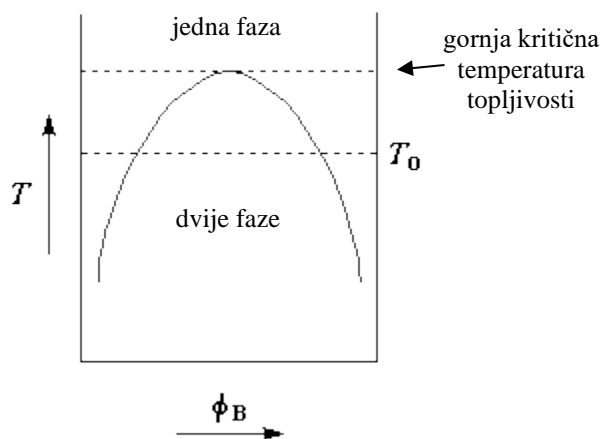
Ovakav slučaj je moguć ukoliko su neke vrijednosti Gibbsove slobodne energije sastava niže od ostalih sastava. Gibbsova slobodna energija je stoga ovisna o sastavu komponenti polimerne mješavine, te će shodno sastavu mijenjati i promjena Gibbsove slobodne energije. To za posljedicu ima da neki omjeri komponenti ne zadovoljavaju termodinamičke uvjete mješljivosti. Slika dolje pokazuje ovisnost promjene Gibbsove slobodne energije i sastava binarne polimerne mješavine (s dvije komponente A i B), s gornjom kritičnom temperaturom miješanja [5]:



Slika 9: Promjena Gibbsove slobodne energije i sastava [5]

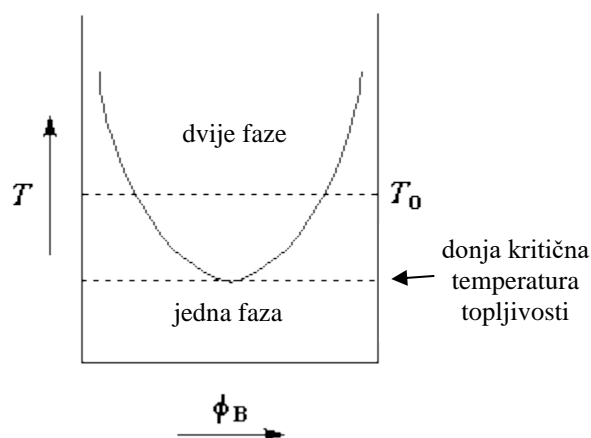
Iz slike 9 je vidljivo kako se pri udjelu od 30-70% polimera B događa fazna separacija te nije moguće postići homogenu strukturu, odnosno mješavina nije mješljiva. Takva međuovisnost nije samo ovisna o udjelu pojedinih komponenti, već je i osjetljiva na temperaturu.

Za neke polimerne mješavine s porastom temperature mješljivost, odnosno sposobnost stvaranja jedne faze se povećava s povećanjem temperature. Slika 10 prikazuje ovisnost temperature o mogućnosti stvaranja jedne faze zajedno s udjelom komponente B:



Slika 10: Ovisnost temperature o mogućnosti stvaranja jedne faze [5]

S povećanjem temperature T raste i mogućnost stvaranja jedne faze za veće vrijednosti udjela komponente B. Međutim, pri određenoj temperaturi mogućnost stvaranja jedne faze je moguća za sve udjele. Temperatura na kojoj dolazi do mogućnosti stvaranja isključivo jedne faze se zove gornja kritična temperatura topljivosti. Za neke polimerne parove rast temperature znači i smanjenje raspona udjela komponente koja će tvoriti jednu fazu. Međutim, moguće je da će s padom temperature doći do povećanja raspona vrijednosti udjela pri kojem će mješavina imati jednu fazu. Takav slučaj je prikazan na slici dolje, pri čemu se s padom temperature povećava raspon udjela komponenti za koje je moguće stvoriti jednu fazu [5]:

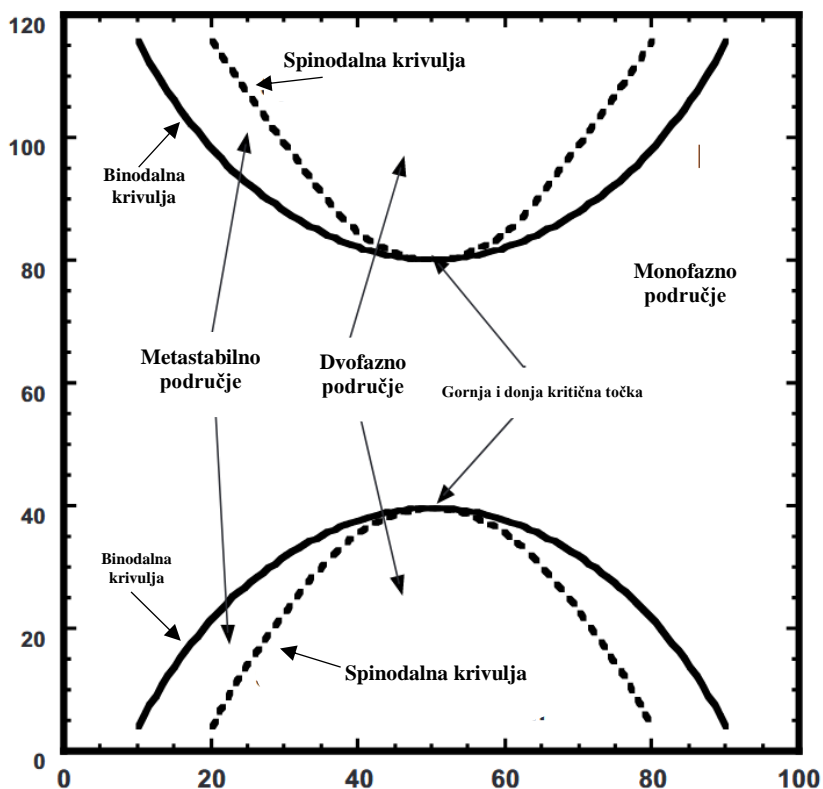


Slika 11: Raspon udjela komponenti pri padu temperature [5]

Na dovoljno niskoj temperaturi, svi udjeli su u mogućnosti stvoriti jednu fazu. Takvu temperaturu ćemo zvati donjom kritičnom točkom topljivosti.

Područje u kojem je moguće tvoriti jednu fazu zove se stabilno područje, a područje u kojem je mješavina fazno odvojena zove se nestabilno područje. Mehanizam odijeljenosti faza u nestabilnom području je spinodalna dekompozicija. Uz stabilno i nestabilno područje definira se i metastabilno područje u kojem je mehanizam odijeljenosti faza sličan kristalizaciji – sporoj nukleaciji te rastom odvojenih domena. [11].

Ukoliko se ova dva slučaja prikažu na jednom dijagramu, dobivamo fazni dijagram miješanja. Slika 12 prikazuje fazni dijagram miješanja:



Slika 12: Fazni dijagram miješanja [12]

Pune crte na dijagramu predstavljaju binodalne krivulje koje odvajaju metastabilno područje od monofaznog područja. Binodalne krivulje dijele područja homogene i heterogene mješavine. [13] Iscrtkane spinodalne krivulje dijele metastabilno područje od onoga s dvije faze.

Spinodalne krivulje su povezane drugom derivacijom Gibbsove slobodne energije [13], odnosno sačinjene su od točaka infleksije u dijagramu na slici 9:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{mj}}{\partial \phi^2}\right)_{T,p} = 0. \quad (4.25)$$

Mjesto na kojem se binodalna i spinodalna krivulja dodiruju se određuje preko treće derivacije Gibbsove slobodne energije na sljedeći način i predstavlja kritičnu točku [12]:

$$\left(\frac{\partial^3 \Delta G_{mj}}{\partial \phi^3}\right)_{T,p} = 0. \quad (4.26)$$

Pošto je kritična točka mjesto na kojem se sastaju binodalna i spinodalna krivulja uvjet koji mora biti zadovoljen matematički glasi [12]:

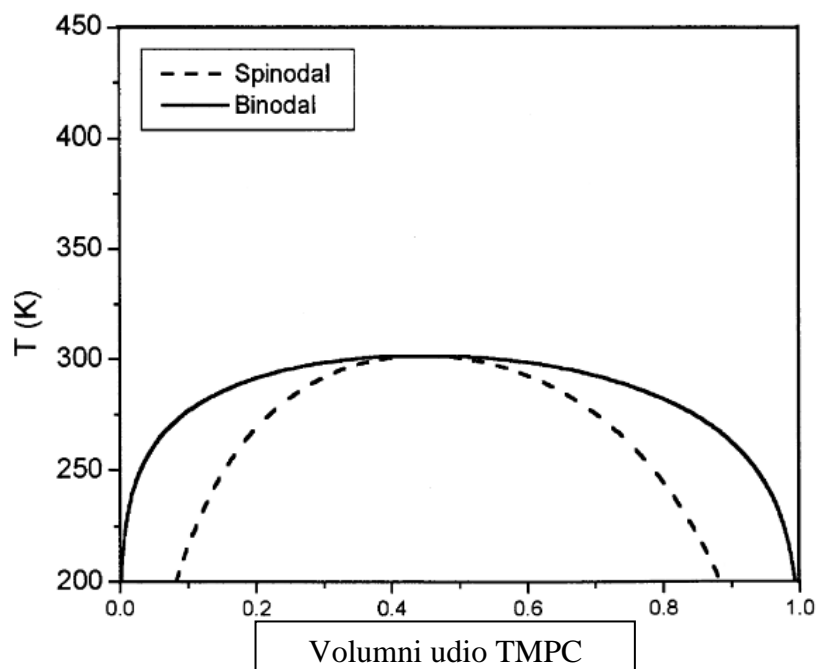
$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{mj}}{\partial \phi^2}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial^3 \Delta G_{mj}}{\partial \phi^3}\right)_{T,p} = 0. \quad (4.27)$$

Tablica 5 prikazuje vrijednosti donje ili gornje kritične temperature za pojedine polimerne mješavine:

Tablica 5: Prikaz vrijednosti kritičnih temperatura za neke polimerne mješavine [14]

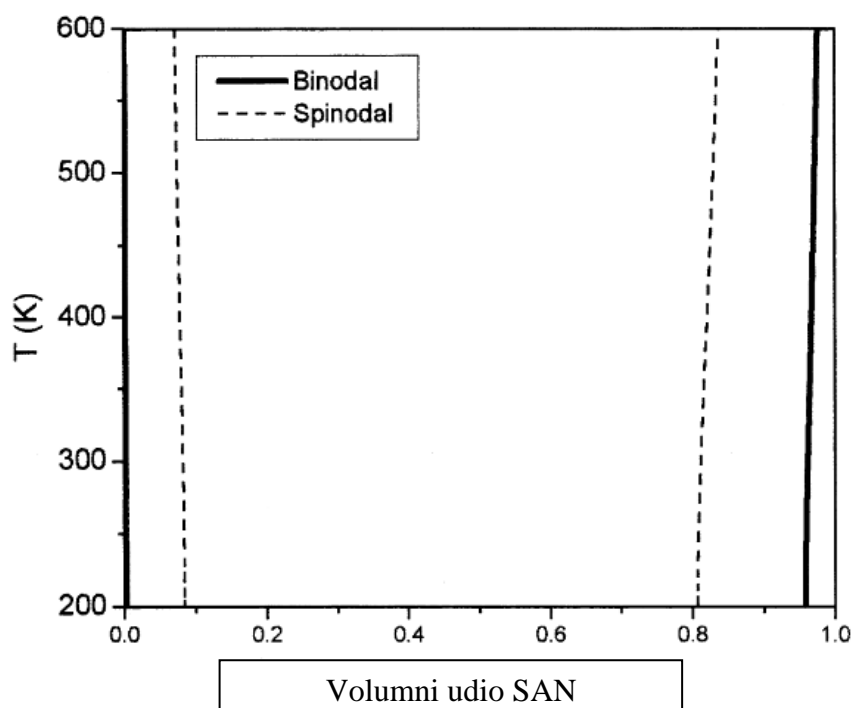
	Komponente		Kritična temperatura (°C)
1	SAN	PMMA	150 (donja k.t.)
2	PVC	PMMA	185 (donja k.t.)
3	PEK	N-TPI	445 (gornja k.t.)

Slika 13 prikazuje fazni dijagram mješavine tetrametil bisfenol-A polikarbonata (TMPC) i polikarbonata (PC). Vidljivo je kako je su TMPC i PC međusobno mješljivi, odnosno da je moguće postići monofaznu strukturu.



Slika 13: Fazni dijagram mješavine TMPC/PC [15]

Slika 14 prikazuje fazni dijagram mješavine PC i SAN. Mješavine PC i SAN su nemješljive, što potvrđuje i fazni dijagram. Binodalne i spinodalne krivulje su gotovo vertikalne te ne postoji mogućnost stvaranja jedne faze.



Slika 14: Fazni dijagram mješavine PC/SAN [15]

4.4. Mehanizmi faznog odvajanja

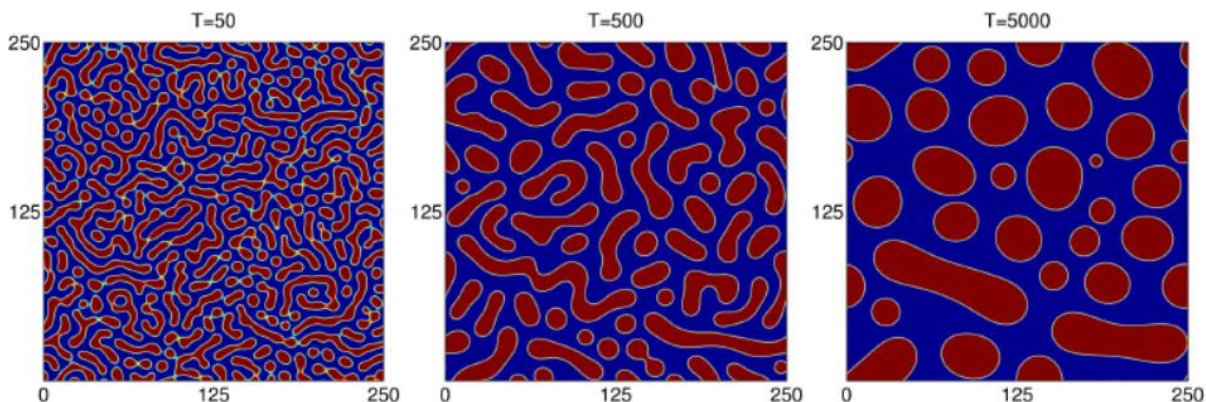
Odvajanje faza se događa u slučaju da se monofaznom sustavu dogodi promjena sastava, temperature ili tlaka na način da ga „pomakne“ u metastabilno ili nestabilno područje. U slučaju da je sustav prešao iz monofaznog u metastabilno područje dogodit će se fazno razdvajanje koje će podsjećati na kristalizaciju, odnosno na sporu nukleaciju uz rast fazno odvojenih područja (domena). U drugom slučaju sustav prelazi iz monofaznog područja u dvofazno područje nemješljivosti doći će do spontanog razdvajanja faza. Na temelju ova dva slučaja postojati će dva mehanizma faznog odvajanja [11].

Razlikuju se dva mehanizma razdvajanja faza [11]:

- spinodalna dekompozicija
- nukleacija i rast.

4.4.1. Spinodalna dekompozicija

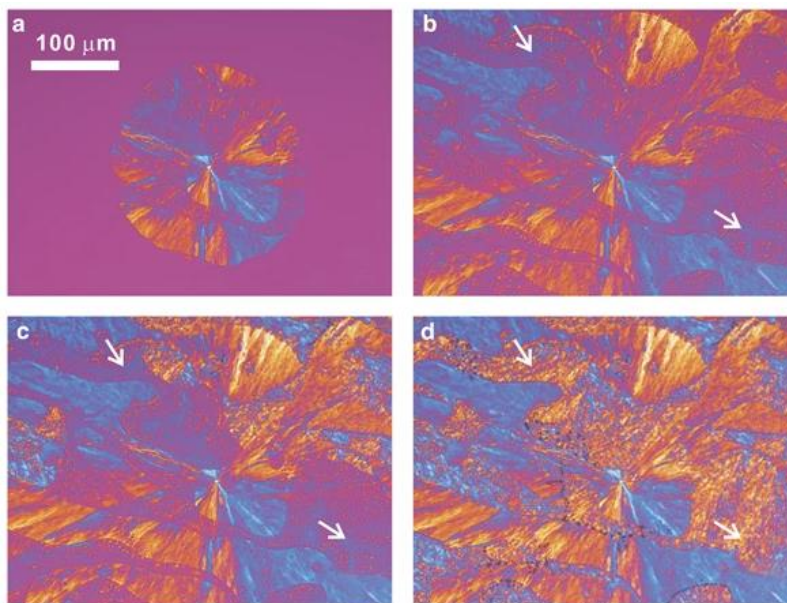
Spinodalna dekompozicija je spontani proces pri čemu se sustav koji je monofazan spontano razdvaja u dvije faze bez nukleacije. Početni homogen sustav postaje nehomogen pri čemu dolazi do stvaranja sferoidnih domena [11]. Slika prikazuje simulaciju spinodalne dekompozicije u različitim vremenskim trenutcima.



Slika 15: Simulacija spinodalne dekompozicije u različitim vremenima T [16]

4.4.2. Nukleacija i rast

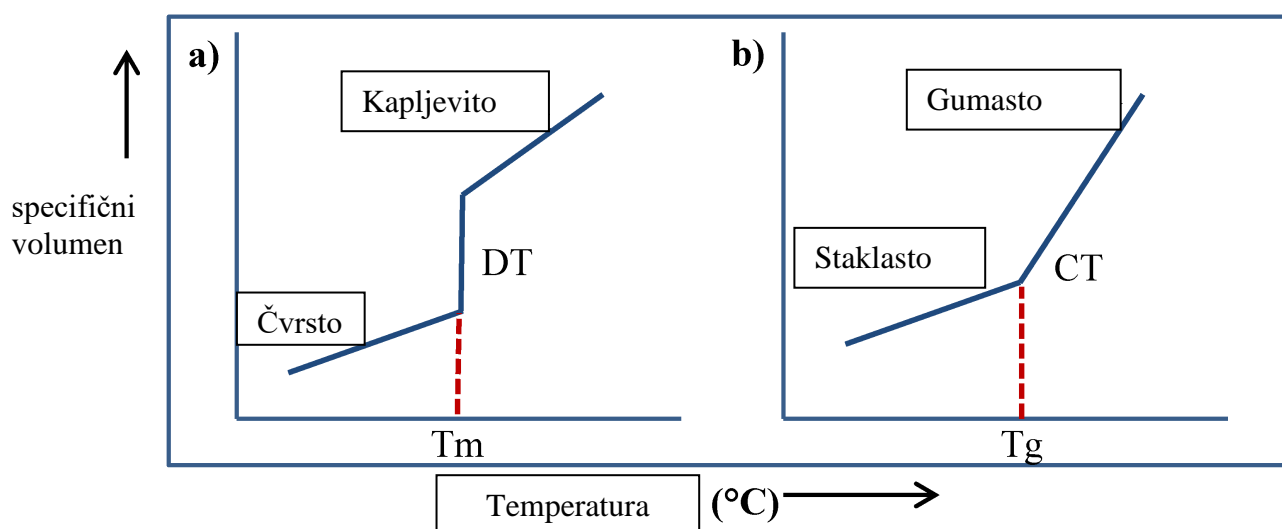
U nekim polimernim mješavinama može doći do stvaranja malih sferičnih područja. Narušavanjem stabilnosti te ulaskom u metastabilno područje dolazi do fazne separacije koja podsjeća na kristalizaciju – sporu nukleaciju [11]. S njihovim rastom dolazi do stvaranja nove faze pri čemu je homogenost mješavine narušena. Slika prikazuje nukleaciju i rast PBS/PES mješavine.



Slika 16: Rast PBS sferulita u PBS/PES mješavini [17]

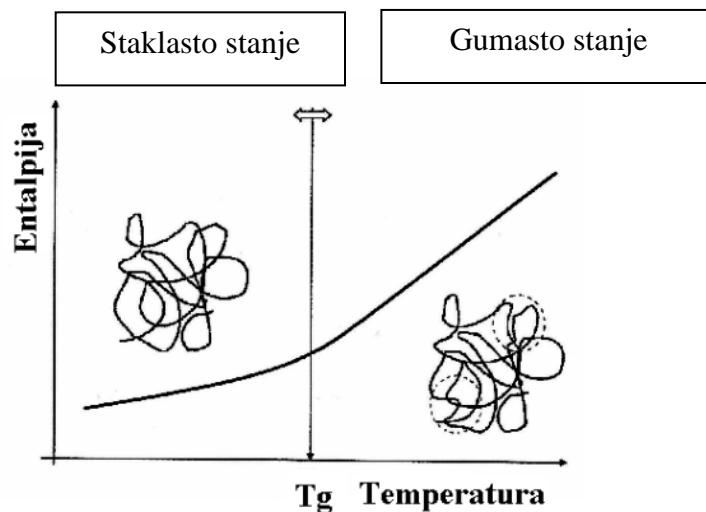
4.5. Prijelaz iz staklastog u gumasto stanje

Za mješljive polimerne sustave, prijelaz iz staklastog u gumasto stanje je od velike važnosti. Ovaj prijelaz nije prijelaz prvog reda i ne odvija se pri jednoj temperaturi poput npr. taljenja ili očvršćivanja čiste tvari, nego izgleda poput prijelaza drugog reda (slika 17). On nije niti prijelaz drugog reda, već je ovisan o kinetici prijelaza, odnosno nije pravi termodinamički prijelaz. On se odvija na temperaturnom intervalu, koji ovisi o vremenskoj komponenti provođenog eksperimenta. Temperatura prijelaza iz staklastog u gumasto stanje određuje se dogovorno u ovisnosti o eksperimentu, a naziva se staklištem, T_g . Mješljivost polimerne mješavine je moguće odrediti na osnovi staklastog prijelaza [3].



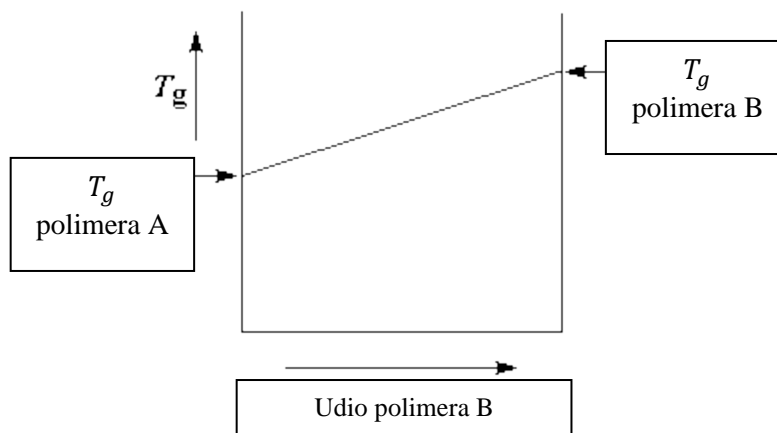
Slika 17: Prikaz prijelaza prvog i drugog reda. a) staklasti prijelaz kristalaste strukture b) staklasti prijelaz amorfne strukture [18]

Umjesto specifičnog volumena (slika 17), na ordinati mogu biti i druge termodinamičke veličine poput entalpije, entropije, specifičnog toplinskog kapaciteta i kemijskog potencijala. Na slici 18 prikazan je prijelaz iz staklastog u gumasto stanje kroz ovisnost entalpije o temperaturi [3].



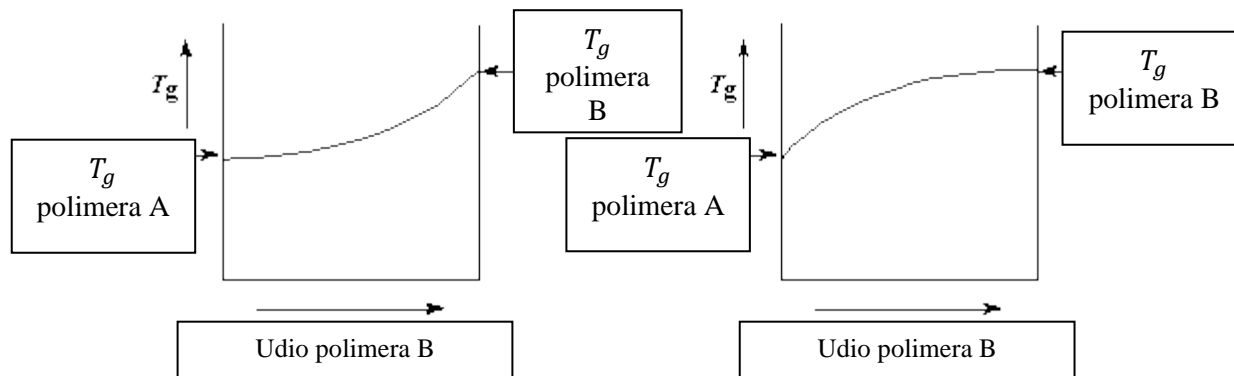
Slika 18: Ovisnost entalpije o temperaturi pri staklastom prijelazu [3]

Mješljivi dvokomponentni sustavi imaju karakterističan prijelaz iz staklastog u gumasto stanje. Ovisno o udjelu polimera A odnosno polimera B, temperatura staklastog prijelaza T_g će se mijenjati ovisno o sastavu. Opći slučaj sastava međuovisnosti staklišta i sastava mješavine je prikazan na slici 19 [5].



Slika 19: Promjena temperature staklastog prijelaza u ovisnosti o sastavu mješavine [5]

Na promjenu staklišta utječe više parametara. Polimerni lanac kao takav ima svoju razinu pokretljivosti, čija krutost određuje broj konformacija. Za slučaj veće krutosti polimernog lanca, broj konformacija je malen [3],[5]. Najčešće će jakost veza između komponenti A i B biti manja nakon miješanja, ali moguć je i slučaj u kojem je jakost veza, odnosno pokretljivost lanca manja. Tada će vrijednost T_g također biti veća. Slika 19 prikazuje ta dva slučaja. Lijevo je prikazana ovisnost temperature T_g za slučaj kad je jakost veza manja, a desno kad je jakost veza jača, odnosno pokretljivost lanca slabija [5].



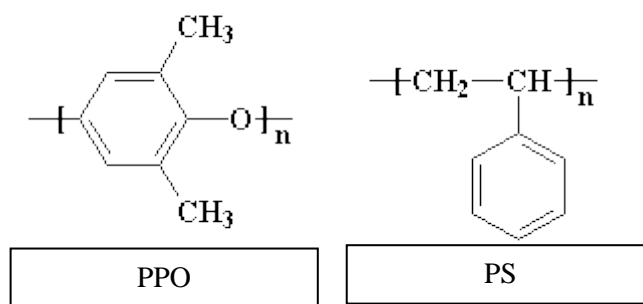
Slika 20: Ovisnost temperature staklastog prijelaza o sastavu mješavine za slučajeve a) slabije jakosti veza, b) veće jakosti veza [5]

Temperature staklastog prijelaza T_g pojedinačne komponente mješavine prije miješanja stoga nisu iste kao ni konačna temperatura staklastog prijelaza mješavine. Neke vrijednosti temperatura T_g komponenti kao i vrijednost T_g mješljivih mješavina su prikazani u tablici 6. Za lakšu interpretaciju vrijednosti temperature su izražene u $^{\circ}\text{C}$ [19].

Tablica 6: Vrijednosti temperature staklastog prijelaza mješljivih mješavina [19]

	Komponente (ϑ , $^{\circ}\text{C}$)		Volumni udio komponenti	Vrijednost ϑ , $^{\circ}\text{C}$ polimerne mješavine
1	PS (96)	PPO (216)	20:80	113
2	PBT (40)	PET (81)	25:75	123
3	ABS (105)	PLLA (60)	30:70	73,5

Staklište poli(fenilen-oksida) (PPO) je 216°C . Prilikom prerade otpornost na visoke temperature nije poželjna obzirom da je zagrijavanje na takve temperature izrazito skupo. Miješanje polimera omogućuje snižavanje vrijednosti staklišta na prihvatljive razine, što je bitno ukoliko je polimer potrebno prerađivati. Mješavina PS i PPO u omjeru 20:80 nakon miješanja ima vrijednost T_g na oko 113°C , što je bitno manje od početne vrijednosti T_g PPO-a.

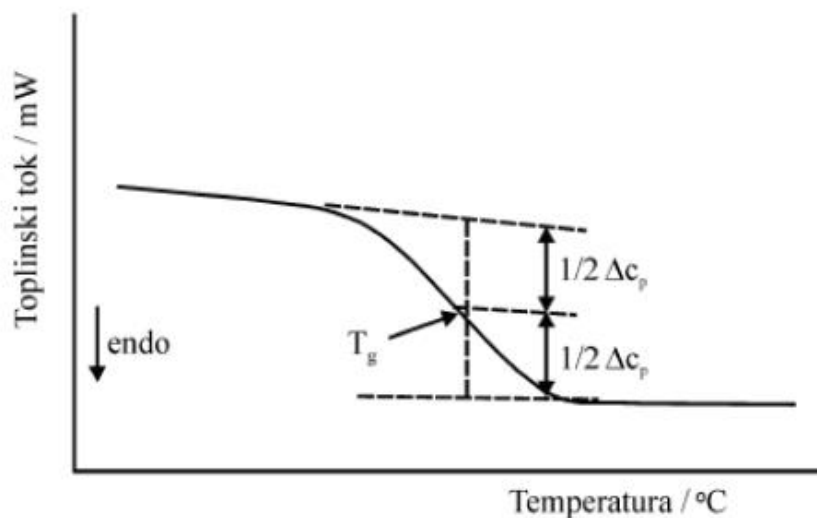


Slika 21: Prikaz molekula PPO i PS [5]

Za određivanje staklišta odnosno temperature staklastog prijelaza koriste se različite tehnike poput diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) ili dinamičko mehaničke analize (DMA) [3].

4.5.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

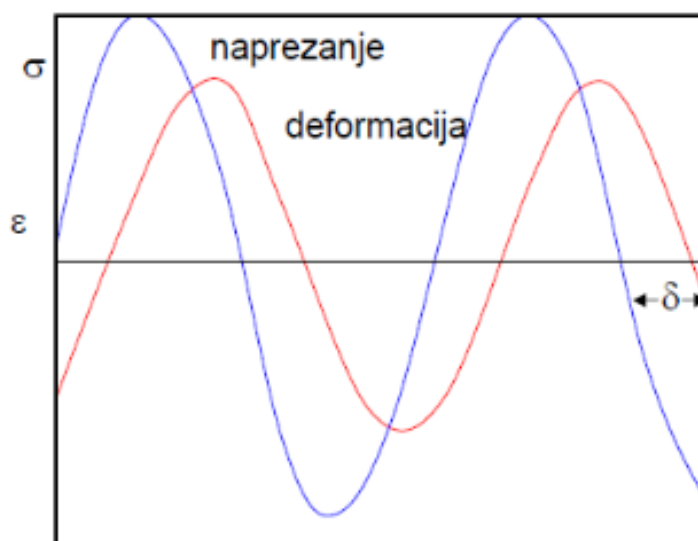
Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom uspoređuje se toplinski tok potreban za zagrijavanje ispitnog tijela u posudici u usporedbi s praznom posudicom u ovisnosti o temperaturi. Iz dobivenih krivulja mogu se odrediti različiti prijelazi materijalu. Na slici 22 prikazano je kako se dobiva staklišta iz ove metode. Uobičajeno je da se staklištem smatra točka infleksije [3]. Mješljive mješavine će tako imati jednu temperaturu staklišta T_g koja će se nalaziti u rasponu temperatura staklišta T_g pojedinih komponenti.



Slika 22: Određivanje staklišta pomoću DSC [3]

4.5.2. Dinamičko-mehanička analiza

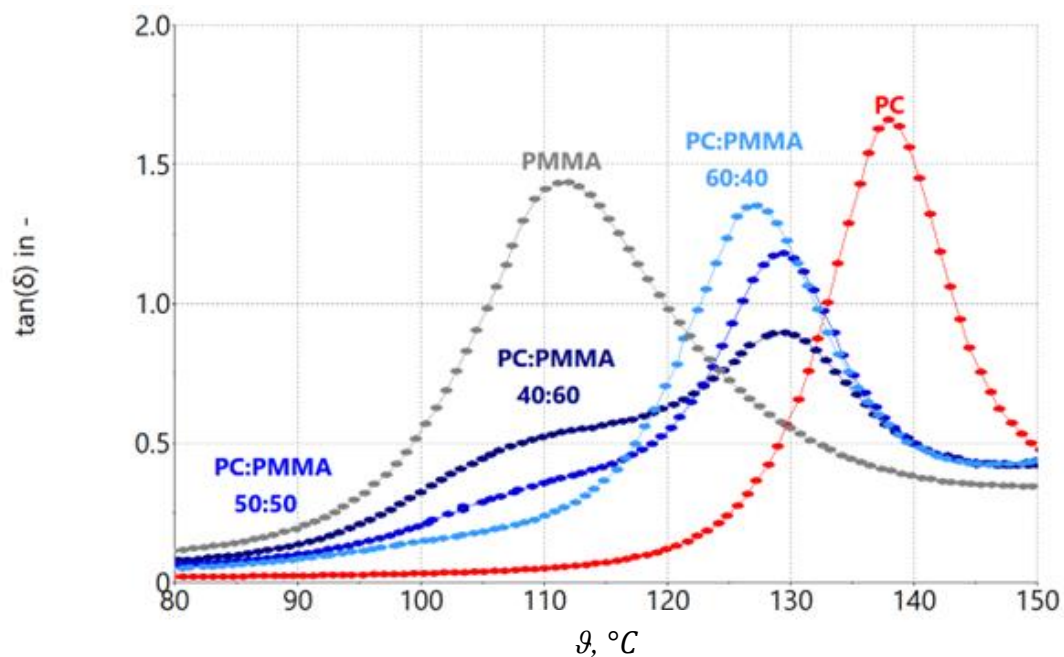
Dinamičko-mehanička analiza je metoda kojom se materijal podvrgava promjenjivom sinusoidalnom naprezanju. Polimerni materijali su viskoelastični, što znači da sadrže viskoznu komponentu koja materijalu daje elastičnost te elastičnu komponentu koja daje krutost [3]. Djelovanje naprezanja na polimerni materijal uzrokovati će deformaciju koja će zaostajati za naprezanjem zbog pokretanja bočnih skupina, segmenata ili cijelih makromolekula. Slika 23 prikazuje naprezanje materijala čija deformacija zaostaje za naprezanjem za kut δ [20].



Slika 23: Prikaz cikličkog naprezanja i deformacije materijala [3]

Kut δ poprima vrijednost između 0 i 90° ukoliko se radi o materijalu koji pokazuje viskoelastično ponašanje. Analizom odnosa naprezanja i deformacije određuju se svojstva poput prigušenja, modula elastičnosti i viskoznosti. Budući da pri prijelazu iz staklastog u gumasto stanje molekule postaju pokretljivije, njihovo gibanje uzrokuje porast prigušenja vibracija, te se iz dinamike molekula može očitati temperaturni interval staklastog prijelaza. Postoji više metoda određivanja temperature staklastog prijelaza pomoću DMA čiji se rezultati razlikuju i za 25 °C te je stoga bitno naglasiti kojom metodom je dobivena vrijednost T_g jer sam iznos temperature ovisi o uvjetima ispitivanja, kao i načinu očitavanja iz krivulja [20].

Slika 24 prikazuje vrijednosti kuta faznog pomaka za mješavinu polikarbonata (PC) i PMMA u različitim omjerima.



Slika 24: Vrijednosti kuta faznog pomaka za mješavinu PC i PMMA [21]

4.6. Kompatibilizacija

Kompatibilnost prilikom miješanja dvaju polimera se može smatrati više iznimkom nego pravilom, kao što je to slučaj s mješavinom PS i PPO. U praksi velika većina polimera je nemješljiva, što znači da prilikom njihovog miješanja dolazi do separacije faza odnosno heterogene strukture što narušava mehanička svojstva. To znači neujednačenu strukturu te slabu adheziju na granici faza, što rezultira u lošim mehaničkim svojstvima materijala. Stabilna struktura podrazumijeva finu dispergiranost jedne faze u drugoj što se postiže smanjenjem napetosti među fazama. Time separacija faza postaje manja, a adhezija na granici faza se poboljšava [3]. Formiranjem fizikalnih ili kemijskih veza između polimera u tu svrhu nazivamo kompatibilizacijom. Aktivne komponente koje se koriste u tom postupku se nazivaju kompatibilizatori. Komercijalno dostupne polimerne mješavine su tako većinom dobivene uporabom i korištenjem nekog mehanizma kompatibilizacije.

Kompatibilnost se ostvaruje različitim mehanizmima, kao što su [3],[19]:

- mješljivost na termodinamičkoj razini između komponenata, npr. polistiren (PS) i poli(2,6-dimetil 1,4-fenilen) eter (PPS)
- djelomična mješljivost komponenti čak i u slučaju odvojenosti faza ali s niskom međufaznom napetošću, npr. akrilonitril butadien stiren (ABS) i polikarbonat (PC)
- učinak kompatibilizacije povećanjem adhezije i smanjenjem međufazne napetosti dodavanjem blok ili cijepljenih kopolimera nereaktivnom kompatibilizacijom.

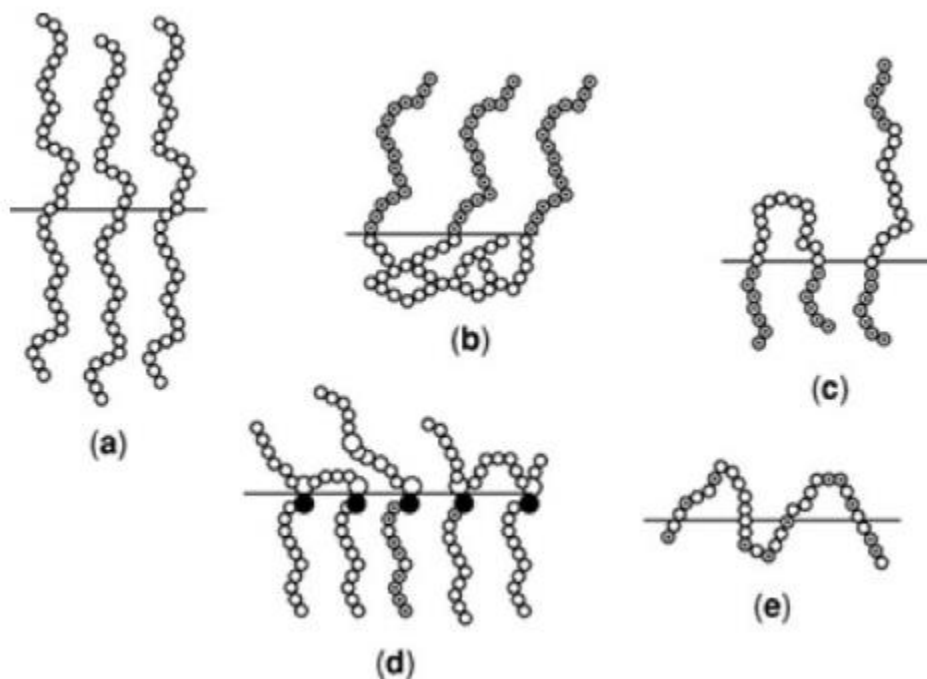
Općenito, kompatibilizatori smanjuju energiju aktivacije u polimernom sustavu čime se omogućuje bolja povezanost faza.

Postoje osnovna načina kompatibilizacije:

- nereaktivna kompatibilizacija
- reaktivna kompatibilizacija.

4.6.1. Nereaktivna kompatibilizacija

Nereaktivna kompatibilizacija podrazumijeva dodavanje kopolimera čime se smanjuje međufazna napetost a povećava adhezija. Kao kompatibilizator se najčešće koriste blok ili cijepljeni kopolimeri sintetizirani prije miješanja a zatim dodani komponentama mješavine kao nereaktivna komponenta. Tako dodani kopolimeri smanjuju međufaznu napetost i povećavaju adheziju. Višefazni materijal dobiven ovakvim postupkom ima poboljšana mehanička svojstva. Morfologija takvog materijala i svojstva će ovisiti o samoj strukturi kopolimera, sastavu mješavine te uvjetima miješanja [3].



Slika 25: Prikaz kopolimera na međufazi polimerne mješavine. a) diblok kopolimeri b) grafitirani lanci c) triblok kopolimeri d) multigrafirani lanac e) statistički kopolimeri [3]

4.6.2. Reaktivna kompatibilizacija

Reaktivna kompatibilizacija podrazumijeva stvaranje cijepljenih ili blok kopolimera prilikom miješanja. Oni nastaju direktno, kemijskom reakcijom na međupovršini čime se veličina faze smanjuje a adhezija poboljšava. Postoji više tipova reaktivnih kompatibilizatora, ovisno o tome sadrže li polimeri koji se miješaju reaktivne skupine ili ne. Ukoliko ih sadrže, reakcija je neposredna. Za polimere bez reaktivne skupine dodaju se reaktivne skupine poput karboksi ili amino skupina. Peroksidi su također jedan od mogućih dodataka prilikom čega nastaju umreženi kopolimeri [3].

5. Postupci miješanja polimernih mješavina

Cilj miješanja polimera je dobivanje polimerne mješavine čija će fizikalna i kemijska svojstva biti poboljšana u odnosu na početne komponente mješavine. Svojstva mješavine će tako biti određena prvenstveno svojstvima njenih komponenata. Uz svojstva ulaznih komponenata, postoji čitav niz čimbenika koji utječu na svojstva konačne mješavine. Prilikom samog miješanja polimera mijenjanjem parametara poput brzine miješanja, temperature ili samim načinom miješanja moguće je dobiti širok spektar mješavina različitih svojstava. Time se osigurava prilagodljivost svojstava našim zahtjevima prije samog postupka. Općenito govoreći, prije pripreme polimernih mješavina potrebno je definirati parametre odnosno kriterije za pripravu polimernih mješavina [3].

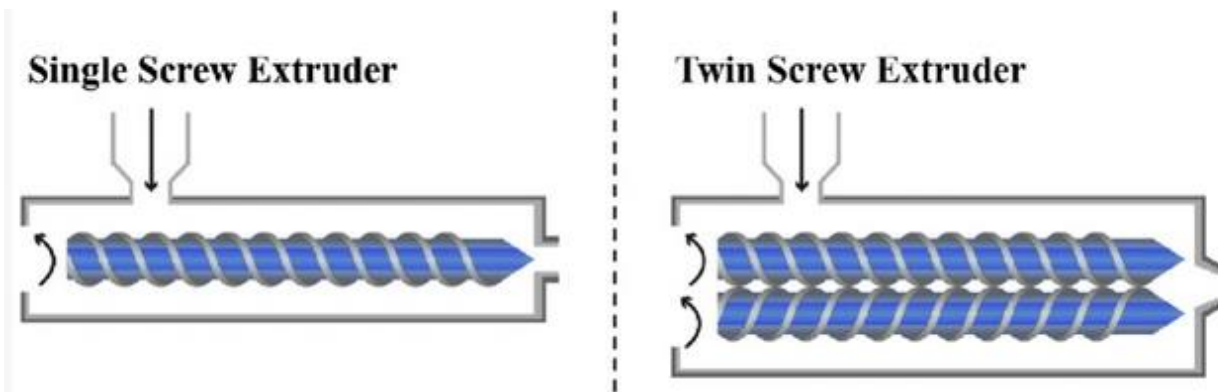
Neki od kriterija mogu biti:

- određena fizikalna/kemijska svojstva
- odabir komponenti
- određivanje mješljivosti i/ili kompatibilizacije
- određivanje udjela komponenti
- određivanje kompatibilizatora.

Pored kriterija koji se odnose na svojstva mješavine ili parametre pripreme, postoji i pitanje ekonomičnosti postupka te ostalih dugotrajnih troškova koji su vezani za eksploataciju poput dugotrajnog troška održavanja. Nakon definiranja svojstava i komponenti čijim se miješanjem dobiva odgovarajuća mješavina, te ispitivanja ostalih relevantnih parametara poput ekonomičnosti, određuje se postupak miješanja [3].

5.1. Mehaničko miješanje

Postupcima mehaničkom miješanja prerađuje se polimer u rastaljenom stanju. Polimerne komponente se u čvrstom stanju uvode u stroj za miješanje. Najčešće korišten stroj za tu primjenu je ekstruder. Ekstruder osigurava odgovarajući tlak kao i silu pomoću pužnog valjka koji rotacijom gura smjesu prema završetku ekstrudera. Rotacijom se osigurava jednolična izmješanost polimerne smjese. Polimerna mješavina se zatim hladi. Pored jednopužnih ekstrudera, kakav je prikazan na slici moguće je koristiti i dvopužne ekstrudere, čime se poboljšava proces miješanja. U usporedbi s dvopužnim ekstruderom, utrošak energije jednopužnog ekstrudera je u prosjeku 30% veći što uporabu čini ekonomičnijom. Bolja izmješanost polimerne mješavine je također razlog zašto su dvopužni ekstruderi najčešći izbor za ovakav tip miješanja. [3],[22],[23].



Slika 26: Jednopusni i dvopusni ekstruder [22]

Ovako dobivena polimerna mješavina je često loših svojstava, odnosno loše je dispergirana. Neke prednosti dobivanja mješavina ekstrudiranjem je kontinuiranost procesa, te relativno niska cijena prerade. Problem je postizanje homogene mješavine. Za odgovarajuće mješavine moguće je dobiti mješavinu boljih svojstava variranjem temperature, tlaka i trajanja miješanja [3],[20].

5.2. Miješanje u otopini

U laboratorijskim uvjetima, polimerne mješavine je također moguće pripremiti miješanjem u otopinama. Postupak se provodi otapanjem komponenti mješavine u otapalu te intenzivnim miješanjem. Nastala polimerna mješavina je zatim potrebno odjeliti taloženjem ili isparavanjem otapala. Polimerne mješavine nastale ovakvim postupkom variraju u strukturi ovisno o sastavu mješavine, interakciji komponenata u mješavini, vrsti otapala ili načinu odjeljivanja. Problem ovog procesa je u relativnoj nemogućnosti skaliranja proizvodnje pošto je za veće količine polimernih mješavina potrebna velika količina otapala, kao i ograničenost odgovarajućih otapala. Otapala su također uglavnom otrovna i zahtjevaju odgovarajuće zbrinjavanje nakon postupka [3],[19].

5.3. Polimerizacija

U kontekstu polimerizacija razmatra se postupak emulzijske polimerizacije. Emulgacijom ukapljenog monomera uz dodatak emulgatora u vodi. Nakon miješanja i uklanjanja vode čestice konačne disperzije su u nanometarskom području. Voda služi kao sredstvo za smanjenje viskoznosti i za apsorpciju topline egzotermne polimerizacijske reakcije. Za stabilnost procesa potrebno da su polimeri u obliku lateksa ili emulzije [3],[19].

5.4. Reaktivno miješanje

Reaktivnim miješanjem moguće je dobiti polimernu mješavinu od komponenti koje nisu međusobno kompatibilne. Dodavanjem treće reaktivne komponente, poput multifunkcionalnog kopolimera poboljšava se kompatibilnost komponenti. Blok ili cijepljeni kopolimeri nastaju tijekom miješanja u talini što bitno pomaže postizanju što veće homogenosti konačne mješavine [3],[19].

6. Primjena polimernih mješavina

Razvoj potpuno novog polimernog materijala je iznimno skup proces, počevši od visokih troškova izrade i održavanja samog postrojenja do potrebe za proizvodnjom velikih količina novorazvijenog polimernog materijala da bi konačna cijena materijala bila što prihvatljivija. Stvaranje mješavina iz postojećih polimera tako predstavlja način da proizvođači polimernih materijala diverzificiraju svoju ponudu bez velikih investicijskih troškova, koji se u kontekstu cjelokupnog poslovanja predstavljaju kao rizik. Također je povećana iskoristivost već korištenih polimernih materijala ili materijala koji ne zadovoljavaju tražene specifikacije. Reciklirani polimerni materijali mogu se koristiti kao komponente mješavine, ili miješanjem polimera nedovoljno dobrih svojstava sa određenim komponentama moguće je proizvesti mješavinu čija će konačna svojstva biti poboljšana.

Polimerne mješavine zbog svojih osnovnih svojstava kao i mogućnosti prilagodbe pojedinih svojstava pojedinačnoj primjeni predstavljaju pogodan materijal za primjenu u mnogim djelatnostima poput medicine, farmaceutske industrije, autoindustrije i sl.

6.1. Poli(1,4-fenilen-oksida) (PPO) i polistiren (PS)

Mješavina poli(1,4-fenilen-oksida) (PPO) i polistirena (PS) je klasičan primjer polimerne mješavine. Zbog mogućnosti stvaranja potpuno homogene faze nakon miješanja imaju zajedničku temperaturu staklastog prijelaza i kao takve su zanimljive sa znanstvenog i tehnološkog gledišta. Razlog njihovoj mješljivosti je postojanje van der Waalsovih sila između aromatskih prstena polistirena i PPO [24]. PS također služi kao kompatibilizator, pri čemu se poboljšavaju reološka svojstva u odnosu na čisti PPO te smjesu čini lakše oblikovljivom. Također usporava degradaciju PPO što osigurava trajnost konačnog proizvoda. Takva mješavina ima dovoljnu otpornost na povišene temperature i dobra električna svojstva [25]. Neki od uporaba su kućište elektroničkih uređaja, pumpe, ventili i sl.



Slika 27: Dio centrifugalne pumpe od mješavine PPO i PS [26]

6.2. Poli(1,4-fenilen-eter) (PPE) i polistiren (PS)

Poli(1,4-fenilen-eter) (PPE) se rijetko koristi u „čistom“ obliku, te se gotovo uvijek koristi kao komponenta mješavine drugih polimera i dodataka. Čest dodatak je polistiren (PS) koji je s PPE potpuno mješljiv za različit raspon omjera PPE/PS. 1966. godine General Electric Plastics (danas pod vlasništvom SABIC-a) je predstavio obitelj polimernih mješavina PPO i PPS s PS pod nazivom *Noryl*®. Jedan od primjera je *Noryl*® N190X koji se koristi za kućišta elektroničkih uređaja za unutarnju i vanjsku uporabu, poput dijelova solarnih elektrana, razvodnih kutija, konektora i sl. [27].



Slika 28: Kućište senzora temperature [28]



Slika 29: Konektor solarne elektrane [29]

Mješavine PPS i PE su također u širokoj uporabi u autoindustriji te se koriste kao jedan od materijala za kućišta senzora, motora ili dijelove karoserije poput ukrasnih kapica i pokrova.



Slika 30: Središnja kapica aluminijskog naplatka [30]

6.3. Polipropilen (PP) i etilen/propilen/diensi kaučuk (EPDM)

Etilen/propilen/diensi kaučuk (EPDM) je sintetski elastomer dobiven iz etilena, propilena i malog udjela spoja koji u polimer uvodi dvostruke veze poput etiliden-norbornena. Otporan je na starenje, visoke i niske temperature te je postojan u oksidirajućim medijima, vrućoj vodi ili pari što ga čini pogodnim za upotrebu u uvjetima nepovoljnije atmosfere. [31]. Dodatkom polipropilena dobiva se materijal koji kombinira mehanička svojstva EPDM-a s preradljivošću PP-a. Imaju dobru otpornost na trošenje te se stoga koriste u automobilskoj industriji za izradu odbojnika i dijelove interijera [32].



Slika 31: Dio interijera od PP/EPDM mješavine [33]

6.4. Polikarbonat (PC) i poli(etilen-tereftalat) (PET)

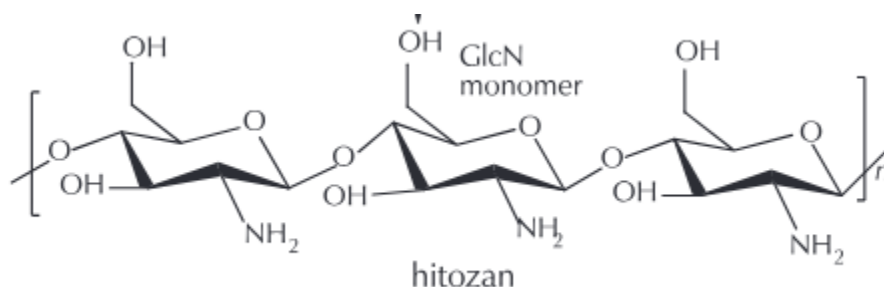
Polikarbonat (PC) je plastomer koji ima široku primjenu u industriji. Dodatkom PET-a dobiva se mješavina povećane otpornosti na atmosferilije. To ju čini pogodnim materijalom za primjenu u izradi medicinskih uređaja, čija kućišta moraju biti otporna na djelovanje sredstava za dezinfekciju koja uslijed svog djelovanja kod nekih materijala mogu dovesti do degradacije površine koja se kontinuirano čisti [34].



Slika 32: Kućište medicinskog uređaja izrađeno od PC/PET mješavine [34]

6.5. Mješavine hitozana

Hitozan je polisaharid dobiven deacetilacijom hitina, odnosno pretvorno acetilnih skupina hitina u amino skupine. Stupanj deacetilacije će određivati i svojstva hitozana. Pokazuje širok raspon bioloških učinaka. Nije toksičan, ima antialergenska i antibakterijska svojstva te je biokompatibilan što ga čini zanimljivim izborom za primjenu u medicini [35].



Slika 33: Kemijska struktura hitozana [36]

Kao i sa svim polimernim mješavinama, svojstva mješavina hitozana ovise primarno o mješljivosti komponenata na molekularnoj razini. U kontekstu uporabe u medicini, hitozan se miješa s drugim polimerima radi poboljšanja hidrofilnosti, mehaničkih svojstava ili drugih svojstava poput antibakterijskog djelovanja. Neki od polimera koji se miješaju s hitozanom su polietilen glikol (PEG) i polivinil alkohol (PVA). Za poboljšanje mehaničkih svojstava hitozan se miješa sa celulozom ili poliamidima. Celuloza također doprinosi poboljšanom antibakterijskom djelovanju mješavine [37].

6.5.1. Mješavina hitozana i poli(vinil) alkohola (PVA)

Poli(vinil) alkohol (PVA) je vinilni polimer koji je topljiv u vodi, biorazgradljiv i biokompatibilan. To ga čini predmetom istraživanja u medicini, jer se miješanjem hitozana i PVA dobiva hidrogel koji se može upotrebljavati za tretiranje rana. Hidrogel se sastoji od polimerne matrice koja je sposobna držati veću količinu kapljevine. Prirodni polimeri nemaju mogućnost zadržavanja vode te se dodatkom drugog polimera poboljšava to svojstvo [38]. Takav hidrogel može služiti kao alternativa klasičnim gazama za prekrivanje i tretiranje akutnih ili kroničnih rana.

6.5.2. Mješavina hitozana i poli(etilen-glikola) (PEG)

Slično kao i s mješavinama hitozana i poli(vinil) alkohola (PVA), polietilen glikol (PEG) je također moguće miješati s hitozanom radi dobivanja hidrogela koji je pogodan za tretiranje rana.

Zaključak

Postizanje potpune ili djelomične mješljivosti polimera je velik izazov i najveći problem u izradi polimernih mješavina. Razlog tomu je inherentna neuređenost polimerne strukture zbog malenog povećanja entropije. Da bi se polimeri izmiješali mora postojati negativna promjena Gibbsove slobodne energije, što znači da kod mješljivih polimera mora biti negativna entalpija miješanja, odnosno jaka interakcija između polimera koji se miješaju. Mješljivost polimera izrazito je ovisna o udjelima pojedinih materijala, tlaku i temperaturi, što predstavlja izazov u postupcima prerade mješavina.

Jako je malen broj polimernih parova kod kojih postoje interakcije između funkcionalnih skupina tako da entalpija miješanja bude negativna. Takvi polimeri su potpuno mješljivi, poput mješavine PPO i PS. Češći slučaj je djelomična mješljivost dviju faza koje djelomično prodiru jedna u drugu. Djelomična mješljivost ne znači nužno da mješavina nije upotrebljiva, dapače, može doći do poboljšanja fizikalnih i kemijskih svojstava i takva mješavina može zadovoljiti uvjete u uporabi poput disperzija elastomera u plastomeru. Kompatibilizacija je također efikasan način povećavanja međudjelovanja faza tako da se dodatkom funkcionalnih skupina poboljša mješljivost. Daljnji razvoj metoda kompatibilizacije pruža mogućnost poboljšanja mješljivosti polimernih mješavina, kao i razvoj postojećih i usavršavanje novih postupaka miješanja.

Literatura:

- [1] Filetin T., Kovačićek F., Indof J., Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb; 2002.
- [2] Odian, G.: *Principles of polymerization*, John Wiley & Sons Inc., 2004.; DOI:10.1002/047147875X
- [3] Govorčin Bajsić, E., Polimerne mješavine, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb,; 2012., skripta
- [4] Holjevac Grgurić, T., Struktura i svojstva materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, skripta
- [5] Polymer Science Learning Center. Dostupno na: <https://pslc.ws/macrog/blend.htm>, [zadnji pristup 18.09.2024.]
- [6] Grassi G.V et al., *High impact polystyrene with enhanced environmental stress cracking resistance*, Innova S.A. Tecnologia & Desenvolvimento, Brazil.; 2009.
- [7] Mandubhashini S., *Flory Huggins Theory for Polymer Blends*, 2023. Dostupno na: <https://learnbin.net/flory-huggins-theory-for-polymer-blends/> [zadnji pristup 19.09.2024]
- [8] Tibbitt, M. W., *Polymer Solutions – Flory-Huggins Theory*, ETH Zürich; 2019. Dostupno na: https://ethz.ch/content/dam/ethz/special-interest/mavt/process-engineering/macro-dam/documents/NetworkGels_Lecture8.pdf [zadnji pristup 19.09.2024.]
- [9] *Mean field Flory-Huggins lattice theory*, Massachusetts institute of technology. Dostupno na: https://ocw.mit.edu/courses/3-063-polymer-physics-spring-2007/7b9983cf44b82a340025a37a074f8709_lec3_07.pdf [zadnji pristup 19.09.2024.]
- [10] Jeschke, G., *Thermodynamics of mixing*, ETH Zürich; 2024. Dostupno na: <https://tinyurl.com/3u3chfew> [zadnji pristup 19.09.2024.]
- [11] *Thermodynamics of polymer blends*, University of Cincinnati. Dostupno na: <https://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/Characterization/Spinodal%20Decomposition%20Floder/t5.pdf> [zadnji pristup 19.09.2024.]
- [12] Robeson, Lloyd M., *Polymer Blends: a comprehensive review*, Hanser publishers; 2007. DOI: 10.3139/9783446436503

- [13] Wootthikanokkhan, J., *Thermodynamic of polymer blends*, KMUTT Thailand. Dostupno na: <https://seem.kmutt.ac.th/research/pentec/images/Thermodynamic%20of%20polymer%20blends.pdf> [zadnji pristup 19.09.2024.]
- [14] Utracki, Leszek A., Wilkie, Charles A., *Polymer blends handbook*, SpringerReference, 2014. DOI: 10.1007/978-94-007-6064-6_9
- [15] Gonzalez-Leon J., Mayes M. A., *Phase behavior prediction of ternary polymer mixtures*, *Macromolecules* 2003, 36, 7, 2508–2515, DOI: 10.1021/ma0209803
- [16] Cahn John W., Hillard John E., *Free energy of a nonuniform system. i. interfacial free energy.*, 1958., *J. Chem. Phys.*, 28(2):258–267
- [17] Kataoka, T., Hiramoto, K., Kurihara, H. *et al.* *Effects of melt annealing on the miscibility and crystallization of poly(butylene succinate)/poly(ethylene succinate) blends.* *Polym J* 46, 405–411 (2014). DOI: 10.1038/pj.2014.11
- [18] Leyva-Porras C, Cruz-Alcantar P, Espinosa-Solís V, Martínez-Guerra E, Balderrama CIP, Martínez IC, Saavedra-Leos MZ. *Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) in Food and Drug Industries.* *Polymers.*; 2019. DOI: 10.3390/polym12010005
- [19] Khan, Ibrahim & Chohan, Muhammad & Mazumder, Mohammad, *Polymer Blends.*; 2018. DOI: 10.1007/978-3-319-92067-2_
- [20] Menard K, Menard N., *Dynamic Mechanical Analysis*. CRC Press.; 1999. DOI: 10.1201/9780429190308
- [21] Smith, A., *Utilizing dynamic mechanical thermal analysis to characterize polymer blend miscibility*, AZO Materials, 2023. Dostupno na: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=22550> [zadnji pristup 19.09.2024.]
- [22] Y. Ding, C. Abeykoon, Yasith S. Perera, *The effects of extrusion parameters and blend composition on the mechanical, rheological and thermal properties of LDPE/PS/PMMA ternary polymer blends*, *Advances in Industrial and Manufacturing Engineering*, Vol. 4.; 2022, DOI: 10.1016/j.aime.2021.100067.
- [23] *Single Screw Extruder VS Twin Screw Extruder: An In-Depth Comparison*. Dostupno na: <https://jfxtruder.com/single-screw-extruder-vs-twin-screw-extruder/> [zadnji pristup 19.09.2024]

- [24] Dong-Tsai Hseih, Dennis G. Peiffer, Miscibility and immiscibility in functionalized associating polymer systems: polystyrene-poly(phenylene oxide) blends, *Polymer*, 1992, 1210-1217, DOI: 10.1016/0032-3861(92)90765-O
- [25] Jmerson L., *PPO Plastic – material series for product design*, 2024. Dostupno na: <https://firstmold.com/guides/ppo-plastic/> [zadnji pristup 18.09.2024.]
- [26] Polyurethane Noryl PPO Impeller for Water Pump. Dostupno na: <https://tinyurl.com/bdezds3p> [zadnji pristup 18.09.2024.]
- [27] NORYL™ Resin N190X – Americas. Dostupno na: <https://www.ulprospector.com/plastics/en/datasheet/13549/noryl-resin-n190x---americas> [zadnji pristup: 18.09.2024.]
- [28] ExDirect Display Housing. Dostupno na: <https://www.exdirect.com/product/EA500-DISPLAYHOUSING3> [zadnji pristup: 19.09.2024.]
- [29] Asahi Kasei Corp., Solar connector. Dostupno na: <https://www.asahi-kasei-plastics.com/wp-content/uploads/2023/07/solarconnector.webp> [zadnji pristup: 19.09.2024.]
- [30] Toyota C69403 Silver Center Cap PPE+PS. Dostupno na: <https://www.hubcaphaven.com/p/22243/c69403-toyota-rav4-corolla-silver-center-cap-ppe---ps.html> [zadnji pristup: 19.09.2024.]
- [31] Kratofil Krehula, Lj., *Elastomeri*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2023.; Zagreb, skripta
- [32] PP-EPDM, Orbi-Tech. Dostupno na: <https://www.rutlandplastics.co.uk/injection-moulding-materials/pp-epdm/> [zadnji pristup 19.09.2024.]
- [33] Moulage par injection plastique pour pièces auto-fonctionnelles PP/EPDM. Dostupno na: https://fr.made-in-china.com/co_weitechplastic/product_Plastic-Injection-Molding-for-Auto-Functional-Parts-PP-EPDM_eohnugyiy.html [zadnji pristup 19.09.2024.]
- [34] PC/PET targets medical housings, *Plastics today*. Dostupno na: <https://www.plasticstoday.com/medical/pc-pet-targets-medical-housings-offers-chemical-resistance> [zadnji pristup 19.09.2024.]

- [35] Farzad Seidi, Mohsen Khodadadi Yazdi, Maryam Jouyandeh, Midhun Dominic, Haleh Naeim, Mojtaba Nasiri Nezhad, Babak Bagheri, Sajjad Habibzadeh, Payam Zarrintaj, Mohammad Reza Saeb, Masoud Mozafari, *Chitosan-based blends for biomedical applications*, International Journal of Biological Macromolecules, Volume 183, 2021, 1818-1850, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.05.003
- [36] Skendrović D., Terihaj L., Rezić T., Vrsalović Presečki A., Biopolimeri hitin i hitozan – svojstva i primjena, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije., 2023., Zagreb
- [37] Elhefian, Esam. (2014). *Chitosan-Based Polymer Blends: Current Status and Applications.*; Chemical Society of Pakistan.; 2014. 36(1):11-27
- [38] Chopra H, Bibi S, Kumar S, Khan MS, Kumar P, Singh I. *Preparation and Evaluation of Chitosan/PVA Based Hydrogel Films Loaded with Honey for Wound Healing Application. Gels.* 2022.; DOI: 10.3390/gels8020111.