



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE



Antonia Mihaljević

**Utjecaj SEBS blok kopolimera kao kompatibilizatora na primjenska
svojstva
TPU/PP mješavina**

Zagreb, 2014.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, pod vodstvom dr. sc. Vesne Očelić Bulatović, znanstveni suradnik i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2013/2014.

POPIS SIMBOLA I KRATICA

Simbol	Značenje	Jedinica
ΔG_m	slobodna Gibbsova energija miješanja	Jmol^{-1}
ΔH_m	entalpija miješanja	Jmol^{-1}
ΔS_m	entropija miješanja	$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
T	temperatura	$^{\circ}\text{C}$
φ_i	volumni udio	%
p	tlak	Pa
ε_{uk}	ukupna deformacija	%
ε_I	elastična deformacija	%
ε_{II}	viskoelastična deformacija	%
ε_{III}	plastična deformacija	%
$\omega=2\pi f$	kutna frekvencija	Hz
t	vrijeme	s
E_0	Youngov modul elastičnosti	Pa
E'	modul pohrane	Pa
E''	modul gubitka	Pa
E_r	relaksacijski modul	Pa
E_c	modul puzanja	Pa
δ	kut kašnjenja	$^{\circ}$
a_T	faktor pomaka	
τ	vrijeme relaksacije	s
T_{ref}	referentna temperatura	$^{\circ}\text{C}$
T_g	staklište	$^{\circ}\text{C}$
T_m	talište	$^{\circ}\text{C}$
T_k	kristalište	$^{\circ}\text{C}$
ΔH_m	entalpija taljenja	Jg^{-1}

ΔH_k	entalpijakristalizacije	Jg^{-1}
χ_k	stupanj kristalnosti	%
η	viskoznost	$Nm^{-2}s^{-1}$
T_l^{onset}	temperatura početka razgradnje	$^{\circ}C$
T_{kraj}	temperatura kraja razgradnje	$^{\circ}C$
Δm	gubitak mase	%
σ	naprezanje	Nm^{-2}
w	maseni udio	%
λ	valna duljina	cm^{-1}
γ_s	ukupna slobodna površinska energija	mJm^{-2}
γ_l	slobodna površinska energija kapljevine	mJm^{-2}
γ_{sl}	slobodna energija međupovršine	mJm^{-2}
γ_s^d	disperzijska komponenta slobodne površinske energije krutine	mJm^{-2}
γ_l^d	disperzijska komponenta slobodne površinske energije kapljevine	mJm^{-2}
γ_l^p	polarna komponenta slobodne površinske energije kapljevine	mJm^{-2}
γ_s^p	polarna komponenta slobodne površinske energije krutine	mJm^{-2}
W_a	rad adhezije	mJm^{-2}
S	koeficijent razlijevanja	mJm^{-2}

HS	tvrdi segment
SS	meki segment
TPU	termoplastični poliuretan
TPE	termoplastični elastomeri
PP	polipropilen
SEBS	stiren/etilen-butilen/stiren
TTS	vremensko-temperaturna superpozicija

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. POLIMERNE MJEŠAVINE	2
2.2. TERMODINAMIKA POLIMERNIH MJEŠAVINA	4
2.3. TERMOPLASTIČNI ELASTOMERI	6
2.3.1 TERMOPLASTIČNI POLIURETAN	7
2.4. POLIPROPILEN	8
2.5. STIREN-ETILEN/BUTILEN-STIREN, SEBS	10
2.6. KARAKTERIZACIJA UZORAKA	12
2.6.1. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMetriJA, DSC	12
2.6.2. MEHANIČKA SVOJSTVA	13
2.6.3. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA, FTIR-ATR TEHNIKA	16
2.6.4. MORFOLOŠKA STRUKTURA	17
2.6.5. PROCJENA INTERAKCIJA NA GRANICI FAZA	19
2.6.6. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA, TGA	22
2.6.7. DINAMIČKO MEHANIČKA SVOJSTVA	23
3. EKSPERIMENTALNI DIO	31
3.1. MATERIJALI	31
3.2. PRIPREMA MJEŠAVINA	31
3.3. PROVEDENA ISPITIVANJA	32
3.3.1. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMetriJA, DSC	32
3.3.2. MEHANIČKA SVOJSTVA	33
3.3.3. INFRACRVENA SPEKTROMetriJA UZ FOURIEROVU TRANSFORMACIJU, FTIR	33
3.3.4. MORFOLOŠKA STRUKTURA	33
3.3.5. KONTAKTNI KUT	34
3.3.6. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA, TGA	34
3.3.7. DINAMIČKO MEHANIČKA ANALIZA	34
4. REZULTATI I RASPRAVA	36
4.1. TOPLINSKA SVOJSTVA	36
4.1.1. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMetriJA, DSC	36
4.2. MEHANIČKA SVOJSTVA	40
4.3. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (FT-IR)	47
4.4. MORFOLOŠKA STRUKTURA	50
4.5. SLOBODNA POVRŠINSKA ENERGIJA	54

4.6. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)	62
4.7. DINAMIČKO MEHANIČKA ANALIZA- CIKLUS OPTEREĆENJE-RASTEREĆENJE	65
5. ZAKLJUČCI	71
6. ZAHVALA	73
7. POPIS LITERATURE	74
8. SAŽETAK	78
9. SUMMARY	79
10. ŽIVOTOPIS	80

1. UVOD

Polimerne mješavine predstavljaju vrlo važno područje u razvoju novih materijala koji imaju bolja i/ili nova svojstva u odnosu na čiste polimere. Jedan od efikasnijih i jeftinijih načina pripreme polimernih materijala je mješanje dva ili više polimera u polimerne mješavine. Komercijalna važnost je u pripravi novih polimernih materijala primjenom već postojećih polimera, što smanjuje cijenu koštanja i dobivaju se polimerni materijali poboljšanih kemijskih i fizikalnih svojstava [1]. Najzastupljeniji višekomponentni polimerni sustavi su dvofazne mješavine, koje imaju prednost pred jednofaznih sustavima. Općenito su svojstva polimernih mješavina određena svojstvima pojedinih komponenata, tj. morfologijom mješavina i međudjelovanjem komponenata u mješavinama. Polimerne mješavine također su važne za recikliranje plastičnog otpada s ekonomskog i ekološkog stajališta [2-7]. Polimeri velikih molekulskih težina pokazuju nisku entropiju miješanja, te su zbog toga mješavine dva ili više polimera uglavnom nemješljivi sustavi, čija svojstva nisu samo funkcije sastava mješavina, nego stupnja disperzije, veličine čestica disperzne faze i fazne interakcije između pojedinih komponenata mješavine. Poznavanje morfologije mješavina važno je za kontrolu njihovih svojstava [8]. Mnogi polimerni parovi nisu samo nemješljivi, već su i nekompatibilni. Pod tim pojmom podrazumijeva se da pokazuju veliku međufaznu napetost koja vodi gruboj faznoj strukturi, lošoj adheziji na međufazi i u konačnici lošim mehaničkim svojstvima. Poboljšanje kompatibilnosti koja bi dovela do boljih uporabnih svojstava, postiže se procesom kompatibilizacije [2].

Termoplastični poliuretani (TPU) imaju segmentiranu morfologiju koja se sastoji od fleksibilnih, mekih segmenata i polarnih, uretanskih domena tvrdih segmenata. Takva segmentirana struktura određuje svojstva TPU-a, kao što su velika elastičnost i mala žilavost.

Zahvaljujući svojim dobrim mehaničkim svojstvima, lakoj preradljivosti, te maloj cijeni koštanja, polipropilen (PP) je našao široku primjenu u različitim područjima uporabe u svakodnevnom životu.

Miješanjem poliolefina i termoplastičnih materijala, kao što su polipropilen i termoplastični poliuretan, dobivaju se mješavine dobrih mehaničkih, toplinskih i reoloških svojstava. Obzirom na njihovu djelomičnu mješljivost uslijed slabijih međupovršinskih interakcija između nepolarne faze kristalnog PP-a i polarne faze TPU-a. Poboljšanje mješljivosti TPU-a i PP-a postiže se dodatkom kompatibilizatora, što ima za posljedicu poboljšanje primjenskih svojstva TPU/PP mješavina važnih za svakodnevnu uporabu materijala.

Stoga je cilj ovoga rada istražiti i dobiti znanstvene spoznaje o utjecaju stiren-etilen/butilen-stiren, SEBS, blok kopolimera kao kompatibilizatora na mješljivost termoplastičnog poliuretana i polipropilena, te dobiti odnos između sastava mješavina, vrste i udjela pojedinih faza u mješavinama, utjecaj kompatibilizatora na morfološku strukturu, mehanička, toplinska i reološka svojstva važnih u primjeni.

2. OPĆI DIO

2.1. Polimerne mješavine

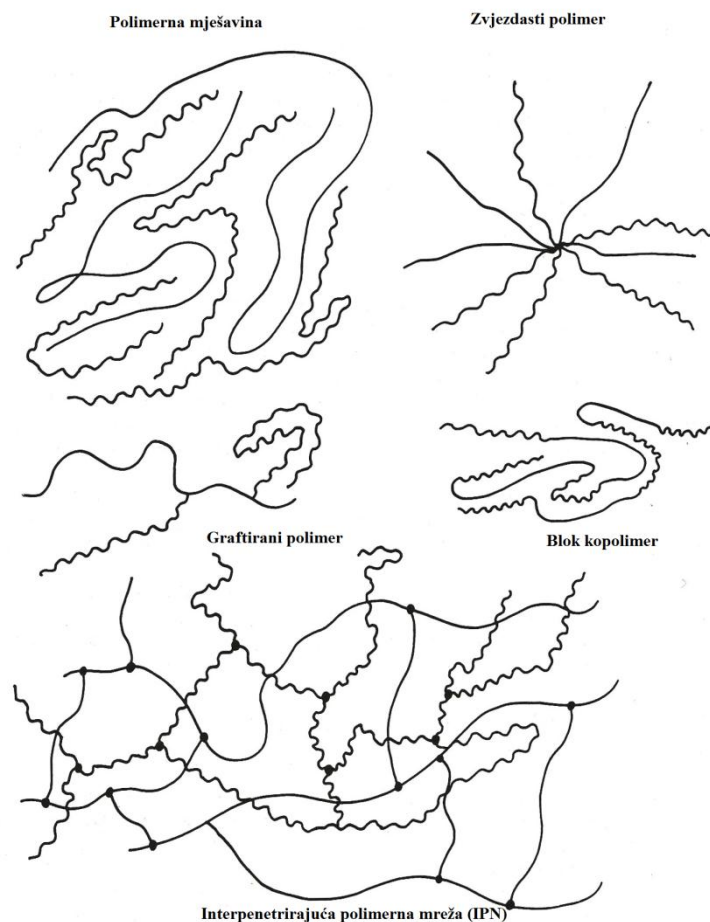
Polimerne mješavine su mješavine različitih komercijalnih polimera bez kovalentnih veza između individualnih komponenata polimera.[9] Nastaju mješanjem u taljevini ili mješanjem u otopini i/ili koprecipitacijom ili koagulacijom sustava. Razlog mješanja polimera je dobivanje mješavina s novim, te najčešće poboljšanim svojstvima s obzirom na svojstva pojedine komponente u mješavini. Svojstva mješavina ovise o mješljivosti polimera i sastavu mješavine.

Čvrste polimerne mješavine u stanju ravnoteže mogu stvarati potpuno jednofazni sustav, kao u pravim molekulskim otopinama, ili se razdvajaju u dvije posebne faze koje se pretežno sastoje od samo jedne polimerne faze. Međutim, većina polimernih parova stvara nemješljive mješavine, koje su u ravnoteži dvofazni sustavi ili su mješljivi samo u užim granicama sastava i temperature, pa se i nazivaju polimerne mješavine.[10] Prva saznanja o polimernim mješavinama sežu u davnu 1846. godinu kada je Thomas Hancock objavio prvi patent za polimernu mješavinu prirode gume (cis-1,4-poliizopren) i gutaperke (trans-1,4-poliizopren). Nakon toga slijedi nagli razvoj komercijalnih polimernih smjesa (legura) i mješavina tijekom 80-tih godina 20. stoljeća.

Polimerne mješavine važne su s ekonomskog i ekološkog stajališta, jer kombinacijom dva polimera nastaju novi materijali poboljšanih svojstava u odnosu na pojedini homopolimer. [11],[12] Za postizanje dobrih uporabnih svojstava polimernih sustava važna je morfološka struktura polimernih mješavina, mješljivost polimernih komponenata, ostvarena interakcija na među površini faza i optimalan odabir kompozicije pojedinih faza u mješavinama.[13]

Polimerni višefazni sustavi mogu tvoriti različite strukture ovisno o međusobnoj povezanosti polimernih lanaca u prostoru, kao što je prikazano na slici 2.1.

Polimerna mješavina je kombinacija dva polimera bez međusobnih veza. Graft kopolimer sastoji se od glavnog lanca jednog polimera i na njega naciepljenog lanca drugog polimera. U blok kopolimeru lanci oba polimera spojena su kraj s krajem. Potpuno interpenetrirajuće mreže sastoje se od dvije nezavisne mreže dva polimera i nema nikakve veze između njih.



Slika 2.1. Struktura višefaznih polimernih materijala

S obzirom na mješljivost polimerne mješavine mogu biti (slika 2.2):

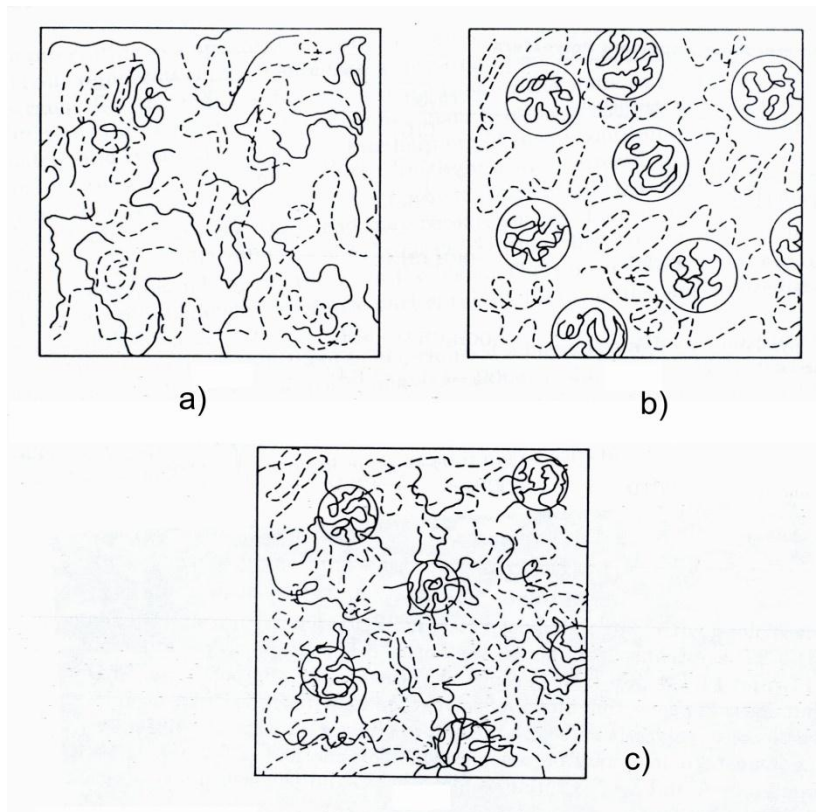
Mješljive mješavine-homogene su na molekulskoj razini.

Djelomično (parcijalno) mješljive mješavine- ovakve mješavine homogene su pod određenim uvjetima, dok pod drugim uvjetima dolazi do razdvajanja faza.

Nemješljive mješavine- su mješavine koje nisu mješljive na molekulskoj razini (sadrže dvije ili više faza), ali zadovoljavaju tražena primjenska svojstva.

Svojstva nemješljivih polimernih mješavina mogu se poboljšati povećanjem međudjelovanja njihovih odvojenih faza. Povećanje međudjelovanja najlakše i najdjelotvornije se postiže dodavanjem kompatibilizatora. Najpoznatiji kompatibilizatori su blok ili graft (cjepljeni) kopolimeri sa segmentima koji su kemijskim sastavom jednaki ili vrlo slični sastavima pojedinih faza. Kompatibilizatori smanjuju veličinu dispergiranih čestica, poboljšavaju

adheziju i onemogućavaju neželjene procese, kao što su fazna separacija, raslojavanje, aglomeracija ili lom.



Slika 2.2. Morfologija polimera A (puna linija-----) i polimera B (iscrtkana linija - - -);
a) mješljive, b) nemješljive, c) djelomično mješljive mješavine

2.2. Termodinamika polimernih mješavina

Pri miješanju polimera najčešće dobiveni sustav je heterogeni sustav, tj. dolazi do razdvajanja faza kao posljedica slabih interakcija između komponenata mješavina.

Termodinamički uvjet za kompatibilnost ili mješljivost je negativna vrijednost slobodne Gibbsove energije miješanja:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

$$\Delta G_m < 0 \quad (2)$$

Gdje su ΔG_m , ΔH_m , i ΔS_m Gibbsova slobodna energija miješanja, entalpija miješanja i entropija miješanja pri temperaturi T.

Mješljive polimerne mješavine homogene su na molekulskoj razini uz negativnu vrijednost slobodne energije. Vrijednost $T\Delta S_m$ je uvijek pozitivna budući da dolazi do povećanja entropije tijekom miješanja, stoga će predznak za ΔG_m vrijednosti ovisiti o vrijednosti entalpije miješanja. Polimerna mješavina dvaju polimera tvoriti će jednofazni sustav samo ako je doprinos entropije miješanja veći od entalpije miješanja.[13]

$$\Delta H_m < T\Delta S_m \quad (3)$$

Uvjeti za postizanje stabilnog jednofaznog (homogenog) sustava za smjesu dvaju polimera volumnog udjela, ϕ_i , pri konstantnoj temperaturi i tlaku su:

$$(\partial^2 \Delta G / \partial^2 \phi_i^2)_{T,p} > 0 \quad (4)$$

gdje je $G(T, p, \phi)$ Gibbsova slobodna energija za 1 mol polimerne smjese.[10]

Najpoznatiji i najsigurniji eksperimentalni način određivanja mješljivosti dvaju polimera je mjerenje staklišta, T_g . Naime, mješljive polimerne mješavine pokazuju samo jedno staklište koje je po svojoj vrijednosti između vrijednosti staklišta pojedinih komponenti polimerne smjese. No, potrebno je imati na umu da nalaženje samo jednog staklišta polimerne mješavine nije mjerilo postojanja termodinamičke mješljivosti već vrlo velike disperzije sastojaka s česticama promjera, d_a , ispod $2 \leq d_a \leq 15$ nm, što je dovoljna kompatibilnost za praktične primjene.[10]

Kod nemješljivih mješavina, uočavaju se dva staklišta, T_g , koja se odmiču od vrijednosti staklišta polaznih komponenti. Djelomično mješljive mješavine, s druge strane pokazuju također dva staklišta čije se vrijednosti približavaju u odnosu na staklišta polaznih komponenti. Kompatibilne, odnosno potpuno mješljive polimerne mješavine su optički prozirne, te dobrih mehaničkih i drugih svojstava. Kod takvih mješavina na međupovršini dolazi do ispreplitanja lanaca i interakcija između njih.[10]

Za razliku od mješljivih, kod nemješljivih polimernih mješavina dolazi do odbijanja između polimernih lanaca što vodi do separacije faza. Morfologija nemješljivih polimera ovisi o udjelu komponenti. Tako povećanjem udjela diskontinuirane faze (iznad 50%) u odnosu na udio polimerne matice dolazi do inverzije faza. Pri tome, diskontinuirana faza postaje kontinuirana i obratno, kontinuirana postaje diskontinuirana. Kod mješavina nemješljivih polimera, te diskontinuirane domene su relativno velike, jer diskontinuirane faze teže što

manjoj površini kontakta. Stoga, diskontinuirane domene predstavljaju područje velike koncentracije naprezanja ukoliko se na mješavinu djeluje nekim tipom vanjskog opterećenja. Posljedica toga su loša mehanička svojstva polimerne mješavine.

Način na koji se mogu poboljšati uporabna svojstva takvih mješavina je korištenje kompatibilizatora i to najčešće u obliku cijepljenog ili blok kopolimera. Uloga kompatibilizatora je da na međufazi smanjuje energiju međupovršine između polimera u polimernoj mješavini, te da smanjuje veličinu dispergirane faze. Što je manja veličina dispergirane faze to je veća površina kontakta između faza u dodiru, a time se dobiva i veća površina kroz koju se može širiti naprezanje prilikom djelovanja vanjskog opterećenja. Rezultat takvog djelovanja kompatibilizatora su bolja mehanička svojstva.

2.3. Termoplastični elastomeri

Termoplastični elastomeri ili skraćeno TPE su jedni od najinovativnijih proizvoda u industriji plastike. To su specijalni elastomeri koji pokazuju visoku čvrstoću i nisku viskoznost što olakšava preradu pri povišenim temperaturama ili u otopini.[15]

Termoplastični elastomeri se ubrajaju u višefazne sustave koji se sastoje od meke, kontinuirane faze i tvrde, diskontinuirane faze. Doprinos krutosti i čvrstoći, te lakoj prerađivosti daje kruta, diskontinuirana faza, dok doprinos elastičnosti, žilavosti i fleksibilnosti materijala daje meka, kontinuirana faza.[16]

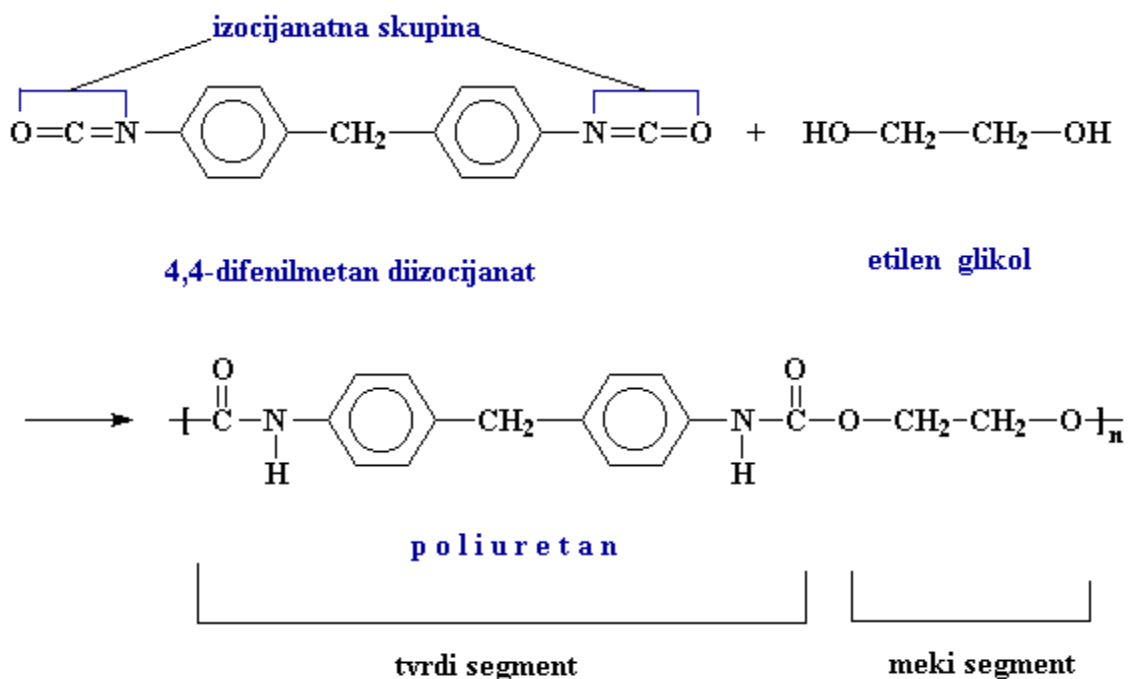
Velika prednost kod TPE je činjenica da se otpad koji zaostaje prilikom proizvodnje može reciklirati, za razliku primjerice otpada kod proizvodnje vulkaniziranih elastomera.

Karakteristično je da termoplastični elastomeri imaju staklište na negativnim temperaturama, što je ujedno svojstveno elastomerima. Zbog svojstva termoplastičnosti mogu se lako prerađivati kao plastomeri, a uslijed toga je laka i prerada mješavina plastomer/termoplastični elastomer. Također, koriste se i kao aditivi pri čemu mogu poboljšati žilavost plastomera.

2.3.1 Termoplastični poliuretani

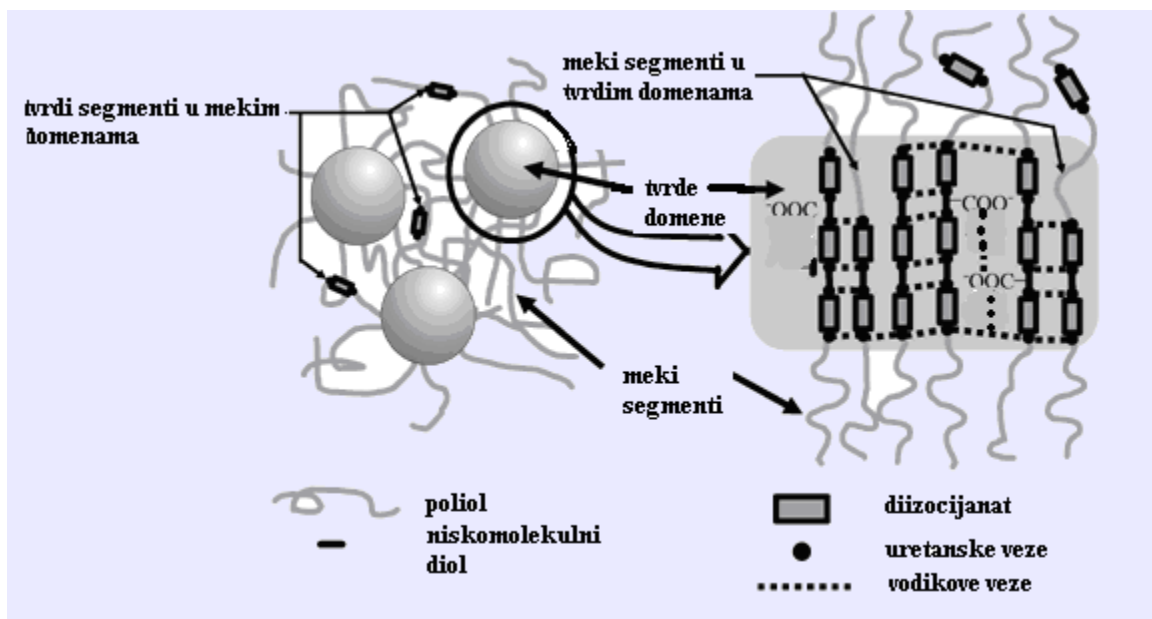
Termoplastični poliuretani (TPU) je jedan od polimera koji se ubrajaju u TPE i prvi je homogeni, termoplastični elastomer. Danas termoplastični poliuretani zauzimaju značajno mjesto u skupini elastomera i primjenjuju se gotovo u svim granama industrije.

Termoplastični poliuretani (TPU), su linearno segmentirani kopolimeri koji sadrže tvrdi (HS) i meki (SS) segment. Meke segment je amorfan, građen od dugih i fleksibilnih lanaca poliester ili polieter poliola koji su odgovorni za elastomerno ponašanje poliuretana. Za razliku od SS, tvrdi segment pokazuje određeni stupanj kristalnosti, odnosno uređenosti strukture i izgrađen je od diizocijanata (primjerice difenilmetan-4,4-diizocijanata, poznat kao MDI) uz produživač lanca kao npr. butandiol (slika 2.3.).



Slika 2.3. Blok kopolimer-poliuretani

Unutar tvrdog segmenta djeluju vodikove veze koje su slabe posebice pri višim temperaturama kada dolazi do njihovog pucaanja.[17,18]



Slika 2.4. Morfološka struktura poliuretana

Pri sobnoj temperaturi su nepolarni SS s niskom temperaturom taljenja i polarni HS s visokom temperaturom taljenja međusobno nekompatibilni što dovodi do fazne separacije. Osim toga, jedan od razloga fazne separacije je i nastajanje kristalita unutar tvrdog segmenta (slika 2.4.).

S obzirom da se mobilnost polimernih lanaca smanjuje snižavanjem temperature, može se reći da i fazna separacija ovisi o načinu hlađenja. Porastom temperature amorfni dio HS-a se raspođeljuje unutar SS-a, te kod dovoljno visoke temperature, točnije pri talištu, T_m HS-a, polimer prelazi u homogenu viskoznu taljevinu koja se može kao takva podvrgnuti obradi u svrhu proizvodnje, kao što je injektiranje.

Poliuretani se dobivaju na dva načina: prepolimernim postupkom koji se zasniva na stupnjevitoj reakciji polimerizacije, te jednokratnim postupkom kod kojeg se pri sintezi istovremeno dodaju poliol diizocijanat i produživač lanca. Prednost prepolimernog postupka je u tome što se može regulirati struktura kemijskim putem, a kod jednokratnog postupka se skraćuje vrijeme proizvodnje.

2.4. Polipropilen

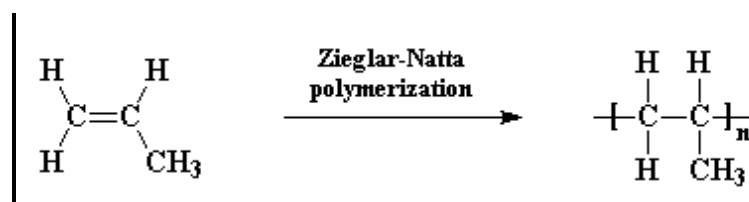
Polipropilen, PP je plastomer linearnih makromolekula, s ponavljanim jedinicama $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$. Struktura makromolekula polipropilena razlikuje se s obzirom na steričku orijentaciju metilnih skupina. Poredak metilnih skupina u lancu je pravilan i nalaze se na svakom drugom

ugljikovom atomu. S obzirom na njihovu steričku orijentaciju postoje tri moguće strukture polipropilena:

- 1- *Izotaktna struktura* kod koje se metilne skupine nalaze na istoj strani lanca. Kao posljedica pravilne strukture, takav polipropilen ima visok stupanj kristalnosti čak i do 70 %, visoko talište (160-180°C), te visoku čvrstoću. Razlikuju se četiri karakteristične kristalne strukture izotaktnog PP: monoklinska, trigonalna, triklinska i smektička.[19]
- 2- *Sindiotaktna struktura* kod koje su metilne skupine postavljene u suprotnim smjerovima. Zbog tako složene strukture sindiotaktni PP ima složeniju kristalnu strukturu zbog čega sporije kristalizira. Kao posljedica ometane kristalizacije, ima i nižu gustoću i niže talište ($\approx 135^\circ\text{C}$).
- 3- *Ataktna ili nepravilna struktura* kod koje se metilne skupine nasumično izmjenjuju, te je očito onemogućeno pravilno slaganje, a time i stvaranje kristalita. Stoga, ataktni PP ima relativno malu čvrstoću, ljepljiv je i kao takav nije primjenjiv u industriji.

Poželjno je da polipropilen sadrži veći udio izotaktne strukture jer tada lanci makromolekula tvore spiralnu, vijčanu konformaciju koja pogoduje procesu kristalizacije, što je preduvjet dobrim svojstvima polipropilena.

Polipropilen se dobiva iz monomera propilena niskotlačnim postupkom uz primjenu Ziegler-Natta katalizatora ili polimerizacijom uz metalocenske katalizatore, slika 2.5.:



Slika 2.5. Dobivanje polipropilena

Ziegler-Natta polimerizacija i metalocenski katalizirana polimerizacija omogućavaju sintetiziranje polimera različitog takticiteta.[20,21]

Kao i većina kristalastih poliolefina, polipropilen je vrlo postojan prema djelovanju vode, organskih otapala, maziva i anorganskih kemikalija. Međutim, nepostojan je prema jakim

oksidansima, pa je podložan oksidacijskoj razgradnji, osobito pri povišenim temperaturama kojima je izložen tijekom preradbe.

Među poliolefinima igra važnu ulogu zahvaljujući visokoj temperaturi taljenja, niskoj gustoći i visokoj kemijskoj inertnosti [22, 23]

Razlog velike primjene je kombinacija dobrih mehaničkih i toplinskih svojstava i jednostavnost procesiranja.[20] Kao kristalni poliolefinski plastomer polipropilen čini oko trećinu ukupne proizvodnje polimera što upućuje na njegovu iznimnu važnost u industriji. [24] Polipropilen je jedan od najlakših polimernih materijala. Visoko talište omogućuje mu uporabu u relativno širokom temperaturnom području. Odlikuje se dobrom uravnoteženošću svojih mehaničkih, toplinskih i električnih svojstava, ima veliku tvrdoću i prekidnu čvrstoću. Proziran je i sjajan materijal uz malu propusnost plinova i para. Nedostatak polipropilena je mala udarna žilavost. Prerađuje se u obliku vlakana, folija za ambalažu, za razne konstrukcijske elemente naprava i uređaja, za izradu cijevi, za transport tekućina i plinova.

2.5. Stiren-etilen/butilen-stiren, SEBS

Stiren-etilen-butadien-stiren (SEBS), blok kopolimer je termoplastičan polimer koji ima svojstva elastomera. Ubraja se u skupinu stirenskih blok kopolimera (engl. SBC-Styrene Block Copolymers) koji kombiniraju svojstva termoplastičnih polimera i elastomera, a basirana su na blok kopolimerima s elastomernom maticom i polistirenskim krajevima lanca. Stirenski blok kopolimeri jako su važni u skupini termoplastičnih materijala. Struktura stirenskih blok kopolimera građena je od polistirenskih domena koje su odvojene od etilen – butilenske faze. Polistiren čini krajnje blokove, a elastomerna faza međublok. Polistiren pridonosi krutosti, tvrdoći i lakoj preradljivosti materijala, dok elastomerna faza povećava žilavost, elastičnost, fleksibilnost i otpornost na lom.[15]

Stoga, pri sobnoj temperaturi krajnji polistirenski lanci, koji su fizičke veze, aglomeriraju i tvore tvrde, čvrste domene. Time dolazi do ispreplitanja elastomernih lanaca, odnosno do fizikalnog umreživanja. Takvo umreživanje je reverzibilno i doprinosi velikoj rasteznoj čvrstoći SEBS blok kopolimera, i po tome se razlikuje od vulkanizirane gume. Zagrijavanjem polistirenske domene postaju mekane, te pospješuju tečenje polimera.[16]

SEBS se dobiva hidrogenacijom stiren-butadien-stiren (SBS), blok kopolimera pri čemu dolazi do eliminacije polibutadienskih lanaca.

SEBS pokazuje dobra primjenska svojstva kao što su:

-otpornost na vanjske utjecaje

-otpornost na temperaturu

- otpornost na UV zračenje

-odličnu otpornost na starenje

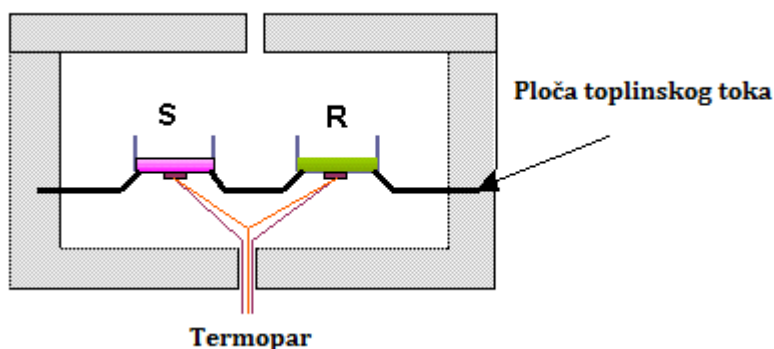
-jednostavno recikliranje

Funkcija SEBS-a je modifikacija mehaničkih svojstava plastomera. Naime, kao kompatibilizator se koristi u nemješljivim polimernim mješavinama plastomera, u kojima se smješta na međufaznoj granici i na taj način poboljšava kompatibilnost plastomera.[25]

2.6. KARAKTERIZACIJA UZORAKA

2.6.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), proučava toplinske promjene u materijalima. DSC tehnikom mjeri se toplinski tok ili snaga koja se dovodi ispitivanom uzorku u ovisnosti o temperaturi ili vremenu pri programiranom zagrijavanju, uz protok određenog plina. Diferencijalna pretražna kalorimetrija, je uz DMA najčešće primjenjivana toplinska tehnika kojom se određuje staklište (T_g) materijala. Većina DSC instrumenata je dizajnirana za toplinski tok, kako je prikazano na slici 2.6.



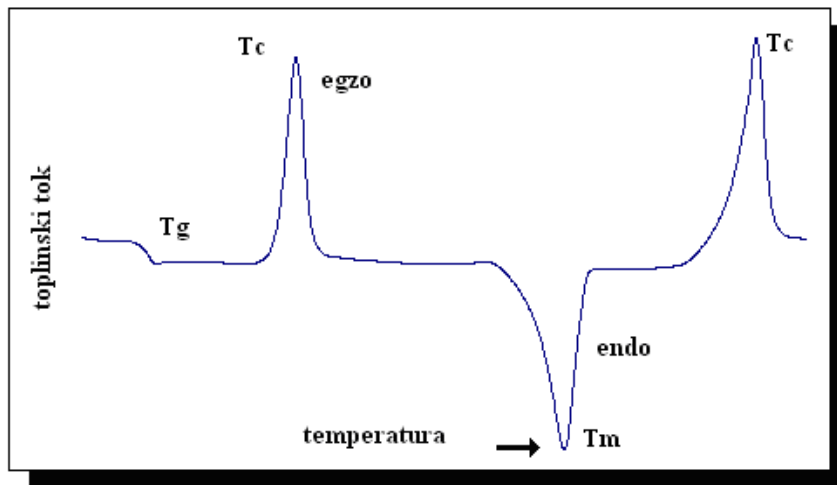
Slika 2.6. Shema DSC uređaja

Standardni DSC s toplinskim tokovima ima jedan grijaći blok koji omogućava precizna i reproducibilna mjerenja prijenosa topline i toplinskog kapaciteta. Kod ovakve izvedbe uređaja razlika između toplinskog toka uzorka i reference može biti izražena toplinskim ekvivalentom koji slijedi iz Ohme-ovog zakona:

$$dQ = \frac{dT}{R} \quad (1)$$

gdje dT predstavlja temperaturnu razliku izmjerenu između uzorka i reference, a R toplinski otpor ćelije.

Mjerenja dobivena DSC tehnikom uključuju toplinske prijelaze: staklište, T_g , talište, T_m , kristalište, T_k ; toplinu reakcije, može se odrediti i čistoća uzorka, specifični toplinski kapacitet, c_p , postotak kristalne faze, brzina reakcije, brzina kristalizacije ili taljenja, energija aktivacije, a koristi se i za identifikaciju uzorka.



Slika 2.7. DSC termogram

Na rezultate DSC mjerenja utječe geometrija uzorka, veličina čestica, masa, prijenos topline i uvjeti pod kojim se provode mjerenje (brzina zagrijavanja, atmosfera).[26]

2.6.2. Mehanička svojstva

Pod mehaničkim svojstvima podrazumijevaju se deformacije materijala pod utjecajem nekog od oblika mehaničkog naprezanja.[27] Deformacija polimernog materijala općenito ima tri komponente:

$$\varepsilon_{uk} = \varepsilon_I + \varepsilon_{II} + \varepsilon_{III} \quad (2)$$

Iz izraza je vidljivo da postoje tri tipa deformacija do kojih može doći u materijalu: Hooke-ova- savršeno elastična, ε_I , viskoelastična ili gumasta, ε_{II} , te plastična deformacija (viskozno tečenje), ε_{III} .

Razlika između ova tri tipa deformacija je u obnovljivosti po prestanku djelovanja naprezanja. *Savršeno elastična deformacija* je trenutna i povratna, te se s prestankom djelovanja naprezanja materijal vraća u početno stanje. Deformacija je razmjerna naprezanju, te ne ovisi ni o brzini ni o vremenu deformacije i karakteristična je za čvrsta tijela. Prilikom naprezanja

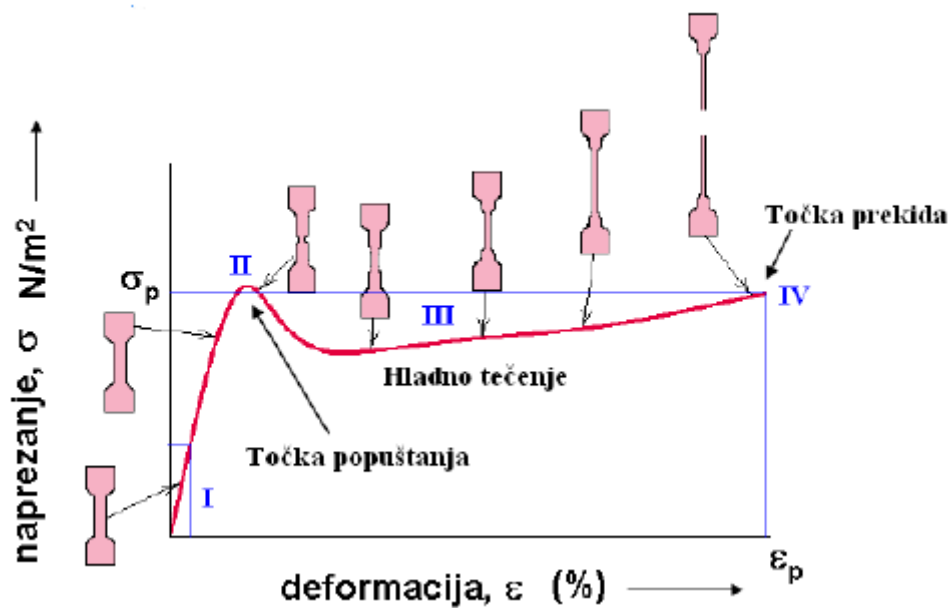
ne dolazi do rasipanja unutarnje energije, odnosno unutarnja energija sustava raste. Kao posljedica porasta unutarnje energije sustava, duljina kemijskih veza se mijenja i to reverzibilno.

Viskoelastična deformacija je kombinacija elastične deformacije i deformacije tečenja. U literaturi se često naziva i gumastom ili entropijskom deformacijom. Ovaj tip deformacije je povratan. Naime, prilikom naprezanja dolazi do veće pokretljivosti segmenata makromolekule pri čemu dolazi do njihova izvlačenja iz ravnotežne konformacije Brownovim gibanjem. Takvim gibanjem molekule zauzimaju stanje višeg strukturnog reda, niže entropije. S obzirom da svaki sustav teži stanju više entropije, tako se i molekule polimernog lanca žele vratiti u početni položaj i zbog toga je ovakva deformacija povratna i tipična je za elastomere.

Plastična ili viskofluidna deformacija je trajna i nastaje kao posljedica premještanja molekula u lancu, koje je samo po sebi ireverzibilno. Kod plastične deformacije dolazi do premještanja centra mase makromolekula što se ostvaruje kooperativnim gibanjem segmenata makromolekule. Prisutna je i u kapljevinama i čvrstim tvarima.

Za polimerne materijale je karakteristična viskoelastičnost. Naime, u svakom trenutku je uz viskoznost prisutna i viskoelastična komponenta deformacije. U ovisnosti o temperaturi, vanjskim uvjetima i naprezanju, mogu se ponašati kao elastična čvrsta tijela ili kao viskozne kapljevine.

Osnovni čimbenici koji određuju mehanička svojstva polimera su: temperatura, prosječna molekulska masa, stupanj kristalnosti, stupanj reda kod amorfnih polimera i raspodjela molekulskih masa. Ukoliko su dodani neki aditivi, kompatibilizatori i slično, onda mehanička svojstva, osim navedenog, ovise i o količini dodanih komponenata, njihovom sastavu, veličini čestica i njihovoj raspodjeli.

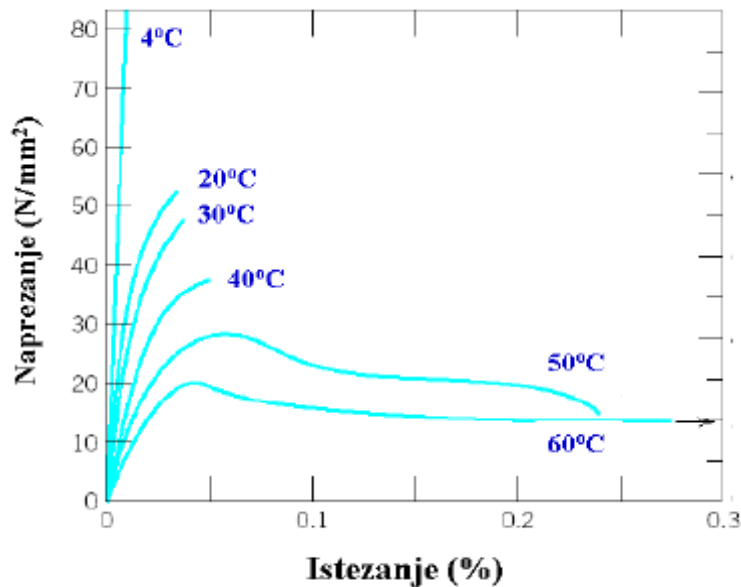


Slika 2.8. Opći oblik krivulje naprezanje/istezanje

Područje ispod krivulje σ/ε predstavlja žilavost materijala (kJ/m^2). Žilavost je mjera sposobnosti materijala da apsorbira energiju sve do loma.

Na krivulji se uočavaju četiri različita područja (slika 2.8.):

- 0-I je linearno područje u kojem vrijedi Hooke-ov zakon za koji vrijedi $\sigma = E \cdot \varepsilon$; u ovom području nema pokretljivosti makromolekula i polimerni lanac zadržava strukturu klupka
- I-II je nelinearan odnos naprezanja i istezanja jer dolazi do rasplitanja makromolekula iz klupka i njihova usmjeravanja u smjeru naprezanja
- II-IV je područje hladnog tečenja u kojem se ne povećava naprezanje, ali deformacija se povećava sama od sebe; Točka II predstavlja *točku popuštanja materijala*
- III-IV makromolekule se sve više orijentiraju u smjeru djelovanja sile i nalaze se u izduženoj konformaciji; točka IV je točka popuštanja materijala odnosno *točka prekida*



Slika 2.9. Utjecaj temperature na naprezanje/istezanje

Povećanjem temperature smanjuje se modul elastičnosti i prekidna čvrstoća, raste prekidno istežanje, odnosno dolazi do veće gibljivosti makromolekula. (slika 2.9.)

Također, i točka prekida nije ista za sve materijale. Primjerice, duromeri pokazuju točku istežanja na nižim vrijednostima za razliku od elastomera. Razlog tome je umreženost (velika gustoća mreže) pa je potrebno veliko naprezanje da se prekinu veze i kod točke popuštanja dolazi do krtog pucanja uz malo istežanje.

Za razliku od duromera, elastomeri su na sobnoj temperaturi u viskoelastičnom stanju. Za pokretanje je potrebno manje naprežanja, ali postižu se veće deformacije. Plastomeri se pak po svom ponašanju nalaze između duromera i elastomera. Za malo istežanje pokazuju veliku prekidnu čvrstoću.

2.6.3. Infracrvena spektroskopija, FTIR-ATR metoda

ATR (attenuated total reflectance) ili prigušena totalna refleksija je spektroskopska tehnika koja se koristi za analizu površine materijala. Prednost ove metode je u tome što nije potrebna priprema uzorka. ATR metoda je pogodna za ispitivanje i čvrstih i kapljeviti uzoraka. Ovom metodom se mjere promjene koje nastaju kod totalne unutarnje refleksije IR zrake kad zraka ulazi u kontakt s uzorkom.

IR zraka je usmjerena na optički gust kristal visokog indeksa refrakcije pod određenim kutem. Unutarnja refleksija stvara „nestajući“ val koji se prostire iznad površine kristala u uzorak koji je u kontaktu s kristalom. U području infracrvenog svjetla gdje uzorak apsorbira energiju, nestajući val bit će prigušen odnosno promijenjen. Smanjena kratkotrajna energija svakog nestajućeg vala je vraćena ponovo na IR zraku koja izlazi na suprotnoj strani kristala i dolazi na detektor IR spektrometra.

Kod mjerenja je potrebno da uzorak bude u direktnom kontaktu s ATR kristalom jer „nestajući“ val prodire samo nekoliko mikrometara iza kristala (0,5 μm - 5 μm). Osim toga, refraktivni indeks kristala mora biti značajno veći od refraktivnog indeksa uzorka inače neće doći do unutarnje refleksije odnosno svjetlost će biti propuštena umjesto reflektirana u kristalu.

2.6.4. Morfološka struktura

Elektronska pretražna mikroskopija, SEM

Elektronska pretražna mikroskopija, SEM (engl.scanning electron microscopy) je već odavno prepoznata kao tehnika koja omogućuje simulaciju topografije površine na način da prikazuje uvećanu sliku površine. Uvećanje je dovoljnog velikog raspona, pa se mogu proučavati kako makro tako i mikrostrukture na površini.

Ova tehnika omogućuje znatno veća povećanja u odnosu na optičku mikroskopiju. Naime, rezolucija pretražnog elektronskog mikroskopa iznosi oko 10 nm. Sama metoda se zasniva na interakciji snopa primarnih elektrona s površinom što rezultira nastajanjem snopa sekundarnih elektrona kao i odbijenih elektrona koji se skupljaju na detektoru.[28] Zatim nastaje SEM slika tako što se elektroni koji se emitiraju od područja površine uzorka sakupljaju u supstanci koja apsorbira visoku energiju zračenja. Stvoreni signal se potom koristi za kontrolu osvjetljavanja slike na ekranu katodne cijevi pomoću modulacije jačine osvjetljenja zrake u skladu s podacima na ekranu. Izvor elektrona (fokusiranih u elektromagnetnim lećama) je zagrijana katodna žica (slika 2.10). Važno je da je kolona mikroskopa pod vakuumom kako bi elektroni imali istu energiju i putanju. Snop elektrona koji pada na površinu ispitivanog uzorka je u interakciji s atomima na površini uzorka pri čemu dolazi do sudara. Kod neelastičnih sudara energija se prenosi sa snopa na površinu uzorka, dok kod elastičnih interakcija dolazi do promjene putanje snopa elektrona bez gubitka energije. S obzirom da

elektroni podliježu multi interakcijama, neelastične i elastične interakcije rezultiraju raspršivanjem snopa elektrona na materijal, pri čemu dolazi do gubitka energije.

Signali koji nastaju tim interakcijama imaju različit intenzitet zbog činjenice da je površina uzorka hrapava te fotoni i elektroni zauzimaju različita mjesta.[29]

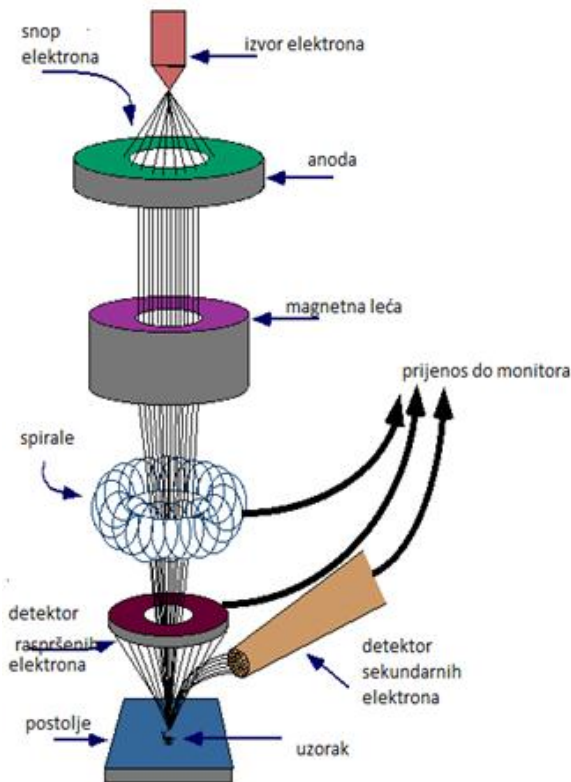
S obzirom da se SEM metoda zasniva na detekciji sekundarnih elektrona, očito je da je iznimno važna vodljivost uzorka. Ukoliko se ispituje nevodljivi materijal, kao što su primjerice polimeri, potrebno je uzorak prethodno prekriti tankim slojem zlata ili drugog metala raspršivanjem i vakuum uparivanjem. Kod vakuum uparivanja koristi se plin argon koji služi kao prenosioc čestica zlata do površine uzorka.

Elektronska pretražna mikroskopija stoga omogućava analizu površine koja je potrebna kod:

- Istraživanja površina koje se spajaju
- Istraživanja načina popuštanja adhezijskog spoja
- Istraživanja načina popuštanja kod kompozita

SEM-om je vidljiva:

- Topografija površine uzorka
- Morfologija (oblik, veličina i raspodjela čestica u uzorku)
- Kompozicija
- Kristalnost (uređenost strukture)



Slika 2.10. Shema uređaja za elektronsku pretražnu mikroskopiju, SEM

2.6.5. Procjena interakcija na granici faza

U višefaznim sustavima kao što su I polimerne mješavine, na svojstva mješavina značajno utječu sastav, raspodjela I morfologija faza te interakcije na granici faza. Jedan od načina procjene interakcija između faza jest proračun parametara adhezije: termodinamičkog rada adhezije, W_{12} , slobodne međupovršinske energije, γ_{12} I koeficijenta razlijevanja, S_{12} . Prisutnost interakcija na granici faza, samo je jedan od čimbenika koji utječe na svojstva višefaznih sustava, stoga je za dobivanje uvida u promjene u strukturi potrebno većinu čimbenika uzeti u obzir.

Za parove komponenata polimerne mješavine literature adhezije mogu se proračunati pomoću vrijednosti slobodnih površinskih energija polimera, koji čine mješavinu, polimera 1 i polimera 2 prema sljedećim izrazima:

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (3)$$

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4 \cdot \gamma_1^d \cdot \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4 \cdot \gamma_1^p \cdot \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \quad (4)$$

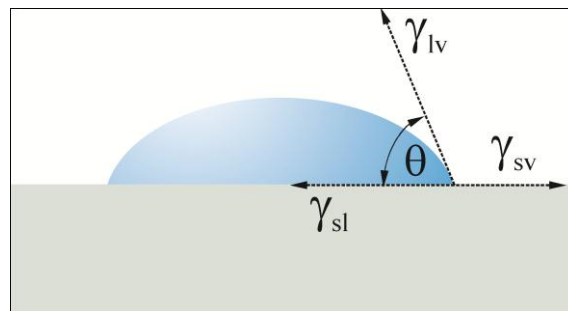
$$S_{12} = \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (5)$$

gdje su γ_1 - slobodna površinska energija komponente 1, γ_2 - slobodna površinska energija komponente 2, indeks d I p označavaju disperzijsku I polarnu komponentu slobodne površinske energije, W_{12} - termodinamički rad adhezije, γ_{12} - slobodna međupovršinska energija, S_{12} - koeficijent razlijevanja.

U 20iterature [30]kao uvjeti optimalne adhezije navode se maksimalan termodinamički rad adhezije, W_{12} , pozitivna vrijednost koeficijenta razlijevanja, $S \geq 0$, i minimalna vrijednost slobodne međupovršinske energije, γ_{12} .

Slobodna površinska energija po jedinici površine krutine, γ_s , predstavlja osnovno svojstvo materijala i određuje njegova površinska i međupovršinska svojstva u procesu kvašenja i adhezije. Određivanje slobodne površinske energije krutina zasniva se na mjerenju kontaktnog kuta s kapljevina poznatih vrijednosti površinske napetosti, pomoću instrumenta goniometra.

Nužan uvjet za uspostavljanje adhezijske veze između komponenata mješavine jest kontakt među njima. S termodinamičkog stajališta, uspostavljanje adhezijske veze odnosno ostvarivanje kontakta može se definirati teorijom kontaktnog kuta kapljice postavljene na krutu površinu.



Slika 2.11. Kapljica na krutoj površini

Metoda se zasniva na mjerenju kontaktnog kuta θ , slika 2.11., koji se uvrštava u Young-ovu jednadžbu koja opisuje horizontalnu ravnotežu sila s određenim kontaktnim kutom θ koji mora postojati na međupovršini kruto-kapljevina.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (6)$$

gdje je: γ_{sv} – slobodna međupovršinska energija kruto-para; γ_{sl} – slobodna međupovršinska energija kruto-kapljevina; γ_{lv} – slobodna međupovršinska energija kapljevina-para; θ – kontaktni kut.

Kontaktni kut se dobije povlačenjem tangente na rub kapi iz trojne točke (kruto-kapljevina-para), pa je mjera kvašenja krute površine kosinus kontaktnog kuta. [31] (contact angle and wetting properties)

Pri mjerenju se koriste polarne (voda, formamid) i nepolarna kapljevina (dijodometan). Krutinu će kvasiti kapljevina čija je polarnost bliža polarnosti krutine, pa se iz kontaktnog kuta može zaključiti o molekulskoj prirodi uzorka. Niska vrijednost kontaktnog kuta ukazuje na dobro kvašenje, dok visoka vrijednost kuta ukazuje na slabo kvašenje.

U literaturi su predloženi različiti pristupi određivanja komponenta slobodne površinske energije. Modeli geometrijske i harmonijske sredine zasnivaju se na pristupu aditivnosti komponenta koje je uveo Fowkes.[32] U skladu s tim pristupom slobodna površinska energija krutina ili kapljevina može se podijeliti u komponente povezane s različitim vrstama intermolekulnih sila koje su prisutne na granici faza.

Prema modelu geometrijske sredine koji su predložili Owens i Wendt [33] međupovršinska energija dviju faza u kontaktu (krutine i kapljevine) dana je izrazom:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \cdot \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} - 2 \cdot \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} \quad (7)$$

Uvođenjem ove pretpostavke u Youngovu jednadžbu dobiva se izraz za slobodnu energiju površine krutine γ_s uz pretpostavku da je poznata vrijednost γ_{lv} :

$$\gamma_l(1 + \cos \theta) = 2 \cdot \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} - 2 \cdot \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} \quad (8)$$

Wuov [34] model pretpostavlja da je slobodna energije međupovršine γ_{sl} jednaka harmonijskoj sredini slobodnih energija površine pojedinih faza γ_s i γ_l koje su međusobno u kontaktu.

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (9)$$

Kad se Wuova pretpostavka uvede u Youngovu jednadžbu definira se izraz za slobodnu energiju površine krutine γ_s uz pretpostavku da je poznata vrijednost γ_{lv} :

$$\gamma_{lv}(1 + \cos\theta) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (10)$$

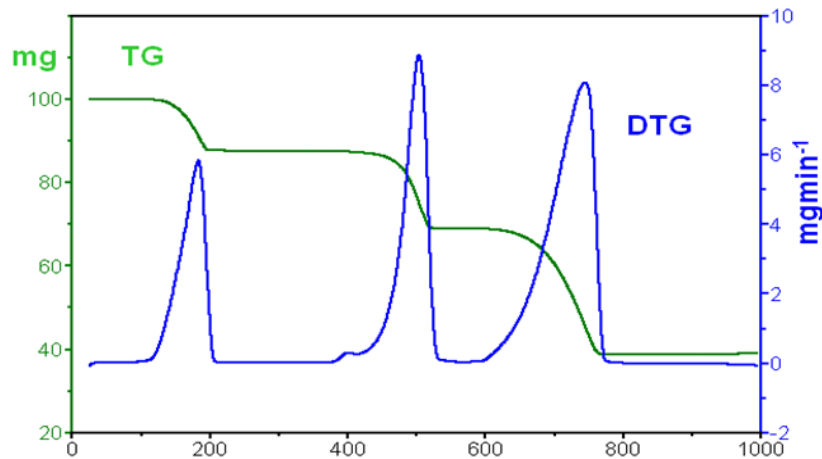
Primjenom modela geometrijske i harmonijske sredine određene su slobodna površinska energija kao i disperzijska, γ^d i polarna, γ^p komponenta slobodne površinske energije polimera polipropilena, termoplastičnog poliuretana i SEBS kopolimera, te polimernih mješavina bez i sa SEBS kompatibilizatorom. Vrijednosti slobodne površinske energije ishodnih polimera PP, TPU i SEBS – korištene su za proračun termodinamičkih parametara adhezije odnosno procjenu interakcija između faza polimerne mješavine. Na osnovi vrijednosti površinskih energija polimernih mješavina različitog sastava procijenit će se utjecaj sastava na površinska svojstva.

2.6.6. Termogravimetrijska analiza, TGA

Termogravimetrijska analiza, TGA ili samo termogravimetrija, TG, je tehnika kod koje se mjeri promjena mase polimera kao funkcija temperature ili vremena pri određenim i kontroliranim uvjetima (atmosfera, temperatura, protok).[35]

TG analiza uključuje kvalitativnu i kvantitativnu analizu koja služi za karakterizaciju polimera, polimernih mješavina i niskomolekulskih komponenata. Osim toga, TGA omogućuje praćenje i kinetičku analizu kemijskih procesa koji se odvijaju prilikom toplinske i termooksidativne razgradnje.

Osnovne komponente instrumenta su električna peć, visoko precizna vaga, posudica na koju se stavlja uzorak koja je obično od platine, aluminijska ili keramička. Metoda se zasniva na mjerenju promjene mase uzorka (masa uzorka je obično oko 10 mg) u funkciji vremena ili temperature i dobiveni rezultati daju kvantitativni opis toplinske stabilnosti materijala. Osim mjerenja promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (dinamička termogravimetrija) ili u ovisnosti o vremenu (izotermna termogravimetrija), instrument također mjeri prvu derivaciju mase uzorka po temperaturi (dm/dT), odnosno po vremenu (dm/dt). Oblik dobivene termogravimetrijske krivulje (slika 2.12) ovisi o uvjetima eksperimenta, odnosno o brzini grijanja, strukturi i masi uzorka, kao i o vrsti plina koji protječe kroz peć. Mjerenja se obično provode u atmosferi dušika, helija ili kisika.



Slika 2.12. TG i DTG termogram

Iz krivulje se može kvantitativno odrediti gubitak mase u materijalu (primjerice punilo, vlaga, hlapljiva komponenta), zatim udio toplinski razgrađene tvari, te raspon temperatura unutar kojih dolazi do promjena.

TGA je iznimno važna tehnika za razvoj materijala i razumijevanje procesa koji se događaju kada je materijal izložen djelovanju topline.

2.6.7. Dinamičko mehanička svojstva

Dinamičko mehanička analiza omogućuje određivanje ovisnosti dinamičkih, mehaničkih i strukturnih svojstava kao što su: kristalnost, molekulska masa, orijentacija molekula, umreženost, omekšavanje i slično, o vanjskim parametrima, odnosno tlaku, temperaturi, vremenu i frekvenciji deformacije, te atmosferskim uvjetima.

U skupinu dinamičko mehaničkih svojstava ubrajaju se: modul pohrane, E' , modul gubitka E'' , te tangens kuta gubitka, $\tan\delta$. Metode koje se koriste za određivanje dinamičko mehaničkih svojstava temelje se na mjerenju odziva, odnosno deformacije materijala, na primijenjeno cikličko naprezanje. Osim toga, treba naglasiti da su vrijednosti vibracijskih parametara kao što su amplituda, frekvencija, te način deformacije kod ovog tipa analize od velike važnosti.

Kod ispitivanja viskoelastičnih svojstava polimernih materijala značajna je metoda dinamičko mehaničke analize kod koje se deformacija i naprezanje mijenjaju sinusoidalno s vremenom.

[36]

Brzina deformacije definirana je frekvencijom, f , (broj ciklusa/sekundi) ili kutnom frekvencijom, $\omega=2\pi f$ (rad/sekundi), a deformacija se može izraziti jednadžbom koja je analogna jednadžbi za jednostavno harmonijsko gibanje:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin \omega t \quad (11)$$

gdje je ε_0 – amplitudna vrijednost deformacije.

Ukoliko se radi o idealno elastičnim materijalima naprezanje se, prema Hooke-ovom zakonu, mijenja po sinusoidalnoj funkciji:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (12)$$

$$\sigma = E \cdot \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (13)$$

Kod idealno elastičnih materijala naprezanje i deformacija su u fazi (jednadžba 13), odnosno funkcije su istog parametra – $\sin \omega t$. Mehanička energija koje se dovodi idealno elastičnom tijelu tijekom naprezanja se akumulira u materijalu, a nastala deformacija je povratna.

U slučaju idealno viskoznih materijala koji slijede Newton-ov zakon, naprezanje je u slučaju cikličke deformacije proporcionalno viskoznosti, η , te brzini deformacije, $d\varepsilon/dt$:

$$\sigma = \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (14)$$

Za razliku od idealno elastičnih materijala, kod idealno viskoznih materijala mehanička energija koja je dovedena naprezanjem u cijelosti se troši na savladavanje unutarnjih trenja, a nastala deformacija je nepovratna. Kada se idealno viskozni materijal izloži cikličkom naprezanju deformacija i naprezanje nisu u fazi jer se naprezanje troši na savladavanje unutrašnjih trenja, te "kasni" za deformacijom, pri čemu je kut kašnjenja 90° . Za idealno viskozne materijale deformacija se mijenja po kosinus funkciji prema izrazu:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \cos \omega t \quad (15)$$

pa je naprezanje dano izrazom:

$$\sigma = \eta \cdot \varepsilon_0 \cos \omega t \quad (16)$$

Polimerni materijali se mogu promatrati kao materijali koji dijelom pokazuju viskozna, a dijelom elastična svojstva, te se zato i nazivaju viskoelastičnim materijalima. U slučaju linearno viskoelastičnih materijala naprezanje se mijenja po sinusnoj funkciji, ali s faznim pomakom, odnosno kutom kašnjenja od $0^\circ < \delta < 90^\circ$, ovisno o udjelu elastične, odnosno viskozne komponente:

$$\sigma = \omega_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (17)$$

gdje je δ kut kašnjenja naprezanja za deformacijom.

$$\sigma = \sigma_0 [\sin \omega t \cdot \cos \delta + \cos \omega t \cdot \sin \delta] \quad (18)$$

Iz jednadžbe (18) vidljivo je da naprezanje uključuje elastičnu komponentu (naprezanje i deformacija su u fazi ($\sigma_0 \cos \delta$)) i viskoznu komponentu (deformacija kasni za naprezanjem za 90°) ($\sigma_0 \sin \delta$).[36]

Viskoelastične funkcije

Primarne viskoelastične funkcije

Primarne viskoelastične funkcije su: modul pohrane, E' , modul gubitka, E'' i tangens kuta gubitka, $\tan \delta$.

Modul pohrane definira se izrazom:

$$E' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \cdot \cos \delta \quad (19)$$

Modul pohrane ili modul krutosti vezan je za elastičnu komponentu, te je proporcionalan pohranjenoj energiji. Osim toga, predstavlja realni dio kompleksnog modula.

Modul gubitka se definira izrazom:

$$E'' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \cdot \sin \delta \quad (20)$$

Modul gubitka je vezan za viskoznu komponentu. Proporcionalan je toplini koja se troši uslijed trenja, te predstavlja imaginarni dio kompleksnog modula.

Kut faznog pomaka predstavlja energiju utrošenu na savladavanje trenja unutar kinetičkih jedinica. Do faznog pomaka dolazi zbog prestrukturiranja i procesa relaksacije u polimernom lancu. Definiran je omjerom modula gubitka i modula pohrane, odnosno jednak je omjeru izgubljene energije uslijed trenja i maksimalne potencijalne energije očuvane u ispitivanom materijalu, definira se prema izrazu:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (21)$$

Sekundarne viskoelastične funkcije

Sekundarne viskoelastične funkcije koje se mogu dobiti DMA analizom obuhvaćaju puzanje, oporavak i modul puzanja.

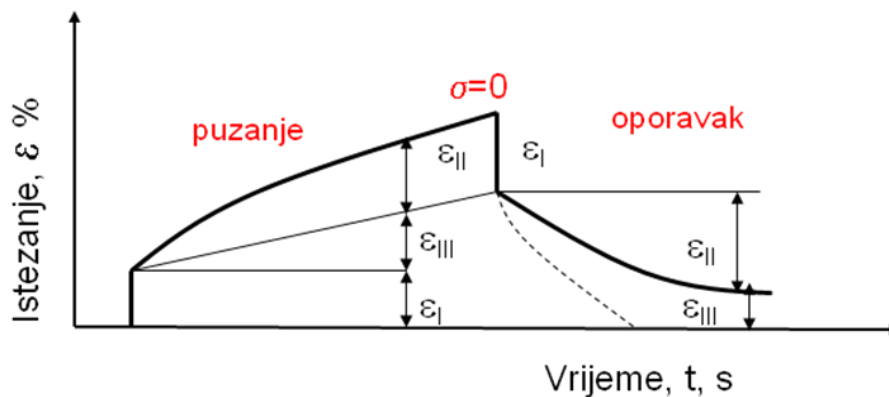
Za primjenu i odabir polimernog materijala od interesa je poznavanje ponašanja polimernog materijala pri konstantnom opterećenju. Fizikalni procesi prestrukturiranja makromolekula uslijed djelovanja konstantnog opterećenja u izotermnim i neizotermnim uvjetima utječu na stabilnost polimernog materijala. Posljedica tih fizikalnih procesa je smanjenje modula puzanja materijala i slabljenje njegovih uporabnih svojstava.

Obzirom da su mehanička svojstva polimera vremenski ovisna, osim praćenja zavisnosti deformacije i naprezanja, bitno je promatrati i promjenu deformacije u vremenu pri konstantnom opterećenju, te promjenu naprezanja s vremenom uz konstantnu deferomaciju materijala. Ove promjene vezane su za već spomenute relaksacije polimernog materijala.[37]

Puzanje predstavlja vremenski ovisnu deformaciju materijala nastalu primijenjenim opterećenjem. Puzanje polimernog materijala raste porastom temperature, jer se dovodjenjem energije javlja gibanje segmenata koje dovodi do konformacijskih promjena glavnog lanca. [38]

Puzanje također raste s vremenom, jer se makromolekule orijentiraju u smjeru djelovanja opterećenja. Materijal koji ima dovoljno vremena za promjenu konformacije zbog primijenjenog opterećenja reagira žilavo. Puzanje ovisi o svojstvima materijala, o temperaturi, vremenu i primijenjenom naprezanju.[39]

Puzanje polimera djelomično je rezultat slabih intermolekulskih sila koje djeluju između segmenata lanca. Stupanj puzanja ovisi o svojstvima materijala, o temperaturi, vremenu i primijenjenom naprezanju. Ako se nakon nekog vremena t ukloni naprezanje, dolazi do povrata deformacije, odnosno oporavka, slika 2.13.



Slika 2.13. Vremenska ovisnost deformacije za viskoelastične materijale pri $\sigma = \text{konst.}$ i $T = \text{konst.}$; puzanje i oporavak materijala

Polimerni materijali su anelastični. Pokazuju elastičnu deformaciju, koja se ostvaruje trenutno i nakon prestanka djelovanja naprežanja, trenutno vraća. Elastična deformacija definirana je jednačbom :

$$\varepsilon_{el} = \frac{\sigma_0}{E_0} \quad (14)$$

gdje je ε_{el} - elastična deformacija, E_0 -Youngov modul elastičnosti, σ_0 -naprežanje.

Viskoelastična deformacija, ε_r , reverzibilna je deformacija. Vezana je uz prestrukturiranje makromolekula i nakon prestanka djelovanja naprežanja nestaje kroz neki vremenski period, a definirana je izrazom:

$$\varepsilon_r = \frac{1}{E_r} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \sigma_0 \quad (15)$$

gdje je E_r -relaksacijski modul, a τ -vrijeme relaksacije.

Plastična, ε_p , je ireverzibilna deformacija koja trajno zaostaje i nakon prestanka djelovanja opterećenja.[37]

Pri većem primijenjenom naprežanju, višoj temperaturi i dužem vremenu opterećenja plastična deformacija je veća. Ona ovisi i o strukturi viskoelastičnog materijala i to kemijskoj, molekulskoj i morfološkoj. Definira se izrazom:

$$\varepsilon_p = \frac{1}{\eta_0} t \sigma_0 \quad (16)$$

gdje je t -vrijeme opterećenja, η_0 -viskoznost.

Ukupna deformacija, ε_{uk} , viskoelastičnih materijala je suma elastične, viskoelastične i plastične deformacije:

$$\varepsilon_{uk} = \left[\frac{1}{E_0} + \frac{t}{\eta_0} + \frac{1}{E_r} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \right] \sigma_0 \quad (17)$$

Modul puzanja, E_C , predstavlja vremensku ovisnost naprezanja i deformacije, te se može prikazati slijedećim izrazom:

$$E_C = \frac{\sigma}{\varepsilon(t, \sigma)} \quad (18)$$

Gdje je $\varepsilon(t, \sigma)$ deformacija nastala djelovanjem konstantnog naprezanja u nekom vremenu t . Iz krivulja modula puzanja u ovisnosti o vremenu na načelu vremensko temperaturne superpozicije (TTS) mogu se konstruirati temeljne krivulje na osnovu kojih se vrši procjena trajnosti materijala.[40]

Vremensko-temperaturna superpozicija

Bolje razumijevanje viskoelastičnih svojstava materijala daju temeljne krivulje. Temeljne krivulje prikazuju viskoelastična svojstva materijala pri odabranoj referentnoj temperaturi kroz prošireno područje. Temeljne krivulje konstruiraju se na temelju vremensko – temperaturne superpozicije, TTS-a. Prema vremensko-temperaturnoj superpoziciji utjecaj povećanja vremena opterećenja (ili smanjenja frekvencije) na mehanička svojstva materijala jednak je povećanju temperature.

Vremensko-temperaturna superpozicija temelji se na principu jednakosti između vremena (frekvencije) i temperature, odnosno viskoelastičnog odgovora materijala danog na nekoj temperaturi T_1 u vremenu t_1 (ili frekvenciji ω_1) koji ima istu vrijednost na nekoj drugoj temperaturi T_2 i drugom vremenu t_2 (ili frekvenciji ω_2). Uslijed izmjenjivosti utjecaja temperature i frekvencije, mjerenja deformacijskih svojstava provedena na različitim frekvencijama i temperaturama postaju kompatibilna i vrijednosti dobivene na frekvencijama i temperaturama mogu biti preračunate za druge frekvencije i temperature. Princip

superpozicije temelji se na pretpostavci da se procesi uključeni u molekulske relaksacije dešavaju brže na višim temperaturama.

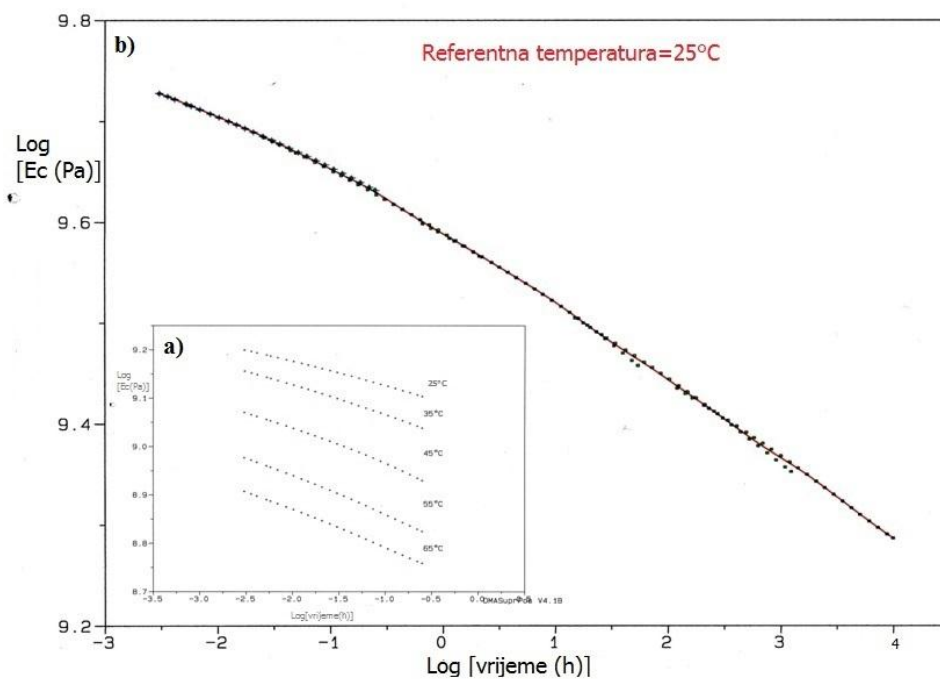
Vremenski omjer t_2/t_1 isključivo je funkcija temperaturnog odnosa T_1/T_2 , što znači da utjecaj promjene temperature možemo kompenzirati dodajući vremenskoj skali odgovarajući faktor pomaka, a_T . Ovaj princip je matematički opisan jednačinom (19) i prikazan slikom 2.14.

$$E_c(T_1, t_1) = E_c(T_2, t_1 / a_T) \quad (19)$$

Pri tome je veza između t i t_1 opisana izrazom

$$\frac{t_1}{t} = a_T(T) \quad (20)$$

Gdje je $a_T(T)$ - faktor pomaka za temperaturu T , a $a_T(T_1)=1$



Slika 2.14. Primjer vremensko-temperaturne superpozicije

Faktor pomaka, a_T , neophodan za predviđanje ponašanja materijala može biti dobiven eksperimentalno ili računski na osnovu promjene slobodnog volumena s temperaturom. Postoje dva modela kojima se izračunava faktor pomaka, Williams-Landel-Ferry, WLF, model i Arrhenius-ov model.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Ispitivanja su provedena s termoplastičnim poliuretanom (TPU), Desmopan 588 E, proizvođač Bayer AG., Njemačka, gustoće 1.2 g/cm^3 , poliesterskog tipa s tvrdim segmentom dobivenim reakcijom 1,4-butadiola i 4,4-difenilmetan diizocijanata; izotaktnim polipropilenom (PP), Moplen HP 500 N, proizvođač Basell Njemačka, gustoće 0.9 g/cm^3 , MFR=12g/10min. (230°C/2.16 kg), te stiren-etilen/butilen-stiren triblok kopolimerom grafitiranim s maleinskim anhidridom (SEBS), Kraton FG 1901 X, proizvođač Kraton Polymers, Shell Co., Njemačka. SEBS sadrži 2 mas. % maleinskog anhidrida te ima omjer stiren/etilen-butilen 28/72.

3.2. Priprema mješavina

Priprema čistih komponenata, mješavina TPU/PP bez i s SEBS-om kao kompatibilizatorom provedena je u laboratorijskom dvopužnom ekstruderu, Rondol 21mm LAB TWIN, uz temperaturni profil ekstrudera 170/180/180/200/200/200°C uz frekvenciju vrtnje 60 okretaja/min. Ispitna tijela čistih komponenata i mješavina dobivena su prešanjem granulata u kalupu na klasičnoj preši Dake Model 44-246 pri temperaturi od 180°C. Sastav istraživanih mješavina prikazan je u tablici 1.

Tablica 1. Sastav ispitivanih mješavina

Uzorak	TPU [mas.%]	PP [mas.%]	SEBS [mas.%]
PP 100/0	-	100	-
PP/SEBS 100/5	-	100	5
TPU/PP 20/80	20	80	-
TPU/PP/SEBS 20/80/5	20	80	5
TPU/PP 50/50	50	50	-
TPU/PP/SEBS 50/50/5	50	50	5
TPU/PP 80/20	80	20	-
TPU/PP/SEBS 80/20/5	80	20	5
TPU/SEBS 100/5	100	-	5
TPU 100/0	100	-	-

3.3. Provedena ispitivanja

3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC

Toplinska svojstva čistih komponenata i polimernih mješavina TPU/PP i TPU/PP/SEBS istražena su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), na uređaju Mettler Toledo DSC 822^e u inertnoj struji dušika uz protok od 40ml/min. Masa uzoraka iznosila je 9-13 mg. Ispitivanja su provedena u dva ciklusa zagrijavanja-hlađenja u temperaturnom području - 150°C do 200°C pri brzini 10°C/min.

DSC mjerenja provedena su prema metodi:

1. Čiste komponente, TPU/PP i TPU/PP/SEBS zagrijane su od 25°C do 200°C brzinom zagrijavanja od 10°C/min
2. Uzorci su držani na temperaturi od 200°C u vremenu od 5 minuta kako bi se poništila toplinska povijest pripreme uzorka

3. Hlađenje od 200°C do -150°C primjenom tekućeg dušika kao rashladnog medija
4. Uzorci su držani na temperaturi od -150°C u vremenu od 2 minute
5. Zagrijavanje uzoraka od -150°C do 25°C, brzinom zagrijavanja od 10°C/min

Iz krivulja dobivenih u drugom ciklusu (zagrijavanje/hlađenje) određene su vrijednosti tališta, T_m , kristališta, T_k , entalpije taljenja, ΔH_m , entalpije kristalizacije, ΔH_k , i postotak kristalizacije, λ_k .

3.3.2. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva, prekidna čvrstoća, prekidno istezanje i granica razvlačenja čistih komponenata i TPU/PP bez i s kompatibilizatorom SEBS-a, provedena su na univerzalnom uređaju za mehanička ispitivanja Zwick 1445 pri sobnoj temperaturi uz brzinu ispitivanja od 50mm/min. Za svaki uzorak provedeno je pet mjerenja, a rezultat predstavlja prosječnu vrijednost tih mjerenja.

3.3.3. Infracrvena spektrometrija uz Fourierovu transformaciju, FTIR

Infracrvena spektrometrija uz Fourierovu transformaciju, ATR-FTIR provedena je na uređaju Perkin Elmer, Spectrum One, Massachusetts, SAD.

Uzorci su snimljeni kao krutine ATR-FTIR-om s prigušenom totalnom refleksijom, ATR-om. FTIR spektri dobiveni su na osnovu 4 pretraživanja pri rezoluciji od 4 cm^{-1} , stoga dobiveni spektri predstavljaju njihovu srednju vrijednost.

3.3.4. Morfološka struktura

Elektronska pretražna mikroskopija, SEM

Uvid u morfološku strukturu čistih polimera, mješavina TPU/PP bez i s SEBS-om dobivena je elektronskim pretražnim mikroskopom, Tescan, VEGA 3, analizom površina presvučenih zlatom.

3.3.5. Kontaktni kut

Kontaktni kut čistih komponenata, TPU, PP, SEBS-a, mješavina TPU/PP bez i s kompatibilizatorom određen je na instrumentu DataPhysics OCA 20 Instruments GmbH. Određivane su površinske karakteristike ispitivanih materijala uz pomoć poznatih vrijednosti slobodne energije površine vode, formamida i dijodometana. Veličina kapi iznosila je $2\mu\text{m}$, a vrijeme stabilizacije kapi 10 s. Energija površine izračunata je prema tri modela: Owens-Wendt, Wu, te kiselinško-baznim modelom.

3.3.6. Termogravimetrijska analiza, TGA

Toplinska postojanost uzoraka čistih komponenata i TPU/PP mješavina bez i s kompatibilizatorom SEBS-om ispitana je termogravimetrijskom analizom, TGA analizatorom Q500 tvrtke TA Instruments. Masa uzorka bila je oko 10 mg, a mjerenja su provedena u inertnoj atmosferi dušika uz protok od 60 ml/min pri brzini zagrijavanja od $10^\circ\text{C}/\text{min}$, u temperaturnom području od 25°C do 700°C .

3.3.7. Dinamičko mehanička analiza

Dinamičko mehaničkom analizom pomoću dinamičko mehaničkog analizatora, DMA 983, proizvođača TA Instruments određene su sekundarne viskoelastične funkcije: puzanje, oporavak i modul puzanja,

Sekundarne viskoelastične funkcije, puzanje, oporavak i modul puzanja, za čiste komponente, TPU/PP mješavine bez i s kompatibilizatorom, određene su pri konstantnom naprežanju na temperaturama 25°C , 35°C , 45°C , 55°C i 65°C . Uzorci su podvrgnuti programiranom ciklusu opterećenja i rasterećenja u vremenu od 15 minuta. Nakon svakog ciklusa opterećenja/rasterećenja temperatura je povišena za 10°C i prije novog ciklusa uravnotežena kroz period od 15 minuta. Na osnovu mjerenja ovisnosti modula puzanja, E_c , o vremenu pri navedenim temperaturama, prema načelu vremensko-temperaturne superpozicije TTS, i pomakom svih ostalih izotermnih krivulja E/t duž vremenske osi konstruirane su temeljne krivulje na referentnoj temperaturi $T_{\text{ref}}=25^\circ\text{C}$.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Toplinska svojstva

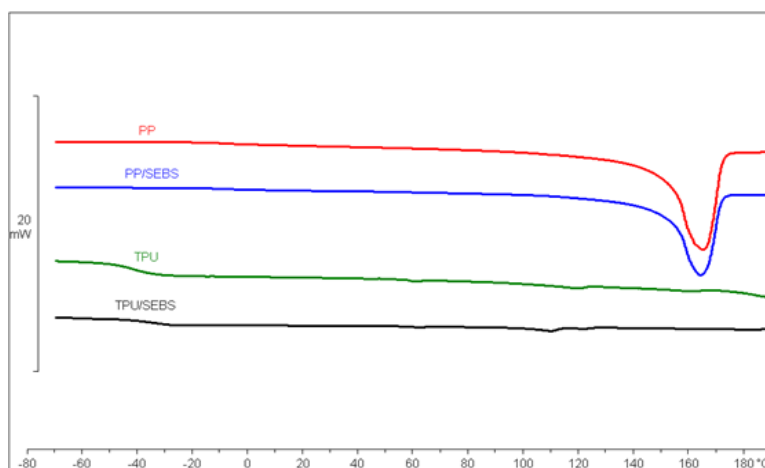
4.1.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC

Iz DSC termograma dobiveni su karakteristični toplinski prijelazi čistih komponenata, TPU i PP, njihovih mješavina, TPU/PP, bez i s dodatkom kompatibilizatora SEBS-a, TPU/PP/SEBS. Određeni su fazni prijelazi staklišta, T_g , talište, T_m , i kristalište, T_k , entalpija taljenja, ΔH_m , entalpija kristalizacije, ΔH_k kao i stupanj kristalnosti, λ_k . Rezultati DSC analize ispitivanih materijala prikazani su na slikama 4.1.-4.4, karakteristične vrijednosti dobivene iz DSC krivulja prikazane su u tablici 2. Udio kristalnosti izračunat je iz omjera toplinskog toka dobivenog iz endoterma, ΔH_m i toplinskog toka 100 % kristalnog PP-a, $\Delta H_m^{100}(PP)$, prema izrazu:

$$\lambda_k (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100}(PP)} \times 100 \quad (21)$$

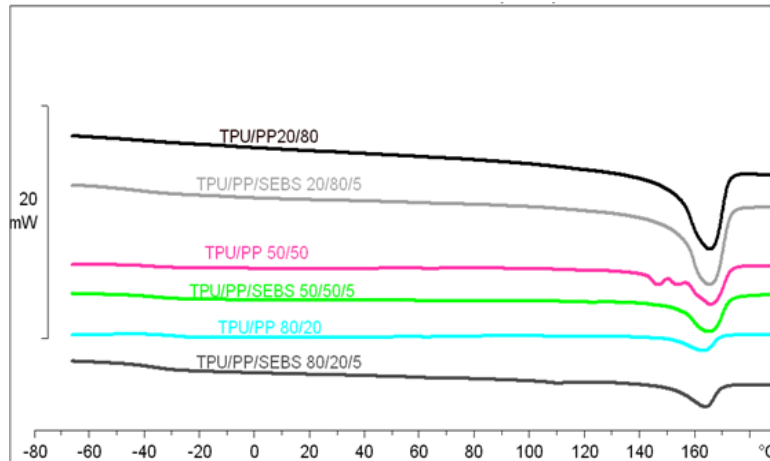
Entalpija taljenja 100 % kristalnog PP-a, $\Delta H_m^{100}(PP)$, prema istraživanju Wunderlich-a iznosi 165.0 Jg^{-1} [41,42] I ova vrijednost uzeta je kod izračuna % -tka kristalnosti za sve analizirane TPU/ PP mješavine bez i s dodatkom SEBS-a kao kompatibilizatora.

Slike 4.1 i 4.2 prikazuju DSC krivulje promjene tališta i kristališta za čisti TPU i PP bez i s dodatkom SEBS-a kao kompatibilizatora.



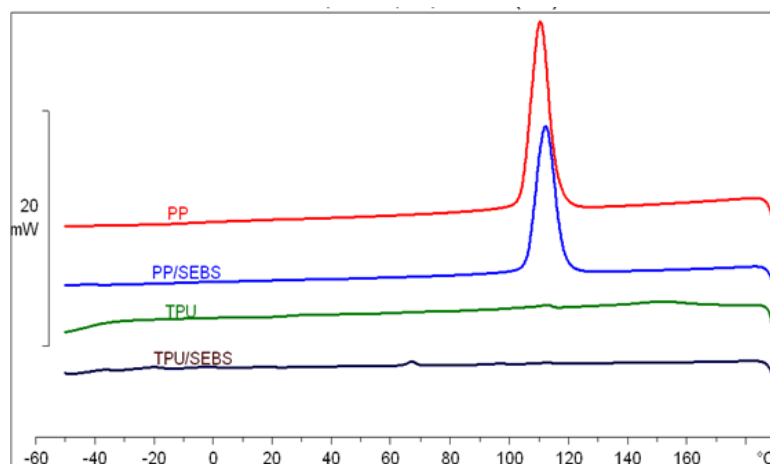
Slika 4.1. Promjena tališta TPU i PP bez i s kompatibilizatorom

Čisti PP pokazuje talište na 164.9 °C dok mu se dodatkom SEBS talište lagano pomiče na 163.9 °C (slika 4.1.). Kod svih mješavina je uočeno povećanje vrijednosti T_m . Endotermi taljenja se proširuju, te blago smanjuju s povećanjem udjela TPU-a. To je rezultat razlike u veličini kristala i različitog stupnja savršenosti kristala kao posljedica dodatka amornog TPU-a (slika 4.2.)

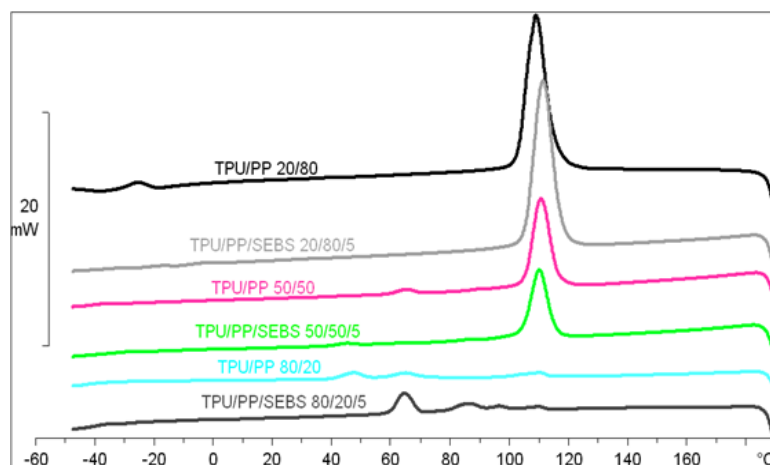


Slika 4.2. Promjena tališta TPU/PP mješavina s i bez kompatibilizatora

Slika 4.3. prikazuje promjenu kristališta dodatkom SEBS-a kod čistih komponenti i kod mješavina (slika 4.4.). S obzirom da TPU nije kristalni polimer, kod njega se ni ne uočava temperatura kristališta. Kod PP se vidi pomak temperature kristalizacije na višu temperaturu, 112.3 °C, što je i prikazano u tablici 3.



Slika 4.3. Promjena kristališta TPU i PP-a bez i s kompatibilizatorom



Slika 4.4. Promjena kristališta TPU/PP mješavina bez i s kompatibilizatorom

Vidljiv je pomak vrijednosti temperature kristalizacije na niže vrijednosti kod TPU/PP mješavina dodatkom SEBS kompatibilizatora (slika 4.4.), jer lanci polipropilena koji su isprepleteni lancima SEBS-a nemaju dovoljno prostora da bi zauzeli pravilnu i uređenu strukturu.

Utjecaj SEBS blok kopolimera na staklište, T_g , TPU/PP mješavina prikazan je u tablici 3. Rezultati pokazuju porast staklišta PP-a i TPU-a dodatkom SEBS kompatibilizatora.

Tablica 2. Toplinska svojstva ispitivanih uzoraka

UZORAK	$T_{g,TPU}$ [°C]	$T_{g,PP}$ [°C]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_k [°C]	ΔH_k [J/g]	χ [%]
PP	/	-9.8	164.9	60.8	111.1	72.2	36.8
PP/SEBS	/	-8.2	163.9	40.9	112.8	54.1	24.8
TPU/PP 20/80	-45.8	-9.5	164.9	58.3	112.1	70.5	35.3
TPU/PP/SEBS 20/80/5	-45.2	-9.3	165.2	49.2	112.1	62.7	29.8
TPU/PP 50/50	-40.4	-6.5	165.7	24.2	110.9	31.4	7.4
TPU/PP/SEBS 50/50/5	-36.7	-6.2	165.2	22.8	110.5	22.9	13.8
TPU/PP 80/20	-38.2	/	162.5	14.2	111.3	15.0	9.1
TPU/PP/SEBS 80/20/5	-36.8	/	163.6	13.6	64.5	6.1	9.1
TPU	-41.9	/	/	/	/	/	/
TPU/SEBS	-36.0	/	/	/	/	/	/

N/A* - nemogućnost očitavanja vrijednosti

Čisti polipropilen pokazuje vrijednost staklišta oko -9.8°C . Dodatkom SEBS-a polipropilenu dolazi do pomaka staklišta prema višim vrijednostima (-8.2°C) u usporedbi s čistim polipropilenom. Takav pomak staklišta ukazuje na interakcije koje potječu od zapletanja lanaca polipropilena i lanaca etilen – butilena iz SEBS-a.

Čisti TPU ima staklište približno na -41.9°C . Dodatkom PP-a u čisti TPU dolazi do porasta staklišta TPU-a što je vezano za smanjenje pokretljivosti lanaca mekog segmenta TPU-a (Tablica 3).[43,44]

Analizom rezultata vidljiv je pomak staklišta TPU-a dodatkom SEBS-a prema višim vrijednostima (-36.9°C) i koje odgovara mekom segmentu TPU-a.

U mješavini s većim udjelom TPU-a, staklište PP-a bilo je nemoguće očitati iz DSC krivulja (TPU/PP 80/20 i TPU/PP/SEBS 80/20/5). Vrijednosti staklišta mješavina s kompatibilizatorom (TPU/PP/SEBS) su veće u odnosu na čisti TPU i PP kao i usporedno s njihovim mješavinama (TPU/PP) bez SEBS-a (tablica 3.). Takvo ponašanje ukazuje na bolju kompatibilnost TPU-a i PP-a dodatkom SEBS-a kao kompatibilizatora. Iz vrijednosti entalpije kristalnosti kao i stupnja kristalnosti mješavina vidljivo je smanjenje vrijednosti kristalnosti s većim sadržajem amorfne TPU-a. Krivulje na slikama 4.3 i 4.4, te vrijednosti u tablici 3 pokazuju da dodatak TPU-a polipropilenu smanjuje intenzitet i širinu pika kristalizacije zbog visokog udjela amorfne faze. Dodatkom SEBS-a TPU/PP mješavinama dodatno smanjuje vrijednosti entalpije kristalizacije kao i stupanj kristalnosti u odnosu na mješavine bez dodatka kompatibilizatora (TPU/PP). Izraženije sniženje kristalnosti vidljivo je u mješavinama s većim udjelom TPU-a, zbog njegove amorfne strukture. Kod procesa taljenja segmenti amorfne faze dinamičkim tečenjem prelaze u kristalnu fazu PP-a i narušavaju strukturu kristalne faze, što može imati za posljedicu smanjenje kristalnosti.[45] To upućuje na postojanje PP faze rastopljene u mekom segmentu poliuretana, te na taj način dolazi do smanjene mobilnosti lanaca TPU-a. S obzirom da je uočen i pomak staklišta PP-a na niže temperature, onda se na osnovu vrijednosti staklišta TPU/PP mješavina može zaključiti da je došlo do poboljšanja mješljivost, odnosno do djelomične mješljivosti između TPU-a i PP-a. Također, povećanjem udjela TPU u mješavinama TPU/PP dolazi do smanjenja tališta PP-a zbog rasta manjih nepravilnih kristala s većom veličinom distribucije. Općenito, vrijednost temperatura taljenja kristalnih polimera se može povezati s veličinom i savršenom uređenošću kristalnih jedinica, odnosno što je viša temperatura taljenja veća je i uređenost u strukturi

polimera. Očito je da dodatak amorfnog TPU-a smanjuje uređenost strukture PP-a, zbog čega i dolazi do smanjenja temperature taljenja.

Iz vrijednosti T_k PP-a vidljivo je smanjenje vrijednosti dodatkom TPU-a zbog pada mobilnosti i usporedne difuzije PP lanaca, zbog čega dolazi do odgođene kristalizacije. Promjene T_k i ΔH_k potvrđuju smanjenje kristalnosti u mješavinama s većim udjelom TPU.

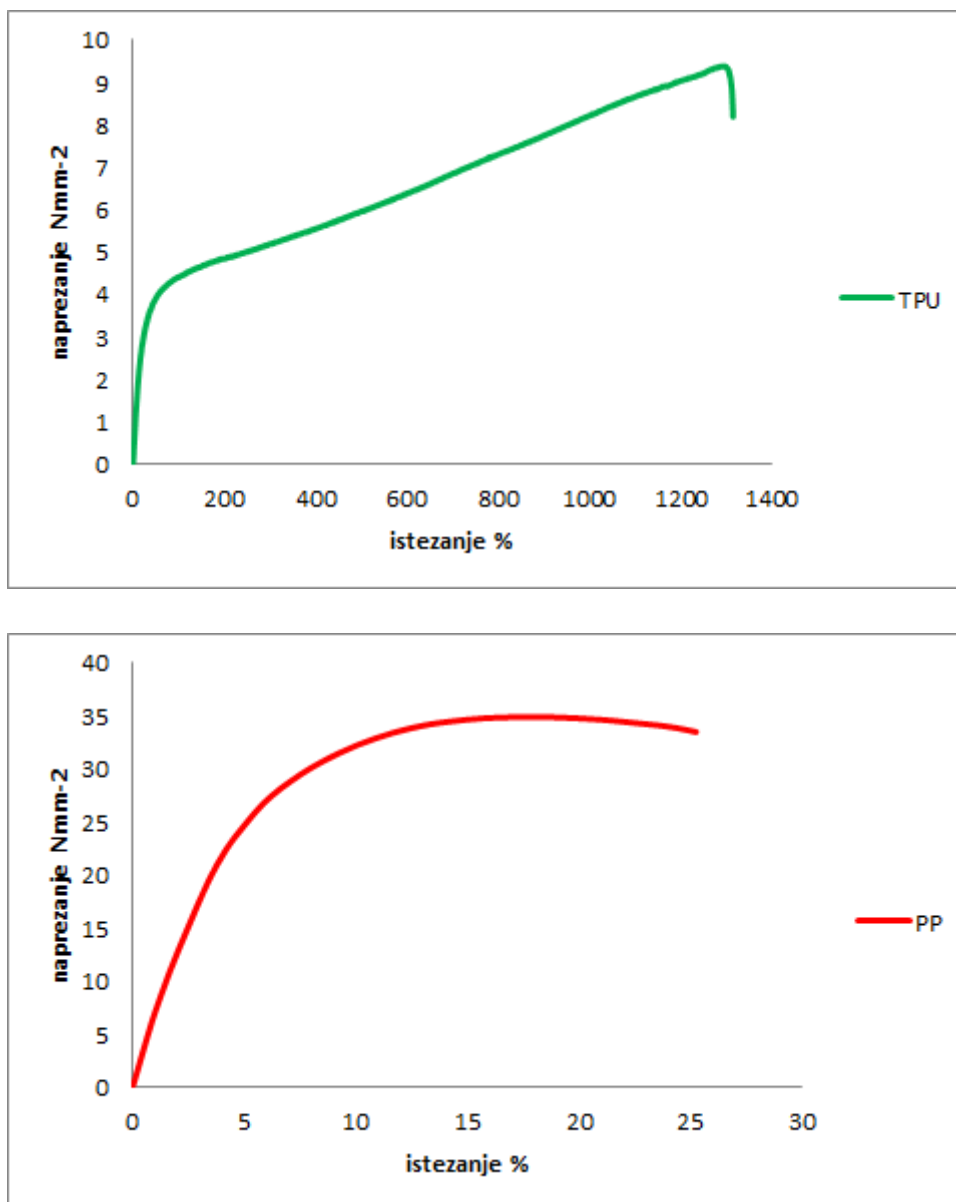
Dodatkom SEBS-a kao kompatibilizatora u mješavine TPU/PP uočava se pad kristalnosti kompatibiliziranih mješavina u odnosu na nekompatibilizirane.

4.2. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva, prekidna čvrstoća σ , prekidno istezanje ε i rastezni modul E, daju uvid u utjecaj SEBS-a kao kompatibilizatora.

Rezultati mehaničkih svojstava čistih polimera, njihovih mješavina bez i s kompatibilizatorom (TPU/PP/SEBS) prikazani su na slikama 4.5. do 4.10, te su sumarni podaci prikazani u tablici 3.

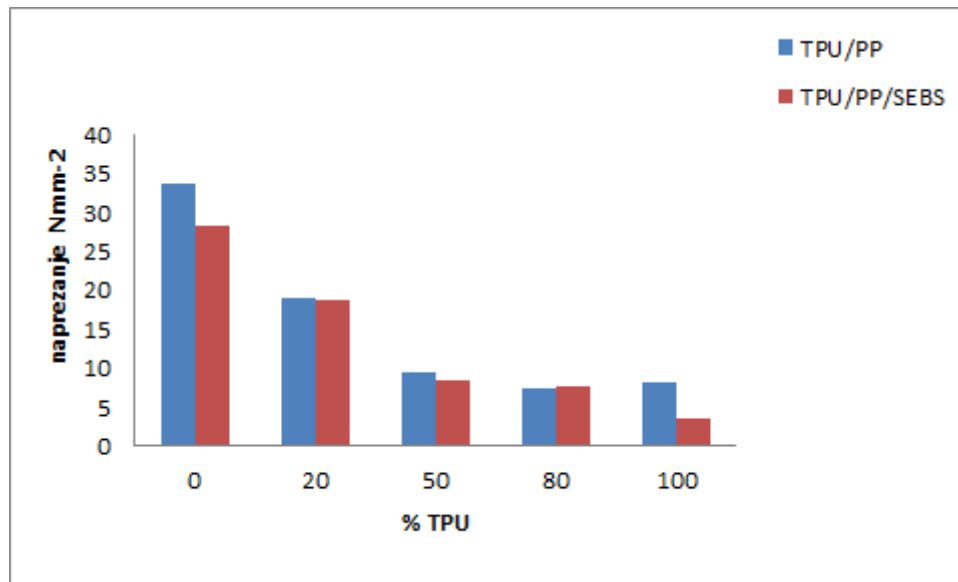
Krivulja naprezanje-istezanje za čisti TPU (slika 4.5a) prikazuje tipično ponašanje elastomera, dolazi do konstantnog porasta naprezanja i posebno istezanja do točke prekida. Za razliku od krivulje dobivene za čisti TPU, krivulja naprezanje-istezanje čistog PP-a (slika 4.5.b), koji je tvrdi termoplastični polimer (plastomer), pokazuje daleko veće vrijednosti prekidne čvrstoće i malu vrijednost prekidnog istezanja. S obzirom na oblik krivulje možemo zaključiti da se radi o izotaktnom PP s odgovarajućim stupnjem kristalnosti. Kod PP-a dolazi do prekida nakon točke popuštanja. Točka prekida se pojavljuje pri većem naprezanju (33.48 Nmm^{-2}) u usporedbi s točkom prekida TPU-a, a vrijednost rasteznog modula je puno veća u odnosu na TPU.



Slika 4.5. Krivulja naprežanje-istežanje: a) TPU, b) PP

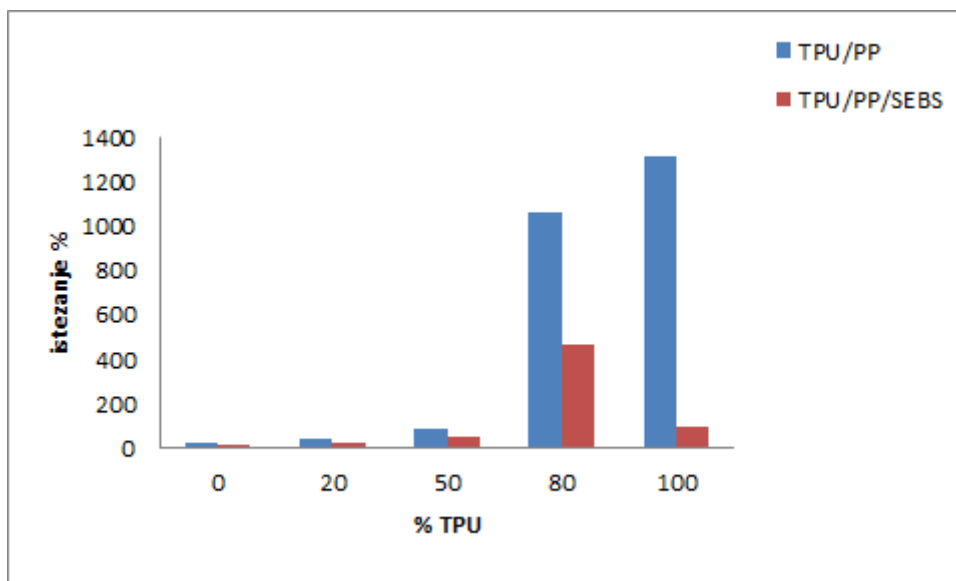
Mješavine TPU/PP (slika. 4.6-4.8) s manjim udjelom PP-a pokazuju točku prekida (σ) na nižim vrijednostima u odnosu na čisti PP, odnosno na višim vrijednostima u odnosu na čisti TPU. Dodatak polipropilena poliuretanu značajno smanjuje prekidno istežanje u mješavinama TPU/PP, što je i za očekivati obzirom da se radi o polipropilenu kao plastomeru. Rastezni modul E, je veći što je veći udio PP-a u mješavinama TPU/PP te dodatno raste dodatkom SEBS-a. Razlog takvom ponašanju su interakcije koje se događaju između lanaca polipropilena i SEBS-a kao kompatibilizatora.

Općenito su mehanička svojstva poliuretanskih mješavina uvjetovana stupnjem kristalnosti polimera, njegovom morfologijom kao i svojstvima na međupovršini.



Slika 4.6. Ovisnost naprezanja o sastavu polimerne mješavine TPU/PP i TPU/PP/SEBS

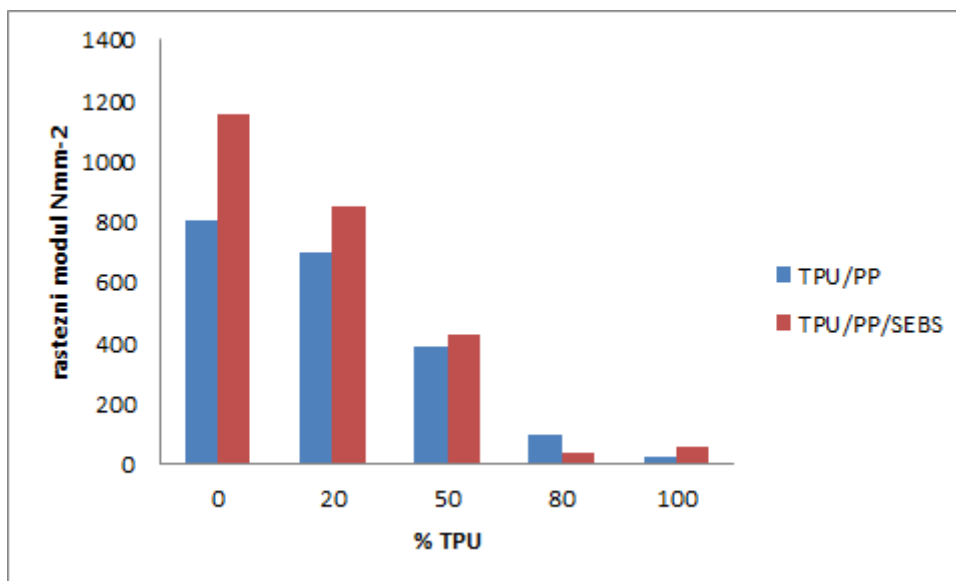
Granica razvlačenja binarnih mješavina TPU/PP opada povećanjem udjela TPU (slika 4.6). To je posljedica nekompatibilnosti TPU i PP. S obzirom da su TPU i PP djelomično mješljivi, u mješavini TPU/PP dolazi do slabe penetriranosti čestica diskontinuirane faze u polimernoj matici i određenog stupnja aglomeracije. Sve to uzrokuje slabu adheziju na međupovršini TPU/PP. Kao posljedica svega navedenog prijenos naprezanja kroz matricu nije dobar, zbog čega slabe mehanička svojstva mješavine TPU/PP.



Slika 4.7. Ovisnost istezanja o sastavu polimerne mješavine TPU/PP i TPU/PP/SEBS

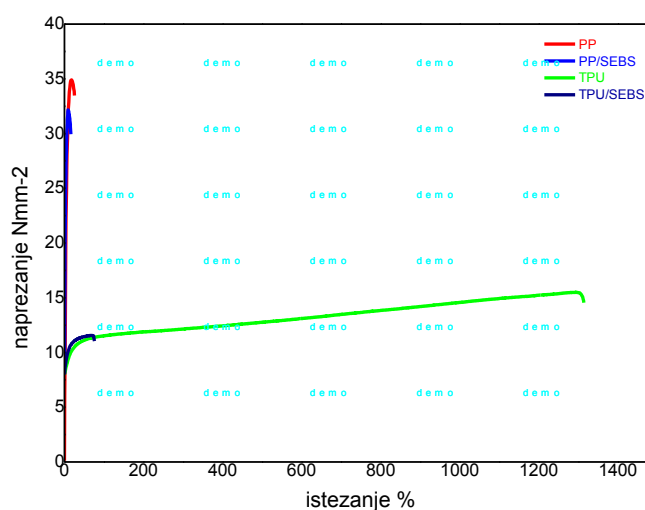
Iz prikaza na slici 4.7. vidljivo je da kod čistog PP-a dolazi do znatno manjeg istezanja u odnosu na čisti TPU. Porastom udjela PP-a u mješavinama TPU/PP dolazi do smanjenja istezanja, koje je najmanje kod mješavine TPU/PP 20/80. Razlog takvog ponašanja je činjenica da je TPU elastičniji u odnosu na PP, te miješanjem tih dviju komponenti dolazi do smanjene pokretljivosti lanaca poliuretana zbog ugrađivanja polipropilenskih lanaca u strukturu poliuretana. Pritom se smanjuje fleksibilnost, a posljedica toga je smanjeno istezanje mješavina s većim udjelom PP.

Vidljivo je da se prekidna čvrstoća smanjuje smanjenjem udjela PP (slika 4.8). Naime, prekidna čvrstoća je tim veća što je veći stupanj kristalnosti. Kako je pokazano u tablici 3 stupanj kristalnosti mješavina TPU/PP raste dodatkom PP-a. Stoga i vrijednost prekidne čvrstoće raste dodatkom PP-a.



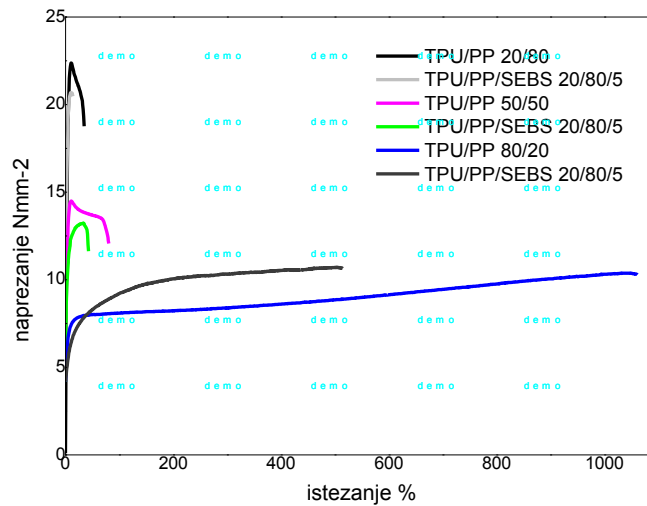
Slika 4.8. Ovisnost rasteznog modula o sastavu mješavina TPU/PP i TPU/PP/SEBS

Usporede li se te vrijednosti s kompatibiliziranim mješavinama, uočava se smanjenje vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja dodatkom SEBS kao kompatibilizatora, dok vrijednosti rasteznog modula rastu. Razlog porasta vrijednosti rasteznog modula vezan je za veći stupanj kristalnosti kompatibiliziranih TPU/PP mješavina. Naime, između PP lanaca i lanaca SEBS-a dolazi do interakcija koje povećavaju stupanj kristalnosti, pa je i utjecaj kompatibilizatora izraženiji u mješavinama s polipropilenskom matricom. Kao posljedica nastajanja uredene strukture, dolazi do porasta vrijednosti E, s izuzetkom mješavine TPU/PP 80/20.



Slika 4.9. Krivulje naprezanje-istezanje za TPU i PP s i bez kompatibilizatora

Smanjenje prekidnog napreznja i istežanja je posljedica slabih interakcija između komponenata PP i TPU, što je prikazano na slikama 4.6-4.8. Djelovanje kompatibilizatora na promjenu mehaničkih svojstava odnosno prekidnu čvrstoću jače je izraženo kod mješavina sa polipropilenskom matricom (slika 4.10.)



Slika 4.10. Krivulje naprežanje-istežanje za mješavine TPU/PP s i bez kompatibilizatora

Provedena ispitivanja mehaničkih svojstava ukazuju na kompatibilizirajuće djelovanje SEBS blok kopolimera u mješavinama TPU/PP. Stoga su rezultati mehaničkih ispitivanja TPU/PP mješavina posljedica djelomične mješljivosti poliuretanske i polipropilenske komponente.

Tablica 3. Rezultati mehaničkog ispitivanja čistih komponenti, njihovih mješavina TPU/PP s i bez kompatibilizatora

Uzorak	σ [Nmm ⁻²]	ϵ [%]	E [Nmm ⁻²]
PP	33.48	25.25	805.80
PP/SEBS	28.03	11.98	1153.6
TPU/PP 20/80	18.76	34.65	695.40
TPU/PP/SEBS 20/80/5	18.69	23.63	848.53
TPU/PP 50/50	9.47	80.46	388.90
TPU/PP/SEBS 50/50/5	8.44	46.00	426.63
TPU/PP 80/20	7.34	1061.06	93.60
TPU/PP/SEBS 80/20/5	7.59	466.90	32.53
TPU	8.18	1313.85	20.30
TPU/SEBS	3.48	89.49	52.47

4.3. Infracrvena spektroskopija, FTIR-ATR

U radu je i istražen i utjecaj SEBS-a kao kompatibilizatora na promjene u kemijskoj strukturi, mjerenjem FTIR-ATR tehnikom.

Dobiveni FTIR-IR spektri PP-a, prikazani su na slici 4.11-4.12, te su vidljive apsorpcijske vrpce karakteristične za vibracije –OH- skupine na 3291 cm^{-1} , –CH₂- lanaca na 2911 cm^{-1} , karbonilnu skupinu na 1737 cm^{-1} , izopropilensku skupinu –C(CH₃)₂ - na 1372 cm^{-1} .

Nakon dodatka SEBS-a, ne uočavaju se nove apsorpcijske vrpce, niti se mijenja intenzitet postojećih. Uz sve navedene vrpce, dolazi još do pojace vrpce na 695 cm^{-1} koja je karakteristična za benzensku jezgru koja potječe od stirena u kopolimeru stiren/etilen-butadien/stiren.

Dobiveni FTIR-IR spektri za TPU, pokazuju apsorpcijske vrpce na 3296 cm^{-1} , 1729 cm^{-1} , $1527\text{--}1218\text{ cm}^{-1}$ koje se pripisuju vezama u uretanskoj skupini.

Apsorpcijske vrpce pri frekvencijama od 1696 cm^{-1} odgovaraju karbonilnim skupinama - C=O u uretanskoj skupini vezane vodikovim vezama, dok apsorpcijska vrpca pri 1729 cm^{-1} karakteristična za slobodne –C=O skupine u uretanskoj skupini. Vrpca koja se uočava pri 3296 cm^{-1} odnosi se na nevezane –NH skupine, dok vrpce na $1527\text{--}1218\text{ cm}^{-1}$ odgovaraju – C-O-C- fragmentima.

Apsorpcijske vrpce pri 1072 cm^{-1} i 1100 cm^{-1} vezane su za vibracije u poliolu.

Dodatkom SEBS-a, ne dolazi do pojave novih apsorpcijskih vrpce što znači da SEBS nije utjecao na strukturu TPU. Uočava se jedino ugradnja benzenske jezgre u strukturu SEBS-a pri valnoj duljini od 695 cm^{-1} .

U mješavini TPU/PP 20/80 se gubi apsorpcijska vrpca pri 3296 cm^{-1} , pojačava se intenzitet vrpce u području 2916 cm^{-1} koji odgovara - CH₂ – lancu, koji potječe od PP, zatim u području karbonilne skupine na približno 1737 cm^{-1} , te se smanjuju intenziteti od $2016\text{--}805\text{ cm}^{-1}$ dodatkom PP-a. Također se ne uočavaju nove skupine koji bi upućivale na promjenu kemijske strukture TPU-a ili PP-a miješanjem istih.

Kod mješavine TPU/PP 50/50 je vidljiv očekivan utjecaj povećanja udjela komponenti u mješavini. Usporedbom sa mješavinom TPU/PP 20/80, izraženiji je utjecaj lanca TPU-a.

Apsorpcijske vrpce su približno pri istim vrijednostima, ali intenziteti su se značajno promijenili.

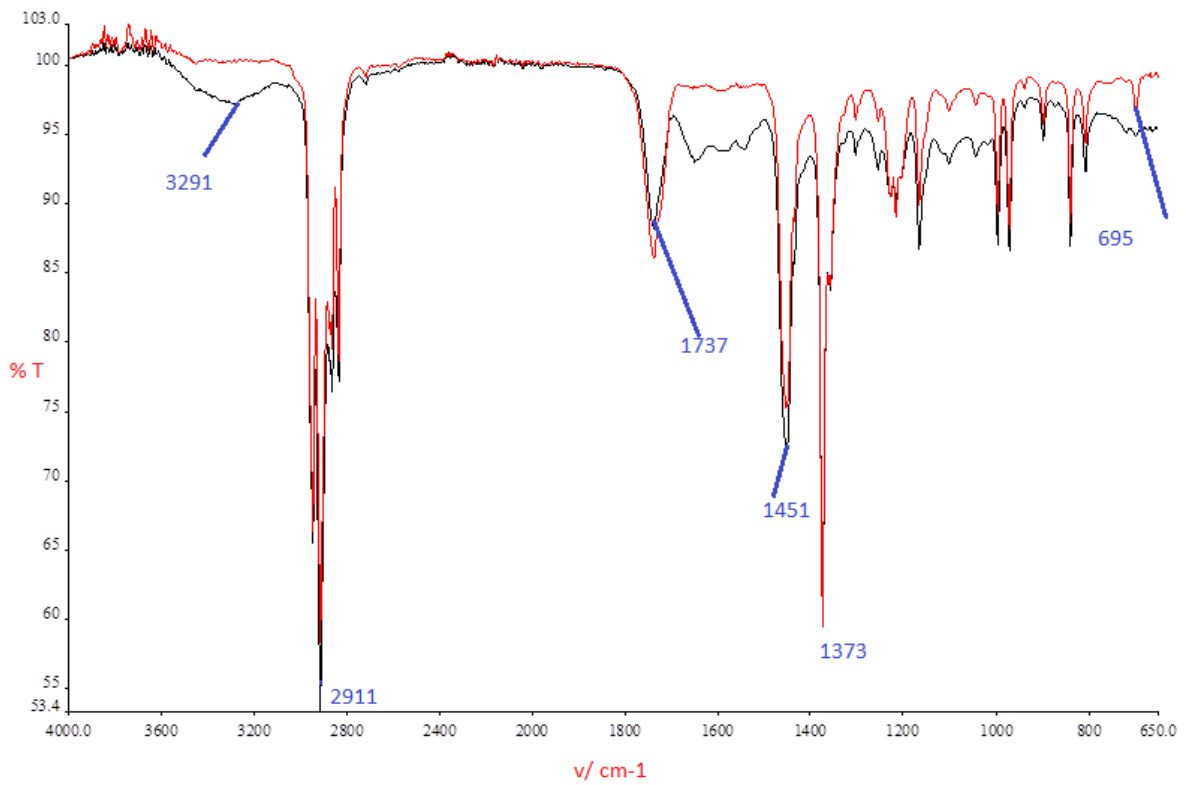
Dodatkom SEBS-a u mješavinu TPU/PP 50/50 također ne nastaju nove apsorpcijske vrpce.

Analizom mješavine TPU/PP 80/20, kao što je očekivano s obzirom na udio TPU-a, izraženije su apsorpcijske vrpce koje potječu od TPU, kao što su 3296 cm^{-1} , 1696 cm^{-1} i na $1527\text{-}1218\text{ cm}^{-1}$ od -C-O-C- fragmentima.

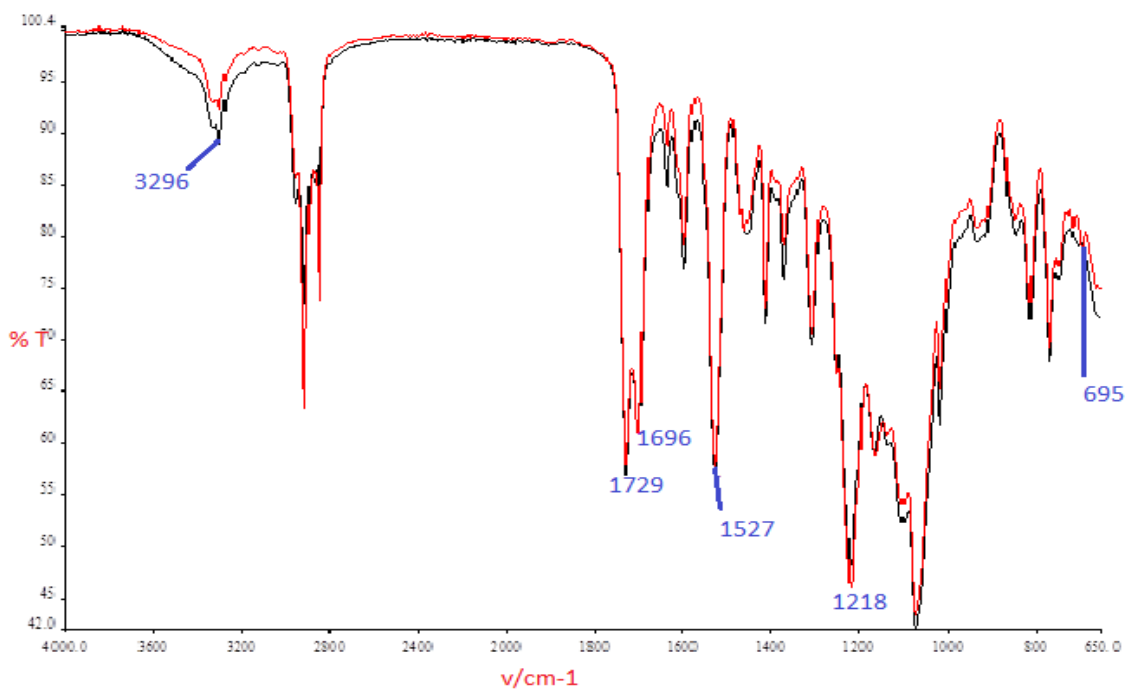
Dodatak SEBS-a u mješavinu TPU/PP 80/20 ne pokazuje nikakav utjecaj na strukturu jer ne nastaju nove apsorpcijske vrpce.

U TPU elastomeru na osnovu poliola i aromatskog diizocijanata vidljive su apsorpcijske vrpce karakteristične za -C=O skupine u uretanskoj skupini, vezane H – vezama pri 1696 cm^{-1} , te apsorpcijska vrpca pri 1729 cm^{-1} koja potječe od -C=O skupine u uretanskoj skupini koja nije vezana sekundarnim H – vezama.[46]

Prema rezultatima FTIR-ATR mjerenja te na osnovu dobivenih spektara može se reći da SEBS u nijednoj zasebnoj komponenti (TPU ili PP) kao ni u mješavinama, nije utjecao na promjenu kemijske strukture, osim što je došlo do ugradnje benzenske jezgre u strukturu PP i TPU.



Slika 4.11. Apsorpcijske vrpce PP (crna linija) i PP/SEBS (crvena linija) mješavine



Slika 4.12. Apsorpcijske vrpce TPU (crna linija) i TPU/SEBS (crvena linija) mješavine

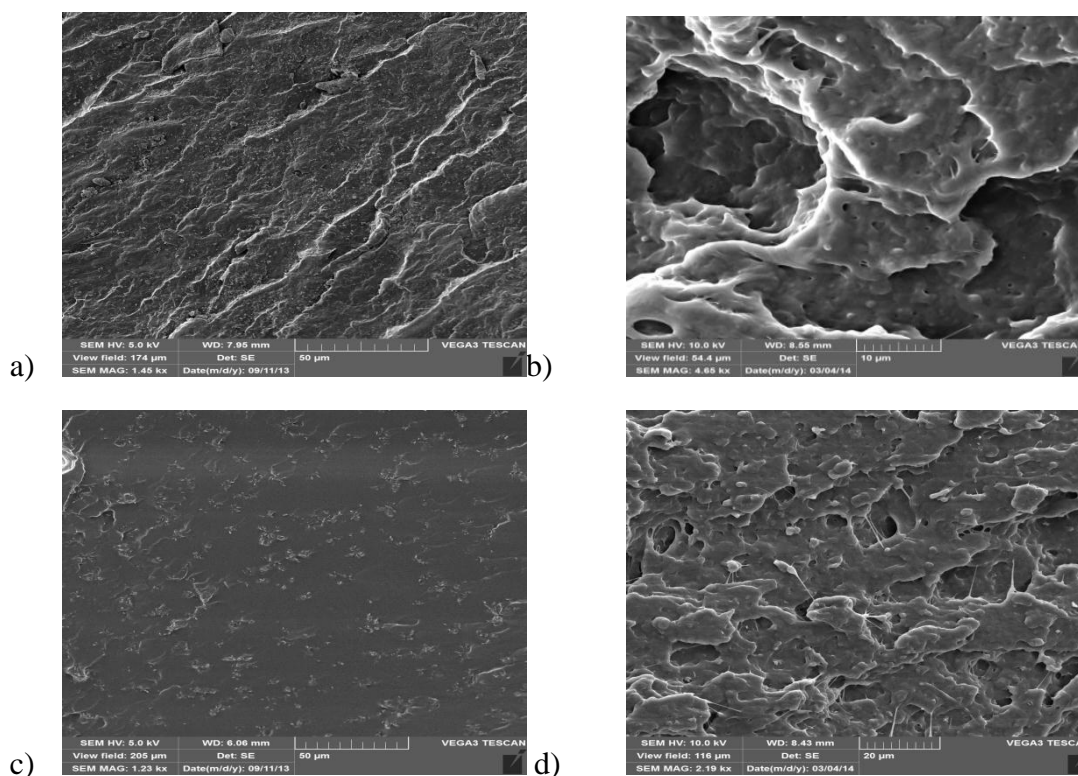
4.4. Morfološka struktura

Elektronska pretražna mikroskopija, SEM

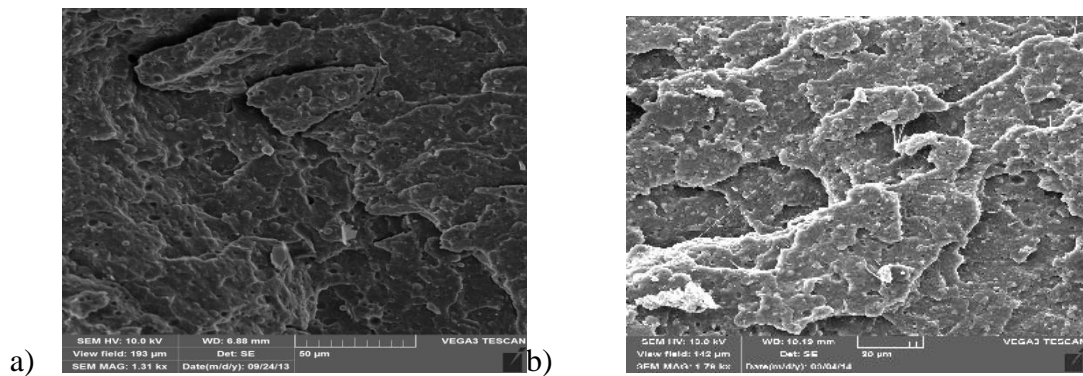
Elektronskom pretražnom mikroskopijom (SEM), ispitana je morfološka struktura TPU/PP mješavina bez i s SEBS-om kao kompatibilizatorom.

Na slici 4.13.a) koja prikazuje čisti PP uočljiv je određeni stupanj strukturne uređenosti, za razliku od čistog TPU-a (slika 4.13.c). Kod čistog TPU-a uočavaju se mala izolirana područja uređenih struktura tvrdog segmenta, raspodijeljena kroz amorfnu matricu.

Na SEM mikrofotografiji uzorka PP/SEBS (slika 4.13b) uočavaju se male crne pukotine koje predstavljaju kompatibilizator SEBS. Vidljivo je da je kompatibilizator ravnomjerno raspodijeljen u PP matrici, ali su domene SEBS-a mjestimično nepravilnog oblika uslijed afiniteta PP matrice prema poliolefinском bloku u SEBS-u. Kod mješavine TPU/SEBS (slika 4.13.d) uočava se penetriranost čestica kompatibilizatora u matricu TPU-a. Čestice kompatibilizatora se obavijaju maticom i pritom se stvaraju „mostovi“ (na slici vidljivi kao bijele linije) koji uvlače čestice kompatibilizatora u matricu.



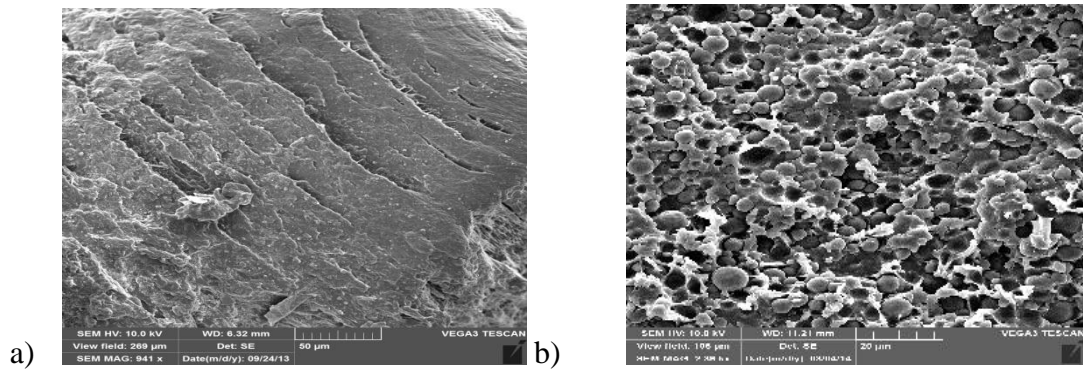
Slika 4.13. SEM mikrofotografije: a) PP, b) PP/SEBS, c) TPU, d) TPU/SEBS



Slika 4.14. SEM mikrofotografije: a) TPU/PP 20/80, b) TPU/PP/SEBS 20/80/5

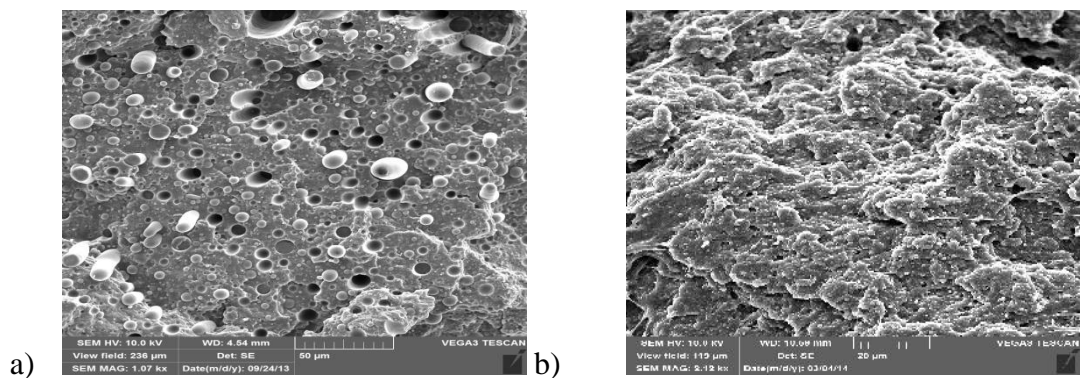
SEM mikrofotografije (slika 4.14) TPU/PP mješavina pokazuju dvofaznu morfološku strukturu što ukazuje na slabu adheziju između faza i visoku međufaznu napetost, što za posljedicu ima loša uporabna svojstva takvih mješavina. Vidljive su sferične čestice poliuretana raspodijeljene u matrici polipropilena. Uočava se i oštra granica između čestica poliuretana i polipropilenske matrice što upućuje na lošu penetriranost dispergiranih čestica u matrici kao posljedica loše adhezije na međupovršini. Zbog toga dolazi do lošeg prijenosa napreznja s polimerne matice na čestice dispergirane faze što može imati za posljedicu loša mehanička svojstva takve mješavine. Zbog tako loše adhezije na međupovršini tih dviju faza dolazi do lošeg prijenosa napreznja kroz sustav. Naime takva područja predstavljaju svojevrsnu prepreku kada se napreznje prenosi kroz sustav, što za posljedicu ima pucanje na međupovršini, a time i loša mehanička svojstva.

Dodatkom male količine kompatibilizatora (od 5%) SEBS-a u mješavinu TPU/PP 20/80 (slika 4.14b) dolazi do bolje raspodjele čestica TPU kroz polipropilensku matricu. Oblik čestica nije značajno promijenjen, odnosno čestice su i dalje zadržale svoj sferičan oblik no povećana je njihova penetriranost u matricu, što ukazuje na poboljšanje adhezije na međupovršini. Vidljivo je da su dispergirane čestice djelomično presvučene slojem kompatibilizatora koji stvara „mostove“ i na taj način penetriraju čestice TPU-a u matricu PP-a (slika 4.14b).



Slika 4.15. SEM mikrofotografije: a) TPU/PP 50/50, b) TPU/PP/SEBS 50/50/5

Kod mješavine TPU/PP 50/50 dolazi do stvaranja kokontinuirane faze zbog podjednagog omjera dvaju homopolimera (slika 4.15a). Na SEM mikrofotografiji mješavine TPU/PP/SEBS 50/50/5 (slika 4.15b) vidljiva je dobra raspodjela šupljina i mala promjena njihova oblika. Čestice kompatibilizatora obavijaju čestice polipropilena zbog njihova međusobnog privlačenja, ali se ne uočava penetriranost čestica.



Slika 4.16. SEM mikrofotografije: a) TPU/PP 80/20, b) TPU/PP/SEBS 80/20/5

Na SEM mikrofotografiji za mješavinu TPU/PP 80/20 (slika 4.16a) vidljive su šupljine nastale izvlačenjem dispergiranih čestica polipropilena iz TPU matrice što upućuje na slabu adheziju na međupovršini. Dispergirane čestice su prilično ravnomjerno raspodijeljene kroz maticu uz neznatan stupanj aglomeracije. Penetriranost čestica je slaba što ukazuje na slabu kompatibilnost TPU-a i PP-a. Dodatkom kompatibilizatora u mješavini TPU/PP/SEBS 80/20/5 (slika 4.4.b) vidljiva je redukcija veličine čestica dispergirane faze polipropilena kao i homogenija morfologija u odnosu mješavinu bez kompatibilizatora, TPU/PP 80/20. Nema značajne promjene oblika čestica polipropilena, ali uočava se dobra penetracija čestica

dispergirane faze u TPU matricu. Razlog tome je „presvlačenje“ čestice polipropilena kompatibilizatorom koji opet stvara mostove preko kojih se ostvaruje bolja mješljivost TPU-a i PP-a, bolja adhezija na međupovršini, te time i bolji prijenos naprezanja.

Kod svih mješavina s dodatkom SEBS-a kao kompatibilizatora TPU/PP/SEBS (20/80/5, 50/50/5, 80/20/5) SEBS formira oko dispergiranih čestica kontinuirani međufazni sloj uz zadržavanje interakcija između blokova kopolimera i odgovarajućih homopolimera na međufazi.

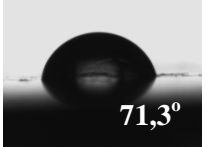
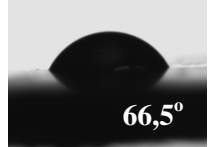
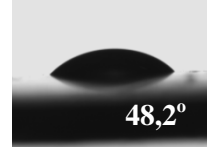
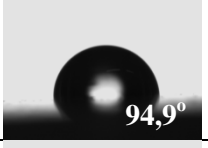
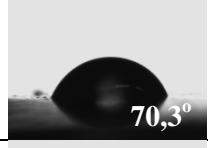

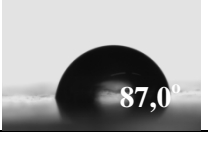


Važno je napomenuti da koncentracija kompatibilizatora koja je potrebna za maksimalno smanjenje veličine čestica dispergirane faze odgovara zasićenju na međupovršini molekulama blok kopolimera. Stoga se napetost međufazne površine smanjuje kako raste udio kompatibilizatora do kritične vrijednosti koncentracije blok kopolimera.[47]

4.5. Slobodna površinska energija

Karakteristike površine ishodnih polimera TPU, PP i SEBS određene su primjenom tehnike mjerenja kontaktnog kuta s različitim testnim kapljevina poznatih vrijednosti slobodne površinske energije.

Ekperimentalno dobivene vrijednosti kontaktnih kutova s različitim testnim kapljevina na površini TPU, PP i SEBS polimera prikazane su tablici 4.

Tablica 4. Vrijednosti kontaktnog kuta s vodom, formamidom i dijodometanom ishodnih polimera TPU, PP i SEBS

<i>Polimer</i>	<i>Vrijednost kontaktnog kuta θ°</i>		
	<i>voda</i>	<i>formamid</i>	<i>dijodometan</i>
TPU	 71,3°	 66,5°	 48,2°
PP	 94,9°	 70,3°	 51,3°
SEBS	 87,0°	 79,8°	 53,2°

Visoka vrijednost kontaktnog kuta s vodom PP polimera, tablica 1 posljedica je njegove nepolarne – hidrofobne prirode. Niža vrijednost kontaktnog kuta s vodom TPU polimera posljedica je boljeg kvašenja vodom i njegove hidrofilne prirode, tablica 4.

Hidrofilnost TPU polimera uvjetovana je njegovom kemijskom strukturom. TPU polimer se sastoji od polarnih – tvrdih segmenata i nepolarnih mekih segmenata.

Viša vrijednost kontaktnog kuta s vodom SEBS kopolimera ukazuje na njegovu nepolarnu prirodu što je također uvjetovano njegovom kemijskom strukturom. SEBS kopolimer sastoji se od tvrdog (polistirenskog) i mekog (etilen-butilen) bloka koji su nemješljivi, tako da čine razdvojene domene. Na nepolarni etilen-butilenski blok elastomera cijepljene su izrazito polarne skupine maleinskog anhidrida. Prema dobivenim vrijednostima kontaktnog kuta s vodom može se pretpostaviti da su se na površini prešane pločice SEBS kopolimera preferirano smjestile nepolarne, hidrofobne skupine (blokovi) etilen-butilen elastomera.

Dobivene vrijednosti kontaktnih kutova s različitim kapljevinama korištene su za proračun slobodne površinske energije ishodnih polimera primjenom Owens Wendt i Wuovog modela. Primjenom modela geometrijske i harmonijske sredine proračunate su slobodna površinska energija kao i disperzijska, γ^d i polarna, γ^p komponenta slobodne površinske energije polimera polipropilena, termoplastičnog poliuretana i SEBS kopolimera, te polimernih mješavina bez i sa SEBS kompatibilizatorom.

U tablici 5 prikazane su vrijednosti disperzijske i polarne komponente i ukupne slobodne površinske energije TPU, PP i SEBS polimera, a u tablici 6 TPU/PP i TPU/PP/SEBS mješavina, dobivene primjenom Owens Wendt i Wuovog modela.

Tablica 5. Vrijednost disperzijske (γ_s^d) i polarne (γ_s^p) komponente i ukupne (γ_s) slobodne površinske energije ishodnih polimera TPU, PP, SEBS

Polimer	Slobodna površinska energija (mJ m^{-2})					
	Owens Wendt			Wu		
	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
TPU	29,38	8,45	37,82	30,57	11,01	41,58
PP	32,73	0,77	33,50	33,52	2,70	36,22
SEBS	27,07	2,85	29,92	29,82	4,29	34,11

Vidljivo je da su primjenom modela harmonijske sredine (Wu) dobivene više vrijednosti slobodnih površinskih energija u odnosu na model geometrijske sredine (Owens Wendt), tablica 5.

Najviša vrijednost slobodne površinske energije i polarne komponente dobivena je za TPU polimer. Visoka polarnost TPU polimera ($\gamma_s^p = 8,45 \text{ mJm}^{-2}$ (OW) i $11,01 \text{ mJm}^{-2}$ (WU)) posljedica je njegove segmentirane strukture i očito prisutnih polarnih tvrdih segmenata na površini. Niska vrijednost polarne komponente PP polimera ($\gamma_s^p = 0,77 \text{ mJm}^{-2}$ (OW) i $2,7 \text{ mJm}^{-2}$ (WU)) posljedica je nepolarosti površine. Polarna priroda odnosno viša vrijednost polarne komponente SEBS kopolimera posljedica je prisutne polarne skupine maleinskog anhidrida.

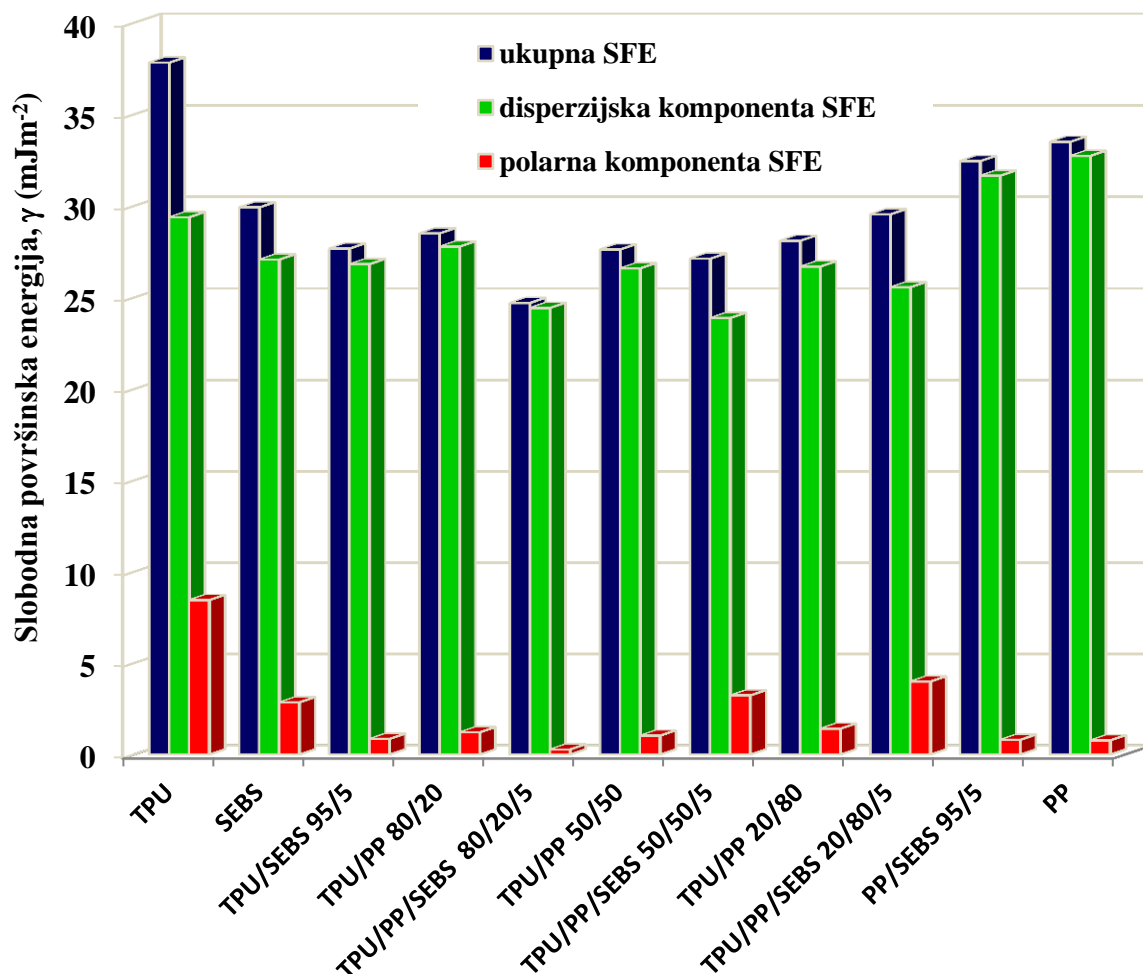
U tablici 6 i na slikama 4.17 i 4.18 prikazane su vrijednost disperzijske (γ_s^d) i polarne (γ_s^p) komponente i ukupne (γ_s) slobodne površinske energije ishodnih polimera TPU, PP, SEBS i

TPU/PP polimernih mješavina različitog sastava, bez i sa kompatibilizatorom TPU/PP/SEBS, primjenom Owens Wendt i Wu modela. Na osnovi vrijednosti površinskih energija polimernih mješavina različitog sastava procijenjen je utjecaj sastava na površinska svojstva.

Tablica 6. Vrijednost disperzijske (γ_s^d) i polarne (γ_s^p) komponente i ukupne (γ_s) slobodne površinske energije ishodnih polimera TPU, PP, SEBS i TPU/PP polimernih mješavina različitog sastava, bez i sa kompatibilizatorom TPU/PP/SEBS

Polimerna mješavina	Slobodna površinska energija ($mJ m^{-2}$)					
	Owens Wendt			Wu		
	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
TPU	29,38	8,45	37,82	30,57	11,01	41,58
SEBS	27,07	2,85	29,92	29,82	4,29	34,11
TPU/SEBS 95/5	26,82	0,85	27,67	30,46	1,16	31,62
TPU/PP 80/20	27,78	1,21	28,50	30,01	2,32	32,33
TPU/PP/SEBS 80/20/5	24,43	0,27	24,70	29,30	0,00	29,30
TPU/PP 50/50	26,59	1,03	27,62	30,97	0,94	31,91
TPU/PP/SEBS 50/50/5	23,88	3,23	27,12	26,78	4,82	31,60
TPU/PP 20/80	26,69	1,41	28,10	29,65	2,45	32,10
TPU/PP/SEBS 20/80/5	25,56	3,99	29,54	27,90	5,97	33,87
PP/SEBS 95/5	31,65	0,80	32,45	34,97	1,14	36,11
PP	32,73	0,77	33,50	33,52	2,70	36,22

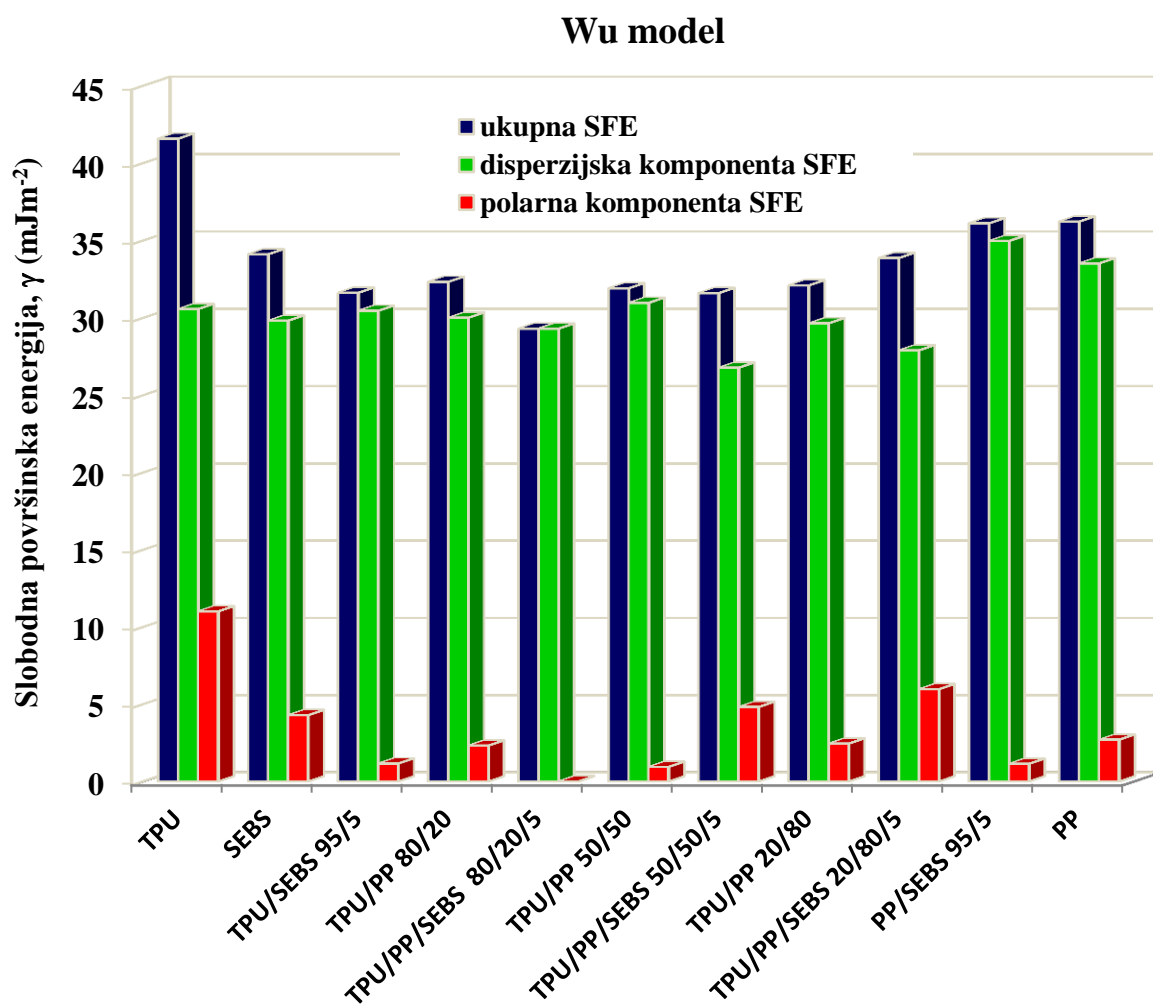
Owens Wendt model



Slika 4.17. Ovisnost disperzijske (γ_s^d) i polarne (γ_s^p) komponente i ukupne (γ_s) slobodne površinske energije (SFE) o sastavu TPU/PP mješavina proračunate prema modelu geometrijske sredine (Owens Wendt)

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da se dodatkom SEBS kopolimera u TPU polimer značajno snižava vrijednost polarne komponente (slika 4.17 i 4.18). Može se pretpostaviti da se polarnost snižava kao posljedica uspostavljanja interakcija maleinskog anhidrida s tvrdim (polarim) segmentom TPU-a i interakcija nepolarnog etilen-butilen bloka s mekim (nepolarim) segmentom TPU polimera. Na taj način SEBS kopolimer omogućava nastajanje fizikalnih umreženja – premoštenja kojim se povezuju meki i tvrdi segment poliuretana. S obzirom da se MA (kojeg je relativno mali udio) u SEBS kopolimeru orijentira prema polarim tvrdim segmentima na površini se preferirano smještaju nepolarne skupine SEBS-a i TPU-a.

U mješavinama TPU/PP u kojima je TPU matrica (sastav 80/20) dodatkom SEBS-a značajno se snižava vrijednost polarne komponente – kao rezultat jakih interakcija SEBS-a s TPU polimerom i dodatno nastalog premoštenja između TPU i PP polimera. Pri sastavu TPU/PP 50/50 – kada su oba polimera jednako zastupljena dodatkom SEBS-a vrijednost polarne komponente raste i slična je onoj ishodnog SEBS kopolimera, što ukazuje na preferirane interakcije nepolarnih skupina TPU/PP i SEBS-a što ima za posljedicu preferiranu orijentaciju polarnih molekula na površini. U mješavinama gdje je PP matrica (sastav 20/80) polarna komponenta dodatkom SEBS-a raste što potvrđuje značajne interakcija nepolarne PP matrice s nepolarnim (EB) blokom SEBS-a i preferiranu orijentaciju polarnih skupina TPU-a na površini. Dodatak SEBS-a u PP rezultira sniženjem polarne komponente PP/SEBS mješavine.



Slika 4.18. Ovisnost disperzijske (γ_s^d) i polarne (γ_s^p) komponente i ukupne (γ_s) slobodne površinske energije (SFE) o sastavu TPU/PP mješavina proračunate prema modelu harmonijske sredine (Wu)

Vrijednosti slobodne površinske energije ishodnih polimera PP, TPU i SEBS – korištene su za proračun termodinamičkih parametara adhezije odnosno procjenu interakcija između faza polimerne mješavine.

Parametri adhezije u mješavinama

Poznavanje vrijednosti slobodne površinske energije pojedine komponente polimerne mješavine omogućava predviđanje interakcija na međupovršini/međufazi. Jedan od načina procjene interakcija jest proračun vrijednosti termodinamičkih parametara adhezije.

U tablici 7 dane su vrijednosti termodinamičkih parametara adhezije parova komponenata TPU/PP i TPU/PP/SEBS mješavina proračunate prema jednadžbama (3,4,5).

Svojstva mješavina prvenstveno ovise o stupnju mješljivosti dvaju polimera, njihovoj strukturi i sastavu mješavine. Kod nemješljivih mješavina svojstva ovise o svojstvima polimera od kojih jedan predstavlja matricu a drugi dispergiranu fazu mješavine. Kako bi se poboljšale interakcije (mješljivost) između dvije nemješljive faze odnosno kako bi se povećala njihova kompatibilnost, mješavinama se često dodaje treća komponenta koja ima ulogu kompatibilizatora.

Tablica 7. Vrijednosti termodinamičkih parametara adhezije parova komponenata polimernih mješavina TPU/PP i TPU/PP/SEBS

Polimerna mješavina	Parametri adhezije (mJ m^{-2})		
	Slobodna međupovršinska energija γ_{12}	Termodinamički rad adhezije W_{12}	Koeficijent razlijevanja S_{12}
TPU/PP	5,17	72,63	-11,19
PP/SEBS	0,29	70,05	-2,39
TPU/SEBS	2,96	72,73	-10,43

Za optimalnu odnosno efektivnu adheziju na međupovršini treba biti zadovoljen uvjet minimalne slobodne međupovršinske energije, maksimalnog rada adhezije te pozitivnog koeficijenta razlijevanja.[30]

Na temelju izračunatih parametara moguće je predvidjeti neke fenomene adhezije u polimernim mješavinama. Adhezija u polimernim mješavinama ovisi o interakcijama između dvaju polimera ili homopolimera i blok-kopolimera i što je ona veća, manja je slobodna energija međupovršine. Najniža vrijednost slobodne međupovršinske energije PP/SEBS sustava (tablica 7) ukazuje na mogućnost jačih interakcija na međupovršini/međufazi između PP matrice i SEBS elastomera. Najviša vrijednost slobodne međupovršinske energije TPU/PP (tablica 7) uz negativan koeficijent razlijevanja ukazuje na nemješljivost TPU i PP polimera i u dobrom je slaganju sa slabom adhezijom ovih polimera te s rezultatima SEM i DSC analize, gdje je potvrđena dvofazna morfologija i zasebno staklište pojedinog polimera. Dodatak SEBS kopolimera značajno mijenja svojstva TPU/PP mješavina, tako se značajna promjena mehaničkih svojstava TPU polimera dodatkom SEBS-a može pripisati značajnim interakcijama između MA i polarnih tvrdih segmenata TPU te nepolarnih EB blokova s mekim – nepolarnim segmentom. Tako stvorena fizikalna umreženja značajno snižavaju istezljivost materijala i povisuju rastezni modul što je rezultat značajnog porasta krutosti materijala uvjetovanih interakcijama i nastalim fizikalnim umreženjima s TPU polimerom. Vrijednosti termodinamičkog rada adhezije ukazuju na efektivnu (optimalnu) adheziju između dviju komponenata i što je vrijednost W_{12} veća, adhezija je bolja. Negativne vrijednosti koeficijenta razlijevanja pojedinih parova komponenata TPU/PP/SEBS mješavine ukazuju na mogućnost slabog kvašenja odnosno niske interakcije između pojedinih faza polimerne mješavine. Prema vrijednostima parametara adhezije značajne interakcije mogu se očekivati između PP polimera i SEBS kompatibilizatora te TPU polimera i kompatibilizatora. Može se pretpostaviti da će se SEBS kompatibilizator pokazati kao učinkovit kompatibilizator TPU/PP mješavine. Prema iznesenom vidljivo je da uvjete optimalne adhezije najbolje zadovoljava sustav PP/SEBS a zatim TPU/SEBS, te da se u tim sustavima mogu očekivati jače odnosno optimalne interakcije između faza. Može se pretpostaviti da će se uočene razlike odraziti na mehanička i toplinska svojstva, te na morfologiju odnosno mehanizam popuštanja istraživanih mješavina.

Određivanje slobodne površinske energije

Površinske karakteristike ishodnih polimera TPU, PP i SEBS kompatibilizatora, i TPU/PP i TPU/PP/SEBS mješavina određene su mjerenjem kontaktnog kuta na uređaju DataPhysics OCA 20 Instruments GmbH.

Vrijednosti kontaktnih kutova dobivene su korištenjem dviju polarnih (voda i formamid) i jedne nepolarne (dijodometan) kapljevine poznatih vrijednosti slobodne površinske energije tablica 8.[48,49]

Mjerenja su provedena na pločicama polimera TPU, PP i SEBS te pločicama TPU/PP i TPU/PP/SEBS mješavina pri temperaturi $23^{\circ}\text{C}\pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Volumen kapi iznosio je 2 μl . S pojedinom testnom kapljevnom provedeno je 5 mjerenja na različitim mjestima istog uzorka te su izračunate srednje vrijednosti kontaktnog kuta. Standardno odstupanje podataka iznosilo je $\pm 2^{\circ}$.

Slobodna površinska energija ispitivanih uzoraka proračunata je pomoću računalnog programa povezanog sa instrumentom, SCA 20 (Version 2.01, DataPhysics Instruments, GmbH, 2001), primjenom modela geometrijske sredine (Owens-Wendt i Kaelble – jednadžba (7)), i modela harmonijske sredine (Wu – jednadžba (10)).

Tablica 8. Vrijednosti komponenata slobodne površinske energije testnih kapljevina [48,49]

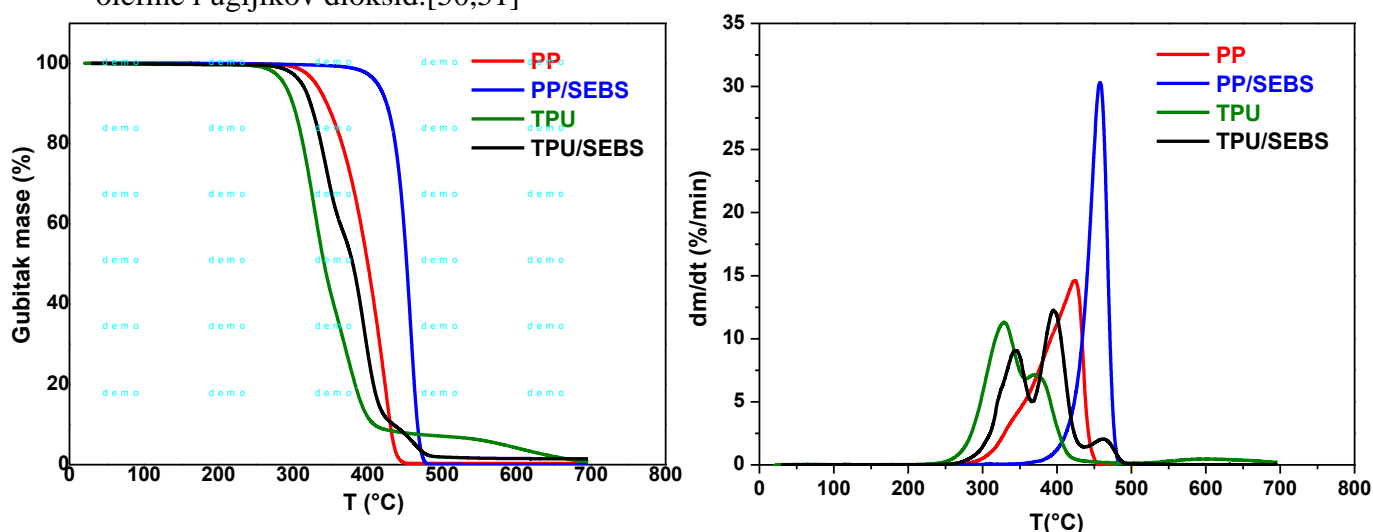
Testna kapljevina	Slobodna energija površine (mJ/m^2)		
	γ_l	γ_l^d	γ_l^p
<i>Voda</i>	21,8	51,0	72,8
<i>Formamid</i>	39,0	19,0	58,0
<i>Dijodometan</i>	50,8	0,0	50,8

Proračunate vrijednosti slobodne površinske energije korištene su za proračun parametara adhezije TPU/PP i TPU/PP/SEBS polimernih mješavina: rada adhezije, W_{12} , slobodne međupovršinske energije, γ_{12} , i koeficijenta razlijevanja, S_{12} .

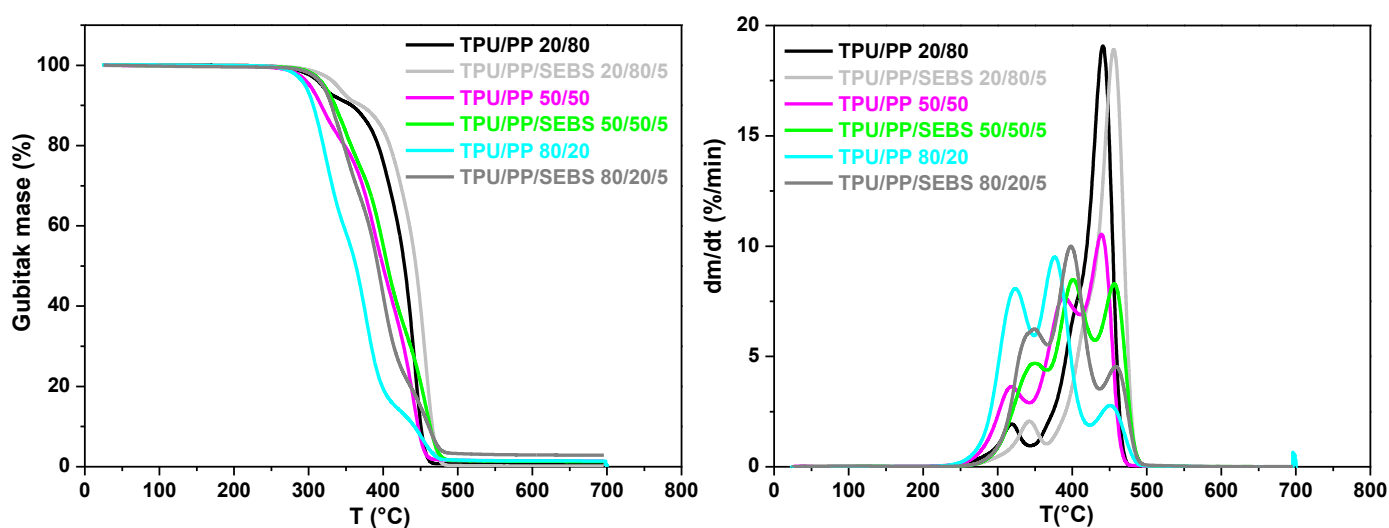
4.6. Termogravimetrijska analiza (TGA)

U cilju određivanja toplinske postojanosti TPU-a, PP-a, njihovih mješavina bez i s dodatkom kompatibilizatora (TPU/PP/SEBS), provedena su termogravimetrijska, TG, i derivativno termogravimetrijska, DTG, mjerenja.

Iz DTG krivulje čistog TPU-a vidljivo je da se toplinska razgradnja odvija u dva odvojena stupnja razgradnje. Prvi stupanj razgradnje predstavlja razgradnju tvrdog segmenta, dok drugi stupanj razgradnje predstavlja razgradnju mekog segmenta poliuretana. Toplinska razgradnja uretanske veze može ići do disocijacije na izocijanat i alkohol, disocijacije na primarne amine, olefine i ugljikov dioksid.[50,51]



Slika 4.19. TG (a) i DTG (b) krivulje TPU-a, TPU/SEBS, PP-a, i PP/SEBS-a



Slika 4.20. TG (a) i DTG (b) krivulje mješavina TPU/PP s i bez kompatibilizatora

Iz tablice 9 vidljivo je da dodatkom SEBS-a dolazi do porasta toplinske stabilnosti TPU/PP mješavina u odnosu na nekompatibilizirane mješavine, a naročito kod omjera mješavine TPU/PP/SEBS 20/80/5. Prati li se povećanja udjela polipropilena u TPU/PP mješavinama, vidljivo je da se porastom udjela dodanog polipropilena povećava toplinska stabilnost TPU/PP mješavina.

Na slici 4.19 prikazane su TG i DTG krivulje toplinske razgradnje čistog PP-a bez i s dodatkom kompatibilizatora, a dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 9. Vidljivo je da se PP razgrađuje u jednom stupnju razgradnje, s početnom temperaturom razgradnje koja iznosi 312.6°C, a konačna temperatura razgradnje iznosi 437.7°C. Razgradnja polipropilena započinje stvaranjem slobodnih radikala, koji dovode do procesa cijepanja lanca, što su u svojim istraživanjima Allen i Edge dokazali. Iz dobivenih rezultata toplinske postojanosti može se zaključiti da razgradnja PP-a započinje pri višim temperaturama što ukazuje na veću toplinsku postojanost u odnosu na poliuretan. Dodatkom SEBS-a PP-u, također, dolazi do razgradnje u jednom stupnju, no vidljiv je pomak temperature početka razgradnje mješavine PP/SEBS u odnosu na čisti PP, vidljiv je doprinos SEBS-a toplinskoj postojanosti PP-a, odnosno dolazi do značajnog pomaka vrijednosti temperature početnog razlaganja kao i temperature kraja razlaganja. TPU pokazuje razgradnju u 2 stupnja bez i s SEBS-om kao kompatibilizatora upravo zbog njegove strukture (meki i tvrdi segment), ali se kao i kod PP-a, uočava značajan pomak temperature početka razgradnje i kraja razgradnje dodatkom SEBS-a (slika 4.20). Stoga je obzirom na dobivene rezultate vidljivo da SEBS značajno utječe na toplinsku stabilnost čistih komponenti TPU-a i PP-a.

Kod mješavina TPU/PP 50/50 i TPU/PP 80/20 na DTG krivuljama (slika 4.20b), javljaju se tri stupnja razgradnje. Prvi i drugi stupanj vezan je za razgradnju TPU-a, tvrdog i mekog segmenta, dok je treći stupanj razgradnje vezan za razgradnju PP-a. Također je vidljiv utjecaj SEBS-a na pomak vrijednosti temperatura početka i kraja razgradnje, što potvrđuje pozitivan učinak SEBS-a kao kompatibilizatora na toplinsku stabilnost ne samo čistih komponenta TPU-a i PP-a već i njihovih mješavina TPU/PP. Sve vrijednosti prikazane su u tablici 9.

Tablica 9. Rezultati TG i DTG analize čistih komponenata, TPU/PP mješavina bez i s dodatkom kompatibilizatora, TPU/PP/SEBS

Uzorak	T ₁ ^{ons} [°C]	T _{5%} [°C]	T ₁ ^{max} [°C]	Δm ₁ [%]	T ₂ ^{ons} [°C]	T ₂ ^{max} [°C]	Δm ₂ [%]	T ₃ ^{ons} [°C]	T ₃ ^{max} [°C]	Δm ₃ [%]	T _{kraj} [°C]	Ostatak na 700°C [%]
PP	312.6	312.3	423.9	98.8	/	/	/	/	/	/	437.7	0.3
PP/SEBS	391.1	413.6	456.6	93.8	/	/	/	/	/	/	471.6	0.0
TPU/PP 20/80	279.7	318.2	319.1	7.8	344.0	440.9	90.5	/	/	/	459.1	0.7
TPU/PP/SEBS 20/80/5	295.4	337.9	342.5	8.8	370.5	455.7	89.6	/	/	/	473.1	0.2
TPU/PP 50/50	282.7	316.8	339.3	21.0	361.4	404.1	38.2	430.8	459.9	36.9	476.7	2.5
TPU/PP/SEBS 50/50/5	289.2	320.9	350.6	23.0	366.3	401.1	42.9	430.9	456.5	31.6	473.7	1.3
TPU/PP 80/20	268.2	295.5	323.6	40.4	349.5	376.8	44.6	422.6	451.3	12.4	469.9	4.4
TPU/PP/SEBS 80/20/5	284.4	319.0	349.4	30.8	367.2	398.3	48.1	436.7	458.6	16.9	475.5	2.9
TPU	259.1	288.1	328.8	62.3	357.6	369.8	30.2	/	/	/	400.4	0.7
TPU/SEBS	278.9	311.8	344.1	39.9	365.1	395.5	49.5	433.3	460.9	7.7	486.1	1.5

4.7. Dinamičko mehanička analiza- ciklus opterećenje-rasterećenje

Kako bi se dobio uvid u stabilnost i ovisnost fizikalnih procesa, promjena konformacije pri djelovanju konstantnog opterećenja s vremenom, potrebno je promatrati promjenu modula puzanja materijala, E_c , koji daje uvid u promjenu krutosti uzorka, a time i promjenu uporabnih svojstava materijala. Izotermne krivulje modula puzanja u ovisnosti o vremenu opterećenja dobivene su na osnovu vrijednosti puzanja te su prikazane na slikama 4.21-4.26. Radi velikog broja rezultata, prikazane su samo krivulje za sljedeće ispitivane uzorke PP, PP/SEBS, TPU, TPU/SEBS, TPU/PP 80/20 i TPU/PP/SEBS 20/80/5. Vrijednosti modula puzanja na ispitivanim temperaturama prije i nakon opterećenja za čiste komponente, njihove mješavine s i bez kompatibilizatora prikazane su u tablici 10.

Sekundarne viskoelastične funkcije, deformacija pri konstantnom opterećenju u ovisnosti o vremenu te povrat deformacije pri rasterećenju u ovisnosti o vremenu prikazani kroz modul puzanja određene su pri temperaturama 25, 35, 45, 55 i 65°C.

Djelovanjem konstantnog opterećenja tijekom određenog vremena uz utjecaj temperature dolazi do prestrukturiranja makromolekula u polimernom lancu. Takvi fizikalni procesi dovode do pada modula puzanja, odnosno do fizikalnog starenja materijala.

Iz rezultata prikazanih u tablici 10 vidljivo je da povišenjem temperature dolazi do smanjenja modula puzanja za sve ispitivane uzorke. Povećanjem vremena opterećenja pri konstantnoj temperaturi dovodi do smanjenja modula puzanja za sve mješavine. Porastom udjela polipropilena u mješavinama TPU/PP dolazi do porasta modula puzanja. Također dodatkom SEBS-a kao kompatibilizatora dolazi do porasta modula puzanja.

Pod konstantnim opterećenjem makromolekule prolaze kroz molekularna prestrukturiranja kako bi se smanjio lokalni stres do kojeg dolazi primjenom naprezanja. Takvi procesi su brži pri višim temperaturama, te kao posljedica toga vrijednost modula puzanja i oporavka ($\log E_c$) se smanjuju s temperaturom. Ovakvo ponašanje je dokaz da su viskoelastična svojstva polimernih materijala temperaturno ovisna. U uzorcima s većim udjelom PP molekularni procesi prestrukturiranja su manje izraženi zbog smanjene pokretljivosti segmenata makromolekula, u odnosu na uzorke s većim udjelom TPU.

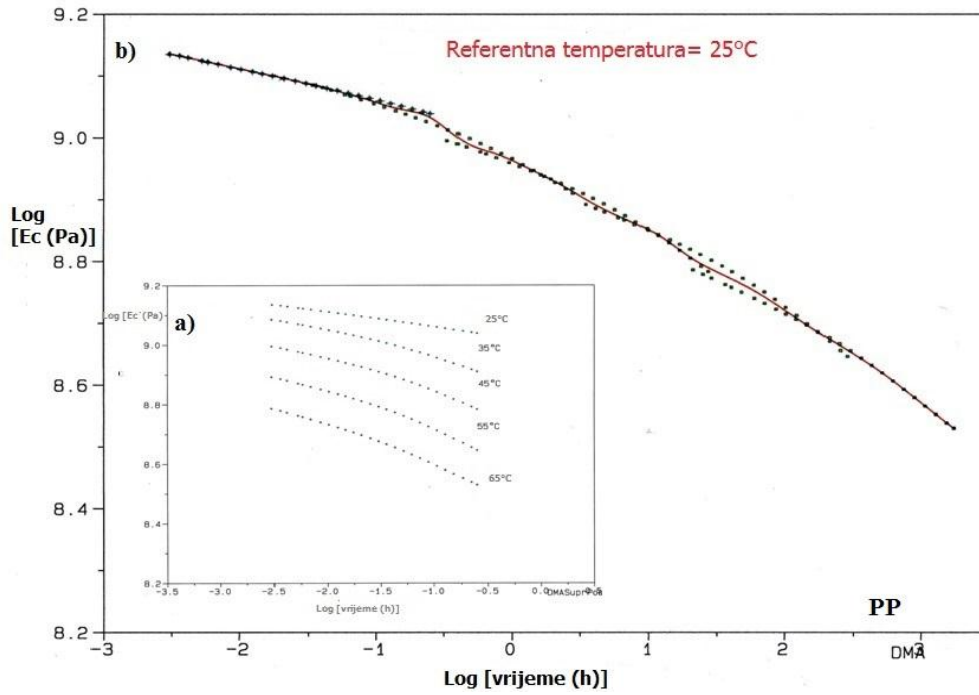
Za sve ispitivane uzorke modul puzanja pada s vremenom, jer su relaksacijski procesi vremenski ovisni i jače izraženi s vremenom pri konstantnoj temperaturi. Za početne vremenske intervale ispitani uzorci imaju relativno visok modul puzanja kroz određeno vrijeme. Uslijed viskoznog tečenja modul puzanja se smanjuje, što je posljedica molekularnog prestrukturiranja i relaksacijskih procesa kojim se nastoji smanjiti naprezanje i uspostaviti ravnotežno stanje sa silom koja djeluje izvana.

Na principu vremensko-temperaturne superpozicije TTS, iz dobivenih krivulja modula puzanja konstruirane su temeljne krivulje. Temeljne krivulje su konstruirane odabirom referentne krivulje pri referentnoj temperaturi od 25°C, te su ostale krivulje modula puzanja u ovisnosti o vremenu dobivene na drugim temperaturama mjerenja (35, 45, 55 i 65°C) pomaknute uzduž vremenske osi, do referentne krivulje (25°C).

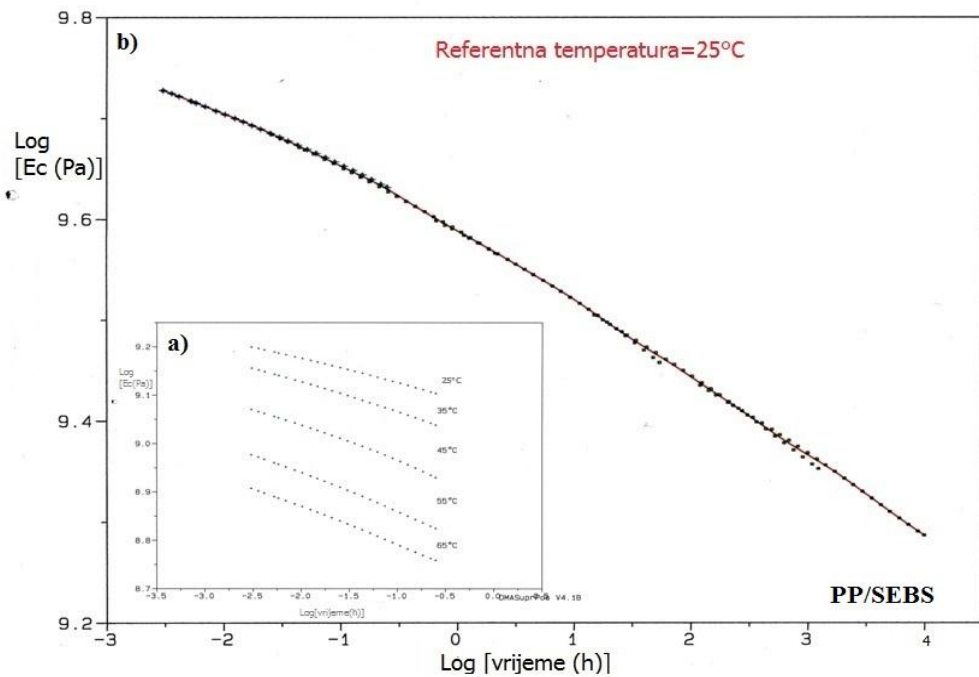
Temeljne krivulje daju uvid u promjenu modula puzanja s vremenom na referentnoj temperaturi, ali u vremenu dužem od vremena trajanja eksperimenta. Temeljne krivulje pokazuju pad modula puzanja s vremenom za sve ispitivane uzorke (tablica 10).

Na slikama 4.21 do 4.26 prikazane su temeljne krivulje čistih komponenata bez i s kompatibilizatorom SEBS-om.

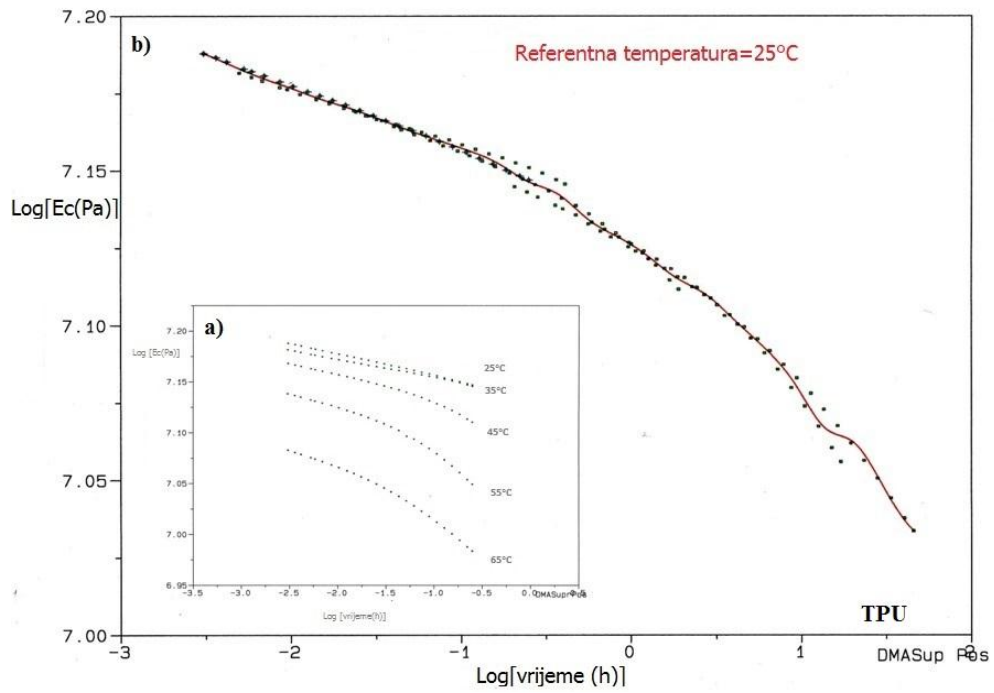
Na krivuljama je vidljiv utjecaj kompatibilizatora na modul puzanja, E_c , u cijelom vremenskom periodu. Vidljivo je da dodatkom polipropilena poliuretanu dolazi do pomaka vrijednosti modula puzanja na više temperature. Dodatkom kompatibilizatora dodatno dolazi do pomaka modula puzanja prema još višim vrijednostima temperature.



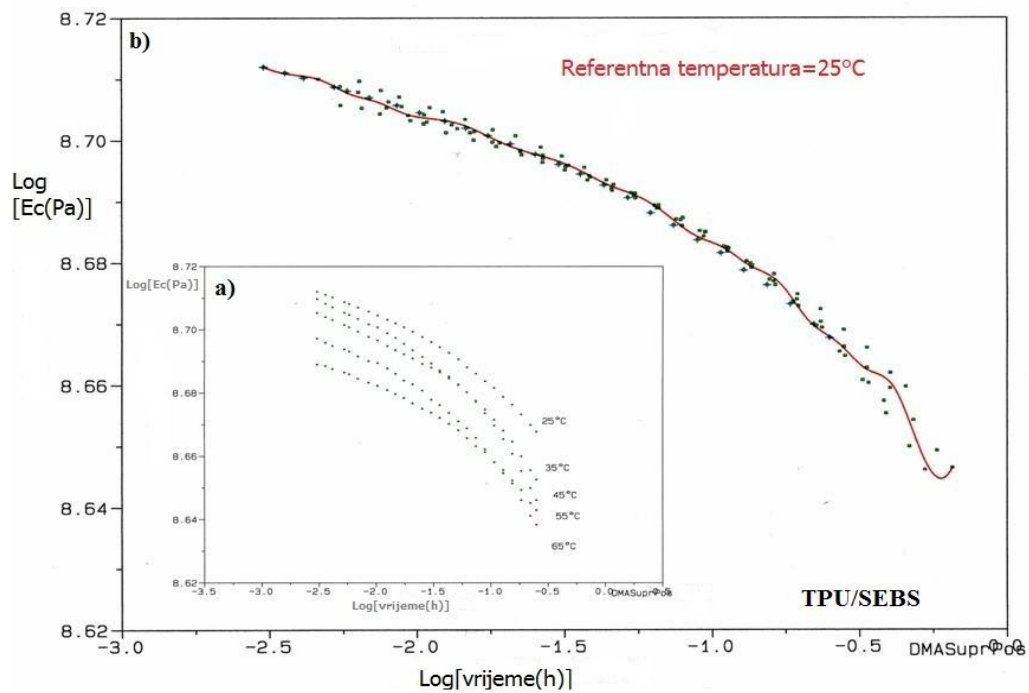
Slika 4.21. Modul puzanja na različitim temperaturama (a) i temeljna krivulja pri 25°C (b) u ovisnosti o vremenu za PP



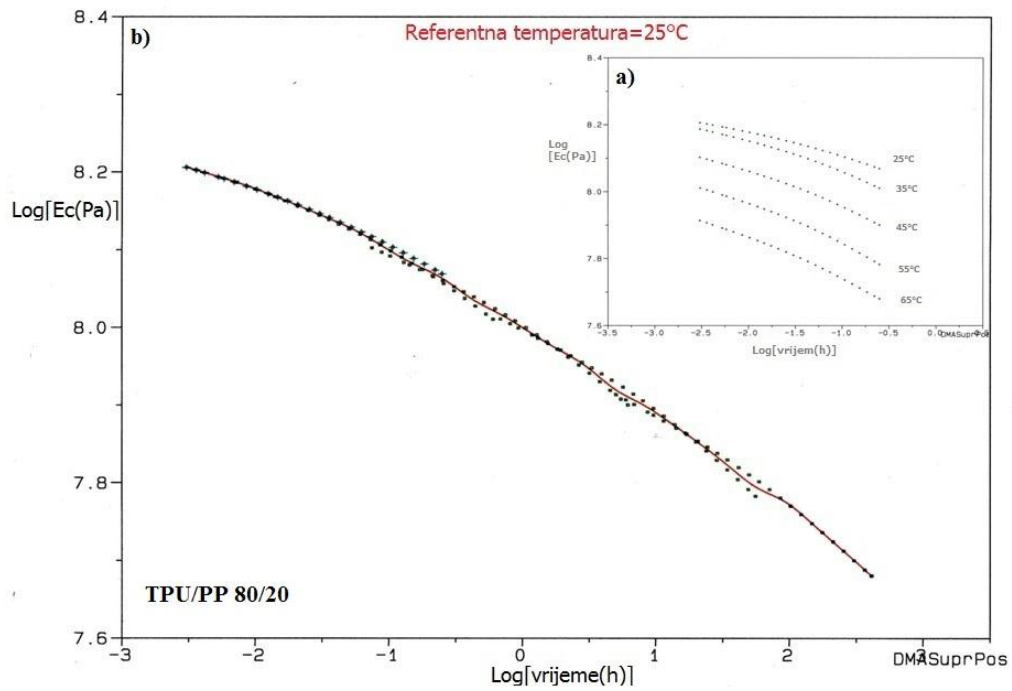
Slika 4.22. Modul puzanja na različitim temperaturama (a) i temeljna krivulja pri 25°C (b) u ovisnosti o vremenu za PP/SEBS



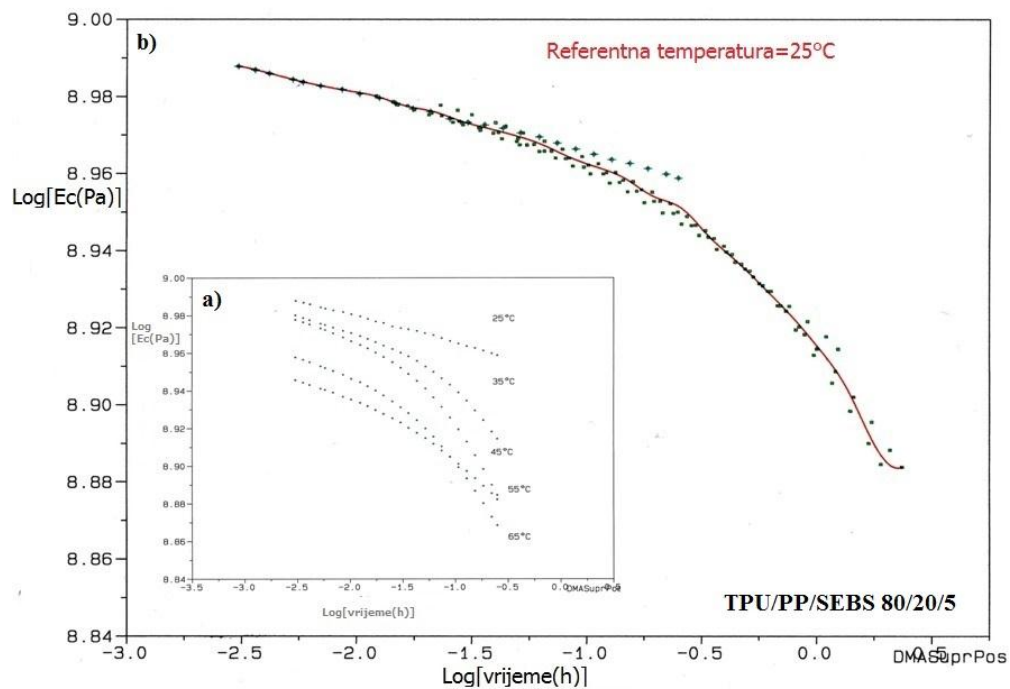
Slika 4.23. Modul puzanja na različitim temperaturama (a) i temeljna krivulja pri 25°C (b) u ovisnosti o vremenu za TPU



Slika 4.24. Modul puzanja na različitim temperaturama (a) i temeljna krivulja pri 25°C (b) u ovisnosti o vremenu za TPU/SEBS



Slika 4.25. Modul puzanja na različitim temperaturama (a) i temeljna krivulja pri 25°C (b) u ovisnosti o vremenu za TPU/PP 80/20 mješavinu



Slika 4.26. Modul puzanja na različitim temperaturama (a) i temeljna krivulja pri 25°C (b) u ovisnosti o vremenu za TPU/PP/SEBS 80/20/5 mješavinu

Tablica 10. Vrijednosti modula puzanja, E_c , prije i nakon opterećenja

Uzorak	MODUL PUZANJA, E_c [Mpa]									
	<i>Prije opterećenja</i>					<i>Nakon opterećenja</i>				
	Temperatura, T[°C]									
	25	35	45	55	65	25	35	45	55	65
PP	1251	812.8	602.5	446.6	338.8	1380	1258	1000	776.2	616.5
PP/SEBS	3981	3235	2570	2041	1819	5128	4570	3801	3019	2570
TPU/PP 80/20	120.2	104.7	81.28	61.65	48.97	162.1	154.8	128.8	104.7	83.17
TPU/PP/SEBS 80/20/5	794.3	707.9	660.6	659.1	645.6	851.1	829.8	831.7	794.3	758.5
TPU/PP 50/50	2137	1949	1621	1348	1230	2398	2187	1862	1621	1445
TPU/PP/SEBS 50/50/5	2138	1949	1621	1348	1230	2398	2187	1862	1621	1445
TPU/PP 20/80	1156	1126	936.3	745.4	593.4	806.6	688.8	538.8	414.1	335.5
TPU/PP/SEBS 20/80/5	8709	9120	9549	8689	7762	9549	9772	9908	8912	7943
TPU	15.48	15.13	13.48	11.22	10.23	16.59	16.21	15.48	14.45	12.88
TPU/SEBS	489.7	537.0	501.1	489.7	478.6	575.4	572.7	562.3	549.5	537.0

5. ZAKLJUČCI

U radu je ispitan utjecaj SEBS blok kompatibilizatora na svojstva polimerne mješavine termoplastičnog poliuretana i polipropilena.

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom dobiven je uvid u djelomičnu mješljivost komponenti poliuretana i polipropilena. TPU pokazuje vrijednost temperature staklišta (T_g) pri $-41.9\text{ }^\circ\text{C}$, dok PP ima vrijednost T_g pri $-9.8\text{ }^\circ\text{C}$. Dodatkom SEBS kompatibilizatora u mješavine TPU/PP, dolazi do pomaka vrijednosti staklišta kod svih omjera mješavina na niže vrijednosti što upućuje na kompatibilizirajuće djelovanje SEBS blok kopolimera kao kompatibilizatora.

Toplina kristalizacije i stupanj kristalnosti PP-a snižava se s povećanjem udjela poliuretana u TPU/PP mješavinama, vezano za djelovanje amorfnе strukture poliuretana. Promjene tališta i entalpije taljenja potvrđuju smanjenje kristalnosti u sustavima sa većim udjelom poliuretana

Kompatibilizator, SEBS blok kopolimer, smanjuje kristalnost TPU/PP mješavina u odnosu na TPU/PP mješavine bez SEBS-a.

Mehanička svojstva poliuretanskih mješavina uvjetovana su stupnjem kristalnosti polimera, njegovom morfologijom kao i svojstvima na međupovršini.

Iz rezultata dobivenih mehaničkim ispitivanjima vidljivo je da dodatkom SEBS blok kopolimera polimerna mješavina TPU/PP pokazuje manje istežanje u odnosu na polazne komponente, no rastezni modul E se povećava. Razlog takvom ponašanju su interakcije koje se događaju između lanaca polipropilena i SEBS-a kao kompatibilizatora.

Mjerenjem promjena nastalih u kemijskoj strukturi nakon dodatka SEBS-a FT-IR ATR tehnikom se pokazalo da nije došlo do promjena. Usporedbom krivulja čistog PP te PP/SEBS uočava se skupina pri 695 cm^{-1} , koja upućuje na ugradnju benzenskog prstena koji potječe od polistirena u lanac polipropilena. Kod uzorka TPU/SEBS je također uočena ista skupina.

Analizom mikrofotografija dobivenih pretražnom skenirajućom mikroskopijom (SEM), uočeno je kompatibilizirajuće djelovanje SEBS blok kopolimera. Bilo da se radi o poliuretanskoj matici (mješavina 80/20/5) ili polipropilenskoj matici (20/80/5), čestice

diskontinuirane faze su presvučene slojem kompatibilizatora, smanjena je njihova veličina, te dolazi do bolje dispergiranosti i distribuiranosti kroz polimernu maticu. Morfološka struktura polimernih mješavina TPU/PP je poboljšana dodatkom SEBS kompatibilizatora.

Primjenom modela geometrijske i harmonijske sredine proračunate su slobodna površinska energija kao i disperzijska, γ^d i polarna, γ^p komponenta slobodne površinske energije PP-a, TPU-a i SEBS-a te polimernih mješavina bez i sa SEBS-om.

SEBS kopolimera značajno mijenja svojstva TPU/PP mješavina, što se može pripisati značajnim interakcijama između maleinskog anhidrida u strukturi SEBS-a i HS dijelova TPU-a te nepolarnih etilen/butilen blokova s SS nepolarnim segmentom, što u konačnici utječe na promjenu mehaničkih svojstava.

Vrijednosti termodinamičkog rada adhezije ukazuju na efektivnu (optimalnu) adheziju između dviju komponenata. Negativne vrijednosti koeficijenta razlijevanja pojedinih parova komponenata TPU/PP/SEBS mješavine ukazuju na mogućnost slabog kvašenja odnosno niske interakcije između pojedinih faza polimerne mješavine.

Primjenom tehnike termogravimetrijske analize određene su temperature početka razgradnje čistih komponenti TPU i PP, te njihovih (ne)kompatibiliziranih mješavina. TPU pokazuje početak razgradnje pri 259.1 °C, dok PP počinje sa razgradnjom pri 312.6 °C. Iz rezultata je vidljivo da povećanjem udjela polipropilena u mješavinama TPU/PP dolazi do povećanja toplinske stabilnosti TPU-a. Dodatkom kompatibilizatora SEBS-a toplinska stabilnost mješavine je iznimno povećana.

Metodom dinamičko mehaničke analize dobiven je uvid u promjenu krutosti ispitanog sustava TPU/PP, a time i u promjenu uporabnih svojstava djelovanjem konstantnog opterećenja što je vidljivo iz promjene modula puzanja.

Djelovanjem konstantnog opterećenja tijekom određenog vremena na materijal uz utjecaj temperature dolazi do prestrukturiranja makromolekula tj. fizikalnih procesa što ima za posljedicu pad modula puzanja odnosno fizikalno starenje materijala.

Modul puzanja, E_c , smanjuje se s povećanjem vremena opterećenja pri konstantnoj temperaturi, kao i povišenjem temperature za sve ispitane mješavine. Pri konstantnoj temperaturi modul puzanja raste s porastom sadržaja polipropilena kao i dodatkom kompatibilizatora SEBS-a.

6. ZAHVALA

Najljepše hvala mentorici dr. sc. Vesni Ocelić Bulatović na vođenju i stručnim diskusijama, te podršci, korisnim savjetima i vremenu koje mi je posvetila tijekom izrade ovog rada.

Veliko hvala prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić i prof. dr. sc. Mireli Leskovic na pomoći oko obrade i diskusije eksperimentalnih podataka.

Zahvaljujem se znanstvenom novaku Fabiu Faraguni, dipl. inž. koji mi je pomogao pri snimanju SEM mikrofotografija.

Velika zahvala i svim djelatnicima Zavoda za polimerno inženjerstvo i organsku tehnologiju kao i djelatnicima Zavoda za inženjerstvo površina na pruženoj pomoći.

7. POPIS LITERATURE

- [1] B. K. Kim, Y. S. Oh, Y. M. Lee, L. K. Yoon and S. lee, Polymer 41 (2000) 385.
- [2] N. Vranješ: „Utjecaj termoplastičnog elastomera kao kompatibilizatora na strukturu i svojstva mješavina plastomera“, Disertacija, FKIT, Zagreb, studeni 2008.
- [3] C.-S. Ha. H.-D. Park, W.-J. Cho: J. Appl. Polym. Sci 76 (2000) 1048
- [4] C. Albano, G. Sanchez: polym. Eng. Sci. 39 (1999) 1456
- [5] F. P. La Mantia: Polym. Degrad. Stab. 37 (1991) 145
- [6] P. S. Hope, J. G. Bonner, A. F. Miles: Plast. Rubber Compos. Process Appl. 22 (1994)147
- [7] T. Kallel, M. Jaziri, B. Elleuch: Dechets Sci. Tech. 25 (2002) 40.
- [8] S. Datta, D. J. Lohse: Macromolecules 26 (1993) 2064
- [9] E.Govorčin Bajsić,I.Šmit, M.Leskovac: Blends of Thermoplastic Polyurethane and Polypropylene.Mechanical and Phase Behavior, Wiley InterScience, 2006.
- [10] Z.Janović:Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
- [12] J. Bicerano, B. Bicerano: Polymer Blends, CRC Press, Basel 2002
- [11] Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley&Sons, N. Y. 1986;
- [13] P. J. flory: Principles of Polymer Chemistry, Cornell univer. Press, 1953
- [15] kratonpolymers.com
- [16] Legge,N.R.,Holden,G.Schroeder,H.E.:Thermoplastic Elastomers,Carl Hanser Verlag,Muenchen,1987.
- [17]. A.Frick,A.Rochman; Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis (DSC),Polymer Testing 23,(2004),413-417
- [18]. E.Govorčin Bajsić, A.Pustak, I.Šmit, M.Leskovac:Blends of Thermoplastic Polyurethane and Polypropylene.Thermal and Morphological Behavior,Wiley InterScience, 2010.

- [19] M.Cook., J. Harper J. F., *Advances in Polymer Technology* 17 (1) 1998, 53-62
- [20] J.Varga,F.Schulek-Toth,*Angew.Makromol.Chem.*188 (1991) 11;
- [21] J.W.Barlow and D.R.Paul,*Polym.Eng.Sci.*24 (1984))
- [22] B. O. Pavić: „Utjecaj mikro i nanopunila na svojstva mješavina termoplastičnog poliuretana i polipropilena“, disertacija, FKIT, Zagreb, 2013.
- [23] Sancaktar E., Walker E., *J. Appl. Polym. Sci.* 94 (2004) 1986-1998.
- [24] Clive Maier,Teresa Calafut: *Polypropylene:the definitive user's guide and databook*,William Andrew (1998.)
- [20] J.Varga,F.Schulek-Toth,*Angew.Makromol.Chem.*188 (1991) 11)
- [25] A.Rogina: „Reološka svojstva mješavina plastomera“, završni rad, FKIT, Zagreb, 2008.
- [26] G.S.Grest,M.H.Cohen,*Phys.Rev.B*,21 (1980) 4113
- [27] T.Kovačić: „Struktura i svojstva polimera“, sveučilišni udžbenik, Split, 2010.
- [28] J.E.Castle,P.A.Zhdan,Characterization of Surface Topography by SEM and SFM:problems and solutions, *J.Phys.D:Appl.Phys.* **30** (1977) 722-740
- [29] N.Kaufmann Elton, *Characterization of Materials Scanning Electron Microscopy*, Volume issue, 2002.
- [30] K. L. Mittal, *Electrocomponent Science and Technology*, 3 (1976) 21
- [31] Y.Yuehua,T.Randall Lee,Contact Angle and Wetting Properties, *Surface Sciences* **51**, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2013.
- [32] Fowkes, F. M., *J. Phys. Chem. I* **66**, 382 (1962).
- [33] Owens, D. K., and Wendt, R. C., *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 1741 (1969).
- [34] Wu, S., “Polymer Interface and Adhesion,” Dekker, New York, 1982.

- [35] J.D.Menczel,R.B.Prime: Thermal analysis of polymers:Fundamentals and Applications, J.Wiley & Sons, Inc. Hoboken, N.Jersey, 2009.
- [36] S.Matečić-Mušanić: “Mehanizam i kinetika procesa starenja dvobaznih raketnih baruta i mogućnost promjene životnog vijeka“, disertacija, FKIT, Zagreb, 2011.
- [37] Ferry, L. Viscoelastic properties of Polymers, Wiley, J & Sons, New York
- [38] Kim, K., Jung, D. S., Kim, J. 'Morphology and Rheological Behaviors of Mixtures of SEBS/PPE System', Polymer, 1993, **34**, 4613-4624
- [39] McCrum, N. G., Read, B. E., Williams, G. 'Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids', Wiley&Sons, London, 1967.
- [40] W.BrostoW:Performance of Plastic,Carl Hanser Verkc.,Munich,2001.
- [41] B. Wunderlich: Crystal Structure, Morphology, Defects, Macromolecular Physics (Academic Press, New York 1973).
- [42] B. Wunderlich: Crystal Melting, Macromolecular Physics (Academic Press, New York 1980).
- [43] E.G. Bajsić, V. Rek, B.O. Pavić: J. Elast. Plast. Vol. 45 (2013), p. 501
- [44] E.G. Bajsić, V. Rek: e-Polymers Vol. 8 (2004), p. 1.
- [45] E. P. Collar, O. Laguna, S. Areso, J. M. Garcia-Martinez, European Polymer Journal, 39 (2003) 157-163
- [46] Lj.Nikolaš, M.Omazić: „Promjena i svojstva mješavina poliuretana i polikarbonata procesom fotooksidativnog starenja“, FKIT, Zagreb, 2013.
- [47] T.Holjevac-Grgurić: „Modificiranje i stabilnost plastomernih mješavina sa stiren-etilen/butilen-stiren blok kopolimerom“, disertacija, FKIT, Zagreb, 2006.
- [48] G. Ström, M. Fredriksson, P. Stenius, *Journal of Colloid Interface Science* **119** (1987) 352–361.
- [49] L. J. Van Oss, M. K. Chaudhury, R. J. Good, *Journal of Colloid Interface Science* **128** (1989) 313–319.
- [50] Yoshitake N., Furukawa M., J. anal. Appl. Pyrolysis, 33, 1995, 269-281

[51] Lattimer, R. P., Polce M. J., wesdemiotis C., J. Anal. Appl. Pyrolysis, 48, 1998, 1-15

8. SAŽETAK

Utjecaj SEBS blok kopolimera kao kompatibilizatora na primjenska svojstva TPU/PP mješavina

Antonia Mihaljević

Cilj ovog istraživanja je istražiti utjecaj stiren-etilen/butilen-stiren (SEBS) blok kopolimera kao kompatibilizatora na mješljivost mješavina poliuretana (TPU) i polipropilena (PP) i dobiti korelaciju između sastava mješavina, vrste i udjela pojedinih faza u mješavinama, utjecaj kompatibilizatora na morfološku strukturu, mehanička, toplinska i reološka svojstva važna za uporabu, kao i utjecaj na toplinsku stabilnost polimerne mješavine TPU/PP različitog omjera.

Uzorci čistih homopolimera, te mješavina s i bez kompatibilizatora dobiveni su umješavanjem u talini u dvopužnom ekstruderu uz različit udio TPU-a i PP-a, a zatim prešani na klasičnoj preši.

Uvid u morfološku strukturu mješavina s i bez kompatibilizatora određen je elektronskim pretražnim mikroskopom, SEM. Određena je vrsta morfološke strukture, utjecaj kompatibilizatora na veličinu čestica disperzne faze, međufaznu napetost i među faznu adheziju.

Najbolji uvid utjecaja kompatibilizatora dobiven je ispitivanjem mehaničkih svojstava, prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja i rasteznog modula. Reološka svojstva u uporabi, otpornost na deformaciju pri konstantnom opterećenju, dobivena su iz sekundarnih viskoelastičnih funkcija, modula puzanja. Na temelju vremensko temperaturne superpozicije kreirane su temeljne krivulje, koje daju uvid u trajnost materijala. Uvid u nadmolekulsku strukturu i toplinska svojstva sustava TPU/PP i TPU/PP/SEBS dobiven je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom, DSC. Za određivanje toplinske postojanosti istraživanih uzoraka korištena je termogravimetrijska analiza, TGA.

Na osnovu svih provedenih ispitivanja može se zaključiti da SEBS blok kopolimer kao kompatibilizator poboljšava mješljivost TPU/PP mješavina, dolazi do poboljšanja kompatibilnosti vidljivo kroz morfološku strukturu i kontaktni kut. TPU/PP/SEBS mješavine pokazuju bolja mehanička i reološka svojstva, te je postignuta izuzetna toplinska stabilnost.

Ključne riječi: termoplastični poliuretan, polipropilen, SEBS, polimerne mješavine

9. SUMMARY

The Effect of SEBS block copolymer as a compatibilizer on application properties of TPU/PP blends

Antonia Mihaljević

The aim of this research was to explore the effect of styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS) - the block copolymer - as a compatibilizer on the miscibility of polyurethane (TPU) and polypropylene (PP), blends and to achieve correlation between blend components, types and amounts of separate phases in blends, the effect of the compatibilizer on the morphological structure, mechanical, thermal and rheological properties important for usage, as well as the impact on the thermal stability of TPU/PP polymer blend with different ratios.

Samples of pure homopolymers and blends with and without compatibilizer were prepared by mixing the melt in a twin screw extruder with various ratios of TPU and PP, followed by classic moulding.

Insight in morphological structure of blends with and without compatibilizer was obtained by Scanning Electron Microscopy (SEM). The type of morphological structure was determined, as well as the effect of compatibilizer on particle size of dispersed phase, interfacial tension and interfacial adhesion.

The best insight on compatibilizer effect was determined by measuring mechanical properties: tensile strength at break, elongation at break, yield stress and tensile impact strength.

The rheological properties in use, resistance to deformation at constant load, were obtained by secondary viscoelastic functions: creep, recovery and creep modulus. Master curves were created on the basis of time-temperature superposition, which gave the insight on durability of materials. The insight of supermolecular and thermal properties of TPU/PP and TPU/PP/SEBS blends was determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC). Thermogravimetric analysis (TGA) was used to determine the thermal stability of the investigated samples.

Based on the results acquired by DSC, TGA and SEM methods, we can conclude that SEBS block copolymer as a compatibilizer improves miscibility of TPU/PP blends, compatibility which is shown through morphological structure and contact angle values. Thermal stability, rheological and mechanical properties of TPU/PP blends are also improved.

Key words: thermoplastic polyurethane, polypropylene, SEBS, polymer blends.

10. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 15. prosinca, 1991.godine u Splitu. Pohađala sam osnovnu školu "Vrgorac" u Vrgorcu, a 2006. godine sam upisala opću gimnaziju u srednjoj školi "Tin Ujević", Vrgorac. 2010. godine upisala sam Kemijsko – tehnološki fakultet u Splitu, smjer kemijske tehnologije, te stekla zvanje sveučilišne prvostupnice (baccalareus) inženjerke kemijske tehnologije. 2013. godine upisala sam diplomski studij smjer "Kemija i inženjerstvo materijala" pri Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije.