

Znanstveni projekti *Razvoj inovativnih višefunkcionalnih polimernih mješavina i Istraživanje, razvoj i ocjena polimernih kompozita za primjenu u građevinarstvu*

Priredile: Jasenka JELENČIĆ i Zlata HRNJAK-MURGIĆ

Uvod

Na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije istraživanje polimernih materijala započelo je emulzijskom i suspenzijskom polimerizacijom vinil-acetata koje su istraživali dr. sc. Mladen Bravar, red. prof., i dr. sc. Jasenka Jelenčić, red. prof. Istraživanja postojanosti, modifikacije i razgradnje različitih polimernih materijala nastavila su se u sklopu znanstvenoistraživačkog projekta *Degradacija, stabilizacija i modifikacija polimernih materijala*. Važnije istraživanje polimernih mješavina i kompozita počinje 2000. i nastavlja se u sklopu projekta *Mikrokompoziti, nanokompoziti i polimerne mješavine punjene česticama*. Danas se područje istraživanja u sklopu novih znanstvenoistraživačkih projekata proširilo na sintezu kopolimera, pripravu i karakterizaciju višefaznih polimernih sustava te recikliranje polimera.

Pregled istraživanja

U tijeku su istraživanja na dvama znanstvenim projektima koja financira Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa RH: *Razvoj inovativnih višefunkcionalnih polimernih mješavina voditeljice dr. sc. Jasenke Jelenčić, red. prof., i Istraživanje, razvoj i ocjena polimernih kompozita za primjenu u građevinarstvu voditeljice dr. sc. Zlate Hrnjak-Murgić, red. prof., sa suradnicima, znanstvenim novacima dr. sc. Anitom Ptiček-Siročić, mr. sc. Ljerkom Kratofil-Krehula i Zvonimirom Katančićem, dipl. ing. (slika 1).*

Istraživanja na području gospodarenja polimernim otpadom

Plastika i guma onečišćuju okoliš zbog svoje iznimno široke primjene, voluminoznosti i neuklapanja u prirodne tijekove. Polimerni materijali kao takvi nisu otrovni i štetni za okoliš i zdravlje, ali su problem na odlagalištima otpada jer se vrlo sporo razgrađuju. Istraživanje postupaka oporabe polimernih materijala stoga je važno za zaštitu okoliša, ali i iz ekonomskih razloga jer je taj otpad vrijedna sirovina koja se može iskoristiti za dobivanje novog materijala (materijalna oporaba) ili za iskorištenje energije tijekom spaljivanja (energetska oporaba). Tijekom mehaničke oporabe polimerni se otpad uz dodatak originalnog polimera taljenjem prerađuje u novi proizvod s novim područjem primjene. Istraživanja degradacije polimernog materijala, kao i postupaka oporabe važna su za kvalitetno gospodarenje polimernim otpadom.

Istraživano je recikliranje polietilena niske gustoće (PE-LD) kao materijala za ambalažnu foliju, za pokrivanje staklenika te prekrivanje biljaka na tlu tijekom uzgoja u poljoprivredi (malčiranje). PE folija je najprije podvrgnuta starenju da bi se simulirali uvjeti njezine primjene, a potom reciklirana uz reciklostabilizator koji je dodan

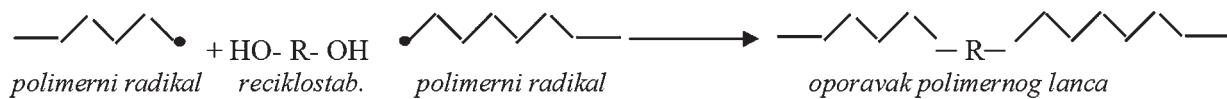
radi povezivanja polimernih radikala nastalih tijekom starenja, odnosno primjene. Kako je glavna posljedica starenja polimera depolimerizacija, tj. nastajanje polimernih molekula nižih molekulnih masa, njihovo ponovno povezivanje omogućuje oporavak polimernih lanaca, odnosno povećanje molekulnih masa PE-a, čime se poboljšavaju mehanička svojstva reciklirane PE folije (slika 2).



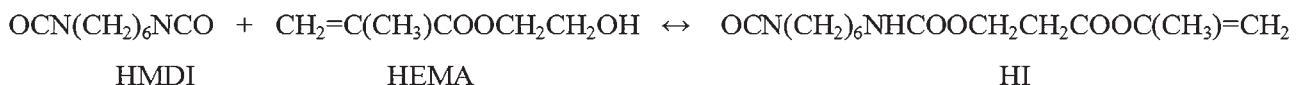
SLIKA 1 - Znanstveno-nastavno osoblje Zavoda

Poli(etenilen-tereftalat) (PET) rabi se u proizvodnji ambalaže za prehrambenu industriju (posudice i kalupi za čokoladu, sladoled i dr.), a važan je materijal za ambalažu namijenjen za pakiranje napitaka (gaziranih napitaka, sokova, mlijeka, piva...) kao zamjena za staklene boce. U sklopu projekata istraživana je kemijska oporava PET-a, što podrazumijeva depolimerizaciju na njegove polazne komponente. Proizvodi depolimerizacije glikolizom su monomeri etilen-glikol (EG) i bis(2-hidroksi-etyl)tereftalat (BHET), uz manji udio PET oligomera. Natrijev tereftalat (Na_2TPA) i etilen-glikol monomeri su nastali hidrolizom PET-a. Iz tako dobivenih monomera dobivaju se poliesterska vlakna, a nastali oligomeri mogu biti intermedijeri za dobivanje drugih polimera.

Recikliranje PET boca znatno otežavaju zaostale nečistoće, tj. drugi polimeri, npr. čep od PE-HD-a, naljepnica od PVC-a ili PE-a, a tu je i ljepilo kojim je naljepnica pričvršćena za bocu. Kako su polimeri uglavnom nemješljivi, to već i mali udio drugog polimera znatno narušava svojstva materijala dobivenog recikliranjem. Stoga su istraživane polimernе mješavine PET-a i polietilena visoke gustoće (PE-HD) uz dodatak kompatibilizatora radi poboljšanja mješljivosti. Da bi se dobila što efikasnija kompatibilizacija, sintetiziran je izocijanatni HI kompatibilizator iz 2-hidroksietilmetakrilata (HEMA) i heksametilen-diizocijanata (HMDI), prema reakciji prikazanoj na slici 3.



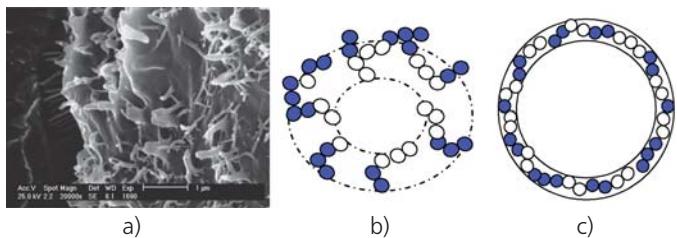
SLIKA 2. Shema povezivanja polimernih radikala nastalih starenjem uz pomoć reciklostabilizatora



SLIKA 3 - Shema sinteze izocijantnog Hi kompatibilizatora iz 2-hidroksietilmekatrilata (HEMA) i heksametilen-diizocijanata (HMDI)

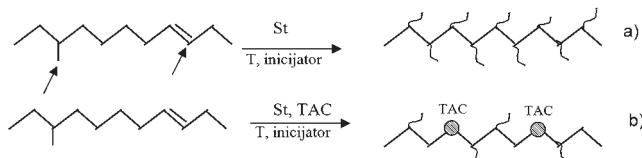
Povezivanje dviju faza u PET/PE-HD polimernoj mješavini može se vidjeti na slici 4, gdje su na mikrografu vidljivi segmenti kompatibilizatora orientirani prema drugoj polimernoj fazi (lijevi tamni dio).

Uloga kompatibilizatora je smanjivanje površinske napetosti između dviju polimernih faza i povećanje njihove adhezivnosti, što je moguće ostvariti uspostavljanjem interakcija s oba polimera. Pritom se kompatibilizator smješta između dviju faza, a može poprimiti posredni (e. *intermediate*) (slika 2b) ili polegnuti (e. *flat*) položaj (slika 2c), ovisno o interakcijama koje polimeri ostvaruju s pojedinim segmentima kompatibilizatora (npr. kod cijepljenoga ili blok- kopolimera). Na intenzivnost interakcija dvaju polimera utječe veličina molekulnih masa, kemijski sastav, struktura lanca itd.



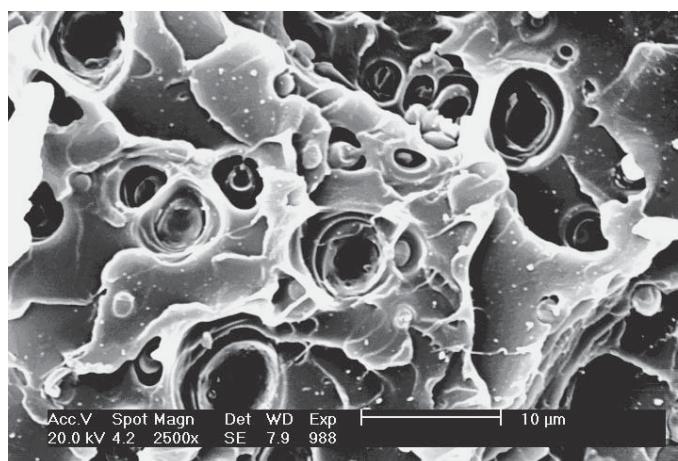
SLIKA 4 - a) SEM mikrograf PET/HDPE polimerne mješavine, b) i c) mogući položaj kompatibilizatora

Kako bi se kreirala ciljana struktura kopolimera željenih svojstava, uz pomoć kontroliranih uvjeta sinteze, sintetiziran je cijepljeni kopolimer etilen-propilen-dien-cijepljeni-polistiren (EPDM-g-PS). Da bi se dobila različita struktura cijepljenih kopolimera te različita gustoća bočnih grana, korištena su tri EPDM polimera s različitim sadržajem dvostrukih veza, a provedena je i sinteza u prisutnosti TAC koagensa. Prisutnost vrlo male koncentracije koagensa može sprječiti cijepljenje na tercijarni C-atom temeljnog lanca polimera, što utječe na sniženje gustoće bočnih grana (slika 5). Različit udio dvostrukih veza ili tercijarnih C-atoma u temeljnem lancu također može bitno utjecati na konačnu strukturu cijepljenih kopolimera. Strukture cijepljenih kopolimera s višom gustoćom bočnih grana bitno se razlikuju od, primjerice, linearne strukture te zbog toga znatno utječu na kristalnost, mehanička i viskoelastična svojstva cijepljenoga kopolimera.



SLIKA 5 - Shematski prikaz cijepljenja bočnih grana (St) na EPDM polimer a) EPDM-g-PS guščih bočnih grana i b) EPDM-g-PS rjeđih bočnih grana

Sintetizirani EPDM-g-PS cijepljeni kopolimeri upotrijebljeni su kao kompatibilizatori u SAN/EPDM polimernim mješavinama. Posljedična mehanička svojstva i morfologije pokazuju znatan utjecaj različite strukture cijepljenih kopolimera na kompatibilnost polimera u SAN/EPDM polimernoj mješavini (slika 6).



SLIKA 6 - SEM mikrograf SAN/EPDM polimernih mješavina pripremljenih s EPDM-g-PS kopolimerom pripremljenim uz prisutnost TAC koagensa

Nanokompoziti

Istraživan je i utjecaj nanopunila CaCO_3 (veličine čestica 80 nm) na mješljivost i morfologiju nemješljivih SAN/EPDM polimernih mješavina. U tu svrhu površina CaCO_3 modificirana je stearinskom kiselinom kako bi se približila energija površine punila energiji površine polimera radi uspostavljanja interakcije s oba polimera u mješavini. Rezultati karakterizacije SAN/EPDM mješavina pokazali su utjecaj nanopunila različite energije površine na morfologiju i svojstva.

Polimerni nanokompoziti pokazuju znatno izmijenjena svojstva u odnosu prema originalnom polimeru, što omogućuje njihovu primjenu za specijalne namjene. Tako nanokompoziti imaju povećanu otpornost na gorenje, smanjenu permeabilnost plinova, višu čvrstoću, bolju biodegradabilnost, povišene module i optičku transparentnost. Uporabna svojstva polimernoga kompozita najprije ovise o vrsti nanopunila, njegovoj modifikaciji te o dispergiranosti punila u matrici polimera. Istraživanje smanjene gorivosti PS/EVA te PE/PP polimernih mješavina provedeno je uz dodatak mikropunila Al(OH)_3 i nanopunila SiO_2 modificiranog metakril-silanom. Poznato je da se mnoga usporavala gorenja u polimernim materijalima baziraju na bromiranim spojevima, koji tijekom gorenja oslobađaju vrlo štetne nusprodukte za zdravlje i okoliš. Priprema se potpuna zabrana njihova korištenja od 2010. Danas već postoje

kvalitetne zamjene za mnoge polimerne materijale, ali se jednako tako i dalje istražuju nova rješenja. Najveći učinci postignuti su dodatkom modificiranih nanopunila.

Znanstvenoistraživačka oprema

Za ostvarivanje istraživačkih zadataka na raspolaganju je sljedeća oprema:

- dvopužni ekstruder *Bench Top 21 mm Twin Screw Compounder, Rondol Technology Ltd.* (slika 7) s granulatorom
- ubrizgavalica za injekcijsko prešanje *High-Force 5 Injection Moulding Machine, Rondol Technology Ltd.* s dva izmjenjiva kalupa za injekcijsko prešanje prema normama *ASTM 4508* i *ISO 527-2-A5*
- infracrveni spektrofotometar s Fourierovim transformacijama (*FTIR Spectrum One Perkin Elmer*)
- termogravimetrijski analizator (*TGA Q500 TA Instruments*).

Istraživačka skupina raspolaže laboratorijskom opremom za sintezu polimera, karakterizaciju polimera i višefaznih polimernih sustava te s više laboratorijskih reaktorskih linija. Uz navedenu opremu na raspolaganju je i dodatna oprema na *Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije* (DSC, DMA, GPC, mehanička ispitivanja), kao i oprema na *Institutu "Ruđer Bošković"* (rendgenska difrakcija, NMR), a za SEM mikroskopsku karakterizaciju korištene su usluge tvrtki *Solvay* i *INA-e*.



SLIKA 7 - Dvopužni ekstruder *Bench Top 21 mm Twin Screw Compounder, Rondol Technology Ltd.*

Znanstvena suradnja

Dio istraživanja izведен je u suradnji s domaćim znanstveno-istraživačkim skupinama: dr. sc. V. Kovačević, red. prof. *FKIT-a*, i dr. sc. T. Kovačić, red. prof. *Kemijsko-tehnološkog fakulteta* u Splitu, te onima iz međunarodnih institucija: prof. dr. sc. D. Packham, *University of Bath*, UK, prof. dr. sc. D. Braun, *Deutsches Kunststoff Institut*, Darmstadt, Njemačka, a započeta je i suradnja s prof. dr. sc. A. Azapagić, *University of Manchester*, UK. Dio istraživanja također je izведен u suradnji s industrijom za njezine potrebe: organsko petrokemijska industrija *D/OKI*, tvornica električnih kabela *ELKA*, tvrtka za recikliranje polimernog otpada *Brković*. Provedena su, u sklopu međunarodnog projekta, i znanstvena istraživanja za belgijsku tvrtku *Solvay*.

Popis znanstvenih radova

Istraživačka je skupina u posljednjih deset godina svoj znanstveno-istraživački rad objavljivala u više znanstvenih časopisa, uglavnom s međunarodnom recenzijom, zatim u zbornicima radova s međunarodnom i domaćom recenzijom te na nekoliko usmenih i više posterskih izlaganja na domaćim i međunarodnim konferencijama.

Poglavlje u knjizi

1. Kratofil Krehula, Lj., Ptiček Siročić, A., Hrnjak-Murgić, Z., Jelenčić, J.: *Recycling of Low Density Polyethylene Greenhouses Film Exposed to Preageing*, u: *Environmental Management; Trends and Results*, Koprivanac, N., Kušić, H. (ur.), Faculty of Chemical Engineering and Technology, Zagreb, 2007., 95-104.

Radovi objavljeni u indeksiranim publikacijama

1. Kratofil Krehula, Lj., Hrnjak-Murgić, Z., Jelenčić, J., Andričić, B.: *Evaluation of Poly(ethylene-terephthalate) Products of Chemical Recycling by Differential Scanning Calorimetry*, *J. Polym. Environment*, 2008. (prihvaćen za objavljivanje)
2. Ptiček Siročić, A., Hrnjak-Murgić, Z., Jelenčić, J.: *Effect of the Filler and the Compatibilizer on the Properties of Filled Blends*, *Compos. Interface*, 16(2009), 85-95.
3. Ptiček, A., Hrnjak-Murgić, Z., Jelenčić, J.: *Effect of Compatibilizer on Morphology and Mechanical Properties of SAN/EPDM Blends*, *Int. Polym. Proc.*, 23(2008)4, 356-362.
4. Kratofil Krehula, Lj., Hrnjak-Murgić, Z., Andričić, B., Jelenčić, J.: *Study of PET Depolymerization During the Recycling*, *e-Polymers*, 089(2008), 1-12.
5. Kratofil, Lj., Ptiček, A., Hrnjak-Murgić, Z., Jelenčić, J., Mlinac Mišak, M.: *Compatibilization Effects in SAN/EPDM Blends Prepared by Reactive Extrusion*, *J. Elastom. Plast.*, 39(2007)4, 371-382.
6. Kratofil, Lj., Hrnjak-Murgić, Z., Jelenčić, J., Andričić, B., Kovačić, T., Merzel, V.: *Study of the Compatibilizer Effect on Blends Prepared of Waste Poly(Ethylene-Terephthalate) and High Density Polyethylene*, *Int. Polym. Proc.*, 21(2006)3, 328-335.
7. Ptiček, A., Hrnjak-Murgić, Z., Jelenčić, J., Kovačić, T.: *Study of the Effect of Structure of Ethylene-Propylene-Diene-Graft-Polystyrene Copolymers on their Physical Properties*, *Polym. Degrad. Stabil.*, 90(2005)2, 319-325.
8. Vugrinec, J., Kratofil, Lj., Hrnjak-Murgić, Z., Jelenčić, J.: *New Materials from Degraded Styrene-Acrylonitrile and Ethylene-Propylene-Diene Copolymers*, *e-Polymers*, 1(2004)035, 1-10.
9. Hrnjak-Murgić, Z., Kratofil, Lj., Jelčić, Ž., Jelenčić, J., Janović, Z.: *Reactive Extrusion of SAN/EPDM Blends*, *Int. Polym. Proc.*, 2(2004), 139-146.
10. Hrnjak-Murgić, Z., Jelčić, Ž., Kovačević, V., Mlinac Mišak, M., Jelenčić, J.: *Molecular and Morphological Characterization of Immiscible SAN/EPDM Blends Filled by Nano Filler*, *Macromol. Mater. Eng.*, 287(2002), 684-692.
11. Hrnjak-Murgić, Z., Jelenčić, J.: *Change of Network Structure of Natural Rubber Vulcanizate with Thermal Aging*, *Macromol. Mater. Eng.*, 283(2000), 21-25.

Radovi objavljeni u zbornicima s međunarodnog skupa

1. Jelenčić, J., Kratofil Krehula, Lj., Hrnjak-Murgić, Z.: *Study of the PET Depolymerization During Recycling*, *Programme and Book of Abstracts*, Slovenian Chemical Society, Portorož, 2007., 1-4.
2. Ptiček, A., Hrnjak-Murgić, Z., Jelenčić, J., Mlinac Mišak, M.: *Morphology and Thermal Behaviour of SAN/EPDM Blends*, *Programme and Book of Abstracts*, Slovenian Chemical Society, Portorož, 2007., 1-3.
3. Kratofil, Lj., Hrnjak-Murgić, Z., Jelenčić, J.: *Study of PET/HDPE Blends with EPDM Compatibilizer*, *International Conference MATRIB 2006*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Vela Luka, 2006., 86-92.

4. Ptiček, A., Hrnjak-Murgić, Z., Jelenčić, J.: *Effect of Compatibilizer EPDM-g-PS Graft Copolymers on Properties of SAN/EPDM Polymer Blends*, International Conference Materials Tribology Processing MATRIB 2006, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Vela Luka, 2006., 181-187.
5. Hrnjak-Murgić, Z., Kratofil, Lj., Ptiček, A., Jelčić, Ž., Jelenčić, J., Mlinac Mišak, M.: *Styrene – Co – Acrylonitrile / Ethylene – Propylene - Diene Morphology and Mechanical Properties*, 21st Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Proceedings, Leipzig, Njemačka, 2005., 1-7.
6. Ptiček, A., Hrnjak-Murgić, Z., Jelenčić, J., Kovačić, T.: *Structure-Properties Relationships of Graft Copolymers EPDM-g-PS, PE-g-HH, EPDM-g-HH*, Third International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilisation, MoDeSt 2004, Proceedings, Lyon, Francuska, 2004., 1-4.
7. Kratofil, Lj., Čović, I., Hrnjak-Murgić, Z., Jelenčić, J.: *Glycolysis and Hydrolysis: Methods for Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate)*, International Conference on Materials, Tribology & Processing, Proceedings, Vela Luka, 2004., 140-146.
8. Ptiček, A., Hrnjak-Murgić, Z., Jelenčić, J., Kovačić, T.: *Characterization of Modified Graft Copolymers*, International Conference on Materials, Tribology & Processing, Matrib 2004, Proceedings, Vela Luka, June 2004, 238-243.
9. Ptiček, A., Petrinec, Ž., Hrnjak-Murgić, Z., Jelenčić, J.: *Study of Optimal Conditions of In-situ Polymerization of Graft Copolymer EPDM-g-PS and Its Role in Polymer Blends*, International Conference on Materials, Tribology & Processing, Matrib 2003, Proceedings, Vela Luka, 2003., 215-221.
10. Kovačević, V., Lučić Blagojević, S., Hrnjak-Murgić, Z., Leskovac, M., Vrsaljko, D.: *Surface Engineering Of Nanofillers*, International Conference on Materials, Tribology & Processing, Matrib 2003, Proceedings, Vela Luka, 2003., 107-115.
11. Kovačević, K., Sutherland, I., Hrnjak-Murgić, Z., Lučić Blagojević, S., Leskovac, M.: *Interfacial Phenomena in Particulate Filled Blends and Composites*, Interfaces and Interphases in Multi-component Materials, Proceedings, Balatonfured, Mađarska, 2003., 1-3.

KALENDAR STRUČNIH SKUPOVA

Priredila: Gordana BARIĆ

2010. godina

18. - 19. 2. VIII. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, Hrvatska
Obavijesti: Nenad Bolf i Ivana Šoljić Jerbić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, bolf@fkit.hr, isoljic@fkit.hr, www.fkit.hr/smiki
3. - 4. 3. 25thIKV Plastics Technology Colloquium, Aachen, Njemačka
Obavijesti: Dipl.-Ing. Stephen Weidel, THEcoatings@lft.uni-erlangen.de, www.lft.uni-erlangen.de
14. - 15. 4. 8th International Conference- Coatings 2010, Erlangen, Njemačka
Obavijesti: www.ikv-kolloquium.de
22. - 24. 4. 7th European Thermoforming Division Conference, Antverpen, Belgija
Obavijesti: spe.eurpe@skynet.be, www.e-t-d.org
27. - 29. 5. ICEIRD 2010 - Entrepreneurship, Innovation & Regional Developement: Entrepreneurship beyond crisis – channelling changes to advantage, Novi Sad, Srbija
Obavijesti: info@iceird.org, www.iceird.org
2. - 4. 6. MOTSP 2010 - International Scientific Conference: Management of Technology - Step to Sustainable Production, Rovinj, Hrvatska
Obavijesti: Prof. dr. sc. Predrag Čosić, Chairman of the Programme and Organising Committees, motsp2010@fsb.hr, www.motsp2010.fsb.hr
7. - 13. 6. 1st International Conference on Mechanical Engineering Virtual Forum (ICOME-VF)
Obavijesti: Editorial board of the International Review of Mechanical Engineering (IREME), www.praiseworthyprize.it/conferences/CEAM-VF09/CEAM-VF09.htm
13. - 16. 6. AMME'2010 - 18th International Scientific Conference on Achievements in Mechanical and Materials Engineering, Zakopane, Poljska
Obavijesti: Prof. Leszek A. Dobrzański, Chairman of the Programme and Organising Committees, www.amme.pl
6. - 10. 9. 12th Annual Conference YUCOMAT 2010, Herceg Novi, Crna Gora
Obavijesti: Aleksandra Stojčić, Conference Secretary, Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts, its@itn.sanu.ac.rs, www.itn.sanu.ac.rs