

# Znanstveni projekt *Modifikacija i stabilnost višefaznih polimernih sustava*

Priredila: Vesna REK

## Uvod

Na *Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije (FKIT)* istraživanja na području polimernog inženjerstva počela su se intenzivno razvijati sedamdesetih godina prošlog stoljeća, a od osamdesetih razvijaju se i nastava na području polimera.

Otvorena su nova područja istraživanja polimernih materijala vezana za starenje, degradaciju i karakterizaciju tih materijala. S istraživanjima su započeli prof. dr. sc. Mladen Bravar i prof. dr. sc. Drago Hace, a nastavili su ih njihovi suradnici prof. dr. sc. Vesna Rek, prof. dr. sc. Jasenka Jelenčić i prof. dr. sc. Vera Kovačević. Uspostavljeni su međunarodni kontakti uz redovito sudjelovanje na međunarodnim savjetovanjima iz tog područja, posebno na *Savjetovanju podunavskih zemalja o degradaciji i stabilizaciji polimera*. Sjedište te organizacije bilo je u Pragu.

Daljnje istraživanje prošireno je na različite polimerne materijale od znanstvenoga, nastavnog i gospodarskog interesa. Intenzivno su istraživani poliuretanski materijali (PUR), elastomeri i pjenasti materijali, u početku pod vodstvom prof. dr. sc. M. Bravara, a poslije prof. dr. sc. Vesne Rek i suradnice prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsic u suradnji s prof. K. Frischem na *Institutu za poliuretane Sveučilišta u Detroitu*. S višefaznog PUR sustava istraživanja su se do danas proširila i na složene višefazne sustave, polimerne mješavine i polimerom modificirane bitumene. Ta se istraživanja provode u sklopu znanstvenog projekta *Modifikacija i stabilnost višefaznih polimernih sustava* pod vodstvom prof. dr. sc. Vesne Rek, a koji financira *Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske* (2007. – 2012.). Istražuje se modificiranje strukture i svojstava dvokomponentnih i trokomponentnih polimernih mješavina, mješavina olefinskih plastomera, olefinskih i stirenskih plastomera te olefinskih plastomera i elastoplastomernog poliuretana (TPU), s kompatibilizatorom i bez njega.

Predmet istraživanja su i mješavine polimera i bitumena u kojima je olefinski plastomer ili plastomerni blok-kopolimer modifikator bitumena. Takve mješavine poznate su kao polimerom modificirani bitumeni (PMB) (e. *polymer modified bitumenens*).

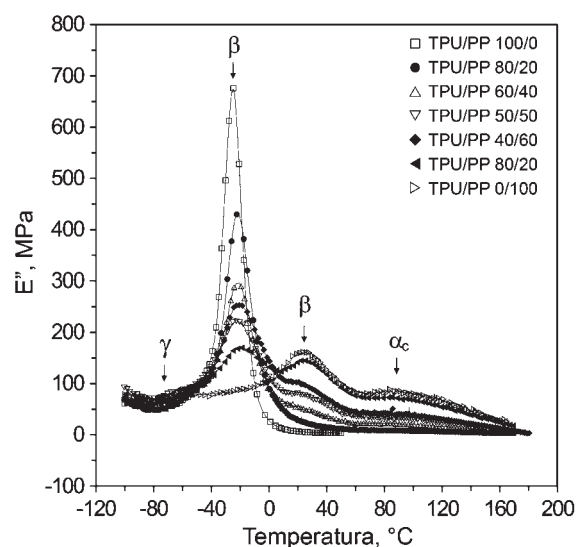
Istraživanja se dijelom nastavljaju na prethodni projekt, koji je također financirao *MZOŠ*, a provode se u suradnji s istraživačkim skupinama prof. dr. sc. Witolda Brostowa i prof. dr. sc. Dorote Pietkiewicz sa *Sveučilišta North Texas* u Dentonu te prof. dr. sc. Ivana Fortelnjya s *Instituta makromolekularne kemije* u Pragu. Suradnik na projektu je i dr. sc. Želimir Jelčić, znanstveni suradnik *Plive*.

## Pregled istraživanja

Višefazni polimerni materijali, polimerne mješavine i polimerom modificirani bitumeni intenzivno se proučavaju radi razvoja novih konstrukcijskih materijala željenih svojstava. Priprava polimernih mješavina mnogo je isplativiji način priprave novoga polimernog materijala od priprave u potpunosti novog polimera. To omogućuje modificiranje strukture i svojstava jeftinih i lako preradljivih plastomera i pripravu plastomera široke potrošnje s boljim ili novim svojstvima. Od interesa je i istraživanje miješanoga plastičnog otpada,

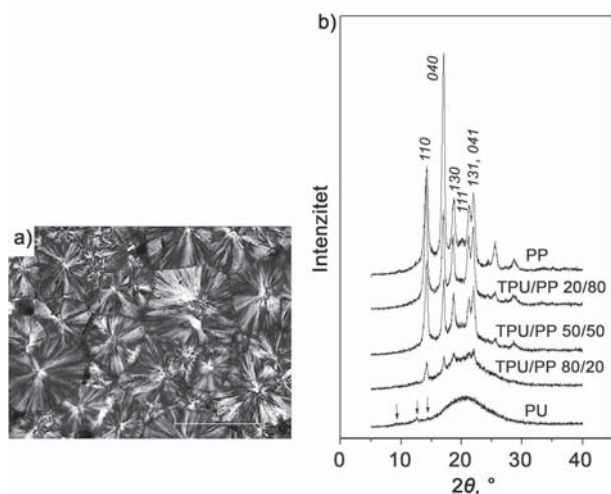
koje je od ekonomskoga i ekološkog značenja. Istraživanja PMB-a važna su za postizanje njegove veće otpornosti na trajnu deformaciju pod opterećenjem prometa i proširenje temperaturnog područja uporabe asfaltnih slojeva. Cilj istraživanja je koreliranje sastava polimernih mješavina i polimerom modificiranih bitumena, broja, vrste i udjela faza, njihovih interakcija i procesnih karakteristika s morfološkom strukturom čvrstih proizvoda te s reološkim, mehaničkim, toplinskim i tribološkim svojstvima. Istraživanja mješavina i PMB-a primjenjiva su u građevinarstvu, proizvodnji ambalaže, toplom oblikovanju, medicini i cestogradnji.

Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsic istraživala je čisti PUR, s naglaskom na postojanost, degradacijske promjene pri djelovanju svjetla i topline te kinetiku toplinske razgradnje i fizikalno starenje PUR sustava uz procese prestrukturiranja. Ustanovljeno je da PUR na osnovi alifatskih izocijanata i poliesterskog poliola ima veću postojanost na UV svjetlo te da je toplinska razgradnja PU-a u dva stupnja vezana za meku i tvrdu fazu PUR-a, uz veću brzinu razgradnje PUR-a na osnovi polietera. Provedena su istraživanja mješavina TPU-a i polipropilena (PP), od interesa za primjenu u medicini. Proučen je utjecaj sastava TPU/PP mješavina na njihovo relaksacijsko ponašanje (slika 1) i ustanovljeno povećanje prekidnog istezanja i sniženje čvrstoće mješavina kao posljedica izmjene morfologije TPU faze (veličine sferolita) i smanjenja udjela monoklinske  $\alpha$ -faze PP-a (slika 2). Parcijalna mješljivost tih mješavina poboljšana je dodatkom talka. Trenutačno se istražuje sustav TPU/PP punjen mikro- i nanopunilima, kao i sustav elastoplastomerni poliuretan i polikarbonat (TPU/PC).

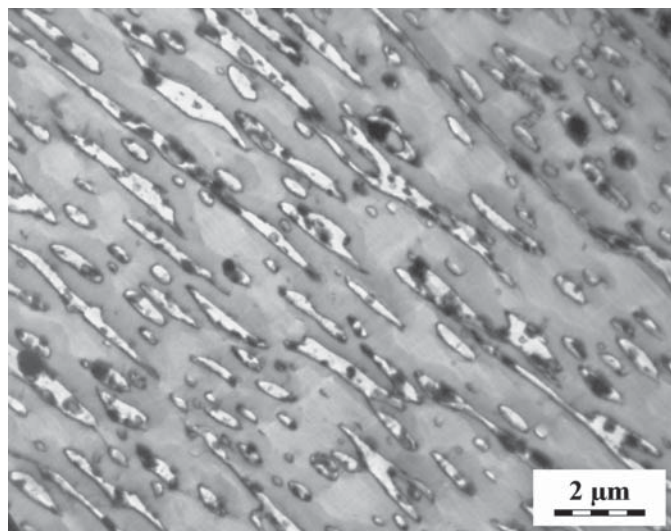


SLIKA 1 - Krivulje modula gubitka ( $E''$ ) u ovisnosti o temperaturi za čiste komponente (PP, TPU) i TPU/PP mješavine

Znanstvena novakinja dr. sc. Nina Vranješ, dipl. ing., sustavno istražuje mješavine PS/PE-HD i PP/PE-HD sa stiren/etilen-butilen/stiren blok-kopolimerom (SEBS) i etilen-propilen-dien monome-



SLIKA 2 - a) polarizacijska mikrofotografija TPU/PP 40/60 mješavine i b) difraktogrami čistog PP-a i TPU-a i TPU/PP mješavina



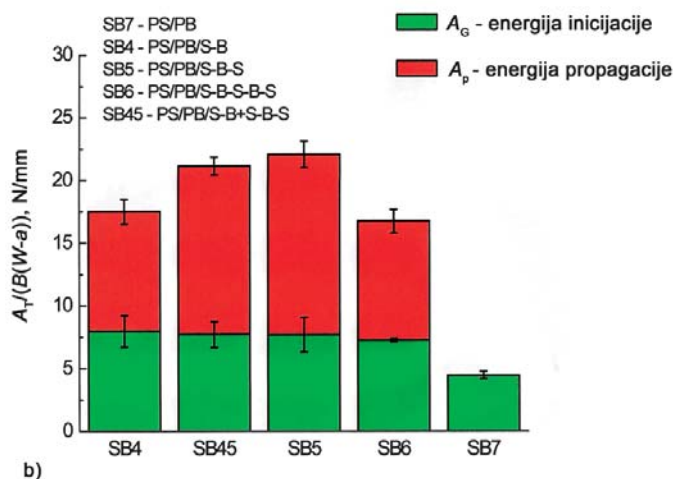
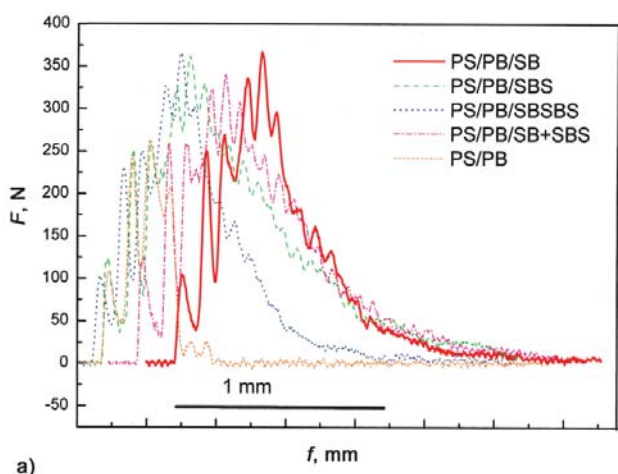
SLIKA 3 - TEM mikrofotografija PS/HDPE/SEBS 80/20/7 mješavine

rom, EPDM. Dodatkom PS-a u PE-HD nastoji se smanjiti puzavost PE-HD-a uz istodobno povišenje krutosti, za primjenu tih mješavina u građevinarstvu. Ispitivan je utjecaj SEBS blok-kopolimera kao kompatibilizatora na mješljivost PS/PE-HD mješavina, pri čemu se SEBS smješta na graničnoj površini. Određena je optimalna količina SEBS-a radi postizanja homogene strukture PS/PE-HD/SEBS mješavina (slika 3) te zadovoljavajućih mehaničkih i reoloških svojstva, kao i dobre preradljivosti tijekom pripreve u ekstruderu. Mješavine PP/PE-HD uz EPDM kao kompatibilizator pokazuju dobru mješljivost koja je vidljiva i iz relaksacijskih spektara mješavina, a EPDM se nalazi na međufaznoj površini. Koreliran je sastav mješavina s morfologijom i reološkim svojstvima u procesiranju mješavina i njihovoj uporabi te dokazana struktura jezgra-ljuska (e. *core-shell*) u PP/PE-HD mješavinama s matricom PP-a. Daljnja istraživanja obuhvaćaju mješavine PS-a i polibutadiena (PBD) uz stiren/butadien (SB), blok-kopolimere SB, SBS, SBSBS i SB+SBS kao kompatibilizatore. Utvrđen je utjecaj broja blokova na morfologiju granične površine i žilavost mješavina s ukupnom energijom loma i udjelima inicijacijske i propagacijske energije (slika 4). Triblok-kopolimer, stiren/butadien/stiren (SBS), pokazao se kao najbolji kompatibilizator s obzirom na morfologiju i rasteznu žilavost PS/PB mješavina.

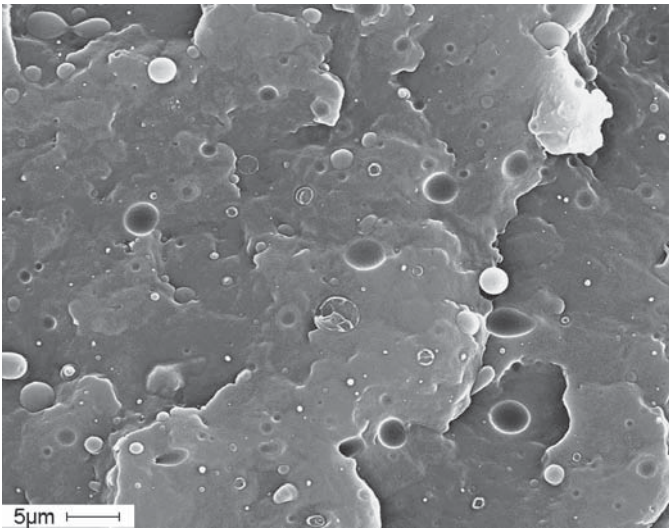
Znanstvena novakinja dr. sc. Tamara Holjevac Grgurić, dipl. ing., istraživala je dvokomponentne mješavine žilavog polistirena (PS-HI) i elastoplastomera (SBS i SEBS). Ustanovljen je optimalan sastav mješavina da bi se povećao modul pohranjivosti ( $E'$ ), modul puzavosti i trajnost materijala prema temeljnoj krivulji. Određena je i

toplinska postojanost te su utvrđeni kinetički modeli degradacije. Istraživanja trokomponentnih sustava, mješavina PP/PS i PP/PS-HI uz SEBS kao kompatibilizator, pokazala su njegovu efikasnost, osobito za mješavine PP/PS s matricom PP-a u kojima su na osnovi morfologije (slika 5), relaksacijskih spektara i primjenskih svojstava ustanovljene interakcije SEBS-a s plastomerima. Istraživanja stabilnosti na trošenje metodom zagrebanja materijala (odziv ukupne, zaostale i povratne deformacije) pokazala su ovisnost o sastavu mješavina, primijenjenoj sili te višekratnom zagrebanju (slika 6). Mješavina PP/PS/SEBS 90/10/7 pokazuje najveću otpornost na trošenje, uz plastičnu deformaciju materijala bez stvaranja krhotina i otkidanja materijala, dok je u nekompatibiliziranoj mješavini dokazan adhezivni mehanizam uz stvaranje mikronapuklina.

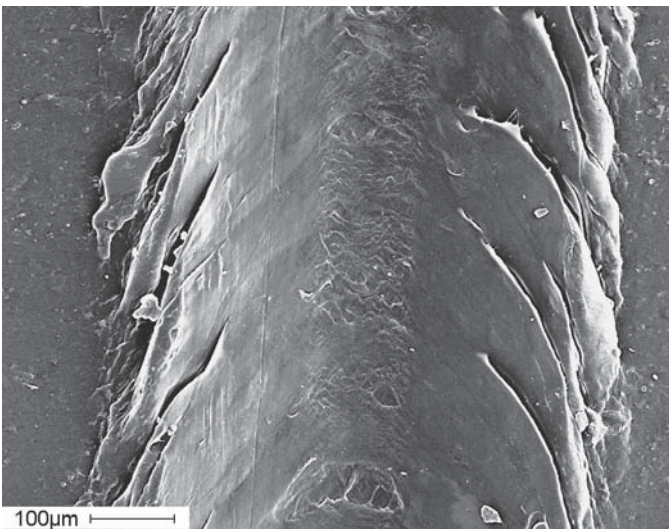
Znanstvena novakinja Vesna Ocelić Bulatović, dipl. ing., uključena je u istraživanje višefaznog sustava polimerom modificiranog bitumena nastavljajući rad znanstvene novakinje u prethodnom projektu mr. sc. Zrinke Barjaktarović, dipl. ing. Na osnovi primarnih i sekundarnih viskoelastičnih funkcija dokazana je modifikacija viskoelastičnih svojstava bitumena dodatkom elastoplastomera, SBS-a, te utvrđena veća otpornost PMB-a na trajno opterećenje i korelacija s nastajanjem nabubrene polimerne mreže u maltenima bitumena (BIT) (slika 7). Utvrđena je ovisnost smične brzine o smičnom naprezanju i smičnoj viskoznosti PMB disperzija te vrste tečenja prema Ostwald-de Waeleovu modelu. Dokazana je termooxidativna razgradnja polimernih mreža u PMB-u.



SLIKA 4 - Rezultati Charpyjevom metodom: a) krivulje opterećenja-deformacije za PS/PB mješavine, b) ukupna energija loma,  $A_T$ , PS/PB mješavina; B-debljina ispitka, W-širina ispitka, a-dubina zarez



SLIKA 5 - SEM mikrofotografija mješavine PP/PS/SEBS 90/10/7



SLIKA 6 - SEM mikrofotografija mehanizma trošenja za mješavinu PP/PS/SEBS 90/10/7 nakon jednostrukog zagrebanja pri sili od 20 N

Istraživana su i reološka svojstva PMB-a s različitim elastoplastomerima i plastomerima određivanjem kompleksnog modula smičnosti i viskoznosti pri različitim temperaturama i frekvencijama, kao i temperaturne postojanosti na trajnu deformaciju, prije i nakon termooksidativnog starenja. Krivulje kompleksnog modula smičnosti i viskoznosti u ovisnosti o temperaturi PMB-a pokazuju porast

navedenih vrijednosti dodatkom SBS-a u odnosu na bitumen, dok krivulje faznoga kuta u ovisnosti o temperaturi PMB-a pokazuju niže vrijednosti faznoga kuta u odnosu na bitumen i time veću viskoelastičnost te veću otpornost na trajnu deformaciju.

Slika 8 prikazuje istraživače na projektu.

### Znanstvenoistraživačka oprema

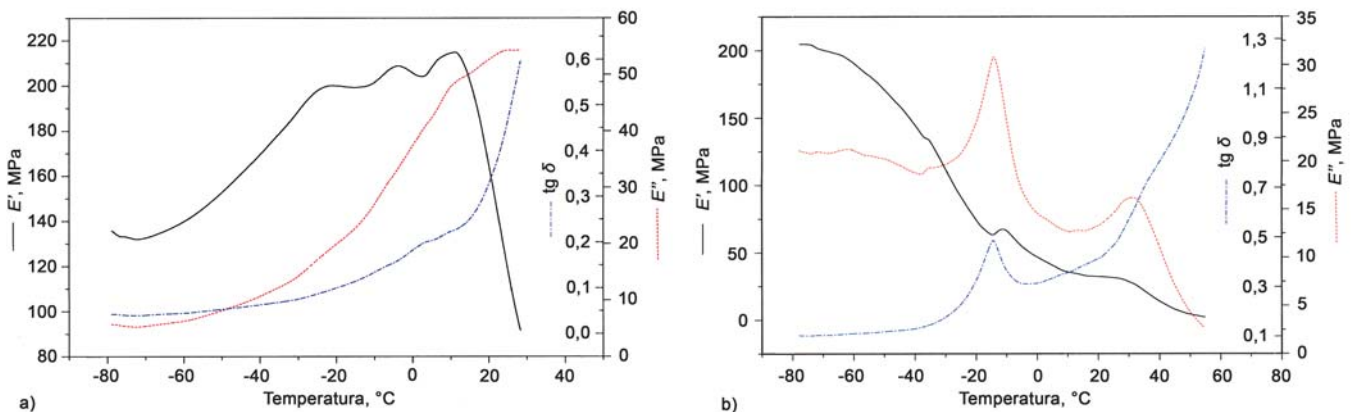
Za istraživanje viskoelastičnih funkcija i trajnosti materijala služi dinamičko-mehanički analizator (DMA) *TA Instruments DMA 983*. Diferencijalni pretražni kalorimetar (DSC) *TA Instruments DSC 2910* omogućuje praćenje faznih prijelaza i staklišta pojedinih faza u višekomponentnim sustavima. Modulacijski diferencijalni pretražni kalorimetar (MDSC) *Mettler Toledo DSC 822* omogućuje točnije praćenje i očitavanje pojedinih faznih prijelaza u mješavinama. Za pripremu epruveta za mehanička i DMA ispitivanja služi dvopužni ekstruder i ubrizgavalica, oba stroja tvrtke *Rondol*. Dio karakterizacije morfološke strukture mješavina provodi se u *Plivi* na pretražnom elektronskom mikroskopu (SEM) *Jeol JSM 5800*. U suradnji s *Institutom makromolekularne kemije* u Pragu provodi se karakterizacija morfološke strukture SEM-om, pretražnim transmisivnim elektronskim mikroskopom (STEM) *Vega Tescan* i transmisivnim elektronskim mikroskopom (TEM) *Jeol JEM 200CX*. Morfološka istraživanja provode se i na *Institutu Ruđer Bošković* (rendgenska difrakcija i optički mikroskop). Reološka ispitivanja PMB-a na dinamičko-smičnom reometru (DSR) *Physica MCR 301*, *Anton Paar* i rotacijskom viskozimetru *Brookfield* provode se na *Institutu građevinarstva Hrvatske*. Za ispitivanje mehaničkih svojstava koristi se kidalica *Instron 1185*.

### Znanstveno usavršavanje

Znanstvene suradnice na projektu provele su u sklopu doktorskog studija neko vrijeme na usavršavanju u inozemnim institucijama: na *Institutu za poliuretane Sveučilišta u Detroitu* (prof. dr. sc. E. Govorčin Bajsić), *Institutu makromolekularne kemije* u Pragu (dr. sc. N. Vranješ) i na *Sveučilištu North Texas* u Dentonu (dr. sc. T. Holjevac Grgurić). Rezultat znanstvenih usavršavanja je izravna suradnja i zajednički radovi.

### Ostale aktivnosti

Suradnici na projektu surađuju s gospodarstvom. Suradnja obuhvaća *Borovo*, *Dioki d.d.*, *IGH*, *Modibit*... Stručnost istraživača na projektu ogleda se i u sudjelovanju u ocjenjivanju i vrednovanju znanstvenih i drugih projekata, kao i znanstvenih radova u međunarodnim i domaćim časopisima, te u članstvu uredništava međunarodnih i domaćih časopisa. Članovi su stručnih društava: *Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa*, *Društva za plastiku i gumu*, *MoDeSt Society*, *Process Engineering Society*, *Gesellschaft für Umweltsimulation*, *Društva diplomiranih inženjera i prijatelja kemijsko-tehnološkog studija u Zagrebu* te *Sekcije za petrokemiju Znanstvenog vijeća za naftu HAZU*.



Slika 7 - DMA spektri: a) bitumen, b) PMB-BIT/SBS 90/10



SLIKA 8 - Istraživačka grupa (slijeva nadesno): V. Očelić Bulatović, dipl. ing., dr. sc. T. Holjevac Grgurić, prof. dr. sc. E. Govorčin Bajsić, prof. dr. sc. Vesna Rek i dr. sc. N. Vranješ

## Popis radova

### Radovi objavljeni u indeksiranim publikacijama

1. Rek, V., Vranješ, N., Šlouf, M., Fortelny, I., Jelčić, Ž.: *Morphology and Properties of SEBS Block Copolymer Compatibilized PS/HDPE Blends*, Journal of Elastomers and Plastics, 40(2008)3, 237-251.
2. Vranješ, N., Lednický, F., Kotek, J., Baldrian, J., Rek, V., Fortelny, I., Horák, Z.: *Compatibilization Efficiency of Styrene-Butadiene Block Copolymers as a Function of their Block Number*, Journal of Applied Polymer Science, 108(2008)1, 466-472.
3. Brostow, W., Holjevac Grgurić, T., Olea-Mejia, O., Pietkiewicz, D., Rek, V.: *Polypropylene+Polystyrene Blends with a Compatibilizer. Part 2. Tribological and Mechanical Properties*, e-Polymers, (2008)034.
4. Brostow, W., Holjevac Grgurić, T., Olea-Mejia, O., Rek, V., Unni, J.: *Polypropylene+Polystyrene Blends with a Compatibilizer. Part 1. Morphology and Thermophysical Properties*, e-polymers, (2008)033.
5. Agić, A., Govorčin Bajsić, E.: *Strategy for Kinetic Parameter Estimation - Thermal Degradation of Polyurethane Elastomers*, Journal of Applied Polymer Science, 103(2007)2, 764-772.
6. Govorčin Bajsić, E., Šmit, I., Leskovac, M.: *Blends of Thermoplastic Polyurethane and Polypropylene. I. Mechanical and Phase Behavior*, Journal of Applied Polymer Science, 104(2007)6, 3980-3985.
7. Vranješ, N., Rek, V.: *Effect of EPDM on Morphology, Mechanical Properties, Crystallization Behavior and Viscoelastic Properties of iPP+HDPE Blends*, Macromolecular Symposia, 258(2007)1, 90-100.
8. Agić, A., Govorčin Bajsić, E., Rek, V.: *Kinetic Parameters Estimation for Thermal Degradation of Polyurethane Elastomers*, Journal of Elastomers and Plastics, 38(2006)2, 105-118.
9. Jelčić, Ž., Holjevac-Grgurić, T., Rek, V.: *Mechanical Properties and Fractal Morphology of High-impact Polystyrene/Poly(Styrene-*b*-Butadiene-*b*-Styrene) Blends*, Polymer Degradation and Stability, 90(2005)2, 295-302.
10. Rek, V., Vranješ, N., Barjaktarović, Z. M.: *Evaluation of Ageing Properties of Polymer Modified Bitumen*, Materials Research Innovations, 9(2005)4, 670-691.
11. Govorčin Bajsić, E., Rek, V.: *Dynamic Mechanical Study of Thermoplastic Polyurethane/Polypropylene Blends*, e-Polymers, (2004)073, 1-10.
12. Rek, V., Holjevac Grgurić, T., Jelčić, Ž., Hace, D.: *Effect of Styrene/Ethylene/Butylene/Styrene Block Copolymer on Dynamic Mechanical Behaviour and Processability of High Impact Poly-styrene*, e-Polymers, (2004)034, 1-13.
13. Govorčin Bajsić, E., Rek, V., Agić, A.: *Thermal Degradation of Polyurethane Elastomers: Determination of Kinetic Parameters*, Journal of Elastomers and Plastics, 35(2003)4, 311-323.
14. Rek, V., Holjevac-Grgurić, T., Jelčić, Ž.: *Creep Relaxation and Stress Relaxation of PS-HI/SEBS Blends*, Macromolecular Symposia, 202(2003), 127-141.
15. Rek, V., Holjevac-Grgurić, T., Jelčić, Ž.: *Processing and Dynamic Mechanical Properties of PS-HI/SEBS Blends*, Macromolecular Symposia, 202 (2003), 143-150.
16. Rek, V., Barjaktarović, Z. M.: *Dynamic Mechanical Behaviour of Polymer Modified Bitumen*, Material Research Innovation, 6(2002)2, 39-43.
17. Govorčin Bajsić, E., Rek, V.: *Thermal Stability of Polyurethane Elastomers Before and After UV Irradiation*, Journal of Applied Polymer Science, 79(2001), 864-873.
18. Govorčin-Bajsić, E., Rek, V., Sendijarević, A., Sendijarević, V., Frisch, K.: *DSC Study of Morphological Changes in Segmented Polyurethane Elastomers*, Journal of Elastomers and Plastics, 32(2000)2, 162-182.
19. Grgurić-Holjevac, T., Rek, V., Jelčić, Ž., Hace, D., Gomzi, Z.: *Determination of the Kinetic Parameters of the Thermal Oxidative Degradation of Styrene/Butadiene Copolymers*, Polymer Engineering and Science, 39(1999)8, 1394-1397.
20. Rek, V., Holjevac-Grgurić, T., Jelčić, Ž., Hace, D.: *Dynamic Mechanical Behaviour of Styrene/Butadiene Copolymers and their Blends*, Macromolecular Symposia, Polymer Characterization, 148(1999), 425-436.

### Radovi objavljeni u zbornicima

1. Rek, V., Vranješ, N., Mlinac Mišak, M.: *Rheological Properties of PS/HDPE Blends*, MATRIB 2007, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2007, 190-197.
2. Govorčin Bajsić, E., Rek, V.: *Toplinsko ponašanje mješavina termoplastičnog poliuretana i polipropilena*, MATRIB 2005, Zagreb, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 2005, 66-72.
3. Govorčin Bajsić, E., Rek, V., Leskovac, M., Šmit, I.: *Blends of Thermoplastic Polyurethane and Polypropylene*, Polymers for Advanced Technologies Conference, Budapest, 2005.
4. Holjevac Grgurić, T., Rek, V., Jelčić, Ž., Mišak-Mlinac, M.: *Morphology and Rheological Properties of PP/SEBS/PS-HI Blends*, Polymers for Advanced Technologies Conference, Budapest, 2005.
5. Rek, V., Vranješ, N., Jelčić, Ž., Mlinac-Mišak, M.: *Mechanical Properties and Creep Resistance in PS/HDPE Blends with SEBS Block as Compatibilizer*, Polymers for Advanced Technologies Conference, Budapest, 2005.
6. Agić, A., Mijović, B., Govorčin Bajsić, E.: *Kinetic parameters estimation for thermal degradation of polyurethane elastomers*, Book of proceedings of the 2nd International Textile, Clothing & Design Conference, Zagreb, Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2004, 15-20.
7. Jelčić, Ž., Holjevac Grgurić, T., Rek, V.: *Mechanical Properties and Fractal Morphology of HIP/SEBS Blends*, MoDeSt Conference, Budapest, 2004.
8. Rek, V., Barjaktarović, Z. M., Vranješ, N.: *Dynamic mechanical properties of polymer modified bitumens*, Matrib 2004, conference proceedings, Zagreb, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 2004, 250-256.
9. Rek, V., Holjevac Grgurić, T., Jelčić, Ž.: *Rheological properties and morphology of high impact polystyrene and styrene/ethylene/buthylene/styrene blends*, MATRIB 2003, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2003, 223-229.