

Modifikacija hidrofobnosti površine dvokomponentnih polimernih mješavina za aditivnu proizvodnju mikroreaktora

Lovinčić Milovanović, Vedrana

Doctoral thesis / Disertacija

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:744242>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-02**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Vedrana Lovinčić Milovanović

**MODIFIKACIJA HIDROFOBNOСТИ
POVRŠINE DVOKOMPONENTNIH
POLIMERNIH MJEŠAVINA ZA ADITIVNU
PROIZVODNJU MIKROREAKTORA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Kandidatkinja **Vedrana Lovinčić Milovanović**
predala je dana: 15. siječnja 2020. doktorski rad izrađen pod
mentorstvom izv. prof. dr. sc. Domagoja Vrsaljka, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Povjerenstvo za ocjenu doktorskog rada u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek, Fakultet kemijskog inženjerstva
i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović, Fakultet kemijskog inženjerstva i
tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Goran Mihulja, Šumarski fakultet Sveučilišta u
Zagrebu

pozitivno je ocijenilo doktorski rad doktorandice Vedrane Lovinčić
Milovanović, a Fakultetsko vijeće Fakulteta kemijskog inženjerstva i
tehnologije Sveučilišta u Zagrebu na sjednici održanoj dana 27. travnja
2020. prihvatilo je ocjenu i odobrilo obranu doktorskog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Obrana doktorskog rada održana je dana 29. svibnja 2020.

D e k a n

Prof. dr. sc. Tomislav Bolanča



Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Vedrana Lovinčić Milovanović

**MODIFIKACIJA HIDROFOBNOСТИ
POVRŠINE DVOKOMPONENTNIH
POLIMERNIH MJEŠAVINA ZA ADITIVNU
PROIZVODNJU MIKROREAKTORA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, 2020.



University of Zagreb

Faculty of Chemical Engineering and Technology

Vedrana Lovinčić Milovanović

**MODIFICATION OF SURFACE
HYDROPHOBICITY OF TWO-
COMPONENT POLYMER BLENDS FOR
ADDITIVE MANUFACTURING OF
MICROREACTORS**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: Assoc. Prof. Domagoj Vrsaljko, PhD

Zagreb, 2020.

Bibliografski podatci:

UDK: 66.02:678(043.3)
Znanstveno područje: tehničke znanosti
Znanstveno polje: kemijsko inženjerstvo
Znanstvena grana: kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala
Institucija: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za termodinamiku, strojarstvo i energetiku
Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko
Broj stranica: 109
Broj slika: 74
Broj tablica: 17
Broj priloga: 0
Broj literaturnih referenci: 113
Datum obrane: 29. svibnja 2020.

Sastav povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek
2. izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović
3. izv. prof. dr. sc. Goran Mihulja

Lektorirala: Ljupka Đurić, prof.

Rad je pohranjen u:

Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb
Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20
Knjižnici Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1
Knjižnici Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5 i
Knjižnici Sveučilišta u Osijeku, Europska avenija 24.

Tema rada je prihvaćena na sjednici Fakultetskoga vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj dana 24. rujna 2018. godine, te odobrena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu, održanoj dana 22. siječnja 2019. godine.

Najveća hvala mojem mentoru, izv. prof. dr. sc. Domagoju Vrsaljku, na dobroj volji, idejama, savjetima i pomoći u svim fazama moga doktorskoga studija. Hvala dr. sc. Zani Hajdari Gretić na strpljivosti, velikoj pomoći i širokom osmijehu pri provedbi eksperimentalnoga dijela rada. Hvala i članovima povjerenstva na konstruktivnim primjedbama i izdvojenom vremenu za ovo područje istraživanja.

Velika hvala i mojem dugogodišnjem poslodavcu, tvrtki EURCO d.d., na financijskoj i moralnoj potpori pri upisivanju doktorskoga studija. Mojem sadašnjem poslodavcu, tvrtki MAXICON d.o.o., također velika hvala na razumijevanju za završne obaveze, što je u cjelini dovelo do uspješnoga završetka studija.

I na kraju, od srca zahvaljujem svojoj obitelji na velikom razumijevanju i podršci svih ovih godina. Mami i sestri što su vjerovale, Uni i Korani što postoje, a suprugu za rečenicu: „A doktorat?“

Hvala vam!

SAŽETAK

Polilaktid (PLA) i akrilonitril/butadien/stiren (ABS) dva su najčešće korištena polimera za aditivnu proizvodnju rastaljenim filamentom.

Aditivna je proizvodnja široj javnosti poznatija pod nazivom tehnologija 3D-ispisa ili 3D-printanje. S ciljem razvoja materijala za izradu mikroreaktora aditivnom proizvodnjom pripremljene su polimerne mješavine PLA i ABS s polietilenom velike gustoće (PE-HD) i polietilenom niske gustoće (PE-LD) u različitim omjerima i pri različitim uvjetima pripreme. Polimernim su mješavinama ispitana mehanička i toplinska svojstva te je određena morfologija površine. Potom je ispitana mogućnost povećanja hidrofobnosti površine polimernih mješavina tehnikom selektivnoga jetkanja induktivno spregnutom plazmom (engl. *Inductively Coupled Plasma*, ICP) i obradom površine fluorouglicima.

Dobiveni su rezultati pokazali da temperatura pripreme (160 °C vs. 180 °C) i način miješanja (ekstruder vs. gnjetilica) polimerne mješavine nemaju značajnoga utjecaja na mehanička svojstva polimernih mješavina. Najveći utjecaj na mehanička svojstva polimernih PE mješavina ima raspodjela veličine dispergirane faze u matrici. Bolja su mehanička svojstva pokazale polimerne mješavine s užim rasponom veličine domena i jednolikom raspodjelom domene u matrici, konkretno uzorci s PE-HD-om. Ispitivanjem mogućnosti povećanja hidrofobnosti površine pokazalo se da je površinu polimernih mješavina s PLA-om moguće značajno modificirati ICP jetkanjem i prevlačenjem fluorouglicima, dok isto nije moguće za polimerne mješavine s ABS-om pri ispitanim uvjetima. Obradom površine PLA/PE-HD 90/10 postignut je kontaktni kut vode za 36° veći od kontaktnoga kuta koji je izmjeren na neobrađenoj površini i iznosi 121,6°. Površine koje pokazuju visoke kontaktne kutove vode (> 120°) imaju „strukturu otoka” na površini. Uzorcima s višim „otocima” izmjereni su i viši kontaktni kutovi, čime je potvrđeno da hidrofobnost površine ovisi i o hrapavosti, tj. visini „otoka”. Isto tako, pokazalo se kako duže vrijeme jetkanja ima značajan utjecaj na vrijednosti kontaktnoga kuta, kao i na površinsku morfologiju polimernih mješavina s PLA-om, dok duže vrijeme prevlačenja fluorouglicima nema značajnoga utjecaja na karakteristike površine. Za polimernu mješavinu PLA/PE-HD 90/10 pokazano je da se može izraditi filament i izraditi mikroreaktor tehnologijom 3D-ispisa.

Ključne riječi: 3D-ispis, ABS, aditivna proizvodnja, hidrofobnost, jetkanje, mikroreaktor, PLA.

STRUCTURED ABSTRACT

Poly lactide (PLA) and acrylonitrile/butadiene/styrene (ABS) are the most commonly used polymers for the additive manufacturing using fused filament fabrication. Additive manufacturing is commonly known as „3D printing“.

In order to develop new materials for 3D printing of microreactors, these two polymers were blended with high-density polyethylene (PE-HD) and low-density polyethylene (PE-LD) under different process conditions in several ratios. Mechanical and thermal properties, as well as morphology of polymer blends are determined. In order to investigate the possibilities of designing hydrophobicity of polymer blends to gain more control over fluid flow inside microchannels of 3D printed microreactors polymer blends surfaces were etched using inductively coupled plasma (ICP) and coated by fluorocarbon-based material (CF_x) plasma deposition treatment in the second step.

The results obtained showed that the preparation temperature (160 °C vs. 180 °C) or the mixing equipment (extruder vs. kneader) of the polymer blends had no significant effects on the mechanical properties of the polymer blends. The greatest influence on the mechanical properties of polymer blends has the size distribution of the dispersed phase in the matrix. Better mechanical properties showed samples with a narrow size distribution of the dispersed phase domain that are uniformly distributed within the polymer matrix. Such specific morphology showed samples with PE-HD.

Regarding the hydrophobicity, it has been shown that the surface morphology of PLA polymer blends can be highly modified by etching and CF_x coating, while it was not possible for ABS polymer blends under the conducted treatment conditions. The treated surface of PLA/PE-HD 90/10 showed contact angle of 121.6° which is up to 36° higher than the contact angle measured on the untreated surface. Surfaces achieving high contact angles (> 120°) have “island like” surface morphology. Samples with higher "islands" showed higher contact angles, that confirmed that the hydrophobicity also depends on the height of the "islands". Furthermore, it has been revealed that the longer time of etching has significant impact on the contact angle values as well as surface morphology of the PLA polymer blends, while the longer time of CF_x coating has no significant impact on the surface characteristics.

Furthermore, it has been shown that filament for 3D printing can be made of PLA/PE-HD 90/10 polymer blend as well as 3D printed microreactor.

Keywords: 3D printing, ABS, additive manufacturing, hydrophobicity, etching, microreactor, PLA

SIMBOLI KORIŠTENI U RADU

E	Youngov modul, MPa
f_s	udio krute površine koji je u dodiru s kapljevinom
g	gravitacijska akceleracija Zemlje, $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$
ΔH_c	entalpija kristalizacije, J g^{-1}
ΔH_{cc}	entalpija hladne kristalizacije, J g^{-1}
$\Delta H_m, \Delta H_f$	entalpija taljenja, J g^{-1}
m	masa kapljice, kg
p	tlak, Pa
r	faktor hrapavosti
R	polumjer kapljice, m
T_c	temperatura kristalizacije, $^{\circ}\text{C}$
T_{cc}	temperatura hladne kristalizacije, $^{\circ}\text{C}$
T_{eic}	ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije, $^{\circ}\text{C}$
T_g	temperatura staklastog prijelaza, $^{\circ}\text{C}$
T_m	temperatura taljenja, $^{\circ}\text{C}$
V	volumen, cm^3
w	širina kapljice, m
w	maseni udio, %
W	rad loma, N m
X_c	stupanj kristalnosti, %
z	visina otoka, μm
α	nagib površine, $^{\circ}$
γ	površinska energija, J m^{-2}
γ_{LV}	površinska energija na granici kapljevine-para, J m^{-2}

γ_{SL}	površinska energija na granici krutina-kapljevina, J m ⁻²
γ_{SV}	površinska energija na granici krutina-para, J m ⁻²
ε	istezanje, %
ε_B	prekidno istezanje, %
ε_M	istezanje kod vlačne čvrstoće, %
ε_Y	istezanje kod popuštanja, %
θ	kontaktni kut na glatkoj površini, °
θ'	kontaktni kut na hrapavoj površini, °
θ_a	napredujući kontaktni kut, °
θ_h	histereza kontaktnog kuta, °
θ_r	povratni kontaktni kut, °
κ	električna vodljivost, $\mu\text{S cm}^{-1}$
ρ	gustoća kapljevine, kg m ⁻³
σ	naprezanje, MPa
σ_B	prekidno naprezanje, MPa
σ_M	vlačna čvrstoća, MPa
σ_Y	naprezanje kod popuštanja, MPa

AKRONIMI KORIŠTENI U RADU

ABS	akrilonitril/butadien/stiren
AM	aditivna proizvodnja (engl. <i>Additive Manufacturing</i>)
ASTM	Američko udruženje za ispitivanje i materijale, međunarodna organizacija za standarde (engl. <i>American Society for Testing and Materials</i>)
CAD	konstruiranje s pomoću računala (engl. <i>Computer-Aided Design</i>)
DMD	izravno taloženje metala (engl. <i>Direct Metal Deposition</i>)
DSC	razlikovna pretražna kalorimetrija (engl. <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
FDM	metoda taložnog srašćivanja (engl. <i>Fused Deposition Modeling</i>)
FFF	proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. <i>Fused Filament Fabrication</i>)
HMSiO	heksametildisiloksan
ICP	induktivno spregnuta plazma (eng. <i>Inductively Coupled Plasma</i>)
IJP	Inkjet postupak
KK	kontaktni kut
LMD	izravno taloženje metala (engl. <i>Laser Metal Deposition</i>)
MEK	metil-etil-keton
PA 66	poliamid 66
PBS	poli(butilen-sukcinat)
PC	polikarbonat
PDMS	poli(dimetilsiloksan)
PE	polietilen
PEEK	poli(etereterketon)
PE-HD	polietilen visoke gustoće
PE-LD	polietilen niske gustoće
PET	poli(etilen-tereftalat)

PLA	polilaktid
PLLA	poli(L-laktid)
PMMA	poli(metil-metakrilat)
PP	polipropilen
PS	polistiren
PS-HI	polistiren visoke žilavosti
PTFE	poli(tetrafluoroetilen)
PVC	poli(vinil-klorid)
SAD	Sjedinjene Američke Države
SEM	pretražni elektronski mikroskop (engl. <i>Scanning Electron Microscope</i>)
SL	stereolitografija
SLA	stereolitografija
SLS	selektivno lasersko sinteriranje (engl. <i>Selective Laser Sintering</i>)
TPU	plastomerni poliuretan
UV	ultraljubičasto (engl. <i>Ultra Violet</i>)
VSI	vertikalna pretražna interferometrija (engl. <i>Vertical Scanning Interferometry</i>)

Sadržaj

1. UVOD	1
2. CILJ I HIPOTEZE	4
2.1. Ciljevi istraživanja i očekivani znanstveni doprinos	4
2.2. Hipoteze	5
2.3. Opis istraživanja	5
3. OPĆI DIO	7
3.1. Mikroreaktori	7
3.2. Aditivna proizvodnja	10
3.3. Polimeri za aditivnu proizvodnju	15
3.4. Hidrofobnost površine	17
3.4.1. Međupovršinske sile (površinska napetost)	18
3.4.2. Kontaktni kut	20
3.4.3. Histereza kontaktnoga kuta	22
3.4.4. Hrapavost površine	23
3.4.5. Superhidrofobnost	25
3.5. Obrada površine u svrhu povećanja hidrofobnosti	27
3.5.1. Jetkanje plazmom	28
3.5.2. Jetkanje PLA-a, ABS-a i PE-a	29
4. METODIKA	33
4.1. Materijali	33
4.2. Priprema uzoraka	34
4.3. Obrada uzoraka	38
4.4. Karakterizacija	41
4.4.1. Mehanička svojstva	41
4.4.2. Toplinska svojstva	41

4.4.3. Površinska svojstva	42
4.4.4. Morfologija.....	43
4.5. Proizvodnja mikroreaktora tehnikom 3D-ispisa	43
5. REZULTATI I RASPRAVA.....	45
5.1. Utjecaj uvjeta pripreme na mehanička i toplinska svojstva te na morfologiju polimernih mješavina.....	45
5.1.1. Utjecaj uvjeta miješanja	45
5.1.2. Utjecaj temperature	65
5.2. Mogućnost modifikacije hidrofobnosti površine	73
5.2.1. Određivanje kontaktnoga kuta	74
5.2.2. Morfologija polimernih mješavina – pretražna elektronska mikroskopija (SEM)	85
5.2.3. Morfologija polimernih mješavina – vertikalna pretražna interferometrija (VSI).....	89
5.3. Proizvodnja mikroreaktora tehnikom 3D-ispisa	92
6. ZAKLJUČAK.....	95
6.1. Pojedinačni zaključci.....	96
6.1.1. Utjecaji uvjeta pripreme polimernih mješavina na mehanička i na toplinska svojstva te morfologiju polimernih mješavina	96
6.1.2. Utjecaj morfologije na mehanička i toplinska svojstva materijala u promatranim sustavima.....	97
6.1.3. Mogućnost modifikacije hidrofobnosti površine za dvokomponentne polimerne mješavine koje je moguće primijeniti u aditivnoj proizvodnji.....	97
6.1.4. Mogućnost proizvodnje mikroreaktora tehnikom 3D-ispisa.....	97
6.2. Opći zaključak prema postavljenim hipotezama.....	98
7. LITERATURA	99

1. UVOD

Ne tako davno, prije svega tridesetak godina, svijet mikroelektronike postao je zanimljiv i u kemiji. Baš kao što je područje elektronike stremilo proizvodnji sve manjih čipova i razvoju materijala za proizvodnju takvih mikrostruktura, znanstvenici su po prvi put pokušali tako male dimenzije primijeniti u kemijskim reaktorskim sustavima. Danas su u mikroreaktorima ispitane već mnoge kemijske reakcije, a mikroreaktori se razvijaju do razine za primjenu u kemijskoj industriji. U načelu, mikroreaktori su uređaji koji sadrže kanale mikrometarskih dimenzija (mikrokanale) u kojima se provode kemijske reakcije. Prednosti su mikroreaktora u odnosu na klasične reaktore u kemiji male dimenzije i velike specifične površine mikrokanala, čime se postiže učinkovitiji prijenos tvari i topline, a time i brže postizanje ravnotežne koncentracije te nastanak manjega broja i količine nusproizvoda. U odnosu na klasičnu šaržnu proizvodnju mikroreaktori omogućuju kontinuiranu proizvodnju i bolju kontrolu nad reakcijskim parametrima (temperatura, tlak, koncentracija i sl.). S druge strane, začepljenje mikrokanala zbog taloženja čestica pokazalo se glavnim nedostatkom mikroreaktora

Najčešće se mikroreaktori izrađuju od stakla, metala (čelika), keramike ili od polimernih materijala. Odabir materijala najviše ovisi o vrsti reakcije koja se planira provesti u njemu (mikroreaktor mora biti inertan, tj. otporan na reaktante i produkte reakcije, mora biti otporan na uvjete temperature i tlaka u kojima se provodi reakcija i sl.), no ovisi i o cijeni i dostupnosti na tržištu, složenosti izrade te mogućnosti održavanja u budućnosti [1].

Kako je u današnje vrijeme vrlo popularna tehnologija aditivne proizvodnje, koja je u posljednjih nekoliko godina postala lako dostupna i općeprihvaćena, u središtu su ovoga istraživanja upravo materijali pogodni za aditivnu proizvodnju mikroreaktora.

Aditivna je proizvodnja (engl. *Additive Manufacturing*, AM) široj javnosti poznatija pod nazivom tehnologija 3D-ispisa ili „3D-printanje“. Riječ je o procesu izrade trodimenzionalnih objekata izravno iz 3D računalnoga modela dodavanjem materijala „sloj po sloj“, pri čemu je sloj poprečni presjek geometrije dijela na određenoj visini objekta. Razvijene su različite tehnike aditivne proizvodnje ovisno o temeljnom mehanizmu proizvodnje (laser, ekstruder, ispis i sl.) ili o materijalu (sirovini) koji se koristi. Danas su cjenovno najdostupniji uređaji za brze, „kućne“ proizvodnje, uređaji za 3D-ispis metodom taložnoga srašćivanja (engl. *Fused Deposition Modeling*, FDM), odnosno proizvodnjom rastaljenim filamentom (engl. *Fused Filament Fabrication*, FFF). Osim cijene prednost im je i velika brojnost materijala dostupnih

za primjenu. Dva su najčešće korištena polimera za 3D-ispis proizvoda metodom proizvodnje rastaljenim filamentom (FFF) – polilaktid (PLA) i akrilonitril/butadien/stiren (ABS) [2].

PLA je biorazgradljivi plastomerni alifatski poliester koji se proizvodi iz obnovljivih izvora i čijom razgradnjom nastaju produkti koji nisu štetni za okoliš [3]. Zbog svojega prirodnoga porijekla i biorazgradivosti znanstvenici su bili posebno zainteresirani za PLA i njegove polimerne mješavine u prošlom desetljeću [4 – 7]. PLA predstavlja zamjenu za plastične materijale petrokemijskoga podrijetla u različitim primjenama poput proizvodnje papira, vlakana, filmova, ambalaže i sl. [8]. Glavni mu je nedostatak krtoš pri sobnoj temperaturi te se PLA obično miješa sa standardnim poliolefinima kako bi svojstva polimerne mješavine zadovoljila uvjete primjene [9].

ABS je plastomer petrokemijskoga podrijetla velike udarne žilavosti. Lako se strojno obrađuje i kemijski lijepi za slične plastične polimere. Veliku primjenu nalazi u automobilskoj industriji za izradu unutarnjih plastičnih dijelova automobila te u industriji električnih i elektroničkih uređaja za proizvodnju kućišta uređaja.

S gledišta mikroreaktora kod odabira je materijala za proizvodnju 3D-ispisom važno voditi računa da protok u mikrokanalima ovisi o interakcijama molekula s čvrstom površinom. Stoga je hidrofobnost površine, a posebno superhidrofobnost, poželjno površinsko svojstvo mikroreaktora. Pojam superhidrofobnosti koristi se za hidrofobne površine kod kojih je kontaktni kut s vodom veći od 150° . Superhidrofobne površine krajnje se teško kvase, a značajno je to što pokazuju i svojstvo samočišćenja, poput svojstva lotosova cvijeta (lat. *Nelumbo nucifera*) [10]. Osim o kemijskom sastavu površine kvašenje ili hidrofobnost površine ovisi i o hrapavosti površine na mikro/nano razini [10 – 14].

PLA i ABS ne pokazuju svojstvo hidrofobnosti površine te je u svrhu modifikacije hidrofobnosti površine jedno od rješenja miješanje s drugim polimerima i obrada polimernih mješavina. Kako bi se poboljšala hidrofobnost PLA polimernih mješavina, polimerne su mješavine već obrađivane tehnikama jetkanja plazmom i naknadnom obradom površine [15,16] te se pokazalo da se može postići promjena površine polimerne mješavine i stvoriti specifična površinska hrapavost. Do sada nisu provedena ispitivanja ove vrste s ABS polimernim mješavinama.

Stoga je ovo istraživanje provedeno s ciljem razvoja novih materijala za izradu mikroreaktora uzimajući u obzir svojstva važna za mikroreaktore (superhidrofobnost), ali i danas sve dostupniju tehnologiju izrade proizvoda 3D -ispisom. S ciljem dobivanja polimernih mješavina drugačijih svojstava (različitih morfologija i mehaničkih svojstava) u odnosu na čiste polimere, pripremljene su polimerne mješavine PLA i ABS-a s polietilenom niske gustoće (PE-LD) i polietilenom visoke gustoće (PE-HD) u različitim omjerima te su im ispitana mehanička, toplinska i morfološka svojstva. Potom je ispitana mogućnost povećanja hidrofobnosti površine tehnikom selektivnoga jetkanja induktivno spregnutom plazmom i obradom površine fluorougljicima. Na kraju je, u svrhu dokazivanja mogućnosti primjene polimerne mješavine za proizvodnju mikroreaktora tehnikom 3D-ispisa, od odabrane polimerne mješavine proizveden filament za 3D-pisač, a potom je i izrađen mikroreaktor tehnikom 3D-ispisa.

2. CILJ I HIPOTEZE

2.1. Ciljevi istraživanja i očekivani znanstveni doprinos

Glavni je cilj ovoga istraživanja razviti nove materijale za izradu mikroreaktora aditivnom proizvodnjom (3D-ispis) kojima će se moći regulirati (povećati) hidrofobnost površine.

Kako bi se dosegnuo glavni cilj rada, kao pomoćni ciljevi, usmjereni na specifične aspekte istraživanja, postavljeni su:

- istražiti utjecaje uvjeta pripreme polimernih mješavina na mehanička i toplinska svojstva te morfologiju višefaznih polilaktidnih i akrilonitril/butadien/stirenskih polimernih mješavina
- istražiti utjecaj morfologije na mehanička i toplinska svojstva materijala u promatranim sustavima
- istražiti mogućnosti modifikacije hidrofobnosti površine za dvokomponentne polimerne mješavine koje je moguće primijeniti u aditivnoj proizvodnji.

U skladu s postavljenim ciljevima očekivani doprinos ovoga istraživanja i rada definira se kao:

- proširenje dosadašnjih saznanja o utjecaju uvjeta pripreme polimernih mješavina na morfologiju višefaznih polilaktidnih i akrilonitril/butadien/stirenskih polimernih mješavina
- proširenje dosadašnjih saznanja o utjecaju morfologije na mehanička i toplinska svojstva materijala
- proširenje dosadašnjih saznanja o mogućnostima modifikacije hidrofobnosti površine za dvokomponentne polimerne mješavine koje je moguće primijeniti u aditivnoj proizvodnji.

2.2. Hipoteze

Postavljene su hipoteze istraživanja i rada sljedeće:

1. Uvjeti pripreme polimernih mješavina utječu na izgled dvofazne morfologije, što se odražava i na mehanička svojstva materijala.
2. Tehnika miješanja polimerne mješavine nema utjecaja na hidrofobnost površine.
3. Tehnikom selektivnoga jetkanja induktivno spregnutom plazmom i obradom površine fluorougljicima moguće regulirati hidrofobnost površina polimernih mješavina PLA/PE-LD i PLA/PE-HD, odnosno ABS/PE-LD i ABS/PE-HD.

2.3. Opis istraživanja

U prvom je dijelu istraživanja provedeno istraživanje stanja područja obrade dvokomponentnih polimernih mješavina u svrhu modifikacije njihove površine. Analizirane su mogućnosti provedbe ispitivanja te metode karakterizacije uzoraka. Potom su definirani sastavi polimernih mješavina, uvjeti pripreme i obrade uzoraka te metode karakterizacije uzoraka.

Laboratorijska su istraživanja provedena na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu i *Institut de Recherche de Chimie Paris*. U svrhu su ispitivanja utjecaja uvjeta miješanja te mogućnosti modifikacije hidrofobnosti površine pripremljene polimerne mješavine PLA/PE-LD, PLA/PE-HD, ABS/PE-LD i ABS/PE-HD na dva načina, u ekstruderu i u gnjetilici pri različitim uvjetima miješanja. Polimernim su mješavinama prije obrade određena mehanička, toplinska i površinska svojstva, odnosno morfologija pretražnim elektronskim mikroskopom (engl. *Scanning Electron Microscope*, SEM) te je provedeno mjerenje kontaktnoga kuta. U svrhu ispitivanja utjecaja temperature pripreme uzoraka na mehanička, toplinska i površinska svojstva dodatno su pripremljeni uzorci PLA/PE-LD i PLA/PE-HD mehaničkim miješanjem u ekstruderu pri različitim temperaturama.

S ciljem povećanja hidrofobnosti mijenjanjem topografije površine dvofaznih polimernih mješavina, uzorci pripremljeni pri različitim uvjetima miješanja jetkani su uporabom induktivno spregnute argonove plazme (ICP) te su potom tretirani prevlakom na osnovi fluorougljika (CF_x, sloj po kemijskom sastavu nalik Teflonu). Kako bi se usporedio utjecaj

ICP-jetkanja na uzorke, obrađeno je više šarža s različitim vremenima jetkanja te je pripremljena i šarža bez obrade jetkanjem. Također, obrađeno je više šarža s različitim vremenima prevlačenja CF_x -om. Svim je obrađenim uzorcima određen kontaktni kut te su ispitana površinska svojstva – morfologija pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) i dubina jetkanja vertikalnom pretražnom interferometrijom (engl. *Vertical Scanning Interferometry*, VSI).

Kao epilog istraživanju od odabrane je polimerne mješavine proizveden mikroreaktor tehnikom 3D-ispisa u Laboratoriju za aditivnu proizvodnju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u svrhu dokazivanja mogućnosti primjene polimerne mješavine za proizvodnju mikroreaktora tehnikom 3D-ispisa.

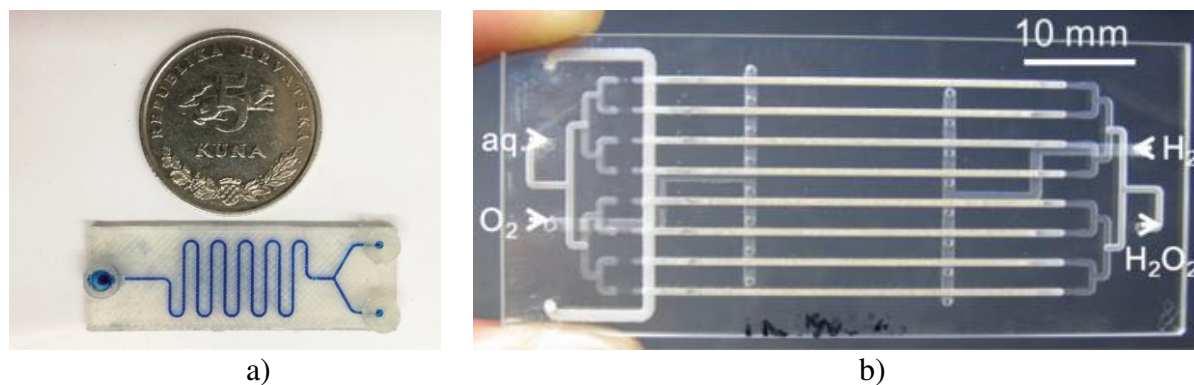
3. OPĆI DIO

3.1. Mikroreaktori

U kemiji se pojam reaktora veže uz procesni uređaj unutar kojega se odvija kemijska reakcija u svrhu dobivanja kemijskoga proizvoda. Procesi su proizvodnje u standardnim reaktorima optimirani s ciljem dobivanja visokokvalitetnoga proizvoda uz male troškove proizvodnje. Međutim, zbog stvaranja koncentracijskih i temperaturnih gradijenata u makrosustavima procesi imaju manju učinkovitost, a posljedično i manju ekonomičnost, što dovodi do manje selektivnosti procesa, lošije konverzije, nastajanja neželjenih produkata i sl. Kako bi se utjecaj koncentracijskih i temperaturnih gradijenata sveo na najmanju moguću mjeru, inženjeri su razvili mikroreaktorske sustave u kojima se ostvaruje bolja kontrola procesa, a velik omjer površine i volumena reaktora rezultira boljim prijenosom tvari i energije, boljim konverzijama, većom ekonomičnošću procesa.

Prvi mikroreaktorski sustav patentiran je u nekadašnjoj Istočnoj Njemačkoj 1986. godine [17, 18], no početkom se razvoja mikroreaktorskih sustava na svjetskoj razini smatra tek 1995. godina kada su na prvoj organiziranoj radionici prikazani znanstveni rezultati iz ovoga područja [17]. Brojna su istraživanja mikroreaktorskih sustava pokazala kako postoji velik potencijal za primjenu mikroreaktora u raznim područjima kemije poput sinteze anorganskih nanočestica, proizvodnje metalnih nanočestica, sinteze organskih spojeva, reakcija polimerizacije, biosinteze i sl. [19], a postoje i komercijalno dostupni mikroreaktori [17].

Mikroreaktorima se smatraju reaktorski sustavi čiju osnovnu jedinicu čine mikrokanali promjera od 10 μm do 500 μm [20] u kojima se odvijaju kemijske reakcije. Zbog ovakvih malih promjera kanala potrebne su male količine reaktanata. Istovremeno, zbog velikoga omjera međufazne površine i volumena reaktora dolazi do povećanja učinkovitosti u prijenosu tvari i topline. Specifična površina mikroreaktora kreće se od 10 000 $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ do 50 000 $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$, što je i do nekoliko stotina puta više u odnosu na klasične reaktore čija specifična površina iznosi oko 100 $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$, a u rijetkim slučajevima može iznositi oko 1 000 $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ [1]. Sve navedeno dovodi do povećanja produktivnosti procesa. Prikaz se veličine mikroreaktora nalazi na Slika 1.



Slika 1. Mikoreaktori: a) mikroreaktor izrađen od čistoga polilaktida [1], b) stakleni mikroreaktor [21]

Povećanjem specifične površine reaktora za sam proces koji se odvija unutar reaktora postaje važna difuzija tvari, prijenos topline, a isto tako i karakteristike površine stijenke mikrokanala [22, 23].

Za razliku od klasičnih reaktora gdje se pri povećanju procesa proizvodnje vrši tzv. *scale-up*, kod mikroreaktora uvećanje procesa vrši se povećanjem broja mikroreaktora (tzv. *numbering-up*) koji se paralelno spajaju u sustav. Na taj se način osigurava neovisnost procesa proizvodnje o prestanku rada pojedinoga mikroreaktora, a sam je postupak zamjene mikroreaktora jednostavan i brz proces [24].

Zbog svih su navedenih karakteristika mikroreaktori prikladni za brze reakcije, visokoegzotermne reakcije, čak i eksplozivne reakcije [19]. Pokazalo se da se u području biologije i farmacije mikroreaktori mogu primijeniti za biosintezu i biokemijske procese, istraživanja enzima, testove biološkoga probira, slaganje proteina i razna analitička ispitivanja [25]. Kao veliko područje primjene istražene su i sinteza i modifikacija anorganskih nanočestica i nanočestica od plemenitih metala te sinteza organskih spojeva i polimera [25].

Izbor materijala za izradu mikroreaktora ovisi o procesnim uvjetima, ponajprije o temperaturi i tlaku pri kojem se provodi reakcija te o fizikalnim svojstvima reaktanata i produkata poput pH, viskoznosti i reaktivnosti. Važne su potom i cijena, dostupnost materijala na tržištu te mogućnost jednostavnoga oblikovanja materijala. Jedan je od najčešće korištenih materijala za izradu mikroreaktora staklo [19, 25] i to zahvaljujući dvjema karakteristikama: otpornosti na kemikalije (inertnosti) te prozirnosti zbog koje je moguće vizualno praćenje reakcijskoga procesa. Metalni su mikroreaktori otporni na visoke temperature i tlakove, na velik

broj kemikalija i najčešće se izrađuju od nehrđajućega čelika, titanija, aluminijskog bakra, nikla, platine, paladija, srebra i raznih legura [1]. U novije vrijeme niska cijena, jednostavnost oblikovanja materijala i laka montaža polimernim materijalima osiguravaju značajnu prednost „na tržištu” mikroreaktora. Umjesto čistih polimera za izradu se ipak najčešće koriste polimerne mješavine ili se u polimer dodaju punila, plastifikatori, antioksidansi, UV stabilizatori i sl. [26]. Polimerni su materijali zanimljivi i zbog mogućnosti modifikacije površinskih svojstava [16], što može imati utjecaj na tok fluida, a posljedično i na tijek reakcije. Kao polimeri koji su pogodni u materijalima za izradu mikroreaktora pokazali su se: polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), polikarbonat (PC), poli(vinil-klorid) (PVC), poli(dimetilsiloksan) (PDMS), poli(metil-metakrilat) (PMMA), poli(tetrafluoroetilen) (PTFE), poli(etereterketon) (PEEK), poli(etilen-tereftalat) (PET) i dr. [1, 19, 25]. Ipak, zbog sklonosti bubrenju, otapanju pod utjecajem organskih otapala, niske toplinske stabilnosti i niske toplinske i električne provodnosti, polimerni mikroreaktori nisu prihvatljivi za sve reakcije.

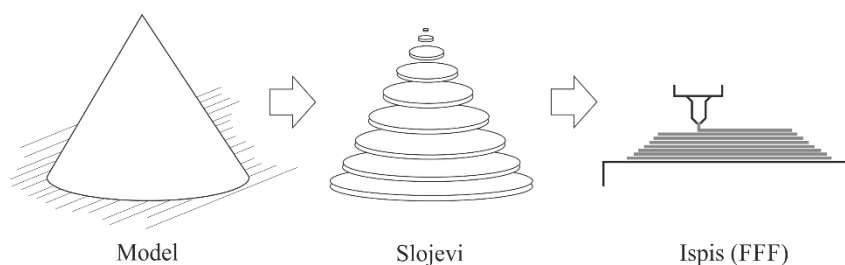
Proces je proizvodnje mikroreaktora uglavnom preuzet iz industrije mikroelektronike [19]. Mokro i suho jetkanje (engl. *wet and dry etching*) najčešće se primjenjuje za proizvodnju staklenih i metalnih reaktora. Za plemenite metale i razne legure, koji se ne mogu jednostavno jetkati, primjenjuje se strojna obrada (engl. *machining*) u koju se ubrajaju erozija iskrom (engl. *spark erosion*), strojna obrada laserom (engl. *laser machining*) te razne mehaničke strojne obrade (engl. *mechanical precision machining*) poput glodanja, bušenja, razrezivanja i sl. [27]. Mikroreaktori od polimernih materijala izrađuju se raznim postupcima. Proizvodnja je u kasnim devedesetim godinama prošloga stoljeća započela vrućim utiskivanjem kada su uspješno proizvedeni mikroreaktori od PS-a, PMMA, PVC-a i PC-a [28 – 30]. Od toga su se do danas razvile razne tehnike: injekcijsko prešanje (za mikroreaktore od PMMA i PC-a), litografija (za proizvodnju od PDMS-a), litografija rendgenskim zrakama (za proizvodnju od PMMA), laserska fotoablacija (za proizvodnju od PC-a, PS-a, PET-a i dr.). Sve navedene tehnike proizvodnje podrazumijevaju izradu mikrokanala na određenoj pločici koja se potom zatvara poklopcem i brtvi. Kod polimernih mikroreaktora brtvljenje se može provesti istim materijalom od kojega je mikroreaktor izrađen [31, 32].

Kako je u današnje vrijeme vrlo popularna tehnologija aditivne proizvodnje, koja je u posljednjih nekoliko godina postala lako dostupna i općeprihvaćena, aditivna je proizvodnja zanimljiva i za područje proizvodnje mikroreaktora.

3.2. Aditivna proizvodnja

Aditivna proizvodnja službeni je naziv za tehnologiju koja se prije nazivala brzo izrađivanje prototipa (engl. *rapid prototyping*) i za ono što se danas popularno naziva 3D-ispisom (engl. *3D-printing*). Naglasak je na brzom stvaranju čiji je rezultat prototip ili osnovni model iz kojega će se izvoditi daljnji modeli i na kraju konačni proizvod. Razvojem strojeva i poboljšanjem kvalitete izlaznoga proizvoda mnogi proizvedeni dijelovi nisu više bili prototipovi ni modeli, već konačni proizvodi te se i tehnologija utemeljena na aditivnom pristupu nazvala aditivnom proizvodnjom. Naziv aditivna proizvodnja prihvatile su i međunarodne organizacije za standardizaciju ASTM i ISO koje su izradile standard o osnovama i terminologiji aditivne proizvodnje [33].

Osnovni je princip aditivne proizvodnje da se model, prvobitno generiran s pomoću trodimenzionalnoga računalnoga dizajna, izrađuje izravno, dodavanjem materijala u slojevima. Pri tome svaki sloj predstavlja poprečni presjek geometrije dijela na određenoj visini (Slika 2.).



Slika 2. Osnovni princip aditivne proizvodnje

Pojednostavljeno se koraci u aditivnoj proizvodnji mogu prikazati kao [34]:

1. izrada trodimenzionalnoga računalnoga dizajna (engl. *Computer-Aided Design*, CAD)
2. pretvorba CAD modela u STL (od engl. *Stereolithography*) datoteku odgovarajuću za aditivnu proizvodnju
3. „rezanje” STL datoteke u slojeve
4. proizvodnja modela sloj po sloj
5. završna obrada, uklanjanje nosača, spajanje i sl.

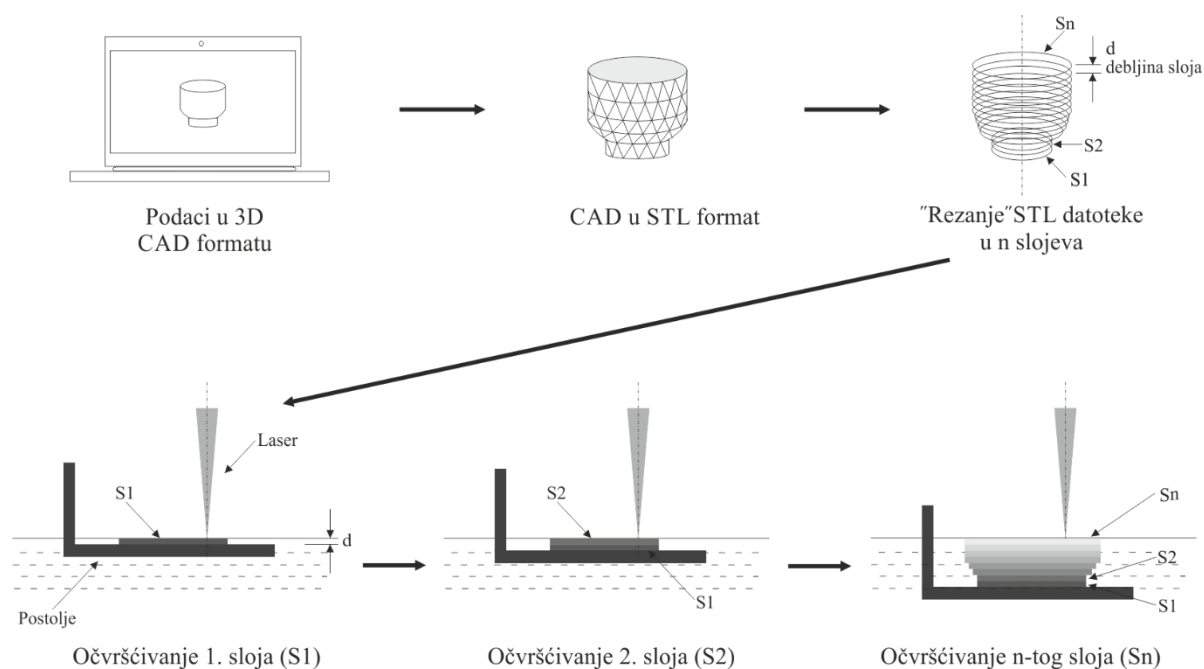
Postoje brojni načini za klasifikaciju tehnologija aditivne proizvodnje. Uobičajena je podjela prema osnovnoj tehnologiji (laserska tehnologija, tehnologija pisača, tehnologija ekstruzije itd.) [35, 36] ili prema vrsti materijala/sirovine [36].

Postupci koji se ubrajaju u aditivne, a danas se najčešće primjenjuju jesu [37, 38]:

- stereolitografija (engl. *stereolithography*, SL/SLA)
- selektivno lasersko sinteriranje (engl. *Selective Laser Sintering*, SLS)
- izravno taloženje metala (engl. *Laser Metal Deposition*, LMD i engl. *Direct Metal Deposition*, DMD)
- PolyJet postupak ili Inkjet postupak (IJP)
- taložno očvršćivanje (engl. *Fused Deposition Modelling*, FDM), odnosno proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *Fused Filament Fabrication*, FFF).

Stereolitografija (SL/SLA) najstarija je tehnika aditivne proizvodnje koja podrazumijeva primjenu lasera i fotoosjetljive tekuće sirovine, tzv. fotopolimera. Postolje na kojem će se izraditi oblik uranja se u posudu s fotopolimerom do dubine samo prvoga sloja oblika. Lasersko zračenje ultraljubičastoga (UV) zračenja usmjerava se na površinu posude s fotopolimerom. Pri tome laserski snop crta prvi sloj oblika prema zadanim podacima iz trodimenzionalnoga računalnoga dizajna. Polimer očvršćuje gdje god je izložen svjetlosti, što rezultira čvrstim slojem. Postolje se potom uranja sloj dublje u posudu te se postupak na površini ponavlja. Cijeli se proces proizvodnje provodi sloj po sloj, sve dok trodimenzionalni objekt ne bude u potpunosti izrađen. Izrada se provodi od donjega dijela prema vrhu proizvoda, kako je prikazano na Slika 3.

Prednost SLA postupka leži u dobrom odnosu brzine izrade, preciznosti izrade i završne kvalitete površine te se dobivaju detalji proizvoda visoke razlučivosti. Ograničenja su postupka skupocjeni materijali (isključivo fotopolimeri), razvoj štetnih plinova pri obradi fotopolimera, što iziskuje dodatna ulaganja u prostor u kojem se uređaj nalazi, naknadno uklanjanje nosive strukture te skupo održavanje lasera. Za postupke stereolitografije najčešće se primjenjuju akrilni PMMA, PE-HD, PP, poliamid 66 (PA 66), ABS, PC i nanokompoziti [38].



Slika 3. Princip izrade proizvoda stereolitografijom [39]

Selektivno lasersko sinteriranje (SLS) tehnika je slična stereolitografiji utoliko što podrazumijeva primjenu lasera, no primjenjiva je na gotovo sve vrste materijala koje je moguće preraditi u praškastom obliku [38]. Na podlogu se postavlja prvi sloj praškastoga materijala te se sloj praha skenira i grije toplinskom energijom laserske zrake zbog čega dolazi do sinteriranja čestica materijala. Pri tome laserski snop skenira prvi sloj oblika prema zadanim podacima iz trodimenzionalnoga računalnoga dizajna. Postolje se potom spušta sloj niže, nanosi se novi sloj praha te se postupak na površini ponavlja. I ovdje se cijeli proces proizvodnje provodi sloj po sloj, od donjega dijela prema vrhu proizvoda, sve dok trodimenzionalni objekt ne bude u potpunosti izrađen.

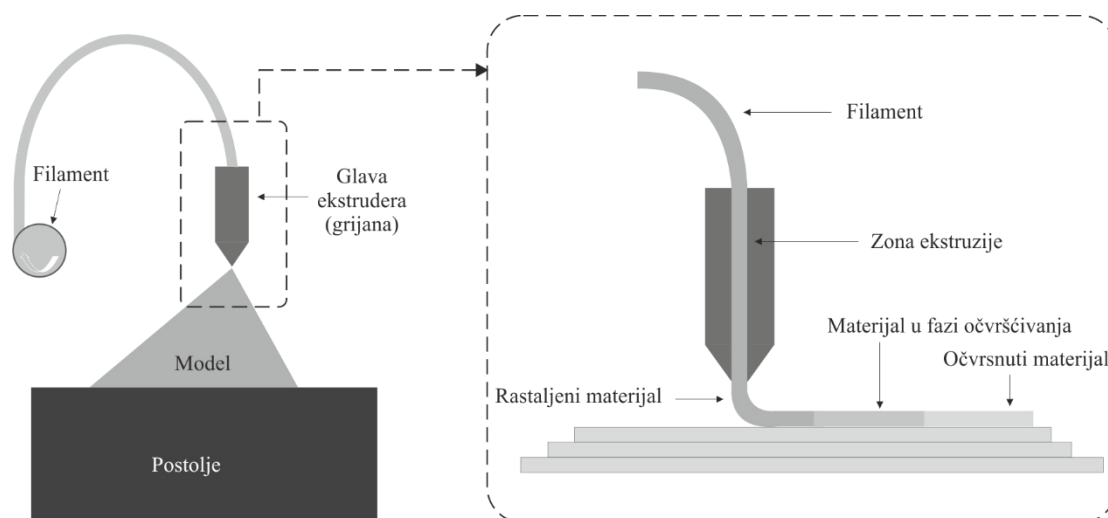
Selektivno lasersko sinteriranje brz je postupak koji omogućuje primjenu velikoga broja materijala, ne zahtijeva potpunu strukturu, a otpadni je materijal moguće ponovno upotrijebiti u procesu proizvodnje [38]. S druge strane, ovom tehnikom dobivaju se proizvodi čija je površina niže kvalitete u odnosu na one proizvedene stereolitografijom, proizvodi su porozni, hlađenje je proizvoda dugotrajno, zamjena materijala zahtijeva potpuno čišćenje stroja, što iziskuje i vrijeme i novac. Osim raznih vrsta polimera u postupku selektivnoga sinteriranja moguće je primijeniti keramiku, voskove pa čak i metale [38].

Izravno taloženje metala (LMD/DMD) provodi se djelovanjem laserskih zraka na usko područje površine zbog čega dolazi do lokalnoga taljenja površine. Potom se na rastaljeni dio površine nanosi novi sloj metala u prahu čime se stvara novi sloj proizvoda. Postupak se ponavlja dok se ne proizvede željeni proizvod. Ovom se metodom najčešće prave kalupi potrebni za daljnju proizvodnju. DMD postupak nešto je sporiji postupak od LMD-a zbog čega je pogodniji za izradu preciznih detalja na prethodno načinjenom modelu te se primjenjuje uglavnom u automobilske industriji [38].

PolyJet postupak ili Inkjet postupak (IJP) podrazumijeva nanošenje tankoga sloja fotoosjetljivoga polimera na radnu podlogu s pomoću mlaznica u prvom sloju oblika prema zadanim podacima iz trodimenzionalnoga računalnoga dizajna. Očvršćivanje polimera provodi se najčešće djelovanjem UV svjetlosti, no za neke se polimere očvršćivanje provodi i na zraku. Radna se podloga potom spušta sloj niže, nanosi se novi sloj polimera te se postupak na površini ponavlja. Ovim je postupkom moguće nanositi polimer u vrlo tankim slojevima zbog čega se dobivaju vrlo precizni detalji i visoka kvaliteta završne površine. Postupak je brz, moguće je upotrebljavati različite materijale koji omogućuju različitu geometriju, mehanička svojstva i boju [38]. Najveći je nedostatak ovoga postupka visoka cijena uređaja.

Taložno očvršćivanje (FDM) zaštićeno je ime danas poznate i široko prihvaćene metode **proizvodnje rastaljenim filamentom** (FFF). Riječ je o aditivnoj metodi proizvodnje koja podrazumijeva nanošenje tankoga sloja plastomera s pomoću ekstrudera. Materijal se u ekstruder unosi u obliku filameta, zagrijava se unutar ekstrudera, u omekšanom se stanju nanosi na podlogu u sloju oblika prema zadanim podacima iz trodimenzionalnoga računalnoga dizajna te se pri sobnoj temperaturi brzo očvršćuje [40]. Nakon nanošenja prvoga sloja radna se podloga spušta za debljinu novoga sloja te se na površinu ekstrudira novi sloj. Postupak se ponavlja dok se ne izradi cijeli model (Slika 4.).

Velika su prednost ovoga postupka cjenovno dostupni uređaji te se koristi za brze „kućne proizvodnje” zbog čega se i sve više upotrebljava u laboratorijima za istraživanja. Osim cijene uređaja prednost je ove metode i brojnost materijala dostupnih za primjenu te se pored plastomera poput PLA, ABS-a, polistirena visoke žilavosti (PS-HI), plastomernoga poliuretana (TPU) i alifatskih poliamida (najlon) u proizvodnji rastaljenim filamentom mogu koristiti i keramički materijali i kompoziti [41], ali i, primjerice, čokolada [38].



Slika 4. Princip izrade proizvodnjom rastaljenim filamentom (FFF)

Aditivna proizvodnja pronalazi primjenu u raznim područjima kao što su medicina, stomatologija, inženjerstvo, automobilska industrija, zrakoplovstvo, arhitektura, hrana i poljoprivreda [34, 42 – 44]. U izradi mikoreaktorskih sustava najčešće se koristi stereolitografija, dok se proizvodnja rastaljenim filamentom često izbjegava [45] zbog curenja između ekstrudiranih slojeva, nedostatka prozirnosti te uočenoga nedostatka razlučivosti i preciznosti [46]. Ipak, FFF metodom izrađeni su mikoreaktori s promjerom kanala 800 μm [47], a usporedbe radi, SLA metodom rijetko su se proizveli mikoreaktori s dimenzijama kanala ispod 500 μm [46]. PolyJet postupkom proizveden je mikoreaktor promjera kanala 660 μm , dužine 600 mm s dobrim hidrodinamičkim svojstvima čime je postupak proizvodnje 3D-ispisa potvrđen za izradu mikoreaktora [48]. Također, pokazalo se da je FFF i SLA metodom moguće izraditi složene unutarnje strukture, tankostijene dijelove (milikanale) kao i dijelove unutar dijelova (pregrade) [49].

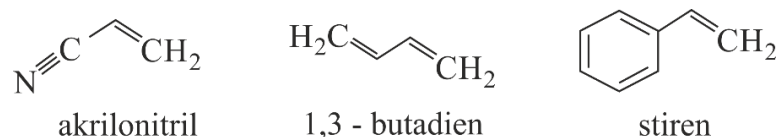
3.3. Polimeri za aditivnu proizvodnju

Kada se govori o predmetima koji se mogu proizvesti aditivnom proizvodnjom, jedan od komercijalnih priručnika, tzv. vodič kroz „3D printanje”, navodi da postoje samo dva ograničenja: mašta osobe koja dizajnira model i materijal koji se može koristiti za „3D printanje” [50]. Stoga materijali pogodni za aditivnu proizvodnju ovise o metodi (uređaju) koja se planira primijeniti za proizvodnju, kako je i opisano u prethodnom poglavlju.

S gledišta proizvodnje metodom taložnoga očvršćivanja (FDM), odnosno proizvodnje rastaljenim filamentom (FFF) koja je najdostupnija na tržištu „3D printanja”, dva su najčešće korištena polimera u komercijalne svrhe – akrilonitril/butadien/stiren (ABS) i polilaktid (PLA).

ABS je plastomerni, amorfni polimer petrokemijskoga podrijetla. Zbog svojstva plastomernosti ABS pri određenoj temperaturi, tzv. temperaturi staklastoga prijelaza, prelazi u viskoelastično stanje te se može zagrijati do točke taljenja, ohladiti i ponovno zagrijati bez značajne promjene strukture, tj. degradacije. To je razlogom zbog kojega je ABS moguće i reciklirati. Amorfna struktura, koju karakterizira odsutnost pravilnoga poretka molekula, osigurava ABS-u dobru žilavost.

ABS se dobiva polimerizacijom stirena i akrilonitrila u prisutnosti polibutadiena, zbog čega mu kemijska formula glasi $(C_8H_8)_x \cdot (C_4H_6)_y \cdot (C_3H_3N)_z$ (Slika 5.).

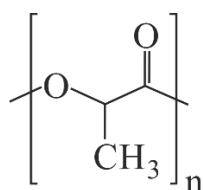


Slika 5. Monomeri koji čine ABS

Polarne nitrilne grupe u lancu međusobno se privlače, što ABS-u daje veću čvrstoću u odnosu na čisti polistiren. Stiren daje sjajnu i nepropusnu površinu, dok polibutadien kao elastičan polimer daje ABS-u veliku udarnu žilavost. S obzirom na to da se udio pojedinoga monomera u ABS-u može mijenjati, svojstva se ABS-a mogu prilagođavati potrebnoj primjeni. Isto tako, promjenom je temperature pri kojoj se izrađuju proizvodi od ABS-a moguće utjecati na izgled i otpornost na temperaturu, ali i na žilavost. Pri visokim temperaturama (do 80 °C) dobivaju se sjajniji proizvodi veće otpornosti na temperaturu, dok se dobra žilavost ABS-a zadržava pri izradi proizvoda na nižim temperaturama. Osim što ima dobra mehanička svojstva,

ABS je i dobar električni izolator. Pogodan je za strojnu obradu, a lako se i kemijski lijepi za slične polimere. Najviše se primjenjuje u automobilskoj industriji za izradu plastičnih dijelova u unutrašnjosti automobila, u industriji električnih i elektroničkih uređaja (primjerice za proizvodnju kućišta uređaja i tipkovnica) te za proizvodnju raznih predmeta široke potrošnje (kućni uređaji, sportska oprema, igračke i sl.) [51].

PLA je plastomerni alifatski poliester biološkoga podrijetla, što mu osigurava svojstvo biorazgradivosti i biokompatibilnosti. Proizvodi se iz kukuruza i šećerne trske te se smatra prvim sintetskim polimerom koji se proizvodi iz jednogodišnjih obnovljivih izvora [52]. Polilaktid je građen od monomera mliječne kiseline (Slika 6.) koji se zbog asimetričnoga atoma ugljika pojavljuje u dvjema optički aktivnim konfiguracijama, odnosno trima stereokemijskim formama: L-laktid, D-laktid i *mezo*-laktid. Ovisno o udjelu prisutnih stereoizomera u polimernom lancu i njihovoj raspodjeli unutar lanca mijenjaju se i svojstva polilaktida (toplinska i mehanička svojstva te biorazgradivost). U načelu, PLA ima veliku čvrstoću, no krt je pri sobnoj temperaturi, ima nisku temperaturu postojanosti oblika te visoku propusnost plinova.



Slika 6. Monomer PLA

PLA je dobra zamjena za plastične materijale petrokemijskoga podrijetla te se često koristi za izradu ambalaže u prehrambenoj industriji i za izradu prekrivne folije za poljoprivredne površine. Značajnu primjenu ima u tekstilnoj industriji, u medicini za izradu implantata te u postupcima 3D-ispisa. Ipak, zbog svojih nedostataka (poput krtosti) PLA se miješa sa standardnim poliolefinima poput PE-LD-a i PE-HD-a kako bi svojstva polimerne mješavine zadovoljila uvjete primjene [9].

Polietilen (PE) je jedan od prvih sintetiziranih polimera, ima jednostavnu strukturu te se smatra najjednostavnijim polimernim ugljikovodikom. Plastomer je velike žilavosti i velikoga modula elastičnosti [26, 53]. Polietilen je kristalaste strukture (u strukturi se izmjenjuju kristalna i amorfna područja), a o stupnju kristalne faze i gustoći slaganja lanaca, tj. gustoći

materijala ovise i svojstva polietilena. Prema gruboj podjeli razlikuju se polietilen niske gustoće (engl. *polyethylene – low density*, PE-LD) i polietilen visoke gustoće (engl. *polyethylene – high density*, PE-HD) te su oni i komercijalno najvažnije vrste polietilena.

Nisku gustoću PE-LD-u daje njegova razgranata struktura zbog čega je i iznimno žilav i fleksibilan materijal. Zbog tih je svojstava i jedan od najčešće korištenih polimera. S druge strane, PE-HD ima linearnu strukturu koja uzrokuje visoku gustoću materijala s visokim udjelom kristalne faze. Riječ je o iznimno krutom i nefleksibilnom tipu polietilena, a u odnosu na PE-LD, PE-HD ima značajno veću krutost, vlačnu čvrstoću i elastičnost, dok mu je žilavost manja [26]. Zbog svojih je svojstava i lake dostupnosti pogodan za miješanje s PLA-om kako bi svojstva polimerne mješavine zadovoljila uvjete primjene.

Svojstva polimernih mješavina mogu se modificirati u širokom rasponu ovisno o sastavu mješavine, stupnju mješljivosti i kompatibilnosti komponenata mješavine. U literaturi se pronalaze razne kombinacije polimernih mješavina s ABS-om i PLA-om kojima su se uspješno modificirala mehanička i toplinska svojstva, no pokazalo se da je svaki sustav individualan i s različitim morfologijama [4 – 7, 9, 54 – 57]. Isto tako, prethodna su istraživanja pokazala da se miješanjem PLA s PE-LD-om dobivaju nemješljive polimerne mješavine koje ovisno o sastavu imaju različite morfologije i različita mehanička svojstva [58]. Također, pokazalo se da je polimernoj mješavini PLA/PE-LD moguće modificirati hidrofobnost površine [16], što se može smatrati važnim za reakcije u mikroreaktorima jer protok u mikrokanalima ovisi o interakcijama molekula s čvrstom površinom. Istraživanja modifikacije hidrofobnosti površine polimernih mješavina s ABS-om nisu pronađena u literaturi.

3.4. Hidrofobnost površine

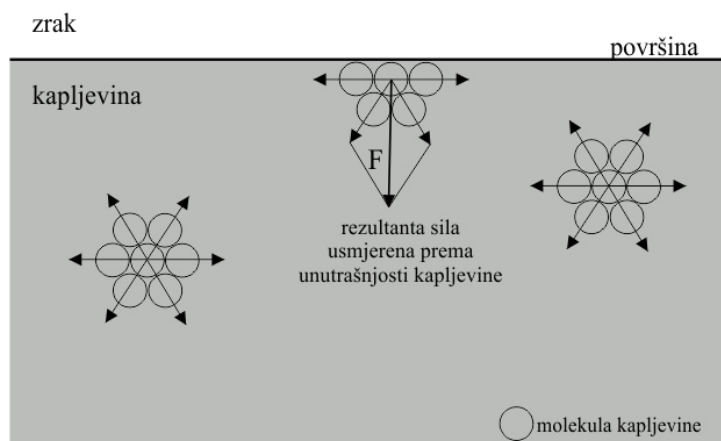
Superhidrofobnost površine u današnje vrijeme ima važnu ulogu u mnogim proizvodima i tehnološki važnim materijalima. Smanjenje otpora vode na brodovima i površinska zaštita opreme koja je u kontaktu s vodom nezamislivi su bez hidrofobnih premaza. Hidrofobna je impregnacija osnovna zaštita betonskih mostova, silosa, zgrada i zidova koja se nanosi s ciljem sprječavanja prodora vode u strukturu betona. Dioptrijske naočale s hidrofobnim slojem za sprječavanje zadržavanja kapljica kiše, nepromočivi tekstili, fasadne boje te nanopolimerni premazi na automobilima za smanjeno prianjanje nečistoća i samočišćenje za vrijeme kiše primjeri su današnje velike primjene svojstva superhidrofobnosti površine u svakodnevnom

životu. Inspiracija za razvoj ovakvih proizvoda dolazi iz prirode. Jedan je od najpoznatijih primjera biljke sa svojstvom superhidrofobne površine lotosov cvijet (lat. *Nelumbo nucifera*). Za razumijevanje je pojma hidrofobnosti, a potom i definiranje pojma superhidrofobnosti potrebno razumjeti međupovršinske sile između krutine, kapljevine i plina te ono što se događa s kapljevinama na čvrstim površinama. Potrebno je definirati kontaktni kut, odrediti histerezu kontaktnoga kuta te uzeti u obzir i hrapavost površine.

3.4.1. Međupovršinske sile (površinska napetost)

Zamisli li se površina kapljevine, uočava se kako molekulu kapljevine na površini okružuje manje molekula iste te kapljevine u odnosu na molekulu koja se nalazi u unutrašnjosti kapljevine. Tako u unutrašnjosti kapljevine sile susjednih molekula djeluju sa svih strana pa je rezultantna sila na molekulu jednaka nuli. S druge strane, rezultantna sila na molekulu koja se nalazi na površini veća je od nule i usmjerena je prema unutrašnjosti kapljevine (Slika 7.). To je razlogom pojavljivanja razlike u energiji međudjelovanja koja se manifestira kao površinska napetost na granici kapljevina – para, γ_{LV} . Površinska napetost zapravo je sila koja pokušava smanjiti površinu kapljevine, a izražava se kao sila po jedinici duljine ($N m^{-1}$) ili kao energija po jedinici površine ($J m^{-2}$), pri čemu se onda govori o slobodnoj površinskoj energiji.

Slobodna površinska energija i površinska napetost opisuju istu pojavu razlike stanja molekula na površini u odnosu na molekule u unutrašnjosti kapljevine. Površinska napetost tu pojavu opisuje preko intermolekularnih sila koje nastoje razdvojiti molekule na jediničnoj površini, a slobodna površinska energija opisuje pojavu kao višak energije molekula na jediničnoj površini koju je potrebno dovesti da bi se molekula zadržala na površini te odgovara čvrstoći postojećih intermolekularnih veza koje treba prekinuti. [59].



Slika 7. Sile koje djeluju na molekule u unutrašnjosti i na površini kapljevine

Kada se volumen kapljevine može slobodno oblikovati, kapljevine se oblikuje tako da smanji svoju slobodnu površinsku energiju. Kako oblik sfere ima najmanju površinu, kapljica ima tendenciju postizanja oblika sfere. Ipak, zbog svoje veličine i dodira s površinom, zbog djelovanja gravitacijske sile i međupovršinskih djelovanja, kapljice uglavnom ne zadržavaju oblik sfere.

Važno je istaknuti i da se sila površinske napetosti mijenja kao funkcija duljine polumjera kapi R , dok gravitacijska sila ovisi o masi kapljice, koja je ovisna o volumenu, tj. R^3 i gustoći kapljevine, ρ . Na razini jedne kapljice omjer je gravitacijske sile i sila površinske napetosti iskazan sljedećom jednačbom (1.):

$$\frac{\rho g R^3}{\gamma_{LV} R} \approx \frac{\rho g R^3}{R^2}, \quad (1.)$$

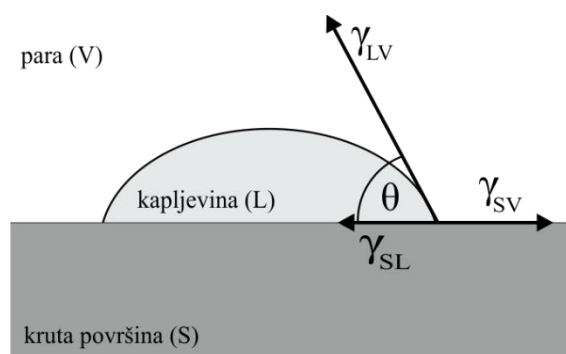
gdje je $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$, odnosno gravitacijska akceleracija Zemlje.

Kako i gravitacijska sila i površinska napetost ovise o veličini kapljice, zaključuje se da gravitacijska sila dominira kod velikih kapljica, dok je površinska napetost dominantna kod malih. Promjer kapljice vode kod kojega su te dvije sile izjednačene iznosi 2,73 mm [60].

3.4.2. Kontaktni kut

Površinska napetost γ_{LV} , kako je objašnjeno u prethodnom poglavlju, podrazumijeva postojanje granične površine između kapljevine i zraka, odnosno između kapljevine i pare budući je kapljevina u ravnoteži s parom. Kada kapljica stoji na krutoj podlozi, postaju značajne i površinske napetosti koje se javljaju na međupovršinama krutina – kapljevina (γ_{SL}) i krutina – para (γ_{SV}). Isto tako, kapljevina spuštена na krutu površinu ostat će stajati na površini u obliku kapi ili će se razliti i pokriti krutu površinu, što ovisi o ravnoteži površinskih napetosti tih triju međupovršina.

Povuče li se tangenta na rub kapi iz točke u kojoj se sastaju tri međupovršine (krutina – kapljevina, kapljevina – para i krutina – para), kako je prikazano na Slika 8., tangenta će s površinom krutine zatvarati kut θ koji se naziva kontaktni kut.



Slika 8. Površinske napetosti koje se javljaju kada kapljica stoji na čvrstoj površini

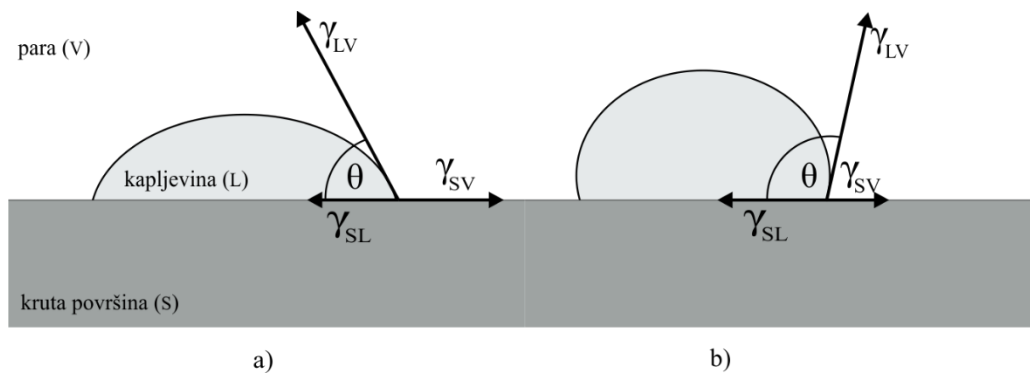
Na glatkoj su i ravnoj površini sile između tih triju međupovršina (krutina – kapljevina, kapljevina – para i krutina – para) u ravnoteži kada je zadovoljena *Youngova* jednačba (2.):

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta = \gamma_{SV} \quad (2.)$$

Modifikacijom *Youngove* jednačbe može se odrediti kontaktni kut, odnosno $\cos\theta$:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (3.)$$

Ukoliko je kontaktni kut manji od 90° kapljevina će se razliti i prekriti krutu površinu, te se smatra da kapljevina dobro kvasi krutinu. Ako je kontaktni kut veći od 90° , smatra se da kapljevina loše kvasi, odnosno uopće ne kvasi krutinu te će se zadržati na ograničenoj površini krutine u obliku kapljice (Slika 9.).



Slika 9. Kapljevine koje kvase (a) i koje ne kvase krutinu (b)

Isto tako, može se zaključiti da će kontaktni kut biti manji od 90° ako je $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$ te je uvriježeno da se takva površina naziva hidrofilnom. U slučaju $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$ kontaktni kut bit će veći od 90° te se površina naziva hidrofobnom.

Uvjet za spontano kvašenje površine može se izraziti jednadžbom (4.) koja pretpostavlja da je kontaktni kut $\theta = 0^\circ$ te ne uzima u obzir ravnotežni tlak.

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \geq \gamma_{SV} \quad (4.)$$

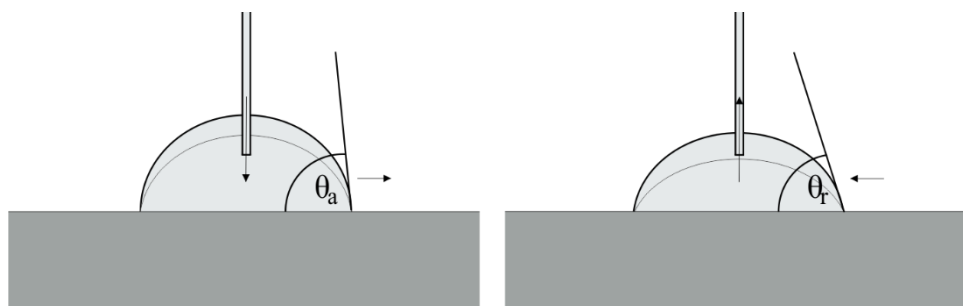
Navedeni uvjet kvantitativno se definira ravnotežnim koeficijentom kvašenja, S :

$$S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} - \gamma_{SV} \quad (5.)$$

što znači da kapljevina spontano kvasi i razlijeva se preko krute površine kada je zadovoljen uvjet $S \geq 0$.

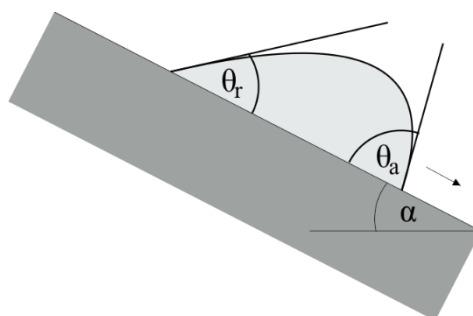
3.4.3. Histereza kontaktnoga kuta

Youngova jednadžba (2.) podrazumijeva postojanje samo jednoga stabilnoga kontaktnog kuta, onoga ravnotežnoga. Međutim, na realnim površinama postoji cijeli raspon stabilnih kontaktnih kutova. Ukoliko se kapljici kapljevine na krutoj površini polako dodaje ili oduzima mala količina kapljevine, može se uočiti povećanje ili smanjenje kontaktnoga kuta (Slika 10.). Najveći kontaktni kut izmjeren tijekom dodavanja prije nego se kapljica počne kretati po površini naziva se napredujući kontaktni kut, θ_a . Najmanji izmjereni kontaktni kut prije kretanja, tijekom oduzimanja, naziva se povratni kontaktni kut, θ_r .



Slika 10. Napredujući i povratni kontaktni kut

Isto tako, nalazi li se kapljica na podlozi koja je nakošena pod kutom α , uočavaju se različiti kutovi s „prednje” i sa „stražnje” strane kapljice (Slika 11.). I ovdje vrijedi da je najveći izmjereni kontaktni kut prije kretanja kapljice niz kosinu napredujući kontaktni kut, a povratni kontaktni kut predstavlja kut sa „stražnje” strane kapljice prije kretanja kapljice niz kosinu. Stoga se napredujući i povratni kontaktni kut smatraju dinamičkim veličinama.



Slika 11. Napredujući i povratni kontaktni kut na nakošenoj podlozi

Histereza kontaktnoga kuta definirana je kao razlika između napredujućega i povratnoga kuta prema jednadžbi [61]:

$$\theta_h = \theta_a - \theta_r \quad (6.)$$

Napredujući i povratni kontaktni kut moguće je izmjeriti na više načina, no najčešće se provodi sljedećim načinima: (a) postavljanjem kapi na krutu površinu i mijenjanjem volumena kapi dok se kapljica ne počne kretati ili (b) povećavanjem nagiba površine dok se kapljica ne pomakne. Nagib površine α u trenutku kada se kapljica pomakne može se dovesti u vezu s veličinom kapljice i kosinusom napredujućega i povratnoga kontaktnog kuta [62]:

$$(m g \sin\alpha)/w = \gamma_{LV} (\cos\theta_r - \cos\theta_a), \quad (7.)$$

pri čemu je:

m – masa kapljice

w – širina kapljice.

Znanstveno nije dokazano da ove metode (promjena volumena kapi i promjena nagiba površine) daju jednake rezultate, no obje dobro procjenjuju histerezu kontaktnoga kuta [63].

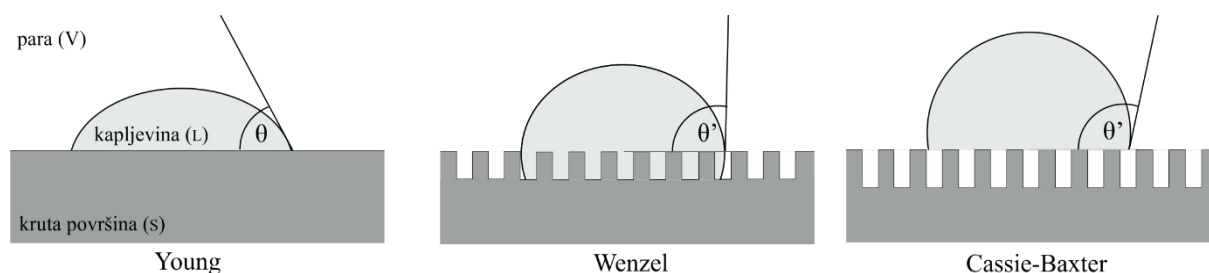
Histereza kontaktnoga kuta javlja se zbog odstupanja većine krutih tvari (na kojima se mjeri kontaktni kut) od idealne krutine, u smislu mikroskopske, često nevidljive nehomogenosti površine. Može biti uzrokovana i prirodom testne kapljevine ili se javlja kao posljedica preorijentacije molekula ili polarnih grupa krutine u prisutnosti testne kapljevine [64].

Kod proučavanja površina, osim kontaktnoga kuta kao statičke veličine, potrebno je uzeti u obzir i dinamičke kontaktne kutove, odnosno histerezu kontaktnoga kuta.

3.4.4. Hrapavost površine

Ravnotežu sila između triju međupovršina (krutina – kapljevine, kapljevine – para i krutina – para) na glatkoj površini opisuje *Youngova* jednadžba (2.). Međutim, ona je primjenjiva isključivo na glatkoj i ravnoj površini. Kada kapljica dođe u dodir s hrapavom površinom, kapljica može u potpunosti dodirivati površinu, čime se povećava međupovršina

koja je u dodiru s kapljevnom, kako je opisao *Wenzel* [6]. Može i „premostiti” hrapave dijelove površine zadržavajući međupovršine krutina – kapljevina i kapljevina – para ispod sebe, kako su predložili *Cassie* i *Baxter* [65, 66]. Na Slika 12. dan je usporedni prikaz ponašanja kapljevine na glatkoj površini i predloženi modeli ponašanja na hrapavoj površini.



Slika 12. Ponašanje kapljevine na glatkoj i na hrapavoj površini

Za prvi slučaj, kada kapljevina potpuno dodiruje hrapavu površinu, *Wenzel* je predložio modifikaciju *Youngove* jednadžbe za izračunavanje kontaktnoga kuta θ' uzimajući u obzir faktor hrapavosti površine, r [64]:

$$\cos\theta' = \frac{r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} = r \cos\theta, \quad (8.)$$

gdje su:

r – faktor hrapavosti, koji se definira kao omjer stvarne ploštine hrapave površine i ploštine geometrijske projekcije te iste površine

θ – kontaktni kut na glatkoj površini materijala.

Kako je ploština hrapave površine uvijek veća od ploštine svoje geometrijske projekcije, za faktor hrapavosti r uvijek vrijedi $r > 1$. Uzimajući u obzir da je kontaktni kut u funkciji kosinusa, povećanje će hrapavosti na hidrofilnim površinama ($\theta < 90^\circ$) uzrokovati povećanje hidrofilnosti, dok će povećanje hrapavosti na hidrofobnim površinama ($\theta > 90^\circ$) povećati hidrofobnost. Zaključuje se da, prema *Wenzelovom* modelu hrapave površine, hrapavost pojačava svojstvo površine prema potpunom kvašenju ili potpunom nekvašenju površine [67].

Za drugi slučaj, kada kapljevina „premošćuje” hrapave dijelove površine zadržavajući ispod sebe međupovršine krutina – kapljevina i kapljevina – para, *Cassie* i *Baxter* predložili su modifikaciju *Youngove* jednadžbe za izračunavanje kontaktnoga kuta θ' uzimajući u obzir udio krute površine koji je u dodiru s kapljevnom, f_s [65, 66]:

$$\cos\theta' = \frac{f_s (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} - (1 - f_s) = f_s \cos\theta - (1 - f_s), \quad (9.)$$

pri čemu je:

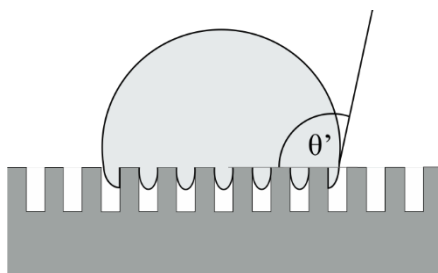
f_s – udio krute površine koji je u dodiru s kapljevnom

$(1 - f_s)$ – udio kapljevne koji je u dodiru s parom

θ – kontaktni kut na glatkoj površini materijala.

Iako u *Cassie-Baxterovoj* jednadžbi (9.) nije izravno prisutan faktor hrapavosti r , *Cassie-Baxterov* model pretpostavlja da je površina topografski kompleksna te se smatra hrapavom.

Važno je napomenuti da se u realnim sustavima kapljevina na hrapavoj površini najčešće ponaša na način između *Wenzelovoga* i *Cassie-Baxterovoga* modela (Slika 13.) [68].

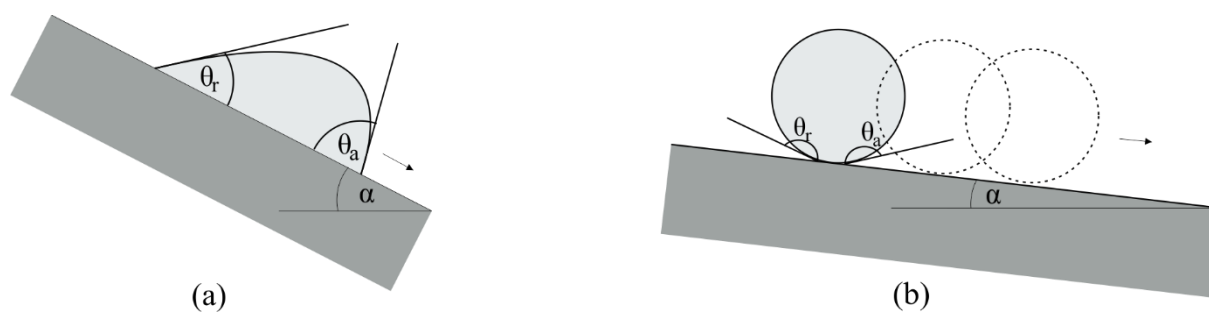


Slika 13. Prijelazno stanje između *Wenzelovoga* i *Cassie-Baxterovoga* modela

3.4.5. Superhidrofobnost

Kako je u prethodnim poglavljima već sugerirano, hidrofobnom se naziva površina kod koje kapljevina loše kvasi površinu i kod koje je kontaktni kut veći od 90° . Međutim, postoje površine kod kojih kapljevine pokazuju značajno veći kontaktni kut pa se površine s kontaktnim kutom većim od 150° smatraju superhidrofobnima. Osim što se takve površine krajnje teško kvase, značajno je da superhidrofobne površine pokazuju i svojstvo samočišćenja, poput

svojstva lotosovoga cvijeta [69]. Pokazalo se kako efekt samočišćenja pokazuju ne samo površine koje imaju malu površinsku energiju i velik kontaktni kut, već i one s velikom hrapavošću površine, odnosno složenom morfologijom površine [69]. Stoga za definiciju superhidrofobnih površina nije dovoljno definirati veličinu kontaktnoga kuta, već je potrebno razmotriti i dinamičke kontaktne kutove, odnosno histerezu kontaktnoga kuta koja se javlja zbog hrapavosti površine. Superhidrofobnima se smatraju površine koje imaju malu histerezu kontaktnoga kuta [60, 68], u načelu manju od 10° [70]. Uzimajući u obzir histerezu kontaktnoga kuta, kapljica koja stoji na nakošenoj podlozi skliznut će niz površinu pri manjem kutu nagiba podloge ako joj je oblik bliži obliku sfere (Slika 14.).



Slika 14. Klizanje niz površinu kod (a) velike histereze kontaktnoga kuta i (b) male histereze kontaktnoga kuta

Kako nije nužno da površine s velikim kontaktnim kutom imaju i malu histerezu kontaktnoga kuta [71], ova se dva parametra (kontaktni kut i histereza kontaktnoga kuta) trebaju promatrati odvojeno pri definiranju superhidrofobnosti [62].

Razmatrajući superhidrofobnost površine u odnosu na histerezu kontaktnoga kuta i hrapavost površine, važno je osvrnuti se na *Wenzelov* i *Cassie-Baxterov* model ponašanja kapljice na hrapavoj površini. Kada je kapljica u *Wenzelovom* modelu, ona u potpunosti dodiruje površinu (obuhvaća neravnine) i kvasi ju te će prilično teško skliznuti niz površinu. Posljedicom je navedenoga velika histereza kontaktnoga kuta. S druge strane, u *Cassie-Baxterovom* modelu kapljica manje kvasi površinu i lakše će skliznuti s površine [62, 68]. Stoga se može zaključiti kako kapljica u *Cassie-Baxterovom* modelu ima manju histerezu kontaktnoga kuta u odnosu na *Wenzelov* model, što dovodi do zaključka da će svojstvo superhidrofobnosti pokazivati kapljice u *Cassie-Baxterovom* modelu. Također, pokazalo se da površina s

igličastom hrapavom strukturom ima viši kontaktni kut i manju histerezu kontaktnoga kuta što su igle na površini više [62] te da postizanje „strukture otoka” na površini pogoduje povećanju hidrofobnosti površine [16]. Pokazalo se i da na slabo hrapavim hidrofobnim površinama povećanjem hrapavosti površine dolazi do povećanja histereze, no ona drastično opada kod postizanja velike hrapavosti [72].

Na kraju je još važno napomenuti kako je, a s obzirom na to da se histereza kontaktnoga kuta najčešće određuje metodom promjene nagiba površine, potrebno voditi računa da nagib površine (a time i histereza kontaktnoga kuta) ovisi o masi kapljice te će se za kapljice manje mase pokazati veća histereza kontaktnoga kuta [62].

Slijedom svega navedenoga za definiranje superhidrofobnosti površine važne su dvije veličine: kontaktni kut i histereza kontaktnoga kuta. Obje su veličine ovisne o strukturi površine, stoga se može reći da su superhidrofobne površine s velikim kontaktnim kutom ($> 150^\circ$) i velikom hrapavošću površine, odnosno malom histerezom kontaktnoga kuta. Postizanju superhidrofobnosti pogoduje površina s visoko izdignutim topografskim strukturama (igle i otoci), odnosno uspostavljanje *Cassie-Baxterovoga* modela kapljice na hrapavoj površini.

3.5. Obrada površine u svrhu povećanja hidrofobnosti

Za postizanje superhidrofobnosti površine na različitim metalnim i polimernim površinama mogu se primijeniti različite tehnike poput sol-gel reakcija [73 – 75], elektrokemijskoga taloženja [76 – 78], taloženja sloj po sloj [79, 80] i rotacijskoga prevlačenja (engl. *spin-coating*) [81]. Naravno, svaka od ovih metoda ima svoje prednosti i nedostatke pa je jedna od najperspektivnijih tehnika za razvoj superhidrofobnih površina obrada plazmom [82 – 84]. Danas se plazma upotrebljava u raznim područjima – u medicini za tretiranje rana, liječenje tumora, stvaranje novih tkiva, sterilizaciju opreme [85]; u elektroničkoj industriji za poboljšanje adhezije, čišćenje, proizvodnju poluvodiča [86]; u zaštiti okoliša za obradu i zbrinjavanje plastičnoga i nuklearnoga otpada [87].

Plazma je potpuno ionizirani plin koji se uobičajeno smatra četvrtim agregatnim stanjem tvari. Makroskopski gledano plazma je neutralan plin, no sadrži slobodne nabijene čestice (elektrone i ione) zbog čega je dobar vodič električne energije i reagira na električno i

magnetsko polje. Kako bi se plin u potpunosti ionizirao i pretvorio u plazmu, potrebna je određena količina energije. Najčešće se energija dovodi iz različitih izvora koji mogu biti istosmjerna struja, radiofrekvencija, niska frekvencija ili mikrovalna frekvencija elektromagnetskoga zračenja [88, 89].

Kako bi se postigla superhidrofobna površina, potrebno je razmatrati dva faktora: hrapavost površine i kemijski sastav površine. Stoga se mogu primijeniti i dva pristupa u obradi površine kako bi se stvorile površinske strukture koje će pokazati svojstvo superhidrofobnosti. Prvi je pristup povećanje hrapavosti površine, a drugi promjena kemijskoga sastava površine koji će pridonijeti povećanju hrapavosti, što najčešće podrazumijeva obradu površine različitim premazima niske površinske energije. Obrada plazmom primjenjiva je tehnika u oba slučaja. Značajna je prednost ove tehnike ta što se obradom plazmom može mijenjati kemija površine i istovremeno povećati hrapavost, što omogućuje izradu superhidrofobnih površina u postupcima u jednom koraku. Modifikacije površine primjenom plazme mogu se podijeliti u tri kategorije: 1. jetkanje plazmom, 2. polimerizacija plazmom i 3. raspršivanje plazme [82]. Jetkanje plazmom većinom se koristi za povećanje hrapavosti površine, iako može i kemijski promijeniti površinu do određene mjere. S druge strane, polimerizacija plazmom i raspršivanje plazme obično se koriste za nanošenje tankih filmova materijala koji imaju nisku površinsku energiju, ali mogu povećati hrapavost površine [82].

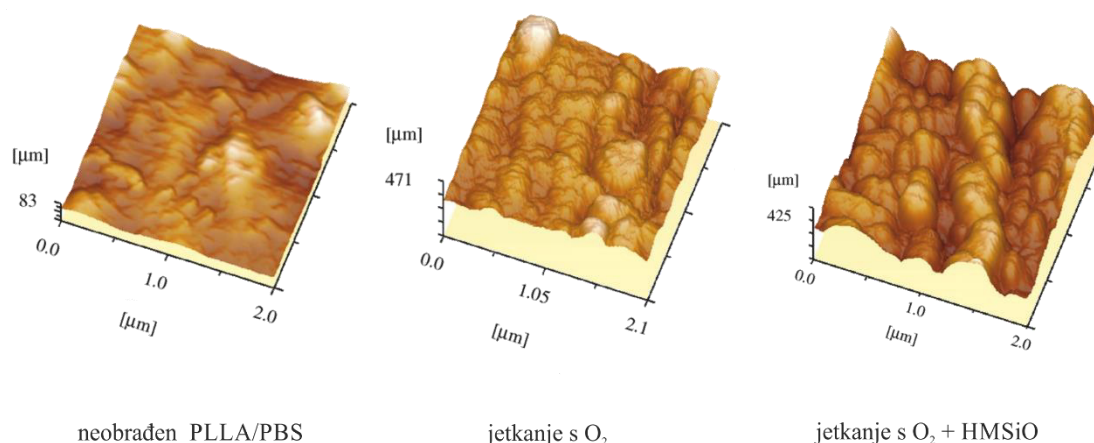
3.5.1. Jetkanje plazmom

Jetkanje plazmom proces je selektivnoga uklanjanja materijala s površine djelovanjem reaktivnih radikala plazme. Određene čestice plazme reagiraju s određenim atomima [90] ili određenom fazom [83] na površini, a produkti te reakcije izbacuju se s površine u obliku plinovitih spojeva. Jetkanje plazmom suha je i precizna tehnika. Dio površine koji se ne želi obraditi plazmom obično se štiti fotootpornom maskom [83]. Kako se radi o selektivnoj tehnici, obično jedna faza ili spoj brže reagira s plinom iz plazme pa je i brzina jetkanja različita na različitim mjestima na površini [83]. Za jetkanje se može koristiti širok spektar plinova, no pokazalo se kako su neki plinovi, poput O₂, Ar i CF₄, prikladniji za dobivanje mikro ili nano složene morfologije površine. Također, CF₄ je posebno značajan jer se pokazalo da jetkanje CF₄ plazmom može istovremeno fluorirati površinu i povećati joj hrapavost [91, 92].

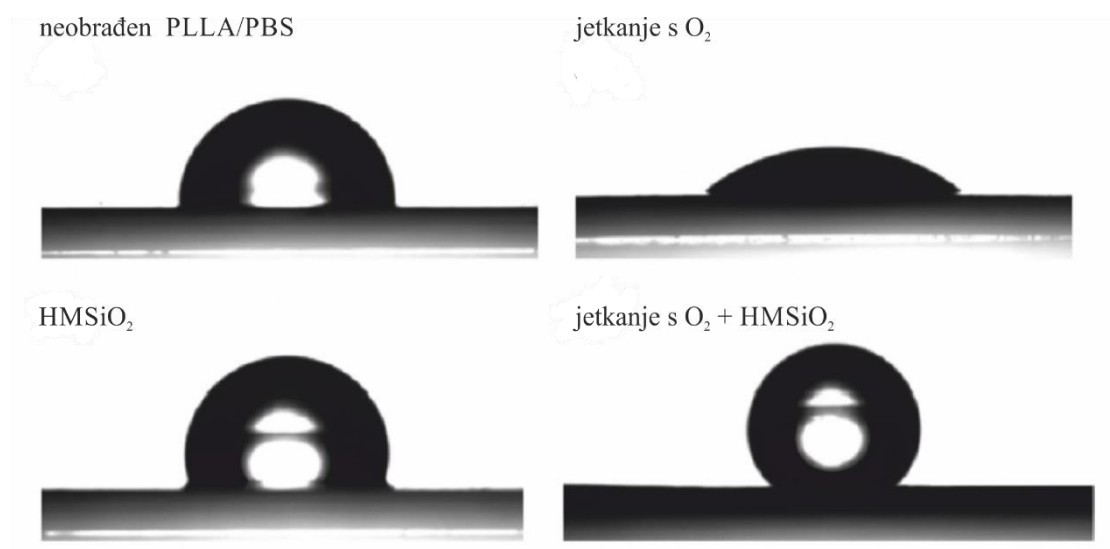
Ovisno o materijalu jetkanje se može koristiti kao prethodna obrada površine prije prevlačenja površine materijalom s malom površinskom energijom [83, 84] ili se može koristiti za povećanje hrapavosti na materijalu s niskom površinskom energijom [93, 94].

3.5.2. Jetkanje PLA-a, ABS-a i PE-a

Provedena su mnoga istraživanja o mogućnostima povećanja hidrofobnosti površine različitih polimera i polimernih sustava jetkanjem plazmom prije prevlačenja površine materijalom s malom površinskom energijom. Pokazalo se kako se može očekivati postizanje značajno većih kontaktnih kutova ukoliko se površina obradi jetkanjem plazmom. Također, pogledaju li se istraživanja provedena na polimernim mješavinama koje su sadržavale PLLA, odnosno PLA [15, 16], vidi se da jetkanje plazmom i obrada siloksanima, odnosno fluorougljicima značajno povećavaju kontaktni kut obrađenim površinama u odnosu na neobrađene. U istraživanju s polimernom mješavinom poli(L-laktid)/poli(butilen-sukcinat) (PLLA/PBS) [15] pokazalo se da jetkanje površine O₂ plazmom stvara „granularnu” strukturu, da je promjer granule < 1 μm, a naknadno prevlačenje površine heksametildisiloksanom (HMSiO) daje drugačiju strukturu koja se može okarakterizirati hrapavijom od one nakon jetkanja (Slika 15.). Određivanje kontaktnoga kuta s vodom (Slika 16.) pokazalo je da je kontaktni kut na površini jetkanoj O₂ plazmom manji nego kod neobrađene površine, ali se zato jetkanjem plazmom i prevlačenjem heksametildisiloksanom dobila hidrofobna površina s kontaktnim kutom značajno većim nego kod neobrađene površine ili površine obrađene samo prevlačenjem heksametildisiloksanom.

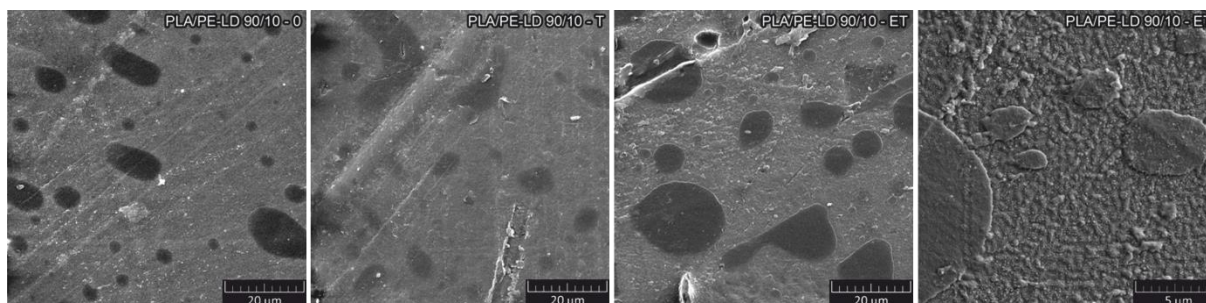


Slika 15. Površina PLLA/PBS: neobrađeni uzorak, obrađen jetkanjem O₂ plazmom te uzorak obrađen jetkanjem O₂ plazmom i prevučen HMSiO [15]



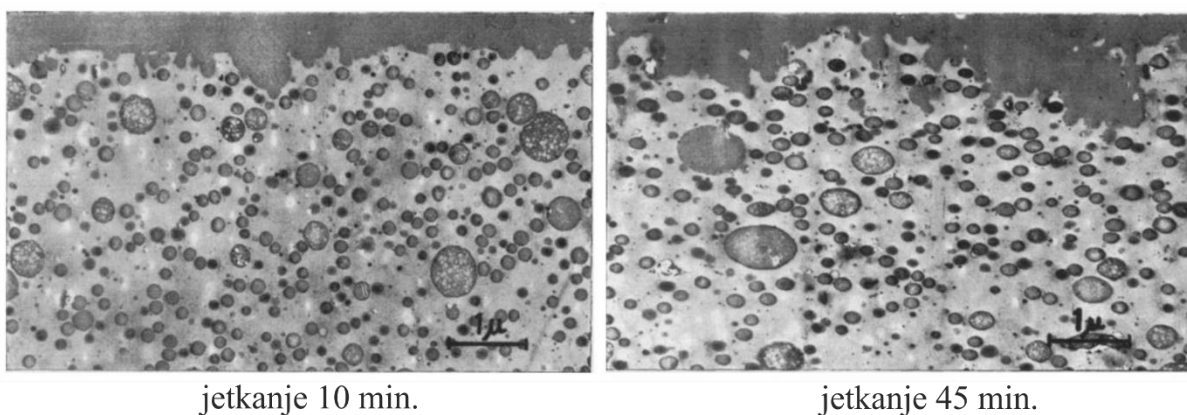
Slika 16. Kapljica na površini PLLA/PBS: na neobrađenoj površini, na površini obrađenoj jetkanjem O_2 plazmom, na površini obrađenoj samo prevlačenjem $HMSiO_2$ te na površini obrađenoj jetkanjem O_2 plazmom te prevučenom $HMSiO_2$ [15]

U istraživanju modifikacije hidrofobnosti površine upravo sustava PLA/PE-LD pokazalo se da je energija površine obaju polimera vrlo slična, odnosno relativno mala, oba polimera pretežno su hidrofobna, a na međupovršini između dviju komponenata dolazi do odvajanja faza [58]. Selektivnim jetkanjem površine induktivno spregnutom plazmom i prevlačenjem fluorougljikom (CF_x , sloj po kemijskom sastavu nalik Teflonu te je u nastavku rada korištena oznaka T) na površini je postignuta „struktura otoka” (Slika 17.) zbog koje je površina pokazala svojstvo superhidrofobnosti, s izmjerenim kontaktnim kutom od 126° [16].



Slika 17. SEM mikrofografija površine PLA/PE-LD 90/10: 0 – neobrađeni uzorak, T – obrađen prevlačenjem CF_x -om te ET – uzorak obrađen jetkanjem Ar plazmom i prevučen CF_x -om [16]

Za razliku od PLA, ABS je puno manje istražen polimer s gledišta obrade polimera u svrhu povećanja hidrofobnosti površine. Efekti jetkanja površine ABS-a istraživani su još 1968. godine, no jetkanje je provedeno kao mokri postupak te je za obradu površine upotrijebljena smjesa krom-sumporne kiseline. Istraživanjem se pokazalo da kemikalija selektivno djeluje na čestice gume (polibutadiena), dok matrica ostaje uglavnom netaknuta te se na površini javljaju sitne šupljine (Slika 18.). Također, pokazalo se da su veće čestice gume podložnije jetkanju, dok sitne čestice u okolini ostaju gotovo nepromijenjene [95].



Slika 18. Mikrografija svjetlosnoga mikroskopa presjeka uzorka ABS jetkanoga smjesom kiselina u trajanju od 10 minuta i 45 minuta [95]

Istraživanje je o mogućnostima jetkanja polimerne mješavine s ABS-om provedeno na uzorku polimerne mješavine plastomernoga poliuretanskoga elastomera (TPU) i ABS-a. Jetkanje je također provedeno kao mokri postupak te je za obradu površine upotrijebljen metil-etil-keton (MEK). Istraživanje je pokazalo da je jako važno odrediti duljinu trajanja jetkanja. Također, pokazalo se da je SEM mikrografija uzorka nakon 2 h jetkanja vrlo slična neobrađenom uzorku, nakon 3 h jetkanja jasno su vidljive šupljine koje upućuju na morfologiju dispergirane faze ABS-a u matrici TPU-a, dok je nakon 4 h uzorak neodgovarajući za snimanje SEM mikrografije i određivanje morfologije.

Osim navedenih pronađeno je još nekoliko istraživačkih radova [96 – 98] u kojima je istražena mogućnost modifikacije morfologije površine ABS-a, no svi se odnose na mokro jetkanje (u otopini KMnO_4 ili krom-sumporne kiseline) te nema istraživanja koje se odnosi na jetkanje plazmom.

Zaključno, kako je ovdje već istaknuto, prethodna istraživanja na polimernim mješavinama s PLA-om pokazala su kako se tehnikom selektivnoga jetkanja induktivno spregnutom plazmom može povećati hidrofobnost površine kod nemješljivih polimernih mješavina postizanjem „strukture otoka” na površini [16]. Međutim, važno je naglasiti da je navedeno istraživanje provedeno s uzorcima polimernih mješavina koji su pripremljeni tehnikom gnjetenja. Kako tehnika 3D-ispisa podrazumijeva ekstrudiranje polimera ili polimernih mješavina, bit će važno provjeriti može li se ista „struktura otoka” dobiti i pripremom uzoraka tehnikom ekstrudiranja. Također, s obzirom na nedostatak istraživanja modifikacije površine polimernih mješavina s ABS-om tehnikom selektivnoga jetkanja induktivno spregnutom plazmom, bit će zanimljivo istražiti i ovu mogućnost.

4. METODIKA

4.1. Materijali

Eksperimentalni je dio istraživanja kojim se utvrdio utjecaj uvjeta miješanja te mogućnost modifikacije hidrofobnosti površine proveden uporabom sljedećih polimera:

- PLA trgovačkoga naziva Ingeo™ 4043D proizvođača Nature Works LLC, SAD
- ABS trgovačkoga naziva Magnum™ 3504 proizvođača Trinseo Europe GmbH, Nizozemska
- PE-LD trgovačkoga naziva DOW™ LDPE 780E proizvođača Dow Europe GmbH, Švicarska
- PE-HD trgovačkoga naziva Polyethylene 2004 TN 52 proizvođača Total Petrochemicals, SAD.

Zbog vremenskoga odmaka u provedbi pokusa te nedostupnosti ranije korištenih polimera, eksperimentalni je dio istraživanja kojim se utvrdio utjecaj temperature pripreme proveden uporabom novoga PLA koji je namijenjen izradi filameta za 3D-ispis:

- PLA trgovačkoga naziva Ingeo™ Biopolymer 325ID proizvođača Nature Works LLC, SAD.

4.2. Priprema uzoraka

Polimerne mješavine PLA/PE-LD, PLA/PE-HD, ABS/PE-LD i ABS/PE-HD, namijenjene utvrđivanju utjecaja uvjeta miješanja te mogućnosti modifikacije hidrofobnosti površine, pripremljene su mehaničkim miješanjem na dva načina: u ekstruderu i u gnjetilici.

Za pripremu polimernih mješavina u ekstruderu odabrani su maseni omjeri polimera, kako je navedeno u Tablica 1. Uzorci polimernih mješavina s PLA-om pripremljeni su pri temperaturi od 160 °C. Uzorci s ABS-om pripremljeni su pri temperaturama od 160 °C i 180 °C, uzorci s udjelom ABS-a manjim od 80 % pripremljeni su pri 160 °C, dok su uzorci s udjelom ABS-a 80 % i većim udjelima pripremljeni pri 180 °C zbog više temperature taljenja ABS-a u odnosu na PLA. Priprema je polimernih mješavina provedena u dvopužnom ekstruderu proizvođača *Rondol* (Slika 19.). Za sve je uzorke primijenjena ista brzina miješanja od 50 min⁻¹.

Dobiveni ekstrudat ohlađen je i s pomoću granulatora (Slika 20.) izrezan u granule.

Tablica 1. Omjeri polimera u polimernim mješavinama pripremljenima u ekstruderu

Polimer	Udio polimera, mas. %							
	0	10	20	50	80	90	95	100
PLA	0	10	20	50	80	90	95	100
PE-LD	100	90	80	50	20	10	5	0
PLA	0	10	20	50	80	90	95	100
PE-HD	100	90	80	50	20	10	5	0
ABS	0	10	20	50	80	90	95	100
PE-LD	100	90	80	50	20	10	5	0
ABS	0	10	20	50	80	90	95	100
PE-HD	100	90	80	50	20	10	5	0



Slika 19. Dvopužni ekstruder proizvođača *Rondol*



Slika 20. Granulator u sklopu dvopužnoga ekstrudera

U svrhu potvrde prethodnih pokusa [16] za pripremu polimernih mješavina u gnjetilici odabrani su maseni omjeri polimera, kako je navedeno u Tablica 2.

Tablica 2. Omjeri polimera u polimernim mješavinama pripremljenima u gnjetilici

Polimer	Udio polimera, mas. %							
PLA	-	10	-	-	80	90	95	-
PE-LD	-	90	-	-	20	10	5	-
PLA	-	10	-	-	80	90	95	-
PE-HD	-	90	-	-	20	10	5	-
ABS	-	10	-	-	80	90	95	-
PE-LD	-	90	-	-	20	10	5	-
ABS	-	10	-	-	80	90	95	-
PE-HD	-	90	-	-	20	10	5	-

Priprema je uzoraka provedena u gnjetilici proizvođača *Brabender* (Slika 21.). Svaka je mješavina pripremljena pri dvjema brzinama miješanja: 45 min^{-1} i 60 min^{-1} , uz miješanje u trajanju od 10 minuta. Svaka je priprema provedena pri $170 \text{ }^\circ\text{C}$. Nakon vađenja iz gnjetilice uzorci su škarama ručno rezani na sitnije komadiće.

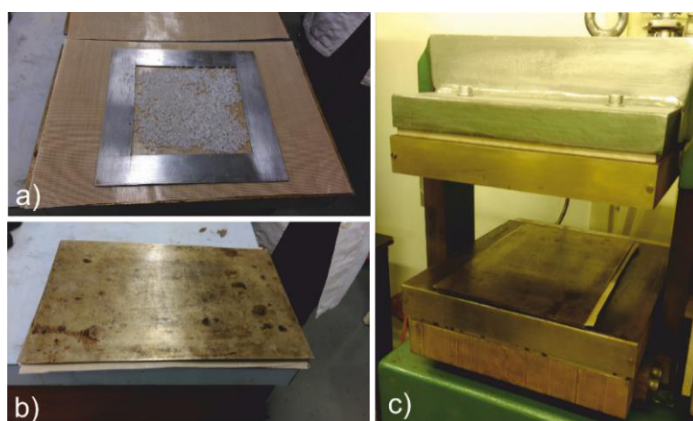


Slika 21. Gnjetilica proizvođača *Brabender*

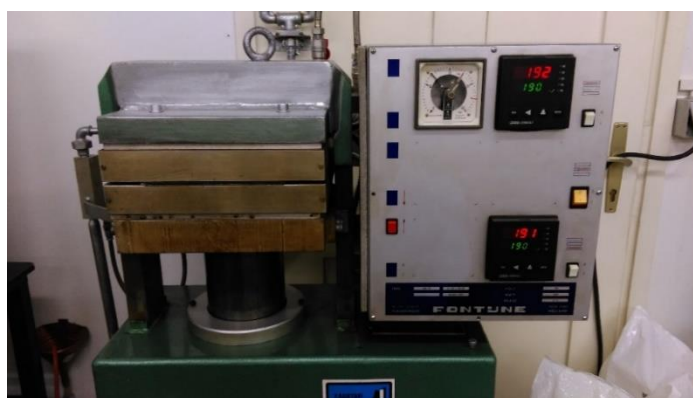
Polimerne mješavine PLA/PE-LD, PLA/PE-HD pripremljene su za eksperimentalni dio istraživanja kojim se utvrdio utjecaj temperature u masenom omjeru polimera 90/10 (90 % PLA

i 10 % PE-LD, odnosno 90 % PLA i 10 % PE-HD). Priprema je provedena mehaničkim miješanjem u ekstruderu pri dvjema temperaturama: 160 °C i 180 °C. Korišten je dvopužni ekstruder proizvođača *Rondol* (Slika 19.) te je primijenjena brzina miješanja od 50 min⁻¹.

Za potrebe izrade ispitnih tijela debljine 1 mm, za mehanička i toplinska ispitivanja, pripremljene su pločice prešanjem uzoraka na hidrauličkoj preši *Fontijne* pri 190 °C (Slika 22. i Slika 23.). Uzorci su prethodno podvrgnuti predgrijavanju u trajanju od 3 minute na 190 °C, potom su prešani 5 minuta tlakom od 12 MPa. Hlađenje do sobne temperature u trajanju od cca 1 minute provedeno je pod prešom *Dake*, pri tlaku od 6 MPa.



Slika 22. Priprema uzoraka za prešanje: a) granule polimera ili polimerne mješavine stavljaju se na teflonsku foliju unutar metalnoga okvira, b) pokrivanje granula teflonskom folijom i c) postavljanje na prešu



Slika 23. Hidraulička preša *Fontijne*

4.3. Obrada uzoraka

U svrhu povećanja hidrofobnosti mijenjanjem topografije površine dvofaznih polimernih mješavina, polimerne mješavine i čisti polimeri jetkani su upotrebom induktivno spregnute argonove plazme (ICP) te su tretirani prevlačenjem prevlakom na osnovi fluorougljika (CF_x).

Jetkanje argonom provedeno je u reaktoru *Hybrid Plasmionique* (Slika 24.) pri sljedećim uvjetima procesa: 2,5 kV, 75 W, različito vrijeme trajanja procesa, kako je navedeno u Tablica 3., $p = 5,4 \times 10^{-4}$ Torr = $7,2 \times 10^{-2}$ Pa, p (prije tretmana) = 7×10^{-6} Torr = $9,3 \times 10^{-4}$ Pa.

Tretiranje prevlakom na osnovi fluorougljika (CF_x) provedeno je u reaktoru *FLR300-H Plasmionique PECVD* pri sljedećim uvjetima procesa: $V(CF_4) = 84 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $V(H_2) = 5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 35 W, različito vrijeme trajanja procesa, kako je navedeno u Tablica 3., $p = 260 \text{ mTorr} = 35 \text{ Pa}$, p (prije tretmana) = $1,7 \times 10^{-6}$ Torr = $2,3 \times 10^{-4}$ Pa.

Obrada uzoraka provedena je na odabranim uzorcima (Tablica 4.) u više šarža s različitim vremenima obrade, kako je navedeno u Tablica 3. Uzorci pripremljeni za obradu prikazani su na Slika 25. Odabir uzoraka i uvjeta obrade temeljen je na rezultatima prethodnih istraživanja [16].

Kako su dosadašnje spoznaje temeljene na uzorcima polimernih mješavina pripremljenih tehnikom gnjetenja [16], a kako tehnika 3D-ispisa podrazumijeva ekstrudiranje polimera ili polimernih mješavina, za obradu su odabrani uzorci pripremljeni ekstrudiranjem, dok su uzorci pripremljeni gnjetenjem obrađeni u svrhu potvrde prethodnih pokusa.



Slika 24. *Hybrid Plasmionique* reaktor



Slika 25. Uzorci na nosačima, pripremljeni za obradu i postavljeni u uređaj

Tablica 3. Odabrani uvjeti obrade uzoraka

Oznaka šarže	Trajanje procesa obrade	
	Jetkanje (E)	Prevlačenje CF _x -om (T)
E0 + T30	-	30 min
E400 + T30	400 s	30 min
E800 + T30	800 s	30 min
E1600 + T30	1600 s	30 min
E1600 + T15	1600 s	15 min
E1600 + T60	1600 s	60 min
E4000 + T30	4000 s	30 min

Tablica 4. Odabrani uzorci za obradu i uvjeti obrade (jetkanje – E, prevlačenje CF_x-om – T)

Uzorak	Proces obrade						
	E0	E400	E800	E1600	E1600	E1600	E4000
	+ T30	+ T30	+ T30	+ T30	+ T15	+ T60	+ T30
Uzorci pripremljeni u ekstruderu							
PLA	-	+	+	+	+	+	+
ABS	-	+	+	+	+	+	+
PELD	-	+	+	+	+	+	+
PEHD	-	+	+	+	+	+	+
PLA/PE-HD 95/5	-	+	+	+	+	+	+
PLA/PE-LD 95/5	-	+	+	+	+	+	+
ABS/PE-HD 95/5	-	+	+	+	+	+	+
ABS/PE-LD 95/5	-	+	+	+	+	+	+
PLA/PE-HD 90/10	-	+	+	+	+	+	+
PLA/PE-LD 90/10	-	+	+	+	+	+	+
ABS/PE-HD 90/10	-	+	+	+	+	+	+
ABS/PE-LD 90/10	-	+	+	+	+	+	+
PLA/PE-HD 80/20	-	+	+	+	+	+	+
PLA/PE-LD 80/20	-	+	+	+	+	+	+
ABS/PE-HD 80/20	-	+	+	+	+	+	+
ABS/PE-LD 80/20	-	+	+	+	+	+	+
PLA/PE-HD 10/90	-	+	+	+	+	+	+
PLA/PE--LD 10/90	-	+	+	+	+	+	+
ABS/PE-HD 10/90	-	+	+	+	+	+	+
ABS/PE-LD 10/90	-	+	+	+	+	+	+
Uzorci pripremljeni u gnjetilici							
PLA	+	+	+	+	+	+	+
PE-LD	+	+	+	+	+	+	+
PE-HD	+	+	+	+	+	+	+
ABS	+	+	+	+	+	+	+
PLA/PE-LD 90/10	+	+	+	+	+	+	+
PLA/PE-HD 90/10	+	+	+	+	+	+	+
PLA/PE-LD 95/5	+	+	+	+	+	+	+
PLA/PE-HD 95/5	+	+	+	+	+	+	+
PLA/PE-LD 80/20	+	+	+	+	+	+	+
PLA/PE-HD 80/20	+	+	+	+	+	+	+
PLA/PE-LD 10/90	+	+	+	+	+	+	+
PLA/PE-HD 10/90	+	+	+	+	+	+	+

- obrada nije provedena

+ obrada je provedena

4.4. Karakterizacija

4.4.1. Mehanička svojstva

Mehanička su svojstva čistih polimera i polimernih mješavina određena rasteznim ispitivanjem na kidalici. Korištena je kidalica *Zwick 1445* pri brzinama istezanja od 10 mm min^{-1} i 50 mm min^{-1} te razmaku čeljusti od 50 mm i 30 mm. Uzorci su s udjelom PLA i ABS-a od 20 % i manjim udjelima istezani pri brzini istezanja od 50 mm min^{-1} i s razmakom čeljusti 30 mm, dok su svi ostali uzorci istezani brzinom 10 mm min^{-1} i razmakom čeljusti od 50 mm. Za svaki ispitani uzorak provedeno je pet mjerenja.

Za potrebe su provođenja rasteznoga ispitivanja uzorci izrezani u oblik epruvete širine 1 cm te u oblik vesla. Ukupna je duljina vesla iznosila 80 mm, od čega je duljina vrata iznosila 30 mm, dok je širina vesla iznosila 15 mm, a širina vrata 10 mm. Tijekom ispitivanja bilježena je ovisnost naprezanja o istezanju do trenutka pucanja epruvete. Rasteznim su ispitivanjem dobivene vrijednosti naprezanja kod popuštanja σ_Y (MPa), istezanja kod popuštanja ε_Y (%), prekidnoga naprezanja σ_B (MPa), prekidnoga istezanja ε_B (%), vlačne čvrstoće σ_M (MPa), istezanja kod vlačne čvrstoće ε_M (%), *Youngovoga* modula E (MPa) te rada loma W (N m).

4.4.2. Toplinska svojstva

Toplinska su svojstva čistih polimera i polimernih mješavina određena razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (engl. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC). DSC mjerenja provedena su na uređaju *Mettler Toledo DSC 823e*. Sva su mjerenja provedena u inertnoj struji dušika protoka 50 ml min^{-1} . Kako bi se „izbrisala” toplinska povijest uzorka koja postoji zbog naprezanja i prerade polimera, ispitivanje je provedeno kroz dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja te su podatci o toplinskim svojstvima ispitivanih uzoraka dobiveni iz termograma drugoga ciklusa. Ciklusi su zagrijavanja i hlađenja provedeni u intervalu od $20 \text{ }^\circ\text{C}$ do $200 \text{ }^\circ\text{C}$ pri brzini temperaturne promjene od $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Vrijeme je izotermne stabilizacije na početnoj i konačnoj temperaturi iznosilo 3 minute.

Analizom su termograma dobiveni podatci o temperaturi staklastoga prijelaza (T_g), temperaturama kristalizacije (T_c) i hladne kristalizacije (T_{cc}) te temperaturi taljenja (T_m). Određene su i entalpije kristalizacije (ΔH_c), hladne kristalizacije (ΔH_{cc}) i taljenja (ΔH_m). Iz

dobivenih je podataka o entalpiji taljenja izračunan stupanj kristalnosti (X_c) za polimerne mješavine s PLA-om prema formuli [99]:

$$X_c = \left[\frac{\Delta H_{f,S}}{\Delta H_{f,PLA} \cdot (1-w)} \right] \cdot 100 \% , \quad (10.)$$

pri čemu je:

$\Delta H_{f,S}$ – entalpija taljenja dobivena mjerenjem, u ovom slučaju podatak koji je u rezultatima ispitivanja upisan kao $\Delta H_{m,PLA}$

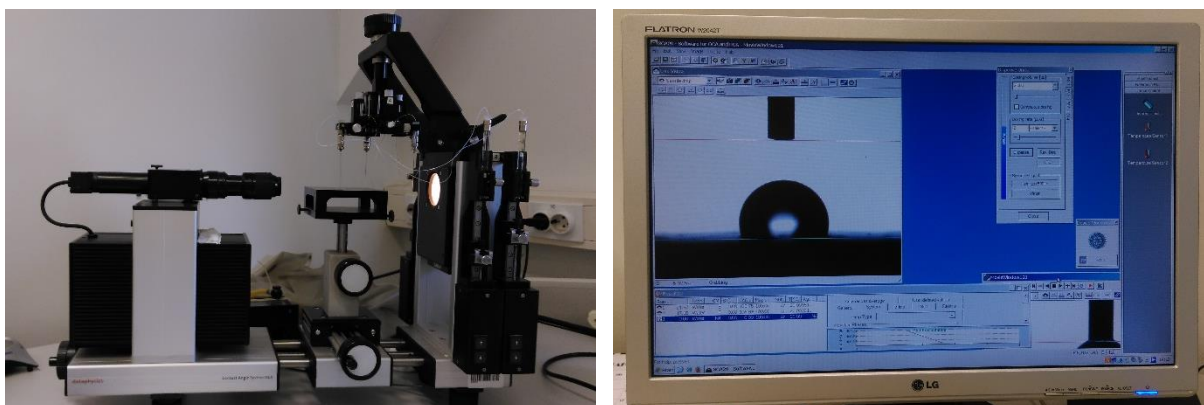
$\Delta H_{f,PLA}$ – entalpija taljenja 100 % kristalnoga PLA, koja iznosi $93,6 \text{ J g}^{-1}$ [99]

w – maseni udio ostalih polimera u polimernoj mješavini (PE-LD, PE-HD)

$(1-w)$ – udio PLA u uzorku.

4.4.3. Površinska svojstva

Kontaktni je kut kapi na granici triju faza izmjeren na $23 \text{ }^\circ\text{C}$ primjenom goniometra OCA 20 proizvođača *DataPhysics Instruments*. Korištena je deionizirana voda ($\kappa = 2,0 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$) volumena kapljice $3 \text{ } \mu\text{l}$. Na svakom je uzorku provedeno 5 mjerenja kontaktnoga kuta.



Slika 26. Goniometar OCA 20 i prikaz kapljice

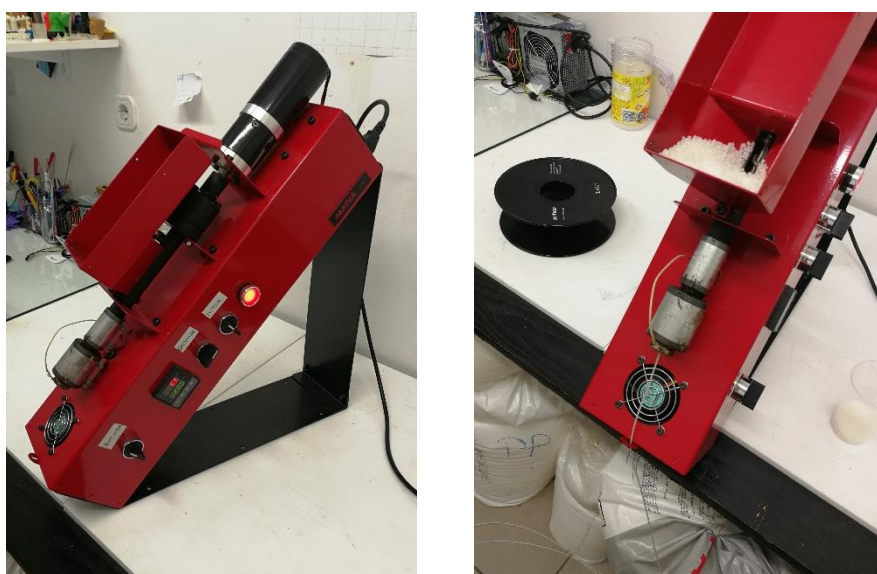
4.4.4. Morfologija

Morfologija je čistih polimera i polimernih mješavina praćena pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM). Neobrađeni uzorci pregledani su na površini loma uzorka nakon mehaničkih ispitivanja, a obrađenim je uzorcima snimana površina uzorka koja je podvrgnuta obradi jetkanjem i prevlačenjem CF_x-om. SEM mikrografije snimljene su samo za odabrane uzorke za koje je očekivan najveći utjecaj obrade površine, a snimanja su provedena na trima lokacijama pojedinoga uzorka. Ispitivanje je provedeno pretražnim elektronskim mikroskopom VEGA 3 SEM proizvođača *Tescan*. Električna je vodljivost površine uzoraka potrebna za snimanje postignuta nanošenjem zlata na uzorak u naparivaču.

Kako bi se utvrdila visina otoka u odnosu na okolnu površinu, uzorci su snimljeni vertikalnom pretražnom interferometrijom (VSI). Za pretragu je korišten uređaj *Wyko NT9100* proizvođača *Veeco*.

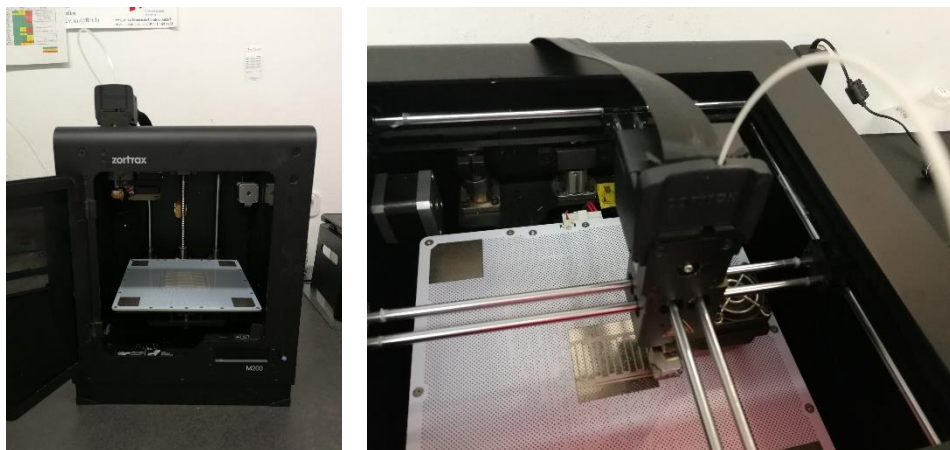
4.5. Proizvodnja mikroreaktora tehnikom 3D-ispisa

U svrhu dokazivanja mogućnosti primjene polimerne mješavine za proizvodnju mikroreaktora tehnikom 3D-ispisa za proizvodnju je izabran PLA/PE-HD 90/10 pripremljen u ekstruderu. Filament je za 3D-pisač pripremljen u ekstruderu *Noztek Pro* (Slika 27.) pri temperaturi od 160 °C. Izlazni je filament promjera od 1,60 mm do 2,00 mm.



Slika 27. Ekstruder *Noztek Pro* korišten za pripremu filamenta

Za ispis je mikroreaktora korišten 3D-pisač *Zortrax M200* s mlaznicom promjera 0,4 mm. Ispis je proveden u debljini sloja od 0,14 mm pri temperaturi ekstrudiranja od 230 °C. Temperatura je podloge iznosila 30 °C.



Slika 28. 3D-pisač *Zortrax M200* u fazi izrade mikroreaktora

5. REZULTATI I RASPRAVA

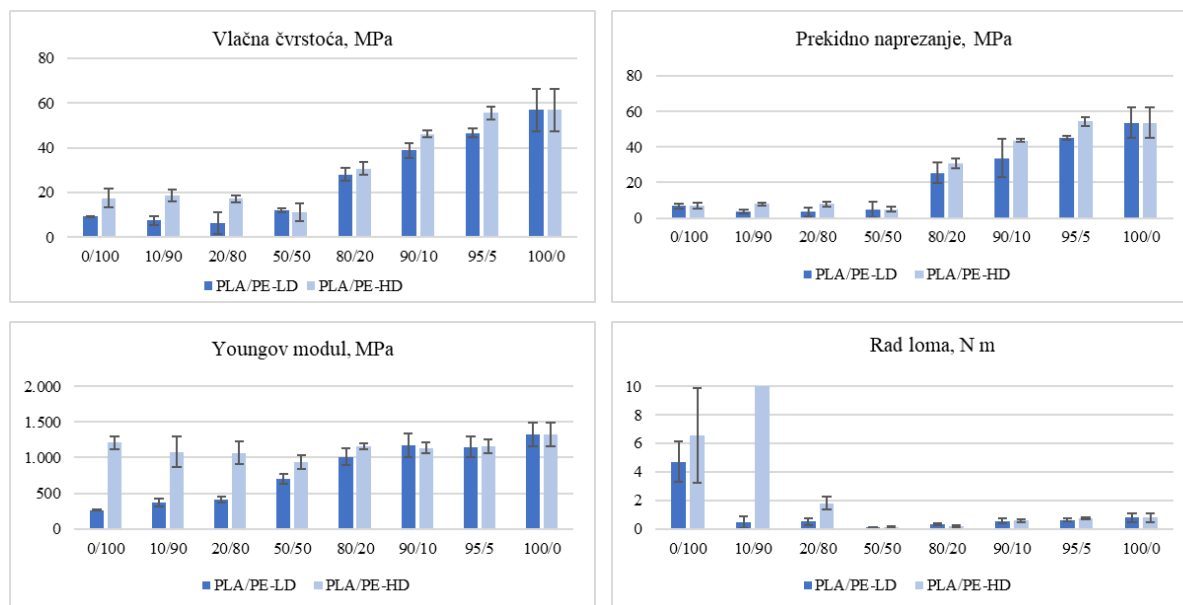
5.1. Utjecaj uvjeta pripreme na mehanička i toplinska svojstva te na morfologiju polimernih mješavina

5.1.1. Utjecaj uvjeta miješanja

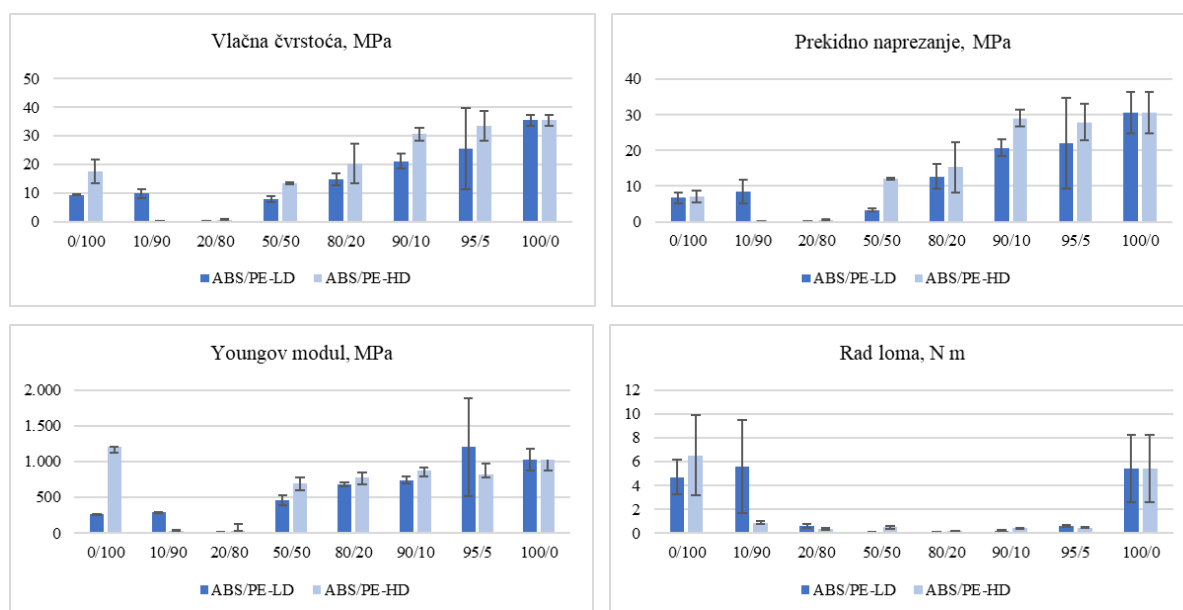
Ispitivanje je utjecaja uvjeta miješanja provedeno na uzorcima polimernih mješavina PLA/PE-LD, PLA/PE-HD, ABS/PE-LD i ABS/PE-HD koje su pripremljene mehaničkim miješanjem na dva načina, u ekstruderu i u gnjetilici pri različitim uvjetima miješanja. Potom su im određena mehanička, toplinska i površinska svojstva (SEM).

Mehanička su svojstva određena rasteznim ispitivanjem na kidalici te su dobivene vrijednosti prekidnoga naprezanja σ_B (MPa), prekidnoga istežanja ε_B (%), vlačne čvrstoće σ_M (MPa), istežanja kod vlačne čvrstoće ε_M (%), *Youngovoga* modula E (MPa) te rada loma W (N m). Rezultati su mehaničkih ispitivanja za uzorke pripremljene miješanjem u ekstruderu prikazani u Tablica 5.

Za uzorke pripremljene miješanjem u ekstruderu mjerenja su pokazala kako čisti PLA i čisti ABS imaju višestruko veće vlačne čvrstoće od čistoga PE-LD-a i čistoga PE-HD-a. Konkretno, za čisti PLA vlačna čvrstoća iznosi $\sigma_M = 57,0$ MPa, za čisti ABS $\sigma_M = 35,4$ MPa, dok za čisti PE-LD vlačna čvrstoća iznosi $\sigma_M = 9,4$ MPa, a za čisti PE-HD $\sigma_M = 17,5$ MPa. Osim toga, dodatkom PE-LD-a i PE-HD-a u PLA i u ABS smanjile su se vrijednosti mehaničkih svojstava polimernih mješavina (vlačna čvrstoća, prekidno naprezanje, modul elastičnosti i rad loma) u odnosu na čiste PLA i ABS, pri čemu je to smanjenje izraženije dodatkom PE-LD-a (Slika 29. i Slika 30.).



Slika 29. Grafički prikazi ovisnosti vrijednosti mehaničkih svojstava polimernih mješavina (vlačna čvrstoća, prekidno naprezanje, modul elastičnosti i rad loma) u mješavinama PLA/PE-LD i PLA/PE-HD pripremljenima u ekstruderu



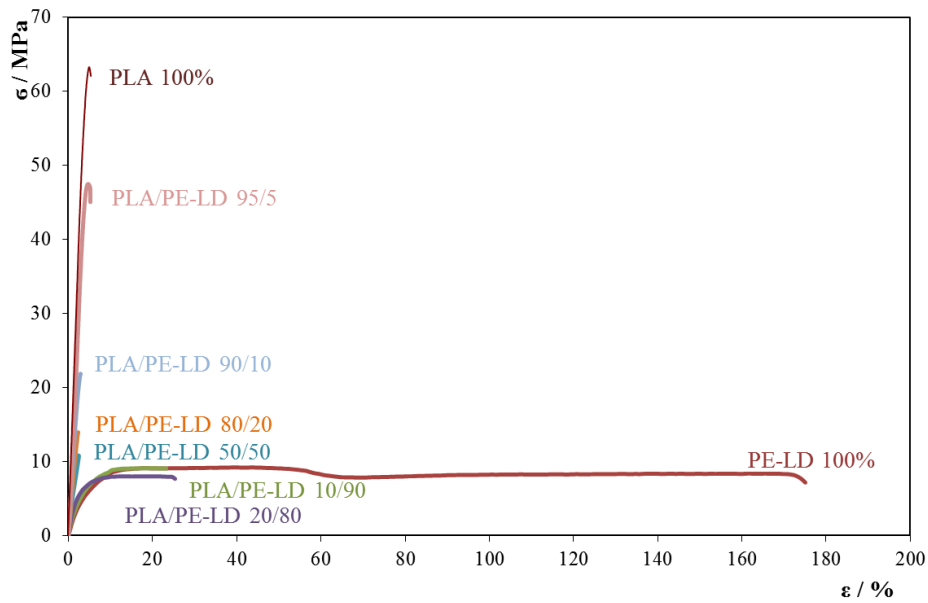
Slika 30. Grafički prikazi ovisnosti vrijednosti mehaničkih svojstava polimernih mješavina (vlačna čvrstoća, prekidno naprezanje, modul elastičnosti i rad loma) u mješavinama ABS/PE-LD i ABS/PE-HD pripremljenima u ekstruderu

Pogledaju li se grafički prikazi ovisnosti naprezanja o istezanju (Slika 31. i Slika 32.) za PLA i polimerne mješavine s PE-LD-om i PE-HD-om pripremljene u ekstruderu, uočava se da je PLA krut i krt polimer koji ima veliku vrijednost vlačne čvrstoće i prekidnoga naprezanja te modula elastičnosti, a malu vrijednost prekidnoga istezanja. S druge strane, PE-LD i PE-HD žilavi su materijali koje karakteriziraju veliko prekidno istezanje i velika vrijednost rada loma te imaju malu vrijednost prekidnoga naprezanja i manju vrijednost modula elastičnosti. Stoga se dodatkom PE-LD-a i PE-HD-a u PLA dobivaju polimerne mješavine različitih mehaničkih svojstava za koje se može reći da su krti materijali. Pri tome je važno uočiti da se žilavost povećava kod polimernih mješavina kod kojih je udio PE-LD-a ili PE-HD-a 80 % i više. Kod svih je polimernih mješavina dobiveno smanjenje vrijednosti vlačne čvrstoće i prekidnoga naprezanja te prekidnoga istezanja u odnosu na čisti PLA. Smanjenje je posebno izraženo kod mješavina PLA/PE-LD, što je u skladu s očekivanjima (PE-LD ima manju vrijednost prekidnoga naprezanja i prekidnoga istezanja u odnosu na PE-HD).

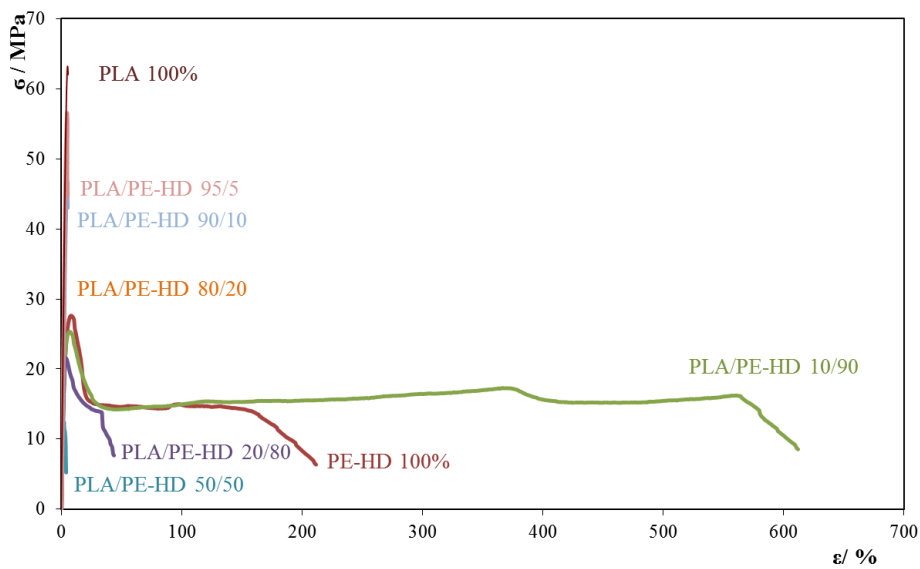
Tablica 5. Rezultati mehaničkih ispitivanja uzoraka pripremljenih miješanjem u ekstruderu

Oznaka uzorka	Vlačna čvrstoća σ_M , MPa	Istezanje kod vlačne čvrstoće, ε_M , %	Prekidno naprezanje, σ_B , MPa	Prekidno istezanje, ε_B , %	Youngov modul E , MPa	Rad loma, W , N m
PLA/PE-LD 0/100	9,4 ± 0,1	41,4 ± 1,8	6,7 ± 1,5	206,0 ± 57,4	261,1 ± 7,9	4,72 ± 1,43
PLA/PE-LD 10/90	7,5 ± 2,2	14,2 ± 1,9	3,6 ± 1,0	25,3 ± 17,3	367,2 ± 53,1	0,46 ± 0,42
PLA/PE-LD 20/80	6,2 ± 4,8	16,4 ± 4,6	3,4 ± 2,5	25,8 ± 6,4	411,5 ± 39,1	0,51 ± 0,21
PLA/PE-LD 50/50	12,2 ± 1,0	0,6 ± 0,8	4,7 ± 4,3	0,8 ± 1,2	703,7 ± 69,8	0,09 ± 0,01
PLA/PE-LD 80/20	28,2 ± 2,9	3,5 ± 0,3	25,4 ± 5,7	4,0 ± 0,5	1.011,0 ± 121,6	0,33 ± 0,09
PLA/PE-LD 90/10	38,9 ± 3,3	3,8 ± 0,5	33,8 ± 10,8	4,8 ± 0,8	1.171,1 ± 169,0	0,56 ± 0,16
PLA/PE-LD 95/5	46,6 ± 1,9	4,2 ± 0,3	45,2 ± 1,0	4,8 ± 0,5	1.151,4 ± 141,7	0,63 ± 0,10
PLA/PE-LD 100/0	57,0 ± 9,5	4,4 ± 0,9	53,6 ± 8,5	5,0 ± 1,3	1.321,8 ± 167,6	0,79 ± 0,33
PLA/PE-HD 0/100	17,5 ± 4,2	21,5 ± 4,7	7,1 ± 1,6	184,6 ± 103,3	1.209,4 ± 90,2	6,54 ± 3,33
PLA/PE-HD 10/90	18,7 ± 2,6	374,7 ± 357,3	7,8 ± 1,1	624,5 ± 185,6	1.082,2 ± 214,5	24,48 ± 9,41
PLA/PE-HD 20/80	17,2 ± 1,5	11,2 ± 3,1	7,7 ± 1,6	52,1 ± 16,9	1.066,0 ± 155,6	1,81 ± 0,46
PLA/PE-HD 50/50	11,1 ± 4,1	2,5 ± 1,8	4,9 ± 1,2	4,0 ± 1,7	941,0 ± 95,8	0,15 ± 0,06
PLA/PE-HD 80/20	30,8 ± 3,0	2,8 ± 0,4	30,6 ± 2,8	2,8 ± 0,5	1.157,5 ± 44,6	0,21 ± 0,07
PLA/PE-HD 90/10	46,1 ± 1,6	4,2 ± 0,1	43,7 ± 0,8	4,6 ± 0,5	1.135,7 ± 80,2	0,58 ± 0,11
PLA/PE-HD 95/5	55,5 ± 3,0	4,8 ± 0,1	54,4 ± 2,4	5,1 ± 0,2	1.153,3 ± 97,3	0,74 ± 0,07
PLA/PE-LD 100/0	57,0 ± 9,5	4,4 ± 0,9	53,6 ± 8,5	5,0 ± 1,3	1.321,8 ± 167,6	0,79 ± 0,33
ABS/PE-LD 0/100	9,4 ± 0,1	41,4 ± 1,8	6,7 ± 1,5	206,0 ± 57,4	261,1 ± 7,9	4,72 ± 1,43
ABS/PE-LD 10/90	9,8 ± 1,6	211,5 ± 168,8	8,4 ± 3,3	232,6 ± 150,1	290,5 ± 6,2	5,56 ± 3,90
ABS/PE-LD 20/80	0,3 ± 0,0	25,6 ± 14,0	0,2 ± 0,0	35,6 ± 12,3	13,6 ± 3,3	0,61 ± 0,17
ABS/PE-LD 50/50	7,9 ± 0,9	3,1 ± 0,4	3,3 ± 0,4	4,2 ± 0,4	463,9 ± 69,7	0,10 ± 0,02
ABS/PE-LD 80/20	14,8 ± 2,0	2,5 ± 0,3	12,7 ± 3,4	2,5 ± 0,3	682,3 ± 28,5	0,09 ± 0,03
ABS/PE-LD 90/10	21,1 ± 2,6	3,4 ± 0,7	20,8 ± 2,3	3,5 ± 0,9	740,4 ± 48,5	0,21 ± 0,10
ABS/PE-LD 95/5	25,5 ± 14,1	4,7 ± 1,2	22,0 ± 12,7	5,8 ± 0,7	1.201,4 ± 681,6	0,59 ± 0,10
ABS/PE-LD 100/0	35,4 ± 2,0	7,5 ± 0,2	30,7 ± 5,8	35,0 ± 15,3	1.029,6 ± 152,2	5,41 ± 2,83

Oznaka uzorka	Vlačna čvrstoća σ_M , MPa	Istezanje kod vlačne čvrstoće, ε_M , %	Prekidno naprezanje, σ_B , MPa	Prekidno istezanje, ε_B , %	Youngov modul E , MPa	Rad loma, W , N m
ABS/PE-HD 0/100	17,5 ± 4,2	21,5 ± 4,7	7,1 ± 1,6	184,6 ± 103,3	1.209,4 ± 90,2	6,54 ± 3,33
ABS/PE-HD 10/90	0,1 ± 0,0	23,8 ± 1,1	0,1 ± 0,0	29,0 ± 7,1	36,1 ± 4,1	0,89 ± 0,09
ABS/PE-HD 20/80	0,6 ± 0,3	7,5 ± 3,8	0,5 ± 0,3	11,4 ± 7,8	35,9 ± 4,8	0,38 ± 0,10
ABS/PE-HD 50/50	13,4 ± 0,6	9,1 ± 2,3	12,1 ± 0,3	10,2 ± 2,3	690,6 ± 94,8	0,50 ± 0,12
ABS/PE-HD 80/20	20,3 ± 2,5	3,0 ± 0,4	15,3 ± 7,1	3,2 ± 0,2	772,6 ± 94,4	0,17 ± 0,03
ABS/PE-HD 90/10	30,6 ± 0,8	4,4 ± 0,1	29,0 ± 2,3	5,0 ± 0,4	872,4 ± 78,8	0,43 ± 0,05
ABS/PE-HD 95/5	33,5 ± 0,6	4,6 ± 0,1	27,9 ± 5,1	5,0 ± 0,2	822,0 ± 38,6	0,47 ± 0,04
ABS/PE-LD 100/0	35,4 ± 2,0	7,5 ± 0,2	30,7 ± 5,8	35,0 ± 15,3	1.029,6 ± 152,2	5,41 ± 2,83



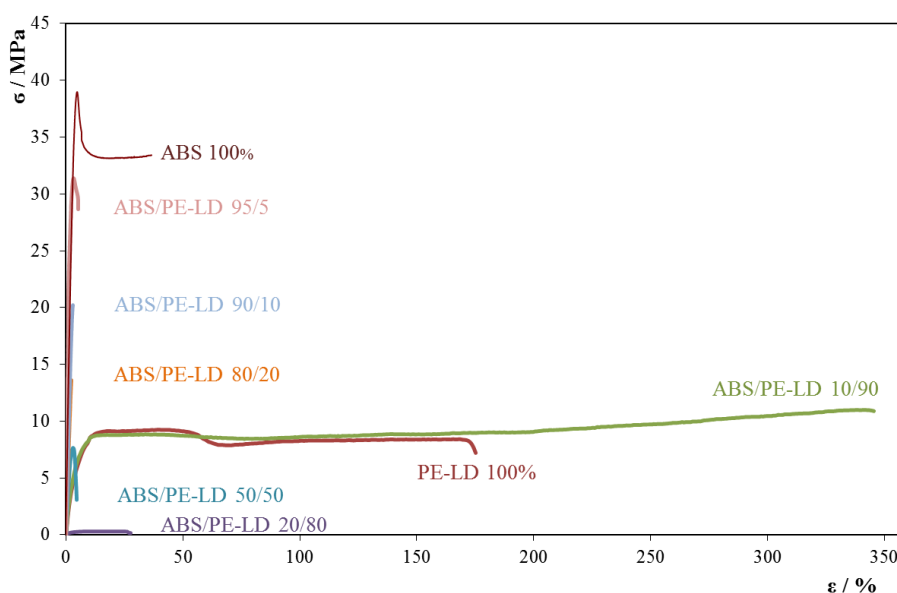
Slika 31. Grafički prikazi ovisnosti naprezanja o istezanju za PLA i polimerne mješavine s PE-LD-om pripremljene u ekstruderu



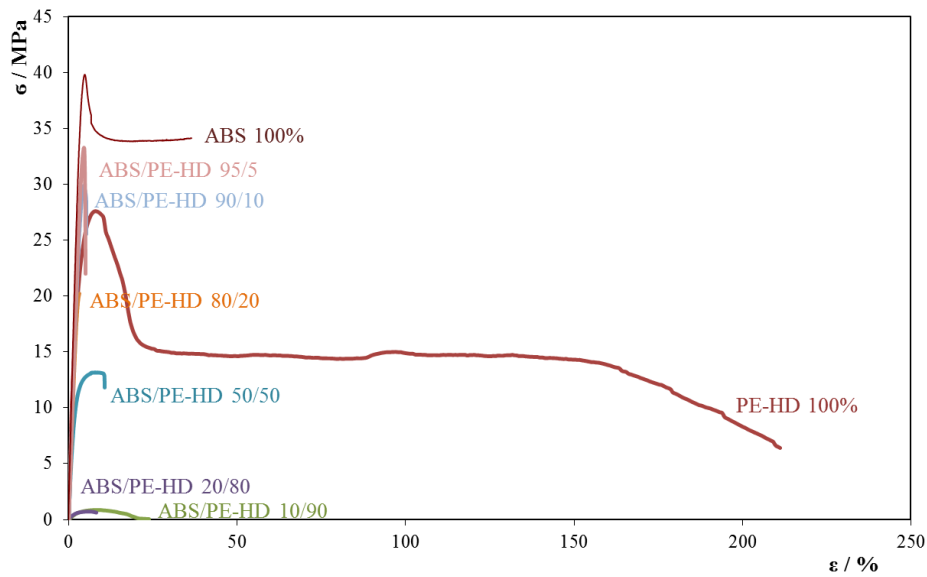
Slika 32. Grafički prikazi ovisnosti naprezanja o istezanju za PLA i polimerne mješavine s PE-HD-om pripremljene u ekstruderu

Slika 33. i Slika 34. prikazuju ovisnosti napreznja o istezanju za ABS i polimerne mješavine ABS-a s PE-LD-om i PE-HD-om pripremljene u ekstruderu. Uočava se da je, za razliku od PLA, ABS krut i žilav polimer kojem su vrijednosti vlačne čvrstoće i prekidnoga napreznja velike, no niže u odnosu na PLA, a prekidno istezanje značajno veće u odnosu na PLA. Ipak, iako ga karakterizira velika krutost i žilavost, vrijednost je prekidnoga istezanja za ABS značajno niža nego kod žilavih PE-LD-a i PE-HD-a. Dodatkom i PE-LD-a i PE-HD-a u ABS dobivaju se polimerne mješavine različitih mehaničkih svojstava te se, u načelu, može zaključiti da se žilavost polimernih mješavina povećava tek dodatkom 50 % i više PE-LD-a i PE-HD-a. I ovdje je kod svih polimernih mješavina dobiveno smanjenje vrijednosti vlačne čvrstoće i prekidnoga napreznja te prekidnoga istezanja u odnosu na čisti polimer, u ovom slučaju ABS.

Neobičnu su ovisnost napreznja o istezanju pokazali uzorci ABS/PE-LD 20/80, ABS/PE-HD 20/80 i ABS/PE-HD 10/90 te bi se daljnjim istraživanjima moglo utvrditi je li riječ o nekonzistentnim mješavinama (heterogenim mješavinama koje pokazuju lošu adheziju komponenata tj. lošu kompatibilnost komponenata) ili pogrešci u mjerenju.



Slika 33. Grafički prikazi ovisnosti napreznja o istezanju za ABS i polimerne mješavine s PE-LD-om pripremljene u ekstruderu

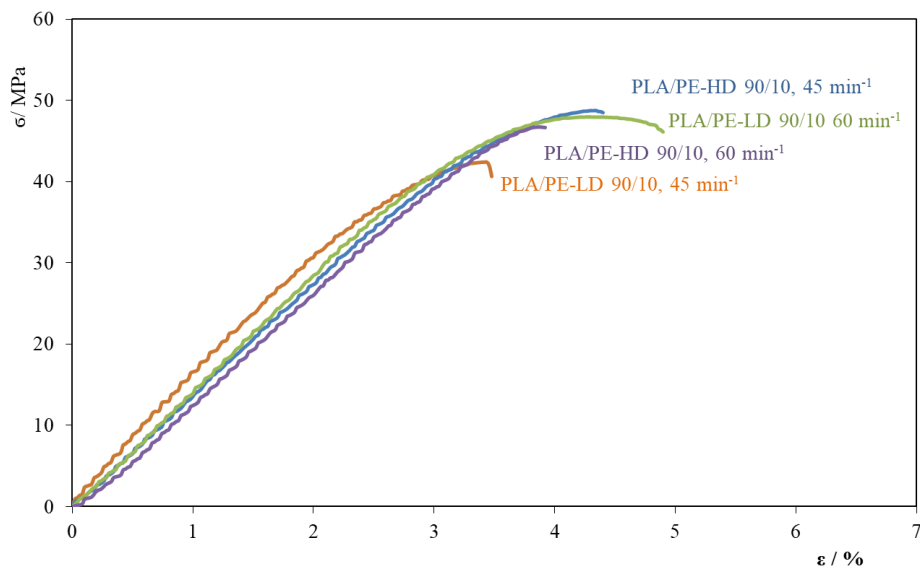


Slika 34. Grafički prikazi ovisnosti naprežanja o istežanju za ABS i polimerne mješavine s PE-HD-om pripremljene u ekstruderu

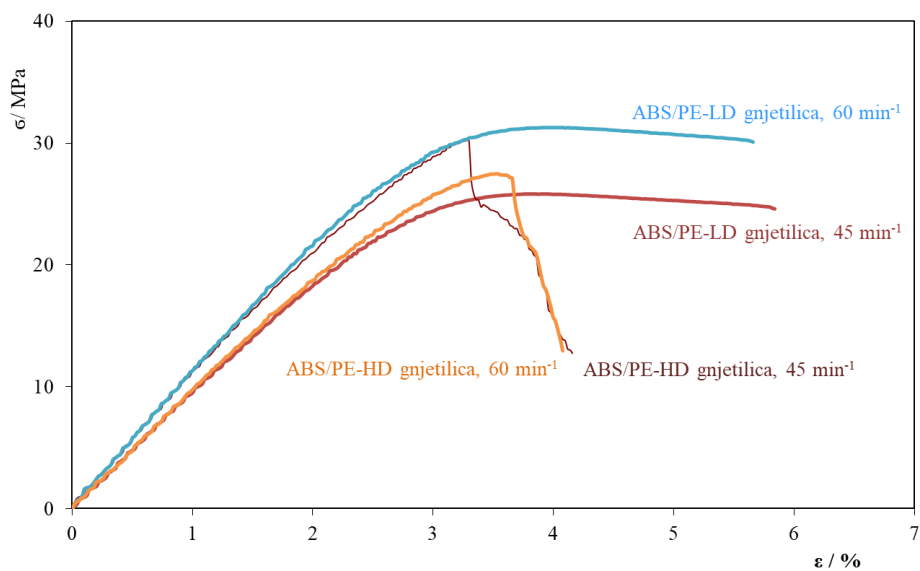
Rezultati su mehaničkih ispitivanja, određeni rasteznim ispitivanjem na kidalici za uzorke pripremljene miješanjem u gnjetilici, prikazani u Tablica 6., a grafički su prikazi ovisnosti naprežanja o istežanju za polimerne mješavine pripremljene u gnjetilici prikazani na Slika 35., Slika 36., Slika 37. i Slika 38.

Tablica 6. Rezultati mehaničkih ispitivanja uzoraka pripremljenih miješanjem u gnjetilici

Oznaka uzorka	Vlačna čvrstoća σ_M , MPa	Istezanje kod vlačne čvrstoće, ε_M , %	Prekidno naprezanje, σ_B , MPa	Prekidno istezanje, ε_B , %	Youngov modul E , MPa	Rad loma, W , N m
priprema pri 45 min⁻¹						
PLA/PE-LD 90/10	40,3 ± 2,2	3,1 ± 0,5	38,1 ± 3,6	3,3 ± 0,6	2.124,3 ± 1495,9	0,39 ± 0,06
PLA/PE-HD 90/10	49,1 ± 3,0	4,2 ± 0,4	48,4 ± 2,6	4,3 ± 0,5	1.141,7 ± 55,8	0,55 ± 0,1
ABS/PE-LD 90/10	27,1 ± 1,1	4,5 ± 1,3	26,3 ± 1,2	5,6 ± 1,7	911,3 ± 33,4	0,50 ± 0,21
ABS/PE-HD 90/10	27,8 ± 4,0	3,5 ± 0,7	21,0 ± 6,4	4,3 ± 1,3	883,2 ± 54,5	0,34 ± 0,16
priprema pri 60 min⁻¹						
PLA/PE-LD 90/10	46,7 ± 2,2	4,2 ± 0,2	44,9 ± 2,4	5,0 ± 0,5	1.280,3 ± 91,1	0,67 ± 0,1
PLA/PE-HD 90/10	47,6 ± 1,9	3,7 ± 0,2	47,5 ± 1,9	3,8 ± 0,2	1.263,3 ± 279,0	0,43 ± 0,03
ABS/PE-LD 90/10	22,6 ± 14,9	5,2 ± 1,6	21,7 ± 14,3	6,3 ± 1,6	1.040,5 ± 97,0	0,65 ± 0,21
ABS/PE-HD 90/10	27,8 ± 2,8	4,1 ± 1,6	23,4 ± 6,1	4,8 ± 2,2	982,7 ± 68,7	0,41 ± 0,27



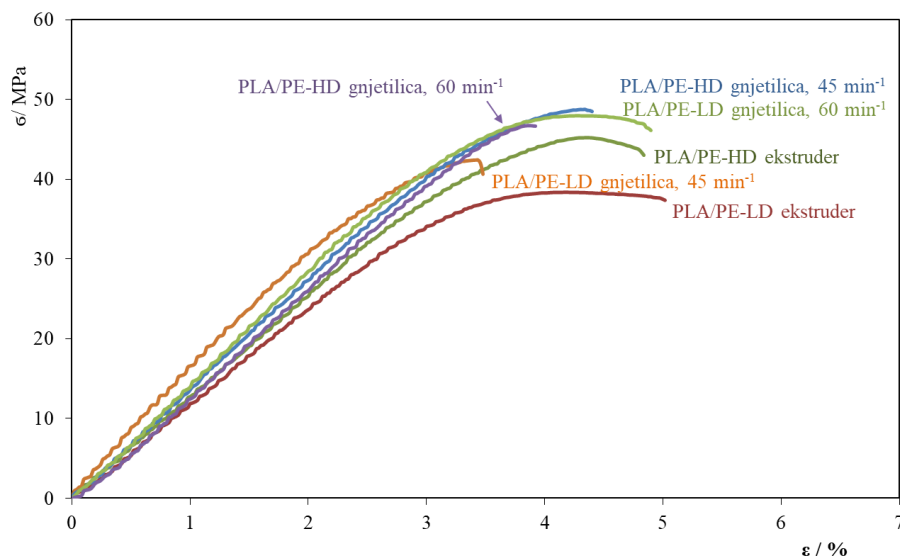
Slika 35. Grafički prikazi ovisnosti naprežanja o istezanju za polimerne mješavine s PLA-om omjera 90/10 pripremljene u gnjetilici



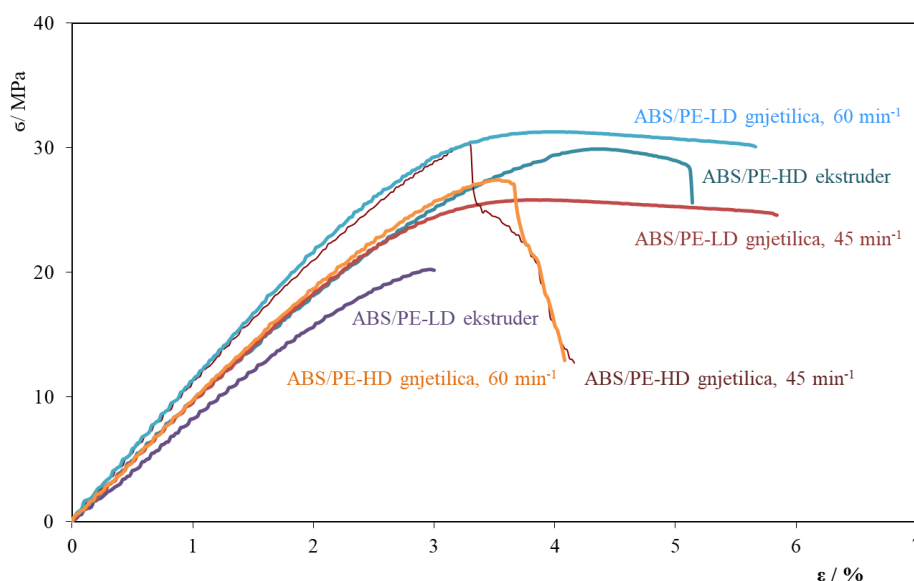
Slika 36. Grafički prikazi ovisnosti naprežanja o istezanju za polimerne mješavine s ABS-om omjera 90/10 pripremljene u gnjetilici

Pogledaju li se grafički prikazi ovisnosti naprezanja o istezanju u ovisnosti o brzini miješanja (Slika 35. i Slika 36.), uočava se kako povećanje brzine miješanja kod pripreme polimernih mješavina s PLA u gnjetilici dovodi do povećanja prekidnoga naprezanja i prekidnoga istezanja. S druge strane, kod polimernih mješavina s ABS-om povećanje brzine miješanja dovodi do smanjenja prekidnoga naprezanja, ali nema utjecaja na vrijednost prekidnoga istezanja.

Usporede li se mehanička svojstva polimernih mješavina s udjelom polimera 90/10 prema načinu pripreme (ekstruzija i gnjetenje), zaključuje se kako način pripreme u neznatnoj mjeri utječe na vrijednosti vlačne čvrstoće i prekidnoga naprezanja te vlačnoga istezanja (Slika 37. i Slika 38.).



Slika 37. Grafički prikazi ovisnosti naprezanja o istezanju za polimerne mješavine s PLA-om omjera 90/10 pripremljene u ekstruderu i u gnjetilici



Slika 38. Grafički prikazi ovisnosti naprezanja o istezanju za polimerne mješavine s ABS-om omjera 90/10 pripremljene u ekstruderu i u gnjetilici

Zaključno, rezultati su ispitivanja mehaničkih svojstava polimernih mješavina pokazali očekivane rezultate – polimerna mješavina pokazuje svojstva razmjerno udjelu polimera u mješavini, tj. svojstva su sličnija onom polimeru kojega u polimernoj mješavini ima više. Također, pokazalo se kako način pripreme (ekstruzija ili gnjetenje) u neznačajnoj mjeri utječe na vrijednosti vlačne čvrstoće i prekidnoga naprezanja te vlačnoga istezanja.

Kako bi se ponajprije utvrdila mješljivost komponenata u polimernoj mješavini, a potom i definirale toplinske karakteristike polimernih mješavina, provedena su DSC mjerenja na uzorcima čistih polimera i polimernih mješavina s udjelom polimera 90/10 koji su pripremljeni u ekstruderu i u gnjetilici. Iz dobivenih su krivulja drugoga ciklusa zagrijavanja određena toplinska svojstva uzoraka: temperature staklastoga prijelaza (T_g), temperature hladne kristalizacije definirane ekstrapoliranom početnom temperaturom kristalizacije (T_{eic}) i temperaturom u maksimumu (T_{cc}), temperature taljenja (T_m) te pripadajuće entalpije – entalpija hladne kristalizacije (ΔH_{cc}) i entalpija taljenja (ΔH_m).

Vrijednosti su navedenih karakteristika koje su određene DSC mjerenjem prikazane u Tablica 7. Stupanj je kristalnosti za polimerne mješavine s PLA-om, prikazan u Tablica 7., izračunan na osnovi entalpije taljenja prema formuli (10.).

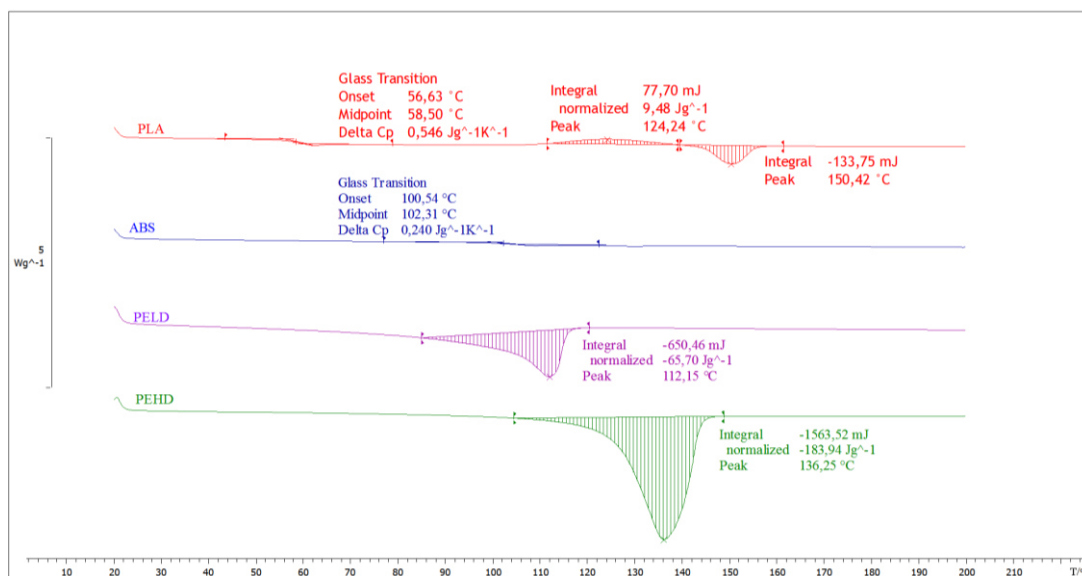
DSC analiza temelji se na praćenju promjene toplinskoga toka u ovisnosti o promjeni temperature. Dobiveni termogrami stoga prikazuju promjene nastale u polimeru tijekom različitih toplinskih režima. Tako na DSC termogramu prva promjena predstavlja staklišta (T_g), odnosno temperaturu ili temperaturni interval unutar kojega dolazi do prijelaza iz staklastoga stanja u viskoelastično stanje polimera. Nastavkom zagrijavanja povećava se gibanje makromolekula polimera koje se prestrukturiraju uz oslobađanje energije te se taj proces hladne kristalizacije opaža kao egzotermna promjena na termogramu i iz nje se određuje temperatura kristalizacije (T_{cc}). Daljnjim se zagrijavanjem postiže temperatura taljenja, a polimer apsorbira toplinu te se molekule počinju slobodno gibati. Ova se promjena na termogramu opaža kao endotermni signal, a u vrhu endoternoga signala očitava se temperatura taljenja (T_m).

Mješljivost polimernih mješavina utvrđuje se mjerenjem staklišta (T_g). Mješljive polimerne mješavine pokazuju samo jednu vrijednost staklišta koja se nalazi između vrijednosti staklišta pojedinih komponenata i mijenja se u skladu sa sastavom polimerne mješavine. Djelomično mješljive i nemješljive polimerne mješavine imaju dva staklišta. Djelomično mješljive mješavine pokazuju vrijednosti T_g između onih pojedinačnih polimera pri čemu staklišta komponente s višim T_g pokazuje nižu vrijednost, dok se staklišta komponente s nižim T_g povisuje. Nemješljivi sustavi imaju dva staklišta koja imaju približne vrijednosti T_g pojedinih polimera u mješavini [100].

Tablica 7. Toplinske karakteristike čistih polimera i polimernih mješavina

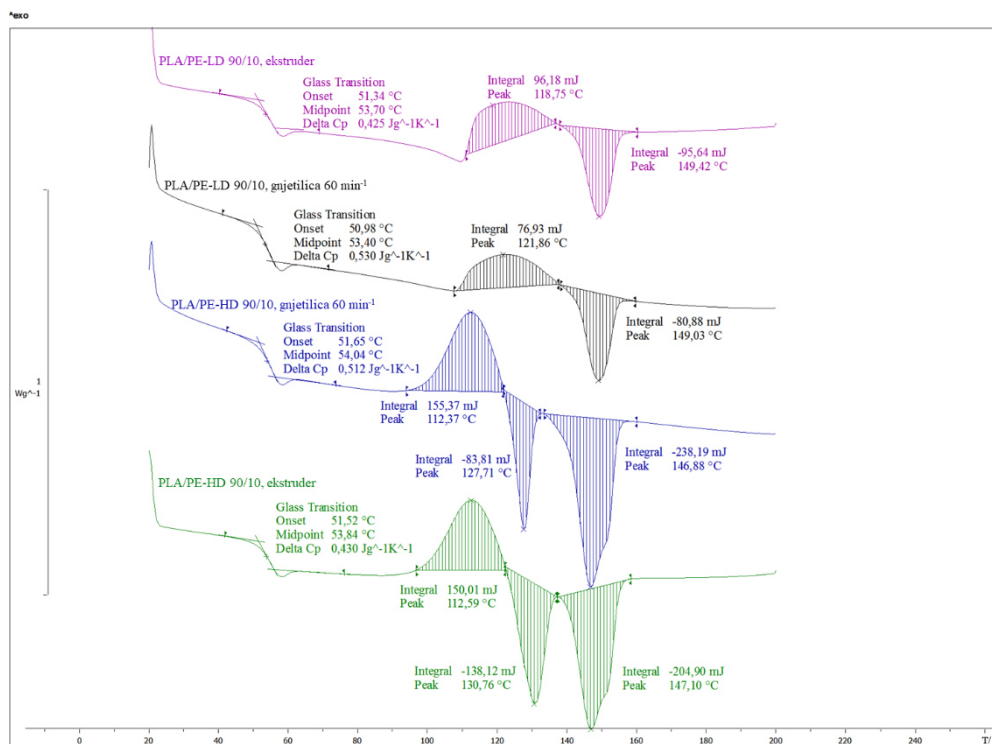
Oznaka uzorka	T_g , °C	T_{cc} , °C	ΔH_{cc} , J g ⁻¹	T_{mPLA} , °C	ΔH_{mPLA} , J g ⁻¹	T_{mABS} , °C	ΔH_{mABS} , J g ⁻¹	T_{mPE} , °C	ΔH_{mPE} , J g ⁻¹	X_c , %
PLA	58,5	124,2	9,5	150,4	16,3	-	-	-	-	17,4
ABS	102,3	-	-	-	-	-	-	-	-	
PE-LD	-	-	-	-	-	-	-	112,2	65,7	
PE-HD	-	-	-	-	-	-	-	136,3	183,9	
PLA/PE-LD 90/10 ekstruder	53,7	118,8	10,6	149,4	10,5	-	-	-	-	12,5
PLA/PE-LD 90/10 gnjetilica 60 min ⁻¹	53,4	121,9	9,6	149,0	10,1	-	-	-	-	12,0
PLA/PE-HD 90/10 ekstruder	53,8	112,6	14,4	147,1	19,7	-	-	130,8	13,3	23,4
PLA/PE-HD 90/10 gnjetilica 60 min ⁻¹	54,0	112,4	16,0	146,9	24,6	-	-	127,7	8,6	29,2
ABS/PE-LD 90/10 ekstruder	-	-	-	-	-	-	-	110,2	6,4	
ABS/PE-LD 90/10 gnjetilica 60 min ⁻¹	-	-	-	-	-	-	-	111,0	6,8	
ABS/PE-HD 90/10 ekstruder	103,8	-	-	-	-	-	-	131,1	10,9	
ABS/PE-HD 90/10 gnjetilica 60 min ⁻¹	99,1	-	-	-	-	-	-	132,2	14,9	

DSC termogrami, odnosno krivulje drugoga ciklusa zagrijavanja i hlađenja čistih polimera, prikazani su na Slika 39., a DSC termogrami polimernih mješavina prikazani su na Slika 40. i Slika 41. Pogleda li se termogram za čisti PLA (Slika 39.), uočava se staklište na 58,5 °C, uočava se jedan prijelaz hladne kristalizacije s vrhom pri 124,2 °C te se vidi i prijelaz taljenja s talištem na 150,4 °C, što je u skladu s rezultatima drugih istraživanja [101, 102]. Iz termograma za čisti ABS može se uočiti samo staklasti prijelaz te iščitati staklište na 102,3 °C, što je također u skladu s rezultatima drugih istraživanja [103]. Na termogramima čistoga PE-LD-a i PE-HD-a ne uočava se staklasti prijelaz jer su staklišta izvan mjernoga područja uređaja te se uočava prijelaz vezan uz taljenje, odakle se iščitava talište PE-LD-a na 112,2 °C, a PE-HD-a na 136,3 °C. Teorijske vrijednosti staklišta iznose oko -90 °C za PE-LD i -110 °C za PE-HD [26].

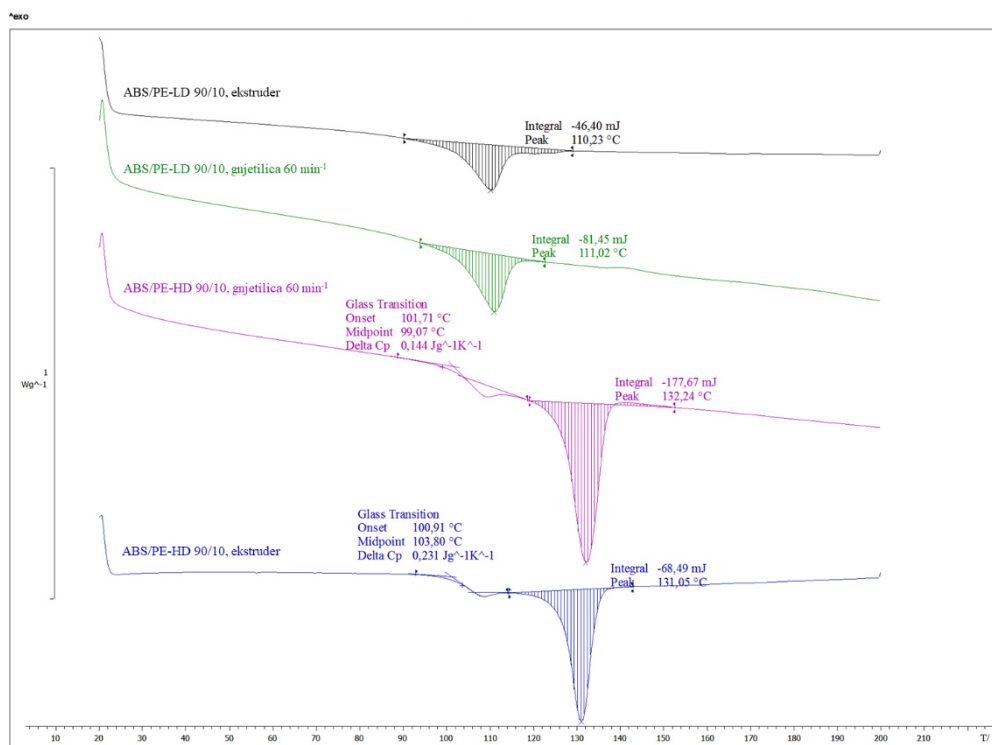


Slika 39. DSC termogrami drugoga ciklusa zagrijavanja čistih polimera

Na isti su način, iz termograma na Slika 40. i Slika 41., dobivene vrijednosti i za polimerne mješavine.

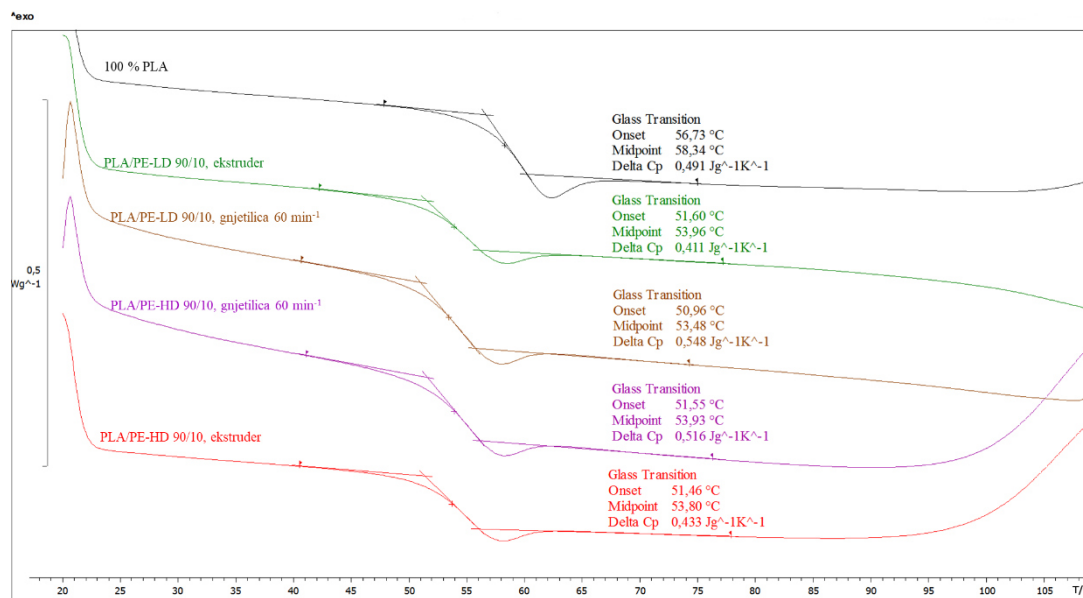


Slika 40. DSC termogram drugoga zagrijavanja za mješavine PLA/PE-LD 90/10 i PLA/PE-HD 90/10

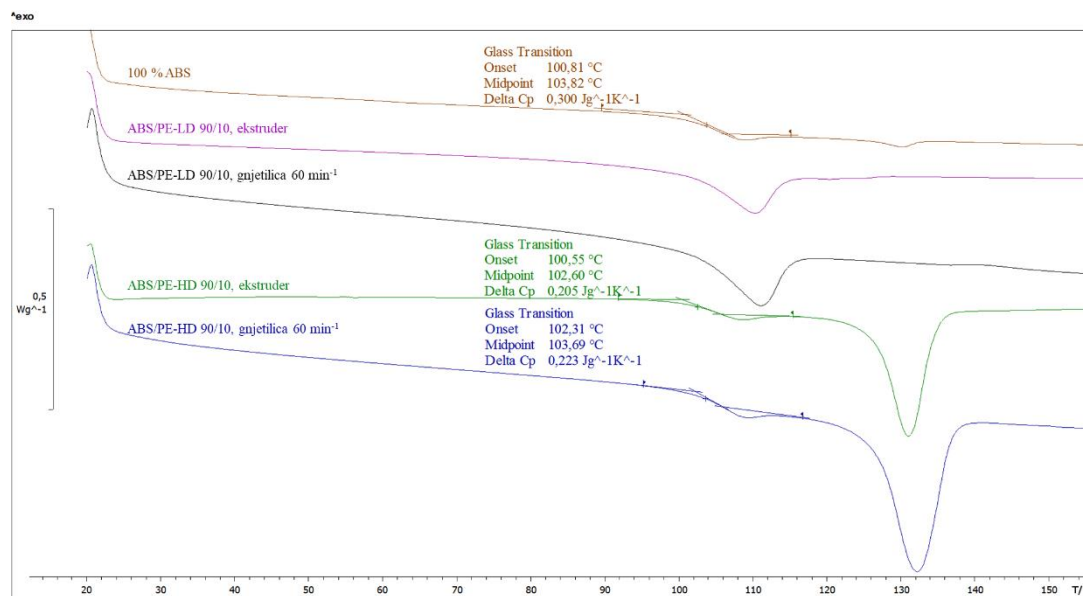


Slika 41. DSC termogram drugoga zagrijavanja za mješavine ABS/PE-LD 90/10 i ABS/PE-HD 90/10

Staklišta su polimera i polimernih mješavina određena na temelju DSC termograma koji su prikazani na Slika 42. i Slika 43. Kod odabranih se polimera i polimernih mješavina uočava kako se staklasti prijelaz događa u određenom temperaturnom intervalu te je kao staklište uzeta temperatura na polovici udaljenosti dviju ekstrapoliranih baznih linija.



Slika 42. Staklišta PLA, PLA/PE-LD 90/10 i PLA/PE-HD 90/10 (DSC termogrami drugoga ciklusa zagrijavanja)



Slika 43. Staklišta ABS, ABS/PE-LD 90/10 i ABS/PE-HD 90/10 (DSC termogrami drugoga ciklusa zagrijavanja)

Mjerenja su pokazala da je staklište čistoga PLA 58,3 °C, čistoga ABS-a 103,8 °C, dok staklišta PE-LD-a i PE-HD-a prema teoriji iznose oko -90 °C (PE-LD) i -110 °C (PE-HD), no u ovom slučaju nisu određena jer su izvan mjernoga područja uređaja.

Za polimerne mješavine PLA/PE-LD 90/10 mjerenjem su određena staklišta od 53,7 °C i 53,4 °C, a za PLA/PE-HD staklišta iznose 53,8 °C i 54,0 °C. Kako su staklišta ovih polimernih mješavina vrlo blizu staklišta čistoga PLA, zaključuje se da polimeri PLA i PE-LD, odnosno PLA i PE-HD nisu mješljivi u navedenom omjeru 90/10.

Za polimernu mješavinu ABS/PE-LD 90/10 staklište se ne može očitati s DSC termograma (Slika 43.), a s obzirom na to da se u temperaturnom području u kojem dolazi do staklastoga prijelaza ABS-a odvija i proces taljenja PE-LD-a (Slika 39.). Nadalje, niti u jednom drugom temperaturnom području ne vidi se staklasti prijelaz, stoga se zaključuje da nije došlo do pomaka staklišta, što ukazuje na nemješljivost polimera ABS i PE-LD u omjeru 90/10. Za polimernu mješavinu ABS/PE-HD 90/10 mjerenjem su određena staklišta od 103,8 °C i 99,1 °C, što je vrlo blizu vrijednosti staklišta čistoga ABS-a (102,3 °C). Zaključuje se kako polimeri ABS i PE-HD nisu mješljivi u omjeru 90/10.

Usporede li se rezultati dobiveni na uzorcima pripremljenima u ekstruderu i u gnjetilici, uočavaju se približno iste vrijednosti staklišta za oba načina pripreme kod svih polimernih mješavina. Konkretno, razlika u staklištu polimernih mješavina s PLA-om pripremljenih u ekstruderu i u gnjetilici iznosi 0,2 °C (za PLA/PE-HD 90/10) i 0,3 °C (za PLA/PE-LD 90/10) što se smatra zanemarivim. Polimerna mješavina ABS/PE-LD 90/10 pripremljena u gnjetilici pokazuje odstupanje staklišta za 4,7 °C u odnosu na pripremu u ekstruderu, no važno je uočiti da uzorci tek 1,5 °C i 3,2 °C odstupaju od staklišta čistoga ABS-a, što se za tumačenje mješljivosti ne smatra značajnim odstupanjem. Stoga se zaključuje kako mješljivost ne ovisi o načinu pripreme polimernih mješavina.

Zaključno, DSC mjerenja na uzorcima čistih polimera i polimernih mješavina s udjelom polimera 90/10 pokazala su da su komponente u polimernim mješavinama PLA/PE-LD, PLA/PE-HD, ABS/PE-LD i ABS/PE-HD nemješljive, pri čemu mješljivost ne ovisi o načinu pripreme polimernih mješavina (ekstruder vs. gnjetilica).

Također, ovakvi nalazi – nemješljive mješavine i vjerojatno nepostojanje ili slaba adhezija između faza u nemješljivoj mješavini – objašnjavaju ranije opisane rezultate

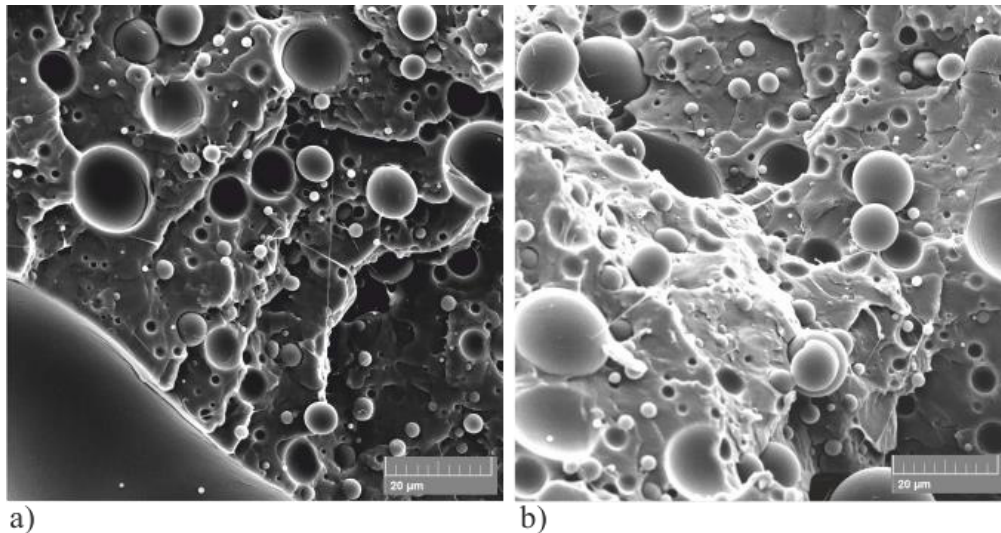
ispitivanja mehaničkih svojstava kojima je utvrđeno smanjenje vrijednosti mehaničkih svojstava polimernih mješavina (vlačna čvrstoća, prekidno naprezanje, modul elastičnosti i rad loma) s dodatkom PE-LD-a ili PE-HD-a.

Kako bi se utvrdila morfologija polimernih mješavina, površine su loma uzorka nakon mehaničkih ispitivanja na neobrađenim uzorcima analizirane pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM). SEM mikrografije snimljene su na uzorcima PLA/PE-LD 90/10, PLA/PE-HD 90/10, ABS/PE-LD 90/10 i ABS/PE-HD 90/10 te se pokazala raspodjela faza unutar mješavine i loša adhezija između faza, neovisno o načinu miješanja.

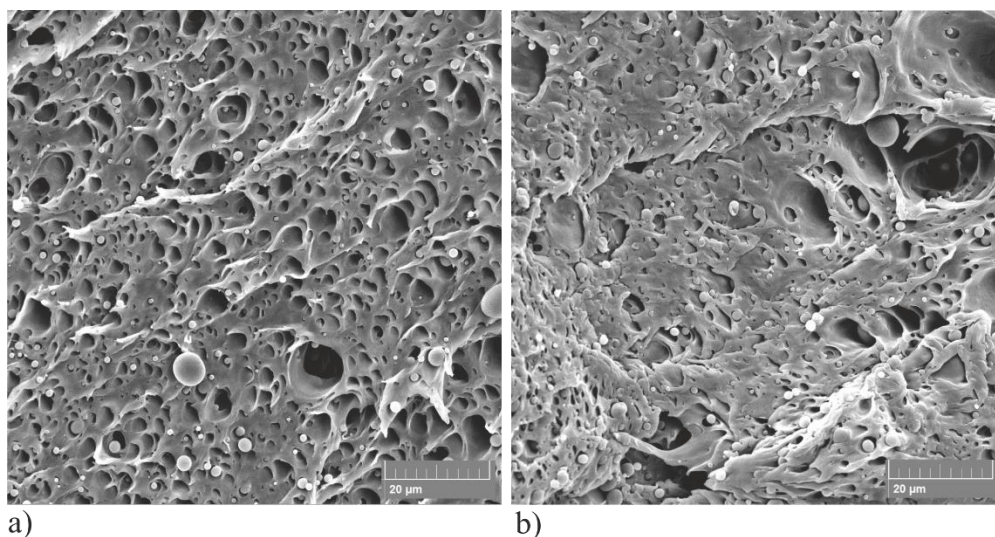
Za polimernu mješavinu PLA/PE-LD 90/10 pripremljenu u ekstruderu (Slika 44. a) uočava se kako je riječ o nemješljivoj mješavini kod koje je prisutna nejednolika raspodjela domene PE-LD-a u matrici PLA. Veličina je domena PE-LD-a u rasponu od 2 μm do 15 μm , pri čemu je najučestalija u populaciji domena veličine 4 μm . Vizualnom procjenom adhezije između domene i matrice može se reći kako je riječ o lošoj adheziji. Ovakva slika nemješljive mješavine s nejednolikom raspodjelom domene u matrici objašnjava i značajno smanjenje mehaničkih svojstava polimerne mješavine PLA/PE-LD 90/10 u odnosu na čisti PLA (Tablica 5.). Gotovo ista slika na SEM mikrografiji prikazuje se i za polimernu mješavinu PLA/PE-LD 90/10 pripremljenu u gnjetilici pri 60 min^{-1} (Slika 44. b).

SEM mikrografija polimerne mješavine PLA/PE-HD 90/10 pripremljene u ekstruderu (Slika 45. a) pokazala je kako je, također, riječ o nemješljivoj mješavini kod koje je prisutna jednolika raspodjela domena PE-HD u matrici PLA. U ovom se slučaju veličina domene PE-HD kreće u nešto užem rasponu (od 1 μm do 10 μm), pri čemu je najučestalija u populaciji domena veličine 2 μm . Vizualnom procjenom adhezije također se može reći kako je riječ o lošoj adheziji između domene i matrice. U skladu s dobivenom mikrografijom (nemješljiva mješavina) objašnjava se i značajno smanjenje mehaničkih svojstava polimerne mješavine u odnosu na čisti PLA. Ipak, s obzirom na to da je riječ o užem rasponu veličine domena i jednolikoj raspodjeli domena u matrici kod uzorka PLA/PE-HD u odnosu na uzorak PLA/PE-LD, smanjenje je mehaničkih svojstava manje izraženo kod uzorka PLA/PE-HD nego kod PLA/PE-LD. Gotovo ista slika na SEM mikrografiji prikazuje se i za polimernu mješavinu PLA/PE-HD 90/10 pripremljenu u gnjetilici pri 60 min^{-1} (Slika 45. b).

Dobiveni su rezultati u skladu s prethodnim istraživanjem [104] kojim se utvrdilo da su bolja mehanička svojstva pokazali uzorci s užim rasponom veličine domene (od 5 μm do 10 μm) i s većim udjelom krupnijih domena jednoliko raspoređenih unutar matrice.

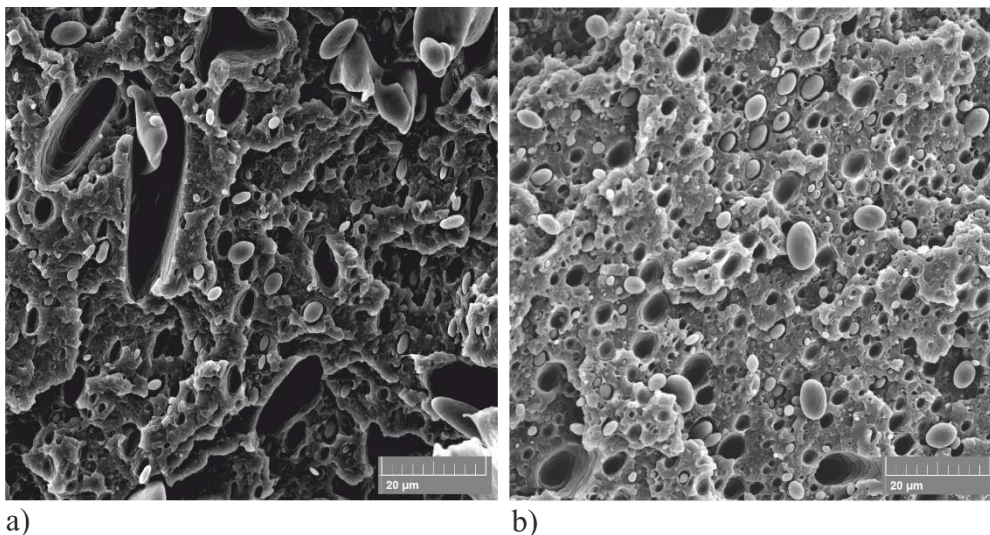


Slika 44. SEM mikrografije na površini loma uzorka nakon mehaničkih ispitivanja na neobrađenim uzorcima PLA/PE-LD 90/10; a) uzorak pripremljen u ekstruderu i b) uzorak pripremljen u gnjetilici pri 60 min^{-1}



Slika 45. SEM mikrografije na površini loma uzorka nakon mehaničkih ispitivanja na neobrađenim uzorcima PLA/PE-HD 90/10; a) uzorak pripremljen u ekstruderu i b) uzorak pripremljen u gnjetilici pri 60 min^{-1}

Slične su rezultate pokazale i SEM mikrografije uzoraka ABS/PE-LD 90/10 (Slika 46. a) i ABS/PE-HD 90/10 (Slika 46. b) pripremljenih u ekstruderu. Riječ je o nemješljivim mješavinama te se u slučaju PE-LD-a dispergirana domena nejednoliko raspoređuje u matrici ABS-a, dok je PE-HD jednoliko raspoređen u matrici. Kod ABS/PE-LD-a najučestalija je u populaciji domena veličine 4 μm , a veličina domene kreće se u rasponu od 2 μm do 40 μm . Uzorak ABS/PE-HD pokazuje užu raspon veličine domena (od 2 μm do 10 μm), pri čemu je najučestalija u populaciji domena veličine 5 μm . Za razliku od uzoraka s PLA-om, dispergirane domene unutar matrice formiraju jajolike oblike i uočava se vrlo slaba adhezija. Ovakve SEM mikrografije potvrđuju i dobivene rezultate smanjenja vrijednosti mehaničkih svojstava polimernih mješavina u odnosu na čisti ABS. S obzirom na to da su rezultati za PLA/PE-LD i PLA/PE-HD pokazali kako nema značajne razlike u morfologiji uzoraka pripremljenih u ekstruderu ili u gnjetilici, nisu se provodila snimanja SEM mikrografija ABS/PE-LD 90/10 i ABS/PE-HD 90/10 pripremljenih u gnjetilici.



Slika 46. SEM mikrografije na površini loma uzorka nakon mehaničkih ispitivanja na neobrađenim uzorcima; a) ABS/PE-LD 90/10 i b) ABS/PE-HD 90/10

5.1.2. Utjecaj temperature

Ispitivanje je utjecaja temperature pripreme uzoraka na mehanička, toplinska i površinska svojstva provedeno na uzorcima PLA/PE-LD i PLA/PE-HD s udjelom polimera 90/10, pripremljenima mehaničkim miješanjem u ekstruderu pri različitim temperaturama.

Kako bi se potvrdila nemješljivost uzoraka koji su pripremljeni na različitim temperaturama, DSC mjerenjima određena su toplinska svojstva uzoraka: temperature staklastoga prijelaza (T_g), temperature hladne kristalizacije definirane ekstrapoliranom početnom temperaturom kristalizacije (T_{eic}) i temperaturom u maksimumu (T_{cc}), temperature taljenja (T_m) te pripadajuće entalpije – entalpija hladne kristalizacije (ΔH_{cc}) i entalpija taljenja (ΔH_m).

Vrijednosti su navedenih karakteristika prikazane u Tablica 8. Stupanj kristalnosti za polimerne mješavine s PLA-om, prikazan u Tablica 8., izračunan je na osnovi entalpije taljenja, prema formuli (10.). DSC termogrami drugoga ciklusa zagrijavanja čistoga PLA, PE-LD-a, PE-HD-a i njihovih mješavina u omjeru 90/10 pripremljenih na različitim temperaturama prikazani su na Slika 47. i Slika 48.

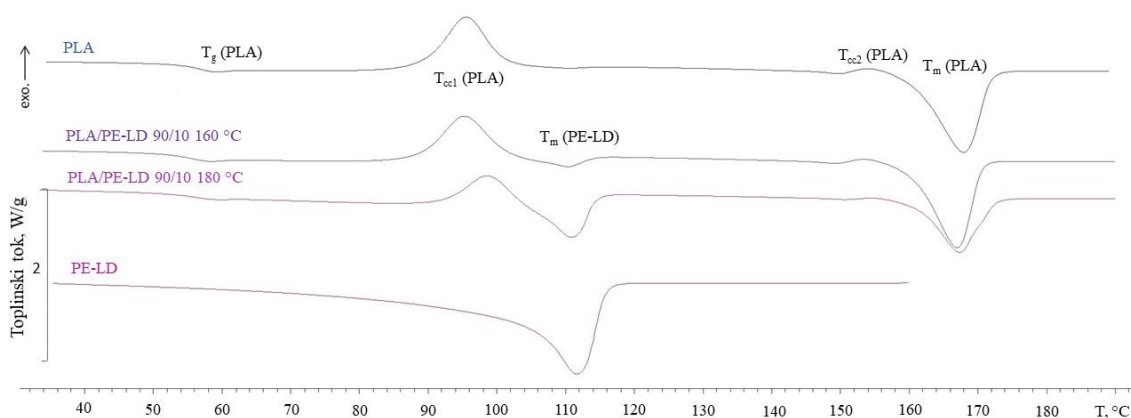
Kako je i ranije navedeno, mješljivost polimernih mješavina utvrđuje se mjerenjem staklišta (T_g). Mješljive polimerne mješavine pokazuju samo jednu vrijednost staklišta koja se nalazi između vrijednosti staklišta pojedinih komponenata i mijenja se u skladu sa sastavom polimerne mješavine. Djelomično mješljive i nemješljive polimerne mješavine imaju dva staklišta. Djelomično mješljive mješavine pokazuju vrijednosti T_g između onih pojedinačnih polimera pri čemu staklišta komponente s višim T_g pokazuje nižu vrijednost, dok se staklišta komponente s nižim T_g povisuje. Nemješljivi sustavi imaju dva staklišta koja imaju približne vrijednosti T_g pojedinih polimera u mješavini [100].

Iz termograma na Slika 47. i podataka u Tablica 8. iščitava se staklišta PLA pri 55,3 °C, dvije temperature hladne kristalizacije pri 95,7 °C i 153,8 °C te temperatura taljenja pri 167,1 °C. Dvije temperature kristalizacije za PLA potječu od dviju kristalnih modifikacija PLA: ortorompske (β) i pseudoortorompske (α) strukture [105]. Termogrami čistoga PE-LD-a (Slika 47.) i PE-HD-a (Slika 48.) prikazuju samo prijelaz vezan uz taljenje te se iščitava talište PE-LD-a na 111,1 °C i talište PE-HD-a na 136,8 °C. Temperatura staklastoga prijelaza PE-LD-a i PE-HD-a ne može se odrediti jer su staklišta izvan mjernoga područja uređaja. Prema literaturi staklišta je PE-LD-a na -90 °C, a PE-HD-a na -110 °C [26].

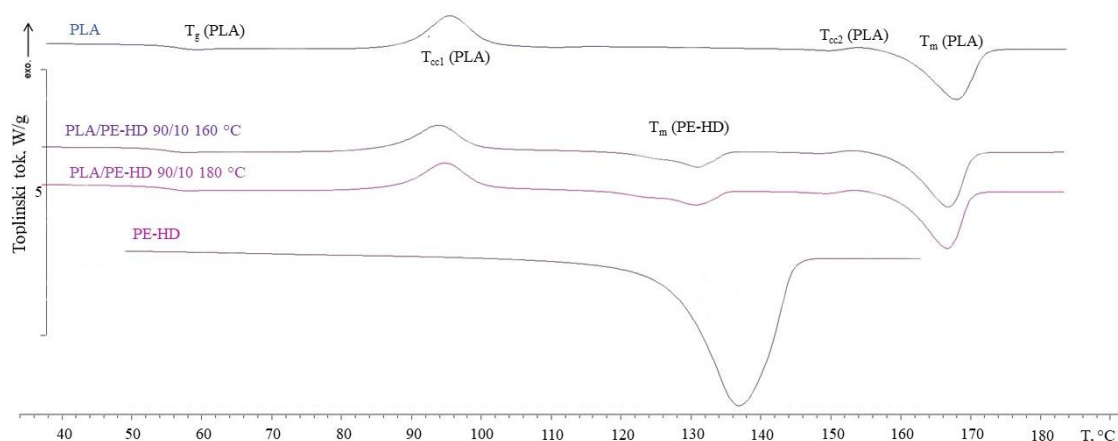
Tablica 8. Toplinske karakteristike čistih polimera i polimernih mješavina pripremljenih pri različitim temperaturama

Oznaka uzorka	T_g , °C	T_{cc1} , °C	ΔH_{cc1} , J g ⁻¹	T_{cc2} , °C	ΔH_{cc2} , J g ⁻¹	T_{mPLA} , °C	ΔH_{mPLA} , J g ⁻¹	T_{mPE} , °C	ΔH_{mPE} , J g ⁻¹	X_c , %
160 °C										
PLA	55,3	95,7	26,5	153,8	2,8	167,1	36,4	-	-	38,9
PE-LD	-	-	-	-	-	-	-	111,1	79,0	-
PE-HD	-	-	-	-	-	-	-	136,8	200,1	-
PLA/PE-LD	55,1	95,4	25,3	153,5	1,8	167,1	36,6	110,4	2,6	43,4
PLA/PE-HD	54,8	94,1	21,7	153,1	2,0	166,8	38,3	131,0	13,8	45,5
180 °C										
PLA/PE-LD 90/10	55,2	98,6	13,9	154,5	1,8	167,5	22,0	111,0	15,1	26,1
PLA/PE-HD 90/10	56,7	94,8	22,3	153,5	3,1	166,8	36,2	130,8	14,0	43,0

Pogledaju li se rezultati DSC analize polimernih mješavina PLA/PE-LD i PLA/PE-HD u masenom omjeru 90/10, pokazuje se da neovisno o temperaturi pripreme imaju staklište blizu vrijednosti staklišta čistoga PLA, stoga se zaključuje da polimeri PLA i PE-LD, odnosno PLA i PE-HD nisu mješljivi u navedenom omjeru 90/10. Povećanje temperature pripreme nije povećalo mješljivost polimernih komponenata.



Slika 47. DSC termogram drugoga ciklusa zagrijavanja čistoga PLA, PE-LD-a i mješavine PLA/PE-LD 90/10 pripremljenih pri različitim temperaturama

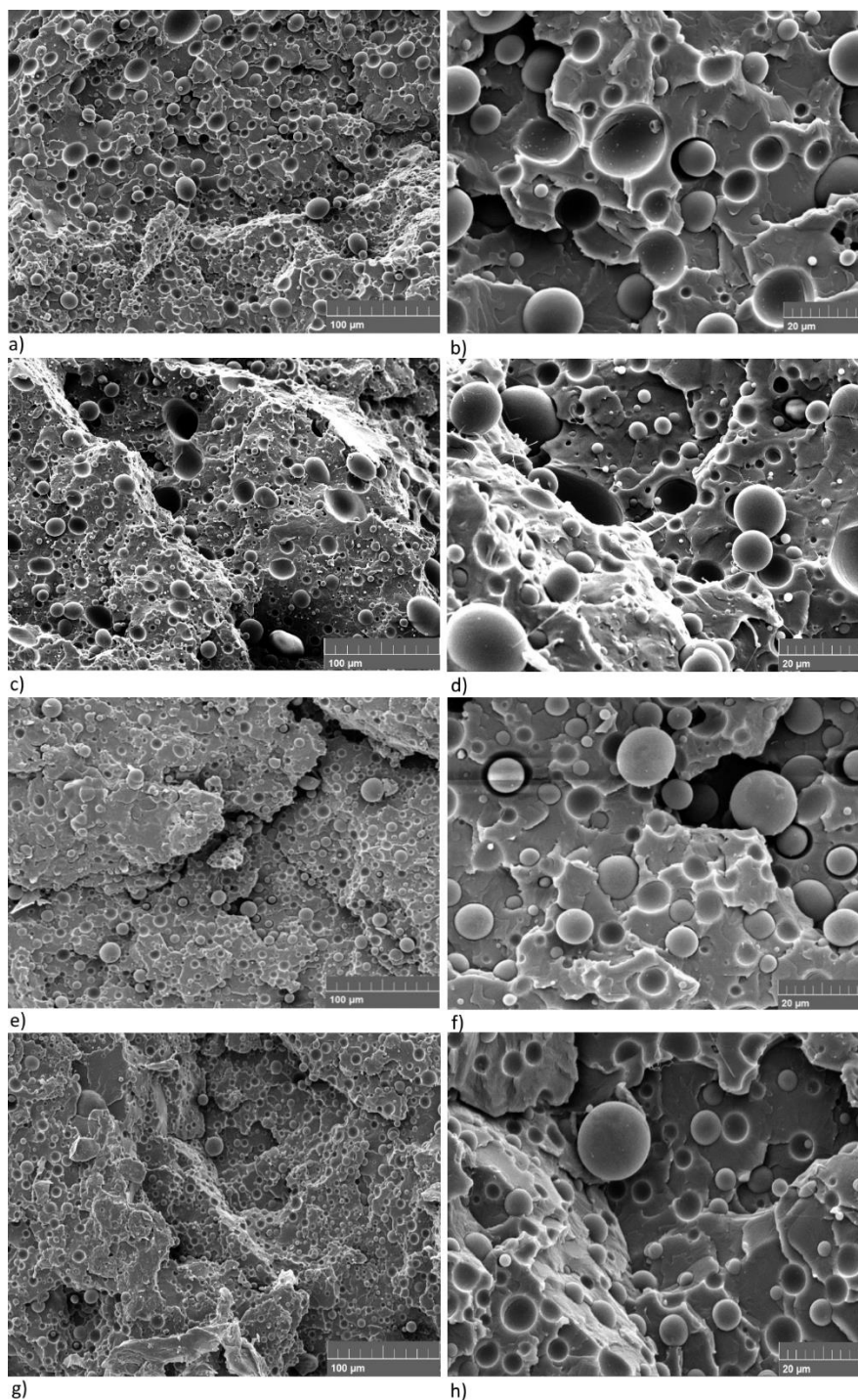


Slika 48. DSC termogram drugoga ciklusa zagrijavanja čistoga PLA, PE-HD-a i mješavine PLA/PE-HD 90/10 pripremljenih pri različitim temperaturama

Ove su rezultate potvrdile i SEM mikrografije površine loma PLA/PE-LD 90/10 i PLA/PE-HD 90/10 pripremljenih na 160 °C i na 180 °C (Slika 49.). SEM mikrografije pokazale su postojanje dispergiranih domena PE-LD-a i PE-HD-a u matrici PLA, što ukazuje na nemješljivost dviju faza. Veličina domene PE-LD-a kreće se od 5 µm do 20 µm, dok se jednolično dispergirane sferne domene PE-HD-a kreću u rasponu od 5 µm do 10 µm. Isto tako, na SEM mikrografijama površine loma uočava se da se lom događa na granici faza, što se može pripisati lošoj adheziji između dvaju polimera. Za svaku polimernu mješavinu (PLA/PE-LD i PLA/PE-HD) uočene su slične morfologije na objema temperaturama pripreme (160 °C i 180 °C).

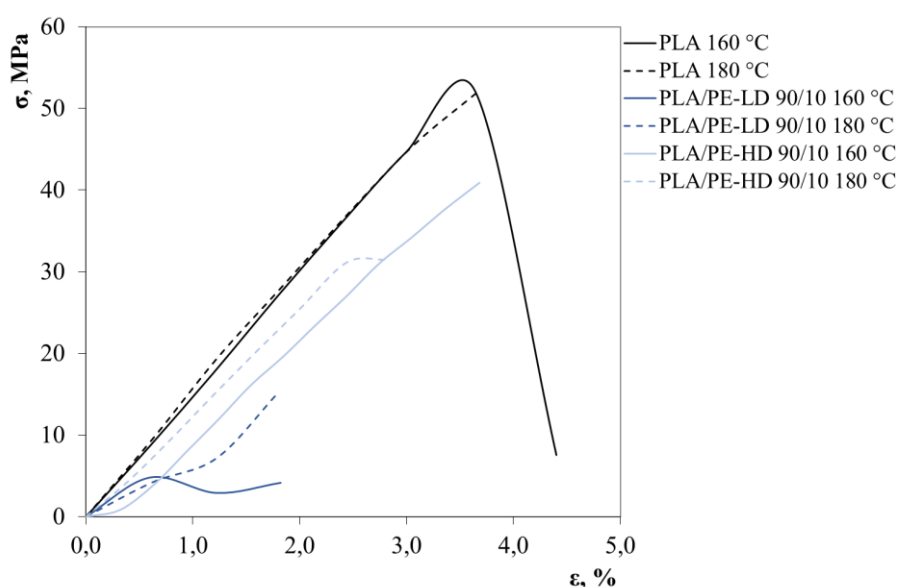
Relativni je stupanj kristalnosti u polimernim mješavinama PLA/PE-LD i PLA/PE-HD izračunan iz entalpije taljenja prema formuli (10.). Izračun je pokazao da je stupanj kristalnosti čistoga PLA 38,9 %, što odgovara prethodnim istraživanjima [16, 58]. Dodatak 10 % PE-LD-a i PE-HD-a u PLA nije promijenio temperaturu taljenja i staklište, ali je neznatno promijenio stupanj kristalnosti PLA. Pokazalo se da se stupanj kristalnosti povećao dodatkom PE-LD-a i PE-HD-a pri pripremi mješavine na 160 °C, no smanjio se kada je smjesa pripremljena na 180 °C. Dostupna literatura [106] također potvrđuje kako prisutnost PE domena olakšava pokretljivost PLA lanaca, što dovodi do boljeg slaganja lanaca i povećanja kristalnosti PLA. Smanjenje kristalnosti PLA u mješavinama pripremljenima na 180 °C može biti posljedica naprezanja izazvanoga miješanjem polimera i prešanjem uzoraka [105], odnosno, lanci PLA raspoređeni su na manje povoljan način zbog visokoga naprezanja tijekom pripreme, što je onemogućilo pravilno slaganje PLA i posljedično dovelo do većega stupnja kristalizacije.

Mehanička su svojstva određena rasteznim ispitivanjem na kidalici te su dobivene vrijednosti naprezanja kod popuštanja σ_Y (MPa), istežanja kod popuštanja ε_Y (%), vlačne čvrstoće σ_M (MPa), istežanja kod vlačne čvrstoće ε_M (%), *Youngovoga* modula E (MPa) te rada loma W (N m). Vrijednosti su analiziranih mehaničkih svojstava čistoga PLA i polimernih mješavina PLA/PE-LD i PLA/PE-HD 90/10 pripremljenih na 160 °C i 180 °C prikazane u Tablica 9., a krivulje ovisnosti naprezanja o istežanju na Slika 50. Biorazgradivi, kruti i krti PLA pokazao je izuzetno visoko prekidno naprezanje i *Youngov* modul, kao i nisku vrijednost prekidnoga istežanja. Dodatak PE-LD-a u masenom udjelu od 10 % uzrokovao je drastično smanjenje prekidnoga naprezanja, žilavosti i prekidnoga istežanja.



Slika 49. SEM mikrografije PLA/PE-LD 90/10 i PLA/PE-HD 90/10 pripremljenih pri 160 °C i 180 °C; a) PLA/PE-LD 90/10 pri 160 °C, povećanje 500 x; b) PLA/PE-LD 90/10 pri 160 °C, povećanje 2000 x; c) PLA/PE-LD 90/10 pri 180 °C, povećanje 500 x; d) PLA/PE-LD 90/10 pri 180 °C, povećanje 2000 x; e) PLA/PE-HD 90/10 pri 160 °C, povećanje 500 x; f) PLA/PE-HD 90/10 pri 160 °C, povećanje 2000 x; g) PLA/PE-HD 90/10 pri 180 °C, povećanje 500 x; h) PLA/PE-HD 90/10 pri 180 °C, povećanje 2000 x

Ovo je ponašanje u korelaciji s ranije opisanim rezultatima ispitivanja toplinskih svojstava (nemješljiva mješavina, visok stupanj kristalizacije; Tablica 8.), kao i SEM mikrografijama koje su pokazale nepostojanje adhezije između dispergirane faze i matrice (Slika 49.). Viša temperatura pripreme nije značajno utjecala na mehanička svojstva čistoga PLA kao i na PLA/PE-LD 90/10, što je u skladu s toplinskim svojstvima i morfologijom. Stoga se zaključuje kako se zadržavanje izvorno visoke čvrstoće PLA i postizanje veće žilavosti ne može postići dodatkom PE-LD-a. Prethodna istraživanja [58] površinskih i međupovršinskih pojava čistih polimera PLA i PE-LD te njihovih mješavina različitoga sastava pokazala su kako su slobodne površinske energije obaju polimera vrlo slične, a mjerenjem kontaktnoga kuta kapljice vode na čistim polimerima pokazalo se kako su oba polimera pretežno hidrofobna. Također, izračunom međupovršinskih parametara za mješavinu PLA/PE-LD utvrđeno je da je slobodna međupovršinska energija između tih dvaju polimera relativno mala. Ova relativno niska slobodna međupovršinska energija između PLA i PE-LD sugerirala bi dobro miješanje ovih dvaju polimera, no daljnja su mjerenja pokazala negativnu vrijednost koeficijenta kvašenja, što je pokazatelj odvajanja na međupovršini faza u nemješljivim mješavinama. Ovakvi rezultati ukazuju na potrebu kompatibilizacije, npr. dodavanjem nanopunila [58]. Iz dostupne literature saznaje se kako se kompatibilnost i bolja mehanička svojstva (veća žilavost i otpornost na udar) mogu postići različitim kopolimerima [107 – 109], kao i drugim reaktivnim kompatibilizatorima [110 – 112].



Slika 50. Grafički prikazi ovisnosti naprezanja o istezanju za PLA i polimerne mješavine PLA/PE-LD 90/10 i PLA/PE-HD 90/10 pripremljene pri različitim temperaturama

Tablica 9. Rezultati mehaničkih ispitivanja uzoraka pripremljenih pri različitim temperaturama

Oznaka uzorka	Naprezanje kod popuštanja, σ_Y , MPa	Istezanje kod popuštanja, ε_Y , %	Prekidno naprezanje, σ_B , MPa	Prekidno istezanje, ε_B , %	Youngov modul E , MPa	Rad loma, W , N m
160 °C						
PLA/PE-LD 100/0			52,1 ± 4,8	1 357 ± 161	4,0 ± 0,2	0,53 ± 0,10
PLA/PE-LD 90/10			9,5 ± 1,2	918 ± 87	1,3 ± 0,2	0,04 ± 0,01
PLA/PE-HD 90/10			44,2 ± 0,8	965 ± 94	3,7 ± 0,0	0,43 ± 0,01
PLA/PE-LD 0/100	9,2 ± 0,1	20,2 ± 2,1	9,1 ± 0,1	261 ± 8	41,4 ± 1,8	4,72 ± 1,43
PLA/PE-HD 0/100	25,3 ± 0,5	9,4 ± 0,4	25,4 ± 0,4	955 ± 35	1 477,2 ± 94,3	98,49 ± 3,13
180 °C						
PLA/PE-LD 100/0			53,8 ± 4,8	1 538 ± 177	4,0 ± 0,2	0,54 ± 0,10
PLA/PE-LD 90/10			9,2 ± 3,8	782 ± 193	1,4 ± 0,3	0,05 ± 0,03
PLA/PE-HD 90/10			33,2 ± 1,9	938 ± 183	2,8 ± 0,3	0,23 ± 0,03
PLA/PE-LD 0/100			5,1 ± 0,3	431 ± 24	2,3 ± 0,2	0,06 ± 0,00
PLA/PE-HD 0/100			9,5 ± 1,2	918 ± 87	1,3 ± 0,2	0,04 ± 0,01

Za razliku od PE-LD-a PE-HD ima značajno veće vrijednosti *Youngovoga* modula, prekidnoga naprezanja, prekidnoga istezanja i rada loma zbog većega udjela kristalne faze, odnosno zbog nedostatka razgranatih bočnih skupina u osnovnom makromolekularnom lancu koji omogućava pravilno i gušće slaganje lanaca [26]. Dodatak 10 % PE-HD-a u PLA pokazao je da polimerna mješavina PLA/PE-HD 90/10 zadržava visoko prekidno naprezanje, ali se ne postiže povećanje prekidnoga istezanja. Dobiveni su rezultati u skladu s ispitanim toplinskim svojstvima (nemješljiva mješavina, visok stupanj kristalnosti; Tablica 8.), kao i SEM mikrografijama koje su pokazale odvajanje faza i nedostatak adhezije među fazama (Slika 49.). U usporedbi s mješavinom PLA/PE-LD 90/10 pripremljenom na 160 °C polimerna je mješavina PLA/PE-HD 90/10 pokazala pravilniji oblik dispergiranih domena, kao i bolju raspodjelu veličine domene PE-HD-a (od 5 μm do 10 μm) s većim udjelom većih domena u PLA matrici. Takva je morfologija dovela do boljih mehaničkih svojstava mješavine PLA/PE-HD u usporedbi s mješavinom PLA/PE-LD. SEM mikrografije površine loma PLA/PE-HD 90/10 polimerne mješavine pripremljene na 180 °C (Slika 49.) pokazale su sličnu morfologiju kao SEM mikrografije iste mješavine pripremljene na nižoj temperaturi, što je u skladu i s nepromijenjenim mehaničkim svojstvima. Veličina dispergirane faze (PE-HD) također je bila između 5 μm i 10 μm , no primijećen je manji dio većih domena i bolja adhezija.

Mehanička svojstva pokazala su isti trend za obje temperature pripreme pa se može zaključiti da viša temperatura pripreme ne utječe značajno na mehanička svojstva polimerne mješavine PLA/PE-HD 90/10. Dijagram naprezanja (Slika 50.) potvrđuje gornju raspravu i nalaze da kod obiju polimernih mješavina, PLA/PE-LD 90/10 i PLA/PE-HD 90/10, ne dolazi do značajnih promjena mehaničkih svojstava povećanjem temperature pripreme mješavina.

5.2. Mogućnost modifikacije hidrofobnosti površine

S ciljem povećanja hidrofobnosti mijenjanjem topografije površine dvofaznih polimernih mješavina, uzorci pripremljeni pri različitim uvjetima miješanja jetkani su uporabom induktivno spregnute argonove plazme (ICP) te su potom tretirani prevlakom na osnovi fluorouglijika (CF_x). Kako bi se usporedio utjecaj ICP-jetkanja na uzorke, obrađeno je više šarža s različitim vremenima jetkanja te je pripremljena i šarža bez obrade jetkanjem, kako je navedeno u Poglavlju 4.3. Također, obrađeno je više šarža s različitim vremenima prevlačenja CF_x -om. Svim je obrađenim uzorcima određen kontaktni kut te su ispitana površinska svojstva

– morfologija, pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM), i dubina jetkanja, vertikalnom pretražnom interferometrijom (VSI).

5.2.1. Određivanje kontaktnoga kuta

Površinska svojstva polimernih mješavina pripremljenih u ekstruderu

Kontaktni kut kao površinsko svojstvo na temelju kojega se može odrediti postojanje hidrofobnosti površine određeno je metodom sesilne kapi. Mjerenje je provedeno na neobrađenim uzorcima i uzorcima obrađenim jetkanjem i prevlačenjem CF_x-om (Tablica 3. i Tablica 4.). Dobiveni su rezultati za polimerne mješavine PLA/PE-LD i PLA/PE-HD pripremljene u ekstruderu prikazani u Tablica 10. i Tablica 11.

Na temelju dobivenih rezultata uočava se da je u gotovo svim polimernim mješavinama PLA/PE-LD (Slika 51. i Slika 52.) kontaktni kut očekivano veći kod obrađenih uzoraka u odnosu na neobrađeni uzorak. Također, važno je uočiti kako povećanje vremena obrade (neovisno o tome radi li se o jetkanju ili prevlačenju CF_x-om) ne dovodi nužno do povećanja kontaktnoga kuta.

Najbolji su rezultati povećanja kontaktnoga kuta, a time i povećanja hidrofobnosti u odnosu na neobrađeni uzorak, kod svih uzoraka postignuti jetkanjem 4 000 s i prevlačenjem CF_x-om u trajanju od 30 minuta. Najveća je razlika u veličini kontaktnoga kuta između neobrađenoga i obrađenoga uzorka izmjerena na uzorku PLA/PE-LD 95/5 obrađenom jetkanjem 4 000 s i prevlačenjem CF_x-om u trajanju od 30 minuta, pri čemu je postignuta razlika od 22,1°. Najveći je kontaktni kut postignut kod istoga uzorka (PLA/PE-LD 95/5) i iznosi 121,0°.

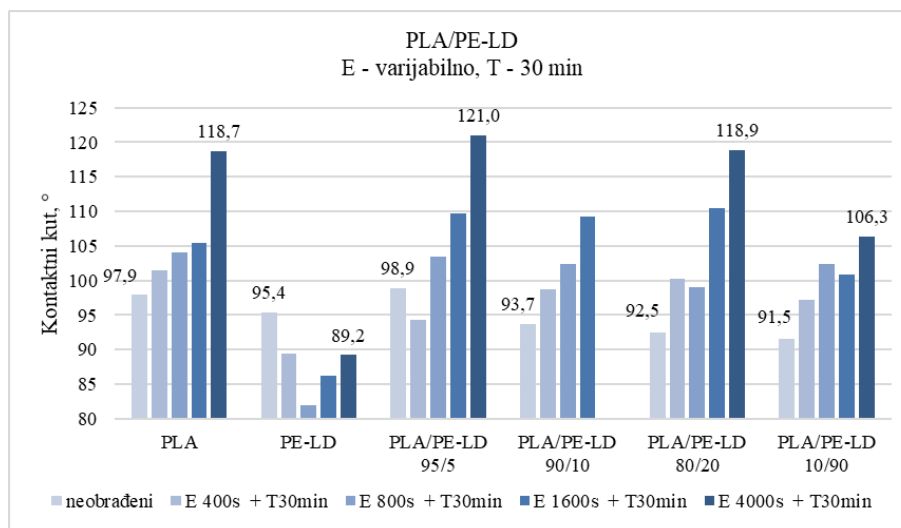
Tablica 10. Rezultati mjerenja kontaktnoga kuta za čiste polimere i polimerne mješavine s PLA-om i PE-LD-om (priprema u ekstruderu)

	neobrađeni	E 400s + T30min	E 800s + T30min	E 1600s + T15min	E 1600s + T30min	E 1600s + T60min	E 4000s + T30min
PLA	97,9 ± 2,1	101,4 ± 1,5	104,0 ± 1,4	114,7 ± 1,8	105,5 ± 4,7	116,9 ± 1,8	118,7 ± 0,3
PE-LD	95,4 ± 1,4	89,4 ± 1,0	82,0 ± 1,3	88,8 ± 2,3	86,2 ± 2,1	91,9 ± 1,8	89,2 ± 2,3
PLA/PE-LD 95/5	98,9 ± 1,6	94,3 ± 3,4	103,5 ± 2,2	112,8 ± 2,7	109,7 ± 2,2	114,3 ± 1,5	121,0 ± 1,4
PLA/PE-LD 90/10	93,7 ± 2,2	98,8 ± 4,9	102,4 ± 1,3	114,1 ± 0,8	109,2 ± 3,2	- -	- -
PLA/PE-LD 80/20	92,5 ± 2,8	100,3 ± 1,1	99,1 ± 3,1	116,6 ± 4,3	110,5 ± 3,3	115,9 ± 2,2	118,9 ± 0,8
PLA/PE-LD 10/90	91,5 ± 1,1	97,2 ± 2,1	102,4 ± 3,8	109,2 ± 6,2	100,9 ± 2,6	104,1 ± 7,9	106,3 ± 5,9

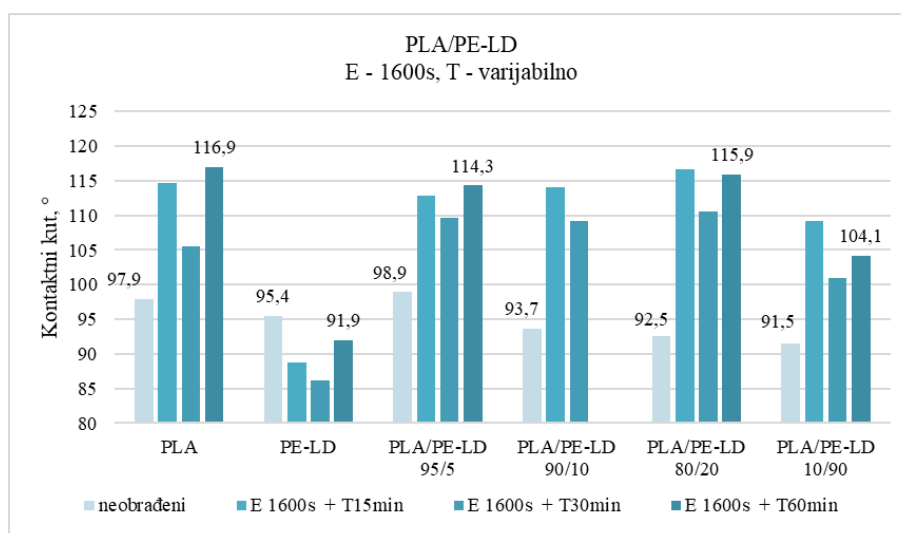
E = jetkanje; T = prevlačenje CF_x-om**Tablica 11.** Rezultati mjerenja kontaktnoga kuta za čiste polimere i polimerne mješavine s PLA-om i PE-HD-om (priprema u ekstruderu)

	neobrađeni	E 400s + T30min	E 800s + T30min	E 1600s + T15min	E 1600s + T30min	E 1600s + T60min	E 4000s + T30min
PLA	97,9 ± 2,1	101,4 ± 1,5	104,0 ± 1,4	114,7 ± 1,8	105,5 ± 4,7	116,9 ± 1,8	118,7 ± 0,3
PE-HD	97,9 ± 1,6	99,6 ± 2,0	91,1 ± 2,1	100,1 ± 1,0	97,4 ± 1,8	99,3 ± 1,6	99,1 ± 1,6
PLA/PE-HD 95/5	96,6 ± 1,4	97,9 ± 0,9	100,3 ± 1,5	111,8 ± 2,0	109,5 ± 1,7	115,2 ± 1,8	121,0 ± 1,6
PLA/PE-HD 90/10	85,6 ± 5,3	102,3 ± 1,7	103,6 ± 3,0	109,4 ± 1,9	107,5 ± 1,0	111,3 ± 2,1	121,6 ± 0,9
PLA/PE-HD 80/20	90,3 ± 1,1	105,8 ± 1,9	100,3 ± 1,5	103,2 ± 2,3	99,3 ± 1,4	108,1 ± 2,2	113,7 ± 1,6
PLA/PE-HD 10/90	98,2 ± 2,2	100,0 ± 1,0	90,7 ± 3,5	97,8 ± 1,1	94,0 ± 1,0	95,4 ± 1,7	98,2 ± 1,0

E = jetkanje; T = prevlačenje CF_x-om



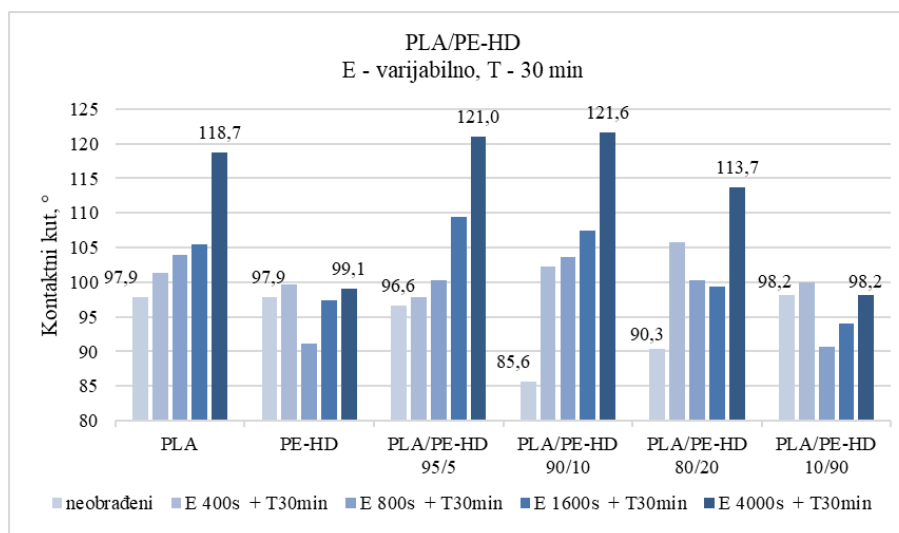
Slika 51. Izmjereni kontaktni kutovi kod polimernih mješavina PLA/PE-LD pripremljenih u ekstruderu pri različitim uvjetima obrade jetkanjem (E – jetkanje; T – prevlačenje CF_x-om)



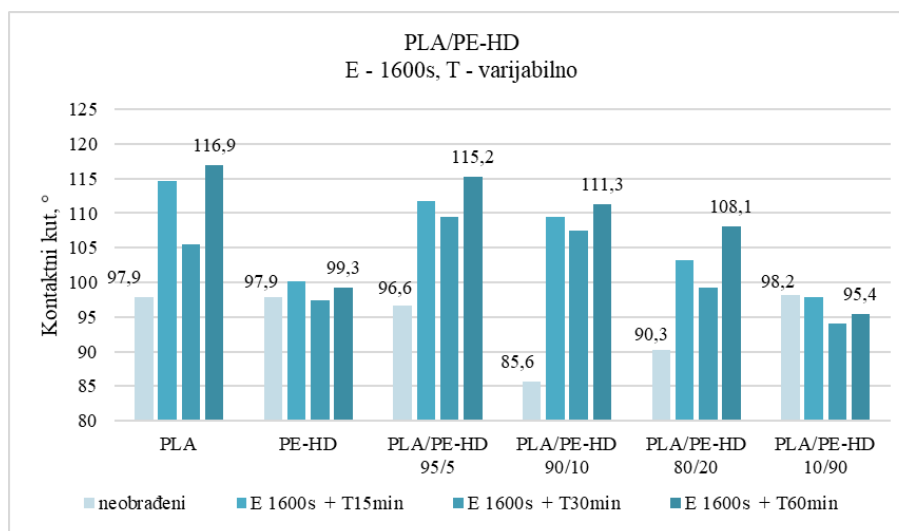
Slika 52. Izmjereni kontaktni kutovi kod polimernih mješavina PLA/PE-LD pripremljenih u ekstruderu pri različitim uvjetima obrade CF_x-om (E – jetkanje; T – prevlačenje CF_x-om)

Slični su rezultati dobiveni i za uzorke PLA/PE-HD (Slika 53. i Slika 54.). Najbolji su rezultati povećanja kontaktnoga kuta, odnosno povećanja hidrofobnosti u odnosu na neobrađeni uzorak, kod svih uzoraka postignuti jetkanjem 4 000 s i prevlačenjem CF_x-om u trajanju od 30 minuta. Najveća je razlika u veličini kontaktnoga kuta između neobrađenoga i obrađenoga uzorka izmjerena na uzorku PLA/PE-HD 90/10 obrađenom jetkanjem 4 000 s i prevlačenjem CF_x-om u trajanju od 30 minuta, pri čemu je postignuta razlika od 36,0°. Najveći je kontaktni

kut postignut kod istoga uzorka (PLA/PE-HD 90/10) i iznosi 121,6°. Također, može se zaključiti kako površine koje su obrađene CF_x-om u trajanju od 60 minuta pokazuju najveći kontaktni kut u odnosu na kraće vrijeme obrade CF_x-om.



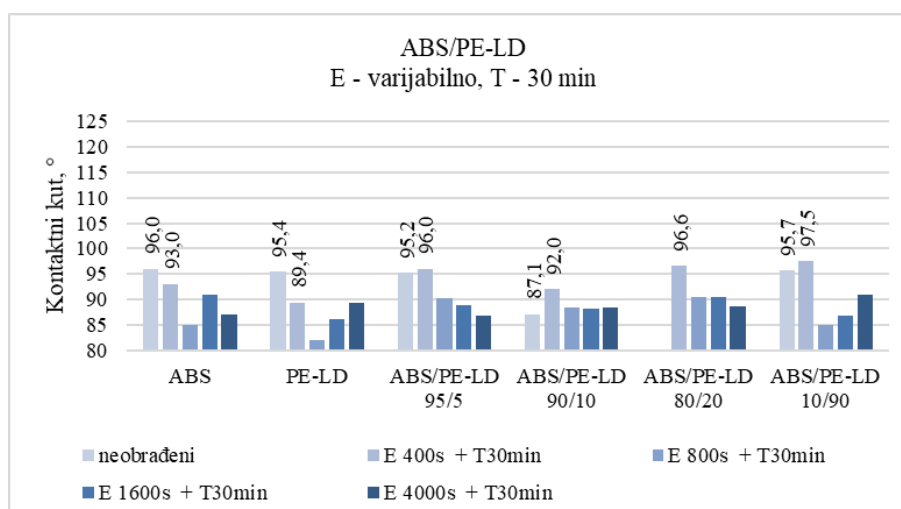
Slika 53. Izmjereni kontaktni kutovi kod polimernih mješavina PLA/PE-HD pripremljenih u ekstruderu pri različitim uvjetima obrade jetkanjem (E – jetkanje; T – prevlačenje CF_x-om)



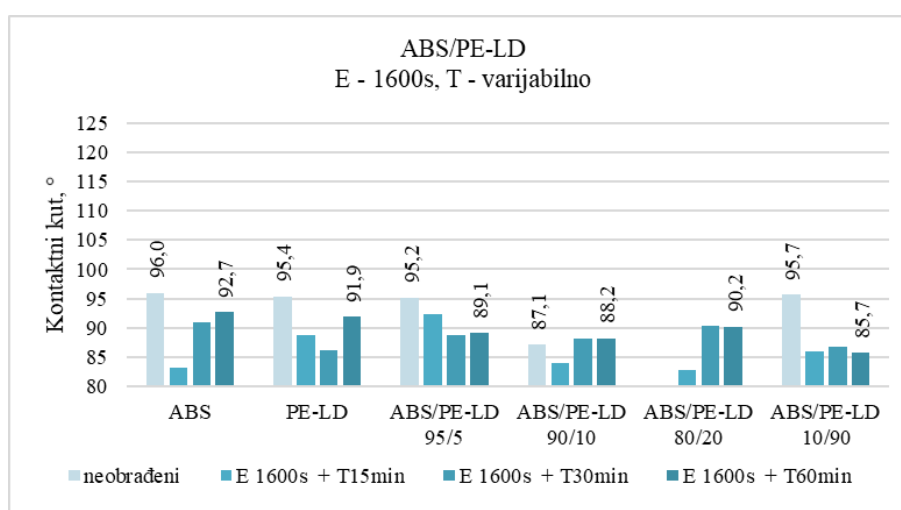
Slika 54. Izmjereni kontaktni kutovi kod polimernih mješavina PLA/PE-HD pripremljenih u ekstruderu pri različitim uvjetima obrade CF_x-om (E – jetkanje; T – prevlačenje CF_x-om)

Rezultati mjerenja kontaktnih kutova za polimerne mješavine ABS/PE-LD i ABS/PE-HD pripremljene u ekstruderu prikazani su u Tablica 12. i Tablica 13.

Prema dobivenim rezultatima uočava se da se, u načelu, u svim polimernim mješavinama ABS/PE-LD (Slika 55. i Slika 56.) i ABS/PE-HD (Slika 57. i Slika 58.) ne postiže značajno povećanje kontaktnoga kuta obradom jetkanjem i prevlačenjem CF_x-om. Također, primjenom dužega vremena obrade CF_x-om nije se dobila površina s većim kontaktnim kutom u odnosu na neobrađeni uzorak.



Slika 55. Izmjereni kontaktni kutovi kod polimernih mješavina ABS/PE-LD pripremljenih u ekstruderu pri različitim uvjetima obrade jetkanjem (E – jetkanje; T – prevlačenje CF_x-om)



Slika 56. Izmjereni kontaktni kutovi kod polimernih mješavina ABS/PE-LD pripremljenih u ekstruderu pri različitim uvjetima obrade CF_x-om (E – jetkanje; T – prevlačenje CF_x-om)

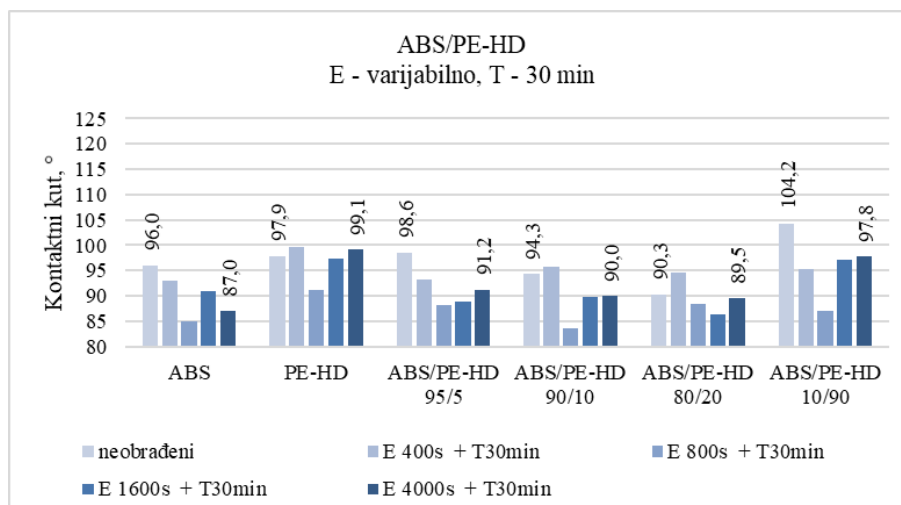
Tablica 12. Rezultati mjerenja kontaktnoga kuta za čiste polimere i polimerne mješavine s ABS-om i PE-LD-om (priprema u ekstruderu)

	neobrađeni	E 400s + T30min	E 800s + T30min	E 1600s + T15min	E 1600s + T30min	E 1600s + T60min	E 4000s + T30min
ABS	96,0 ± 1,6	93,0 ± 0,7	85,0 ± 1,0	83,2 ± 1,0	91,0 ± 3,8	92,7 ± 1,5	87,0 ± 2,2
PE-LD	95,4 ± 1,4	89,4 ± 1,0	82,0 ± 1,3	88,8 ± 2,3	86,2 ± 2,1	91,9 ± 1,8	89,2 ± 2,3
ABS/PE-LD 95/5	95,2 ± 0,8	96,0 ± 1,3	90,2 ± 1,6	92,3 ± 1,1	88,8 ± 2,0	89,1 ± 1,3	86,8 ± 3,1
ABS/PE-LD 90/10	87,1 ± 2,7	92,0 ± 1,1	88,4 ± 1,8	84,0 ± 2,0	88,2 ± 2,4	88,2 ± 1,3	88,2 ± 1,7
ABS/PE-LD 80/20	- -	96,6 ± 1,2	90,4 ± 3,2	82,8 ± 2,1	90,4 ± 2,8	90,2 ± 2,7	88,6 ± 1,8
ABS/PE-LD 10/90	95,7 ± 1,9	97,5 ± 2,7	85,0 ± 1,1	86,0 ± 1,4	86,7 ± 1,1	85,7 ± 1,2	90,8 ± 4,1

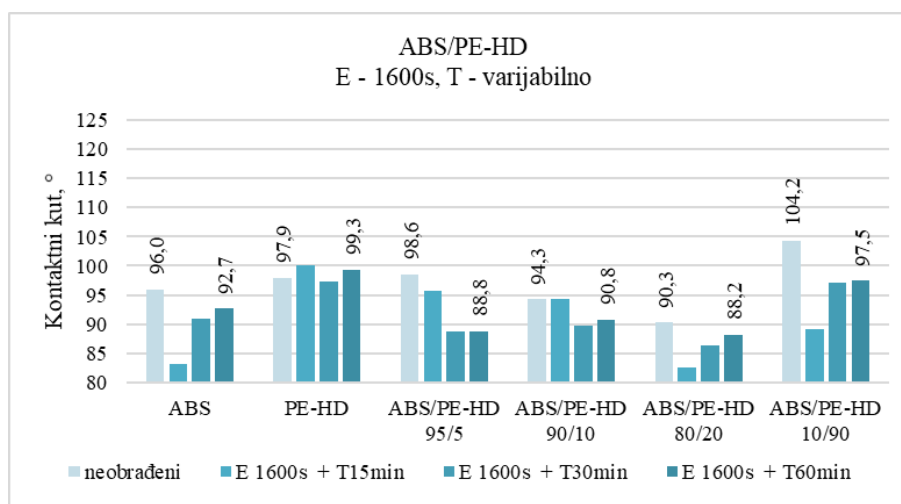
E = jetkanje; T = prevlačenje CF_x-om**Tablica 13.** Rezultati mjerenja kontaktnoga kuta za čiste polimere i polimerne mješavine s ABS-om i PE-HD-om (priprema u ekstruderu)

	neobrađeni	E 400s + T30min	E 800s + T30min	E 1600s + T15min	E 1600s + T30min	E 1600s + T60min	E 4000s + T30min
ABS	96,0 ± 1,6	93,0 ± 0,7	85,0 ± 1,0	83,2 ± 1,0	91,0 ± 3,8	92,7 ± 1,5	87,0 ± 2,2
PE-HD	97,9 ± 1,6	99,6 ± 2,0	91,1 ± 2,1	100,1 ± 1,0	97,4 ± 1,8	99,3 ± 1,6	99,1 ± 1,6
ABS/PE-HD 95/5	98,6 ± 1,1	93,2 ± 0,5	88,2 ± 2,6	95,7 ± 2,2	88,8 ± 0,8	88,8 ± 1,8	91,2 ± 2,4
ABS/PE-HD 90/10	94,3 ± 1,2	95,7 ± 2,5	83,7 ± 1,5	94,3 ± 1,8	89,7 ± 1,7	90,8 ± 1,6	90,0 ± 3,0
ABS/PE-HD 80/20	90,3 ± 0,6	94,7 ± 1,5	88,5 ± 1,6	82,5 ± 0,6	86,4 ± 3,1	88,2 ± 1,7	89,5 ± 2,3
ABS/PE-HD 10/90	104,2 ± 3,3	95,3 ± 13	87,1 ± 1,5	89,1 ± 1,4	97,2 ± 1,0	97,5 ± 2,1	97,8 ± 2,7

E = jetkanje; T = prevlačenje CF_x-om



Slika 57. Izmjereni kontaktni kutovi kod polimernih mješavina ABS/PE-HD pripremljenih u ekstruderu pri različitim uvjetima obrade jetkanjem (E – jetkanje; T – prevlačenje CF_x-om)



Slika 58. Izmjereni kontaktni kutovi kod polimernih mješavina ABS/PE-HD pripremljenih u ekstruderu pri različitim uvjetima obrade CF_x-om (E – jetkanje; T – prevlačenje CF_x-om)

Površinska svojstva polimernih mješavina pripremljenih u gnjetilici

S obzirom na dobivene rezultate površinskih svojstava polimernih mješavina pripremljenih u ekstruderu, mjerenje je kontaktnoga kuta za uzorke pripremljene u gnjetilici provedeno samo na uzorcima PLA/PE-LD i PLA/PE-HD. Određeni su kontaktni kutovi na neobrađenim uzorcima i uzorcima obrađenim jetkanjem i prevlačenjem CF_x-om. Dobiveni su rezultati prikazani u Tablica 14. i Tablica 15.

Prema dobivenim rezultatima za uzorke PLA/PE-LD (Slika 59. i Slika 60.), ali i za PLA/PE-HD (Slika 61. i Slika 62.) pripremljenima u gnjetilici, pokazalo se da se obradom jetkanjem i prevlačenjem CF_x-om nije postiglo očekivano povećanje kontaktnoga kuta. Gotovo svi izmjereni kontaktni kutovi, na svim uzorcima i pri svim uvjetima obrade, niži su od kontaktnoga kuta neobrađenih polimernih mješavina. Uzimajući u obzir da su prethodna istraživanja [16] i rezultati ispitivanja na uzorcima pripremljenima u ekstruderu pokazali povećanje kontaktnoga kuta kod obrađenih polimernih mješavina u odnosu na neobrađene, zaključuje se da u ovom pokusu obrade uzoraka pripremljenih u gnjetilici obrada nije pravilno provedena ili nije uspješno provedena zbog kvara na uređaju. Iako se na uzorcima: PLA/PE-LD 80/20, obrađenom samo prevlačenjem CF_x-om u trajanju od 30 minuta, PLA/PE-HD 90/10, obrađenom jetkanjem 1 600 s i prevlačenjem CF_x-om u trajanju od 60 minuta, te PLA/PE-HD 80/20, obrađenom jetkanjem 1 600 s i prevlačenjem CF_x-om u trajanju 60 minuta, uočava povećanje kontaktnoga kuta za 12,4°, 17,2° i 6,9°, dobiveni se rezultati mogu smatrati slučajnom pogreškom zbog nepravilne/neuspješne obrade.

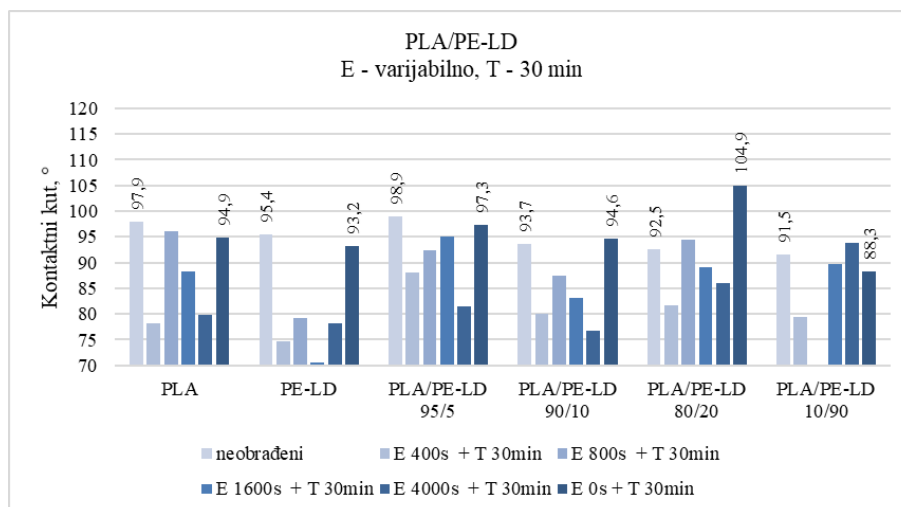
Tablica 14. Rezultati mjerenja kontaktnoga kuta za čiste polimere i polimerne mješavine s PLA-om i PE-LD-om (priprema u gnjetilici)

	neobrađeni	E 400s + T30min	E 800s + T30min	E 1600s + T15min	E 1600s + T30min	E 1600s + T60min	E 4000s + T30min	E 0s + T30min
PLA	97,9 ± 2,1	78,1 ± 3,1	96,1 ± 3,0	83,0 ± 2,7	88,2 ± 3,6	90,8 ± 1,4	79,8 ± 1,5	94,9 ± 3,0
PE-LD	95,4 ± 1,4	74,7 ± 5,5	79,1 ± 4,8	82,8 ± 6,8	70,6 ± 6,2	94,2 ± 3,6	78,1 ± 4,5	93,2 ± 7,9
PLA/PE-LD 95/5	98,9 ± 1,6	88,1 ± 6,5	92,4 ± 5,3	90,0 ± 3,1	95,0 ± 2,4	94,7 ± 2,9	81,4 ± 1,3	97,3 ± 1,7
PLA/PE-LD 90/10	93,7 ± 2,2	80,1 ± 5,8	87,5 ± 3,7	76,8 ± 4,0	83,1 ± 2,9	- -	76,7 ± 4,6	94,6 ± 1,3
PLA/PE-LD 80/20	92,5 ± 2,8	81,6 ± 1,5	94,5 ± 3,0	87,6 ± 2,6	89,1 ± 4,8	90,2 ± 1,6	86,0 ± 2,4	104,9 ± 3,9
PLA/PE-LD 10/90	91,5 ± 1,1	79,4 ± 2,2	- -	91,0 ± 1,9	89,6 ± 5,1	90,0 ± 6,6	93,9 ± 7,0	88,3 ± 1,7

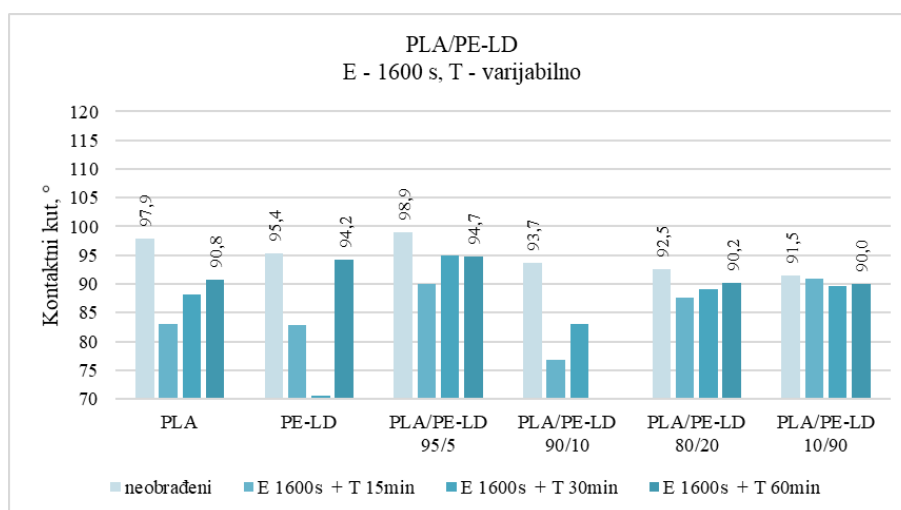
E = jetkanje; T = prevlačenje CF_x-om**Tablica 15.** Rezultati mjerenja kontaktnoga kuta za čiste polimere i polimerne mješavine s PLA-om i PE-HD-om (priprema u gnjetilici)

	neobrađeni	E 400s + T30min	E 800s + T30min	E 1600s + T15min	E 1600s + T30min	E 1600s + T60min	E 4000s + T30min	E 0s + T30min
PLA	97,9 ± 2,1	78,1 ± 3,1	96,1 ± 3,0	83,0 ± 2,7	88,2 ± 3,6	90,8 ± 1,4	79,8 ± 1,5	94,9 ± 3,0
PE-HD	97,9 ± 1,6	85,7 ± 5,9	- -	79,8 ± 3,3	89,7 ± 5,9	85,3 ± 4,4	83,1 ± 1,3	90,6 ± 3,5
PLA/PE-HD 95/5	96,6 ± 1,4	76,2 ± 3,5	79,7 ± 2,0	78,3 ± 0,9	84,7 ± 4,7	97,5 ± 2,4	81,5 ± 1,2	82,6 ± 1,0
PLA/PE-HD 90/10	85,6 ± 5,3	89,7 ± 1,9	95,2 ± 4,3	92,6 ± 4,6	86,0 ± 2,7	102,8 ± 4,0	90,3 ± 2,3	93,4 ± 3,7
PLA/PE-HD 80/20	90,3 ± 1,1	79,5 ± 4,5	86,8 ± 4,1	86,5 ± 5,8	83,5 ± 3,8	97,2 ± 2,2	87,3 ± 7,8	91,0 ± 3,1
PLA/PE-HD 10/90	98,2 ± 2,2	79,6 ± 2,5	92,7 ± 5,7	84,6 ± 3,0	84,0 ± 1,2	96,6 ± 3,4	85,2 ± 2,2	81,1 ± 1,9

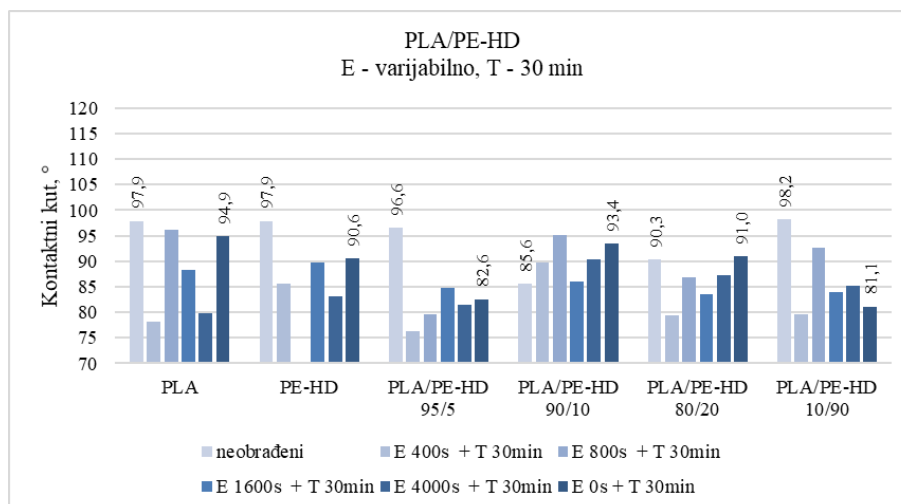
E = jetkanje; T = prevlačenje CF_x-om



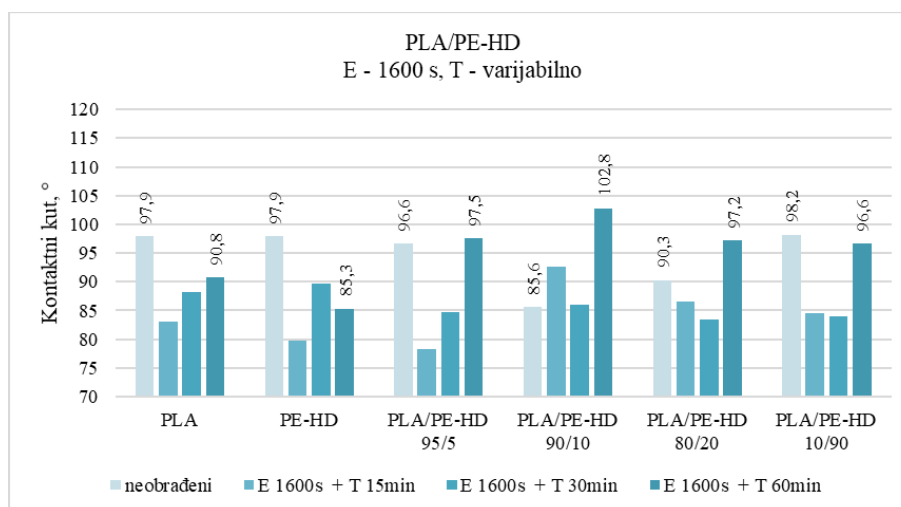
Slika 59. Izmjereni kontaktni kutovi kod polimernih mješavina PLA/PE-LD pripremljenih u gnjetilici pri različitim uvjetima obrade jetkanjem (E – jetkanje; T – prevlačenje CF_x-om)



Slika 60. Izmjereni kontaktni kutovi kod polimernih mješavina PLA/PE-LD pripremljenih u gnjetilici pri različitim uvjetima obrade CF_x-om (E – jetkanje; T – prevlačenje CF_x-om)



Slika 61. Izmjereni kontaktni kutovi kod polimernih mješavina PLA/PE-HD pripremljenih u gnjetilici pri različitim uvjetima obrade jetkanjem (E – jetkanje; T – prevlačenje CF_x-om)

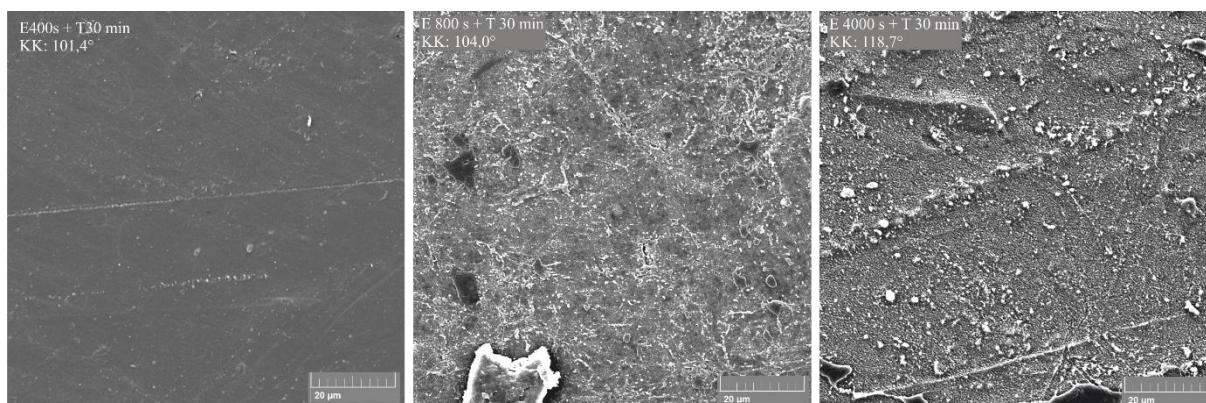


Slika 62. Izmjereni kontaktni kutovi kod polimernih mješavina PLA/PE-HD pripremljenih u gnjetilici pri različitim uvjetima obrade CF_x-om (E – jetkanje; T – prevlačenje CF_x-om)

5.2.2. Morfologija polimernih mješavina – pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

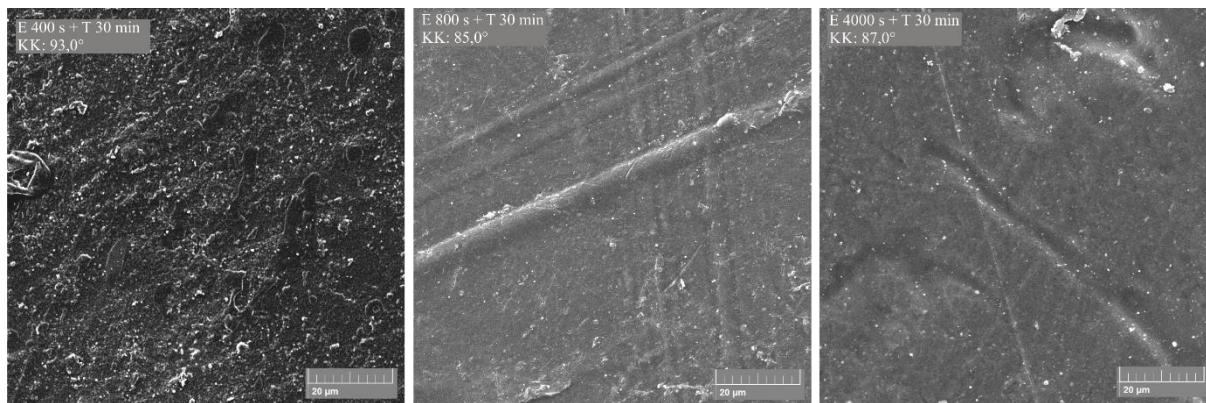
Morfologija polimernih mješavina praćena pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) na površini uzorka nakon obrade na odabranim uzorcima za koje je očekivan najveći utjecaj obrade površine potvrdila je očekivane rezultate. S obzirom na dobivene rezultate mjerenja kontaktnoga kuta sve SEM mikrografije polimernih mješavina prikazane u nastavku snimljene su na uzorcima pripremljenima u ekstruderu.

Pogledaju li se SEM mikrografije čistoga polimera PLA (Slika 63.), uočava se promjena u morfologiji ovisno o primijenjenoj obradi, što potvrđuje i promjena vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova.

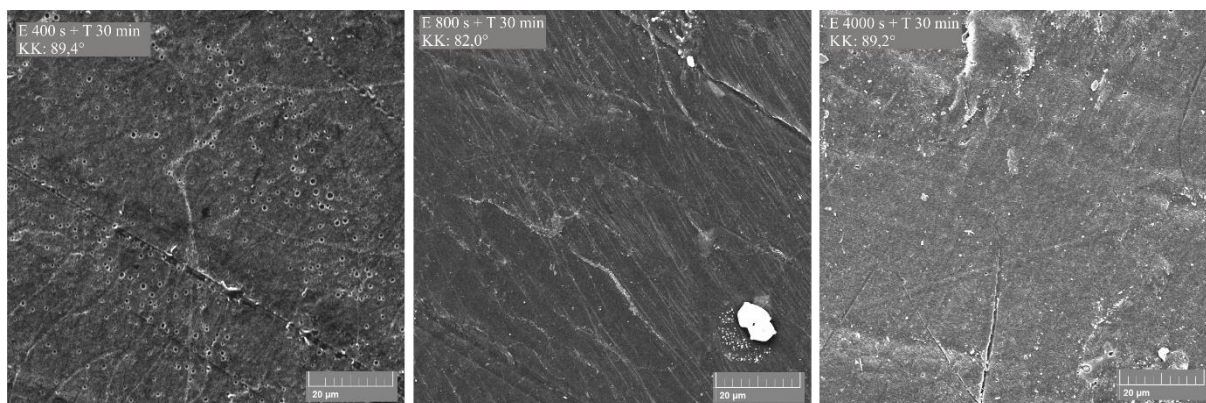


Slika 63. SEM mikrografije čistoga PLA obrađenoga jetkanjem (E) i prevlačenjem CF_x -om (T) s naznakom izmjerenoga kontaktnoga kuta (KK)

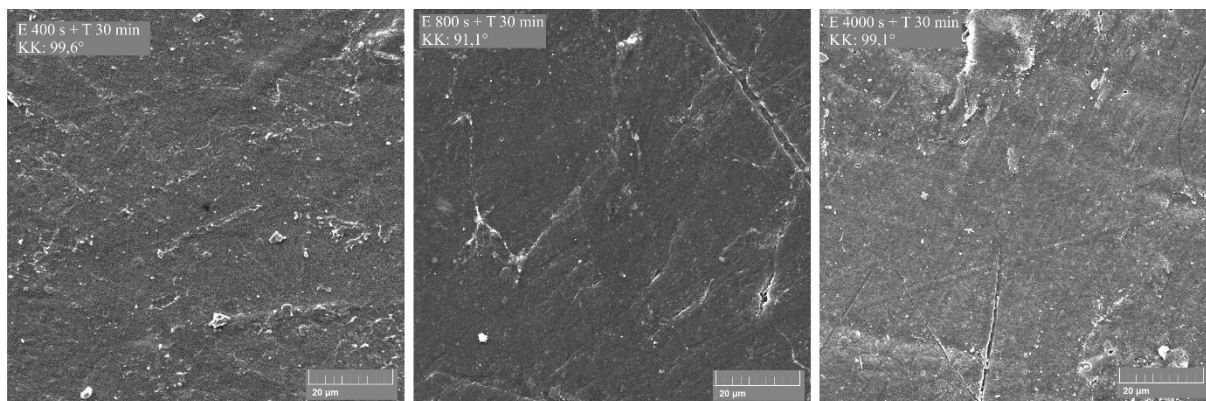
S druge strane, pogledaju li se SEM mikrografije čistih polimera ABS (Slika 64.), PE-LD (Slika 65.) i PE-HD (Slika 66.), također se uočava promjena u morfologiji, ali u smjeru smanjenja hrapavosti površine. S tim u skladu su i dobivene nepromijenjene ili niže vrijednosti kontaktnih kutova.



Slika 64. SEM mikrografije neobrađenoga čistoga ABS-a i čistoga ABS-a obrađenoga jetkanjem (E) i prevlačenjem CF_x -om (T) s naznakom izmjenjenoga kontaktnoga kuta (KK)



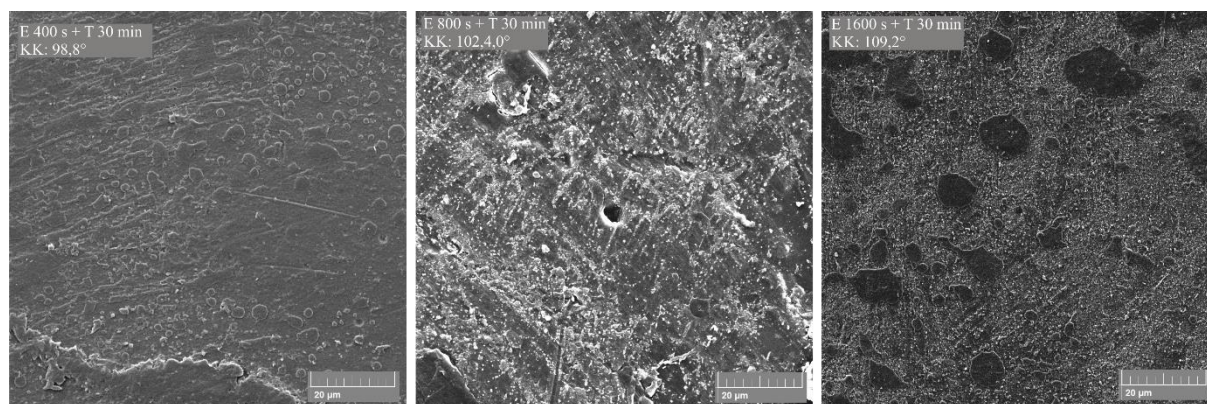
Slika 65. SEM mikrografije čistoga PE-LD-a obrađenoga jetkanjem (E) i prevlačenjem CF_x -om (T) s naznakom izmjenjenoga kontaktnoga kuta (KK)



Slika 66. SEM mikrografije neobrađenoga čistoga PE-HD-a i čistoga PE-HD-a obrađenoga jetkanjem (E) i prevlačenjem CF_x -om (T) s naznakom izmjenjenoga kontaktnoga kuta (KK)

Na temelju ovih mikrografija zaključuje se kako različiti materijali različito reagiraju na obradu jetkanjem i prevlačenjem CF_x -om te se, zbog takvoga ponašanja, u polimernim mješavinama očekuje morfologija koja će pogodovati povećanju hidrofobnosti.

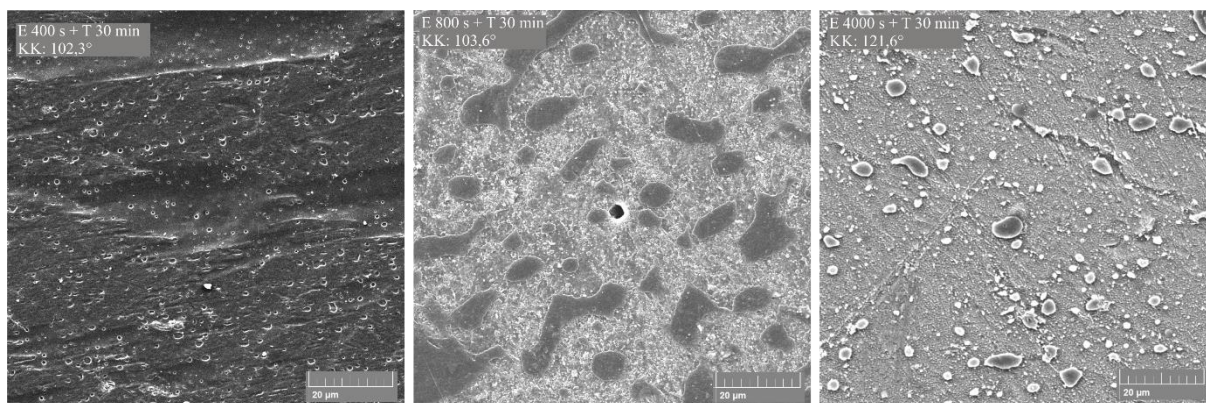
Pogledaju li se SEM mikrografije polimerne mješavine PLA/PE-LD 90/10 (Slika 67.), uočava se stvaranje „strukture otoka” tako da je matrica (PLA) više jetkana, a domena (PE-LD) manje jetkana te se poput otoka izdiže iznad razine matrice. Takva se „struktura otoka” primjećuje već pri jetkanju od 400 sekundi i prevlačenju CF_x -om od 30 minuta, no čini se kako „otok” nije dostigao dovoljnu visinu kako bi imao utjecaja na značajno povećanje kontaktnoga kuta koji iznosi $98,8^\circ$, odnosno $5,1^\circ$ više nego kod neobrađenoga uzorka. Pri jetkanju od 1 600 s i prevlačenju CF_x -om od 30 minuta vizualno se „otoci” čine izdignutijima od okoline te se postiže i veći kontaktni kut ($109,2^\circ$). Pri ovim uvjetima obrade dobivaju se „otoci” čija se veličina kreće u rasponu od $2\ \mu\text{m}$ do $20\ \mu\text{m}$, a najveću pojavnost imaju „otoci” veličine $6\ \mu\text{m}$.



Slika 67. SEM mikrografije polimerne mješavine PLA/PE-LD 90/10 obrađene jetkanjem (E) i prevlačenjem CF_x -om (T) s naznakom izmjerenoga kontaktnoga kuta (KK)

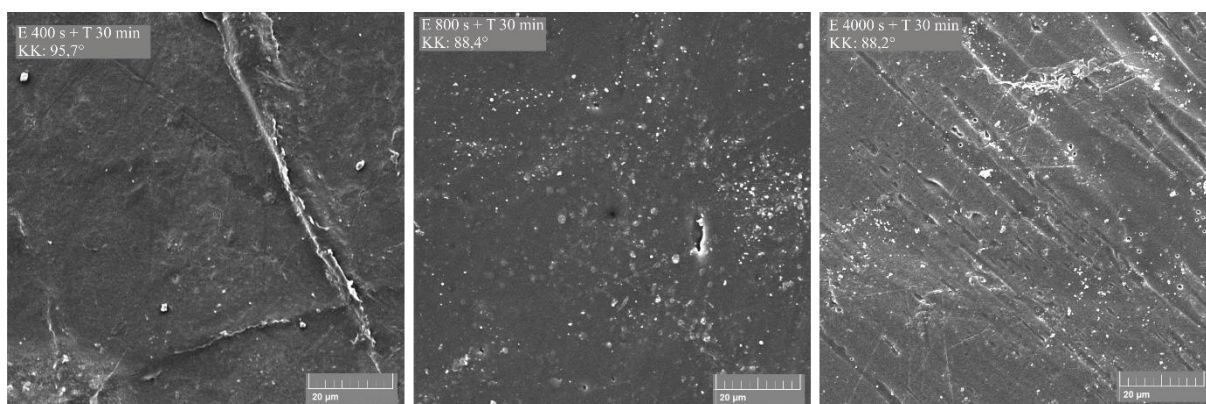
SEM mikrografije polimerne mješavine PLA/PE-HD 90/10 (Slika 68.) pokazuju sličnu morfologiju površine, pri čemu se „struktura otoka” javlja tek nakon jetkanja od 800 s i prevlačenja CF_x -om od 30 minuta, a izmjereni kontaktni kut iznosi $103,6^\circ$. Najveći je kontaktni kut, koji je postignut u cijelom istraživanju i iznosi $121,6^\circ$, postignut na površini s „otocima” veličine u rasponu od $4\ \mu\text{m}$ do $8\ \mu\text{m}$, pri čemu najveću pojavnost imaju „otoci” veličine $6\ \mu\text{m}$,

a razmak između „otoka” iznosi od 10 μm do 20 μm . Ovakva je struktura površine postignuta jetkanjem u trajanju 4 000 s i prevlačenjem CF_x -om u trajanju 30 minuta.

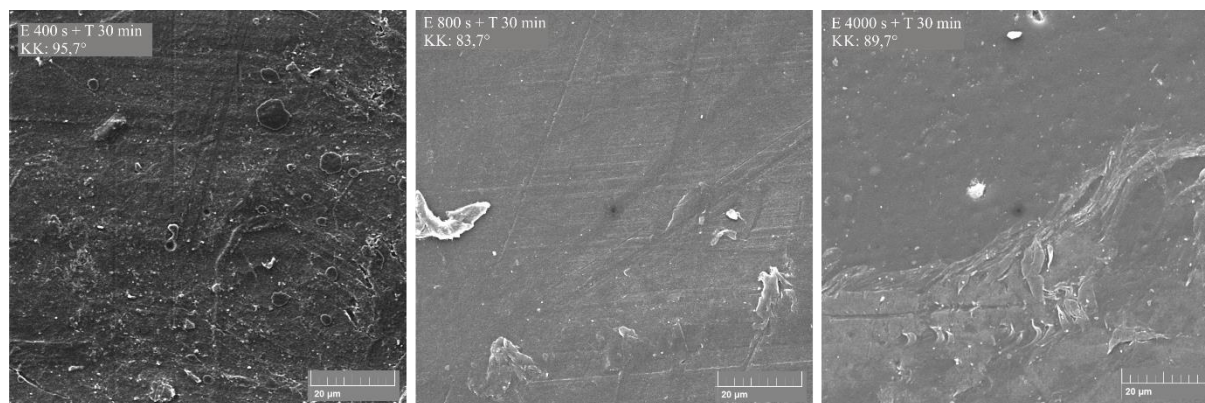


Slika 68. SEM mikrografije neobrađene polimerne mješavine PLA/PE-HD 90/10 i obrađene jetkanjem (E) i prevlačenjem CF_x -om (T) s naznakom izmjerena kontaktnoga kuta (KK)

Za razliku od polimernih mješavina s PLA-om pokazalo se da svojstva i morfologiju površine (Slika 69. i Slika 70.) kod polimernih mješavina s ABS-om nije moguće značajno promijeniti obradom jetkanjem i prevlačenjem CF_x -om. Na površini se ne uočava značajna promjena, ne javljaju se „strukture otoka” niti se postiže značajno povećanje kontaktnoga kuta u odnosu na neobrađeni uzorak.



Slika 69. SEM mikrografije neobrađene polimerne mješavine ABS/PE-LD 90/10 i obrađene jetkanjem (E) i prevlačenjem CF_x -om (T) s naznakom izmjerena kontaktnoga kuta (KK)



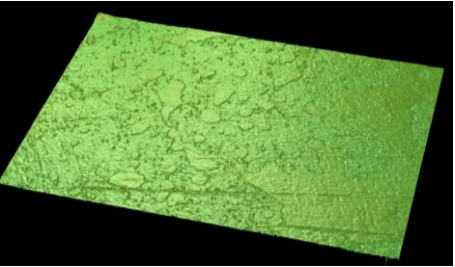
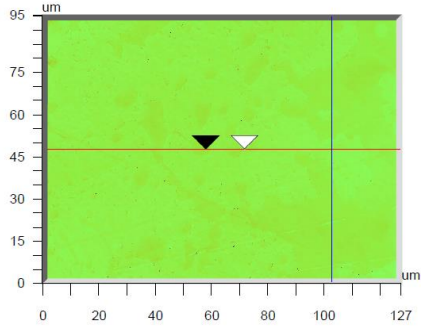
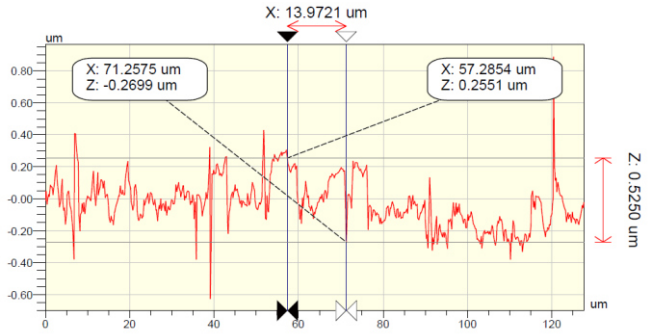
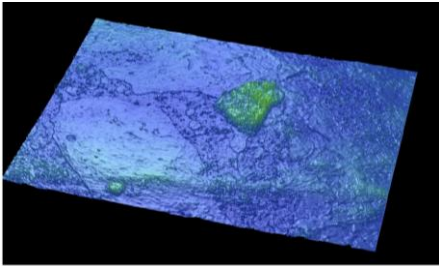
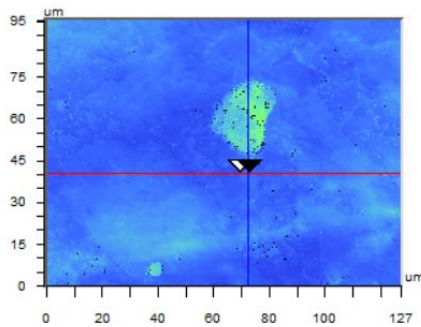
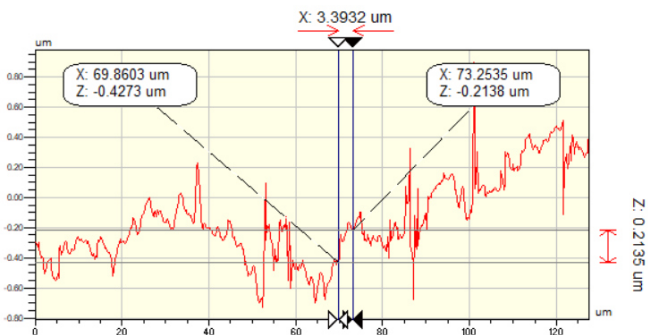
Slika 70. SEM mikrografije neobrađene polimerne mješavine ABS/PE-HD 90/10 i obrađene jetkanjem (E) i prevlačenjem CF_x -om (T) s naznakom izmjerena kontaktnoga kuta (KK)

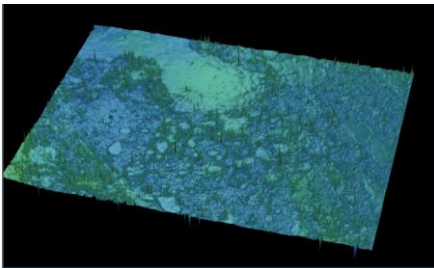
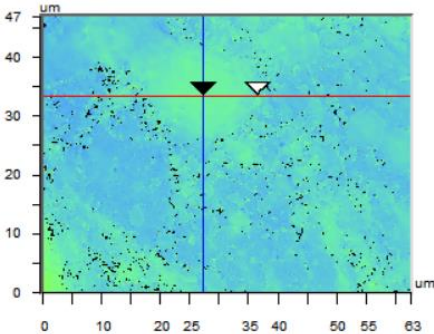
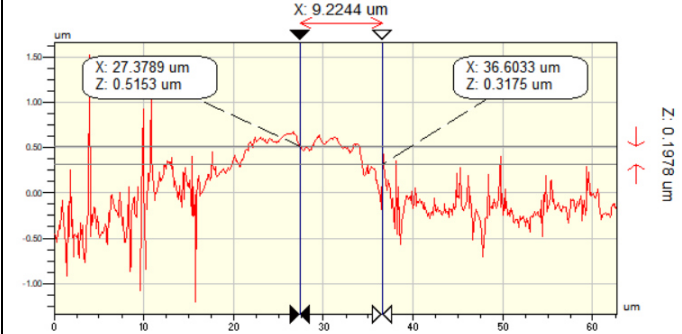
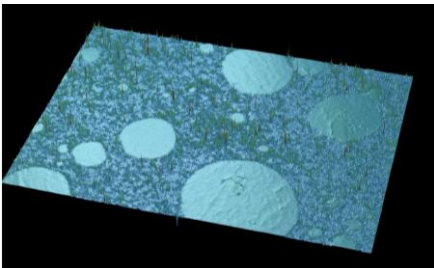
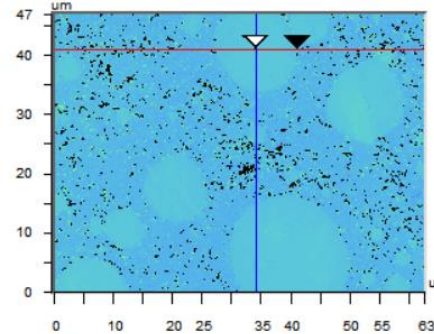
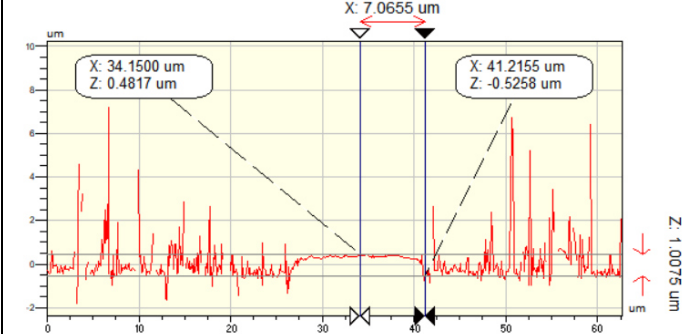
S obzirom na to da se postupak obrade uzoraka s ABS-om provodio istovremeno kad su obrađivani i uzorci s PLA-om, na kojima se uočava promjena u morfologiji polimernih mješavina, ne može se ustvrditi nepravilna/neuspješna obrada uzoraka s ABS-om. Ovakvi rezultati morfologije i kontaktnoga kuta nakon obrade uzoraka ABS/PE-LD i ABS/PE-HD mogu ukazivati na činjenicu da ABS i PE jednako reagiraju na plazmu pa je brzina jetkanja jednaka na svim područjima na površini (i na matrici ABS-a i na domeni PE-a) [90] zbog čega ne dolazi do promjene strukture površine, a posljedično ni do povećanja kontaktnoga kuta. Također, razlog može biti u uvjetima jetkanja – snazi primijenjene plazme i vremenu jetkanja. Dosadašnja su ispitivanja pokazala da vrijeme jetkanja može biti nedovoljnoga trajanja da bi uspjelo obraditi površinu [90] ili su snaga plazme i vrijeme jetkanja premašili vrijednost kritične snage i kritičnoga vremena obrade nakon kojega dolazi do smanjenja ukupne hrapavosti površine [113]. Ipak, za donošenje je zaključaka potrebno provesti daljnja ispitivanja.

5.2.3. Morfologija polimernih mješavina – vertikalna pretražna interferometrija (VSI)

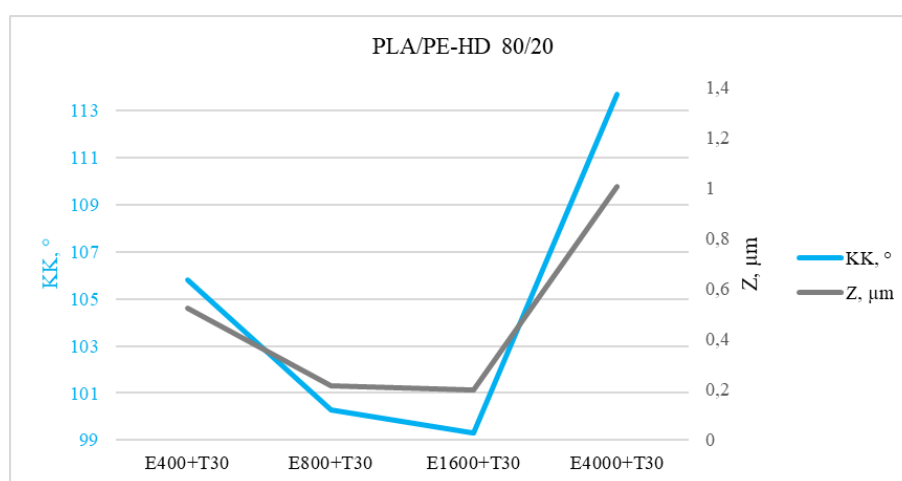
Kako bi se utvrdila visina „otoka” u odnosu na okolnu površinu, uzorci su snimljeni vertikalnom pretražnom interferometrijom (VSI). Za pretragu je korišten uređaj Wyko NT9100 proizvođača Veeco. Ovom metodom snimljene su površine uzorka PLA/PE-HD 80/20 pripremljenoga u ekstruderu, kako je prikazano u Tablica 16. Visina je „otoka” određena tako da je izmjerena visinska razlika između točke na sredini i uz rub „otoka”. Sredina i rub „otoka” određeni su vizualno.

Tablica 16. Rezultati mjerenja visine otoka za uzorak PLA/PE-HD 80/20 pripremljen u ekstruderu

	3D prikaz	Točke mjerenja visine otoka	Rezultat mjerenja visine otoka po cijelom profilu	Kontaktni kut (KK) Visina otoka (z)
E 400 s + T 30 min				<p>KK: $105,8^\circ \pm 1,9^\circ$ z = $0,5250 \mu\text{m}$</p>
E 800 s + T 30 min				<p>KK: $100,3^\circ \pm 1,5^\circ$ z = $0,2135 \mu\text{m}$</p>

	3D prikaz	Točke mjerenja visine otoka	Rezultat mjerenja visine otoka po cijelom profilu	Kontaktni kut (KK) Visina otoka (z)
E 1600 s + T 30 min				KK: $99,3^\circ \pm 1,4^\circ$ z = $0,1978 \mu\text{m}$
E 4000 s + T 30 min				KK: $113,7^\circ \pm 1,6^\circ$ z = $1,0075 \mu\text{m}$

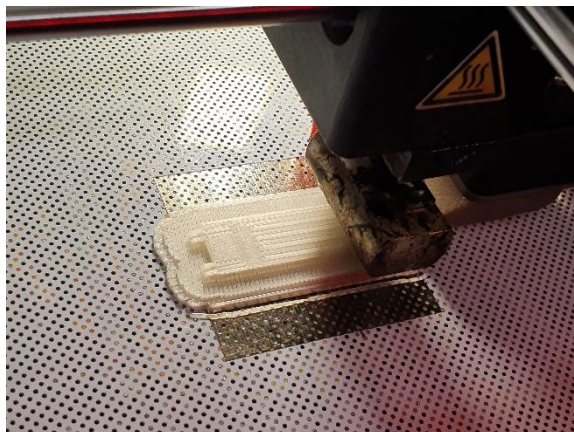
Visine „otoka” izmjerene su u rasponu od 0,1978 μm do 1,0075 μm , što ne odstupaju od prethodnih istraživanja u kojima se pokazalo da su kontaktne kutove koji se mogu dovesti u vezu s hidrofobnosti postizali „otoci” visine 0,2 μm [16], odnosno stupčaste strukture visine do 30 μm [70]. Također, prikažu li se na istom grafu izmjereni kontaktni kutovi i visine „otoka”, uočava se isti trend (Slika 71.). Uzorcima s višim „otocima” izmjereni su i viši kontaktni kutovi. Time su potvrđeni i zaključci prethodnih istraživanja da hidrofobnost površine ovisi i o visini „otoka”.



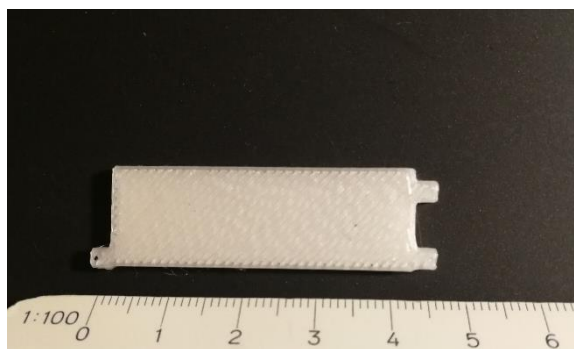
Slika 71. Trend promjene kontaktnoga kuta i visine „otoka” u odnosu na primijenjenu obradu – uzorak PLA/PE-HD 80/20 (E – obrada jetkanjem u s, T – prevlačenje CF_x -om u min, KK – kontaktni kut, z – visina „otoka” u μm)

5.3. Proizvodnja mikroreaktora tehnikom 3D-ispisa

U svrhu je dokazivanja mogućnosti primjene polimerne mješavine PLA/PE-HD 90/10 za proizvodnju mikroreaktora tehnikom 3D-ispisa na 3D-pisaču proizveden mikroreaktor dimenzija 48 mm x 14 mm x 3 mm. Mikroreaktor u procesu proizvodnje i proizvedeni mikroreaktor prikazani su na Slika 72. i Slika 73. S obzirom na to da je mikroreaktor izrađen od neprozirne polimerne mješavine te u konačnom obliku nije moguće vidjeti mikrokanale unutar reaktora, dodatno je proizvedena četvrtina mikroreaktora s otvorenom gornjom površinom na kojoj su vidljivi mikrokanali (Slika 74.).



Slika 72. Proces proizvodnje mikroreaktora proizvedenoga 3D-ispisom



Slika 73. Mikroreaktor proizveden 3D-ispisom od polimerne mješavine PLA/PE-HD



Slika 74. Dio mikroreaktora s vidljivim mikrokanalima

Ključnim se faktorom dobrog ispisa pokazala debljina, tj. promjer korištenoga filameta. Tijekom 3D-ispisa dolazilo je do prestanka izlaska materijala iz mlaznice pisača, zbog čega se stvarao prazan prostor u slojevima mikroreaktora koji je trebao biti u cijelosti ispunjen. Kako bi se utvrdili razlozi ovakvoga lošega ispisa, mijenjane su postavke ispisa (različite debljine sloja ispisa – 0,14 mm i 0,19 mm, različite temperature ekstrudiranja – 207 °C, 220 °C, 225 °C te 230 °C) te je u konačnici utvrđeno kako probleme uzrokuje nepravilno uvlačenje filameta u 3D-pisač koje je posljedica odstupanja u promjeru filameta.

Utvrđeno je da uređaj pruža kontinuiran ispis jedino s filamentom promjera $1,70 \text{ mm} \pm 0,10 \text{ mm}$, zbog čega su iznimno važni uvjeti i kontrola proizvodnje filameta.

Pri proizvodnji je filameta u ekstruderu *Noztek Pro* utvrđeno da je promjer izlaznoga filameta u rasponu od 1,40 mm do 2,10 mm. Kako bi se dobio potrebniji uži raspon, proizvodnja je filameta provedena pri različitim temperaturama, a u svim je slučajevima izlaz filameta iz ekstrudera proveden slobodnim padom. Mjerenje je promjera filameta provedeno digitalnom pomičnom mjerkom na svakih cca 0,5 cm filameta. Pokazalo se da se izlazni filament željenoga promjera od 1,60 mm do 2,00 mm dobiva pri temperaturi od 160 °C. Rezultati su istraživanja prikazani u Tablica 17.

Tablica 17. Rezultati mjerenja promjera filameta izrađenoga od PLA/PE-HD 90/10 pri različitim temperaturama ekstrudiranja

Temperatura pripreme	Promjer filameta
165 °C	1,40 mm – 1,60 mm
163 °C	1,50 mm – 1,60 mm
160 °C	1,60 mm – 2,00 mm
157 °C	1,70 mm – 2,10 mm

Zaključno, ovim se pokusom pokazalo da je polimernu mješavinu PLA/PE-HD 90/10 moguće primijeniti u proizvodnji mikroreaktora tehnikom 3D-ispisa. Isti rezultati očekuju se i za druge polimerne mješavine ispitane u ovom radu, no za optimiranje procesa proizvodnje filameta i mogućnosti 3D-ispisa s njima potrebna su daljnja istraživanja.

6. ZAKLJUČAK

Glavni je cilj ovoga rada i istraživanja bilo razvijanje novih materijala za izradu mikroreaktora aditivnom proizvodnjom (3D-ispisom) kojima će se moći regulirati, odnosno povećati hidrofobnost površine. U tu svrhu postavljeni su ciljevi:

- istražiti utjecaje uvjeta pripreme polimernih mješavina na mehanička i toplinska svojstva te morfologiju višefaznih polilaktidnih i akrilonitril/butadien/stirenskih polimernih mješavina
- istražiti utjecaj morfologije na mehanička i toplinska svojstva materijala u promatranim sustavima
- istražiti mogućnosti modifikacije hidrofobnosti površine za dvokomponentne polimerne mješavine koje je moguće primijeniti u aditivnoj proizvodnji.

Na temelju proučene literature i prethodnih istraživanja postavljene su hipoteze ovoga istraživanja:

- Uvjeti pripreme polimernih mješavina utječu na izgled dvofazne morfologije, što se odražava i na mehanička svojstva materijala.
- Tehnika miješanja polimerne mješavine nema utjecaja na hidrofobnost površine.
- Tehnikom je selektivnoga jetkanja induktivno spregnutom plazmom i obradom površine fluorougljicima moguće regulirati hidrofobnost površina polimernih mješavina PLA/PE-LD i PLA/PE-HD, odnosno ABS/PE-LD i ABS/PE-HD.

Nakon provedenoga istraživanja, a u skladu s postavljenim hipotezama, donose se zaključci kako slijedi.

6.1. Pojedinačni zaključci

6.1.1. Utjecaji uvjeta pripreme polimernih mješavina na mehanička i na toplinska svojstva te morfologiju polimernih mješavina

Provedena istraživanja na uzorcima čistih polimera i polimernih mješavina s udjelom polimera 90/10 pokazala su da su komponente u polimernim mješavinama PLA/PE-LD, PLA/PE-HD, ABS/PE-LD i ABS/PE-HD nemješljive. Pri tome mješljivost ne ovisi o načinu pripreme polimernih mješavina (ekstruder vs. gnjetilica) niti o temperaturi pripreme. Pregledom SEM mikrografija kod svih je promatranih sustava (PLA/PE-LD, PLA/PE-HD, ABS/PE-LD i ABS/PE-HD) utvrđeno postojanje dviju faza – domene PE-LD-a i PE-HD-a, dispergirane su u matricama PLA i ABS. U polimernim je mješavinama s PLA-om domena PE-LD nejednoliko dispergirana u matrici, a veličina domena PE-LD-a kreće se u rasponu od 2 μm do 15 μm , pri čemu je najučestalija u populaciji domena veličine 4 μm . Procjenom je adhezije između domene i matrice zaključeno kako je riječ o lošoj adheziji. S druge strane, PE-HD se jednoliko raspodjeljuje u matrici PLA te se veličina domena PE-HD kreće u nešto užem rasponu (od 1 μm do 10 μm), pri čemu je najučestalija u populaciji domena veličine 2 μm . Procjenom adhezije, također, može se reći kako je riječ o lošoj adheziji između dispergiranih domena i matrice. Kod ABS/PE-LD najučestalija u populaciji jest domena veličine 4 μm , a veličina se domena kreće u rasponu od 2 μm do 40 μm . Uzorak ABS/PE-HD pokazuje uži raspon veličine domena (od 2 μm do 10 μm), pri čemu je najučestalija u populaciji domena veličine 5 μm . Za razliku od uzoraka s PLA domene unutar matrice formiraju jajolike oblike i uočava se vrlo slaba adhezija. Pokazalo se da morfologija polimernih mješavina ne ovisi o načinu pripreme polimernih mješavina niti o temperaturi pripreme.

Rezultati su ispitivanja mehaničkih svojstava polimernih mješavina pokazali očekivane rezultate – polimerna mješavina pokazuje svojstva razmjerno udjelu polimera u mješavini, tj. svojstva su sličnija onom polimeru kojega u polimernoj mješavini ima više. Također, pokazalo se da način pripreme (ekstruzija ili gnjetenje) u nezatnoj mjeri utječe na vrijednosti mehaničkih svojstava polimernih mješavina.

Utjecaj je temperature pripreme na mehanička svojstva ispitan samo na sustavu s PLA-om te su mehanička svojstva pokazala isti trend za obje temperature pripreme. Stoga se može

zaključiti da viša temperatura pripreme ne utječe značajno na mehanička svojstva polimernih mješavina.

6.1.2. Utjecaj morfologije na mehanička i toplinska svojstva materijala u promatranim sustavima

Dobivenim SEM mikrografijama i rezultatima ispitivanja mehaničkih svojstava pokazalo se da raspodjela veličina dispergirane faze u matrici ima najveći utjecaj na mehanička svojstva polimernih mješavina. Bolja mehanička svojstva pokazale su polimerne mješavine s užim rasponom veličine domena.

6.1.3. Mogućnost modifikacije hidrofobnosti površine za dvokomponentne polimerne mješavine koje je moguće primijeniti u aditivnoj proizvodnji

Provedenim istraživanjem pokazalo se da je površinu polimernih mješavina s PLA-om moguće značajno modificirati ICP-jetkanjem i prevlačenjem fluorougljicima. Obradom je površine PLA/PE-HD 90/10 postignut kontaktni kut za 36° veći od kontaktnoga kuta izmjenjenoga na neobrađenoj površini. Također, pokazalo se da površine s visokim kontaktnim kutovima (> 120°) pokazuju „strukturu otoka” na površini. Izmjerene visine „otoka” ne odstupaju od prethodnih istraživanja, a uzorcima s višim „otocima” izmjereni su i viši kontaktni kutovi, čime je potvrđeno kako hidrofobnost površine ovisi i o visini „otoka”. Nadalje, otkriveno je da duže vrijeme jetkanja ima značajan utjecaj na vrijednosti kontaktnoga kuta, kao i na površinsku morfologiju polimernih mješavina s PLA-om, dok duže vrijeme prevlačenja fluorougljicima uglavnom nema značajnoga utjecaja na karakteristike površine.

Za razliku od polimernih mješavina s PLA-om pokazalo se da površinu polimernih mješavina s ABS-om nije moguće značajno mijenjati ICP-jetkanjem i prevlačenjem fluorougljicima pri ispitanim uvjetima obrade. Na površinama ovih polimernih mješavina ne uočava se značajna promjena, ne javljaju se „strukture otoka” niti se postiže značajno povećanje kontaktnoga kuta u odnosu na neobrađeni uzorak.

6.1.4. Mogućnost proizvodnje mikroreaktora tehnikom 3D-ispisa

Dodatno je istraživanje mogućnosti proizvodnje mikroreaktora tehnikom 3D-ispisa pokazalo da je konkretnu polimernu mješavinu PLA/PE-HD 90/10 (koja je pokazala i najbolje

mogućnosti modifikacije svojstva hidrofobnosti površine) moguće primijeniti u proizvodnji mikroreaktora tehnikom 3D-ispisa. Isti se rezultati očekuju i za druge polimerne mješavine ispitane u ovom radu, no za optimiranje procesa proizvodnje filameta i mogućnosti 3D-ispisa s njima potrebna su daljnja istraživanja.

6.2. Opći zaključak prema postavljenim hipotezama

H1. Uvjeti pripreme polimernih mješavina utječu na izgled dvofazne morfologije, što se odražava i na mehanička svojstva materijala.

Hipoteza da uvjeti pripreme polimernih mješavina utječu na izgled dvofazne morfologije, što se odražava i na mehanička svojstva materijala djelomično je potvrđena. Uvjeti pripreme (način miješanja i temperatura pripreme) u neznatnoj mjeri utječu na vrijednosti mehaničkih svojstava polimernih mješavina. Morfologija polimernih mješavina ne ovisi o načinu pripreme polimernih mješavina niti o temperaturi pripreme, već o izboru polimera.

H2. Tehnika miješanja polimerne mješavine nema utjecaja na hidrofobnost površine.

Hipoteza da tehnika miješanja polimerne mješavine nema utjecaja na hidrofobnost površine je potvrđena.

H3. Tehnikom selektivnoga jetkanja induktivno spregnutom plazmom i obradom površine fluorougljicima moguće je regulirati hidrofobnost površina polimernih mješavina PLA/PE-LD i PLA/PE-HD, odnosno ABS/PE-LD i ABS/PE-HD.

Hipoteza da je tehnikom selektivnoga jetkanja induktivno spregnutom plazmom i obradom površine fluorougljicima moguće regulirati hidrofobnost površina polimernih mješavina PLA/PE-LD i PLA/PE-HD, odnosno ABS/PE-LD i ABS/PE-HD djelomično je potvrđena.

Navedenim je tehnikama moguće regulirati hidrofobnost površina polimernih mješavina PLA/PE-LD i PLA/PE-HD tako da se dobije kontaktni kut i do 36° veći od kontaktnoga kuta koji su imale neobrađene površine. Međutim, pri ispitanim uvjetima obrade nije moguće regulirati hidrofobnost površina polimernih mješavina ABS/PE-LD i ABS/PE-HD te su potrebna daljnja istraživanja u ovom području.

7. LITERATURA

- [1] Z. Hajdari Gretić, T. Rahelić, D. Vrsaljko, Materijali za izradu mikroreaktora, *Kem. Ind.* 66 (2017) 633–640.
- [2] The Free Beginner's Guide, (n.d.). <http://3dprintingindustry.com/3d-printing-basics-free-beginners-guide> (pristup 5. listopada 2019).
- [3] M. Vert, I. Dos Santos, S. Ponsart, N. Alauzet, J.-L. Morgat, J. Coudane, H. Garreau, Degradable polymers in a living environment: where do you end up?, *Polym. Int.* 51 (2002) 840–844.
- [4] M. Yao, H. Deng, F. Mai, K. Wang, Q. Zhang, F. Chen, Q. Fu, Modification of poly(lactic acid)/poly(propylene carbonate) blends through melt compounding with maleic anhydride, *Express Polym. Lett.* 5 (2011) 937–949.
- [5] N. Ployetchara, P. Suppakul, D. Atong, C. Pechyen, Blend of Polypropylene/Poly(lactic acid) for Medical Packaging Application: Physicochemical, Thermal, Mechanical, and Barrier Properties, *Energy Procedia.* 56 (2014) 201–210.
- [6] H. Tsuji, Y. Ikada, Blends of isotactic and atactic poly(lactide)s: 2. Molecular-weight effects of atactic component on crystallization and morphology of equimolar blends from the melt, *Polymer (Guildf).* 37 (1996) 595–602.
- [7] J.W. Park, S.S. Im, S.H. Kim, Y.H. Kim, Biodegradable polymer blends of poly(L-lactic acid) and gelatinized starch, *Polym. Eng. Sci.* 40 (2000) 2539–2550.
- [8] R.E. Drumright, P.R. Gruber, D.E. Henton, Polylactic Acid Technology, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1841–1846.
- [9] J.W. Park, S.S. Im, Miscibility and morphology in blends of poly(l-lactic acid) and poly(vinyl acetate-co-vinyl alcohol), *Polymer (Guildf).* 44 (2003) 4341–4354.
- [10] G. Yamauchi, J.D. Miller, H. Saito, K. Takai, T. Ueda, H. Takazawa, H. Yamamoto, S. Nishii, Wetting characteristics of newly developed water-repellent material, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 116 (1996) 125–134.
- [11] K. Tadanaga, N. Katata, T. Minami, Super-Water-Repellent Al₂O₃ Coating Films with

- High Transparency, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (2005) 1040–1042.
- [12] A. Hozumi, O. Takai, Preparation of ultra water-repellent films by microwave plasma-enhanced CVD, *Thin Solid Films.* 303 (1997) 222–225.
- [13] H. Sasaki, M. Shouji, Control of Hydrophobic Character of Super-water-repellent Surface by UV Irradiation, *Chem. Lett.* 27 (1998) 293–294.
- [14] J.P. Youngblood, T.J. McCarthy, Ultrahydrophobic Polymer Surfaces Prepared by Simultaneous Ablation of Polypropylene and Sputtering of Poly(tetrafluoroethylene) Using Radio Frequency Plasma, *Macromolecules.* 32 (1999) 6800–6806.
- [15] T. Hirotsu, M. Castillo, K. Nakayama, S. Tsuruta, H. Suzuki, Surface wetting phenomena of plasma polymer-coated sheets of poly(l-lactic acid)/poly(butylene succinate), *Thin Solid Films.* 515 (2007) 4125–4129.
- [16] D. Vrsaljko, I. Grčić, C. Guyon, G. Schelcher, M. Tatoulian, Designing Hydrophobicity of the PLA Polymer Blend Surfaces by ICP Etching, *Plasma Process. Polym.* 13 (2016) 869–878.
- [17] K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, M. Baerns, Chemistry in Microstructured Reactors, *Angew. Chemie Int. Ed.* 43 (2004) 406–446.
- [18] W. Löhder, L. Bergann, Akademie der Wissenschaften der DDR, DD 246257 A1, 1986.
- [19] X. Yao, Y. Zhang, L. Du, J. Liu, J. Yao, Review of the applications of microreactors, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 47 (2015) 519–539.
- [20] J. Yoshida, A. Nagaki, T. Iwasaki, S. Suga, Enhancement of Chemical Selectivity by Microreactors, *Chem. Eng. Technol.* 28 (2005) 259–266.
- [21] T. Inoue, K. Ohtaki, J. Adachi, M. Lu, S. Murakami, Direct synthesis of hydrogen peroxide using glass fabricated microreactor – Multichannel operation and catalyst comparison, *Catal. Today.* 248 (2015) 169–176.
- [22] A. Schuster, K. Sefiane, J. Ponton, Multiphase mass transport in mini/micro-channels microreactor, *Chem. Eng. Res. Des.* 86 (2008) 527–534.

- [23] K.A. Alfadhel, M. V. Kothare, Microfluidic modeling and simulation of flow in membrane microreactors, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 2911–2926.
- [24] A. Šalić, A. Tušek, Z. Kurtanjek, B. Zelić, Mikroreaktori, *Kem. Ind.* 59 (2010) 227–248.
- [25] P.L. Suryawanshi, S.P. Gumfekar, B.A. Bhanvase, S.H. Sonawane, M.S. Pimplapure, A review on microreactors: Reactor fabrication, design, and cutting-edge applications, *Chem. Eng. Sci.* 189 (2018) 431–448.
- [26] Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997, str. 349-350.
- [27] J.J. Brandner, Fabrication of Microreactors Made from Metals and Ceramic, in: *Microreactors Org. Chem. Catal.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013, pp. 35–51.
- [28] H. Becker, U. Heim, Hot embossing as a method for the fabrication of polymer high aspect ratio structures, *Sensors Actuators A Phys.* 83 (2000) 130–135.
- [29] H. Becker, W. Dietz, P. Dannberg, Microfluidic Manifolds by Polymer Hot Embossing for μ -Tas Applications, in: *Micro Total Anal. Syst. '98*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1998: pp. 253–256.
- [30] H. Becker, Polymer microfluidic devices, *Talanta.* 56 (2002) 267–287.
- [31] L.E. Locascio, C.E. Perso, C.S. Lee, Measurement of electroosmotic flow in plastic imprinted microfluid devices and the effect of protein adsorption on flow rate, *J. Chromatogr. A.* 857 (1999) 275–284.
- [32] S.A. Soper, S.M. Ford, S. Qi, R.L. McCarley, K. Kelly, M.C. Murphy, Peer Reviewed: Polymeric Microelectromechanical Systems., *Anal. Chem.* 72 (2000) 642 A-651 A.
- [33] ASTM International, ISO / ASTM 52900-15 Standard Terminology for Additive Manufacturing – General Principles – Terminology, (2015).
- [34] M. Javaid, A. Haleem, Using additive manufacturing applications for design and development of food and agricultural equipments, *Int. J. Mater. Prod. Technol.* 58 (2019) 225-238.

- [35] J.-P. Kruth, M.C. Leu, T. Nakagawa, Progress in Additive Manufacturing and Rapid Prototyping, CIRP Ann. 47 (1998) 525–540.
- [36] M. Burns, Automated fabrication : improving productivity in manufacturing, Englewood Cliffs, N.J. : PTR Prentice Hall, 1993.
- [37] K. Rajaguru, T. Karthikeyan, V. Vijayan, Additive manufacturing – State of art, Mater. Today Proc. (2019) pp 1-6.
- [38] M. Šercer, D. Godec, P. Ana, Additive Technologies for the SMEs, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [39] T. Hagiwara, Recent progress of photo-resin for rapid prototyping, “Resin for stereolithography,” (n.d.). <http://www.thagiwara.jp/rp-resin/IUPAC/iupac2000.html> (pristup 30. studenog 2019.).
- [40] A. Bellini, S. Gućeri, M. Bertoldi, Liquefier Dynamics in Fused Deposition, J. Manuf. Sci. Eng. 126 (2004) 237–246.
- [41] N. Guo, M.C. Leu, Additive manufacturing: technology, applications and research needs, Front. Mech. Eng. 8 (2013) 215–243.
- [42] A. Gatto, E. Bassoli, L. Denti, L. Iuliano, P. Minetola, Multi-disciplinary approach in engineering education: learning with additive manufacturing and reverse engineering, Rapid Prototyp. J. 21 (2015) 598–603.
- [43] S. Bin Maidin, I. Campbell, E. Pei, Development of a design feature database to support design for additive manufacturing, Assem. Autom. 32 (2012) 235–244.
- [44] A. Haleem, M. Javaid, 3D printed medical parts with different materials using additive manufacturing, Clin. Epidemiol. Glob. Heal. (2019) 215-223.
- [45] A.K. Au, W. Lee, A. Folch, Mail-order microfluidics: evaluation of stereolithography for the production of microfluidic devices, Lab Chip. 14 (2014) 1294–1301.
- [46] A.J.L. Morgan, L. Hidalgo San Jose, W.D. Jamieson, J.M. Wymant, B. Song, P. Stephens, D.A. Barrow, O.K. Castell, Simple and Versatile 3D Printed Microfluidics Using Fused Filament Fabrication, PLoS One. 11 (2016) e0152023..

- [47] P.J. Kitson, M.H. Rosnes, V. Sans, V. Dragone, L. Cronin, Configurable 3D-Printed millifluidic and microfluidic ‘lab on a chip’ reactionware devices, *Lab Chip*. 12 (2012) 3267-3271.
- [48] D. Godec, B. Šantek, R. Ludwig, M. Andlar, I. Rezić, F. Ivušić, A. Pilipović, D. Oros, T. Rezić, M. Šercer, Microreactor Production by PolyJet Matrix 3D-Printing Technology, *Food Technol. Biotechnol.* 57 (2019) 272–281.
- [49] M. Lukić, T. Rahelić, D. Vrsaljko, Cijevni milireaktori izrađeni aditivnom proizvodnjom, *Kem. u Ind.* 67 (2018) P95–P106.
- [50] *The Ultimate Guide to 3D Printing - 2014*, Dennis Publishing Ltd., London, 2014, str. 16.
- [51] Market Study: Engineering Plastics (2nd ed.), (n.d.). <https://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/engineering-plastics/> (pristup 19. listopada 2019.)..
- [52] G.E. Luckachan, C.K.S. Pillai, Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives, *J. Polym. Environ.* 19 (2011) 637–676.
- [53] Z. Hrnjak-Murgić, *Prirodni i sintetski polimeri*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2004.
- [54] Y. V. Vazquez, S.E. Barbosa, Compatibilization of HIPS/ABS blends from WEEE by using Styrene-Butadiene Rubber (SBR), *J. Environ. Manage.* 217 (2018) 381–390.
- [55] J.P. Cosas Fernandes, L.D.C. Castro, V.H. Mareau, L.A. Pessan, L. Gonon, New insights on the compatibilization of PA6/ABS blends: A co-localized AFM-Raman study, *Polymer (Guildf)*. 146 (2018) 151–160.
- [56] A. Rigoussen, P. Verge, J.-M. Raquez, Y. Habibi, P. Dubois, In-depth investigation on the effect and role of cardanol in the compatibilization of PLA/ABS immiscible blends by reactive extrusion, *Eur. Polym. J.* 93 (2017) 272–283.
- [57] D. Hirayama, C. Saron, Morphologic and mechanical properties of blends from recycled acrylonitrile-butadiene-styrene and high-impact polystyrene, *Polymer (Guildf)*. 135 (2018) 271–278.

- [58] D. Vrsaljko, D. Macut, V. Kovačević, Potential role of nanofillers as compatibilizers in immiscible PLA/LDPE Blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) n/a-n/a.
- [59] D. Vrsaljko, Studij fenomena međupovršina u kompozitima i polimernim mješavinama, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, 2008, str. 6-8.
- [60] N.J. Shirtcliffe, G. McHale, S. Atherton, M.I. Newton, An introduction to superhydrophobicity, *Adv. Colloid Interface Sci.* 161 (2010) 124–138.
- [61] R.J. Good, Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review, *J. Adhes. Sci. Technol.* 6 (1992) 1269–1302.
- [62] M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces, *Langmuir.* 16 (2000) 5754–5760.
- [63] B. Krasovitski, A. Marmur, Drops Down the Hill: Theoretical Study of Limiting Contact Angles and the Hysteresis Range on a Tilted Plate, *Langmuir.* 21 (2005) 3881–3885.
- [64] R.N. Wenzel, Surface Roughness and Contact Angle., *J. Phys. Colloid Chem.* 53 (1949) 1466–1467.
- [65] A.B.D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.* 40 (1944) 546–551.
- [66] A.B.D. Cassie, Contact angles, *Discuss. Faraday Soc.* 3 (1948) 11–16.
- [67] G. McHale, N.J. Shirtcliffe, M.I. Newton, Super-hydrophobic and super-wetting surfaces: Analytical potential?, *Analyst.* 129 (2004) 284–287.
- [68] S. Wang, L. Jiang, Definition of Superhydrophobic States, *Adv. Mater.* 19 (2007) 3423–3424.
- [69] W. Barthlott, C. Neinhuis, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta.* 202 (1997) 1–8.
- [70] Y.C. Jung, B. Bhushan, Contact angle, adhesion and friction properties of micro-and nanopatterned polymers for superhydrophobicity, *Nanotechnology.* 17 (2006) 4970–

- 4980.
- [71] H. Murase, T. Fujibayashi, Characterization of molecular interfaces in hydrophobic systems, *Prog. Org. Coatings*. 31 (1997) 97–104.
- [72] R.E.J. Johnson, R.H. Dettre, Contact Angle Hysteresis - I. Study of and idealized rough surface, *Adv. Chem.* 43 (1963) 112–135.
- [73] H.F. Hoefnagels, D. Wu, G. de With, W. Ming, Biomimetic Superhydrophobic and Highly Oleophobic Cotton Textiles, *Langmuir*. 23 (2007) 13158–13163.
- [74] F.L. Huang, Q.F. Wei, W.Z. Xu, Q. Li, Preparation and characterizations of PTFE gradient nanostructure on silk fabric, *Surf. Rev. Lett.* 14 (2007) 547–551.
- [75] X. Zhang, M. Jin, Z. Liu, D.A. Tryk, S. Nishimoto, T. Murakami, A. Fujishima, Superhydrophobic TiO₂ Surfaces: Preparation, Photocatalytic Wettability Conversion, and Superhydrophobic–Superhydrophilic Patterning, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 14521–14529.
- [76] N.D. Boscher, P. Choquet, D. Duday, S. Verdier, Chemical compositions of organosilicon thin films deposited on aluminium foil by atmospheric pressure dielectric barrier discharge and their electrochemical behaviour, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2010) 2438–2448.
- [77] E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, H. Zhou, Superhydrophobic Perpendicular Nanopin Film by the Bottom-Up Process, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 13458–13459.
- [78] X. Zhang, F. Shi, X. Yu, H. Liu, Y. Fu, Z. Wang, L. Jiang, X. Li, Polyelectrolyte Multilayer as Matrix for Electrochemical Deposition of Gold Clusters: Toward Super-Hydrophobic Surface, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 3064–3065.
- [79] M.E. Buck, S.C. Schwartz, D.M. Lynn, Superhydrophobic Thin Films Fabricated by Reactive Layer-by-Layer Assembly of Azlactone-Functionalized Polymers, *Chem. Mater.* 22 (2010) 6319–6327.
- [80] K. Ramaratnam, V. Tsyalkovsky, V. Klep, I. Luzinov, Ultrahydrophobic textile surface via decorating fibers with monolayer of reactive nanoparticles and non-fluorinated polymer, *Chem. Commun.* (2007) 4510–4512.

- [81] X. Zhang, H. Kono, Z. Liu, S. Nishimoto, D.A. Tryk, T. Murakami, H. Sakai, M. Abe, A. Fujishima, A transparent and photo-patternable superhydrophobic film, *Chem. Commun.* (2007) 4949-4951.
- [82] R. Jafari, S. Asadollahi, M. Farzaneh, Applications of Plasma Technology in Development of Superhydrophobic Surfaces, *Plasma Chem. Plasma Process.* 33 (2013) 177–200.
- [83] B. Balu, V. Breedveld, D.W. Hess, Fabrication of “Roll-off” and “Sticky” Superhydrophobic Cellulose Surfaces via Plasma Processing, *Langmuir.* 24 (2008) 4785–4790.
- [84] P. Favia, G. Cicala, A. Milella, F. Palumbo, P. Rossini, R. D’Agostino, Deposition of super-hydrophobic fluorocarbon coatings in modulated RF glow discharges, *Surf. Coatings Technol.* 169–170 (2003) 609–612.
- [85] K.D. Weltmann, E. Kindel, T. von Woedtke, M. Hähnel, M. Stieber, R. Brandenburg, Atmospheric-pressure plasma sources: Prospective tools for plasma medicine, *Pure Appl. Chem.* 82 (2010) 1223–1237.
- [86] P.K. Chu, S. Qin, C. Chan, N.W. Cheung, L.A. Larson, Plasma immersion ion implantation—a fledgling technique for semiconductor processing, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 17 (1996) 207–280.
- [87] P.N. Dave, A.K. Joshi, Plasma pyrolysis and gasification of plastics waste - A review, *J. Sci. Ind. Res. (India).* 69 (2010) 177–179.
- [88] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince, Atmospheric pressure plasmas: A review, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 61 (2006) 2–30.
- [89] A. Grill, *Cold plasma in materials fabrication : from fundamentals to applications*, IEEE Press, New York: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1994.
- [90] B. Chapman, *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*, John Wiley & Sons, New York, NY, 1980.
- [91] T. Takahashi, Y. Hirano, Y. Takasawa, T. Gowa, N. Fukutake, A. Oshima, S. Tagawa, M. Washio, Change in surface morphology of polytetrafluoroethylene by reactive ion

- etching, *Radiat. Phys. Chem.* 80 (2011) 253–256.
- [92] B. Cortese, H. Morgan, Controlling the Wettability of Hierarchically Structured Thermoplastics, *Langmuir*. 28 (2012) 896–904.
- [93] A. Milella, R. Di Mundo, F. Palumbo, P. Favia, F. Fracassi, R. D’Agostino, Plasma Nanostructuring of Polymers: Different Routes to Superhydrophobicity, *Plasma Process. Polym.* 6 (2009) 460–466.
- [94] R. Di Mundo, F. Palumbo, R. D’Agostino, Nanotexturing of Polystyrene Surface in Fluorocarbon Plasmas: From Sticky to Slippery Superhydrophobicity, *Langmuir*. 24 (2008) 5044–5051.
- [95] K. Kato, Electron microscope studies on the etching of ABS mouldings for electroplating, *Polymer (Guildf)*. 9 (1968) 419–424.
- [96] A.P. Kurek, M.E.R. Dotto, P.H.H. de Araújo, N. Sellin, Evaluation of the etching and chrome plating on the ABS, PVC, and PVC/ABS blends surface, *J. Appl. Polym. Sci.* 134 (2017) 44571–44581.
- [97] S. Chen, Q. Zhu, Y. Zhao, J. He, G. Wang, KMnO₄-system etching process and electroless nickel plating on ABS, *Mater. Corros.* 70 (2019) 720–725. doi:10.1002/maco.201810485.
- [98] X. Han, G. Wang, J. He, J. Guan, Y. He, Influence of temperature on the surface property of ABS resin in KMnO₄ etching solution, *Surf. Interface Anal.* 51 (2019) 177–183.
- [99] W.S. Chow, S.K. Lok, Thermal properties of poly(lactic acid)/organo-montmorillonite nanocomposites, *J. Therm. Anal. Calorim.* 95 (2009) 627–632.
- [100] E. Govorčin Bajsić, *Polimerne mješavine*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012, str. 21–25.
- [101] D. Li, Y. Jiang, S. Lv, X. Liu, J. Gu, Q. Chen, Y. Zhang, Preparation of plasticized poly (lactic acid) and its influence on the properties of composite materials, *PLoS One*. 13 (2018) e0193520.
- [102] T. Tabi, I.E. Sajo, F. Szabo, A.S. Luyt, J.G. Kovacs, Crystalline structure of annealed

- polylactic acid and its relation to processing, *Express Polym. Lett.* 4 (2010) 659–668.
- [103] S. Aid, A. Eddhahak, Z. Ortega, D. Froelich, A. Tcharkhtchi, Experimental study of the miscibility of ABS/PC polymer blends and investigation of the processing effect, *J. Appl. Polym. Sci.* 134 (2017) 44975.
- [104] V. Lovinčić Milovanović, I. Hajdinjak, I. Lovriša, D. Vrsaljko, The influence of the dispersed phase on the morphology, mechanical and thermal properties of PLA/PE-LD and PLA/PE-HD polymer blends and their nanocomposites with TiO₂ and CaCO₃, *Polym. Eng. Sci.* 59 (2019) 1395–1408.
- [105] W. Hoogsteen, A.R. Postema, A.J. Pennings, G. Ten Brinke, P. Zugenmaier, Crystal structure, conformation and morphology of solution-spun poly(L-lactide) fibers, *Macromolecules.* 23 (1990) 634–642.
- [106] H. Balakrishnan, A. Hassan, M.U. Wahit, Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Polylactic Acid/Linear Low Density Polyethylene Blends, *J. Elastomers Plast.* 42 (2010) 223–239.
- [107] Y. Wang, M.A. Hillmyer, Polyethylene-poly(L-lactide) diblock copolymers: Synthesis and compatibilization of poly(L-lactide)/polyethylene blends, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 39 (2001) 2755–2766.
- [108] K.S. Anderson, M.A. Hillmyer, The influence of block copolymer microstructure on the toughness of compatibilized polylactide/polyethylene blends, *Polymer (Guildf).* 45 (2004) 8809–8823.
- [109] K.S. Anderson, S.H. Lim, M.A. Hillmyer, Toughening of polylactide by melt blending with linear low-density polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 89 (2003) 3757–3768.
- [110] Y.F. Kim, C.N. Choi, Y.D. Kim, K.Y. Lee, M.S. Lee, Compatibilization of immiscible poly(l-lactide) and low density polyethylene blends, *Fibers Polym.* 5 (2004) 270–274.
- [111] G. Singh, H. Bhunia, A. Rajor, R.N. Jana, V. Choudhary, Mechanical properties and morphology of polylactide, linear low-density polyethylene, and their blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 118 (2010) 496–502.
- [112] G. Singh, H. Bhunia, A. Rajor, V. Choudhary, Thermal properties and degradation

characteristics of polylactide, linear low density polyethylene, and their blends, Polym. Bull. 66 (2011) 939–953.

- [113] F. Palumbo, R. Di Mundo, D. Cappelluti, R. D'Agostino, SuperHydrophobic and SuperHydrophilic Polycarbonate by Tailoring Chemistry and Nano-texture with Plasma Processing, Plasma Process. Polym. 8 (2011) 118–126.

ŽIVOTOPIS

Vedrana Lovinčić Milovanović [REDACTED]

[REDACTED] Osnovnoškolsko i gimnazijsko školovanje (Gimnaziju Matije Antuna Relkovića) završila je u Vinkovcima. Godine 1995. upisala je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Diplomski je rad na temu *Termodinamički i kinetički parametri u korozijskom sustavu s inhibitorom* obranila u lipnju 2001. godine pod mentorstvom prof. dr. sc. Marka Rogošića.

Od 2001. godine do danas zaposlena je u realnom sektoru gdje se bavi područjem gospodarenja otpadom i zaštite okoliša te je stručnjak u području javne nabave. U području gospodarenja otpadom objavila je 6 stručnih radova s domaćom i međunarodnom recenzijom te je sudjelovala na 14 domaćih i međunarodnih stručnih skupova na kojima je održala usmena izlaganja. Kao stručnjak za gospodarenje građevnim otpadom bila je član radne skupine pri Europskoj komisiji u ime Republike Hrvatske koja je izrađivala zajednički Protokol o upravljanju građevnim otpadom i ostalim otpadom nastalim rušenjem na razini EU-a.

Doktorski je studij upisala 2015. godine na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, smjer: Kemijsko inženjerstvo i primijenjena kemija, pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Domagoja Vrsaljka. Iz područja istraživanja objavila je 2 znanstvena rada od kojih je 1 u časopisu citiranom u tercijarnim bazama podataka *Web of Science (WoS)* i *Current Contents (CC)*, a 1 u zborniku radova s domaćega znanstvenoga skupa. Sudjelovala je i na četirima domaćim znanstvenim skupovima s usmenim predavanjem/posterom. Tijekom doktorskoga studija sudjelovala je u dvama istraživačkim projektima vezanima uz temu doktorskoga rada: uspostavnom istraživačkom projektu Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom *Razvoj materijala za 3D-tisak mikroreaktora* te bilateralnom projektu hrvatsko-francuskoga programa *Cogito* u suradnji s *Institut de Recherche de Chimie Paris* pod nazivom *Plasma technology for the development of polymeric materials for catalytic microreactors*.