

Toplinska svojstva i stabilnost polimera

Novak, Matija

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:043091>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-20**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Matija Novak

TOPLINSKA SVOJSTVA I STABILNOST POLIMERA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2021.

Zahvaljujem se mentorici, prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević i ostalim suradnicima sa Zavoda za inženjerstvo površina polimernih materijala na ugodnoj radnoj atmosferi, strpljenju i stručnim savjetima kojima su mi pomogli prilikom izrade ovog rada.

Najveće hvala obitelji na pruženoj podršci, razumijevanju i vjeri u moj uspjeh te veliko hvala kolegama i prijateljima bez kojih ovi studentski dani ne bi prošli tako zabavno.

SAŽETAK

U ovom radu ispitivana su toplinska svojstva i toplinska stabilnost polimera: EPDM, PE-HD, PP, PVC, PVAc, PS, PPE, EVA, SAN, ABS-a te Dobeckan poliesterske smole. Polimeri su bili podijeljeni u tri grupe: s obzirom na oblik makromolekule (EPDM, PE-HD i Dobeckan), s obzirom na supstituent vodika (PE-HD, PP, PVC, PVAc i PS) te na kopolimere (PPE, EVA, SAN i ABS). Toplinska svojstva određena su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Toplinska stabilnost polimera određena je primjenom termogravimetrijske analize (TGA).

Rezultati analize prve grupe polimera pokazali su kako su EPDM i PE-HD kristalasti, a Dobeckan amorfan polimer. Staklište polimera raste sa stupnjem umreženja polimera, a brzina kristalizacije ovisi o temperaturi kristalizacije. Dobeckan i EPDM razgrađuju se u dva stupnja u odnosu na PE-HD koji se razgrađuje u jednom stupnju. U skladu sa stupnjem kristalnosti i umreženja polimera toplinska stabilnost raste u nizu EPDM<Dobeckan<PE-HD.

Kod druge grupe polimera dobiveni rezultati analize pokazali su da PP kristalizira brže od PE-HD-a zbog veće sklonosti grananju lanaca. PVC, PVAc i PS su amorfni te zbog veće veličine supstituenata vodika na glavnom lancu pokazuju veća staklišta. Veličina supstituenata vodika kod PP-a i PS-a ograničava rotacijsku slobodu lanca što povećava staklišta, dok alifatski acetatni supstituent kod PVAc-a povećava rotacijsko gibanje i limitira pakiranje lanaca čime snižava staklišta u odnosu na PS. Značajno odstupanje od literaturnih vrijednosti pokazuje PVC zbog mogućeg dodatka aditiva u komercijalnom proizvodu. PE-HD i PP toplinski su stabilniji zbog određenog udjela kristalne faze. PE-HD toplinski je najstabilniji u odnosu na ostale polimere zbog jakih primarnih veza, a reaktivne skupine ponavljajućih jedinica PVC-a čine ga toplinski najnestabilnijim u ovoj grupi polimera.

Analiza grupe kopolimera pokazala je da su PPE i EVA kristalaste, a SAN i ABS amorfne građe. EVA zbog većih vrijednosti entalpija sadrži veću količinu kristalne faze u odnosu na PPE. Toplinska svojstva kopolimera između su toplinskih svojstava homopolimera od kojih su sastavljeni. Pojedini kopolimeri zbog prisutnih aditiva i punila pokazuju manje toplinske stabilnosti od njihovih homopolimernih konstituenata.

Ključne riječi: EPDM, PE, PP, PVC, PVAc, PS, PPE, EVA, SAN, ABS, Dobeckan, toplinska svojstva, toplinska stabilnost, struktura polimera.

ABSTRACT

In this work, the thermal properties and thermal stability of EPDM, PE-HD, PP, PVC, PVAc, PS, PPE, EVA, SAN, ABS and Dobeckan polyester resin were investigated. The polymers were divided into three groups: according to the shape of the macromolecule (EPDM, PE and Dobeckan), according to the hydrogen substituent (PE-HD, PP, PVC, PVAc and PS) and the group of copolymers (PPE, EVA, SAN and ABS). Thermal properties were determined via differential scanning calorimetry (DSC). The thermal stability of the polymers was determined using thermogravimetric analysis (TGA).

The results of analysis of the first group of polymers showed that EPDM and PE-HD are crystalline and Dobeckan is an amorphous polymer. The glass transition temperature increases with the degree of crosslinking of the polymer chains and the crystallization rate depends of the temperature of crystallization. In accordance with the degree of crystallinity and crosslinking, the thermal stability increases in the order EPDM<Dobeckan<PE-HD.

In the second group of polymers, the results have showed that PP crystallizes faster than PE-HD due to greater tendency of chain branching. PVC, PVAc and PS are amorphous polymers and, due to a greater size of the hydrogen substituents on the main chain, show higher glass transition temperatures. The size of the substituents in PP and PS limit the rotational freedom of the chain and so increases glass transition temperature, while the aliphatic acetate substituent in PVAc increases the rotational motion and limits the packaging of the chain, thus lowering the glass transition temperature in comparison to PS. Significant deviation from the literature values is shown by PVC, possibly because of the addition of additives in the commercial product. PE-HD and PP are more thermally stable due to a certain proportion of the crystalline phase. PE-HD is thermally the most stable due to strong primary bonds, and reactive groups of repeating units in PVC make it the most thermally unstable in this group of polymers.

Analysis of the third group consisting of copolymers shows that PPE and EVA are crystalline, and SAN and ABS are amorphous. EVA contains a larger amount of crystal due to higher enthalpy values. The thermal properties of copolymers are between thermal properties of the homopolymers of which they are composed. Some copolymers, due to the additives and fillers present, show less thermal stability than their homopolymer constituents.

Key words: EPDM, PE, PP, PVC, PVAc, PS, PPE, EVA, SAN, ABS, Dobeckan, thermal properties, thermal stability, polymer structure.

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Općenito o polimerima	2
2.1.1. Podjela polimernih materijala	3
2.1.2. Struktura polimernih materijala.....	4
2.1.2.1. Veličina makromolekula	4
2.1.2.2. Ponavljajuće jedinice	5
2.1.2.3. Izgled makromolekule	6
2.1.2.4. Konfiguracija.....	8
2.1.2.5. Konformacija.....	10
2.1.3. Nadmolekulna struktura polimera.....	12
2.2. Toplinska svojstva polimera	15
2.2.1. Fazna stanja polimera	16
2.2.1.1. Staklište.....	16
2.2.1.2. Talište.....	17
2.3. Toplinska razgradnja polimera	17
2.3.1. Određivanje toplinskih svojstva polimera.....	19
2.3.1.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	20
2.3.1.2. Termogravimetrijska analiza	22
3. EKSPERIMENTALNI DIO	25
3.1. Materijali	25
3.2. Priprava uzorka	32

3.3. Određivanje toplinskih svojstava polimera tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC).....	33
3.4. Određivanje toplinske razgradnje polimera tehnikom termogravimetrijske analize (TGA).....	34
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	35
4.1. Određivanje toplinskih svojstava polimera.....	35
4.1.1. Utjecaj oblika makromolekule.....	35
4.1.2. Utjecaj supstituenata	38
4.1.3. Utjecaj konstituenta kopolimera	42
4.1. Određivanje toplinske stabilnosti polimera.....	46
4.2.1. Utjecaj oblika makromolekule.....	46
4.2.2. Utjecaj supstituenata	48
4.2.3. Utjecaj konstituenta kopolimera	50
5. ZAKLJUČCI	57
6. LITERATURA	59

1. UVOD

Polimeri su makromolekule, kemijski spojevi vrlo velikih relativnih molekulskih masa koje mogu biti u rasponu od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna. Građeni su od ponavljajućih jedinica koje se nazivaju monomerima odnosno merima (grč. μέρος – meros) što znači dio. Danas se sintetski organski polimeri ubrajaju među najvažnije tehničke materijale i vlakna te su posebno obilježili 20. stoljeće koje se prema njima i naziva „polimerno doba“.¹ O njima se govori kao o „novim“ materijalima jer, uz to što služe kao zamjena za uobičajene materijale (metale, drvo, keramiku i staklo), njihov nagli razvoj ubrzao je napredak mnogih područja ljudskih djelatnosti.

Polimere možemo razvrstati na nekoliko načina prema određenim skupinama, pa tako prema podrijetlu razlikujemo prirodne polimere (pr. celuloza, škrob, svila, vuna, kaučuk, pamuk i biopolimeri) i sintetske polimere koji se dalje dijele prema reakcijskom mehanizmu nastajanja (stupnjeviti i lančani), vrsti ponavljajućih jedinica (homopolimeri i kopolimeri) i prema oblicima makromolekula (linearni, granati, umreženi i trodimenzionalni). Također polimere razlikujemo prema primjenskim svojstvima (poliplasti, elastomeri, vlakna i premazi, ljepila, veziva te funkcionalni polimeri).¹

Polimeri također tvore i posebne, nadmolekulske strukturne oblike, te s obzirom na njihov stupanj središnosti i ponavljanja određenog strukturnog trodimenzionalnog motiva razlikujemo kristalne polimere, amorfne polimere, kristalaste polimere i kapljevite kristale.

S obzirom na temperaturu, kod polimera se mogu uočiti određena fizička stanja koja su drugačija od onih kod jednostavnih molekulnih sustava. Tako se prema ponašanju pri utjecaju vanjske sile i topline polimeri dijele na četiri skupine fizičkih stanja: kristalno, staklasto, viskoelastično ili gumasto te viskofluidno stanje. Ta deformacijska stanja posljedica su gibljivosti segmenata i čitavih makromolekula pod utjecajem topline.

Polimerne tvari podložne su procesima razgradnje, kao posljedica takvih procesa dolazi do pogoršanja određenih svojstava polimera. Izlaganjem polimera toplinskoj razgradnji može se na taj način dobiti uvid u toplinsku stabilnost tih polimera pri različitim temperaturama.

Cilj ovog rada bio je ispitati toplinska svojstva i stabilnost sljedećih polimera: EPDM, PE-HD, PP, PVC, PVAc, PS, PPE, EVA, SAN, ABS-a te Dobeckan poliesterske smole.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Općenito o polimerima

Prema uobičajenoj definiciji polimeri su visokomolekulni spojevi sastavljeni od velikog broja atomskih skupina povezanih kemijskim (kovalentnim) vezama.² *Makromolekula* je molekula u kojoj je velik broj atoma tako organiziran da je ona sastavljena od velikog broja ponavljanih strukturnih jedinica koje se nazivaju *merima*. Naziv *polimer* pri puta je upotrijebio švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius još 1833. godine, nazvavši tako kemijske spojeve koji imaju jednaki sastav a razlikuju se veličinom molekulne mase. Danas se pod pojmom polimer razumijevaju sve sintetski priređene i modificirane prirodne makromolekule. Prvu reakciju polimerizacije u laboratoriju, vjerojatno je proveo berlinski apotekar Eduard Simon 1839., kad je zagrijavanjem uljaste tekućine nastale destilacijom prirodnog balzama, storaksa, koju je nazvao stirolom, dobio krutu, prozirnu masu. Na temelju tog opisa glasoviti je francuski kemičar Marcelin Berthelot 1866. reakciju nastajanja velike, asociirane molekule od većeg broja manjih molekula, nazvao reakcijom *polimerizacije*. Rasprave o građi polimernih molekula vođene su među znanstvenicima tijekom 19. stoljeća sve do 1924., kad je njemački kemičar Hermann Staudinger uveo naziv i pojam *makromolekula*. Postavio je teoriju o polimerima kao visokomolekulnim spojevima spojevima koji nastaju povezivanjem velikog broja niskomolekulnih spojeva, monomera, kovalentnim kemijskim vezama.¹

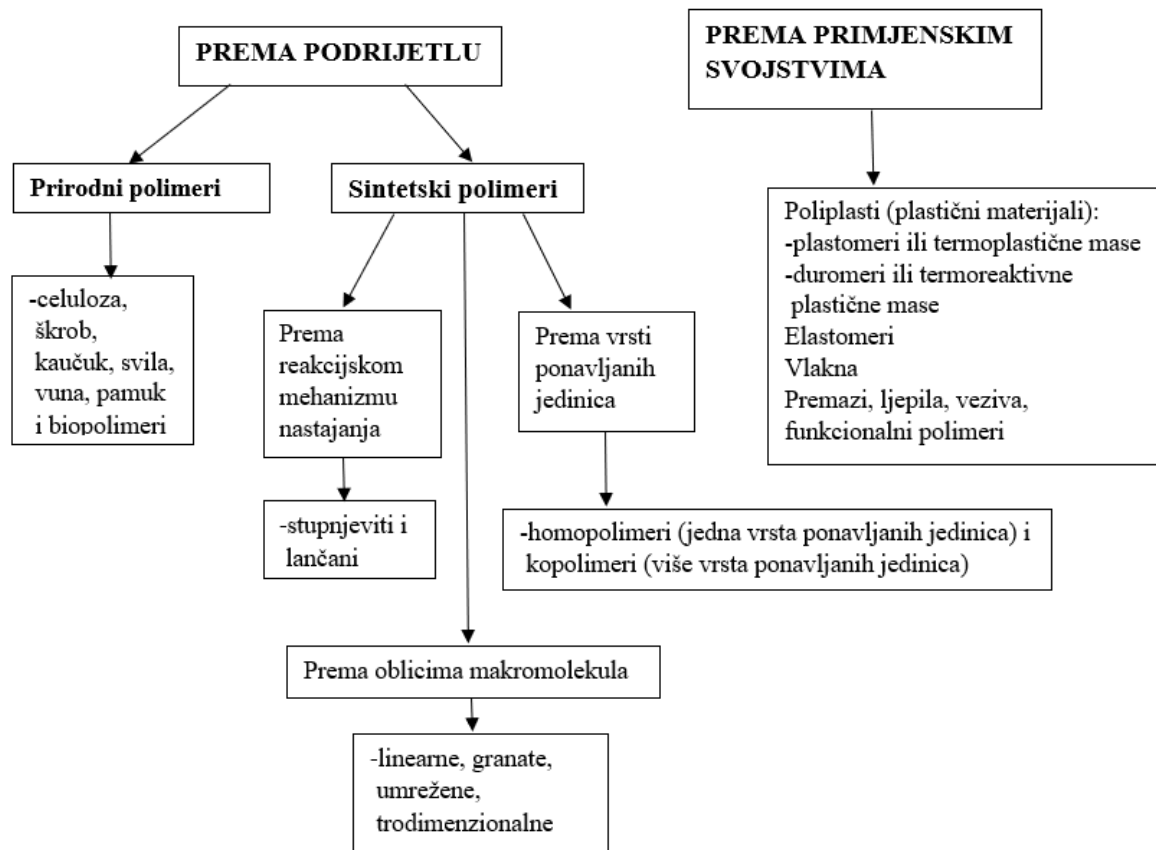
Prema današnjoj predodžbi, polimeri se sastoje od dugih, savitljivih makromolekula, slično vrpci konca, koje stalno mijenjaju oblik i ne sadrže određen, za svaku polimernu vrstu jednaki broj ponavljanih jedinica, mera, već taj broj mora biti dovoljno velik, da se po definiciji IUPAC-a (eng. International Union of Pure and Applied Chemistry), s povećanjem ili smanjenjem za jednu jedinicu, većina njegovih svojstava značajno ne mijenja.¹

Broj ponavljanih jedinica neke polimerne molekule naziva se stupanj polimerizacije (*DP* – eng. Degree of polymerization), a njegov produkt s molekulnom masom ponavljane jedinice (M_0) tvori molekulnu masu polimera (M_n).¹

Polimeri su pretežito organskog podrijetla i sastoje se pretežito od ugljika, zatim vodika, kisika, dušika i sl., a rjeđe sadrže i druge, anorganske elemente kao B, Si, P, S, F i Cl, pa u ovisnosti o njihovom udjelu mogu biti poluorganski ili potpuno anorganski polimeri.

2.1.1. Podjela polimernih materijala

Polimerne tvari razvrstavaju se na nekoliko načina i skupina. Podjela polimera prikazana je na slici 1.¹



Slika 1. Podjela polimernih tvari

Polimeri prema podrijetlu mogu biti prirodni i sintetski. Prirodni polimeri pronalaze se u prirodi dok su sintetski tvorevine novijeg datuma čija se široka primjena razvija od šezdesetih godina dvadesetog stoljeća.²

Sintetski polimeri dijele se prema reakcijskom mehanizmu nastajanja, prema vrsti ponavljanih jedinica te prema oblicima makromolekula. Uvid u oblike makromolekula i vrste ponavljajućih jedinica pri pojedinom polimernom materijalu daje nam njegova struktura.

Prema primjenskim svojstvima razlikujemo: poliplaste, elastomere, vlakna, premaze, ljepila, veziva, funkcionalne polimer i dr. Oni se razlikuju prema mehaničkim i toplinskim svojstvima o kojima ovisi područje njihove primjene.

2.1.2. Struktura polimernih materijala

Struktura tvari iskazuje se kroz dva vida, statički i dinamički aspekt strukture.² Statički aspekt strukture opisuje tipove i međusobne položaje strukturnih elemenata, odnosno geometriju molekula, a dinamički aspekt opisuje gibljivost makromolekula. Statički aspekt usko je vezan uz dinamički i od njega se ne može odjeliti zbog gibanja strukturnih elemenata, pri temperaturama od praktičnog interesa, barem oko ravnotežnih položaja.

2.1.2.1. Veličina makromolekula

Sintetski polimer je polidisperzan sustav makromolekula koji se sastoji od različitog broja ponavljajućih jedinica što rezultira s različitim molekulskim masama.² Shodno tome se poliplasti karakteriziraju pomoću dva statistička parametara:

a) Prosječnom molekulskom masom

Prosječna molekulska masa ovisi o eksperimentalnoj metodi kojom se određuje. Prema tome postoje:

Brojčani prosjek molekulskih masa, \bar{M}_n koji predstavlja aritmetičku sredinu mase svih prisutnih molekula. On se određuje mjerenjem koligativnih svojstava razrijeđenih polimernih otopina koje izravno ovise o broju prisutnih molekula u otopini. Najvažnije metode koje se pritom koriste su: mjerenje osmotskog tlaka pri difuziji kroz polupropusnu membranu i određivanje krajnjih skupina prisutnih u makromolekuli.

Maseni prosjek molekulskih masa, \bar{M}_w koji predstavlja doprinos masi svake pojedine skupine makromolekula u polimeru, $n_i M_i$. Eksperimentalno se češće određuje nego \bar{M}_n i to metodama rasipanja svjetlosti, odnosno sekundarnog zračenja na polimernim molekulama u otopini te mjerenjem brzine sedimentacije polimernih molekula utracentrifugiranjem.

Z-prosjek molekulskih masa, \bar{M}_z pored broja i veličine čestica uzima u obzir i oblik čestica. Određuje se mjerenjem sedimentacijske ravnoteže polimernih molekula ravnotežnim ultracentrifugiranjem vrlo razrijeđenih polimernih otopina.

Viskozni prosjek relativnih molekulskih masa, \bar{M}_v dobije se metodama mjerenja relativne viskoznosti polimernih otopina, pri čemu je molekulska masa polimera povezana s viskoznošću polimerne otopine.

b) Raspodjelom molekulskih masa

Raspodjela molekulskih masa dobije se na temelju omjera masenog i brojčanog prosjeka molekulskih masa te ona procjenjuje polidisperznost uzorka. Za monodisperzne sustave vrijedi $\overline{M}_w \cong \overline{M}_n$ te što je njihova razlika veća, to je sustav polidisperzniji. Krivulja raspodjele molekulskih masa (slika 2.) pokazuje relativnu učestalost pojedinih molekulskih vrsta u polimeru te nam daje najpotpuniju predodžbu o polidisperznosti polimernog sustava. Najčešće se ispisuje kao ovisnost molnog (x_i) ili masenog udjela (w_i) pojedinih molekula o molekulskoj masi (M_i), odnosno stupnju polimerizacije (DP_i).



Slika 2. Diferencijalna krivulja raspodjele molekulskih masa

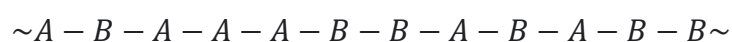
2.1.2.2. Ponavljajuće jedinice

S obzirom na broj tipova ponavljajućih jedinica razlikujemo:²

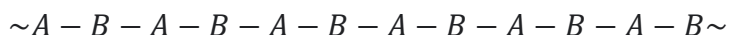
- **Homopolimere** – polimeri čije su molekule izgrađene od samo jednog tipa ponavljajućih jedinica
- **Kopolimere** – polimeri čije su molekule izgrađene od različitih tipova ponavljajućih jedinica

Obzirom na raspored ponavljajućih jedinica kopolimeri mogu biti:

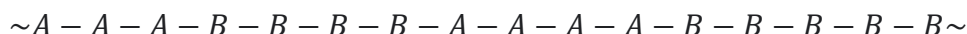
Statistički – ponavljajuće jedinice u makromolekuli se javljaju nasumičnim redom;



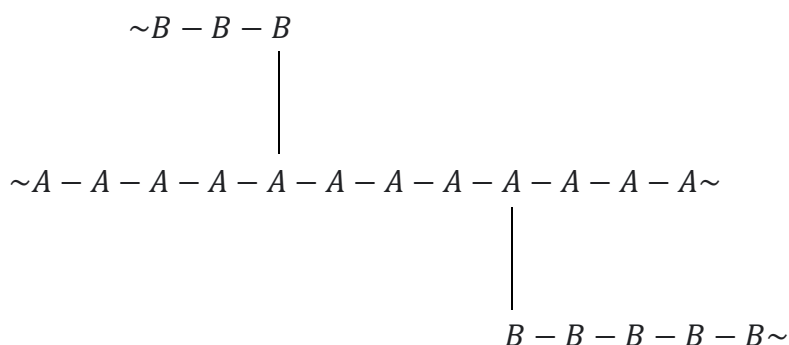
Alternirajući – ponavljajuće jedinice u makromolekuli se javljaju pravilnim redoslijedom;



Blok – u nizu lanca nasumično se izmjenjuju blokovi s jednom ili drugom vrstom ponavljajućih jedinica;



Cijepljeni (graft) – na dugi glavni lanac sastavljen od jednog tipa ponavljajućih jedinica kemijski su vezani kraći lanci drugog tipa ponavljajućih jedinica;

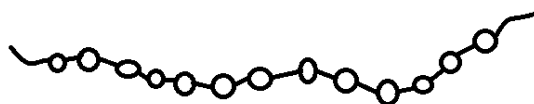


2.1.2.3. Izgled makromolekule

Što se tiče općeg izgleda, možemo razlikovati *linearne makromolekule*, *razgranate makromolekule*, *umrežene makromolekule* i *ljestvaste makromolekule*.²

- *Linearne makromolekule*

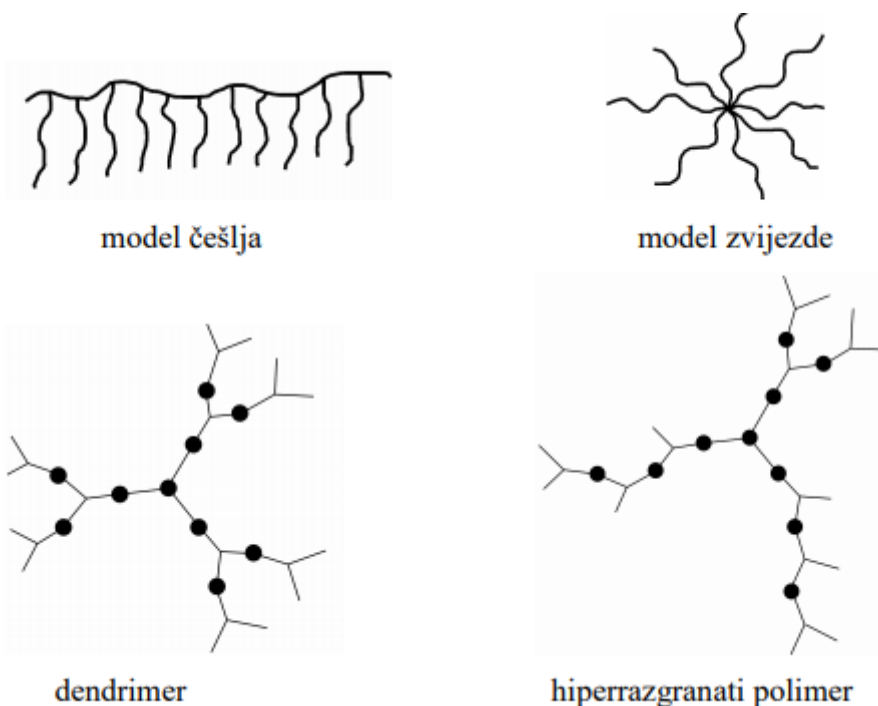
Kod linearnih makromolekula ponavljane jedinice makromolekula su vezane u lanac kontinuiranim rasporedom tako da je svaka ponavljana jedinica vezana sa samo dvije susjedne ponavljane jedinice. Pritom molekula ima samo dvije krajnje skupine kao što je prikazano na slici 3.



Slika 3. Linearna makromolekula – shematski prikaz

▪ **Razgranate makromolekule**

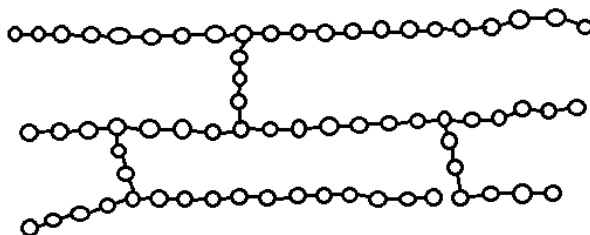
Na pojedine ponavljane jedinice glavnog lanca vezani su bočni lanci manjeg stupnja polimerizacije. Ako su bočni lanci kraći, tada polimer ima sređeniju strukturu, viši stupanj kristalnosti i kaže se da su molekule „gušće“ pakovane. Modeli grananja mogu se također razlikovati, pa tako postoje: model češlja, model zvijezde, dendrimer te hiperrazgranati polimer.



Slika 4. Modeli grananja makromolekula – shematski prikaz²

- **Umrežene makromolekule**

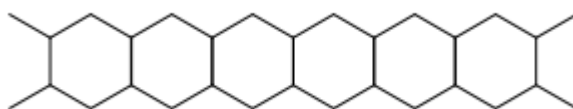
Umrežene makromolekule nastaju tako da se bočni lanci makromolekula međusobno vežu kovalentnim vezama. Sve ponavljane jedinice su tako spojene u jednu trodimenzionalnu mrežu pri čemu nema glavnog lanca. Svojstva takvih polimera bitno se razlikuju u odnosu na linearne polimere.



Slika 5. Umrežena makromolekula – shematski prikaz²

- **Ljestvaste makromolekule**

Makromolekule posebnog izgleda gdje se ponavljane jedinice dvaju lanaca međusobno vežu s po dvije kemijski veze, tako čineći strukturu nalik ljestvama.

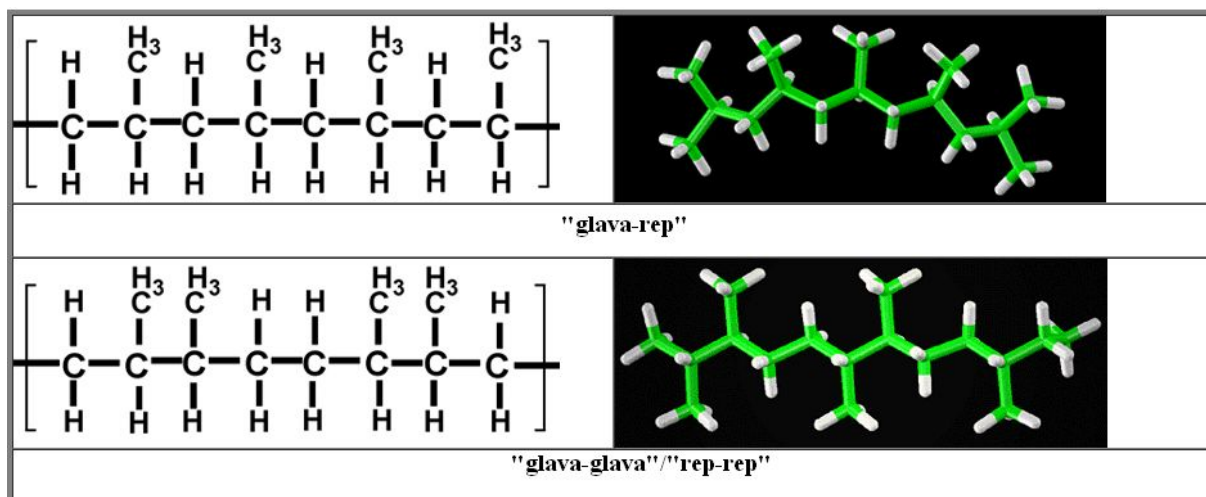


Slika 6. Ljestvasta makromolekula – shematski prikaz²

2.1.2.4. Konfiguracija

Konfiguracija makromolekula podrazumijeva prostorni razmještaj skupina atoma oko ugljikovog atoma, odnosno broj tipova, kemijsku strukturu te redoslijed i način vezanja ponavljanih jedinica.² Prema tome postoje četiri hijerarhijske razine strukturiranja makromolekula: konfiguracija ponavljane jedinice, bliski konfiguracijski poredak, daleki konfiguracijski poredak te konfiguracija makromolekula kao cjeline.

- **Konfiguracija ponavljane jedinice** – definira konfiguraciju bočnih skupina te konfiguraciju skeletnih atoma, za složenije ponavljane jedinice, koji čine okosnicu makromolekulnog lanca
- **Bliski konfiguracijski poredak** – opisuje vezu između susjednih ponavljanih jedinica, a s obzirom na njihovu simetriju postoje:
 - **Regularne veze** – opisuju pravilan raspored ponavljanih jedinica duž lanca makromolekule, pa se prema tome takvi polimeri nazivaju regularnim odnosno pravilnim polimerima. Ponavljane jedinice mogu se vezati po tipu 1-3 („glava-rep“) ili po tipu 1-2-1-4 („glava-glava“, odnosno „rep-rep“).



Slika 7. Shematski prikaz načina vezanja ponavljanih jedinica na primjeru polipropilena³

- *Taktni polimer* je primjer regularnog polimera koji ima pravilan raspored svih atoma u prostoru. Kod taktnog polimera makromolekule se sastoje samo od jedne vrste ponavljanih jedinica te s obzirom na oblik ponavljane jedinice taktne polimere dijelimo na:
 - a) Izotaktne – regularni polimeri kojima je ponavljana konfiguracijska jedinica jednaka onoj osnovnoj
 - b) Sindiotaktne – regularni polimeri kojima ponavljana jedinica naizmjenično zauzima dva konfiguracijska oblika koja su u enantiomernom odnosu

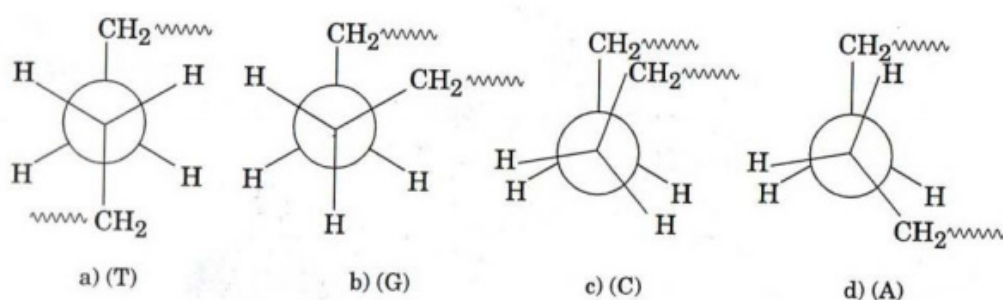
- c) Stereoregularne – regularni polimeri kojima se molekule sastoje samo od jedne vrste ponavljanih jedinica koje su povezane istim redom. U slučaju da se makromolekule sastoje od dugih sekvenca taktne ili stereoregularne konfiguracije, takav polimer se onda naziva stereo-blok-polimer. Ovisno o broju stereoponavljanih jedinica razlikuju se dijade, trijade, tetrade, itd.
- d) Ataktne – regularni polimeri koji imaju nepravilno raspoređene supstituente
- **Neregularne veze** – opisuju makromolekule u kojima dolazi do remećenja pravilnog rasporeda ponavljanih jedinica kada se u dijelu lanca s vezom „glava-rep“ pojavi veza „glava-glava“. Takvi polimeri nazivaju se nepravilnima i njihova je struktura u pravilu razgranata.
 - **Daleki konfiguracijski poredak** – definira konfiguraciju dijelova makromolekula koje su sastavljene od velikog broja ponavljanih jedinica (čak nekoliko stotina).
 - **Konfiguracija makromolekula kao cjeline** – opisuje opći izgled makromolekule kao što su linearnost, granatost i sl. Bočni lanci u granatim molekulama mogu s glavnim lancem tvoriti različite oblike, primjerice križ, češalj, zvijezda, itd. ili kao što je slučaj kod umreženih makromolekula gdje je 3D umrežena makromolekula analogna kristalnoj rešetci.

2.1.2.5. Konformacija

Konformacijama se nazivaju oblici molekule koji prelaze iz jednog oblika u drugi rotacijom molekulnih skupina oko pojedinih kemijskih veza u molekuli. Te rotacije najčešće se događaju oko C-C veza, zbog organske prirode većine od polimera. Takvi prijelazi, odnosno konformacijske promjene uzrokovane su toplinskim gibanjima ili utjecajem bilo kojih drugih, sekundarnih veza. Svako konformaciji odgovara određena potencijalna energija. Stabilna konformacija je ona u kojoj je potencijalna energija molekule minimalna, pa se tako većina molekula, zbog energetske povoljnosti, nalazi samo u jednoj od ili u jako malom broju konformacija.²

Međutim, rotacija molekula rijetko je slobodna, posebice bočnih skupina, zbog utjecaja susjednih i udaljenih ponavljanih jedinica, odnosno intermolekularnih interakcija atoma i molekula na polimernom lancu. Pa prema tome, kao i kod konfiguracije, razlikujemo:

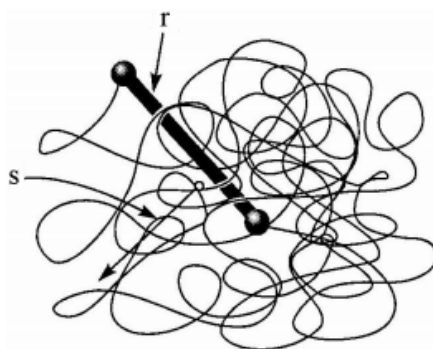
- **Konformacija ponavljane jedinice** – određena je rotacijom bočnih skupina ili, kod složenih ponavljanih jedinica, rotacijom oko kemijskih veza atoma u okosnici lanca.
- **Bliski konformacijski poredak** – opisuje se rotacijom oko kemijskih veza između ponavljanih jedinica u glavnom lancu. Svojstvo makromolekule koje joj omogućuje stvaranje različitih konformacija gibanjem ponavljanih jedinica oko veza ugljik-ugljik naziva se *gipkost makromolekule*. No, takvo gibanje može biti znatno ograničeno karakterističnim strukturama kakve su prisutne kod granatih, umreženih molekula ili makromolekula koje sadrže vrlo krute, aromatske ili heterocikličke ponavljane jedinice. S druge strane, kod linearnih molekula takve vrste ograničenja nisu prisutne u tolikoj mjeri, pa one imaju relativno veliku slobodu gibanja oko jednostrukih veza. Gibanje linearnih molekula najviše ograničava tetraedarska struktura ugljikova atoma koja uvjetuje određene pravce gibanja koji su energetski povoljniji. Kod makromolekula su energetski povoljnije kose zvjezdaste konformacije u odnosu na zasjenjene, kao što je to slučaj i kod niskomolekulnih spojeva.



Slika 8. Konformacije makromolekula: a) antiperiplanarna (T-konformacija), b) sinklinalna (G-konformacija), c) sinperiplanarna (C-konformacija), d) antiklinalna (A-konformacija)¹

- **Daleki konformacijski poredak** – određuje simetriju zavoja nastalih rotacijom većih segmenata makromolekule

- **Konformacija makromolekule kao cjeline** – ostvaruje se kroz seriju rotacija oko veza među ponavljanih jedinicama. Broj mogućih konformacija može se predočiti promatranjem segmenta sačinjenog od pet uzastopnih veza lančane makromolekule koji daje predodžbu velikog broja povoljnih položaja. Međutim, u realnim sustavima također dolazi i do sferičkih ometanja, pa shodno tome svaka molekula zauzima konformaciju u kojoj ona postiže stanje maksimalne entropije. Statistički najvjerojatniji oblik koji molekula zauzima naziva se *statističko klupko*, odnosno *statistička konformacija*.¹



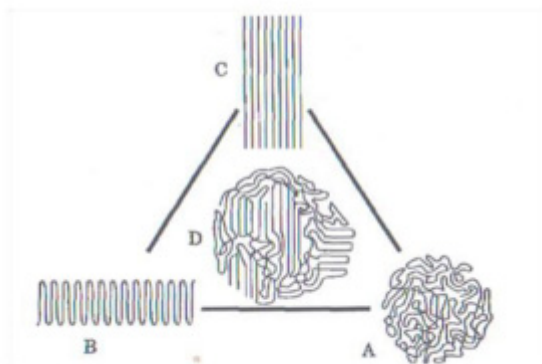
Slika 9. Konformacija statističkog klupka¹

Važne veličine koje određuju oblik statističkog klupka su: r – udaljenost krajeva lanca koji određuje veličinu makromolekula, odnosno obujam, i s – polumjer vrtnje statističkog klupka koji karakterizira taj obujam. U takvoj vrsti konfiguracije najčešće se pronalaze polimeri u čvrstom amorfnom stanju i u otopinama, tj. vrlo fleksibilni polimeri. Česti oblik ispružene konformacije linearnih molekula je ispružena „cik-cak“ konformacija. Kod nje su svi kutevi jednostrukih veza u trans-položaju. Vinilni i njima strukturom slični polimeri u konformaciji „spiralnog oblika“ bilježe najmanje steričke smetnje i najstabilnije konformacije.²

2.1.3. Nadmolekulna struktura polimera

Nadmolekulna struktura polimera podrazumijeva strukturu koju čine strukturni elementi višeg reda u odnosu na atome u molekularnoj strukturi. Ona nastaje kao posljedica prostornog uređenja molekula uslijed djelovanja privlačnih sila između molekula. Kao rezultat takvog prostornog uređenja definira se morfologija makromolekula. S obzirom na uređenost

nadmolekulne strukture polimeri se mogu klasificirati kao: amorfni, kristalni, kristalasti i kapljeviti kristalni.²



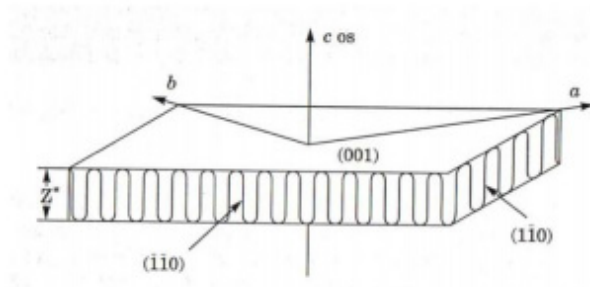
Slika 10. Shematski prikaz morfološke građe polimernih tvari: A – amorfno; B – savijeno, kristalno; C – izduženo, kristalno; D – kristalasto područje¹

A. Amorfni polimeri

Amorfnu nadmolekulnu strukturu polimera karakterizira odsutnost bilo kakvog pravilnog poretka molekula te visoka entropija sustava uzrokovana konstantnim stanjem nereda. Makromolekule amornog polimera obično se opisuju pomoću modela statičkog klupka, no oni se mogu opisati i drugim modelima koji opisuju različite stupnjeve savijanja lanaca ili određene tipove zbijenijih nadmolekulnih struktura. Neki od amornih polimera su primjerice: ABS, polistiren, polikarbonat i sl.

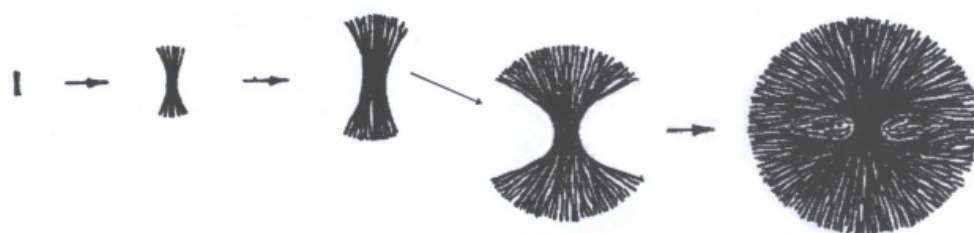
B. Kristalni polimeri

Osnovni uvjet za stvaranje ovakve nadmolekulne strukture je postojanje regularnih makromolekula i konformacija velikog stupnja pravilnosti. Na mogućnost nastajanja kristalne strukture između ostalog utječu i međumolekulna privlačenja. Sklonost prema stvaranju uređenih kristalnih područja ovisi o jačini sekundarnih veza između linearnih makromolekula. Što su veze jače to će sklonost stvaranju uređenih kristalnih područja biti veća. S druge strane, veliki stupanj granatosti te velika krutost i elastičnost mogu spriječiti nastajanje kristalnih struktura. Makromolekule koje su sklone kristalizaciji stvaraju strukture koje se sastoje od savinutih makromolekula pravilnog poretka, odnosno *lamelle*.



Slika 11. Lamelarna struktura na primjeru kristala polietilena¹

Hlađenjem koncentriranih polimernih otopina i taljevina, odnosno, vrlo pravilnim slaganjem lamela, nastaju veće poliedarske jedinice – sferoliti, veličine nekoliko mikrometara do milimetara.¹ Sferoliti su naborani blokovi makromolekula približno sfernog oblika poredani u veće poliedarske jedinice čiji rast započinje iz jednog nukleusa iz kojeg se lepezasto šire i granaju lamelarne jedinice. Primjer nekih polimera koji imaju kristalnu strukturu su: polietilen, polipropilen, poliamini i dr.



Slika 12. Shematski prikaz rasta sferolita i lepezastog širenja lamela²

C. Kristalasti polimeri

Polimerni sustavi koji su sastavljeni od kristalnih (uređenih) područja s uređenim i savijenim lancima te amorfni (neuređeni) područja s nasumično isprepletenim lancima. Amorfna faza smatra se defektom u kristalnoj fazi. Udio pojedine faze utječe na svojstva polimera. U tom kontekstu, veći udio kristalne faze rezultira povećanjem gustoće i tvrdoće te smanjenjem topljivosti, dok veći udio amorfne faze povećava elastičnost polimera. Međusobni odnos između kristalne i amorfne faze naziva se stupanj kristalnosti, a on se može kretati u rasponu od 5 do 95 %.

D. Kapljeviti kristalni polimeri

Poseban tip čije molekule teku kao kapljevine, a pritom ne stvaraju kristalnu strukturu, nego imaju određene strukturne karakteristike i svojstva slične onima od čvrstih tvari. Takvu strukturu mogu stvarati molekule s ograničenom pokretljivošću, odnosno molekule koje sadrže *mezogene* – skupine krute geometrije. Mezogeni mogu biti čitave molekule (u niskomolekulnim tvarima) ili pak dijelovi molekula dimenzija usporedivih s onima od ponavljanih jedinica (u makromolekulama). Polimerni kapljeviti kristali zagrijavanjem iznad tališta ne prelaze izravno u izotropnu taljevinu, nego zapravo prelaze iz višeg u manje uređeno stanje kroz više faznih stanja i prijelaza.²

2.2. Toplinska svojstva polimera

Tvar može postojati u tri fazna stanja, to su čvrsto, kapljevito i plinovito stanje. Fazna stanja međusobno se razlikuju po udaljenosti između molekula i atoma te po pokretljivosti molekula, drugim riječima, fazna stanja razlikuju se s obzirom na termodinamička i strukturna svojstva. Fazni prijelazi su prijelazi iz jednog stanja u drugo, uslijed čega dolazi do promjena u međusobnoj uređenosti molekula i termodinamičkih svojstva tvari. Razlikuju se fazni prijelazi prvoga reda i fazni prijelazi drugoga reda.²

- *Fazni prijelazi prvoga reda* – popraćeni kontinuiranom promjenom Gibbsove energije i ostrim diskontinuitetom entalpije, entropije i volumena te toplinskog kapaciteta, volumnog koeficijenta ekspanzije i izotermne stlačivosti. Pri faznom prijelazu prvog reda dolazi do apsorpcije ili oslobađanja topline ($\Delta Q \neq 0$). Fazni prijelazi prvoga reda su: talište (prijelaz čvrsto-kapljevito), vrelište (prijelaz kapljevito-plinovito), točka sublimacije (čvrsto-plinovito), prijelazi kristalnih modifikacija i sl.
- *Fazni prijelazi drugog reda* – kod ovakvih prijelaza se termodinamički potencijal i entalpija, entropija i volumen mijenjaju kontinuirano, a toplinski kapacitet, volumni koeficijent ekspanzije i izotermna stlačivost se mijenjaju skokovito, dok se toplina pritom ne apsorbira niti oslobađa ($\Delta Q = 0$). Fazni prijelazi drugog reda su: staklište, rotacijski kristalni prijelazi, iščezavanje feromagnetizma u Curierovoj točki i dr.

2.2.1. Fazna stanja polimera

Kod polimera imamo specifičan slučaj da se, zbog veličine makromolekula, troši velika količina topline za održavanje sustava u plinovitom stanju, te je ta količina topline tako velika da shodno tome dolazi do kidanja kemijskih veza prije nego li dođe do prijelaza u plinovito stanje. Posljedično, polimer može postojati samo u dva fazna stanja: čvrstom i kapljevitom. Unatoč tome, zbog složenosti, polimeri se opisuju s nekoliko fizičkih stanja koje su posljedica gibljivosti pojedinih kinetičkih jedinica, segmenata i čitavih makromolekula uslijed djelovanja topline. Pa stoga, ovisno o temperaturi razlikujemo tri fizička stanja polimera: staklasto ili kristalno, viskoelastično ili gumasto te viskoelastično ili kapljevito stanje.²

Prijelazi iz jednog u drugo fizičko stanje karakterizirani su temperaturama prijelaza:

- **Staklište, T_g** je temperatura staklastog prijelaza, odnosno prijelaza iz staklastog u viskoelastično stanje
- **Talište, T_m** je temperatura taljenja kristalne faze, odnosno prijelaza iz kristalnog u kapljevito stanje
- **Tecište, T_t** je temperatura prijelaza iz viskoelastičnog u viskoelastično stanje

Temperature prijelaza su važne značajke polimera koje povezuju strukturu polimera sa njihovim svojstvima. Ti prijelazi ne zbivaju se skokovito, naprotiv, za njih je potrebno određeno vrijeme u kojem se postupno uključuju sve jedinice u ostvarenju deformacije.

2.2.1.1. Staklište

Staklasti prijelaz javlja se u amorfnim područjima plastomera i elastomerima.² Materijal koji se nalazi ispod temperature prijelaza iz staklastog u viskoelastično stanje, T_g , tvrd je i krt jer zbog premale energije toplinskog gibanja segmenti nisu u stanju svladati potencijalnu barijeru interakcije s drugim segmentima, pa se makromolekule nalaze u „zamrznutoj“ statističkoj konformaciji. Povećanjem temperature iznad T_g materijal postaje fleksibilan kao rezultat brzih rotacija segmenata u amorfnim područjima. Elastomeri su tako gumasti pri temperaturama iznad T_g jer im se gotovo svi segmenti mogu rotirati. Na staklište utječe više čimbenika, a kao najvažniji se izdvaja struktura ponavljane jedinice. Uz njega na staklište još utječu:

- Slobodni obujam – predstavlja obujam praznina u obujmu polimerne mase, što je bitno za rotacije segmenata

- Veličina međumolekulnih sila – o jačini međumolekulnih veza ovisi količina toplinske energije potrebne za gibanje segmenta, što onda u krajnjoj mjeri utječe i na vrijednosti staklišta (polimeri s jačim međumolekulnim vezama imaju veće vrijednosti staklišta)
- Kristalnost – pojedini kristalasti polimeri sadrže amorfnu područja pa pokazuju staklišta, ovisno o morfologiji i stupnju kristalnosti polimer može pokazivati i dva staklišta
- Taktnost – kod nekih polimera vrsta taktnosti konfiguracije može utjecati na energiju potrebnu za rotaciju što se onda dalje odražava na staklišta
- Kemijska struktura supstituenata – struktura supstituenata utječe na rotaciju oko veza na osnovnom lancu što se očituje na staklištu polimera
- Molekulna masa – što je molekulna masa veća to je makromolekulni lanac duži, pa se rotacija segmenata otežava čime ujedno i raste staklišta
- Granata struktura makromolekula – povećanjem granatosti makromolekule raste broj smetnji rotacijama segmenata, pa stoga raste i staklišta. S druge strane, veći broj krajnjih skupina može imati suprotan učinak gdje se povećava slobodan obujam što doprinosi smanjenju staklišta

2.2.1.2. Talište

Talište odgovara faznom prijelazu iz kristalnog u kapljevitost stanje pri čemu entalpija i entropija ostaju konstantne. Talište polimera ovisi o njegovom stupnju kristalnosti i o veličini kristalita. Drugim riječima, talište ovisi o svim čimbenicima koji podržavaju red i orijentaciju u polimeru, stoga ono raste s porastom stupnja kristalnosti.²

2.3. Toplinska razgradnja polimera

Razgradnja je bilo koji proces koji dovodi do pogoršanja svojstava materijala. Procesima razgradnje nastaju izravne promjene na polimernim molekulama, njihovoj veličini, bočnim skupinama i umreženju. Vidljivo pogoršanje određenih svojstava ne teče na jednak način i jednakim brzinama jer te promjene ovise o vrsti polimera i dodataka. Promjene mogu biti izazvane toplinskim, mehaničkim, kemijskim i biološkim utjecajem, zračenjem ili kombinacijom navedenih utjecaja.¹

Toplinska razgradnja polimera je posljedica povećane koncentracije energije toplinskog gibanja makromolekule u jednoj od njenih kemijskih veza. Odvija se po principu

tipične lančane reakcije, točnije mehanizmom slobodnih radikala. Mehanizam radikalske razgradnje sastoji se od: inicijacije kojom u prvom stupnju nastaju slobodni radikali, reakcije propagacije kojom pretežito dolazi do pucanja primarnih veza uz znatno smanjenje molekulne mase te terminacijom kojom dolazi do disproporcioniranja ili kombinacije dvaju radikala uz nastajanje monomera i kraćih ili duljih segmenata polimernih molekula. Toplinska razgradnja može se ubrzati pomoću tvari koje lako stvaraju slobodne radikale poput radikalnih inicijatora ili pak usporiti tvarima koje brzo reagiraju s nastalim radikalima.

S obzirom na nastale proizvode, reakcije toplinske razgradnje mogu se podijeliti u tri skupine:¹

- a) reakcije depolimerizacije – polimerni lanci se razgrađuju uz gotovo potpunu eliminaciju monomernih jedinica
- b) statističko pucanje primarnih kemijskih veza
- c) reakcije u polimerima s funkcionalnim skupinama gdje zagrijavanjem dolazi do njihove eliminacije

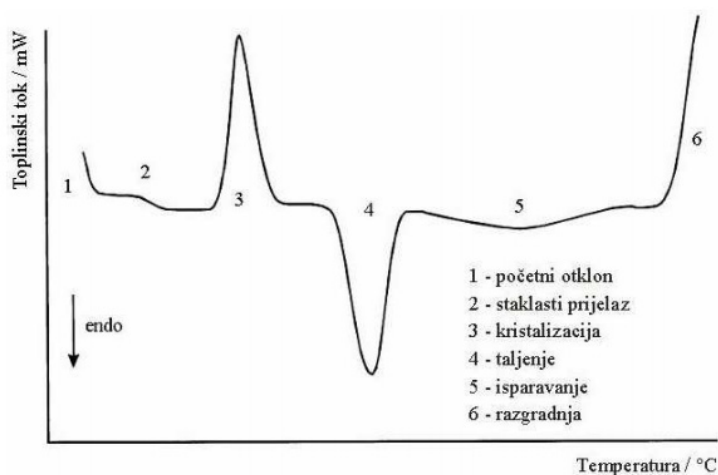
Kao što je već spomenuto, strukturne značajke polimera kao što su molekulna masa, raspodjela molekulne mase, konfiguracija i konformacija, umreženost i granatost te prisutstvo relativnih skupina u makromolekuli određuju njihova svojstva. Procesom razgradnje dolazi do promjene tih svojstava, pa se tako primjerice smanjenjem molekulne mase smanjuje mehanička čvrstoća, točka mekšanja, povećava ljepljivost i topljivost, a umrežavanjem dolazi do povećanja broja primarnih kemijskih veza makromolekula što rezultira povećanjem krutosti materijala. Prisutnost jakih međumolekulnih sila kod većine polimera nije dovoljno da se postigne povećana toplinska postojanost, stoga se ona postiže i ako utjecajem sekundarnih veza dolazi do kristalizacije. Kristalni polimeri, posebno oni s visokim talištem, općenito su stabilniji prema oksidativnoj razgradnji od amorfni. Nadalje, postojanjem „slabih veza“ objašnjava se naglo smanjenje molekulne mase razgradnjom kod nekih polimera, a one mogu biti rezultat nepravilnosti u strukturama makromolekula koje su onda manje stabilne od ostalih ponavljanih jedinica ili pak posljedica prirode sinteze kada nastaju glava-glava strukture, grananja, ostaci inicijatora, tragovi onečišćenja, i sl. Slabe veze osobito su zastupljene u polimerima nastalim stupnjevitim reakcijama polimerizacije te, unatoč tome što je njihov broj po makromolekuli malen, njihovo pucanje dovoljno je za znatno smanjenje molekulne mase.

2.3.1. Određivanje toplinskih svojstva polimera

Toplinska svojstva polimera određuju se pomoću termoanalitičkih metoda.² To su metode kojima se ispitivani uzorak izlaže kontroliranom temperaturnom programu prilikom kojeg mu se mjere fizička svojstva u ovisnosti o temperaturi. Glavne termoanalitičke metode su: diferencijalna termička analiza (DTA) i diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), termogravimetrijska analiza (TGA) te termomehanička analiza (TMA). Pomoću svake od metoda se mjere određene fizičke karakteristike, poput: temperature, energije, mase, mehaničkih karakteristika itd. te se određuju tri različita parametra:

- Apsolutna vrijednost mjenog svojstva
- Diferencijalna vrijednost mjenog svojstva, odnosno razlika u mjernim svojstvima ispitivanog uzorka i standarda
- Derivativna vrijednost mjenog svojstva, odnosno brzina promjene tog svojstva

Grafički prikaz koji se dobije kontinuiranim mjerenjem određenog svojstva u ovisnosti o temperaturi ili vremenu pomoću navedenih termoanalitičkih metoda naziva se termogram.



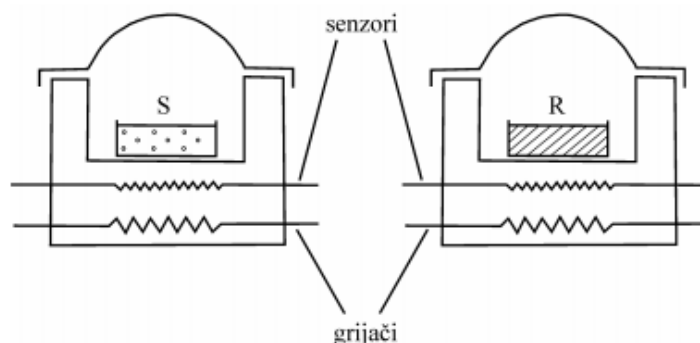
Slika 13. Opći oblik DSC termograma²

2.3.1.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

DSC, odnosno diferencijalna pretražna kalorimetrija je termoanalitička metoda pomoću koje se bilježi toplinski tok ili snaga koja se dovodi ispitivanom uzorku u ovisnosti o temperaturi ili vremenu pri programiranom zagrijavanju, uz protjecanje određenog plina.² Postoje dva uređaja za komercijalnu uporabu, to su: uređaj s kompenzacijom snage i uređaj s toplinskim tokom.

Uređaj s kompenzacijom snage sastoji se od dvije gotovo identične mjerne ćelije koje se odvojeno zagrijavaju istim programom. Princip mjerenja temelji se na mjerenju diferencijala snage koja je potrebna da se uzorak i referentna tvar zadrže na istoj temperaturi. Kada dolazi do nekog egzotermnog ili endotermnog procesa, uređaj pomoću senzora registrira razliku u njihovoj temperaturi te kontinuirano bilježi promjenu snage kao funkciju trenutne vrijednosti temperature uzorka.

Uređaj s toplinskim tokom sastoji se od jednog grijača koji povisuje temperaturu obiju ćelija, a male razlike u temperaturi nastale zbog egzotermnim ili endotermnih procesa u uzorku se bilježe u funkciji programirane temperature.

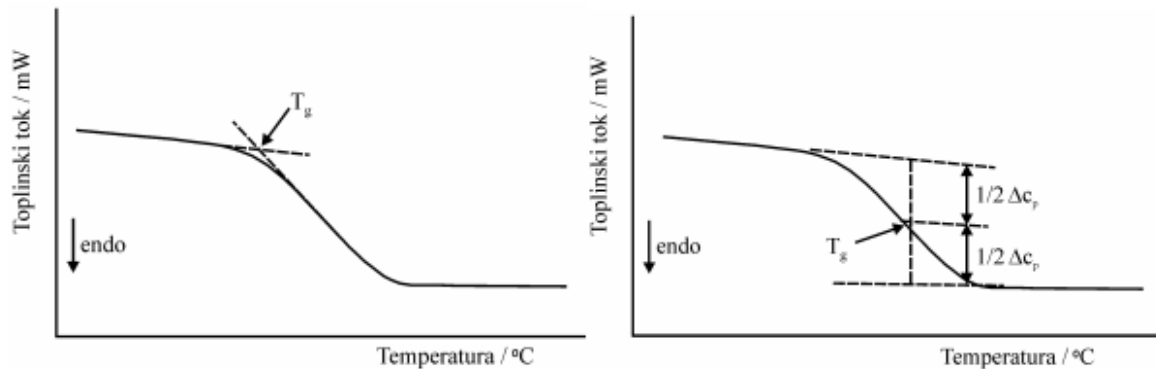


Slika 14. Shema DSC uređaja²

Iz dobivenog termograma možemo očitati: temperaturu uzorka, toplinski tok i djelomičnu ili ukupnu entalpiju, a analizom krivulja moguće je odrediti entalpijske promjene iz maksimuma i minimuma na krivulji, kao i talište, odnosno kristalište ispitivanog uzorka.

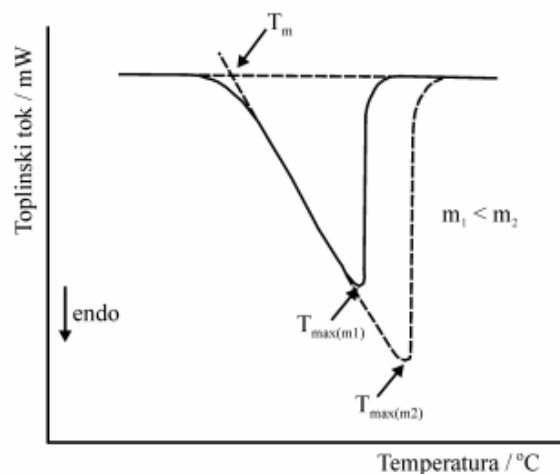
Staklište (T_g) je termodinamički prijelaz II. reda i opaža se kao diskontinuirana promjena specifičnog toplinskog kapaciteta.² Na termogramu je ona vidljiva kao temperatura na sjecištu produžetaka pravaca staklastog stanja i prijelaznog područja, odnosno kao temperatura na

polovici ukupne visine promjene c_p u prijelaznom području. Pomoću staklišta se može identificirati amorfni polimer.



Slika 15. Primjer određivanja staklišta iz DSC krivulje

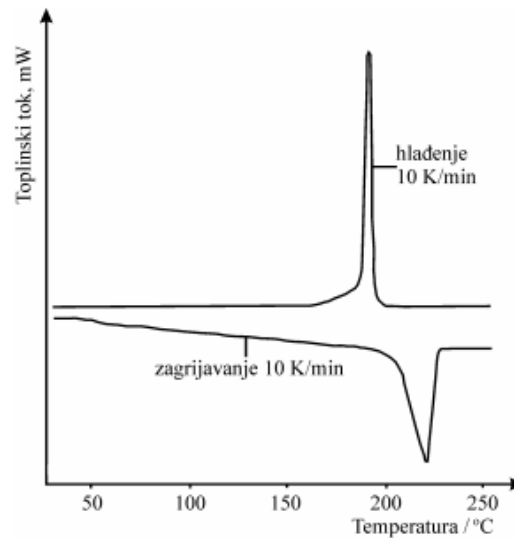
Talište (T_m) je fazni prijelaz I. reda, očitava se kao temperatura u maksimumu krivulje taljenja i vrlo je oštar. Budući da je fazni prijelaz I. reda izotermno svojstvo (temperatura tvari ostaje konstantna tijekom faznog prijelaza), T_m se može očitati kao početna temperatura pika prilikom faznog prijelaza.²



Slika 16. Primjer određivanja tališta iz DSC krivulje

Toplina taljenja i toplina kristalizacije određuju se mjerenjem površine ispod endotermnog pika za slučaj taljenja odnosno egzotermnog pika u slučaju kristalizacije. Omjer izmjerene

entalpije taljenja i entalpije taljenja potpuno kristalnog polimera definira stupanj kristalnosti ispitivanog uzorka.



Slika 17. DSC krivulja taljenja i kristalizacije²

Specifični toplinski kapacitet najčešće se iz DSC eksperimenta određuje preko dinamičke definicije:

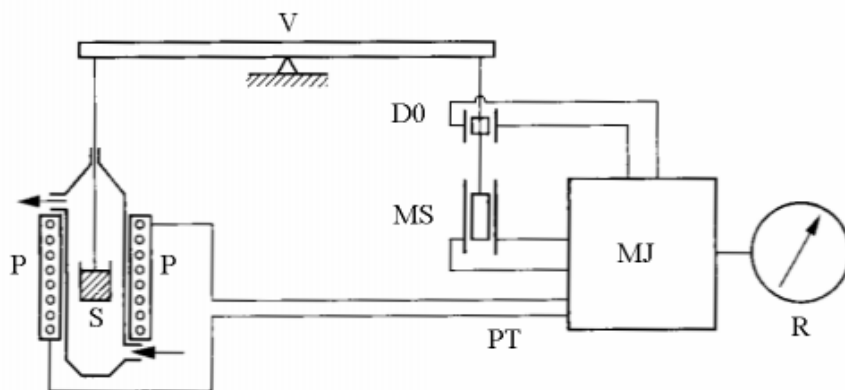
$$c_p = \frac{1}{m} \frac{dH/dt}{dT/dt}$$

Razgradnja polimera obično se opaža kao široki egzotermni pik na DSC krivulji, a priroda razgradnje ovisi o uvjetima pri kojima se provodi eksperiment i plinu koji protječe kroz ćeliju. Iz dobivenog termograma moguće je odrediti indukcijско vrijeme razgradnog procesa, a ujedno i time trajnost materijala pri uporabnoj temperaturi.²

2.3.1.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) je termoanalitička metoda kojom se mjeri promjena mase ispitivanog uzorka tijekom procesa programiranog zagrijavanja definiranom brzinom.² Uređaj za termogravimetrijsku analizu sastoji se od termovage koja je ujedno i glavni dio uređaja. Krak vage s ispitivanim uzorkom umeće se u termopec. Kako dolazi do promjene mase

uzorka, odklon vage od ravnoteže automatski se kompenzira pomoću električnog modulatora, a zabilježena promjena jakosti struje direktno je proporcionalna promjeni mase uzorka. Uz to, uređaj također bilježi i prvu derivaciju mase po vremenu odnosno temperaturi (dm/dt , dm/dT).



Slika 18. Shema TG uređaja: P – peć, S – uzorak, V -vaga, D0 – detektor nulte točke, MS – magnetski svitak za kompenzaciju mase, PT – programiranje temperature, MJ – modularna jedinica, R – registracijski uređaj

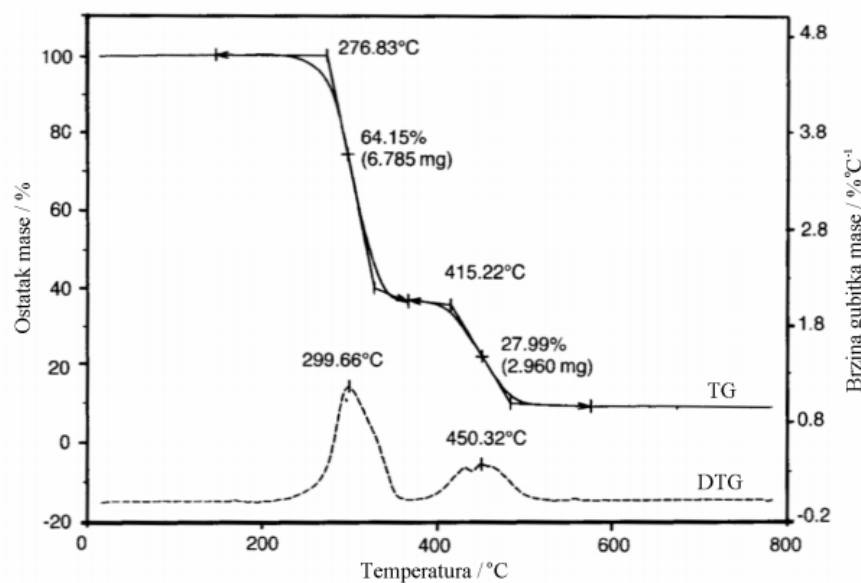
Krivulje dobivene termogravimetrijskom analizom su TG – termogravimetrijska krivulja i DTG – diferencijalna krivulja.

Termogravimetrijska krivulja prikazuje seriju gubitaka mase ispitivanog uzorka, a njezin oblik ovisi o uvjetima eksperimenta poput: brzine grijanja, obliku i masi uzorka te vrsti plina koji protječe kroz peć. Iz nje se može kvantitativno odrediti gubitak mase uslijed toplinske obrade, sadržaj pojedine komponente u uzorku, udio toplinski razgrađene tvari te interval temperatura u kojima dolazi do neke toplinske promjene.

Diferencijalna krivulja prikazuje ovisnost brzine promjene mase o temperaturi, odnosno seriju maksimuma koji odgovaraju pojedinim stupnjevima gubitaka mase tvari. Također se može procijeniti relativni gubitak mase pojedinih komponenti mjerenjem relativnih površina ispod maksimuma krivulje.

Termogravimetrijska metoda omogućava praćenje fizikalnih i kemijskih pojava koje se zbivaju uz gubitak mase tvari te kao takva omogućava, uz kvantitativnu i kvalitativnu

analizu polimera, polimernih mješavina, smjesa i niskomolekulnih komponenata, praćenje i kinetičku analizu kemijskih procesa toplinske i termooksidativne razgradnje.



Slika 19. TG i DTG krivulje na primjeru PVC-a

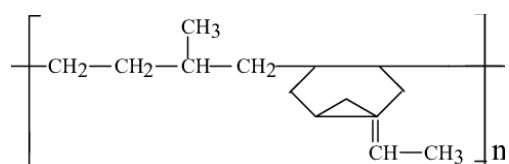
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

U ovom radu određivana su toplinska svojstva i stabilnost etilen-propilen-dien-monomer gume (EPDM), polietilena visoke gustoće (PE-HD), polipropilena (PP), polivinil klorida (PVC), polivinil acetata (PVAc), polistirena (PS), poli(propilen-ko-etilena) (PPE), poli(etilen-ko-vinil acetata) (EVA), poli(stiren-ko-akrilonitrila) (SAN), poli(akrilonitril-ko-butadien-ko-stirena) (ABS) i Dobeckan poliesterske smole.

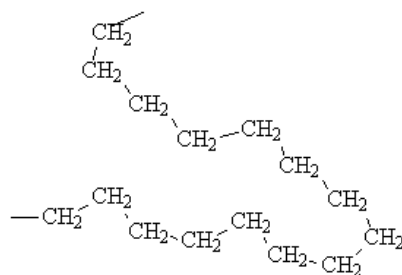
EPDM

EPDM je kopolimer etilena i propilena.



Dobiva se kopolimerizacijom etilena s propilenom čime se smanjuje duljina sekvenca skupina -CH₂-CH₂- u polimernim molekulama, a tako i sklonost njihovoj kristalizaciji. EPDM je potpuno amorfan i posjeduje elastomerna svojstva. Etilen/propilenski kaučuk dobiva se procesima kontinuirane polimerizacije u otopini ili suspenziji uz Ziegler-Natta katalizatore-VC₄, VOCl₄ i alkilaluminijev klorid. EPDM-kaučuk se primjenjuje kao posebne brtve izložene atmosferskim uvjetima, oblozi za spremnike i uređaje te kao dodatak prirodnom SBR-kaučuku u proizvodnji pneumatika.¹

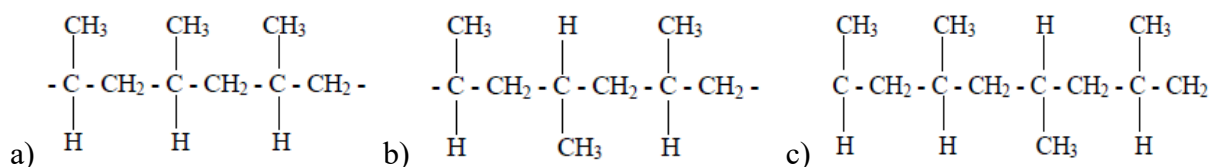
Polietilen visoke gustoće (PE-HD)



Polietilen visoke gustoće je termoplastičan materijal linearne strukture sa gotovo nikakvog ili malenog stupnja grananja. Zbog toga ima velik udio kristalne faze, veću gustoću i talište.¹ Kod većine PE-HD prisutna je uska raspodjela molekulnih masa. Najčešće metode dobivanja PE-HD su suspenzijska polimerizacija i kondenzacijska polimerizacija koje se temelje na polimerizaciji etilena uz metal-organske koordinativne katalizatore pri uvjetima relativno niskih tlakova (do 20 MPa). Odlikuju ga dobra fleksibilnosti, prozirnost, otpornost na atmosferske utjecaje te žilavost pri vrlo niskim temperaturama.

Polipropilen (PP)

Polipropilen je plastomer linearnih makromolekula. Njegove strukture se razlikuju s obzirom na steričku orijentaciju metilnih skupina. Prema tome se razlikuju izotaktne (a) i sindiotaktne (b) polipropilenske jedinice te ataktne (c) polipropilen – bez stereoponavljanih jedinica.¹

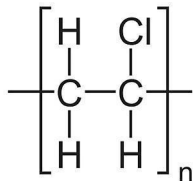


Veći udio izotaktne strukture uvjetuje stvaranje spiralne, vijčane konformacije koja pogoduje procesu kristalizacije, što je i preduvjet dobrim svojstvima polipropilena. Komercijalni polipropilen sadrži do 90 % izotaktnih sekvenci sa stupnjem kristalnosti od 60 do 70 % koji ovisi o ranijoj toplinskoj obradi. Propilen polimerizira jedino koordinativnim mehanizmom uz Ziegler-Natta katalizatore, a njegova polimerizacija može se provesti u

suspenzij, kapljevini, plinskoj fazi i otopini. Uravnotežena svojstva, mogućnost kopolimerizacije, modifikacije i lakoća preradbe omogućuju raznoliku primjenu polipropilena, ponajviše kao vlaknastog materijala, a zatim kao plastomera.

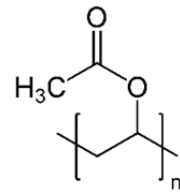
Poli(vinil-klorid) (PVC)

Poli(vinil-klorid) je plastomer koji sadrži makromolekule s ponavljanim jedinicama:



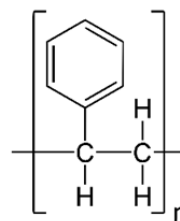
Poznato je oko stotinu vrsta PVC-polimera koje se mogu lako dobiti modificiranjem svojstva temeljnog polimera. Spomenute vrste se razlikuju postupcima dobivanja, vrstom i količinom omekšavala, udjelom komonomera ili drugih polimera. Zbog svoje dobre mješljivosti s omekšavalima i drugim dodacima, lakoj preradljivosti i niskoj cijeni, PVC je jedan od najviše primjenjivanih vinilnih polimera. Polimerizacija vinil-klorida i njegovi smjesa s drugim monomerima odvija se radikalnim mehanizmom. Reakcija je vrlo egzotermna, a polimerizacije se provode pri niskim temperaturama pri čemu nastaju polimeri odgovarajućih molekularnih masa. Polimeriziranjem vinil-klorida nastaju molekule konfiguracije 1-3 (glava-rep) uz moguće stereospecifične oblike. Komercijalni proizvodi su ataktne strukture uz kratkolančanu i dugolančanu granatost makromolekula. Zbog niskog stupnja stereoregularnosti i granatosti, PVC je gotovo amorfan materijal sa 5 do 10 % defektnih kristalita što posljedično utječe na svojstva materijala, posebice na toplinsku i fotokemijsku postojanost te reološko ponašanje taljevina ili otopina.¹

Poli(vinil-acetat) PVAc



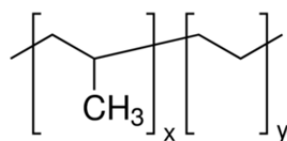
Poli(vinil-acetat) je jedan od najvažnijih polimera na osnovi vinil-acetata. Najčešće se dobiva procesom polimerizacije vinil-acetata u emulziji, a manje u masi, otopini i suspenziji. Pri nižim temperaturama se ponaša kao plastomer, a pri višim kao elastomer zbog svog niskog staklišta (28 °C). Relativno je nestabilan te se pri temperaturama višim od 150 °C raspada. Njegova svojstva poboljšavaju se kopolimerizacijom s drugim monomerima poput: etilena, vinil-klorida, alkil-akrilata i dr. Kao rezultat emulzijske polimerizacije nastaje polimer vrlo velikih molekularnih masa koje se smanjuju dodavanjem prijenosnika lančane reakcije.¹

Polistiren (PS)



Polistiren spada u skupinu plastomera. Amorfne je strukture zbog statističke orijentacije linearnih makromolekula ataktne konfiguracije. Industrijski se dobiva radikalnom polimerizacijom stirena, procesima u masi, suspenzijama i emulziji, a laboratorijski i uz stereospecifične Ziegler-Natta katalizatore. Ataktan, amorfan polimer je čvrst i tvrd, proziran materijal sličan staklu, visokog je indeksa loma i velike propusnosti za vidljivi dio svijetla, pa se često naziva i kristalan polistiren. Široke je primjene, dobre prerađljivosti i relativno niskih cijena. Ima relativno nisku temperaturu mekšanja (oko 100 °C), staklište (od 80 do 100 °C) te mu temperaturna postojanost ne ovisi o molekularnoj masi, ali se znatno smanjuje s povećanjem količine ostatnog monomera.¹

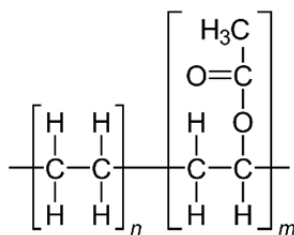
Poli(propilen-*co*-etilen) PPE



PPE je kopolimer propilena i etilena primarno sastavljen od makromolekula propilena sa nasumično ponavljajućim jedinicama etilena. Dobiva se kopolimerizacijom tih dvaju polimera uz metalocen kao katalizator te se udio etilena u PPE kreće oko 11 %. Posjeduje dobra primjenska svojstva te se može preoblikovati, miješati sa polietilenom, polipropilenom i drugim poliolefinima. Također posjeduje odličnu vlačnu čvrstoću i tvrdoću te dobra optička i brtvena svojstva kao i organoleptična svojstva. Posjeduje dobru kemijsku otpornost na vodene sisteme.⁴

Poli(etilen-*co*-vinilacetat) EVA

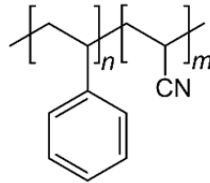
Kopolimer etilena i vinil-acetata jedan je od najvažnijih i najviše primjenjivanih kopolimera etilena.¹



Dobiva se visokotlačnim postupkom sličnim proizvodnji PE-LD pri čemu se dio monomera zamijeni sa vinil-acetatom. Ovisno o reaktivnosti monomera, moguće je dobiti bilo koji homogeni sastav kopolimera uz visok stupanj konverzije. Svojstva EVA-a se mijenjaju s obzirom na udio vinil-acetata. Što je udio vinil-acetata veći, kristalnost kopolimera se smanjuje, a poboljšava se prozirnost, sjaj površine, elastičnost i savitljivost.¹ Uz to, dolazi i do porasta kemijske postojanosti, postojanosti prema utjecaju ozona i UV zračenja, ali i manje toplinske postojanosti.

Stiren/akrilonitril kopolimer (SAN)

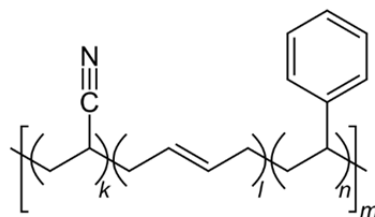
Kopolimer stirena i akrilonitrila je plastomer sa statističkim rasporedom ponavljanih jedinica te masenim udjelom stirena od oko 70 %.



Bolje je kemijske postojanosti i mehaničkih svojstava od polistirena. S povećanjem udjela akrilonitrila poboljšavaju se fizička i kemijska postojanost SAN-a, ali dolazi i do smanjenja tečnosti taljevine zbog čega pada prerađljivost materijala. Dobiva se suspenzijskom polimerizacijom ili u masi te emulzijskom polimerizacijom smjese polimera.¹ Staklište mu je iznad 100 °C čemu su zaslužne ponavljajuće jedinice akrilonitrila u lancu. Sličan je polistirenu i zbog bolje toplinske otpornosti se upotrebljava umjesto njega.

Poli(akrilonitril-co-butadien-co-stiren) (ABS)

Akrilonitril/butadien/stirenski terpolimer (ABS) je dvofazna mješavina kopolimera stirena i akrilonitrila (SAN) te fino dispergiranih čestica elastomera, umreženog polibutadiena.¹



SAN doprinosi većoj krutosti, tvrdoći i lakšoj prerađljivosti dok polibutadien povećava žilavost i elastičnost ABS-a. Struktura SAN-a određena je omjerom količine cijepljenog SAN-kopolimera i polibutadiena. Udio elastomera u ABS-u iznosi od 8 do 30 %, a SAN je najčešće azeotropnog sastava. Povoljnom disperzijom i adhezijom elastomernih

čestica polibutadiena s a slobodnim SAN-kopolimerom postižu se bolja mehanička svojstva ABS-a u odnosu na druge polimere na osnovi stirena. Kao rezultat navedenih strukturnih karakteristika, ABS ima, uz kemijsku postojanost, izvrsno uravnotežena mehanička, toplinska i električna svojstva. ABS se najčešće proizvodi postupcima polimerizacije u emulziji čime se dobivaju proizvodi optimalnih svojstava.¹

Dobeckan

Dobeckan je jednokomponentni sustav visoko reaktivne poliesterske smole. Za bazu smole koristi se nezasićeni poliestar-imid koji se odlikuje vrlo dobrim toplinskim kapacitetom. Zbog česte prirode baznih smola, koja je da su ili vrlo čvrste ili vrlo viskozne, one se otapaju u reaktivnim razrjeđivačima. U ovom slučaju kao reaktivni razrjeđivač se koristi stiren koji reagira u nastalom stvrdnutom materijalu zahvaljujući svojoj reaktivnoj dvostrukoj vezi. Dobeckan pokazuje vrlo dobra mehanička i dielektrična svojstva i pri visokim temperaturama, a također posjeduje i dobru otpornost na učinke tekućih kemikalija i njihovih para.⁵

3.2. Priprava uzorka

Uzorci osim EPDM-a i Dobeckan poliesterske smole pripremljeni su prešanjem granula navedenih polimera u kalupima dimenzija 100 x 100 x 1 mm na hidrauličkoj preši *Fontune* (Slika 20). Prešanje se provodilo ciklusom: predgrijavanja – oko 3 minute, prešanjem – 5 minuta pri tlaku od oko 18 bara te hlađenjem do 60 °C. Nakon prešanja uzorci su izvađeni iz preše, do kraja ohlađeni i izvađeni iz kalupa. Temperature prešanja polimera prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Temperature prešanja polimera

Polimer	T/°C
PE-HD	190
PP	190
PVC	190
PVAc	190
PS	200
PPE	190
EVA	190
SAN	200
ABS	220



Slika 20. Hidraulička preša *Fontune*

Uzorak EPDM-a pribavljen od proizvođača ELKA d.o.o. je u obliku gotovih ploča. Uzorak DOBECKAN poliesterske smole pripremljen je procesom umrežavanja reaktivne smole na temperaturi od 150 °C u trajanju od 2 h.

3.3. Određivanje toplinskih svojstava polimera tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)

Toplinska svojstva uzoraka navedenih polimera ispitivana su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije na mjernom instrumentu DSC 823 marke Mettler Toledo.



Slika 21. DSC uređaj Mettler Toledo DSC 823 (lijevo) i preša (desno)

Uzorci mase ~10 mg stavljeni su u aluminijske posudice koje su zatvorene s poklopcem pomoću preše (Slika 21), a zatim su posudice s uzorcima stavljene u instrument. Mjerenja su provedena u struji dušika protoka 50 mL/min prema sljedećim koracima:

1. Hlađenje od 25 °C do -85 °C brzinom od 10 °C/min
2. Izotermno na temperaturi od 85 °C 3 minute
3. Grijanje od -85 °C do 190 °C brzinom od 10 °C/min
4. Izotermno na temperaturi od 190 °C 3 minute
5. Hlađenje od 190 °C do -85 °C brzinom od 10 °C/min
6. Izotermno na temperaturi od -85 °C 3 minute
7. Grijanje od -85 °C do 190 °C brzinom od 10 °C/min
8. Hlađenje od 190 °C do 25 °C brzinom od 20 °C/min

U svrhu analize rezultata promatrani su podaci dobiveni hlađenjem i drugim ciklusom zagrijavanja. Razlog tome je kako bi se uzorak stabilizirao te da se izbjegne utjecaj povijesti pripreme uzorka, odnosno kako bi se uklonili određeni faktori nastali tokom pripreme uzoraka, a koji bi mogli utjecati na konačne rezultate.

3.4. Određivanje toplinske razgradnje polimera tehnikom termogravimetrijske analize (TGA)

Toplinska razgradnja uzoraka polimera ispitivana je tehnikom termogravimetrijske analize na instrumentu TA Instruments Q500 marke Mettler Toledo.



Slika 22. TGA uređaj TA Instruments Q500

Mjerenje promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi/vremenu provedeno je na uzorcima mase ~10 mg zagrijavanjem od sobne temperature do temperature od 600 °C brzinom od 10 °C/min u struji dušika.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Uzorci polimera analizirani su po grupama. Prvu grupu polimera, obzirom na oblik makromolekule, čine EPDM, Dobeckan i PE-HD. U drugoj su grupi PE-HD, PP, PVC, PVAc i PS grupirani obzirom na supstituent vodika na glavnom lancu, a u trećoj grupi razmatrani su kopolimeri PPE, EVA, SAN i ABS.

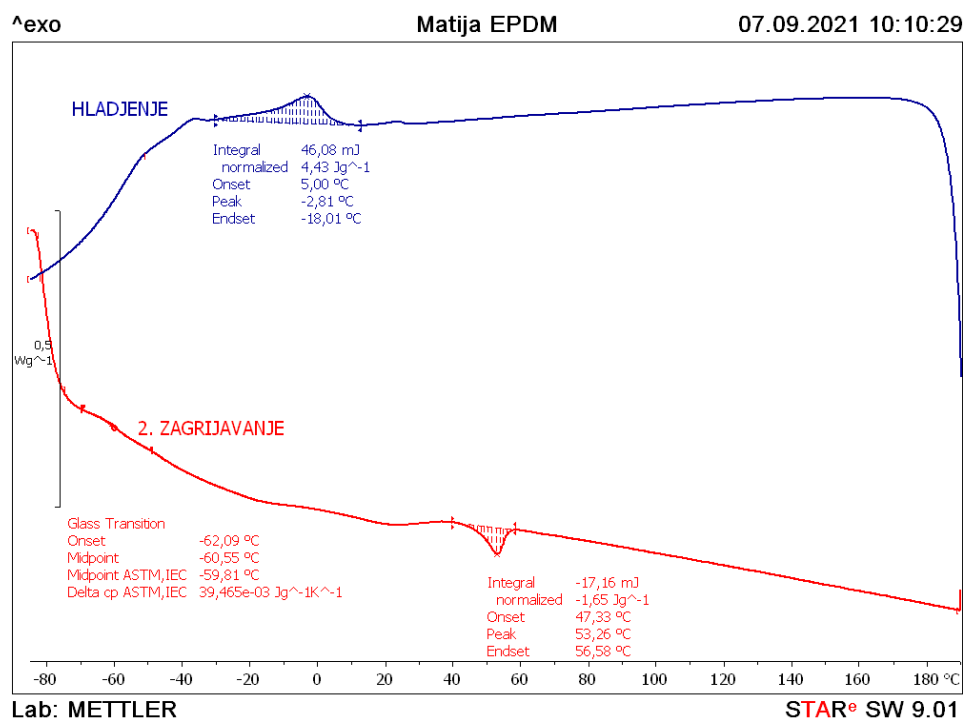
Pomoću tehnike diferencijalne pretražne analize (DSC) određivana su toplinska svojstva, a pomoću tehnike termogravimetrijske analize (TGA) određivana je toplinska stabilnost navedenih polimera.

4.1. Određivanje toplinskih svojstava polimera

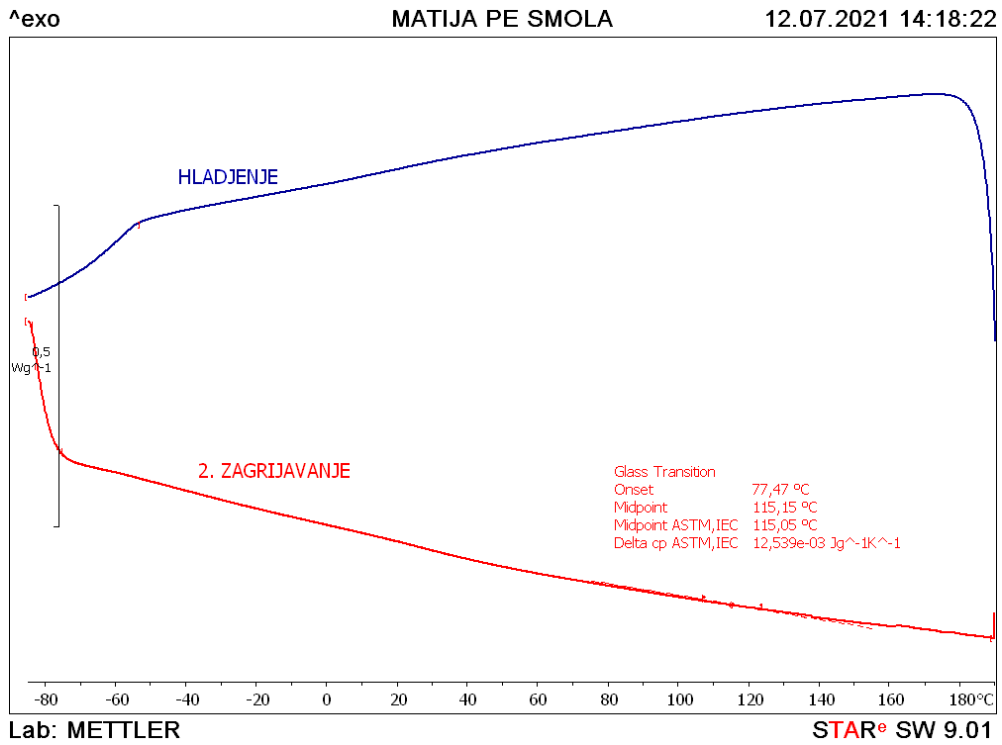
Kako je navedeno u eksperimentalnom dijelu rada, mjerenje je provedeno u tri slijedna procesa: prvo zagrijavanje, hlađenje, drugo zagrijavanje. Prvo zagrijavanje provedeno je kako bi se poništila toplinska povijest uzorka, a analizirani su ciklus hlađenja i drugog zagrijavanja.

4.1.1. Utjecaj oblika makromolekule

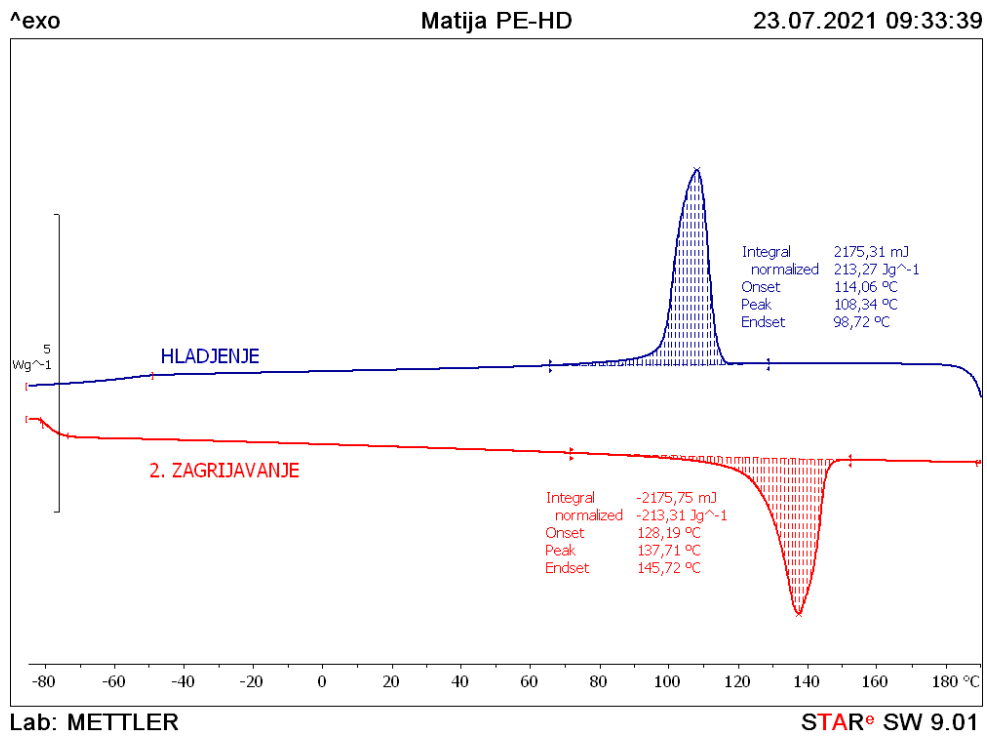
U ovoj grupi polimera analizirana su toplinska svojstva prve grupe uzoraka polimera s obzirom na oblik njihove makromolekule. Ispitani polimeri su: EPDM, Dobeckan i PE-HD. Dobiveni termogrami prikazani su na slikama 23 – 25, a rezultati karakterističnih toplinskih prijelaza dani su u tablici 2.



Slika 23. DSC termogram za EPDM



Slika 24. DSC termogram za Do Beckan - poliestersku smolu



Slika 25. DSC termogram za PE-HD

Tablica 2. Vrijednosti karakterističnih temperatura prijelaza i entalpija za grupu polimera s obzirom na oblik makromolekule

Uzorak	Staklište ($T_g/^\circ\text{C}$)	Talište ($T_m/^\circ\text{C}$)	Kristalište ($T_k/^\circ\text{C}$)	Entalpija taljenja ($\Delta H_m/\text{Jg}^{-1}$)	Entalpija kristalizacije ($\Delta H_c/\text{Jg}^{-1}$)
EPDM	-59,81 -54*	53,26	-2,81	-1,65	4,43
DOBECKAN	115,15	-	-	-	-
PE-HD	- -110*	137,71	108,34	-213,31	213,27

* Literaturne vrijednosti staklišta.^{1,6,7}

EPDM je elastomer amorfne strukture nastao kopolimerizacijom homopolimera, etilena i propilena.¹ Slabo je umrežen i njegovo staklište značajno je ispod sobne temperature, na temperaturi od -59,53 °C. Kod ciklusa zagrijavanja, a ujedno i kod ciklusa hlađenja vidljive su određene toplinske promjene (Slika 22) što nije svojstveno amorfnoj fazi. Karakteristični prijelazi taljenja i kristalizacije stoga upućuju na prisutnost kristalne faze. Uzrok prisutstva kristalne faze može se prepisati sekvencama etilena u strukturi EPDM-a koje kristaliziraju ili mogu biti rezultat aditiva u uzorku. Male vrijednosti entalpija taljenja i kristalizacije, kao i visina koraka staklastog prijelaza upućuju na to da je udio kristalne faze u polimeru malen.⁸ Vrijednosti navedenih karakterističnih prijelaza prikazane su u tablici 2.

Na DSC termogramu Dobeckana vidljivo je staklište na temperaturi od 115,15 °C. Staklište ovog duromera značajno je više od staklišta elastomera EPDM-a i termoplasta PE-HD. Također je više od staklišta ostalih termoplasta. Visoko staklište rezultat je velike gustoće umreženja poliesterske smole. Gusto umreženje uvelike ograničava rotacijsko gibanje lanaca što u konačnici povećava temperaturu staklastog prijelaza Dobeckana.⁹ Nedostatak karakterističnih prijelaza taljenja i kristalizacije upućuje na amorfnu nadmolekulsku strukturu ovog duromera.

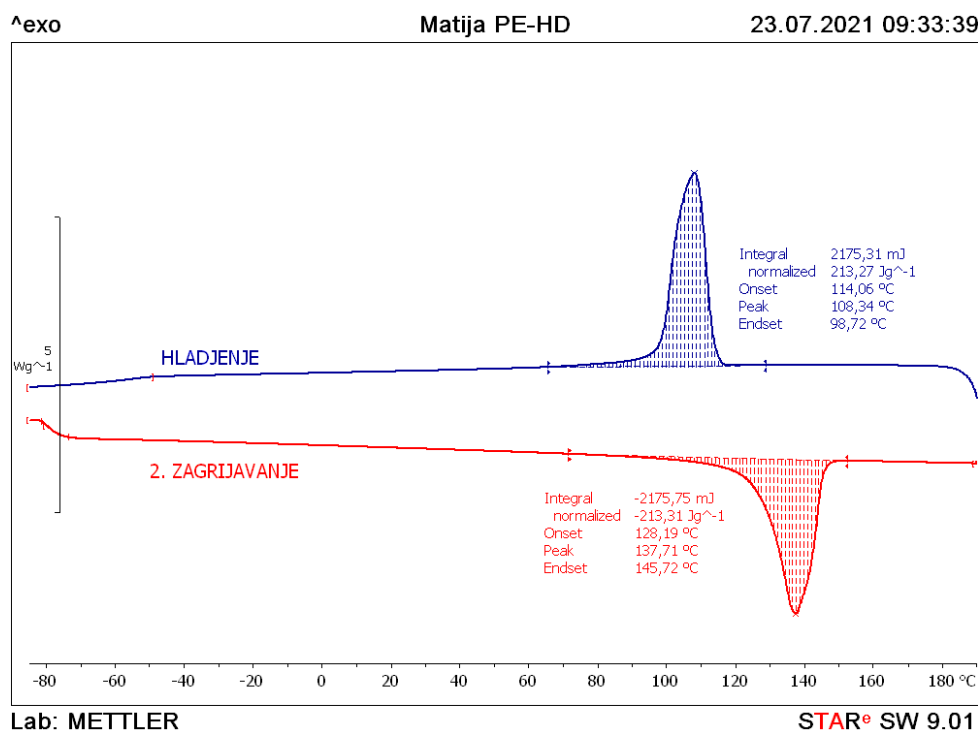
Kao što je navedeno, u termoplaste se također ubraja PE-HD. PE-HD je linearan termoplast vrlo malog ili gotovo nikakvog stupnja grananja koji nije sklon umrežavanju. Na

DSC termogramu PE-HD-a (Slika 24) ne uočava se staklasti prijelaz. Razlog tome je da se staklište PE-HD-a nalazi na temperaturi koja je niža od mjernog područja instrumenta. Takvo nisko staklište, niže od elastomera, posljedica je veće fleksibilnosti lanaca PE-HD-a što je uvjetovano manjim steričkim smetnjama zbog vodikovog atoma vezanog na glavnom lancu kao i neumreženom strukturom tog termoplasta.⁹

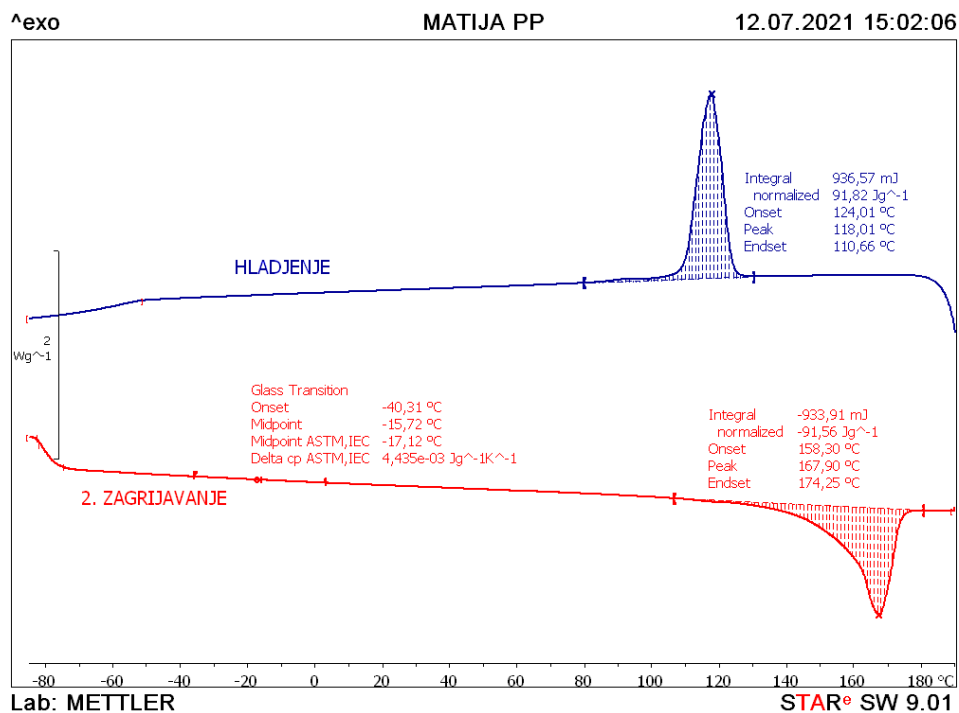
Kako su navedeni uzorci polimera za komercijalnu uporabu, rezultati se ne poklapaju s onima iz literature zbog mogućih prisutnosti aditiva u navedenim uzorcima. Također, nisu poznati svi podaci za analizirane uzorke.

4.1.2. Utjecaj supstituenata

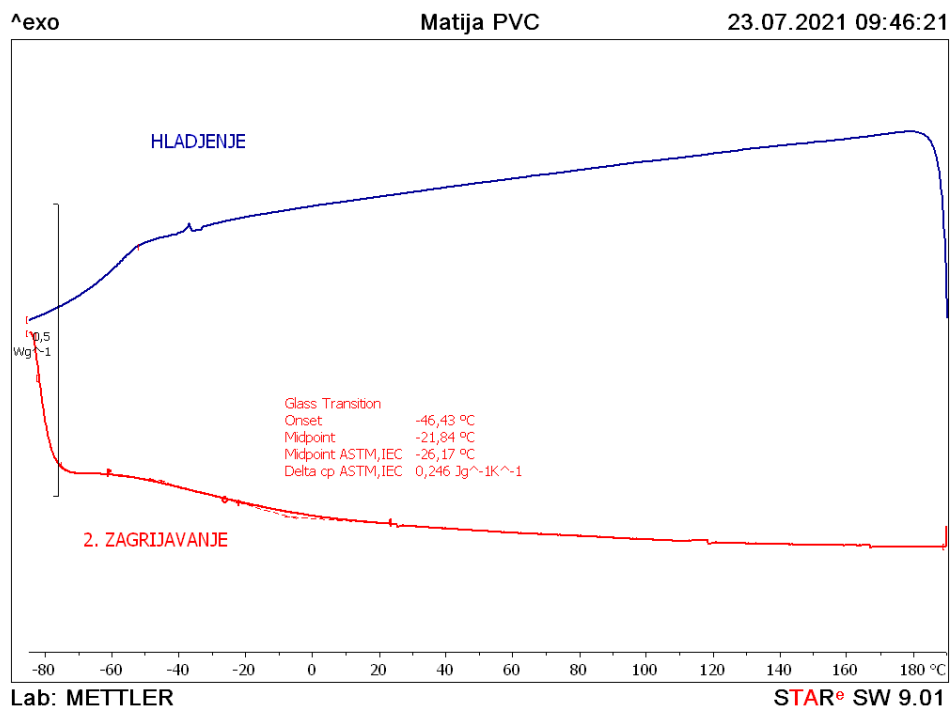
U sljedećoj grupi polimera ispitivan je učinak veličine i strukture supstituenta na etilenskoj jedinici (ili meru). U ispitivanu grupu polimera spadaju: PE-HD, PP, PVAC, PVAc i PS, a rezultati dobivene analize prikazani su u tablici 3.



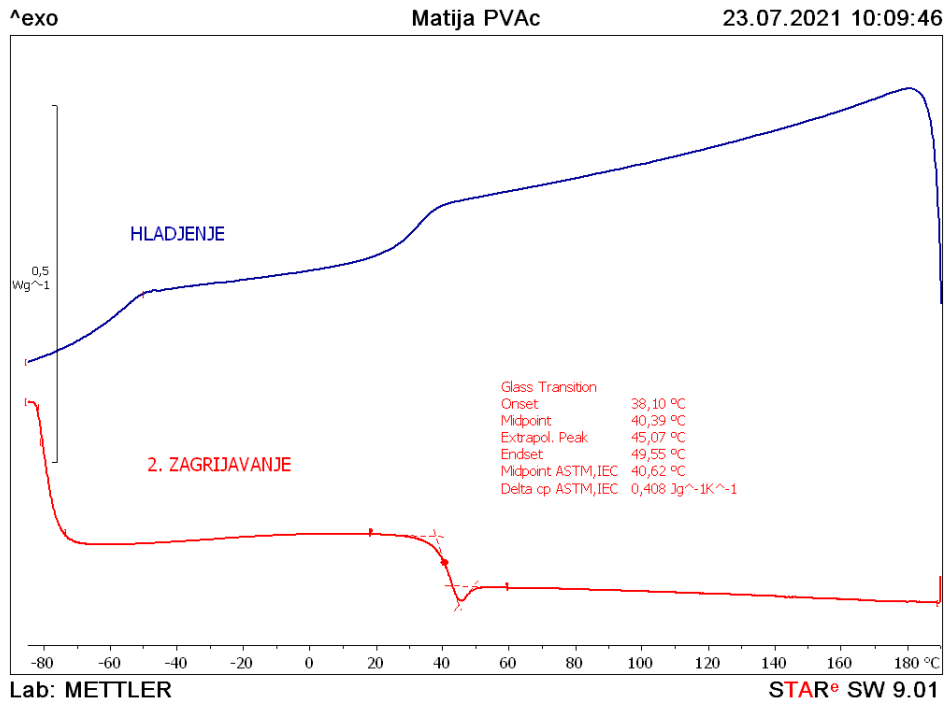
Slika 26. DSC termogram za PE-HD



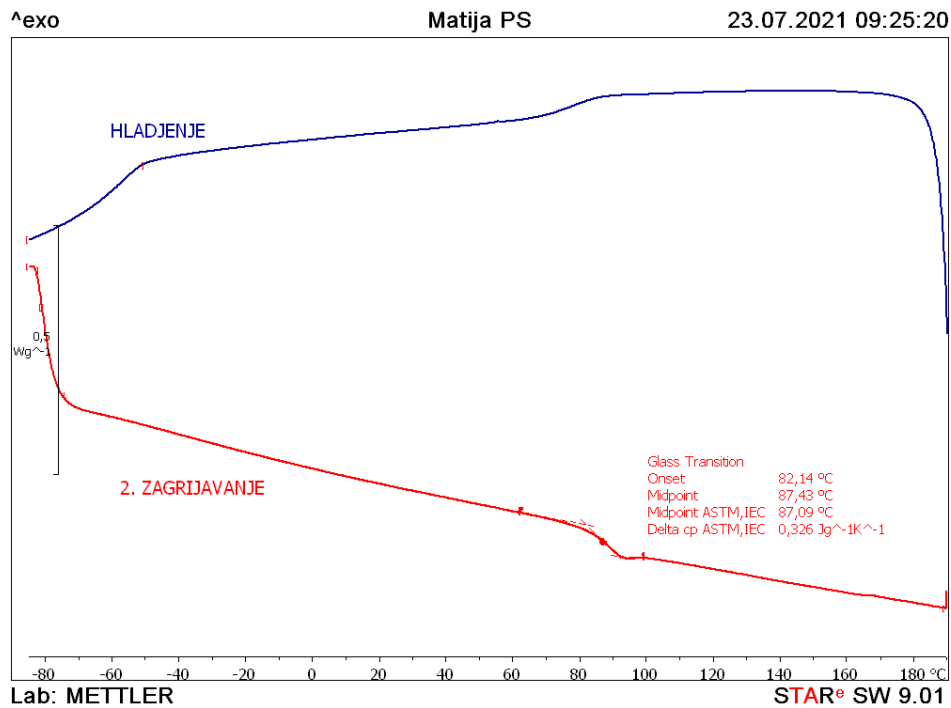
Slika 27. DSC termogram za PP



Slika 28. DSC termogram za PVC



Slika 29. DSC termogram za PVAc



Slika 30. DSC termogram za PS

Tablica 3. Vrijednosti karakterističnih temperatura prijelaza i entalpija za grupu polimera s obzirom supstituent vodika

Uzorak	Staklište ($T_g/^\circ\text{C}$)	Talište ($T_m/^\circ\text{C}$)	Kristalište ($T_k/^\circ\text{C}$)	Entalpija taljenja ($\Delta H_m/\text{Jg}^{-1}$)	Entalpija kristalizacije ($\Delta H_c/\text{Jg}^{-1}$)
PE-HD	- -110*	137,71	108,34	-213,31	213,27
PP	-15,72 oko -55*	167,90	118,01	-91,56	91,82
PVC	-21,84 87*	-	-	-	-
PVAc	40,39 28*	-	-	-	-
PS	87,43 100*	-	-	-	-

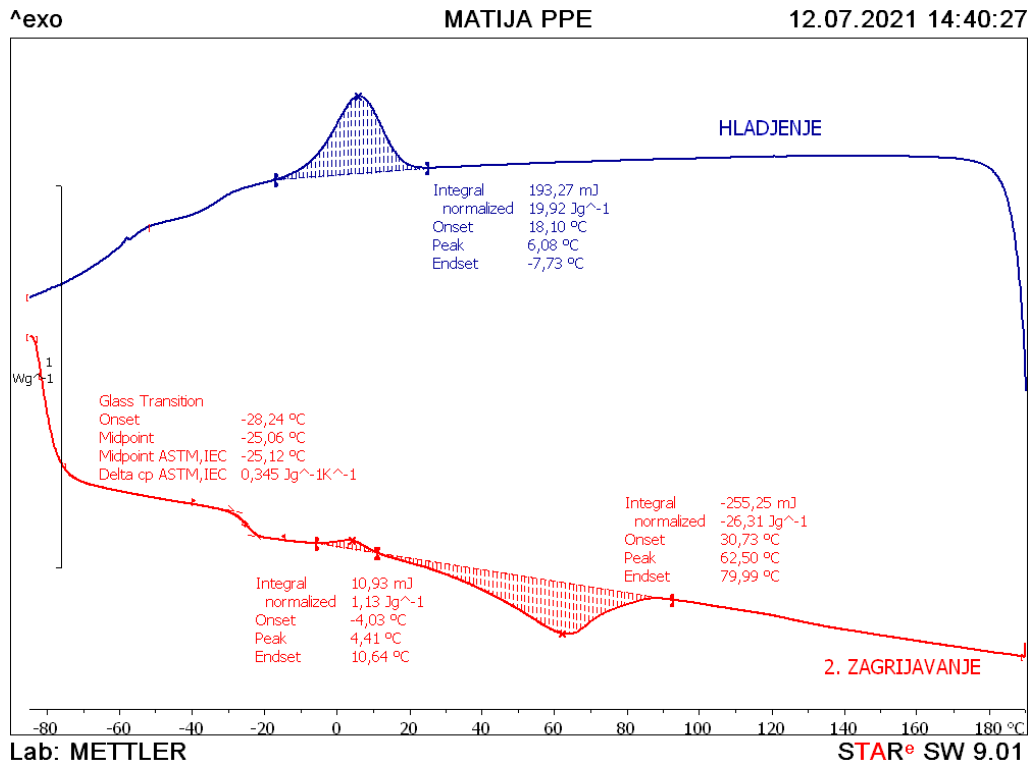
Na DSC termogramima PE-HD i PP-a su vidljivi karakteristični prijelazi (Slika 26 i 27), pikovi taljenja i kristalizacije, pa se može zaključiti da PE-HD i PP posjeduju kristalnu fazu. Staklište na DSC termogramu PE-HD-a nije vidljivo jer se nalazi na temperaturi nižoj od mjernog područja uređaja. Zbog metilne skupine kao supstituenta vodika, staklište PP-a je više od staklišta PE-HD-a. Razlog tome je smanjenje pokretljivosti lanaca kod PP-a, odnosno, potrebno je uložiti više toplinske energije za pokretanje kinetičkih jedinica polimera. Temperature taljenja i kristalizacije više su kod PP-a. Temperatura kristalizacije upućuje na brzinu kristalizacije, što je ona viša, to je kristalizacija brža. Prema tome je kristalizacija PP-a brža u odnosu na PE-HD. Što je lanac polimera fleksibilniji to će polimer brže kristalizirati. PE-HD je do neke mjere sklon grananju što posljedično smanjuje pokretljivost njegovih lanaca i u konačnici rezultira sporijom kristalizacijom. S druge strane, vrijednosti entalpija taljenja i kristalizacije veće su kod PE-HD-a u odnosu na PP. Kako je entalpija mjera količine kristalne faze, PE-HD ima veći udio kristalne faze nego PP jer su linearne makromolekule PE-HD-a zbog svoje jednostavne strukture sklone pakiranju u snopove paralelnih molekula (veća je fleksibilnost lanaca), a to rezultira većim stupnjem kristalnosti.

PVAc i PS imaju veća staklišta u odnosu na PE-HD i PP zbog većih molekula supstituenata vezanih na glavni lanac koje smanjuju pokretljivost polimernih lanaca.⁹ Iznimka je PVC čije se staklište od -21,84 °C ne poklapa s literaturnim podacima od ~87 °C, moguće zbog dodatnih aditiva plastifikatora u komercijalnom proizvodu koji snižavaju temperaturu njegovog staklišta.¹⁰

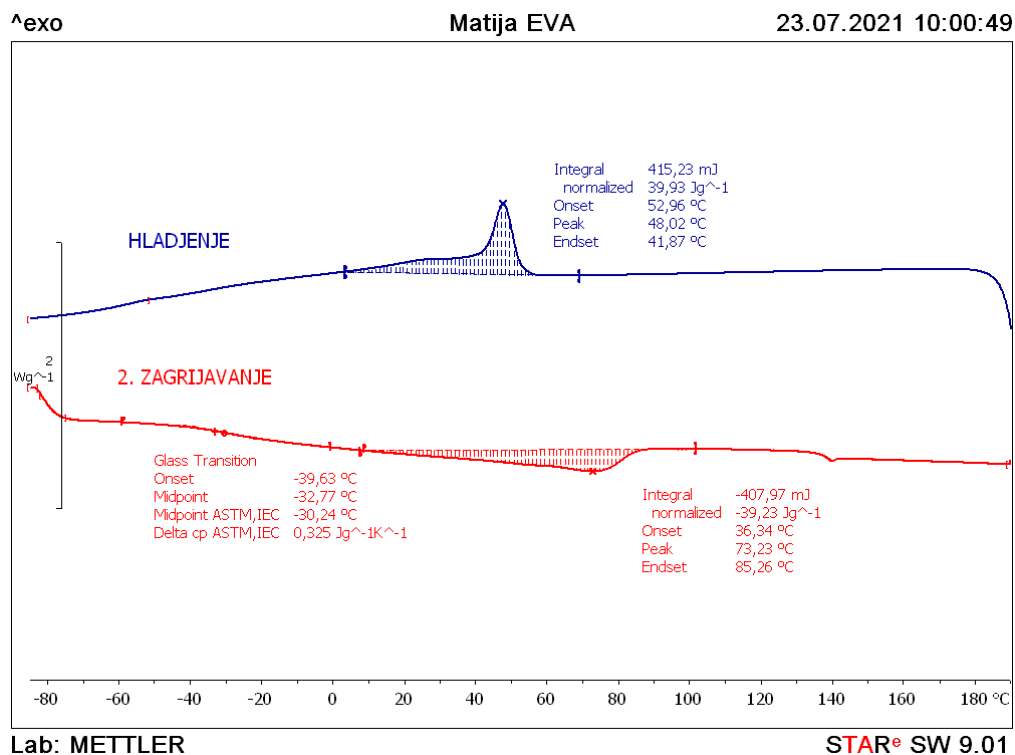
Na DSC termogramima PVC-a, PVAc-a i PS-a nisu vidljivi toplinski prijelazi karakteristični za kristalnu fazu, pa se stoga zaključuje da su oni amorfni. Od njih PS ima najviše staklište, dok najmanje ima PVC (Tablica 3). Prema tome, pri sobnoj temperaturi PS i PVAc se nalaze u staklastom stanju, a PVC se nalazi u gumastom (viskoelastičnom) stanju. Toplinska postojanost pogotovo ovisi o stereoregularnosti i granatosti, a pošto PVAc i PS oboje sadrže veće skupine vezane na glavni lanac u odnosu na druge polimere u ovoj grupi, shodno tome su i staklišta PVAc-a i PS-a više od staklišta PE-HD i PP-a. Nadalje, staklište PVAc-a je niže od staklišta PS-a. Niže staklište PVAc-a je rezultat povećanog rotacijskog gibanja uzrokovanog alifatskim acetatnim lancem vezanim na glavni lanac koji limitira pakiranje lanaca polimera. Staklište PS-a je najviše od ispitanih uzoraka termoplastičnih homopolimera zbog benzenskog prstena na glavnom lancu koji svojom veličinom ograničava rotacijsku slobodu lanaca, odnosno smanjuje gibljivost lanaca i tako dovodi do povećanja staklišta.⁹ PS ima linearnu strukturu te je uobičajeno amorfan zbog statističke orijentacije njegovih makromolekula ataktne konfiguracije. PVC je zbog niskog stupnja stereoregularnosti i granatosti molekula gotovo amorfan materijal s malim udjelom defektnih kristalita. Kada bi se razmatrao čisti PVC njegovo staklište bilo bi više od staklišta PVAc-a zbog djelovanja jakih intermolekularnih sila uvjetovanih dipol-dipol interakcijama (zahvaljujući C-Cl vezi)⁹. Takve interakcije smanjuju gibljivost lanaca, pa je potrebno uložiti više energije da se dostigne staklište, odnosno to u konačnici rezultira višim staklištem. Međutim, kao što je navedeno, staklište PVC-a niže je od literaturne vrijednosti zbog mogućih dodanih aditiva plastifikatora.

4.1.3. Utjecaj konstituenta kopolimera

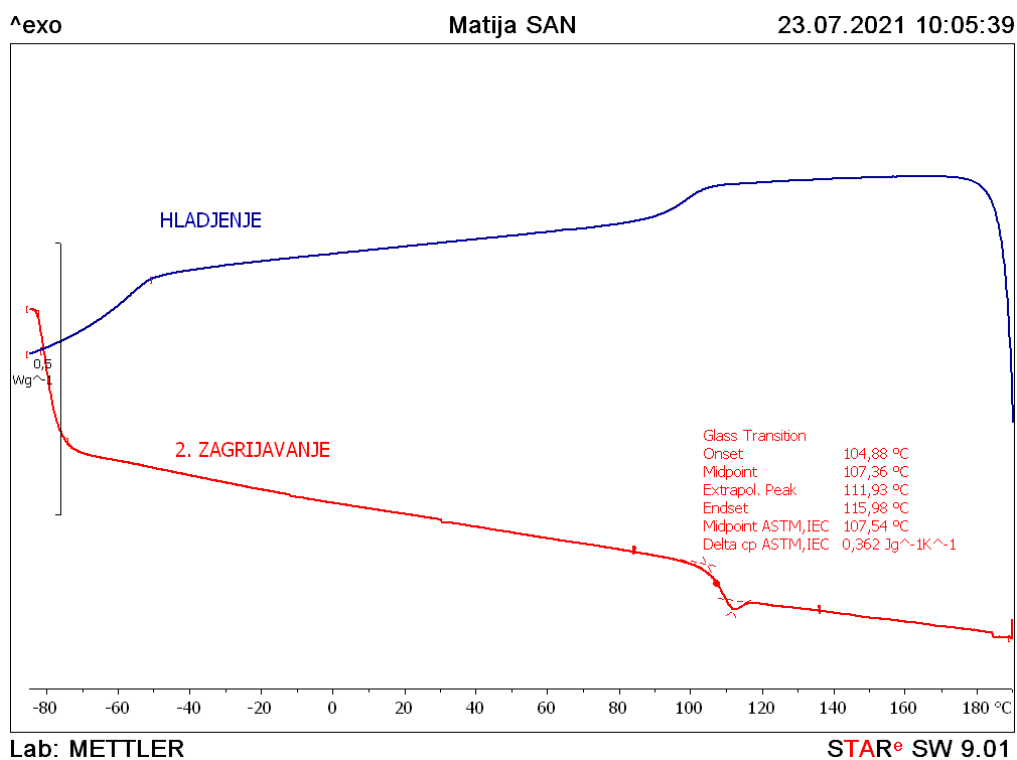
U ovoj grupi polimera analizirani su uzorci kopolimera, a dobiveni rezultati su uspoređivani sa rezultatima za pojedine konstituente kopolimera. Ispitivani kopolimeri su: PPE, EVA, SAN i ABS. Rezultati karakterističnih prijelaza dati su u tablici 4.



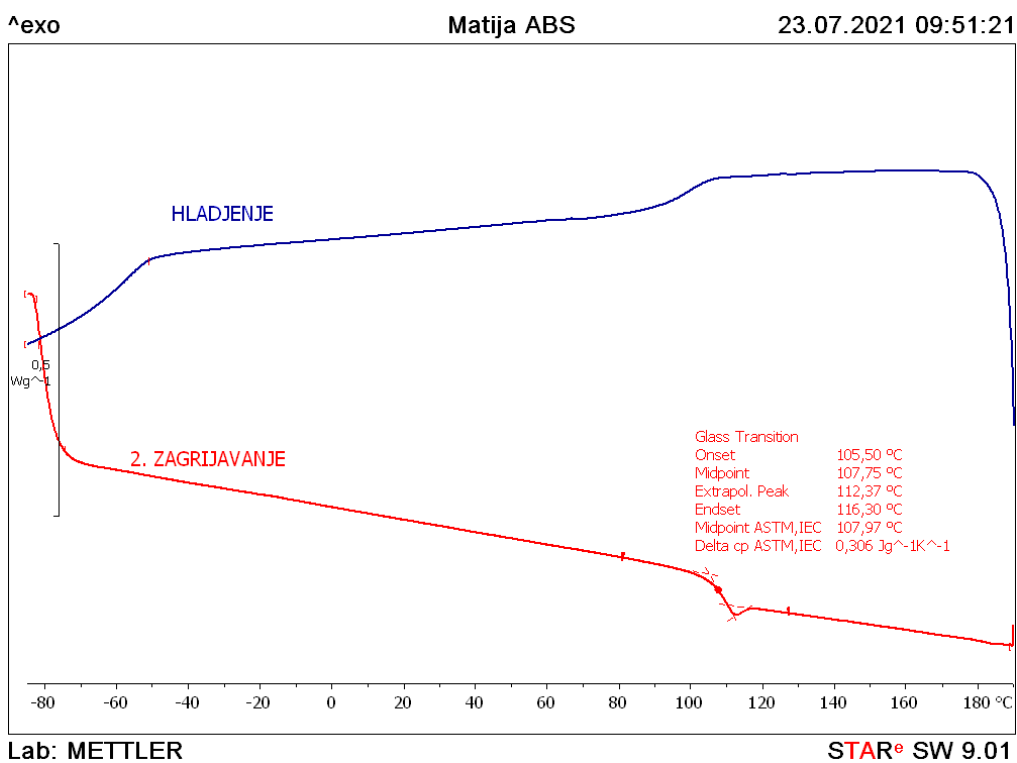
Slika 31. DSC termogram za PPE



Slika 32. DSC termogram za EVA



Slika 33. DSC termogram za SAN



Slika 34. DSC termogram za ABS

Tablica 4. Vrijednosti karakterističnih temperatura prijelaza i entalpija za kopolimere

Uzorak	Staklište ($T_g/^\circ\text{C}$)	Talište ($T_m/^\circ\text{C}$)	Kristalište ($T_k/^\circ\text{C}$)	Entalpija taljenja ($\Delta H_m/\text{Jg}^{-1}$)	Entalpija kristalizacije ($\Delta H_c/\text{Jg}^{-1}$)
PPE	-25,06	62,50	6,08	-26,31	19,92
EVA	-32,77 -33*	73,23	48,02	-39,23	39,93
SAN	107,36 oko 110*	-	-	-	-
ABS	107,75 oko 105*	-	-	-	-

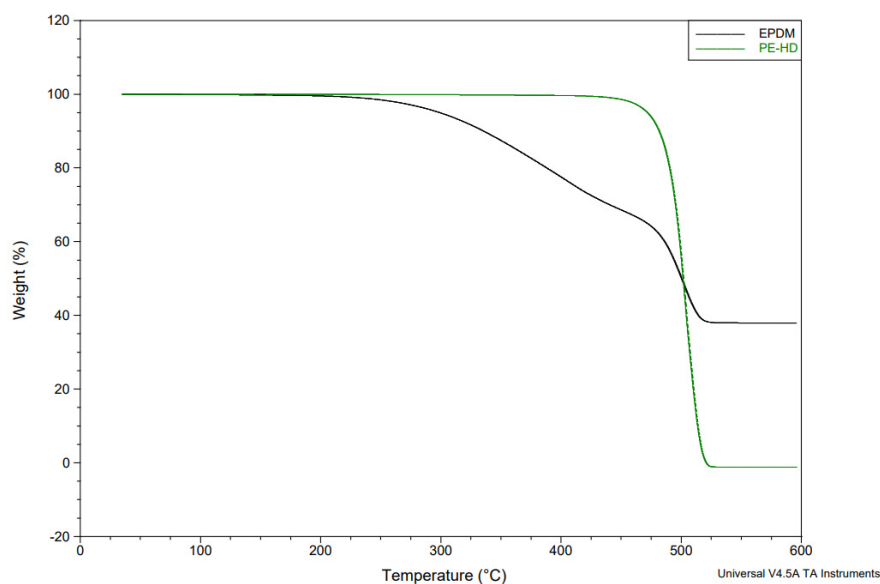
Iz dobivenih DSC termograma za pojedine kopolimere vidljivi su karakteristični temperaturni prijelazi. Najveće staklište od ispitanih kopolimera ima SAN, a najniže PPE (Tablica 4). SAN i ABS se pri sobnoj temperaturi nalaze u staklastom stanju, a PPE i EVA se pri sobnoj temperaturi nalaze u gumastom stanju. Staklišta kopolimera ovise o težinskom udjelu monomernih komponenata u kopolimeru i njihovih individualnih staklišta. EVA je kopolimer polietilena koji ima staklište niže od $-100\text{ }^\circ\text{C}$ i poli(vinil-acetata) koji ima staklište na $28\text{ }^\circ\text{C}$ dok se staklište EVA-a nalazi na $-32,77\text{ }^\circ\text{C}$. SAN je kopolimer polistirena i akrilonitrila čija staklišta se kreću od 80 do $100\text{ }^\circ\text{C}$ za PS i oko $112\text{ }^\circ\text{C}$ za akrilonitril. Stoga je staklište SAN-a veće od staklišta EVA-a i nalazi se na temperaturi od $107,36\text{ }^\circ\text{C}$ što je između staklišta njegovih konstituenata. ABS je kopolimer akrilonitrila, butadiena i polistirena. Njegovo staklište je na temperaturi od $107,75\text{ }^\circ\text{C}$. Kod SAN-a i ABS-a nisu vidljivi endotermni prijelaz taljenja i egzotermni prijelaz kristalizacije kao što je to slučaj kod EVA i PPE-a. PPE ima niže talište i niže kristalište u odnosu na EVA. Prema tome se može zaključiti da EVA brže kristalizira, te da ima bolje uređenu kristalnu strukturu ili deblje kristalne lamele. PPE također ima niže vrijednosti entalpije taljenja i kristalizacije u odnosu na EVA. Razlog tome je što EVA posjeduje veći udio kristalne faze nego PPE.

4.1. Određivanje toplinske stabilnosti polimera

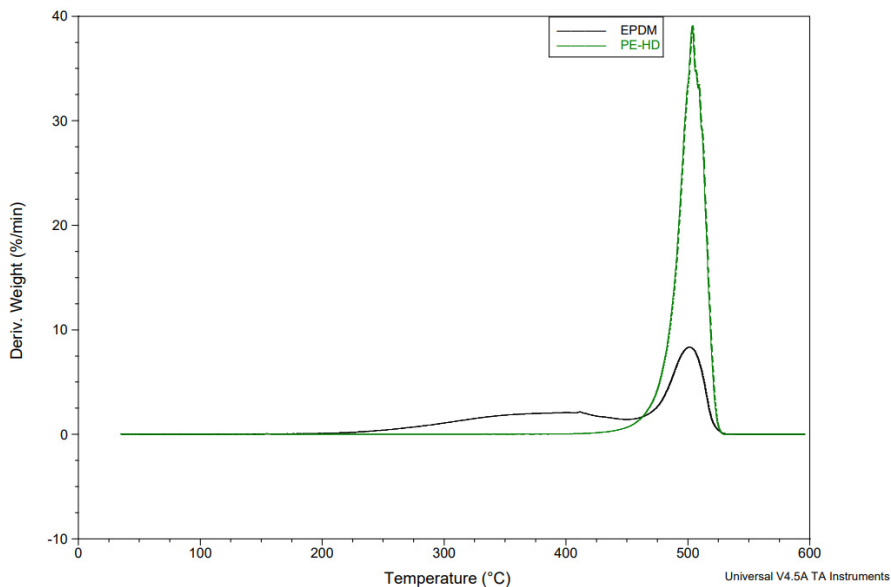
Kao što je već navedeno u radu, toplinska razgradnja polimera odvija se tipičnom lančanom reakcijom, mehanizmom slobodnih radikala.¹ Na tijek razgradnih procesa u polimerima, uz kemijski sastav polimera, utječu i molekularna masa, raspodjela molekularne mase, konfiguracija i konformacija, granatost, umreženost te prisutnost reaktivnih skupina kao sastavnog dijela makromolekula. Toplinska stabilnost uzoraka polimera ispitana je tehnikom termogravimetrijske analize (TGA).

4.2.1. Utjecaj oblika makromolekule

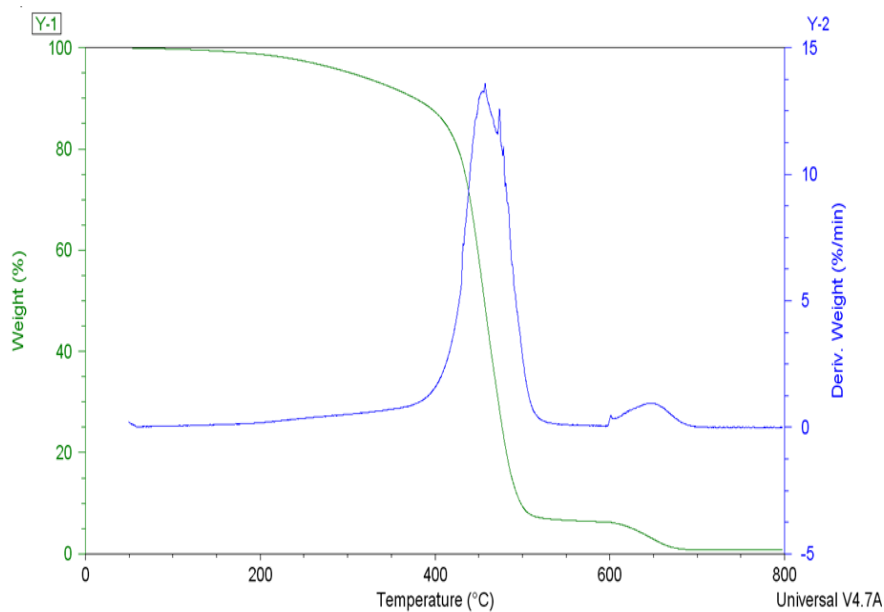
Na slikama 35, 36 i 37 prikazane su krivulje dobivene termogravimetrijskom analizom prve grupe polimera. Iz dobivenih krivulja određivana je toplinska stabilnost EPDM, Dobeckana i PE-HD-a te utjecaj oblika makromolekule navedenih polimera na toplinsku stabilnost.



Slika 35. TG krivulje EPDM i PE-HD-a



Slika 36. DTG krivulje EPDM i PE-HD-a



Slika 37. TG (zelena) i DTG (plava) krivulja Dobeckan poliesterske smole

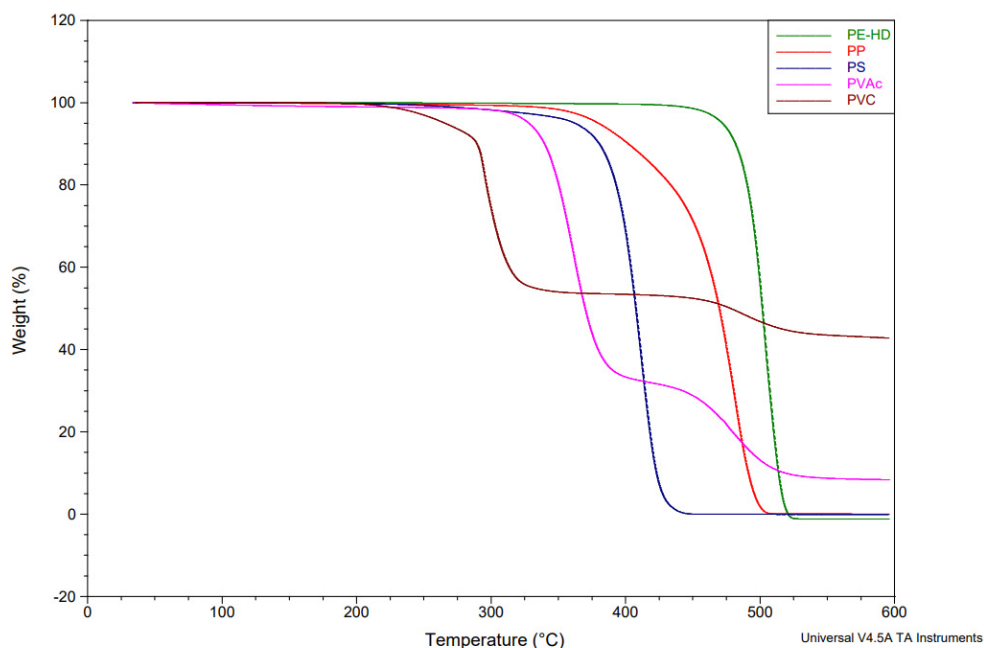
Prema dobivenim TG i DTG krivuljama vidljivo je kako najprije počinje razgradnja EPDM-a na temperaturi od 299 °C, razgradnja Dobeckana započinje na 320 °C, a razgradnja PE-HD na 471 °C. Maksimalna brzina razgradnje Dobeckana također je na višoj temperaturi nego maksimalna brzina razgradnje EPDM-a, a ona je najveća kod PE-HD-a. Navedeni

podaci dani su u tablici 5. Prema tome se može zaključiti da su Dobeckan i PE-HD toplinski stabilniji od EPDM-a, dok je PE-HD i toplinski stabilniji od Dobeckana. Broj pikova DTG krivulje ukazuje na broj stupnjeva razgradnje pa je prema tome vidljivo da se PE-HD razgrađuje u jednom stupnju u području od 471 do 503 °C, dok su kod EPDM-a i Dobeckana prisutna 2 stupnja razgradnje u području od 299 do 595 °C (za EPDM) i od 320 do 459 °C (za Dobeckan).

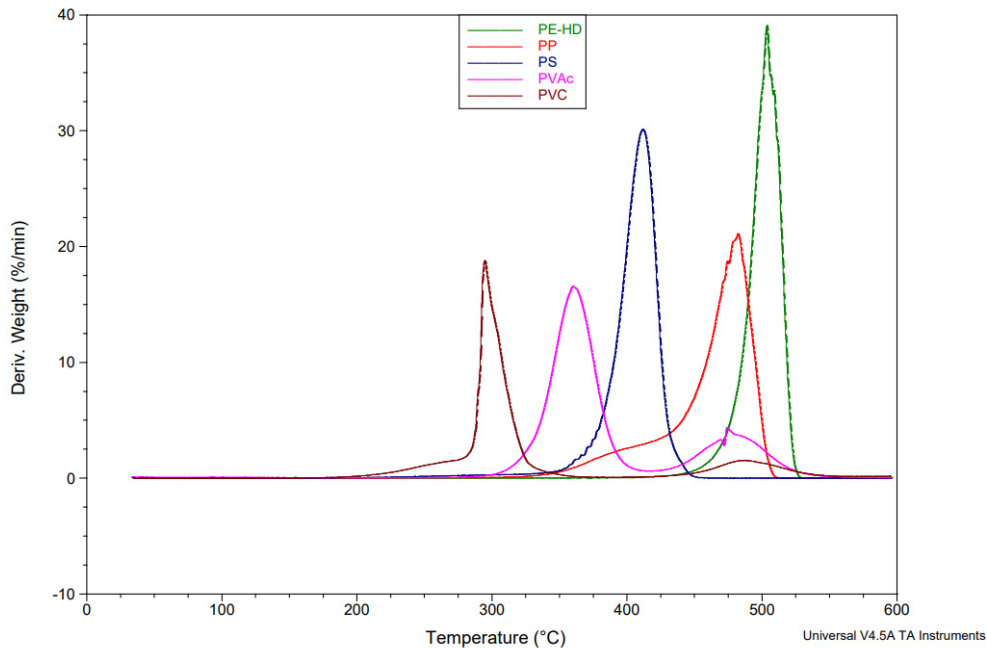
Nakon završetka mjerenja na 600 °C uočen je određen ostatak mase. Taj ostatak mase predstavlja dio uzorka koji se ne može razgraditi do navedene temperature mjerenja. Pošto se radi o komercijalnim proizvodima, obično se ostatak mase pripisuje udjelu anorganske komponente (punila), a on za EPDM iznosi oko 40 % što je relativno puno. Ostali polimeri iz ove skupine razgrađuju se gotovo u potpunosti.

4.2.2. Utjecaj supstituenata

U ovom segmentu rada analizirana je grupa polimera: PE-HD, PP, PS, PVAc i PVC te utjecaj supstituenta vodika na etilenskoj skupini na toplinsku stabilnost polimera. Sljedeće slike prikazuju TG i DTG krivulje navedene grupe polimera dobivene TGA analizom.



Slika 38. TG krivulje PE-HD, PP, PS, PVAc i PVC-a



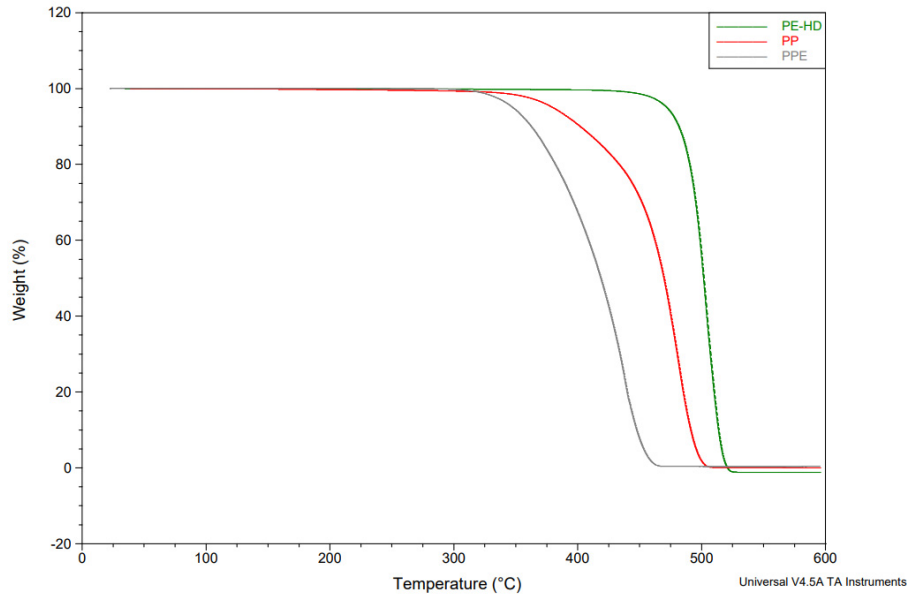
Slika 39. DTG krivulje PE-HD, PP, PS, PVAc i PVC-a

Iz TG i DTG krivulja PE-HD, PP, PS, PVAc i PVC-a može se zaključiti da je toplinski najstabilniji PE-HD čija razgradnja počinje na temperaturama koje su više u odnosu na ostale navedene polimere. Kao toplinski najnestabilniji pokazao se PVC. Njegova razgradnja započinje već na 265 °C. PVC se razgrađuje u dva stupnja u području od 265 do 596 °C uz ostatak mase od 42,8 %. PVAc se također razgrađuje u dva stupnja u području od 327 do 596 °C također uz ostatak mase od 8,4 %. Ostali navedeni polimeri razgrađuju se u jednom stupnju u područjima od T_{95} do T_5 prikazanim u tablici 5. Prema DTG krivuljama vidljivo je da je temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje najveća kod PE-HD-a što još jednom upućuje na njegovu bolju toplinsku stabilnost od ostalih navedenih polimera. Najmanja T_{max} opaža se kod PS, ona iznosi 411 °C. Shodno dobivenim podacima može se reći da toplinska stabilnost polimera pada u nizu PE-HD>PP>PS>PVAc>PVC.

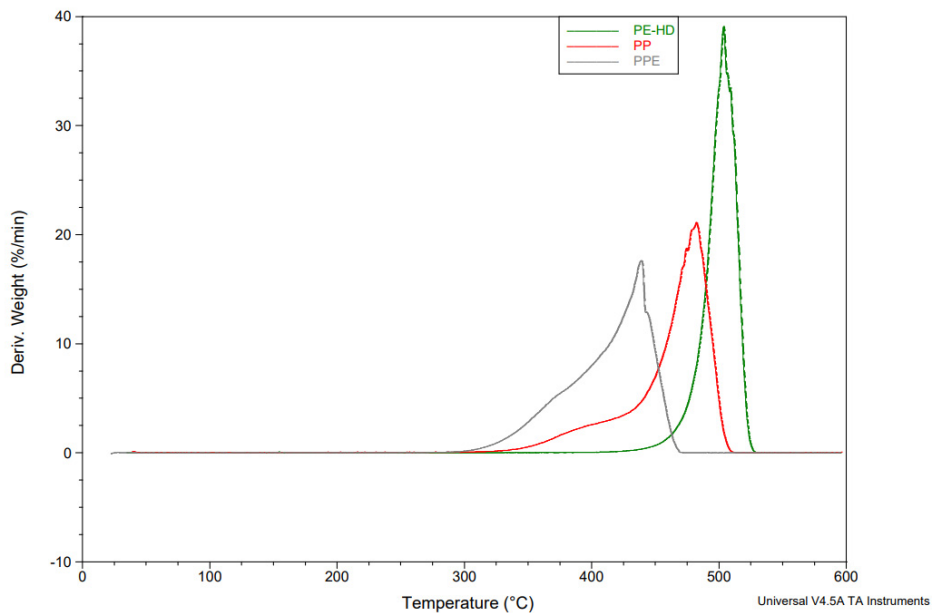
Maleni navedeni ostaci mase odnose se na zaostali pepeo nastao toplinskom razgradnjom, a veliki ostaci mase vjerojatno su posljedica punila ili drugih aditiva u uzorcima. Kod PVC i PVAc-a, slično kao što je to bilo kod EPDM-a u prijašnjoj grupi, uočava se veći ostatak mase pri završetku mjerenja (na 600 °C). On iznosi oko 40 % za PVC, a nešto manje kod PVAc-a, oko 10 %. Kod ostalih polimera u ovoj grupi nisu primijećeni ostaci mase, odnosno oni su se u potpunosti razgradili.

4.2.3. Utjecaj konstituenta kopolimera

Rezultati TGA analize za grupu kopolimera: PPE, SAN, ABS i EVA, zajedno sa njihovim konstituentima prikazani su na slikama 40, 41, 42 i 43. Razmatran je utjecaj pojedinog konstituenta na toplinsku stabilnost kopolimera.

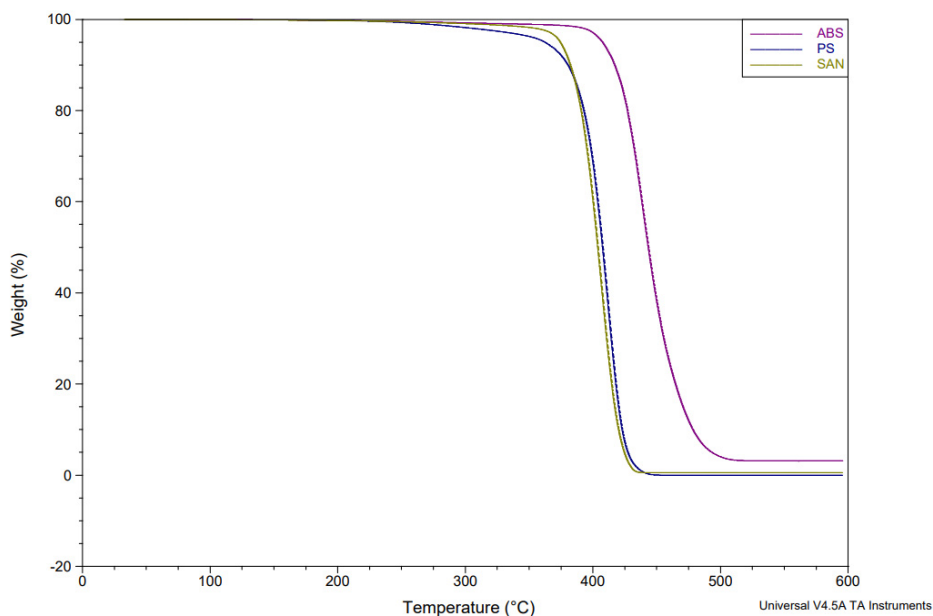


Slika 40. TG krivulje PE-HD, PP i PPE-a

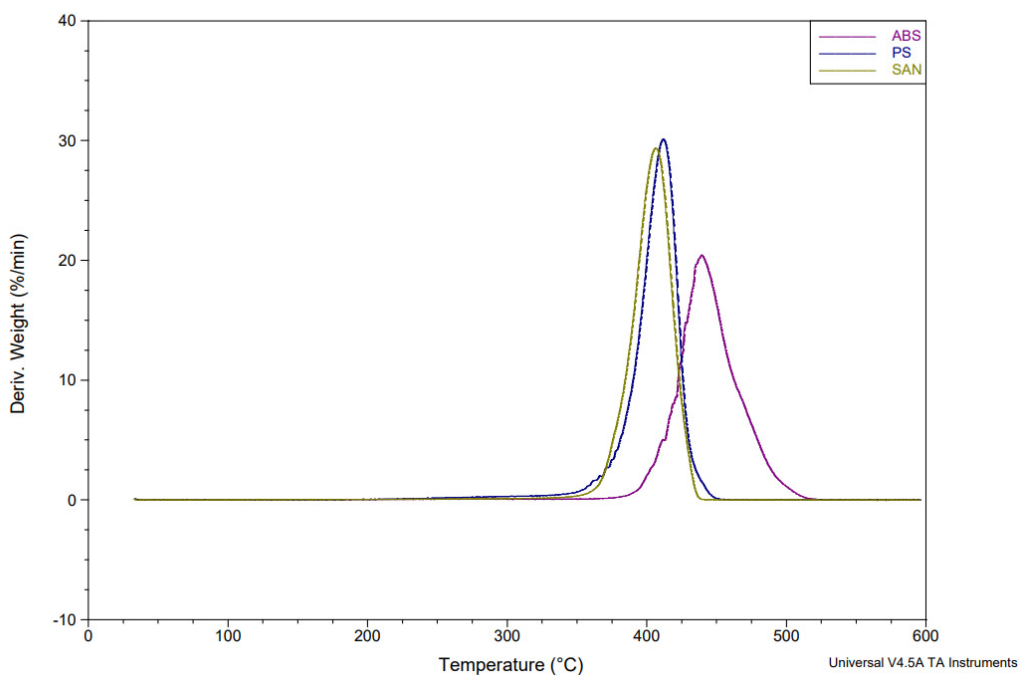


Slika 41. DTG krivulje PE-HD, PP i PPE-a

Sa slike 40 vidljivo je da od prikazanih polimera najprije počinje razgradnja PPE-a na temperaturi od 347 °C. Temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje također je najniža kod PPE-a, ona iznosi 439 °C, dok su kod PE-HD i PP-a one na 503 i 482 °C. Kopolimer PPE prema tome pokazuje manju toplinsku stabilnost u odnosu na homopolimere.

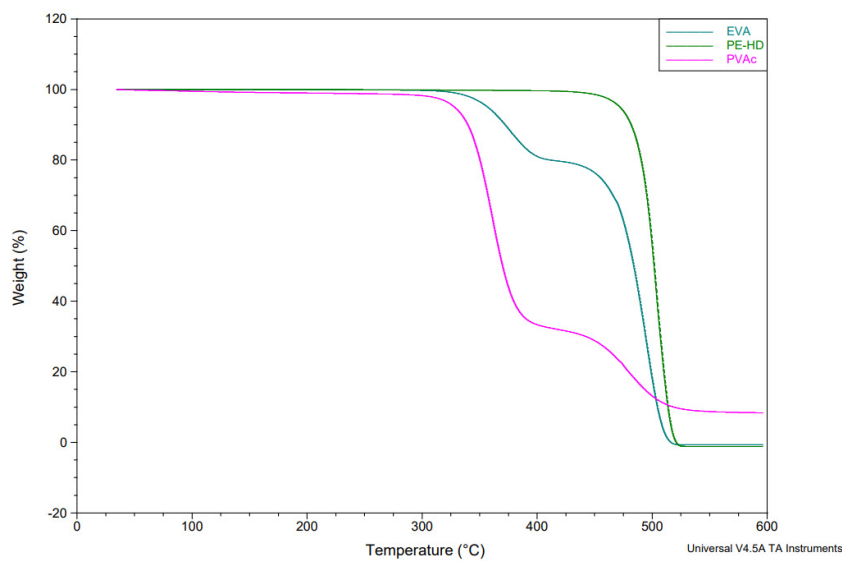


Slika 42. TG krivulje ABS, PS i SAN-a

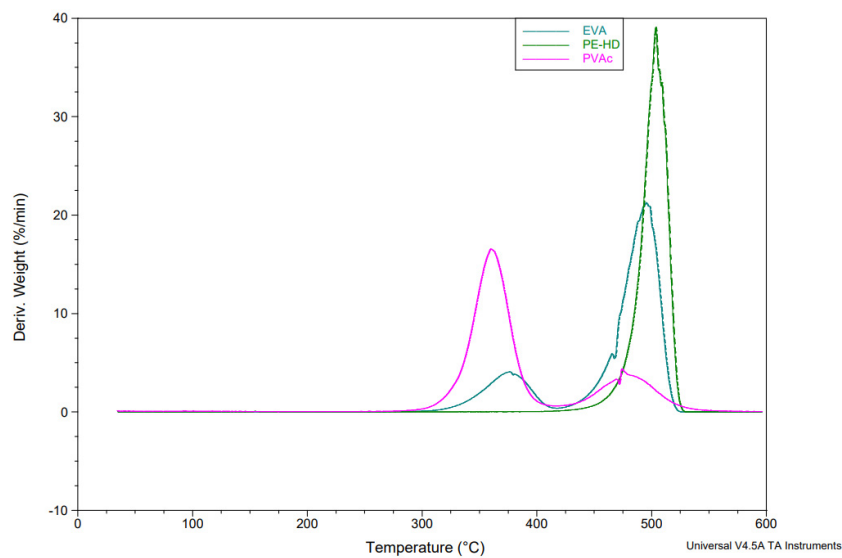


Slika 43. DTG krivulje ABS, PS i SAN-a

Prema prikazu TG krivulja vidljivo je kako najprije počinje razgradnja PS-a na temperaturi od 362 °C, a potom SAN-a na 374 °C. ABS se od prikazanih polimera najkasnije počinje razgrađivati, na temperaturi od 407 °C. Razgradnja PS i ABS-a završava na otprilike istoj temperaturi od 411 °C, odnosno 403 °C, dok razgradnja ABS-a završava na 493 °C uz mali ostatak mase, ispod 1 %. Prema DTG krivuljama je također vidljivo kako su T_{max} PS i SAN-a bliske (411 °C za PS i 406 °C za SAN), no ipak je ta vrijednost nešto veća za PS. Temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje za ABS iznosi 439 °C. Prema dobivenim podacima može se zaključiti kako je ABS najbolje toplinske stabilnosti od navedenih polimera dok su PS i SAN slične toplinske stabilnosti.



Slika 44. TG krivulje EVA, PE-HD i PVAc-a



Slika 45. DTG krivulje EVA, PE-HD i PVAc-a

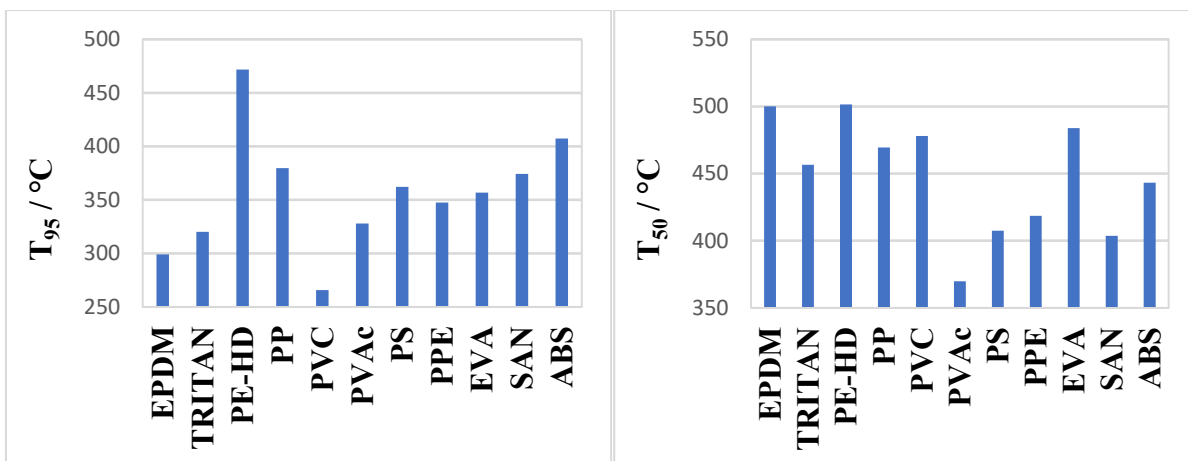
Iz prikaza TG krivulja za EVA vidljivo je kako se on razgrađuje u dva stupnja kao što je to slučaj kod PVAc-a. EVA je u odnosu na homopolimere (PE-HD i PVAc) toplinski manje stabilan te do njegove razgradnje dolazi u području od 356 do 508 °C. To je značajno prije nego kod PE-HD i PVAc-a. Iz DTG krivulja za navedene polimere vidljivo je kako je temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) najmanja kod PVAc-a. Vrijednosti T_{max} za PE-HD i EVA su bliske i više od PVAc-a. Vrijednosti su prikazane u tablici 5. Prema tome se može zaključiti kako od navedenih polimera toplinska stabilnost opada u nizu PE-HD>EVA>PVAc.

TGA analizom je utvrđeno da se polimeri u ovoj grupi razgrađuju gotovo u potpunosti jer se prema dobivenim rezultatima nisu uočili značajni ostaci mase pri završetku mjerenja.

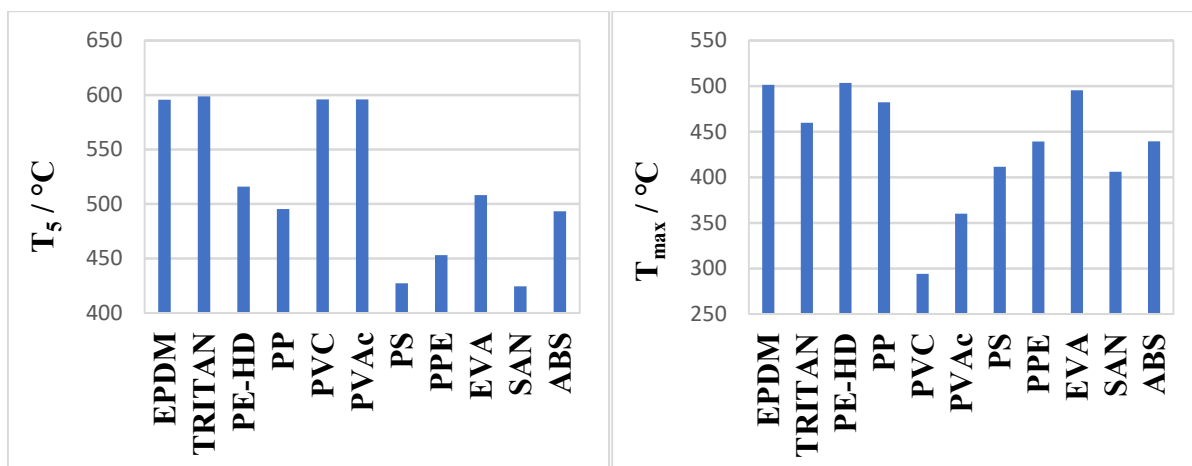
Iz dobivenih TG i DTG termograma očitane su vrijednosti karakterističnih temperatura razgradnje. One su prikazane u tablici 5 te na slikama 46 i 47. Temperatura T_{95} predstavlja temperaturu pri kojoj uzorak gubi 5 % svoje mase, odnosno temperaturu pri kojoj započinje razgradnja polimera. Temperatura T_{50} je temperatura pri kojoj se razgradilo 50 % uzorka, a T_5 je temperatura pri kojoj se razgradilo 95 % uzorka, te ona ujedno označava kraj razgradnje uzorka. T_{max} je temperatura koja predstavlja temperaturu maksimalne brzine razgradnje, a određena je iz maksimuma DTG krivulje.

Tablica 5. Vrijednosti karakterističnih temperatura razgradnje

POLIMER	$T_{95} / ^\circ\text{C}$	$T_{50} / ^\circ\text{C}$	$T_5 / ^\circ\text{C}$	$T_{max} / ^\circ\text{C}$
EPDM	299	500	595	501
DOBECKAN	320	456	598	459
PE-HD	471	501	515	503
PP	379	469	495	482
PVC	265	478	596	294
PVAc	327	369	596	360
PS	362	407	427	411
PPE	347	418	453	439
EVA	356	483	508	495
SAN	374	403	424	406
ABS	407	443	493	439



Slika 46. Vrijednosti temperatura početka razgradnje (T_{95}) i temperatura pri kojoj se razgradilo 50 % uzorka (T_{50}) uzoraka

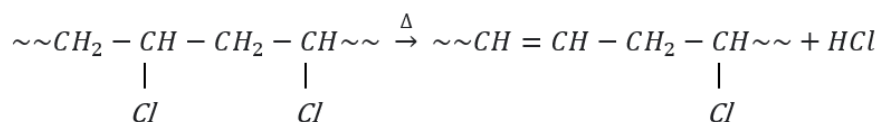


Slika 47. Vrijednosti temperatura završetka razgradnje (T_5) i temperatura maksimalne brzine razgradnje (T_{max}) uzoraka

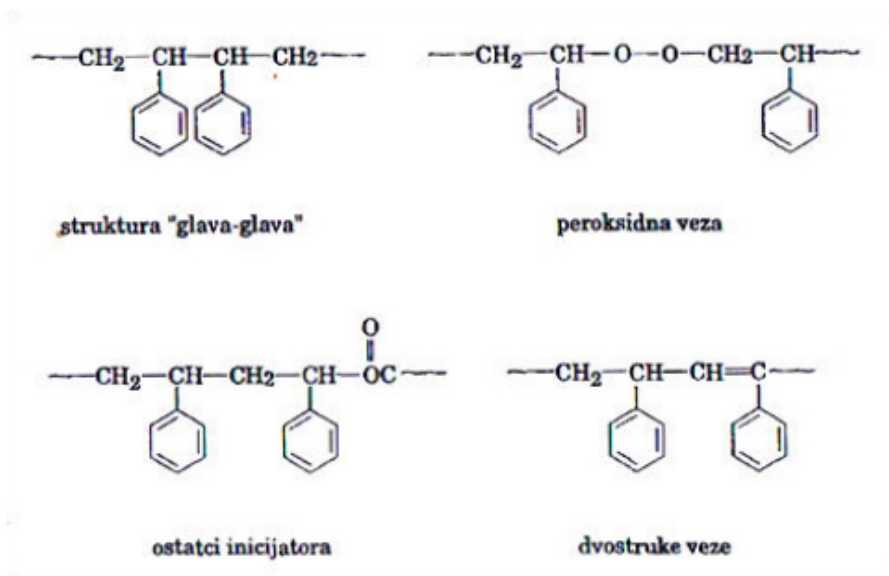
EPDM je zbog svog slabog umreženja elastičan te potpuno amorfan materijal. Kao posljedica takvih svojstava nije od velike toplinske stabilnosti. S druge strane Dobeckan zbog svojeg velikog umreženja pokazuje veliku krtost, što mu ujedno i daje bolju toplinsku stabilnost u odnosu na slabo umreženi EPDM. PE-HD je linearan polimer nikakvog ili vrlo malenog stupnja grananja te znatnog stupnja kristalnosti, a upravo zbog ovakve strukture toplinski je stabilniji od umreženog Dobeckana i EPDM-a. Jake međumolekulne sile kod većine polimera nisu dovoljne da bi se postigla veća toplinska postojanost. Toplinska

postojanost se međutim postiže i ako utjecajem sekundarnih veza dolazi do procesa kristalizacije, odnosno toplinska stabilnost raste sa stupnjem kristalnosti polimera.

Kao što je vidljivo iz DSC termograma, PE-HD i PP sadrže određeni stupanj kristalnosti, dok su PVC, PVAc i PS potpuno amorfni materijali. Takva nadmolekulna struktura morala bi PE-HD i PP činiti toplinski stabilnijima od navedenih amorfnih polimera, što se i slaže sa dobivenim rezultatima. Stabilnost polimera također je ovisna o jakosti primarnih veza pošto smanjenje molekulne mase i odvajanje pokrajnjih funkcionalnih skupina u polimernim molekulama nastaje pucanjem tih istih primarnih veza.¹ Jakosti pojedinih veza dane su u tablici 6. Jakost veze C-H prisutne kod PE-HD-a veća je u jakosti veze C-C prisutne kod PP-a te ga samim time čini toplinski stabilnijim. Veza C-O kod PVAc-a je jača od veze C-Cl kod PVC-a, pa je time PVAc toplinski stabilniji od PVC-a. PVC je od svih ispitanih polimera pokazao najmanju toplinsku stabilnost. Mala toplinska stabilnost nekih polimera, a u ovom slučaju PVC-a, može se pripisati reaktivnim skupinama dijela ponavljanih jedinica, kao što je -Cl. Zagrijavanjem dolazi do eliminacije reaktivnog klorovog atoma u obliku klorovodika uzduž temeljnog lanca makromolekula uz nastajanje nezasićenih dvostrukih skupina. Te skupine još više smanjuju toplinsku stabilnost PVC-a prema oksidacijskoj razgradnji, a nastali HCl katalitički pospješuje proces dehidrokloriranja.¹



Naglo smanjenje molekulne mase razgradnjom kod nekih polimera, primjerice polistirena, obrazloženo je postojanjem tako zvanih „slabih mjesta“, odnosno oslabljenih veza unutar makromolekulnih lanaca. Takve slabe veze mogu biti posljedica nekih nepravilnosti u strukturi makromolekula koje su onda manje stabilne od ostalih ponavljanih jedinica ili prirode sinteze kada nastaju: glava-glava strukture, grananje, ostatak inicijatora, tragovi onečišćenja, itd. Molekule polistirena tako posjeduju određene strukture sa slabim kemijskim vezama.



Slika 48. Primjeri „slabih veza“ kod molekula polistirena

Tablica 6. Energije kemijskih veza (kJ/mol)

C-F	458,6	C-O	358,0
C-H	406,0	C-Cl	327,0
Si-O	443,7	C _{ar} -C _{ar}	418,6
C-C	347,4	C _{ar} -O	447,9

Što se tiče kopolimera, njihove toplinske stabilnosti te mehanizmi razgradnje trebali biti kombinacija između svojstava individualnih homopolimera koji ih čine.¹⁰ Također se očekuje da će vrijednosti temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje spadati u vrijednosti između vrijednosti za odgovarajuće konstituente kopolimera, što je rezultat statističke raspodjele različitih monomernih jedinica duž kopolimernog lanca. Samo kod čistih blok-kopolimera očekuju se zasebne krivulje toplinske razgradnje koje odgovaraju svakom zasebnom bloku, uz uvjet da se ti blokovi razlikuju po toplinskoj stabilnosti. Međutim, prema dobivenim rezultatima vidljivo je kako to nije slučaj. Razlog tome bila bi činjenica da se radi o komercijalnim proizvodima koji, kako je već navedeno u radu, sadrže razna punila i ostale aditive što direktno utječe na njihova toplinska svojstva i stabilnost. Shodno tome, vidljivo je kako primjerice PPE ne pokazuje određenu toplinsku stabilnost koja se nalazi između stabilnosti PE-HD-a i PP-a, nego posljedično pokazuje upravo manju toplinsku stabilnost u odnosu na homopolimere koji ga čine.

5. ZAKLJUČCI

U ovom radu ispitana su toplinska svojstva i stabilnost uzoraka polimera: **EPDM, PE-HD, PP, PVC, PVAc, PS, PPE, EVA, SAN, ABS**-a te **Dobeckan poliesterske smole**. Toplinska svojstva bila su ispitana metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), a toplinska stabilnost polimera bila je ispitana metodom termogravimetrijske analize (TGA).

U prvoj grupi polimera koju čine EPDM (elastomer), PE-HD (termoplast) i Dobeckan (duromer) uspoređivana su toplinska svojstva i stabilnosti polimera s obzirom na oblik makromolekule.

- ❖ Provedena DSC analiza pokazala je kako su EPDM i PE-HD kristalasti polimeri, dok je Dobeckan amorfan. PE-HD brže kristalizira u odnosu na EPDM kao posljedica manje granatosti makromolekula. Staklišta navedenih polimera rastu zajedno sa stupnjem njihovog umreženja u nizu PE-HD<EPDM<Dobeckan što je rezultat smanjenja fleksibilnost makromolekulnih lanaca.
- ❖ Rezultati TGA analize pokazali su kako se PE-HD razgrađuje u jednom stupnju, a Dobeckan i EPDM se razgrađuju u dva stupnja. PE-HD je zbog visokog stupnja kristalnosti toplinski stabilniji od Dobeckana koji je s druge strane zbog većeg stupnja umreženja toplinski stabilniji od EPDM-a.

U drugoj grupi polimera koju čine PE-HD, PP, PVC, PVAc i PS uspoređivan je utjecaj supstituenta vodika glavnog makromolekulnog lanca na toplinska svojstva i stabilnost polimera.

- ❖ Dobiveni rezultati DSC analize pokazuju da su PE-HD i PP kristalasti, a PVC, PVAc i PS amorfni polimeri. Sporija kristalizacija PE-HD-a u odnosu na PP posljedica je male sklonosti grananju lanaca PE-HD-a. Metilna skupina na lancu PP-a smanjuje pokretljivost lanaca što rezultira većim staklištem u odnosu na PE-HD. PVAc i PS zbog većih skupina vezanih na glavni lanac posjeduju viša staklišta od drugih ispitanih polimera u ovoj grupi. Niže staklišta PVAc-a u odnosu na PS uvjetovano je alifatskim acetatnim lancem koji povećava rotacijsko gibanje te limitira pakiranje lanaca polimera, a benzenski prsten na glavnom lancu PS-a svojom veličinom ograničava rotacijsku slobodu lanca i tako povećava njegovo staklište. Kao iznimka se javlja PVC čije bi staklište čistog polimera moralo biti više od dobivenog zbog jakih intermolekularnih (dipol-dipol interakcija) uvjetovanih C-Cl vezom, no on zbog dodanih aditiva u komercijalnom proizvodu

pokazuje niže staklišće. Od ispitanih polimera u ovoj grupi najniže staklišće posjeduje PE-HD, a najviše PS.

- ❖ TGA analiza ove grupe polimera pokazuje veće toplinske stabilnosti PE-HD-a i PP-a u odnosu na PVC, PVAc i PS što je rezultat određenog udjela kristalne strukture koju posjeduju PE-HD i PP. Zbog jakosti primarnih veza, PE-HD posjeduje veću toplinsku stabilnost od PP-a te PVAc od PVC-a. Najveću toplinsku stabilnost posjeduje PE-HD, a najmanju PVC što je posljedica reaktivnih skupina dijela ponavljajućih jedinica. Od spomenutih polimera PE-HD, PP i PS se razgrađuju u jednom stupnju dok se PVC i PVAc razgrađuju u dva stupnja.

U posljednjoj grupi ispitanih polimera koju čine PPE, EVA, SAN i ABS uspoređivana su toplinska svojstva kopolimera s obzirom na njihove homopolimerne konstituentne.

- ❖ DSC analizom je utvrđeno da su kopolimeri PPE i EVA kristalasti, a SAN i ABS amorfni kopolimeri. EVA zbog većih vrijednosti kristališta i entalpija brže kristalizira i sadrži veći udio kristalne faze u odnosu na PPE. Kopolimeri pokazuju toplinska svojstva koja su između toplinskih svojstva homopolimera koji ih čine.
- ❖ TGA analiza pokazuje da se PPE, SAN i ABS razgrađuju u jednom stupnju, dok se EVA razgrađuje u dva stupnja. Kopolimeri bi trebali pokazivati toplinske stabilnosti u obliku hibrida između njihovih homopolimernih konstituenata, no zbog prisutnih aditiva i punila pojedini kopolimeri pokazuju manje toplinske stabilnosti od njihovih pojedinačnih konstituenata.

6. LITERATURA

1. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997
2. Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, sveučilišni udžbenik, Kemijsko tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, 2010
3. <http://www.chemistry.wustl.edu/~edudev/Designer/session5.html> (pristupljeno 6.8.2021.)
4. Vistamax Performance Polymer 3020FL, Exxon Mobil, 2020
5. Dobeckan FT 1052/90 EK, ELANTAS GmbH, 2011
6. <https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/glass-transition-temperature> (pristupljeno 6.8.2021.)
7. <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Polymer%20Tg%20C.html> (pristupljeno 11.8.2021.)
8. https://www.mt.com/us/en/home/supportive_content/matchar_apps/MatChar_HB434.html (pristupljeno 11.8.2021.)
9. Balani, K., Verma, V., Agarwal, A., Narayan, R., Physical, Thermal and Mechanical properties of Polymers, Biosurfaces: A Material Science and Engineering Perspective, First Edition, The American Ceramic Society, John Wiley & Sons, 2015
10. Beyler, C. L., Hirschler, M. M., Thermal Decomposition of Polymers, SPFE Handbook of Fire and Protection Engineering 2, Chapter 7, Section 1, 2002

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI

Ime i Prezime	Matija Novak
██████████	██████████
██████████	████
██████	██████████
██████	██████████
██████	████████████████████

OBRAZOVANJE

Godina	2017 – 2021
Mjesto	Zagreb
Razina obrazovanja	Preddiplomski studij – Kemija i inženjerstvo materijala
Ustanova	Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Godina	2013 - 2017
Mjesto	Čakovec
Razina obrazovanja	Srednjoškolsko obrazovanje
Ustanova	Gimnazija Josipa Slavenskog Čakovec

RADNO ISKUSTVO

27.6. – 23.8.2021. – obavljanje stručne studentske prakse u ustanovi Bioinstitut d.o.o., Laboratorij za ekologiju
--

OSOBNJE VJEŠTINE

Jezici	hrvatski, engleski, njemački
Digitalne vještine	Internet, MS Office, Windows,

	Komunikacijski programi (Skype, Zoom, Teams)
Vozačka dozvola	AM, B kategorija