

# Toplinska svojstva polimera

---

Hac, Marta

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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:149:427099>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-04**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marta Hac

# **TOPLINSKA SVOJSTVA POLIMERA**

ZAVRŠNI RAD

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

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić

Zagreb, rujan 2015.

Završni rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo površina polimernih materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, pod nadzorom mentorice prof.dr.sc. Sanje Lučić Blagojević u vremenu od ožujka do rujna 2015.godine.

*Najveću zahvalnost upućujem svojoj mentorici, dr.sc. Sanji Lučić Blagojević koja je svojim stručnim i nesebičnim savjetima, s puno strpljivosti i srdačnosti pomogla u izradi ovog rada.*

*Puno hvala i svima ostalima sa Zavoda za inženjerstvo površina polimernih materijala na veseloj i prijateljskoj radnoj atmosferi, posebno dr.sc. Zrinki Buhin Šturlić.*

*Hvala mojoj obitelji, svim posebnim osobama u mom životu (M.), prijateljima i naravno Bogu koji su mi na različite načine pomogli da ostvarim svoj uspjeh.*

## SAŽETAK

Polimeri se ubrajaju u najvažnije tehničke materijale današnjice te služe kao zamjena za uobičajene materijale. Svaki polimer ima karakterističnu strukturu te zbog toga i različita svojstva koja utječu na njihovu primjenu. U ovom radu ispitivana su toplinska svojstva i toplinska stabilnost polistirena (PS), polistirena velike udarne žilavosti (HIPS), polietilena niske gustoće (PE-LD), polietilena visoke gustoće (PE-HD), polikaprolaktona (PCL), polilaktida (PLA) i poliuretana (PUR). Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) određena su toplinska svojstva polimera na temelju karakterističnih vrijednosti prijelaznih temperatura i entalpija, prikazanih na DSC termogramima. Toplinska stabilnost određena je termogravimetrijskom analizom (TGA).

DSC analiza pokazala je kako amorfni polimeri, PS i HIPS imaju visoka staklišta zbog benzenskih prstenova koji ukružuju njihovu strukturu i onemogućavaju rotacije segmenata makromolekula. Suprotnost polistirenima su PE-LD i PE-HD koji imaju vrlo nisku vrijednost staklišta što ukazuje na veću mogućnost rotacija segmenata makromolekula uslijed njihove jednostavne strukture. Zbog manje granatosti lanca, PE-HD brže i više kristalizira te posjeduje uređenije kristalne forme od PE-LD-a. PLA i PCL, biorazgradivi su i kristalasti polimeri potpuno različitih staklišta, kristalizacije i taljenja. PLA ima više staklišta i sporiju kristalizaciju zbog metilnih skupina u njegovom glavnom lancu koje ograničavaju rotaciju segmenata makromolekula i ometaju kristalizaciju. Toplinska svojstva PUR-a ovise o njegovoj strukturi, odnosno udjelu tvrdih i mekih segmenata. Rezultati su pokazali kako PUR i PLA imaju slične karakteristične prijelaze, međutim, staklišta, temperature kristalizacije i taljenja PLA su na znatno višim temperaturama u odnosu na PUR što je posljedica krutosti makromolekula PLA.

Rezultati toplinske stabilnosti pokazali su kako najbolju toplinsku stabilnost ima PE-HD, dok nešto manju stabilnost od njega ima PE-LD upravo zbog granatije strukture koja ograničava formiranje kristalnih formi s jakim sekundarnim vezama. Najmanju toplinsku stabilnost od svih ispitivanih polimera u ovom radu ima PLA.

**Ključne riječi:** polistiren (PS), polistiren velike udarne žilavosti (HIPS), polietilen niske gustoće (PE-LD), polietilen visoke gustoće (PE-HD), polikaprolakton (PCL), polilaktid (PLA), poliuretan (PUR), toplinska stabilnost polimera, struktura polimera

## ABSTRACT

Today polymers are one of the most important technical materials and serve as a substitute for the usual materials (wood and metal). Each polymer has characteristic structure and therefore different properties which affects their use. In this work thermal properties and thermal stability of polystyrene (PS), high-impact polystyrene (HIPS), low-density polyethylene (PE-LD), high-density polyethylene (PE-HD), polycaprolactone (PCL), polylactide (PLA) and polyurethane (PUR) were investigated. Characteristic value of transition temperatures and enthalpies were determined using differential scanning calorimetry (DSC). Thermal stability was determined with thermogravimetric analysis (TGA).

The DSC analysis showed that amorphous polymers, PS and HIPS have high glass transition temperatures due to the benzene rings which stiffen their structure and prevent rotations of macromolecules segments. Opposite of the polystyrenes are PE-LD and PE-HD, which have a very low glass transition temperature due to the higher rotation of macromolecules segments as a consequence of their simple structure. PE-HD crystallize more, crystallization is faster and more arranged crystals are form due to less branching than in PE-LD. PLA and PCL are biodegradable and crystalline polymers, but they crystallize differently and have completely different glass transition temperatures. Crystallization of PLA is slower and it has higher glass transition temperature due to methyl groups in its main chain which limits the rotation of macromolecules segments and hinder the crystallization. Thermal properties of PUR depend on its structure, i.e. proportion of hard and soft segments. Results showed that PUR and PLA have similar characteristic transitions, but glass transition, as well as crystallization and melting temperatures of PLA are at significantly higher temperatures, compared to PUR, as a consequence of macromolecules stiffness.

The results of thermal stability showed that the most stabile is PE-HD, while PE-LD is a little less stable, due to more branched structure, which limits the formation of crystalline forms with strong secondary bonds. The lowest thermal stability of all tested polymers in this work has PLA.

**Keywords:** polystyrene (PS), high- impact polystyrene (HIPS), low-density polyethylene (PE-LD), high-density polyethylene (PE-HD), polylactide (PLA), polycaprolactone (PCL), polyurethane (PUR), thermal properties of polymers, thermal stability of polymers, structure of polymers

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Općenito o polimerima.....</b>	<b>2</b>
<b>2.2. Podjela polimernih materijala.....</b>	<b>3</b>
<b>2.3. Struktura polimernih materijala.....</b>	<b>4</b>
2.3.1. Veličina makromolekula.....	4
2.3.2. Broj tipova ponavljanih jedinica u makromolekuli.....	5
2.3.3. Opći izgled makromolekule.....	6
2.3.4. Konfiguracija makromolekula.....	7
2.3.5. Konformacije makromolekula.....	9
<b>2.4. Nadmolekulna struktura polimera.....</b>	<b>12</b>
<b>2.5. Toplinska svojstva polimera.....</b>	<b>15</b>
2.5.1. Fazna stanja polimera.....	16
2.5.1.1. <i>Staklište</i> .....	18
2.5.1.2. <i>Talište</i> .....	18
2.5.2. Određivanje toplinskih svojstava polimera.....	19
2.5.2.1. <i>Diferencijalna pretražna kalorimetrija</i> .....	19
<b>2.6. Toplinska razgradnja polimera.....</b>	<b>23</b>
2.6.1. Termogravimetrijska analiza.....	25

<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>27</b>
<b>3.1. Materijali.....</b>	<b>27</b>
<b>3.2. Priprava uzoraka.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3. Određivanje toplinskih svojstava polimera tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC).....</b>	<b>29</b>
<b>3.4. Određivanje toplinske razgradnje polimera tehnikom termogravimetrijske analize (TGA).....</b>	<b>30</b>
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>31</b>
<b>4.1. Struktura ispitivanih polimera.....</b>	<b>31</b>
<b>4.2. Određivanje toplinskih svojstava polimera.....</b>	<b>40</b>
<b>4.2.1. Rezultati DSC analize.....</b>	<b>40</b>
<b>4.3. Određivanje toplinske stabilnosti polimera.....</b>	<b>51</b>
<b>5. ZAKLJUČCI.....</b>	<b>56</b>
<b>6. LITERATURA.....</b>	<b>58</b>



# 1. UVOD

Makromolekule su kemijski spojevi vrlo velikih relativnih molekulskih masa<sup>1</sup>. Velika većina makromolekula sastavljena je od istovrsnih ponavljanih jedinica i nazivaju se **polimerima**. Polimeri su glavno obilježje posebno 20. stoljeća te danas služe kao zamjena za uobičajene materijale, npr. za drvo i staklo, pa se nazivaju i „*novim materijalima*“.

Polimeri se dijele na nekoliko načina. Prema podrijetlu postoje prirodni (celuloza, škrob, kaučuk i sl.) i sintetski polimeri koji se dalje razvrstavaju prema mehanizmu nastajanja, vrsti ponavljanih jedinica te prema oblicima makromolekula (linearne, granate, umrežene). Polimeri tvore posebne strukture koje su sastavljene od strukturnih elemenata većeg reda u odnosu na atome u molekularnoj strukturi, a zovu se „nadmolekulne strukture“<sup>2</sup>. One su posljedica prostornog uređenja molekula zbog djelovanja privlačnih sila među molekulama, Dakle, obzirom na nadmolekulnu strukturu, polimeri mogu biti: amorfni, kristalni, kristalasti i kapljeviti kristali<sup>1</sup>.

Ovisno o temperaturi moguća su tri fizička stanja polimera: staklasto, kristalno koje odgovara čvrstom faznom stanju, viskoelastično ili gumasto koje odgovara čvrstom faznom stanju kada polimerni lanac postaje fleksibilan i dolazi do promjene konformacije makromolekule te visokofluidno ili kapljevito koje odgovara kapljevitom faznom stanju u kojem postoje velika gibanja dijelova i čitavih makromolekula. Prijelazi iz jednog u drugo fizičko stanje karakterizirani su temperaturama prijelaza: staklišta ( $T_g$ ), tališta ( $T_m$ ), tečišta ( $T_i$ ). Prijelazne temperature su važne značajke polimera i povezuju strukturu sa svojstvima polimera.

Toplinska stabilnost polimera određuje se preko toplinske razgradnje. Razgradnja je svaki proces koji dovodi do pogoršanja jednog ili većeg broja svojstava polimera (toplinska, fizikalna, kemijska...)<sup>1</sup>. Na tijek razgradnog procesa utječu: kemijski sastav polimera, strukturne veličine poput molekulske mase, konfiguracije, konformacije, granatosti, umreženosti, nadmolekulska struktura, energija kemijskih veza te prisutnost reaktivnih skupina.

Cilj ovog rada bio je povezati toplinska svojstva i stabilnost polimera; PS, PS-HD, PE-LD, PE-HD, PLA, PCL i PUR-a sa strukturom svakog polimera.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Općenito o polimerima

Polimeri su makromolekule sastavljene od istovrsnih ponavljanih jedinica (monomera), povezanih u duge lance<sup>1</sup>. Danas se oni ubrajaju u najvažnije tehničke materijale i vlakna i glavno su obilježje posebno 20. stoljeća, koje je zbog toga nazvano i „*polimerno doba*“. Polimeri služe kao zamjena za uobičajene materijale, npr. za drvo i staklo, a njihov nagli razvoj ubrzao je napredak ljudske djelatnosti, stoga ih možemo nazvati i „*novim materijalima*“.

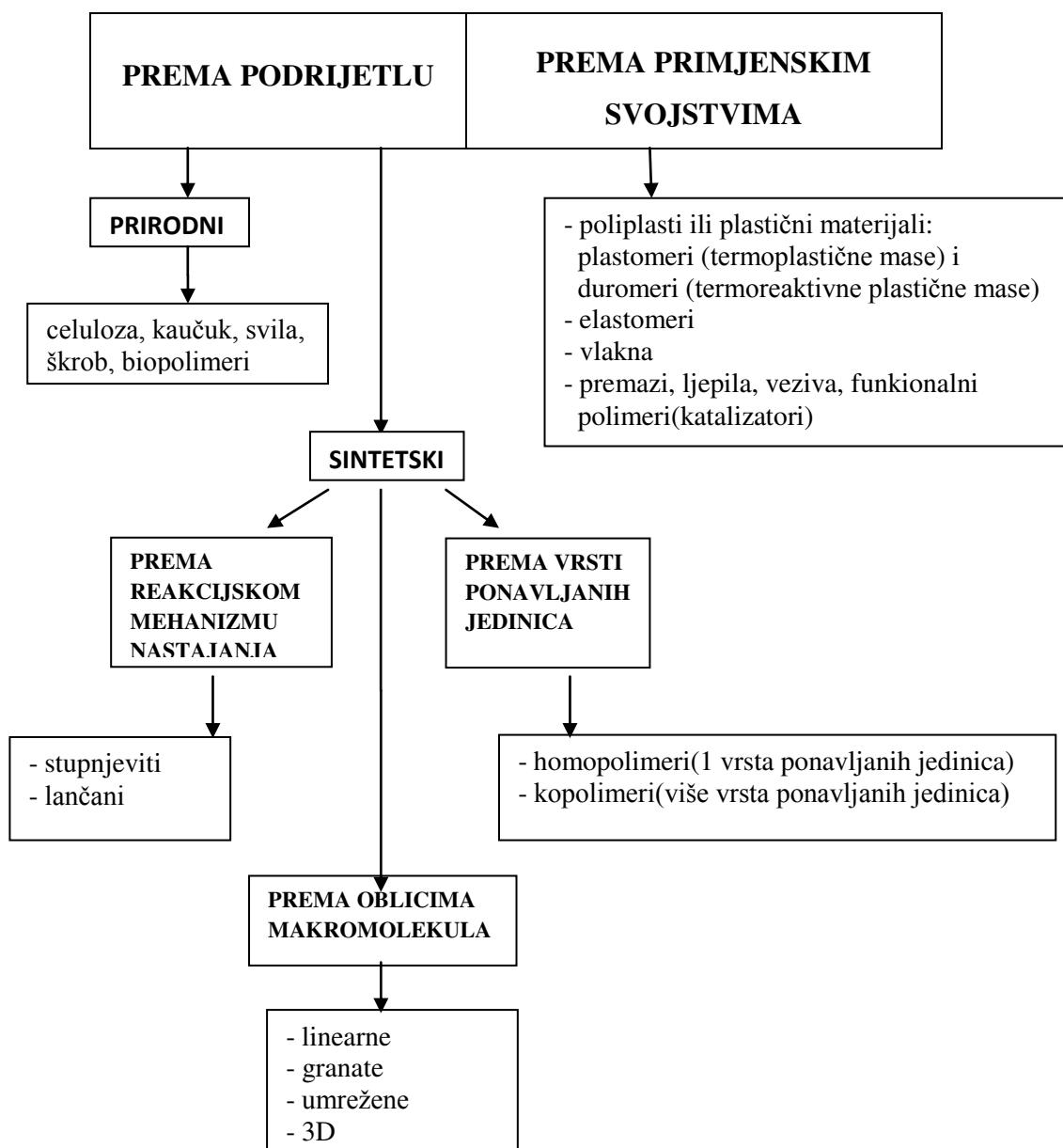
„**Polimer**“ je naziv grčkog podrijetla i sastavljen je od dvije riječi: *poli* (grč. *πολυ*) i *meros* (grč. *μερος*) što znači dio<sup>1</sup>. Naziv je prvi puta upotrebljen 1833., kada ga je Berzelius primijenio za kemijske spojeve s jednakim sastavom, a različitom molekulskom masom. Prvu reakciju nastajanja polimera, polimerizaciju u laboratoriju, proveo je berlinski apotekar Simon 1839., koji je destilacijom uljaste tekućine stirola, dobio krutu i prozirnu masu. Na temelju tog opisa, Berthelot je 1866. reakcije nastajanja velikih, asociраниh molekula, od većeg broja manjih molekula nazvao reakcijama polimerizacije. Rasprave o građi polimernih molekula trajale su i kroz ostatak 19. st, pa sve do 1924. kad je Standiger uveo pojam „*makromolekula*“. On je postavio teoriju o polimerima kao visokomolekulnim spojevima koji nastaju povezivanjem velikog broja niskomolekulnih spojeva, monomera, kovalentnim kemijskim vezama. Ta teorija o makromolekularnoj prirodi prihvaćena je već 1930., nakon uspješnih sinteza brojnih znanstvenika. Usporedno s teorijama o prirodi polimera i sintetskim metodama dobivanja, razvila se i teorija o statičkoj prirodi makromolekula. 1935. Guth, Mark i Kuhn pokazali su mogućnost postojanja brojnih oblika dugolačanih molekula zbog rotacija oko veza i postojanja prosječnih vrijednosti, od raspodjele molekulskih masa do konformacija i reverzibilnih deformacija. Te teorijske postavke proširio je Flory i dokazao postojanje preferiranih makromolekulnih konformacija u krutim polimerima i otopinama, i na tome je i utemeljio teoriju elastičnosti kaučuka i gume, zbog čega mu je dodjeljena i Nobelova nagrada 1974.

Prema suvremenoj predodžbi, polimeri se sastoje od dugih i savitljivih makromolekula koji stalno mijenjaju oblik i imaju različit broj ponavljanih jedinica, koji uvijek mora biti dovoljno velik da se s povećanjem ili smanjenjem za jednu jedinicu, svojstva polimera značajno ne mijenjaju<sup>1</sup>. Broj ponavljanih jedinica nekog polimera naziva se i *stupanj polimerizacije* (DP<sub>i</sub>). Polimeri s malim stupnjem polimerizacije nazivaju se *oligomerima* i oni

su u pravilu viskozne kapljevine ili lako taljive krutine i jako su topljivi. Polimeri s većim stupnjem polimerizacije i velikim molekulskim masama otapaju se uz prethodno bubrenje i stvaraju čvrste filmove i vlakna.

## 2.2. Podjela polimernih materijala

Polimerne tvari razvrstavaju se<sup>1</sup>:



Polimeri su većinom organskog podrijetla i sastoje se od ugljika, vodika, kisika, dušika, a rjeđe sadrže druge; anorganske elemente kao B, Si, P, S, Cl. Ovisno o njihovom udjelu mogu biti poluorganski ili potpuno anorganski polimeri. Anorganski su građeni od makromolekula koje sadrže anorganske temeljne i bočne skupine, dok poluorganski imaju anorganske elemente u temeljnom lancu ili bočnim skupinama. Iako je većina polimernih molekula neutralno, postoje i izuzetci koji sadrže ionizirajuće skupine u ponavljanim jedinicama, a zovu se polielektroliti i pri disocijaciji stvaraju poliiione. Tako polikiseline (PLA) disocijacijom stvaraju polianione, a polibaze s protonima stvaraju polikatione. Ako makromolekularne tvari sadrže i pozitivne i negativne naboje, oni se nazivaju poliamfolitima.

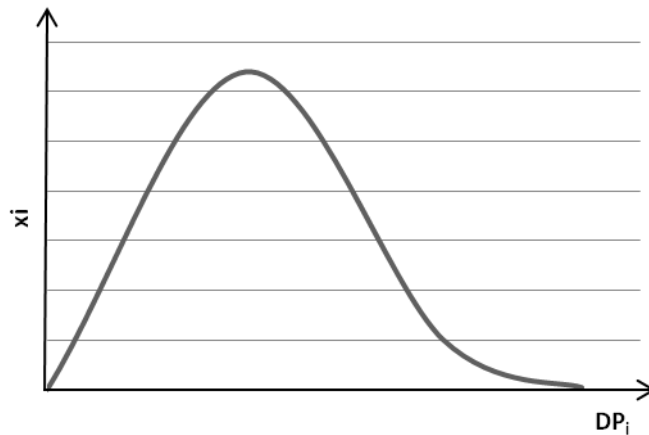
### **2.3. Struktura polimernih materijala**

Struktura tvari iskazuje se preko dinamičkog i statičkog aspekta strukture<sup>2</sup>. Dinamički aspekt strukture polimera opisuje gibljivost makromolekula, a statički aspekt strukture opisuje geometriju molekule. Oba aspekta su nedjeljivi jedan od drugog, jer se u svim molekulskim strukturama, pri različitim temperaturama, strukturni elementi gibaju barem oko ravnotežnih položaja. Geometrija, odnosno struktura makromolekula opisuje se s nekoliko svojstava kao što su: veličina makromolekule, broj tipova ponavljanih jedinica u makromolekuli, opći izgled makromolekule, te konfiguracija i konformacija makromolekula.

#### **2.3.1. Veličina makromolekula**

Prirodni polimeri, odnosno male molekule pripadaju monodisperznom sustavu, dok sintetski polimeri zbog različitog broja ponavljanih jedinica i različitih molekulskih masa, pripadaju polidisperznom sustavu makromolekula<sup>2</sup>. Takve sintetske makromolekule karakteriziraju se pomoću dva statička parametra: prosječnom molekulskom masom i raspodjelom molekulskih masa. Prosječna molekulska masa ovisi o eksperimentalnoj metodi kojom se određuje, npr: brojčanim prosjekom molekulskih masa, masenim prosjekom molekulskih masa, viskoznim prosjekom molekulskih masa itd. Raspodjela molekulskih masa procjenjuje polidisperznost uzorka, a dobiva se na temelju omjera masenog ( $M_n$ ) i brojčanog ( $M_w$ ) prosjeka molekulskih masa (tzv. omjer heterogenosti). Za monodisperzne sustave vrijedi ( $M_n$ )  $\cong$  ( $M_w$ ), a što je njihova razlika veća, sustav je polidisperzniji. Najbolju predodžbu o polidisperznosti polimernog sustava daje krivulja raspodjele molekulskih masa (slika 1.). Krivulja opisuje

ovisnost molnog udjela ( $x_i$ ) pojedinih molekula o molekularnoj masi tj. stupnju polimerizacije ( $DP_i$ ).



*Slika 1.* Diferencijalna krivulja raspodjele molekularskih masa

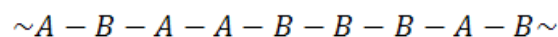
### 2.3.2. Broj tipova ponavljanih jedinica u makromolekuli

Razlikujemo dvije vrste polimera s obzirom na broj tipova ponavljanih jedinica, a to su<sup>2</sup>:

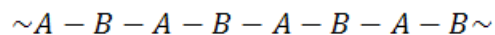
- Homopolimeri- izgrađeni od kemijski jednog tipa ponavljanih jedinica
- Kopolimeri- izgrađeni od kemijski različitih tipova ponavljanih jedinica

S obzirom na redoslijed pojavljivanja ponavljanih jedinica, kopolimeri su:

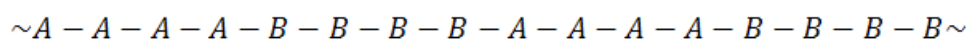
- **Statistički**- ponavljane jedinice pojavljuju se slučajnim redoslijedom:



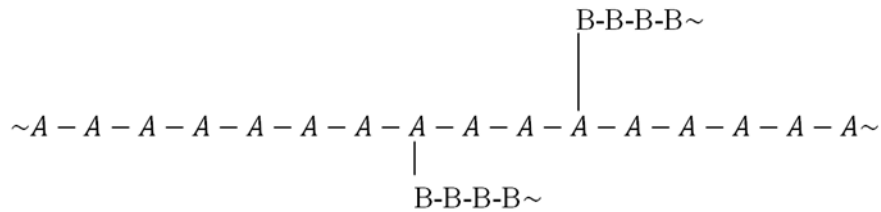
- **Alternirajući**-ponavljane jedinice pojavljuju se nekim pravilnim redoslijedom:



- **Blok kopolimeri**-u lančastom nizu naizmjenično se smjenjuju duži odsjeci s jednom ili drugom vrstom ponavljanih jedinica:



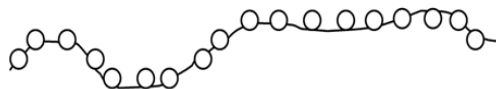
- **Cijepljeni**- na glavni lanac jednog tipa ponavljanih jedinica, kemijski se vežu kraći lanci drugog tipa ponavljanih jedinica:



### 2.3.3. Opći izgled makromolekule

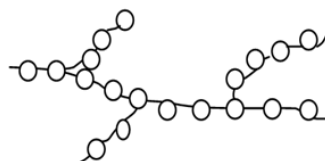
Makromolekule mogu biti linearne, granate, umrežene i ljevaste<sup>2</sup>.

- **Linearne**- svaka ponavljana jedinica vezana je za dvije susjedne, koje su vezane u kontinuiranom nizu u lancu.



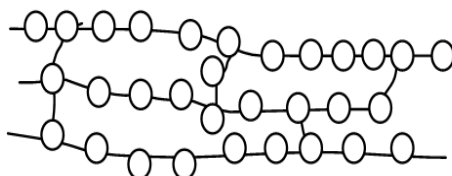
*Slika 2.* Linearne makromolekule - shematski prikaz

- **Granate**- za glavne lance vezani su bočni lanci manjeg stupnja polimerizacije, a raspored i veličina tih bočnih lanaca određuju svojstva makromolekule. Polimer s kraćim bočnim lancima ima veću središnjost strukture, molekule su gušće pakirane što rezultira većom gustoćom i stupnjem kristalnosti. Modeli grananja mogu biti različiti: model zvijezde, češlja, dendridi...



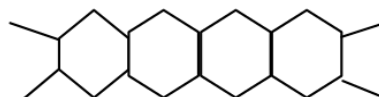
*Slika 3.* Granate makromolekule- shematski prikaz

- **Umrežene**-nema glavnog lanca, već su sve ponavljane jedinice spojene u jednu 3D mrežu jer su bočni lanci povezani međusobno kovalentnim vezama. Imaju različita svojstva od linearnih, npr. netopljivi su, termostabilni i sl.



*Slika 4.* Umrežene makromolekule- shematski prikaz

- **Ljestvaste**- dvolančane linearne makromolekule u kojima su ponavljane jedinice dvaju lanaca vezane međusobno s po dvije kemijske veze niz prstena koji zajedno daju oblik ljestava



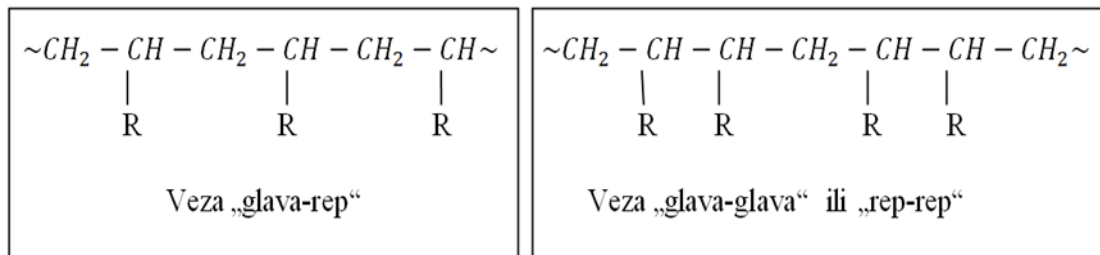
*Slika 5.* Ljestvaste makromolekule-shematski prikaz

#### 2.3.4. Konfiguracija makromolekula

Konfiguracija makromolekula definira prostorni razmještaj skupina atoma oko jednog ugljikovog atoma, odnosno broj tipova ponavljanih jedinica, kemijsku strukturu ponavljanih jedinica i redoslijed i način vezivanja ponavljanih jedinica<sup>2</sup>. Kod makromolekula postoje 4 hijerarhijske razine strukturiranja:

- **Konfiguracija ponavljane jedinice** - definira konfiguraciju bočnih skupina (orto ili para izomeri), a za složenije ponavljane jedinice i konfiguraciju skeletnih atoma koji čine okosnicu makromolekularnog lanca.
- **Bliski konfiguracijski poredak** - opisuje vezu između susjednih ponavljanih jedinica, ali ovisi o njihovoj simetriji, pa su moguće dvije konfiguracijske strukture:

a) **REGULARNE VEZE** - opisuju pravilan poredak ponavljanih jedinica uzduž lanca makromolekule, a ovakvi polimeri nazivaju se regularni/pravilni polimeri. Vezivanje može biti po tipu 1-3, tj. „glava-rep“ ili 1-2-1-4 tj. „glava-glava“, odnosno „rep-rep“:



*Slika 6.* Prikaz mogućih, regularnih veza

Primjer regularnog polimera su TAKTNI POLIMERI koji se sastoje od jedne vrste ponavljanih jedinica s pravilnim rasporedom svih atoma u prostoru, a s obzirom na oblik ponavljane jedinice dijele se na:

- IZOTAKTNE polimere - u kojima su ponavljane jedinice uvijek u istom sferičkom tj. konfiguracionom položaju (bočne skupine nalaze se s iste strane polimernog lanca)
- SINDIOTAKTNE polimere - u kojima ponavljana jedinica naizmjenice zauzima suprotne konfiguracije (bočne skupine nalaze se na suprotnim stranama glavnog polimernog lanca)
- ATAKTNE polimere - imaju nepravilno raspoređene supstitente
- STEREOREGULARNE polimere - u kojima se molekule sastoje od samo jedne vrste ponavljanih jedinica, povezanih istim slijedom. Ako se makromolekule sastoje od dugih sekvenca stereoregularne (taktne) konfiguracije, polimer se onda naziva stereo-blok-polimer, a ovisno o broju sekvenca razlikuju se diade, triade itd.

Regularni/taktni ili stereoregularni polimeri mogu se zbog simetrične strukture dobro uklopiti u model kristalne rešetke i zato takvi polimeri posjeduju neka tipična svojstva, kao npr. veći stupanj kristalnosti, veću gustoću, više talište i bolja mehanička svojstva<sup>2</sup>.



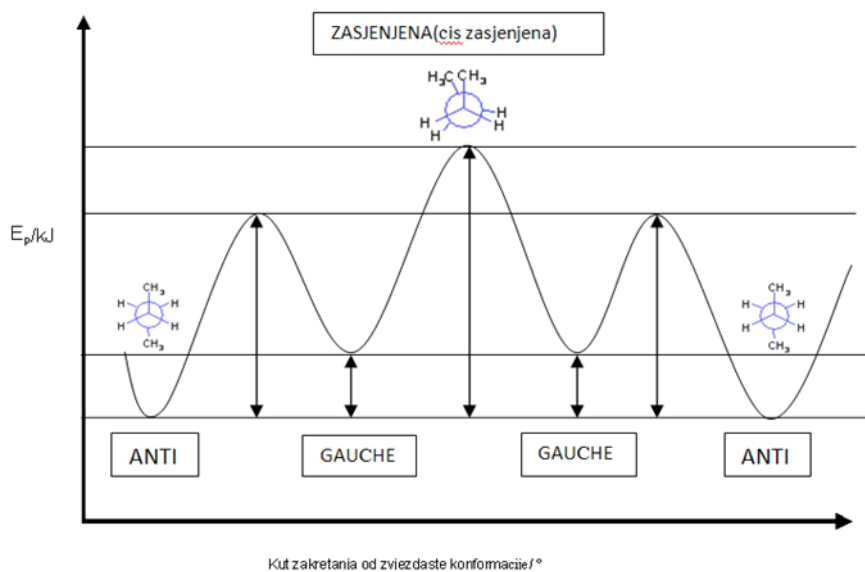
**b) NEREGULARNE VEZE**- kada se u nekom dijelu lanca s vezom „glava-rep“ pojavi veza „glava-glava“ i time remeti pravilan redoslijed ponavljanih jedinica. Ovakvi polimeri nazivaju se neregularni polimeri i u pravilu su razgranati.

- **Daleki konfiguracijski poredak** - definira konfiguraciju dijelova makromolekula sastavljenih od čak nekoliko stotina ponavljanih jedinica.
- **Konfiguracija makromolekula kao cjeline** - opisuje opći izgled makromolekule (granatost, linearnost...). Moguće je uočiti regularnost u nekim oblicima, npr. oblik dvostrukog križa uslijed spajanja razgranatih lanaca; kod umreženih makromolekula, pa je takva 3D makromolekula analogna kristalnoj rešetci i sl.

### 2.3.5. Konformacije makromolekula

Većina polimera sastavljena je od ugljikovih atoma, povezanih u lančane molekule, koji sadrže četiri ekvivalentne  $sp^3$  hibridne orbitale, raspoređene u oblik tetraedra  $109^\circ 28'$ . Promjena oblika molekule, rotacijom oko ugljik-ugljik veza, uzrokovana toplinskim gibanjem ili utjecajem sekundarnih veza, naziva se konformacijska promjena. Neke rotacije mogu biti ograničene zbog strukture, kao npr. kod umreženih i granatih molekula ili makromolekula s krutim aromatskim ili heterocikličkim ponavljanim jedinicama. Linearne makromolekule pak imaju vrlo veliku slobodu rotacija i stvaraju odgovarajuće, povoljnije i stabilnije konformacije. Stabilna konformacija je ona u kojoj je  $E_p$  (potencijalna energija) molekule minimalna, a sve ostale konformacije su nestabilne i predstavljaju samo prijelazne oblike između dvije stabilne konformacije<sup>2</sup>.

Kao primjer može se navesti molekula etana koja ima samo jedan tip stabilne konformacije i to je zvjezdasta/trans konformacija, koja se ponavlja zakretanjem  $-CH_3$  skupine oko ugljik-ugljik veze za  $120^\circ$ . Zakretanjem za  $60^\circ$  u odnosu na zvjezdastu konformaciju dobivamo položaj najveće  $E_p$  tj. zasjenjenu konformaciju. Između tih dviju konformacija postoje još bezbroj drugih koje nazivamo kose ili gauche konformacije. Svakom položaju, odnosno svakoj konformaciji odgovara određena  $E_p$  (slika 7).



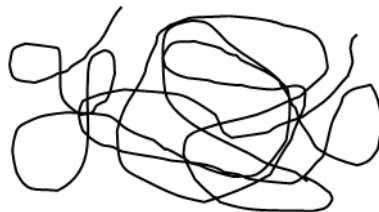
**Slika 7.** Konformacije butana (ovisnost potencijalne energije i kuta zakretanja)

Iz slike 7 vidljivo je da najmanju energiju ima najstabilnija konformacija, a to je trans-zvjezdasta (antiperiplanarna) budući da ima centar simetrije. Maksimumi krivulje pripadaju zasjenjenim konformacijama, a najveći maksimum tj. najveću energiju ima najnestabilnija, cis-zasjenjena konformacija (sinperiplanarna). Makromolekule zbog svoje složenosti i hijerarhijskih razina u strukturama imaju veliku raznovrsnost konformacija<sup>2</sup>. Budući da makromolekulska konformacija ovisi o interakcijama susjednih i udaljenih monomera, pa i ovdje postoje, analogno konfiguraciji, 4 konformacijske razine strukturiranja:

- **Konformacija ponavljane jedinice** - određena je rotacijom bočnih skupina ili ponavljanih jedinica oko kemijskih veza među atomima u okosnici lanca.
- **Bliski konformacijski poredak** - opisan je rotacijom oko kemijskih veza u glavnom lancu, a to su veze među ponavljanim jedinicama. Ta sposobnost stvaranja različitih konformacija gibanjem ponavljanih jedinica oko ugljik-ugljik veze naziva se gipkost odnosno fleksibilnost makromolekula. Kao što je već ranije spomenuto, to gibanje može biti ograničeno zbog strukturnih posebnosti ili može biti poprilično slobodno što je slučaj kod linearnih molekula, gdje je gibanje ograničeno najviše tetraedarskom strukturom ugljikova atoma koja uvjetuje određene, energetske povoljnije pravce gibanja. I kod makromolekula je zvjezdasta konformacija energetske povoljnija od zasjenjene. Moguća su također dva oblika tih konformacija: trans zvjezdasta i kose

zvjezdaste, odnosno cis zasjenjene i kose zasjenjene. Trans oblik je energetski najpovoljniji jer su dva ostatka polimernih lanaca međusobno maksimalno udaljeni. Mogućnost rotacije i konformacijske promjene izravno su povezane s fizikalnim stanjem polimera u danim uvjetima i sa svojstvima polimera (npr.elastičnost).

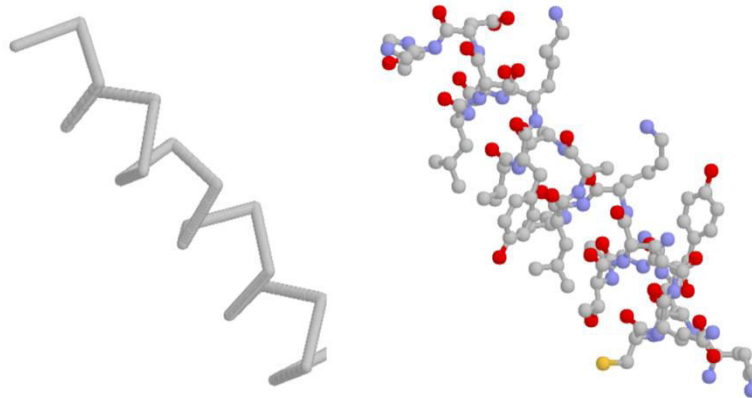
- **Daleki konformacijski poredak**- određuje simetriju zavoja nastalih rotacijom većih segmenata makromolekule.
- **Konformacija cijele makromolekule** - ostvaruje se kroz cijelu seriju rotacija oko veza među ponavljanim jedinicama. Broj konformacija linearnih polimernih molekula može se predočiti promatranjem segmenata od samo pet uzastopnih veza, od velikog broja koji tvore lančanu makromolekulu, što znatno pojednostavljuje razumijevanje i prikaz. U realnim pak sustavima, osim povoljnih položaja dolazi i do sferičkih ometanja, tako da svaka molekula zauzima takvu konformaciju u kojoj se postiže stanje maksimalne entropije<sup>1</sup>. U većini slučajeva to je statistički najvjerojatniji, neodređen oblik i naziva se „statistička konformacija“, a zbog karakterističnog oblika i „statističko klupko“(slika 8.).



**Slika 8.** Statistička konformacija- statističko klupko

U ovoj konformaciji naći će se vrlo fleksibilni polimeri, posebice oni koji se nalaze u čvrstom amorfnom stanju i otopinama<sup>2</sup>. Konformacije ograničenog kuta rotacije oko veza su ispružene, ukrućene, nesavijljive konformacije. U stabilnoj, ispruženoj konformaciji javljaju se sintetski polimeri kod kojih su rotacije ograničene zbog aromatskih ponavljanih jedinica ili jakih sekundarnih veza. Česti oblik ispružene konformacije linearnih molekula je ispružena cik-cak konformacija, kod koje su svi kutevi jednostrukih veza u trans-položaju. Najmanje sferičke smetnje i najstabilnije konformacije, poprimaju vinilni i strukturom slični polimeri

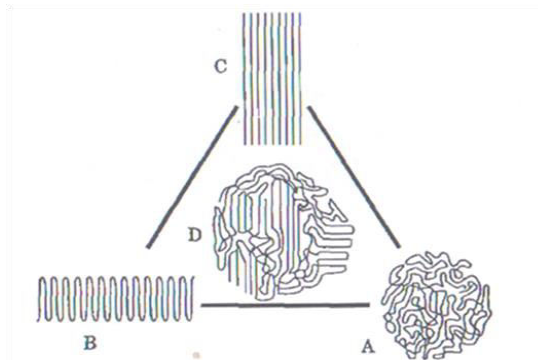
(posebno izotaktni) kada njihove molekule poprimaju „spiralni oblik“ odnosno konformaciju (slika 9.).



*Slika 9* .Spiralne konformacije polimera

## 2.4. Nadmolekulna struktura polimera

Polimeri tvore posebne strukture koje su sastavljene od strukturnih elemenata većeg reda u odnosu na atome u molekularnoj strukturi, a zovu se „nadmolekulne strukture“<sup>2</sup>. One su posljedica prostornog uređenja molekula zbog djelovanja privlačnih sila među molekulama, Nadmolekularni strukturni oblici mogu biti različitih stupnjeva sredenosti: od potpuno nesređenih područja, kakvi se nalaze u kapljevinama i amorfnim čvrstim tvarima, do sređenih kristalnih područja gdje raspored atoma u kristalnoj rešetci ima svojstvo periodičnosti u tri dimenzije. Dakle, obzirom na nadmolekulnu strukturu, polimeri mogu biti: amorfni, kristalni, kristalasti i kapljeviti kristalni (slika 10.)<sup>1</sup>.

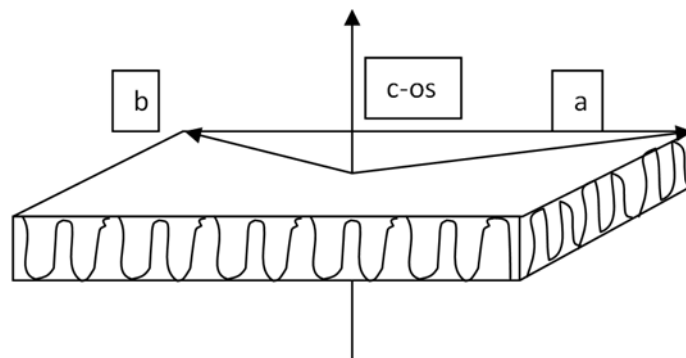


*Slika 10.* Građa polimernih tvari: A-amorfno, B-savijeno, kristalno, C-izduženo, kristalno, D- kristalasto područje

**AMORFNI**- sustav koji je uvijek u stanju nereda. Amorfni čvrsti polimeri mogu biti u staklastom ili gumastom stanju (elastomeri), ako imaju lance koji su međusobno poprečno povezani. Uobičajeno se polimerne molekule u amorfnom stanju opisuje kao niz potpuno isprepletenih makromolekula, tzv. „statističko klupko“ (vidi str.11), a osim tog modela postoje i drugi koji opisuju različite stupnjeve savijanja lanaca ili imaju zbijeniju nadmolekulnu strukturu.

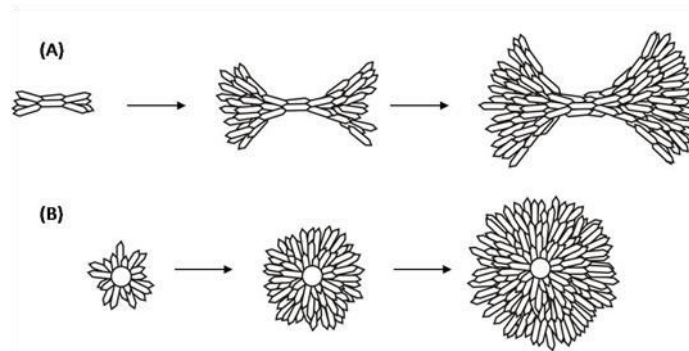
**KRISTALNI** - uvjet stvaranja ovih kristalnih područja je postojanje regularnih makromolekula i konformacija velike pravilnosti. Neki polimeri imaju veliki stupanj kristalnosti jer im linearne makromolekule imaju sklonost međusobnom pakiranju u snopove paralelnih molekula, dok druge vrste makromolekula za povezivanje koriste jake sekundarne sile, ili pak kombinacije oba svojstva. Primjeri kristalnih polimera su: polietilen, poliamini, polipropilen i sl. Primjeri malog ili nikakvog stupnja kristalnosti su polistiren, poli(vinilklorid); zbog krutih skupina u ponavljanim jedinicama koje ukružuju makromolekule i ne dopuštaju viši stupanj uredenosti. Osim vrlo velike krutosti, elastičnost također sprječava nastajanje kristalnih struktura. Brzina kristalizacije ovisi o temperaturi te duljini polimernog lanca, a može se ubrzati dodavanjem promotora, otapala, plastifikatora i sl<sup>3</sup>.

Makromolekule sklone kristalizaciji, kristalizacijom iz razrijeđenih otopina tvore monokristale koji imaju oblik lamela<sup>2</sup>. Ovakva struktura sastoji se od pravilno poredanih, savnutih makromolekula, duljine 10-15 nm (slika 11.). Ovisno o koncentraciji i brzini kristalizacije, polimer može kristalizirati i u obliku raznih piramida, spirala i dendridnih struktura koje su obično višeslojne, tj. nastaju agregati monokristala.



**Slika 11.** Lameralna struktura kristala polietilena

Kristalizacijom iz koncentriranijih polimernih otopina ili taljevina, vrlo pravilnim slaganjem lamela, dobivaju se najčešće oblici „sferolita“. To su sferno oblikovane kristalne strukture, čiji rast započinje iz jednog nukleusa iz kojeg se lepezasto šire i granaju lamelarne jedinice (slika 12.).



**Slika 12.** Prikaz rasta sferolita i lepezasto širenje lamela

**KRISTALASTI-** polimerni sustavi sastavljeni od kristalnih područja u nasumice zapletenim lancima tj. amorfnoj osnovi. Odnos kristalnog i amofnog dijela naziva se stupanj kristalnosti i može iznositi od 5-95%. Veći udio kristalne faze uzrokuje povećanje tvrdoće, gustoće i smanjuje topljivost, dok veći udio amorfne faze povećava elastičnost.

**KAPLJEVITI KRISTALNI-** poseban je tip nadmolekulne strukture koji se osim polimera javlja i kod malih molekula. Kapljeviti kristali su tvari čije molekule uređivanjem ne stvaraju kristalnu strukturu, nego imaju određene strukturne karakteristike i svojstva kao kristalne čvrste tvari, a teku kao kapljevine. Ovu strukturu mogu imati molekule koje imaju ograničenu pokretljivost odnosno skupine krute geometrije, „mezogene“. Polimerni kapljeviti kristali sastoje se od krutih (mezogenih) aromatskih jezgri povezanih fleksibilnim, alkilnim i alkoksidnim skupinama. Taljenjem ovi polimeri ne prelaze izravno u izotropnu taljevinu, nego prolaze kroz više faznih prijelaza (svi prijelazi su 1. reda) i stanja između čvrstog kristalnog i kapljevito stanja, a te faze nazivaju se „mezofaze“. Prijelaz u izotropnu kapljevinu naziva se „temperatura izotropije“ ili „temperatura bistrenja“. Polimerni kapljeviti kristali se s obzirom na fizička svojstva obično dijele na: liotropne i termotropne<sup>2</sup>.

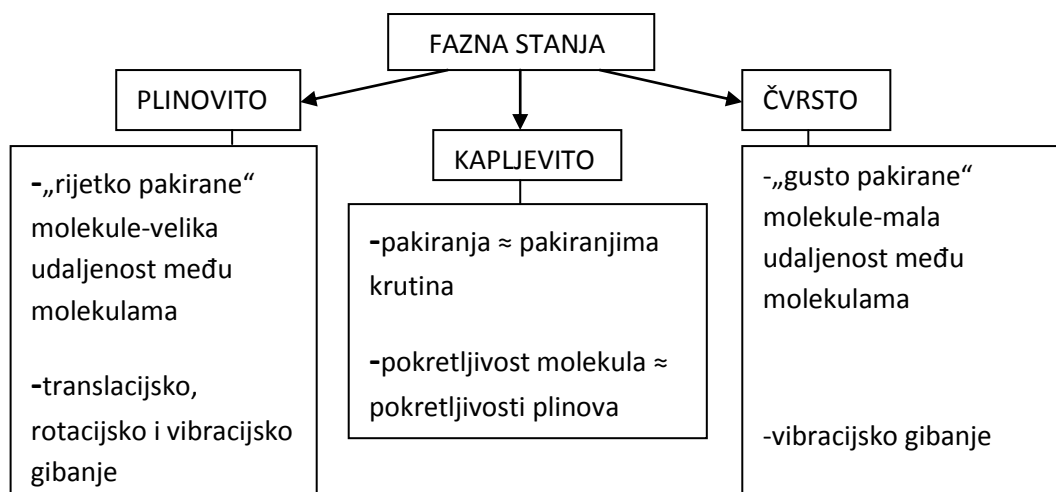
**Liotropni kapljeviti kristali** - formiraju uređenu otopinu u koncentriranim otopinama, pri određenoj kritičnoj koncentraciji. Rad s otopinama, a ne taljevinama dobiva se kao posljedica razgradnje ovih polimera pri temperaturama nižim od vrlo visokih tališta. Većina polimera ovoga tipa su poliamidi s aromatskim skupinama, a pogodni su za dobivanje visokomodulnih vlakana. Postoje i polimeri ovog tipa s heterocikličkom kemijskom strukturom koji daju materijale jako dobre toplinske postojanosti. Liotropne sustave čine i neki prirodni polimeri npr. derivati celuloze.

**Termotropni kapljeviti kristali** - zadržavaju uređenost molekula i u taljevinama, odnosno ne razgrađuju se pri temperaturi tališta. Većina termotropnih kapljevutih kristala su aromatski kopoliesteri. Homopolimeri ne mogu praviti termotropne međufaze bez razgradnje, zbog visokih tališta, no talište im se lako može spustiti kopolimerizacijom. Osim kopolimerizacijom, sniženje tališta i krutosti makromolekula može se postići i na druge načine, npr. ugradnjom fleksibilnih lanaca (spacera). Ovakvi polimeri imaju vrlo različite strukture i dobra visokotemperaturna svojstva, pa se primjenjuju kao konstrukcijski materijali i vlakna.

Oba tipa kapljevutih kristala ne upotrebljavaju se u kapljevitom stanju, već se prerađuju u visoko kristalne oblike sušenjem ili hlađenjem.

## 2.5. Toplinska svojstva polimera

Tvari mogu postojati u tri fazna stanja koja se međusobno razlikuju po pokretljivosti molekula i „pakovanju“ molekula i atoma<sup>2</sup>:



Fazna stanja razlikuju se s obzirom na termodinamička ( $H$ ,  $S$ ,  $C_p$ ) i strukturna svojstva (uređenost). Fazni prijelazi su prijelazi iz jedne faze u drugu, uslijed čega se mijenjaju upravo termodinamička i strukturna svojstva tvari. Razlikuju se fazni prijelazi prvog i drugog reda.<sup>2</sup>

- **Fazni prijelazi prvog reda** - kontinuirana promjena Gibbsove energije + oštri diskontinuitet njezine prve derivacije ( $H, S, V$ ) + oštri diskontinuitet njezine druge derivacije ( $C_p, \alpha, \kappa$ ) -  $\Delta Q \neq 0$   
– toplina se apsorbira ili oslobađa (toplina prijelaza)  
- **tipični:** čvrsto-kapljevito (talište), kapljevito-plinovito (vrelište), čvrsto-plinovito (točka sublimacije), prijelazi kristalnih modifikacija
- **Fazni prijelazi drugog reda**- termodinamički potencijal i njegova prva derivacija mijenjaju se kontinuirano  
-  $\Delta Q = 0$  – toplina se ne oslobađa niti apsorbira  
- **tipični:** staklište, rotacijski kristalni prijelazi, iščezavanje feromagnetizma u Curierovoj točki

### 2.5.1. Fazna stanja polimera

Fazna stanja polimera pokazuju vrlo specifična svojstva<sup>2</sup>. Zbog veličine makromolekula, količina topline za održavanje sustava u plinovitom stanju je tako velika da prije dolazi do kidanja kemijskih veze nego do prijelaza u plinovito stanje. Prema tome moguća su samo dva fazna stanja polimera: čvrsto i kapljevito; međutim zbog složenosti se opisuju s nekoliko fizičkih stanja.

Ovisno o temperaturi moguća su tri fizička stanja polimera:

- **staklasto, kristalno** - odgovaraju čvrstom faznom stanju, ne postoji pokretljivost makromolekula ni vibracijsko gibanje
- **viskoelastično ili gumasto** - odgovara čvrstom faznom stanju, polimerni lanac postaje fleksibilan i dolazi do promjene konformacije makromolekule



- **visokofluidno ili kapljevito-** odgovara kapljevitom faznom stanju, povećan je toplinski utjecaj, velika gibanja dijelova i čitavih makromolekula

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

- **staklište,  $T_g$**  – temperatura staklastog prijelaza, iz staklastog u visukoelastično stanje
- **talište,  $T_m$**  – temperatura taljenja kristalne faze, iz kristalnog u kapljevito stanje
- **tecište,  $T_t$**  – iz visukoelastičnog u visokofluidno stanje

Fizička stanja se mogu nazivati i deformacijskim stanjima. Deformacija polimernog tijela ovisi o naprezanju ( $\sigma$ ), vremenu ( $t$ ), temperaturi ( $T$ ) i brzini kojom se vanjska sila mijenja ( $dF/dt$ ).

U staklastom stanju, zbog premale energije toplinskog gibanja segmenti ne mogu savladati potencijalnu barijeru interakcije s drugim segmentima pa su sve molekule u „zamrznutoj“ statističkoj konformaciji. Deformacija takvih polimera odgovara deformaciji stakla, dakle mala je po iznosu. U visukoelastičnom stanju postoji dovoljno velika energija toplinskog gibanja segmenata za savladavanje potencijalne barijere pa makromolekula prelazi u konformaciju u smjeru vanjske sile. Zbog ostvarivanja visukoelastičnih deformacija putem toplinskog gibanja različitih kinetičkih jedinica, za njeno nastajanje je potrebno uvijek neko konačno, „relaksacijsko vrijeme“. U kapljevitom stanju pokretljivost segmenata tj. kinetičkih jedinica je tako velika da dolazi do premještanja centra mase makromolekule u smjeru vanjske sile (viskozno tečenje) i to ne kao cjelina nego u dijelovima, slično gibanju gusjenice.

Prijelazi između deformacijskih stanja ne zbivaju se skokovito, već je dakle potrebno određeno vrijeme tj. prijelazno područje u kojem se postupno uključuju sve kinetičke jedinice u ostvarenje deformacije. Dogovorno je ipak određeno da se svaki prijelaz karakterizira već spomenutom temperaturom prijelaza. **Prijelazne temperature su važne značajke polimera i povezuju strukturu sa svojstvima polimera.**

### 2.5.1.1. Staklišta

Staklasti prijelaz javlja se u amorfnim područjima plastomera i u elastomerima<sup>2</sup>. Ispod temperature staklišta,  $T_g$ , materijal je tvrd i krt, a iznad  $T_g$  fleksibilan zbog brzih rotacija segmenata u amorfnim područjima (elastomeri – gumasti - gotovo svi segmenti rotiraju). Staklišta ovisi o više čimbenika, međutim među važnijima se izdvaja **struktura ponavljane jedinice**. Ostali čimbenici su:

- slobodni obujam - obujam praznina u polimernoj masi, što je bitno za mogućnost rotacije segmenata
- veličina međumolekularnih sila - kod jakih privlačnih sila potrebno je više energije za gibanje segmenata pa tako polimeri imaju i više vrijednosti staklišta
- kristalnost - neki kristalasti polimeri sadrže amorfnu područja pa pokazuju staklišta
- molekularna masa - veća masa, veći makromolekularni lanac pa je teža rotacija, a time i viši  $T_g$
- granata struktura makromolekula - povećanjem granatosti rastu ometanja rotacije segmenata pa je i  $T_g$  više, dok suprotan učinak može imati veći broj krajnjih skupina zbog većeg slobodnog volumena što je onda razlog smanjenja  $T_g$

### 2.5.1.2. Talište

Talište je fazni prijelaz pri kojemu kristalni polimer prelazi u polimernu taljevinu, uz nepromjenjenu entalpiju i entropiju<sup>2</sup>. Talište polimera povisuje se sa porastom stupnja kristalnosti.

## 2.5.2. Određivanje toplinskih svojstava polimera

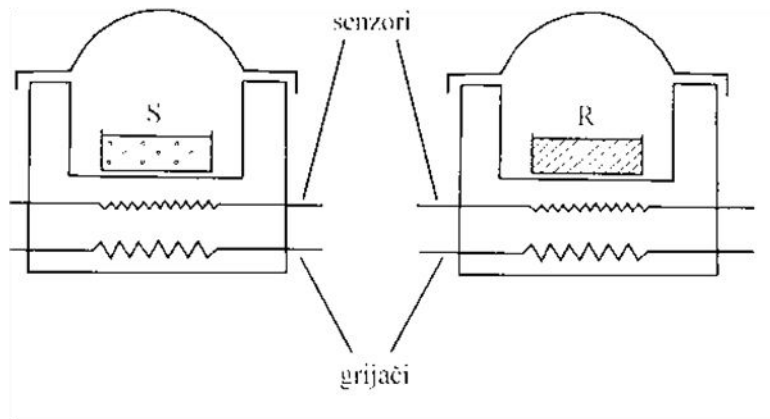
Toplinska svojstva polimera mogu se odrediti termoanalitičkim metodama<sup>2</sup>. Termoanalitičke metode su metode kojima se mjere fizička svojstva tvari u funkciji temperature. Neke od temeljnih termoanalitičkih metoda su:

- diferencijalna termička analiza (DTA) i diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) - mjeri se količina topline koja se uzorku dovodi ili odvodi u jedinici vremena ili tijekom izotermnog postupka
- termogravimetrijska analiza (TGA) - mjeri promjenu mase tvari u funkciji temperature ili vremena tijekom izotermnog procesa
- termomehanička analiza (TMA) - mjeri mehaničko svojstvo tj. promjenu dimenzije uzorka tijekom programiranog grijanja ili hlađenja

### 2.5.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

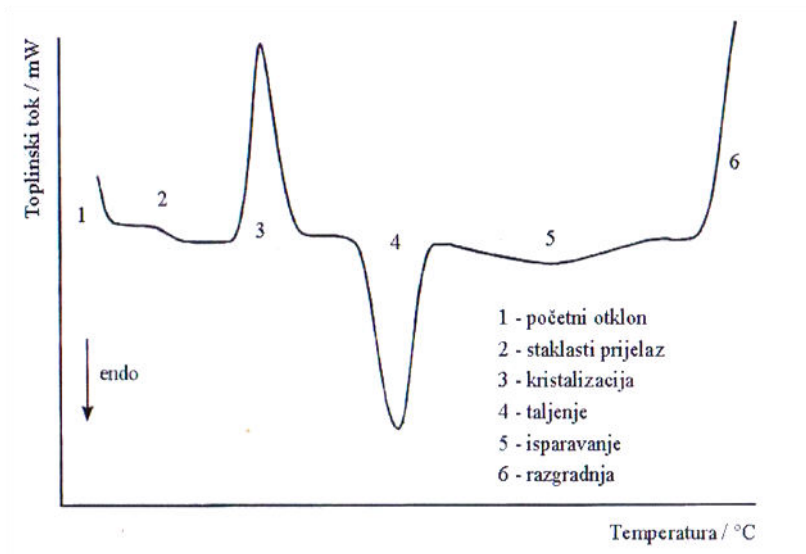
Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je metoda kojom se bilježi toplinski tok ili snaga koja se dovodi uzorku, u ovisnosti o temperaturi ili vremenu pri programiranom zagrijavanju, uz protjecanje određenog plina<sup>2</sup>. Proizvode se dva tipa uređaja:

- Uređaj sa kompenzacijom snage (slika 13.) - ćelije s uzorkom i referentnim uzorkom se posebno zagrijavaju prema temperaturnom programu, a njihove se temperature mjere odvojenim senzorima. Temperature uzorka i referentne tvari drže se na istoj vrijednosti. Kada instrument registrira razliku temperatura, nastalu zbog neke egzotermne/endotermne promjene, on podešava ulazni signal snage te kontinuirano registrira promjenu snage kao funkcija trenutne vrijednosti temperature uzorka.
- Uređaj sa toplinskim tokom-imaju jedan grijač kojim se griju obe ćelije, a male razlike u temperaturi nastale zbog egzotermnih/endotermnih procesa u uzorku bilježe se u funkciji programirane temperature.



**Slika 13.** Shema DSC uređaja<sup>2</sup>

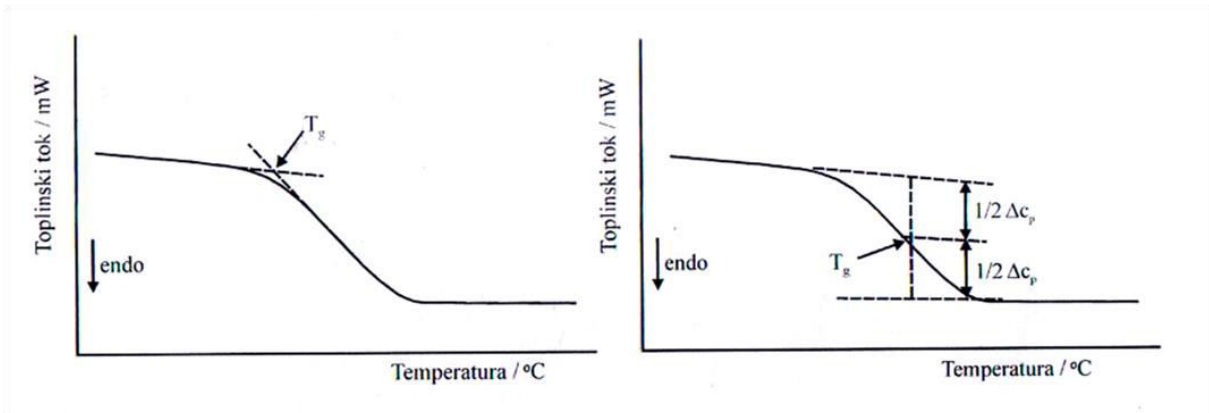
Grafički prikaz rezultata mjerenja određenog svojstva u ovisnosti o programiranoj temperaturi ili vremenu naziva se termogram. Na *slici 14* prikazan je opći DSC termogram sa svim mogućim toplinskim promjenama uzorka.



**Slika 14.** DSC termogram<sup>2</sup>

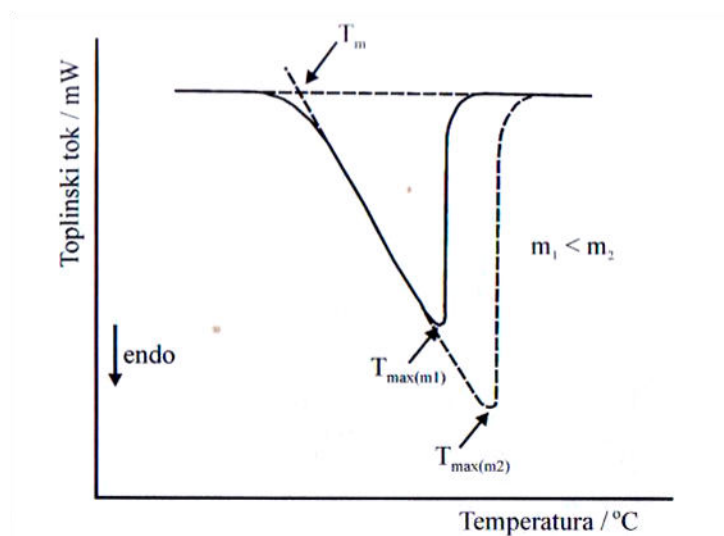
- **Staklište**,  $T_g$  je termodinamički prijelaz II. reda i opaža se kao diskontinuirana promjena specifičnog toplinskog kapaciteta.<sup>2</sup> Ono se očitava iz termograma kao temperatura u sjecištu produžetaka pravaca staklastog stanja i prijelaznog područja ili

kao temperatura na polovini visine ukupne promjene  $c_p$  u prijelaznom stanju (slika 15.). Iz vrijednosti staklišta može se identificirati amorfni polimer.



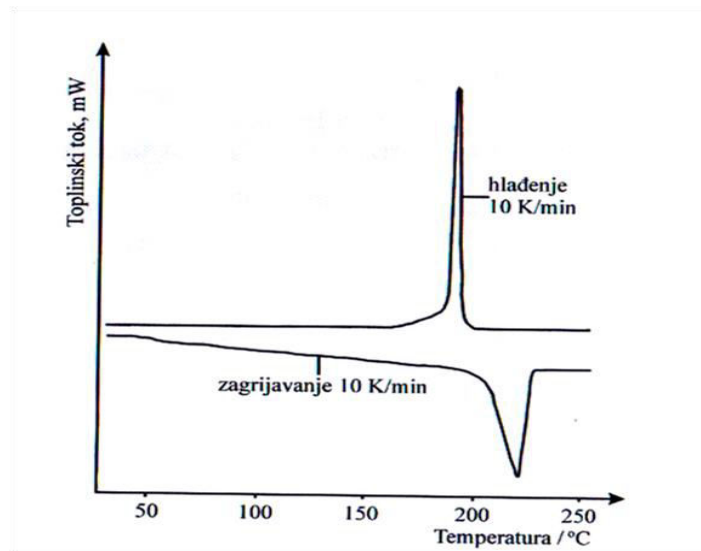
**Slika 15.** Određivanje staklišta iz DSC krivulje<sup>2</sup>

- **Talište**,  $T_m$  je vrlo oštri fazni prijelaz I. reda čistih tvari i očitava se kao temperatura u maksimumu krivulje taljenja<sup>2</sup>. Kristalasti polimeri uglavnom sadrže i amorfne nadmolekulne strukture pa je njihova krivulja taljenja široka, a budući da je fazni prijelaz I. reda izotermno svojstvo (temperatura tvari se ne mijenja tijekom faznog prijelaza), kao  $T_m$  se može očitati prva detektirana temperatura pri faznom prijelazu tj. početna temperatura pika (slika 16.)



**Slika 16.** Određivanje tališta iz DSC krivulje<sup>2</sup>

- **Toplina taljenja i entalpija kristalizacije** - površina ispod pika taljenja<sup>2</sup> izravna je mjera topline taljenja  $\Delta H_m$ . Omjer izmjerene entalpije taljenja i entalpije taljenja potpuno kristalnog polimera naziva se „stupanj kristalnosti“. Tvar koja se zagrijavanjem tali, hlađenjem se kristalizira što se evidentira kroz oštri egzotermni pik na termogramu (slika 17.). Ako je kristalizacija potpuna, površine ispod pika taljenja i kristalizacije bit će jednake.



Slika 17. DSC krivulja taljenja i kristalizacije<sup>2</sup>

- **Specifični toplinski kapacitet polimera**- najčešće se iz DSC eksperimenta određuje prema dinamičkoj definiciji:

$$c_p = \frac{1}{m} \frac{dH/dt}{dT/dt}, \quad (1)$$

gdje je m masa ispitka.

- **Razgradnja polimera** - opaža se kao široki egzotermni pik, a priroda razgradnje ovisi o eksperimentalnim uvjetima<sup>2</sup>. Iz termograma moguće je odrediti indukcijsko vrijeme razgradnog procesa, a time i trajnost materijala pri uporabnoj temperaturi.

## 2.6. Toplinska razgradnja polimera

Razgradnja je svaki proces koji dovodi do pogoršanja jednog ili većeg broja svojstava polimera (toplinska, fizikalna, kemijska...)<sup>1</sup>. Ona može biti ubrzana, ali vrlo često i dugotrajna pa se ona označuje kao „starenje materijala“. Tim procesima nastaju izravne promjene na polimernim molekulama, njihovoj veličini, bočnim skupinama i sl. Veličina smanjenja tj. pogoršanje određenih svojstava ovisi o stupnju razgradnje i prirodi kemijskih reakcija u tim procesima. Te promjene ovise, prije svega, o vrsti polimera i dodataka i zato ne teku jednakim brzinama, a mogu biti izazvane toplinskim, kemijskim, mehaničkim, biološkim i drugim utjecajima. Prilikom npr. izloženosti polimera utjecaju kisika pri povišenim temperaturama, pri manjem stupnju te oksidacije nastat će pretežno ketoni, aldehidi i peroksidi koji umanjuju električna izolacijska svojstva, a povećavaju sklonost prema fotooksidaciji. Nastavkom oksidacijskog procesa smanjivat će se molekulska masa uz nastajanje granatih i umreženih makromolekulskih struktura.

Na tijek razgradnih procesa u polimerima, osim kemijskog sastava utječu i strukturne veličine kao što su molekulska masa i njena raspodjela, konfiguracija i konformacija, granatost, umreženost i prisutnost reaktivnih skupina u makromolekuli. Navedene strukturne značajke određuju svojstva polimera, a njihovim promjenama procesima razgradnje, kao što je već rečeno, dolazi i do odgovarajućih promjena tih svojstava. Tako smanjenjem molekulske mase polimera dolazi do smanjenja mehaničke čvrstoće, točke mekšanja i sl., dok se umrežavanjem povećava broj primarnih kemijskih veza makromolekula, čime se ograničava njihova pokretljivost što ima za posljedicu povećanje krutosti materijala.

Kod većine polimera, jake međumolekularne sile nisu dovoljne da se postigne povećana toplinska postojanost pa se ona postiže i ako utjecajem sekundarnih veza dolazi do kristalizacije. Zato vrijedi da su kristalni polimeri, posebno oni s visokim talištem stabilniji prema kemijskog oksidacijskoj razgradnji od amorfni, jer su samo amorfna područja podložna utjecaju kisika. Postojanje slabih veza (glava-glava strukture, grananje, onečišćenja...) može biti posljedicom nekih nepravilnosti u strukturi makromolekula, koje su onda manje stabilne od ostalih ponavljanih jedinica. Broj slabih veza po makromolekuli je malen, ali je njihovo pucanje dovoljno za znatno smanjenje molekulske mase. Slabe veze osobito su zastupljene u polimerima nastalima stupnjevitim reakcijama polimerizacije. Na stabilnost veza može također utjecati i priroda krajnjih skupina kao i reaktivne skupine dijela ponavljanih jedinica kao što su -OH, -NH i sl.

Toplinska razgradnja polimera odvija se tipičnom lančanom reakcijom. U prvom stupnju, inicijaciji, nastaju slobodni radikali, a reakcijom propagacije dolazi pretežito do pucanja primarnih veza uz znatno smanjenje molekulske mase. Reakcijom terminacije dolazi do disproporcioniranja ili kombinacije dvaju radikala uz nastajanje monomera i kraćih ili duljih segmenata polimernih molekula.

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

1. reakcije depolimerizacije - polimerni se lanci razgrađuju uz gotovo potpunu eliminaciju monomernih jedinica
2. statističko pucanje primarnih kemijskih veza
3. reakcije u polimerima s funkcionalnim skupinama gdje zagrijavanjem dolazi do njihove eliminacije

Toplinska razgradnja polimera može se ubrzavati tvarima koje lako stvaraju slobodne radikale, kao što su radikalski inicijatori, a usporavati tvarima koje brzo reagiraju s nastalim radikalima. Smanjenje molekulske mase i odvajanje pokrajnjih skupina u polimernim molekulama, nastaje pucanjem primarnih veza, pa slijedi da je stabilnost polimera ovisna o njihovoj jakosti (tablica 1).

**Tablica 1.** Energije kemijskih veza (kJ/mol)

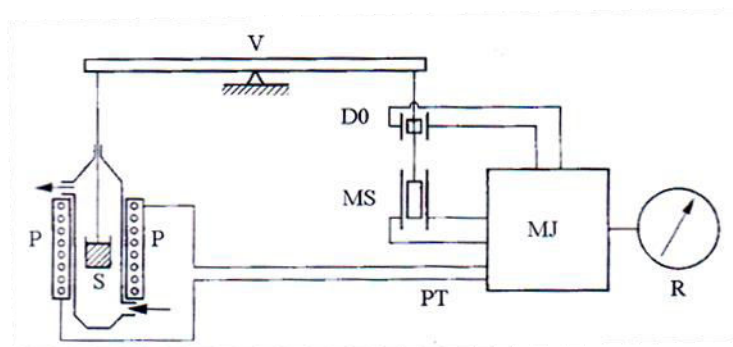
C-F	485,6	C <sub>ar</sub> -C <sub>ar</sub>	418,6
C-H	406,0	C <sub>ar</sub> -H	418,6
Si-O	443,7	C <sub>ar</sub> -N	460,5
C-C	347,4	C <sub>ar</sub> -O	447,9

Polimeri koji sadrže samo anorganske komponente u temeljnom lancu toplinski su postojaniji od organskih, međutim podložniji su oksidacijskoj razgradnji. Također, energija veze u aromatskim spojevima je veća od onih u alifatskim, pa je veća kemijska postojanost polimera s aromatskim skupinama. Makromolekule koje imaju veliku rezonantnu energiju, imaju manji stupanj slobode gibanja i veću krutost također pokazuju veliku toplinsku postojanost.



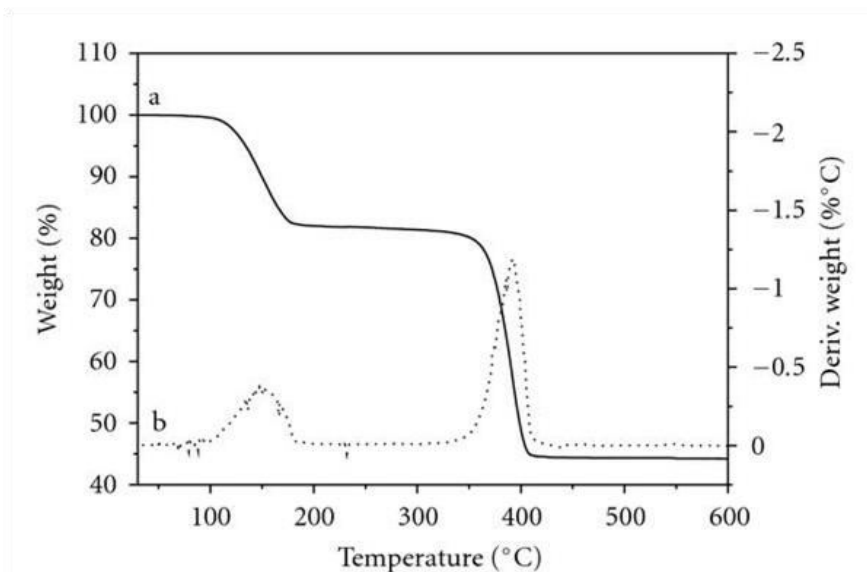
### 2.6.1. Termogravimetrijska analiza

Proces razgradnje uključuje, kao što je već spomenuto, promjenu svojstva polimera zbog različitih utjecaja<sup>2</sup>. Termogravimetrijskom analizom, mjeri se promjena mase uzorka tijekom programiranog zagrijavanja definiranom brzinom. Osnovni dio uređaja je termovaga. Jedan krak vage na kojem se nalazi ispitni uzorak umetnut je u termopec. Otklon vage iz ravnoteže, nastao zbog promjene mase uzorka, kompenzira se automatski pomoću električnog modulatora, a promjena jakosti struje izravno je proporcionalna promjeni mase uzorka (slika 18.).



*Slika 18.* Shema TG uređaja: V-vaga, S-uzorak, P-peć, PT-programiranje temperature, DO-detektor nulte točke, MS-magnetski svitak za kompenzaciju mase, MJ-modularna jedinica, R-registracijski uređaj<sup>2</sup>

Osim mjerenja mase u ovisnosti o temperaturi ili vremenu, uređaj bilježi i prvu derivaciju mase po vremenu odnosno temperaturi (slika 19). Oblik termogravimetrijske krivulje ovisi o raznim uvjetima eksperimenta: brzini grijanja, masi ispitka, vrsti plina koji protječe kroz peć i sl. Na krivulji su vidljive serije manje ili više oštrog gubitka mase međusobno odijeljenih platoima konstante mase. Iz krivulje se kvantitativno može odrediti gubitak mase uslijed toplinske obrade, sadržaj pojedine komponente u tom ispitku (primjerice vlaga), udio toplinski razgrađene tvari i interval temperatura tijekom kojeg se događa neka toplinska promjena. Zaključno, termogravimetrijska analiza omogućava praćenje fizikalnih promjena te kemijskih reakcija koje se zbivaju uz gubitak mase tvari.



**Slika 19.** TG (a) i DTG (b) krivulje

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

U ovom radu određivana su toplinska svojstva polistirena (PS), polistirena visoke udarne žilavosti (PS-HI), polietilena niske gustoće (PE-LD), polietilena visoke gustoće (PE-HD), polilaktida (PLA), polikaprolaktona (PCL) i poliuretana (PUR).

- **POLISTIREN** – polistiren opće namjene komercijalnog naziva Doki polistiren 678e, proizvođača Dioki, Hrvatska, pogodan za preradu postupkom injekcijskog prešanja tankostijenih otpresaka dobrih optičkih značajki
- **POLISTIREN VISOKE UDARNE ŽILAVOSTI** – komercijalnog naziva Doki polistiren 457, proizvođača Dioki, Hrvatska, razvijen za preradu postupkom ekstrudiranja i toplinskog oblikovanja, vrlo dobre izvlačivosti ekstrudiranih folija, posjeduje visoku otpornost na udarac te toplinsku postojanost oblika
- **POLIETILEN** – komercijalnog naziva Okiten 245 S, proizvođača Dioki, Hrvatska, namijenjen ekstrudiranju tankog, prozirnog i sjajnog crijevnog filma visoke klizavosti, odlikuje se odličnom preradljivošću, toplinskom stabilnošću i vrlo dobrim mehaničkim svojstvima ekstrudiranog filma
- **POLIETILEN** – DOW HDPE KT 10000 UE, proizvođača Dow, Švicarska, UV stabiliziran, vrlo uske raspodjele molekulskih masa, pogodan za preradu postupkom injekcijskog prešanja
- **POLILAKTID** – komercijalnog naziva NatureWorks Polylactide resin, proizvođača NatureWorks, USA, dizajniran za injekcijsko prešanje
- **POLIKAPROLAKTON** – komercijalnog naziva Capa 6800, proizvođača Perstorp, UK, linearni poliester visoke molekulne mase, kompatibilan s velikim brojem termoplasta, topljiv u uobičajenim otapalima

- **POLIURETAN, PUR** – komercijalnog naziva Desmocoll 621 proizvođača Bayer, Njemačka. Prema specifikaciji proizvođača polimerna matrica je linearni hidroksi poliuretan.

### 3.2. Priprava uzoraka

Uzorci su pripremljeni prešanjem granula navedenih polimera na *Dake* preši (slika 20) prvotnim predgrijavanjem materijala od oko 3 minute, te prešanjem 5 minuta pri tlaku od 18 bara pri temperaturama navedenim u tablici 2.

**Tablica 2.** Temperature prešanja polimera

POLIMER	T/ °C
PS	210
PS-HI	210
PE-HD	190
PLA	190
PE-LD	160
PCL	140
PUR	140

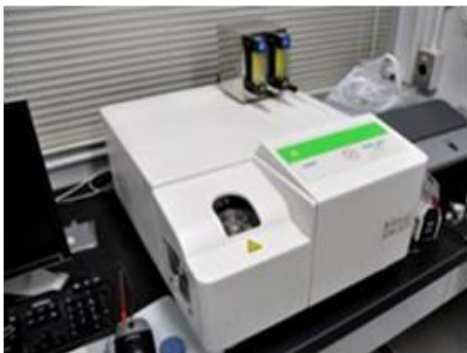
Uzorci su zatim hlađeni u preši do oko 100 °C (PCL i PUR do 60 °C), nakon toga su vađeni iz preše, do kraja ohlađeni i izvađeni iz kalupa. Dimenzije dobivenih ploča iznosile su 100x100x1mm.



**Slika 20.** Hidraulična preša „Dake“

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

Toplinska svojstva navedenih polimera, određivana su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije na instrumentu DSC 823 Mettler Toledo (slika 21).



*Slika 21.* DSC 823 Mettler Toledo

Tehnika se temelji na mjerenju razlike toplinskog toka pripremljenog uzorka u posudici i prazne aluminijske posudice (referentni materijal) pri odabranom temperaturnom režimu. Rezultati mjerenja prikazani su na DSC termogramu, prema kojemu možemo odrediti razne toplinske promjene: staklište, temperature taljenja i kristalizacije, entalpije taljenja i kristalizacije, specifični toplinski kapacitet itd.

Masa uzorka za DSC analizu iznosila je ~10 mg, a mjerenja su provedena u struji dušika protoka 50 mL/min u slijedećim koracima:

- zagrijavanje od 25 °C do 200 °C brzinom 10 °Cmin<sup>-1</sup>
- izotermno stabiliziranje sustava na 200 °C, 3 min
- hlađenje od 200 °C do -90 °C brzinom 10 °Cmin<sup>-1</sup>
- izotermno stabiliziranje sustava na -90 °C, 5 min
- zagrijavanje od -90 °C do 200 °C brzinom 10 °Cmin<sup>-1</sup>
- hlađenje od 200 °C do 25 °C brzinom 30 °Cmin<sup>-1</sup>

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

Za mjerenje promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi/vremenu, odnosno za određivanje početka i kraja razgradnje polimera, primjenjena je tehnika termogravimetrijske analize (TGA). Instrument koji je pritom upotrebljen naziva se TA Instruments Q500 (slika 22.).



*Slika 22.* Termogravimetar TA Instruments Q500

Mjerenje je provedeno na uzorcima polimera mase ~10 mg zagrijavanjem od sobne temperature do 500 °C brzinom od 10 °C/min u struji dušika.

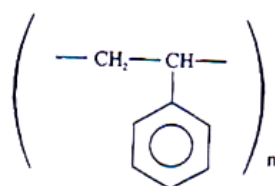
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Svaki polimer ima karakterističnu strukturu te stoga i različita toplinska svojstva. Ono što povezuje strukturu sa svojstvima polimera su prijelazne temperature. Prijelazne temperature, tj. toplinska svojstva polimera u ovom radu, ispitivana su tehnikama diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA). Za bolju usporedbu, polimeri su podijeljeni u grupe s obzirom na neku zajedničku karakteristiku.

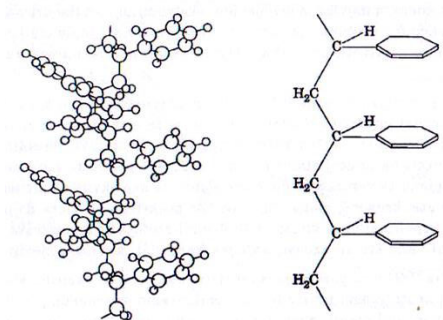
### 4.1. Struktura ispitivanih polimera

#### Polistiren (PS)

Polistiren je plastomer linearnih makromolekula koje se sastoje od niza jednostavnih ponavljajućih jedinica:<sup>1</sup>

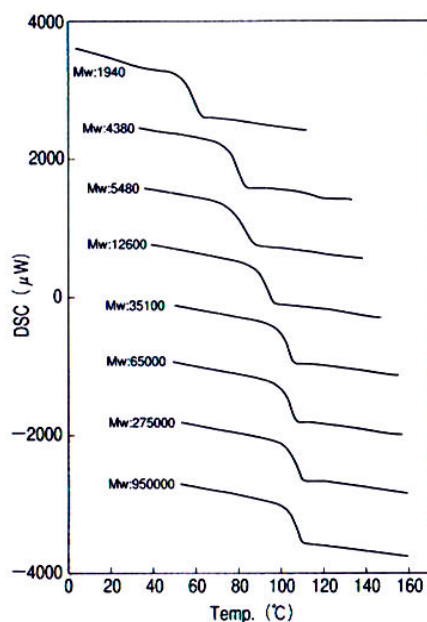


Dobiva se polimerizacijom stirena,  $\text{---CH=CH(C}_6\text{H}_5\text{)---}$  – industrijski se dobiva radikalnom polimerizacijom, procesima u masi, suspenziji, emulziji a laboratorijski i uz specifične Ziegler-Natta inicijatore. U tom slučaju nastaje polimer izotaktne strukture, ali bez tehničke primjene (slika 23).



Slika 23. Izotaktni polistiren

Specifična pozicija benzenskog prstena ometa kristalizaciju, te je ovaj polimer amorfne prirode<sup>4</sup>. Upravo zbog svoje amorfne prirode, komercijalni polimer smatran je ataktnim. Amorfan, ataktan polimer, čvrst je i tvrd, sličan staklu, proziran materijal s niskim indeksom loma i velikom propusnosti za vidljivi dio spektra<sup>1</sup>. Polistiren ima gustoću od 1,05 do 1,07 gcm<sup>-3</sup> i relativno nisku temperaturu mekšanja, oko 100 °C. Staklište PS-a je u rasponu 90-100 °C te je PS pri sobnoj temperaturi kruti materijal. Staklište polistirena ovisi osim o samoj strukturi i o molekulskoj masi polimera<sup>5</sup>. Veća molekulska masa dovodi do veće temperature staklastog prijelaza (slika 24.).



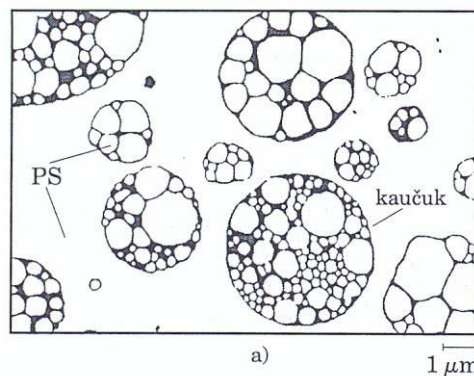
**Slika 24.** DSC termogrammi za različite molekulske mase polistirena

Prisutstvo benzenskog prstena u strukturi daje polistirenu veću reaktivnost od drugih polimera, npr. polietilena. Polistiren se upotrebljava na temperaturama do 75 °C, a pri temperaturama višim od 300 °C dolazi do nagle depolimerizacije i razgradnje<sup>1</sup>. Stirenski polimeri podložni su i fotokemijskoj razgradnji pod utjecajem UV-zračenja, prilikom čega poprimaju žuto obojenje, te dolazi do smanjenja vrijednosti većine mehaničkih svojstava. Dodavanjem antioksidansa (do 0,5%), znatno se povećava postojanost polistirena prema toplinskoj i fotokemijskoj razgradnji.



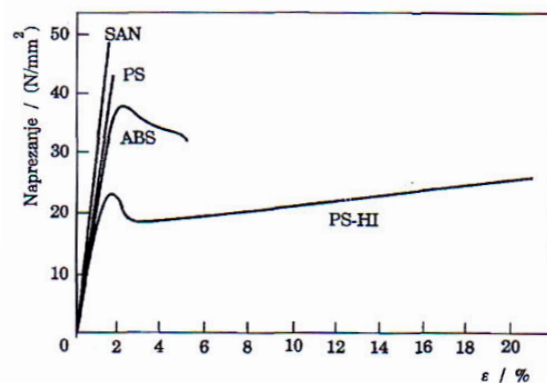
## Polistiren visoke udarne žilavosti (HIPS)

Cijepljenom polimerizacijom stirena i sintetskog SBR-kaučuka, Amos je 1950. dobio modificirani polistiren, koji uz maseni udio od samo nekoliko postotaka kaučuka poprima veliku udarnu žilavost, što je inače jedna od osnovnih nedostataka čistog polistirena<sup>1</sup>. Danas se HIPS proizvodi kao dvofazni sustav polistirena i fino dispergiranih čestica kaučuka, najčešće polibutadiena (slika 25.).



**Slika 25.** Čestice elastomera snimljene elektronskim mikroskopom za HIPS<sup>1</sup>

Za razliku od polistirena koji je čvrst, tvrd i krto materijal visoke čvrstoće i modula elastičnosti, ali puca pri istezanju od 1%, modificirani polistiren (HIPS) je vrlo žilav i prije loma može se istezati i do 60% početne duljine (slika 26).



**Slika 26.** Deformacijske krivulje naprezanje (σ)- istezanje (ε) za PS, HIPS, SAN i ABS<sup>1</sup>

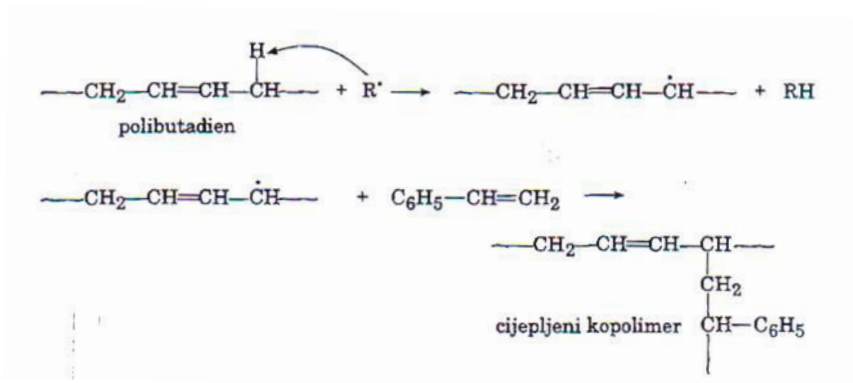
Udarna žilavost HIPS-a ovisi o udjelu kaučuka tj. polibutadiena te obliku, veličini i raspodjeli njegovih čestica unutar polistirenske matrice.

Komercijalni polimer sadrži obično 5-20% polibutadiena<sup>4</sup>. Porast udjela polibutadiena uzrokuje porast žilavosti, međutim dodatkom polibutadiena dolazi do smanjenja temperature mekšanja za oko 15 °C. Uobičajene veličine elastomernih čestica u polimeru kreću se od 1 do 10 μm.

Dva su osnovna postupka proizvodnje HIPS-a:

- miješanje polistirena i polibutadiena odnosno SBR kaučuka u taljevini ili u obliku lateksa
- postupak cijepljene kopolimerizacije otopine polibutadiena u stirenu<sup>1</sup>

Postupak cijepljene kopolimerizacije ima izrazite prednosti jer između ostalog nastaje i cijepljeni kopolimer koji predstavlja granični sloj između polistirena i polibutadiena i povezuje te dvije heterogene faze:



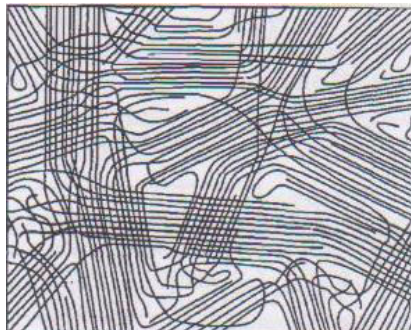
*Slika 27.* Cijepljena kopolimerizacija

## Polietilen (PE)

Polietilen najjednostavniji je poliugljikovodik, izgrađen od ponavljajućih  $(\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---})_n$  jedinica<sup>1</sup>. Jednostavna struktura makromolekula polietilena omogućuje njegovu laganu kristalizaciju. Industrijski se proizvodi polimerizacijom etilena, a laboratorijski se dobiva i od diazometana,  $\text{CH}_2\text{NH}_2$ .

Polietilen kristalizira iz otopine ili taljevine u uobičajenim uvjetima ortorombskom jediničnom ćelijom s planarnom, izduženom cik-cak, trans-konformacijom presavijenih makromolekula, a o stupnju kristalne, odnosno amorfne faze ovise i temeljna svojstva materijala. Talište monokristalnog polietilena, dobivenog iz otopine, iznosi 143 °C, gustoća

1,002 gcm<sup>-3</sup>, dok je staklište amorfne faze -85 °C i gustoća 0,847 gcm<sup>-3</sup>. U komercijalnom polietilenu izmjenjuju se kristalna i amorfna područja, izgrađujući različite morfološke tvorevine, najčešće *sferolite* (slika 28.)



**Slika 28.** Shematski prikaz raspored makromolekula u polietilenu

Gustoća komercijalnog polietilena je u rasponu 0,910-0,980 g/cm<sup>3</sup>, visoko je kristalast, uz stupanj kristalnosti 40-90% , pa temperatura staklišta nema značajan utjecaj na njegova svojstva<sup>1,4</sup>. Stupanj kristalnosti, kao posljedica sređene strukture, ovisi prije svega o građi makromolekula<sup>1</sup>. Linearne polietilenske makromolekule mogu sadržavati i određeni broj bočnih skupina koje mogu biti kratkolančane (butilne, metilne, vinilne skupine...) i dugolančane. Bočne skupine onemogućuju gusto slaganje lančanih segmenata pa se s povećanjem granatosti smanjuje stupanj kristalnosti. S obzirom na molekulsku strukturu i svojstva, razlikujemo sljedeće vrste polietilena (tablica 3):

**Tablica 3.** Shematski prikaz strukture i gustoće temeljnih vrsta polietilena

Naziv	Kratica	Struktura	Gustoća/(gcm <sup>-3</sup> )
Polietilen visoke gustoće	PE-HD		0,941...0,960
Polietilen srednje gustoće	PE-MD		0,926...0,940
Polietilen niske gustoće	PE-LD		0,910...0,925
Linearni polietilen niske gustoće	PE-LLD		0,925...0,940
Polietilen vrlo niske gustoće	PE-VLD		< 0,910

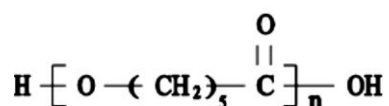
Polietilen niske gustoće nastaje lančanom polimerizacijom etilena, radikalnim mehanizmom, što dovodi do vrlo velike granatosti makromolekula. Prisutnost grananja, kao što je već spomenuto, smanjuje stupanj kristalnosti, odnosno ometa kristalizaciju<sup>4</sup>. Ovakvi jače granati polietilenski polimeri, za razliku od ostalih, imaju manju gustoću zbog nemogućnosti gušćeg

pakiranja (sterička ometanja), nižu točku taljenja (komercijalni uobičajeno 108-132 °C), nižu čvrstoću (nema jakih intermolekularnih veza) i niži Youngov modul elastičnosti. Također, veliko grananje i manja kristalnost omogućava veću propusnost plinova i para, uslijed izlaganja visokoj temperaturi brže je izgaranje i stoga su ovakvi polimeri toplinski nestabilniji.

Polietilen visoke gustoće ima linearnu strukturu makromolekula, zato i veliki udio kristalne faze, veću gustoću i veće talište<sup>1</sup>. Talište PE-HD-a je pri 132-135 °C, dok se PE-LD počinje taliti već pri 112 °C.

### Polikaprolakton (PCL)

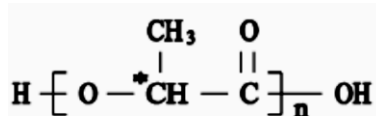
Polikaprolakton biorazgradivi je polimer koji se dobiva polimerizacijom uz otvaranje prstena cikličkog monomera ε-kaprolaktona<sup>6</sup>.



PCL je hidrofoban, kristalasti polimer čija kristalnost pada s povećanjem molekulske mase. Staklište mu je na oko -60 °C i točka taljenja između 59 °C i 64 °C, što je posljedica upravo kristalične prirode koja onemogućava lako oblikovanje pri nižim temperaturama.

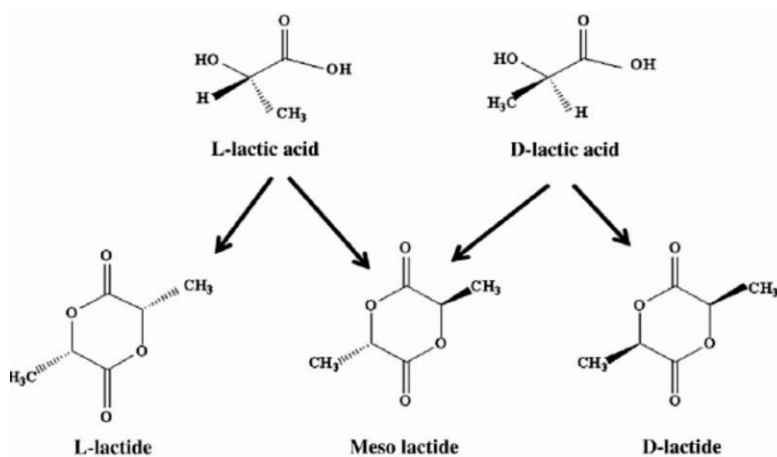
Istraživanja toplinske razgradnje PCL-a pokazala su da se PCL razlaže u dva stupnja u neizotermnim uvjetima razgradnje i u jednom stupnju u uvjetima izotermne razgradnje<sup>7</sup>. Prvi stupanj razgradnje uključuje nasumično cijepanje poliesterskih lanaca reakcijama cis eliminacije, a drugi stupanj unzipping mehanizam depolimerizacije hidroksilnih krajeva polimernog lanca pri čemu nastaje ε-kaprolakton.

## Polilaktid (PLA)



Slika 29. Strukturna formula PLA

Polilaktid baš kao i polikaprolakton spada u skupinu biorazgradivih polimera<sup>8</sup>. Kristaličan je i pojavljuje se u obliku polimerne spirale, s ortorombskom jediničnom ćelijom. Svojstva mu ovise o temperaturi prerade, molekulskoj masi, o izomerima komponenata koje sadrži (slika 30.) pa zato postoje tri stereokemijske forme: poli(L-laktid) PLLA, poli(D-laktid) PDLA i poli(DL-laktid) PDLLA. Kristalnost čistog PLLA kreće se oko 37%, staklasti prijelaz između 50 °C i 80 °C i temperatura taljenja između 173 °C i 178 °C. Upravo zbog stereoregularnih lanaca u strukturi, optički čisti polilaktidi, PDLA i PLLA su kristalasti. Sposobnost kristalizacije polilaktida pada sa stereoregularnosti lanaca i ispod 43% kristalizacija više nije moguća<sup>8</sup>.



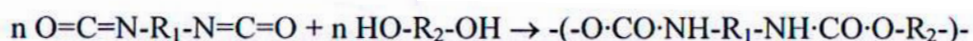
Slika 30. Stereoizomeri laktida<sup>8</sup>

Točka taljenja PLLA pada linearno s povećanjem udjela PDLA<sup>9</sup>. Staklište PLA se mijenja s molekulskom masom ovisno o različitim koncentracijama PDLA. Staklište raste ubrzano, porastom molekulske mase do 80-100 kg/mol, a zatim poprima konstantnu vrijednost. Uz danu konstantnu vrijednost molekulske mase i uz veću koncentraciju tj. udio

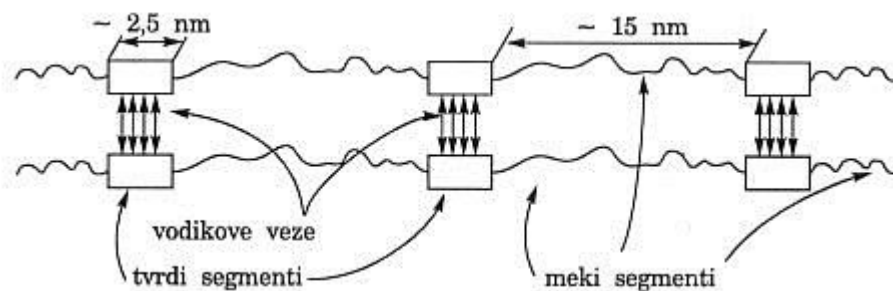
PDLA, temperatura staklastog prijelaza se smanjuje. Drugi čimbenik promjene staklišta je struktura PLA lanca. Za razliku od linearne strukture, razgranati PLA ima nižu vrijednost staklišta, što proizlazi iz činjenice da postoji mnogo više slobodnog volumena zbog većeg broja krajeva lanaca. Razgradnja polimera javlja se uglavnom kroz cijepanje glavnih i bočnih lanaca makromolekula<sup>8</sup>. PLA razgradnja ovisi o raznim faktorima kao što su molekulska masa, kristalnost, čistoća, temperatura, pH, aditivi koji se mogu ponašati kao katalizatori i sl.

## **Poliuretani (PUR)**

Poliuretani su polimeri koji u temeljnim lancima makromolekula sadrže karakteristične uretanske –NH-CO-O- skupine, a u manjem dijelu mogu sadržavati i eterske, asterske ili slične skupine<sup>1</sup>. Dobivaju se stupnjevitom polimerizacijom diizocijanata i diola:



Poliuretani nastali samo od izocijanata i niskomolekulnog diola imaju relativno niske molekulske mase, 10000-12000, ali zbog velike koncentracije i jakosti sekundarnih vodikovih veza imaju visoko talište (185 °C) i dobra mehanička svojstva. Ostale metode nastajanja poliuretana obuhvaćaju reakcije lančanih polimerizacija, otvaranjem prstena cikličkih uretana, oksazolona, te reakcijama između diamina i biskloroformata. Makromolekule poliuretana mogu biti linearne, granate i molekulno umrežene, što uz veći broj monomernih vrsta daje veće mogućnosti promjene svojstava. Zbog toga poliuretani imaju široku primjenu kao konstrukcijski materijali, izolacijske i elastične pjene i premazi. Struktura poliuretana ovisi o izboru komponenata, njihovoj reaktivnosti i o metodi sinteze. Ako se poliuretani proizvode od izocijanata i smjese niskomolekularnog polimernog diola tada su poliuretanske molekule izgrađene od segmenata blok-kopolimera. Uretanske skupine međumolekulno povezane jakim vodikovim vezama, formiraju „tvrde“ segmente, a gibljivi savitljivi dijelovi makromolekule sastavljeni od poliolne komponente izgrađuju „meke“ segmente (slika 31.).



**Slika 31.** Shematski prikaz poliuretanskih blok-kopolimera

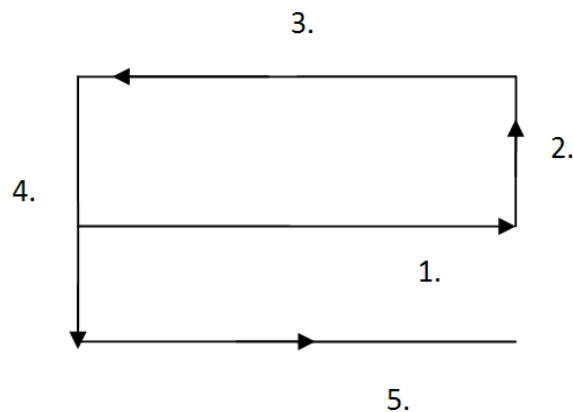
Meki segmenti su visokomolekularni polieter ili poliester polioli, a utječu na fleksibilnost poliuretana i na svojstva pri niskim temperaturama<sup>10</sup>. Tvrdi segmenti odjeljuju se u domene sa kristalnom ili amorfnom strukturom, koja je zaslužna za čvrstoću i visoki modul poliuretana. Jake polarne veze između vodikovih atoma uretanske skupine, tj. NH- skupine i karbonilnog kisika iz susjedne uretanske skupine omogućavaju tvrdim domenama da umrežavaju pri čemu odijeljeni tvrdi segmenti tvore domene u više ili manje kontinuiranoj fazi mekog segmenta. Iz umreženih mekih i tvrdih segmenata proizlazi dvofazna struktura poliuretana. Umreženje je fizikalne prirode, te segmenti postaju nestabilni na višim temperaturama<sup>11</sup>. Promjene koje nastaju u strukturi poliuretana prilikom toplinskog izlaganja su posljedica fizikalnih i kemijskih procesa: slabljenja i pucanja vodikovih veza, neuređenosti domena tvrdog segmenta, toplinske razgradnje uglavnom uretanskih veza i sl. Toplinska svojstva poliuretana ovise o njegovoj strukturi, odnosno udjelu segmenata u njoj<sup>12</sup>. Tako se npr. porastom udjela tvrdih segmenata smanjuje entalpija taljenja poliuretana i raste temperatura staklastog prijelaza mekih segmenata.

## 4.2. Određivanje toplinskih svojstava polimera

Toplinska svojstva polimera određivana su pomoću tehnike diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), opisane u *poglavljju 2.5.2.1* i termogravimetrijske analize, *poglavlje 2.6.1*.

### 4.2.1. Rezultati DSC analize

DSC-a termogram obuhvaća 5 koraka, što skicom možemo prikazati na sljedeći način:



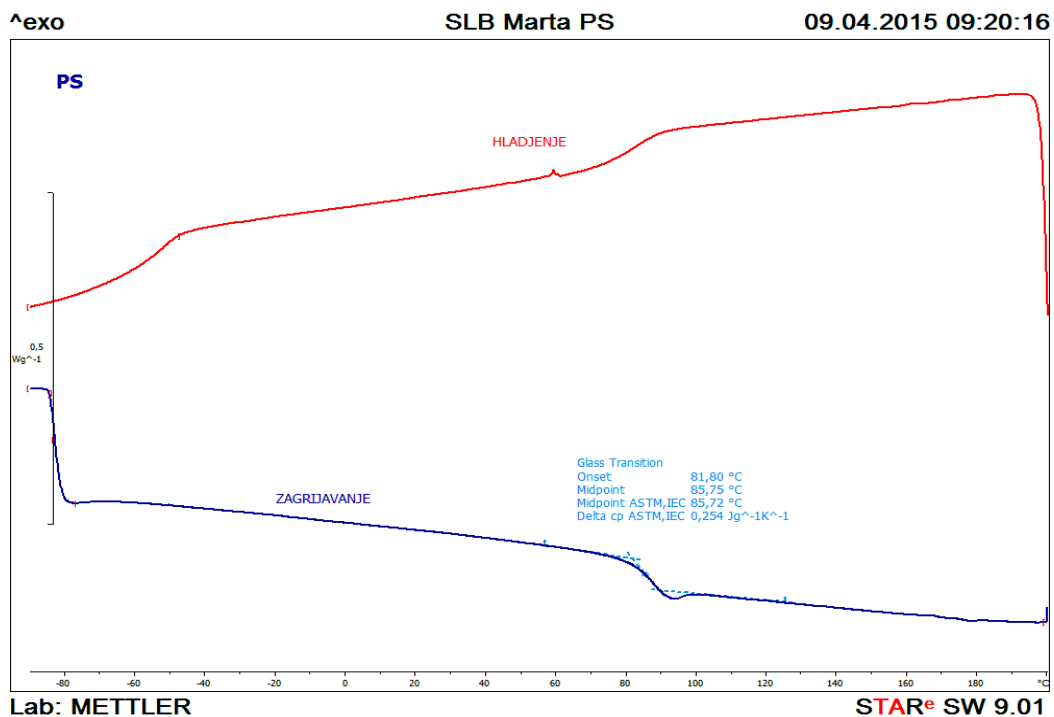
*Slika 32.* Skica DSC termograma

1. korak – zagrijavanje - da se izbriše toplinska povijest polinoma
2. korak i 4. korak - izotermni dijelovi; stabilizacija
3. korak - hlađenje
5. korak - zagrijavanje

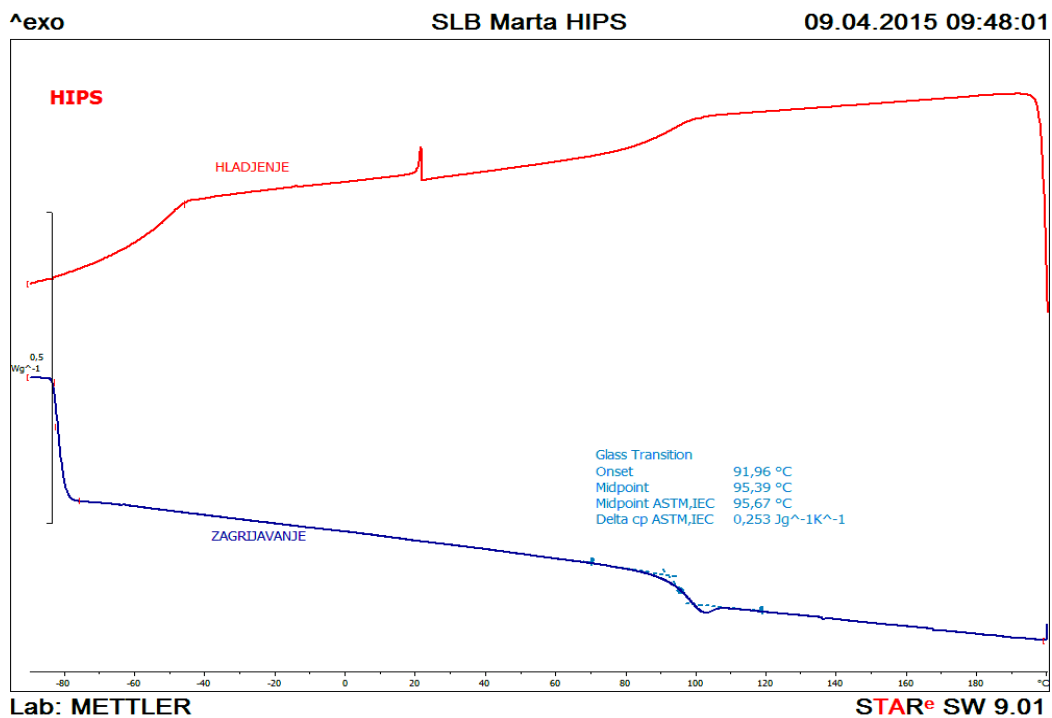
Za obradu rezultata iz termograma su očitane karakteristične temperature prijelaza i entalpija iz 3. i 5. koraka (hlađenje i zagrijavanje). Temperatura  $T_g$  predstavlja temperaturu staklišta,  $T_c$  je temperatura kristalizacije tj. temperatura formiranja kristalne faze i mjera je brzine kristalizacije, a  $T_m$  temperatura taljenja je mjera uređenosti kristalne faze. Karakteristične entalpije su entalpija kristalizacije  $\Delta H_c$  koja je mjera količine kristalne faze i  $\Delta H_m$  entalpija taljenja.

Slike 33 i 34 prikazuju termograme za **polistiren** i **polistiren visoke udarne žilavosti**. S termograma su očitane karakteristične temperature prijelaza i entalpije koje su prikazane u tablici 4.





Slika 33. DSC termogram za PS (polistiren)



Slika 34. DSC termogram za HIPS (polistiren visoke udarne žilavosti)

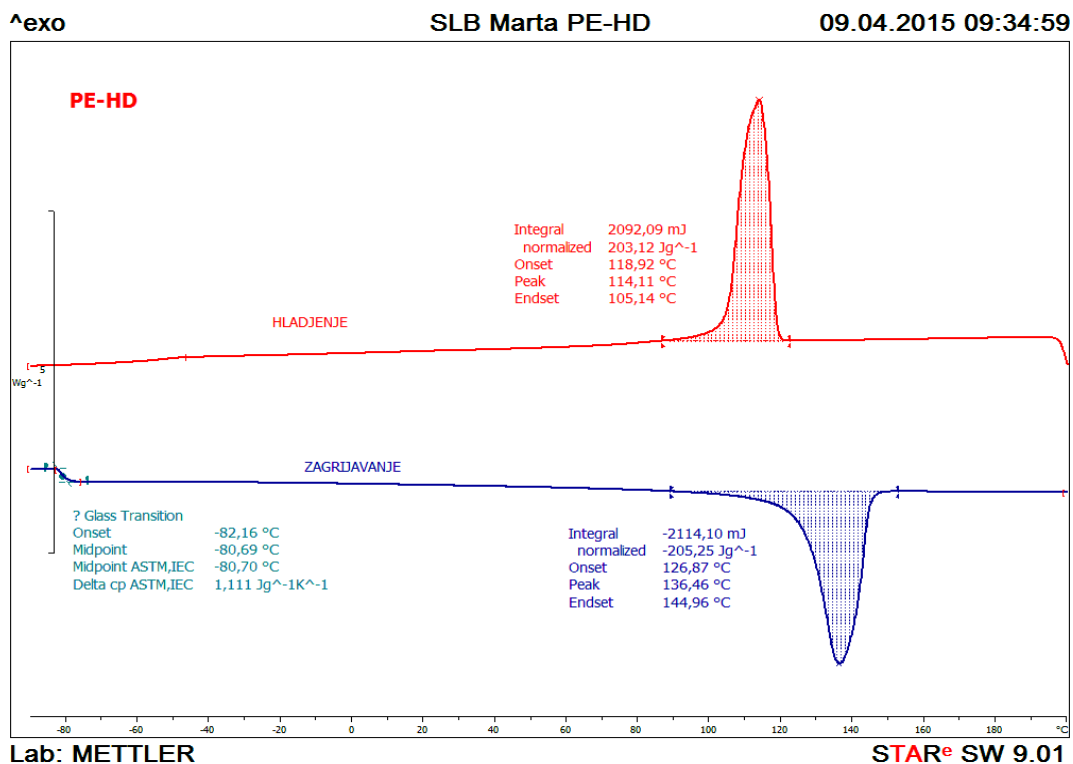
**Tablica 4.** Vrijednosti karakterističnih prijelaznih temperatura i entalpija

POLIMER	$T_g / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / \text{Jg}^{-1}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{Jg}^{-1}$	$T_m / ^\circ\text{C}$
PS	85,75	-	-	-	-
HIPS	95,39	-	-	-	-

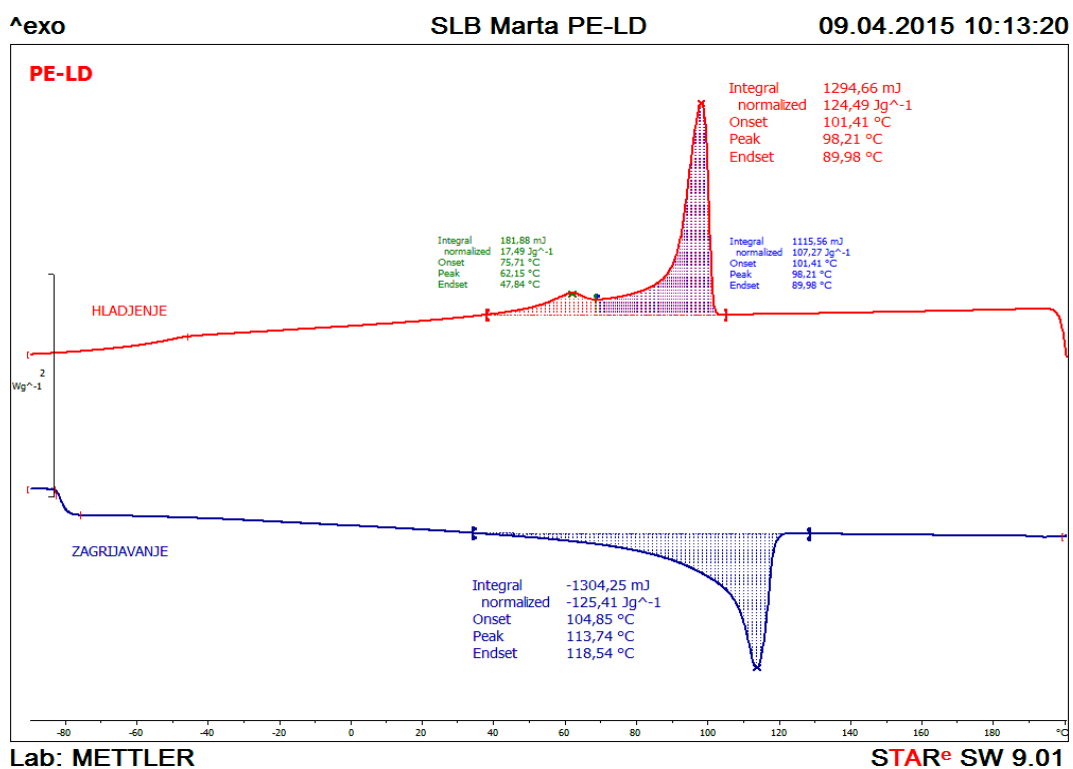
Na termogramu **polistirena** i **polistirena visoke udarne žilavosti** (slike 29 i 30) u ciklusu hlađenja nisu vidljive nikakve toplinske promjene, dok je tijekom zagrijavanja vidljivo staklište PS-a na 85,75 °C i HIPS-a na 95,39 °C što ukazuje da su ovi polimeri pri sobnoj temperaturi u staklastom stanju. Visoko staklište polistirena i HIPS-a posljedica je ukrućenosti lanca, zbog benzenskih prstenova u njihovoj strukturi, što onemogućava rotacije segmenata makromolekula.

Iz DSC termograma vidljivo je da PS i HIPS nemaju kristalizaciju i taljenje što ukazuje na to da su to amorfni polimeri. Kao što je spomenuto u poglavlju 2.4. polistiren ima mali ili nikakav stupanj kristalnosti obzirom da aromatske skupine u ponavljanim jedinicama ukrućuju makromolekule i ne dopuštaju viši stupanj uredenosti tj. stvaranje pakiranih snopova i nastajanje kristala.

S termograma za **polietilen visoke gustoće** i **polietilen niske gustoće** (slike 35 i 36) očitane su karakteristične temperature i entalpije i prikazane u tablici 5.



Slika 35. DSC termogram za PE-HD (polietilen visoke gustoće)



Slika 36. DSC termogram za PE-LD ( polietilen niske gustoće)

**Tablica 5.** Vrijednosti karakterističnih prijelaznih temperatura i entalpija

POLIMER	$T_g / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / \text{Jg}^{-1}$		$T_c / ^\circ\text{C}$		$\Delta H_m / \text{Jg}^{-1}$	$T_m / ^\circ\text{C}$
		$\Delta H_{c1}$	$\Delta H_{c2}$	$T_{c1}$	$T_{c2}$		
PE-HD	-80,69	203,12	-	114,11	-	-205,25	136,46
PE-LD	-	17,49	107,27	62,15	98,21	-125,41	113,74

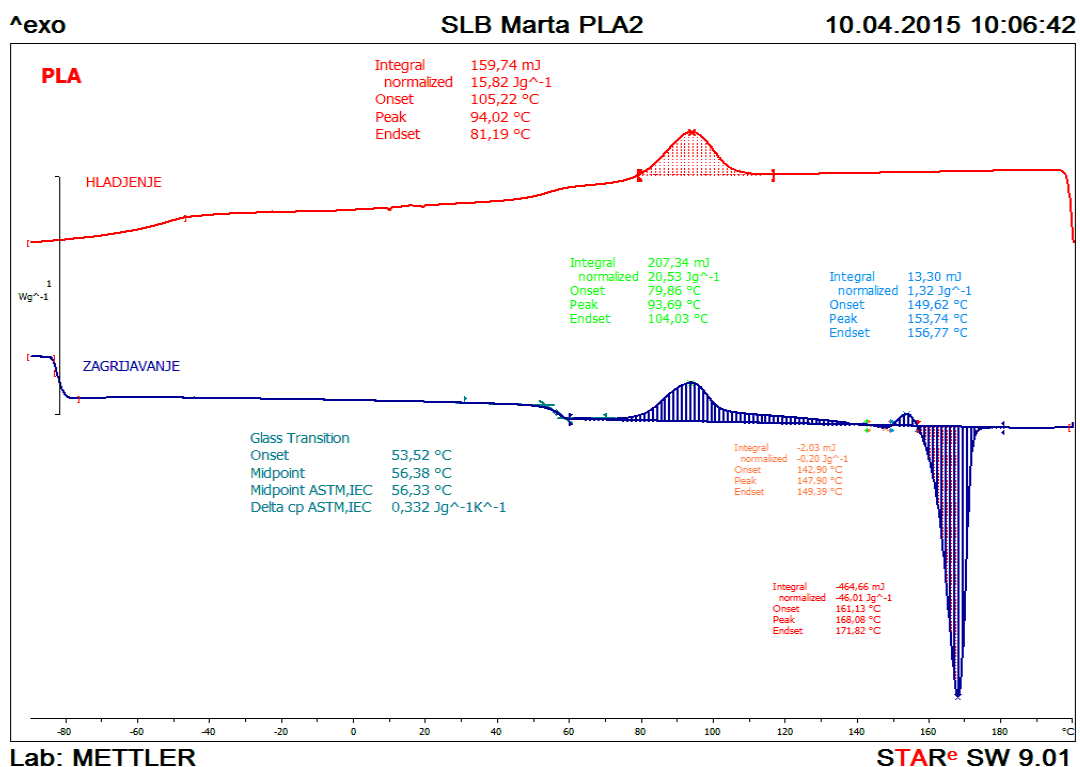
Iz DSC termograma vidljivo je da PE-LD i PE-HD imaju vrlo nisku vrijednost staklišta  $< -80\text{ }^\circ\text{C}$ . Na termogramu PE-LD nije bilo moguće odrediti  $T_g$ , obzirom da je mjerno područje uređaja oko  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ . Iz dobivenih vrijednosti staklišta može se zaključiti da su polimerni lanci polietilena fleksibilni zbog rotacija segmenata makromolekula u amorfim područjima te da su PE-LD i PE-HD na sobnoj temperaturi u viskoelastičnom stanju. Nisko staklište odraz je jednostavne strukture polietilena, koja omogućava rotacije segmenata makromolekula. DSC analiza pokazala je da PE-LD ima niže staklište u odnosu na PE-HD unatoč jednostavnije, linearne strukture PE-HD. Uzrok nižeg staklišta PE-LD u odnosu na PE-HD može biti veći slobodan volumen, kao posljedica grananja, što olakšava rotacije makromolekula PE-LD.

Na termogramima polietilena vidljivi su pikovi kristalizacije i taljenja. Kristalizacija PE-LD-a i PE-HD-a odvija se potpuno u procesu hlađenja. Razlog tomu je što je brzina kristalizacije veća u odnosu na brzinu hlađenja te materijal ima dovoljno vremena za formiranje kristalne strukture. Posljedica velike brzine kristalizacije polietilena je fleksibilnost makromolekula koja se očituje niskom vrijednošću staklišta ( $< 80\text{ }^\circ\text{C}$ ). Dok je kod PE-HD vidljiv samo jedan pik kristalizacije, kod PE-LD zamjećuje se dvostruki, širi pik kristalizacije što upućuje da tijekom kristalizacije dolazi do stvaranja različitih kristalnih formi PE-LD. Ako se usporede temperature kristalizacije, koje su indikatori brzine kristalizacije, vidljivo je da PE-HD brže kristalizira obzirom da je njegova  $T_c$  za  $\sim 16\text{ }^\circ\text{C}$  viša u odnosu na  $T_c$  PE-LD. Egzotermni prijelaz u procesu hlađenja predstavlja vrijednost entalpije kristalizacije  $\Delta H_c$ , koja je mjera udjela kristalne faze u polimeru. Sa slika 31 i 32 vidljiva je veća vrijednost entalpije kristalizacije PE-HD-a u odnosu na PE-LD za oko 30%, što znači da PE-HD sadrži puno veći udio kristalne faze. Kao što je spomenuto u teorijskom dijelu rada, linearne makromolekule (PE-HD) imaju veliku sklonost međusobnog pakiranja u snopove paralelnih molekula zbog svoje jednostavne strukture te stoga veliki stupanj kristalnost. U slučaju PE-LD veća su sterička ometanja između bočnih skupina te je smanjen stupanj središnosti strukture u odnosu

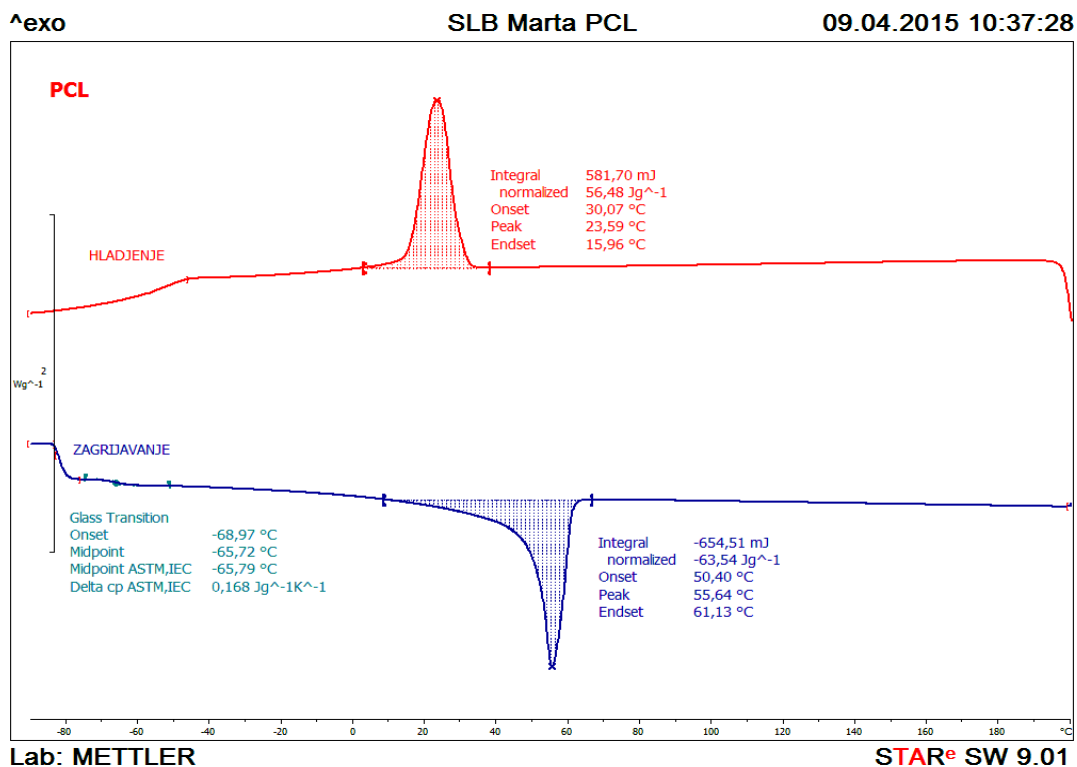
na linearne makromolekule, granatost lanca ometa kristalizaciju i stoga je udio kristalne faze manji i kristalizacija je sporija (što se očituje nižom vrijednošću  $T_c$ ) u odnosu na PE-HD.

Procesi taljenja kristalnih struktura oba polimera, odvijaju se u procesu zagrijavanja pri temperaturama taljenja ( $T_m$ ) 136,46 °C za PE-HD i 113,74 °C za PE-LD. Viša vrijednost  $T_m$  PE-HD u odnosu na PE-LD ukazuje na činjenicu da PE-HD ima urednije kristalne forme, potrebno je više topline (veća temperatura) da se razruši takva kristalna struktura tj. da se materijal rastali. Poznato je da taljenje ovisi o uvjetima kristalizacije<sup>3</sup>, što potvrđuju i dobiveni rezultati analize procesa taljenja koji su u skladu s rezultatima kristalizacije, tj. potvrđuju postojanje urednijih kristalnih formi kod PE-HD u odnosu na PE-LD kao posljedicu linearne strukture makromolekula.

Na slikama 37 i 38 prikazani su termogrami **polilaktida** i **polikaprolaktona**. S termograma su očitane karakteristične temperature i entalpije te su prikazane u tablici 6.



Slika 37. DSC termogram za PLA (polilaktid)



Slika 38. DSC termogram za PCL (polikaprolakton)

Tablica 6. Vrijednosti karakterističnih prijelaznih temperatura i entalpija

POLIMER	T <sub>g</sub> / °C	ΔH <sub>c</sub> / Jg <sup>-1</sup>			T <sub>c</sub> / °C			ΔH <sub>m</sub> / Jg <sup>-1</sup>		T <sub>m</sub> / °C	
		ΔH <sub>c1</sub>	ΔH <sub>c2</sub>	ΔH <sub>c3</sub>	T <sub>c1</sub>	T <sub>c2</sub>	T <sub>c3</sub>	ΔH <sub>m1</sub>	ΔH <sub>m2</sub>	T <sub>m1</sub>	T <sub>m2</sub>
PLA	56,38	15,82	20,53	1,32	94,02	93,69	153,74	-0,20	-46,01	147,90	168,08
PCL	-65,72	56,48	-	-	23,59	-	-	-63,54	-	55,64	-

**Polilaktid** smješten je u istu skupinu s **polikaprolaktonom** zbog svojstva biorazgradivosti. U ciklusu hlađenja vidljiv je pik kristalizacije PLA na 94,02 °C. U ciklusu zagrijavanja vidljiv je staklasti prijelaz na 56,38 °C, prvi pik hladne kristalizacije na (T<sub>c1</sub>) 93,69 °C zatim pikovi „taljenje-rekristalizacija“, (T<sub>m1</sub>) na 147,90 °C i (T<sub>c2</sub>) na 153,74 °C. Glavni pik taljenja (T<sub>m2</sub>) nalazi se na temperaturi 168,08 °C.

Za razliku od polietilena PLA ima staklište na visokim temperaturama te se na sobnoj temperaturi nalazi u staklastom stanju. PLA je na sobnoj temperaturi vrlo krt i čvrst zbog

krutosti ponavljanih jedinica čemu pridonosi postojanje CH<sub>3</sub> skupine u glavnom lancu i ispreplitanja makromolekulnih lanaca. Također staklište se može mijenjati s molekulskom masom ovisno o različitim koncentracijama PDLA<sup>9</sup>.

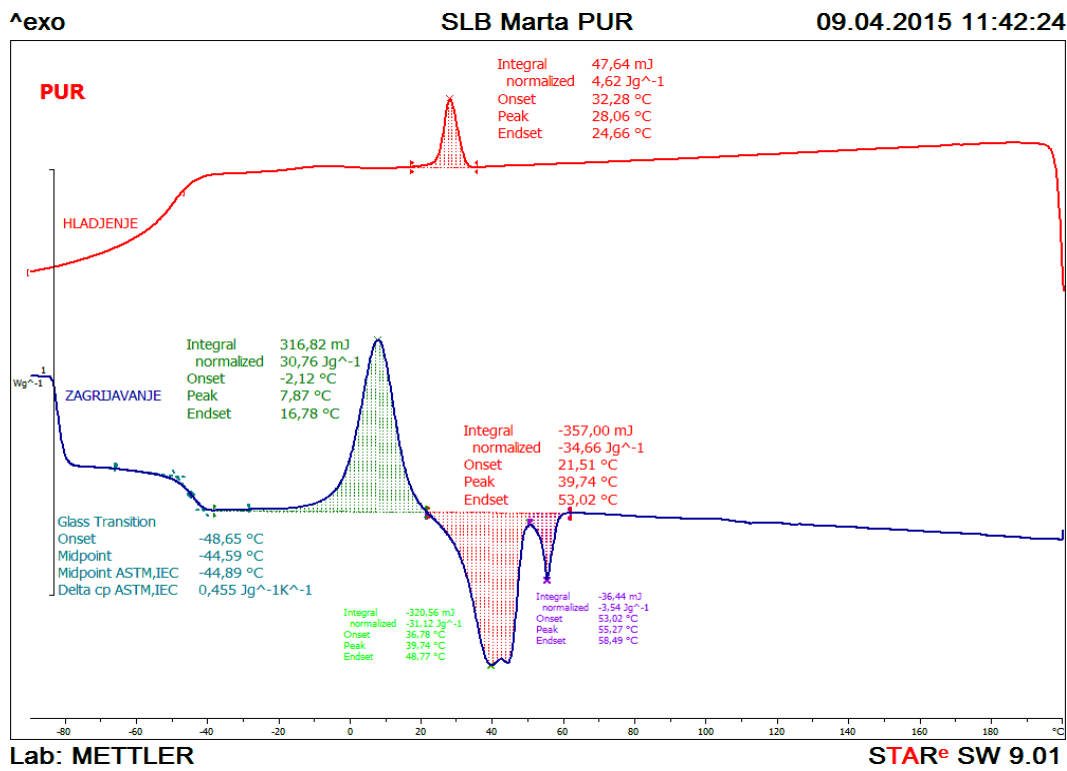
Iz termograma PLA na slici 37 vidljiv je jedan egzotermni prijelaz koji odgovara entalpiji kristalizacije tijekom hlađenja i dva egzotermna prijelaza kristalizacije tijekom zagrijavanja. Iz navedenog se može zaključiti da samo dio polimera kristalizira hlađenjem na temperaturama iznad staklišta, na kojima postoji dovoljno velika fleksibilnost makromolekula potrebna za nastajanje kristalnih formi. Kad se u ciklusu hlađenja temperatura spusti ispod T<sub>g</sub>, makromolekule su u staklastom stanju i kristalizacija više nije moguća. Ostatak polimera koji nije stigao kristalizirati u procesu hlađenja zbog prevelike brzine hlađenja u odnosu na brzinu kristalizacije, kristalizira u procesu zagrijavanja na temperaturama iznad staklišta. Ta pojava naziva se hladna kristalizacija. Iz vrijednosti entalpija kristalizacije u procesu hlađenja ( $\Delta H_c=15,82$  J/g) i entalpija kristalizacije u procesu zagrijavanja ( $\Delta H_{c1}+\Delta H_{c2}=21,85$  J/g) vidljivo je da čak 58% PLA kristalizira u procesu zagrijavanja. Nakon velikog egzoternog prijelaza hladne kristalizacije slijedi mali endotermni prijelaz taljenja nakon kojeg dolazi do rekristalizacije koju pokazuje mali egzotermni prijelaz (pojava „taljenje-rekristalizacija“). Do pojave „taljenje-rekristalizacija“ dolazi zato što tijekom hladne kristalizacije nastaju manje savršeni kristali koji se zatim tale nakon čega ponovno kristaliziraju<sup>13</sup>. Zapravo, taljenje i rekristalizacija se tijekom zagrijavanja odvijaju istovremeno. Endotermni prijelaz, tj. taljenje se pojavljuje kad je brzina taljenja veća od brzine rekristalizacije, a egzotermni prijelaz se pojavljuje kad je brzina rekristalizacije veća od brzine taljenja. Nakon taljenja i rekristalizacije pojavljuje se veliki endotermni prijelaz taljenja na 168,08 °C koji odgovara taljenju uređenijih kristalnih formi obzirom da se odvija na višim temperaturama u odnosu na prvi (mali) endotermni prijelaz taljenja na 147,90 °C.

Termogram **polikaprolaktona** (slika 38) sličan je polietilenu. Na termogramu PCL-a vide se samo dva pika; kristalizacija u ciklusu hlađenja na 23,59 °C, te taljenje u ciklusu zagrijavanja na 55,64 °C. Staklište PCL-a se nalazi na -65,72 °C, pa je PCL kao i polietilen viskoelastičan pri sobnoj temperaturi. Iako strukturom podsjeća na PLA, PCL nema bočnih metilnih skupina koje bi smetale rotacijama, pa mu je i staklište puno niže.

Usporedbom procesa kristalizacije PLA i PCL-a (slike 37 i 38) vidljivo je kako ovi polimeri kristaliziraju različito. Za razliku od PLA koji kristalizira u ciklusima hlađenja i zagrijavanja, kristalizacija PCL-a odvija se potpuno u procesu hlađenja. Temperatura kristalizacije PLA je viša u odnosu na temperaturu kristalizacije PCL-a, što je indicacija brže kristalizacije PLA. Međutim, PLA ne kristalizira u potpunosti u procesu hlađenja (kristalizira

samo 42%) dok PCL u potpunosti kristalizira u procesu hlađenja pri definiranim uvjetima mjerenja, te se stoga može zaključiti da je kristalizacija PCL-a brža. PLA ima u glavnom lancu metilne skupine koje ograničavaju rotaciju segmenata makromolekula (što se očituje iz znatno više vrijednosti staklišta u odnosu na PCL) i ometaju kristalizaciju. Kristalna faza PCL-a tali se u jednom stupnju u procesu zagrijavanja na temperaturi 55,64 °C, dok se taljenje PLA-a odvija u dva stupnja što se pripisuje taljenju različito uređenih kristalnih formi PLA.

Termogram **poliuretana** prikazan je na slici 39. S termograma su očitane karakteristične temperature i entalpije te su prikazane u tablici 7.



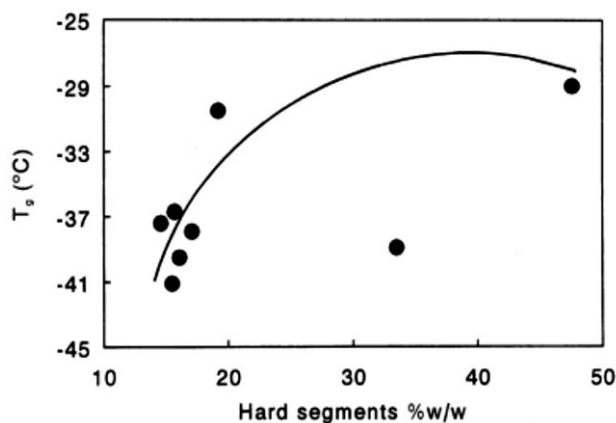
Slika 39. DSC termogram za PUR (poliuretan)



**Tablica 7.** Vrijednosti karakterističnih prijelaznih temperatura i entalpija

POLIMER	$T_g / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / \text{Jg}^{-1}$		$T_c / ^\circ\text{C}$		$\Delta H_m / \text{Jg}^{-1}$		$T_m / ^\circ\text{C}$	
		$\Delta H_{c1}$	$\Delta H_{c2}$	$T_{c1}$	$T_{c2}$	$\Delta H_{m1}$	$\Delta H_{m2}$	$T_{m1}$	$T_{m2}$
PUR	-44,59	4,62	30,76	28,06	7,87	-31,12	-3,54	39,74	55,27

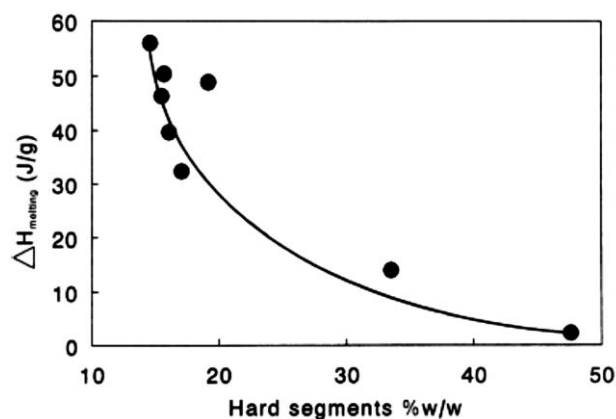
**Poliuretan** je u posebnoj skupini zbog svoje karakteristične strukture. Na termogramu PUR-a (slika 39) vidljiv je jedan pik kristalizacije u ciklusu hlađenja na  $T_c$  28,06 °C. U ciklusu zagrijavanja vidljiv je prvi prijelaz na temperaturi -44,59 °C koji se pripisuje staklištu mekih segmenata PUR-a, pik hladne kristalizacije na 7,87 °C te dva pika taljenja na temperaturama 39,74 °C i 55,27 °C. PUR ispitan u ovom radu je na sobnoj temperaturi u viskoelastičnom stanju. Toplinska svojstva poliuretana ovise o njegovoj strukturi, odnosno udjelu tvrdih i mekih segmenata u PUR-u<sup>12</sup>. Staklište mekih segmenata raste s porastom udjela tvrdih segmenata (slika 40); što je više tvrdih segmenata dispergirano u mekima, manja je fazna separacija između mekih i tvrdih segmenata, veće je ograničenje mekih segmenata te je staklište više.



**Slika 40.** Grafički prikaz ovisnosti temperature staklišta o udjelu tvrdih segmenata u PUR-u<sup>12</sup>

U ciklusu zagrijavanja uočava se veliki egzotermni prijelaz koji odgovara kristalizaciji te dvostruki endotermni prijelazi taljenja. Pik taljenja,  $T_{m2}$ , na većoj temperaturi (55,27 °C) može se pripisati taljenju mekih segmenata PUR-a koje imaju bolje uređene kristalne forme. Iz vrijednosti entalpija taljenja ( $\Delta H_{m1}=31,12$  J/g i  $\Delta H_{m2}=3,54$  J/g) može se zaključiti je manji udio bolje/savršenije uređenih kristalnih formi. Ukupna entalpija kristalizacije (entalpija

kristalizacije u ciklusu hlađenja i zagrijavanja) jednaka je zbroju entalpija taljenja, te se stoga može zaključiti da se sve nastale kristalne forme tale, u ciklusu zagrijavanja do temperature 60 °C. Vrijednost entalpije taljenja ovisi o strukturi PUR-a, tj. udjelu tvrdih segmenata (slika 41)<sup>12</sup>. Porastom udjela tvrdih segmenata pada entalpija taljenja. Usporedbom grafa (slike 41) i dobivene vrijednosti entalpije taljenja za ispitivani uzorak PUR-a koja iznosi ≈34 J/g (slika 39), može se zaključiti kako PUR-a ispitivan u ovom radu sadrži oko 20% tvrdih segmenata.

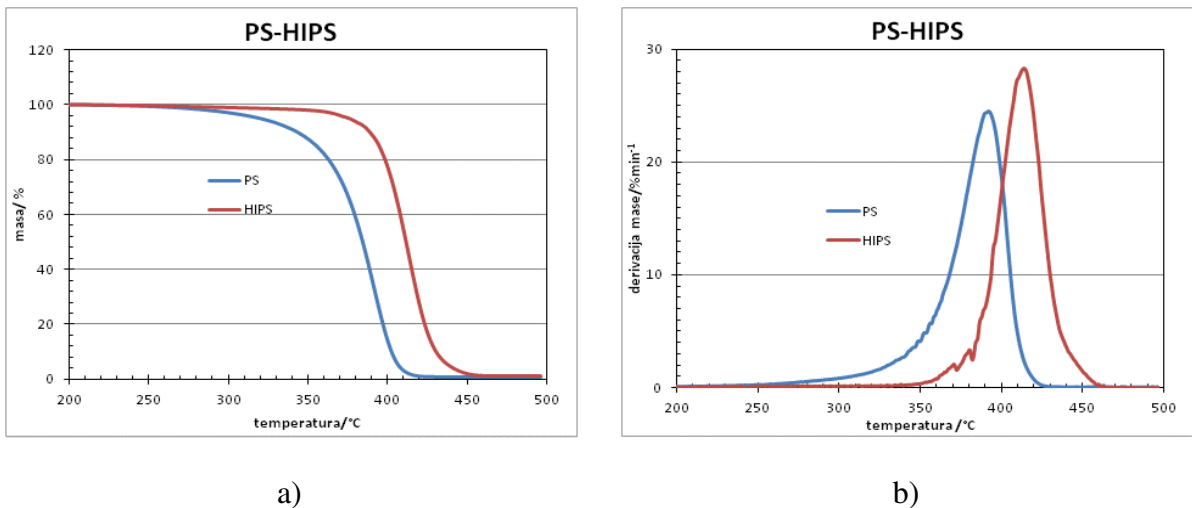


**Slika 41.** Grafički prikaz ovisnosti entalpije taljenja o udjelu tvrdih segmenata u PUR-u<sup>12</sup>

Termogrami PUR-a i PLA pokazuju slične prijelaze, kristalizaciju u hlađenju,  $T_g$ , hladnu kristalizaciju i dvostruko taljenje u ciklusu zagrijavanja. Međutim, staklište i temperature kristalizacije i taljenja za ova dva polimera se značajno razlikuju. Temperature kristalizacije i taljenja PLA su na znatno višim temperaturama u odnosu na PUR što je posljedica krutosti makromolekula PLA, a vidljiva je iz vrijednosti staklišta koje za PLA iznosi 56,38 °C, a za PUR -44,59 °C.

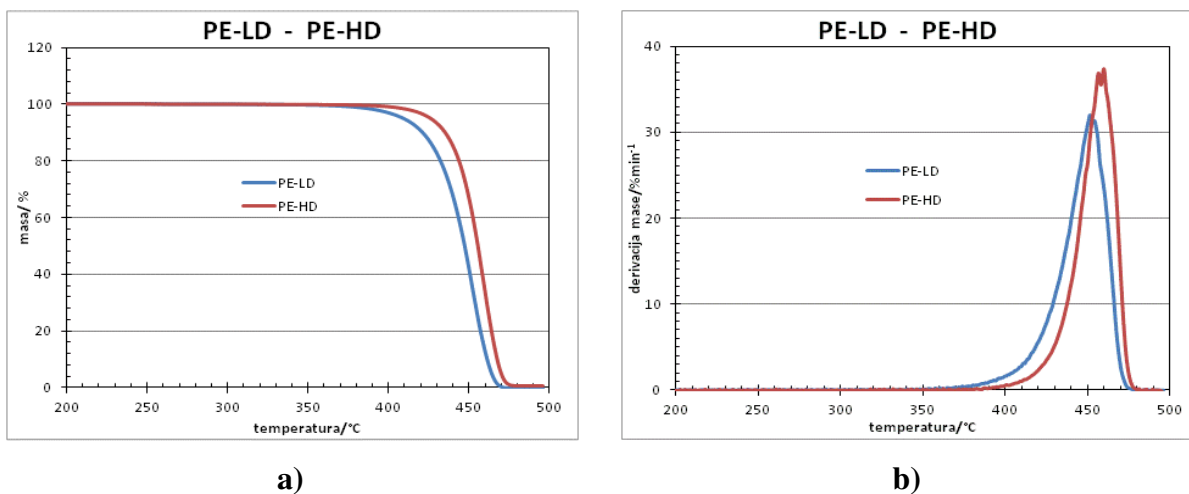
### 4.3. Određivanje toplinske stabilnosti polimera

Toplinska stabilnost polimera određivana je TG analizom opisanom u poglavlju 2.6.1., kojom se određuje promjena mase uzorka tijekom programiranog zagrijavanja definiranom brzinom. Termogrami uključuju promjenu mase u ovisnosti o temperaturi-TG krivulja i prvu derivaciju mase-DTG krivulja. Na slikama 42-45 prikazane su TG i DTG krivulje, a karakteristične vrijednosti dane su u tablici 7.



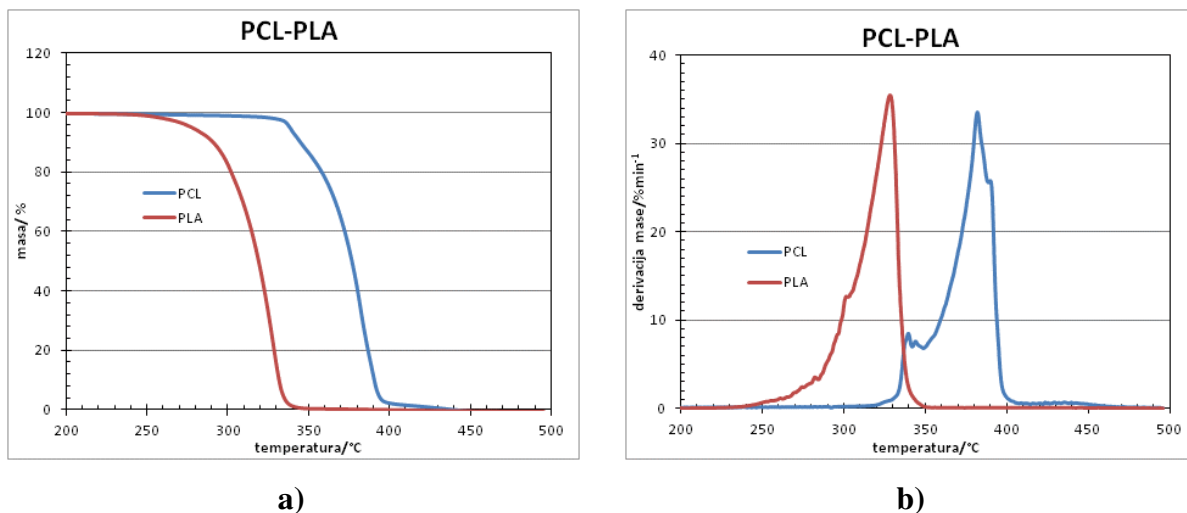
**Slika 42.** a) TG i b) DTG krivulje polistirena (PS) i polistirena visoke udarne žilavosti (HIPS)

Iz slike 42 može se zaključiti da je HIPS toplinski stabilniji u odnosu na PS, obzirom da su temperature razgradnje HIPS-a veće (za oko 30 °C) i da je maksimalna brzina razgradnje na višoj temperaturi.



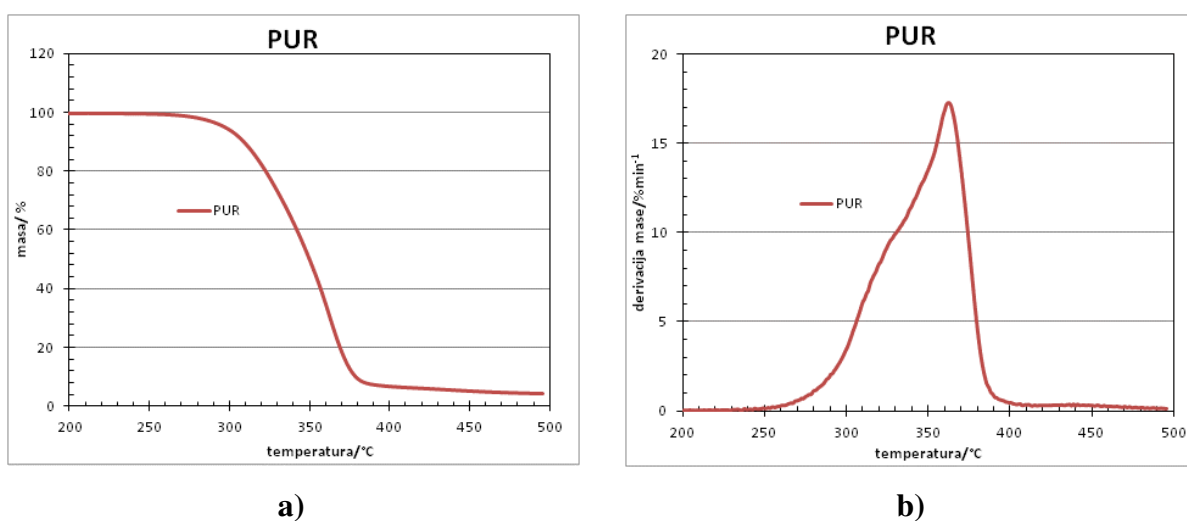
**Slika 43.** a) TG i b) DTG krivulje polietilena niske gustoće (PE-LD) i polietilena visoke gustoće (PE-HD)

Sa slike 43 vidljivo je kako se TG i DTG krivulje PE-LD i PE-HD značajno ne razlikuju, nešto bolju toplinsku stabilnost pokazuje PE-HD. Najveća razlika se može uočiti u temperaturi maksimalne brzine razgradnje, koja je veća kod polietilena visoke gustoće.



**Slika 44.** a) TG i b) DTG krivulje usporedbe polilaktida (PLA) i polikoprolaktona (PCL)

Kod PLA i PCL-a su vidljiva dva pika razgradnje što pokazuje da se oba polimera razgrađuju u dva stupnja. Međutim, toplinska stabilnost PLA i PCL-a (slika 44) se značajno razlikuje. Razgradnja PLA odvija se u temperaturnom rasponu 278 - 328 °C, a PCL-a 338 - 382 °C. Polikaprolakton je toplinski znatno stabilniji obzirom da se u cijelom rasponu temperatura razgrađuje pri znatno višim temperaturama u odnosu na polilaktid.



**Slika 45.** a) TG i b) DTG krivulje poliuretana (PUR)

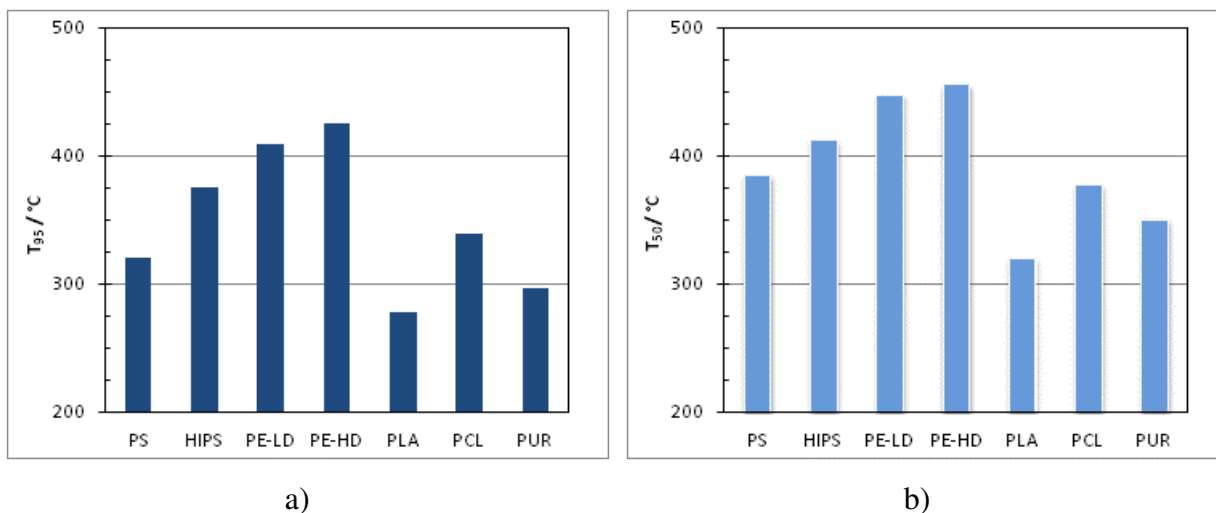
Iz slike 45 b vidljivo je da se i PUR kao i PCL i PLA razgrađuje u dva stupnja, u temperaturnom području 250-400 °C. Razgradnja PUR-a, obuhvaća dva stupnja razgradnje upravo zbog postojanja mekih i tvrdih segmenata u strukturi, koji imaju različitu toplinsku postojanost<sup>12</sup>.

Iz DTG krivulja vidljiva je brzina razgradnje polimera i kod polimera ispitivanih u ovom radu najbržu razgradnju pokazuje PE-HD čija se razgradnja odvija unutar 45 °C, dok se PUR razgrađuje znatno sporije od ostalih ispitivanih polimera, unutar 150 °C.

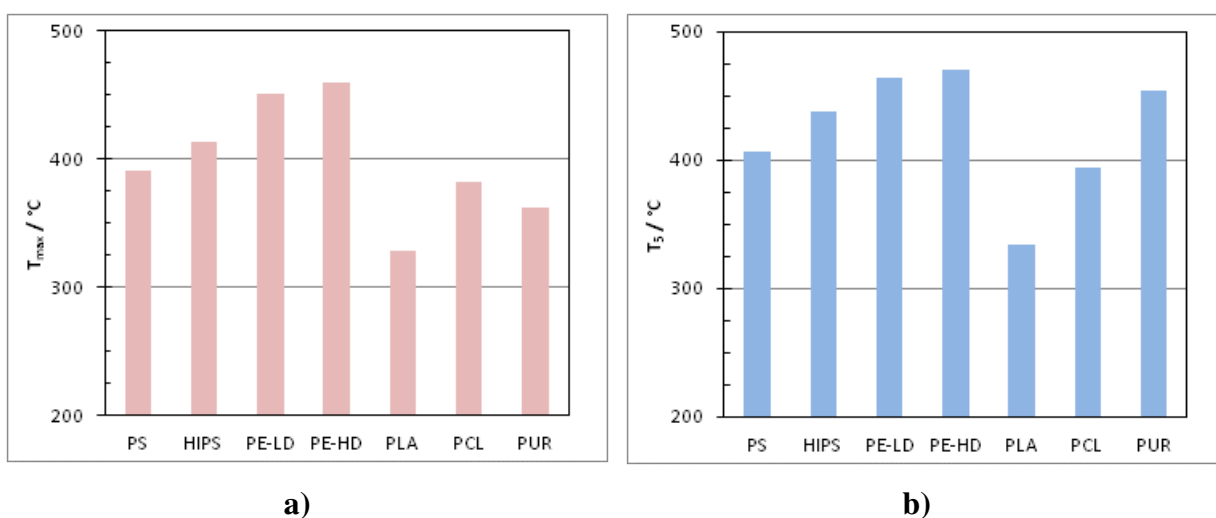
Iz TG i DTG termograma prikazanih na prethodnim slikama, očitane su karakteristične vrijednosti temperatura i prikazane u tablici 7 te na slikama 46 i 47. Temperatura  $T_{95}$  određuje temperaturu početka razgradnje polimera odnosno temperaturu pri kojoj uzorak gubi 5% mase.  $T_{50}$  predstavlja temperaturu pri kojoj se razgradilo 50% uzorka, a temperatura  $T_{95}$  označava kraj razgradnje polimera odnosno 95% gubitka mase.  $T_{max}$  određena je iz maksimuma DTG krivulje i označava temperaturu maksimalne brzine razgradnje.

**Tablica 8.** Vrijednosti karakterističnih temperatura

<b>POLIMER</b>	<b><math>T_{95}</math> / °C</b>	<b><math>T_{50}</math> / °C</b>	<b><math>T_5</math> / °C</b>	<b><math>T_{max}</math> / °C</b>
PS	319,66	384,25	406,86	391,69
HIPS	375,27	411,36	438	413,64
PE-LD	408,77	447,15	463,87	451,17
PE-HD	425,43	455,15	469,62	459,95
PLA	277,6	319,02	334,12	328,24
PCL	338,38	376,83	393,41	381,84
PUR	296,87	349,85	454,41	362,53



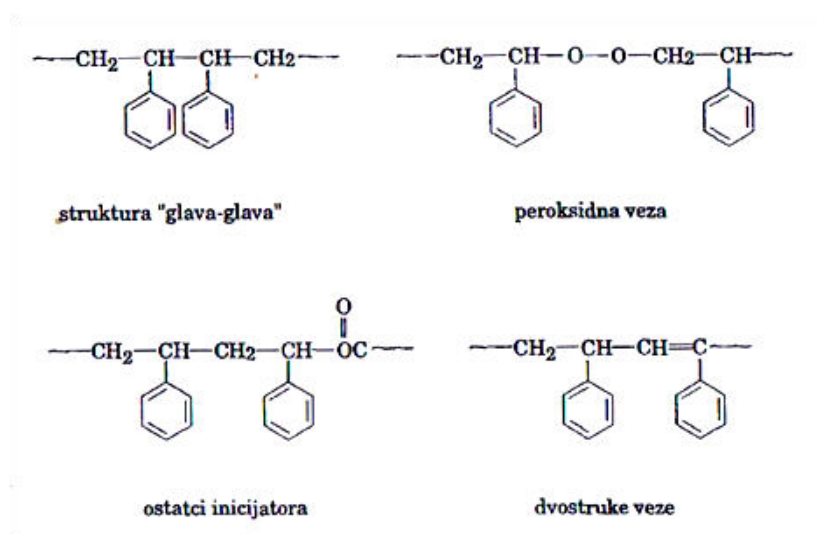
**Slika 46.** Temperatura a) početka razgradnje,  $T_{95}$  i  
b) temperatura pri kojoj se razgradilo 50% uzorka,  $T_{50}$



**Slika 47.** Temperatura a) maksimalne brzine razgradnje razgradnje,  $T_{max}$  i  
b) kraja razgradnje,  $T_5$

Kao što je navedeno u teorijskom dijelu rada (poglavlje 2.4.) razgradnja polimera ovisi o raznim faktorima kao što su: kemijski sastav polimera, strukturne veličine poput molekulske masa i raspodjele molekulskih masa, konfiguracija i konformacija, granatost, umreženost, kristalnost, čistoća, temperatura, pH, prisutnost karboksilnih i hidroksilnih grupa, aditivi koji imaju katalitičko ponašanje, energiji veze i krutost makromolekula<sup>1,8</sup>. Uspoređujući karakteristične temperature PS-a i HIPS-a veća toplinska stabilnost vidljiva je kod HIPS-a kao posljedica polibutadienske faze koja je toplinski stabilnija u odnosu na PS<sup>14</sup> te veće krutosti makromolekula HIPS-a<sup>1</sup> što je vidljivo iz veće vrijednosti staklišta HIPS-a u odnosu na PS.

PS i HIPS su amorfni polimeri koji mogu sadržavati i „slabe veze“ (slika 48) tj. nepravilnosti u strukturi što dovodi do manje stabilnosti.



**Slika 48.** Primjeri „slabih veza“ u polistirenu<sup>1</sup>

Od polimera ispitivanih u ovom radu najbolju toplinsku stabilnost pokazuju PE-LD i PE-HD, pri čemu je PE-HD toplinski najstabilniji s  $T_{95}$  na 425,43 °C. Nešto manju stabilnost od PE-HD-a ima PE-LD i to upravo zbog granatije strukture<sup>14</sup> koja ograničava formiranje kristalnih formi s jakim sekundarnim vezama. Kod biorazgradljivih polimera PLA i PCL-a, znatno veće karakteristične vrijednosti pokazuje PCL,  $T_{95}$ ,  $T_{50}$ ,  $T_5$  i  $T_{max}$  PCL-a su za oko 55 °C više u odnosu na PLA. Mogući razlog manje stabilnosti PLA u odnosu na PCL je energija kemijske veze. Iz tablice 1 je vidljivo da je C-C veza kojom je vezana  $CH_3$  skupina kod PLA manja u odnosu na C-O vezu, te se može pretpostaviti da prilikom toplinske razgradnje prvo dolazi do pucanja C-C veze te stoga razgradnja PLA počinje na nižim temperaturama u odnosu na PCL-a koji nema bočnih  $CH_3$  skupina. Toplinska razgradnja PUR-a ispitivanog u ovom radu počinje pri relativno niskoj temperaturi; 296,87 °C. Generalno, toplinska razgradnja PUR-a ovisi o udjelu mekih i tvrdih segmenata, strukturi, molekulskoj masi, omjeru NCO:OH skupina, stupnju umreženosti<sup>15</sup>.

Iz tablice 6 i sa slika 34 i 35 vidljivo je kako najniže vrijednosti karakterističnih temperatura;  $T_{95}$ ,  $T_{50}$ ,  $T_5$  i  $T_{max}$  od polimera ispitivanih u ovom radu ima PLA, a najviše vrijednosti PE-HD. Razgradnja PLA odvija se u temperaturnom rasponu 277-334 °C, a razgradnja PE-HD na višim temperatura i to za oko 150 °C, u području 425-470 °C. Moguća posljedica takve razlike u stabilnosti je veća kristalnost PE-HD u odnosu na PLA te postojanje bočnih  $CH_3$  skupina kod PLA.

## 5. ZAKLJUČCI

- ✓ Rezultati DSC analize pokazali su da su **PS** i **HIPS** amorfni polimeri. Oba polimera imaju vrlo visoko staklište te su pri sobnoj temperaturi u staklastom stanju. Visoko staklište je posljedica ukrućenosti lanca zbog benzenskih prstenova u strukturi koje onemogućavaju rotacije segmenata makromolekula i ne dopuštaju viši stupanj uređenosti odnosno nastajanje kristala.
- ✓ **PE-LD** i **PE-HD** su kristalasti polimeri, imaju vrlo nisko staklište što je odraz jednostavne strukture polietilena, koja omogućava rotacije segmenata makromolekula. Kristalizacija PE-LD-a i PE-HD-a odvija se potpuno u procesu hlađenja. PE-HD brže kristalizira s većim udjelom kristalne faze u odnosu na PE-LD što je posljedica manje granatosti PE-HD. PE-HD ima užu egzotermni prijelaz kristalizacije što upućuje na nastajanje uređenijih kristalnih formi. Rezultati taljenja također pokazuju postojanje uređenijih kristalnih formi PE-HD u odnosu na PE-LD.
- ✓ **PLA** i **PCL** biorazgradivi su i kristalasti polimeri. PLA, za razliku od PCL-a ima staklište na visokim temperaturama te sporiju kristalizaciju uslijed  $\text{CH}_3$  skupina u glavnom lancu koje onemogućavaju rotacije makromolekula. PLA kristalizira u ciklusima hlađenja i zagrijavanja hladnom kristalizacijom. Prijelazi PCL-a vrlo su slični onima kod polietilena. Kristalizacija PCL-a odvija se potpuno u procesu hlađenja, te se nastala kristalna faza PCL-a tali u jednom stupnju u procesu zagrijavanja.
- ✓ Toplinska svojstva poliuretana ovise o udjelu tvrdih i mekih segmenata u **PUR**-u. PUR ispitivan u ovom radu je na sobnoj temperaturi u viskoelastičnom stanju i kristalizira kao i PLA u ciklusima hlađenja i zagrijavanja. U ciklusu zagrijavanja vidljiv je dvostruki endotermni prijelaz taljenja. Pik taljenja na većoj temperaturi može se pripisati taljenju mekih segmenata PUR-a koje imaju bolje uređene kristalne forme. Iz vrijednosti entalpija taljenja može se zaključiti da je udio savršenije uređenih kristalnih formi manji.
- ✓ Veća toplinska stabilnost vidljiva je kod HIPS-a u odnosu na PS, kao posljedica toplinski stabilnije polibutadienske faze te veće krutosti makromolekula HIPS-a.
- ✓ Od polimera ispitivanih u ovom radu najveću toplinsku stabilnost pokazuju PE-LD i PE-HD, pri čemu je PE-HD toplinski najstabilniji. Nešto manja stabilnost PE-LD je zbog



granatije strukture koja ograničava formiranje kristalnih formi s jakim sekundarnim vezama. Najmanju toplinsku stabilnost od svih polimera ispitivanih u ovom radu pokazuje PLA.

- ✓ Toplinska razgradnja PUR-a ispitivanog u ovom radu počinje pri relativno niskoj temperaturi, a generalno, ona ovisi o udjelu mekih i tvrdih segmenata, strukturi, molekulskoj masi, omjeru NCO:OH skupina, stupnju umreženosti.

## 6. LITERATURA

1. Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb 1997
2. T. Kovačić, Struktura i svojstva polimera, sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, 2010.
3. A.Ram, Structure and Characterization of Polymers (chapter 3), Fundamentals of polymer engineering (1997) 33-52.
4. J.A.Brydson, Plastics Materials, 7th edition, Butterworth-Heinemann, Great Britain, 1999., 433-440. 212-223.
5. [http://www.hitachi-hightech.com/file/global/pdf/products/science/appli/ana/thermal/application\\_TA\\_068e.pdf](http://www.hitachi-hightech.com/file/global/pdf/products/science/appli/ana/thermal/application_TA_068e.pdf) (pristupljeno 3.8.2015.)
6. M.A, Woodruff, D.W.Hutmacher, The return of a forgotten polymer-Polycaprolactone in the 21st century, Progress in Polymer Science 35 (2010.) 1217-1221.
7. Y. Aoyagi, K. Yamashita, Y. Doi, Thermal degradation of poly( $\epsilon$ -3-hydroxybutyrate), poly( $\epsilon$ -caprolactone), and poly((S)-lactide), Polymer Degradation and Stability 76 (2002) 53-59.
8. K. M. Nampoothiri, N.R. Nair, R.P. John, An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, Bioresource Technology 101 (2010.) 8493-8501.
9. S.Saeidlou, M.A. Huneault, H.Li, C.B. Park, Poly(lactid acid) crystallization, Progress in Polymer Science 37(2012.) 1657-1677.
10. Ivana Šebalj, Utjecaj veličine čestica silika nanopunila na strukturu i svojstva poliuretanskih kompozita, 2012.
11. Ivona Igrac, Utjecaj obrade površine silika nanopunila na kinetiku kristalizacije poliuretanskih kompozita, diplomski rad, 2008
12. M.S. Sánchez-Adsuar, Influence of the composition on the crystallinity and adhesion properties of thermoplastic polyurethane elastomers, International Journal of Adhesion & Adhesives 20 (2000.) 291-298.
13. Yasuniwa, M., Tsubakihara, S., Sugimoto, Y., Nakafuku, C., Thermal Analysis of the Double-Melting Behavior of Poly(L-lactic acid), Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics 42 (2004) 25–32.

14. C.L.Beyler, M.M. Hirschler, Thermal Decomposition of Polymers, Chapter 7 in SFPE Handbook of Fire Protection Engineering (3rd Edn), NFPA, Quincy, MA (2001) 110-131.
15. D.K. Chattopadhyay<sup>1</sup>, Dean C.Webster, Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes, Progress in Polymer Science 34 (2009) 1068–1133.

# ŽIVOTOPIS

## OSOBNI PODACI

<b>Ime i prezime</b>	Marta Hac
<b>Adresa</b>	Slavka Čora 35 A, Gornji Čehi, 10020 Novi Zagreb
<b>Telefon</b>	(+385 98) 9981 367
<b>Email</b>	hac.marta@gmail.com
<b>Državljanstvo</b>	hrvatsko
<b>Narodnost</b>	Hrvatica
<b>Datum i mjesto rođenja</b>	11.3.1994. Zagreb

## RADNO ISKUSTVO

<ul style="list-style-type: none"><li>9.mjesec 2014.- praktikantica tvrtke Pliva d.o.o., TAPI-Istraživanje i razvoj, odjel Fizikalne karakterizacije</li></ul>
<ul style="list-style-type: none"><li>sezonski poslovi(učenički i studentski): Valicon-telefonsko anketiranje(CATI), Prizma CPI- telefonsko anketiranje, BC Institut (Botinec)</li></ul>

## ŠKOLOVANJE

<b>Datum</b>	2012.-2015.
<b>Mjesto</b>	Zagreb
<b>Ustanova</b>	Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije- preddiplomski studij, smjer KI (kemijsko inženjerstvo)

<b>Datum</b>	2008.-2012.
<b>Mjesto</b>	Zagreb
<b>Ustanova</b>	XI. gimnazija

<b>Datum</b>	2000.-2008.
<b>Mjesto</b>	Zagreb
<b>Ustanova</b>	Osnovna škola Miroslava Mrkše (Sveta Klara)

### OSOBNJE VJEŠTINE I KOMPETENCIJE

<b>Materinji jezik</b>	hrvatski
<b>Strani jezici</b>	engleski, njemački
<b>Računalne vještine i kompetencije</b>	Aktivno korištenje MS Office paketa
	Osnovno poznavanje programa Matlab i Origin
<b>Vozačka dozvola</b>	AM, B, F, G kategorija
<b>Druge vještine i kompetencije</b>	folklor, slikanje, vezenje...