

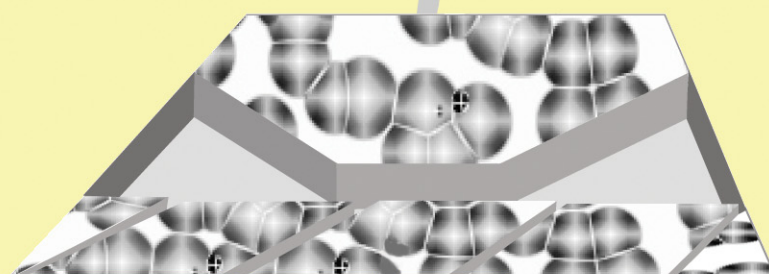
DRUŠTVO ZA PLASTIKU I GUMU

SOCIETY OF PLASTICS AND RUBBER ENGINEERS

SAVJETOVANJE / CONFERENCE

POLIMERNI MATERIJALI I DODATCI POLIMERIMA

POLYMERIC MATERIALS AND ADDITIVES



Zagreb, Hotel International

17. i 18. studeni /17th and 18th November 2005.

ČLANOVI ORGANIZACIJSKOG ODBORA

Voditelj savjetovanja

Stanislav JURJAŠEVIĆ, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb

Programski odbor

Predsjednica: Marica Ivanković

Članovi:

Aleksandra Buzarovska, Makedonija
Igor Čatić, Zagreb
Zvonimir Janović, Zagreb
Tonka Kovačić, Split
Miroslav Raab, Češka Republika
Majda Žigon, Slovenija
Igor ČATIĆ, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb
Zvonimir JANOVIĆ, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

Radni odbor

Ranka Čatić, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb
Miodrag KATALENIĆ, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb
Maja RUJNIĆ-SOKELE, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb

Posebni savjetnik Organizacijskog odbora

Recenzent projekta savjetovanja

Vladimir FERDELJI, ELEKTRO-KONTAKT d.d., Zagreb

Recenzent financijskog dijela projekta

Ana MATIJAŠEVIĆ, ASTRA d.o.o., Zagreb

Organizator savjetovanja

Društvo za plastiku i gumu, Zagreb

Tehnički organizator savjetovanja

Ranka ČATIĆ, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb

POKROVITELJI

Glavni pokrovitelj:

DIOKI, d.d.

Zlatni pokrovitelj:

BIFIX d.o.o.

Brončani pokrovitelj:

SOLVAY

Savjetovanje je financijski potpomoglo

Ministarstvo znanosti i tehnologije Republike Hrvatske

ZBORNIK PROŠIRENIH SAŽETAKA

Izdavač: Društvo za plastiku i gumu, Ulica Ivana Lučića 5, HR-10000 ZAGREB
tel./faks: +385 1 615 00 81

Za izdavača: Stanislav JURJAŠEVIĆ, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb

Glavni urednik i recenzent proširenih sažetaka: Igor ČATIĆ, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb

Urednica: Maja RUJNIĆ-SOKELE, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb

Rješenje očitka i priprema za tisak : Miodrag KATALENIĆ, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb

Izrada elektronske verzije zbornika na CD-u: Miodrag KATALENIĆ, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb

Naklada: 150 primjeraka

Sva prava potpunog i djelomičnog pretiska, fotomehaničkog umnožavanja (fotokopije, mikrokopije) i prevođenja su pridržana.

Predgovor

Na dane 17. i 18. studenoga 2005. okupit ćemo se po treći put u proteklih pet godina u hotelu *International*. Povod je održavanje sada već tradicijskoga skupa *Polimerni materijali i dodatci polimerima*.

Proteklih poldrug desetljeća stalnog smanjivanja proizvodnje u Hrvatskoj, u travnju 2005. proizvođač masovnih polimera, polietilena niske gustoće i polistirena, tvrtka **DIOKI** najavila je veliku investicijsku aktivnost. Obnovit će se proizvodnja pjenećega polistirena, proširiti kapaciteti proizvodnje raznih tipova polietilena na lokacijama u Zagrebu i Omišlju. Najveći pothvat je svakako planirana obnova proizvodnje vinil-klorida i proizvodnja poli(vinil-klorina), sve temeljeno na prirodnome plinu.

Nažalost predviđene aktivnosti nisu odgovarajuće praćene u strategiji razvoja gospodarstva Republike Hrvatske. To nas potiče na potrebu javnog ukazivanja na važnost ove gospodarske grane. Ovim savjetovanjem Društvo za plastiku i gumu pokušava privući pozornost stratega razvoja Hrvatske. Potencijal područja polimerstva u Republici Hrvatskoj je oko 1,1 milijarda USD. Istodobno je doprinos toga područja deficitu trgovačke bilance u 2004. bio 481 milijun USD. Uvoz plastičnih materijala i plastičnih proizvoda bio je u 2004. oko 617 milijuna USD. Na gumene proizvode potrošeno je oko 160 milijuna USD, od toga na gumene pneumatike više od 100 milijuna USD.

Činilo se da trenutno nema zainteresiranih za takvo savjetovanje. Broj od 23 predavanja i 4 postera te 7 priloga za *Forum seniora* rječito govori o interesu. Posebno nas raduje relativno jaka sekcija o PVC-u. Okupili smo autore iz 6 zemalja: Belgije, Češke Republike, Hrvatske, Makedonije, Slovenije, Srbije i Crne Gore.

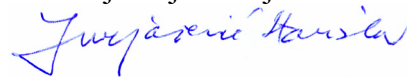
Istovremeno treba naglasiti, izostala je nekada velika podrška proizvođača dodataka. Zanimljivo bi bilo znati zašto.

Po prvi puta će se održati u okviru Savjetovanja *Forum seniora*. Na *Forumu* će nekadašnji stručni radnici iz proizvodnje, prerade i obrazovanja imati priliku da izreknu svoje mišljenje o svim događajima i eventualno daju neke ideje koje bi mogle poslužiti u daljnjem razvoju ovog važnog segmenta našega gospodarstva. Raduje nas veliki odziv najavljenih sudionika koji će aktivno sudjelovati u radu *Foruma*.

Konačno, organizatori se zahvaljuju autorima i svim ostalim sudionicima u organizacijskome lancu koji su pridonijeli uspjehu skupa.

Posebno se želimo zahvaliti tvrtki **DIOKI** kao glavnom pokrovitelju, na čelu s potpredsjednikom Nadzornoga odbora, Robertom Ježićem i predsjednikom Uprave, Zdenkom Beloševićem. Bez njihovog razumijevanja bilo bi znatno teže organizirati ovaj skup.

Voditelj Savjetovanja



Stanislav Jurjašević

OBAVIJEST O PRAVIMA OBJAVLJIVANJA RADOVA UVRŠTENIH U KONAČNI PROGRAM PRIREDBI DRUŠTVA ZA PLASTIKU I GUMU

1. Svi radovi što ih je Programski odbor uvrstio u konačni program Savjetovanja postaju vlasništvo Društva za plastiku i gumu koje pridržava sva prava objavljivanja.
2. Društvo neće odobriti prethodno ili istodobno tiskanje radova koje namjerava objaviti.
3. Sve ostale radove autori imaju pravo objaviti uz obvezatnu naznaku da je to referat objavljen u Zborniku radova Savjetovanja, te da se zahvaljuju Društvu za plastiku i gumu što im je dopustilo objavljivanje rada.
4. Društvo ne preuzima odgovornost za tvrdnje ili mišljenja iznesena u radovima ili raspravi ako ne postoji izričito odobrenje Programskog odbora.
5. Izvodi iz radova mogu se tiskati uz uvjet da nisu dulji od jedne trećine izvorne duljine tiskanog teksta u Zborniku radova. Za izvode nije potrebno odobrenje Društva pod uvjetom da se naznači da izvor potječe od referata na priredbi.

Referati su objavljeni u obliku u kojem su ih dostavili autori.

STATEMENT OF SOCIETY OF PLASTICS AND RUBBER ENGINEERS PUBLICATION POLICY FOR THE CONFERENCES

1. All papers submitted to and accepted by the Society for presentation at the Conferences become the property of the Society of Plastics and Rubber Engineers, and all publication are reserved by the Society.
2. The Society shall not grant previous or simultaneous publishing rights to any of the papers it intends to publish.
3. The Society shall, at the time it makes know the papers it intends to publish, release all other papers to the authors with the stipulation that, if published elsewhere, credit be given both the Society of Plastics and Rubber Engineers and the Conference.
4. The Society shall not be responsible for statements or opinions advanced in publication, reports, papers, or in discussion at its meeting unless specifically approved by Programme Committee.
5. An abstract of any paper presented at the Conference may be published provided this abstract does not exceed one-third the length of the original paper as it appears in the Conference reprint. Such abstract may be published without obtaining further permission from the Society provided credit is given to the Society of Plastic and Rubber Engineers, the Conference and the authors of the specific paper.

Papers are presented in the form which are delivered by authors.

SADRŽAJ

Br. strane

I. Čatić , FSB, Zagreb: <i>Zašto se nastavlja prevlast širokoprimjenjivih plastomera?</i>	1
G. Barić¹, G. Pehnec-Pavlović² , ¹ FSB, Zagreb, ² HGK, Zagreb: <i>Proizvodnja i prerada polimera u svijetu, Europi i Hrvatskoj</i>	2
M. Raab, J. Kotek , Institute of Macromolecular Chemistry, Češka Republika: <i>Contribution of polymer physics to commodity plastics with added value</i>	11
A. Buzarovska , Faculty of Technology and Metallurgy Skopje, Makedonija: <i>Production and Polymer Processing in Republic of Macedonia; Research in the Field</i>	12
V. Bogdanović , HIP - Pančevo, Srbija i Crna Gora: <i>Proizvodnja i prerada polimera u Srbiji i Crnoj Gori</i>	13
A. Jukić, M. Rogošić, Z. Janović , FKIT, Zagreb: <i>Mješljivost i molekularna međudjelovanja u razrijeđenim otopinama poliolefina, polistirena i poli(alkil-metakrilata) u ksileni</i>	14
J. Macan¹, M. Ivanković¹, S. Matečić-Mušanić², H. Ivanković¹ , ¹ FKIT, Zagreb, ² Brodarski institut d.o.o., Zagreb: <i>Utjecaj količine umreživala na svojstva organsko-anorganskih hibridnih materijala</i>	24
T. Kovačić, B. Andričić , KTF, Split: <i>Suspenzijski poli(vinil-klorid) i rizici njegove proizvodnje</i>	29
J. Blazevska-Gilev¹, J. Kupcik², D. Spaseska¹, J. Pola² , ¹ Faculty of Technology and Metallurgy, Skopje, Makedonija, ² Academy of Sciences of the Czech Republic, Prag, Republika Češka: <i>Pulsed IR Laser Ablation of Poly(vinyl chloride)</i>	35
N. Stipanelov Vrandečić, I. Klarić, T. Kovačić , Sveučilište u Splitu, KTF, Split: <i>Utjecaj Ca/Zn stabilizatora na termooksidacijsku razgradnju mješavina poli(vinil-klorid)/klorirani polietilen</i>	41
B. Andričić¹, T. Kovačić¹, I. Klarić¹, M. Leskovac², D. Vrsaljko² , ¹ KTF, Split; ² FKIT, Zagreb: <i>Utjecaj nano-punila na svojstva recikliranih mješavina poli (vinil-klorida) i polipropilena</i>	51
M. Ravlić , ADRIACHEM d.d., Kaštel Sućurac: <i>Gorivost savitljivog PVC-a</i>	52
J. Blazevska-Gilev¹, J. Kupcik², D. Spaseska¹, J. Pola² , ¹ Faculty of Technology and Metallurgy, Skopje, Makedonija, ² Academy of Sciences of the Czech Republic, Prag, Republika Češka: <i>Pulsed IR Laser Ablation of Poly(vinyl acetate)</i>	58
M. Šercer, M. Ružnić-Sokele, B. Bujanić , FSB, Zagreb: <i>Utjecaj udjela sastojaka drvno-plastomernog kompozita na mehanička svojstva</i>	64
M. Leskovac, V. Kovačević, E. Govorčin-Bajsić, K. Droždek , FKIT, Zagreb: <i>Utjecaj punila talka na svojstva polipropilenskih i polistirenskih kompozita</i>	65

V. Rek¹, N. Vranješ¹, Ž. Jelčić², M. Mlinac-Mišak³ , ¹ FKIT, Zagreb, ² PLIVA, Istraživanje i razvoj d.o.o., Zagreb, ³ DIOKI d.d., Zagreb: <i>Mehanička i reološka svojstva mješavina PS/PE-HD sa SEBS blok kopolimerom kao kompatibilizatorom</i>	66
I. Pucić , Institut "Ruđer Bošković", Zagreb: <i>Modificiranje i analiza polimera primjenom ionizirajućeg zračenja</i>	67
E. Govorčin Bajsić¹, V. Rek¹, M. Leskovac¹, I. Šmit² , ¹ FKIT, Zagreb, ² Institut "Ruđer Bošković", Zagreb: <i>Toplinska i mehanička svojstva mješavina termoplastičnog poliuretana i polipropilena</i>	76
V. Škunca , DIOKI, Zagreb: <i>Određivanje prozirnosti i mutnoće prozirnoga polistirena</i>	77
G. Bogoeva-Gaceva¹, A. Grozdanov¹, A. Buzarovska¹, M. Avella² , ¹ Faculty of Technology and Metallurgy Skopje, Makedonija, ² Inst.Chem.Technol. Polym. - CNR, Napulj, Italija: <i>Eco- Composites based on PP</i>	81
G. Bogoeva-Gaceva, G. Demboski and A. Grozdanov , Faculty of Technology and Metallurgy Skopje, Makedonija: <i>Application of PP in Textile Preforms for Composite Materials</i>	82
Z. Matusinović, M. Rogošić, J. Šipušić , FKIT, Zagreb: <i>Priprava i karakterizacija polimernoga nanokompozitnog materijala</i>	83
T. Holjevac Grgurić¹, V. Rek¹, Ž. Jelčić², M. Mlinac-Mišak³ , ¹ FKIT, Zagreb, ² PLIVA, Istraživanje i razvoj, Zagreb, ³ DIOKI d.d., Zagreb: <i>Utjecaj kompatibilizatora na morfologiju i reološka svojstva mješavina polipropilena i polistirena visoke žilavosti</i>	84
Dodatak - Tehničko-komercijalno predavanje: B. Alexander , <i>Solvay Advanced Polymers</i>	85

ZAŠTO SE NASTAVLJA PREVLAŠT ŠIROKOPRIMJENJIVIH PLASTOMERA?

WHY IS THE FUTURE OF COMMODITY POLYMERS SO BRIGHT?

Igor ČATIĆ

Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu

igor.catic@fsb.hr

Sažetak: Svega nepuno stoljeće stara proizvodnja sintetskih polimera temelji svoju današnju proizvodnju pretežno na plastomerima razvijenima do šezdesetih godina prošloga stoljeća. Plodne su bile i osamdesete godine kada započinje metalocenska kontrola procesa, razvoj stereospecifičnoga polipropilena (PP) i polistirena (PS) te polietilena vrlo niske gustoće (PE-LLD), te dolazi do povezivanja tehnike živoga – biotehnike (prirodni polimeri) i tehnike neživoga (stvari), npr. kada započinje proizvodnja linearnih poliestera (polihidroksialkanoata) s pomoću bakterija, intrizički vodljivih polimera i polimera koji emitiraju svjetlo, tzv. poli-LED materijala za savitljive zaslone. Početkom 21. stoljeća dolazi do drastičnih promjena. U cilju bitnog sniženja troškova, industrija se odriče dugoročnih istraživanja. Napori proizvođača se usredotočuju na povećanje kapaciteta. Dolazi do restrukturiranja vlasništva. Skupini od četiri veličanstvena širokoprimjenjiva plastomera: PE-u, PP-u, PVC-u i PS-u pridružuju se poli(etilen-tereftalat) i polikarbonat. Kako je trenutno biotehnika jedina vrhunska tehnika, trend je rad na biopolimerima i monomernim gradbenim blokovima. Drugi trend je optimiranje svojstava za potrebnu namjenu što zahtijeva ulaganje u novostvoreno znanje.

Abstract: Today, the production of synthetic polymers is based on materials developed in the fifties and sixties. The same will be in the future as well, because the commodity plastics: polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride and polystyrene, but also polyethylene terephthalate and polycarbonate, will preserve their predominant role within the polymeric materials. There are two trends in this industry, synthetic polymers based on the results of biotechnology and optimisation of polymer properties. Commodity plastics are now the products with high added value.

Keywords: commodity plastics

Ključne riječi: širokoprimjenjivi plastomeri

PROIZVODNJA I PRERADBA POLIMERA U SVIJETU, EUROPI I HRVATSKOJ

PRODUCTION AND PROCESSING OF POLYMERS IN THE WORLD, IN EUROPE AND IN CROATIA

Gordana BARIĆ, Gordana PEHNEC-PAVLOVIĆ*

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, I. Lučića 5, p.p. 102, HR-10002 ZAGREB

*Hrvatska gospodarska komora, Sektor za industriju, Draškovićeve 45, HR-10000 ZAGREB

Sažetak: Sintetski polimerni materijali svoj snažan razvoj bilježe u drugoj polovici dvadesetog stoljeća. Današnji je život nemoguće zamisliti bez plastike i gume, a svakodnevno se pronalaze nove mogućnosti njihove primjene tako da je sadašnje je razdoblje ljudske povijesti moguće nazvati plastično doba. Proizvodnja i preradba polimernih materijala su industrijske grane koje u svijetu bilježe ne samo rast profita, već i rast broja zaposlenih te bi bilo dobro pronaći način na koji bi taj trend zahvatio i Hrvatsku jer je hrvatska plastičarska i gumarska industrija, nekada važna industrijska grana, još uvijek u velikoj krizi. Broj poduzeća, broj zaposlenih i količina proizvodnje značajno su smanjeni tijekom posljednjih petnaestak godina. U radu je prikazano sadašnje stanje na području proizvodnje polimernih materijala, te preradbe plastike i kaučuka u svijetu, Europi te u Republici Hrvatskoj.

Abstract: Artificial polymers started their growing development in the second half of 20th century. Our present life could not be imagined without plastics and rubber, and every day new possibilities for their application are found. It can be said that this time of world history can be named plastic era. Production and processing of polymers is a branch which world-wide not only increase its profits, but also increase number of employees so the same way should be found to make this happen in Croatia as well. The Croatian plastics and rubber industry, once an important industrial branch, has found itself in great crisis. The number of companies and employees and the volume of production have been significantly reduced over the last fifteen years. The work presents the current state in production and processing of plastics and rubber in the world, in Europe and in the Republic of Croatia.

Ključne riječi: Hrvatska, Europa, proizvodnja polimernih materijala, preradba plastike i kaučuka, svijet

Keywords: Croatia, Europe, production of polymeric materials, processing of plastics and rubber, world

Uvod

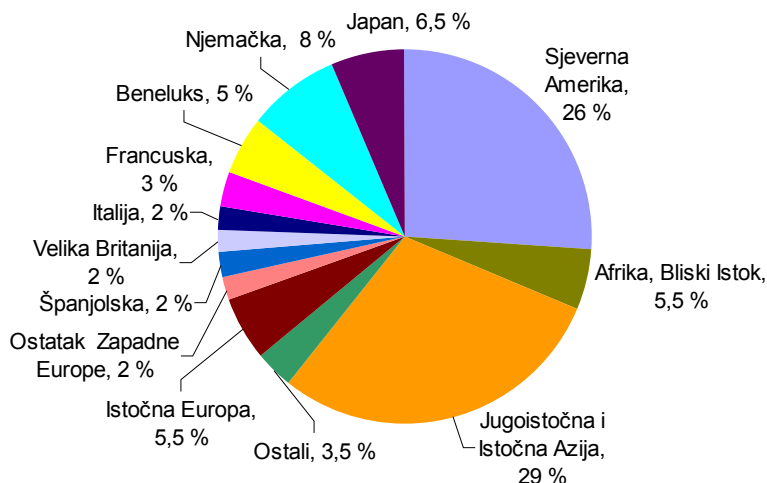
Plastika i guma, ti nezamjenjivi materijali današnjice, a po svemu sudeći i sutrašnjice, snažno su se počeli razvijati u drugoj polovici dvadesetog stoljeća. Danas su plastični i gumeni proizvodi sveprisutni. A rezultati nedavno provedenih istraživanja prema kojima je 19 % polimernih materijala nemoguće zamijeniti alternativnim materijalima¹, idu tomu u prilog. Svi se slažu kako su plastika i guma iz temelja promijenili ljudski život te je vrlo teško dosjetiti se nekoga suvremenog proizvoda, a da ih u njemu nema polimernih dijelova.

Svjetska je proizvodnja polimera 2004. premašila 250 milijuna tona. Ukoliko se ta količina izrazi volumenom, radi se o gotovo dvostruko većoj proizvodnji od one čelika², a predviđa se kako će proizvodnja polimernih materijala u 2010. dosegnuti 300 milijuna tona.³ To postavlja nove zahtjeve pred proizvođače polimernih tvorevina koji moraju proizvoditi visokokvalitetne i profitabilne proizvode.

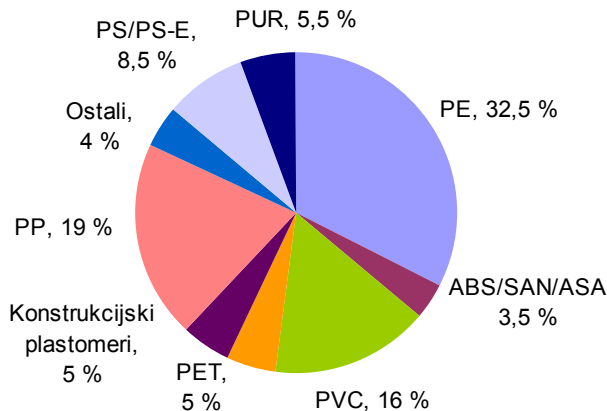
Zbog svojih specifičnih svojstava, i plastika i guma imaju vrlo širok raspon primjene, a mogućnosti uporabe čine te materijale pogodnima i sa stajališta rastuće brige za okoliš te smanjenja potrošnje prirodnih izvora sirovina.

Proizvodnja i potrošnja plastike u Europi i svijetu²

Godine 2004. diljem svijeta proizvedeno je oko 224 milijuna tona plastičnih materijala ili 5,7 % više nego 2003. Od toga je u Europskoj uniji proizvedeno 24 %, a ukupno u Europi 29 % (slika 1). Najviše je proizvedeno različitih tipova polietilena (32 %), polipropilena (20 %) te PVC-a (16,5 %) (slika 2).



Slika 1: Udjeli pojedinih zemalja i regija u ukupnoj svjetskoj proizvodnji plastike u 2004.²



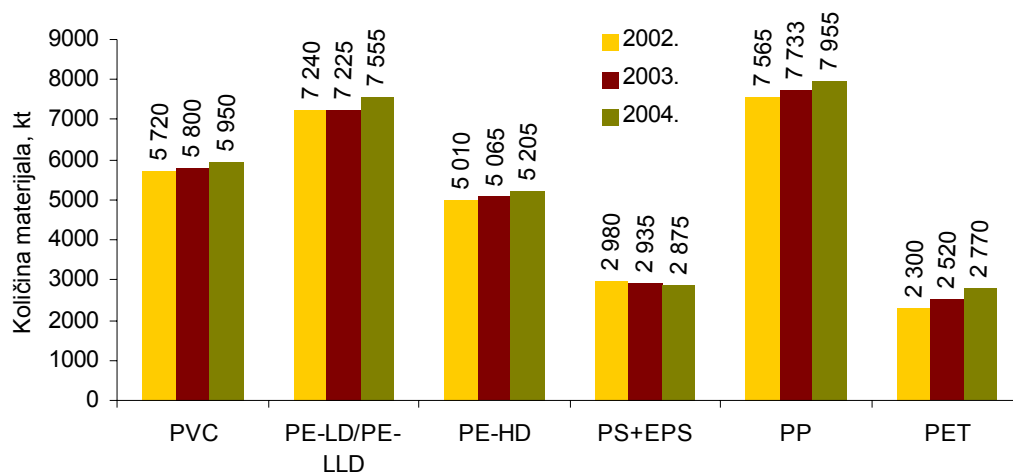
Slika 2: Udjeli pojedinih vrsta plastike u ukupnoj svjetskoj proizvodnji u 2004.²

U svijetu je u 2004. potrošeno 190 milijuna tona plastike, a očekuje se da će potrošnja plastičnih materijala do 2010. rasti po godišnjoj stopi od 5 % i dosegnuti 259 milijuna tona. Razlog su tomu povećanje životnoga standarda i poboljšanje uvjeta življenja u mnogobrojnim do sada nedovoljno razvijenim zemljama te daljnja uspješna zamjena drugih vrsta materijala plastikom.

Posljednjih godina plastičarsku industriju obilježava razvoj mnogih novih poboljšanih materijala, od kojih se neki već primjenjuju, a nekima se primjena tek traži. Porast preradbe i potrošnje plastike te ostalih polimernih materijala ima za posljedicu razvoj novih te poboljšanje postojećih preradbenih postupaka i porast proizvodnje strojeva i prateće opreme. Razvijeni svijet sve je djelotvorniji i u svoje pogone uvodi postupke koji omogućuju povećanje proizvodnosti, niže troškove te proizvodnju sve zahtjevnijih tvorevina.

Tomu treba pridodati i sve strožu legislativu s područja zaštite okoliša. Oporaba sve većega udjela pakovanja, automobila i drugih proizvoda utječe na izbor materijala. Raznim porezima i zabranama ograničava se uporaba nekih materijala.

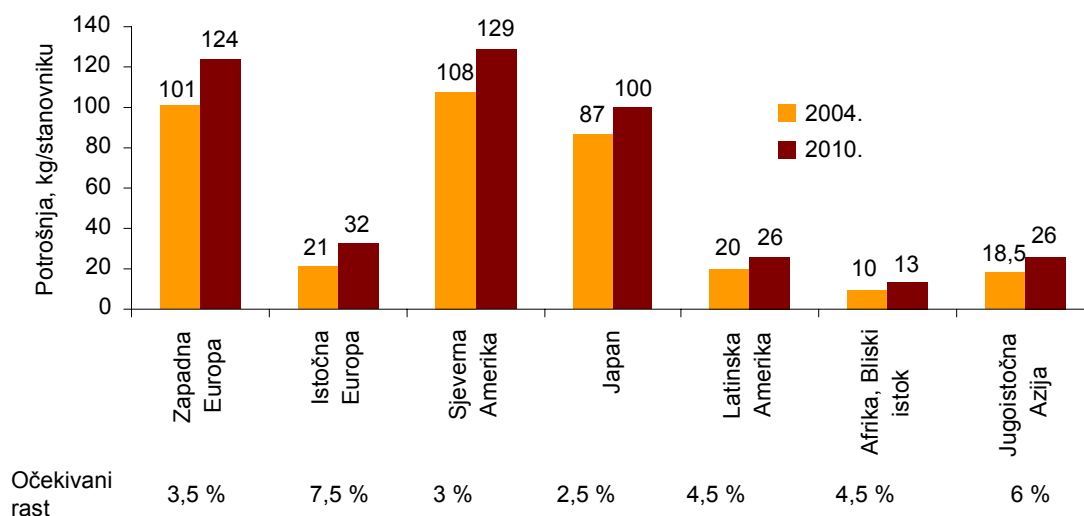
Među više od 50 različitih vrsta plastičnih materijala koji se danas proizvode, glavninu, više od 65 %, čini njih pet, tzv. širokoprimjenjivih plastomera: polietilen niske gustoće (PE-LD), linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD) i polietilen visoke gustoće (PE-HD), zatim poli(vinil-klorid) (PVC), polipropilen (PP), polistiren (PS) te poli(etilen-tereftalat) (PET). U Europskoj je uniji u 2004. potrošeno tih materijala 32,3 milijuna tona (3,3 više nego u 2003.) (slika 3).



Slika 3: Kretanje potrošnje pojedinih širokoprimjenjivih plastomera u Zapadnoj Europi 2002. – 2004.²

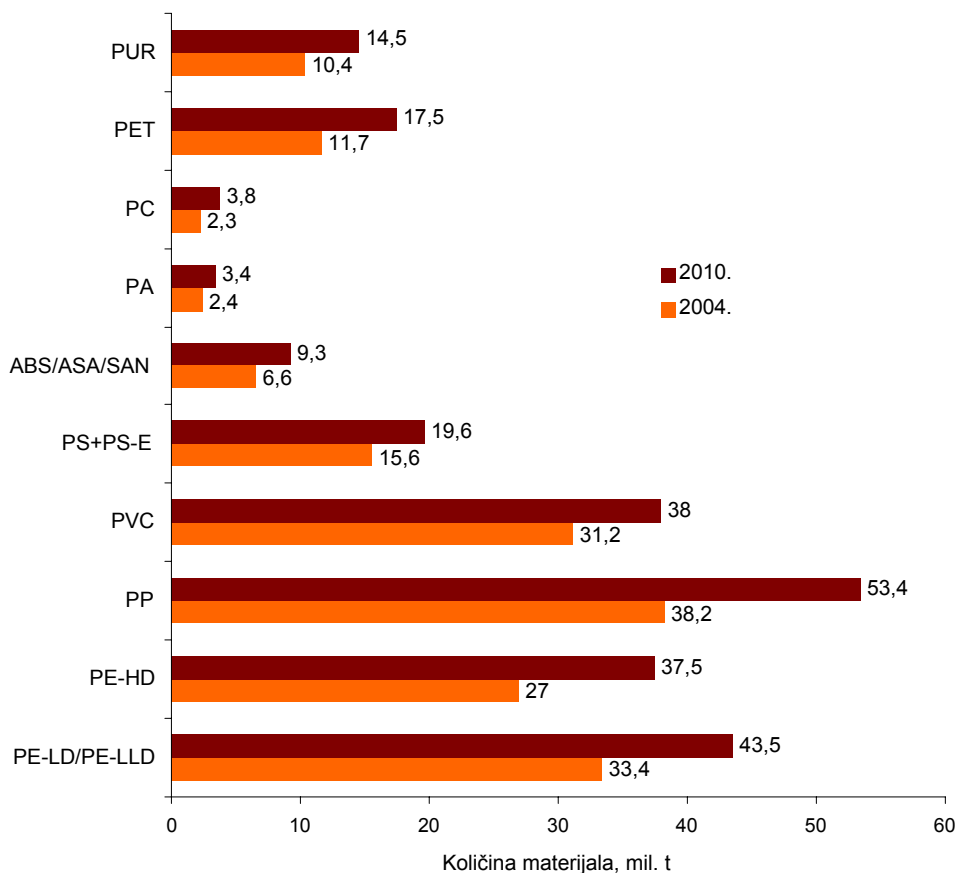
Procjenjuje se kako je u 2005. ukupan svjetski kapacitet proizvodnje poliolefina (PE i PP) 118 milijuna tona, polistirena i pjenastoga polistirena 19,5 milijuna tona, a PVC-a 38 milijuna tona. Europa, pak, raspolaže kapacitetom za proizvodnju 16,4 milijuna tona polietilena, 11,2 milijuna tona polipropilena, 3,3 milijuna tona polistirena i 7,8 milijuna tona PVC-a, od čega se većina nalazi u Njemačkoj, zemljama Beneluksa i Francuskoj.

U 2004. je svaki stanovnik svijeta potrošio oko 30 kg plastike, a predviđa se kako će u 2010. trošiti 38 kg. Istodobno je potrošnja plastike u 2004. u Zapadnoj Europi iznosila 101 kg/stanovniku, te 108 kg/stanovniku u SAD-u (slika 4). Od toga, najviše je različitih tipova polietilena, polipropilena i PVC-a (slika 5).



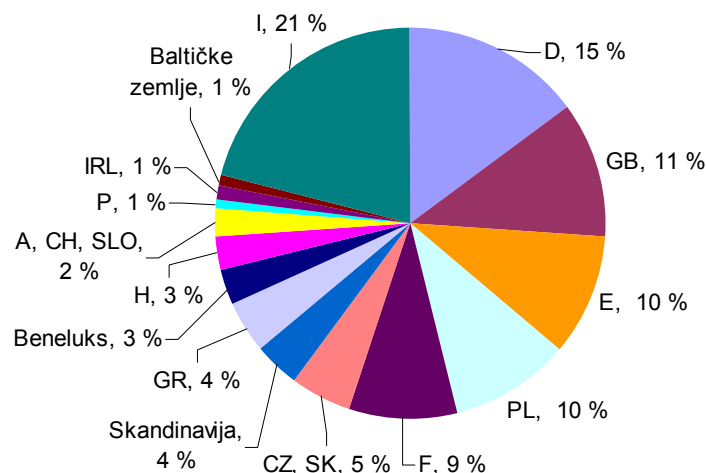
Slika 4: Potrošnja plastike po stanovniku 2004. u pojedinim dijelovima svijeta te predviđanje za 2010.²

Studija koju je izradilo tadašnje *Udruženje europskih proizvođača polimernih materijala, APME* (danas *PlasticsEurope*) pokazala je kako je, usprkos povećanoj primjeni plastike, plastični otpad i dalje nevažan u usporedbi s drugim vrstama otpada. Plastični otpad sudjeluje s oko 0,73 % masenoga udjela (20 607 000 t) u ukupnoj količini otpada (2 722 000 000 t) stvorenoga 2003. godine.³



Slika 5: Svjetska potrošnja pojedinih vrsta plastike te predviđanja za 2010.²

Prema podacima iz 2004. u Europi postoji oko 56 000 poduzeća koja se bave preradbom plastike (do nedavno se služilo s podatkom *EUPC*-a od oko 37 000 poduzeća.⁴). Njihova je raspodjela po europskim zemljama prikazana na slici 6. Oko 44 000 poduzeća nalazi se u Europskoj uniji te u Norveškoj i Švicarskoj.⁵



Slika 6: Udio pojedinih zemalja u ukupnome broju od oko 56 000 plastičarskih poduzeća u Europi u 2003. godini⁵

Europska plastičarska industrija zapošljava između 1,6 milijuna ljudi, prerađuje preko 40 milijuna tona materijala i ostvaruje prihod od oko 285 milijardi eura. Preko 40 % prihoda ostvaruje se u njemačkim tvrtkama. Zanimljive su Italija s udjelom od 21 % u ukupnome broju europskih plastičarskih tvrtki te Poljska u kojoj se nalazi oko 5 000 malih i srednjih plastičarskih tvrtki.⁵

Područje proizvodnje opreme za preradbu plastike zapošljava oko 55 000 ljudi i ostvaruje prihod oko 9 milijardi eura od ukupno 17,6 milijardi eura prihoda (55 %) ovoga područja u cijelome svijetu.⁵

Godina 2004. bila je posebno uspješna za američku plastičarsku industriju koja je zabilježila rast od 6,9 % te je dosegla količinu od 52 milijuna tona prerađenih materijala. Najviše je porasla primjena plastike za pravljenje najrazličitijih pakovanja (ambalaže) te u automobilskoj industriji. Američki su izvoznici polimernih materijala također zabilježili visoke stope rasta, uglavnom zahvaljujući oporavku cjelokupne svjetske privrede, padu vrijednosti američkoga dolara te oslanjanju na prirodni plin kao glavnu sirovinsku osnovu. Upravo su znatne razlike u cijeni plina i nafte pridonijele poboljšanju konkurentnoga položaja američkih proizvođača polimernih materijala.⁶

Svjetska potrošnja polimernih dodataka⁷

Bez dodataka nema suvremenih polimernih materijala. Oni ne samo što pridonose njihovoj boljoj preradljivosti i poboljšanju svojstava već povećavaju i uporabnu vrijednost gotovih proizvoda. Mada dodatci polimerima u masi polimernih materijala sudjeluju s 5 – 7 %, a u cijeni s oko 10 %, njihov je doprinos toliko velik da ih veličaju pojedini znanstvenici.

Svjetska potražnja za dodatcima polimernim materijalima procijenjena je na 9 milijuna tona, uz godišnje stope rasta podjednake godišnjim stopama rasta potražnje za plastikom. Smanjenje uporabe dodataka, uzrokovano zahtjevima koji se postavljaju zbog zabrinutosti za okoliš, usporilo je rast potražnje te se procjenjuje kako će ona u idućih 5 godina iznositi 3 - 4 % na godinu (uz godišnju stopu rasta potražnje za plastikom od 5 %).

Iako od ukupno potrošenih dodataka na omekšavala otpada oko 60 %, njihov se budući rast procjenjuje na samo 1 %, zbog mnogobrojnih zakonskih ograničenja koja se počinju primjenjivati na tu skupinu dodataka. Kako se širi uporaba plastike u građevinarstvu te u električnim i elektroničkim uređajima, postavljaju se i zahtjevi za sve većom otpornosti na gorenje, koja se postiže dodavanjem smanjivala gorivosti čiji je udio u ukupno potrošenim dodatcima polimernim materijalima oko 12 %.

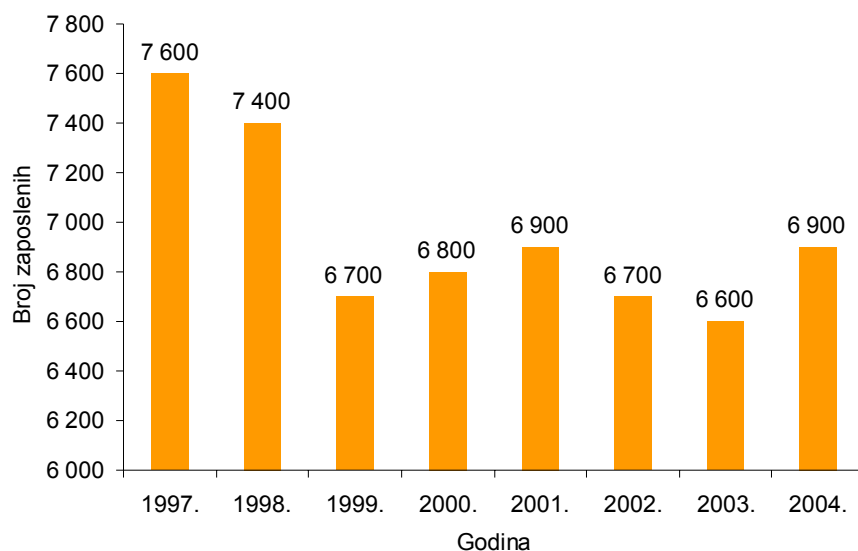
Gotovo se 65 % dodataka namijenjeno je pravljenju PVC-materijala (na njih otpada 40 – 45 % ukupne vrijednosti potrošenih dodataka). Upravo su dodatci omogućili širenje uporabe PVC-a na mnoga područja, npr. građevinarstvo i medicinu.

Proizvodnja i preradba plastike i kaučuka u Hrvatskoj^{8,9}

Nakon iznesenih podataka o svjetskoj i europskoj proizvodnji i potrošnji plastike, nužno se zapitati, a gdje je Hrvatska. U mnogim industrijskim granama Hrvatska je, nažalost, propustila mnogo i teško će se ubrzo priključiti vodećima u tehničkom napretku. Tako je i na području polimerstva.

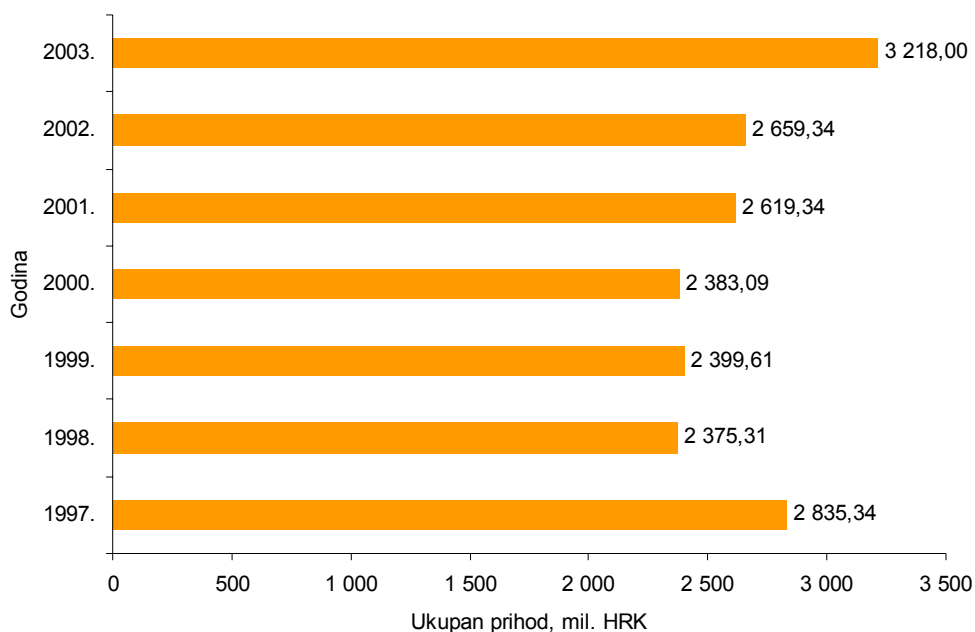
Potencijal područja polimerstva u Republici Hrvatskoj je oko 1,07 milijarda USD. Istodobno je doprinos toga područja deficitu trgovačke bilance u 2004. bio 481 milijun USD. Uvoz plastičnih materijala i plastičnih proizvoda bio je u 2004. oko 617 milijuna USD. Na gumene proizvode potrošeno je oko 160 milijuna USD, od toga na gumene pneumatike više od 100 milijuna USD.¹⁰

Broj zaposlenih u današnjih oko 500 poduzeća koja pripadaju području polimerstva kontinuirano se smanjuje od 1991. Podaci govore da se od 1997. do 2003. broj zaposlenih smanjio za 1 000, a potom se u 2004. povećao za 300 (slika 7). Uz spomenutih 500 poduzeća, preradbom plastike bavi se i oko 800 obrtnika.

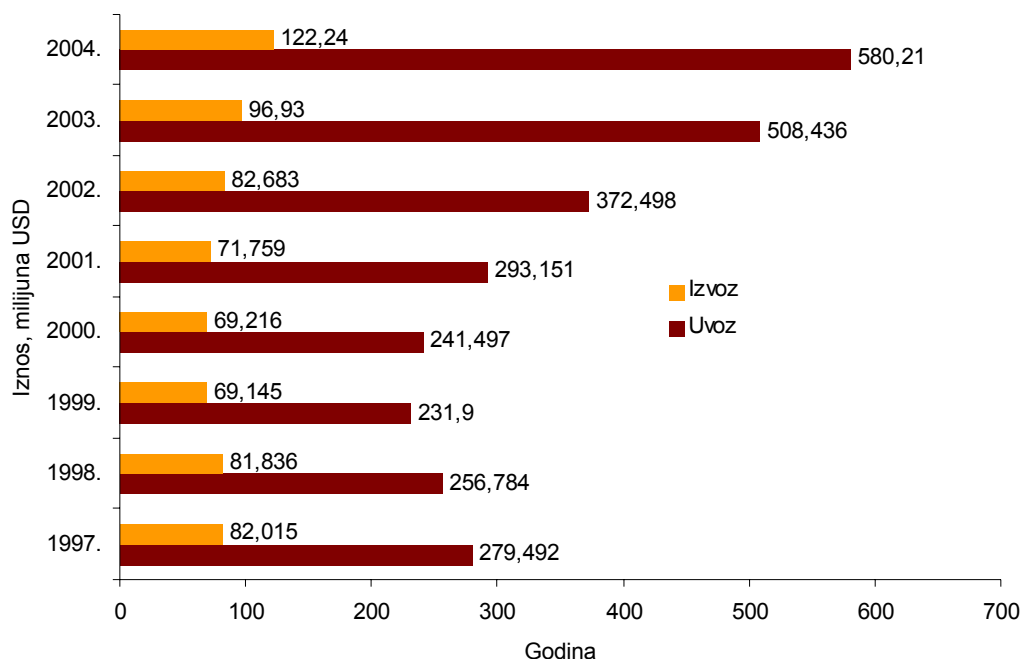


Slika 7: Zaposleni u plastičarskoj i gumarskoj industriji Hrvatske 1997. – 2004.^{8,9}

Slika 8 prikazuje kretanje ukupnoga prihoda u milijunima HRK u razdoblju 1997. – 2003., a slika 9 uvoz, odnosno izvoz u milijunima USD u razdoblju 1997. - 2004. Podaci pokazuju kako je uvoz gotovo četverostruko veći od izvoza, tako da je to jedno od gospodarskih područja na kojem su nužne promjene.



Slika 8: Ukupni prihod plastičarske industrije Hrvatske u milijunima HRK 1997. – 2003.^{8,9}

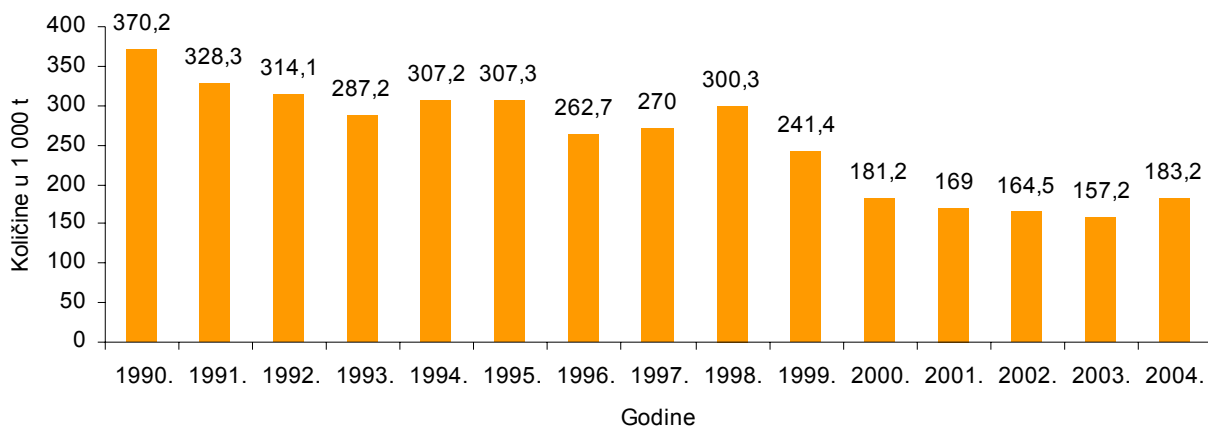


Slika 9: Uvoz i izvoz plastičarske industrije Hrvatske u milijunima USD 1997. – 2004.^{8,9}

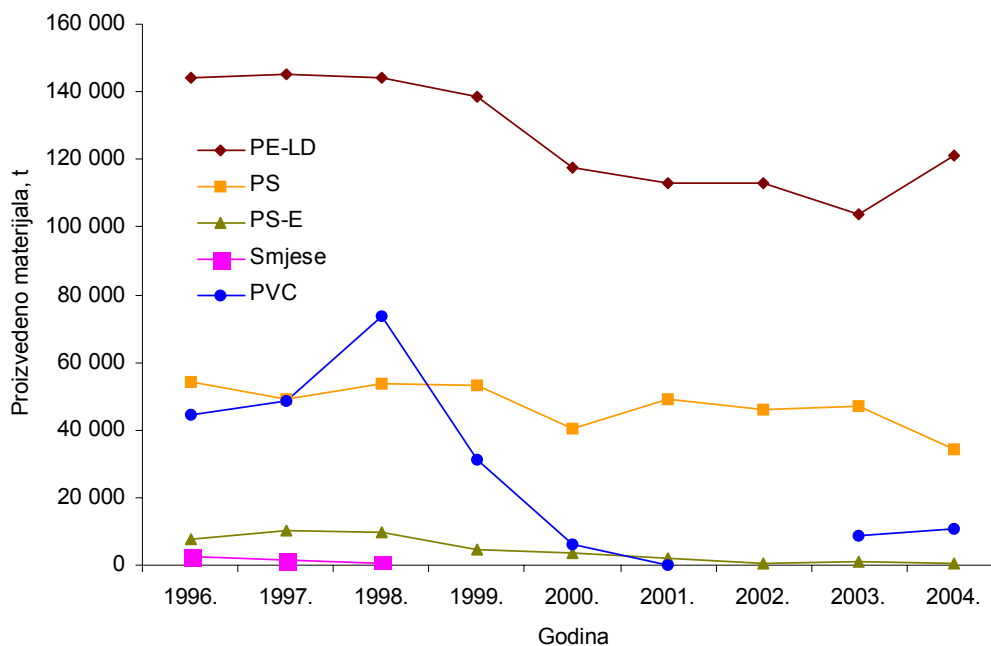
Proizvodnja polimernih materijala

U Hrvatskoj se u većim količinama proizvodi polietilen niske gustoće i polistiren dok je trenutno proizvodnja vinil-klorida (VC) i poli(vinil-klorida) ugašena. Stoga se ostali materijali, uključivo PVC, uglavnom uvoze. Slika 10 prikazuje kretanje ukupnih količina proizvedenih polimernih materijala u Hrvatskoj 1990. – 2004., a slika 11 proizvodnju pojedinih vrsta polimera 1996. – 2004.

Kapaciteti za proizvodnju polimernih materijala u Hrvatskoj znatno su smanjeni te danas *DIOKI* d.d. raspolaže kapacitetom za proizvodnju 150 000 t PE-LD-a i 50 000 t PS-a, *CHROMOS – Tvornica smola* d.d. kapacitetom za proizvodnju oko 20 000 t nezasićenih poliestera, akrilnih i alkidnih smola, poliola i vinil-estera te *ORIOLIK* d.d. kapacitetom za proizvodnju 3 500 t krutih i savitljivih PUR pjena. Najavljene investicije tvrtke *Dioki d.d.* u obnovu i izgradnju novih kapaciteta za proizvodnju PE-LD-a, PS-E-a i PVC-a zasigurno će doprinijeti znatnom smanjenju uvoza, te dati poticaj proširenju preradbe.¹⁰



Slika 10: Proizvodnja polimernih materijala u Hrvatskoj 1990. – 2004.^{8,9}



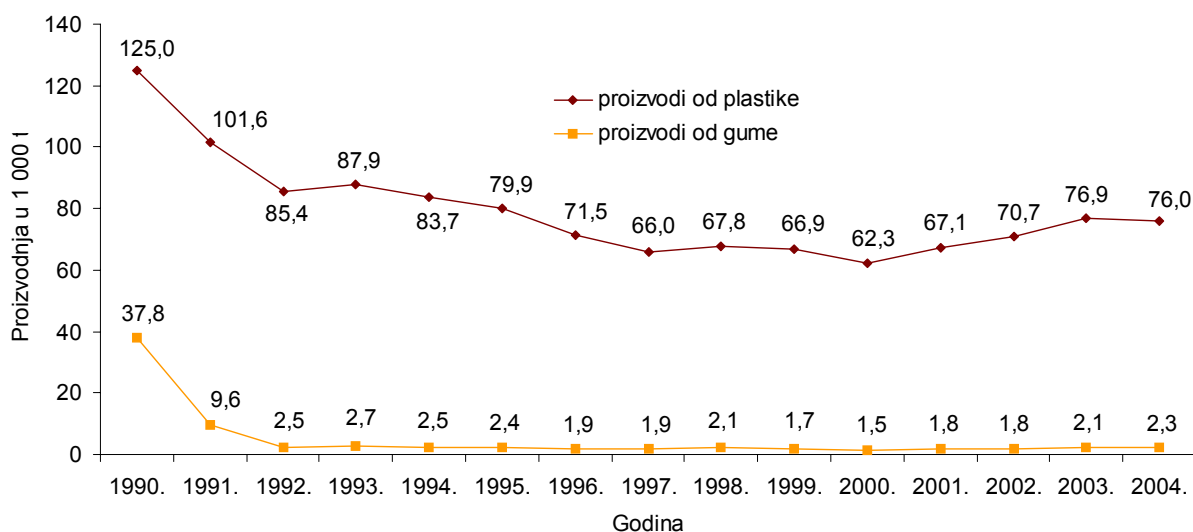
Slika 11: Kretanje proizvodnje polimera po vrstama 1996. – 2004.^{8,9}

Preradba plastike i kaučuka

Negativna kretanja u gospodarstvu RH odrazila su se i na preradbu plastike i kaučuka. Od 1995. bilježe se prva pozitivna kretanja pa se s 2,35 % udjela u bruto domaćem proizvodu došlo na 3,21 % u 1998., ali je u 1999. zabilježen velik pad na 1,85 %. U 2003. taj je udio ponovno narastao na 2,81 %, a u 2004. iznosio je 2,47 %.

Slika 12 prikazuje kretanje količine proizvoda od plastike i gume u razdoblju 1990. – 2004. Današnja proizvodnja plastičnih proizvoda iznosi blizu 60 % one iz 1990., a proizvodnja gumenih proizvoda je zanemariva.

U 2003. je u područje polimerstva investirano oko 105, a u 2004. 127 milijuna kuna.



Slika 12: Proizvodnja plastičnih i gumenih proizvoda u razdoblju 1990. – 2004.^{8,9}

Zaključak

Područje polimerstva jedno je od najduže rastućih industrijskih područja, s neprekinutom stopom kontinuiranoga rasta od gotovo 60 godina. Svjetska potrošnja polimernih materijala bilježi više stope rasta od rasta BDP-a, a rast plastičarske industrije u Europskoj uniji je 2 do 3 % brži od rasta ukupne industrije. Podaci za Hrvatsku ne uklapaju se u ove trendove. Najavljene investicije u obnovu proizvodnje polimernih materijala zasigurno će dati poticaj i području preradbe, a kako se radi o radno intenzivnoj grani investicije u ovu industrijsku granu predstavljaju i jednu od mogućnosti koja mora naći svoje mjesto u budućim razvojnim planovima. Stoga treba uložiti sve moguće napore kako bi se u području proizvodnje i preradbe polimernih materijala i očuvala postojeća i otvorila nova radna mjesta.

Literatura

1. Švob, A.: *Što povezuje protokol iz Kyota i plastiku?*, Polimeri 26(2005)1, 27-29.
2. N. N.: *Plastics Business Data and Charts*, PlasticsEurope Deutschland, 2005.
3. N. N.: *An analysis of plastics consumption and recovery in Western Europe 2002 & 2003*, APME, Brussels, 2004.
4. N. N.: *Key Figures on the Plastic Processing Industry in Europe*, www.eupc.org, 17. 5. 2003.
5. Pfenning, W.: *Die europäische Kunststoffindustrie*, Plastverarbeiter, 55(2004)10, 24-28.
6. N. N.: *US plastics industry records growth in 2004*, www.plastemart.com, 17. 8. 2005.
7. Vadodaria, J.: *What is heppening to polymer additives*, www.plastemart.com, 17. 8. 2005.
8. *Proizvodnja kemikalija, kemijskih proizvoda i proizvoda od plastike i gume*, Hrvatska gospodarska komora, Sektor za industriju, 1997 – 2004.
9. Podaci Državnog zavoda za statistiku, 1990 – 2004.
10. Priopćenja na savjetovanju *Proizvodnja i prerada plastike – strateški oslonac gospodarskoga razvoja Hrvatske*, DIOKI d.d., Društvo za plastiku i gumu, Sekcija za petrokemiju Znanstvenoga vijeća za naftu HAZU, Rijeka, 22. 4. 2005.

CONTRIBUTION OF POLYMER PHYSICS TO COMMODITY PLASTICS WITH ADDED VALUE

Miroslav RAAB, Jiří KOTEK

Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic,
162 06 Prague, Czech Republic

Abstract: *Soon after the successful synthesis of important industrial polymers in the first half of the last century (SBR rubber, PVC, LDPE, Nylon 6), polymer physics was established as an independent and respected branch of polymer science. In the beginning, physical and physico-chemical methods were applied to describe individual macromolecules in solution and structure-property relations in polymer networks. Later, X-ray diffraction and microscopy revealed semi-crystalline nature of polyolefins and polyamides. Subsequently, vast body of knowledge on the complex relations between structure and properties of polymeric materials has been collected. Currently, several more or less independent directions in polymer physics could be distinguished:*

- *Study of individual macromolecules and their clusters (size, shape, interactions, dynamics, transitions) in order to control the rheology in solution or in melt.*
- *Study of polymer networks (formation, structure, properties) in order to adjust mechanical behaviour.*
- *Development of efficient methods of molecular orientation in order to increase stiffness and tensile strength.*
- *Control of the supermolecular organization in the solid state focused mainly on toughness enhancement (semicrystalline polymers, blends, composites).*
- *Development of corresponding physical and physico-chemical research methods.*

The application of these approaches and their mutual combination led in the 21st century to deep understanding of the effects of individual levels of structural hierarchy on resulting properties. Such knowledge can now serve to targeted control of structure and macroscopic behaviour and finally helps to develop new materials with added value based on commodity polymers. Some of these materials prepared by mechanical processing or generally by physical methods have often a unique property profile. The lecture will give some illustrative examples of these general trends. In particular, the potential of specific nucleation, blending and preparation of composites and nanocomposites will be documented for isotactic polypropylene.

Keywords: polymer physics, commodity plastics, structure-property relationship

PRODUCTION AND POLYMER PROCESSING IN REPUBLIC OF MACEDONIA; RESEARCH IN THE FIELD

Aleksandra BUZAROVSKA

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Cyril and Methodius,
Rudjer Boskovic 16, 1000 Skopje, Macedonia

Abstract: *In the last 15 years, the production and processing of polymers in the Republic of Macedonia has received considerable changes as a result of the numerous economy transformation processes. The big industrial companies, leaders in this field, have reduced their production of certain polymer products, and decreased most of their capacities to a very low level. On the other hand, the transformation of the ownership relations in the market was one of the reasons for the development of new (middle and small) private companies, that besides the limited production capacities are a positive signal in the Macedonian economy, and in the region as well. In this lecture an overview of the polymer plastic industry in Republic of Macedonia will be given, with a special emphasis on various statistical data. Special attention will be also focused on the current research projects that are in a close relation with the European priorities for our country.*

PROIZVODNJA I PRERADA POLIMERA U SRBIJI I CRNOJ GORI *POLYMERS PRODUCTION AND PROCESSING IN SERBIA AND MONTENEGRO*

Vojislav BOGDANOVIĆ
HIP Petrohemija AD, Pančevo, Srbija i Crna Gora

Sažetak: *Date su osnovne karakteristike sadašnjeg stanja i perspektive daljeg razvoja polimerne industrije Srbije i Crne Gore kao i najvažniji marketinški podaci o proizvodnji, potrošnji i spoljnotrgovinskom poslovanju ove industrijske grane. Posebno su razmatrani najvažniji aspekti proizvodnje i potrošnje onih polimera koji se proizvode u Srbiji i Crnoj Gori kao i poređenje instalisanih kapaciteta za proizvodnju baznih polimera sa svetskim jediničnim linijama. Ukazano je na značaj integracije rafinerijske prerade i proizvodnje osnovnih polimera sa posebnim naglaskom na mogućnosti zajedničkih projekata Naftne industrije Srbije i Petrohemije u cilju boljeg iskorišćenja sirovina i intermedijera iz oba kompleksa. U pogledu prerade polimera razmatrane su osnovne opšte karakteristike ali i trenutno stanje u pojedinim oblastima (koncentrati boja, kompaundi (smeše), profili, cevi, proizvodnja predformi i boca od PET-a). Najзад, date su prognoze u vezi očekivanog rasta potrošnje polimera u Srbiji i Crnoj Gori u narednom periodu.*

Abstract: *The basic characteristics of present state and perspectives for further development of polymer industry in Serbia and Montenegro are given, as well as the most important marketing data about production, consumption and foreign-trades of this industrial branch. Special attention is paid on the essential aspects of production and consumption of individual polymers produced in Serbia and Montenegro and also on the comparison of the installed capacities for production of basic polymers with single units on the world scale. The importance of integration of refineries and basic polymer plants is also pointed out, especially the possibilities of performing mutual projects of NIS (Oil Industry of Serbia) and Petrohemija due to more effective usage of available raw materials and intermediary products from both complexes. Regarding to the polymer processing, the most important general characteristics, but also the actual status in individual areas, are considered (masterbatches, compounds, profiles, pipes, manufacture of PET preforms and bottles). Finally, forecasts regarding the main reasons for expected growth of polymer consumption in Serbia and Montenegro in the next period are given.*

Ključne riječi: stanje i perspektive, polimeri, proizvodnja, prerada, potrošnja

Keywords: present state and perspectives, polymers, production, processing, consumption

MJEŠLJIVOST I MOLEKULNA MEĐUDJELOVANJA U RAZRIJEĐENIM OTOPINAMA POLIOLEFINA, POLISTIRENA I POLI(ALKIL-METAKRILATA) U KSILENU

MISCIBILITY AND MOLECULAR INTERACTIONS IN DILUTE SOLUTIONS OF A POLYOLEFIN, POLYSTYRENE AND POLY(ALKYL METHACRYLATES) IN XYLENE

Ante JUKIĆ, Marko ROGOŠIĆ, Zvonimir JANOVIĆ
Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb
zjanov@fkit.hr

Sažetak: Istražena je mješljivost i molekularna međudjelovanja u polimernim mješavinama poliolefina - poli(etilenko-propilena) (EPC), polistirena (PS) i poli(alkil-metakrilata) (PAMA) na temelju metil-metakrilata (PMMA), dodecil-metakrilata (PDDMA) i oktadecil-metakrilata (PODMA), metodom viskozimetrije razrijeđenih otopina u ksileni pri 30 °C. Navedeni (ko)polimeri i njihove mješavine koriste se kao modifikatori reoloških svojstava otopina, posebice kao poboljšavača indeksa viskoznosti (temperaturne ovisnosti viskoznosti) i snižavača stiništa (širenje temperaturnog područja tecljivosti) mineralnih mazivih ulja. Određene su specifične viskoznosti dvo- i trokomponentnih polimernih otopina u ovisnosti o sastavu polimerne mješavine ($w_i = 0,0 - 1,0$) i ukupnoj koncentraciji polimera ($\gamma = 0,1 - 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ g cm}^{-3}$), odgovarajući granični viskozni brojevi i Hugginsove konstante. Viskoznosti otopina polimernih mješavina nalaze se između viskoznosti otopina sastavnica koje rastu u nizu: PAMA < PS < EPC. Mješljivost polimernih mješavina utvrđena je prema odstupanjima od idealnog hidrodinamičkog ponašanja prema modelima Krigbaum-Walla i Catsiff-Hewetta. Za sve istraživane mješavine, EPC/PMMA, EPC/PDDMA, EPC/PODMA, EPC/PS, PS/PDDMA i PS/PODMA, po oba primijenjena modela dobiveni su negativni viskozimetrijski parametri molekulnih međudjelovanja ($\Delta b_{12} < 0$), koji ukazuju na odbojna molekularna međudjelovanja i nemješljivost. Parametri međudjelovanja za polimerne mješavine izračunati metodom strukturno-grupnih doprinosa po Coleman-Graf-Painteru potvrđuju nemješljivost istraživanih polimernih mješavina ($A_{12} > 0,5$).

Abstract: In this work the miscibility and molecular interactions of blends of a polyolefin - poly(ethylene-co-propylene) (EPC), polystyrene (PS) and poly(alkyl methacrylates) (PAMA) based on methyl methacrylate (PMMA), dodecyl methacrylate (PDDMA) and octadecyl methacrylate (PODMA) were investigated by the dilute solution viscometry method in xylene solutions at 30 °C. These (co)polymers and their blends are used as rheology modifiers, particularly as viscosity index (viscosity vs. temperature dependence) improvers and pour-point depressants of lubricating mineral oils. Specific viscosities of two- and three-component polymer solutions as well as limiting viscosity numbers and Huggins' constants were determined as functions of the polymer blend composition ($w_i = 0.0 - 1.0$) and overall polymer concentration ($\gamma = 0.1 - 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ g cm}^{-3}$). Viscosity of polymer blend solutions were intermediate of those of the single-polymer solutions that increased in the order: PAMA < PS < EPC. Polymer blend miscibility was evaluated in comparison to the ideal hydrodynamic behaviour according to the Krigbaum-Wall and Catsiff-Hewett models. Negative values of miscibility criterion variables ($\Delta b_{12} < 0$) were obtained for all the investigated blends: EPC/PMMA, EPC/PDDMA, EPC/PODMA, EPC/PS, PS/PDDMA and PS/PODMA, using both of the applied models. These findings pointed to the repulsive molecular interactions and immiscibility. Interaction parameter values calculated by the Coleman-Graf-Painter group-contribution method ($A_{12} > 0.5$) asserted the conclusions regarding the immiscibility of investigated polymer blends.

Ključne riječi: mješljivost, međudjelovanja, polimerne mješavine, viskozimetrija razrijeđenih polimernih otopina
Keywords: miscibility, interactions, polymer blends, dilute solution viscometry

Uvod

Reološka svojstva kapljevina mogu se znatno promijeniti dodatkom malih količina određenih polimera. Polimerne molekule u otopini zauzimaju konformaciju statističkog klupka. Na hidrodinamički volumen klupka utječu, osim osnovne strukture polimernih molekula (duljina lanca, granatost), još i međudjelovanja polimernih molekula s molekulama otapala, te s istovrsnim ili drugovrsnim polimernim molekulama u otopini. Vrsta i jakost međudjelovanja ovise o temperaturi, koncentraciji polimera i, ponovo, strukturi polimernih molekula. Izborom prikladne vrste polimernoga dodatka, njegovih molekulnih dimenzija i strukture u načelu se mogu kontrolirati reološka svojstva poput viskoznosti otopine i temperaturne ovisnosti viskoznosti. Među brojnim se takvim primjenama ističe primjena polimera iz razreda amorfnih poli(etilen-ko-propilena) (EPC), poli(alkil-metakrilata) (PAMA), ili hidrogeniranih blok- i zvjezdastih poli(stiren-ko-butadiena) i poli(stiren-ko-izoprena) kao dodataka mineralnim mazivim uljima, gdje služe kao poboljšavača indeksa viskoznosti, tj. smanjuju temperaturnu promjenu viskoznosti ulja/otopine^{1,2}. U posljednje se vrijeme za tu svrhu sve češće rabe polimerne mješavine. Tako, kod otopina miješanih EPC/PAMA dodataka u ulju EPC sastavnica povisuje viskoznost ulja i postojanost viskoznosti ulja pri uvjetima smične deformacije, dok PAMA sastavnica povećava indeks viskoznosti ulja i snižava njegovo stinište^{3,4}.

U prethodnim su radovima istražene sinteze kopolimera dugolančanih metakrilata (monomeri dodecil- i oktadecil-metakrilat) s metil-metakrilatom ili stirenom^{5,6}, te je istražena njihova primjenjivost kao dodataka za mineralna maziva ulja, bilo samostalno, bilo u mješavinama s EPC-om. Otopine miješanih dodataka u ulju i ksileni imale su nižu viskoznost u odnosu na otopine čistih sastavnica^{4,7}, što je upućivalo (kvalitativno) na nemješljivost polimernih komponenata. U ovom je radu metodom viskozimetrije razrijeđenih polimernih otopina istražena mješljivost osnovnih sustava: EPC je miješan s homopolimerima stirena (PS), metil-metakrilata (PMMA), dodecil-metakrilata (PDDMA) i oktadecil-metakrilata (PODMA). Kao modelno otapalo, svojstava približnih mineralnom ulju, služio je ksilen. Rezultati su uspoređeni s parametrima međudjelovanja za polimerne mješavine izračunatim metodom strukturno-grupnih doprinosa po *Coleman-Graf-Painteru*⁸.

Teorijski dio

Za opis viskoznosti polimernih otopina u području niskih koncentracija polimera uobičajeno se rabe iskustvene jednadžbe poput *Hugginsove*:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c. \quad (1)$$

U otopinama dvaju polimera u zajedničkom otapalu (polimer1/polimer2/otapalo, ternarni sustav) primjenjuje se izraz *Krigbauma i Walla*:

$$\frac{\eta_{sp}}{c_1 + c_2} = [\eta]_1 w_1 + [\eta]_2 w_2 + (k_{H1} [\eta]_1^2 w_1^2 + k_{H2} [\eta]_2^2 w_2^2 + 2b_{12}^* w_1 w_2)(c_1 + c_2) \quad (2)$$

ili formalno identičan izraz *Catsiffa i Hewetta*, gdje se veličina b_{12}^* zamjenjuje s b_{12}^{**} . U prethodnim izrazima η_{sp} označava specifičnu viskoznost, $[\eta]$ je granični viskozni broj, c je masena koncentracija polimera, a k_H je Hugginsova konstanta, koja se iskustveno povezuje s termodinamičkom kvalitetom otapala. w_i je relativni maseni udio polimera i u ternarnom sustavu. Veličine b_{12}^* i b_{12}^{**} opisuju hidrodinamički «idealno» ponašanje ternarnih polimernih sustava i izračunavaju se prema:

$$b_{12}^* = \sqrt{b_1 \cdot b_2}, \quad b_{12}^{**} = \frac{b_1 + b_2}{2}, \quad (3)$$

gdje b_i označava nagib *Hugginsova* pravca za odgovarajuću binarnu otopinu:

$$b = k_H [\eta]^2. \quad (4)$$

Krigbaum-Wallov i *Catsiff-Hewettov* izraz (2) svode se u graničnom slučaju beskonačno razrijeđenih otopina na pravilo miješanja za granični viskozni broj po *Philippoffu*:

$$[\eta]_{12} = [\eta]_1 w_1 + [\eta]_2 w_2. \quad (5)$$

Oba izraza upućuju na linearnu ovisnost reducirane viskoznosti η_{sp}/c o ukupnoj koncentraciji polimera u području niskih koncentracija. Takva se ovisnost može zadržati i u hidrodinamički «neidealnim» otopinama, zamijeni li se b_{12}^* ili b_{12}^{**} u jednadžbi (2) s b_{12} . Dobiva se empirijska linearna relacija kojom se opisuju eksperimentalni podaci, i koja se može formalno izjednačiti s *Hugginsov* izrazom (1) prema:

$$\frac{\eta_{sp}}{c_1 + c_2} = [\eta] + k_H [\eta]^2 (c_1 + c_2). \quad (6)$$

Predznak i iznos odstupanja eksperimentalnih (b_{12}) od teorijskih (b_{12}^* ili b_{12}^{**}) vrijednosti mogu se povezati s molekulnim međudjelovanjima polimernih komponenti. Veličine od interesa su tzv. viskozimetrijski čimbenici molekulnog međudjelovanja (viskozimetrijski kriteriji mješljivosti):

$$\Delta b_{12}^* = b_{12} - b_{12}^*, \quad \Delta b_{12}^{**} = b_{12} - b_{12}^{**}. \quad (7)$$

Negativne vrijednosti Δb_{12}^* ili Δb_{12}^{**} upućuju na odbojna međudjelovanja (nemješljivost polimera), a pozitivne na privlačna (mješljivost). Čimbenici se mogu definirati i kao relativne veličine, pri usporedbi različitih sustava⁹:

$$\Delta b_{rel}^* = \frac{b_{12} - b_{12}^*}{b_{12}^*}, \quad \Delta b_{rel}^{**} = \frac{b_{12} - b_{12}^{**}}{b_{12}^{**}}. \quad (8)$$

Napuštanje «idealnog» *Krigbaum-Wallovog*, odnosno *Catsiff-Hewettovog* izraza i prihvatanje empirijskog može utjecati na granični slučaj beskonačnog razrjeđenja, tj. jednadžbu *Philippoffa*. U nekim se slučajevima^{9,10} pokazalo da jednadžba (5) vrijedi i za «realne» ternarne sustave. U drugim, pak, slučajevima¹⁰⁻¹², posebice kod sustava sa snažnim međudjelovanjima polimernih sastavnica, $[\eta]_{12}$ -vrijednosti mogu pokazivati pozitivna ili negativna odstupanja od pravila miješanja.

Eksperimentalni dio

Materijali

Korišten je komercijalni poli(etilen-ko-propilen) (EPC), *Lubrizol 7067*, *Lubrizol Chem. Co.*, SAD. Molarni udio etilenskih jedinica (60 %) određen je ¹H NMR spektroskopijom, a raspodjela molekulnih masa kromatografijom isključenja po veličini. Polistiren (PS), poli(metil-metakrilat) (PMMA), poli(dodecil-metakrilat) (PDDMA) i poli(oktadecil-metakrilat) (PODMA) pripremljeni su radikalskom polimerizacijom^{6,7} odgovarajućih monomera u otopini ksilena pri 90 °C, uz terc-butil peroksi-2-etilheksanoat (Akzo Chemicals) kao inicijator. Ksilen visoke čistoće (*Kemika*, Zagreb, p.a.) rabljen je bez daljnjeg pročišćavanja.

Metode

Binarne polimerne otopine pripremljene su otapanjem odgovarajućih odvaga polimera u ksilenu te razrjeđivanjem do mjereno volumena. Ternarne otopine su pripremljene miješanjem odgovarajućih binarnih. Viskozimetrijska su mjerenja provedena pri 30 ± 0,02 °C, kapilarnim viskozimetrom *Cannon-Fenske* 50 K uronjenim u termostatiranu kupelj. Relativne viskoznosti određene su dijeljenjem vremena protjecanja polimernih otopina kroz viskozimetar s vremenom protjecanja čistog otapala ($\eta_{rel} = \eta / \eta_o = t / t_o$). Eksperimenti su provedeni u području viskoznosti od 1,05 < η_{rel} < 1,5 pri (tipično) pet različitih koncentracija. Istraženo je cijelo područje sastava polimernih mješavina. Reproducibilnost rezultata provjerena je ponavljanjem mjerenja s novopripremljenim ternarnim otopinama. Za EPC, PODMA i PDDMA pri istraživanjima su korištena dva, međusobno različita uzorka.

^1H NMR spektar EPC kopolimera snimljen je na *Varianovom* EM-360, 90 MHz-nom spektrometru pri sobnoj temperaturi, u deuteriranom kloroformu uz tetrametilsilan kao interni standard. Raspodjele molarnih masa istraživanih polimera određene su kromatografijom isključenja po veličini na instrumentu GPC-20 *Polymer Laboratories* s refraktometrijskim detektorom. Kao otapalo služio je tetrahidrofur. Molarne su mase izračunate kao polistirenski ekvivalenti. Rezultati su prikazani u tablici 1.

Tablica 1: Viskozimetrijski, brojčani, maseni i z-prosjek molarnih masa (M_v , M_n , M_w , odnosno M_z) istraživanih polimera. PS – polistiren, EPC – poli(etilen-ko-propilen), PMMA – poli(metil-metakrilat), PDDMA – poli(dodecil-metakrilat) i PODMA – poli(oktadecil-metakrilat)

	$M_v / \text{kg mol}^{-1}$	$M_n / \text{kg mol}^{-1}$	$M_w / \text{kg mol}^{-1}$	$M_z / \text{kg mol}^{-1}$
PS	-	108,5	213,4	379,6
EPC-1	-	59,1	108,9	166,7
EPC-2	-	65,1	112,2	178,6
PMMA	70,5	46,9	77,1	120,7
PDDMA-1	97,5	34,4	76,2	257,5
PDDMA-2	-	34,2	73,0	135,1
PODMA-1	106,7	33,4	71,3	130,4
PODMA-2	-	34,3	71,7	129,3

Rezultati i rasprava

Istraživanje mješljivosti polimera može početi relativno jednostavnim proračunima, zasnovanim na teoriji parametra topljivosti po *Scatchardu* i *Hildebrandu*. Za kopolimere se primjenjuje modifikacija osnovne teorije po *ten Brinkeu*, *Karaszu* i *MacKnightu*¹³, koja uključuje opis unutarmolekulnih odbojnih međudjelovanja različitih kopolimernih segmenata. Takva međudjelovanja mogu dovesti do mješljivosti promatranog kopolimera s drugovrsnim homo- ili kopolimerom i u slučajevima kada ne postoje nikakva specifična, privlačna, energijski povoljna međudjelovanja segmenata unutar istraživanog sustava. Karakteristika mješljivih (ko)polimernih parova je negativna vrijednost parametra međudjelovanja, Λ_{12} ; eventualne negativne vrijednosti ne mogu se ostvariti u izvornoj teoriji, a u njenoj modifikaciji ostvarive su prema:

$$\Lambda_{12} = \Lambda_{AC}\varphi_{A1}\varphi_{C2} + \Lambda_{AD}\varphi_{A1}\varphi_{D2} + \Lambda_{BC}\varphi_{B1}\varphi_{C2} + \Lambda_{BD}\varphi_{B1}\varphi_{D2} - \Lambda_{AB}\varphi_{A1}\varphi_{B1} - \Lambda_{CD}\varphi_{C2}\varphi_{D2}, \quad (9)$$

gdje φ_{Kp} označava volumni udio komonomernih jedinica $\underline{K}$ u kopolimeru $\underline{p}$. Λ_{KJ} su odgovarajući parametri međudjelovanja za homopolimerne parove, koji se mogu izračunati poznatim *Scatchard-Hildebrandovim* članom, kvadratom razlike parametara topljivosti:

$$\Lambda_{JK} = (\delta_J - \delta_K)^2. \quad (10)$$

Za izračunavanje potrebnih δ -vrijednosti može se primijeniti strukturno-grupni pristup po *Colemanu*, *Grafu* i *Painteru*⁸. Potrebni su podaci prikazani u tablici 2. Da bi se uzela u obzir moguća unutarmolekulna odbojna međudjelovanja kod dugolančanih metakrilatnih polimera (PDDMA i PODMA), i oni su (uz EPC) promatrani kao statistički kopolimeri polarnog metakrilatnog glavnog lanca i nepolarnih alkilnih ograna. Radi dosljednosti pristupa, ista je zamisao primijenjena i na PMMA, dok je PS razmatran kao homopolimer.

Izračunate Λ_{12} -vrijednosti za istraživane (ko)polimerne parove prikazane su u tablici 3, zajedno s pripadajućim Gibbsovim energijama miješanja, ΔG_M , koje su određene za ekvivolumne udjele polimernih komponenti ($\phi = 0,5$) pomoću odgovarajućeg *Flory-Hugginsovog* izraza:

$$\Delta G_M = RT \left(\frac{\phi_1}{v_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{v_2} \ln \phi_2 \right) + \Lambda_{12} \phi_1 \phi_2, \quad (11)$$

gdje v_i označava molarni volumen polimerne komponente i , R je opća plinska konstanta, a T temperatura.

Rezultati pokazuju da su Λ_{12} -vrijednosti daleko iznad gornje granice mješljivosti za polimere slabih molekulnih međudjelovanja od $\Lambda_{12} \approx 0,05 \text{ J cm}^{-3}$. Dakle, teorija predviđa fazno razdvajanje istraživanih polimernih mješavina.

Tablica 2: Strukturno grupni parametri korišteni (V_i^* – molarni volumen, F_i^* – molarna konstanta privlačenja, M_i – molarna masa grupe i) za izračunavanje parametra međudjelovanja polimera prema *Coleman-Graf-Painterovom* postupku⁸

Skupina	$V_i^* / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$F_i^* / \text{J}^{0,5} \text{ cm}^{1,5} \text{ mol}^{-1}$	$M_i / \text{g mol}^{-1}$
-CH ₃	31,8	446	15
-CH ₂ -	16,5	270	14
>CH-	1,9	47	13
>C<	-14,8	-198	12
-OCO-	19,6	610	44
-C ₆ H ₅	75,5	1503	77

Tablica 3: Termodinamički parametri međudjelovanja (Λ_{12} – parametar međudjelovanja, ΔG_M – Gibbsova energija miješanja) za istraživane (ko)polimerne mješavine prema *Coleman-Graf-Painterovom* postupku⁸

	$\Lambda_{12} / \text{J cm}^{-3}$	$\Delta G_M / \text{J cm}^{-3}$
PS/PDDMA	5,47	1,35
PS/PODMA	6,42	1,59
PS/EPC	13,1	3,26
EPC/PMMA	7,595	1,88
EPC/PDDMA	1,632	0,393
EPC/PODMA	1,151	0,288

Uvođenje treće komponente – otapala čini situaciju znatno kompleksnijom. Otapalo u prvom redu djeluje kao sredstvo za relaksaciju nepovoljnih unutarmolekulnih međudjelovanja u kopolimerima. Zatim, umanjuje utjecaj druge (ko)polimerne komponente i tako povećava međusobnu topljivost polimera. U slučaju velikih količina dodanog otapala, tj. u graničnom slučaju beskonačno razrijeđene ternarne otopine, međudjelovanja polimernih molekula potpuno nestaju. Polimerne molekule nisu isprepletene, u izravnom kontaktu, već se ponašaju kao izolirana statistička klupka. Lokalna koncentracija polimernih segmenata unutar klupka nije jednaka ukupnoj, što je kršenje aproksimacije osrednjenog polja, korištene pri izvođenju izraza (9) i (11).

Pri niskim, ali konačnim koncentracijama polimera, može se očekivati da će dimenzije klupka ovisiti prvenstveno o unutarmolekulnim međudjelovanjima te o međudjelovanjima polimer – otapalo. No, klupka će osjećati i međudjelovanja s istovrsnim i drugovrsnim klupkama u otopini. Međudjelovanja istovrsnih makromolekula, uključujući i molekulno združivanje (asocijaciju), utjecat će na različita svojstva otopine, poput koncentracijske ovisnosti viskoznosti. Utjecaj odbojnih, enegijski nepovoljnih međudjelovanja raznorodnih makromolekula umanjivat će se ili kompenzirati smanjivanjem broja njihovih izravnih dodira, putem redukcije dimenzija polimernih klupka. Vrijedi i obrat; privlačna međudjelovanja utjecat će na širenje polimernih klupka, odnosno povećanje njihovih dimenzija u odnosu na binarne otopine. Budući da viskoznost otopine ovisi prvenstveno o dimenzijama polimernih klupka u otopini¹⁰, viskozimetrija razrijeđenih polimernih otopina može služiti kao prikladna metoda za istraživanje međudjelovanja raznorodnih polimernih molekula u ternarnim sustavima tipa (ko)polimer1/(ko)polimer2/otapalo⁹.

Kako je već spomenuto, na osnovi stirena i alkilmetakrilatnih monomera pripremljeni su kopolimeri, koji su u mješavinama s EPC ispitani kao poboljšavala viskoznosti za mineralna maziva ulja. Dakle, ključno primjensko svojstvo jest viskoznost polimernih otopina. Stoga se viskozimetrija razrijeđenih polimernih otopina čini pravim izborom metode istraživanja, tim više što je metoda eksperimentalno i računski vrlo jednostavna.

Eksperimentalno određene koncentracijske ovisnosti reducirane viskoznosti (radi kratkoće članka nisu prikazane slikom) za sve istraživane sustave mogu se opisati *Hugginsovom* ekstrapolacijskim pravcima, uz koeficijent linearne regresije veći od 0,99. Odgovarajuće Hugginsove konstante i granični viskozni brojevi prikazani su u tablici 4. Tablica sadrži i odstupanja graničnih viskoznih brojeva od aditivnosti po *Philippoffu* (5), $\Delta[\eta] = [\eta] - ([\eta]_1 w_1 + [\eta]_2 w_2)$. Odstupanja treba pripisati nesavršenostima ekstrapolacijskog postupka. Naime, znatno negativno odstupanje nagiba *Hugginsovog* pravca, nastalo uslijed odbojnih međudjelovanja raznorodnih makromolekula, ima za posljedicu malo pozitivno, sustavno i reproducibilno odstupanje odsjeka, tj. graničnog viskoznog broja.

Negativna odstupanja nagiba *Hugginsovog* pravca u ternarnim se sustavima interpretiraju kao posljedica nemješljivosti (ko)polimernih komponenti, koja dovodi do smanjenja dimenzija polimernih klupka, odnosno snižavanja viskoznosti otopine u odnosu na očekivanu, srednju vrijednost sastavnica. U slučaju velikih negativnih odstupanja, treba razmotriti mogućnost združivanja (asocijacije) istovrsnih polimernih molekula u sustavu. Za sustav PS/EPC/ksilen opažaju se umjerene k_H -vrijednosti obaju homopolimera (0,4 ili 0,48 te 0,54 za EPC, odnosno PS). k_H -vrijednost EPC-a karakteristična je za polimer u dobrom otapalu, dok je vrijednost za PS nešto viša i odgovara vrijednostima za polimer u termodinamički lošem otapalu. Vrijednosti za ternarne otopine ispod su srednjih vrijednosti binarnih otopina i imaju minimum pri relativnom masenom udjelu PS od 0,25, što se može interpretirati nemješljivošću polimera. U ovom sustavu nema naznaka postojanja efekta združivanja polimernih molekula. No, kod svih binarnih sustava koji su uključivali metakrilatne komponente, opažene su k_H -vrijednosti iznad 1, u velikom rasponu do $k_H \approx 28$, koje se, međutim, uvođenjem drugog polimera u sustav već u malim koncentracijama vrlo brzo smanjuju na uobičajene pozitivne vrijednosti $k_H < 0,5$. Neuobičajeno velike k_H -vrijednosti svojstvene su poli(alkil-metakrilatnim) otopinama^{10,11} kao sustavima sklonim združivanju polimernih molekula.

Izračunate vrijednosti viskozimetrijskih parametara međudjelovanja, b_{12} , Δb_{rel}^* i $\Delta b_{\text{rel}}^{**}$ prikazane su u tablici 5. Na slikama 1 i 2 prikazana je ovisnost parametra Δb_{rel}^* o relativnom udjelu polimernih komponenata, tj. o sastavu mješavine polimera. Postojanje takve ovisnosti uzrokovano je, kod sustava koji sadrže poli(alkil-metakrilate), različitim stupnjem asocijacije poli(alkil-metakrilatnih) molekula u mješavinama različitog sastava^{10,11}. Na taj se efekt superponira efekt koji, prema literaturi^{12,14}, potječe od međudjelovanja polimer – otapalo. Naime, topljivost se polimera smanjuje s povećanjem molarne mase. Budući se prosječna molarna masa polimernih komponenti u istraživanim otopinama mijenja sa sastavom mješavine polimera, to se odražava u ovisnosti parametra b_{12} o w_1 .

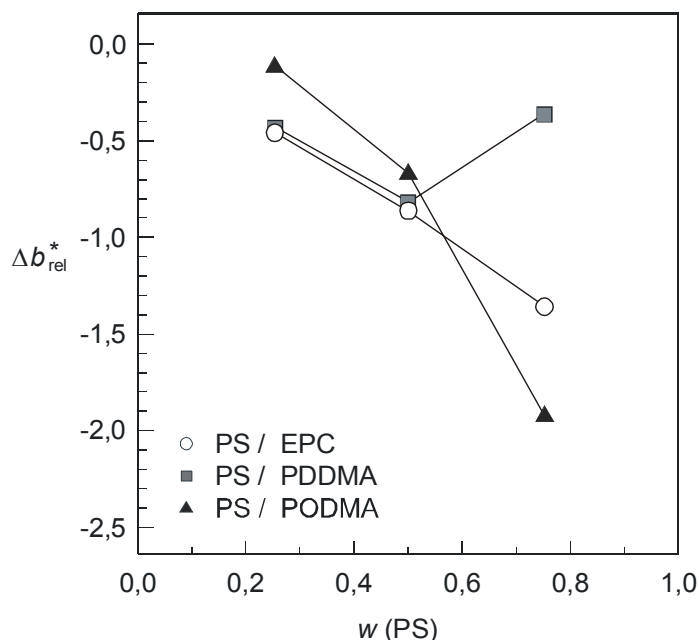
Tablica 4: Eksperimentom određeni granični viskozni brojevi, $[\eta]$, i Hugginsove konstante, k_H , za istraživane (ko)polimerne mješavine; odstupanja graničnih viskoznih brojeva od aditivnosti po *Philippoffu*, $\Delta[\eta] = [\eta] - ([\eta]_1 w_1 + [\eta]_2 w_2)$. PS – polistiren, EPC – poli(etilen-ko-propilen), PMMA – poli(metil-metakrilat), PDDMA – poli(dodecil-metakrilat) i PODMA – poli(oktadecil-metakrilat)

BINARNI SUSTAVI					
Polimer			$[\eta] / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	k_H	
PS			68,4	0,54	
EPC-1			101,7	0,40	
EPC-2			101,5	0,48	
PMMA			15,7	1,81	
PDDMA-1			18,6	1,20	
PDDMA-2			9,5	27,4	
PODMA-1			17,2	2,00	
PODMA-2			16,9	2,61	
TERNARNI SUSTAVI					
Polimer 1	Polimer 2	w_1	$[\eta] / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	k_H	$\Delta[\eta] / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
PS	PDDMA-2	0,75	23,7	3,66	-0,53
		0,50	40,0	0,91	1,06
		0,25	54,7	0,72	1,02
PS	PODMA-2	0,75	31,0	1,32	1,25
		0,50	43,8	0,54	1,13
		0,25	58,2	0,29	2,61
PS	EPC-2	0,75	76,7	0,50	1,73
		0,50	85,9	0,46	0,89
		0,25	95,1	0,37	0,01
EPC-1	PMMA	0,85	92,7	0,36	3,96
		0,75	86,3	0,29	6,12
		0,60	74,6	0,20	7,27
		0,50	65,7	0,10	6,97
		0,35	48,0	0,15	2,20
		0,25	39,2	0,27	2,00
		0,15	28,7	0,57	0,08
EPC-1	PDDMA-1	0,85	89,8	0,38	0,59
		0,75	81,5	0,39	0,63
		0,60	69,4	0,40	0,91
		0,50	61,2	0,38	1,03
		0,35	49,8	0,26	2,12
		0,25	42,5	0,19	3,08
		0,15	33,6	0,14	2,54
EPC-1	PODMA-1	0,85	91,1	0,34	2,14
		0,75	83,4	0,31	2,88
		0,60	68,7	0,39	0,79
		0,50	59,0	0,44	-0,44
		0,35	46,7	0,46	-0,06
		0,25	38,1	0,54	-0,20
		0,15	28,6	0,85	-1,30

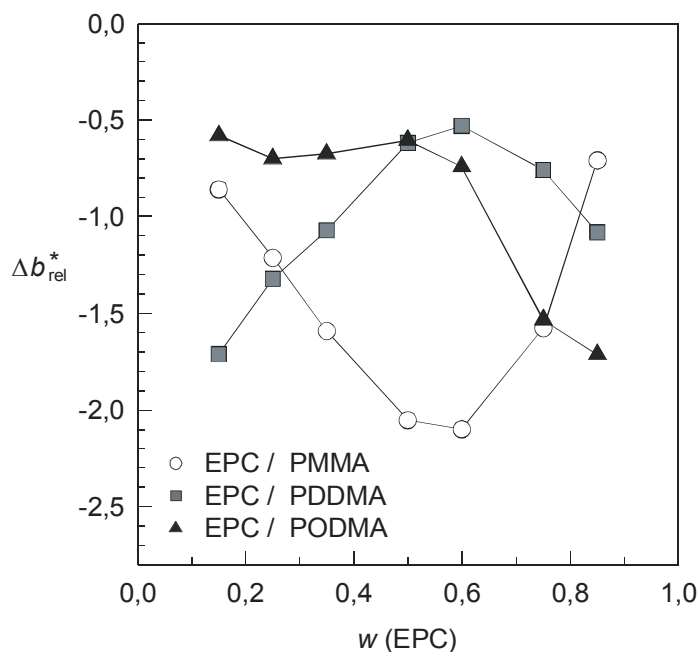
Tablica 5: Viskozimetrijski parametri međudjelovanja ($b_{12} / \text{cm}^6 \text{g}^{-2}$, $\Delta b_{\text{rel}}^* / \text{cm}^6 \text{g}^{-2}$, $\Delta b_{\text{rel}}^{**} / \text{cm}^6 \text{g}^{-2}$) za istraživane ternarne sustave; w je maseni udio polimera u mješavini. PS – polistiren, EPC – poli(etilen-ko-propilen), PMMA – poli(metil-metakrilat), PDDMA – poli(dodecil-metakrilat) i PODMA – poli(oktadecil-metakrilat)

	PS/PDDMA-2			PS/PODMA-2			PS/EPC-2		
w (PS)	b_{12}	Δb_{rel}^*	$\Delta b_{\text{rel}}^{**}$	b_{12}	Δb_{rel}^*	$\Delta b_{\text{rel}}^{**}$	b_{12}	Δb_{rel}^*	$\Delta b_{\text{rel}}^{**}$
0,25	1361	-0,45	-0,45	1852	-0,11	-0,25	1182	-0,47	-0,50
0,50	424	-0,83	-0,83	451	-0,67	-0,72	3033	-0,87	-0,88
0,75	1576	-0,37	-0,37	-1254	-1,92	-1,77	3255	-1,36	-1,34
	$b_{12}^* = 2492$		$b_{12}^{**} = 2493$	$b_{12}^* = 1368$		$b_{12}^{**} = 1629$	$b_{12}^* = 3518$		$b_{12}^{**} = 3719$
	EPC-1/PMMA			EPC-1/PDDMA-1			EPC-1/PODMA-1		
w (EPC)	b_{12}	Δb_{rel}^*	$\Delta b_{\text{rel}}^{**}$	b_{12}	Δb_{rel}^*	$\Delta b_{\text{rel}}^{**}$	b_{12}	Δb_{rel}^*	$\Delta b_{\text{rel}}^{**}$
0,15	197	-0,86	-0,92	-949	-1,71	-1,40	669	-0,58	-0,73
0,25	-298	-1,21	-1,13	-432	-1,32	-1,18	476	-0,70	-0,80
0,35	-817	-1,59	-1,34	-97	-1,07	-1,04	517	-0,68	-0,79
0,50	-1459	-2,05	-1,62	508	-0,62	-0,78	627	-0,61	-0,74
0,60	-1523	-2,10	-1,64	628	-0,53	-0,73	411	-0,74	-0,83
0,75	-798	-1,58	-1,34	322	-0,76	-0,86	-849	-1,53	-1,35
0,85	393	-0,71	-0,83	-110	-1,08	-1,05	-1132	-1,71	-1,46
	$b_{12}^* = 1386$		$b_{12}^{**} = 2369$	$b_{12}^* = 1338$		$b_{12}^{**} = 2354$	$b_{12}^* = 1594$		$b_{12}^{**} = 2441$

Bez obzira na sastav mješavine polimera, u svim se istraživanim sustavima opažaju negativne vrijednosti parametara Δb_{rel}^* i $\Delta b_{\text{rel}}^{**}$, koje upućuju na nemješljivost polimernih komponenti. Slični su zaključci dobiveni i jednostavnim termodinamičkim proračunima opisanim u prvom dijelu rasprave. No, nastavak rasprave pokazuje da se ti zaključci ne mogu jednostavno prenijeti u područje razrijeđenih polimernih otopina. S druge strane, mjerenja viskoznosti poput onih opisanih u ovom članku daju jasniju sliku o međudjelovanjima u ternarnim polimernim otopinama tipa polimer1/polimer2/otapalo.



Slika 1: Ovisnost viskozimetrijskog parametra međudjelovanja (Δb_{rel}^*) o relativnom masenom udjelu (w) polistirena (PS) u mješavinama s poli(etilen-ko-propilenom) (EPC), poli(dodecil-metakrilatom) (PDDMA) i poli(oktadecil-metakrilatom) (PODMA), u ksilenskoj otopini pri 30 °C



Slika 2: Ovisnost viskozimetrijskog parametra međudjelovanja (Δb_{rel}^*) o relativnom masenom udjelu (w) poli(etilen-ko-propilena) (EPC) u mješavinama s poli(metil-metakrilatom) (PMMA), poli(dodecil-metakrilatom) (PDDMA) i poli(oktadecil-metakrilatom) (PODMA), u ksilenskoj otopini pri 30 °C

Zaključci

U ovom su radu istražene mješljivosti polimernih mješavina EPC/PMMA, EPC/PDDMA, EPC/PODMA, EPC/PS, PS/PDDMA i PS/PODMA, kako računski, za binarne polimerne mješavine bez otapala, tako i eksperimentalno, u razrijeđenim ternarnim otopinama dvaju polimera u zajedničkom otapalu, ksilenu.

Procjena mješljivosti u binarnim polimernim mješavinama provedena je metodom strukturno-grupnih doprinosa. Metoda predviđa nemješljivost svih istraživanih sustava. Jakost odbojnih međudjelovanja raste u nizu: EPC/PODMA < EPC/PDDMA < PS/PDDMA < PS/PODMA < EPC/PMMA < PS/EPC.

Međudjelovanja u ternarnim sustavima polimer1/polimer2/ksilen pri 30 °C istraživana su metodom (kapilarne) viskozimetrije razrijeđenih polimernih otopina. Sve istraživane polimerne mješavine pokazale su negativne vrijednosti viskozimetrijskih parametara međudjelovanja (Δb_{rel}^* , $\Delta b_{\text{rel}}^{**} < 0$), kao posljedicu odbojnih međudjelovanja raznorodnih polimernih molekula. Rezultati potvrđuju termodinamičke proračune za binarne polimerne mješavine.

Vrijednosti viskozimetrijskih parametara mješljivosti, poput Δb_{12} , ovisile su o sastavu mješavine polimera. Takva koncentracijska ovisnost karakteristična je za mješavine polimera različite molekulne mase (posljedica međudjelovanja polimer – otapalo), ali je još izraženija u sustavima u kojoj se molekule jedne ili obje polimernih komponenti mogu združivati (asocirati). Postojanje molekulnog združivanja karakteristično je za poli(alikil-metakrilatne) otopine i potvrđeno je neuobičajeno velikim vrijednostima Hugginsovih konstanti, k_H .

Viskozimetrija razrijeđenih polimernih otopina potvrdila se primjerenom metodom za istraživanje molekulnih međudjelovanja u ternarnim polimernim otopinama tipa polimer1/polimer2/otapalo.

Literatura

1. Mortier, R., Orszulik, S.: *Chemistry and Technology of Lubricants*, Blackie Academic & Professional, London, 1977.

2. Ver Strate, G., Struglinski, M.J.: *Polymers as Lubricating Oil Viscosity Modifiers*, Polymeric Materials Science and Engineering, Proceedings of the ACS Division Polymeric Materials Science and Engineering, 61(1989), 252-258.
3. Shulz, D., Glass, J.: *Polymers as Rheology Modifiers*, ACS Symp. Ser. 462, New York, 1991., 256-300.
4. Jukić, A., Tomašek, Lj., Janović, Z.: *Polyolefin and Poly(alkyl methacrylate) Mixed Additives as Mineral Lubricating Oil Rheology Modifiers*, Lubrication Science 17(2005)4, 431-449.
5. Vidović, E., Sarić, K., Janović, Z.: *Copolymerization of Styrene with Dodecyl Methacrylate and Octadecyl Methacrylate*, Croatica Chem. Acta 75(2002)3, 769-782.
6. Janović, Z., Sarić, K., Sertić-Bionda, K.: *Polymerization and Polymer Properties of Some Alkylmethacrylates as Lubricating Oil Viscosity Modifiers*, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 12(1998)1, 19-24.
7. Jukić, A., Rogošić, M., Tomašek, Lj., Bolarić, I., Janović, Z.: *Viscometric Study of Miscibility and Interactions of Some Polyolefines and Poly(alkyl methacrylates) in Dilute Xylene Solutions*, Journal of Molecular Liquids 112(2004)3, 161-169.
8. Coleman, M.M., Graf, J.F., Painter, P.C.: *Specific Interactions and Miscibility of Polymer Blends*, Technomic, Lancaster, 1991.
9. Rogošić, M., Mencer, H.J.: *Prediction of Copolymer Miscibility by the Viscometric Method*, European Polymer Journal 33(1997)5, 621-630.
10. Bohdanecký, M., Kovář, J.: *Viscosity of Polymer Solutions*, Elsevier, Amsterdam, 1982.
11. Lewandowska, K., Staszewska, D.U., Bohdanecký, M.: *Huggins Viscosity Coefficient of Aqueous Solution of Poly(vinyl alcohol)*, European Polymer Journal, 37(2001)1, 25-32.
12. Cragg, L.H., Bigelow, C.C.: *The Viscosity Slope Constant k' – ternary Systems: Polymer-Polymer-Solvent*, Journal of Polymer Science, 16(1955), 177-191.
13. ten Brinke, G., Karasz, F.E., MacKnight, W.J.: *Phase Behavior in Copolymer Blends: Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) and Halogen-Substituted Styrene Copolymers*, Macromolecules 16(1983), 1827-1832.
14. Böhmer, B., Berek, D., Florián Š.: *On the Possibility of Estimating Polymer Compatibility from Viscosity Measurements of Ternary Systems Polymer-Polymer-Solvent*, European Polymer Journal 6(1970), 471-478.

UTJECAJ KOLIČINE UMREŽIVALA NA SVOJSTVA ORGANSKO-ANORGANSKIH HIBRIDNIH MATERIJALA

INFLUENCE OF CROSS-LINKING AGENT QUANTITY ON PROPERTIES OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID MATERIALS

Jelena MACAN¹, Marica IVANKOVIĆ¹, Sanja MATEČIĆ MUŠANIĆ², Hrvoje IVANKOVIĆ¹

¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb

²Brodarski institut d.o.o., Avenija V. Holjevca 20, 10020 Zagreb

Abstract: Influence of quantity of a cross-linking agent, poly(oxypropylene) diamine "Jeffamine D230", on the final properties of hybrid systems, based on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane (GLYMO) as inorganic precursor, was investigated. Preliminary investigations of these systems had shown that epoxy groups of GLYMO did not react fully with D230, so the influence of increased quantity of D230 (1 mole of -NH₂ groups per 1 mole GLYMO, double the stoichiometric ratio) on the degree of reaction of epoxy groups of GLYMO and on thermal and mechanical properties of hybrid materials was determined. Heat of epoxy ring reaction was determined by differential scanning calorimetry (DSC), and the results indicated a complete conversion of epoxy groups of GLYMO. Larger content of flexible poly(oxypropylene) chains of D230, as well as higher overall content of organic phase, lead to higher elasticity of these hybrid materials, as determined by dynamic mechanical analysis (DMA). The glass transition of hybrid materials, as determined by DSC and DMA, also shifts to lower temperatures. Thermal stability of hybrid materials was investigated by thermogravimetric analysis (TGA) in inert nitrogen atmosphere. Due to somewhat larger content of organic phase, hybrid materials with higher D230 content have smaller residual char mass, while degradation starts at somewhat lower temperatures. In all cases the effect of additional D230 is more pronounced in hybrids with higher GLYMO content.

Ključne riječi: epoksidna smola, organsko-anorganski hibridni materijali, metode toplinske analize, sol-gel

Keywords: epoxy resin, organic-inorganic hybrid materials, thermal analysis methods, sol-gel

Organsko-anorganski hibridi na osnovi epoksidne smole

Hibridni materijali, kraće hibridi, sastavljeni su od dviju ili više komponenata različitih svojstava u cilju dobivanja novih, poboljšanih uporabnih svojstava. U literaturi se hibridnim materijalima većinom nazivaju organsko-anorganski kompozitni materijali u kojima bar jedna faza nanometarskih dimenzija nastaje *in situ*, za razliku od nanokompozita koji se pripremaju umiješavanjem unaprijed pripremljenog punila. Time se izbjegavaju problemi postizanja potpunog raspršenja punila i njegove jednolike raspodjele koji otežavaju pripremu istinskih nanokompozita. Postizanjem nanometarske razine dodira među fazama dolazi do sinergijskog djelovanja među njima zahvaljujući velikoj međufaznoj površini,^{1,2} čime se dobivaju znatno drukčija svojstva nego kod klasičnih kompozita.³ Kod organsko-anorganskih hibrida nastoji se kombinirati elastičnost i žilavost organskih polimera s tvrdoćom i toplinskom postojanošću keramičkih materijala. Za njihovu pripremu vrlo često rabi se niskotemperaturni sol-gel postupak koji svojom prilagodljivošću omogućuje oblikovanje raznolikih novih materijala.⁴⁻¹¹ Struktura i svojstva gotovog hibridnog materijala određena su reakcijskim uvjetima, od odabira i omjera prethodnih materijala, preko slijeda reakcija anorganskog i organskog umreživanja do temperatura pri kojima se te reakcije odvijaju.²

Većina dosadašnjih istraživanja hibrida na osnovi epoksidne smole rabila je tetraetoksisilan, Si(OCH₃)₄,^{10,12-15} kao polaznu tvar za anorgansku fazu, no time se ne dobivaju kovalentne veze među organskom i anorganskom fazom. Postojanje kovalentne veze među fazama dodatno pojačava interakciju među njima, čime se poboljšavaju mehanička svojstva hibrida.¹⁰ Da bi se pripravili takvi hibridni materijali najčešće se rabe organski modificirani silicijski alkoksidi, koji sadrže kovalentnu Si-C vezu

koja je otporna na hidrolizu, te ne reagira prilikom sol-gel postupka.¹⁶ Kod epoksidnih hibrida se stoga rabe modificirani silani s aaminskom¹⁷⁻¹⁹ ili epoksidnom²⁰⁻²² skupinom.

U ovom radu pripremljeni su organsko-anorganski hibridi iz diglicidil etera bisfenola A (DGEBA) i modificiranog silana s epoksidnom skupinom, 3-glicidiloksipropiltrimetoksisilana (GLYMO), uz poli(oksipropilen)diamin «Jeffamine D230» kao umreživalo. Prethodno su proučavana njihova svojstva, kinetika umreživanja organske faze, te kinetika degradacije.²³⁻²⁵

Priprava i karakterizacija hibridnih sustava

Pripremljeni su hibridni sustavi različitih masenih omjera GLYMO : DGEBA (tablica 1). Nakon 90 minuta homogeniziranja pri sobnoj temperaturi dodano je umreživalo D230 u stehiometrijskoj količini prema udjelu DGEBA, te u stehiometrijskoj i dvostrukoj stehiometrijskoj količini prema udjelu GLYMO-a, pošto je prethodno istraživanje pokazalo da epoksidna skupina GLYMO-a reagira samo s primarnim aminom D230. Nakon dodatka umreživala sustav je homogeniziran još 60 minuta prije karakterizacije razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) u neizotermnim uvjetima brzinom zagrijavanja od 10 °C/min u temperaturnom rasponu 25 – 250 °C. Smjese su zatim izliven u kalupe i očvršćivane 24 h pri sobnoj temperaturi te dodatnih 24 h pri 120 °C. Za usporedbu priređen je i nemodificirani sustav iz DGEBA i stehiometrijske količine D230, te hibridni sustav samo iz GLYMO-a i D230, uz jednak postupak priprave.

Tablica 1: Sastav i oznake pripremljenih sustava

Oznaka sustava	Maseni omjer GLYMO : DGEBA	Količina D230
Epoxy	0 : 1	$0,30 \cdot m$ (DGEBA)
G1E2 G1E2J2	1 : 2	$0,30 \cdot m$ (DGEBA) + $0,24 \cdot m$ (GLYMO) $0,30 \cdot m$ (DGEBA) + $0,48 \cdot m$ (GLYMO)
G1E1 G1E1J2	1 : 1	$0,30 \cdot m$ (DGEBA) + $0,24 \cdot m$ (GLYMO) $0,30 \cdot m$ (DGEBA) + $0,48 \cdot m$ (GLYMO)
G2E1 G2E1J2	2 : 1	$0,30 \cdot m$ (DGEBA) + $0,24 \cdot m$ (GLYMO) $0,30 \cdot m$ (DGEBA) + $0,48 \cdot m$ (GLYMO)
G1E0 G1E0J2	1 : 0	$0,24 \cdot m$ (GLYMO) $0,48 \cdot m$ (GLYMO)

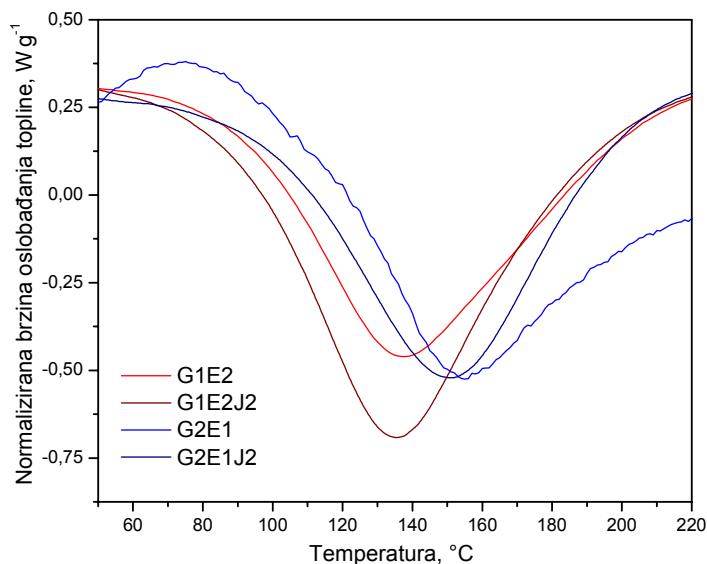
Tako pripremljeni materijali karakterizirani su dinamičkom mehaničkom analizom (DMA) brzinom zagrijavanja od 5° C/min u temperaturnom rasponu od –100 do 200 °C uz amplitudu od 0,2 mm i stalnu frekvenciju od 1 Hz. Staklište (temperatura staklastog prijelaza) određivano je i DSC-om, zagrijavanjem ispitnog uzorka brzinom od 10 °C/min od sobne temperature do 200 °C radi brisanja njegove toplinske prošlosti, hlađenjem brzinom od 10 °C/min do 0 °C i ponovnim zagrijavanjem do 200 °C. Toplinska postojanost ispitivana je termogravimetrijskom analizom (TGA) u inertnoj dušikovoj atmosferi, zagrijavanjem brzinom od 10 °C/min od sobne temperature do 1000 °C.

Rezultati i rasprava

Kako je i očekivano, toplina reakcije otvaranja epoksidnih skupina aminom (tablica 2) odgovara teorijskoj vrijednosti od ~110 kJ/mol, što ukazuje da je dodatkom dvostruke količine D230 došlo do njihove potpune reakcije, osim kod hibrida G1E0J2 za kojega se pretpostavlja da prisutnost guste anorganske mreže djeluje kao sterička zapreka potpunom umreženju organske faze.²³ Veći udio aaminskih skupina također povećava najveću brzinu reakcije i pomiče je prema nešto nižim temperaturama, što se može vidjeti iz slike 1.

Tablica 2: Temperatura najveće brzine reakcije ($\mathcal{G}_{\max}$), ukupna toplina reakcije (ΔH) i staklišta određena DSC i DMA metodama ($\mathcal{G}_{\text{g,DSC}}$, $\mathcal{G}_{\text{g,DMA}}$)

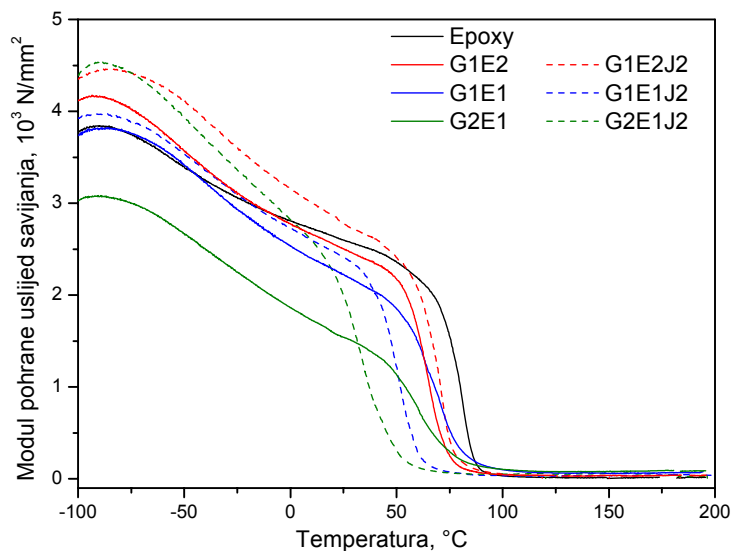
Sustav	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$T_{\text{g,DSC}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{g,DMA}} / ^\circ\text{C}$
Epoxy	127	110,6	89	81
G1E2 / G1E2J2	138 / 135	86,8 / 114,7	85 / 75	66 / 71
G1E1 / G1E1J2	145 / 144	66,6 / 107,6	82 / 59	70 / 51
G2E1 / G2E1J2	155 / 151	70,7 / 104,8	72 / 51	60 / 34
G1E0 / G1E0J2	177 / 173	52,7 / 86,8	-- / 24	-- / --



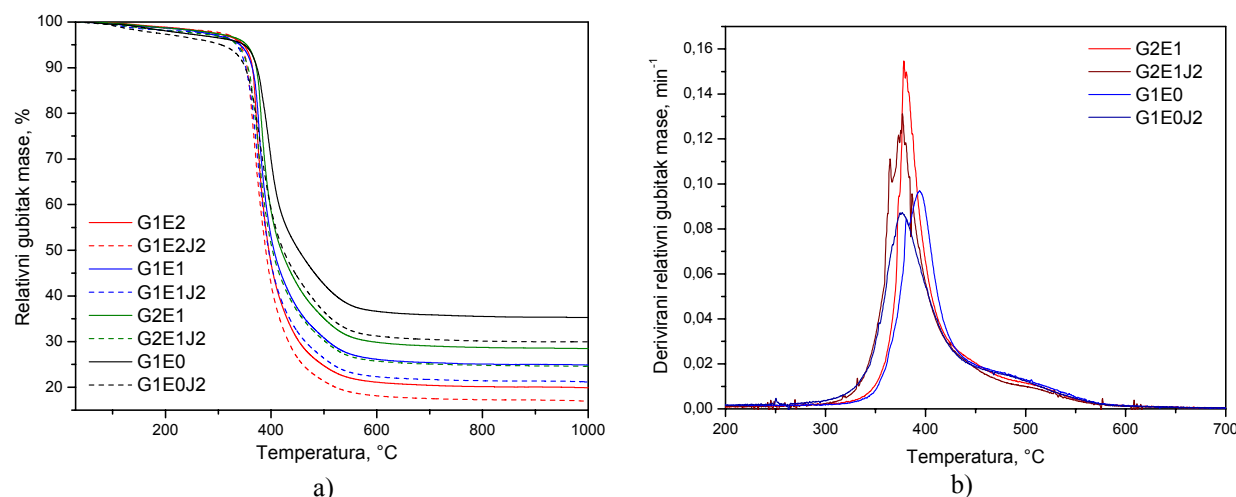
Slika 1: DSC krivulje reakcije otvaranja epoksidnih prstena za navedene sustave

Veći udio organske faze, posebice pokretljivih oksipropilenskih lanaca, djeluje na povišenje elastičnog modula pohrane uslijed savijanja, E' , hibridnih materijala, kao što je prikazano na slici 2. Najznatniji utjecaj je na hibridne materijale s većim udjelom GLYMO-a, posebice na G2E1J2. Sustave G1E0 i G1E0J2 nije bilo moguće karakterizirati ovom metodom zbog njihove prevelike krutosti. Staklasti prijelazi (određeni iz maksimuma krivulje modula gubitka uslijed savijanja) povećanjem udjela D230 postaju izraženiji, ali se zbog većeg udjela oksipropilenskih lanaca u pravilu pomiču na niže temperature (tablica 2). U oba slučaja pronađen je samo jedan staklasti prijelaz što ukazuje na istinsku homogenost ovih hibridnih materijala. Razlika u temperaturama staklastih prijelaza određenima dvjema različitim metodama (DSC i DMA) možda je uzrokovana većom osjetljivošću DMA na pokretljivost kraćih segmenata.²⁶

Zbog nešto većeg sadržaja organske faze, hibridi s većim sadržajem D230 imaju manji konačni udio pepela (slika 3 a), no sam mehanizam degradacije se ne mijenja znatnije (slika 3 b) osim što reakcija počinje pri nešto nižim temperaturama.



Slika 2: DMA krivulje ovisnosti modula pohrane uslijed savijanja o temperaturi za navedene sustave



Slika 3: Termogravimetrijske (a) i derivirane termogravimetrijske krivulje (b) za navedene sustave u dušikovoj atmosferi

Također, zbog nižeg udjela anorganske faze i gustoća anorganske mreže je manja te je olakšan izlazak plinovitih produkata degradacije, tako da je udio ugljikove čađe (izračunat kao razlika postotka pepela eksperimentalno dobivenog iz TGA krivulje pri 1000 °C i teorijskog udjela SiO₂ u hibridnom materijalu, tablica 3) za prosječno 3,13 % niži kod hibrida s povećanim udjelom D230. Kako pepeo služi kao prepreka difuziji produkata degradacije, smanjenje njegove ukupne količine negativno djeluje na toplinsku postojanost hibridnih materijala.

Tablica 3: Maseni udio pepela pri 1000 °C određen TGA metodom, w (ostatak), teorijski udio SiO₂, w (SiO₂), i izračunati udio ugljikove čađe, w (C), za ispitivane sustave; te razlika udjela ugljikove čađe između sustava sa stehiometrijskim i povećanim udjelom D230, Δw (C)

Sustav	w (ostatak), %	w (SiO ₂), %	w (C), % [w (ostatak) - w (SiO ₂)]	Δw (C), % [w (C, X) - w (C, XJ2)]
G1E2 / G1E2J2	19,89 / 16,90	6,72 / 6,65	13,17 / 10,25	2,92
G1E1 / G1E1J2	24,88 / 21,15	10,14 / 9,76	14,74 / 11,39	3,35
G2E1 / G2E1J2	28,47 / 24,55	13,59 / 12,75	14,88 / 11,80	3,08
G1E0 / G1E0J2	35,31 / 29,97	20,54 / 18,36	14,77 / 11,61	3,16

Zaključci

Pripremljeni su organsko-anorganski hibridni materijali na osnovi epoksidne smole i 3-glicidiloksipropiltrimetoksisilana (GLYMO) kao anorganske polazne tvari. Ispitivan je utjecaj povećane količine aminskog umreživala «Jeffamine D230» na reakciju otvaranja epoksidnog prstena GLYMO-a razlikovnom pretražnom kalorimetrijom i ustanovljeno je da dolazi do potpune konverzije osim kod sustava pripremljenog isključivo iz GLYMO-a i D230 gdje gusta anorganska mreža sputava slobodno kretanje organskih lanaca.

Mehanička i toplinska svojstva tako pripremljenih hibridnih materijala ispitivana su razlikovnom pretražnom kalorimetrijom, dinamičkom mehaničkom analizom i termogravimetrijskom analizom. Pokazalo se da povećani udio D230, a time i veći ukupni udio organske faze, povećavaju elastičnost gotovih hibridnih materijala uz snižavanje staklišta. Toplinska postojanost se pak smanjuje, pomicanjem degradacije na niže temperature i smanjenjem ukupne količine pepela. Potrebno je dodatno modificiranje ovih sustava da bi se postigao optimalan odnos svojstava.

Literatura

1. Schubert, U. *et al.*: *Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides*, Chemistry of Materials 7 (1995) 2010-2027.
2. Judeinstein, P., Sanchez, C.: *Hybrid Organic-Inorganic Materials: A Land of Multidisciplinarity*, Journal of Materials Chemistry 6 (1996) 511-525.
3. Yoldas, B. E.: *Technological Significance of Sol-Gel Process and Process-Induced Variations in Sol-Gel Materials and Coatings*, Journal of Sol-Gel Science and technology 1 (1993) 65-77.
4. Novak, B. M.: *Hybrid Nanocomposite Materials - Between Inorganic Glasses And Organic Polymers*, Advanced Materials 5 (1993) 422-433.
5. Girard-Reydet, E. *et al.*: *In Situ Polymerization of Tetraethoxysilane in Poly(vinyl acetate)*, Macromolecular Chemistry and Physics, 195 (1994) 149-158.
6. Wen, J. Y., Mark, J. E.: *Synthesis, Structure, and Properties of Poly(dimethylsiloxane) Networks Reinforced by In Situ-Precipitated Silica-Titania, Silica-Zirconia, and Silica-Alumina Mixed Oxides*, Journal of Applied Polymer Science, 58 (1995) 1135-1145.
7. Jackson, C. L. *et al.*: *Synthesis of Hybrid Organic-Inorganic Materials from Interpenetrating Polymer Network Chemistry*, Chemistry of Materials, 8 (1996) 727-733.
8. Ahmad, Z. *et al.*: *Preparation and Properties of Hybrid Organic-Inorganic Composites Prepared from Poly(phenylene terephthalamide) and Titania*, Polymer, 38 (1997) 4523-4529.
9. McCarthy, D. W. *et al.*: *Synthesis, Structure, and Properties of Hybrid Organic-Inorganic Composites Based on Polysiloxanes. I. Poly(Dimethylsiloxane) Elastomers Containing Silica*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 36 (1998) 1167-1189.
10. Matějka, L. *et al.*: *Reinforcement of Crosslinked Rubbery Epoxies by In-Situ Formed Silica*, Polymer 41 (2000) 1449-1459.
11. W. Zhou, *et al.*: *Toughening of a High-Temperature Polymer by the Sol-Gel, In Situ Generation of a Rubbery Silica-Siloxane Phase*, Journal of Applied Polymer Science, 79 (2001) 2326-2330.
12. Matějka, L. *et al.*: *Structure Evolution in Epoxy-Silica Hybrids: Sol-Gel Process*, Journal of Non-Crystalline Solids 226 (1998) 114-121.
13. Ivanković, M. *et al.*: *Priprava i karakterizacija epoksi-aminskih i SiO₂ interpenetriranih mreža*, Polimeri 20 (1999) 210-216.
14. Ivanković, M. *et al.*: *Priprava organsko-anorganskih hibrida epoksid/SiO₂ sol-gel procesom*, Polimeri 23 (2002) 5-9.
15. Matějka, L. *et al.*: *Formation and Structure of the Epoxy-Silica Hybrids*, Polymer 40 (1999) 171-181.
16. Wojcik, A. B., Klein, L. C.: *Organic-Inorganic Gels Based on Silica and Multifunctional Acrylates*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 2 (1994) 115-120.
17. Serier, A. *et al.*: *Reactions in Aminosilane-Epoxy Prepolymer Systems. I. Kinetics of Epoxy-Amine Reactions*, Journal of Polymer Science Part A - Polymer Chemistry 29 (1991) 209-218.
18. Serier, A. *et al.*: *Reactions in Aminosilane-Epoxy Prepolymer Systems. II. Reactions of Alkoxysilane Groups With or Without the Presence of Water*, Journal of Polymer Science Part A - Polymer Chemistry 29 (1991) 1125-1131.
19. Mascia, L., Tang, T.: *Ceramers Based on Crosslinked Epoxy Resins-Silica Hybrids: Low Surface Energy Systems*, Journal of Sol-Gel Science & Technology 13 (1998) 405-408.
20. Mauri, A. N. *et al.*: *Neat and Silica-Enriched Polysilsesquioxanes in Dispersed Media*, Macromolecular Symposia 151 (2000) 331-340.
21. Ochi, M. *et al.*: *Phase Structure and Mechanical and Adhesion Properties of Epoxy/Silica Hybrids*, Polymer 42 (2001) 5151-5158.
22. Ochi, M., Takahashi, R.: *Phase Structure and Thermomechanical Properties of Primary and Tertiary Amine-Cured Epoxy/Silica Hybrids*, Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics 39 (2001) 1071-1084.
23. Macan, J. *et al.*: *Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Hybrids Based on Epoxy Resin and 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilane*, Journal of Applied Polymer Science 92 (2004) 498-505.
24. Macan, J. *et al.*: *Study of Cure Kinetics of Epoxy-Silica Organic-Inorganic Hybrid Materials*, Thermochimica Acta 414 (2004) 219-225.
25. Macan, J. *et al.*: *Thermal Degradation of Epoxy-Silica Organic-Inorganic Hybrid Materials*, Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 122-127.
26. Kilburn, D. *et al.*: *Free Volume and Glass Transition in Ethylene/1-Octene Copolymers: Positron Lifetime Studies and Dynamic Mechanical Analysis*, Polymer 43 (2002) 6973-6983.

SUSPENZIJSKI POLI(VINIL-KLORID) I RIZICI NJEGOVE PROIZVODNJE

SUSPENSION GRADE POLY(VINYL CHLORIDE) AND HAZARDS OF ITS PRODUCTION

Tonka KOVAČIĆ, Branka ANDRIČIĆ

Zavod za organsku kemijsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, Teslina 10/V

Sažetak: Poli(vinil klorid) (PVC) je najstariji i više od 70 godina jedan od najvažnijih polimera na kojeg otpada oko 20 % ukupne svjetske proizvodnje polimera. Usprkos svim tehničkim i gospodarskim problemima vezanim za proizvodnju PVC-a, prigovorima zaštitara okoliša i prirode o rizičnosti proizvodnje i uporabe PVC-a, i općenito opasnosti klorne kemije za okoliš, godišnja proizvodnja PVC-a u svijetu raste više od 4 %. PVC se proizvodi polimerizacijom vinil-klorida (VC) slobodno-radikalnim procesima u suspenziji, emulziji ili u masi. Na svjetskoj razini, 80 % PVC-a proizvodi se suspenzijskom polimerizacijom, 12 % emulzijskom, a 8 % polimerizacijom u masi. U suspenzijskom postupku monomer, ukapljeni vinil-klorid, mehanički se dispergira u vodi i polimerizira pomoću u monomeru topljivog inicijatora, uz dodatak zaštitnog koloida. Proces je diskontinuiran, a provodi se u zatvorenom sustavu. S ekološkog gledišta, suvremena suspenzijska polimerizacija opterećena je relativno malim brojem problema, od kojih je najveći kancerogenost monomera, vinil-klorida, objavljena 1973. Ubrzo, alarmiranjem svjetske javnosti, te angažiranjem tehnologa, liječnika i znanstvenika pronađena su rješenja kojima je uklonjena opasnost od emisije monomera tijekom tehnološkog procesa, izloženost radnika kancerogenom VC-u, kao i opasnost od visoke koncentracije ostatnog monomera u polimerizatu. Definirane su maksimalne dopuštene koncentracije VC-a. Suvremeni postupak proizvodnje, uz otplinjavanje i rekuperaciju neizreagiranog vinil-klorida, demonomerizaciju polimerne suspenzije i obradu otpadnih voda te dobru kontrolu proizvodnog procesa, omogućava siguran rad postrojenja i uporabu PVC-a u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji te za medicinske potrebe.

Abstract: Poly(vinyl chloride) (PVC) has been, for more than 70 years, one of the most important polymers, with a worldwide capacity of about 20 % of the total plastic production. Despite all technical and economical problems on the production of PVC and all public discussions of the ecology and the environmental dangers and hazards of PVC production and usage, and chlorine chemistry (in general), PVC production worldwide grows at a rate of more than 4 % per year. PVC obtains by free-radical polymerizations of vinyl chloride (VC) in suspension, emulsion or in bulk. Worldwide, 80 % of total PVC production is obtained by suspension polymerization, 20 % by emulsion polymerization and 8 % by bulk polymerization. In suspension polymerization the monomer, liquid VC, is mechanically dispersed in water and polymerized by monomer-soluble initiator in the presence of protective colloid. The process is carried out in batch reactor, in closed system. From the environmental viewpoint, modern suspension polymerization is strained with relatively small amount of problems. Among them, the most important is the monomer cancerogenity, as published in 1973. Very soon, the technologists, physicians and scientists are engaged and new technological solutions were found, which eliminates monomer emission during technological process, exposure of workers to VC as well as the danger of high residual monomer concentration in the polymer. The maximum allowed concentrations of VC were also defined. Modern technology, using degassing and recovery of excess vinyl chloride, demonomerization of polymer suspension, waste water treatment and good process control, enable safe plant running and use of PVC in food and pharmaceutical industry and medicine.

Ključne riječi: Ekološki rizici, poli(vinil-klorid), suspenzijska polimerizacija

Key words: Environmental hazards, poly(vinyl chloride), suspension polymerization

Uvod

Poli(vinil-klorid) (PVC) je najstariji i više od 70 godina jedan od najvažnijih polimera s kapacitetom oko 20 % ukupne svjetske proizvodnje polimera. Industrijska proizvodnja PVC-a započela je 1927. godine s kopolimerima vinil-klorida (VC) i vinil-acetata, vinil-etera te akrilnih estera. Prva industrijska homopolimerizacija VC provedena je 1937. u SAD u Union Carbideu i u Njemačkoj u IG-Farbenu, s

godišnjom proizvodnjom od samo par stotina tona. Rast proizvodnje i potrošnje PVC-a u svijetu naveden je u tablici 1.

Tablica 1: Proizvodni kapaciteti i potrošnja PVC-a u svijetu

Godina	Kapacitet /10 ⁶ t	Potrošnja /10 ⁶ t
1939.		0,001
1950.		0,220
1960.	2,0	1,1
1970.	7,0	6,6
1980.	18,0	11,0
1993.	24,7	19,2
1998.	27,7	24,0
2000.	31,0	25,7
2002.	33,5	27,4

Niz godina PVC je bio najvažniji polimerni materijal, ali nakon brzog rasta proizvodnje poliolefina u drugoj polovici 20. stoljeća, PVC je drugi po volumenu potrošnje, iza poliolefina i ispred stirena. Usprkos svim tehničkim i gospodarskim problemima, svim ekološkim raspravama javnosti o rizičnosti proizvodnje i uporabe PVC-a, i općenito opasnosti klorne kemije za okoliš, godišnja proizvodnja PVC-a u svijetu raste više od 4 %. Potrošnja PVC-a u odnosu na druge polimere i godišnji porast potrošnje najvažnijih polimera prikazan je u tablici 2.

Tablica 2: Potrošnja plastike u svijetu u 2000. god. i povećanje potrošnje od 1999.

Polimer	Potrošnja /10 ⁶ t
Polietilen vrlo niske gustoće	29,4 (+4,7 %)
Polietilen visoke gustoće	21,6 (+4,5 %)
Polipropilen	27,7 (+5,4 %)
Poli(vinil-klorid)	25,7 (+4,3 %)
Polistiren (i ekspanzirani polistiren)	13,4 (+5,5 %)
Ostala plastika	31,6 (+5,5 %)

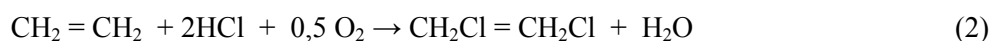
PVC nije samo masovni polimer široke primjene, nego je i bitno pridonio razvoju polimerijskih znanosti. Primjerice, prvi inicijatori slobodno-radikalne polimerizacije, peroksidi, otkriveni su 1915. tijekom prvih eksperimenata na polimerizaciji VC-a. Heterogena polimerizacija razvijena je na PVC-u, kao primjeru polimera netopljivog u svom monomeru. Stabilizacija PVC-a, izuzetno osjetljivog na toplinu, postala je primjerom stabilizacije i mnogih drugih polimera. Konačno, mnogi ekološki problemi s plastikom i rezerviranost javnosti prema klornoj kemiji rješavaju se najprije upravo na PVC-u.

Proizvodnja poli(vinil-klorida)

Dobivanje VC-a

PVC se dobiva polimerizacijom VC-a. Tradicionalno, VC se dobiva iz etilena dvostupanjskim procesom. Prvi stupanj, sinteza etilen-diklorida može se ostvariti izravnim kloriranjem etilena klorom ili oksikloriranjem etilena kloridnom kiselinom. Drugi stupanj je kreiranje etilen-diklorida do vinil-klorida, (jednadžbe 1-3). Nusprodukt kreiranja, kloridna kiselina vraća se u proces oksikloriranja. VC je plin pri sobnoj temperaturi i normalnom tlaku te se ukapljuje prije transporta do proizvođača PVC-a. Idealna rješenja su cjelovito, integrirano postrojenje počevši od etilena i klora (iz NaCl-a), preko VC-a do PVC-a, iako se u svijetu proizvodnja ostvaruje kroz različite razine integracije.

1. stupanj



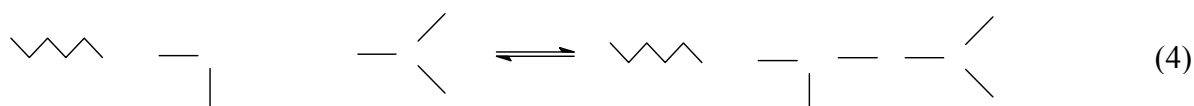
2.stupanj (krekiranje)



Polimerizacija VC-a

Polimerizacija vinil klorida u PVC odvija se slobodno-radikalnim procesima u suspenziji, emulziji ili u masi. Slobodno radikalna polimerizacija VC-a strogo je određena prijenosom rasta lanca na monomer. Zbog toga je molekularna masa polimera neovisna o koncentraciji inicijatora, a kontrolirana je uglavnom temperaturom procesa. Stoga su, u cilju bolje kontrole procesa polimerizacije napravljena brojna istraživanja polimerizacije VC-a ionskim inicijatorima kao i metalnim, Ziglerovim ili metalocenskim katalizatorima, ali nisu rezultirala sintezom tehnički korisnog polimerizata.¹

Noviji put utjecanja na polimerizacijski proces je slobodno radikalna polimerizacija kontrolirana stabilnim nitroksil-radikalom koji se dodaje na početku ili tijekom polimerizacije zajedno s uobičajenim slobodno radikalnim inicijatorom polimerizacije i koji kao mirujući (neaktivni) radikal čini krajnu skupinu lanca (jednadžba 4).² To ograničava broj stupnjeva prijenosa rasta lanca na monomer i rezultira višom molekulnom masom i užom raspodjelom molekulnih masa, a molekularna masa nije uvjetovana temperaturom polimerizacije. Proces je također pogodan za stvaranje nove arhitekture PVC lanca tipa blok i cijepljenoga kopolimera, koja se ne može postići standardnim slobodno radikalnim procesima. Takvi strukturno novi polimeri mogu biti kompatibilizatori nemješljivih PVC-mješavina i mogu poboljšati svojstva PVC materijala na njegovom putu od masovnog do konstrukcijskoga plastičnog materijala.



Suspenzijska polimerizacija

Najvažniji postupak polimerizacije PVC-a je suspenzijski postupak kojim se na svjetskoj razini proizvodi 80 % PVC-a. Emulzijskom polimerizacijom proizvodi se 12 %, a polimerizacijom u masi 8 % PVC-a. Svojstva PVC polimerizata ovise o postupku polimerizacije.

Suspenzijski PVC dobiva se diskontinuiranim postupkom polimerizacije, u velikim reaktorima (150 – 200 m³) u zatvorenom proizvodnom sustavu. Monomer, ukapljeni vinil-klorid (smjesa svježeg i rekuperiranog monomera), dispergira se u demineraliziranoj vodi i polimerizira pomoću inicijatora topljivog u monomeru, uz dodatak zaštitnog koloida (sredstva za održavanje stabilnosti suspenzije tj. spriječavanje sljepljivanja granula), prema jednoj od mogućih receptura (tablica 3).

Količine komponenata variraju ovisno o tipu PVC-a, veličini reaktora, tipu postrojenja itd. Ciklus proizvodnje započinje čišćenjem reaktora, nanošenjem zaštitnog premaza na stijenke reaktora te šaržiranjem polaznih sastojaka određenim redoslijedom, uz miješanje.³⁻⁵ Tijekom reakcije reakcijska smjesa je uvijek pod tlakom tako da se VC zadrži u kapljevitom stanju i spriječi njegova emisija u radnu sredinu. Monomer se intenzivnim miješanjem dispergira u vodenoj sredini. Reakcija polimerizacije započinje raspadom inicijatora, a zbiva se unutar kapljica monomera u kojima je otopljen inicijator.

Tablica 3: Receptura za suspenzijsku polimerizaciju VC-a

Komponenta	Dijelovi
VC	100
Voda	90 – 130
Zaštitni koloid	0,05 – 0,15
Inicijator	0,03 – 0,08

Reakcijska se smjesa zagrijavanjem dovede do temperature reakcije. Reakcija polimerizacije je egzotermna. Proces se vodi izotermno pa se temperatura procesa kontrolira prenošenjem topline na rashladni medij, vodu, preko plašta reaktora i dodatnih rashladnih površina (u završnom stupnju reakcije). Jedna od osobitosti polimerizacije VC-a je nagli porast brzine reakcije pri kraju procesa, što je popraćeno porastom temperature reakcijske smjese. Brzina reakcije maksimalna je pri konverziji VC-a od 70 – 75 %, pri čemu se količina oslobođene topline udvostručuje. To zahtjeva ugradnju povratnog hladnjaka pri vrhu reaktora ili cilindričnih rashladnih tijela unutar reaktora. Proces se vodi pri 50 – 70 °C i pri tlaku oko 0,7 MPa. Polimerizacija traje 5 – 8 sati. Reakcija polimerizacije prekida se u najpovoljnijem trenutku dodatkom inhibitora. U praksi se to obično radi pri oko 80 %-tnoj pretvorbi monomera u polimer. Kraj reakcije određuje se po padu tlaka u reakcijskom sistemu ili računanjem stupnja konverzije. Ovisno o visini reaktora, šarža sadrži od 10 - 50 tona PVC-a.

Stvaranje obloge polimera na unutrašnjim stjenkama reaktora pogoršava kakvoću proizvoda i smanjuje toplinsku prolaznost napredovanjem reakcije. Zato se unutrašnje, elektropolirane površine reaktora oblože prije polimerizacije filmom zaštitnog premaza pa je moguće provesti veći broj ciklusa bez mehaničkog, potpuno automatiziranog, čišćenja reaktora.

Neizreagirani vinil-klorid otplinjava se u jedinicu rekuperacije. Plin se nakon komprimiranja ukapljuje, skladišti u spremnicima rekuperiranog VC-a i ponovo vraća u proces. Neukapljeni inertni plinovi oslobađaju se od VC-a prolazom kroz adsorpcijsko-desorpcijsku jedinicu i ispuštaju u atmosferu.

Polimerna suspenzija odvodi se u spremnik za skladištenje suspenzije a zatim se kontinuirano, protustrujno vodenom pari, uvodi u kolonu za demonomerizaciju. Desorbirani VC pridodaje se glavnom toku VC-a, a demonomerizirana suspenzija skladišti u spremnicima za homogenizaciju suspenzije. Nakon centrifugiranja, PVC s oko 25 % vlage suši se strujom vrućeg zraka u sušioniku. Osušeni proizvod se u ciklonima odjeljuje od zraka, prosijava, pneumatskim transportom skladišti u silosima i pakira u vreće. Otpadna voda se ili reciklira ili odvodi u postrojenje za obradu otpadne vode.

Zahtjevi suvremene proizvodnje PVC-a su ulaganje u održive proizvodne postupke i podizanje ekonomičnosti proizvodnje toga u biti jeftinog polimera

Rizici suspenzijske polimerizacije

S gledišta zaštite okoliša i prirode, suvremena suspenzijska polimerizacija opterećena je relativno malim brojem problema, od kojih je najveći kancerogenost monomera, vinil-klorida, objavljena sedamdesetih godina prošloga stoljeća. Ubrzo, alarmiranjem svjetske javnosti, te angažiranjem tehnologa, liječnika i znanstvenika pronađena su proizvodna rješenja kojima se uklanja opasnost od emisije monomera tijekom tehnološkog procesa, izloženost radnika kancerogenom VC-u, kao i opasnost od visoke koncentracije ostatnoga monomera u polimerizatu. Definirane su dopuštene, maksimalne koncentracije VC-a u atmosferi i PVC-proizvodima.

Danas se u suvremenom tehnološkom procesu polimerizacije, u cilju uklanjanja opasnosti od toksičnog monomera, koriste različiti uređaji, operacije i procesi od kojih se navode najvažniji.

- Vođenje procesa u zatvorenom sustavu: uvođenjem postupka "čistih stijenci" reaktora, sustava visokotlačnog ispiranja i poboljšanih receptura, proizvodnja se ostvaruje u zatvorenom sustavu što umanjuje problem izloženosti radnika VC-u. Reaktor se otvara za čišćenje tek jednom nakon nekoliko stotina šarži.
- Sustav velikih reaktora s računalom vođenim procesom: razvojem tehnike velikih reaktora s računalom vođenim procesom ostvarena je visoka proizvodnost polimerizacijskog reaktora, ali i visok stupanj sigurnosti proizvodnje i zaštite okoliša i očuvanja zdravlja.
- Uređaji za održavanje pretlaka u reaktoru: kontroliraju ispusni ventil na spremniku monomera i tako sprječavaju emisiju monomera u atmosferu, odnosno izloženost radnika parama monomera.
- Dobra kontrola proizvodnog procesa:

- najvažniji kontrolirani parametri su temperatura, tlak i miješanje.
- Djelotvoran proces otplinjavanja i obnavljanja neizreagiranog VC-a
- Demonomerizacija PVC-a:
izvodi se vodenom parom u kontinuiranoj koloni, protustrujno. Temperatura u koloni je viša od staklišta PVC-a što omogućava bržu demonomerizaciju. Dok polimer na izlasku iz reaktora sadrži oko 3 masena udjela monomera, na izlasku iz kolone za demonomerizaciju sadrži samo nekoliko dijelova VC-a na milijun dijelova PVC-a (<10 ppm). Veći dio i tog malog ostatka ukloni se tijekom operacije sušenja polimerizata. U konačnici, sadržaj ostatnog monomera u PVC proizvodu manji je od 1 ppm (1g VC-a po 1 toni PVC-a) što omogućuje primjenu PVC-a u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji te za medicinske potrebe.

Uz uobičajene sigurnosne uređaje, izvedbu postrojenja i mjere opreza postiže se optimalna sigurnost u radu postrojenja. Izvanredne situacije mogu nastati kao posljedica kvara i oštećenja na sistemu hlađenja i miješanja ili oboje. U takvim slučajevima treba spriječiti gubitak kontrole nad reakcijom, jer porast temperature i tlaka mogu dovesti do eksplozije, a može se postupiti dvojako:

- prisilni prekid reakcije primjenjuje se u slučaju prestanka miješanja ili potpunog ispada električne energije. Na dnu reaktora uvodi se plinoviti inhibitor, koji se mjehuranjem trenutačno izmiješa sa sadržajem reaktora i kemijski inhibira reakciju.
- prisilnom otplinjavanju pribjegava se u slučaju kvara na rashladnom sistemu. Pri nekontroliranom porastu temperature otvara se ventil na vrhu reaktora i plinska faza otplinjava iz reaktora u spremnik ili kondenzator. Pri otplinjavanju mora se spriječiti izlaženje polimerizata iz reaktora.

S ekološkog gledišta drugi potencijalni problem u proizvodnji PVC-a je moguće istjecanje PVC praha s efluentom iz centrifuge i praonika ili propuštanje cjevovoda. Stoga se svi ispusti iz postrojenja koji bi mogli sadržavati PVC trebaju usmjeriti u taložnike na obradu flokulacijom.

Otpadne vode iz postrojenja za proizvodnju PVC-a mogu sadržavati zaostali monomer, zaštitni koloid i čestice PVC-a. Obrada otpadnih voda uključuje desorpciju VC-a u protustrujnoj "stripping" koloni te uobičajene fizičko-kemijske postupke, primjerice flokulaciju i bistrenje. Emisija sitnih čestica iz sušionika minimira se ciklonima projektiranim temeljem brzine strujanja zraka.

PVC materijal

PVC tvorevine uz polimerizat sadržavaju različite vrste i različite količine dodataka. Naime, posebnost PVC-a je mogućnost modifikacije njegovih toplinskih, mehaničkih, reoloških i drugih svojstava, što se postiže različitim dodatcima, a najvažniji su navedeni u tablici 4.

Tijekom godina uporabe PVC-a u svijetu se, pa tako i u nas, zbog vrlo velike potrošnje PVC tvorevina, raspravlja na stručnim, ali i na nestručnim razinama o utjecaju dodataka u PVC-u, posebice ftalatnih omekšavala i spojeva teških metala, na zdravlje čovjeka. Veliki je broj studija kojima je praćena svaka moguća opasnost od različitih dodataka.

Najnovija studija Međunarodnog instituta za toksikologiju i medicinu koja je istraživala potencijalne rizike povezane s najviše prozivanim ftalatnim omekšavalom, di(etil-heksil) ftalom (DEHP), potvrdila je zaključke drugih, ranijih istraživanja, da DEHP ne šteti ljudima čak i kada su stalno izloženi većim koncentracijama te kemikalije no što je to uobičajeno. Prema podacima Svjetske zdravstvene organizacije DEHP se ne smatra kancerogenom tvari.⁵⁻⁷

Jedan od najvažnijih zadataka PVC industrije je pronalaženje djelotvornijih, manje toksičnih i okolišno prijateljskih stabilizirajućih sustava. Olovo, usprkos svim raspravama o njegovoj toksičnosti, još uvijek je najviše upotrebljavan PVC- stabilizator. Potrošnja olovnih stabilizatora smanjena je kroz pet godina (od 2000. do 2004.) 16,7 % što znači da je godinu dana ranije dostignuto smanjenje njegove potrošnje od 15 %, planirano za kraj 2005. godine.⁸ Prodaja kadmijevih stabilizatora u Europskoj zajednici zabranjena je od 2001. Potrošnja prijateljskih za okoliš Ca/Zn organskih stabilizatora u sustavu s organskim kostabilizatorima (poliolima i fosfitima) udvostručena je u proteklih pet godina.

Tablica 4: Najprošireniji dodatci za izradu PVC-materijala

Vrsta dodatka
Omekšavala
Toplinski stabilizatori
Svjetlosni stabilizatori
Maziva
Dodatci za poboljšanje preradljivosti
Dodatci za poboljšanje (udarne) žilavosti
Punila i ojačala
Pigmenti i bojila

Novijeg su datuma istraživanja metakrilatnih kopolimera kao mazivih kostabilizatora odnosno kostabilizirajućih maziva.^{9,10} Druga aktualnost u razvoju stabilizatora su netoksični nemetalni organski spojevi.¹

Literatura

1. Braun, D.: *Poly(vinyl chloride) on the Way from the 19th Century to the 21st Century*, J.Polym.Sci:Part A: Polym. Chem., 42(2004) 578-586.
2. Braun, D. et al.: *Novel copolymers by nitroxide mediated controlled free radical polymerization of VC*, 2nd International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilization, Budapest, Hungary, 2002.
3. Tomić, B.: *Neki aspekti polimerizacije vinil-klorida u suspenziji*, Polimeri, 7(1986)9, 273-275.
4. Tomić, B.: *Suspenzijska polimerizacija vinil-klorida u velikim reaktorima*, Polimeri, 5(1984)10, 273-275.
5. Andrady, A.L.: *Plastics and the Environment*, Wiley-Interscience, New Jersey, 2003, 96-101.
6. www.eucomed.be/docs/PVC-DEHP_Position_paper.pdf. 25.10.2004.
7. www.phthalates.com/RAs. 8.8.2004.
8. Vinyl 2010, 2005 Project Reports.
9. Braun, D. et al.: *Polymeric costabilizers for poly(vinyl chloride)*, Angew. Macromol. Chem., 268(199) 81-86.
10. Braun, D. et al.: *Co-stabilizing processing aids for poly(vinyl chloride)*, Kunststoffe 89(1999)62-66.

PULSED IR LASER ABLATION OF POLY(VINYL CHLORIDE)

Jadranka BLAZEVSKA-GILEV^{1,3}, Jaroslav KUPČÍK¹, Vladimír VORLÍČEK², Anna GALÍKOVÁ¹,
Diana SPASESKA³, Josef POLA¹

¹Laser Chemistry Group, Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the
Czech Republic, 16502 Prague, Czech Republic

²Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, 18040 Prague, Czech Republic

³Faculty of Technology and Metallurgy, 1000 Skopje, Republic of Macedonia

Abstract: IR laser-induced ablation of poly(vinyl chloride) (PVC) was examined under different irradiation conditions. The obtained volatile and solid products were characterized by Raman spectroscopy, gas chromatography, and thermogravimetry. The irradiation of PVC pellet with a transversely excited atmosphere CO₂ laser (a P(20) line of 00⁰1 → 10⁰0 transition (944.19 cm⁻¹), incident fluence 0.6-25 Jcm⁻², repetition frequency 1 Hz) was carried out in an evacuated Pyrex vessel (42ml in volume). Irradiation results in the formation of gaseous products and at higher fluences, in the formation of thin films were deposited on the vessel surface near the polymer pellet. The distribution of gaseous products (determined by gas chromatography) differs depending on the irradiation conditions. It is demonstrated that the major component among the volatile products is monomeric vinyl chloride. The process causes deposition of Cl-containing polymeric films. The proportion between the volatile and solid products as well as the nature of the deposited films at different laser fluences has been examined. It was shown that the deposited films incorporate less Cl atoms than poly(vinyl chloride) than in the initially content of conjugated C=C bonds, incorporating nano-sized fibre and necklace features. The process represents the first example of thermal degradation of poly(vinyl chloride) into monomer and makes it possible to fabricate crosslinked Cl-containing intractable polymer films.

Ključne riječi: poli(vinil-klorid), laserska ablacija, degradacija, lasersko inducirani polimerni film

Keywords: poly(vinyl chloride), laser ablation, degradation, laser-induced polymer film

Introduction

Thermal degradation of immensely useful poly(vinyl chloride) (PVC) has been extensively studied for many years (e.g. refs.¹⁻⁴) and shown to involve two stages which are initial elimination of HCl (yielding conjugated polyene units) and subsequent formation of aromatic structures and carbonaceous residues. The topic has been recently covered in two reviews^{5,6} showing that the mechanism of the PVC degradation is initiated from two kinds of structural defects and includes both polar and radical routes. The slow heating of PVC carried out in the previous studies through heat delivered from reactor walls made the polymer degradation thermodynamically controlled and possibly affected by heterogeneous steps. A completely different mode of thermal degradation of polymers can be achieved through polymer heating by IR laser pulses.^{7,8} This specific thermal process occurring within a temperature jump and controlled by kinetic rather than thermodynamic degradation is currently of high interest due to two different reasons. First, the process allows feasible fabrication of various polymeric films that are deposited near the irradiated polymer target due to facile ejection of large macromolecules and/or fragments that efficiently recombine into various polymeric structures.⁹⁻¹⁴ Second, the elimination of heterogeneous steps and the kinetic control of the polymer decomposition can result in opening decomposition pathways different from those observed in conventional degradation.¹⁵

In this work we report on pulsed IR laser irradiation of PVC and show that this thermal decomposition involves two novel features: degradation into monomer and deposition of polymeric films with lower Cl content and incorporating nanofibers.

Experimental

The irradiation of PVC (0.5 - 0.8 g of a sample compressed in a tablet) with a TEA CO₂ laser (Plovdiv university) on the P(20) line of the 00⁰1→10⁰0 transition (944.19 cm⁻¹) was performed using incident fluence 0.6 - 25 Jcm⁻² and repetition frequency 1 Hz. The tablet was housed on a bottom of an evacuated (10⁻² mbar) Pyrex vessel (42 ml in volume) equipped with a side arm with rubber septum, a PTFE valve and NaCl window and connected to a vacuum manifold furnished with a vacuum meter. The vessel accommodated a holder for quartz and KBr substrates. The properties of the films deposited on these substrates and vessel surface (in total amounts of ~ 10 -15 mg) were evaluated by Raman spectroscopy, gas chromatography and thermogravimetry.

Volatile products were identified through their mass spectra (a Kratos MS 80 mass spectrometer) and were also monitored by Raman spectroscopy. Quantification of the volatile products was performed through their mass spectra and calibrations with authentic samples. Raman spectra were recorded on a Renishaw (a Ramascope model 1000) raman microscope with a CCD detector using the exciting beam of an Ar-ion laser (514.5 nm) 50 mW. Solubility of the deposited films was determined by FTIR spectral measurements of the films (at 2990 - 2810 cm⁻¹) before and after wash-up with dichloromethane. Thermogravimetric analysis of the deposited films was carried out by heating the scrubbed sample (15 mg) in a stream of argon at the rate of 4 °C per minute using Cahn D-200 recording microbalances. The composition of the outgoing gases was analyzed by an automatic sampling gas chromatograph Hewlett-Packard GC 5890 equipped with FID detector and a Porapak P packed column) and with a VG gas analysis LTD mass spectrometer.

PVC (average Mw 62,000) was purchased from Aldrich.

Results and discussion

Irradiation features and volatile products

The pulsed CO₂ laser irradiation of PVC leads to ablation of the PVC target, formation of volatile products and deposition of thin solid films that are observed on the substrates and the most surface of the reactor. The volatile products are hydrogen, hydrogen chloride, vinyl chloride, C₁₋₄ hydrocarbons, benzene and toluene (Fig. 1).

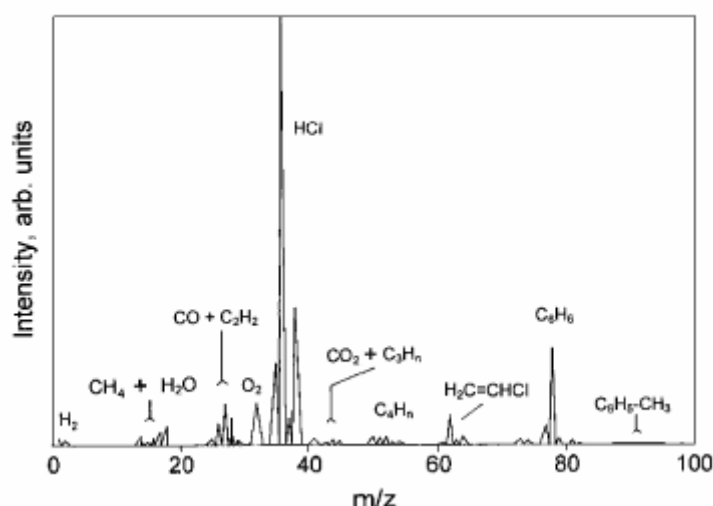


Figure 1: Typical mass spectrum of the gas phase after laser ablation showing volatile products along with air components

The proportion between the gaseous and solid products is significantly affected by the laser fluence: the volatile products are favored at low fluences and the yield of the solid product linearly increases (at the expenses of the volatile products) with higher fluence (Fig. 2).

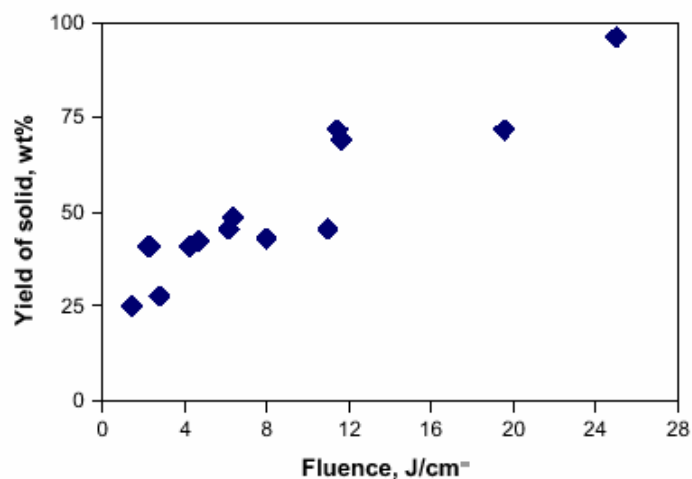


Figure 2: The relative yield of solid deposit as depending on the laser fluence.(Determined after more than 150 pulses)

The major volatile product is HCl and the other important product is vinyl chloride. The other identified compounds are produced only in low yields. The relative yield of the two major products depends strongly on the laser fluence – the $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}/\text{HCl}$ ratio increases with increasing laser fluence (Fig. 3). The amounts of the minor products are virtually unaffected by the laser fluence (Fig. 4).

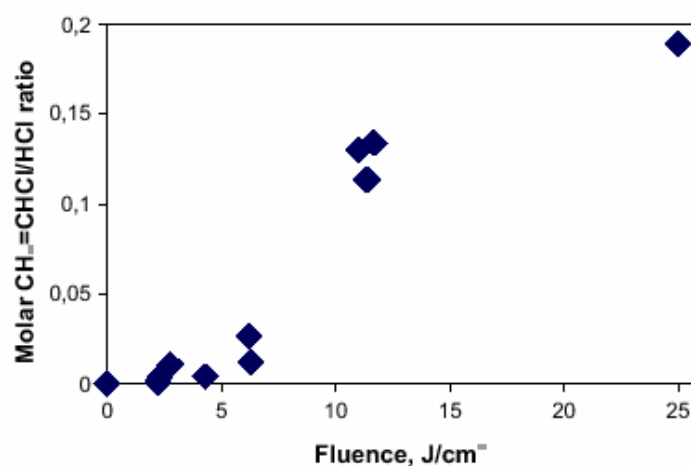


Figure 3: The relative yield of vinyl chloride and HCl at different irradiation fluence (determined after more than 150 pulses)

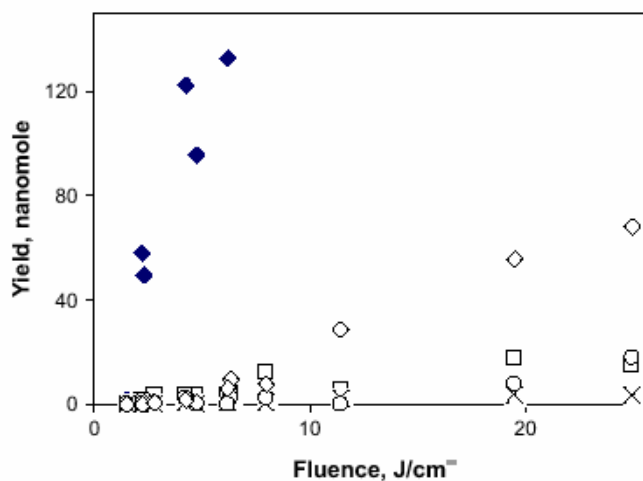


Figure 4: The yield of volatile products produced in one pulse as dependent on laser fluence. (♦ HCl, ◇ $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, □ benzene, X ethylene)

Properties of the deposited films

The thin films deposited on quartz and KBr substrates possess, depending on the used irradiation fluence, different colours: they are white ($f = 2.8 \text{ J cm}^{-2}$), dark yellow ($f = 5.6 \text{ J cm}^{-2}$) and brown ($f = 8 - 11 \text{ J cm}^{-2}$).

Raman spectra of the deposit (Fig.5) do not possess band characteristic for C-Cl stretch ($\text{ca. } 650 \text{ cm}^{-1}$) but they show characteristic^{16,17} bands for C-C stretch at 1128 cm^{-1} (ν_1) and of the C=C stretch at 1518 cm^{-1} (ν_2) in conjugated polyenes, as well as bands assignable¹⁸ to higher harmonic and coupling modes at 2247 cm^{-1} ($2\nu_1$), 2630 cm^{-1} ($\nu_1 + \nu_2$), 3023 cm^{-1} ($2\nu_2$), 3350 cm^{-1} ($3\nu_1$), 3720 cm^{-1} ($2\nu_1 + \nu_2$), 4097 cm^{-1} ($\nu_1 + 2\nu_2$) and 4482 cm^{-1} ($3\nu_2$). Considering the known relationship¹⁹ between the value of ν_2 and the polyene chain length (n), we estimate $n=13$ and get evidence on the presence of relatively long conjugated polyene moieties in the ablated solid.

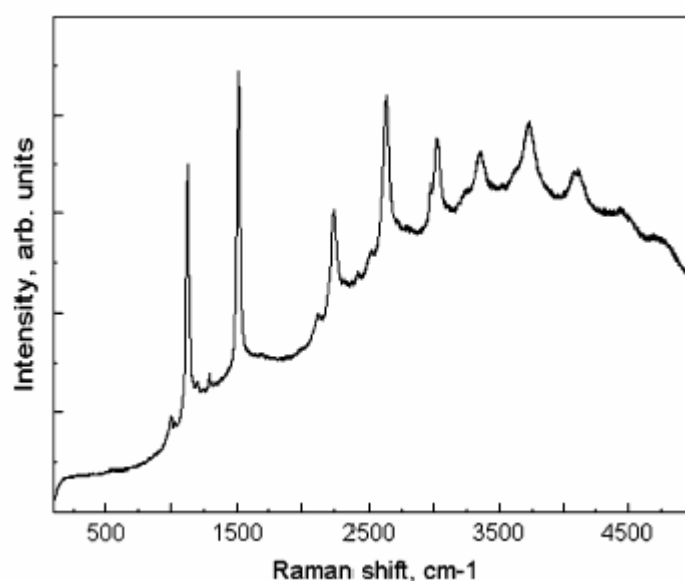


Figure 5: Raman spectrum of the film deposited at fluence 6.5 J cm^{-2}

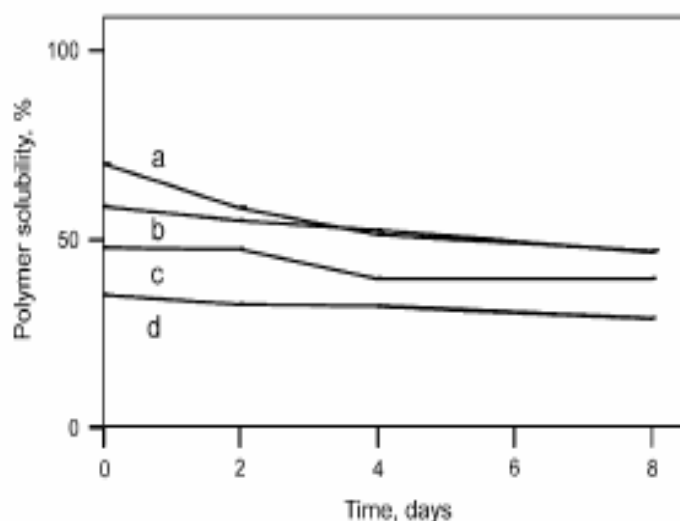


Figure 6: Solubility of the polymer films as a function of time. Curves a, b, c, d correspond, in the given order, to $f = 2.8, 4.7, 6.3$ and 11 J cm^{-2}

Features from Raman spectra are in keeping with some conjugation of the C=C bonds that disappears due to C=C bond polymerization. The decrease of the C=C bond absorption with time is more pronounced with films obtained at higher fluences. This polymerization leads to crosslinking of the deposited chains

as confirmed by a decrease of film solubility with time (Fig.6). It appears that the polymeric films obtained at low fluences are initially less crosslinked and that their solubility decreases somewhat with time. The polymeric films obtained at higher fluences are more crosslinked and their solubility is not affected by prolonged storage.

Thermal decomposition of the deposit

Thermograms of the deposits show a very similar pattern and the comparison of one of them to that of PVC is given in Fig. 7. Both decomposition of the deposits and of PVC are two-stage processes yielding a number of products (methane, ethane, ethene, H_2 , HCl, vinyl chloride, Cl_2 and butene and butadiene). The decomposition of PVC occurs mostly in the first stage, whereas those of the deposits takes place in two equally important stages (Fig.8) and leaves more residue. The early decomposition of the deposits starting from above 100 °C yields only H_2 , HCl, vinyl chloride and Cl_2 . These compounds together with the hydrocarbons are evolved at ca.250-500 °C with both PVC and the deposits. We assume that the easier formation of H_2 , HCl, vinyl chloride and Cl_2 and the larger residue after TGA of the deposit is, respectively, associated with an accelerating effect of the C=C bonds and with some crosslinking in the deposit.

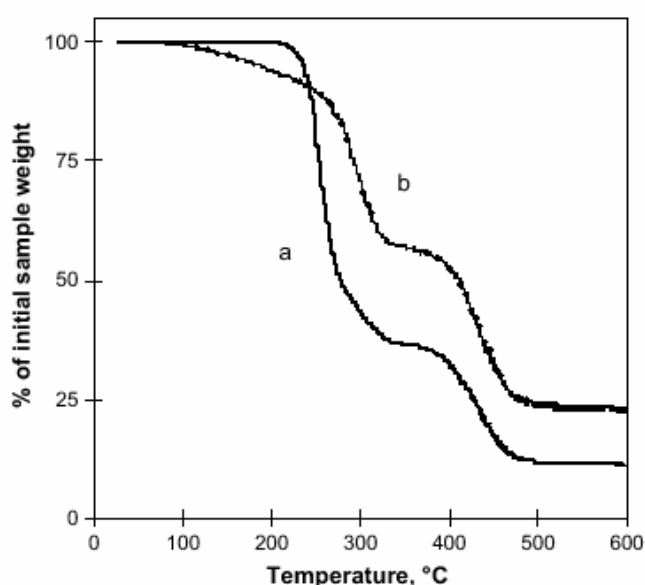


Figure 7: Thermal decomposition of PVC (a) and the deposit obtained with fluence 11 J cm^{-2} (b)

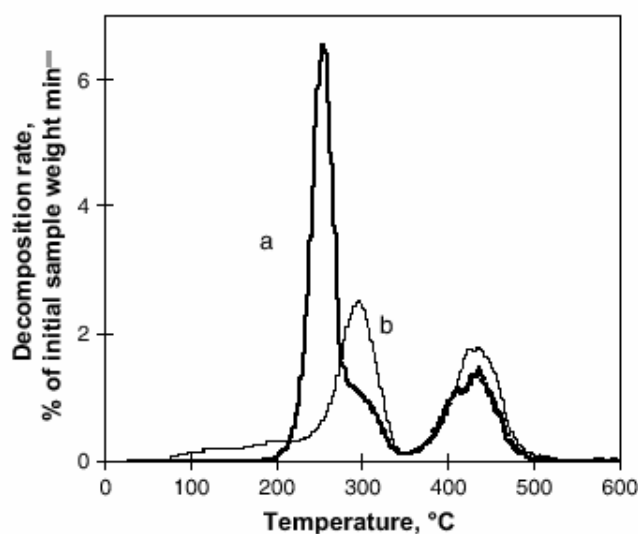


Figure 8: Rate of thermal decomposition of PVC (a) and the solid obtained with fluence 11 J cm^{-2} (b)

Conclusion

The pulsed IR laser irradiation of PVC at $0.6 \times 10^{25} \text{ J cm}^{-2}$ yields vinyl chloride, HCl, C_{1-4} hydrocarbons, benzene, H_2 and toluene and causes deposition of polymeric films that contain conjugated $\text{C}=\text{C}$ bonds and less Cl than the initial PVC. The ablative deposition is affected by laser fluence. The irradiations at higher fluences result in larger portions of the solid deposit (and lower amounts of volatile products), increase the fraction of vinyl chloride among the volatile products, and practically do not affect the Cl content in the deposit. The deposited polymeric films do not contain aromatic fragments and become intractable upon prolonged storage, which is explained by polymerization at the conjugated $\text{C}=\text{C}$ bonds leading to crosslinking. The films fabricated at medium fluences contain nanosized fibres and necklaces whose Cl content becomes lower at higher fluences. These features may improve^{20,21} mechanical properties of the deposited films. The thermal degradation of the deposited films differs from that of PVC and involves two equally important stages of decomposition. The ablative deposition of PVC can be considered as a suitable technique for fabrication of intractable crosslinked polyhydrocarbon films possessing nanofibres with different content of C-Cl bonds. The laser degradation of PVC into vinyl chloride represents the first example of thermal degradation of PVC into monomer.

Acknowledgements:

The work was supported by the Grant Agency of the Czech Republic (grant no. 104/04/2028) and the Grant Agency of the Academy of Sciences of the Czech Republic (grant no. AVOZ 40720504). The NATO fellowship to J. B.-G. (on leave from Univ. of St. Cyril and Methodius, Skopje) is highly appreciated.

References

1. Minsker, K.S., Kolesov, S.V., Zaikov, G.E.: Degradation and stabilization of vinyl chloride-based polymers. London: Pergamon;1988.
2. Anthony, G.M.: Polym Degrad Stab 1999;64:353.
3. Starnes, W.H., Girois S. In: Polymer yearbook, vol. 12. 1995. p. 105.
4. Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U.: J Anal Appl Pyrolysis 1999;50:77.
5. Starnes, W.H., Prog Polym Sci 2002;27:2133 [and refs. therein].
6. Marongiu, A., Faravelli, T., Bozzano, G., Dente, M., Ranzi, E.: J Anal Appl Pyrolysis 2003;70:519.
7. Sumiyoshi, T., Ninomiya, Y., Ogasawara, H., Obara, M.: J Photopolym Sci Technol 1994;7:361.
8. Sumiyoshi, T., Ninomiya, Y., Ogasawara, H., Obara, M., Tanaka, H.: Appl Phys A 1994;58:475.
9. Sirajuddin, M., Reddy, P.J.: Thin Solid Films 1985;124:149.
10. Sato, H., Nishio, S.: J Photochem Photobiol Photochem Rev 2001;2:139.
11. Bubb, D.M., Horwitz, J.S., Callahan, J.H., McGill, R.A., Houser, E.J., Chrisey, et al.: DB.: J Vac Sci Technol A 2001;19:2698.
12. Bubb, D.M., Papantonakis, M.R., Toftmann, B., Horwitz, J.S., McGill, R.A., Chrisey, D.B.: J Appl Phys 2002;91:9809.
13. Pola, J., Kupcik, J., Blechta, V., Galikova, A., Galik, A., Subrt, J. et al.: Chem Mater 2002;14:1242.
14. Pola J, Kupcik, J., Durani, S.M.A., Khawaja, E.E., Masoudi, H.M., Bastl, Z. et al.: Chem Mater 2003;15:3887.
15. Kupcik, J., Blazevska-Gilev, J., Pola, J.: Macromol Rapid Commun 2005;26:386.
16. Liebman, S.A., Foltz, C.R., Reuwer, J.F., Obremski, R.J.: Macromolecules 1971;4:134.
17. Voyiatzis, G.A., Andrikopoulos, K.S. et al.: Macromolecules 2000;33:5613.
18. Parker, S.F., Tavender, S.M., Dixon, N.M., Herman, H., Williams, K.P.J., Maddams, W.L.: Appl Spectrosc 1999;53:86.
19. Ellahi, S., Hester R.E., Williams, K.P.J.: Spectrochim Acta A 1995;51:549 [and refs. therein].
20. Fisher, F.T., Bradshaw, R.D., Brinson, L.C.: Compos Sci Technol 2003;63:1689.
21. Bai, J.B., Allaoui, A.: Composites Part A 2003;34:689.

UTJECAJ Ca/Zn STABILIZATORA NA TERMOOKSIDACIJSKU RAZGRADNJU MJEŠAVINA POLI(VINIL-KLORID)/KLORIRANI POLIETILEN

EFFECT OF Ca/Zn STABILIZERS ON THE THERMOOXIDATIVE DEGRADATION POLY(VINYL CHLORIDE)/CHLORINATED POLYETHYLENE BLENDS

Nataša STIPANELOV VRANDEČIĆ, Ivka KLARIĆ, Tonka KOVAČIĆ
Sveučilište u Split, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Zavod za organsku kemijsku tehnologiju,
Teslina 10/V, HR-21 000 Split, Hrvatska, e-mail: nstip@ktf-split.hr

Sažetak: Termooksidacijska razgradnja mješavina poli(vinil-klorida) (PVC) i polimernog modifikatora kloriranoga polietilena (CPE) istraživana je metodama diferencijalne pretražne kalorimetrije i termogravimetrije u dinamičkim i izotermnim uvjetima. Ustanovljeno je da istraživani sastavi mješavina PVC-a i CPE-a (sadržaja klora 42 %) nisu mješljivi. U temperaturnom području od 50 – 650 °C termooksidacijska razgradnja mješavina odvija se kroz dva temeljna razgradna stupnja. U prvom, do 400 °C osnovne reakcije su dehidrokloriranje PVC-a i CPE-a, premda se brzine i mehanizam razgradnje polimera znatno razlikuju. Istraživan je utjecaj Ca/Zn karboksilata različitih omjera kalcija i cinka, na toplinsku postojanost komponenata mješavine. Ca/Zn karboksilati stabiliziraju PVC mijenjajući mu brzinu i mehanizam razgradnje ali istodobno utječu i na razgradnju polimernog modifikatora CPE-a.

Abstract: The thermooxidative degradation of the blends of poly(vinyl chloride) (PVC) and polymeric modifier chlorinated polyethylene (CPE) was investigated by means of differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG) under dynamic and isothermal conditions. The immiscibility of PVC and CPE (chlorine content 42 %) was established for all the investigated compositions of the blends. The thermooxidative degradation of PVC/CPE blends in temperature range of 50 – 650 °C occurs through two basic degradation steps. In the first, up to 400 °C, the main degradation reactions are dehydrochlorination of PVC and CPE, but the rates and mechanisms of the polymers degradation are significantly different. The influence of Ca/Zn carboxylates, with different Ca/Zn ratio, on thermooxidative stability of the blends components, was also investigated. Ca/Zn carboxylates stabilize PVC by changing its degradation rate and mechanism, but, at the same time, these stabilizers influence on the degradation of the polymeric modifier CPE.

Ključne riječi: Ca/Zn karboksilati, diferencijalna pretražna kalorimetrija, mješavine PVC/CPE, termogravimetrija, termooksidacijska stabilnost

Keywords: Ca/Zn carboxylates, differential scanning calorimetry, PVC/CPE blends, thermogravimetry, thermooxidative stability

Uvod

Poli(vinil-klorid) (PVC) nepostojaniji je od drugih plastomera i podložan je razgradnji utjecajem topline, kisika, svjetlosti i mehaničke energije. Međutim, PVC ima vrlo široku primjenu zahvaljujući dobroj kompatibilnosti s nizom dodataka čime se dobije polimerni materijal željenih preradbenih i uporabnih svojstava.¹ Jedan od dodataka, iz skupine polimernih modifikatora, je klorirani polietilen (CPE) pomoću kojeg je moguće u mješavini s PVC-om ostvariti različita svojstva. Ovisno o sadržaju klora u CPE-u i o njegovom udjelu u mješavini s PVC-om, može biti modifikator žilavosti, sredstvo za poboljšavanje preradljivosti ili polimerno omekšavalo.²

Proizvode izrađene od PVC-a neophodno je oplemeniti sustavima za toplinsku stabilizaciju. Najpoznatiji su olovni stabilizatori, jeftini i vrlo efikasni ali ekološki neprihvatljivi. Današnje norme zaštite okoliša zahtijevaju da se stabilizatori s toksičnim metalima zamijene netoksičnim stabilizatorskim sustavima. Stoga su fiziološki neškodljivi Ca/Zn stabilizatori (na bazi Ca i Zn soli karboksilnih kiselina), premda

skuplji i manje djelotvorni, pronašli primjenu u proizvodnji materijala za pakiranje hrane, dječjih igračaka, zatvarača za boce itd.³ Optimalna svojstva ovih stabilizatora postižu se sinergističkim djelovanjem Ca i Zn karboksilata tako da Zn karboksilat reagira s PVC-om pri čemu se labilni klor zamjenjuje mnogo stabilnijom esterskom skupinom i sprječava progresivno dehidrokloriranje. Budući da nastali ZnCl_2 katalizira daljnju razgradnju polimera Ca karboksilat ima zadatak da reagira s ZnCl_2 i regenerira Zn karboksilat. Nastali CaCl_2 , za razliku od ZnCl_2 , ne pospješuje dehidrokloriranje.⁴

Mješavine PVC-a i CPE-a izvrgnute su utjecaju topline i zraka tijekom proizvodnje i primjene, pa je od velike važnosti poznavanje termooksidacijske postojanosti njihovih komponenata. Toplinska postojanost svakog polimera u mješavini može biti znatno promjenjena zbog mogućih signifikantnih interakcija komponenata mješavine i njihovih razgradnih produkata. Prema podacima iz literature mješljivost, mehanička i morfološka svojstva mješavina PVC/CPE dobro su istražena, ali o toplinskoj i termooksidacijskoj razgradnji ovih mješavina postoji oskudna literatura.⁵⁻⁷

Eksperimentalni dio

Za pripremu polimernih mješavina PVC/CPE upotrijebljeni su komercijalni praškasti polimerizati: PVC (sadržaj klora 56 %, K-vrijednost 58 ± 1) proizvođač BorsodChem, Mađarska, i CPE (sadržaj klora 42 %) proizvođač DuPont Dow Elastomers, Belgija, te stabilizatori: STABILIZATOR I (Ca/Zn oleat u organskom otapalu, omjer Ca/Zn=1,2:1); STABILIZATOR II (Ca/Zn stearat i epoksidirano sojino ulje, emulzija, omjer Ca/Zn=1,6:1) i STABILIZATOR III (Ca/Zn stearat, prah, omjer Ca/Zn=2,1:1).

Mješavine PVC/CPE masenih udjela polimera 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 50/50, 30/70 i 0/100 pripremljene su suhim homogeniziranjem prahova (100 g mješavine) u miješalici i potom homogeniziranjem 8 minuta na laboratorijskom dvovaljku pri temperaturi 135 °C. Izvučeni filmovi približne debljine 0,15 mm izravno su prešani 4 min pri temperaturi 120 °C uz pritisak 6 N mm⁻². Na isti način pripremljene su stabilizirane mješavine PVC/CPE uz dodatak 2 % svakog od stabilizatora.

Mješljivost PVC-a i CPE-a istraživana je u diferencijalnom pretražnom kalorimetru (*Perkin–Elmer* DSC-4), u inertnoj atmosferi (protok dušika 30 cm³ min⁻¹). Ispitak je prvi put zagrijan od 50 °C do 150 °C i bez zadržavanja pri konačnoj temperaturi ohlađen na 50 °C. Nakon toga, ponovo je zagrijan do temperature 150 °C i zabilježena je DSC krivulja iz koje je određeno staklište, T_g (kao temperatura početka prijelaza), talište, T_i (temperatura u vršku endoterme), promjena specifičnog toplinskog kapaciteta u staklištu, ΔC_p . Brzine zagrijavanja i hlađenja bile su 10 °C min⁻¹. Termooksidacijska razgradnja u DSC-u provedena je u struji sintetskog zraka (protok 30 cm³ min⁻¹) u temperaturnom području 50 – 400 °C uz brzinu zagrijavanja 10 °C min⁻¹. Za procjenu termooksidacijske postojanosti određene su karakteristike DSC krivulja: indukcijska temperatura oksidacije, IOT (temperatura presjecišta tangenti povučenih uz baznu liniju i silazni dio egzotermne krivulje), temperatura u vršku oksidacijske egzoterme, $\theta_o(max)$ i toplina oslobođena oksidacijom ΔH_o .

Uzorci mješavina (mase $2,0 \pm 0,2$ mg) razgrađivani su također i u termovagi (*Perkin-Elmer* TGS-2) u struji sintetskog zraka (30 cm³ min⁻¹) i to: dinamički pri brzinama zagrijavanja 2,5; 5; 10 i 20 °C min⁻¹ u temperaturnom području 50 – 650 °C i izotermno pri 240, 250, 260 i 270 °C. Da bi se postiglo izotermne uvjete ispitci su zagrijavani od 50 °C do zadane temperature brzinom 80 °C min⁻¹ i zatim zadržani pri toj temperaturi 120 minuta. Određene su karakteristike dinamičkih i izotermnih TG, odnosno DTG krivulja: temperatura pri kojoj ispitak izgubi 5 % početne mase, $\theta_{5\%}$, temperatura pri maksimalnoj brzini dehidrokloriranja, θ_{md} , maksimalna brzina dehidrokloriranja, R_{md} , konverzija pri maksimalnoj brzini dehidrokloriranja, α_{md} i gubitci mase na kraju prvog i drugog razgradnog stupnja, Δm_1 i Δm_2 .

Rezultati i rasprava

Mješljivost PVC-a i CPE-a istraživana je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) u inertu, značajke DSC krivulja navedene su u tablici 1. Sve nestabilizirane mješavine pokazuju jedno staklište, koje odgovara staklištu PVC-a (79 °C) i jednu endotermu, koja odgovara talištu kristala CPE-a (116 °C).

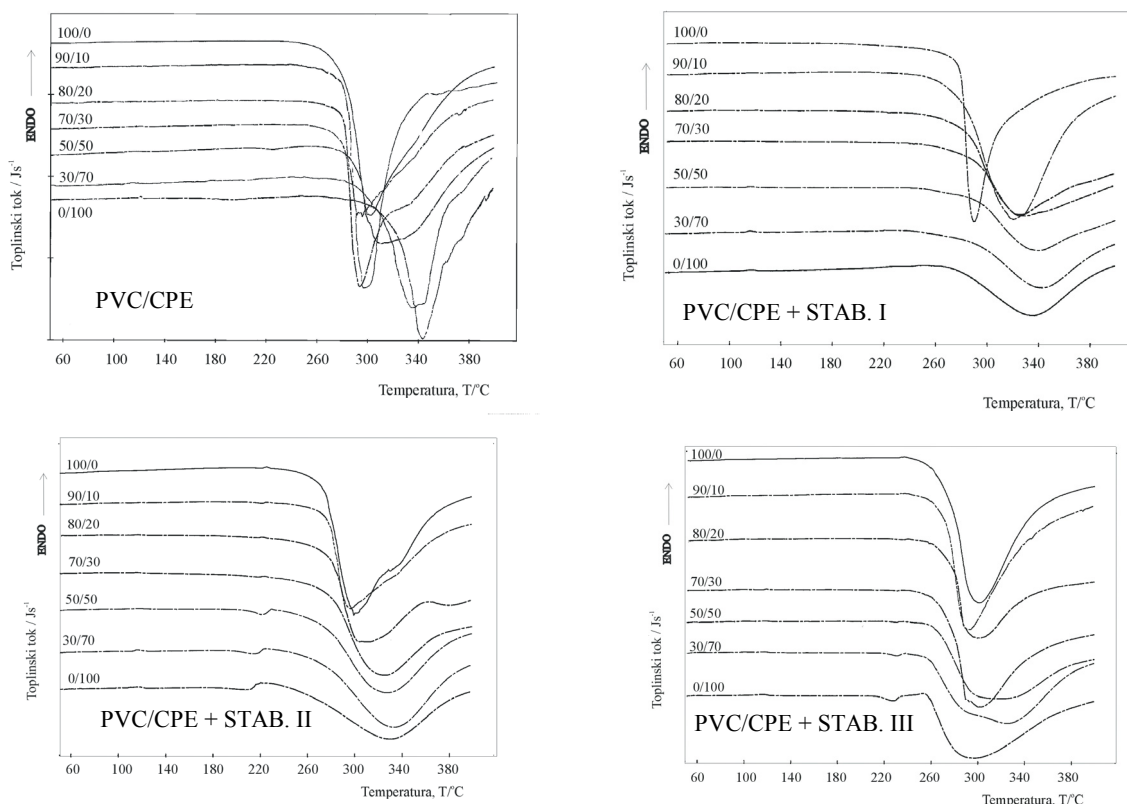
Budući da nema bitnog pomaka staklišta PVC-a prema nižim temperaturama zbog prisustva komponente s nižim staklištem a niti sniženja tališta kristalne komponente dodatkom amornog polimera, može se zaključiti da su mješavine PVC/CPE u području istraživanih sastava nemješljive. Dodatkom stabilizatora snižava se staklište PVC-a za nekoliko stupnjeva što ukazuje na mješljivost polimera i stabilizatora. Pomak tališta CPE-a nije uočen, stoga se može zaključiti da dodatak stabilizatora ne utječe na mješljivost ovih polimerâ.

Tablica 1: Značajke DSC krivulja mješavina PVC/CPE u inertu

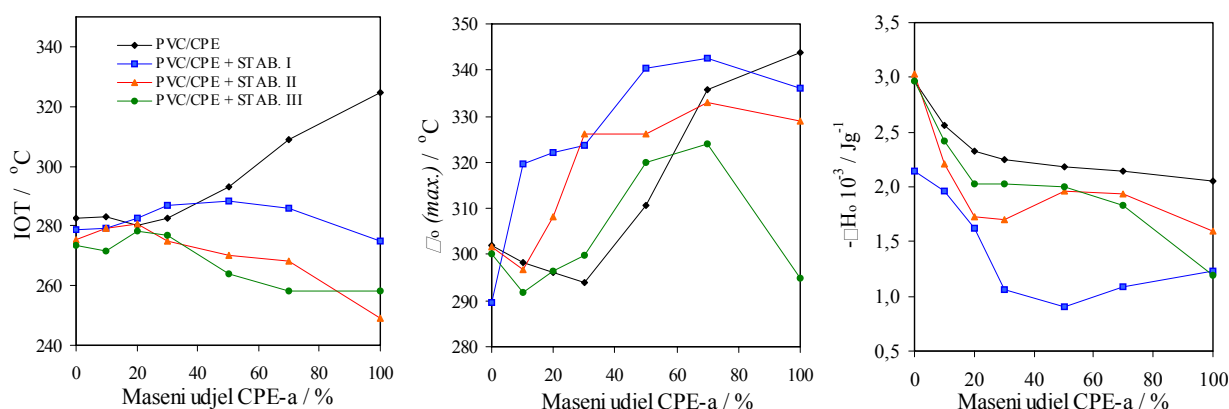
Materijal i udio stabilizatora	Staklište °C	Specifični toplinski kapacitet Jg ⁻¹ °C ⁻¹	Talište °C	Materijal i udio stabilizatora	Staklište °C	Specifični toplinski kapacitet Jg ⁻¹ °C ⁻¹	Talište °C
PVC/CPE bez stabilizatora				PVC/CPE + STAB. I			
100/0	79	0,267	-	100/0	71	0,264	-
90/10	79	0,250	116	90/10	73	0,240	116
80/20	79	0,227	116	80/20	74	0,211	116
70/30	79	0,188	116	70/30	75	0,185	116
50/50	79	0,115	116	50/50	74	0,138	116
30/70	80	0,048	116	30/70	74	0,017	116
0/100	-7*	-	116	0/100	-7*	-	116
PVC/CPE + STAB. II				PVC/CPE + STAB. III			
100/0	72	0,245	-	100/0	75	0,256	-
90/10	73	0,219	116	90/10	78	0,236	117
80/20	74	0,195	116	80/20	78	0,216	116
70/30	74	0,156	116	70/30	78	0,158	116
50/50	76	0,105	116	50/50	78	0,105	116
30/70	76	0,032	116	30/70	79	0,024	116
0/100	-7*	-	116	0/100	-7*	-	116

* Staklište izračunato iz jednadžbe $y(\theta_g/^\circ\text{C}) = 0,09 x^2 - 4,64 x + 29,19$ ($x = \% \text{Cl}_2$)

Na DSC krivuljama (slika 1) termooksidacijska razgradnja istraživanih polimerâ očituje se pojavom egzoterma. Oba polimera pokazuju po jednu oksidacijsku egzotermu pri čemu je egzoterma CPE-a pomaknuta k višim temperaturama. Indukcijska temperatura oksidacije kao i temperatura u vršku egzoterme, niže su za oko 40 °C za PVC nego za CPE (slika 2). Na DSC krivuljama mješavinâ egzoterme koje odgovaraju termooksidacijskoj razgradnji PVC-a i CPE-a stapaju se u jednu. Karakteristične temperature, IOT i T_m , ostaju gotovo nepromijenjene za mješavine koje sadrže do 30 % CPE-a, a daljnjim povećanjem udjela CPE-a u mješavini obje temperature rastu. Toplina oslobođena oksidacijom PVC-a iznosi 2970 Jg⁻¹ i smanjuje se povećanjem udjela CPE-a u mješavini. Konačno, oksidacijom CPE-a oslobodi se 2050 Jg⁻¹ (slika 2). Na DSC krivuljama stabiliziranih mješavina (slika 1), s izuzetkom mješavina sastava 50/50 – 0/100 koje sadrže STAB. II, odnosno STAB. III, uočava se također samo jedna široka egzoterma. DSC krivulje izuzetih mješavina pokazuju još jednu malu egzotermu oko 220 °C. Budući da se površina ove egzoterme povećava porastom udjela CPE-a u mješavinama ona je posljedica interakcije Ca/Zn karboksilata s CPE-om. Temperaturne karakteristike DSC krivulja mješavina PVC/CPE bez stabilizatora i sa stabilizatorom uspoređene su na slici 2.

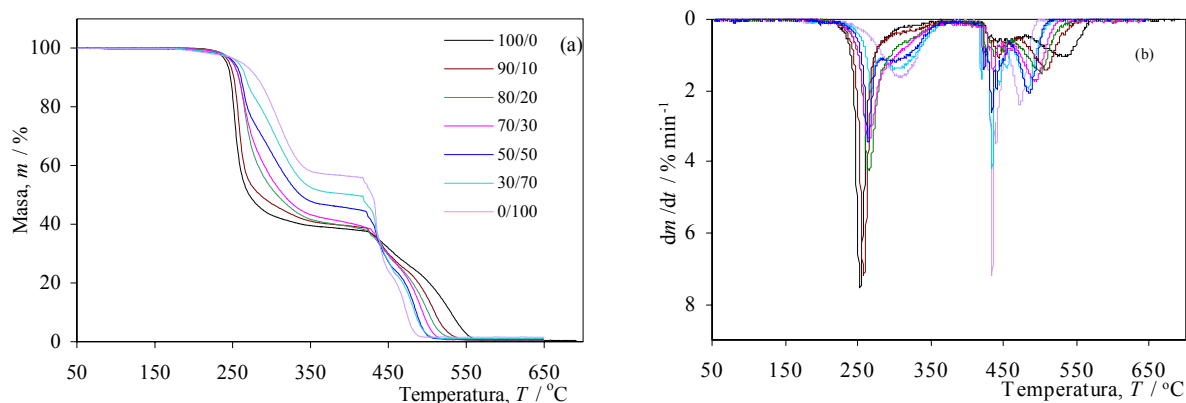


Slika 1: Normalizirane DSC krivulje termooksidacijske razgradnje mješavina PVC/CPE



Slika 2: Usporedba temperaturnih karakteristika DSC krivulja mješavina PVC/CPE bez stabilizatora i sa stabilizatorom

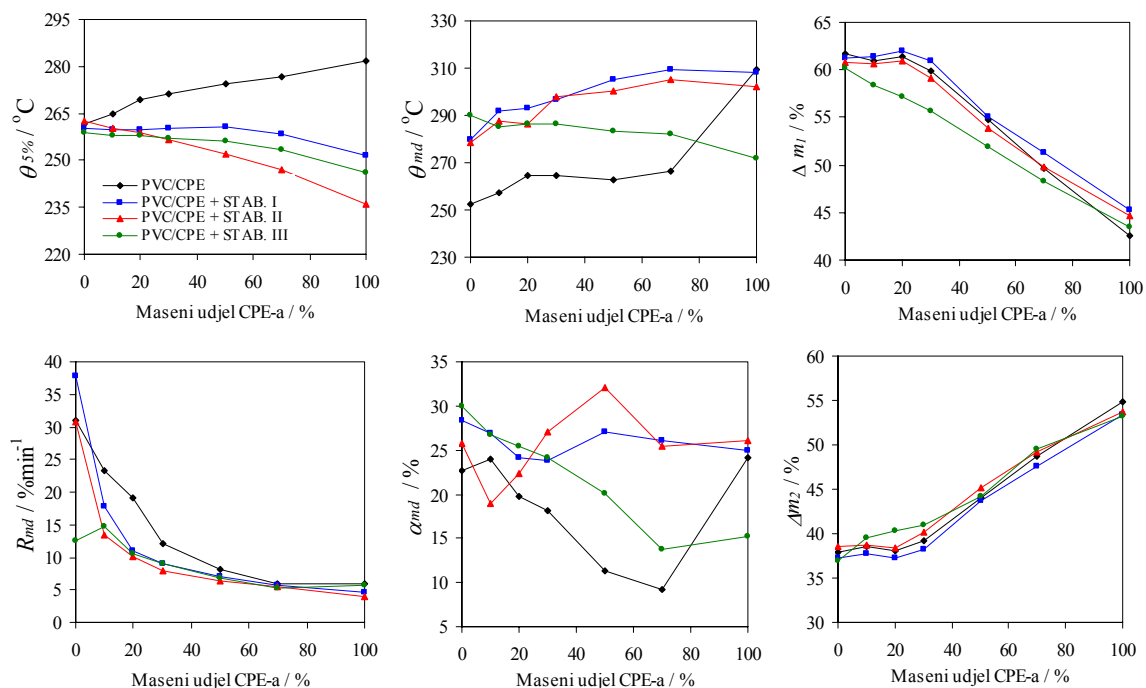
Svi upotrijebljeni Ca/Zn karboksilati snižavaju temperature, IOT i $\theta_0(max)$, PVC-a do 10 °C, a CPE-a za 50 do 75 °C. Temperature razgradnje mješavina su to niže što je veći omjer Ca i Zn u karboksilatu. Sniženje IOT izraženije je za mješavine koje sadrže više od 30 % CPE-a. Temperatura $\theta_0(max)$ raste povećanjem udjela CPE-a do 70 % u mješavinama koje sadrže Ca/Zn karboksilate, pri čemu je najviša za stabilizator najmanjeg omjera kalcija i cinka. Dodatak stabilizatora II i III ne utječe na toplinu oslobođenu oksidacijom PVC-a, dok je STAB. I smanjuje za 30 %. Istodobno dodatak stabilizatora I i III smanjuje toplinu oksidacije CPE-a za 40 %, odnosno STAB. II za 20 %. Topline oksidacije mješavina svih sastava sa stabilizatorom, niže su od odgovarajućih bez stabilizatora. U tom smislu najdjelotvorniji je stabilizator I.



Slika 3: Dinamičke TG (a) i DTG (b) krivulje termooksidacijske razgradnje mješavina PVC/CPE bez stabilizatora; brzina zagrijavanja $2,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

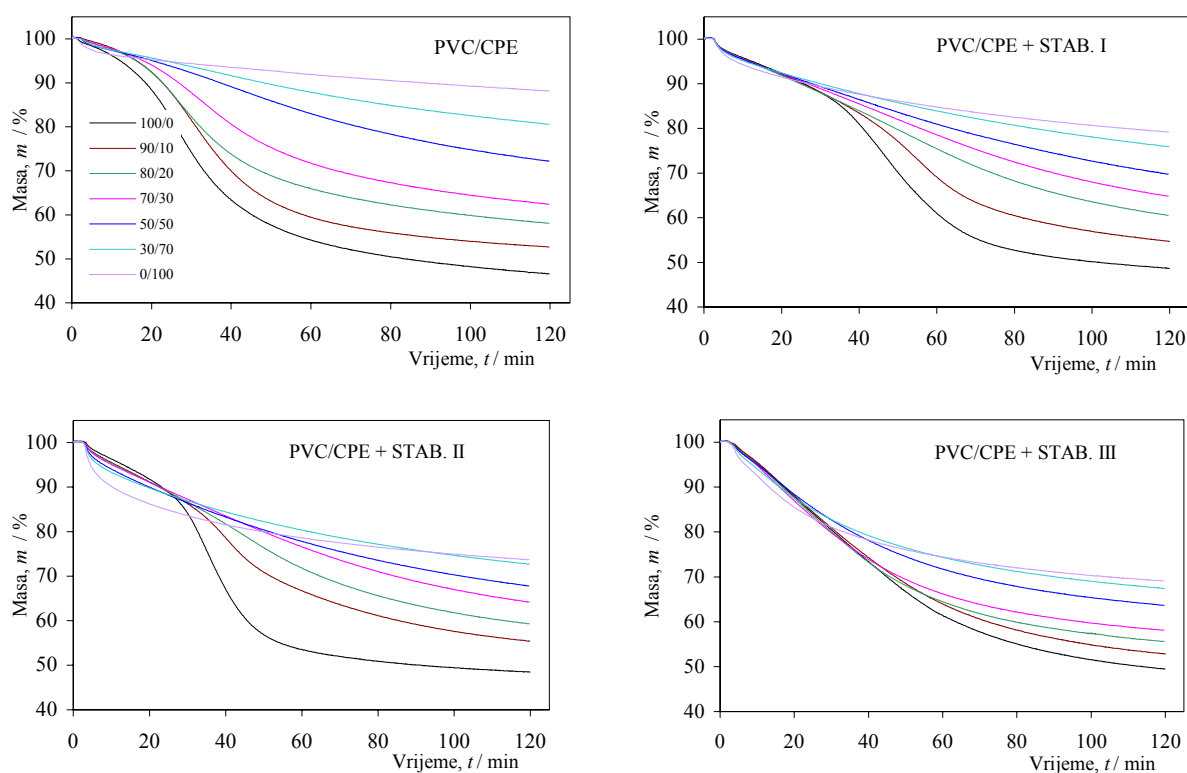
Rezultat termogravimetrijske razgradnje su TG krivulje (gubitak mase u ovisnosti o temperaturi), odnosno DTG krivulje (brzina promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi). Na slici 3 prikazane su TG krivulje mješavina bez stabilizatora. Iz ovih krivulja vidljivo je da se toplinska razgradnja “čistih” polimera, kao i mješavina PVC/CPE različitog sastava odvija kroz dva temeljna razgradna stupnja. U prvom razgradnom stupnju do približno $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ osnovni razgradni proces obaju polimera, PVC-a i CPE-a, je dehidrokloriranje. Međutim PVC se dehidroklorira znatno brže nego CPE. Oblik DTG krivulja u drugom temeljnom razgradnom stupnju, iznad $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, ukazuje na kompleksnost procesa termooksidacijske razgradnje, tj. na odvijanje niza oksidacijskih reakcija na dehidrokloriranom lancu nakon čega slijedi potpuna razgradnja.

Mješavine PVC/CPE s dodatkom $2\text{ }\%$ Ca/Zn karboksilata različitih omjera Ca i Zn također se razgrađuju kroz dva temeljna razgradna stupnja. Budući da je predmet interesa ovog rada bilo istražiti utjecaj polimernog modifikatora i stabilizatora na dehidrokloriranje PVC-a, određene su karakteristike prvog razgradnog stupnja i prikazane na slici 4. Međutim, na osnovi tih karakteristika nije moguće donijeti jedinstveni zaključak o termooksidacijskoj stabilnosti mješavina budući da ista ovisi o primijenjenom kriteriju procjene.



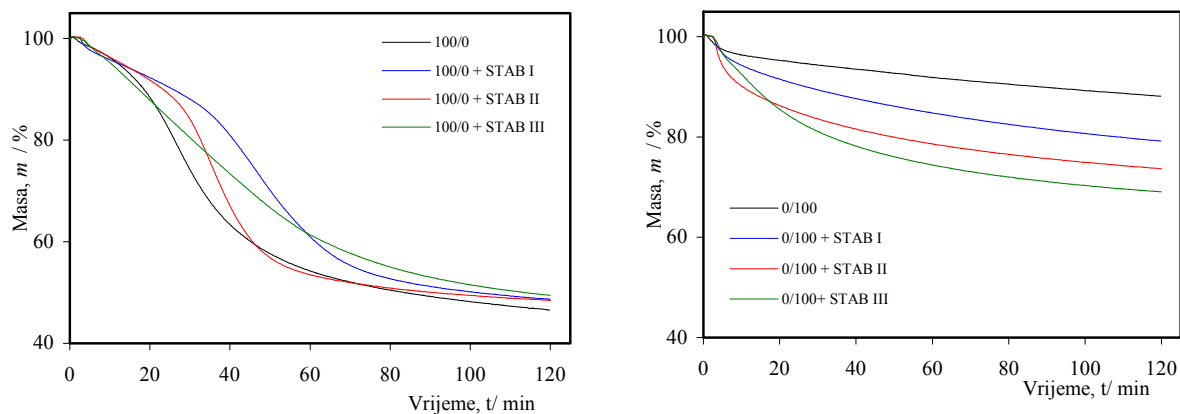
Slika 4: Usporedba značajki TG krivulja mješavina PVC/CPE bez stabilizatora i sa stabilizatorom

U svrhu boljeg razumijevanja procesa termooksidacijske razgradnje istraživanih mješavina provedena je termogravimetrijska analiza i u izotermnim uvjetima. Temperatura izotermne razgradnje, 240 °C, odabrana je stoga što se pri toj temperaturi dehidrokloriranje obaju polimerâ odvija prikladnim i mjerljivim brzinama. Dobivene TG krivulje prikazane su na slici 5. Kroz 120 minuta zagrijavanja PVC se dehidroklorira gotovo potpuno, a CPE samo djelomično. Porastom masenog udjela CPE-a u svim istraživanim mješavinama povećava se vrijeme postizanja određene konverzije razgradnje, odnosno mješavine s većim udjelom CPE-a razgrađuju se sporije. TG krivulje mješavina koje sadrže više od 50 % PVC-a imaju S-oblik karakterističan za autokatalitičke reakcije, što potvrđuje katalitičko djelovanje izdvojenog HCl-a. Krivulje ostalih mješavina konveksne su prema ishodištu iz čega se može zaključiti da HCl izdvojen iz CPE-a nema katalitičko djelovanje na daljnu razgradnju. Premda su istraživani polimeri kemijski slični, mehanizam razgradnje i termooksidacijska postojanost im se razlikuju što se može objasniti razlikama u mikrostrukturi polimernog lanca. Dehidrokloriranje CPE-a je spora, slučajna reakcija eliminacije HCl-a, suprotno od brzog dehidrokloriranja PVC-a. Izotermne TG krivulje mješavina s dodatkom Ca/Zn karboksilata imaju S-oblik samo za sastave 100/0 i 90/10 uz STAB. I, odnosno STAB. II. TG krivulje ostalih mješavina konveksne su prema ishodištu, što znači da Ca/Zn karboksilati smanjuju katalitički utjecaj HCl-a na reakciju dehidrokloriranja. Porast udjela kalcijeva karboksilata u stabilizatoru također smanjuje katalitički utjecaj izdvojenog HCl-a i/ili ZnCl_2 .



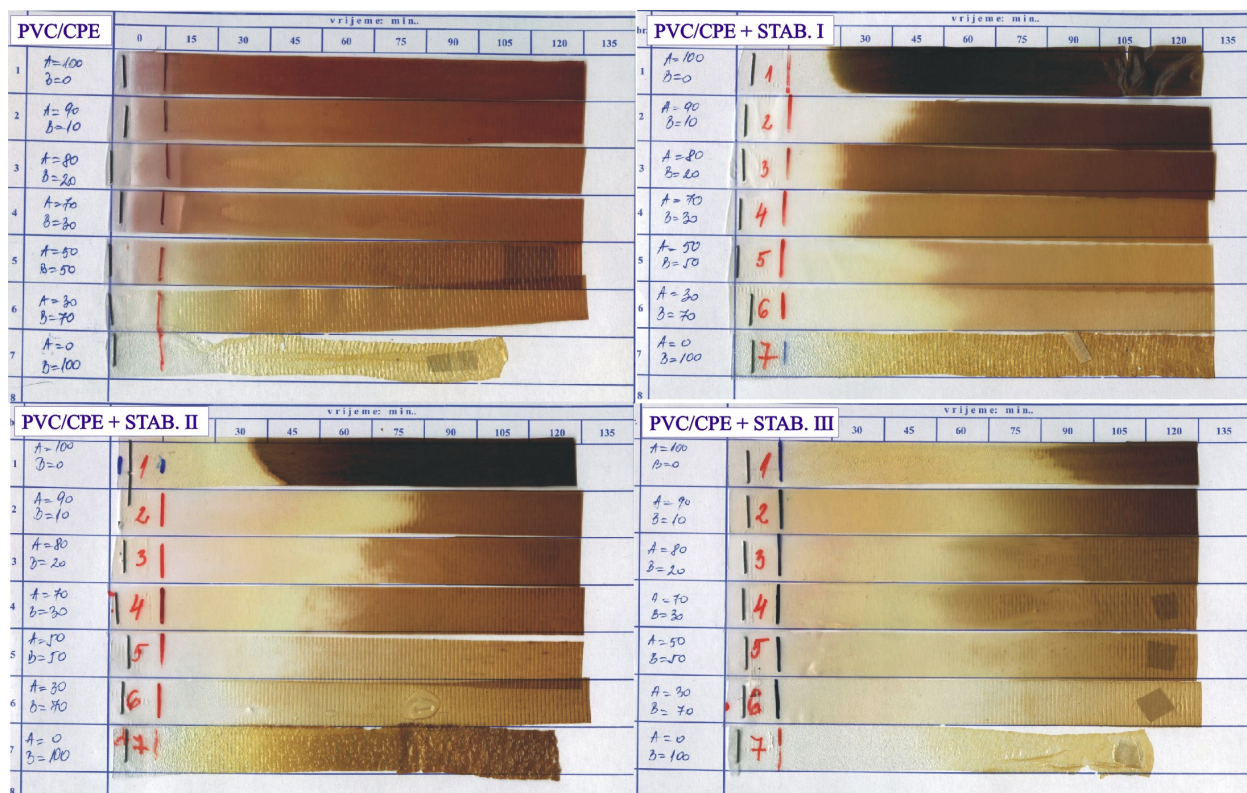
Slika 5: TG krivulje izotermne termooksidacijske razgradnje mješavina PVC/CPE bez stabilizatora i sa stabilizatorom

Na slici 6 uspoređene su TG krivulje PVC-a, CPE-a bez stabilizatora i sa stabilizatorom. Vidljivo je da Ca/Zn karboksilati usporavaju razgradnju PVC-a a s druge strane ubrzavaju razgradnju CPE-a, i razgradnja je brža što je veći udio Ca u stabilizatoru.



Slika 6: Usporedba TG krivulja izotermne termooksidacijske razgradnje PVC-a i CPE-a bez stabilizatora i sa stabilizatorom

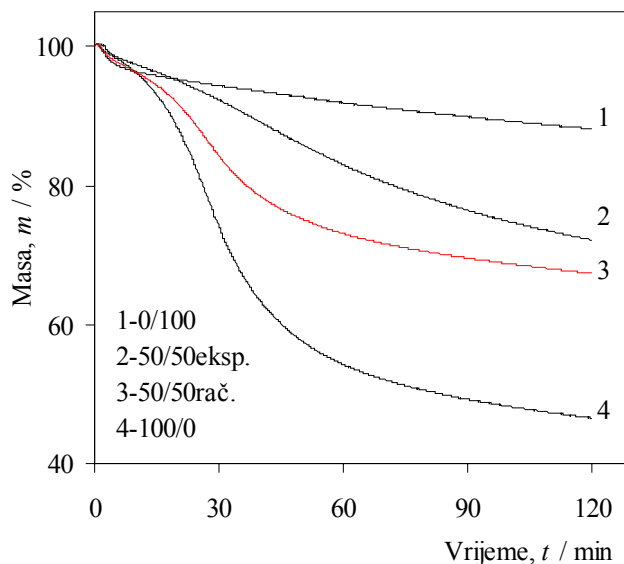
Mješavine PVC/CPE također su istraživane metodom izotermne razgradnje u peći, uobičajenoj u industrijskoj praksi (slika 7). Uzorci folija izrezani su u trake, stavljeni u peć pri 180 °C i svakih 15 minuta izdvojen je uzorak veličine 2 cm. Obojenost uzoraka je pokazatelj razgradnje. Dobiveni rezultati u skladu su s rezultatima izotermne termogravimetrijske analize. Vidljivo je da se PVC razgrađuje najbrže i da se povećanjem udjela CPE-a u mješavini smanjuje obojenost uzorka. Dodatkom stabilizatora pojavljuje se induksijski period, nakon kojeg slijedi nagla razgradnja. To je karakteristika djelovanja Zn karboksilata, kod kojeg Zn klorid koji nastaje reakcijom PVC-a i stabilizatora uzrokuje naglu razgradnju. Povećanjem omjera Ca i Zn u stabilizatoru produžava se induksijski period ali se ne sprječava obojenost uzorka. Karboksilati dodani CPE-u djeluju tako da STAB. I i STAB. II povećavaju obojenost uzorka. Obojenost mješavina ovisi o njihovom sastavu i omjeru Ca i Zn u karboksilatu.



Slika 7: Utjecaj sastava mješavine i vrste Ca/Zn karboksilata na obojenost mješavina PVC/CPE

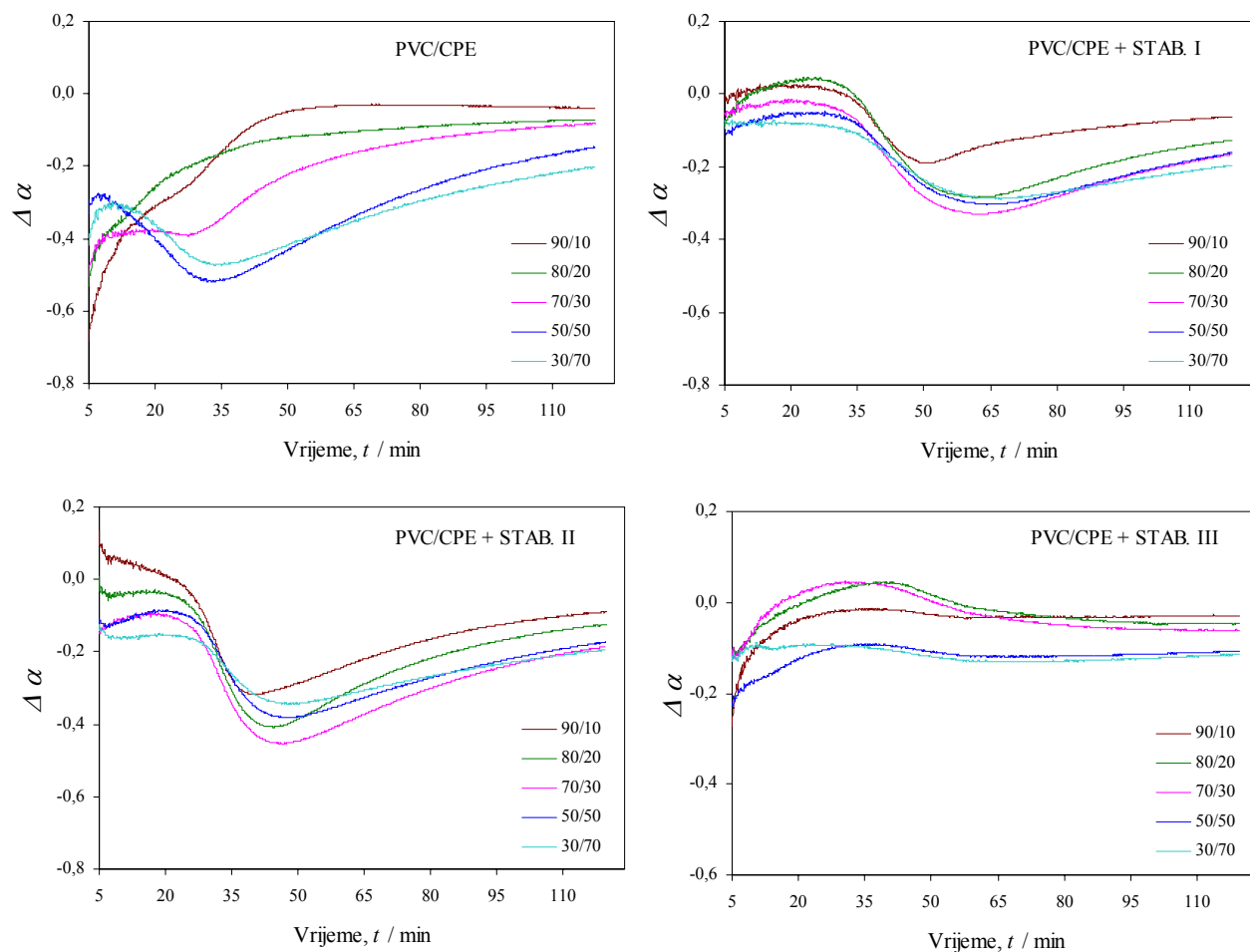
Toplinska, odnosno termooksidacijska stabilnost pojedinog polimera u mješavini ovisi o mogućim interakcijama komponenata polimerne mješavine i/ili njihovih razgradnih produkata. Postojanje interakcija PVC-a i CPE-a potvrđeno je usporedbom eksperimentalnih TG krivulja s krivuljama

izračunatih na osnovu pravila aditivnosti.⁹ Na slici 8, na primjeru mješavine sastava 50/50, prikazane su eksperimentalne TG krivulje "čistih" polimera, PVC-a i CPE-a, te krivulja mješavine sastava 50/50 koja je uspoređena s izračunatom TG krivuljom. Vidljivo je da se u određenom vremenu razgradnje mješavine 50/50 dostigne manji gubitak mase nego što bi se očekivalo na osnovu pravila aditivnosti. Iz toga se može zaključiti da usprkos nemješljivosti PVC-a i CPE-a postoje interakcije ovih dvaju polimera i njihovih razgradnih produkata u mješavinama PVC/CPE te da CPE ima stabilizirajuće djelovanje na PVC.



Slika 8: Eksperimentalne izotermne TG krivulje termooksidacijske razgradnje mješavina PVC/CPE 100/0, 0/100, 50/50 i izračunata TG krivulja mješavine 50/50

Na isti način uspoređene su TG krivulje svih ostalih mješavina. Vrijednost interakcija izražena je omjerom $\Delta\alpha = (\alpha_{\text{eksp}} - \alpha_{\text{rač.}}) / \alpha_{\text{rač.}}$, gdje su $\alpha_{\text{eksp.}}$ i $\alpha_{\text{rač.}}$ eksperimentalni i izračunati stupnjevi konverzije. Vrijednost $\Delta\alpha < 0$ ukazuje na povećanu termooksidacijsku postojanost uzorka u odnosu na očekivanu prema pravilu aditivnosti. Slika 9 pokazuje da dodatak Ca/Zn karboksilata utječe na interakcije komponenata mješavina i njihovih razgradnih produkata. Pritom su interakcije najizraženije uz dodatak STAB. II.



Slika 9: Ovisnost $\Delta\alpha$ o vremenu razgradnje za mješavine PVC/CPE bez stabilizatora i sa stabilizatorom

Zaključak

Istraživane mješavine PVC-a s različitim udjelima polimernog modifikatora CPE-a (sadržaja klora 42 %) su heterogene. Toplinski stabilizatori, Ca/Zn karboksilati mješljivi su s PVC-om, ali ne pospješuju mješljivost istraživanih polimera. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom u struji zraka nađeno je da je CPE termooksidacijski postojaniji od PVC-a. Dinamička termogravimetrijska razgradnja mješavina PVC/CPE odvija se u temperaturnom području od 50 do 650 °C kroz dva temeljna razgradna stupnja. U prvom temeljnom razgradnom stupnju (do 400 °C) osnovna reakcija kompleksnog razgradnog procesa obaju polimerâ je dehidrokloriranje, ali sa znatno različitim brzinama. Na osnovi karakteristika TG krivulja nije moguće donijeti jedinstveni zaključak o termooksidacijskoj postojanosti mješavina PVC/CPE budući da ista ovisi o primijenjenom kriteriju procjene. Izotermnom termogravimetrijskom analizom pri 240 °C utvrđeno je da je dehidrokloriranje PVC-a brza, autokatalitička reakcija, dok je dehidrokloriranje CPE-a sporija reakcija statističkog uklanjanja HCl-a iz polimernog lanca. Usprkos kemijskoj sličnosti dvaju polimerâ CPE je termooksidacijski postojaniji od PVC-a, što se može pripisati različitostima u mikrostrukтури polimernih lanaca. Premda su istraživane mješavine heterogene, interakcije dvaju polimerâ i/ili njihovih razgradnih produkata postoje i ukazuju na stabilizirajuće djelovanje CPE-a na dehidrokloriranje PVC-a. Primijenjenim metodama toplinske analize potvrđeno je da Ca/Zn karboksilati, dodani mješavinama PVC/CPE kao toplinski stabilizatori PVC-a, utječu i na termooksidacijsku razgradnju polimernog modifikatora CPE-a, ali na bitno drugačiji način. Omjer Ca/Zn u karboksilatima (1,2:1; 1,6:1; 2,1:1) različito utječe na razgradnju istraživanih polimerâ.

Literatura

1. Varma, A.J., Deshpade, S.V. and Kondapalli, P.: *A Comparative Study of Thermal Behaviour of PVC, a Series of Synthesized Chlorinated Polyethylene and HDPE*, Polym. Degrad. Stabil. **63** (1999) 1-3
2. Deanin, R. D., Chuang, W. L.: *ABS and CPE modifiers in rigid PVC*, J. Vinyl. Technol. **9** (1987) 60-65
3. Gould, R.W., Henman, T.J., Billingham, N.C.: *Practical aspects of polymer stabilization*. British Polym J **16** (1984) 284-290
4. Thomas, N.L.: *Calcium/zinc stabilisers for PVC pressure pipe*, Plastic, Rubber and Composites Processing Applications **5** (1993) 263-271
5. Ueda, H., Karasz, FE.: *Miscibility in Blends of Chlorinated Polyethylene and Chlorinated Poly(vinyl chloride)*. Polym J. 1992;12:1363
6. Chen, CH. et al. *Studies of Rigid Poly(vinyl chloride) Compaund.I. Morphological Characteristics of Poly(vinyl chloride)/ Chlorinated Polyethylene Blends*. J Appl Polym Sci 1995;58:1087B.
7. Stoeva, S., Kartalov, P., Jankova, K.: *Combined Relaxation Study of Poly(vinyl chloride) Blends with Chlorinated Poly(ethylene), Hydroxyl-terminated Poly(butadiene), Ethylene-diene Terpolymer*. J Polym Sci Part B: Polym Phy 1998;36:1595
8. Stoeva, St., Gjurova, K., Zagorcheva, M.: *Thermal analysis study on the degradation of the solid-state chlorinated poly(ethylene)*, Polym. Degrad. Stab. **67** (2000) 117-128
9. Klarić, I., Stipanelov Vrandečić, N., Roje, U.: *Effect of poly(vinyl chloride)/chlorinated polyethylene blend composition on thermal stability*, J. Appl. Polym. Sci. **78** (2000) 166-172

UTJECAJ NANO-PUNILA NA SVOJSTVA RECIKLIRANIH MJEŠAVINA POLI(VINIL-KLORIDA) I POLIPROPILENA

EFFECT OF NANO FILLER ON THE PROPERTIES OF RECYCLED BLENDS OF POLY(VINYL CHLORIDE) AND POLYPROPYLENE

Branka ANDRIČIĆ¹, Tonka KOVAČIĆ¹, Ivka KLARIĆ¹, Mirela LESKOVAC², Domagoj VRSALJKO²,

¹Zavod za organsku kemijsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, 21000 Split,

²Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Ilica 53a, 10000 Zagreb

branka@ktf-split.hr

Sažetak: Materijalna oporaba miješanog plastičnog otpada u većini slučajeva teško je provediva zbog nekompatibilnosti polimera sadržanih u otpadu. Poteškoće se uglavnom odnose na uporabu otpada nastalog nakon uporabe, a prisutne su i kod recikliranja otpada koji nastaje pri izradbi i obradbi polimernih tvorevina. Kompatibilnost dvaju polimera može se postići, pored uobičajenih metoda kompatibilizacije i dodatkom specifičnog punila. U tom smislu istraživana je mogućnost kompatibilizacije poli(vinil-klorida) (PVC) i polipropilena (PP) u cilju materijalne oporabe otpada nastalog u procesu proizvodnje tvorevina od PVC-a ojačanih laminiranjem s PP-om. Istraživan je učinak dodatka malih količina precipitiranog kalcijeva karbonata, čestica nano dimenzija, čija je površina modificirana stearinskom kiselinom (nano-punilo), na kompatibilnost mješavina PVC/PP. Mješavine za recikliranje pripremljene su od izvornog PVC praha s dodacima te 20 i 30 % otpada s proizvodne linije za laminiranje (2 i 3 % PP), a udio nano punila bio je 5, 7 i 10 %. Morfologija mješavina procijenjena je na temelju SEM snimaka. DSC mjerenja pokazuju sniženje tališta PP u recikliranim mješavinama u odnosu na izvorni laminat, bez obzira na veličinu čestica kalcijeva karbonata, što je najvjerojatnije rezultat pojave β kristalne faze PP s nižom temperaturom tališta. Dodatak nano-punila ne utječe na termooksidacijsku stabilnost mješavina u zraku. Površinska energija mješavina određena mjerenjem kontaktnog kuta niža je u mješavinama koje sadrže modificiran punilo i manji udio PP. Vlačna čvrstoća i istezanje pri lomu opadaju porastom udjela PP u mješavinama. Dodatkom modificiranog kalcijeva karbonata u mješavinu s 2 % PP-a ta svojstva rastu proporcionalno s udjelom nano-punila, a u mješavinama s 3 % PP najviše vrijednosti dostižu kad je sadržaj nano-punila oko 6 %.

GORIVOST SAVITLJIVOG PVC-a FLEXIBLE PVC FLAMMABILITY

Milan RAVLIĆ
ADRIACHEM d.d., Kaštel Sućurac
adriachem@st.htnet.hr

Sažetak: Kruti poli(vinil-klorid)(PVC-U) spada u skupinu polimera povećane otpornosti prema gorenju, zbog bočno vezanog klora (57 %) u polimernom lancu. Uporaba omekšavala u savitljivim PVC smjesama bitno smanjuje otpornost prema gorenju, ovisno o vrsti i udjelu omekšavala. Omekšavala koja u strukturi sadrže klor (klorirani parafini) i fosfor (fosfati) manje povećavaju gorivost od ostalih omekšavala (ftalati, adipati,...). Antimonov trioksid, zbog sinergističkog djelovanja s klorom, pokazao se kao učinkoviti dodatak za smanjenje gorivosti savitljivog PVC-a, što omogućava primjenu većeg udjela omekšavala u savitljivom PVC-u, uz zadovoljavanje zahtjeva smanjene gorivosti. Gorivost savitljivih PVC smjesa određivana je metodom određivanja graničnog indeksa kisika (GIO), a rezultati istraživanja obrađeni su regresijskom analizom.

Abstract: Rigid poly(vinyl-chloride) (PVC-U) belongs to a group of polymers characterized by an increased resistance to flammability due to laterally bonded chlorine (57 %) within the polymer chain. The use of a plasticizer in flexible PVC compounds considerably reduces flame retardancy depending on the type and the content of the plasticizer used. Plasticizers containing chlorine (chlorinated paraffin) and phosphorus (phosphates) have less effect on the increase of flammability than other plasticizers (phthalates, adipates, ...). Due to synergistic action with chlorine, antimony oxide proved to be an effective additive that reduces the flexible PVC flammability, thus enabling the use of a higher quantity of the plasticizer in the flexible PVC while also satisfies the requirements for reduced flammability. The flammability of flexible PVC compounds has been determined by the oxygen index method, while the test results have been analyzed by a regression analysis.

Ključne riječi: gorivost, savitljivi PVC, omekšavala, antimonov trioksid

Keywords: flammability, flexible PVC, plasticizers, antimony oxide

Uvod

Iako je kruti PVC izrazito toplinski nestabilan polimer, nije ga moguće prerađivati bez uporabe toplinskih stabilizatora, on spada u skupinu polimera s povišenom otpornosti prema gorenju. Razlog za to je činjenica da PVC sadrži 57 % klora koji djeluje kao usporavalo gorenja. Dodavanjem omekšavala PVC-u bitno mu se mijenjaju svojstva (postaje savitljiv), gorivost se značajno povećava¹. Smanjena otpornost prema gorenju postaje ograničavajući čimbenik u primjenama koje zahtijevaju povećanu otpornost prema gorenju. Omekšavala koja sadrže klor (klorirani parafini) i fosfor (aril fosfati) imaju povećanu otpornost prema gorenju pa se rabe bilo u kombinaciji s primarnim omekšavalima ili samostalno, ovisno o sposobnosti omekšavanja i podnošljivosti, za postizanje potrebne otpornosti prema gorenju.

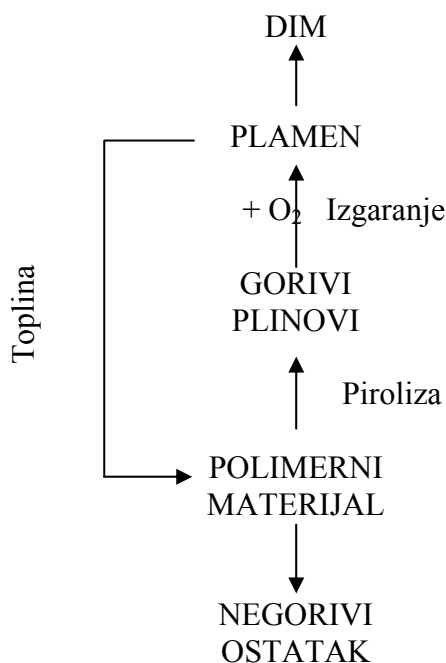
Antimonov trioksid se zbog sinergističkog djelovanja s klorom rabi se kao efikasno usporavalo gorenja¹⁻⁷, posebno kod savitljivog PVC-a, a njegova učinkovitost ovisi o vrsti omekšavala.

Za procjenu gorivosti savitljivog PVC-a korištena je metoda određivanja graničnog indeksa kisika (GIO) (ISO 4589-1984). Ovom metodom određuje se najmanja količina kisika u smjesi s dušikom koja je potrebna da ispitak gori pod normiranim uvjetima⁸, a izražava se u postocima. Višim vrijednostima GIO odgovara veća otpornost prema gorenju. Polimerni materijali s GIO >25 svrstavaju se u grupu «samogasivih» materijala.

Obrada rezultata istraživanja regresijskom analizom omogućava dobivanje matematičkih modela koji opisuju ovisnost gorivosti (GIO) o udjelu omekšavala i sredstva za smanjenje gorivosti.

Gorivost polimernih materijala

Polimerni materijali zagrijavanjem se razgrađuju, a brzina toplinske razgradnje povećava se povišenjem temperature^{1,4}. Sastav i količina razgradnih produkata ovisi o strukturi i sastavu polimernog materijala, te o temperaturi razgradnje^{1,4}. Nastali kapljeviti i plinoviti produkti obično su lako zapaljivi te izgaraju uz nastajanje dimnih plinova^{1...7}. Gorenje je egzoterman proces pa oslobođena toplina pospješuje daljnju pirolitičku razgradnju polimernog materijala^{2,4}, odnosno gorenje, slika 1. U slučaju da oslobođena toplina nije dovoljna za nastavak pirolize doći će do prestanka gorenja.



Slika 1: Gorenje polimernih materijala

Povećanje otpornosti polimernih materijala prema gorenju moguće je postići dodatcima za smanjenje gorivosti³ – *usporavala gorenja*, a koja djeluju na smanjenje dodirne površine s kisikom, proces pirolitičke razgradnje i mehanizam gorenja. Uobičajena je podjela usporavala gorenja na one koji djeluju u kondenznoj fazi i plinskoj fazi². Usporavala gorenja koja djeluju u kondenznoj fazi imaju zadatak da uspore pirolitičku razgradnju pri čemu će nastajati više negorivog ostatka, a manje gorivih plinova. Usporavala gorenja u plinskoj fazi reagiraju sa slobodnim radikalima i na taj način smanjuju toplinu izgaranja. Tvari koje sadrže halogene elemente i fosfor djeluju u kondenznoj i plinskoj fazi, dok metalni hidrati imaju fizikalno djelovanje, smanjuju dovod zraka u zonu izgaranja i/ili apsorbiraju značajnu količinu topline².

Tvari koje s primarnim usporavalima gorenja bitno povećavaju njihovu aktivnost nazivaju se sinergisti (fosfor+dušik, halogen+antimon)¹⁻⁷.

Od usporavala gorenja se zahtijeva da su dovoljno postojana tijekom prerade polimernih materijala, a dovoljno nestabilna u uvjetima gorenja².

Eksperimentalni dio

Materijali

Za pripravu uzoraka upotrebljen je suspenzijski PVC INAVIL S 700 G (Inavinil Kaštel Sućurac), omekšavala; dioktil-ftalat (DOP) i diizodecil-ftalat (DIDP) (Iplas Koper), dioktil-adipat (DOA) (Exxon), klorirani parafin (Kloparin 50) (Caffaro Milano), butil-benzil-ftalat (BBP) (Bayer) i izopropil-fenil-

fosfata (Reofos 95) (Ciba Geigy), antimonov trioksid (Chemson) i stabilizator BTS 80 (VEB Chemie werke).

Priprema uzoraka

Uzorci za ispitivanje utjecaja vrste i udjela omekšavala pripremljeni su smješavanjem osnovne smjese (100 g PVC-a + 1 g stabilizatora) s 10; 20; 30; 40; 50 i 60 phr omekšavala.

Za ispitivanje utjecaja antimonovog trioksida pripremljeni su uzorci sastava: osnovna smjesa s 20, 40 i 60 phr omekšavala i 2; 5; 8 i 10 phr Sb_2O_3 , za svaki udio omekšavala.

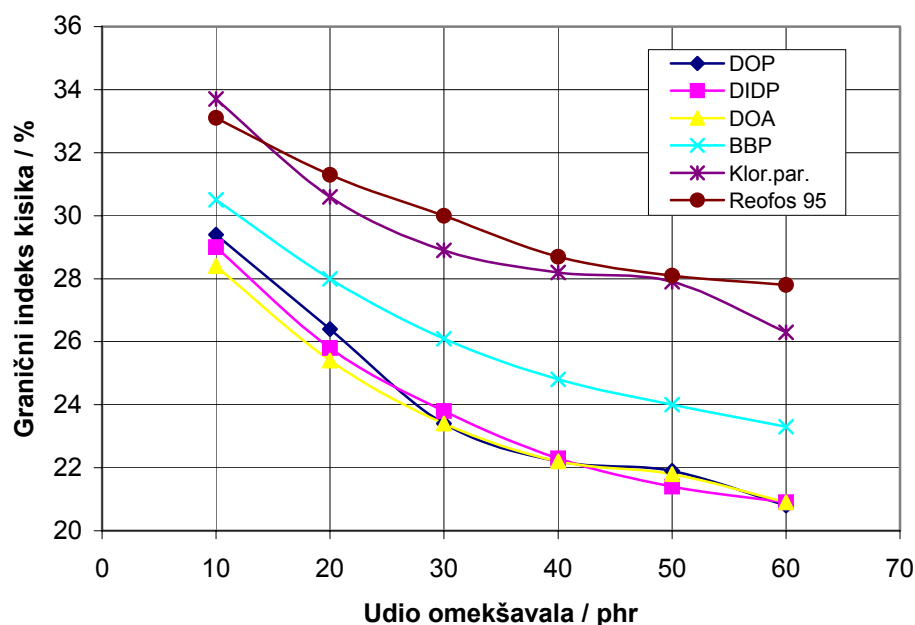
Odvagane i smješane smjese homogenizirane su 3 minuta na laboratorijskom dvovaljku pri temperaturi valjaka od 160 i 170 °C, te su izvučene folije debljine 0,5 mm.

Od pripremljenih uzoraka isječene su epruvete duljine 125 mm i širine 60 mm za određivanje graničnog indeksa kisika.

Gorivost pripremljenih uzoraka određena je prema metodi ISO 4589-1984, na odgovarajućem uređaju tvrtke CEAST.

Rezultati i rasprava

Rezultati ispitivanja utjecaja vrste i udjela omekšavala na gorivost savitljivog PVC-a prikazani su na slici 2..



Slika 2: Ovisnost GIO o udjelu omekšavala savitljivog PVC-a

Sva istraživana omekšavala povećavaju gorivost savitljivog PVC-a povećanjem udjela omekšavala, zbog smanjenja udjela klora u smjesi (utjecaj «razrijeđenja»). Klorirani parafin i fosfatno omekšavalo imaju manji utjecaj na smanjenje graničnog indeksa kisika od ostalih omekšavala, zbog prisutnosti klora i fosfora koji djeluju kao usporavala gorenja. Utjecaji DOP-a, DIDP-a i DOA na gorivost savitljivog PVC-a su vrlo slični i značajno su veći od ostalih omekšavala. Utjecaj BBP na gorivost savitljivog PVC-a manji je od utjecaja DOP-a, DIDP-a i DOA, što se može objasniti manjim sadržajem vodika u smjesi (ako se izračuna elementarni sastav smjese) i prisustvom benzilne skupine.

Iz slike 2 lako se mogu odrediti granični udjeli omekšavala iznad kojih savitljivi PVC gubi svojstvo samogasivosti ($GIO > 25$). Granični udjeli za DOP, DIDP i DOA su 25 phr-a, za BBP je 40 phr-a, dok klorirani parafin i fosfatno omekšavalo imaju $GIO > 25$ u istraživanom području.

Ovisnost graničnog indeksa kisika o udjelu omekšavala može se prikazati općim modelom, za sva omekšavala.

$$GIO = a x^b \quad (1)$$

Vrijednosti koeficijenta **a** i eksponenta **b**, kao i njihove standardne pogreške Δa i Δb , navedene su u tablici 1.

Tablica 1: Vrijednosti regresijskih koeficijenata i njihovih standardnih pogrešaka

Omekšavalo	Osnovni modeli				Prilagođeni modeli		
	a	Δa	b	Δb	a	b	Δb
DOP	46,34	1,8	- 0,195	0,011	44	- 0,178	0,003
DIDP	44,97	0,7	- 0,191	0,005		- 0,180	0,001
DOA	42,14	0,7	- 0,171	0,005		- 0,182	0,001
BBP	43,32	0,8	- 0,150	0,006		- 0,153	0,001
Klorirani parafin	44,44	1,3	- 0,123	0,009		- 0,120	0,002
Reofos 95	42,11	0,8	- 0,102	0,005		- 0,114	0,001

Vrijednosti koeficijenta **a** kreću se oko vrijednosti graničnog indeksa kisika čistog PVC-a što sugerira da bi koeficijent **a** trebao imati istu vrijednost za sva omekšavala. Vrijednosti eksponenta **b** opisuju utjecaj pojedinog omekšavala na gorivost savitljivog PVC-a. Ako se umjesto koeficijenta **a** uvrsti vrijednost graničnog indeksa kisika čistog PVC-a od 44, a umjesto udjela omekšavala **x** uvrsti **(x+1)** i odredi vrijednost koeficijenta **b**, dobiti će se model koji za vrijednost **x=0** daje vrijednost graničnog indeksa kisika čistog PVC-a, a ujedno su i standardne pogreške određivanja koeficijenta **b** manje, tablica 1.

Granični indeks kisika 44 predstavlja srednju literaturnu vrijednost koja je eksperimentalno potvrđena. Prilagođeni model koji opisuje ovisnost graničnog indeksa kisika o udjelu omekšavala je:

$$GIO = 44 (x+1)^b \quad (2)$$

Što je vrijednost eksponenta **b** viša to je manji utjecaj omekšavala na povećanje gorivosti savitljivog PVC-a.

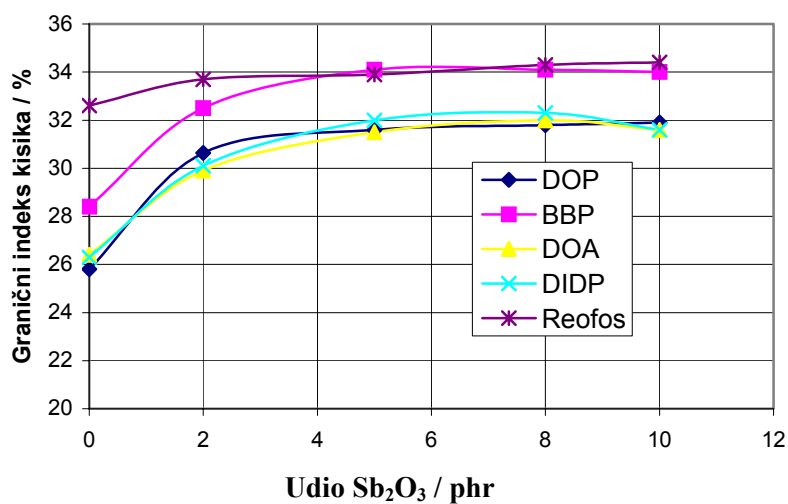
Rezultati istraživanja utjecaja antimonovog trioksida na gorivost savitljivog PVC-a prikazani su na slikama 3 do 5. Iz prikazanih rezultata vidljivo je da povećanjem udjela antimonovog trioksida raste vrijednost GIO, kod svih vrsta i udjela omekšavala u savitljivom PVC-u. Međutim, učinkovitost Sb_2O_3 ovisi o vrsti i udjelu omekšavala. Utjecaj Sb_2O_3 na povećanje GIO je izraženiji kod smjesa s manjim udjelima omekšavala. Kod smjesa s udjelom od 20 phr-a omekšavala Sb_2O_3 nema značajnog utjecaja iznad 3 phr-a na povećanje GIO. U smjesama s 40 phr-a omekšavala djelovanje Sb_2O_3 na smanjenje GIO proširuje se do 5 phr-a, a u smjesama s 60 phr omekšavala do 8 phr-a.

Utjecaj Sb_2O_3 na smanjenje gorivosti savitljivog PVC-a približno je isti kod DOP-a, DIDP-a; DOA i BBP-a, za razliku od fosfatnog omekšavala, gdje je značajno manji, slika 3-5.

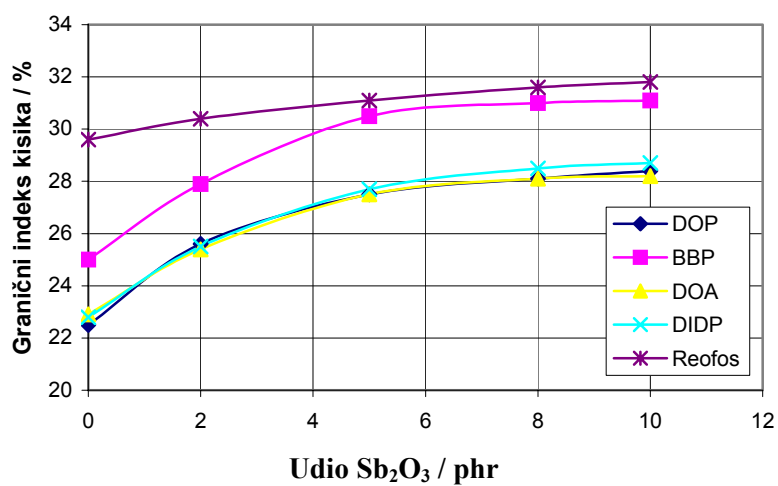
Ovisnost GIO o utjecaju udjela omekšavala i antimonovog trioksida određena je primjenom faktorskog plana pokusa 3^2 za područje udjela omekšavala od 20 do 60 phr i Sb_2O_3 od 2 do 8 phr. Dobiveni su modeli općeg tipa:

$$GIO = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_{12} \quad (3)$$

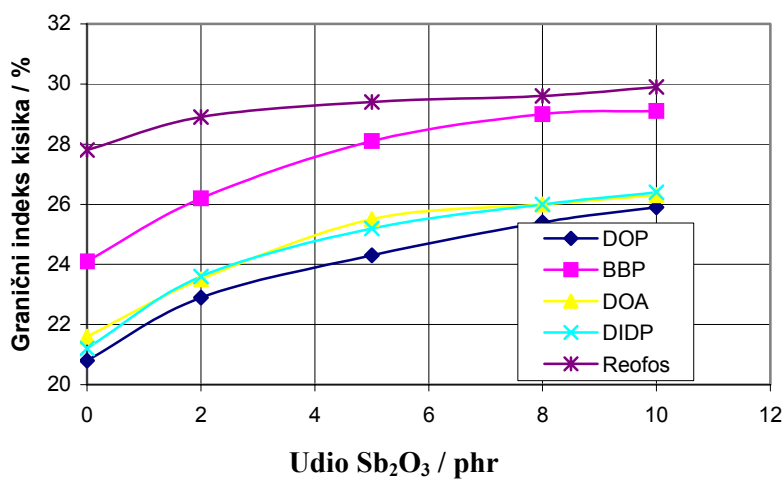
Gdje je **b₀**-opći član, **b_i**-koeficijenti linearnih članova, **b_{ii}**-koeficijenti kvadratnih članova i **b_{ij}**-koeficijent međuutjecaja. Regresijski koeficijenti navedeni su u tablici 2.



Slika 3. Ovisnost GIO o udjelu Sb_2O_3 za savitljivi PVC s 20 phr omekšavala



Slika 4. Ovisnost GIO o udjelu Sb_2O_3 za savitljivi PVC s 40 phr omekšavala



Slika 5. Ovisnost GIO o udjelu Sb_2O_3 za savitljivi PVC s 60 phr omekšavala

Tablica 2: Regresijski koeficijenti

Omekšavalo	b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
DOP	27,4	2,85	-3,05	-1,92	0,58	- 0,25
DOA	27,6	2,58	-2,68	-1,95	0,85	- 0,12
DIDP	27,8	2,73	-2,88	-2,13	0,72	- 0,08
BBP	30,4	2,83	-2,48	-2,33	0,82	- 0,08
Reofos 95	31,2	0,8	-2,08	-0,5	0,45	+ 0,15

Indeks: 1- Sb_2O_3 , 2-omekšavalo

Regresijski koeficijenti približno su jednaki za istraživana omekšavala, osim za fosfatno omekšavalo, i vjerojatno bi se mogao dobiti jedan opći model koji bi na zadovoljavajući način opisivao ovisnost GIO o udjelu omekšavala (koja ne sadrže fosfor i klor) i antimonovog trioksida. Koeficijenti međudjelovanja b_{ij} su beznačajni, što ukazuje da nema sinergističkog djelovanja između omekšavala i antimonovog trioksida na gorivost savitljivog PVC-a.

Zaključak

Gorivost PVC-a značajno se povećava povišenjem udjela omekšavala. Međutim, povećanje gorivosti ovisi o vrsti upotrebljenog omekšavala. Omekšavala koja sadrže klor (klorirani paraffin) i fosfor (reofos 95) imaju manji utjecaj na povećanje gorivosti pa se mogu koristiti bez dodavanja usporavala gorenja. Primjena kloriranog paraфина je ograničena zbog lošijeg omekšavajućeg djelovanja i podnošljivosti, za razliku od fosfatnog omekšavala koje ima dobro omekšavajuće djelovanje i dobru podnošljivost s PVC-om. Ovisnost GIO o udjelu omekšavala može se prikazati jednadžbom 2, u kojoj je eksponent b karakterističan za svako omekšavalo.

Primjena Sb_2O_3 za povećanje otpornosti prema gorenju savitljivog PVC-a pokazala se učinkovitom kod omekšavala s povećanom gorivosti (DOP, DIDP, DOA i BBP). Međutim, djelotvorni udio Sb_2O_3 u savitljivom PVC-u ovisi o udjelu omekšavala. Kod uporabe fosfatnog omekšavala nema potrebe za korištenjem usporavala gorenja.

Korištena metoda ispitivanja pokazala se je vrlo prikladnom za procjenu gorivosti savitljivog PVC-a, a dobiveni matematički modeli dobro opisuju ovisnost GIO o sastavu smjese.

Literatura

1. Janović, Z.: *Polimerizacije i polimeri*, HDKI, Zagreb, 1997.
2. Paul, D.H.: *Flame Retardants and Smoke Suppressants for Flexible Vinyl Compounds*, J.Vinyl.Technol. **15** (9)(1993) 153 – 158.
3. Janović, Z.: *Polimerni materijali smanjene gorivosti*, Savjetovanje, DPG, Lovran 1998.
4. Janović, Z., Sarić, K.: *Pirolitička razgradnja i gorivost polimernih materijala*, Seminar, DPG, Zagreb, 1983.
5. Van Krevelen, D.W.: *Properties of Polymers*., Elsevier, Amsterdam, 1976.
6. Johnson, P.R.: *A General Correlation of the Flammability of Natural and Synthetic Polymers*, J.Appl.Poly.Sci., **18** (1974) 491-504.
7. Krevelen, D.W.: *Flame Resistance of Chemical Fibers*, J.Appl.Poly.Sci., Appl.Poly.Simp., **31** (1977) 269- 292.
8. Fenimore, C.P., Martin, F.J.: *Candle-type Test for Flammability of Polymers*, Modern Plastics, (11) (1966) 141-19.

PULSED IR LASER ABLATION OF POLY(VINYL ACETATE)

Jaroslav KUPČÍK¹, Jadranka BLAZEVSKA-GILEV^{1,2}, Anna GALÍKOVÁ¹, Josef POLA¹

¹Laser Chemistry Group, Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, 16502 Prague, Czech Republic

²Faculty of Metallurgy and Technology, St. Cyril and Methodius University, 1000 Skopje, Republic of Macedonia

Abstract: Effect of pulsed IR laser –induced decomposition of poly-(vinyl acetate) (PVAc) was studied by ablative and non-ablative thermal processing of bulk PVAc. Laser-induced processes (with TEA CO₂ laser on the P(20) line of 00°1→10°0 transition (944.19cm⁻¹)) differ remarkably from conventional heating of PVAc, which yields acetic acid and non-polar carbonaceous residue. The ablative treatment at the low-fluence irradiations results in the formation of volatile vinyl acetate and acetone and leaves the remaining irradiated polymer having an almost identical structure. The distribution of volatile products differs depending on the irradiation conditions. The low fluence irradiations (results only in the formation of volatile products) yield vinyl acetate as a major product along with acetone and small amounts of H₂ and hydrocarbons. The high fluence irradiations (2.5-22.8 Jcm⁻²) (leads to the formation of both volatile compounds and slightly yellow thin films) yield vinyl acetate, acetone, hydrocarbons mostly methane, ethane and benzene) acetic acid, (main product) and CO and CO₂, together with hydrocarbons and H₂ (minor products). Under these conditions, slightly yellow films were deposited in ca.20-45 wt% yield consequently 80-55 wt% of volatile products. The yield of the solid films depends on the fluence and reaches its maximum at around 5 Jcm⁻². The properties of the volatile products and the films deposited on special type of substrates and nearby vessel surface were evaluated by FTIR spectroscopy and TGA analysis. The unsaturated nature of the deposited films indicate by the FTIR spectra is confirmed by a decrease of film solubility with time.

Ključne riječi: laserska ablacija, lasersko zračenje, poli(vinil-acetat), depolimerizacija

Keywords: laser ablation, laser irradiation, poly(vinyl acetate), depolymerization

Introduction

The conventional thermal degradation of polyvinyls is known as a process in which pendant group is efficiently cleaved from the polymer backbone and which yields products that are not related to the monomer. In this process, heterogeneous stages of decomposition cannot be entirely excluded and the polymer heating is slow. The best known example is the thermal degradation of poly(vinyl acetate) (PVAc), which has been studied widely for decades.¹⁻⁵ The product distribution is dominated by elimination of acetic acid. This process gives rise to the formation of a carbonaceous residue possessing conjugated C=C bonds along with cyclic and aromatic units.⁶

Conversely to many studies on the homogeneous gas-phase decomposition of organic monomers (using wall-less reactor, shock-tube and laser techniques), intentional examinations of polymer decomposition under wall-less conditions have not been carried out so far. One of elegant methods for such examination can be pulsed IR laser irradiation of solid polymer target. Here, the laser radiation interacts only with a limited volume of polymer body and induces polymer decomposition far from vessel surface. Although the interaction of the pulsed IR laser irradiation with solid polymers was already reported, the studies aimed only at polymer ablation and deposition of thin polymer films.⁷⁻¹⁴

This specific process occurs within a temperature jump and is controlled by kinetic rather than thermodynamic polymer degradation. It is feasible through multiple-photon absorption of energy-poor infrared photons, which leads to high vibrational excitation density in the polymer and high heating and cooling rates (respectively, $\sim 10^{6-11}$ Ks⁻¹ and $\sim 10^{3-6}$ Ks⁻¹).¹⁵⁻¹⁷ This ablative process yields polymer films whose structure differs or not from that of the initial target. For example, the IR laser ablative deposition (IRPLAD) of almost structurally identical films was demonstrated with irradiation of poly(ethylene

glycol)^{12,13} and poly(ethylene-alt-maleic anhydride)¹⁴, whereas significant structural modifications (cross-linking) of the polymer was reported¹¹ upon irradiation of poly[oxy(tetramethyldisilane-1,2-diyl)].

In the present paper we report on a pulsed IR laser irradiation of PVAc and show that this irradiation induces thermal decomposition remarkably different from the conventional decomposition of PVAc. We report on several yet unobserved decomposition paths of PVAc and on the films deposited from the ablated PVAc.

Experimental

The irradiation of a PVAc pellet with a transversely excited atmosphere CO₂ laser (Plovdiv university) on the P(20) line of $00^0_1 \rightarrow 10^0_0$ transition (944.19 cm^{-1}) was performed using incident fluence $0.6 - 22.8\text{ Jcm}^{-2}$ and repetition frequency 1 Hz. The laser beam was focused by Ge or NaCl lenses. The tablet was housed on a bottom of an evacuated (10^{-2} mbar) Pyrex vessel equipped with a side arm with rubber septum, a PTFE valve and NaCl window and connected to a vacuum manifold furnished with a vacuum meter. The vessel also accommodated a holder for quartz and KBr substrates. The properties of the films deposited on these substrates and nearby vessel surface (in total amounts of $\sim 10\text{-}15\text{ mg}$) were evaluated by FTIR spectroscopy.

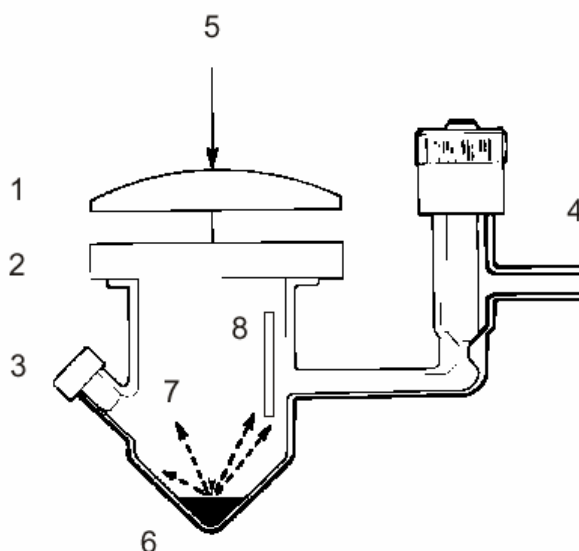


Figure 1: Vessel for laser irradiation of PVAc, 1- NaCl lens, 2-NaCl window, 3-rubber septum, 4-P.T.F.E vacuum valve, 5-laser beam, 6-polymer target, 7-ablated currents

The volatile products were identified through their mass spectra and were monitored by FTIR spectroscopy (a Nicolet Impact Spectrometer), gas chromatography (a Shimadzu 14A chromatograph) and gas chromatography-mass spectrometry (a Shimadzu QP 1000 mass spectrometer) using 2 m long Porapak P columns, programmed ($30 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) temperature and sampling by a gas-tight syringe. The chromatograph was equipped with flame-ionization detector and connected with a Shimadzu CR 5A data processor.

Solubility of the deposited films was determined by FTIR spectral measurements of the films (at 1737 cm^{-1}) before and after wash-up with acetone. Thermogravimetric analysis of the solid deposit (sample weight $4\text{-}16\text{ mg}$) were conducted by heating the sample up to $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ at the rate of $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, using Cahn D-200 recording microbalances in a stream of argon. The composition of the outgoing gases was analyzed by an automatic sampling gas chromatograph Hewlett-Packard GC5890 (equipped with FID and TCD detectors) and a by quadrupole mass spectrometer (VG GAS ANALYSIS LTD Middlewich England). The original and the residual samples were measured for their FTIR spectra by the KBr pellet technique.

PVAc (average Mw 167,000) was purchased from Aldrich.

Results and Discussion

The pulsed IR laser irradiation of PVAc at low fluences ($0.5 - 1.5 \text{ Jcm}^{-2}$) results only in the formation of volatile products, while the irradiation at higher fluences ($1.6 - 22.8 \text{ Jcm}^{-2}$) leads to the formation of both volatile compounds and slightly yellow thin films deposited on the surface of the vessel and substrates. The irradiated PVAc target becomes glassy and remains transparent at $0.5 - 1.5 \text{ Jcm}^{-2}$ or yellowish at $1.6 - 22.8 \text{ Jcm}^{-2}$. The distribution of volatile products differs depending on the irradiation conditions (Fig. 2) and its dependence on the used laser fluence is illustrated on Fig. 3.

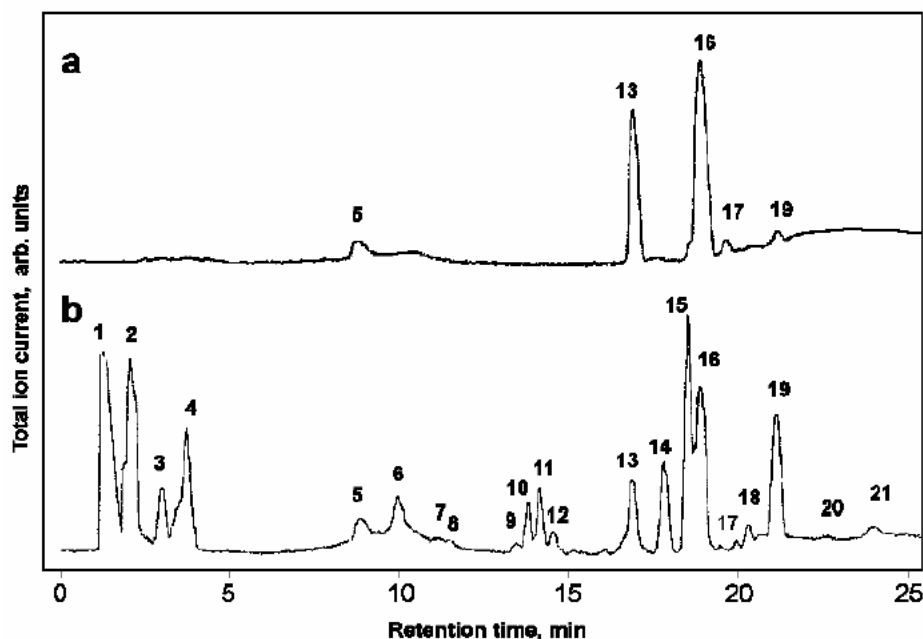


Fig. 2: Typical GC/MS traces of volatile products obtained upon irradiation of PVAc at fluence lower (a) or higher (b) than 2 J/cm^2 . The given examples relate to the products distribution observed at 1.6 and 5.2 J/cm^2 . Peak designation: 1 - CH_4 , 2 - CO_2 , 3 - C_2H_4 , 4 - C_2H_6 , 5 - H_2O , 6 - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, 7 - $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$, 8 - $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$, 9 - CH_3CHO , 10 - C_4H_8 , 11 - C_4H_6 , 12 - $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$, 13 - $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, 14 - cyclopentadiene, 15 - $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, 16 - $\text{CH}_2=\text{CHOC}(\text{O})\text{CH}_3$, 17 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$, 18 - C_6H_8 , 19 - C_6H_6 , 20 - C_6H_{10} , 21 - $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5$.

The low fluence irradiations yield vinyl acetate as a major product along with acetone and small amounts of H_2 and hydrocarbons. Under these conditions, deposition of films on nearby surface was neither observed by the naked eye nor detected on KBr substrate by FTIR spectroscopy. Independent irradiations of PVAc films on KBr slices (instead of the PVAc tablets) revealed that the only change in the irradiated polymer is a continuous depletion of all IR bands, which leaves the total IR spectral pattern of the irradiated polymer virtually identical. The relative absorptivity of the acetate $\nu(\text{C}=\text{O})$ (1737 cm^{-1}) and C-H stretch (2924 and 2972 cm^{-1}) bands - $A_{\nu(\text{C}=\text{O})}/A_{\nu(\text{C}-\text{H})}$ - in the irradiated films remained constant (4.8) and this indicates that the formation of the gaseous products is accompanied by negligible (if any) structural changes in the irradiated (and depleting) PVAc.

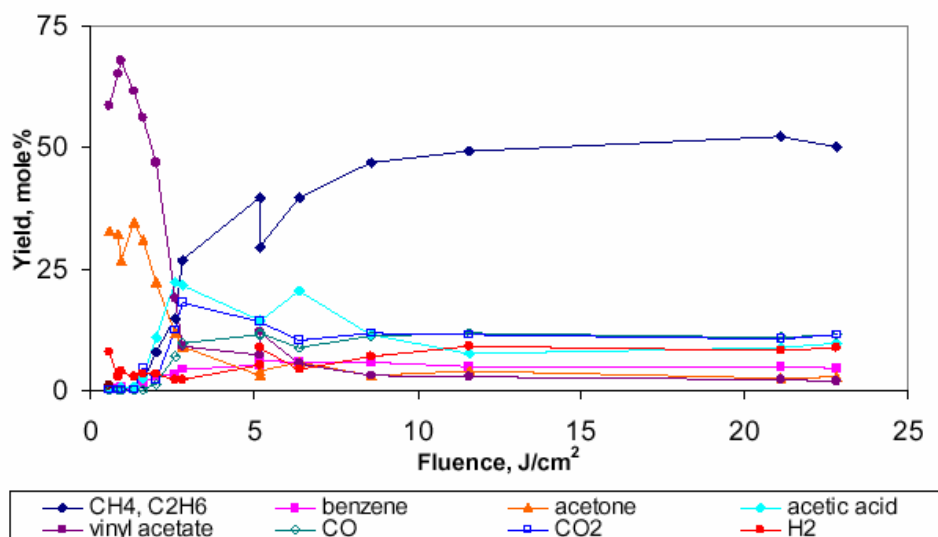


Figure 3: Distribution of volatile products as dependent on laser fluence. (After 1500 ($f < 2 \text{ J cm}^{-2}$), 900 ($10 \text{ J cm}^{-2} < f < 2 \text{ J cm}^{-2}$) and 600 ($f > 10 \text{ J cm}^{-2}$) pulses)

The high fluence irradiations ($2.5 - 22.8 \text{ J cm}^{-2}$) yield vinyl acetate, acetone, hydrocarbons (mostly methane, ethane and benzene) acetic acid, (main products) and CO and CO₂ together with hydrocarbons and H₂ (minor products). Under these conditions, slightly yellow films were deposited in ca. 20 - 45 wt % yield (consequently 80 - 55 wt % of volatile products). The yield of the solid films depends on the fluence and reaches its maximum at around 5 J cm^{-2} (Table 1).

Table 1: Yield of the volatile and solid products

Fluence, J.cm^{-2}	Volatile products, wt %	Solid films, wt %
0.5-1.5	100	0
2.6	70	30
5.0	55	45
8.6	58	42
11.6	69	31
21	71	29
22.8	78	22

The FTIR spectra of these films resemble that of the initial PVAc (Fig. 4). The only observed changes are four new bands. The weak bands at 3020 and 968 cm^{-1} correspond¹⁸ to the *trans*-CH=CH- configuration and indicate the absence of molecular elimination of acetic acid, the route well known¹⁹ for the thermal decomposition of alkyl esters with β - hydrogen. The very weak bands at 1077 and 750 cm^{-1} being of less diagnostic value can be tentatively assigned to COC stretch and =C-H deformation. The relative absorptivity of the acetate $\nu(\text{C=O})$ (1737 cm^{-1}) and C-H stretch (2810 and 3100 cm^{-1}) bands in the deposited films, expressed as the $A_{\nu(\text{C=O})} / A_{\nu(\text{C-H})}$ ratio, ranges between 1.9 and 2.4. The ratio decreases with increasing fluence and is roughly twice lower than the $A_{\nu(\text{C=O})} / A_{\nu(\text{C-H})}$ value for the non-irradiated PVAc (4.8). The unaltered position of the acetate band and the $A_{\nu(\text{C=O})} / A_{\nu(\text{C-H})}$ ratios are thus in keeping with a loss of ca. 50 percent of acetate groups and with the remaining 50 percent of acetate groups bonded in the same configuration.

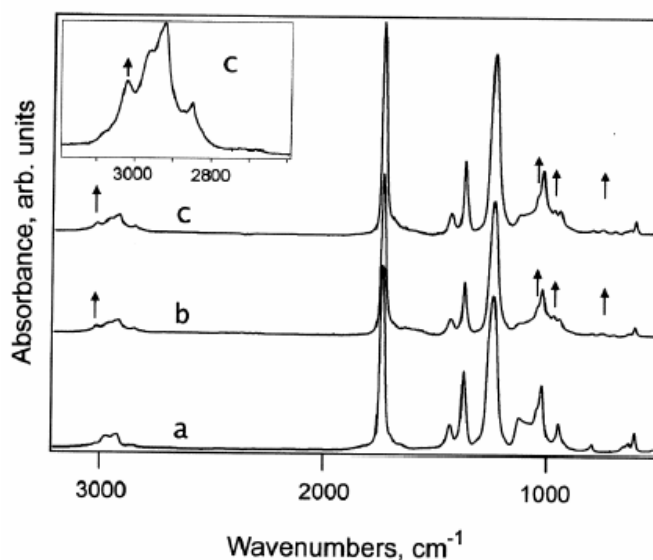


Figure 4: FTIR spectrum of initial PVAc (a) and of films deposited at 2.5 J cm^{-2} (b) and 21 J cm^{-2} (c). The arrows show new bands (also in inset)

Thermal stability of the deposited films

Thermal behavior of the deposited films differs from that of the initial PVAc. The comparison of the decomposition profiles reveals that the deposits lose less weight than the initial PVAc and that the deposits examined after prolonged staying lose less weight than those freshly prepared. Typical example is given in Fig. 9. This lower durability of the freshly prepared deposits is related to a lower extent of crosslinking. We note that the weight decrease is caused by evolution of methane, ethene, ethyne, 1-butene, acetic acid, carbon oxides (CO , CO_2) and also by sublimation. The residues do not possess any $\text{C}=\text{O}$ group.

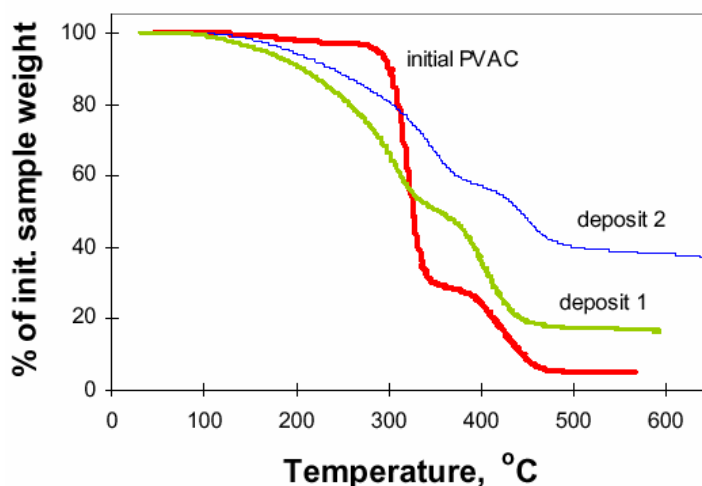


Figure 10: Thermal decomposition of the initial PVAc, the freshly prepared deposit (deposit 1) and the deposit after prolonged staying (deposit 2). (The ablation conducted at 8.3 J cm^{-2})

Conclusion

Three previously unobserved thermal paths of the IR laser-induced decomposition of PVAc were detected. These are the formation of vinyl acetate, the formation of acetone and the ablative deposition of

polar polymeric films. The formation of vinyl acetate is the first example of thermal degradation of poly(vinyls) into monomer. The specific features of the laser-induced decomposition of PVAc are attributed to kinetic control of the decomposition and absence of heterogeneous contributions of the decomposition. The relative extent of these paths depends on the laser fluence. The low-fluence irradiation of PVAc yields vinyl acetate (main product) along with acetone and H₂. The high-fluence irradiations of PVAc result in the formation of a multitude of volatile compounds (vinyl acetate, acetone, acetic acid, CO, CO₂, methane, ethane and H₂) and leads to the ablative deposition of polymeric films containing conjugated C=C bonds and half of the initially present acetate groups. The deposited polymer films become intractable upon prolonged staying, which is explained by polymerization at the conjugated C=C bonds leading to crosslinking. The ablative deposition of PVAc allowing fabrication of crosslinked (intractable) PVAc-based films suggests more use of the IR laser-induced treatment of the solid linear chain polymers with pending polar groups.

Acknowledgements:

The support of Grant Agency of the Czech Republic (grant no. 104/04/2028) and the NATO fellowship to J. B.-G (on leave from Univ. of St. Cyril and Methodius, Skopje) is highly appreciated.

References

1. Grassie, N.: Trans.Faraday Soc. (1952), 48, 379.
2. Grassie, N.: Trans.Faraday Soc. (1953), 49, 835.
3. Servotte, A., Desreux, V. : J.Polym.Sci., Part C (1968), 367.
4. Gardner, D.L., McNeil, I.C. : J.Therm.Anal. (1969), 1, 389.
5. Bataille, P., Van, B.T. : J.Therm.Anal. (1975), 8, 141.
6. Costa, L. et al. Polym.Degrad.Stab. (2002), 77, 503.
7. Krasovskii, AM., Tolstopyatov, EM. Poverkhnost 1985; 1: 143. Chem. Abstr. 102:114400k.
8. Sirajuddin, M., Reddy, P.J.: Thin Solid Films (1985), 124: 149.
9. Sato, H., Nishio, S.J.: Photochem Photobiol C, Photochem Rev (2001), 2: 139.
10. Inayoshi, M., et al.: J Vac Sci Technol A (1996), 14: 1981.
11. Pola, J., et al. : J Chem Mater (2002), 14: 1242.
12. Bubb, DM., et al. : J Vac Sci Technol A (2001), 19: 2698.
13. Bubb, DM., et al. : J Appl Phys (2002), 91: 9809.
14. Pola, J., et al. : J. Chem Mater (2003), 15: 3887.
15. Bauerle, D. : Laser Processing and Chemistry, 2 nd ed., Springer- Verlag, Berlin, (1996).
16. Haglund, R F., Ermer, DR.: Appl Surf Sci (2000), 168: 258.
17. Zhigilei, LV., et al. : J Phys Chem B (1998), 101: 2028.
18. Dolphin, D., Wick, A.: Tabulation of infrared spectral data. New York: Wiley; 1977.
19. Abo Aly, MM., Baron, MH., Coulange, MJ., Favrot, J.: Spectrochim Acta A 1986;42:411.

UTJECAJ UDJELA SASTOJAKA DRVNO-PLASTOMERNOG KOMPOZITA NA MEHANIČKA SVOJSTVA

INFLUENCE OF INGREDIENT PROPORTIONS IN WOOD- THERMOPLASTIC COMPOSITE ON MECHANICAL PROPERTIES

Mladen ŠERCER, Maja RUJNIĆ-SOKELE, Božo BUJANIĆ
Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb
mrujnic@fsb.hr

Sažetak: Posljednjih godina istraživanja u svijetu usmjerena su na pronalaženje novih tipova kompozita, posebno onih s prirodnim vlaknima. Cijene polimernih materijala su u porastu, a dodavanje prirodnih vlakana snižava cijenu proizvoda, u nekim slučajevima i poboljšava svojstva. Poljoprivredno uzgojene biljke kao sirovine za proizvodnju prirodnih vlakana predstavljaju izvor sirovina neovisan o naftnim derivatima, pa su osobito zanimljive zbog svoje dostupnosti, obnovljivosti i prihvatljivosti s motrišta zaštite okoliša. U plastičarskoj industriji uobičajeno se kao dodaci (punila i ojačavala) pretežno upotrebljavaju talk, kalcijev karbonat, tinjac, te staklena i ugljikova vlakna. Međutim, posljednjih desetak godina sve se učestalije rabe kompoziti koji sadrže prirodna, osobito drvena vlakna. Najveće ograničenje u primjeni drvnih vlakana za ojačanje je loša međuslojna adhezija između polarnih hidrofilnih drvnih vlakana i nepolarnih hidrofobnih polimera. Stoga se kao prijanjalo primjenjuje maleizirani polipropilen (MAPP). U radu je prikazan utjecaj udjela drvnih vlakana i MAPP-a na mehanička svojstva drvno-plastomernog kompozita.

Abstract: In the recent years, the research in the world is aimed to the development of new composite types, especially the ones with natural fibres. Prices of polymer materials are rising, but adding the natural fibres reduces the product price, in some cases also enhances the properties. Agricultural plants as raw materials for the production of natural fibres represent the source independent on oil derivatives, so they are particularly interesting because of their availability, renewability and environmental benefits. Talc, calcium carbonate, mica, carbon and glass fibres are mainly used as additives (fillers and reinforcing fillers) in the plastics industry. However, in the last decade, composites with natural, especially wood fibres, are frequently used. The main constraint in the application of wood fibres as reinforcing fillers is poor interfacial adhesion between polar hydrophilic wood fibres and non-polar hydrophobic polymers. That is why the maleated polypropylene MAPP is used as coupling agent. The paper presents the influence of the proportions of wood fibres and MAPP on mechanical properties of wood-thermoplastic composite.

Ključne riječi: kompoziti s prirodnim vlaknima, MAPP, drvno brašno
Keywords: natural fibre composites, MAPP, wood flour

UTJECAJ PUNILA TALKA NA SVOJSTVA POLIPROPILENSKIH I POLISTIRENSKIH KOMPOZITA

THE INFLUENCE OF TALC FILLER ON THE PROPERTIES OF POLYPROPYLENE AND POLYSTYRENE COMPOSITES

Mirela LESKOVAC, Vera KOVAČEVIĆ, Emi GOVORČIN BAJSIĆ, Kristijan DROŽDEK
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, Marulićev trg 19
mlesko@fkit.hr

Sažetak: *U radu su istraživana mehanička i toplinska svojstva kompozita na osnovi polipropilenske (PP) i polistirenske (PS) matrice punjene mineralnim punilom, talkom. Rezultati su pokazali značajne razlike u strukturi PP/talk i PS/talk kompozita. Dodatak talka kao punila u polipropilensku matricu povišuje stupanj kristalnosti, što rezultira porastom krutosti kompozitnih sustava, dok je u polistirenskoj matrici dodatak talka rezultirao ojačavanjem sustava. Mehanička ispitivanja potvrdila su značajne razlike u strukturi kompozita i prisutnost jakih interakcija na međupovršini polimer/punilo u PS/talk kompozitima, što je potvrđeno i proračunom adhezijskih parametara.*

Abstract: *Mechanical and thermal properties of composites based on polypropylene (PP) and polystyrene (PS) matrices filled with talc mineral filler were investigated. The results were shown differences in PP/talc and PS/talc composite structure. The addition of talc filler in polypropylene matrix increases degree of cristallinity of PP, which results in higher stiffness of the composite systems. In PS/talc composites a reinforcement of PS matrix with talc filler was observed. Mechanical measurements confirmed significant differences in composite structure and presence of strong interactions at polymer/filler interface in PS/talc composites, which was confirmed with adhesion parameters calculation.*

Ključne riječi: polipropilen, polistiren, kompozit, talk, kristalnost, mehanička svojstva, viskoelastična svojstva
Keywords: polypropylene, polystyrene, composite, talc, crystallinity, mechanical properties, viscoelastic properties

MEHANIČKA I REOLOŠKA SVOJSTVA MJEŠAVINA PS/PE-HD SA SEBS BLOK KOPOLIMEROM KAO KOMPATIBILIZATOROM

MECHANICAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PS/HDPE BLENDS WITH SEBS BLOCK COPOLYMER AS COMPATIBILIZER

¹Vesna REK, ¹Nina VRANJEŠ, ²Želimir JELČIĆ, ³Marica MLINAC-MIŠAK

¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 19, Zagreb

²PLIVA, Istraživanje i razvoj d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb

³DIOKI d.d., Fizičko kemijski laboratorij, Žitnjak bb, Zagreb

Sažetak: Mješavine polistirena (PS) i polietilena (PE) boljih su svojstava bitnih za konstrukcijske primjene u odnosu na čiste komponente. PS i PE imaju široko područje primjene. S tog razloga mješavine PS/PE su važne za recikliranje plastičnog otpada i to s ekonomskog i ekološkog aspekta. Problem njihove nemješljivosti može se poboljšati dodatkom kompatibilizatora. U radu su ispitane mješavine PS/PE-HD sa poli[stiren – b (etilen – co – butilen) – b –stiren (SEBS) blok kopolimerom kao kompatibilizatorom. Istražen je utjecaj sastava mješavina na morfološku strukturu, reološka i mehanička svojstva. Reološka svojstva određena su dinamičko mehaničkom analizom, DMA. Dobiveni su relaksacijski spektri. Puzavost i modul puzavosti određeni su u ciklusima opterećenje/rasterećenje, te su konstruirane temeljne krivulje. Određena su mehanička svojstva: prekidna rastezna čvrstoća, prekidno istezanje i savojna žilavost. Na osnovi dobivenih rezultata te njihove korelacije sa SEM mikrofotografijama, ustanovljen je odnos između sastava mješavina, mehaničkih svojstava i puzavosti. Povećanjem udjela PE-HD-a u mješavinama PS/PE-HD/SEBS vrijednosti puzavosti rastu, dok se modul puzavosti i modul pohrane smanjuju. Rastezna čvrstoća se smanjuje dodatkom PE-HD-a, a prekidno istezanje i savojna žilavost rastu. SEM mikrofotografije mješavina PS/PE-HD pokazuju bolju kompatibilnost PS i PE-HD faza uz prisutnost SEBS-a.

Abstract: Polystyrene (PS) and polyethylene (PE) blends are used in engineering fields, in constructions, because they have better properties than neat homopolymers. The applications of PS and PE polymers are very wide. From this reason the PS/PE blends are very important for plastic wastes recycling from the economical and ecological aspects. The problem of their incompatibility may be improves with compatibilizers. In this paper the influence of PS/HDPE blends compositions with SEBS as compatibilizer, on the morphological structure, rheological and mechanical properties are investigated. The rheological properties are measured with DMA analysis. The relaxation spectra's are obtained. Creep relaxations and creep modulus are measured in the creep fatigue regime and master's curves are created. Tensile strength at break, elongation at break and impact strength are determined. On the base of the results obtained and their correlation with SEM microphotographs of investigated systems the correlation between the blend composition, mechanical properties and creep resistance is established and discussed. The creep increases with increasing amount HDPE in the blends PS/HDPE/SEBS, while the creep modulus and storage modulus decrease. As the content of HDPE in the blends PS/HDPE/SEBS increses the tensile strength at break decreases, while the elongation at break and impact strength increase. SEM microphotographs of PS/HDPE blends reveal better compatibility of PS and HDPE phases in the presence of SEBS.

MODIFICIRANJE I ANALIZA POLIMERA PRIMJENOM IONIZIRAJUĆEG ZRAČENJA

USE OF IONIZING RADIATION FOR POLYMER MODIFICATION AND ANALYSIS

Irina PUCIĆ
Institut "Ruđer Bošković", Zagreb, Hrvatska
pucic@irb.hr

Abstract: *The chemical nature of a polymer is the most important factor that determines its behavior towards ionizing radiation. If unsaturations are present in a polymer it predominately crosslinks, while polymers with saturated carbon chains and hetero atoms mostly degrade. The irradiation conditions (total dose, dose rate, temperature and atmosphere) determine final result in a particular case. No need for initiator, homogenous initiation, its rate being independent of temperature are some the advantages of radiation initiation. Monitoring of the reaction course is relatively complicated so new experimental techniques had to be developed. Radiation crosslinking of unsaturated polyester resins initiated by ^{60}Co γ -radiation revealed the influence of liquid-liquid transition (caused by breaking of intramolecular hydrogen bonds and resulting short range order disappearance) on reaction course. The influences of dose rate, electrical field and chemical structure of the resin as well as postirradiation crosslinking were analyzed. The optimization of irradiation conditions for poly(ethylene oxide), PEO, for preparation of polyelectrolytes was impeded by the fact that degradation is concurrent to its crosslinking. In spite of that polyelectrolytes prepared of radiation processed PEO had significantly higher conductivity that was further increased by TiO_2 nano-grain addition. Ionizing radiation is becoming increasingly important for preparation of nano-grains and nanocomposites.*

Ključne riječi: umrežavanje, degradacija, cijepljenje, nanočestice, nanokompoziti, nezasićene poliesterske smole, brzina doze, postradijacijske promjene, vodljivost, polielektroliti, poli(etilen-oksidi), antikorozijske folije, isparivi inhibitor korozije, PIXE spektroskopija

Keywords: crosslinking, degradation, grafting, nanoparticles, nanocomposites, unsaturated polyester resins, dose rate, postirradiation, conductivity, polyelectrolytes, poly(ethylene oxide), anticorrosive films, volatile corrosion inhibitor, PIXE spectroscopy

Uvod

Upotreba ionizirajućeg zračenja za iniciranje reakcija polimerizacije a naročito za modificiranje polimera, umrežavanje i cijepljenje kopolimerizaciju, počela je 50-tih godina prošlog stoljeća, literatura o istraživanjima i primjeni je obimna, novija saznanja obuhvaćena su knjigama i preglednim radovima¹⁻⁴. Mnoge su prednosti radijacijske inicijacije pred konvencionalnim postupcima: inicijator i/ili katalizator nisu potrebni pa je čistoća proizvoda viša. Inicijacija je homogena s energijom aktivacije približno je jednakom nuli, stoga ju je moguće provesti u širokom temperaturnom rasponu, pa i pri niskim temperaturama, kod nekih monomera (naročito onih u čvrstom stanju) to jedini način inicijacije polimerizacije. Mijenjanjem brzine doze moguće je podesiti željenu brzinu inicijacije čime se postiže bolja kontrola molekulske mase i veća konverzija. Pri radijacijskoj obradi može se izbjeći upotreba otapala i smanjiti emisija hlapivih organskih spojeva (VOC). Ograničena dostupnost izvora zračenja i njihova cijena te potrebne mjere zaštite od zračenja otežavaju primjenu radijacijskih tehnika. Glavni izvori zračenja u početku su bili izotopi (^{60}Co i ^{137}Cs) a u novije vrijeme linearni akceleratori preuzimaju taj položaj zbog mogućnosti postizanja znatno većih brzina doze i lakše zaštite od zračenja.

Umrežavanje i degradacija često se odvijaju istovremeno, a koji će od tih procesa dominirati ovisi o samom polimeru i o uvjetima ozračivanja. U tablici 1 navedeni su polimeri prema svojstvu da li degradiraju ili se umrežuju pri ozračivanju u inernom mediju.

Tablica 1: Podjela polimera prema ponašanju pod djelovanjem ionizirajućeg zračenja

<i>Pretežno se umrežuju:</i>	<i>Pretežno degradiraju:</i>
polietilen polipropilen poli(akril-amid) poliakrilna kiselina, poliakrilati poliakrilonitril poli(vinil-klorid) poli(vinil-fluorid) poli(vinil-alkohol) poli(vinil-acetat) polistiren poli(etilen-oksidi) poli(etilen-tereftalat) prirodni kaučuk poliamidi polisiloksani poliesteri	poliizobutilen poli(viniliden-klorid) poli(tetrafluoretilen) polimetakrilati polimetakrilna kiselina polimetakrilonitril poli(α -metilstiren) celuloza celulozni acetat celulozni nitrat

Umrežavanje je vjerojatnije kod polimera koji sadrže nezasićene veze ugljik-ugljik. U radijacijski umreženom polietilenu uočena je „prisjetljivost“ (eng. "memory effect"), sposobnost zračenjem umreženih kristaliničnih polimera da se nakon ozračivanja vrata u početno stanje. Ako se polimer umrežen dozom nešto višom od doze geliranja grije se iznad temperature tališta i mijenja mu se oblik (isteže se), te se naglo hladi, novi oblik se stabilizira rekristalizacijom. Ponovnim zagrijavanjem iznad tališta vraća se u početni oblik i hlađenjem stabilizira.

Degradacija, smanjenje molekulske mase makromolekule uslijed cijepanja veza, preteže kod polimera s kvaternim ugljikovim atomom, heteroatomom u glavnom lancu te kod prirodnih i srodnih im polimera (celuloza i derivati). Potrebno je naglasiti da to nije proces istovjetan depolimerizaciji kod koje polimer kompletno ili djelomično prelazi u početni monomer. Prisutnost kisika različito utječe na pojedine polimere, pod visokim tlakom kisika polietilen degradira iako se u drugim uvjetima u pravilu umrežuje, poli(metil-metakrilat) bitno manje degradira u atmosferi kisika nego u inertnoj atmosferi, dok utjecaj kisika na degradaciju celuloze nije uočen. Ponašanje polimera pod djelovanjem ionizirajućeg zračenja ovisi i o različitim dodacima kao što su antioksidansi, omekšivači, boje, punila i dr.. Zbog velike molekulske mase polimera već relativno niske doze uzrokuju bitne promjene, može doći i do ciklizacije, izomerizacije, oksidacije, stvaranja plinovitih produkata, promjena u zasićenju lanca i dr..

Ozračivanje uzrokuje promjene fizičkih svojstva polimera: električnih (promjene dielektrične konstante, porast vodljivosti), toplinskih i mehaničkih svojstava. Stupanj kristaliničnosti najčešće se smanjuje, no kod poli(tetrafluoretilen) a do 40 kGy kristaliničnost blago raste. Radiolizom polimera u inertnoj atmosferi stvaraju se i plinoviti produkti, najčešće vodik, metan, dehidrokloriranjem PVC-a oslobađa se klorovodik a kod poli(metil-metakrilat) a se razvijaju ugljikov monoksid i ugljikov dioksid. U atmosferi kisika dominirat će oksidacija polimera koja se većinom odvija u amorfnim područjima, budući da kisik teško prodire u kristalinična područja, koja je efikasnija pri nižim brzinama doza.

Radijacijska otpornost je sposobnost polimera da unatoč ozračivanju zadrži početna kemijska i fizička svojstva, makrostrukturu i mikrostrukturu, t.j. da ne dođe do umrežavanja i/ili degradacije. Radijacijska otpornost izuzetno je važna za polimere koji se primjenjuju u nuklearnim postrojenjima⁵. Polimeri s konjugiranim dvostrukim vezama i aromatskim prstenima (PS, PET) zbog efekta rezonancije imaju veću radijacijsku otpornost, a najveću stabilnost pokazuju poliimidi. Radijacijska otpornost nekog polimera može se povećati ugradnjom aromatskih prstena i konjugiranih dvostrukih veza u makromolekulu, te cijepanjem polimera nekim stabilnijim monomerom čime se postiže unutrašnja zaštita polimera. Vanjska zaštita se postiže dodatkom malih količina aromatskih amina i diamina, nitro i halo- organskih spojeva i dr. koji se ne vežu kemijski s makromolekulom. Radijacijska otpornost ovisi i o temperaturi, tlaku, raznim defektima u polimernom materijalu i td.. Potpuna zaštita od ionizirajućeg zračenja nije moguća.

Radijacijska cijepljena kopolimerizacija može se provesti na dva načina. Manje efikasno ali selektivnije je ozračiti polimer kako bi nastali slobodni radikali, a zatim uvesti monomer, izbjeci će se homopolimerizacija, no moguć je nastanak blok-kopolimera na mjestima cijepanja lanca osnovnog polimera zbog degradacije. Ako se ozračivanje polimera vrši u prisutnosti kisika nastaju relativno stabilni peroksidni i diperoksidni radikali pa se cijepljenje monomerom može provesti i nakon dužeg vremena, na celulozu i nakon nekoliko godina. Istovremeno ozračivanje polimera i monomera rezultira efikasnijim cijepljenjem ali nastaju i neželjeni produkti spontane homopolimerizacije monomera do koje neće doći ako je monomer u plinskoj fazi. Stvaranje blok-kopolimera može se izbjeći upotrebom nižih doza. Cijepljenje se odvija većinom na površini stoga morfološka struktura polimera ostaje nepromijenjena a moguće je dobiti i pravilne stereoregularne cijepljene kopolimere. Površinskim cijepljenjem poboljšavaju se svojstva polimernih membrana⁶.

Primjene radijacijske obrade polimera su brojne, u tekstilnoj industriji ionizirajućim zračenjem se modificiraju prirodna i sintetička vlakna kako bi se smanjio statički naboj, omogućilo lakše bojanje, poboljšala elastična svojstva, i td.. Toplinski stabilni i mehanički čvrsti polimeri (PE, PVC) za izolaciju žica i kablova, folije za pakiranje, polietilenske pjene za toplinsku i električnu izolaciju, za proizvodnju cijevi i ambalaže, za vanjske građevinske elemente, kvalitetni premazi kod kojih nema emisije VOC, s boljim uporabnim svojstvima, dobivaju se radijacijskim modificiranjem. Tu je i umrežavanje sintetskih i prirodnog kaučuka. U biomedicini prednosti radijacijskih tehnika posebno su značajne jer omogućuju biostabilnost, biokompatibilnost i iznimnu čistoću proizvoda koji istovremeno može biti steriliziran. U hidrogelovima⁷, koji se koriste za pokrivanje rana, kao nosači za imobilizaciju bioaktivnih komponenti i za kontrolirano otpuštanje lijekova, aktivne komponente mogu se imobilizirati unutar polimerne matrice cijepljenom kopolimerizacijom. Radijacijskom degradacijom poljoprivrednih i industrijskih otpada koji sadrže celulozu može se proizvesti stočna hrana.

Nedavno, ionizirajuće zračenje je našlo i novo polje primjene, pripremu i obradu nanočestica te pripremu nanokompozita⁸⁻¹¹. Cilj modificiranja nanočestica¹²⁻¹⁵ je poboljšanje kompatibilnosti i olakšavanje umješavanja nanočestica u medije drugačijih svojstava. Zračenjem su inicirana cijepljenja monomera (N,N'-metilen-bis-akrilamida, vinil-acetata) na površinu anorganskih nanočestica (SiO₂, CdS; Ag, CaCO₃) itd.

Ozračivanjem brzim elektronima u razrijeđenim otopinama polimera (<1 %), priređene su polimerne nanočestice¹⁶. Pri velikoj brzini doze na makromolekuli nastaje mnogo radikala a kontakt s susjednom makromolekulom je malo vjerojatan pa dolazi do reakcija unutar makromolekulnog klupka. Za to su najpogodniji u vodi topljivi polimeri (PEO, PVA, PAA, PVP, PVME) a tako dobivene nanočestice mogle bi imati biomedicinsku primjenu.

Radijacijska priprema nanokompozita moguća je na više načina. Istovremenom radijacijskom polimerizacijom i sintezom nanočestica pripremljeni su, među ostalim, Ag-PS¹⁷, CdS-PS¹⁷, CdS-PAN¹⁸, CdSe-PAN¹⁹ nanokompoziti. Radijacijskom sintezom nanočestica u prisutnosti polimera priređen je nanokompozit srebra s celofanskim filmom s vrlo stabilnim optičkim svojstvima i znatnom električnom vodljivosti²⁰. Umješavanjem nanočestica u monomer ili smolu koji se zatim radijacijski polimerizira ili umrežuje priređen je npr. nanokompozit kvarcnih nanočestica modificiranih siloksan metakrilatom s akrilatom, polimeriziran brzim elektronima⁸, a dobiveni nanokompozit pokazao je izuzetnu tvrdoću. Interkaliranjem (umetanjem) polimera, SBS²¹, PS²², PMMA²³ u montmorilonite i zeolite postiže se radijacijskom polimerizacijom a nastaju nanokompoziti jer im je jedna dimenzija u nanometarskom području.

Slijedi nekoliko primjera naših novijih rezultata u primjeni ionizirajućeg zračenja za modificiranje i analizu polimera.

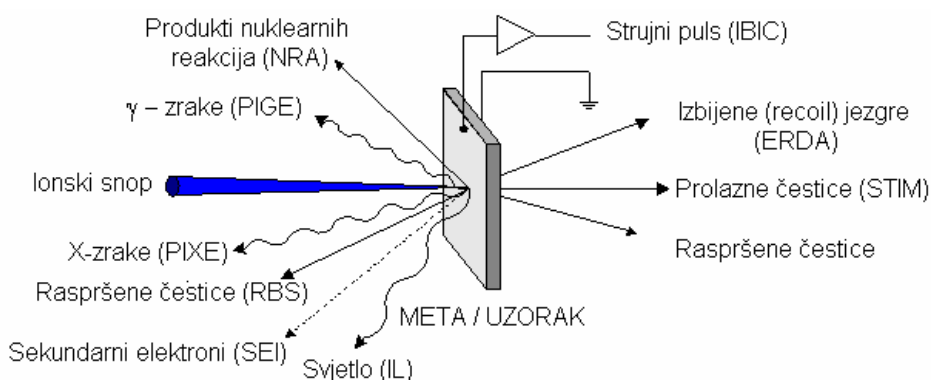
Eksperimentalni dio

Zračenja uzoraka vršena su u ⁶⁰Co uređaju γ-izvoru Laboratorija za radijacijsku kemiju i dozimetriju, a PIXE spektroskopska mjerenja na tandem Van der Graaf akceleratoru u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova, Instituta Ruđer Bošković.

Uzorci: Komercijalne nezasićene poliesterske smole (UP) tipa *Chromoplast* proizvod *Chromos* - tvornica smola Zagreb, za koje je proizvođač deklarirao da se sastoje uglavnom od poli(propilendiol-maleata) s oko 30% stirena i inhibirane su hidrokinonom, umrežavane su pri različitim temperaturama i različitim brzinama doze. $(\text{PEO})_8\text{ZnCl}_2$ polielektroliti bili su priređeni otapanjem u smjesi voda-etanol neozračenog i poli(etilen-oksida), PEO, umreženog zračenjem, uz dodatak ZnCl_2 . Uparavanjem te otopine dobiveni filmovi sušeni su u vakuumu, a nakon toga držani u eksikatoru. U neke otopine za filmove bila su dodana TiO_2 nano-zrna kako bi se dobili nanokompozitni polielektroliti. Komercijalne antikorozijske folije proizveo je *Cortec*.

Metode ispitivanja: *In-situ* mjerenje električne vodljivosti za vrijeme zračenja vršeno je pomoću *Keithley* 619 elektrometra, a impedancijska spektroskopija polielektrolitnih filmova na impedancijskom analizatoru izrađenom u Laboratoriju za poluvodiče, Instituta Ruđer Bošković. Uzorci UP ekstrahirani su u diklormetanu, koncentracija stirena određena je spektrofotometrijski na *Cary* 2000. DSC mjerenja vršena su na *Perkin-Elmer DSC7*, uzorci masa od 5 do 15 mg bili su u aluminijskim posudicama u struji dušika. Brzine grijanja bile su $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ za polielektrolite, $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ za djelomično umrežene UP i antikorozijske folije. IR spektri snimani su na *Tenzor 27 FTIR* spektrofotometru proizvođača *Bruker* u obliku KBr pastila (UP, PEO) ili filmova (polielektroliti, antikorozijske folije).

PIXE spektroskopija korištena je za analizu antikorozijskih folija, njen princip prikazan je na slici 1.



Slika 1: Interakcije ionskog snopa s uzorkom (metom)

PIXE metoda analize X zraka omogućuje nedestruktivno određivanje vrlo malih koncentracija (≥ 1 ppm) elemenata $11 < Z < 92$ u različitim uzorcima. Spada u grupu IBA (Ion Beam Analysis) metoda jer se uzorak izlaže djelovanju snopa iona, najčešće protona, MeV-skih energija u ovom slučaju 6 MV *Tandem Van de Graaff* akceleratora. Iz tako pobuđenih jezgara dolazi do emisije različitih produkata kao posljedica raznih nuklearnih i atomskih međudjelovanja od kojih je u ovom slučaju najvažnija emisija X - zraka karakterističnih za svaki prisutni element čiji je intenzitet proporcionalan koncentraciji tog elementa.

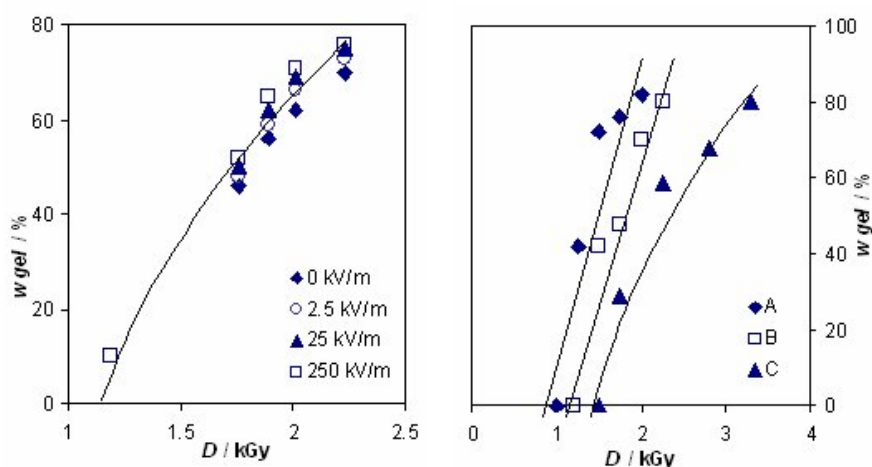
Rezultati i rasprava

Iako se **nezasićene poliesterske smole** dugo primjenjuju, kompleksna reakcija njihovog umrežavanja i dalje se istražuje. U dijelu temperaturnog raspona, od nešto ispod sobne temperature do $90\text{ }^\circ\text{C}$, u kojem je izvedeno radijacijsko umrežavanje UP, inicijacija reakcije je moguća jedino ionizirajućim zračenjem. U tom području smo već ranije uočili viši prijelaz tekuće-tekuće²⁴, (prijelazi tekuće-tekuće javljaju se iznad staklišta zbog pucanja sekundarnih valentnih interakcija, intermolekularnih kod nižeg a intramolekularnih kod višeg prijelaza) pa smo smanjenje energije aktivacije radijacijskog umrežavanja pri temperaturi koja odgovara višem prijelazu tekuće-tekuće objasnili boljom dostupnošću dvostrukih veza oligoestera monomeru stirenu²⁵.

Direktno praćenje reakcija koje se odvijaju pod ionizirajućim zračenjem je otežano pa je mjerenje promjene električne vodljivosti jedna od malobrojnih metoda koja se može primijeniti. Nedostatak te metode je da ne daje podatke o kemijskoj promjeni pa je bila dopunjena ekstrakcijskom analizom kod

koje je moguće odrediti sadržaj gela kao i slobodnog stirena u otopini. Te analize osnivaju se na činjenici da, ako se uzorci analiziraju neposredno nakon prekida zračenja, mogu izbjeći postradijacijske promjene tako da je doseg reakcije identičan doseg radijacijske reakcije pri dozi pri kojoj je zračenje prekinuto. Električno polje može utjecati na reakciju što se vidi iz porasta dosega umrežavanja UP s jačinom električnog polja (slika 2 lijevo), a to smo objasnili povoljnom orijentacijom poliesterskog lanca koja je povećavala dostupnost dvostrukih veza za reakciju tako da se kod najjačeg polja gel pojavio pri dozi pri kojoj ga pri manjim poljima još nije bilo.

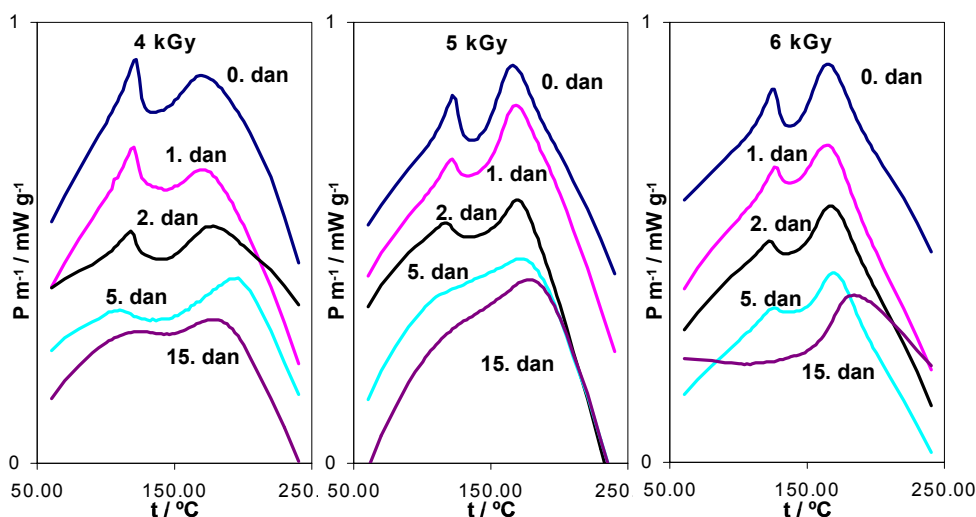
Jedan od važnih parametara o kojem treba voditi računa kod radijacijski iniciranih reakcija je brzina doze o kojoj ovisi i brzina inicijacije. Na slici 2 desno vidi se da sadržaj gela približno linearno raste s dozom kod manje i srednje brzine doze, no kod veće brine doze, doseg raste sporije, a to su potvrdila i električna mjerenja. Kod UP smola, čija reakcija je izrazito egzotermna, velike brzine doze mogu dovesti do jakog zagrijavanja, naročito debljih uzoraka, pri čemu može doći do faznog razdvajanja jer su oligoester i stiren slabo kompatibilni i miješaju se u ograničenom koncentracijskom i temperaturnom području²⁶. Početkom reakcije umrežavanja nastaje nova komponenta, čestice mikrogela, što dodatno remeti faznu ravnotežu pa raste vjerojatnost za nastanak reakcijom induciranog razdvajanja faza a ono smanjuje doseg reakcije i pogoduje homopolimerizaciji stirena koja je potvrđena FTIR-om.



Slika 2: Radijacijsko umrežavanje nezasićene poliesterske smole, sadržaj gela u uzorcima zračenim i umrežanim: lijevo - pri naznačenim jačinama električnog polja; desno - pri različitim brzinama doze A = 0,096 kGy, B = 0,354 kGy, C = 3,05 kGy

U termogramima djelomično umreženih uzoraka dobivenim DSC-om razdvajanje faza manifestira se kao pojava dvostrukog maksimuma (slika 3). Iako su takvi maksimumi uočeni dosta davno²⁷, u literaturi najčešće su pripisivani utjecaju inicijatora i/ili katalizatora. Kako kod radijacijski umreženih uzoraka nije bilo takvih dodataka, očito je da se radi o svojstvu same smole no koje ne pokazuju svi uzorci. Usporedbom NMR spektara uočeno je da to ovisi o kemijskoj strukturi lanca, u ispitivanim slučajevima o zasićenoj komponenti oligoesterskog lanca. UP koja je sadržavala izoftalnu skupinu imala je bolju kompatibilnost s stirenom pa se pojavljivao jedan maksimum dok se kod one s ftalnom skupinom pojavljivao dvostruki maksimum.

Razdvajanje faza utjecalo je na tok postradijacijskog umrežavanja. Nastavak polimerizacije ili umrežavanja nakon prestanka ozračivanja, postpolimerizacija, kod radijacijski iniciranih reakcija uzrokuju dugoživi makroradikali koji zaostaju u polimernom sustavu nakon zračenja i mogu dalje reagirati. U slučaju ispitivanih UP uočeno je znatno postradijacijsko povećanje dosega umrežavanja²⁸ a, kod smole s ftalnom skupinom u oligoesterskom lancu moglo se kroz desetak dana pratiti različito ponašanje DSC maksimuma (slika 3): niskotemperaturni, koji je pripisan reakcijama stirena slabi i nestaje dok visokotemperaturni maksimum, pripisan homopolimerizaciji poliestera, ostaje i nakon postradijacijskog umrežavanja jer je dio poliesterskih nezasićenja u dubini poliesterskog klupka trajno nedostupan za reakciju osim kod visokih temperatura u DSC-eksperimentu kada dovedena energija omogućava nadvladavanje steričkih ograničenja.



Slika 3: DSC termogrami zaostale reaktivnosti nezasićene poliesterske smole umrežene do doza 4, 5 i 6 kGy na označene dane nakon zračenja (normalizirano na masu uzorka)

Tehnološka važnost čvrstih elektrolita za koje se vrlo često koristi **poli(etilen-oksidi)**, PEO, stalno raste. PEO je polikristalinični polimer s relativno visokom ionskom vodljivošću koja se pretežno odvija u amorfnoj fazi gdje je i 2 do 3 reda veličine brža pa je poželjno što više povećati njen udio pri čemu treba zadržati dobra mehanička svojstva. Dodatno, vodljivost se povećava i dodatkom nanočestica²⁹.



Slika 4: Promjena morfologije polielektrolita (PEO)₈ZnCl₂ priređenog od radijacijski modificiranog PEO: lijevo – nezračen, sredina – 200 kGy, desno 309 kGy

Optičkom mikroskopijom praćene su promjene morfologije polielektrolitnog kompleksa uzrokovane modificiranjem γ -zračenjem PEO praha za priređivanje polielektrolitnih filmova. U povoljnim uvjetima dolazi do umrežavanja koje otežava stvaranje sferulita čija je veličina obrnuto proporcionalna dozi (slika 4), a dodatkom nanočestica TiO₂ prostor za rast sferulita može se dodatno smanjiti.

Promjene vodljivosti (PEO)₈ZnCl₂ polielektrolitnih kompleksa priređenih od nemodificiranog i modificiranih poli(etilen-oksida) i entalpije taljenja utvrđene diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) navedene su u tablici 2. Temperatura tališta sferulita obrnuto je proporcionalna dozi a dodatno se snižava dodatkom nanočestica. Porast vodljivosti pri talištu eksponencijalno raste s dozom, osim kod najveće doze, vjerojatno zbog degradacije. Vodljivost nanokompozitnog polielektrolita priređenog od radijacijski umreženog PEO je bitno je veća zbog sinergističkog djelovanja radijacijskog umrežavanja i dodatka nanočestica. Daljnja istraživanja imaju za cilj pronalaženje uvjeta zračenja pri kojima će se postići optimalna električna i mehanička svojstva.

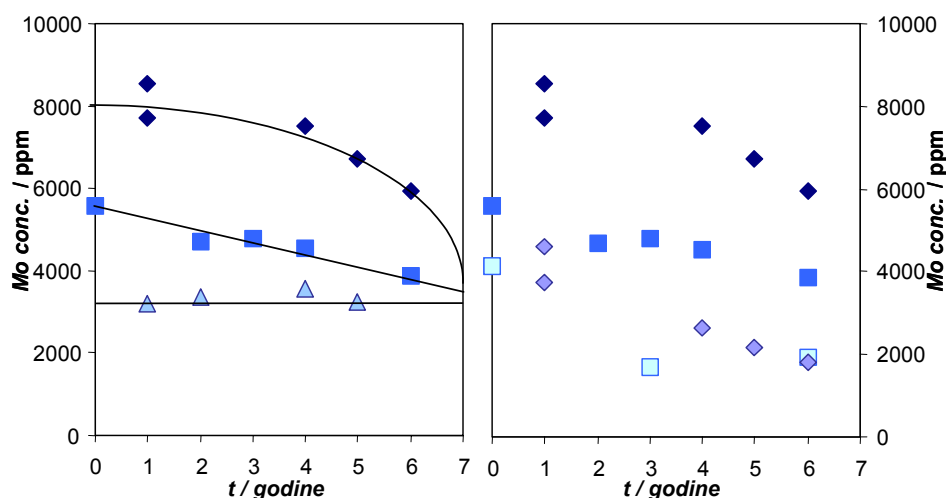
Tablica 2: Promjena toplinskih i električnih svojstava polielektrolitnih i nanokompozitnih filmova priređenih od ishodnog i radijacijski modificiranog poli(etilen-oksida)

(PEO) ₈ ZnCl ₂	talište			
	IS		DSC	
	(1)	t °C	t °C	ΔH J/g
0 kGy	0,37	62,5	62,6	151,3
0 kGy, TiO ₂	1,30	64,6	61,5	130,0
200 kGy	1,50	54,7	54,0	139,4
200 kGy, TiO ₂	119,50	40,1	47,3	114,5
309 kGy	196,90	60,1	57,6	143,5
525 kGy	127,50	55,1	52,4	151,3

(1) Faktor povećanja vodljivosti pri taljenju

Pri određivanju sadržaja **isparivog inhibitora korozije u antikorozijskim folijama** ionizirajuće zračenje upotrebljeno je kao sredstvo analize. Antikorozijske folije s isparivim inhibitorom korozije široko se primjenjuju, od zaštitnog pakiranja za elektroničke komponente do skladištenja oružja. FTIR-om i DSC-om utvrđeno je da je polimerni nosač u antikorozijskim folijama polietilen niske gustoće.

Isparivi inhibitor korozije, koji se u pravilu koekstrudira s poliolefinom³⁰, difundira iz folija kako bi na metalnoj površini stvorio pasivni sloj, pa mu se koncentracija u foliji s vremenom smanjuje. Stoga je bilo potrebno utvrditi nakon kojeg vremena prestaje difuzija inhibitora iz folije a to je bilo zakomplicirano činjenicom da točna priroda inhibitora nije bila poznata. Pretpostavljalo se da se rad o organomolibdatnoj soli u koncentraciji koju nije bilo moguće spektrofotometrijski detektirati niti odrediti klasičnim analitičkim metodama bez velike pogreške. Stoga je primijenjena je PIXE (Particle Induced X-Ray Emission) spektroskopija kod koje je intenzitet zračenja proporcionalan koncentraciji pobuđenog atoma koji emitira karakteristično X-zračenje pa osigurava istovremenu kvalitativnu i kvantitativnu analizu.



Slika 5: Koncentracija molibdena u antikorozijskim folijama određena PIXE spektroskopijom: lijevo: podjela folija u skupine po različitoj kinetici otpuštanja molibdena; desno: nakon starenja u vakuumu folija kojima se koncentracija molibdena mijenjala s vremenom (starene folije iste skupine označene su svjetlijim simbolima)

Prema koncentraciji molibdena određenoj PIXE - spektroskopijom i deklariranoj starosti folije, uzorci su podijeljeni u tri skupine (slika 5 lijevo). U jednoj su bile folije s koncentracijom molibdena ispod 4 000 ppm koja je bila podjednaka u uzorcima različite starosti. U druge dvije skupine uzoraka koncentracija molibdena bila međusobno bitno različita, oko 6 000 ppm odnosno 8 000 pm za novu foliju i različito se mijenjala s starošću folije. Iz tog je zaključeno da iz folija s 4 000 ppm i manje molibdena više nema difuzije isparivog inhibitora korozije. Kako bi se potvrdila ova podjela i donekle predvidjelo trajanje zaštite od korozije, folije iz druge dvije skupine izložene su starenju u vakuumu pri 50 °C i povremeno im je kontrolirana promjena mase. Nakon 8 mjeseci, ponovo su tim uzorcima snimljeni PIXE-spektri i

uočeno daljnje znatno smanjenje koncentracije molibdena koje je bilo različito za svaku skupinu uzoraka čime je potvrđena i difuzija isparivog inhibitora korozije kao i podjela folija u skupine prema kinetici njegovog otpuštanja (slika 5 desno). S određenom rezervom može se procijeniti da ispitivane folije emitiraju inhibitor oko 7 godina³¹.

Zaključak

Kao zaključak najbolje je ponoviti prednosti radijacijskog modificiranja polimera: homogena inicijacija bez inicijatora i/ili katalizatora, temperaturna neovisnost i mogućnost reguliranja brzine inicijacije, smanjena upotreba otapala i emisija VOC, priprema čistih i, po potrebi, sterilnih uzoraka. Iz prikazanih rezultata vidi se i mogućnosti ionizirajućeg zračenja u prikupljanju novih saznanja. Unatoč nekim teškoćama koje donosi potreba zaštite od zračenja i relativno mala dostupnost uređaja za ozračivanje, navedene prednosti daleko nadmašuju te nedostatke.

Zahvala

Tanji Jurkin, dipl. ing. zavaljujem za pomoć pri priređivanju uvodnog dijela.

Literatura

1. Bhattacharya, A.: *Radiation and Industrial Polymers*, Prog. Polym. Sci. 25 (2000), 371-400.
2. Davenas, J., Stevenson, I., Celette, N., Cambon, S., Gardette, J. L., Rivaton, A., Vignoud, L.: *Stability of Polymers under Ionising Radiation: The Many Faces of Radiation Interactions with Polymers*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 191(2002), 653-661.
3. Ivanov, V. S.: *Radiation Chemistry of Polymers*, VSP, Utrecht, 1992, 7-295.
4. Woods, R. J., Pikaev, A. K.: *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*, John Wiley & Sons, New York, 1994, 272-391.
5. Burnay, S.G.: *An overview of polymer ageing studies in the nuclear power industry*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 185(2001), 4-7.
6. Kabanov, V.Y.: *Preparation of polymer membranes for fuel cells by radiation graft polymerization*, High Energy Chem., 38(2004), 57-65.
7. Lugao, A.B.: *Use of radiation in the production of hydrogels*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 185(2001), 37-42.
8. Salleh, N. G., Gläsel, H. J., Mehnert, R.: *Development of hard materials by radiation curing technology*, Radiat. Phys. Chem., 63(2002), 475-479.
9. Ren, J., Liu, Y., Tang, X.Z.: *Preparation, properties and application of polymeric organic-inorganic nanocomposites*, Chinese J. Chem. Eng., 11(2003), 326-333.
10. Liu, T.B., Burger, C., Chu, B.: *Nanofabrication in polymer matrices*, Progr. Polym. Sci., 28(2003), 5-26.
11. Kickelbick, G.: *Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale*, Progr. Polym. Sci., 28(2003) 83-114.
12. Zhao, Q.C., Chen, W.M., Zhu, Q.G.: *Preparation of nanoporous SiO_x materials via interpenetrating polymer network method*, Materials Letters, 57(2003), 3606-3608.
13. Zhao, Q.C., Chen, W.M., Zhu, Q.G.: *Synthesis of various size CdS nanocrystals in pore of polyacrylamide gels at room temperature*, Materials Letters, 57(2003), 1756-1758.
14. Mallick, K., Witcomb, M.J., Scurrall, M.S.: *Polymer stabilized silver nanoparticles: A photochemical synthesis route*, J. Materials Sci., 39(2004), 4459-4463.
15. Leskovac, M., Kovačević, V., Lučić Blagojević, S., Vrsaljko, D., Volovšek, V.: *Pre-treatment of CaCO₃ nanofiller by irradiation in the presence of vinyl monomers for the preparation of poly(vinyl acetate) composites*, e-polymers, 033 (2004); 1-13.
16. Kadlubowski S., Grobelny J., Olejniczak W., Cichomski M., Ulanski P.: *Pulses of fast electrons as a tool to synthesize poly(acrylic acid) nanogels. Intramolecular cross-linking of linear polymer chains in additive-free aqueous solution*, Macromolecules, 36(2003), 2484-2492.
17. Wu, D.Z., Ge X.W., Huang Y.H., Zhang Z.C., Ye Q.A.: *γ -radiation synthesis of silver-polystyrene and cadmium sulfide-polystyrene nanocomposite microspheres*, Materials Letters. 57(2003), 549-3553.
18. Qiao, Z.P., Xie, Y., Xu, J.G., Zhu, Y.J., Qian, Y.T.: *Synthesis of CdS/polyacrylonitrile nanocomposites by γ -irradiation*, Materials Res. Bull., 35(2000), 1355-1360.
19. Qiao, Z.P., Xie, Y. Huang, J.X., Zhu, Y.J., Qian, Y.T.: *Single-step confined growth of CdSe/polyacrylamide nanocomposites under γ -irradiation*, Radiat. Phys. Chem., 58(2000), 287-292.

20. Revina, A.A., Dokuchaev, A.G., Khailova, E.B., Tedoradze, M.G.: *Optical and electrical characteristics of polymer films modified with nanostructured silver aggregates*, High Energy Chem. 35(2001), 74-78.
21. Zhang W., Zeng J., Liu L. Fang Y.: *A novel property of styrene-butadiene-styrene/clay nanocomposites: radiation resistance*, J. Mater. Chem., 14(2004), 209-213.
22. Zhang W., Shen, X.F., Li, Y. Fang Y.: *Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)/OMMT nanocomposites by γ -ray irradiation polymerization*, Radiat. Phys. Chem. 67(2003), 651-656.
23. Zhang W., Liu Y., Wei L., Fang, Y.: *In-situ intercalative polymerization of poly(methyl methacrylate)/ clay nanocomposites by γ -ray irradiation*, Materials Letters, 57(2003), 3366-3370.
24. Pucić I., Ranogajec F.: *Upper Liquid-Liquid Transition In Unsaturated Polyesters*, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., 39(2001) 129-145.
25. Pucić I., Ranogajec F.: *DC-Electrical Conductivity As A Method For Monitoring Radiation Curing Of Unsaturated Polyester Resins - II. Influence Of Electrical Field And Dose Rate*, Radiat Phys. Chem. 47(1996) 821-825.
26. Pucić I., Ranogajec F. *Phase separation during radiation crosslinking of unsaturated polyester resin*, Radiat. Phys. Chem., 64(2003) 415-419.
26. Kubota, H.: *Curing of highly reactive polyester resin under pressure: kinetic studies by differential scanning calorimetry*, J. Appl. Polym. Sci., 19(1975), 2279-2297.
27. Jurkin, T.; Pucić, I.: *Post-irradiation Crosslinking of Partially Cured Unsaturated Polyester Resin*, poslano u Radiat. Phys. Chem..
28. Pucić, I.; Turković, A.: *Radiation modification of (PEO)₈ZnCl₂ polyelectrolyte and nanocomposite*, Solid State Ionics, 176(2005), 1797-1800.
29. Cortec corporation, *Corrosion Inhibiting Thermoplastic Alloys*, International patent applications C08J3/22; C08K5/3492; C08K5/098; C08K3/28; C08K5/19, (2003)
30. Pucić, I., Madžar, T., Jakšić, M.: *PIXE Spectroscopy for Determination of Volatile Corrosion Inhibitor Concentration in Anticorrosion Polymer Film*,. poslano u Chem. Month.

TOPLINSKA I MEHANIČKA SVOJSTVA MJEŠAVINA TERMOPLASTIČNOG POLIURETANA I POLIPROPILENA

THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE/POLYPROPYLENE BLENDS

Emi GOVORČIN BAJSIĆ¹, Vesna REK¹, Mirela LESKOVAC¹, Ivan ŠMIT²

¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, Marulićev trg 19

²Institut "Ruđer Bošković", Zagreb, Bijenička cesta 54

egovor@marie.fkit.hr

Sažetak: U cilju poboljšanja toplinskih svojstava (toplinska postojanost), mehaničkih svojstava i što je također vrlo važno sniženje cijene koštanja, elastoplastomernom poliuretanu (TPU) se kao modifikator svojstava dodaje polipropilen (PP). U radu su toplinskim metodama (DSC i DMA) istražena toplinska svojstva, kao i kompatibilnost TPU/PP mješavina pripremljenim ekstrudiranjem u Haake Record 90 dvopužnom ekstruderu. Određen je i stupanj kristalnosti mješavina, kao i njihova struktura primjenom rendgenske difrakcije (WAXD). Rezultati dobiveni mehaničkom analizom pokazuju promjene mehaničkih svojstava između TPU/PP 80/20 i TPU/PP 60/40. Analizom WAXD krivulja uočena je inverzija faza u ovom području koncentracija. Rezultati dobiveni toplinskim metodama ukazuju na djelomičnu kompatibilnost istraženih sustava. Do djelomične kompatibilnosti dolazi zbog slabih međupovršinskih interakcija i adhezije između nepolarne kristalaste faze i polarne elastične faze.

Abstract: Polypropylene (PP) may be blended with thermoplastic polyurethane (TPU) to improve TPU's thermal properties (thermal stability), mechanical properties and to reduce TPU's cost. In this work, the thermal properties and compatibility between TPU and PP was explored by means of dynamic mechanical analysis (DMA) and differential scanning calorimetry (DSC). The blends were prepared by melt mixing using a Haake Record 90 twin-screw extruder. The degree of the cristallinity has been also investigated by DSC. The crystalline structure of the blends was investigated using wide-angle X-ray diffraction (WAXD). The results show that the mechanical properties changed between TPU/PP 80/20 and TPU/PP 60/40 blends. Analysis of WAXD curves revealed matrix → dispersed phase inversion in this concentration region. DMA and DSC results indicated partial miscibility of polypropylene with polyurethane in the TPU/PP blends due to the lack of interfacial interaction and adhesion between the nonpolar crystalline PP and polar TPU phases.

Ključne riječi: poliuretan, polipropilen, polimerne mješavine, kompatibilnost, kristalnost, mehanička svojstva

Keywords: polyurethane, polypropylene, polymer blends, compatibility, crystallinity, mechanical properties

OPTIČKE KARAKTERISTIKE POLISTIRENA

OPTICAL PROPERTIES OF POLYSTYRENE

Vesna ŠKUNCA, Želimir JELČIĆ*

Dioki d.d. Tvornica polistirena DOKI, HR – 10000 Zagreb, Žitnjak b.b.

*Pliva, Istraživački institut, Farmaceutska tehnologija, Prilaz baruna Filipovića 19, 10000 Zagreb
vesna.skunca@dioki.hr

Abstract: *Transparence and translucence of general purpose polystyrene are usually determined visually. Since eyes as perceptrs are subjective observers, errors are possible in assessment of clearness, haze and shade of "uncoloured" polystyrene. However, clearness and haze can be exactly determined by spectrophotometric measurements made in the visible part of the spectrum from 400 to 700 nm on the samples of polystyrene moulded parts. Thus, clearness as the optical property of both uncoloured and coloured polystyrene is determined by spectrophotometric measurements performed in two possible ways. One way is to measure transmission of clear samples, and the other is to measure their remission (reflexion) using black and white standard samples as the base. The basic characteristic of transparent samples is that they are pervious to light. Samples can be either clean-which means that they do not disperse light at all or that they do only to a very limited extent – or hazy (translucent), i.e. they disperse light. Using spectrophotometer Macbeth 2020+, with diffusion measuring geometry 8°, UV component (UV filter) included, and specular component included, the transmission and remission measurements.. The samples were plates of 3 mm in thickness having different clearness and haze properties. In the case of PS-GP of the 678E type measurements were made on: (1) transparent samples, (2) samples at the bottom limit of specification range and (3) translucent, slightly yellow samples. In polystyrene of the 680L type measurements were performed on: (1) transparent, (2) translucent, and (3) very translucent samples. The identification of clearness and haze of samples was determined by transmission measurements with percentage of transmitted light and percentage of K/S values. It was confirmed by remission values, specifically by quantified absorption values (absorption constant K) and quantified dispersion values (scatter constant S), percentage of opacity and finally visually. In this process, an error in classification was made only by visual identification.*

Ključne riječi: prozirnost, mutnoća

Key words: transparence, translucence

Uvod

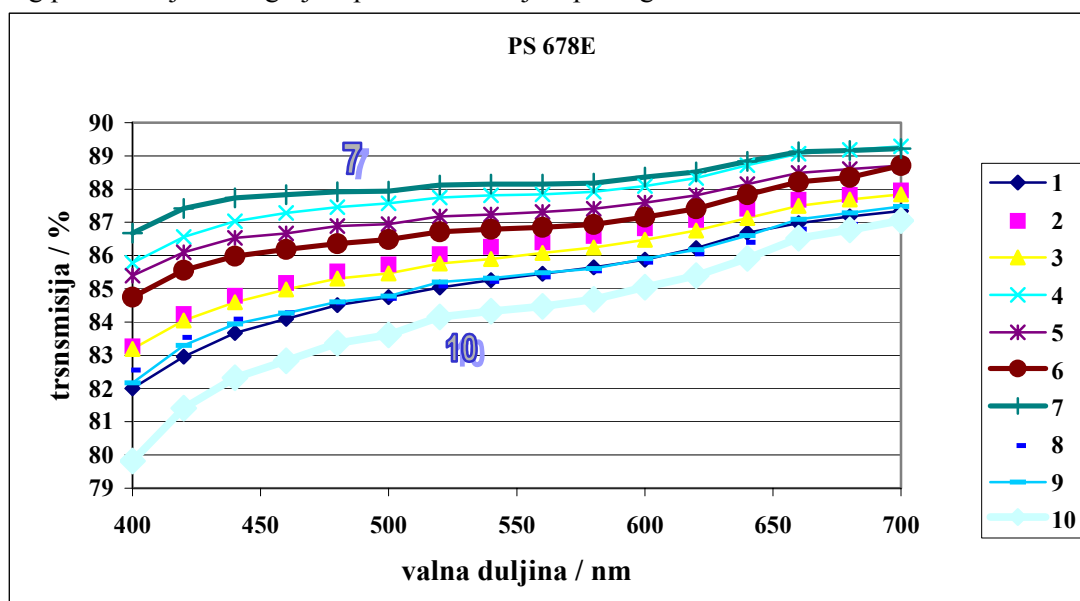
Polistiren je plastomer koji se rabi kao alternativni materijal za izradbu optičkih stakala. Optička kvaliteta proizvoda karakterizirana je svojstvom lomnosti (ranije indeks loma svjetla, engl. index of refraction), Abbe-ovim brojem odnosno relativnom disperzijom i transmisijom. Na izbor "optičke" plastike za proizvod utječu osim lomnosti, Abbe-ovog broja i transparentnosti i mehanička, te toplinska svojstva, upojnost vode i dr. Lomnost plastike ovisi o molekulnoj masi i raspodjeli molekulne mase, te upojnosti vode¹. Općenito optičke karakteristike plastomera odlučujuće su za uspješno lasersko zavarivanje. Svako bojilo i ostali dodatci integrirani u plastici dovode do različitog optičkog ponašanja, a time utječu na proces zavarivanja. Osnovno je pri tome da su optičke karakteristike plastike predočene fizikalnim veličinama transmisije – "T"–, refleksije – "R"– i apsorpcije – "A"–. Kada su izvršena transmissijska i refleksijska mjerenja, apsorpcija odgovarajućeg energijskoga sadržaja preračunava se pomoću jednadžbe: $R+T+A=1$, te se može prikazati unutar trokuta². Prozirnost (transparentnost) kao važno optičko svojstvo polistirena određuje se spektrofotometrijskim mjerenjima na dva načina, ovisno o namjeni proizvoda. Jedna mogućnost je mjerenje transmisije, a druga mogućnost je mjerenje remisije (refleksije) prozirnih ispitaka u vidljivom dijelu spektra. Pojam remitirane svjetlosti koristi se kod instrumenata, gdje se svjetlost difuzno raspršuje unutar Ulbricht-ove kugle. Osnovna karakteristika transparentnih uzoraka je da propuštaju svjetlost. Uzorci mogu biti čisti, što znači da ne raspršuju svjetlost ili vrlo malo, te mutni (translucentni), odnosno da raspršuju svjetlost³. Osnovni fenomen boje obojenog ili "neobojenog" tijela, u ovom slučaju transparentnog i translucentnog polistirena, objašnjava se

apsorpcijom i raspršenjem svjetlosti, bez obzira da li svjetlost prolazi kroz obojeno tijelo ili se od njega remitera (reflektira). Kubelka-Munkova teorija ili “teorija dviju stalnica (konstanti)” kvantizira apsorpciju i raspršivanje transmitirane ili reflektirane svjetlosti za svaku valnu duljinu vidljivog spektra sa dvije stalnice: K, stalnica apsorpcije i S, stalnica raspršivanja⁴. Najvažniji parametar pri mjerenju transmisije je debljina sloja mjerenog ispitka³. Ispitci koji se uspoređuju moraju biti istih debljina sa maksimalnom varijacijom debljine od $\pm 5\%$. Različita konstrukcija spektrofotometra može davati bitno različite rezultate mjerenja. Rezultate izmjera transmissijskih ispitaka moguće je jedino onda uspoređivati, kada su ispitci mjereni na različitim spektrofotometrima sa istom geometrijom mjerenja⁵. Vrijednosti raspršenja svjetlosti kod mutnih ispitaka samo transmissijskim mjerenjima, nepotpuna su karakterizacija. Stoga su za potpuno poimanje mutnih ispitaka potrebni rezultati remisijjskih mjerenja sa crnim i bijelim etalonskim ispitkom⁶.

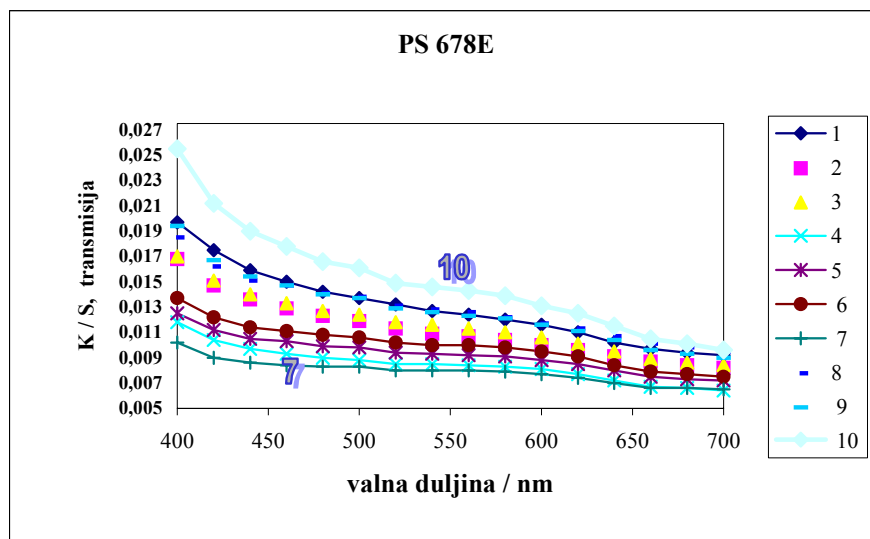
Rezultati i rasprava

Na spektrofotometru Macbeth 2020+ sa difuznom mjernom geometrijom 8° , sa uključenom UV komponentom i sa uključenom komponentom sjaja, gdje se zbraja samo 4% sjaja od površine ispitka, izvršena su transmissijska i remisijjska mjerenja prozirnog polistirena PS-GP 678E, te prozirnog i mutnog PS680L i to po deset ispitaka, tj. pločica debljine 3 mm, različitih karakteristika prozirnosti i mutnoće.

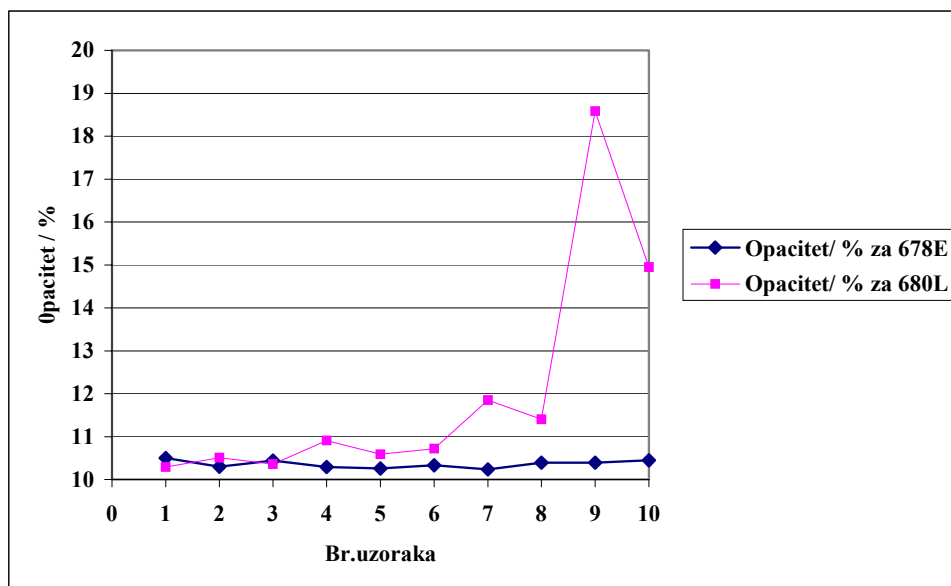
Na slici 1 prikazani su transmissijski spektri u ovisnosti o valnoj duljini od 400 do 700 nm za uzorak od deset ispitaka prozirnog polistirena tipa 678E. Transmissijski spektar vidljivog dijela svjetlosti najbolja je identifikacija “neobojenog” ili obojenog prozirnog tijela. Sve matematičke transformacije spektra iz CIE – XYZ koordinata-⁷, kao što su prikaz formulacija za toleranciju boje različitih uzoraka, nisu toliko vjerodostojne kao spektar. Formulacije za indeks žutoće prozirnog “neobojenog” tijela, ne odgovaraju vizualnom dojmu boje, dok kod mutnih i pokrivnih uzoraka, vrijednosti indeksa žutoće odgovaraju vizualnom dojmu. Ispitak broj 9 vizualno je određen na donjoj granici specifikacije, a ispitak broj 10 vizualno je određen kao slabo mutni i žutkasti. Svi ostali ispitci određeni su vizualno kao visokoprozirni plavkastoga tona boje. Iz transmissijskoga spektra vidljivo je, da se ispitak broj 1 nalazi na donjoj granici specifikacije, kao i ispitak broj 9. Na slici 2 prikazane su krivulje ovisnosti apsorpcije i raspršenja transmitirane svjetlosti u ovisnosti o valnoj duljini. Ispitak broj 7 koji najviše propušta vidljivi dio svjetlosti, ima najniže vrijednosti apsorpcije i raspršenja. Mutnoća je kvantitativno određena u postotnom udjelu neprozirnosti (opaciteta) remisijjskim mjerenjima prozirnih i mutnih pločica polistirena sa crnom i bijelom standardnom podlogom. Neprozirnost idealno pokrivnog tijela iznosi 100% , što znači da kod vizualnog promatranja takvog tijela preko crne i bijele podloge nema nikakvih razlika⁸.



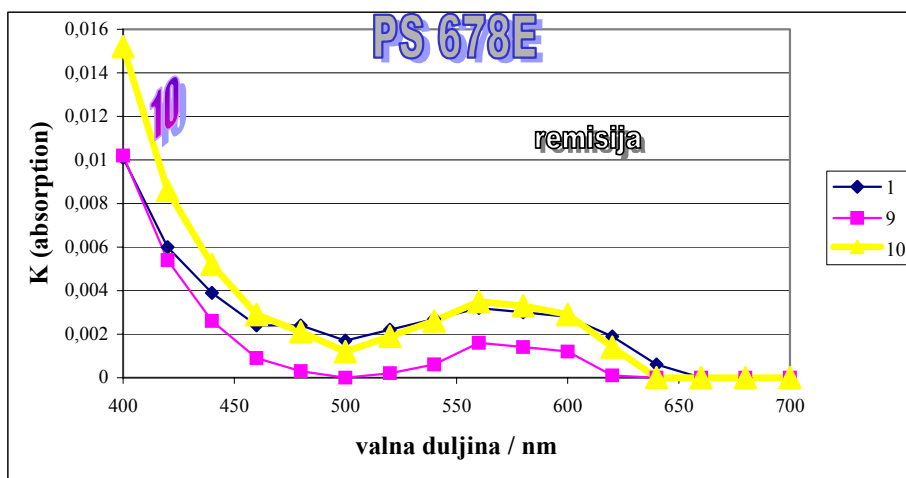
Slika 1: Transmissijske krivulje deset ispitaka od PS-GP 678E



Slika 2: Krivulje ovisnosti apsorpcije i raspršenja transmitirane svjetlosti za deset ispita od PS-GP 678E



Slika 3: Neprozirnost (opacitet) u % za deset ispita od PS 678E i PS 680L



Slika 4: Vrijednosti stalnica apsorpcije reemitirane svjetlosti K, za ispitak izvan specifikacije (10) i ispitke na donjoj granici specifikacije (1 i 9)

Na slici 3 prikazane su izmjerene vrijednosti neprozirnosti u postotku za deset ispitaka polistirena tipa 678E i 680L. Vrijednosti neprozirnosti već kod 10,45 % ukazuju na slabu mutnoću, uzorak broj 1 i 10 iz serije 678E i svi ispiti iz serije 680L, osim onih 1 i 3. Na slici 4 prikazane su vrijednosti apsorpcije remitrane svjetlosti za dva ispita polistirena, koji se nalaze na donjoj granici specifikacije, te za ispitak izvan specifikacije (broj 10). Vrijednosti apsorpcije svjetlosti ispod 0,02 izuzetno su male i ljudsko oko može pogriješiti pri procjeni slabe nijansiranosti i niske mutnoće uzoraka.

Zaključak

Idealno neluminiscentno prozirno i nebojeno tijelo ne apsorbira niti ne raspršuje svjetlost. Idealna propusnost kod neluminiscentnih (nefluorescentnih i nefosforescentnih) tijela iznosi 100 %. Prozirnost otpresaka debljine 3 ± 5 % mm polistirena 678E i 680L u vidljivom dijelu svjetlosti nalazi se ispod 90 %, a zamućenje ispod 80 % transmitirane svjetlosti. Mutnoća se kvantitativno određuje u postotnom udjelu neprozirnosti remitrane svjetlosti. Nijansiranost prozirnog polistirena teško se određuje formulacijama za tolerancije boja, jer su vrijednosti stalnica (konstanti) apsorpcije transmitirane i remitrane svjetlosti izrazito male.

Literatura:

1. E. Bürkle, B. Klotz, P. Lictinger: *Das Herstellen hochtransparenter optischer Formteile*, Kunststoffe 91(2001)11, 54-60.
2. D. Hänsch, S. Jung, T. Ebert: *Das Material bestimmt das Ergebnis*, Kunststoffe 92(2002)12, 54-56.
3. DIN – Fachbericht 49 1995, 46
4. L. Gall: *Farbmetrik auf dem Pigmentgebiet*, BASF AS, 1971
5. D. Eitle und H. Pauli, *Vortrag auf der inter. Farbtagung*, Farb-INFO, 1977, Basel
6. H. Becker / Braun: *Polystyrol*, Kunststoff Handbuch 4, 1996, 415
7. DIN 6174: *Farbmetrische Bestimmung von Farbständen bei Körperfarben nach der CIELAB Formel*, 1979.
8. Sandra Weixel: *Das Auge hört mit*, Kunststoffe 91(2001)10, 172

ECO-COMPOSITES BASED ON PP

Gordana BOGOEVA-GACEVA¹, Anita GROZDANOV¹, Aleksandra BUZAROVSKA¹, Maurizio AVELLA²

¹University Sts Cyril and Methodius, Faculty of Technology and metallurgy,
Rugjer Boskovic 16, Skopje, R. Macedonia,

²Institute for Chemistry and Technology of Polymers (ICTP)-CNR,
Via Campi Flegrei 34, 80078 Pozzuoli, Napoli, Italy

Abstract: During the last few years the potential of natural fiber-based composites has received considerable attention among the scientists all over the world for their promising specific properties and for both economic and environmental benefits in global trend toward sustainability. The main advantages of natural fibers are their relatively high stiffness, desirable property for the use in composite materials, and their low cost and origin from renewable resources. On the other hand, having good mechanical properties and the added value of recyclability, PP has become favored polyolefine for natural fiber reinforced composites, already finding commercial acceptance in automotive industry. Within the EU-project ECO-PCCM, different eco-composites based on natural fibers and eco-friendly polymer matrices or biodegradable polymers are investigated. In this paper the results of PP-based eco-composites, reinforced with kenaf fiber, recycled paper and rice straw are reported. Consolidation of kenaf/PP preforms, containing different fiber-to-matrix ratio, was performed by hot pressing, and the mechanical properties have been characterized by tensile and bending test, as well as by DMTA. Rice straw/PP composites were prepared by extrusion and further compression molding. The obtained composites have been characterized by tensile and impact test, DMTA and TGA. The obtained results have shown good potential of all used natural reinforcements for PP.

APPLICATION OF PP IN TEXTILE PREFORMS FOR COMPOSITE MATERIALS

Gordana BOGOEVA-GACEVA, Goran DEMBOSKI, Anita GROZDANOV
Faculty of Technology and Metallurgy, University of Cyril and Methodius,
Rudjer Boskovic 16, 1000 Skopje, Macedonia

Abstract: *In the demand for environmental friendly polymer composites of lower price, during the last decade the attention has been focused on the thermoplastic composites with recycling ability. So far, among the main obstacles for broader application of thermoplastic composites has been the high viscosity of thermoplastic polymers, which in turn increases the price of the final product. The decreasing of the production costs could be accomplished via implementation of textile techniques by processing of preforms, in which the reinforcing fiber and the matrix are brought close together in a filament form. In the next step, the textile preform is consolidated into composite by different methods. Various types of hybrid yarns (core and cover, commingled, side by side, FIT and schappe type) and structures for composite application (woven, warp knitted, non-woven, braided and more recently weft knitted fabrics) have been recently designed. In this paper mechanical properties of glass fiber reinforced composites, with PP and PET matrices, produced from various textile structures by hot pressing, have been compared. The composites from woven, warp knitted, nonwoven and braided structures have shown high mechanical properties, as a result of orientation of reinforcing fibers in the textile preform. Due to curved forms of the loops, the composites from weft knitted fabrics show lower mechanical properties. However, weft knitted structures are highly flexible with potential of shaping and production of 3-D forms via deep drawing technique. The influence of preform stretching on mechanical properties of weft knitted glass/PP composites is estimated, and it was shown that due to the loop geometry and inherent knit structure, the best results are achieved by wale stretching. Mechanical properties of biaxial composites produced from warp knit preforms (40 % glass fiber) were similar to those of glass fiber powder impregnated prepreps (FIT): tensile strength 280-300 MPa; tensile modulus 13-14 GPa. Uniaxial glass fiber/PP warp knit composites, pressed under different conditions, exhibit tensile strength of 580-600 MPa and tensile modulus of 26-28 GPa.*

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA POLIMERNOGA NANOKOMPOZITNOG MATERIJALA

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF A POLYMER NANOCOMPOSITE MATERIAL

Zvonimir MATUSINOVIĆ, Marko ROGOŠIĆ, Juraj ŠIPUŠIĆ
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb
zmatus@fkit.hr

Sažetak: Anorganska se punila ugrađuju u polimernu matricu radi poboljšanja svojstava matrice. Svojstva nastalog kompozitnog materijala u velikoj mjeri ovise ne samo o svojstvima punila i polimera, nego i o kvaliteti dodira i svojstvima granice faza polimer/punilo. Posebice velika dodirna površina ostvaruje se uporabom punila manje veličine čestica. Granični su primjer tzv. nanokompozitni materijali, punjeni česticama nanometarske veličine. Praktičnu poteškoću predstavlja kvalitetno umješavanje, dispergiranje, nanočestica u plastomernu matricu zbog kohezije nanoprašaka i nekompatibilnosti organske i anorganske faze. Stoga je u ovom radu primijenjena metoda *in situ* polimerizacije, pri kojoj se punilo miješa s monomerom, a polimerizacija se inicira nakon umješavanja. Kao potencijalno nanopunilo za polistiren, poli(metil-metakrilat) i njihove kopolimere pripremljen je $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ (tetrakalcijaluminat hidrat modificiran benzoatnim anionima, CABZ) iz razreda anorganskih faza slojevite strukture. Punilo je karakterizirano metodom rendgenske difrakcijske analize (XRD), infracrvenom spektroskopijom (FTIR) te metodama toplinske analize (diferencijalna pretražna kalorimetrija / termogravimetrijska analiza, DSC/TGA). XRD je pokazao početno raslojavanje punila kao posljedicu ugradnje benzoatnih aniona između anorganskih slojeva. Pripremljeno punilo umiješano je s monomerom stirena, pri čemu se pretpostavilo da će ugrađeni benzoatni anioni pridonijeti penetraciji monomera među slojeve punila i njegovom daljnjem raslojavanju. *In situ* polimerizacija stirena inicirana je toplinski. Nastali kompozitni materijal karakteriziran je XRD, FTIR, DSC i TGA metodama. XRD pokazuje nestanak karakteristične slojevite strukture punila, što upućuje na nastanak nanokompozitnog materijala. Debljina jednoga sloja punila iznosi 0,4 nm.

Abstract: Inorganic fillers are incorporated within polymer matrices to improve their properties. The properties of formed composite materials are largely dependent not only of the properties of filler and polymer, but on the quality of the polymer/filler contact and interface properties as well. Particularly large contact surfaces are achieved by diminishing the filler particle size. A limiting example is found in the so-called nanocomposite materials with filler particle size in the range of nanometers. A practical problem is found when mixing (dispersion) of nanoparticles within the thermoplastic matrix is to be achieved, due to the cohesion of nanopowders and incompatibility of organic and inorganic phase. Therefore, the *in situ* polymerization method was applied in this work; the filler was mixed with the monomer, and polymerization was initiated afterwards. Tetracalcium aluminate hydrate modified by benzoate anions (CABZ, $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \times \text{H}_2\text{O}$) from the class of layered inorganic phases was prepared as a potential filler for polystyrene, poly(methyl methacrylate) and their copolymers. The filler was characterised by the X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR) and thermal analysis (differential scanning calorimetry / thermogravimetric analysis, DSC/TGA) methods. XRD results pointed to the initial delamination of the filler as a consequence of the incorporation of benzoate anions between the inorganic layers. The filler was mixed with the styrene monomer; here it was presumed that the incorporated benzoate anions would promote the penetration of styrene monomer between the filler layers and contribute to the further delamination. *In situ* polymerization of styrene was initiated thermally. The formed composite material was characterized by the XRD, FTIR, DSC and TGA methods. XRD showed the disappearance of the characteristic layered structure of the filler, which pointed to the formation of a nanocomposite material. The thickness of the monolayer is approximately 0.4 nm.

UTJECAJ KOMPATIBILIZATORA NA MORFOLOGIJU I REOLOŠKA SVOJSTVA MJEŠAVINA POLIPROPILENA I POLISTIRENA VISOKE ŽILAVOSTI

THE EFFECT OF COMPATIBILIZER ON MORPHOLOGY AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PP/PS-HI BLENDS

Tamara HOLJEVAC GRGURIĆ¹, Vesna REK¹, Želimir JELČIĆ², Marica MIŠAK-MLINAC³

¹ Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

² Pliva, Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Hrvatska

³ Dioki d.d., Fizičko kemijski laboratorij, Žitnjak b.b., Zagreb Hrvatska

Sažetak: Uporabna svojstva polimernih mješavina definirana su sastavom mješavina, reološkim svojstvima faza, uvjetima prerade, te kompatibilnošću komponenata. Ne kompatibilnost polimernih komponenata rezultira slabom adhezijom između faza i lošim mehaničkim karakteristikama materijala, što se značajno može poboljšati dodatkom kompatibilizatora. U radu je istražen utjecaj stiren-etilen/butilen-stiren blok kopolimera, SEBS, kao kompatibilizatora na preradbena i primjenska svojstva, te morfologiju mješavina polipropilena i polistirena visoke žilavosti, PP/PS-HI. Mješavine PP/SEBS/PS-HI pripremljene su u dvopužnom ekstruderu Haake Record 90. Reološka svojstva mješavina u preradi praćena su mjerenjem momenta vrtnje, kapaciteta i tlaka tijekom ekstrudiranja. Ispitana su mehanička svojstva pripremljenih mješavina; prekidna čvrstoća, prekidno istezanje, te savojna žilavost po Izodu. Dinamičko-mehaničkom analizom određene su primarne viskoelastične funkcije materijala. Mehanička i reološka svojstva mješavina PP/SEBS/PS-HI korelirana su s morfološkom strukturom istraženom skenirajućim elektronskim mikroskopom. Dobiveni rezultati ukazuju da stiren-etilen/butilen-stiren blok kopolimer poboljšava kompatibilnost mješavina polipropilena i polistirena visoke žilavosti. Rezultati SEM analize ukazuju na smanjenje veličine čestica disperzne faze, PS-HI, i povećanje adhezije između faza. Dodatkom SEBS blok kopolimera povisuje se žilavost i prekidno istezanje mješavina PP/PS-HI.

Abstract: The final properties of polymer blends depend on processing conditions, composition of the blends, rheological properties of phases and compatibility of polymer components. The poor mechanical properties of polymer blends and low adhesion between the phases are results of the incompatibility between polymeric components, what can be improved by addition of compatibiliser. In this work, the effect of compatibiliser styrene/ethylene-butylene/styrene block copolymer, SEBS, on processing, rheological properties, and morphology of PP/PS-HI blends has been investigated. Processing behaviour of PP/SEBS/PS-HI blends was followed by measuring torque, output and melt pressure in the twin extruder Haake Record 90. The strength, elongation at break and impact strength of investigated blends were examined. The primary viscoelastic functions, storage modulus, E' , loss modulus, E'' , and loss tangent, $\tan \delta$, were obtained by dynamic mechanical analysis. The mechanical and rheological properties of investigated blends were correlated with the morphology obtained by scanning electron microscopy. The results of SEM analysis show that SEBS block copolymer act as a compatibiliser in immiscible PP/PS-HI blends. The stronger interactions of SEBS between the disperse phase, high impact polystyrene and the matrix, polypropylene, results in reducing the average particle size of PS-HI, and increasing the interfacial adhesion between the both phases. The addition of SEBS block copolymer increases toughness and elongation at break of PP/PS-HI blends.

Ključne riječi: polimerne mješavine, kompatibilizator, SEBS blok kopolimer, reološka svojstva, morfologija
Keywords: polymer blends, compatibilizer, SEBS block copolymer, rheological properties, morphology

Solvay Advanced Polymers

Croatian conference on Polymeric materials & additives 17-18th November

By Brian Alexander

**Solvay
Advanced Polymers**

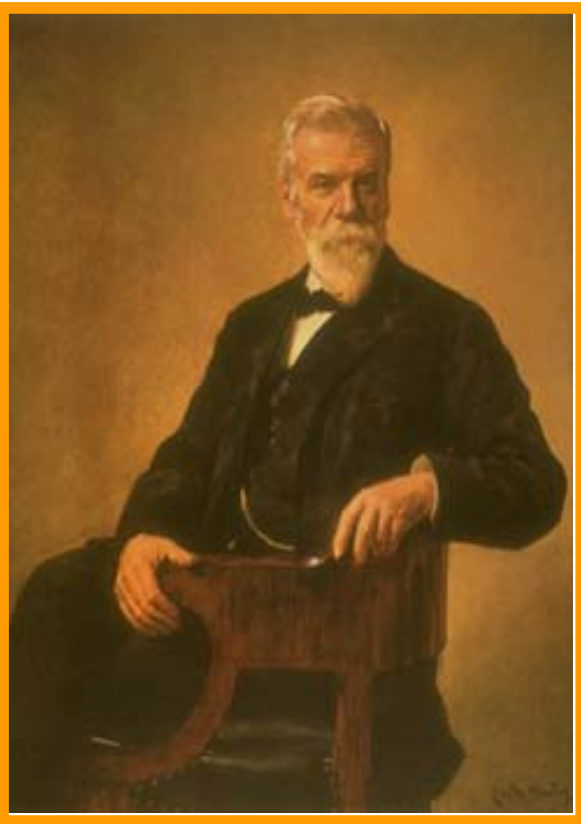


Presentation Outline

- Who are Solvay (Solvay Advanced Polymers)?
- What are high performance Polymers?
- Semi-crystalline Materials
 - Amodel (PPA)
 - Ixef (PAA)
 - Xydar & Primef (LCP & PPS respectively)
- Amorphous Materials
 - Udel (PSU)
 - Radel A (PESU)
 - Radel R (PPSU)
- Conclusions

SOLVAY GROUP

SOLVAY TODAY



- ***Founded in 1863 by Ernest SOLVAY***
- ***Commercialised newly patented soda ash process***
- ***30,000 Employees***
- ***2004 sales of 7.9 M EURO***
- ***2004 net earnings of 541 M EURO (record)***
- ***Tradition of scientific innovation***
- ***Represented in over 50 countries***

SOLVAY STRATEGY

Drive growth via increased focus on specialty products

- Implemented mid 1990s
- Substantial change in portfolio and earnings profile

Earnings from specialties:

1995 - 30%

2004 - 60-70%

Solvay Advanced Polymers

- Formed after acquisition of BP's Engineering Polymer business
Asset swap for HDPE & PP assets

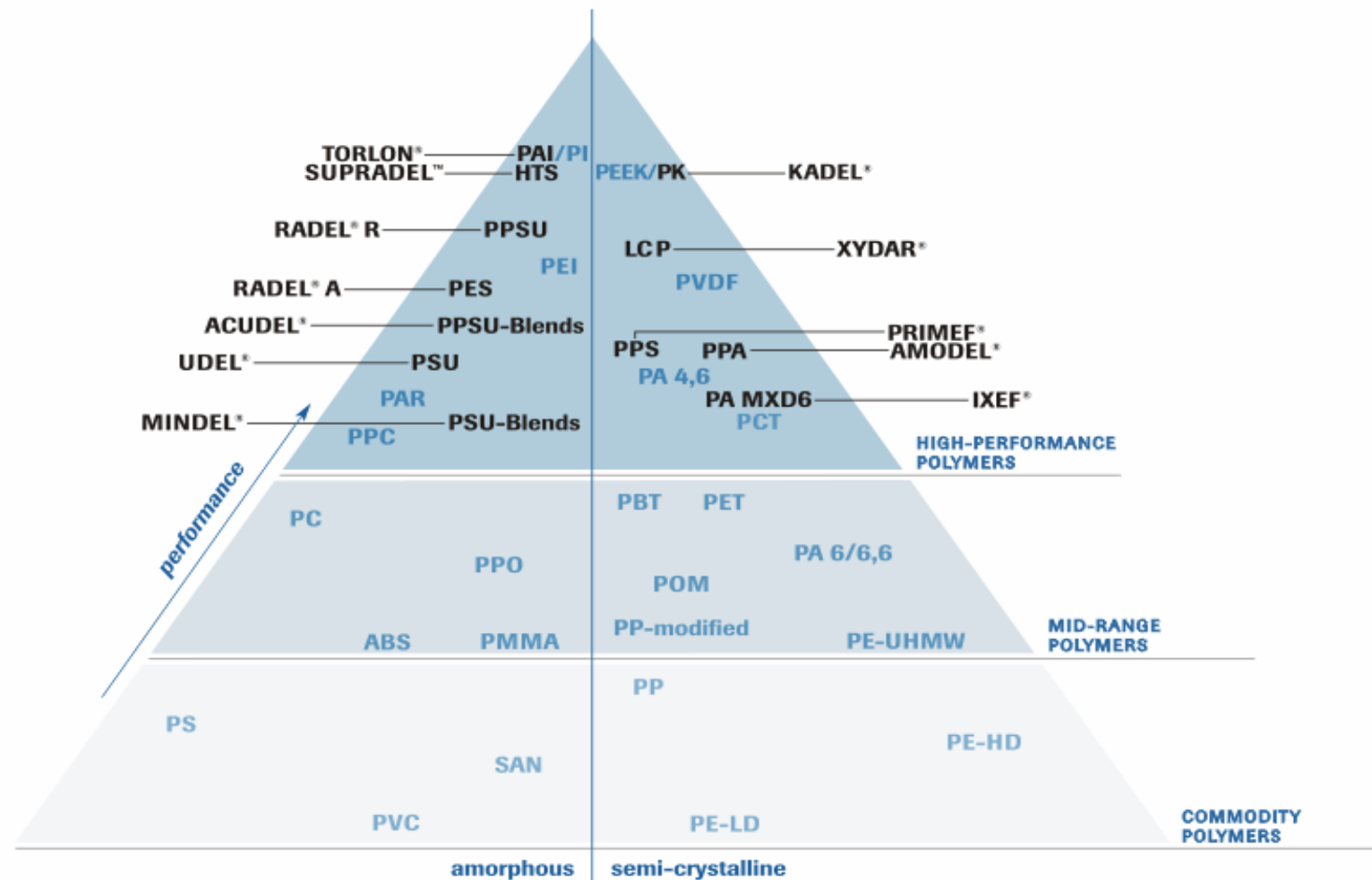


SOLVAY
GROUP

SOLVAY ADVANCED POLYMERS

WHAT ARE HIGH PERFORMANCE PLASTICS?

RELATIVE PERFORMANCE OVERVIEW

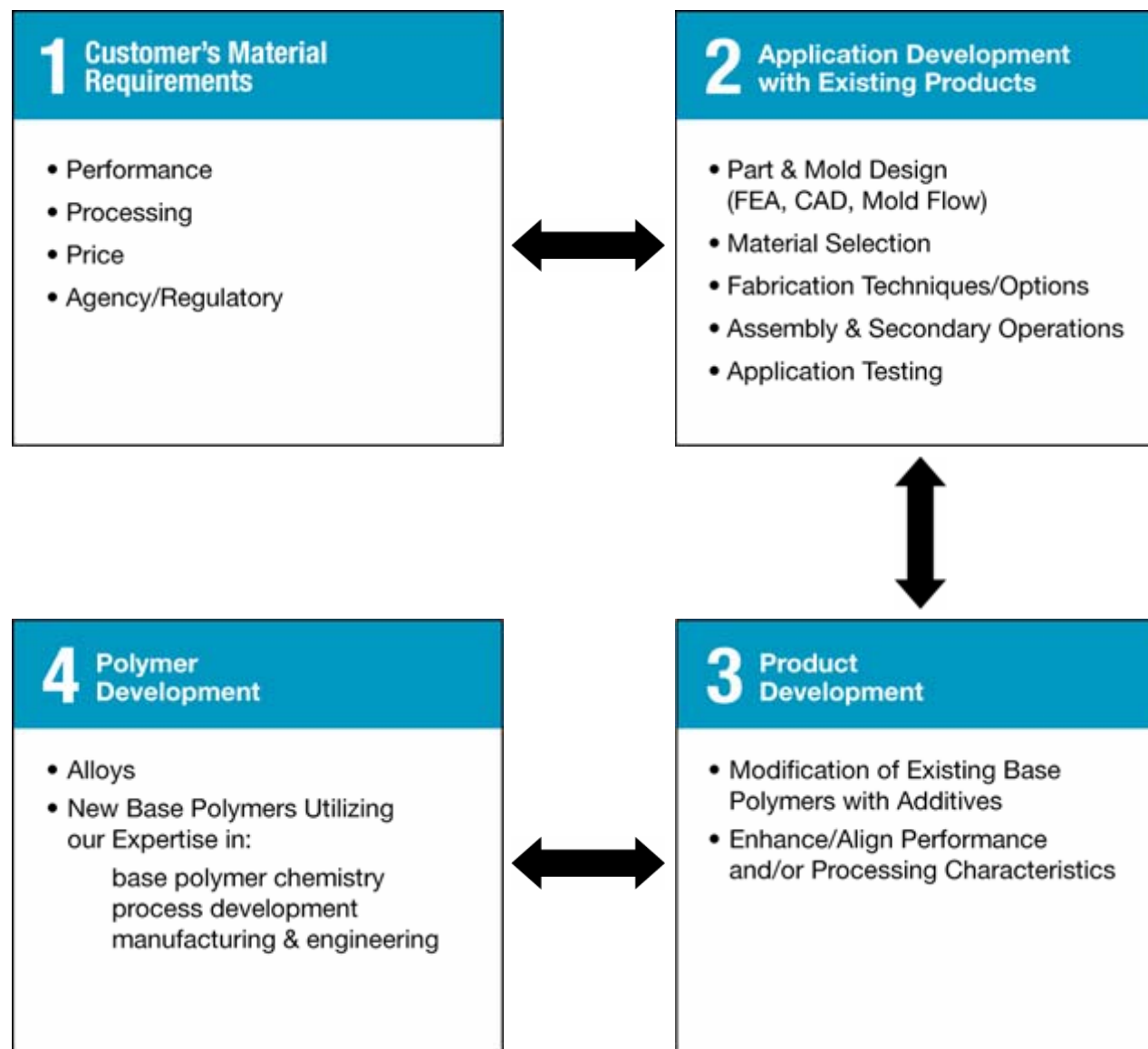


SOLVAY ADVANCED POLYMERS

SOLVAY ADVANCED POLYMERS PORTFOLIO

- **Semi-crystalline** polymers
 - usually opaque, chemically resistant, good fatigue resistance, usually used with glass fibre, mineral and impact modifiers.
 - Amodel (PPA)
 - IXEF (MXD-6)
 - Xydar (LCP)
 - PRIMEF (PPS)
- **Amorphous** polymers - Polysulfones
 - generally transparent, high dimensional stability, good chemical resistance and toughness
 - Udel (PSU)
 - Radel A (PES)
 - Radel R (PPSU)

TECHNOLOGY CAPABILITY



Semi-crystalline Product Range

Amodel
Ixef
Primef
Xydar



VERSATILE

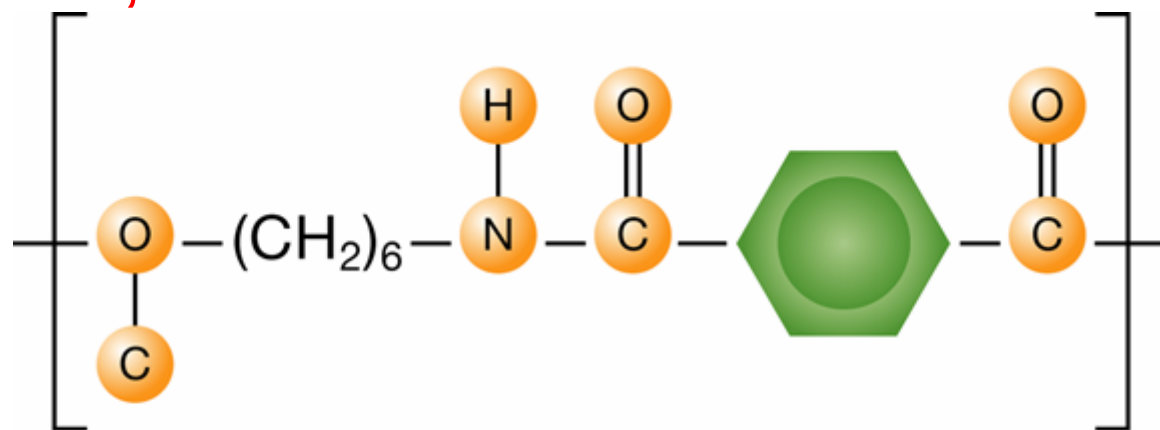
A MODEL
PRODUCT
PACKAGE

AMODEL PRODUCT PACKAGE

AMODEL® PPA is...

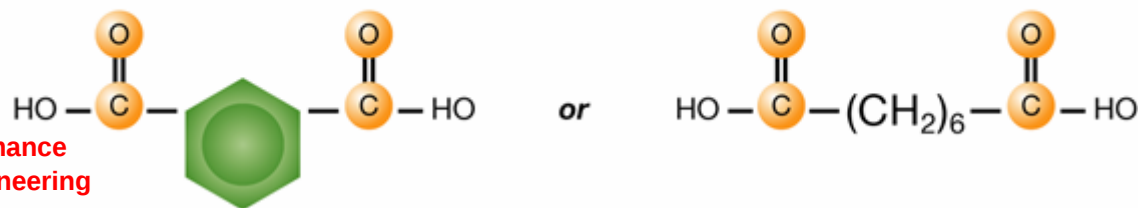
Modified 6,T semi-aromatic polyamide

PA 6,T



Modified with addition of...

AMODEL® compounds have enhanced performance characteristics vs. conventional midrange engineering polymers



AMODEL PRODUCT PACKAGE

KEY AMODEL® FEATURES

The AMODEL® brand offers a diverse set of products that balanced performance over a wide range of application requirements

Excellent short and long term temperature capability

- **Heat deflection temperature of 280°C, Continuous use temperature of 170°C**

Strength of aluminum, stiffness of steel and the flexibility, ductility and impact of hard rubber

- **Tensile strength: 200 MPa**
- **Flexural modulus: 11,600 MPa)**
- **90% retention of properties @ 50% RH**

Outstanding electrical properties

Excellent chemical resistance

- **Superior performance in automotive and aircraft fluids, and superior to most other polymers**
- **Special resistance to glycol and water attack**

Dimensional stability

- **33% less moisture absorbance vs. traditional nylon 6 or 6,6 or 4,6**
- **Slower rate of moisture absorbance**
- **Lower coefficient of linear expansion (CLTE) than PA 6,6 particularly below 130°C**

KEY AMODEL® FEATURES

The AMODEL® brand offers a diverse set of products that deliver exceptional thermal performance

Structural Materials

- **Added strength for larger, thicker parts**

Toughened

- **Product offering ranges from rigid snap fit to flexible repeated snap fit products**

Aesthetic

- **Excellent surface finishes**

Flame Retardant

- **Excellent performance in flow, blister resistance, RTI, SMT, IR Reflow**
- **Antimony free product**

Agency Listings

- **UL, FDA, KTW, CSA, NSF, WRC**



AMODEL
PRODUCT
PACKAGE

KEY AMODEL® FEATURES

Performance originates from the polymer backbone while keeping the processing of the material in mind

Hot oil moldable grades

- **For molding operating conditions greater than 110°C**
- **Products designated by the 1XXX nomenclature**

Hot water moldable grades

- **For molding conditions less than 110°C**
- **Products designated by the 4XXX, 5XXX or 6XXX nomenclature**

Stock shapes

- **Can be fabricated with a variety of secondary operations**
- **Welding, over-molding, bonding, etc.**



AMODEL
PRODUCT
PACKAGE

AMODEL PRODUCT PACKAGE

TYPICAL APPLICATIONS

Automotive

- Heating and Cooling
- Electronics
- Fuel Systems
- Mechanical Parts
- Transmission
- Lighting



AMODEL PRODUCT PACKAGE

TYPICAL APPLICATIONS

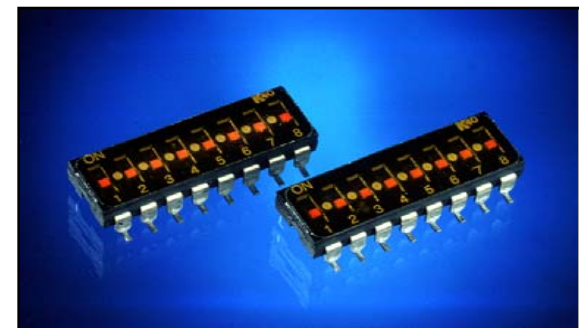
Electrical/Electronics

- Electronic Connectors
- Light Emitting Diode Devices
- Electrical Distribution & Control



Consumer/Industrial

- Oil Field Equipment
- Lawn and Garden Tools
- Consumer Appliances
- Safety Equipment





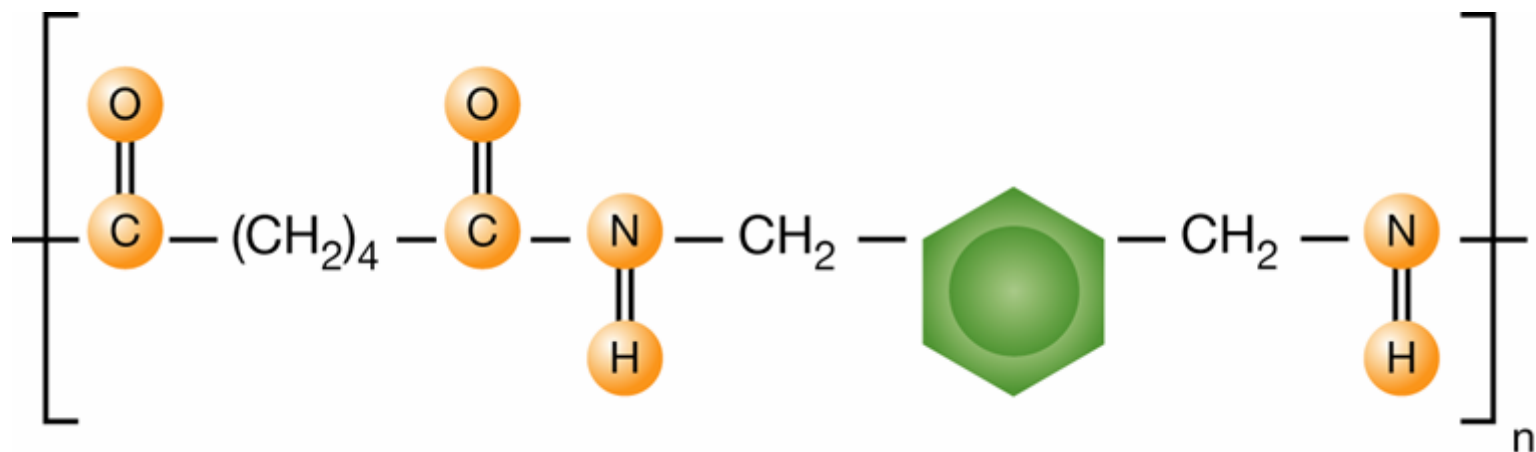
STRUCTURAL

IXEF
PRODUCT
PACKAGE

IXEF PRODUCT PACKAGE

IXEF® PAA is...

- **Semi-aromatic polyarylamide**
- **Unique structure imparts unique properties**



IXEF compounds have...

- The highest strength to weight ratio of any semi-crystalline material
- The lowest cost per unit of stiffness of any semi-crystalline material

KEY FEATURES

High strength

- Flexural strength up to 400 MPa

High stiffness

- Tensile modulus up to 24,000 MPa

Good dimensional stability

- Very low creep; superior to that of most engineering plastics
- Low moisture absorption relative to conventional polyamides
- Low thermal expansion; similar to metal or metal alloys

Excellent surface finish

- Superb surface finish for a reinforced product

High flow properties

- Easily fills thin sections

Easy Processing

- Broad injection parameters window
- Low mold shrinkage
- High Reproducibility



IXEF
PRODUCT
PACKAGE

KEY PRODUCTS

Glass reinforced: 1022, 1032

- Very high stiffness and strength

Glass reinforced flame retardant: 1521

- Very high stiffness and strength
- UL 94 V-0 at 1.6mm

Impact-modified glass reinforced: 1622

- Higher impact, excellent stiffness

Mineral/glass reinforced: 2030

- Stiffness in both directions, lower warpage, dimensional stability

Mineral reinforced: 2011

- Lowest warpage, very high dimensional stability and excellent surface appearance

Friction & wear grades: 3006, 5002

- Contains carbon fiber, glass fiber and/or PTFE



IXEF
PRODUCT
PACKAGE

IXEF PRODUCT PACKAGE

TYPICAL APPLICATIONS

Automotive / Off road vehicles

- Door handles
- Clutch cylinders
- Steering components
- Roof racks
- Seating



IXEF PRODUCT PACKAGE

TYPICAL APPLICATIONS

Telecommunications

- Structural Frames
- Antenna holders

Business machines

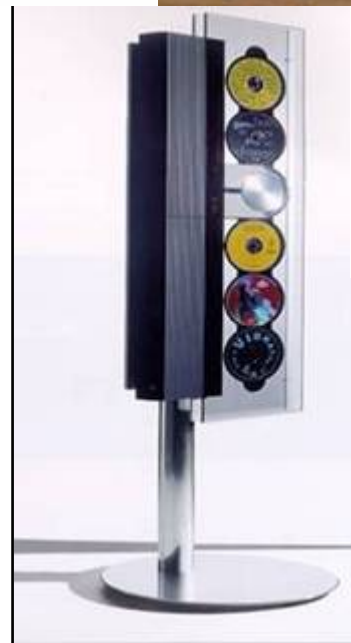
- Shafts
- Paper feeding systems

Furniture

- Chairs Frames
- Table Supports
- Lighting fixations

Consumer electronics

- Shaver Components
- Internal supports



XYDAR PRODUCT PACKAGE

XYDAR LIQUID CRYSTAL POLYMER

Semi- crystalline polymers

Key features

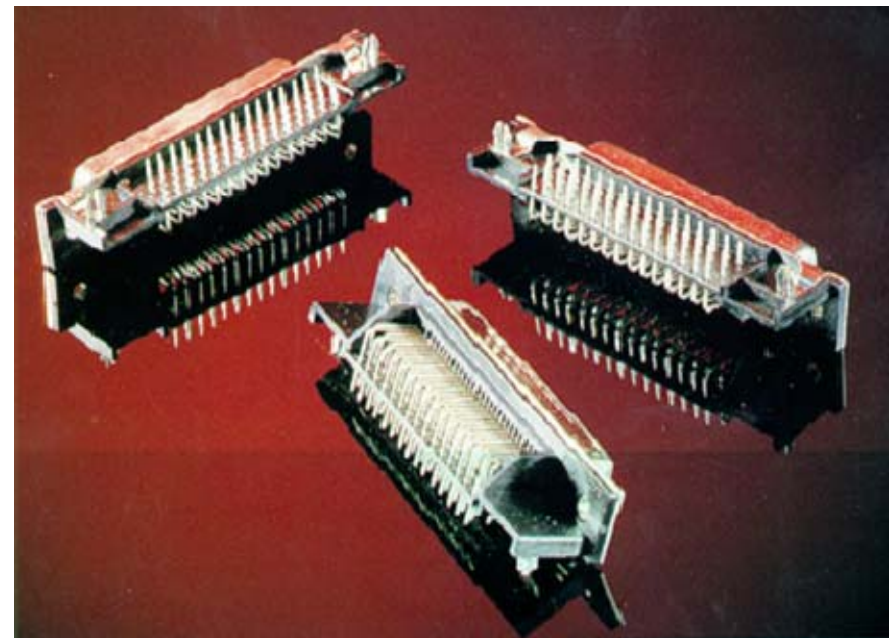
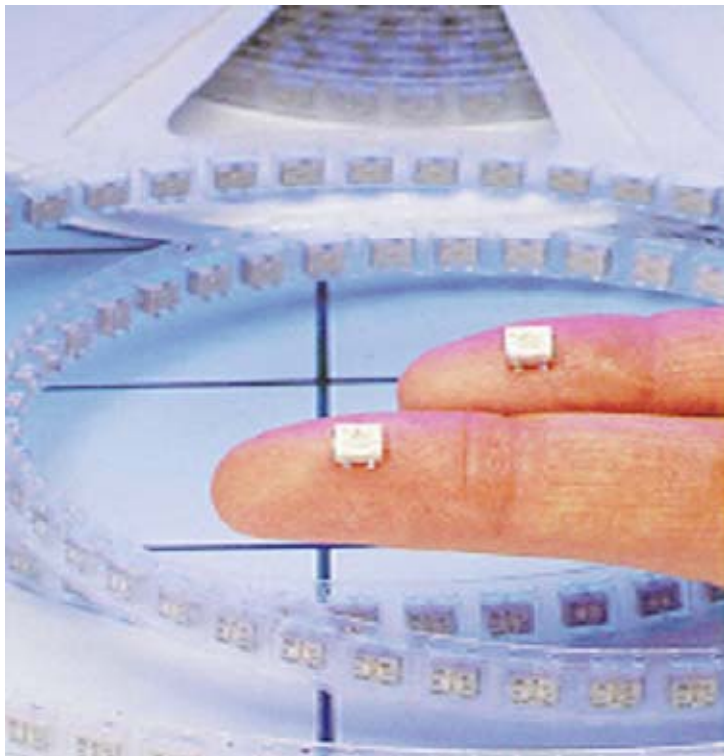
- outstanding strength at extreme temperatures
- excellent resistance to virtually all chemicals, weathering, UV radiation and burning
- excellent flow properties
- excellent wrap resistance
- Very high RTI (220°C)

Applications

- E/E: connectors, and component utilising surface mount technology
- devices having difficult-to-fill geometry, require resistance to warp, strong weld lines and compatibility with VPS/IR reflow environments

XYDAR PRODUCT PACKAGE

XYDAR – TYPICAL APPLICATIONS



PRIMEF PRODUCT PACKAGE

PRIMEF POLYPHENYLSULFIDE

Semi- crystalline polymers

Key features

- continuous use temperature up to 220 °C
- remarkable fire resistance
- excellent chemical resistance (organic and mineral based products even at high temperature)
- Dimensional stability
- Easy processing

PRIMEF® 4000 series

- Compounds based on PPS resins reinforced with 40% of glass fibres for parts requiring high thermomechanical performance

PRIMEF® 7000 series

- Compounds based on PPS resins reinforced with glass fibres and mineral fillers specially selected to improve specific properties

PRIMEF - TYPICAL APPLICATIONS

Electrical / Electronics

- Bobbin supports, connectors, circuit breaker parts

Automotive:

- Pumps, turbo compressor parts, oil sumps, cases

Chemical, petrochemical industry

- Pumps, impellers, valves fittings



PRIMEF
PRODUCT
PACKAGE

Amorphous Product Range

Udel
Radel A
Radel R



RELIABLE

SULFONE
POLYMERS
PRODUCT
PACKAGE

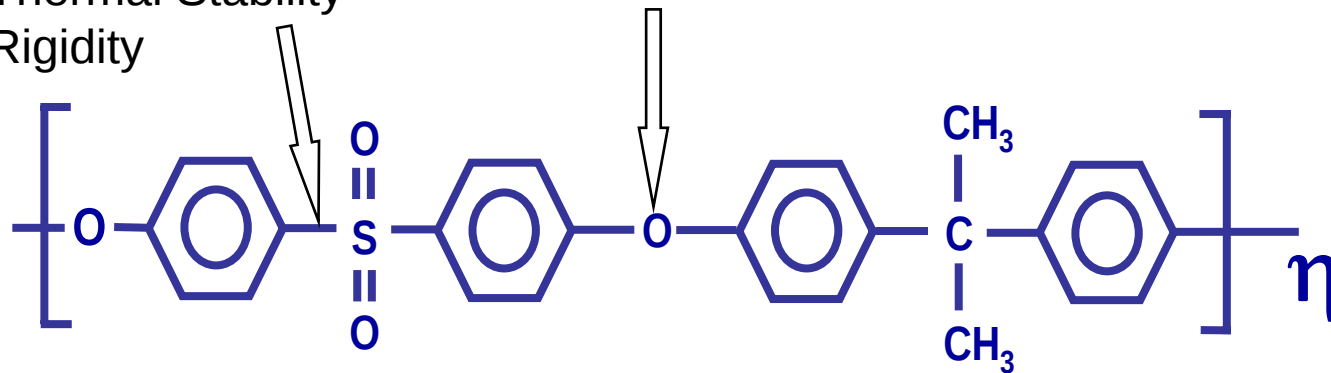
SULFONE POLYMERS PRODUCT PACKAGE

diphenylene sulfone

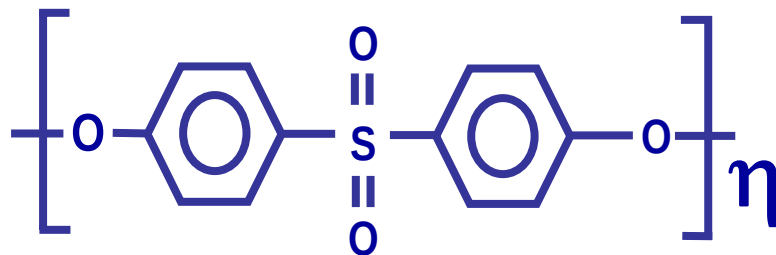
- Oxidative Resistance
- Thermal Stability
- Rigidity

Ether function
Chain Flexibility

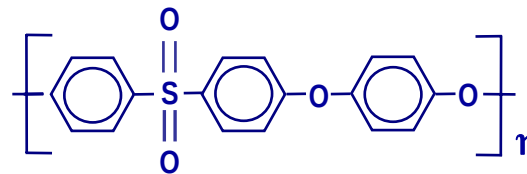
POLYSULFONES are..



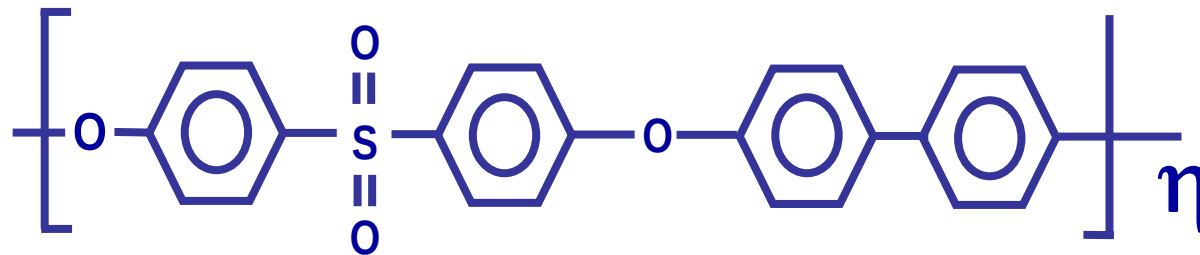
UDEL
(PSU)
Polysulfone



With a low level of PEES :



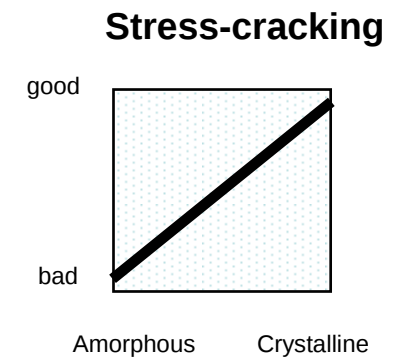
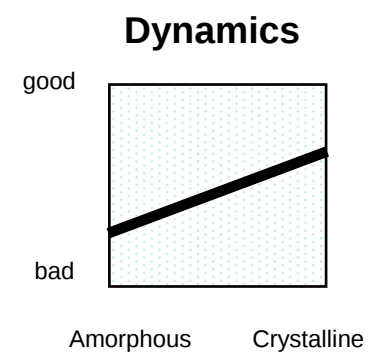
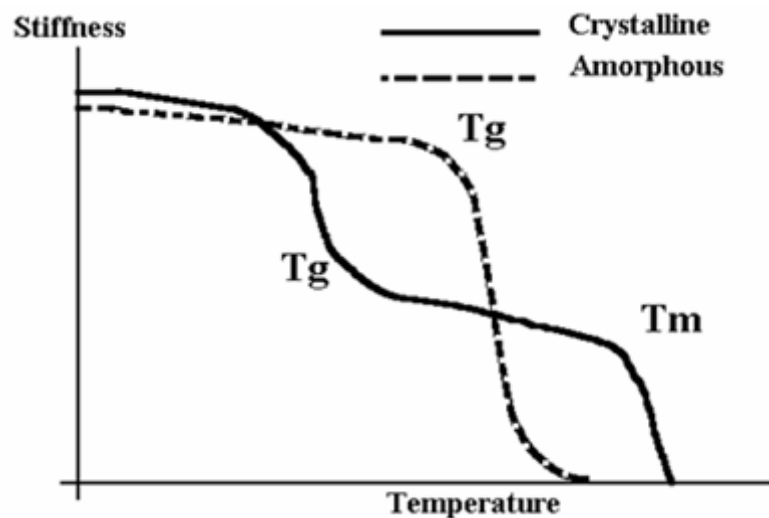
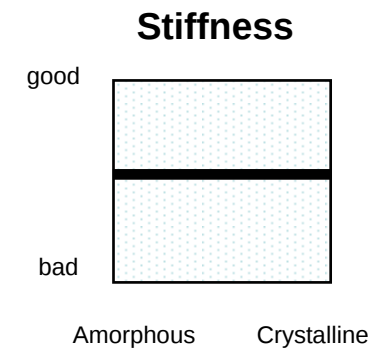
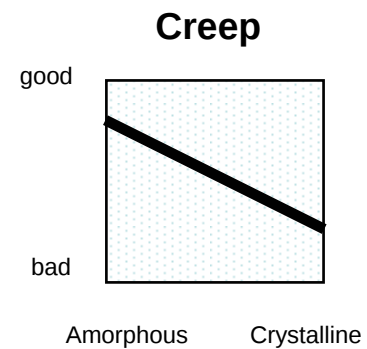
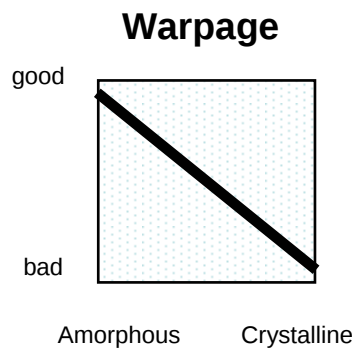
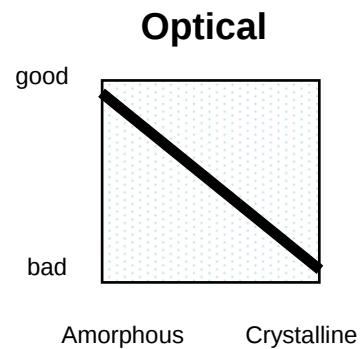
RADEL A
(PES)
Polyethersulfone



RADEL R
(PPSU)
Polyphenylsulfone

SULFONE POLYMERS PRODUCT PACKAGE

PROPERTY DIFFERENCE BETWEEN AMORPHOUS AND SEMI-CRYSTALLINE POLYMERS



SULFONE POLYMERS PRODUCT PACKAGE

KEY PROPERTIES

- Amorphous
- Transparent, slight amber
- Dimensional stability
- Good resistance to alkali and acids
- Food, water and medical approvals
- Available in neat, GRF, colours, high and low MFI versions
- Good overall mechanical properties

	UDEL PSU	RADEL A PES	RADEL R PPSU
Tg (°C)	190	220	220
Overall Chemical Resistance	☺	☺ ☺	☺ ☺ ☺
Hydrolyses resistance	☺ ☺	☺	☺ ☺ ☺
H2O Absorption	☺ ☺ ☺	☺	☺ ☺
Flammability	☹	☺ ☺ ☺	☺ ☺ ☺
Stiffness	☺ ☺	☺ ☺ ☺	☺
Impact resistance	☺	☺ ☺	☺ ☺ ☺

SULFONE POLYMERS PRODUCT PACKAGE

MAIN GRADES

Udel

- **P-1700: Standard injection moulding grade**
 - NT 06 Color factor 0-60
 - NT 11 Color factor 60-110
 - CI 2611 clear (blue) color
 - BK 1615 IR transparent/ visually opaque
- **P-3500: Standard extrusion & blow moulding grade**
- **P-3703: Easy flow injection moulding grade**
- **P-1700 MG11: Standard injection moulding grade, certified as to be biocompatible**
- **GF-110: 10% glass reinforced grade**
- **GF-120: 20% glass reinforced grade**
- **GF-130: 30% glass reinforced grade**

Radel A

- **A-100, A-200 & A-300: Standard grades**
- **AG-320 & AG-330: 20% & 30% glass reinforced grades**

Radel R

- **R-5000: Standard injection moulding grade**
- **R-5100: neat, opaque**
- **R-5500: Standard extrusion grade**
- **R-5800: easy flow grade**
- **R-7XXX: Grade for aircraft interiors**
- **R-4XXX developmental series**

SULFONE POLYMERS PRODUCT PACKAGE

UDEL (PSU) - TYPICAL APPLICATIONS

- Food service components
- Plumbing parts
 - **Faucet components**
 - **Fittings**
- Membranes
- Laboratory animal cages
- Automotive Fuses
- Battery components
- Medical Devices



SULFONE POLYMERS PRODUCT PACKAGE

RADEL A (PES) - TYPICAL APPLICATIONS

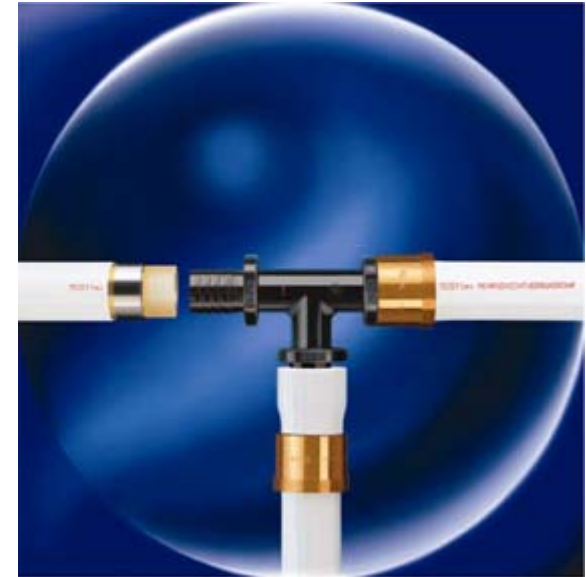
- Automotive fuses
- Membranes
- Electrical power devices
- ESD matrix trays
- Adhesive for Non-Stick cookware
- Light reflectors (automotive & none-automotive)



SULFONE POLYMERS PRODUCT PACKAGE

RADEL R (PPSU) - TYPICAL APPLICATIONS

- Medical trays
- Medical devices
 - **Surgical instruments**
- Plumbing fittings
- Institutional food service trays
- Aircraft interiors
- Transformer wire coating



SOLVAY ADVANCED POLYMERS

CONCLUSIONS

- Solvay Advanced Polymers have the largest Portfolio of High Performance polymers!
- Whenever performance criteria are critical to you – from physical or thermal properties to processing & agency approvals –
Contact Solvay!
- Thinking of using or replacing die cast metal or brass –
Contact Solvay!
- E-mail: iana.hamberger@solvay.com or brian.alexander@solvay.com

SOLVAY ADVANCED POLYMERS

North America

Solvay Advanced Polymers, L.L.C.
4500 McGinnis Ferry Road
Alpharetta, Georgia 30005-3914 - USA
Phone +1.770.772.8200 / +1.800.621.4557 (USA only)
Fax +1.770.772.8454

Austria/Germany/Switzerland

Solvay Advanced Polymers GmbH
Rossstrasse 96
D-40476 Düsseldorf, Germany
Phone +49.211.5135.9000
Fax +49.211.5135.9010

Benelux and rest of Europe

Solvay Advanced Polymers Belgium
Industriepark De Bruwaan 9
B-9700 Audenaerde, Belgium
Phone +32.55.33.9505

Japan

Solvay Advanced Polymers K.K.
3rd Floor, Nihon Seimei
Ichibancho Bldg., Ichibancho 23-3, Chiyoda-ku
Tokyo 102-0082, Japan
Phone +81.3.5210.5570
Fax +81.3.5210.5580

Singapore

Solvay Asia Pacific, P.T.E. Ltd.
8 Cross Street #24-01
PWC Building, Singapore 048424
Phone +65.6438.8886
Fax +65.6438.8111

South America

Solvay Química Ltda.
Rua Urussuí, 300
04542-903 São Paulo, Brazil
Phone +55.11.3708.5272
Fax 55.11.3708.5283

THANK YOU

Solvay Advanced Polymers, L.L.C.

The data and numerical results contained in this document are provided for the sake of general information of our customers and are given in good faith. The numerical data and tables of results show typical average data based on an appropriate number of individual measurements made on the products. They cannot be considered as specifications. Our responsibility does not cover misuse of our products. The information presented here cannot be considered as a suggestion to use our products without taking into account existing patents, or legal provisions or regulations, whether national or local.

Only the version published on the official Internet site of Solvay Advanced Polymers LLC. shall be deemed authentic.

© 2003, Solvay S.A.

Solvay
Advanced Polymers

