Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oksid)

Jakić, Miće

Doctoral thesis / Disertacija

2014

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:142292

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

MIĆE JAKIĆ

STUDIJ MEĐUDJELOVANJA KOMPONENATA U POLIMERNIM MJEŠAVINAMA POLI(VINIL-KLORID)/POLI(ETILEN-OKSID)

DOKTORSKI RAD

Split, veljača 2014.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
POVJERENSTVO ZA OCJENU DOKTORSKOG RADA

Pristupnik Miće Jakić, dipl. ing. predao je izrađeni doktorski rad dana
_____.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Ivka Klarić Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu

Prof. dr. sc. Marica Ivanković Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu

prihvatilo je izrađeni doktorski rad dana_____.
Obrana doktorskog rada održat će se dana_____.

Predsjednica povjerenstva:

Prof. dr. sc. Ivka Klarić

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Potvrđuje se Povjerenstvo za obranu doktorskog rada pristupnika Miće Jakića, dipl. ing. u sastavu:

Prof. dr. sc. Ivka Klarić Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu
Prof. dr. sc. Marica Ivanković Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu
Izv. prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu.

Ujedno se potvrđuje da je doktorski rad obranjen dana_____.

Dekan:
Izv. prof. dr. sc. Zoran Grubač

UDK:	678.023 : 678.743.2 (043.3)
Znanstveno područje:	Tehničke znanosti
Znanstveno polje:	Kemijsko inženjerstvo
Znanstvena grana:	Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala
Institucija u kojoj je rad izrađen:	Kemijsko-tehnološki fakultet Zavod za organsku tehnologiju
Voditeljica rada:	Izv. prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić
Broj stranica:	232
Broj slika:	114
Broj tablica:	71
Broj literaturnih referenci:	96
Broj priloga:	0

Doktorski rad pohranjen je u:

- knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Teslina 10/V
- Sveučilišnoj knjižnici u Splitu, Ruđera Boškovića 31
- Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice 4

Tema rada prihvaćena je na 50. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj dana 29. lipnja 2011. godine.

SAŽETAK

Istraživana su međudjelovanja u mješavinama amorfnog poli(vinil-klorida) (PVC) i kristalastog poli(etilen-oksida) (PEO) različite molekulske mase u otopini, taljevini i čvrstom stanju. Istraživana je i toplinska postojanost mješavina bez i s dodatkom poli(etilen-glikola) (PEG).

Podatci dobiveni viskozimetrijskim mjerenjima ukazuju da su PVC i PEO različitih molekulskih masa u otopini mješljivi u svim omjerima, pri čemu se interakcije (međudjelovanje) u mješavini smanjuju povećanjem molekulske mase PEO-a. Analizom spektara istraživanih mješavina snimljenih infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FT-IR) nije potvrđeno postojanje vodikove veze α-vodikovog atoma iz CHCl skupine PVC-a i kisikovog atoma iz PEO-a, kao ni utjecaj molekulske mase PEO-a na interakcije istraživanih mješavina. Nisu uočene značajnije promjene na FTIR spektrima koje bi ukazivale na utjecaj dodatka PEG-a na interakcije u istraživanim mješavinama.

Temeljem postojanja dvaju staklišta koja odgovaraju staklištima čistih polimera i činjenici da dodatak PVC-a značajno ne snižava talište i kristalište, kao ni stupanj kristalnosti PEO-a u mješavini, može se zaključiti da su PVC i PEO različite molekulske mase djelomično mješljivi, ali samo pri znatnom udjelu PVC-a u mješavini. Nadalje, na osnovi postojanja dvaju staklišta na spektrima dobivenim dinamičko mehaničkom analizom (DMA) istraživanih mješavina koji se međusobno približavaju, može se potvrditi da su PVC i PEO različite molekulske mase djelomično mješljivi. Dodatak PVC-a mješavini PVC/PEO poboljšava njena mehanička svojstva. Dodatak PEG-a u mješavine PVC/PEO rezultira djelomičnom mješljivosti u cijelom području istraživanih sastava, a uočene interakcije su izraženije kod mješavina s PEO-om veće molekulske mase.

Rezultati toplinske i termooksidacijske razgradnje istraživanih polimera i njihovih mješavina pokazali su da je PEO toplinski stabilniji od PVC-a i da se dodatkom PEO-a poboljšavaju toplinska i termooksidacijska stabilnost istraživanih mješavina. Dodatak PEG-a pogoršava toplinsku stabilnost mješavina PVC/PEO, odnosno ubrzava proces dehidrokloriranja PVC-a. Međutim, kod mješavina s PEO-om veće molekulske mase uočeno je da se dodatkom PEG-a poboljšava toplinsku stabilnost.

Proces dinamičke termogravimetrijske (TG) razgradnje svih istraživanih mješavina odvija se po Avrami-Erofeevom kinetičkom modelu. Izračunate su konstante brzine (k) procesa dinamičke TG razgradnje istraživanih mješavina, a njihova ovisnost o

eksperimentalnim temperaturama razgradnje ukazuje na toplinsku stabilnost mješavina. Dodatak PEO-a stabilizira sustav, što je u skladu sa zaključcima analize izotermne i dinamičke TG razgradnje u inertu. Dodatak PEG-a također snižava odgovarajuće vrijednosti konstante brzine reakcije.

Ključne riječi: *ekstrudiranje, kinetička analiza, mješavine PVC/PEO(/PEG), mješljivost, toplinska i termooksidacijska razgradnja*

SUMMARY

The interaction of amorphous poly(vinyl chloride) (PVC) in a blend with a semi-crystalline poly(ethylene oxide) (PEO) of different molecular weights in solution, melt and solid state were investigated. The thermal stability of the blends and the effect of poly(ethylene glycol) (PEG) addition on the thermal stability, were invetigated as well.

The results obtained by dilute solution viscosimetry measurements indicated that PVC and PEO of different molecular weights are miscible in the solution in all proportions, and that interactions in the blends decreases with the increase of PEO molecular weight. Analysis of the Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectra of the investigated blends has not confirmed the existence of hydrogen bonds, as well as the effect of PEO molecular weight. There were no significant changes in the FT-IR spectra that would indicate the effect of PEG addition on interaction in the investigated blends.

Based on the existence of two glass transition temperatures, which corresponds to the PVC and PEO glass transition temperatures and the small depression of the PEO melting and crystallization temperature, as well as the degree of crystallinity, it can be concluded that PVC and PEO of different molecular weight are only slightly miscible in the melt at elevated PVC content. Furthermore, based on the existence of two glass transition temperatures in the spectra that are approaching each other, obtained by dynamic mechanical analysis (DMA), it can be confirmed that the PVC and PEO of different molecular weight are partially miscible. PVC addition improves the mechanical properties of the blends. PEG addition resulted in partially miscibility and observed interactions are more pronounced in blends of PEO with higher molecular weight.

Results of thermal and thermooxidative degradation of the investigated polymers and their blends showed that PEO is thermally more stable than PVC and that PEO addition improved thermal and thermooxidative stability of the blends. PEG addition deteriorates thermal stability of investigated blends and can accelerate the dehydrochlorination of PVC, respectively. However, PEG addition into blends of PEO with higher molecular weight improved the thermal stability of investigated blends.

The process of non-isothermal thermogravimetry (TG) degradation of the investigated blends occurs through mechanism like those represented by the Avrami-Erofeev kinetic model. Rate constant (k) of the non-isothermal degradation were calculated, indicating blend

thermal stability. The addition of PEO reduces the rate constant what is in accordance with results obtained from TG and DTG curves. PEG addition reduces the rate constant, as well.

Keywords: *extrusion, kinetic analysis, miscibility, PVC/PEO(/PEG) blends, thermal and thermooxidative degradation*

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Nataši Stipanelov Vrandečić na pomoći pri osmišljavanju eksperimentalnog dijela rada, te utrošenom trudu i vremenu tijekom izrade ovog doktorskog rada, kao i tijekom cijelog mog poslijediplomskog doktorskog obrazovanja.

Također, hvala i ostalim članovima Povjerenstva prof. dr. sc. Ivki Klarić i prof. dr. sc. Marici Ivanković na korisnim savjetima.

Hvala članovima Zavoda za organsku tehnologiju, a posebno prof. dr. sc. Tonki Kovačić. Također, zahvaljujem se prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić i dr. sc. Vesni Ocelić Bulatović. Zahvaljujem se Ministarstvu znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske, te Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu na potpori pri izradi ovog rada.

Na kraju, ali ne i manje važno, hvala mojoj maloj obitelji na pomoći, strpljenju i podršci.

SADRŽAJ

1. UVOD……..……..... 1

2. **OPĆI DIO**……..... 4

2.1. Poli(vinil-klorid) ……..... 5

2.2. Poli(etilen-oksid) ……..... 7

2.3. Polimerne mješavine……..... 9

2.3.1. Teorija miješanja……. 10

2.3.2. Kriteriji mješljivosti……..... 14

2.3.3. Priprema polimernih mješavina……..... 16

2.3.4. Dosadašnja istraživanja mješavina PVC/PEO…..... 17

2.3.5. Toplinska razgradnja polimera……..... 18

2.3.5.1.Toplinska razgradnja PVC-a……..... 19

2.3.5.2.Toplinska razgradnja PEO-a……..... 20

2.4. Kinetika heterogenih kemijskih reakcija……..... 21

2.4.1. Kinetička analiza procesa toplinske razgradnje polimera……..... 22

2.4.2. Određivanje kinetičkih parametara iz podataka dinamičke termogravimetrije..... 23

2.4.2.1.Izokonverzijske metode kinetičke analize……..... 28

2.4.2.2.Metode koje koriste jednu krivulju $\alpha = \alpha(T)$ za jednu linearnu brzinu zagrijavanja……..... 29

2.4.2.3.Metoda invarijantnih kinetičkih parametara……..... 30

2.4.3. Kinetička analiza procesa toplinske razgradnje PVC-a……..... 31

2.4.4. Kinetička analiza procesa toplinske razgradnje PEO-a……..... 31

3. **METODIKA**……..... 33

3.1. Materijali……..... 34

3.2. Priprema uzoraka……..... 34

3.3. Viskozimetrija razrijeđenih otopina……..... 35

3.4. Infracrvena spektroskopija……..... 36

3.5. Diferencijalna pretražna kalorimetrija……..... 36

3.5.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija u inertu……..... 36

3.5.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija u zraku……..... 39

3.6. Dinamička mehanička analiza…..... 40

3.7. Termogravimetrija……..... 42
4. REZULTATI……..... 44
4.1. Mješljivost……..... 45
4.1.1. Viskozimetrija razrijeđenih otopina……..... 45
4.1.2. Infracrvena spektroskopija……..... 49
4.1.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija u inertu……..... 53
4.1.4. Dinamička mehanička analiza.....……..... 61
4.2. Toplinska razgradnja……..... 68
4.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija u zraku……..... 68
4.2.2. Termogravimetrija……..... 72
4.2.2.1.Izotermna termogravimetrijska razgradnja u inertu……..... 72
4.2.2.2.Izotermna termogravimetrijska razgradnja u zraku……..... 75
4.2.2.3.Dinamička termogravimetrijska razgradnja u inertu……..... 78
4.2.2.4.Dinamička termogravimetrijska razgradnja u zraku……..... 103
4.2.3. Kinetička analiza procesa dinamičke termogravimetrijske razgradnje mješavina PVC/PEO u inertu..... 128
4.2.3.1.Kinetička analiza procesa dinamičke termogravimetrijske razgradnje mješavina PVC/PEO izokonverzijskim metodama……..…..... 128
4.2.3.2.Kinetička analiza procesa dinamičke termogravimetrijske razgradnje mješavina PVC/PEO metodom invarijantnih kinetičkih parametara (IKP)..... 136
4.2.3.3.Određivanje kinetičkog modela procesa dinamičke termogravimetrijske razgradnje mješavina PVC/PEO..……..... 145
4.2.4. Kinetička analiza procesa dinamičke termogravimetrijske razgradnje u zraku..... 158
5. RASPRAVA……..... 166
5.1. Mješljivost……..... 168
5.1.1. Viskozimetrija razrijeđenih otopina……..... 168
5.1.2. Infracrvena spektroskopija……..... 169
5.1.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija u inertu……..... 172
5.1.4. Dinamička mehanička analiza.....……..... 177
5.2. Toplinska razgradnja……..... 185

5.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija u zraku……..... 185
5.2.2. Termogravimetrija.....……..... 189
5.2.2.1.Izotermna termogravimetrijska razgradnja u inertu……..... 189
5.2.2.2.Izotermna termogravimetrijska razgradnja u zraku……..... 191
5.2.2.3.Dinamička termogravimetrijska razgradnja u inertu……..... 193
5.2.2.4.Dinamička termogravimetrijska razgradnja u zraku……..... 201
5.2.3. Kinetička analiza procesa dinamičke termogravimetrijske razgradnje u inertu……..... 209
5.2.4. Kinetička analiza procesa dinamičke termogravimetrijske razgradnje u zraku……..... 217
6. ZAKLJUČCI……..…. 221
7. LITERATURA……..... 225

1. UVOD

Poli(vinil-klorid) (PVC) je dobro poznati široko primjenljivi plastomer koji svoju primjenu može zahvaliti dobroj kompatibilnosti s nizom dodataka čime se dobije materijal željenih svojstava. Zbog današnjih zahtjeva za očuvanjem okoliša od interesa je istraživati nove mogućnosti modifikacije PVC-a ekološki prihvatljivim dodatcima. Zamjenom konvencionalnih aditiva za PVC, npr. potencijalno štetnih niskomolekulnih omekšavala (ftalata) ili polimernih modifikatora (kloriranog polietilena), netoksičnim i biorazgradljivim komponentama smanjuje se količina biološki nerazgradljivog plastičnog otpada.

Poli(etilen-oksid) (PEO) je relativno jeftin, vodljivi, vodotopljivi i biorazgradljivi polimer. Pokazuje izvrsnu preradljivost i izvanredna mehanička svojstva. Ima vrlo široku primjenu, npr. kao komponenta ambalažnih (nano) materijala i poljoprivrednih filmova, u tekstilnoj industriji, industriji premaza, za pripremu lijekova s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari, u obliku hidrogela kao potpora rastu živčanih stanica, kao čvrsti elektrolit u baterijama, materijal za pohranu toplinske energije, itd.[1-4] Vrlo sličan PEO-u je poli(etilen-glikol) (PEG). Razlikuju se po duljini lanca i krajnjim skupinama, po fizikalnim svojstvima, dok su im kemijska svojstva vrlo slična. PEG se također pokazao zanimljivim kao materijal za pohranu toplinske energije.

Proširenje područja primjene inženjerskih polimera i novih materijala s poboljšanim ili pak novim svojstvima rezultiralo je posljednjih desetljeća stalnim godišnjim rastom proizvodnje i potrošnje polimernih smjesa, mješavina i kompozita. Također, mogućnost recikliranja i ponovne uporabe polimernih materijala dodatno su privukli pozornost budući da je pitanje odlaganja otpada danas iznimno aktualno. Svojstva mješavina značajno ovise o metodama i uvjetima njihove pripreme, o mješljivosti komponenata, specifičnim interakcijama, morfologiji uzorka kao i o molekulskoj masi komponenata.

U literaturi[5-12] postoje proturječni podatci o mješljivosti PVC-a i PEO-a. Istraživane su uglavnom mješavine PVC-a i PEO-a manjih molekulskih masa (2 200 - 200 000 $g \cdot mol^{-1}$) ili pak molekulska masa nije navedena. Također, zaključci o mješljivosti na osnovi DSC analiza donešeni su temeljem podataka o sniženju tališta PEO-a u mješavini. Ni u jednom radu nije istražen utjecaj amorfnog PVC-a na staklište PEO-a (-56 °C), niti utjecaj kristalastog PEO-a na staklište PVC-a (80 °C). Budući da endotermni efekt taljenja kristalne faze PEO-a prekriva staklasti prijelaz PVC-a klasičnim DSC-om nije ga moguće odrediti. Stoga su u ovom radu staklišta istraživanih polimera određena upotrebom dinamičko mehaničke analize (DMA).

Svrha ovog rada bila je utvrđivanje mješljivosti temeljem istraživanja interakcija amorfnog PVC-a u mješavini s kristalastim PEO-om različite molekulske mase u otopini, taljevini i čvrstom stanju. Interakcije navedenih polimera u otopini i taljevini istraživane su

primjenom viskozimetrije razrijeđenih otopina, infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR), diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i dinamičko mehaničke analize s ciljem utvrđivanja mješljivosti PVC-a i PEO-a, odnosno utjecaja molekulske mase PEO-a na toplinska i reološka svojstva PVC-a, a istodobno i utjecaj amorfnog PVC-a na proces kristalizacije djelomično kristalnog PEO-a. Također, istraživan je utjecaj dodatka PEG-a na interakcije istraživanih polimera u mješavinama pripremljenim ekstrudiranjem.

Istodobno, istraživana je toplinska i termooksidacijska razgradnja mješavina PVC/PEO bez i s dodatkom PEG-a s ciljem istraživanja njihove toplinske stabilnosti, kao i utjecaja dodatka PEG-a na toplinsku stabilnost mješavina. U tu svrhu korištene su diferencijalna pretražna kalorimetrija u struji zraka i termogravimetrija (TG) u struji dušika (inert) i zraka. Kinetičkom obradom podataka dobivenih termogravimetrijskom analizom utvrđen je mehanizam razgradnje komponenata u istraživanim mješavinama.

2. OPĆI DIO

2.1. Poli(vinil-klorid)

Poli(vinil-klorid) (PVC) predstavlja zajednički naziv za skupinu plastomera koji sadrže makromolekule s ponavljanim jedinicama $–CH_2$-CHCl-. Budući da se svojstva ovog polimera mogu mijenjati postupcima modificiranja poznato je stotinjak vrsta PVC-a koji se razlikuju prema postupcima dobivanja, vrsti i količini dodanog omekšavala, udjelu ko-monomera ili drugih polimera. Upravo zahvaljujući dobroj mješljivosti s omekšavalima i drugim dodatcima, lakoj preradljivosti i niskoj cijeni, PVC je najviše upotrebljavani vinilni polimer. Poznate su dvije temeljne vrste PVC-a: kruti (tvrd, žilav, proziran i teško preradljiv, vrlo postojan na djelovanje atmosferilija, vlage i kemikalija, odličnih električnih svojstava) i savitljivi (sadrži 20 – 30 % omekšavala, lako preradljiv, lošijih mehaničkih svojstava, manje otporan na atmosferilije i toplinu).[13]

PVC se dobiva polimerizacijom vinil-klorid monomera (VCM). Najčešće korišteni proces proizvodnje je suspenzijska polimerizacija. Proizvod procesa polimerizacije je PVC polimerizat, kojeg je prije konačne upotrebe gotovo uvijek nužno modificirati dodatkom aditiva kao što su toplinski stabilizatori, UV stabilizatori, maziva, omekšavala, modifikatori žilavosti, toplinski modifikatori, punila, sprečavala gorenja, biocidi, pjenila, pigmenti.[14] PVC je u fizikalnom smislu fini prah bez okusa i mirisa, neutralan i neotrovan, topljiv u ketonima, esterima i kloriranim ugljikovodicima, a netopljiv u vodi, vlastitom monomeru, alkoholima i zasićenim ugljikovodicima. Molekule PVC-a su ataktne strukture uz kratkolančanu i dugolančanu granatost makromolekula. zbog niskog stupnja stereoregularnosti, kao i granatosti molekula, PVC je amorfan materijal s oko (5-10)% nepravilnih kristalita. Upravo o granatosti i stereoregularnosti molekula ovisit će svojstva polimera, a posebno toplinska i fotokemijska postojanost, te reološko ponašanje taljevina ili otopina, što je važno pri preradi polimera. Prosječna relativna molekulska masa komercijalnih PVC-a je u rasponu 50 000–120 000, a mjera njene veličine obično je viskozimetrijska konstanta, K-vrijednost (40–85).[15]

PVC se uglavnom primjenjuje u građevinarstvu kao konstrukcijski materijal, za proizvodnju cijevi i ambalaže, električne izolacije i kabele, umjetne kože, a prema količini proizvodnje među sintetičkim polimerima nalazi se odmah iza polietilena i polipropilena.[16] Svojstva PVC-a čine ga pogodnim za široki spektar primjena, slika 1. Biološki i kemijski je otporan čime postaje logičan izbor za izradu cijevi i slične primjene gdje korozija ograničava upotrebu metala. Dodatkom modifikatora žilavosti i stabilizatora postaje popularni materijal za izradu prozora i vrata, a dodatkom omekšavala može postati dovoljno fleksibilan da se može primijeniti u izolaciji električnih žica. Budući je jeftiniji od gume, kože i lateksa, te vrlo

dostupan, upotrebljava se u izradi odjeće, odnosno umjetne kože. Koristi se u izradi kaputa, skijaške opreme, obuće, jakni, pregača i torbi. Mala masa, velika čvrstoća i niska reaktivnost čine ga pogodnim za proizvodnju cijevi za različite komunalne i industrijske primjene. PVC se sve više upotrebljava kao kompozit u proizvodnji dijelova za prijenosne elektroničke uređaje.



Slika 1. Područja primjene PVC-a u Europi u 2009.[16]

Svojstva PVC-a mogu se mijenjati dodatkom drugog polimera. Djelotvornost polimernih modifikatora ovisi o njihovoj mješljivosti s PVC-om, pa ukoliko oni čine jednofazni sustav (homogen i stabilan) mješavina će pokazivati jedno staklište, koje je između staklišta pojedinih komponenti. Ako je staklište mješavine niže od staklišta PVC-a dodani polimer je omekšavalo za PVC, odnosno obrnuto, sredstvo za poboljšanje postojanosti oblika.[14]

Gubitak aditiva iz polimernog materijala odvija se hlapljenjem, ekstrahiranjem ili migriranjem, a može započeti već u procesu njihova dodavanja, nastaviti se tijekom preradbe, pa čak i uporabnog vijeka proizvoda. Ukoliko je riječ o stabilizatorima i omekšavalima, njihov gubitak značajno utječe na uporabna svojstva i vijek proizvoda. Stoga je od praktične, a zasigurno i teorijske, važnosti poznavanje svih čimbenika koji utječu na procese prijenosa mase u polimernim materijalima i za posljedicu imaju nepoželjne pojave, kao što su "iznojavanje", "cvjetanje", toplinska razgradnja, gubitak mehaničkih svojstava i slično. Ova činjenica značajna je zbog produljenja trajnosti materijala, poboljšanja uporabnih svojstava, uštede energije i materijala, pa čak i s ekološkog i medicinskog gledišta.[17]

Ftalati su najčešće upotrebljavana omekšavala, a osobito dietilheksil-ftalat (DEHP), diizooktil-ftalat (DIOP), dioktil-ftalat (DOP) i diizononil-ftalat (DINP). Ftalatna omekšavala

bila su posljednjih desetljeća predmetom nadzora raznih potrošačkih i ekoloških grupa zbog potencijalnih kancerogenih i endokrinih djelovanja. Najveću pozornost dobila je medicinska plastika na bazi PVC-a, budući da medicinska primjena čini 10% tržišta ftalatnih omekšavala. PVC, koji se primjenjuje za izradu vrećica za krv, sadrži 30-40% DEHP-a, dok cijevi za dijalizu sadrže čak do 80% DEHP.[18] Pokazalo se da se DEHP ispire iz PVC-a ovisno o temperaturi, o količini prisutnog omekšavala, o agitaciji uređaja, o vremenu skladištenja dok je u kontaktu s medicinskim otopinama.

Dok su mnogi istraživači, zbog današnjih zahtjeva za očuvanjem okoliša, ispitivali mogućnost uporabe alternativnih omekšavala s ciljem smanjenja ispiranja omekšavala, neki su se fokusirali na istraživanje novih mogućnosti modifikacije PVC-a ekološki prihvatljivim komponentama. Trenutačno su popularni poliolefini zbog lake preradljivosti, niske cijene i trajnosti. Među poliolefinima naročito se ističu poliolefini proizvedeni uz metalocenske katalizatore zahvaljujući uskoj raspodjeli molekulskih masa i svojstvu elastičnosti što zahtijeva malu količinu aditiva. [18]

2.2. Poli(etilen-oksid)

Poli(etilen-oksid) (PEO), polimer opće formule $(-CH_2-CH_2-O-)_n$ najjednostavniji je polieter. PEO se priprema polimerizacijom etilen-oksida, monomera koji je epoksidni prsten. U procesu polimerizacije u prisustvu katalizatora formira lance $-CH_2-CH_2-O-$. PEO je djelomično kristalan polimer tališta (57-76) °C. Komercijalno je dostupan u širokom području molekulskih masa (20 000 - 8 000 000).[3,19,20] PEO svoju široku i raznoliku upotrebu zahvaljuje vodotopljivosti i biorazgradljivosti, što ga čini ekološki prihvatljivim materijalom.[21] Primjenu pronalazi u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji, u medicini, u proizvodnji papira i premaza. Intenzivno se vrše istraživanja u svrhu upotrebe PEO-a kao materijala za kontrolirano otpuštanje aktivne komponente lijekova.[1] Budući da PEO pokazuje svojstva vodljivosti koristi se kao polimerni elektrolit u proizvodnji krutih Li-ionskih baterija, gdje se polimerna baterija formira u obliku sendvič strukture, tako da je polimerni elektrolit između Li-anode i kompozitne katode.[2] Najveći problem njegove upotrebe kao polimernog elektrolita je činjenica da se radi o djelomično kristalnom polimeru relativno niskog tališta, a pri sobnoj temperaturi vodljivost mu iznosi manje od 10^{-6} Scm^{-1}. Znatniju vodljivost pokazuje pri temperaturama iznad tališta, stoga se ulaže mnogo truda u povećanje amorfne faze materijala u kojoj se primarno i odvija migracija iona. Osim povećanjem temperature,

vodljivost se može povećati i dodatkom poli(etilen-glikola), PEG, koji kao omekšavalo smanjuje udio kristalne faze i povećava slobodni volumen. Vodljivost PEO-a također se povećava dodatkom određenih metalnih soli, ali i pripremom nanokompozita s prirodnim i organski modificiranim montmorilonitima.[22-26]

Vrlo sličan PEO-u je poli(etilen-glikol) (PEG). U literaturi se pojavljuje i pod nazivom poli(etilen-oksid) (PEO) ili poli(oksi-etilen) (POE), kao i pod trgovačkim nazivom *Carbowax*.[27] Tri naziva predstavljaju kemijske sinonime, ali općenito je prihvaćeno da se naziv PEG odnosi na oligomere i polimere molekulske mase manje od 20 000 $gmol^{-1}$, a naziv PEO za polimere molekulske mase veće od 20 000 $gmol^{-1}$. Osim različite duljine lanca PEG i PEO razlikuju se još i po krajnjim skupinama, pa tako PEG ima -OH, a PEO -CH_3 krajnju skupinu. Ovisno o njegovoj molekulskoj masi, PEG može biti kapljevina ili lako topljiva čvrsta tvar. Iako PEG i PEO različitih molekulskih masa pronalaze primjenu u različitim područjima i posjeduju različita fizikalna svojstva zbog efekta duljine lanca, njihova kemijska svojstva su praktički identična. PEG ima nisku toksičnost pa se upotrebljava u medicini.[28-31] Upotrebljava se i kao pomoćna tvar u farmaceutskim proizvodima. Također, istražuje se njegova primjena u izradi zaštitnih prsluka i tetovaža za nadzor dijabetesa.[32-33]

Dimetileteri PEG-a ključni su sastojak *Selexola*, otapala koje se upotrebljava tijekom spaljivanja ugljena u energanama (kombinirano plinsko-parni proces, *IGCC*) s ciljem uklanjanja CO_2 i H_2S iz otpadnih plinova.[34] Isto tako, istraživana je propustljivost i selektivnost membrana, prema CO_2, CH_4, O_2 i N_2, izrađenih od mješavina PVC-a s PEG-om različitih molekulskih masa.[35] Termogravimetrijskom analizom mješavina PVC/PEG utvrđeno je da PEG ubrzava proces dehidrokloriranja PVC-a i da početak dehidrokloriranja pomiče k nižim temperaturama u usporedbi s "čistim" PVC-om što potvrđuje postojanje interakcija ovih dvaju polimera.[36] Također, istraživanja su pokazala da se kemijskom modifikacijom, cijepljenjem PEG-a na površinu PVC-a, mogu pripremiti materijali kompatibilni s ljudskom krvlju i tkivom.[37]

2.3. Polimerne mješavine

Miješanje različitih materijala s ciljem dobivanja novog materijala drugačijih i često boljih svojstava od polaznih materijala, bili oni tekućine, čvrste tvari ili plinovi, oduvijek je bio rezultat praktičnih potreba stanovništva. Jedan od primjera je bronca, materijal nastao miješanjem bakra i kositra, gdje su ljudi iskoristili proces miješanja u svrhu poboljšanja svojstava komponente. Posebnu pozornost privlačilo je pitanje zašto su neke mješavine mješljive, a druge to pak nisu. Kod miješanja polimera, osnovni pojmovi i postupci posuđeni su iz metalurgije, gdje se legura definira kao homogena mješavina dviju ili više komponenti u čvrstom stanju.[38] Miješanje je fizikalni proces tijekom kojega se dvije ili više različitih tvari ili sastojaka, početno nejednoliko raspoređene, postupno raspoređuju do postizanja potrebne homogenosti mješavine. U miješanje se ubrajaju i postupci smješavanja, dispergiranja, valjanja i gnjetenja. Pri tim se postupcima ciklički ili kontinuirano miješaju tvari različitih fizičkih stanja ili viskoznosti, a proizvodi tih postupaka su mješavine, smjese i disperzije.[39] Smjesa je složena tvar koja se pogodnim fizikalnim ili mehaničkim postupcima može razdvojiti u jednostavnije sastojke, koji mogu biti izmiješani u svim omjerima. Tijekom smješavanja ne razvija se toplina, a svojstva konačne smjese jednaka su sumi svojstava njezinih sastojaka. S druge strane, mješavina nastaje miješanjem sastojaka koji se zatim ne mogu razdvojiti fizikalnim ili mehaničkim postupcima. Bitno je naglasiti da se pri miješanju uvijek razvija ili "troši" energija u obliku topline, a svojstva mješavine nisu jednostavni zbroj svojstava njezinih sastojaka. Disperzija također predstavlja složeni sustav u kojem su čestice jedne tvari raspršene i suspendirane u čvrstoj drugoj tvari, kapljevini ili plinu. Glavne vrste disperzija su suspenzije, emulzije, koloidne otopine, aerosoli, pjene i otopine.[39]

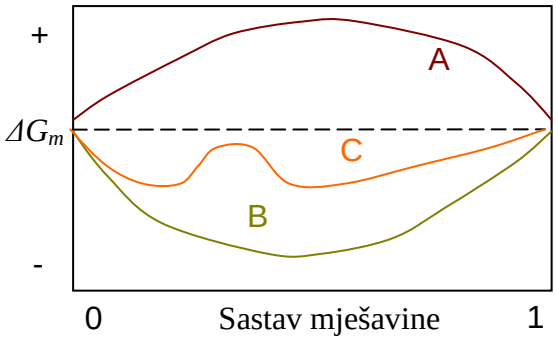
Miješanjem dvaju ili više polimera dobivaju se mješavine polimera s novim, najčešće poboljšanim, svojstvima u odnosu na ishodne polimere.[13.] Kao i kod prerade polimernog materijala, ovdje se također može povući paralela s nastajanjem i svojstvima metalnih legura.[39] Svojstva mješavine ovise o sastavu, stupnju mješljivosti, kompatibilnosti njihovih sastojaka, pa ih je moguće podešavati u širokom rasponu fizičkih, preradbenih i primjenskih svojstava. Čvrste polimerne mješavine u stanju ravnoteže mogu stvarati jednofazni sustav, kao u otopinama niskomolekulskih tvari, ili se razdvajaju u dvije faze koje se uglavnom sastoje od jednog sastojka. Polimerne mješavine mogu biti mješljive, djelomično mješljive ili nemješljive. Polimerne mješavine su uglavnom nemješljive. Iako su Krause i Goh pronašli preko tisuću slučajeva polimerne mješljivosti, ti slučajevi mogu se smatrati iznimkama od pravila jer su iznimno rijetki i nepotpuno definirani.[40]

2.3.1. Teorija miješanja

Termodinamička svojstva polimernih mješavina opisuju se promjenom slobodne Gibbsove energije miješanja.[40] Osnovni, ali ne i dovoljni, uvjet mješljivosti polimera je:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \leq 0 \qquad (1)$$

gdje je: ΔG_m promjena Gibbsove energije miješanja, ΔH_m promjena entalpije miješanja, T temperatura i ΔS_m promjena entropije miješanja. Moguće promjene Gibbsove energije miješanja u ovisnosti o sastavu mješavine prikazane su na slici 2.



Slika 2. Promjena Gibbsove energije miješanja (ΔG_m) u ovisnosti o sastavu mješavine

Gibbsova energija miješanja iz slike 2 može se mijenjati kako slijedi:

- A - sustav je nemješljiv jer je ΔG_m za sve volumne udjele polimera u mješavini pozitivna
- B - sustav je mješljiv jer je ΔG_m za sve volumne udjele polimera u mješavini negativna
- C - sustav je djelomično mješljiv, ali kod određenih sastava može se ostvariti niža slobodna energija pri čemu dolazi do odvajanja mješavine u dvije faze ("grba" na krivulji C).

Ako dođe do razdvajanja faza u polimernoj mješavini, iako je zadovoljen osnovni uvjet ($\Delta G_m \leq 0$), definira se i nužni uvjet:

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2}\right]_{T,p} \rangle 0 \qquad (2)$$

gdje je ϕ_2 volumni udio komponente 2. Polimeri će biti mješljivi ako je $\Delta G_m \leq 0$ i ukoliko je druga derivacija ΔG_m u ovisnosti o sastavu, pozitivna. Njihova mješljivost bit će određena

odnosom entropijskog i entalpijskog doprinosa slobodnoj energiji miješanja. Polimeri će biti mješljivi ukoliko između njih postoje specifične interakcije (vodikove veze, kiselo-bazne interakcije, stvaranje prijelaznog naboja) i ako se novonastala mješavina ponaša kao homogena faza.[40]

Polimerne mješavine mogu se podijeliti na otopine koje sadrže niskomolekulsku kapljevinu (otapalo) u suvišku i mješavine koje sadrže isključivo makromolekulske vrste. Otopine se koriste za karakterizaciju polimera u vidu mjerenja prosječne molekulske mase, termodinamičke interakcije polimernih segmenata i molekula otapala, viskoznosti, i u većini slučajeva riječ je o mješljivim sustavima. Međutim, polimerne mješavine su uglavnom nemješljivi sustavi. Budući da je najveći problem utvrđivanje i razumijevanje mješljivosti, odnosno interakcija (polimer-polimer, polimer-otapalo) razvijene su mnoge teorije koje se zasnivaju na niskomolekulskim sustavima. Najpoznatija teorija miješanja zasigurno je Flory-Hugginsova teorija koja je doživjela brojna proširenja i poboljšanja od strane mnogih autora.[40]

Za binarne sustave koji sadrže otapalo (oznaka 1) i polimer (oznaka 2) Flory-Hugginsova jednadžba može se izraziti u više oblika[40]:

$$\frac{\Delta G_m}{RTV} = \left(\frac{\phi_1}{V_1}\right)\ln\phi_1 + \left(\frac{\phi_2}{V_2}\right)\ln\phi_2 + \left(\frac{\chi_{12}}{V_1}\right)\phi_1\phi_2 \tag{3}$$

$$\Delta G_m = RTV\left[\left(\frac{\phi_1}{V_1}\right)\ln\phi_1 + \left(\frac{\phi_2}{V_2}\right)\ln\phi_2 + B\phi_1\phi_2\right] \tag{4}$$

$$\frac{\chi_{12}}{V_1} = \chi'_{12}\,;\; B = \chi_{12}RT\frac{V}{V_1} \tag{5}$$

gdje je R opća plinska konstanta, V molarni volumen smjese, V_1 i V_2 molarni volumeni komponenti 1 i 2, φ_1 i φ_2 volumni udijeli komponenti 1 i 2, i χ_{12} parametar interakcije. Prva dva logaritamska izraza u jednadžbi (3) odnose se na kombinatornu entropiju miješanja a treći na entalpiju. Budući da je za polimerne mješavine V_i velik, kombinatorna entropija bit će jako mala i stoga se određivanje mješljivosti, odnosno nemješljivosti polimera svodi na određivanje Flory-Hugginsova parametra interakcije χ_{12} iz entalpijskog člana. Primjenom jednadžbe (4) na uvjete faznog odvajanja i tretiranjem parametra interakcije konstantnim, kritični uvjeti za faznu separaciju mogu se prikazati:

$$\chi'_{12,kr} = \frac{\chi_{12,kr}}{V_1} = \frac{(V_1^{-1/2} + V_2^{-1/2})^2}{2} \cong \frac{(N_1^{-1/2} + N_2^{-1/2})^2}{2} \tag{6}$$

$$B_{kr} = RTV \frac{(V_1^{-1/2} + V_2^{-1/2})^2}{2} \cong RT \frac{(N_1^{-1/2} + N_2^{-1/2})^2}{2} \tag{7}$$

gdje N_i stupanj polimerizacije polimera, i=1 ili 2. Jednadžba (6) predstavlja uvjete mješljivosti za vrste različitih molekulskih masa, te se mogu razlikovati tri slučaja:

a) otopine otapala: $V_1 = V_2$ ili $N_1 = N_2$ =1 su mješljive ako je $\chi_{12} < \chi_{12,kr} = 2$;

b) otopine polimera: $V_1 / V_2 \rightarrow \infty$ ili $N_1 = 1$ i $N_2 \rightarrow \infty$, su mješljive ako je $\chi_{12} < \chi_{12,kr} = 1/2$;

c) polimerne mješavine: V_1 i $V_2 \rightarrow \infty$ ili $N_1 = N_2 \rightarrow \infty$, su mješljive ako je $\chi_{12} < \chi_{12,kr} = 0$.

Flory-Hugginsova teorija je nastala prilagođavanjem teorije za niskomolekulske sustave na polimerne otopine, a temelji se na mnogim pretpostavkama i modelima (pretpostavka statističkog miješanja, zanemaruje slobodni volumen, model rešetke). Primarno nije uzimala u obzir nikakve interakcije, da bi se kasnijim uvođenjem parametra χ_{12} mogle odrediti interakcije između polimera u smjesi. Parametar interakcija može se odrediti eksperimentalno iz napona tlaka pare, osmotskog tlaka, sniženja tališta kristalnih polimera i teorijski koristeći Hildebrandove parametre topljivosti.[40]

Koncept parametra topljivosti potječe iz Hildebrandova rada na entalpiji tzv. regularnih otopina, prema kojem bi molekulske interakcije trebale biti nespecifične, bez nastajanja nakupina ili orijentacije.[40] Predložena je i temeljna pretpostavka da su međumolekulske interakcije 1-2 geometrijska srednja vrijednost međumolekulskih interakcija 1-1 i 2-2:

$$\frac{\Delta H_m}{V\phi_1\phi_2} = \left[\frac{\Delta E_1^V}{V_1} - \frac{2\Delta E_{12}^V}{V_1^{1/2}V_2^{1/2}} + \frac{\Delta E_2^V}{V_2}\right] = \left[\left(\frac{\Delta E_1^V}{V_1}\right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2^V}{V_2}\right)^{1/2}\right] = (\delta_1 - \delta_2) \geq 0 \tag{8}$$

gdje je ΔE_i^V molarna energija isparavanja tvari i, a δ_i parametar topljivosti. Uspoređujući ovu jednadžbu s jednadžbom (3) postaje vidljiv binarni parametar interakcije:

$$\chi'_{12} = (V_r / RT)(\delta_1 - \delta_2)^2 \geq 0 \tag{9}$$

gdje se uzima da je referetni volumen V_r = 100 mL/mol. Važno je uočiti da je jednadžba (9) ograničena na entalpijski dio parametra:

$$\chi'_{12} = \chi_S + \chi_H = \chi_S + (V_r / RT)(\delta_1 - \delta_2)^2 \geq 0 \qquad (10)$$

Entropijski dio izraza, χ_S, iz ove jednadžbe potječe iz lokalnih konfiguracijskih i nekonfiguracijskih efekata. Za molekule bez polarnih grupa parametar topljivosti može se odrediti iz:

a) definicije (jednadžba 9):

$$\delta_2^2 = \frac{\Delta E_i^V}{V} = (\Delta H_i^V - PV_i)/V_i \approx (\Delta H_i^V - RT)/V_i \qquad (11)$$

b) empirijske korelacije s površinskim koeficijentom napetosti, v_i:

$$\delta_2^2 = \frac{14v_i}{V_i^{1/3}} \qquad (12)$$

c) rješavanjem jednadžbe (9) za δ_1, i poznavanjem eksperimentalne vrijednosti ΔH_m za komponentu 1 u seriji otapala poznatih vrijednosti δ_i. Tvari kao što su polimeri ne mogu se prevesti u parno stanje, a da se pri tome ne razgrade, pa se njihovi parametri topljivosti ne mogu odrediti neposredno iz entalpije isparavanja već indirektno. Najčešće eksperimentalne metode za određivanje parametra topljivosti polimera jesu metoda spektra otapala, metoda bubrenja i metoda granične viskoznosti.

Nakon uvođenja Hildebrandovih parametara topljivosti za neki dati sustav pretpostavljalo se da će parametar imati jedinstvenu i karakterističnu vrijednost, ali ubrzo je utvrđeno da je složena funkcija mnogih nezavisnih varijabli kao što su: koncentracija, temperatura, tlak, molekulska masa, raspodjela molekulskih masa, itd.[40] Za manje zahtjevne termodinamičke proračune situacija se može pojednostavniti i tada se χ_{12} sastoji od entalpijskog, χ_H, i entropijskog dijela, χ_S, pri čemu oni ovise o koncentraciji, molekulskim masama obaju polimera i mnogim drugim varijablama. Ova situacija je posebno zanimljiva i bitna za polimerne mješavine, gdje mješljivost uglavnom potječe od jakih interakcija koje uzrokuju promjene u međusegmentalnoj orijentaciji uslijed entropijskih efekata. Uočena je i velika ovisnost χ_{12} o koncentraciji u polimernim mješavinama. Još jedan od nedostataka Flory-Hugginsove teorije bila je pretpostavka da su sve rešetke ćelije zauzete bilo s

molekulama otapala ili polimernim segmentima jednake veličine, međutim kao posljedica doprinosa slobodnog volumena ova pretpostavka je zanemarena.

2.3.2. Kriteriji mješljivosti

Iako je termodinamička definicija mješljivosti jednoznačna i dalje se vode mnogobrojne rasprave o metodama utvrđivanja mješljivosti i veličini domene u mješljivim mješavinama. Najčešće korišteni alat za utvrđivanje mješljivosti je mjerenje temperature staklastog prijelaza, odnosno staklišta (T_g) pri čemu će mješavina biti mješljiva samo ako postoji jedinstveno staklište.[40] Također, jedinstveno staklište uočit će se i kod nemješljivih sustava koji imaju fino raspršene dispergirane faze. U mnogim slučajevima T_g može poslužiti za utvrđivanje tehnološke mješljivosti ili procjenu stupnja kompatibilizacije. Na osnovu praćenja pomaka staklišta, toplinskim metodama analize polimera, diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i dinamičko-mehaničkom analizom, može se dobiti uvid u kompatibilnost polimernih komponenata u mješavini. Postojanje dviju temperatura staklastog prijelaza u polimernoj mješavini koje odgovaraju staklištima čistih komponenata ukazuje na nekompatibilnost, odnosno nemješljivost polimernog sustava. Kompatibilan, odnosno homogen polimerni sustav očituje se jedinstvenim staklištem koje se nalazi između staklišta čistih komponenata. Kod djelomično mješljivih polimernih mješavina, što je najčešća pojava, staklišta pojedinih komponenti međusobno se približavaju, odnosno uočavaju se dvije temperature staklastog prijelaza. Osim staklišta, DSC-om se može pratiti i sniženje temperature taljenja (T_m) kristalne komponente u polimernoj mješavini kao važan kriterij utvrđivanja mješljivosti polimera u taljevini.[12,41-42]

Promjena morfološke strukture polimernih mješavina djelovanjem pojedinih komponenti, razdvajanje faza, fazna inverzija i veličina faznih domena može se pratiti pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Također, kompatibilnost polimerne mješavine može se pratiti i promjenom nadmolekulne strukture mješavina uz pomoć metode raspršenja rendgenskog zračenja pod malim kutom (SAXS).

Budući da su standardne metode za utvrđivanje mješljivosti (DSC, DMA, SEM, SAXS) ograničene veličinom domena većih od 15 nm, mogu se koristiti i druge metode, kao što su nuklearna magnetska rezonancija (NMR), raspršenje neutrona pri malom kutu (SANS), infracrvena spektroskopija s Fouirerovom transformacijom (FTIR) i viskozimetrija razrijeđenih otopina. FTIR se može primijeniti za određivanje kemijske strukture, steričke

strukture, konformacije, stanja sređenosti, orijentacije, istraživanje fizikalno-kemijskih procesa.[43] Ova metoda intenzivno se koristi za istraživanje vodikove veze u polimernim mješavinama, pri čemu se mješljivost u polimernim mješavinama uočava kao pomak karakterističnih pikova na FTIR spektru, u pravilu prema višim valnim duljinama. [10,22,42,44]

Zbog svoje jednostavnosti i niske cijene viskozimetrija razrijeđenih otopina predstavlja zanimljivu metodu procjene mješljivosti polimera.[9,11] Poznavanje interakcija u polimernoj mješavini važno je za razumijevanje njihovog faznog ponašanja. Viskozimetrijska metoda temelji se na činjenici da se interakcije u sustavu polimer-polimer-otapalo odražavaju na viskoznost otopina polimernih miješavina koje se sastoje od polimera A i B otopljenih u zajedničkom otapalu.[45] Molekule obaju polimera u otopini mogu postojati u molekulski dispergiranom stanju i međusobno se privlačiti ili odbijati što će utjecati na viskoznost.[11] Procjena mješljivosti polimera je posebno složena u polimernim mješavinama koje se sastoje od djelomično kristalnih polimera, kao što je PEO. Viskozimetrija razrijeđenih otopina u tom slučaju je korisna u određivanju mješljivosti budući da se otapanjem narušava kristalna struktura i oba polimera se nalaze u molekulski dispergiranom stanju. Polazna točka je Hugginsova jednadžba (13) za viskoznost polimernih otopina:[11]

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H[\eta]^2 c \qquad (13)$$

gdje je k_H Hugginsova konstanta pokazatelj interakcije. U sustavu postoje interakcije polimer-otapalo i polimer-polimer, koje se odražavaju na Hugginsovu jednadžbu preko hidrodinamičkih interakcija. U zajedničkom otapalu polimerna klupka imaju određeni hidrodinamički volumen koji se mijenja zbog privlačenja ili odbijanja, što uzrokuje promjenu Hugginsove konstante. Dva polimera otopljena u dobrom zajedničkom otapalu, pri dovoljno niskim koncentracijama polimera, čine odvojena nabubrena klupka koja se ponašaju poput čvrstih kuglica koje međusobno ne interpenetriraju. Stoga je za očekivati aditivno ponašanje viskoznosti u ternarnoj otopini. Kako se koncentracija povećava, klupka interpenetiraju i Hugginsova konstanta odražava ne samo polimer-otapalo nego i polimer-polimer interakcije. Na taj način, iz viskozimetrijskih mjerenja može se jednostavno odrediti parametre koji su prikladni za procjenu faznih karakteristika polimernih mješavina.[45]

2.3.3. Priprema polimernih mješavina

S obzirom na raznoliku primjenu polimernih mješavina postoji nekoliko različitih metoda njihove pripreme.[40] Najčešće korištene metode pripreme su:

- mehaničko miješanje (kontinuirano (ekstruderi) i diskontinuirano (kalanderi)
- miješanje lateksa
- miješanje fino usitnjenih polimera
- upotreba monomera kao otapala
- otapanje u zajedničkom otapalu.

Ekstrudiranje je najprošireniji postupak preradbe polimernih materijala. Ekstrudiranjem se izrađuju proizvodi ili poluproizvodi (ekstrudati). Ekstrudiranje je postupak kontinuiranog praoblikovanja protiskivanjem kapljevitog polimera kroz mlaznicu.[39] Istisnuti polimer očvršćuje u ekstrudat hlađenjem, polimeriziranjem i/ili umreživanjem. Ekstrudat se slaže ili namotava, pri čemu se kontroliraju dvije izmjere.

Osnovni elementi linije za ekstrudiranje su ekstruder i alat za ekstrudiranje. U ekstruderu se polimer potiskuje pužnim vijcima, valjcima ili pločama. Najčešći su jednopužni ekstruderi, ali se koriste i ekstruderi s dva i više pužnih vijaka. Ekstruderi koji prevode polimer iz čvrstog u kapljevito stanje nazivaju se plastificirajućim ekstruderima. Ako se polimer dobavlja ekstruderu u obliku kapljevine dobivene omekšavanjem ili otapanjem, ekstruder se naziva kapljevinskim. Prema načinu zagrijavanja ekstruderi mogu biti politropni i adijabatni. Kod adijabatnih grijala služe za početno zagrijavanje i održavanje temperaturnog režima, dok ostali dio topline potječe od trenja. Ekstruder mora ispuniti tri temeljne funkcije:

- primarnu: taljenje, istiskivanje i oblikovanje
- sekundarnu: otparivanje i miješanje
- tercijarnu: provođenje kemijskih reakcija.[40]

Prilikom ekstruzije, homopolimeri, kopolimeri ili njihove mješavine uvode se na jednom kraju ekstrudera. Kako napreduju duž cilindra oni se tale ili omekšavaju, homogeniziraju, reagiraju, otparavaju i transportiraju bilo do mlaznice ili u kalupnu šupljinu. Ekstruzija kojoj je cilj proizvoditi granulirani materijal provodi se pri većim brzinama pužnog vijka uz intezivnije miješanje, za razliku kada se želi proizvesti gotovi proizvod. Stoga je poželjno razlikovati ekstruziju oblikovanja i ekstruziju miješanja. Proces ekstrudiranja popraćen je velikim brojem pratećih uređaja, čija kvaliteta ovisi o specifičnom uređaju, tipu procesa i

materijalu kojeg treba ekstrudirati. Prateći uređaji obično se dijele na predekstruzijske (sušionici, mješala, lijevci) i postekstruzijske uređaje (vakuum pumpe, dodatna miješala, mlaznice, granulatori, hladila, sustavi za uklanjanje vode).

2.3.4. Dosadašnja istraživanja mješavina PVC/PEO

Mješavine PVC/PEO upotrebljavaju se za različite namjene, npr. za izradu ambalažnih materijala, poljoprivrednih filmova, te kao sustav za pohranu toplinske energije.[11,46,47] PEO je i organska komponenta organsko-anorganskih hibridnih materijala koji se proizvode sol-gel procesima, a imaju primjenu u naprednim tehnologijama na polju funkcionalnih premaza visokih barijernih svojstva. Ova se barijerna svojstva mogu iskoristiti za sprječavanje izdvajanja omekšavala iz PVC vrećica za krv. Prisustvo eterskih veza u PEO-u može dovesti do intermolekulskog nastajanja kompleksa s PVC-om što poboljšava adheziju na PVC supstrat, pa je poznavanje interakcija ovih dvaju polimera od velike važnosti. U novije vrijeme istražuje se primjena PEO-a u izradi polimernih membrana za selektivno izdvajanje CO_2 iz smjese plinova.[3] Međutim, čisti PEO je sklon kristalizaciji i ne može tvoriti homogene membrane bez strukturnih defekata, a također se ne može koristiti pri visokim temperaturama i tlakovima zbog loših mehaničkih svojstava pri tim uvjetima. Miješanjem PEO-a s relativno jeftinim PVC-om znatno se poboljšava čvrstoća i otpornost na trošenje ovih membrana.[4]

Prema podatcima u literaturi istraživani su mješljivost, mehanička, optička, morfološka i toplinska svojstva mješavina PVC/PEO.[4-12, 22, 36, 37, 41, 42, 46-52] Međutim, podatci o mješljivosti PVC-a i PEO-a su proturječni. Dinamičko mehaničkom analizom, diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i optičkom mikroskopijom Margaritis i ostali[5] došli su do zaključka da su PVC i PEO mješljivi samo pri većim udjelima PVC-a u mješavini. Slično su zaključili Marco i ostali[6] upotrebom ^{13}C NMR navodeći kako su PVC/PEO mješavine termodinamički stabilne samo pri udjelima PVC-a većim od 40%. Međutim, temeljem određivanja brzine i temperature kristalizacije čistog PEO-a i mješavina PVC/PEO, Castro i ostali[7] ističu kako su istraživani polimeri mješljivi samo pri udjelima PVC-a manjim od 60 mas%. Nadalje, Etxeberria i ostali[8] upotrebom inverzne plinske kromatografije (IGC) izmjerili su interakcijske parametre u PVC/PEO mješavinama i zaključili da su istraživani polimeri mješljivi u uskom području, odnosno pri većem udjelu PVC-a (80 mas%) ili PEO-a (80 mas%), uz izuzetak mješavine sastava 50/50 gdje su istraživani polimeri najmanje kompatibilni.

Neiro i ostali[9] istraživali su mješavine ovih polimera viskozimetrijom razrijeđenih otopina, infracrvenom spektroskopijom i DSC-om, te su zaključili kako mješljivost ovisi o molekulskoj masi PVC-a pri čemu se pozitivne interakcije u mješavini smanjuju povećanjem molekulske mase PVC-a. Nadalje, Neiro i ostali[9] navode kako pozitivne interakcije u otopini mješavina PVC-a i PEO-a potječu od vodikove veze α-vodikovog atoma iz CHCl skupine PVC-a i kisikovog atoma iz PEO-a. Do sličnih zaključaka došli su i Kaczmarek i ostali[10]. S druge strane, na temelju viskozimetrijskih mjerenja i DSC analize Ramesh i ostali[11] zaključuju da su PVC i PEO mješljivi u svim omjerima. Potonji autor je 2009. godine svoje zaključke potvrdio analizom u taljevini (DSC) i u otopini (XRD).[12] Također, istraživan je utjecaj amorfnog PVC-a na kristalizaciju PEO-a što je bitno s gledišta vodljivosti polimera budući da se ionska vodljivost odvija u amorfnom dijelu polimera.[42]

U većini navedenih radova istraživani su uzorci PEO-a nižih molekulskih masa (2 200 - 200 000 $g \cdot mol^{-1}$) ili pak molekulska masa nije navedena. Također, o mješljivosti na osnovi DSC analiza zaključeno je temeljem podataka o sniženju tališta PEO-a u mješavini. Ni u jednom radu nije istražen utjecaj amorfnog PVC-a na staklište PEO-a (-56 °C), niti utjecaj kristalastog PEO-a na staklište PVC-a (80 °C). Problem je što endotermni efekt taljenja kristalne faze PEO-a prekriva staklasti prijelaz PVC-a te ga klasičnim DSC-om nije moguće odrediti.

2.3.5. Toplinska razgradnja polimera

Polimeri, kao i svi ostali materijali, podložni su procesu razgradnje za vrijeme proizvodnje i uporabe. Pod razgradnjom polimera podrazumijevaju se kemijske i fizičke promjene u strukturi polimera koje rezultiraju neželjenim promjenama uporabnih svojstava.[53, 54] Općenito, razgradnja polimera obuhvaća razgradnju pod utjecajem topline (toplinska razgradnja), kisika (oksidacijska razgradnja) i atmosferilija (starenje), mehaničkih opterećenja, zračenja, bioloških utjecaja ili najčešće njihovom kombinacijom.[55] Toplinska razgradnja polimera odnosi se na slučajeve kada polimer pri povišenim temperaturama podliježe kemijskim promjenama bez prisutnosti druge tvari.[54] Toplinska razgradnja polimera općenito se dijeli na tri skupine.[55] Prvu skupinu predstavlja potpuna razgradnja cijepanjem glavnog lanca, a drugu odvajanje bočnih skupina pri čemu nastaju hlapljivi produkti i karbonizirani ostatak. Treću skupinu predstavlja razgradnja umreženih polimera koji oslobađaju značajne količine ugljika.

Istraživanje mehanizma toplinske razgradnje važno je ne samo za razumijevanje preradbe, skladištenja i uporabe, već i zbog mogućeg recikliranja polimera.[53,54] Najčešće se toplinska razgradnja (stabilnost) polimernih materijala određuje dinamičkom termogravimetrijom.

2.3.5.1. Toplinska razgradnja PVC-a

PVC je manje stabilan od drugih plastomera i podložan je razgradnji pod utjecajem topline, kisika, svjetlosti i mehaničke energije. Toplinska razgradnja započinje već iznad staklišta, pri čemu PVC mijenja obojenje uz pogoršavanje mehaničkih, fizikalnih, dielektričnih i drugih svojstava.[56] Općenito, toplinska razgradnja PVC-a odvija se kroz dva stupnja razgradnje, pri čemu prvi stupanj odgovara reakciji dehidrokloriranja uz nastanak konjugirane polienske strukture.[52,56-58] Reakcija inicijacije uključuje pucanje C-C, C-H i C-Cl veza, pri čemu su potonje najslabije i vjerojatno odgovorne za iniciranje reakcije. Nastali $Cl^{\cdot}$ radikali mogu izdvojiti H atome iz ponavljane jedinice i formirati molekulu HCl-a. Tako nastali HCl katalizira daljnji razgradni proces uz otpuštanje novih molekula HCl-a.[58]

Toplinska razgradnja u prvom stupnju obično započinje pri temperaturi od 220 °C, a povećanjem brzine razgradnje dolazi do povišenja temperature razgradnje, pri čemu otpušteni HCl predstavlja najveći dio hlapljivih komponenti (99%). Uslijed intermolekulske ciklizacije polienski spojevi iznad 360 °C podliježu aromatizaciji što dovodi do nastanka hlapljivih aromata (benzen, naftalen), ili pak uslijed reakcije intermolekulskog umrežavanja do nastanka alkil aromata i čađe iznad 500 °C. Također, povećanjem brzine razgradnje, uslijed manjka vremena za razgradnju polimernih uzoraka, dolazi do povišenja temperature razgradnje.[58] S druge strane, Moulay[59] smatra kako se razgradnja PVC-a odvija kroz tri uzastopna stupnja: (1) otpuštanje nastalog HCl-a u prva dva stupnja u temperaturnom području 220–370 °C, što ukazuje da je PVC struktura sačinjena od glava-glava i glava-rep jedinica, (2) istodobno s nastankom HCl-a dolazi i do nastanka benzena u prvom stupnju (220–290 °C), i (3) u posljednjem stupnju iznad 370 °C nastaju ostali aromati.

Uvriježeno je mišljenje da je lošija toplinska stabilnost PVC-a rezultat toplinski nepostojanih segmenata ili defekata unutar strukture PVC-a. Osim ovih defekata, za lošiju toplinsku stabilnost najodgovorniji su grananje, tercijarni atomi klora, nezasićenost, skupine koje sadrže kisik, glava-glava strukture.[57]

Toplinska razgradnja PVC-a u mješavini s drugim polimerima ovisi o njihovoj kompatibilnosti. PVC u heterogenoj mješavini podliježe istim reakcijama razgradnje kao i

čisti PVC samo se mijenja brzina dehidrokloriranja ovisno o prirodi i stupnju dispergiranosti drugog polimera u PVC matrici.[14] Istodobno s razgradnjom homopolimera moguće su interakcije razgradnih produkata jednog polimera s drugim, kao rezultat difuzije malih mobilnih molekula ili radikala iz faze u kojoj su nastali u drugu fazu. Unutar faze moguće su reakcije male molekule i makroradikala, malog radikala i makromolekule ili dviju malih molekula. Na sučelju faza mogu reagirati dvije makromolekule ili makromolekula s makroradikalom. Interakcije rezultiraju stabilizacijom ili destabilizacijom mješavine.[14] U mješavinama PVC/polimer presudnu ulogu imaju izdvojeni HCl i slobodni klorovi radikali nastali tijekom razgradnje.[56]

2.3.5.2. Toplinska razgradnja PEO-a

PEO pripada skupini epoksidnih polimera jer u strukturi sadrži kisikov atom (zbog kojeg je toplinski nestabilan) koji mu omogućava miješanje s drugim polimerima (npr. PVC-om) povezivanjem preko vodikove veze.[4] Također, kao i PVC, PEO je podložan utjecaju zraka ili kisika pri čemu dolazi do oksidacijske razgradnje koja se ubrzava povišenjem temperature i izlaganjem *UV* zračenju. Molekulska masa PEO-a također utječe na brzinu razgradnje pri čemu se PEO manje molekulske mase brže razgrađuje.[20, 60]

Toplinska razgradnja PEO-a u inertnoj atmosferi odvija se u jednom razgradnom stupnju u temperaturnom području 300-400 °C. Razgradnja se odvija statističkim cijepanjem polimernog lanca pri čemu nastaju niskomolekulski razgradni produkti: etanol, metanol, alkeni, neciklički eteri (etoksi metan, etoksi etan i metoksi metan), formaldehid, etilen-oksid, voda, CO i CO_2.[21]

2.4. Kinetika heterogenih kemijskih reakcija

Kinetički podatci o reakcijama u čvrstom stanju od praktičnog su interesa za velik broj tehnološki važnih procesa kao što je termooksidacijska i toplinska razgradnja polimera i polimernih mješavina. Kinetika kemijskih reakcija proučava brzinu pretvorbe reaktanata u produkte i mehanizam pretvorbe. Dva su osnovna razloga izračunavanja brzine kemijske reakcije, odnosno provođenja kinetičke analize. Prvi je razlog određivanje ovisnosti brzine kemijske reakcije o varijablama procesa, kao što su temperatura, tlak i koncentracija, što omogućava predviđanje brzine kemijske reakcije za bilo koje uvjete, a ne samo za eksperimentalne iz kojih je ta ovisnost određena. Drugi je razlog istraživanje mehanizma kemijske reakcije. Pod mehanizmom kemijske reakcije u homogenoj fazi općenito se misli na slijed elementarnih reakcija od početnih reaktanata do konačnih produkata, dok u heterogenim sustavima uvijek mora postojati i fizički proces prijenosa tvari do granične površine faza na kojoj se odigrava kemijska reakcija.[14,53] Stoga je za poznavanje mehanizma heterogenih kemijskih reakcija potrebno poznavati sve moguće elementarne reakcije i fizičke procese te brzine kojima se isti odvijaju.

Eksperimentalne tehnike iz kojih se dobivaju podatci za provođenje kinetičke analize najčešće ne mogu mjeriti brzinu elementarnih reakcija već ukupnu brzinu, a dobro je poznato kako najsporija elementarna reakcija ima najveći utjecaj na ukupnu brzinu reakcije. Iz navedenog slijedi da se na osnovu ukupne brzine reakcije i kinetičkog modela koji ju opisuje rijetko kada može zaključiti o stvarnom mehanizmu procesa, pa je prikladnije u ovim slučajevima umjesto pojma "mehanizam" koristiti pojam "kinetička shema" procesa. Kinetička shema definira se kao slijed elementarnih reakcija koje utječu na promjene fizičkih svojstava zabilježenih toplinskim metodama analize.[61]

Razvoj kinetičkih modela, odnosno izračunavanje brzine i kinetičkih parametara procesa ima veliko praktično značenje, osobito za određivanje stabilnosti materijala u uvjetima preradbe i primjene, kao i za predviđanje korisnog vijeka trajanja proizvoda. Pod pojmom "kinetički model" misli se na matematičku jednadžbu koja opisuje ovisnost brzine kemijske reakcije o reakcijskim veličinama i parametrima. To je najčešće polinom, eksponencijski ili potencijski izraz i određuje se na osnovi eksperimentalnih kinetičkih istraživanja. Kinetički modeli pretpostavljeni temeljem poznatog mehanizma reakcije nazivaju se mehanistički kinetički modeli, dok se empirijski kinetički modeli donose usuglašavanjem eksperimentalnih podataka s matematičkim izrazima, bez pretpostavki o mogućem mehanizmu. Kinetički model, bilo mehanistički ili empirijski, mora se

eksperimentalno potvrditi ili odbaciti testiranjem s eksperimentalnim rezultatima, a odabire se onaj koji najbolje zadovoljava kriterije točnosti.[53]

2.4.1. Kinetička analiza procesa toplinske razgradnje polimera

Toplinska razgradnja polimera i polimernih mješavina u većini slučajeva predstavlja složen, odnosno heterogeni proces sastavljen od niza paralelnih i/ili slijednih elementarnih stupnjeva, aktiviran vanjskim djelovanjem toplinske energije. Cilj kinetičke analize je potpuno kinetički opisati tijek kemijske reakcije bez obzira na reakcijske uvjete i složenost reakcijskog sustava. Eksperimentalni podatci potrebni za kinetičku analizu toplinski aktiviranih heterogenih kemijskih reakcija dobivaju se primjenom termoanalitičkih metoda kao što su termogravimetrijska analiza, diferencijalna pretražna kalorimetrija i diferencijalna toplinska analiza (DTA) pri izotermnim i dinamičkim uvjetima.[62] Budući da nisu u stanju detektirati elementarne reakcije i njihov slijed već samo ukupnu promjenu promatranog fizičkog svojstva one ne daju nikakve informacije o mehanizmu kemijske reakcije. Stoga se često koriste u kombinaciji s FT-IR-om, plinskom kromatografijom (GC) i masenom spektroskopijom (MS) za analizu plinovitih produkata reakcije ili rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) i FT-IR-om za analizu čvrstih produkata reakcije.

Kinetička analiza eksperimentalnih podataka provodi se kinetičkom jednadžbom za reakcije u jednom stupnju koja se definira kao produkt dviju funkcija, od kojih jedna ovisi o temperaturi, a druga o stupnju konverzije:

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \tag{14}$$

gdje je r brzina reakcije (min^{-1}), $k(T)$ konstanta brzine reakcije (min^{-1}), $f(\alpha)$ kinetički model, T temperatura (K), t vrijeme (min), α konverzija.[53] Za TG mjerenja konverzija se definira kao omjer gubitaka mase u bilo kojem trenutku i ukupnog gubitka mase za dani stupanj razgradnog procesa:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \tag{15}$$

gdje je m trenutna masa uzorka, m_0 početna masa uzorka i m_f konačna masa uzorka. Za konstantu brzine reakcije pretpostavlja se da slijedi Arrheniusovu ovisnost:

$$k(T) = A \cdot \exp(-\frac{E}{RT}) \tag{16}$$

gdje je A predeksponencijalni faktor (min^{-1}), E aktivacijska energija ($Jmol^{-1}$) i R opća plinska konstanta ($JK^{-1}mol^{-1}$). Uvrštavanjem jednadžbe (16) u jednadžbu (14) dobije se opća kinetička jednadžba:[62]

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \tag{17}$$

Ova jednadžba opisuje ukupan proces i njena primjena pretpostavlja da izračunate vrijednosti E, A i $f(\alpha)$, tzv. "kinetički triplet", mogu opisati ukupan tijek procesa bez obzira na njegovu složenost. Budući da eksperimentalne tehnike nisu u stanju detektirati elementarne reakcije, tako i Arrheniusovi parametri nisu stvarni, već ukupni (prividni) parametri procesa i pravo je pitanje kako ih ispravno interpretirati.[63]

2.4.2. Određivanje kinetičkih parametara iz podataka dinamičke termogravimetrije

Dinamička *TG* analiza provodi se konstantnom brzinom zagrijavanja $\beta=dT/dt$, pri čemu opća kinetička jednadžba (17) poprima oblik:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta\frac{d\alpha}{dT} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \tag{18}$$

U integriranom obliku ova jednadžba ima oblik:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta}\int_0^{T} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)dT \tag{19}$$

Za rješavanje ovih jednadžbi, odnosno određivanje kinetičkih parametara iz eksperimentalnih podataka, postoji veliki broj metoda koje su diferencijalne ako se zasnivaju na jednadžbi (18),

odnosno integralne ako se zasnivaju na jednadžbi (19). Najčešći pristup određivanju kinetičkih parametara iz DTG podataka temelji se na podešavanju unaprijed pretpostavljenih teorijskih kinetičkih modela eksperimentalnim podatcima (engl. *model-fitting*).[64] Najčešće primjenjivani kinetički modeli za reakcije u čvrstom stanju i njihovi integralni oblici prikazani su u tablici 1.

Izračunavanje kinetičkih parametara iz samo jedne eksperimentalne α-T krivulje nije pouzdano budući da je dokazano da gotovo svaki pretpostavljeni $f(\alpha)$ može zadovoljavajuće opisati eksperimentalne podatke na osnovi drastičnih promjena vrijednosti E i A, koje u stvari kompenziraju razliku između stvarnog i pretpostavljenog kinetičkog modela. Primjena ovakvog pristupa rezultira prosječnim vrijednostima E i A i ne ukazuje na složenost i moguće promjene u mehanizmu i kinetici procesa promjenom T i α. Konačno, postoji mogućnost da se među pretpostavljenim modelima ne nalazi stvarni $f(\alpha)$. Stoga ovaj pristup i metode izračunavanja koje ga koriste rezultiraju vrlo nepouzdanim vrijednostima kinetičkih parametara što predstavlja temelj nepovjerenja u metode dinamičke kinetike.[62]

Kinetički parametri mogu se pouzdano izračunati bez pretpostavljanja kinetičkog modela i to na osnovi nekoliko eksperimentalnih TG krivulja snimljenih pri različitim brzinama zagrijavanja. Budrugeac[62] je predložio opći algoritam za izračunavanje kinetičkih parametara iz dinamičkih podataka prikazan na slici 3.

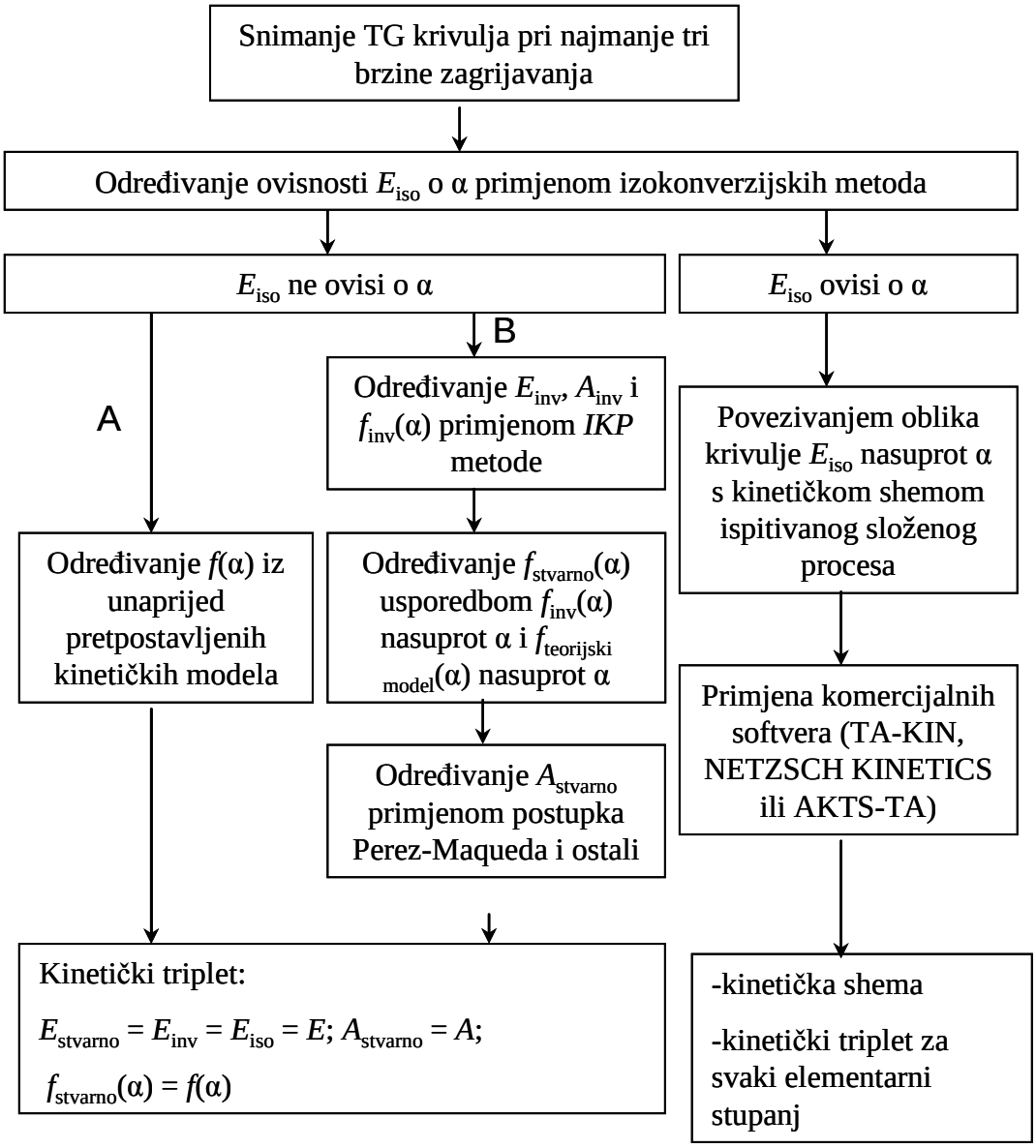
Tablica 1. Kinetički modeli koji se najčešće koriste za reakcije u čvrstom stanju.[63]

Mehanizam	**Oznaka**	***f*(α)**	***g*(α)**
Red reakcije	*Fn*[a]	$(1-\alpha)^n$	$-\ln(1-\alpha)$, za n = 1 $(1-(1-\alpha)^{(-n+1)})/(-n+1)$, za n ≠ 1
Statistička nukleacija i rast (Avrami-Erofeev)	*Am*[b] (0,5≤*m*≤4)	$m(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{(1-1/m)}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/m}$
Reakcija na granici faza (cilindrična simetrija)	*R2*	$(1-\alpha)^{1/3}$	$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
Reakcija na granici faza (sferična simetrija)	*R3*	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
Jednodimenzijska difuzija	*D1*	$1/2\alpha$	α^2
Dvodimenzijska difuzija	*D2*	$1/[-\ln(1-\alpha)]$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
Trodimenzijska difuzija (Jander)	*D3*	$(3(1-\alpha)^{2/3})/(2[1-(1-\alpha)^{1/3}])$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Trodimenzijska difuzija (Ginstling-Brounshtein)	*D4*	$3/(2[(1-\alpha)^{-1/3}-1])$	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
Zakon potencija	*Pz*[c]	$z\alpha^{(1-1/z)}$	$\alpha^{1/z}$

[a] *n* = 1/2 odgovara reakciji na granici faza (R2), *n* = 2/3 reakciji na granici faza (R3); *n* = 1 odgovara Avrami-Erofeevom kinetičkom modelu kada je *m* = 1.

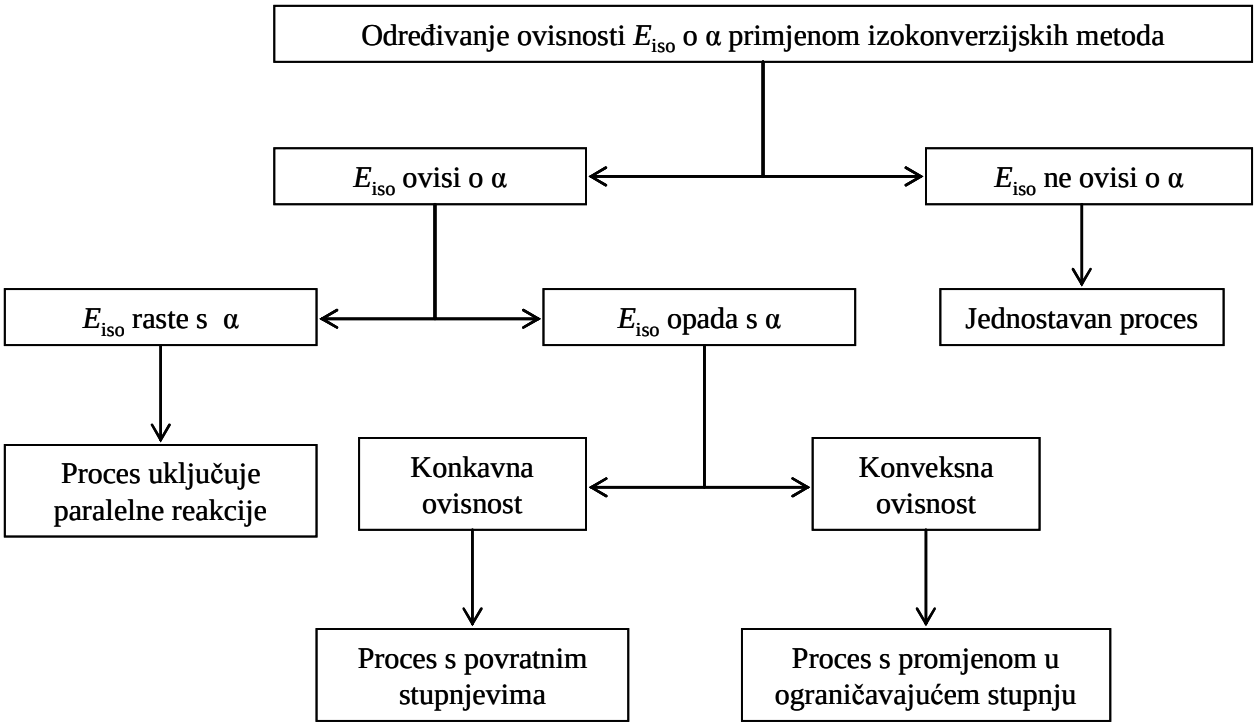
[b] *m* je cijeli broj (1, 2, 3 i 4) kada je rast nukleusa proporcionalan graničnoj fazi, ali može imati i vrijednosti 0,5, 1,5 i 2,5 ako difuzija kontrolira rast nukleusa.

[c] *z* = 2/3, 2, 3 ili 4.



Slika 3. Opći algoritam za određivanje kinetičkih parametara iz dinamičkih TG podataka.[62]

Budući da su kinetički parametri međusobno povezani, vrlo je bitno započeti kinetičku analizu određivanjem jednog parametra s visokom točnošću, a to je *E*.[53] U tu svrhu primjenjuju se izokonverzijske metode koje ne zahtijevaju poznavanje *f(α)*, ali zahtijevaju snimanje TG krivulja pri različitim brzinama zagrijavanja (*model-free* metoda). Izokonverzijske metode omogućavaju i određivanje funkcijske ovisnosti *E* o *α*, te se smatraju najpouzdanijim kriterijem utvrđivanja kompleksnosti procesa. Prema Vyazovkinu i Lesnikovichu[65] oblik ovisnosti *E* nasuprot *α* izračunat izokonverzijskim metodama može se povezati s kinetičkom shemom ispitivanog procesa, te su predložili algoritam za njenu identifikaciju (slika 4).



Slika 4. Opći algoritam za identifikaciju kinetičke sheme ispitivanog procesa[65]

Prema algoritmu prikazanom na slici 3, ako E_{iso} ovisi o α, proces je složen, te se za kinetičku analizu preporuča uporaba komercijalnih softwarea koji koriste izokonverzijske i *model-fitting* metode i pri čemu se preporučuje proračun s eksperimentalnim podatcima dobivenim pri najmanje tri različite brzine zagrijavanja. Ako E_{iso} ne ovisi o α, proces je jednostavan i može se opisati jedinstvenim kinetičkim tripletom, do kojeg se može doći na dva načina. Prvi pristup (*A*) je već spomenuti *model-fitting* pristup, a drugi pristup (*B*) ne zahtijeva poznavanje ili pretpostavljanje kinetičkog modela $f(\alpha)$, *model-free* (slika 3).[62,63]

Primjena metode invarijantnih kinetičkih parametara (*IKP*) omogućava brojčano određivanje vrijednosti kinetičkog tripleta, E_{inv}, A_{inv} i $f_{inv}(\alpha)$.[66] Oblik ovisnosti $f_{inv}(\alpha)$ nasuprot α ukazuje na kinetički model procesa dinamičke toplinske razgradnje i uspoređuje se s teorijskim modelom koji pokazuje sličnu ovisnost. Ukoliko određeni teorijski $f(\alpha)$ dobro opisuje eksperimentalne vrijednosti $f_{inv}(\alpha)$, odnosno zadovoljava kriterije točnosti, tada predstavlja stvarni kinetički model, $f_{stvarno}(\alpha)$. Ispravnost ovako određenih modela $f_{stvarno}(\alpha)$ provjerava se primjenom postupka Pérez-Maqueda.[67] U slučaju ispravno određenog kinetičkog tripleta eksperimentalni podatci dobiveni pri različitim brzinama zagrijavanja leže na pravcu, grafički prikazanom ovisnošću $ln(\beta(d\alpha/dT)/f_{stvarno}(\alpha))$ nasuprot $1/T$. Iz nagiba i odsječka dobivenog pravca izračunaju se vrijednosti $E_{stvarno}$ i $A_{stvarno}$. Ukoliko eksperimentalni

podatci ne leže na pravcu, kinetički model ne opisuje dobro stvarne promjene tijekom eksperimenta.

Najčešće se eksperimentalne vrijednosti ne mogu idealno opisati teorijskim kinetičkim modelima, već je potrebno matematički odrediti stvarni kinetički model koji ih najbolje opisuje. Do točnog matematičkog izraza dolazi se usuglašavanjem s eksperimentalnim rezultatima, a ne jednostavnom usporedbom s teorijskim kinetičkim modelima. Ispravnost ovako određenog kinetičkog modela također se ispituje primjenom postupka Pérez-Maqueda i ostali. Konačno, slaganje vrijednosti E_{stvarno} izračunatih primjenom ovako određenih kinetičkih modela s vrijednostima E_{iso} dobivenim izokonverzijskim metodama koje ne zahtijevaju poznavanje kinetičkog modela procesa, također služi kao kriterij ispravnosti kinetičke analize podataka dobivenih dinamičkom termogravimetrijom.[53,63]

2.4.2.1. Izokonverzijske metode kinetičke analize

Izokonverzijske metode kinetičke analize dijele se na linearne i nelinearne. Kod linearnih metoda energija aktivacije procjenjuje se iz nagiba pravca, dok se u integralnim i diferencijalnim nelinearnim metodama energija aktivacije procjenjuje iz specifičnih minimalnih uvjeta. Budrugeac i ostali[68] dokazali su da nelinearna diferencijalna metoda kao i modificirana nelinearna integralna metoda dovode do rezultata sličnih onima dobivenim upotrebom Friedmanove linearne diferencijalne metode. Također, Budrugeac i Segal[69] pokazali su da nelinearna integralna metoda dovodi do rezultata sličnih onima dobivenim upotrebom Flynn-Wall-Ozawa i Kissinger-Akahira-Sunose metoda. Autori zaključuju ukoliko E ne ovisi o α sve navedene metode rezultirat će istom vrijednošću energije aktivacije. Razlike između vrijednosti E određene diferencijalnom metodom i integralnom metodom moći će se uočiti samo u slučaju kada E ovisi o α.

Najpoznatije linearne integralne izokonverzijske metode su Flynn-Wall-Ozawa (FWO)[70] i modificirana Kissingerova (Kissinger-Akahira-Sunose (KAS))[69] metoda, a linearna diferencijalna izokonverzijska metoda je Friedmanova (FR).[71] Upotrebljavaju se, također i Kissingerova[72] metoda, Li-Tang metoda (LT) i Vyazovkinova nelinearna metoda.[53]

Flynn-Wall-Ozawa i Kissinger-Akahira-Sunose metoda temelje se na jednadžbi (20), odnosno (21):

$$\log\beta = \log\frac{AE}{Rg(\alpha)} - 2{,}315 - 0{,}4567\frac{E}{RT} \qquad (20)$$

$$\ln\frac{\beta}{T^2} = \ln\frac{AR}{Eg(\alpha)} - \frac{E}{RT} \tag{21}$$

Crtanjem ovisnosti *logβ*, odnosno *ln(β/T²)* nasuprot *1/T* za svaki *α=konst.* i primjenom linearne regresijske analize dobije se niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba odredi aktivacijska energija za određenu konverziju.

Friedmanova metoda osniva se na jednadžbi (22):

$$\ln\left[\beta\frac{d\alpha}{dT}\right] = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E}{RT} \tag{22}$$

pa se crtanjem ovisnosti *ln[β dα/dT]* nasuprot *1/T* za svaki α=*konst.* i primjenom linearne regresijske analize dobije niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba odredi aktivacijska energija za određenu konverziju.

2.4.2.2. Metode koje koriste jednu krivulju α=α(*T*) za jednu linearnu brzinu zagrijavanja

Promatrane metode uzimaju u obzir vrijednosti *E* i *A* koje odgovaraju funkciji konverzije s najmanjim odstupanjem izračunate krivulje α=α(*T*) od odgovarajuće eksperimentalne krivulje.[64] U tablici 1 nalaze se najčešće korištene diferencijalne *f*(*α*) i integralne funkcije *g*(*α*). U ovom radu korištena je integralna Coats-Redfrenova (CR) metoda[73] koja koristi jednadžbu:

$$\ln\frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \cong \ln\frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \tag{23}$$

Za različite vrijednosti *α*, lijeva strana jednadžbe (23) grafički se prikazuje kao funkcija recipročne vrijednosti temperature da bi se dobio pravac čiji nagib i odsječak omogućavaju izračunavanje vrijednosti energije aktivacije i predeksponencijalnog faktora.

2.4.2.3. Metoda invarijantnih kinetičkih parametara

Postupak procjene kinetičkih parametara nazvan metoda invarijantnih kinetičkih parametara (IKP) predložili su Lesnikovich i Levchik.[66] IKP metoda zahtijeva dinamičke TG krivulje snimljene pri različitim brzinama zagrijavanja i može se primijeniti samo u slučajevima kada E ne ovisi o α, što se prethodno utvrđuje izokonverzijskim metodama. Temelji se na činjenici da se eksperimentalna TG krivulja može opisati s više različitih $f(a)$ te da su tako dobiveni kinetički parametri, E i A, povezani tzv. kompenzacijskim efektom.

$$\ln A = \alpha^* + \beta^* E \tag{24}$$

gdje su α^* i β^* kompenzacijski parametri. Primjenom određene integralne ili diferencijalne *model-fitting* metode te pretpostavljenog $f(a)$ izračunaju se parovi E i A za svaku brzinu zagrijavanja β. U tu svrhu može se koristiti integralna CR metoda (jednadžba 23). Temeljem jednadžbe (24) izračunaju se a^* i β^*. Pravci lnA nasuprot E za nekoliko različitih brzina zagrijavanja trebali bi se sjeći u jednoj točci čije koordinate odgovaraju vrijednostima invarijantnih kinetičkih parametara (E_{inv}, A_{inv}). Međutim, sjecište ovih pravaca ovisi o eksperimentalnim uvjetima, pa se E_{inv} *i* A_{inv} računaju primjenom jednadžbe (24):

$$\ln A_{inv} = \alpha^* + \beta^* E_{inv} \tag{25}$$

odnosno tzv. superkoleracijske jednadžbe:

$$\alpha^* = \ln A_{inv} - \beta^* E_{inv} \tag{26}$$

Crtanjem ovisnosti a^* nasuprot β^* dobije se pravac iz čijeg se nagiba odredi E_{inv}, a iz odsječka A_{inv}. IKP metoda može se upotrijebiti za kvantitativnu procjenu $f(a)$ uvođenjem vrijednosti invarijantnih kinetičkih parametara u jednadžbu (17). Očigledno za svaki dani α, $f(a)$ ne bi trebao ovisiti o brzini zagrijavanja.

2.4.3. Kinetička analiza procesa toplinske razgradnje PVC-a

Kinetika toplinske razgradnje PVC-a temeljem izotermnih i dinamičkih metoda intezivno je istraživana. Međutim, iznenađuje široki spektar rezultata vezanih za vrijednosti kinetičkih parametara. Najveći dio istraživanja toplinskog dehidrokloriranja PVC-a pretpostavlja kinetički model *n*-tog reda reakcije i odnosi se isključivo na prvi razgradni stupanj. U većini slučajeva kinetički modeli *n*-tog reda reakcije koriste se kao *fitting* funkcije bez stvarnog fizičkog značenja, što pak značajno utječe na vrijednosti kinetičkih parametara.[57]

Budrugeac i ostali[68] reanalizirali su kinetiku toplinskog dehidrokloriranja PVC-a i zaključili kako se proces ne može opisati kinetičkim modelom *n*-tog reda reakcije već mehanizmom nukleacije i rasta nukleusa. Nadalje, Simoes i ostali[74] istraživajući PVC uzorke različitih molekulskih masa došli su do sličnih zaključaka. Međutim, budući je toplinsko dehidrokloriranje PVC-a složeni proces koji uključuje dva razgradna stupnja, mehanizam nukleacije i rasta nukleusa ne može opisati cijeli proces dehidrokloriranja.[57] Stoga su Sanchez-Jimenez i ostali[57] proveli kinetičku analizu procesa toplinskog dehidrokloriranja PVC-a različitih molekulskih masa i zaključili da se sastoji iz dva različita procesa, odnosno razgradna stupnja: (1) prvi proces s energijom aktivacije oko 114 $kJmol^{-1}$ koji slijedi model nukleacije i rasta (Avrami-Erofeev) i (2) drugi proces s energijom aktivacije oko 202 $kJmol^{-1}$ koji slijedi kinetički model kontroliran difuzijom. Nadalje, potonji autori ističu kako se prvi proces može povezati s prisutnošću nestabilnih centara u strukturi PVC-a gdje započinje reakcija, dok se drugi proces temeljem mikroskopskih zapažanja i pojave mjehurića povezuje s otpuštanjem HCl-a tijekom posljednje faze dehidrokloriranja. Također, autori zaključuju kako molekulska masa PVC-a nema utjecaja na kinetiku toplinske razgradnje PVC-a.

2.4.4. Kinetička analiza procesa toplinske razgradnje PEO-a

Opis kinetičke analize procesa dinamičke toplinske razgradnje PEO-a različitih molekulskih masa može se pronaći u literaturi.[21, 60, 75] Međutim, rezultati kinetičke analize nisu dosljedni. Aktivacijska energija procesa toplinske razgradnje PEO-a određena je primjenom različitih metoda, a najčešće upotrebljavana je izokonverzijska FWO metoda. Wang i ostali[75] izračunali su energiju aktivacije PEO-a molekulske mase 20 000 $gmol^{-1}$ koja iznosi (266,4 ± 4,3) $kJ \cdot mol^{-1}$, ali nisu odredili kinetički model $f(\alpha)$. Pielichowski i Flejtuch[21] utvrdili su rastuću ovisnost energije aktivacije o konverziji u cijelom području konverzija.

Primjenom nelinearne regresijske metode i F-testa došli su do zaključka kako R3 kinetički model najbolje opisuje dinamičku razgradnju PEO-a. Audebert i Aubineau[76] upotrebom FWO metode izračunali su vrijednost energije aktivacije za PEO molekulske mase 27 000 $gmol^{-1}$ koja iznosi 200 $kJ \cdot mol^{-1}$. Pretpostavljajući F1 kinetički model, Calahorra i ostali[77] dobili su vrijednost energije aktivacije od 129 $kJ \cdot mol^{-1}$ za PEO molekulske mase 365 000 $g \cdot mol^{-1}$. Barbadillo i ostali[78] zaključili su da Fn modeli nisu primjenjivi za opis kinetičke analize procesa dinamičke toplinske razgradnje PEG-a molekulskih masa od 1500 do 3000 $g \cdot mol^{-1}$.

Vrandečić i ostali[60] kombiniranom upotrebom izokonverzijskih metoda (FWO, KAS i FR) i IKP metode izračunali su empirijske kinetičke triplete i zaključili da teorijski Avrami-Erofeevi kinetički modeli najbolje opisuju proces toplinske razgradnje PEG-a i PEO-a različitih molekulskih masa. Također, utvrdili su ovisnost konstante brzine reakcije o molekulskoj masi PEO-a.

3. METODIKA

3.1. Materijali

Za pripremu uzoraka mješavina PVC/PEO(/PEG) upotrijebljeni su sljedeći materijali:

Polimeri:

- poli(vinil-klorid) (PVC) ($\overline{M}_V$ = 86 000 gmol^{-1}), Solvin, Belgija
- poli(etilen-oksid) (PEO) molekulskih masa ($\overline{M}_V$ = 100 000 gmol^{-1} (PEO1), 300 000 g·mol^{-1}(PEO3)), Dow Chemical, SAD.
- poli(etilen-glikol) (PEG) ($\overline{M}_V$ = 3 400 gmol^{-1}), Dow Chemical, SAD.

Toplinski stabilizator za PVC:

- Ca/Zn karboksilat, Reapak B-NT/7060, Reagens, Italija

Otapalo:

- tetrahidrofuran (THF) (M_r=72,11 gmol^{-1}), Kemika d.d., Hrvatska

Radni plinovi:

- dušik i sintetski zrak

3.2. Priprema uzoraka

Mješavine PVC/PEO(/PEG) različitih masenih omjera (tablica 2) pripremljene su miješanjem polimernih prahova u laboratorijskom ekstruderu (Dynisco, Qualitest North America), odnosno ekstrudiranjem pri 160 °C i brzini pužnog vijka od 180 o/min. Da bi se spriječila toplinska razgradnja PVC-a tijekom ekstrudiranja u mješavine je dodano 2 mas.% Ca/Zn stabilizatora (Reapak B-NT/7060). Nakon ekstrudiranja uzorci su toplo prešani (30 s pri 120 °C i tlaku od 5 tona).

Tablica 2. Sastav uzoraka mješavina PVC/PEO(/PEG)

Oznaka		Sastav			
		PVC / mas.%	PEO / mas.%	PEG / mas.%	Reapak B-NT/7060 / mas.%
PVC/PEO	100/0	100	0	0	2
	80/20	80	20		
	60/40	60	40		
	50/50	50	50		
	40/60	40	60		
	20/80	20	80		
	0/100	0	100		
PVC/PEO/PEG	100/0/10*	100	0	10	2
	80/20/10	80	20		
	60/40/10	60	40		
	50/50/10	50	50		
	40/60/10	40	60		
	20/80/10	20	80		
	0/100/10	0	100		

*Mješavinu sastava 100/0/10 nije bilo moguće pripremiti ekstrudiranjem

3.3. Viskozimetrija razrijeđenih otopina

Viskozimetrijska mjerenja provedena su pomoću Ubbelhodeova kapilarnog viskozimetra pri temperaturi (30,0 ± 0,1) °C. Početne otopine homopolimera PVC-a i PEO-a pripremljene su otapanjem polimernih prahova u tetrahidrofuranu (THF) u koncentraciji 0,5 $g \cdot cm^{-3}$. Binarne otopine pripremljene su miješanjem odgovarajućih količina polimernih otopina u omjerima 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 i 0/100. Relativna viskoznost η_{rel} izračunata je iz omjera vremena protjecanja otopine (t) i čistog otapala (t_0), ($\eta_{rel} = \eta/\eta_0 = t/t_0$). Također, za svaku polimernu mješavinu izračunata je specifična viskoznost ($\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$). Granični viskozni broj [η] određen je grafički iz ovisnosti reducirane viskoznosti (η_{sp}/c) o koncentraciji otopine c prema Hugginsovoj jednadžbi (13). Iz nagiba $b = k_H[\eta]^2$

ekstrapoliranih pravaca određene su Hugginsove konstante k_H. Prema Sunovoj teoriji[79] interakcije u polimernim mješavinama moguće je procijeniti određivanjem parametra α:

$$\alpha = k_H - k_1 \tag{27}$$

gdje je k_1 parametar mješavine prema jednadžbi (28):

$$k_1 = \frac{k_{PVC}[\eta]_{PVC}^2 w_{PVC}^2 + k_{PEO}[\eta]_{PEO}^2 w_{PEO}^2 + 2\sqrt{k_{PVC}k_{PEO}}[\eta]_{PVC} w_{PVC}[\eta]_{PEO} w_{PEO}}{(k_{PVC}[\eta]_{PVC} + k_{PEO}[\eta]_{PEO})^2} \tag{28}$$

gdje su k_{PVC}, $[\eta]_{PVC,}$ w_{PEO} i k_{PEO}, $[\eta]_{PEO,}$ w_{PEO} Hugginsove konstante, granični viskozni broj i maseni udio PVC-a, odnosno PEO-a.

3.4. Infracrvena spektroskopija

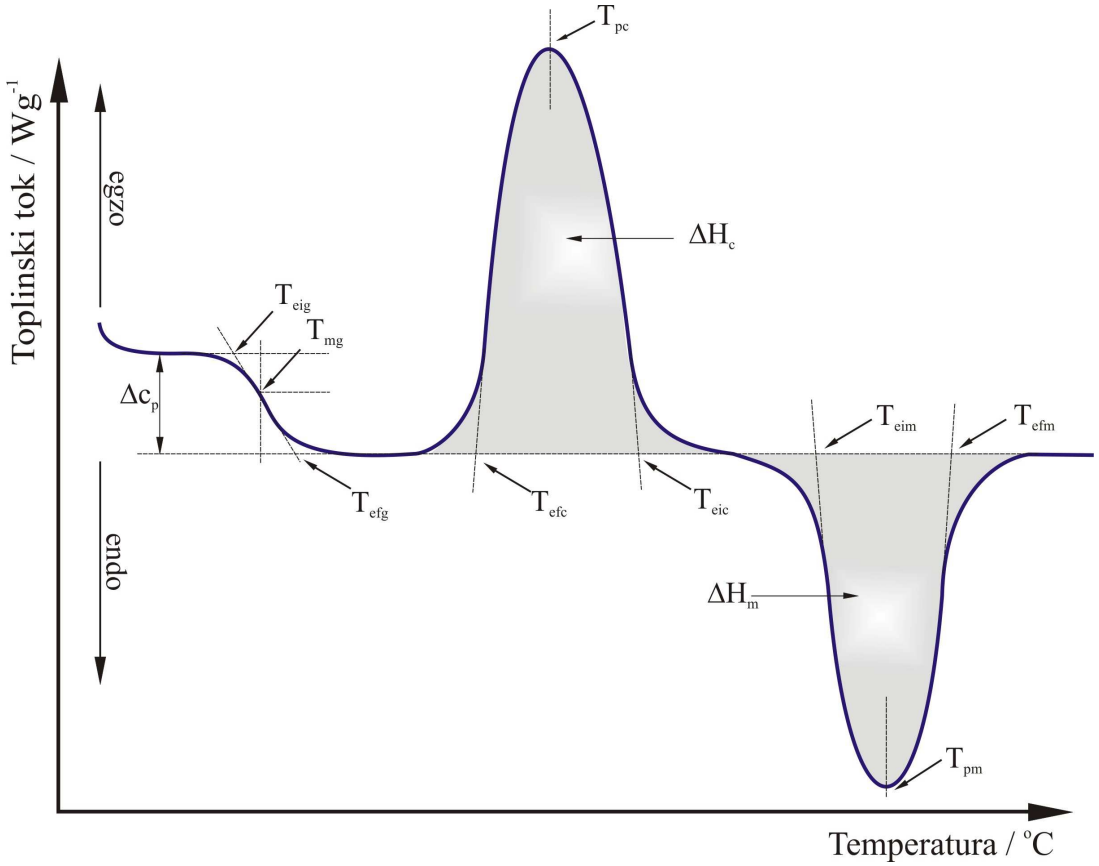
Infracrvena spektroskopija upotrijebljena je za određivanje međumolekulskih interakcija PVC-a i PEO-a u mješavinama. U tu svrhu korišten je FTIR spektrofotometar Spectrum One (PerkinElmer, SAD) u području valnih brojeva 650 - 4000 cm^{-1} uz rezoluciju od 4 cm^{-1}. FTIR spektrogrami uzoraka u obliku filmova snimljeni su tehnikom horizontalne prigušene totalne refleksije (e. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR) na ZnSe kristalu.

3.5. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

3.5.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija u inertu

Određivanje toplinskih svojstava pripravljenih uzoraka provedeno je u diferencijalnom pretražnom kalorimetru DSC 823^e (Metler Toledo, Švicarska) u struji dušika (30 $cm^3 \cdot min^{-1}$) od -95 °C do 120 °C brzinom od 20 °Cmin^{-1}. Aparatura je kalibrirana indijem (T_m=156,8 °C, ΔH_m=58,47 Jg^{-1}). Prije početka rada sustav je stabiliziran 1 sat. Uzorci mase 20 mg prešanjem su zatvoreni u aluminijske posudice probušenih poklopaca.

Rezultat analize je DSC krivulja koja prikazuje promjenu toplinskog toka u ovisnosti o temperaturi. Dobivene krivulje su u svrhu usporedbe svedene na jediničnu masu (normalizirane). Značajke DSC krivulja u inertu i način njihovog određivanje prikazane su na slici 5 i u tablici 3.



Slika 5. Određivanje značajki krivulje diferencijalne pretražne kalorimetrije u inertu

Toplina taljenja uzoraka (ΔH_m) eksperimentalno se određuje kao površina ispod endotermnog pika na DSC krivulji, a omogućava izračun stupnja kristalnosti uzorka (X_c) primjenom izraza:

$$X_C(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \cdot w} \cdot 100 \qquad (29)$$

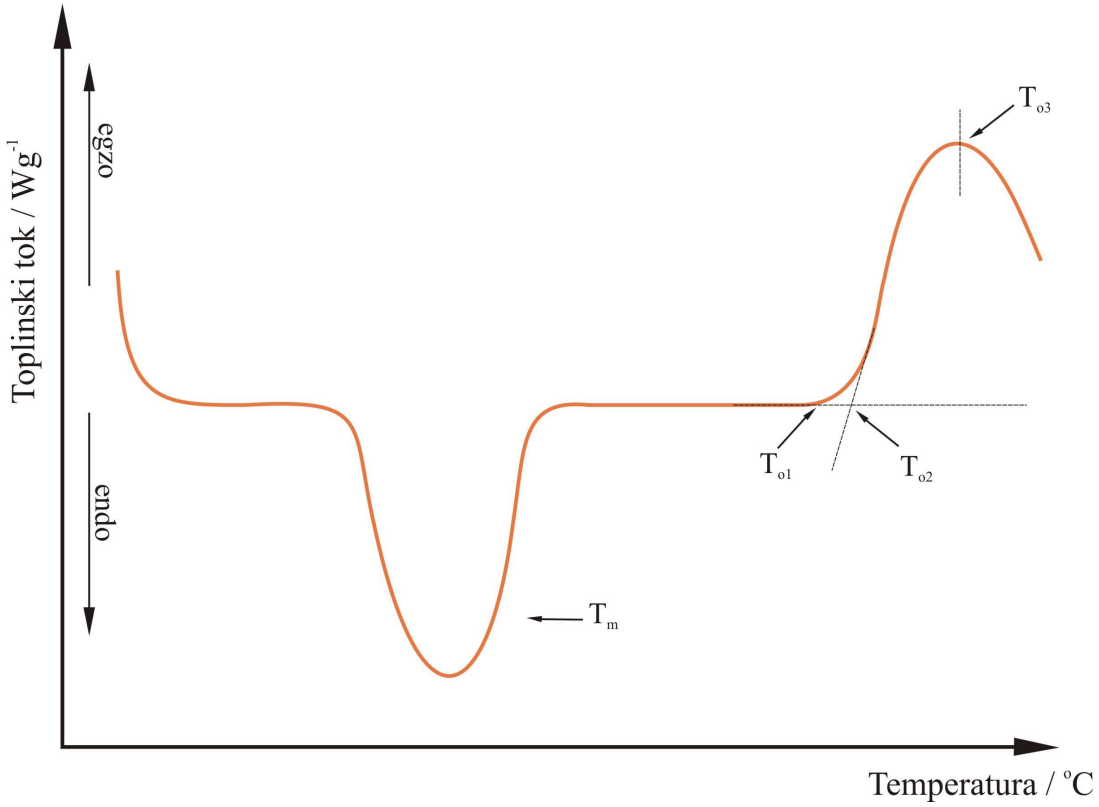
gdje je ΔH_m^0 toplina taljenja 100% kristalne PEO komponente (188,1 $J \cdot g^{-1}$)[80], a w maseni udio komponente u uzorku.

Tablica 3. Značajke DSC krivulje u inertu

Značajka	**Oznaka**	**Metoda**
Staklište	T_{eig} - ekstrapolirana početna temperatura / °C	HRN ISO 11357-2: 2009[81]
	T_{mg} - midpoint temperatura / °C	
	T_{efg} - ekstrapolirana konačna temperatura / °C	
	Δc_p - promjena specifičnog kapaciteta staklišta / $J \cdot g^{-1} \cdot {}^{o}C^{-1}$	
Talište	T_{eim} - ekstrapolirana početna temperatura taljenja / °C	HRN ISO 11357-3: 2009[82]
	T_{pm} - temperatura u minimumu taljenja / °C	
	T_{efm} - ekstrapolirana konačna temperatura taljenja / °C	
	ΔH_m - toplina taljenja / Jg^{-1}	
Kristalište	- T_{eic} - ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije / °C	HRN ISO 11357-3: 2009[82]
	T_{pc} - temperatura u maksimumu kristalizacije / °C	
	T_{efc} - ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije / °C	
	ΔH_c - toplina kristalizacije / Jg^{-1}	

3.5.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija u zraku

Diferencijalna pretražna kalorimetrija u zraku provedena je s ciljem određivanja indukcijske oksidacijske temperature (engl. *Oxidation induction temperature*, OIT) ispitivanih uzoraka. Uzorci su pripremljeni na analogan način kao i za mjerenja u inertu, s tim da su mjerenja provedena u struji sintetskog zraka (30 cm^3min^{-1}) od 25 °C do 400 °C brzinom od 10 $°Cmin^{-1}$. Značajke DSC krivulja u zraku i način njihovog određivanje prikazane su na slici 6 i u tablici 4.



Slika 6. Opći prikaz određivanja indukcijske oksidacijske temperature

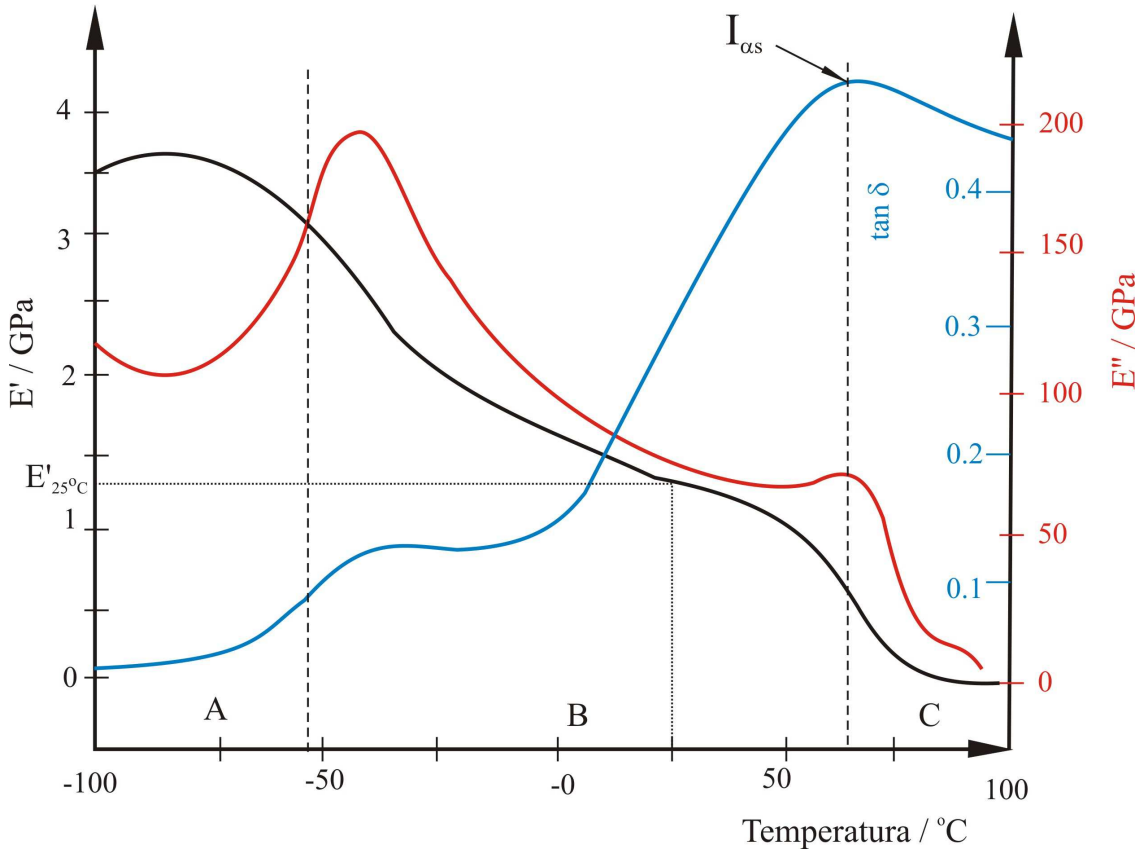
Tablica 4. Značajke DSC krivulje u zraku

Značajka	**Oznaka**	**Metoda**
Indukcijska temperatura oksidacije	T_{o1} - ekstrapolirana početna temperatura / °C	HRN ISO 11357-6: 2008(E)[83]
	T_{o2} - indukcijska oksidacijska temperatura / °C	
	T_{o3} - temperatura u maksimumu oksidacije / °C	
	ΔH_o - toplina oksidacije / $J \cdot g^{-1}$	

3.6. Dinamičko mehanička analiza

Toplinska svojstva polimernih mješavina istražena su dinamičko mehaničkom analizom (DMA) na uređaju DMA 983, (TA Instruments, SAD). DMA analizator jedan je od najosjetljivijih uređaja za analizu mehaničkog ponašanja materijala. Princip njegova rada temelji se na praćenju viskoelastičnog odziva ispitivanog materijala na cikličko deformiranje. DMA uređaj razdvaja viskoelastični odziv materijala na dvije komponente modula: realni dio ili modul elastičnosti i imaginarni dio koji predstavlja viskoznu komponentu, odnosno prigušenje uslijed unutarnjeg trenja, tzv. modul gubitka. Polimerni materijali pokazuju zaostajanje deformacije za naprezanjem za kut δ ($0° < \delta < 90°$), što je posljedica relaksacijskih procesa u materijalu, i očituje se u DMA spektrogramu (slika 7).

DMA analiza upotrebljava se za određivanje primarnih viskoelastičnih funkcija: modula pohrane (E'), modula gubitka (E'') i tangensa kuta faznog pomaka ($tan\delta$). Vrijednost modula E' određena pri 25 °C daje ocjenu mehaničkih svojstava materijala, odnosno krutosti, žilavosti i fleksibilnosti istraživanog materijala. U staklastom području krivulje E'/T (slika 7) deformacija se javlja zbog lokalnih gibanja pojedinih dijelova makromolekula, jer energija topline gibanja nije dovoljna za promjenu konformacije makromolekula. U tom području više se energije pohrani nego izgubi, odnosno E' veći je od E''. U viskoelastičnom području energija toplinskog gibanja dovoljno je velika uslijed čega dolazi do promjene konformacije makromolekula u smjeru djelovanja vanjske sile, odnosno do gubitka topline.



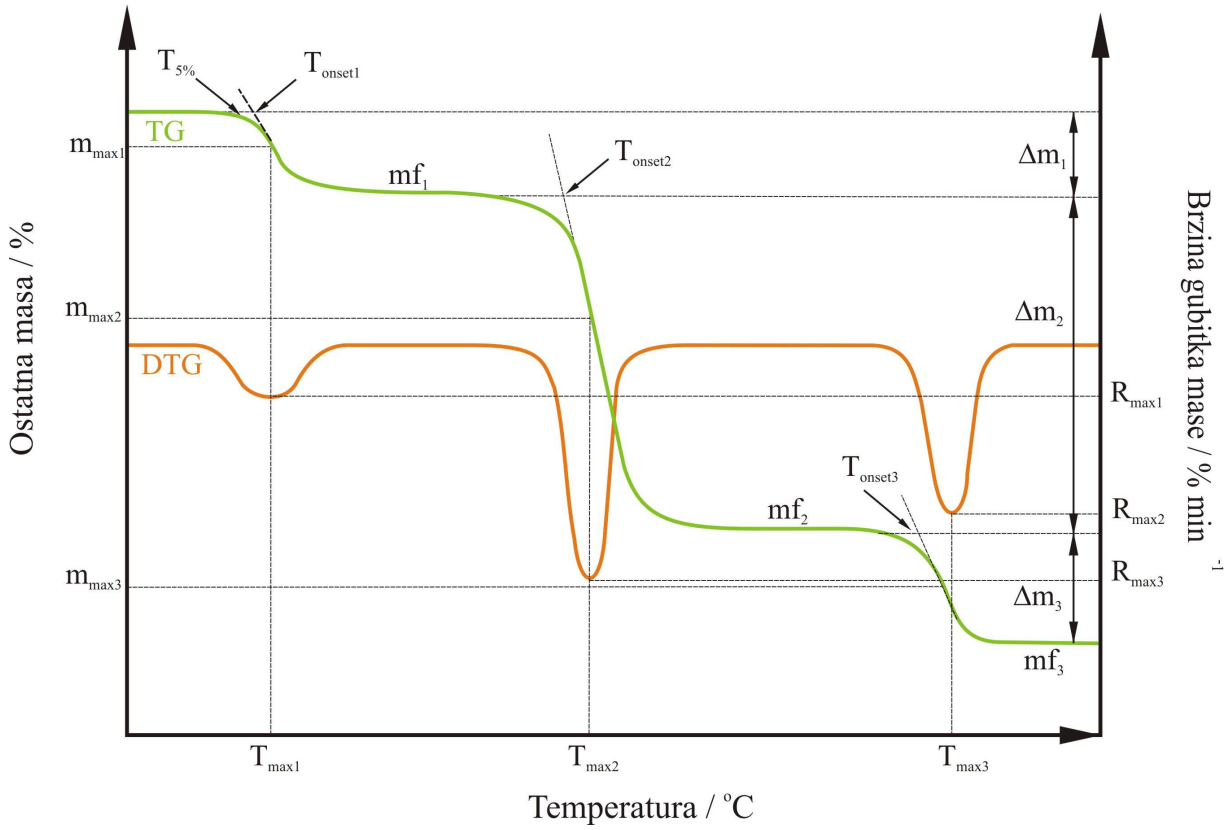
Slika 7. Karakteristična DMA krivulja djelomično kristalnog polimera (A-staklasto stanje, B-viskoelastično stanje, C-viskozno stanje)

Temperatura u točci infleksije krivulje E'/T odgovara maksimumu najveće intenzivnosti krivulje tan δ/T , odnosno piku krivulje E''/T što predstavlja staklište istraživanog polimera.[84] Kada uslijed velikog porasta pokretljivosti kinetičkih jedinica sustava $tan\delta$ dosegne najveću vrijednost može se odrediti intenzivnost relaksacijskog maksimuma ($I\alpha_s$)[84, 85], slika 7.

Ispitivanja su provedena u struji dušika u temperaturnom području od -100 °C do 120 °C, uz brzinu zagrijavanja 2 °Cmin^{-1}. Duljina uzorka između čeljusti za fiksiranje iznosila je približno 25 mm. Uzorci su ohlađeni do -100 °C pomoću tekućeg dušika. Pri fiksnoj frekvenciji od 1 Hz uz amplitudu 0,5 mm određene su primarne viskoelastične funkcije (E', E'' i tan δ). Također, određena je vrijednost modula pohrane pri 25 °C (E'_{25}) i intenzivnost relaksacijskog maksimuma ($I\alpha_s$).

3.7. Termogravimetrija

Toplinska razgradnja polimernih mješavina provedena je termogravimetrom Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer, SAD) u struji dušika i sintetskog zraka (20 cm^3min^{-1}) u dinamičkim i izotermnim uvjetima. Masa uzoraka bila je (10±0,1) mg. Dinamička termogravimetrijska (TG) analiza provedena je u temperaturnom području (50-650) °C pri četiri brzine zagrijavanja (2,5; 5; 10; 20 $°Cmin^{-1}$). Izotermna TG analiza obavljena je pri 240 °C s vremenom razgradnje 120 minuta. Krivulja izotermne TG analize prikazuje gubitak mase uzorka pri određenoj temperaturi u ovisnosti o vremenu. Rezultat dinamičke TG razgradnje je TG krivulja ovisnosti gubitka mase uzorka o temperaturi, kao i odgovarajuća derivirana termogravimetrijska (DTG) krivulja, ovisnost brzine gubitka mase uzorka o temperaturi, slika 8.



Slika 8. Određivanje značajki TG/DTG krivulja

Iz TG/DTG krivulja na slici 8 određene su sljedeće značajke:

- temperatura početka razgradnje uzorka (T_{onset} / °C), određuje se kao sjecište bazne linije i tangente povučene na silazni dio DTG krivulje
- temperatura pri kojoj uzorak izgubi 5% početne mase ($T_{5\%}$ / °C)
- temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max} / °C), odgovara minimumu DTG krivulje
- maksimalna brzina razgradnje (R_{max} / %min^{-1})
- konverzija pri maksimalnoj brzini razgradnje (α_{max})
- gubitak mase u pojedinom razgradnom stupnju (Δm / %)
- ostatna masa na kraju procesa toplinske razgradnje (m_f / %)

Stupanj konverzije, α definiran je jednadžbom (15). Toplinska razgradnja može se odvijati u jednom ili više razgradnih stupnjeva što se na TG krivulji uočava kao promjena mase, a na DTG krivulji postojanjem jednog ili više minimuma (pikova). Za polimere koji se toplinski razgrađuju u više stupnjeva navedene značajke određuju se za svaki stupanj razgradnje.

4. REZULTATI

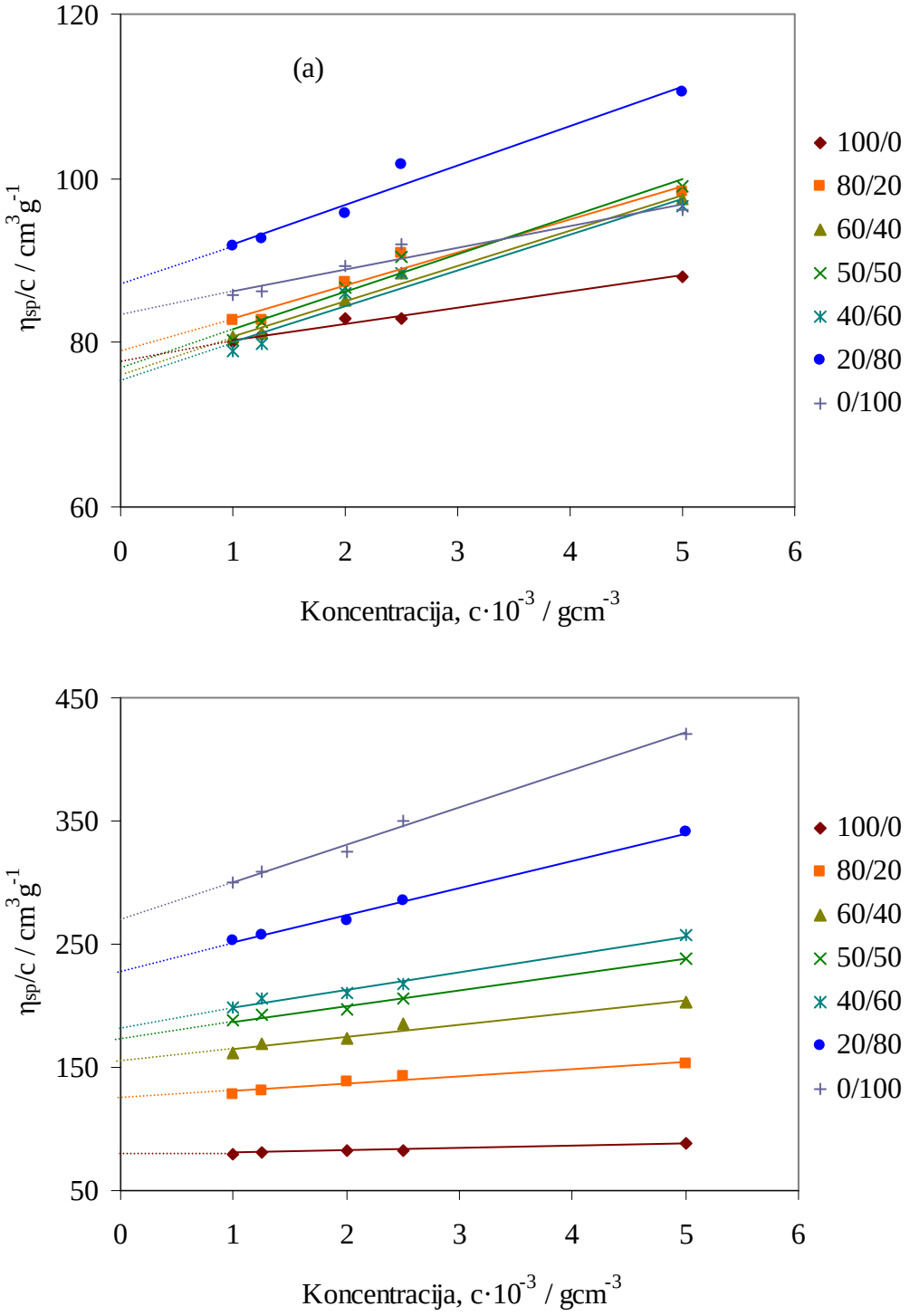
4.1. Mješljivost

4.1.1. Viskozimetrija razrijeđenih otopina

Rezultati viskozimetrijskih mjerenja istraživanih mješavina PVC/PEO1 i PVC/PEO3 različitih sastava prikazani su u tablici 5. Granični viskozni broj [η] određen je iz grafičkog prikaza ovisnosti reducirane viskoznosti (η_{sp}/c) o koncentraciji otopine c (slika 9) prema jednadžbi (13). Vrijednosti graničnih viskoznih brojeva [η], Hugginsovih konstanti k_H, parametara mješavine k_1 i parametara mješljivosti α, izračunati prema jednadžbi (27), odnosno (28), za sve sastave mješavina PVC/PEO1 i PVC/PEO3 prikazane su u tablici 6. Ovisnost parametra mješljivosti α o sastavu PVC/PEO1 i PVC/PEO3 mješavina prikazana je na slici 10.

Tablica 5. Rezultati viskozimetrijskih mjerenja za mješavine PVC/PEO1 i PVC/PEO3

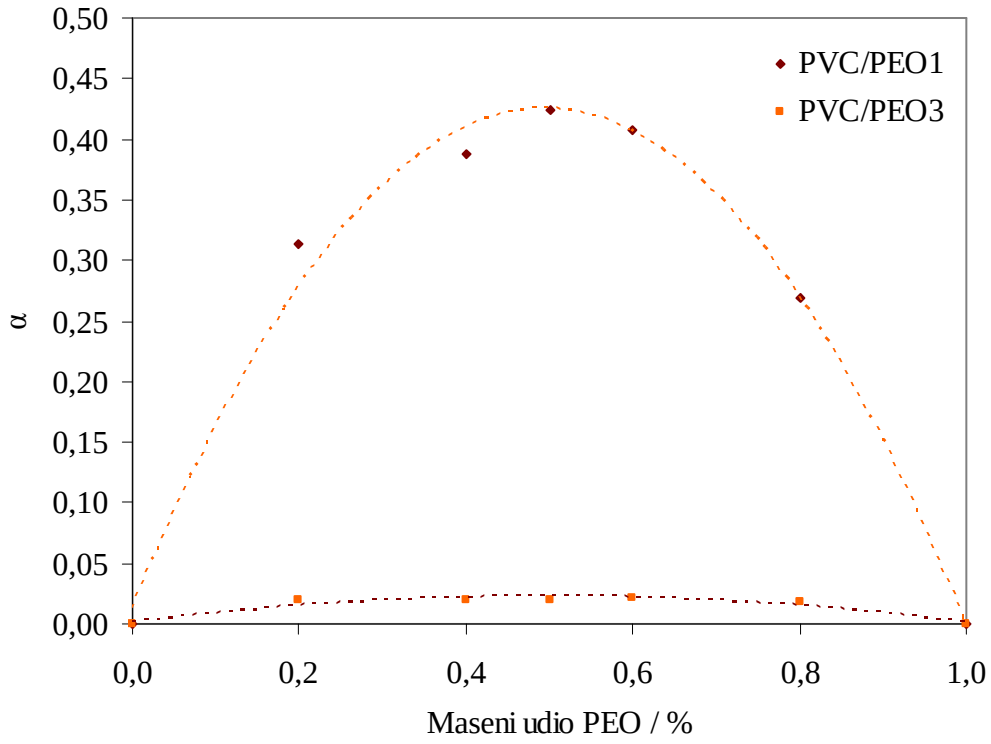
Sastav	**c·10^{-3} /gcm^{-3}**	**PVC/PEO1**			**PVC/PEO3**		
		t/s	η_{rel}	η_{sp}/c /cm^{3}g^{-1}	**t/s**	η_{rel}	η_{sp}/c /cm^{3}g^{-1}
100/0	1,00	151,2	1,080	80,00	151,2	1,080	80,00
	1,25	154,2	1,101	80,86	154,2	1,101	80,86
	2,00	163,3	1,166	83,04	163,3	1,166	83,04
	2,50	169,0	1,207	82,86	169,0	1,207	82,86
	5,00	201,7	1,441	88,11	201,7	1,441	88,11
80/20	1,00	151,6	1,083	82,79	158,0	1,129	128,57
	1,25	154,5	1,103	82,69	163,0	1,164	131,43
	2,00	164,4	1,175	87,29	178,6	1,276	137,86
	2,50	171,8	1,227	90,80	189,8	1,356	142,29
	5,00	208,8	1,492	98,30	247,1	1,765	153,00
60/40	1,00	151,3	1,081	80,71	154,6	1,162	162,41
	1,25	154,2	1,102	81,20	161,0	1,211	168,42
	2,00	163,9	1,170	85,21	179,3	1,348	174,06
	2,50	170,9	1,221	88,40	194,4	1,462	184,66
	5,00	208,3	1,488	97,50	267,9	2,014	202,86
50/50	1,00	151,2	1,080	80,29	166,3	1,188	187,79
	1,25	154,4	1,103	82,51	173,6	1,240	192,00
	2,00	164,3	1,174	86,79	195,3	1,395	197,50
	2,50	171,7	1,226	90,51	212,2	1,516	206,29
	5,00	209,4	1,496	99,10	306,8	2,191	238,29
40/60	1,00	151,1	1,079	79,07	167,8	1,199	198,57
	1,25	154,0	1,100	79,89	176,0	1,257	205,71
	2,00	164,1	1,172	86,00	199,0	1,421	210,71
	2,50	170,9	1,221	88,40	216,0	1,543	217,14
	5,00	207,6	1,483	96,57	320,0	2,286	257,14
20/80	1,00	152,8	1,092	91,71	175,4	1,253	252,86
	1,25	156,2	1,116	92,57	185,0	1,321	257,14
	2,00	166,8	1,191	95,71	215,2	1,537	268,57
	2,50	175,6	1,254	101,60	240,0	1,714	285,71
	5,00	217,4	1,553	110,50	378,6	2,704	340,86
0/100	1,00	152,0	1,086	85,71	182,0	1,300	300,00
	1,25	155,1	1,108	86,29	194,0	1,386	308,57
	2,00	165,0	1,179	89,29	231,2	1,651	325,71
	2,50	172,2	1,230	92,00	262,6	1,876	350,29
	5,00	207,3	1,481	96,14	434,5	3,104	420,71



Slika 9. Ovisnost reducirane viskoznosti o koncentraciji otopine za mješavine (a) PVC/PEO1 i (b) PVC/PEO3

Tablica 6. Vrijednosti graničnih viskoznih brojeva [η], Hugginsovih konstanti k_H, parametara mješavine k_1 i parametara mješljivosti α za mješavine PVC/PEO1 i PVC/PEO3

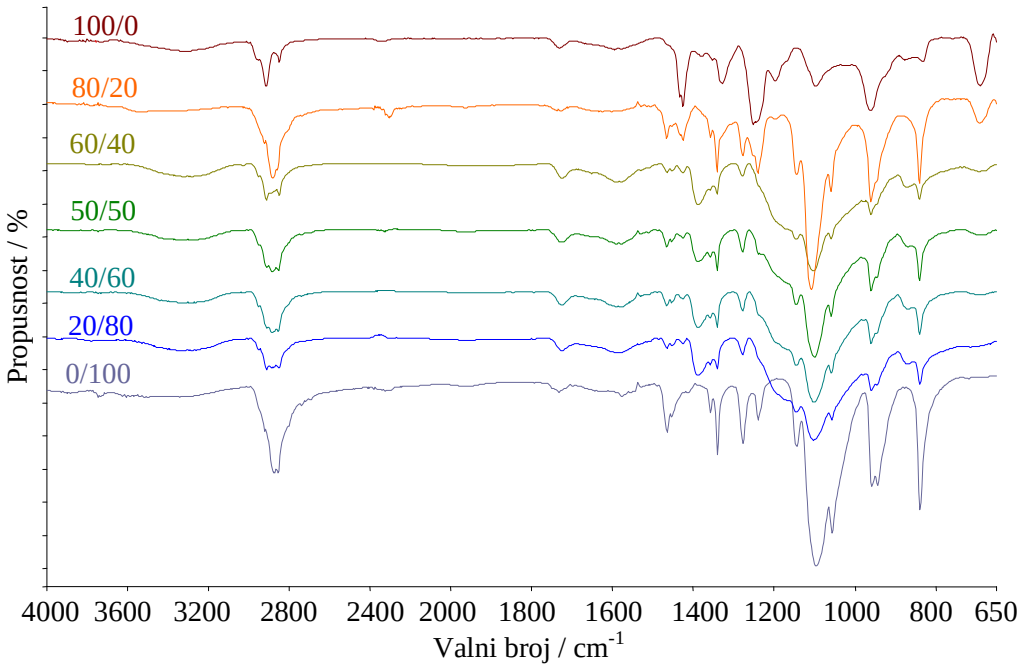
Mješavina	Parametar	100/0	80/20	60/40	50/50	40/60	20/80	0/100
PVC/PEO1	$[\eta]$ /cm^{3}g^{-1}	78	79	77	77	76	87	84
	k_H	0,318	0,642	0,728	0,770	0,760	0,632	0,373
	k_1	-	0,329	0,341	0,346	0,352	0,363	-
	α	-	0,313	0,387	0,424	0,408	0,269	-
PVC/PEO3	$[\eta]$ /cm^{3}g^{-1}	78	125	155	175	184	229	270
	k_H	0,318	0,381	0,405	0,413	0,421	0,428	0,416
	k_1	-	0,362	0,385	0,393	0,399	0,409	-
	α	-	0,019	0,020	0,020	0,022	0,019	-



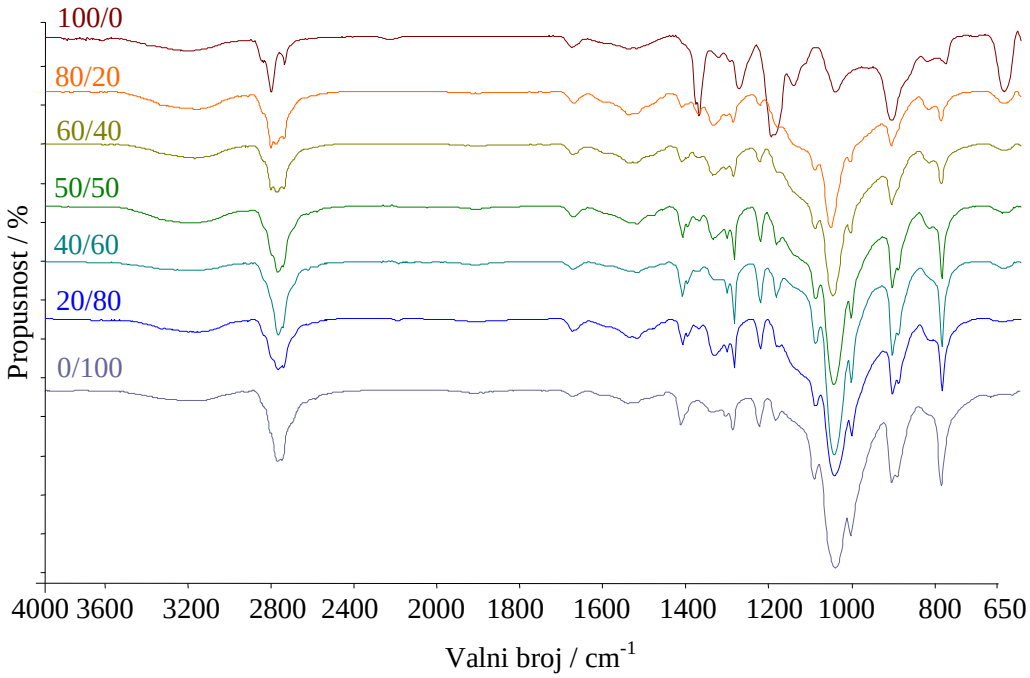
Slika 10. Ovisnost parametra mješljivosti α o sastavu za mješavine PVC/PEO1 i PVC/PEO3

4.1.2. Infracrvena spektroskopija

FT-IR spektrogrami istraživanih mješavina PVC/PEO i PVC/PEO/PEG prikazani su na slikama 11-14, a valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpci prikazani su u tablicama 7-8.



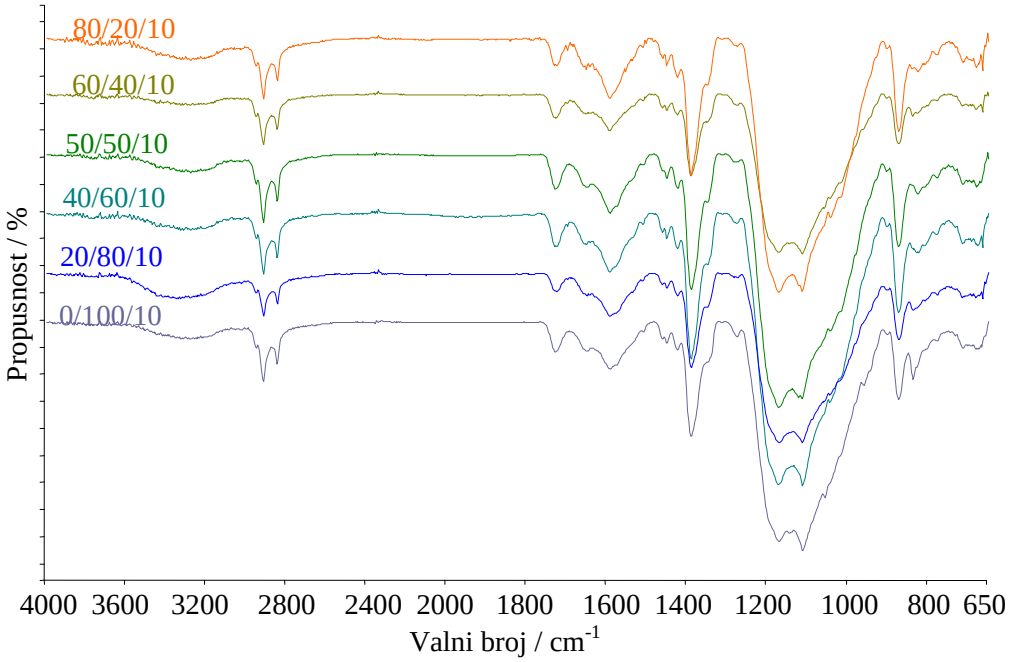
Slika 11. FT-IR spektrogrami mješavina PVC/PEO1



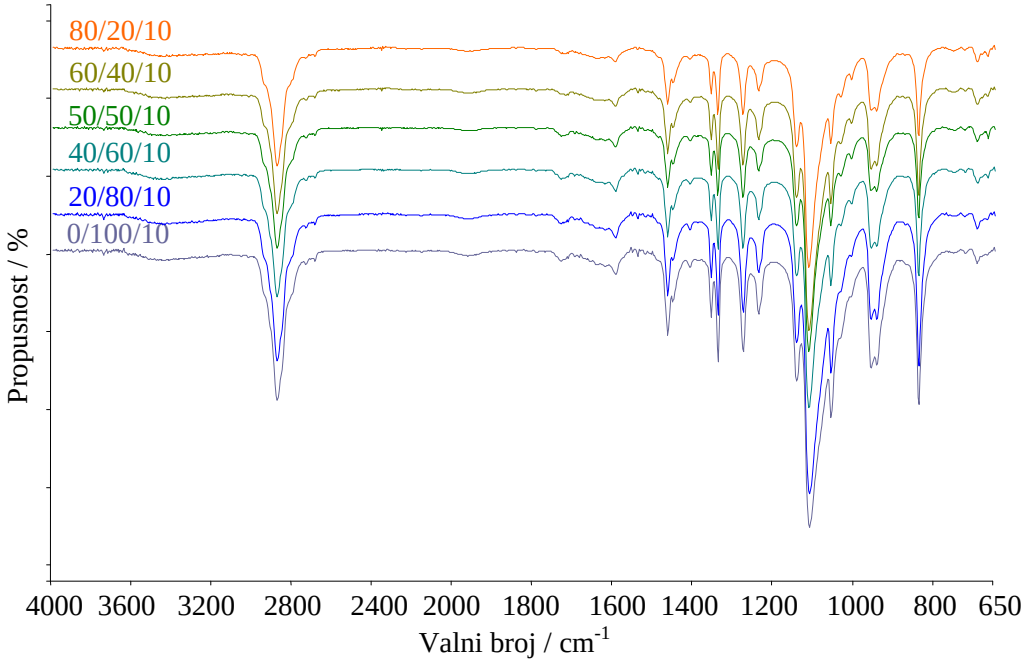
Slika 12. FT-IR spektrogrami mješavina PVC/PEO3

Tablica 7. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpci mješavina PVC/PEO, izraženi u cm^{-1}

Sastav mješavine	**CH / CH_2 istezanje sim. / asim.**	**CH_2 strižna def. sim. / asim.**	**CH_2 savijanje**	**CH_2 njihanje *(doublet)***	**CH_2 savijanje sim. / asim.**	**C-O-C istezanje sim. (*triplet*)**	**CH / CH_2 njihanje (sim./asim.) / istezanje**	**CH_2 / C-O-C njihanje / strižna def.**	**C-Cl istezanje**
PVC/PEO1									
100/0	2962, 2911	-	1426	1330	1252	1097	961	832	696
80/20	2893	1467	1426	1343	1243	1150, 1101, 1059	962	842	694
60/40	2957, 2914	1466	1427	1343	1282	1145, 1104, 1060	963	842	692
50/50	2916, 2886	1467	1426	1342	1279	1148, 1100, 1060	962	841	691
40/60	2916, 2886	1467	1426	1342	1279	1143, 1100, 1057	962	841	-
20/80	2952, 2914	-	1426	1343	1279	1145, 1100, 1060	961	840	-
0/100	2876	1466	-	1341	1278	1147, 1097, 1058	960, 946	840	-
PVC/PEO3									
80/20	2957, 2916	1466	1427	1343	1280	1148, 1108, 1062	963	842	689
60/40	2952, 2916, 2887	1466	1427	1342	1279	1147, 1103, 1060	962	842	689
50/50	2957, 2917, 2885	1466	1427	1342	1279	1146, 1103, 1060	962	841	695
40/60	2957, 2917, 2884	1467	1427	1342	1279	1146, 1102, 1060	961	841	695
20/80	2957, 2917, 2883	1466	1427	1342	1280	1148, 1102, 1060	961	840	-
0/100	2927, 2877	1467	-	1342	1279	1146, 1096, 1057	960	840	-



Slika 13. FT-IR spektrogrami mješavina PVC/PEO1/PEG



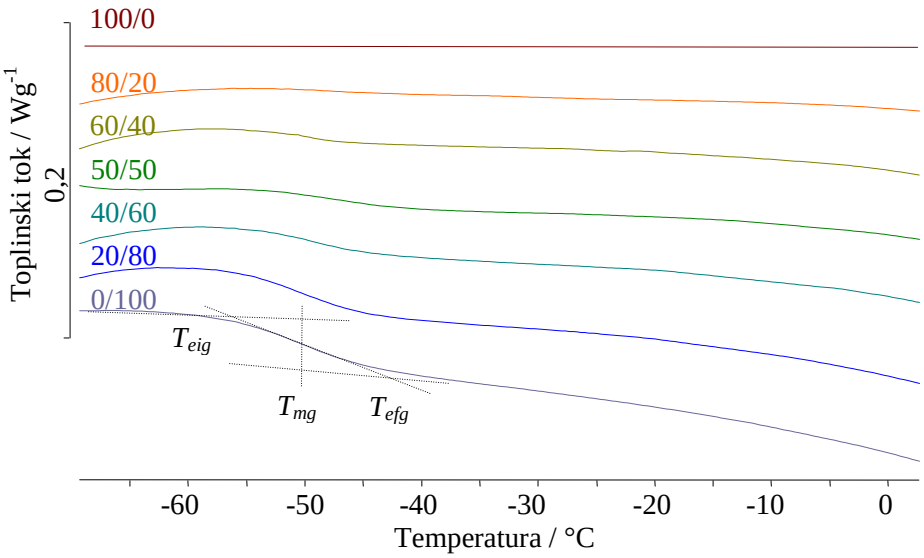
Slika 14. FT-IR spektrogrami mješavina PVC/PEO3/PEG

Tablica 8. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpci mješavina PVC/PEO/PEG, izraženi u cm^{-1}

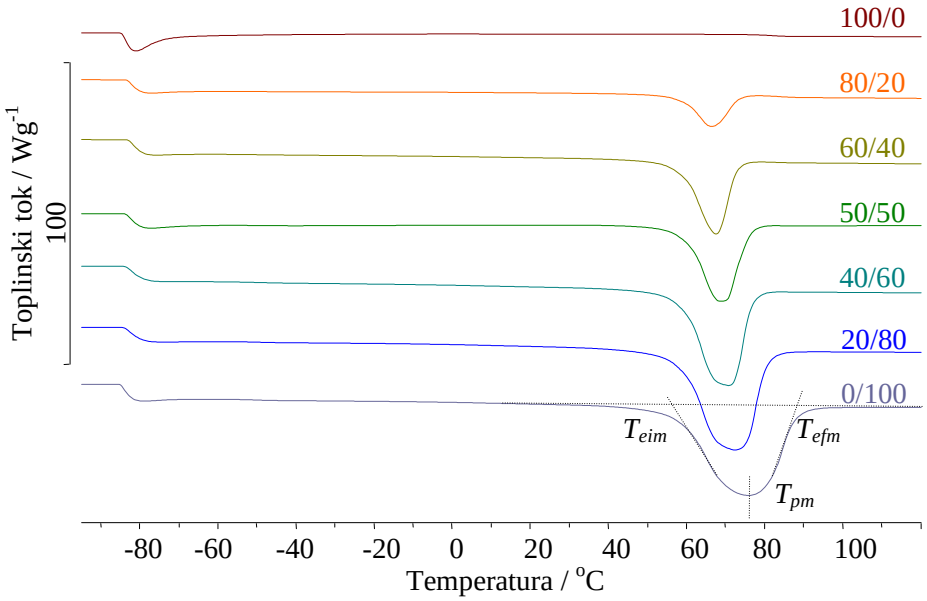
Sastav mješavine	**CH / CH2 istezanje sim./asim.**	**CH2 strižna def. sim./asim.**	**CH2 savijanje**	**CH2 njihanje *(doublet)***	**CH2 savijanje sim./asim.**	**C-O-C istezanje sim. (*triplet*)**	**CH / CH2 njihanje (sim./asim.) / istezanje**	**CH2/C-O-C njihanje / strižna def.**	**C-Cl istezanje**
PVC/PEO1/PEG									
100/0/10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
80/20/10	2957, 2922, 2851	1466	1429	1360, 1343	1241	1146, 1105, 1061	961	842	716, 680
60/40/10	2962, 2916, 2851	1464	1429	1358, 1343	1242	1146, 1100, 1060	961, 943	842	716, 683
50/50/10	2922, 2851	1466	1426	1358, 1343	1241	1145, 1099, 1057	961	842	716, 683
40/60/10	2922, 2851	1466	1429	1358, 1343	1241	1144, 1099, 1057	961, 946	842	718, 678
20/80/10	2916, 2851	1465	1429	1358, 1343	-	1145, 1099, 1057	959	842	716, 685
0/100/10	2916, 2851	1466	1426	1358, 1340	1241	1145, 1099, 1057	958, 946	840	-
PVC/PEO3/PEG									
80/20/10	2884	1467	-	1360, 1343	1242	1146, 1116, 1062	961, 948	842	696
60/40/10	2884	1467	1429	1358, 1343	1242	1146, 1115, 1062	958, 946	842	696
50/50/10	2884	1467	1429	1358, 1342	1242	1148, 1114, 1057	961, 948	841	696
40/60/10	2884	1467	-	1360, 1342	1242	1146, 1114, 1060	961, 946	841	696
20/80/10	2884	1467	1426	1360, 1342	1242	1148, 1115, 1060	961, 946	841	696
0/100/10	2884	1467	1429	1360, 1342	1241	1148, 1115, 1062	961, 946	841	-

4.1.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija u inertu

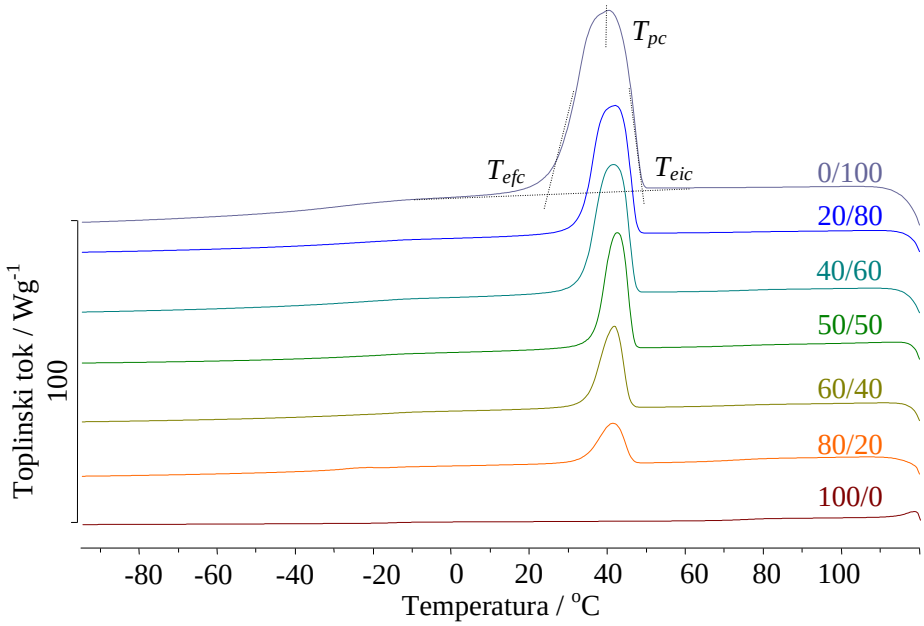
Normalizirane DSC krivulje mješavina PVC/PEO i PVC/PEO/PEG različitog sastava snimljene u inertu prikazane su na slikama 15-26. Značajke DSC krivulja, određene prema primjeru na slici 5, prikazane su u tablicama 9-12.



Slika 15. Normalizirane DSC krivulje zagrijavanja mješavina PVC/PEO1 u inertu (staklasti prijelaz)



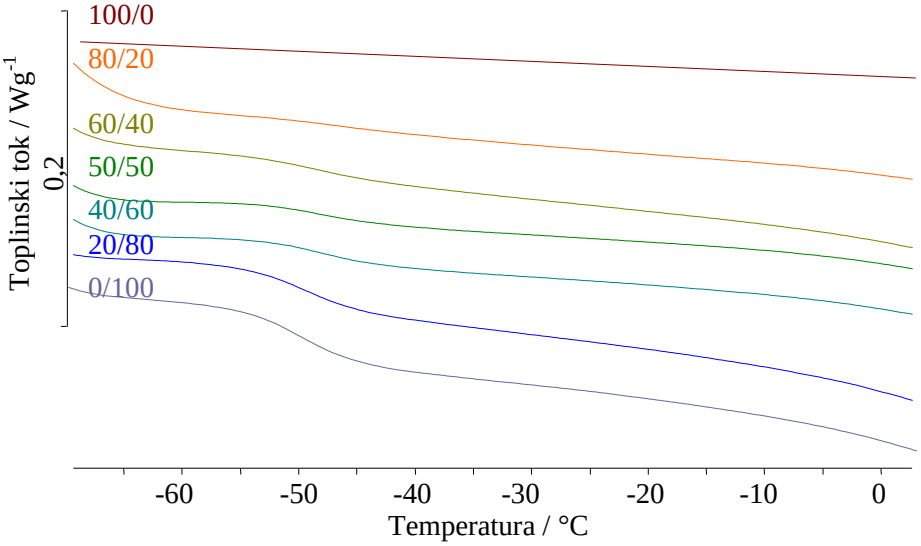
Slika 16. Normalizirane DSC krivulje zagrijavanja mješavina PVC/PEO1 u inertu (taljenje)



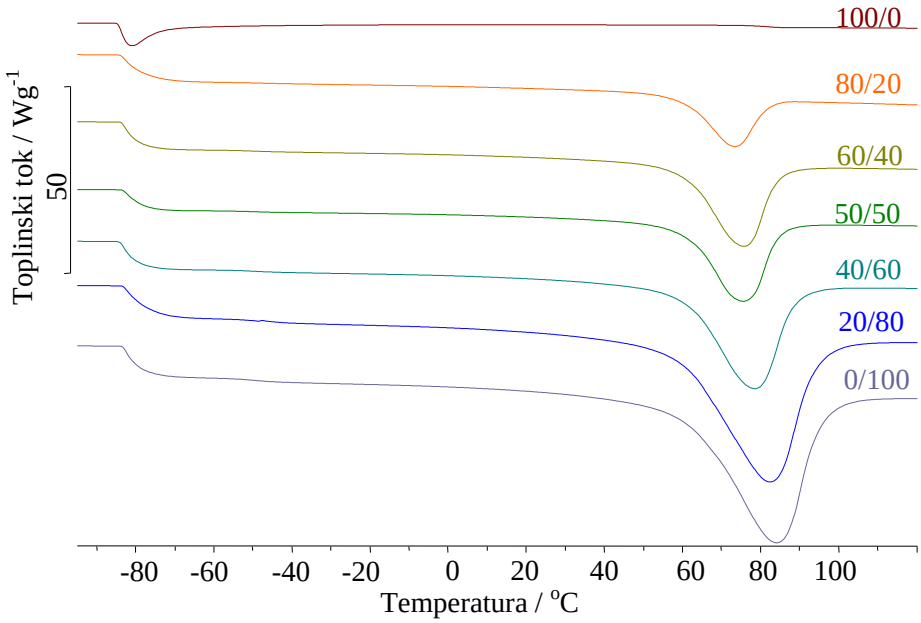
Slika 17. Normalizirane DSC krivulje hlađenja mješavina PVC/PEO1 u inertu (kristalizacija)

Tablica 9. Značajke DSC krivulja mješavina PVC/PEO1 u inertu

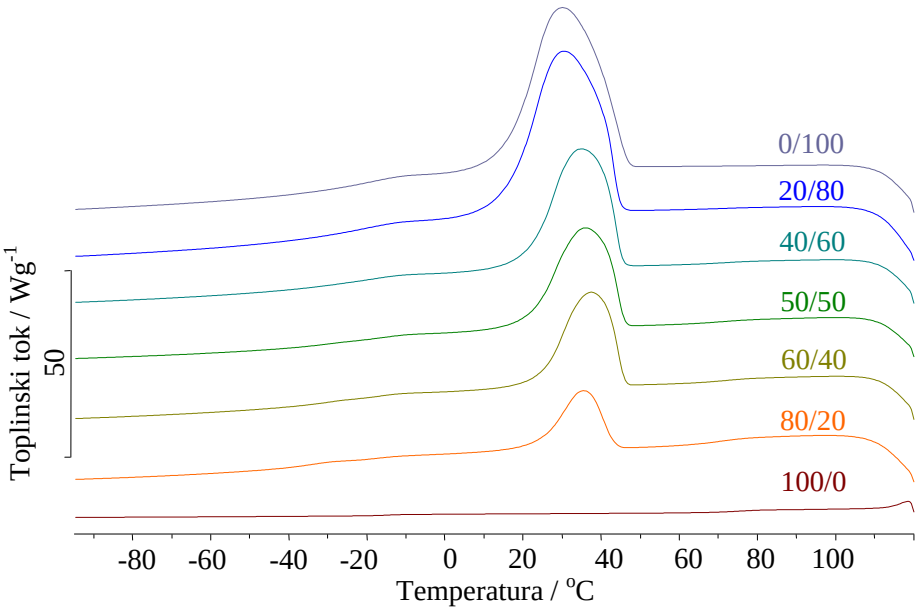
Značajke		**PVC/PEO1**						
		100/0	**80/20**	**60/40**	**50/50**	**40/60**	**20/80**	**0/100**
T_g / °C	T_{eig}	78	-53	-56	-54	-55	-54	-56
	T_{mg}	82	-48	-52	-49	-50	-50	-51
	T_{efg}	86	-40	-45	-44	-45	-45	-45
Δc_p / Jg^{-1}°C^{-1}		0,34	0,03	0,04	0,03	0,07	0,08	0,10
T_m / °C	T_{eim}	-	60	61	60	61	60	61
	T_{pm}	-	65	66	65	65	65	72
	T_{efm}	-	69	70	72	71	73	79
ΔH_m / Jg^{-1}		-	27,8	64,9	80,0	98,3	135,1	159,6
T_c / °C	T_{eic}	-	49	49	49	49	49	51
	T_{pc}	-	46	46	46	46	47	47
	T_{efc}	-	41	41	41	40	38	35
$-\Delta H_c$ / Jg^{-1}		-	24,6	56,5	71,5	89,1	122,0	145,8
X_c / %		-	74	86	85	87	90	85



Slika 18. Normalizirane DSC krivulje zagrijavanja mješavina PVC/PEO3 u inertu (staklasti prijelaz)



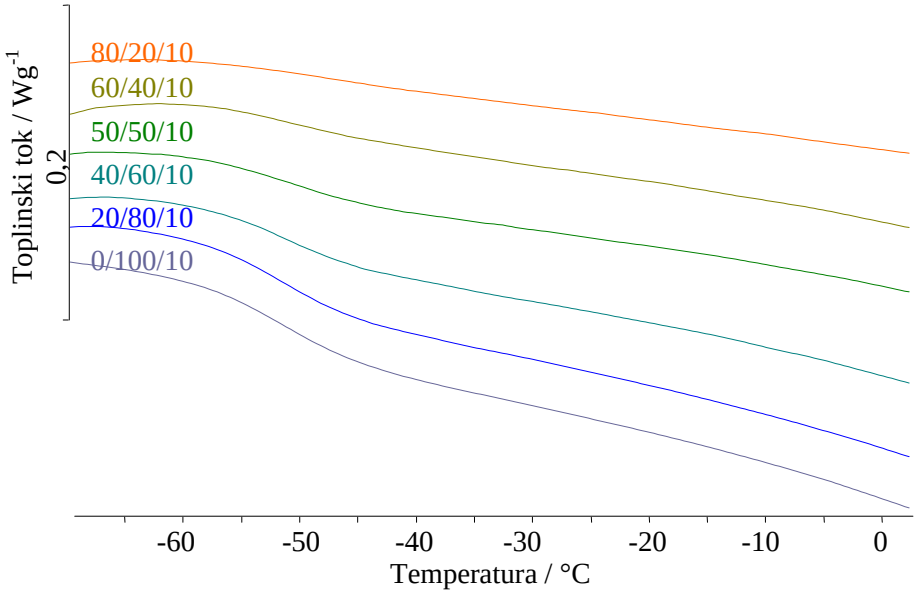
Slika 19. Normalizirane DSC krivulje zagrijavanja mješavina PVC/PEO3 u inertu (taljenje)



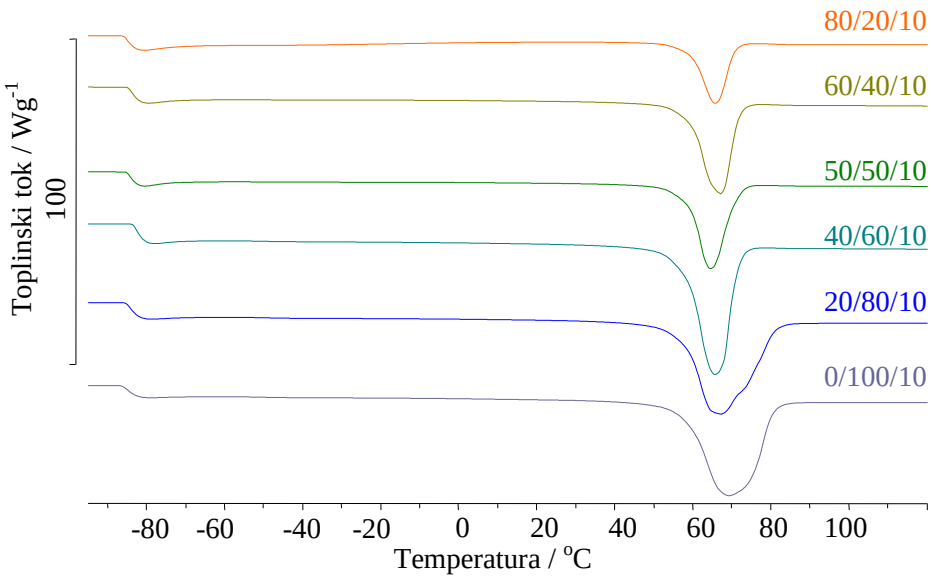
Slika 20. Normalizirane DSC krivulje hlađenja mješavina PVC/PEO3 u inertu (kristalizacija)

Tablica 10. Značajke DSC krivulja mješavina PVC/PEO3 u inertu

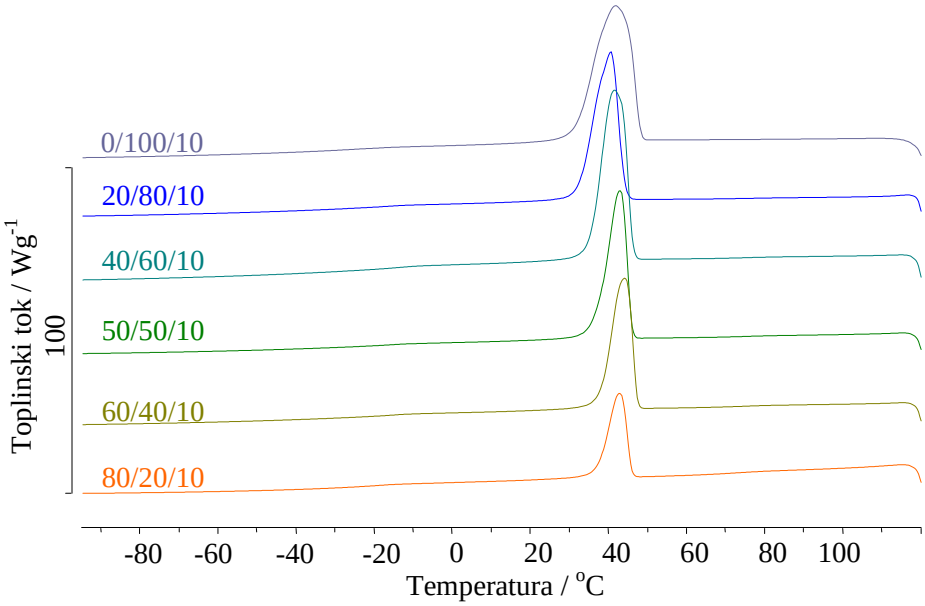
Značajke		**PVC/PEO3**						
		100/0	**80/20**	**60/40**	**50/50**	**40/60**	**20/80**	**0/100**
T_g / °C	T_{eig}	78	-51	-55	-55	-55	-54	-56
	T_{mg}	82	-45	-50	-51	-51	-50	-51
	T_{efg}	86	-40	-44	-45	-45	-45	-46
Δc_p / Jg^{-1}°C^{-1}		0,34	0,03	0,06	0,06	0,07	0,09	0,14
T_m / °C	T_{eim}	-	60	60	60	60	61	63
	T_{pm}	-	66	68	68	68	70	70
	T_{efm}	-	72	75	75	75	78	79
ΔH_m / Jg^{-1}		-	26,4	58,9	71,0	91,6	115,5	153,0
T_c / °C	T_{eic}	-	47	51	48	49	49	51
	T_{pc}	-	43	43	44	45	45	45
	T_{efc}	-	36	35	36	38	34	35
$-\Delta H_c$ / Jg^{-1}		-	23,1	52,8	64,0	81,6	104,4	136,4
X_c / %		-	70	78	75	81	77	81



Slika 21. Normalizirane DSC krivulje zagrijavanja mješavina PVC/PEO1/PEG u inertu (staklasti prijelaz)



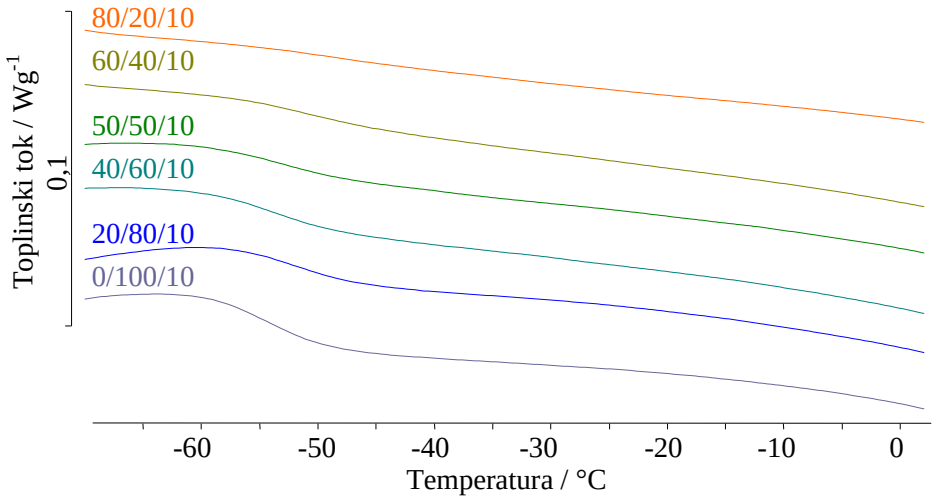
Slika 22. Normalizirane DSC krivulje zagrijavanja mješavina PVC/PEO1/PEG u inertu (taljenje)



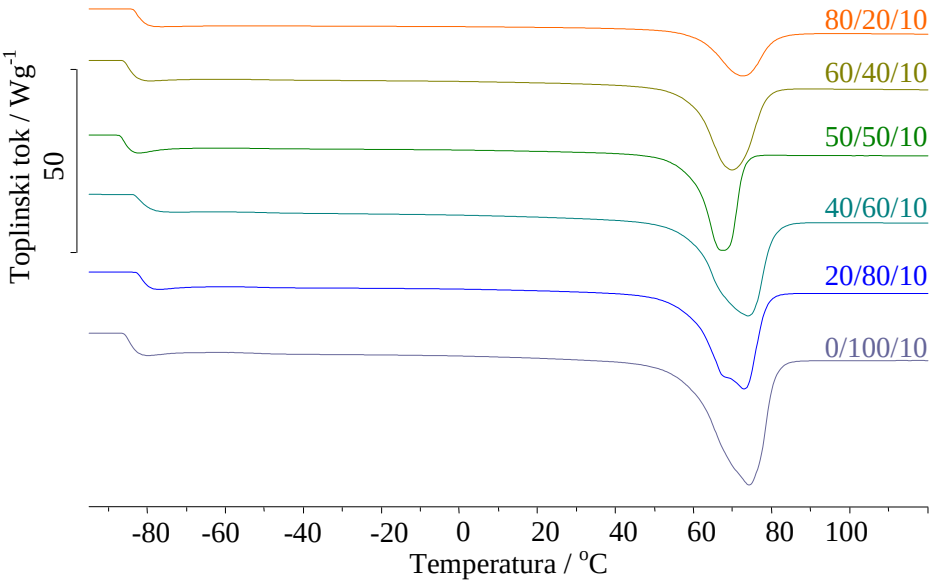
Slika 23. Normalizirane DSC krivulje hlađenja mješavina PVC/PEO1/PEG u inertu (kristalizacija)

Tablica 11. Značajke DSC krivulja mješavina PVC/PEO1/PEG u inertu

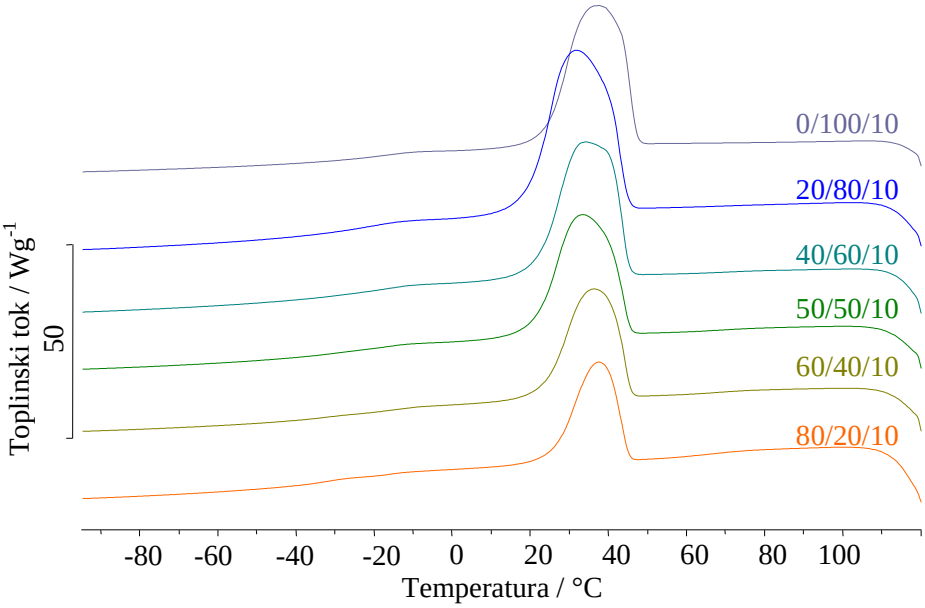
Značajke		**PVC/PEO1/PEG**						
		100/0/10	**80/20/10**	**60/40/10**	**50/50/10**	**40/60/10**	**20/80/10**	**0/100/10**
T_g / °C	T_{eig}	-	-56	-53	-54	-56	-55	-56
	T_{mg}	-	-55	-49	-50	-51	-50	-51
	T_{efg}	-	-44	-43	-44	-45	-44	-45
Δc_p / $Jg^{-1}{}^{o}C^{-1}$		-	0,03	0,05	0,04	0,07	0,09	0,10
T_m / °C	T_{eim}	-	59	59	59	59	59	60
	T_{pm}	-	66	63	64	66	67	68
	T_{efm}	-	71	69	71	73	76	79
ΔH_m / Jg^{-1}		-	42,2	76,2	96,6	104,2	132,5	161,2
T_c / °C	T_{eic}	-	46	46	46	46	48	51
	T_{pc}	-	40	43	44	44	44	47
	T_{efc}	-	35	37	39	37	34	36
$-\Delta H_c$ / Jg^{-1}		-	38,5	69,4	86,0	96,6	123,2	152,1
X_c / %		-	112	101	103	92	88	86



Slika 24. Normalizirane DSC krivulje zagrijavanja mješavina PVC/PEO3/PEG u inertu (staklasti prijelaz)



Slika 25. Normalizirane DSC krivulje zagrijavanja mješavina PVC/PEO3/PEG u inertu (taljenje)



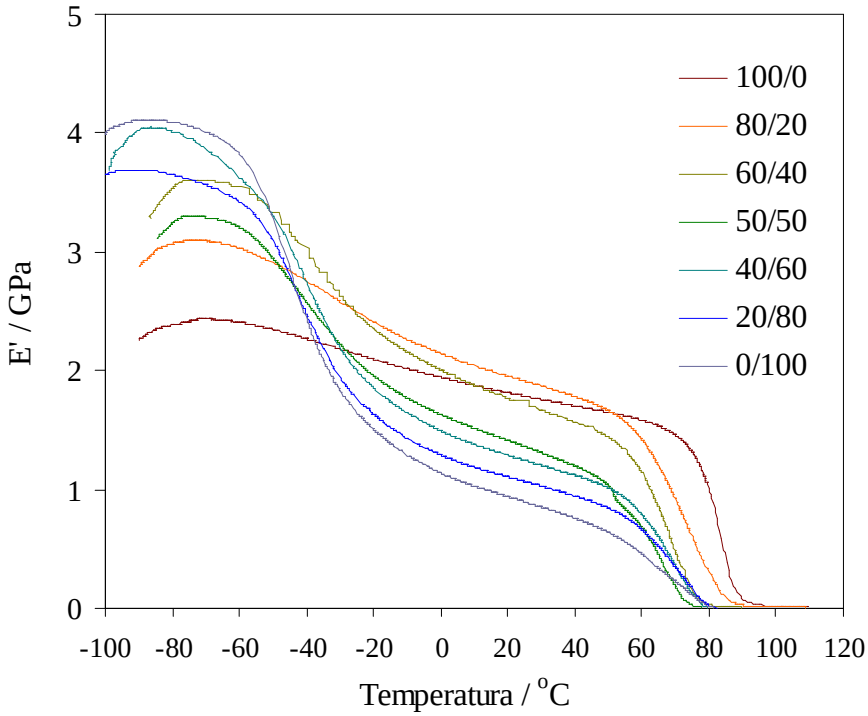
Slika 26. Normalizirane DSC krivulje hlađenja mješavina PVC/PEO3/PEG u inertu (kristalizacija)

Tablica 12. Značajke DSC krivulja mješavina PVC/PEO3/PEG mješavina u inertu

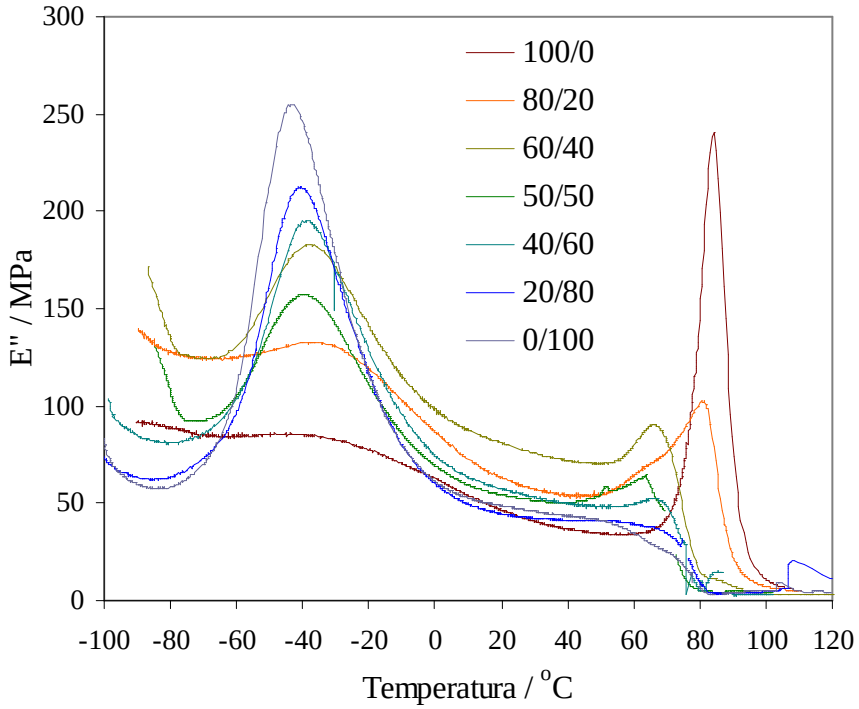
Značajke		**PVC/PEO3/PEG**						
		100/0/10	**80/20/10**	**60/40/10**	**50/50/10**	**40/60/10**	**20/80/10**	**0/100/10**
T_g / °C	T_{eig}	-	-51	-54	-55	-55	-55	-57
	T_{mg}	-	-49	-49	-51	-50	-50	-53
	T_{efg}	-	-41	-43	-45	-44	-45	-47
Δc_p / $Jg^{-1}{}^{o}C^{-1}$		-	0,02	0,04	0,05	0,08	0,07	0,11
T_m / °C	T_{eim}	-	59	59	59	59	60	61
	T_{pm}	-	64	66	69	68	69	67
	T_{efm}	-	69	72	77	74	78	73
ΔH_m / Jg^{-1}		-	41,6	68,6	83,5	95,4	120,6	165,9
T_c / °C	T_{eic}	-	48	49	48	48	49	49
	T_{pc}	-	45	44	44	44	43	47
	T_{efc}	-	40	37	34	36	34	40
$-\Delta H_c$ / Jg^{-1}		-	40,7	64,6	77,6	88,3	114,2	153,8
X_c / %		-	110	91	89	85	80	88

4.1.4. Dinamičko mehanička analiza (DMA)

Dinamičko mehanička analiza (DMA) mješavina PVC/PEO i PVC/PEO/PEG različitog sastava provedena je uz eksperimentalne uvjete opisane u poglavlju 3.6. Na slikama 27-34 prikazane su krivulje modula pohrane i modula gubitka, a DMA karakteristike ispitivanja istraživanih mješavina prikazane su u tablicama 13-16.



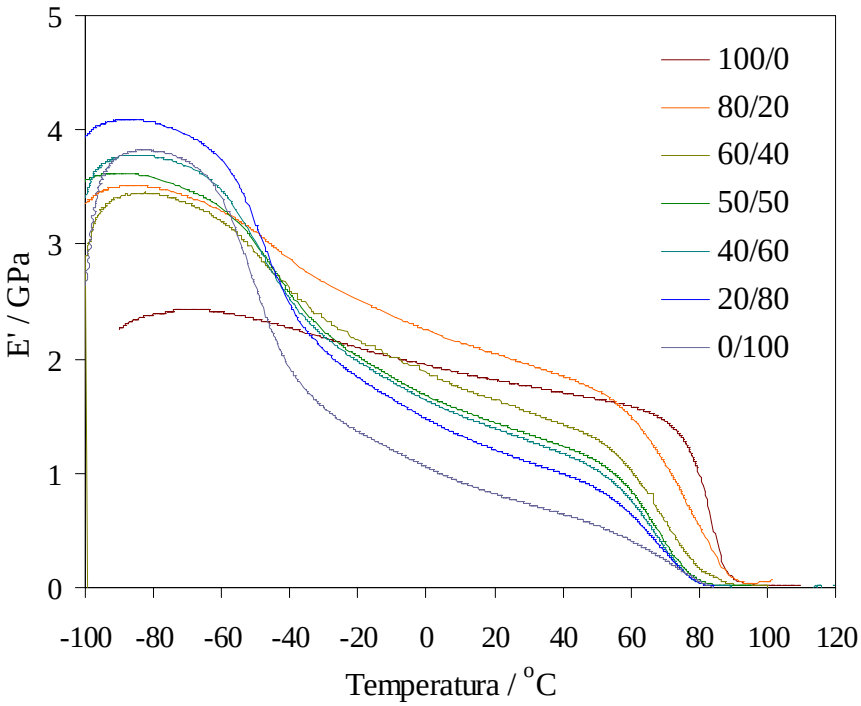
Slika 27. Promjena modula pohrane s temperaturom za mješavine PVC/PEO1



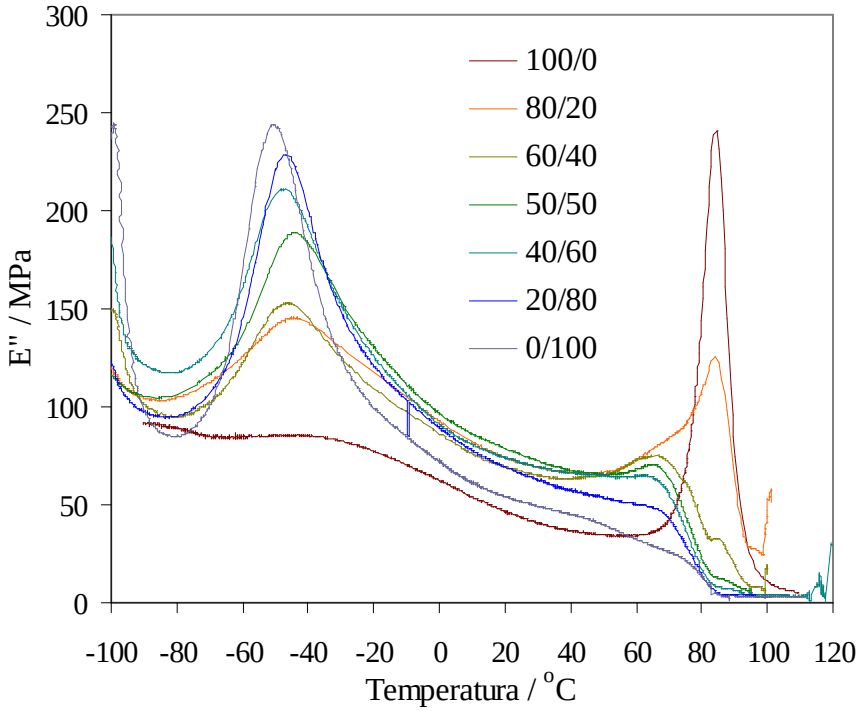
Slika 28. Promjena modula gubitka s temperaturom za mješavine PVC/PEO1

Tablica 13. Dinamičko-mehaničke karakteristike mješavina PVC/PEO1: staklište pojedinih polimera (T_g), modul pohrane (E') i intezivnost kuta gubitka ($I\alpha_s$)

PVC/PEO1	$T_{g(PVC)}$ / °C	$T_{g(PEO)}$ / °C	E' / GPa	$I\alpha_{s(PVC)}$ / MPa	$I\alpha_{s(PEO)}$ / MPa
	E''	***E''***	25 °C	**tanδ**	**tanδ**
100/0	84	-	1,8	239,6	-
80/20	81	-37	1,9	102,2	132,5
60/40	66	-38	1,7	90,1	182,8
50/50	64	-40	1,4	64,6	157,0
40/60	67	-39	1,2	52,2	195,0
20/80	68	-41	1,3	36,9	212,1
0/100	-	-43	0,9	-	254,5



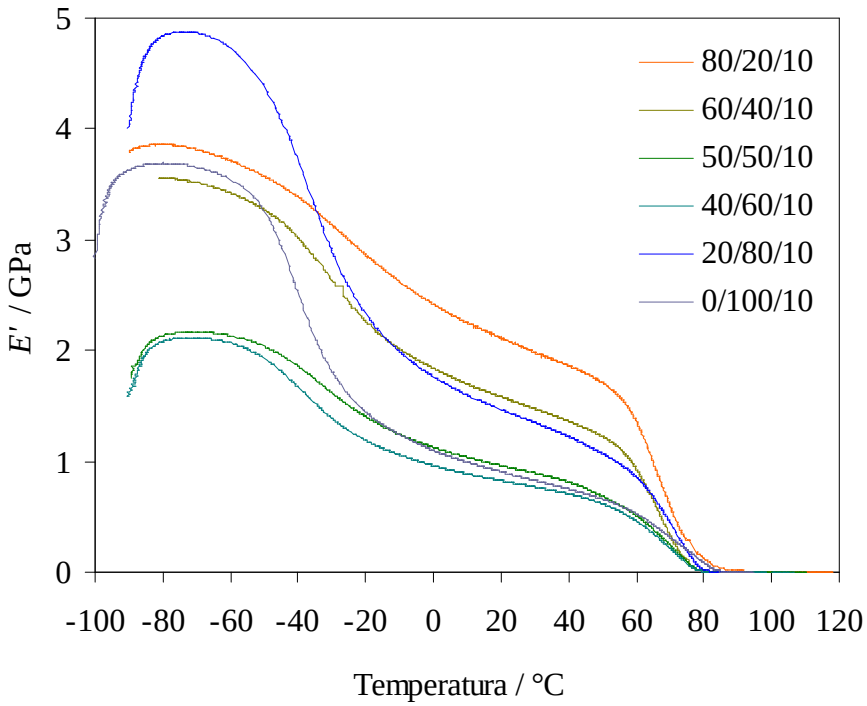
Slika 29. Promjena modula pohrane s temperaturom za mješavine PVC/PEO3



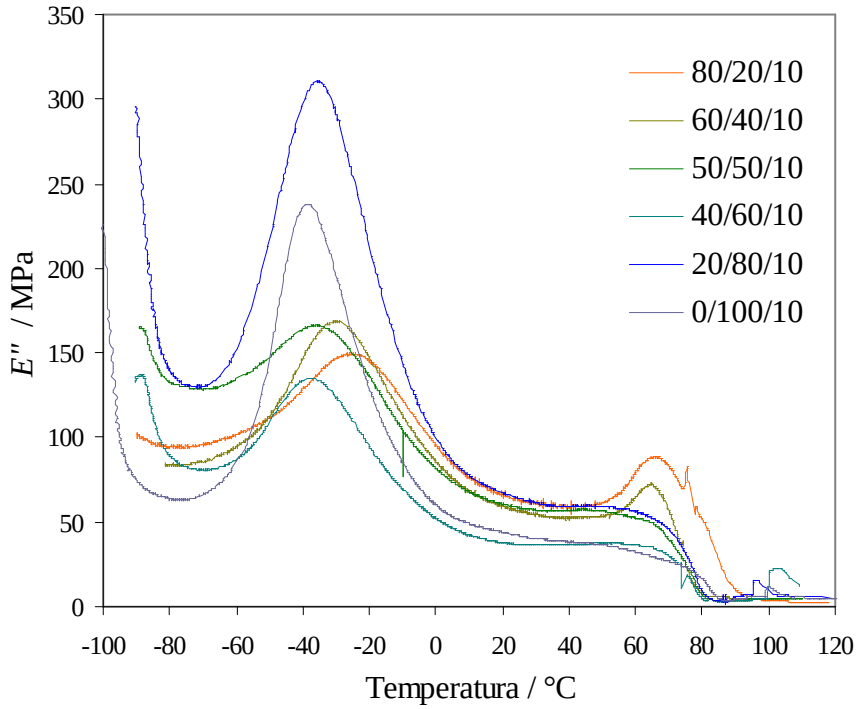
Slika 30. Promjena modula gubitka s temperaturom za mješavine PVC/PEO3

Tablica 14. Dinamičko-mehaničke karakteristike mješavina PVC/PEO3: staklište pojedinih polimera (T_g), modul pohrane (E') i intezivnost kuta gubitka ($I\alpha_s$)

PVC/PEO3	$T_{g(PVC)}$ / °C ***E"***	$T_{g(PEO)}$ / °C ***E"***	***E'*** / GPa 25 °C	$I\alpha_{s(PVC)}$ / MPa **tan*δ***	$I\alpha_{s(PEO)}$ / MPa **tan*δ***
100/0	84	-	1,8	239,6	-
80/20	84	-45	2,0	125,8	145,5
60/40	66	-47	1,6	75,0	152,3
50/50	65	-44	1,4	70,8	188,6
40/60	66	-47	1,3	63,7	210,5
20/80	67	-46	1,1	46,9	228,5
0/100	-	-51	0,8	-	243,7



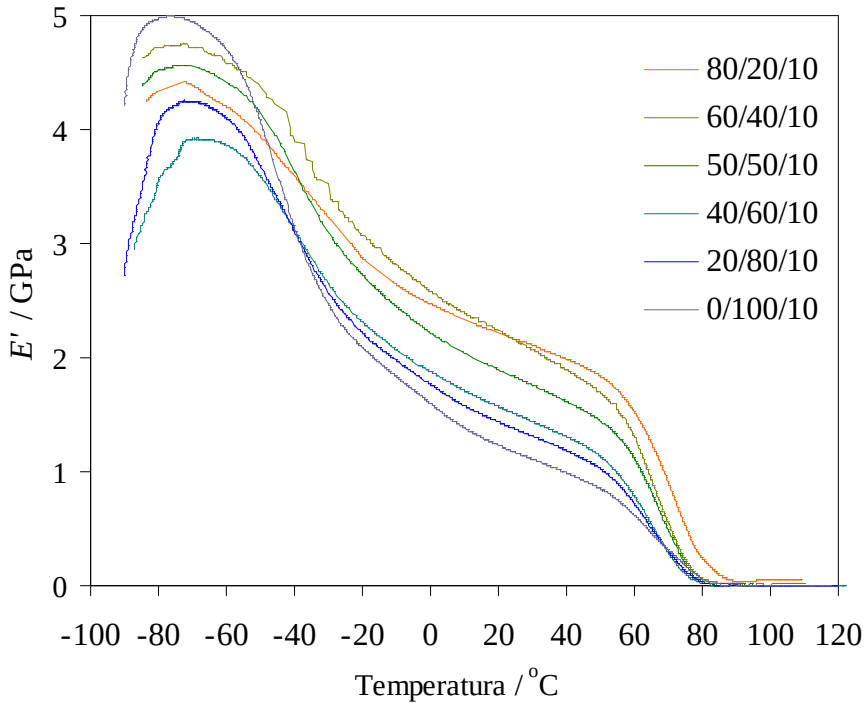
Slika 31. Promjena modula pohrane s temperaturom za mješavine PVC/PEO1/PEG



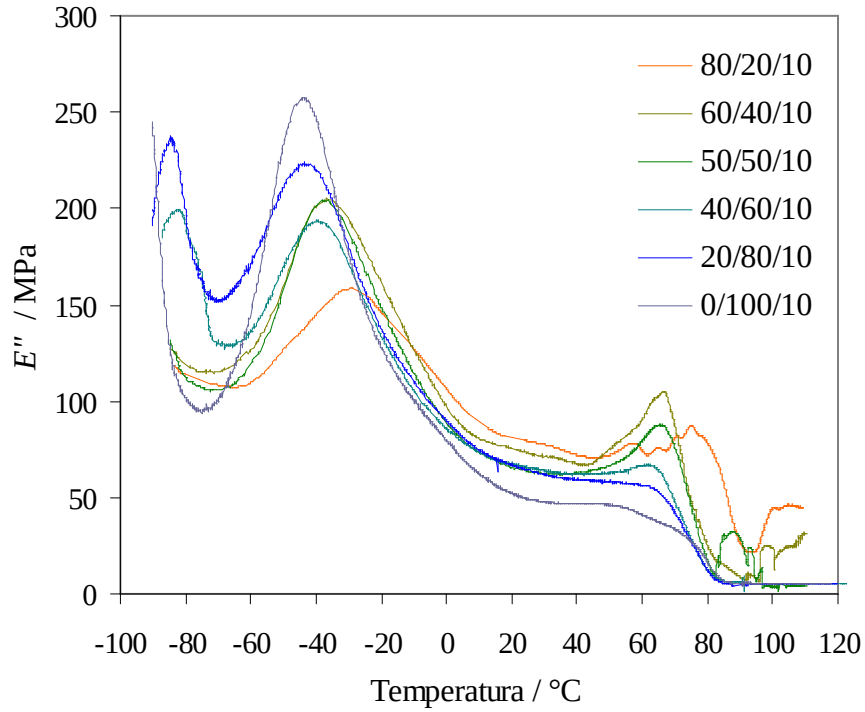
Slika 32. Promjena modula gubitka s temperaturom za mješavine PVC/PEO1/PEG

Tablica 15. Dinamičko-mehaničke karakteristike mješavina PVC/PEO1/PEG: staklište pojedinih polimera (T_g), modul pohrane (E') i intezivnost kuta gubitka ($I\alpha_s$)

PVC/PEO1/PEG	$T_{g(PVC)}$ / °C	$T_{g(PEO)}$ / °C	E' / GPa	$I\alpha_{s(PVC)}$ / MPa	$I\alpha_{s(PEO)}$ / MPa
	E''	***E''***	25 °C	**tanδ**	**tanδ**
80/20/10	66	-24	2,1	89,0	150,0
60/40/10	65	-30	1,5	73,4	168,3
50/50/10	64	-35	0,9	50,4	166,1
40/60/10	64	-37	0,8	35,3	135,0
20/80/10	67	-36	1,4	50,4	310,6
0/100/10	-	-38	0,9	-	237,1



Slika 33. Promjena modula pohrane s temperaturom za mješavine PVC/PEO3/PEG



Slika 34. Promjena modula gubitka s temperaturom za mješavine PVC/PEO3/PEG

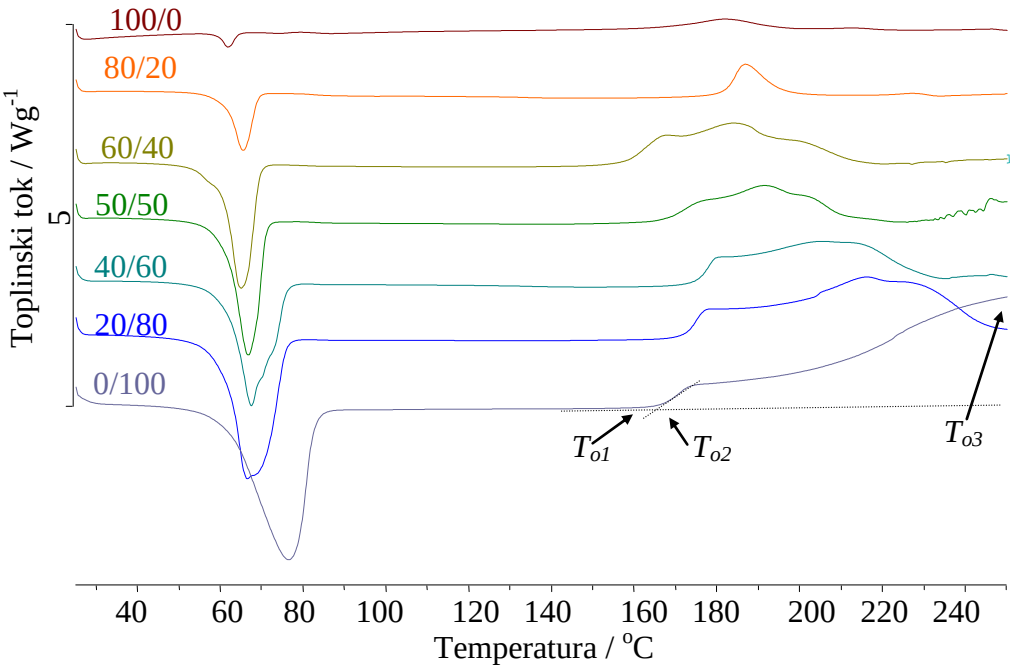
Tablica 16. Dinamičko-mehaničke karakteristike mješavina PVC/PEO3/PEG: staklište pojedinih polimera (T_g), modul pohrane (E') i intezivnost kuta gubitka ($I\alpha_s$)

PVC/PEO3/PEG	$\boldsymbol{T_{g(PVC)}}$ / °C	$\boldsymbol{T_{g(PEO)}}$ / °C	$\boldsymbol{E'}$ / GPa	$\boldsymbol{I\alpha_{s(PVC)}}$ / MPa	$\boldsymbol{I\alpha_{s(PEO)}}$ / MPa
	$\boldsymbol{E''}$	$\boldsymbol{E''}$	25 °C	**tanδ**	**tanδ**
80/20/10	76	-29	2,2	85,5	158,4
60/40/10	67	-37	2,2	105,0	204,3
50/50/10	66	-38	1,8	87,4	204,4
40/60/10	62	-40	1,5	67,0	193,3
20/80/10	62	-43	1,4	55,1	222,8
0/100/10	-	-44	1,2	-	257,4

4.2. Toplinska razgradnja

4.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija u zraku

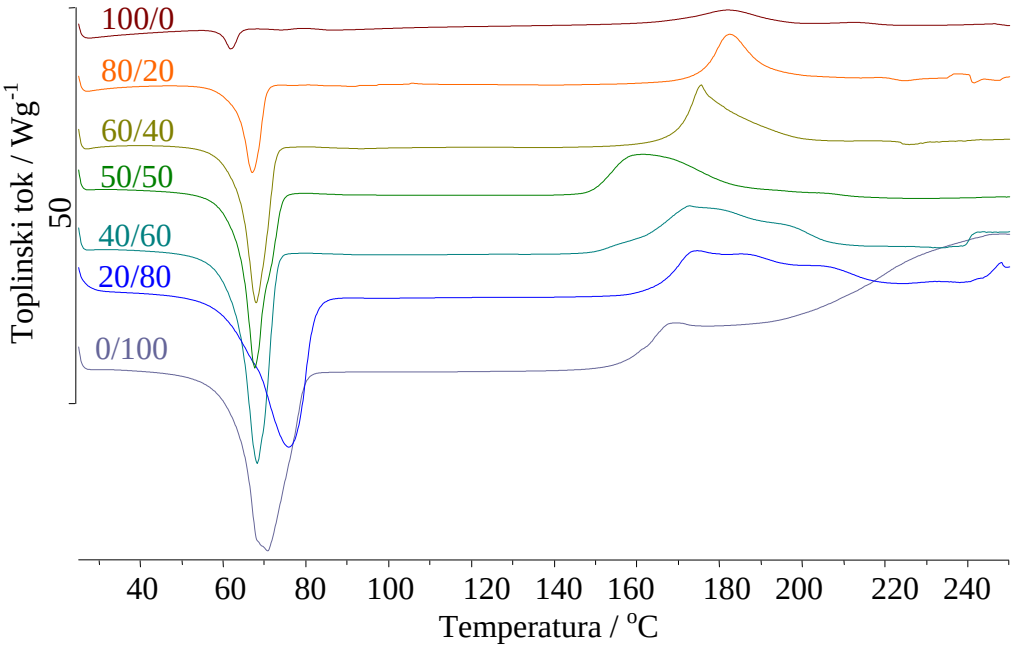
Normalizirane DSC krivulje zagrijavanja mješavina PVC/PEO i PVC/PEO/PEG različitog sastava snimljene u zraku prikazane su na slikama 35-38. Značajke DSC krivulja, određene prema primjeru na slici 6, prikazane su u tablicama 17-20.



Slika 35. Normalizirane DSC krivulje zagrijavanja mješavina PVC/PEO1 u zraku

Tablica 17. Značajke DSC krivulja mješavina PVC/PEO1 u zraku

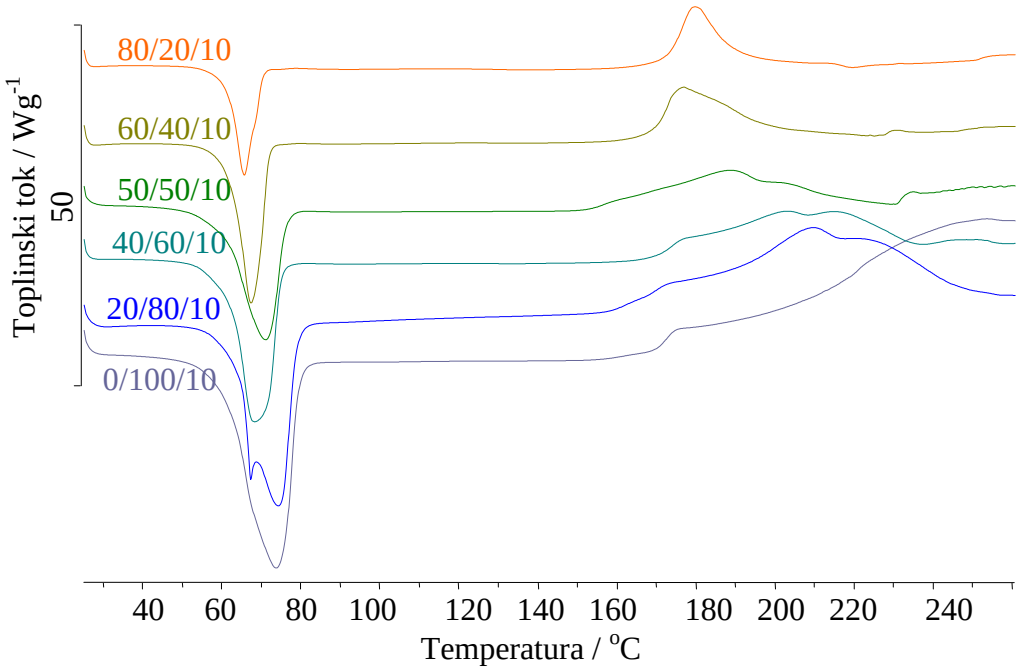
PVC/PEO1	**OIT** / °C			ΔH_o / Jg^{-1}
	T_{o1}	T_{o2}	T_{o3}	
100/0	137	167	182	0,21
80/20	151	182	187	0,37
60/40	135	155	181	1,64
50/50	154	167	192	1,14
40/60	152	175	205	1,71
20/80	157	172	216	2,92
0/100	168	174	250	3,41



Slika 36. Normalizirane DSC krivulje zagrijavanja mješavina PVC/PEO3 u zraku

Tablica 18. Značajke DSC krivulja mješavina PVC/PEO3 u zraku

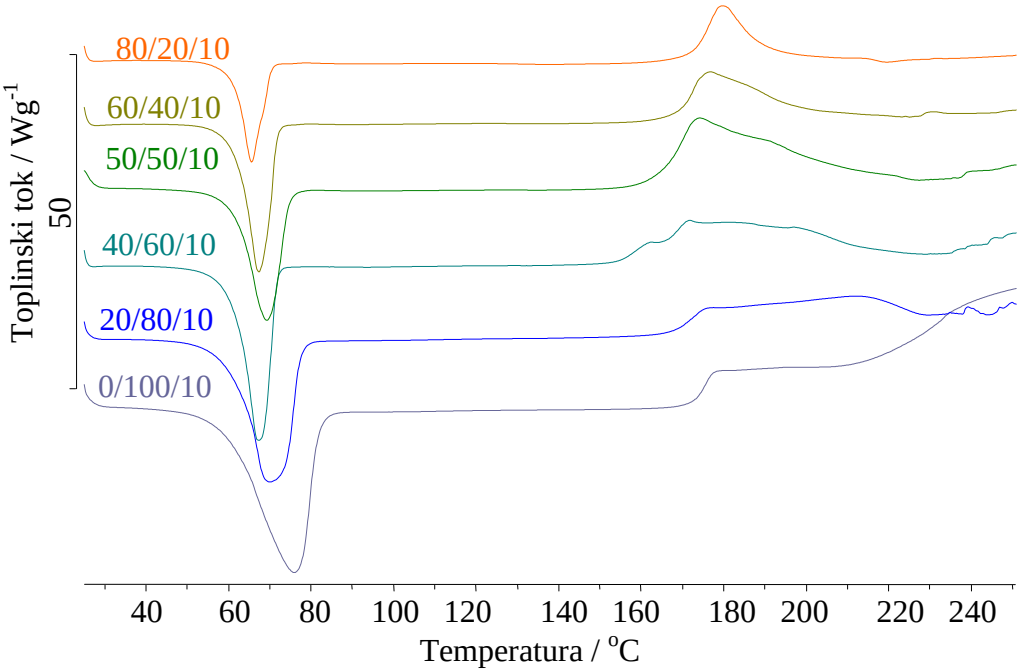
PVC/PEO3	**OIT** / °C			ΔH_o / Jg^{-1}
	T_{o1}	T_{o2}	T_{o3}	
100/0	137	167	182	0,21
80/20	149	175	183	0,46
60/40	149	170	176	0,64
50/50	132	149	161	0,73
40/60	140	158	173	1,07
20/80	143	165	174	0,97
0/100	153	161	242	1,36



Slika 37. Normalizirane DSC krivulje zagrijavanja mješavina PVC/PEO1/PEG u zraku

Tablica 19. Značajke DSC krivulja mješavina PVC/PEO1/PEG u zraku

PVC/PEO1/PEG	**OIT** / °C			ΔH_o / Jg^{-1}
	T_{o1}	T_{o2}	T_{o3}	
100/0/10	-	-	-	-
80/20/10	182	198	201	0,41
60/40/10	140	155	184	1,47
50/50/10	142	152	189	1,14
40/60/10	153	172	203	1,42
20/80/10	146	168	210	2,86
0/100/10	154	170	247	3,36



Slika 38. Normalizirane DSC krivulje zagrijavanja mješavina PVC/PEO3/PEG u zraku

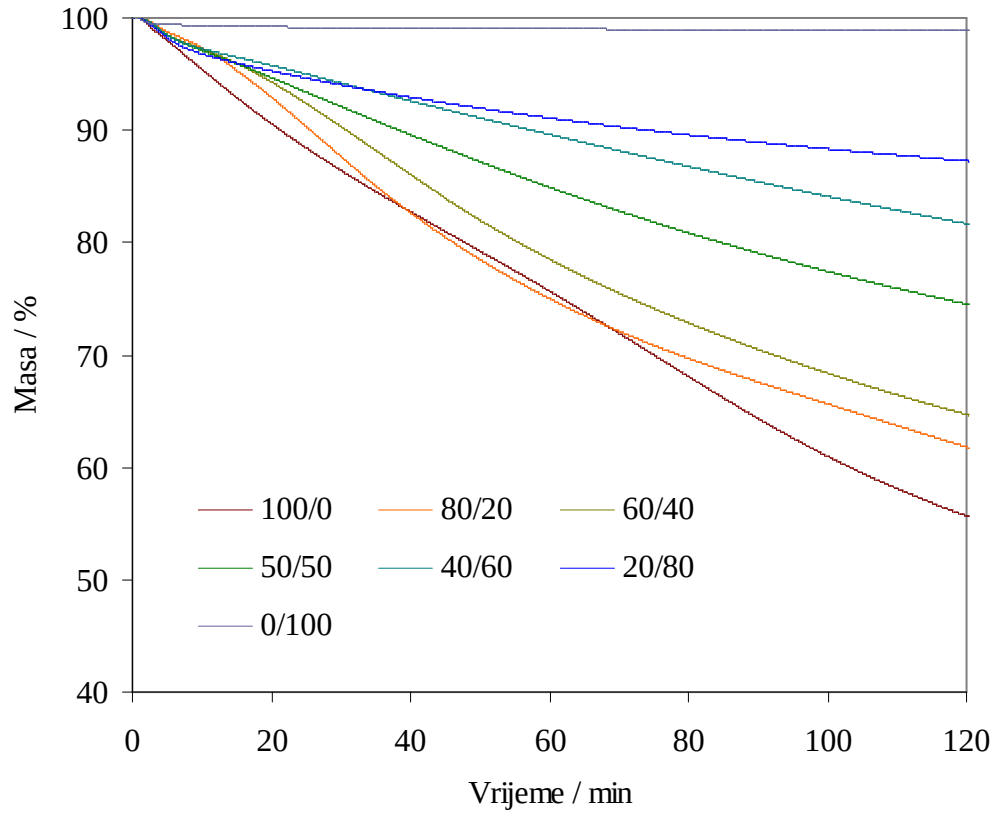
Tablica 20. Značajke DSC krivulja mješavina PVC/PEO3/PEG u zraku

PVC/PEO3/PEG	**OIT** / °C			ΔH_o / Jg^{-1}
	T_{o1}	T_{o2}	T_{o3}	
100/0/10	-	-	-	-
80/20/10	139	172	180	0,80
60/40/10	149	169	177	0,94
50/50/10	144	164	175	1,80
40/60/10	137	162	172	1,02
20/80/10	151	168	210	1,03
0/100/10	157	169	265	2,90

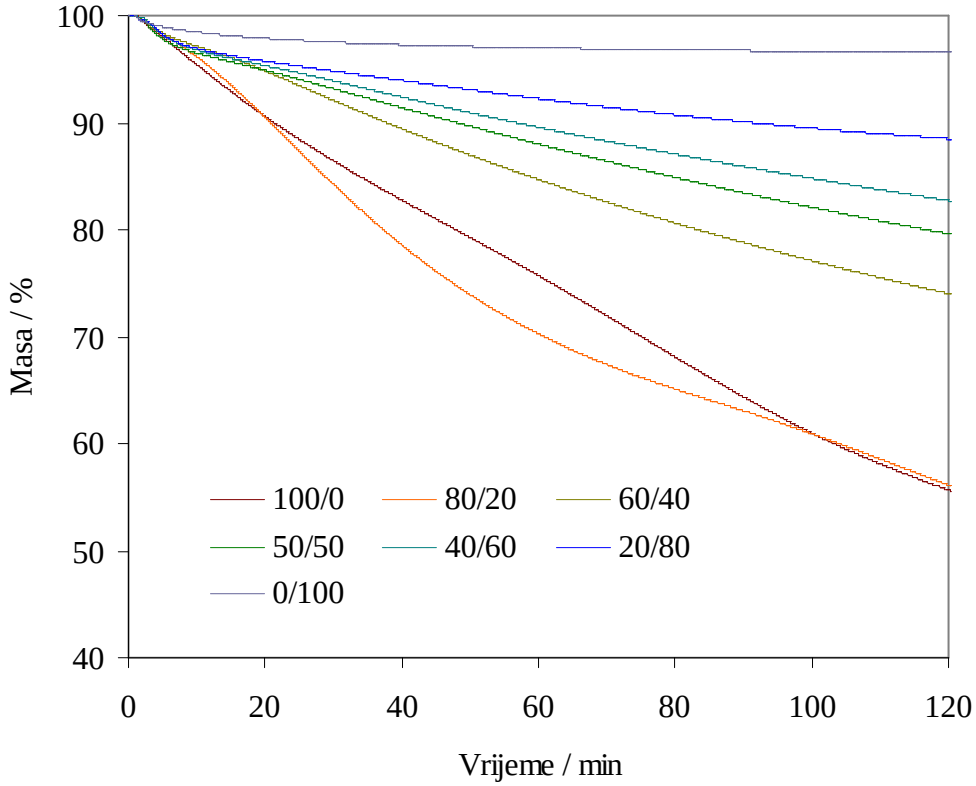
4.2.2. Termogravimetrija

4.2.2.1. Izotermna termogravimetrijska razgradnja u inertu

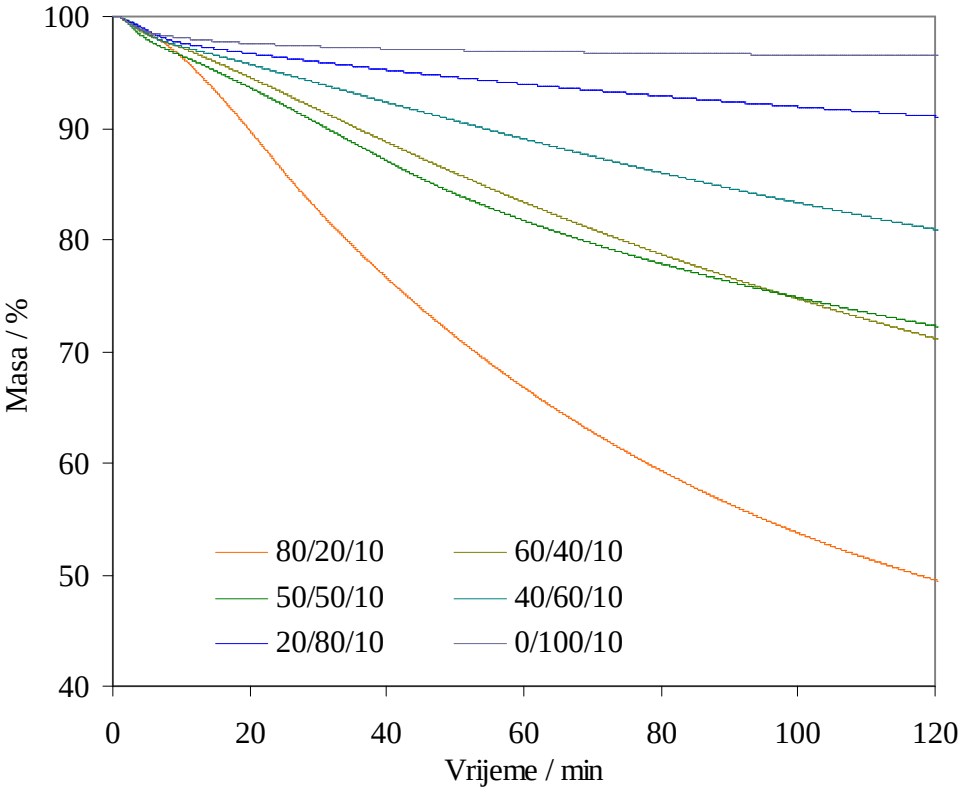
TG krivulje izotermne TG razgradnje mješavina PVC/PEO i PVC/PEO/PEG snimljene u inertu pri 240 °C prikazane su na slikama 38-42. Ostatne mase (m_f) nakon 120 minuta zagrijavanja prikazane su u tablici 21.



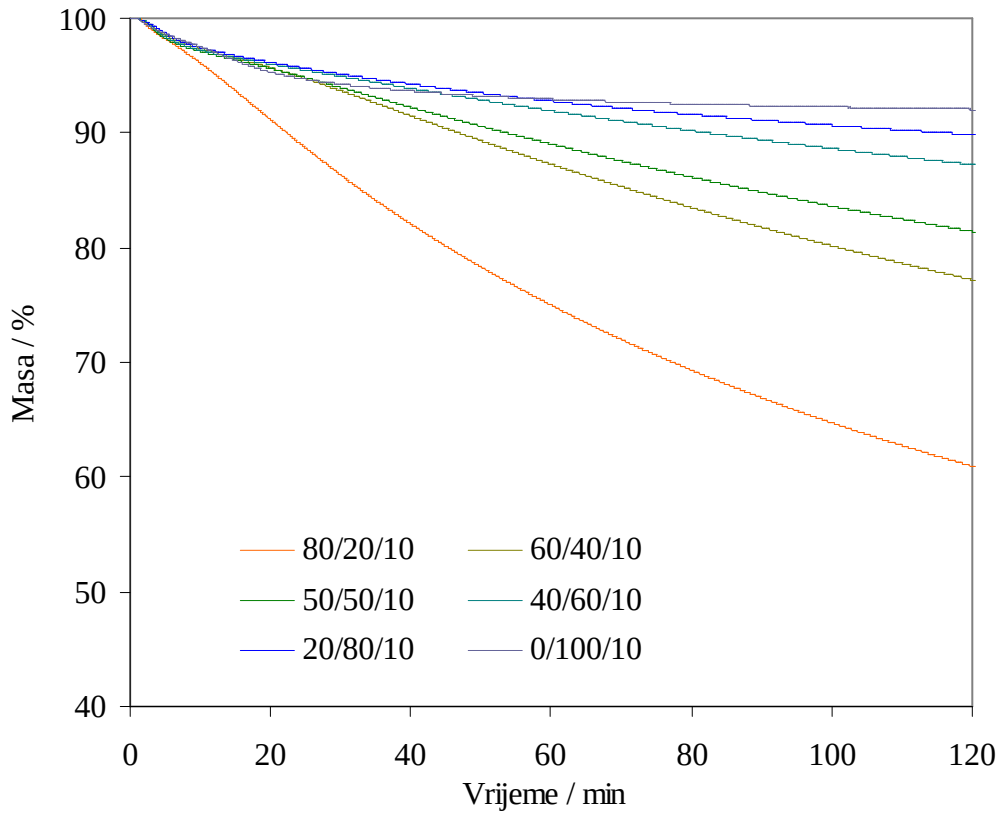
Slika 39. TG krivulje izotermne TG razgradnje mješavina PVC/PEO1 u inertu pri 240 °C



Slika 40. TG krivulje izotermne TG razgradnje mješavina PVC/PEO3 u inertu pri 240 °C



Slika 41. TG krivulje izotermne TG razgradnje mješavina PVC/PEO1/PEG u inertu pri 240 °C



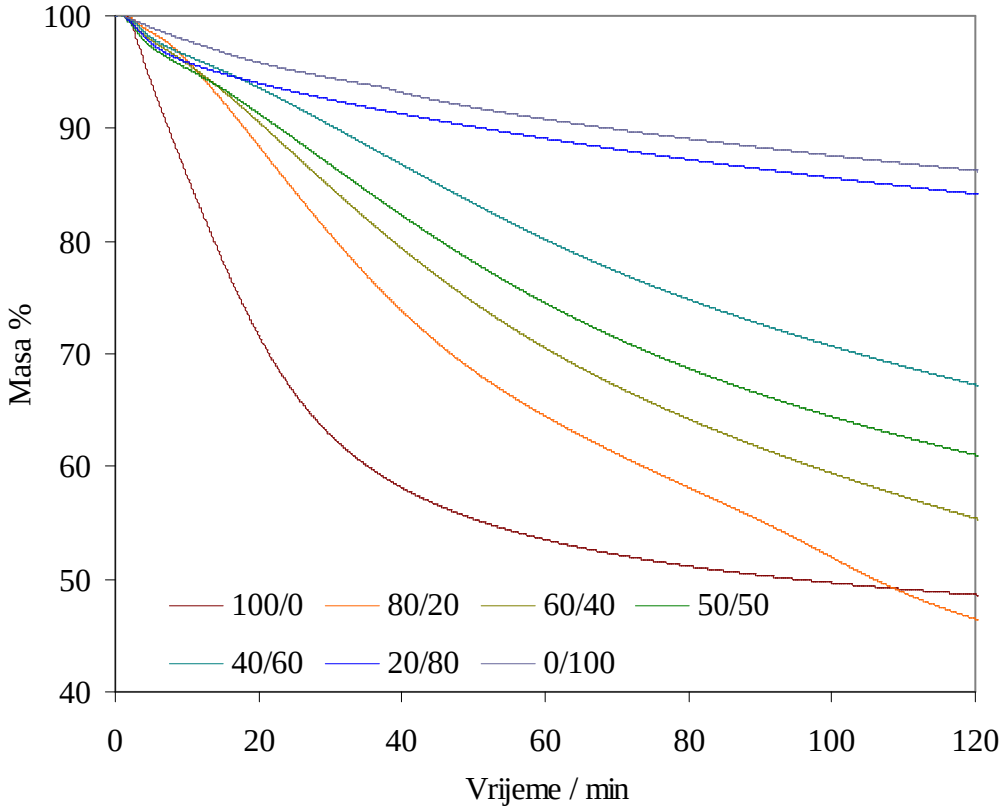
Slika 42. TG krivulje izotermne TG razgradnje mješavina PVC/PEO3/PEG u inertu pri 240 °C

Tablica 21. Ostatna masa nakon 120 minuta izotermne TG razgradnje mješavina PVC/PEO i PVC/PEO/PEG u inertu pri 240 °C

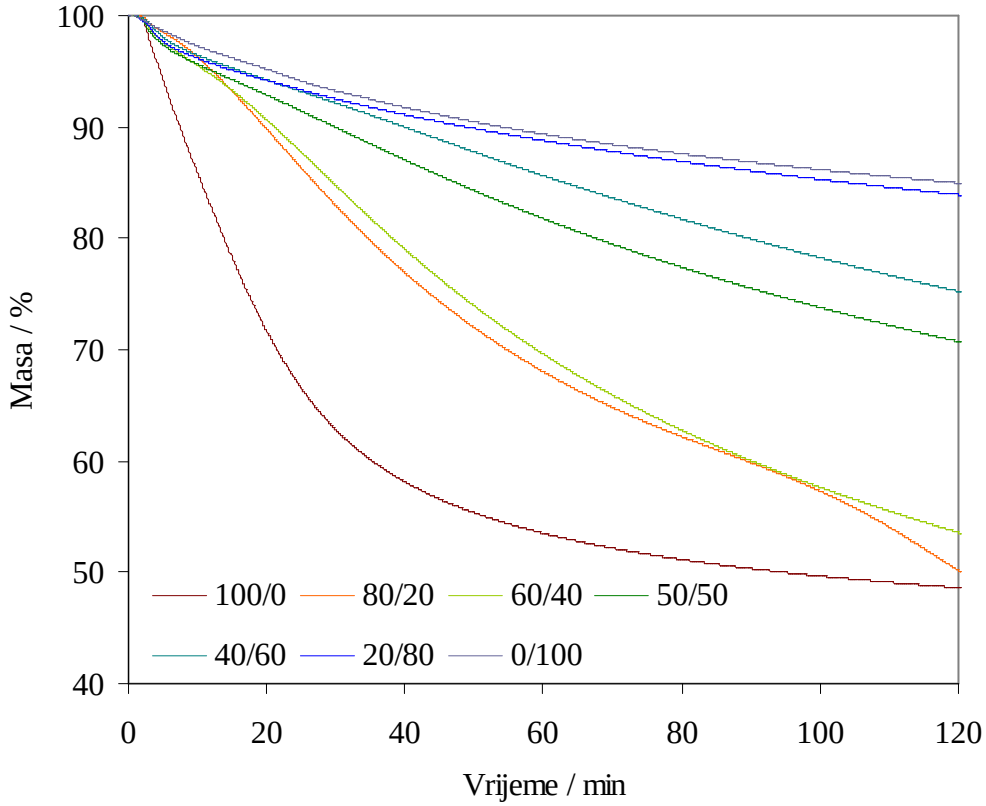
Sastav	**PVC/PEO1**	**PVC/PEO3**	**PVC/PEO1/PEG**	**PVC/PEO3/PEG**
	Ostatna masa, m_f / %			
100/0(/10)	55,0	55,0	-	-
80/20(/10)	61,3	55,4	49,0	60,4
60/40(/10)	64,2	73,6	70,7	76,8
50/50(/10)	74,1	79,3	71,9	81,1
40/60(/10)	81,4	82,4	80,6	87,1
20/80(/10)	87,1	88,3	90,9	89,8
0/100(/10)	98,9	96,6	96,5	92,0

4.2.2.2. Izotermna termogravimetrijska razgradnja u zraku

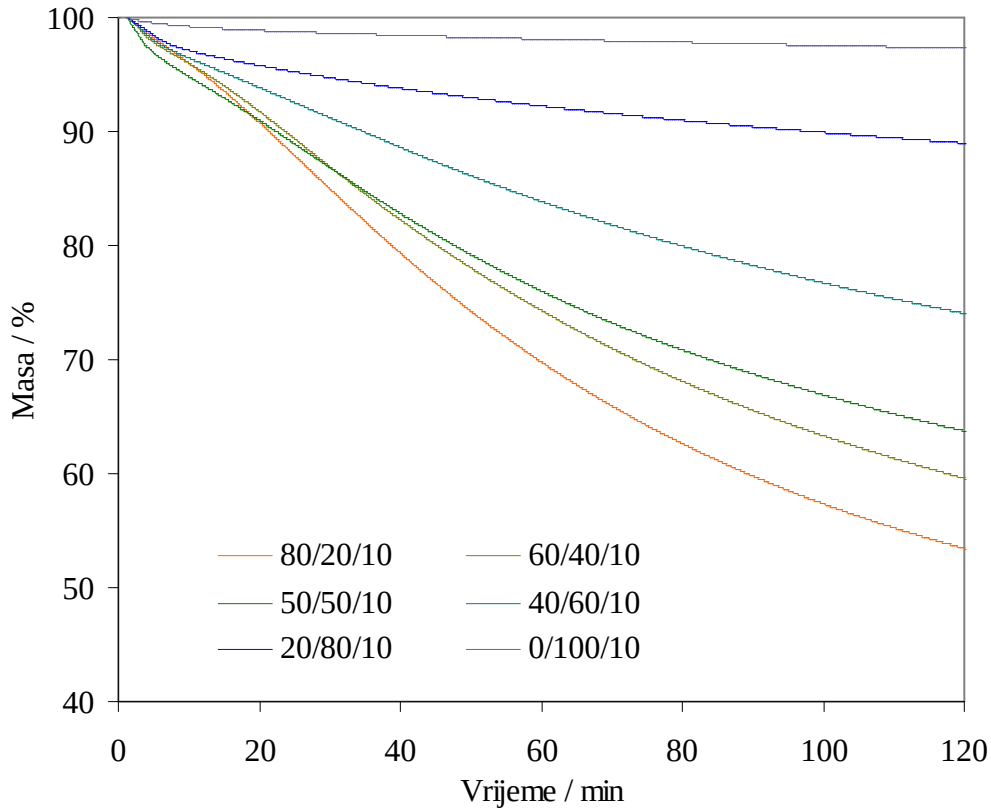
TG krivulje izotermne TG razgradnje mješavina PVC/PEO i PVC/PEO/PEG snimljene u zraku pri 240 °C prikazane su na slikama 43-46. Ostatne mase (m_f) nakon 120 minuta zagrijavanja prikazane su u tablici 22.



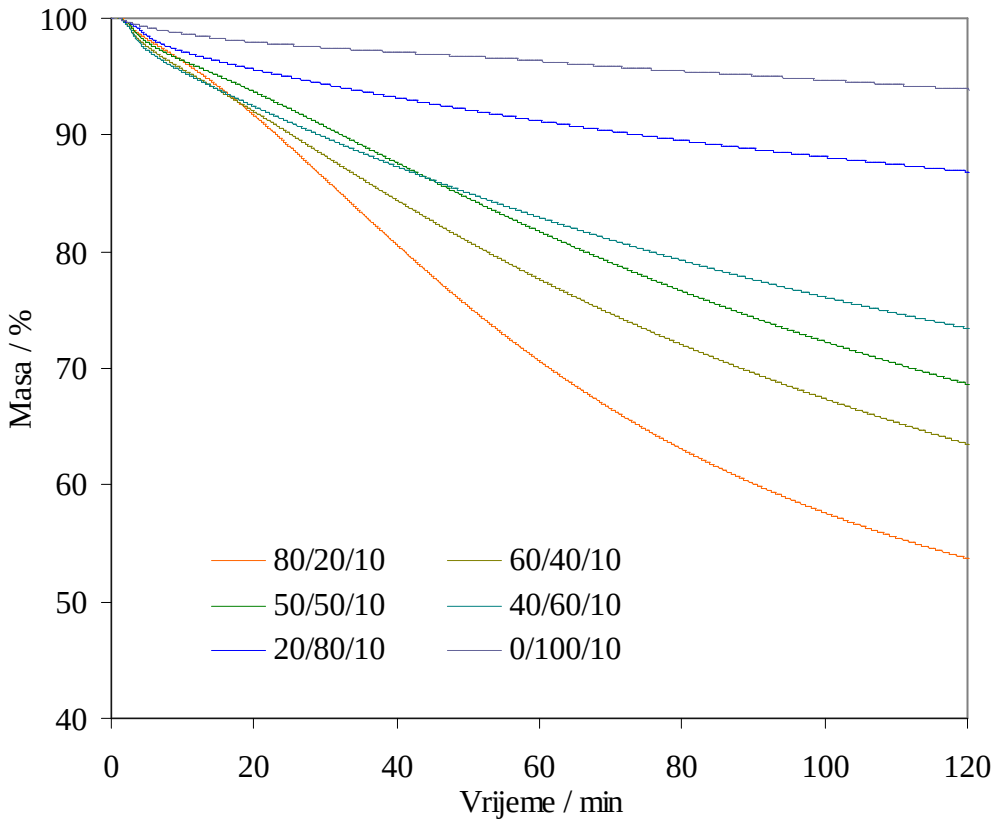
Slika 43. TG krivulje izotermne TG razgradnje mješavina PVC/PEO1 u zraku pri 240 °C



Slika 44. TG krivulje izotermne TG razgradnje mješavina PVC/PEO3 u zraku pri 240 °C



Slika 45. TG krivulje izotermne TG razgradnje mješavina PVC/PEO1/PEG u zraku pri 240 °C



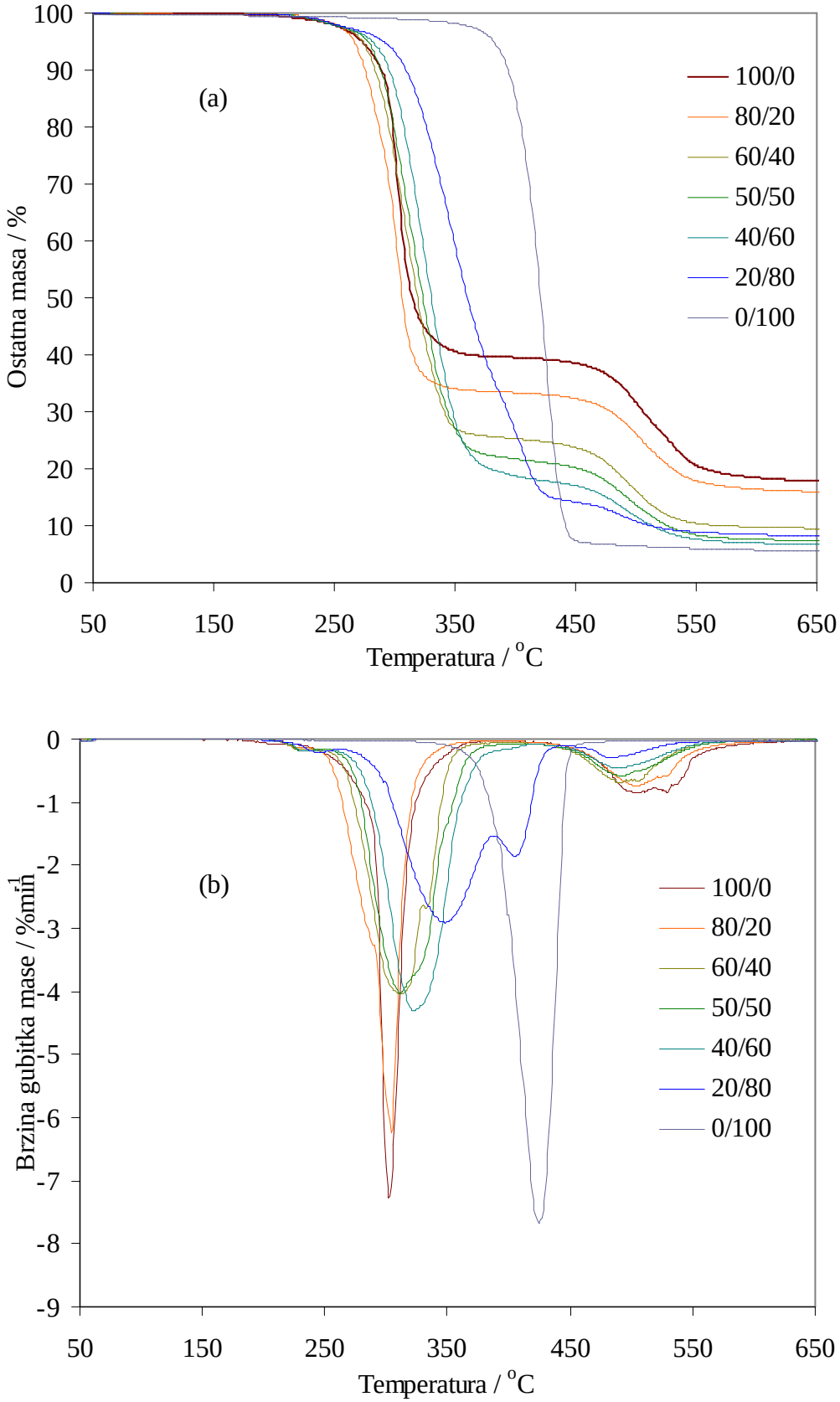
Slika 46. TG krivulje izotermne TG razgradnje mješavina PVC/PEO3/PEG u zraku pri 240 °C

Tablica 22. Ostatna masa nakon 120 minuta izotermne TG razgradnje mješavina PVC/PEO i PVC/PEO/PEG u zraku pri 240 °C

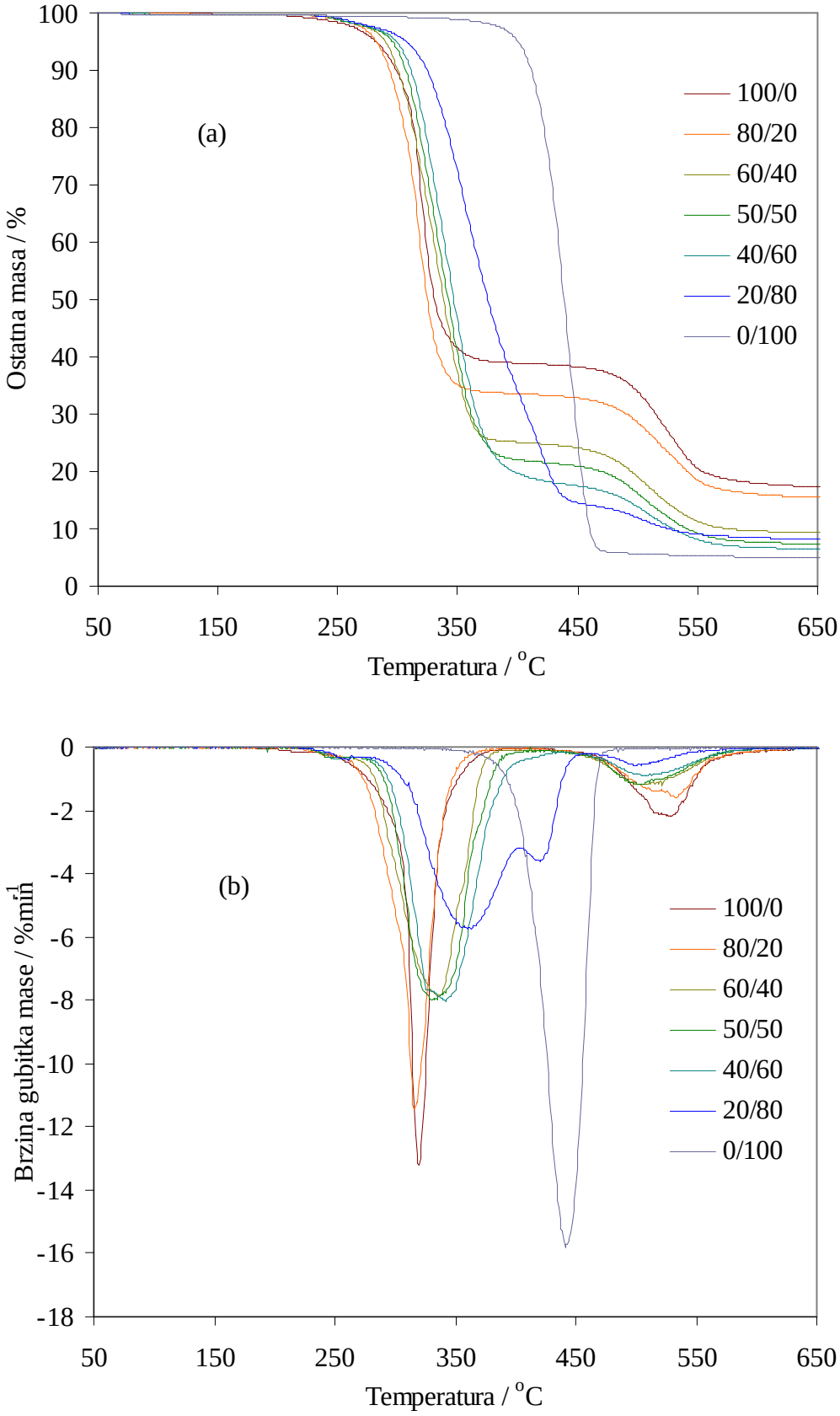
Sastav	**PVC/PEO1**	**PVC/PEO3**	**PVC/PEO1/PEG**	**PVC/PEO3/PEG**
	Ostatna masa, m_f / %			
100/0(/10)	48,5	48,5	-	-
80/20(/10)	45,9	49,1	52,9	53,2
60/40(/10)	54,9	53,0	59,1	63,0
50/50(/10)	60,6	70,3	63,3	68,2
40/60(/10)	66,8	74,8	73,7	73,1
20/80(/10)	84,0	83,7	88,9	86,7
0/100(/10)	86,1	84,8	97,3	93,8

4.2.2.3. Dinamička termogravimetrijska razgradnja u inertu

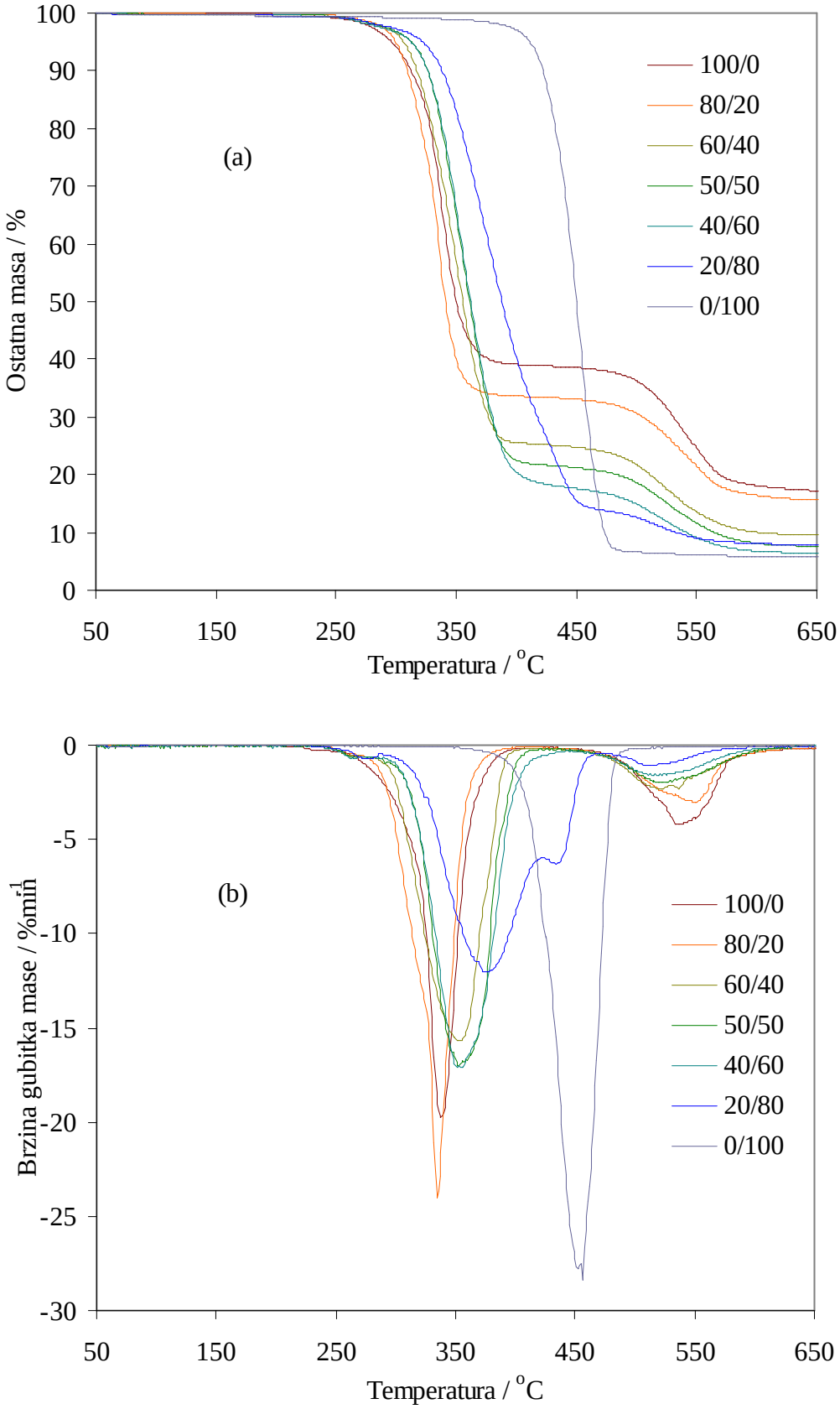
TG i DTG krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO i PVC/PEO/PEG različitog sastava snimljene u inertu za svaku pojedinu brzinu zagrijavanja (2,5; 5; 10; 20 °Cmin^{-1}) prikazane su na slikama 47-62. Karakteristike krivulja, određene prema primjeru na slici 8, prikazane su u tablicama 23-30.



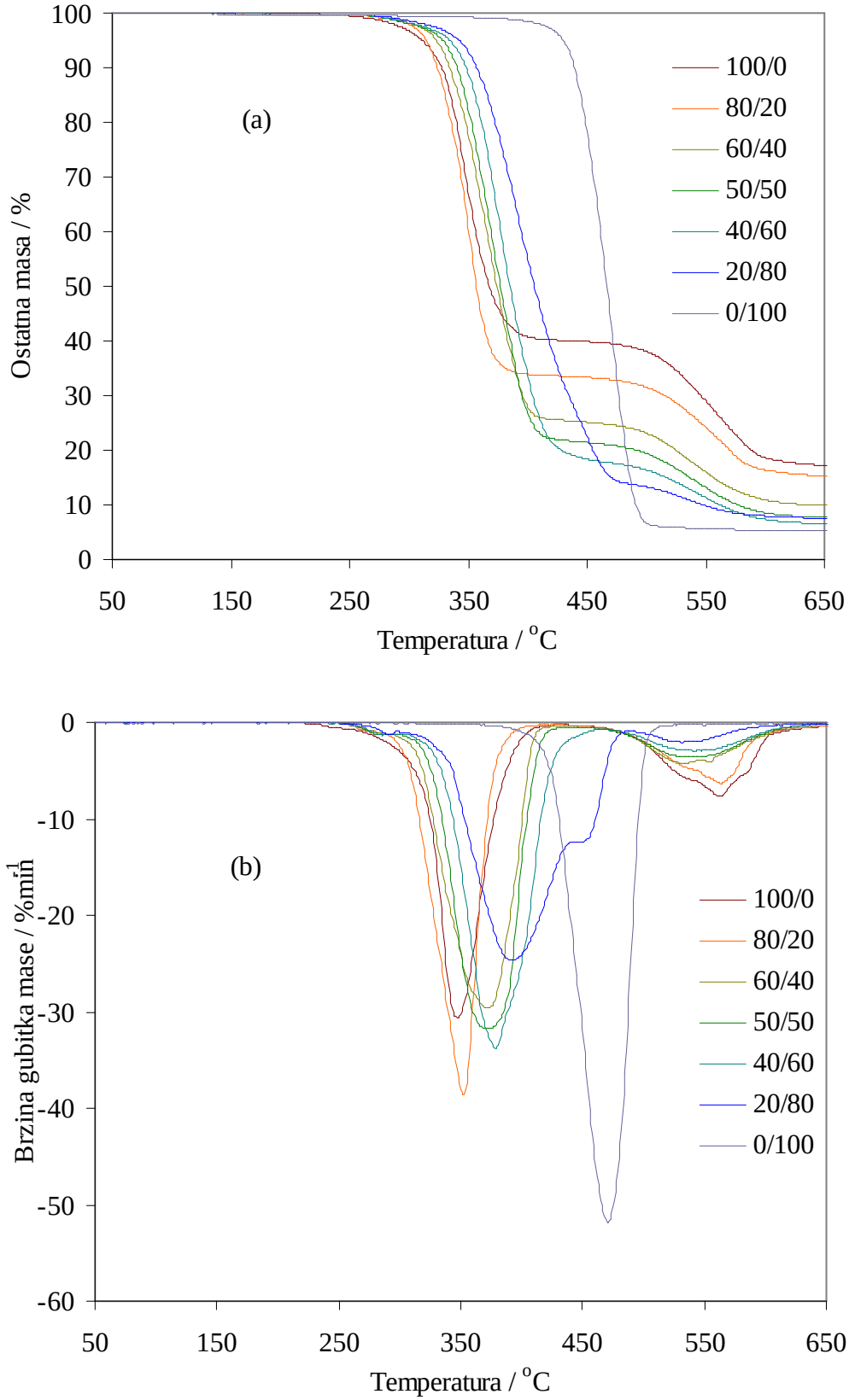
Slika 47. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1 različitog sastava u inertu pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1}



Slika 48. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1 različitog sastava u inertu pri brzini zagrijavanja 5 °Cmin^{-1}



Slika 49. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1 različitog sastava u inertu pri brzini zagrijavanja 10 °Cmin^{-1}



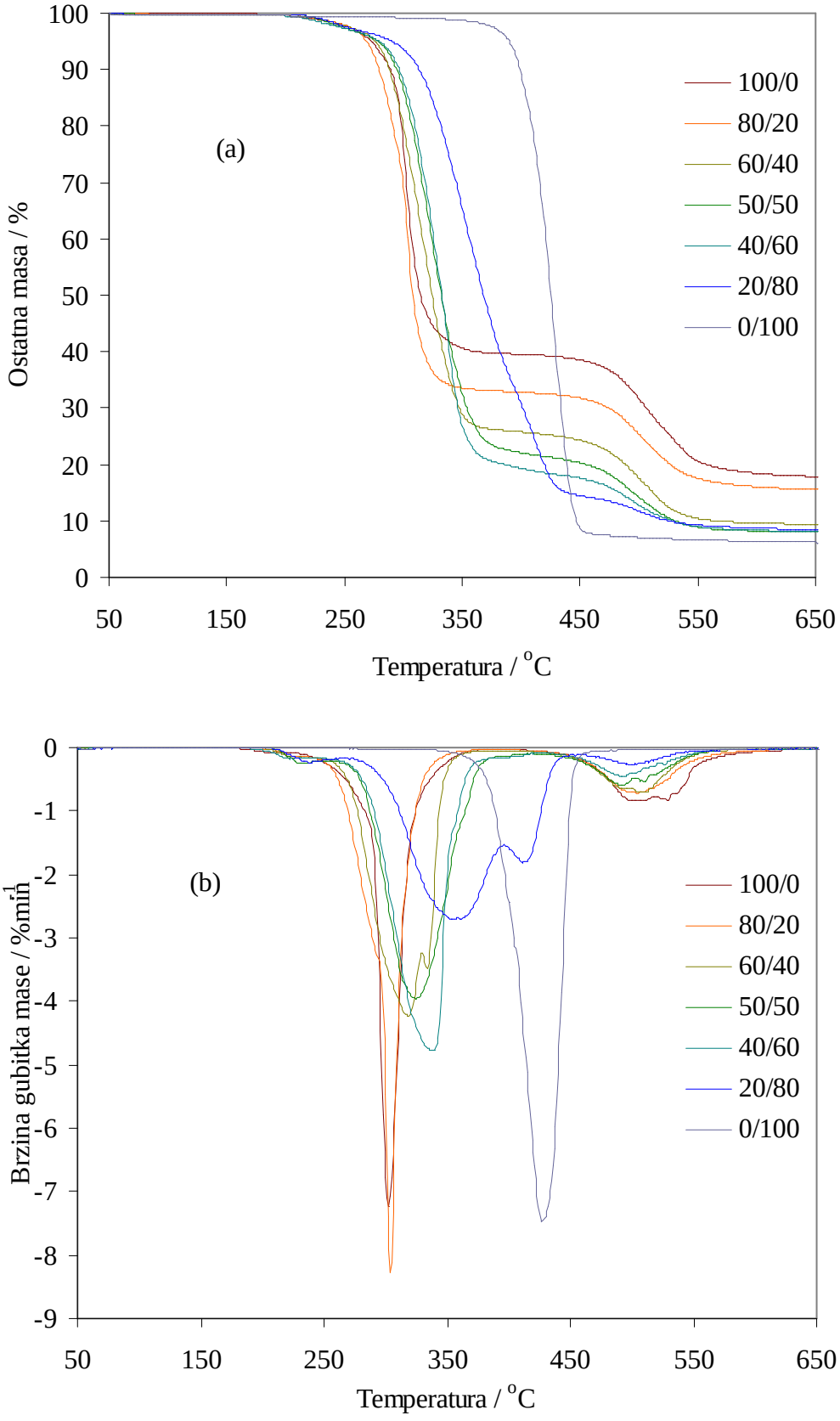
Slika 50. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1 različitog sastava u inertu pri brzini zagrijavanja 20 °Cmin^{-1}

Tablica 23. Karakteristične temperature procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVCPEO1 u inertu za sve brzine zagrijavanja

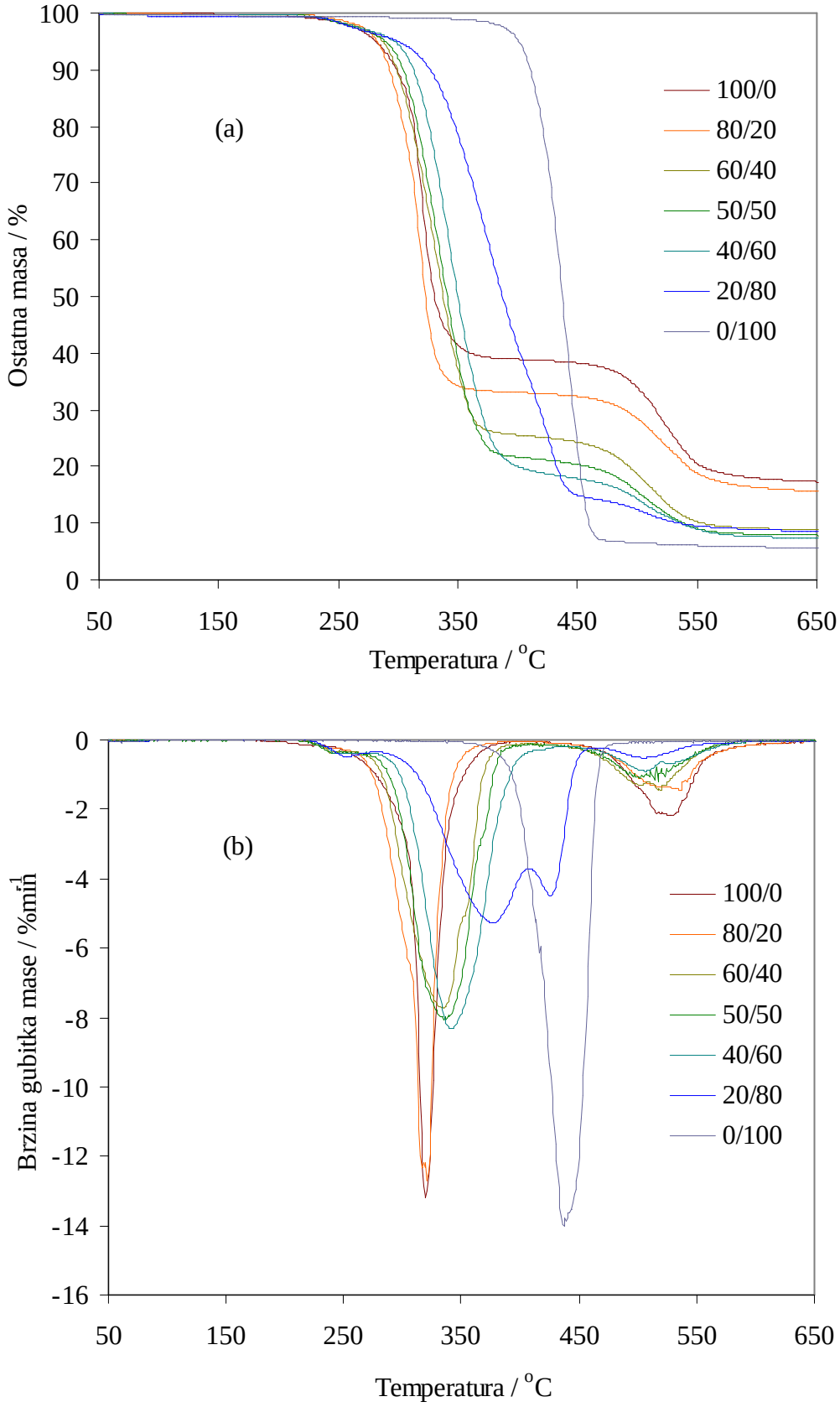
PVC/PEO1	β / $^{o}Cmin^{-1}$	$T_{5\%}$ / ^{o}C	T_{onset1} / ^{o}C	T_{max1} / ^{o}C	T_{onset2} / ^{o}C	T_{max2} / ^{o}C
100/0	**2,5**	266	280	291	422	453
	5	272	289	303	433	467
	10	284	298	318	447	480
	20	300	310	329	452	494
80/20	**2,5**	261	268	289	423	452
	5	273	283	301	429	473
	10	286	295	315	441	485
	20	299	300	324	448	491
60/40	**2,5**	267	272	297	415	444
	5	279	283	314	422	450
	10	292	297	328	433	466
	20	306	310	341	441	478
50/50	**2,5**	271	273	300	412	442
	5	283	285	314	422	448
	10	297	304	331	430	464
	20	310	316	344	440	479
40/60	**2,5**	274	281	308	414	440
	5	285	290	319	424	452
	10	298	305	332	433	463
	20	315	323	351	443	481
20/80	**2,5**	281	291	327	421	438
	5	292	299	336	427	447
	10	304	310	348	438	459
	20	321	327	363	451	475
0/100	**2,5**	355	367	388	-	-
	5	367	378	401	-	-
	10	376	386	408	-	-
	20	391	398	421	-	-

Tablica 24. Ostale značajke procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVCPEO1 u inertu za sve brzine zagrijavanja

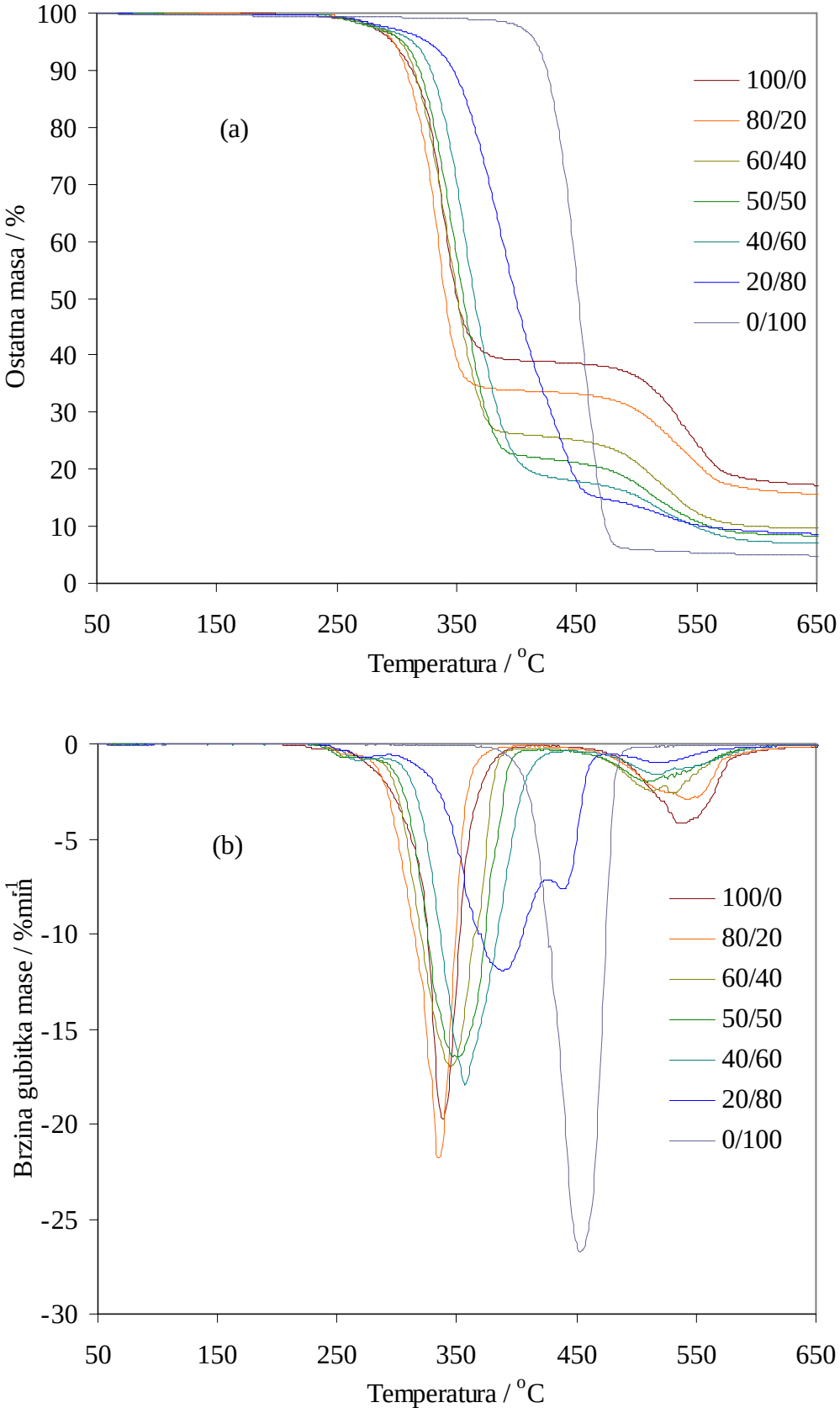
PVC/PEO1	β / °Cmin^{-1}	R_{max1} / %min^{-1}	Δm_1 / %	m_{f1} / %	R_{max2} / %min^{-1}	Δm_2 / %	m_{f2} / %
100/0	**2,5**	5,5	60,5	39,5	0,8	22,1	17,5
	5	12,2	61,2	38,8	2,1	21,9	16,8
	10	17,3	61,2	38,8	4,0	22,1	16,7
	20	25,6	60,4	39,7	6,5	23,3	16,4
80/20	**2,5**	4,9	66,6	33,4	0,7	17,8	15,6
	5	10,8	66,5	33,5	1,5	18,4	15,1
	10	18,9	66,6	33,4	2,9	18,4	15,0
	20	29,5	66,4	33,6	5,4	19,0	14,6
60/40	**2,5**	4,0	74,9	25,1	0,7	15,9	9,3
	5	7,8	75,0	25,0	1,2	16,0	9,1
	10	15,3	74,8	25,2	2,2	16,1	9,1
	20	27,2	74,7	25,3	4,0	15,9	9,4
50/50	**2,5**	3,9	78,6	21,4	0,6	14,3	7,1
	5	7,9	78,4	21,6	1,1	14,5	7,0
	10	16,6	78,4	21,6	1,9	14,3	7,3
	20	29,8	78,6	21,5	3,5	14,3	7,2
40/60	**2,5**	4,2	82,0	18,0	0,4	11,5	6,4
	5	7,9	82,2	17,8	0,9	11,7	6,1
	10	16,6	82,3	17,7	1,6	11,7	6,0
	20	29,7	82,2	17,8	2,8	11,6	6,1
20/80	**2,5**	2,8	85,8	14,2	0,3	6,3	7,8
	5	5,7	85,9	14,1	0,6	6,4	7,7
	10	11,8	86,2	13,8	1,0	6,4	7,4
	20	23,0	86,6	13,4	1,9	6,3	7,1
0/100	**2,5**	7,1	95,0	5,0	-	-	-
	5	15,4	95,3	4,7	-	-	-
	10	26,1	94,8	5,2	-	-	-
	20	42,5	95,1	4,9	-	-	-



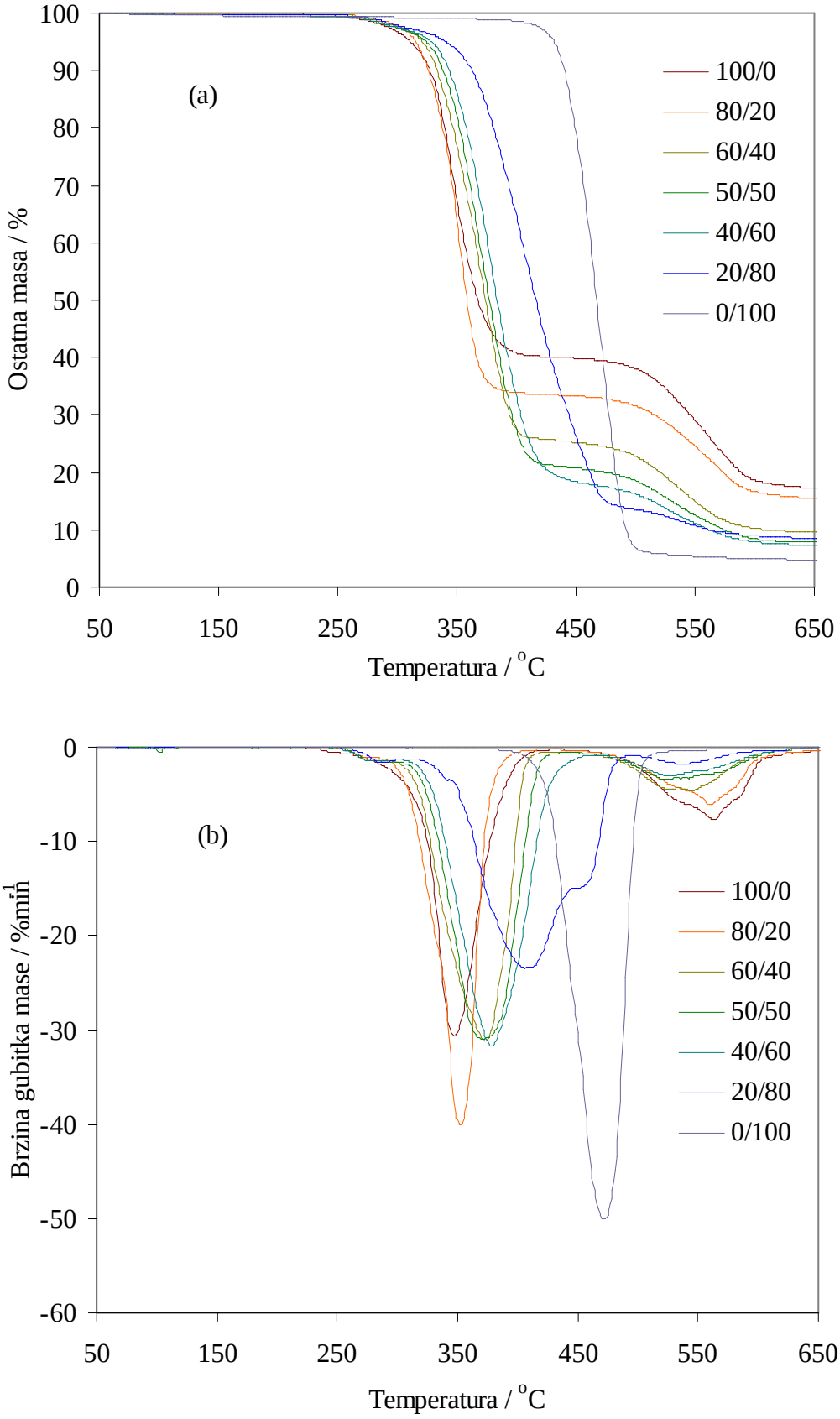
Slika 51. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3 različitog sastava u inertu pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1}



Slika 52. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3 različitog sastava u inertu pri brzini zagrijavanja 5 °Cmin^{-1}



Slika 53. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3 različitog sastava u inertu pri brzini zagrijavanja 10 °Cmin^{-1}



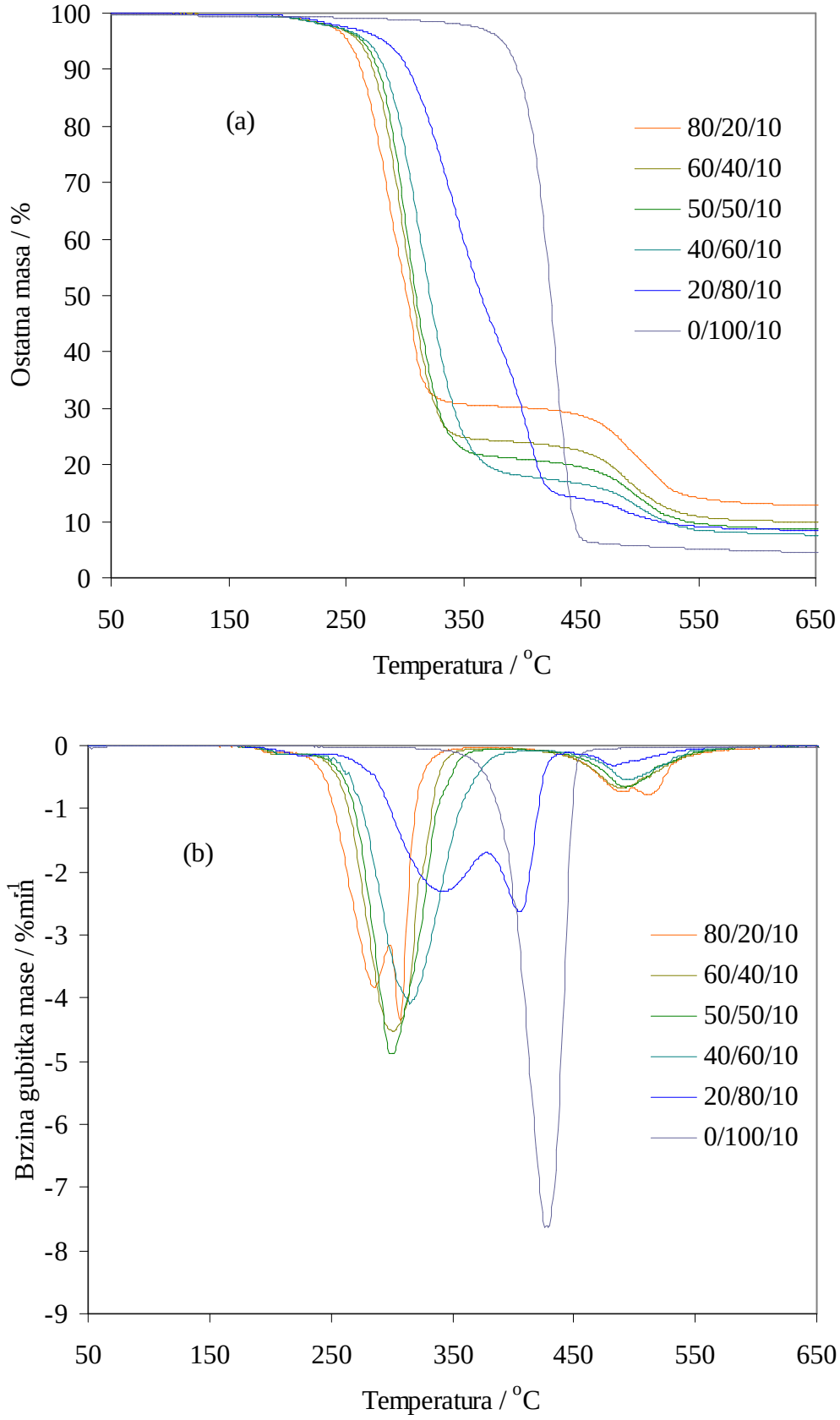
Slika 54. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3 različitog sastava u inertu pri brzini zagrijavanja 20 °Cmin^{-1}

Tablica 25. Karakteristične temperature procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVCPEO3 u inertu za sve brzine zagrijavanja

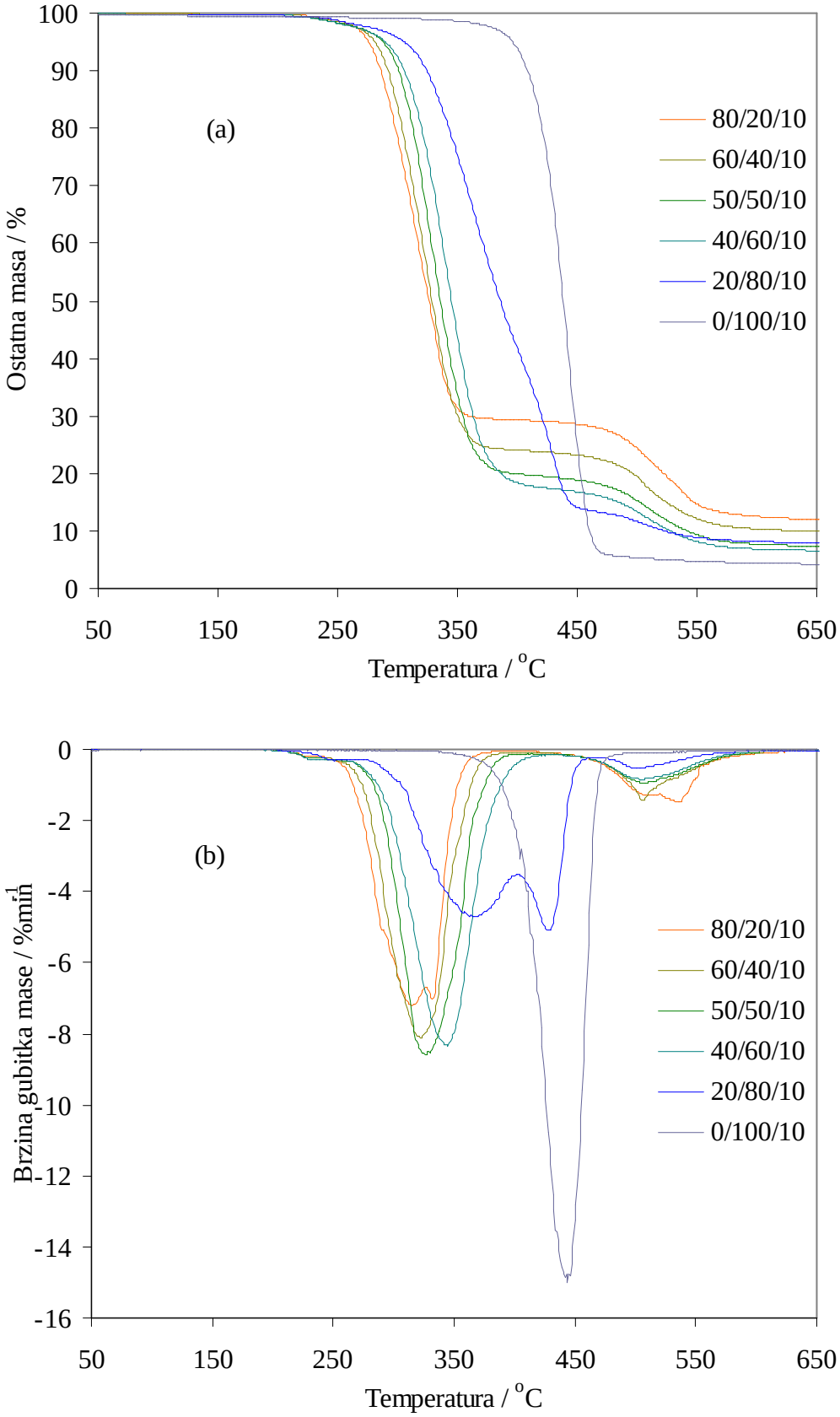
PVC/PEO3	β / $^{o}Cmin^{-1}$	$T_{5\%}$ / ^{o}C	T_{onset1} / ^{o}C	T_{max1} / ^{o}C	T_{onset2} / ^{o}C	T_{max2} / ^{o}C
100/0	**2,5**	266	280	291	422	453
	5	272	289	303	433	467
	10	284	298	318	447	480
	20	300	310	329	452	494
80/20	**2,5**	262	274	289	419	449
	5	273	284	302	430	468
	10	285	293	314	436	481
	20	299	304	325	446	492
60/40	**2,5**	267	273	300	418	452
	5	277	282	314	421	462
	10	290	295	322	428	465
	20	304	308	341	436	476
50/50	**2,5**	270	279	306	412	440
	5	278	287	316	417	445
	10	291	298	327	423	453
	20	306	315	344	436	472
40/60	**2,5**	271	284	315	417	443
	5	284	293	320	423	452
	10	297	306	332	430	459
	20	310	319	351	440	473
20/80	**2,5**	280	292	334	427	447
	5	287	306	348	428	451
	10	307	321	357	443	463
	20	319	331	372	456	477
0/100	**2,5**	360	370	390	-	-
	5	368	377	398	-	-
	10	379	387	410	-	-
	20	392	396	421	-	-

Tablica 26. Ostale značajke procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVCPEO3 u inertu za sve brzine zagrijavanja

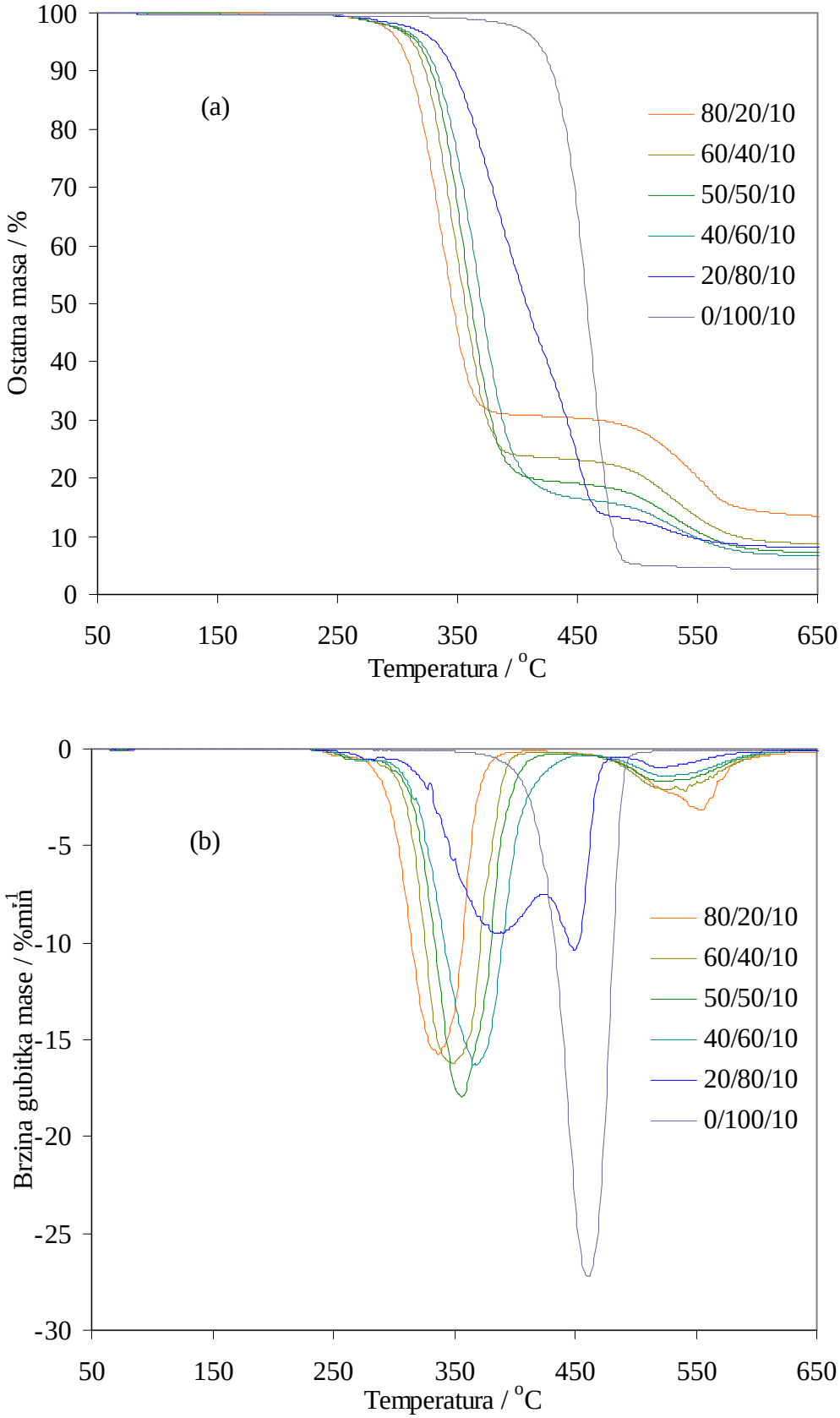
PVC/PEO3	β / $^{o}Cmin^{-1}$	R_{max1} / $\%min^{-1}$	Δm_1 / %	m_{f1} / %	R_{max2} / $\%min^{-1}$	Δm_2 / %	m_{f2} / %
100/0	**2,5**	5,5	60,5	39,5	0,8	22,1	17,5
	5	12,2	61,2	38,8	2,1	21,9	16,8
	10	17,3	61,2	38,8	4,0	22,1	16,7
	20	25,6	60,4	39,7	6,5	23,3	16,4
80/20	**2,5**	5,3	67,1	32,9	0,7	17,7	15,2
	5	12,2	67,0	33,0	1,4	17,8	15,2
	10	18,9	66,3	33,8	2,8	18,7	15,0
	20	30,0	66,5	33,5	5,1	18,8	14,8
60/40	**2,5**	4,0	74,3	25,7	0,7	16,3	9,4
	5	7,7	74,6	25,4	1,4	16,9	8,6
	10	16,3	74,1	26,0	2,4	16,7	9,3
	20	27,5	74,5	25,5	4,4	16,3	9,2
50/50	**2,5**	3,8	78,5	21,5	0,5	13,7	7,8
	5	8,0	78,6	21,4	1,0	13,8	7,6
	10	16,1	78,1	21,9	1,9	13,9	8,0
	20	28,9	79,2	20,8	3,2	13,3	7,5
40/60	**2,5**	4,6	81,7	18,3	0,4	10,8	7,5
	5	8,2	81,7	18,3	0,5	11,3	7,0
	10	16,7	82,0	18,0	1,5	11,4	6,7
	20	28,1	82,2	17,8	2,8	10,8	7,0
20/80	**2,5**	2,7	85,7	14,3	0,3	6,0	8,2
	5	5,3	85,7	14,3	0,5	6,1	8,2
	10	11,7	85,4	14,6	1,0	6,3	8,3
	20	22,0	86,5	13,5	1,6	5,5	7,9
0/100	**2,5**	6,9	94,5	5,5	-	-	-
	5	13,7	94,9	5,1	-	-	-
	10	25,6	95,6	4,4	-	-	-
	20	41,9	95,5	4,5	-	-	-



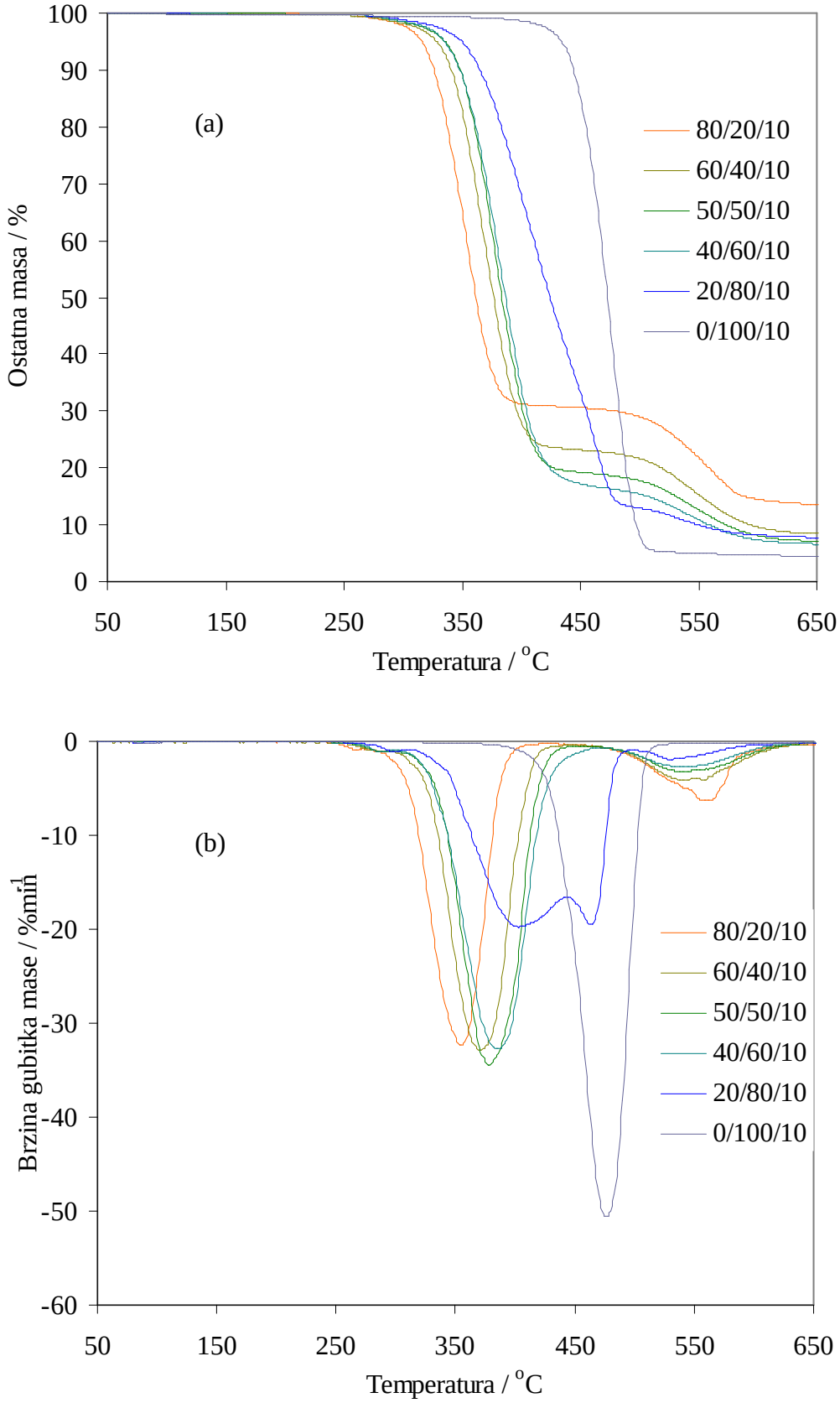
Slika 55. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1/PEG različitog sastava u inertu pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1}



Slika 56. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1/PEG različitog sastava u inertu pri brzini zagrijavanja 5 °Cmin^{-1}



Slika 57. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1/PEG različitog sastava u inertu pri brzini zagrijavanja 10 °Cmin^{-1}



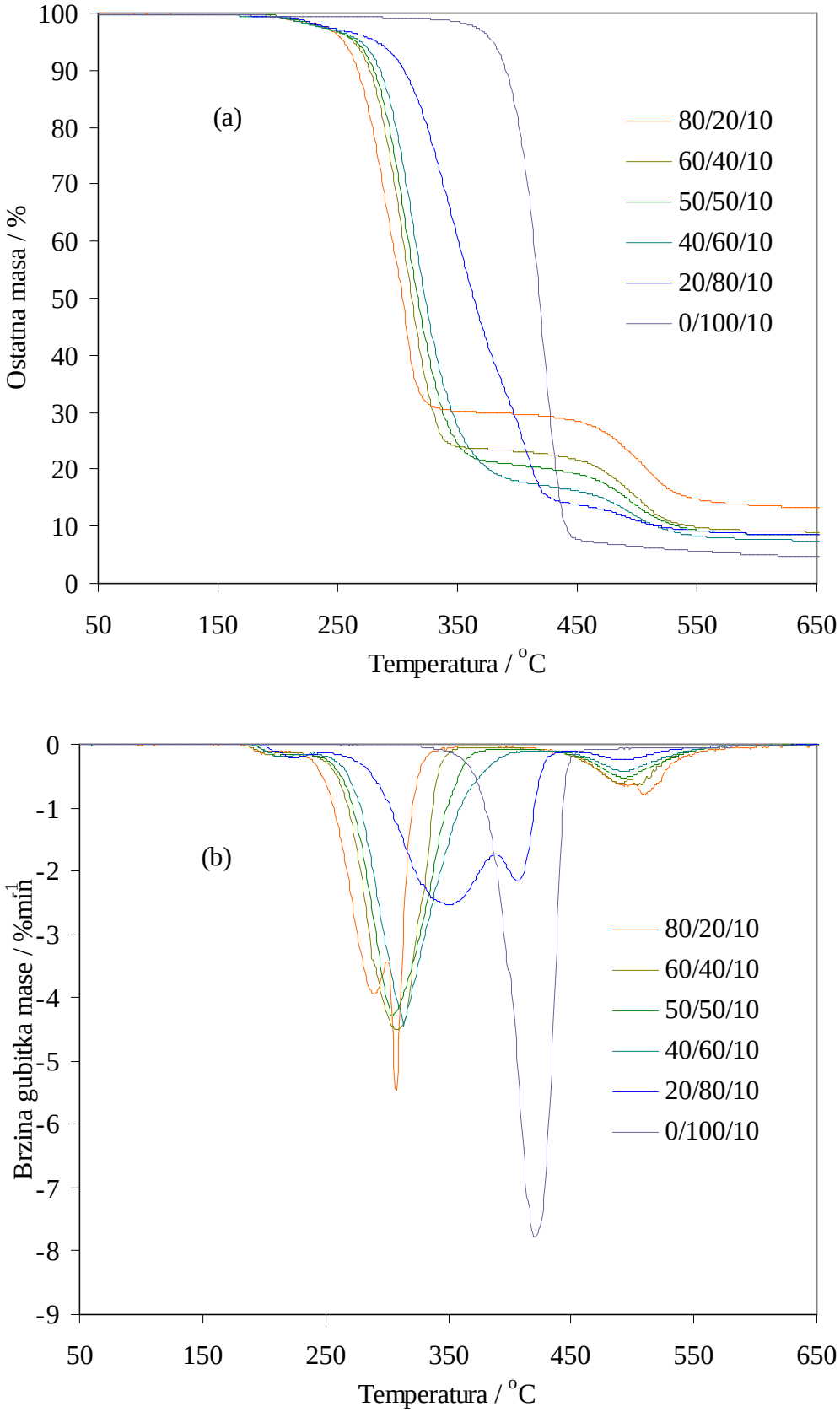
Slika 58. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1/PEG različitog sastava u inertu pri brzini zagrijavanja 20 °Cmin^{-1}

Tablica 27. Karakteristične temperature procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVCPEO1/PEG u inertu za sve brzine zagrijavanja

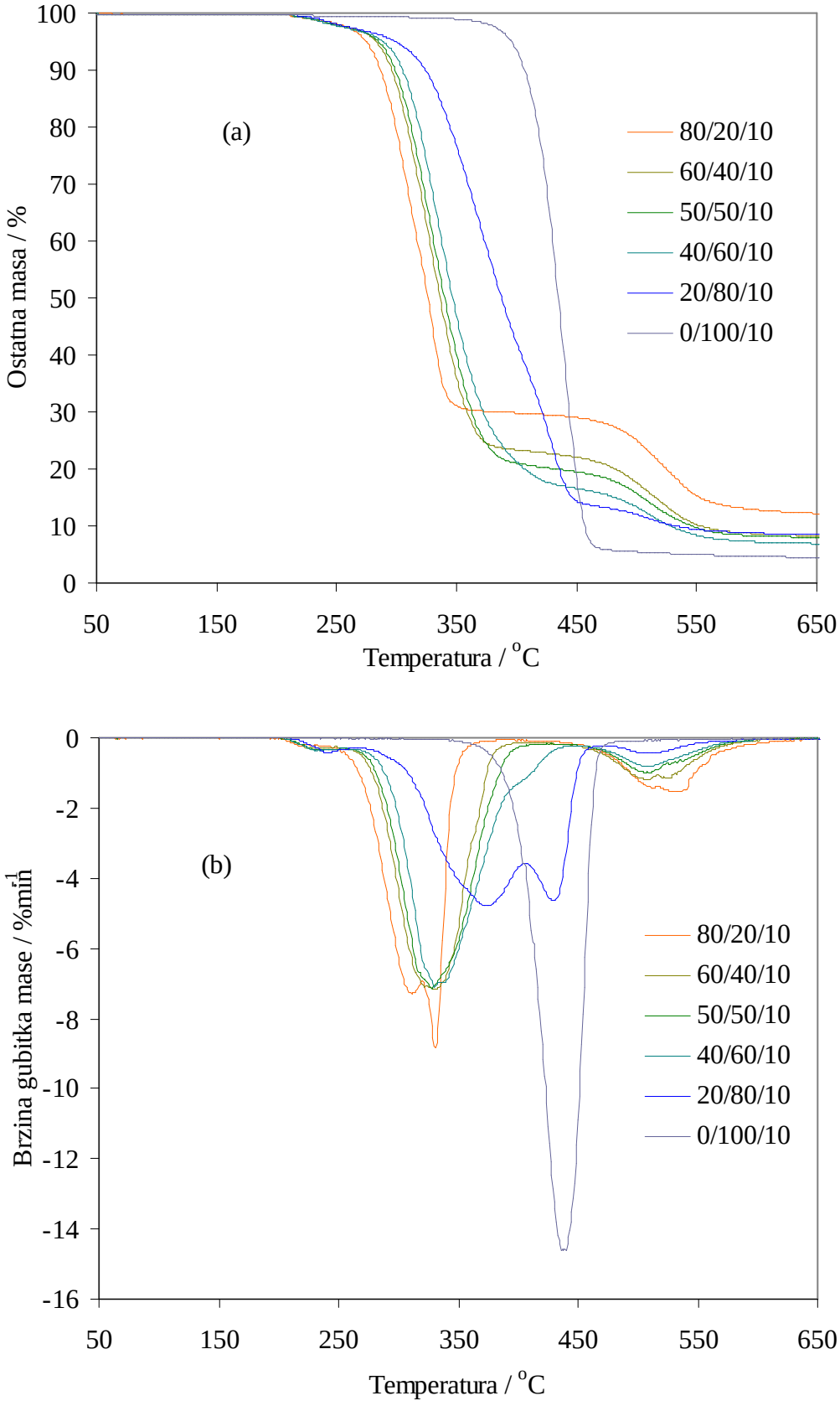
PVC/PEO1/PEG	β / $^{o}Cmin^{-1}$	$T_{5\%}$ / ^{o}C	T_{onset1} / ^{o}C	T_{max1} / ^{o}C	T_{onset2} / ^{o}C	T_{max2} / ^{o}C
80/20/10	**2,5**	251	252	278	414	452
	5	269	270	301	429	476
	10	288	290	316	446	487
	20	301	304	329	451	490
60/40/10	**2,5**	258	264	291	411	441
	5	274	278	307	432	454
	10	296	300	325	434	472
	20	311	316	344	450	485
50/50/10	**2,5**	261	270	291	415	446
	5	279	285	310	422	454
	10	300	307	331	435	467
	20	316	324	352	447	485
40/60/10	**2,5**	264	272	301	418	447
	5	281	291	323	425	454
	10	301	310	341	439	468
	20	316	324	355	448	482
20/80/10	**2,5**	275	279	323	415	438
	5	293	299	342	433	450
	10	312	315	357	447	465
	20	328	333	374	459	478
0/100/10	**2,5**	353	367	388	-	-
	5	366	378	403	-	-
	10	380	393	415	-	-
	20	395	402	427	-	-

Tablica 28. Ostale značajke procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVCPEO1/PEG u inertu za sve brzine zagrijavanja

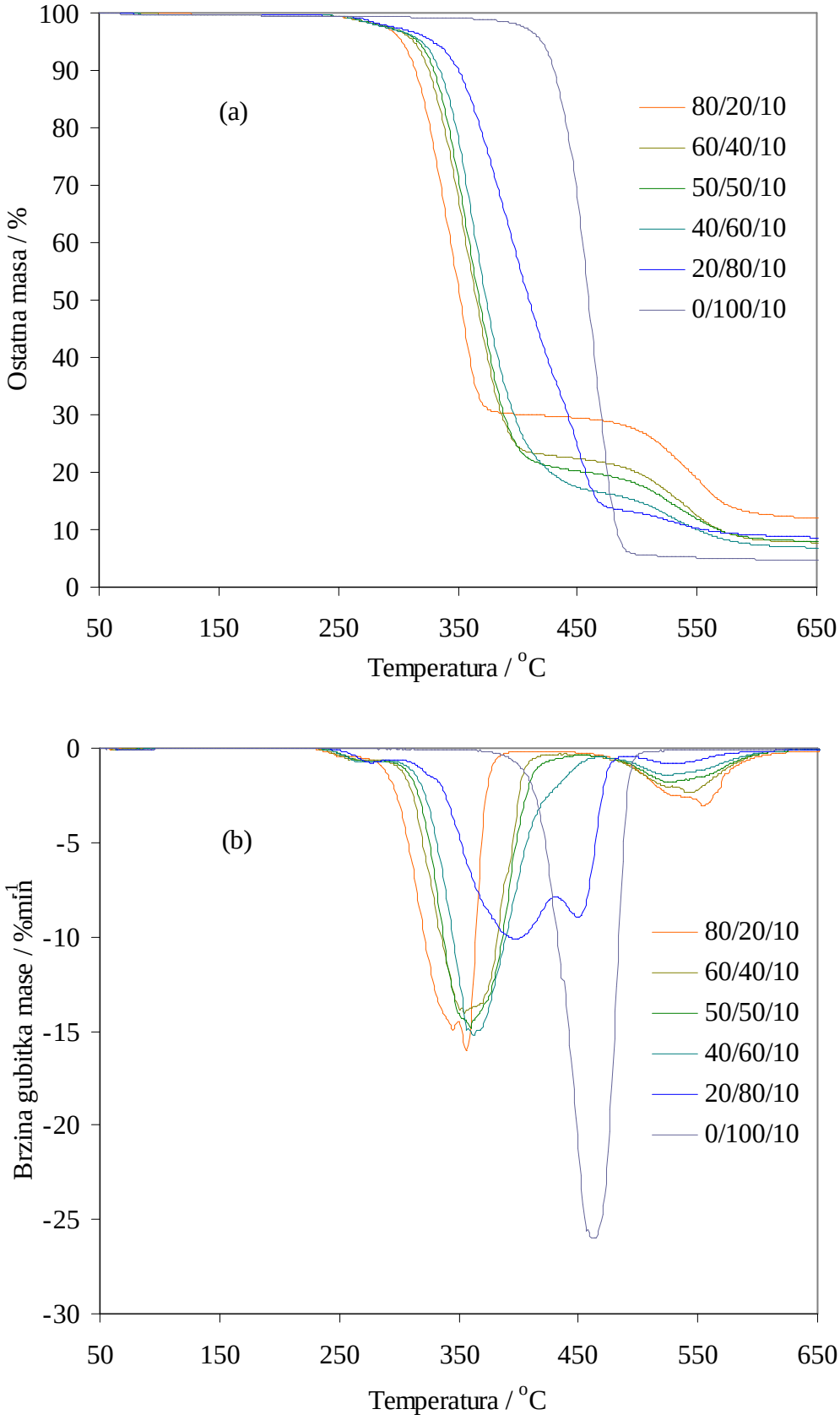
PVC/PEO1/PEG	β / $^{o}Cmin^{-1}$	R_{max1} / $\%min^{-1}$	Δm_1 / %	m_{f1} / %	R_{max2} / $\%min^{-1}$	Δm_2 / %	m_{f2} / %
80/20/10	**2,5**	3,6	69,6	30,4	0,7	18,0	12,4
	5	7,1	70,8	29,2	1,4	17,6	11,6
	10	15,3	69,3	30,7	2,9	17,7	13,0
	20	28,2	69,2	30,8	5,3	17,8	13,0
60/40/10	**2,5**	4,4	75,8	24,2	0,6	14,6	9,6
	5	8,0	76,1	23,9	1,3	14,4	9,5
	10	16,0	76,5	23,5	2,1	15,1	8,4
	20	29,7	76,8	23,2	3,9	15,2	8,0
50/50/10	**2,5**	4,6	78,9	21,1	0,6	12,9	8,3
	5	8,5	80,3	19,7	0,9	12,7	7,0
	10	17,3	80,8	19,2	1,6	12,5	6,8
	20	30,9	81,0	19,0	3,1	12,4	6,7
40/60/10	**2,5**	3,9	84,4	17,6	0,5	10,2	7,3
	5	8,2	82,7	17,3	0,8	11,0	6,3
	10	15,8	83,7	16,3	1,4	10,1	6,2
	20	29,8	83,6	16,4	2,6	10,1	6,2
20/80/10	**2,5**	2,3	85,9	14,1	0,3	6,0	8,1
	5	4,7	86,7	13,3	0,5	5,7	7,6
	10	9,4	86,9	13,1	0,9	5,5	7,6
	20	19,0	87,3	12,7	1,7	5,4	7,3
0/100/10	**2,5**	7,0	96,5	3,4	-	-	-
	5	14,6	96,0	4,0	-	-	-
	10	26,0	96,0	4,0	-	-	-
	20	42,0	95,9	4,1	-	-	-



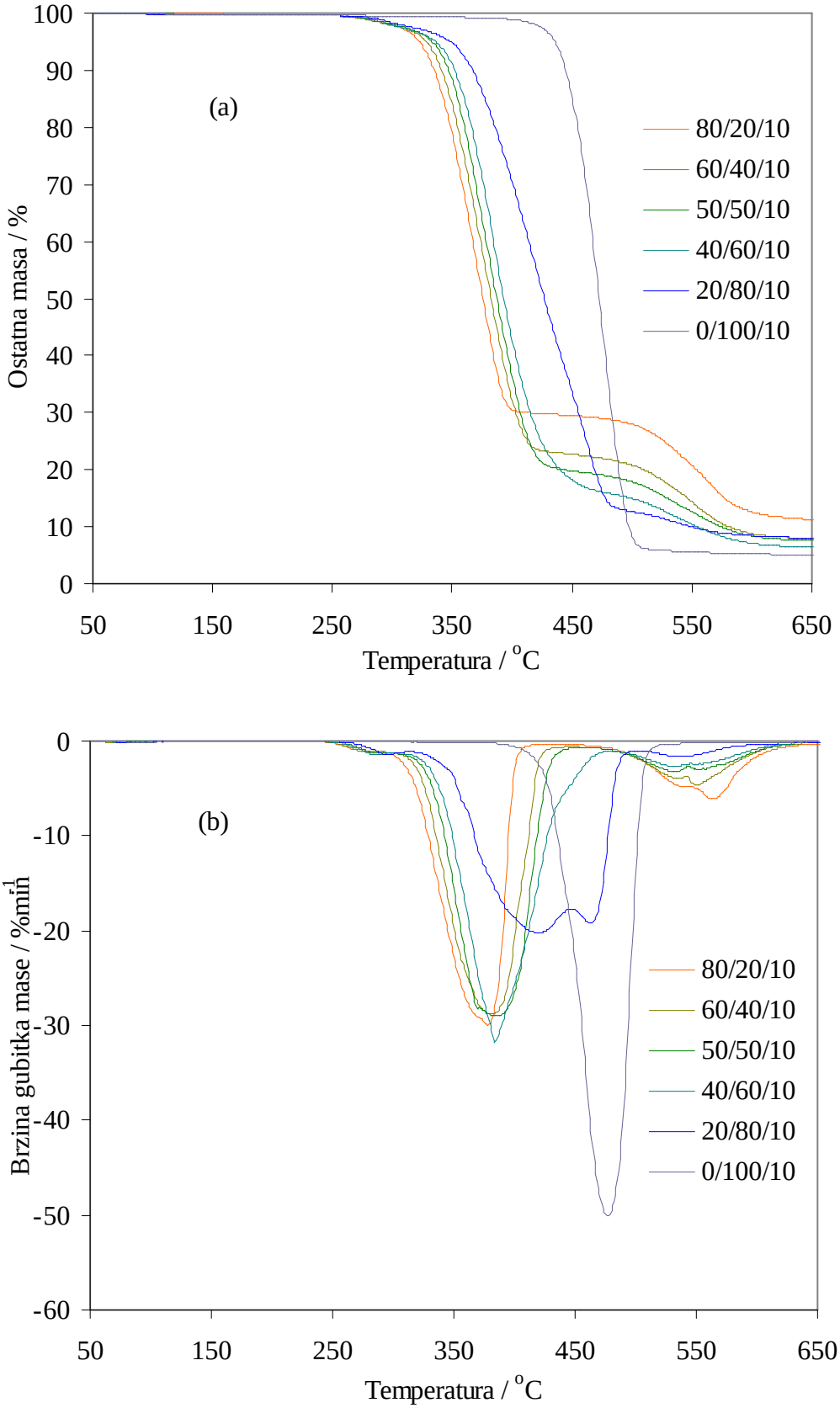
Slika 59. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3/PEG različitog sastava u inertu pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1}



Slika 60. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3/PEG različitog sastava u inertu pri brzini zagrijavanja 5 °Cmin^{-1}



Slika 61. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3/PEG različitog sastava u inertu pri brzini zagrijavanja 10 °Cmin^{-1}



Slika 62. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3/PEG različitog sastava u inertu pri brzini zagrijavanja 20 °Cmin^{-1}

Tablica 29. Karakteristične temperature procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVCPEO3/PEG u inertu za sve brzine zagrijavanja

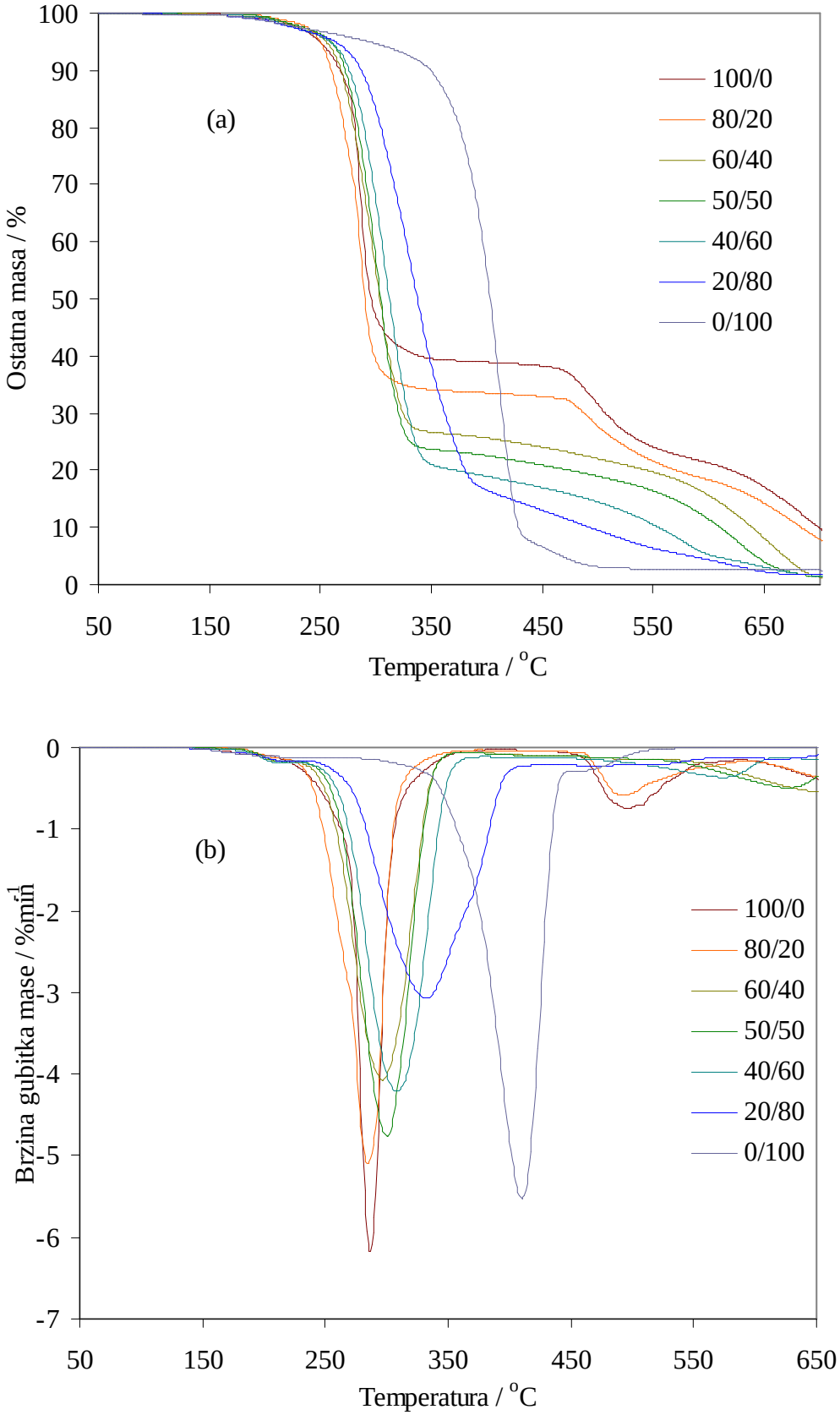
PVC/PEO3/PEG	β / $^{o}Cmin^{-1}$	$T_{5\%}$ / ^{o}C	T_{onset1} / ^{o}C	T_{max1} / ^{o}C	T_{onset2} / ^{o}C	T_{max2} / ^{o}C
80/20/10	**2,5**	254	258	291	417	455
	5	268	272	297	431	474
	10	289	294	326	443	488
	20	306	310	342	451	492
60/40/10	**2,5**	260	268	295	410	447
	5	275	282	312	423	454
	10	297	303	333	438	480
	20	311	315	349	444	485
50/50/10	**2,5**	262	270	295	411	445
	5	277	282	311	423	455
	10	299	305	333	436	468
	20	314	321	354	443	481
40/60/10	**2,5**	265	273	300	415	444
	5	279	287	315	425	454
	10	302	310	338	439	466
	20	316	325	357	448	479
20/80/10	**2,5**	275	288	329	417	443
	5	287	300	346	435	454
	10	309	318	364	449	469
	20	326	334	383	458	477
0/100/10	**2,5**	353	364	386	-	-
	5	365	377	399	-	-
	10	382	391	416	-	-
	20	396	404	427	-	-

Tablica 30. Ostale značajke procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVCPEO3/PEG u inertu za sve brzine zagrijavanja

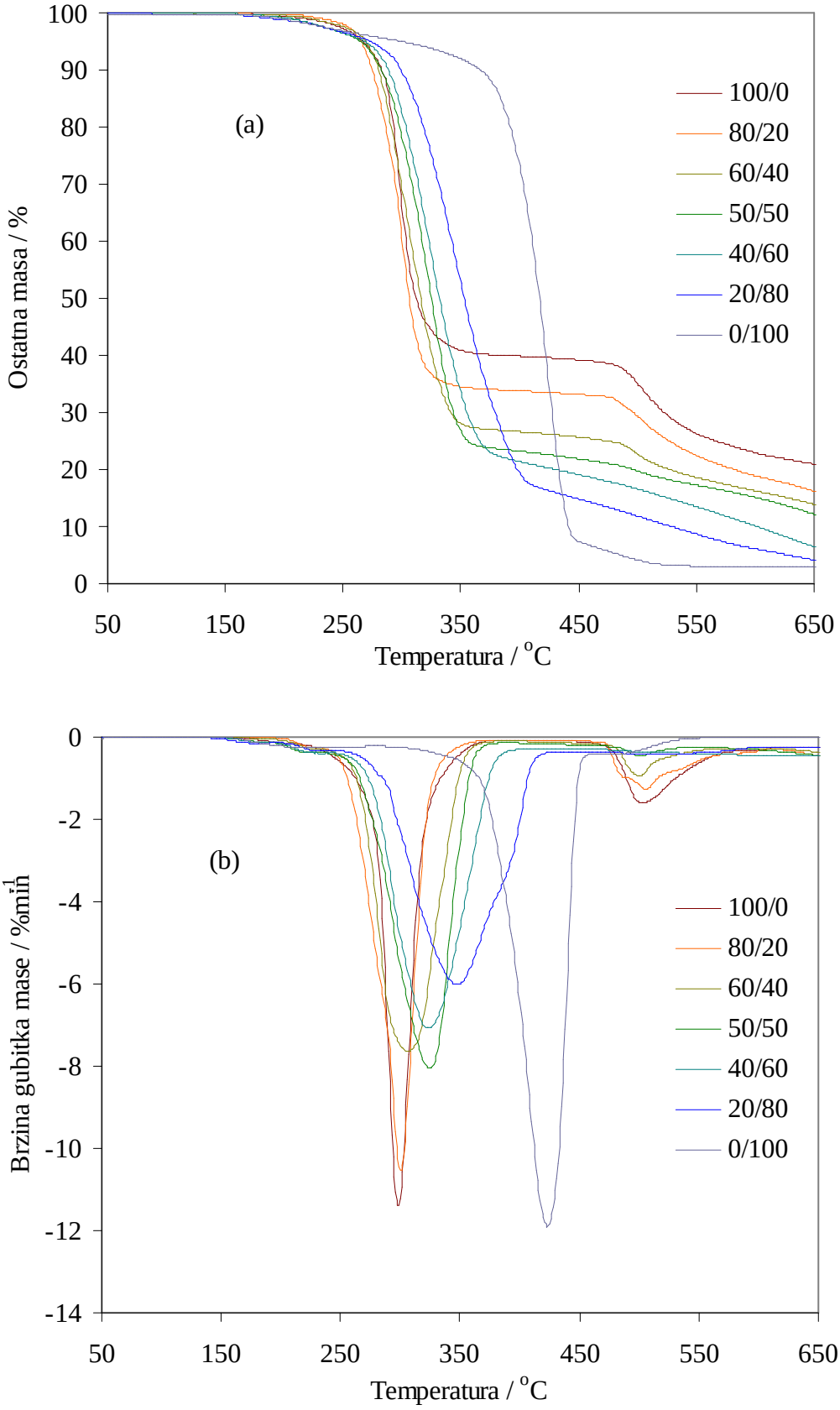
PVC/PEO3/PEG	β / $^{o}Cmin^{-1}$	R_{max1} / $\%min^{-1}$	Δm_1 / %	m_{f1} / %	R_{max2} / $\%min^{-1}$	Δm_2 / %	m_{f2} / %
80/20/10	**2,5**	4,1	70,0	30,0	0,7	17,1	12,9
	5	7,2	70,2	29,8	1,5	18,0	11,8
	10	15,0	70,2	29,8	2,8	18,5	11,3
	20	27,3	70,4	29,6	5,3	19,0	10,7
60/40/10	**2,5**	4,4	76,5	23,5	0,6	14,9	8,7
	5	7,1	76,8	23,2	1,2	15,1	8,0
	10	13,8	77,4	22,7	2,2	15,3	7,3
	20	26,9	77,3	22,7	4,0	15,3	7,5
50/50/10	**2,5**	4,1	79,2	20,8	0,5	12,6	8,2
	5	7,0	79,8	20,2	1,0	12,4	7,8
	10	14,3	79,8	20,2	1,7	12,7	7,5
	20	27,8	80,5	19,5	3,0	12,3	7,2
40/60/10	**2,5**	4,0	82,9	17,1	0,4	9,8	7,2
	5	7,0	83,4	16,6	0,8	10,0	6,7
	10	14,8	85,5	16,5	1,4	10,2	6,3
	20	27,2	84,3	15,7	2,5	9,7	6,0
20/80/10	**2,5**	2,5	86,2	13,8	0,2	5,7	8,2
	5	4,8	86,6	13,4	0,4	5,2	8,2
	10	10,0	86,7	13,3	0,8	5,1	8,2
	20	19,6	87,7	12,3	1,5	4,7	7,6
0/100/10	**2,5**	7,2	95,8	4,2	-	-	-
	5	14,4	95,9	4,1	-	-	-
	10	25,1	95,7	4,3	-	-	-
	20	42,0	95,3	4,7	-	-	-

4.2.2.4. Dinamička termogravimetrijska razgradnja u zraku

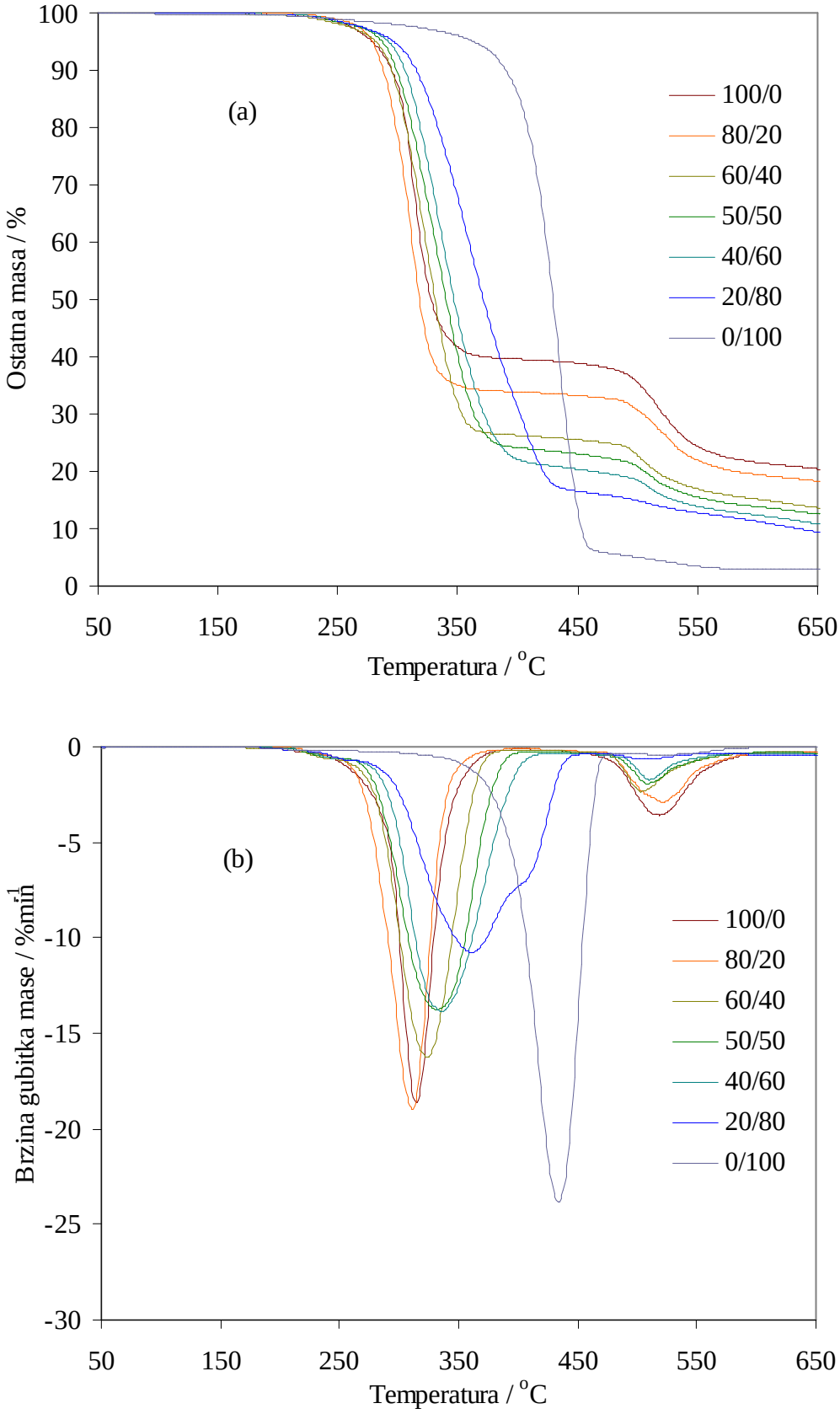
TG i DTG krivulje dinamičke TG razgradnje istraživanih mješavina PVC/PEO i PVC/PEO/PEG različitog sastava snimljene su u zraku za svaku pojedinu brzinu zagrijavanja (2,5; 5; 10; 20 $^{o}Cmin^{-1}$) i prikazane na slikama 63-78. Karakteristike krivulja prikazane su u tablicama 31-38.



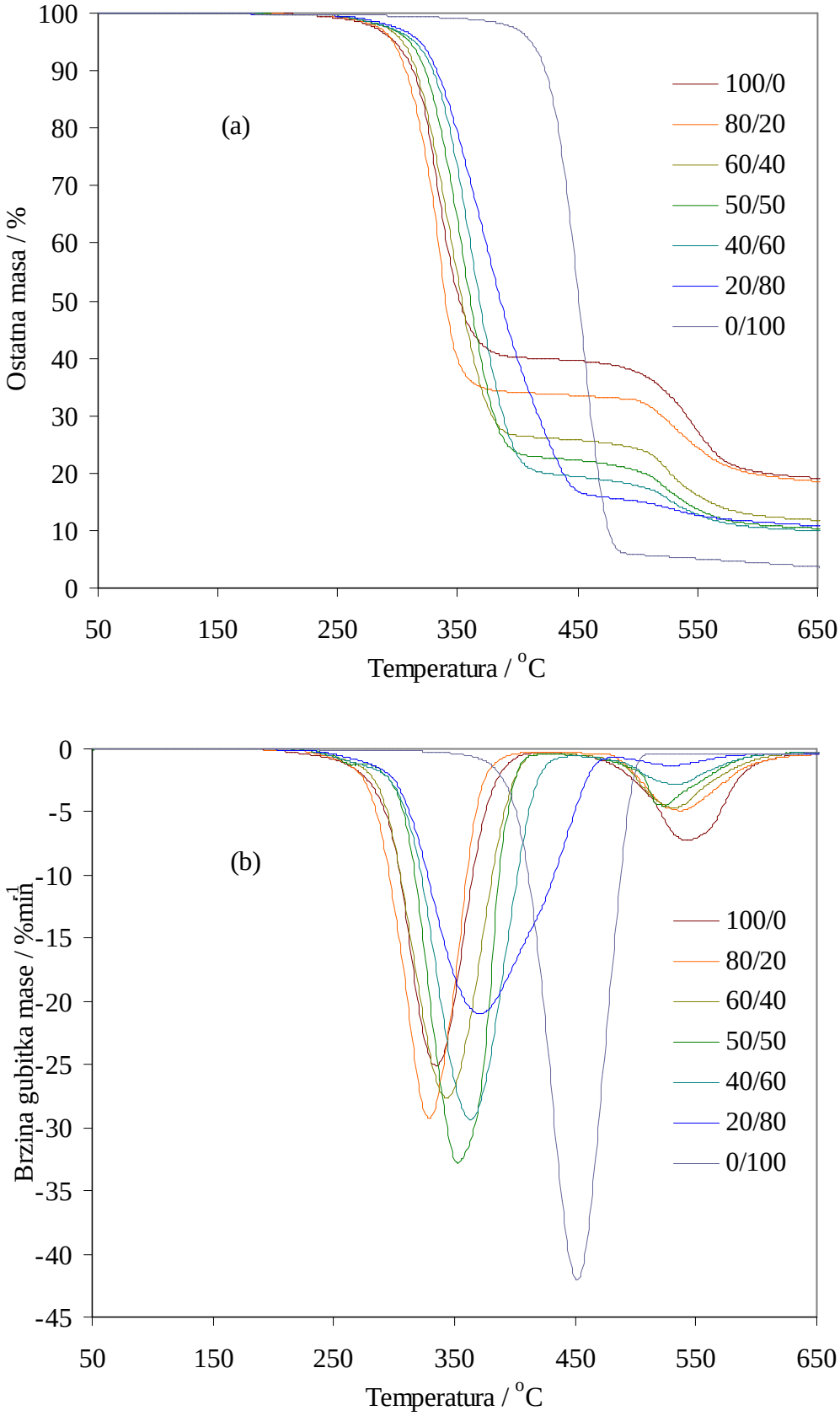
Slika 63. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1 različitog sastava u zraku pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1}



Slika 64. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1 različitog sastava u zraku pri brzini zagrijavanja 5 °Cmin^{-1}



Slika 65. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1 različitog sastava u zraku pri brzini zagrijavanja 10 °Cmin^{-1}



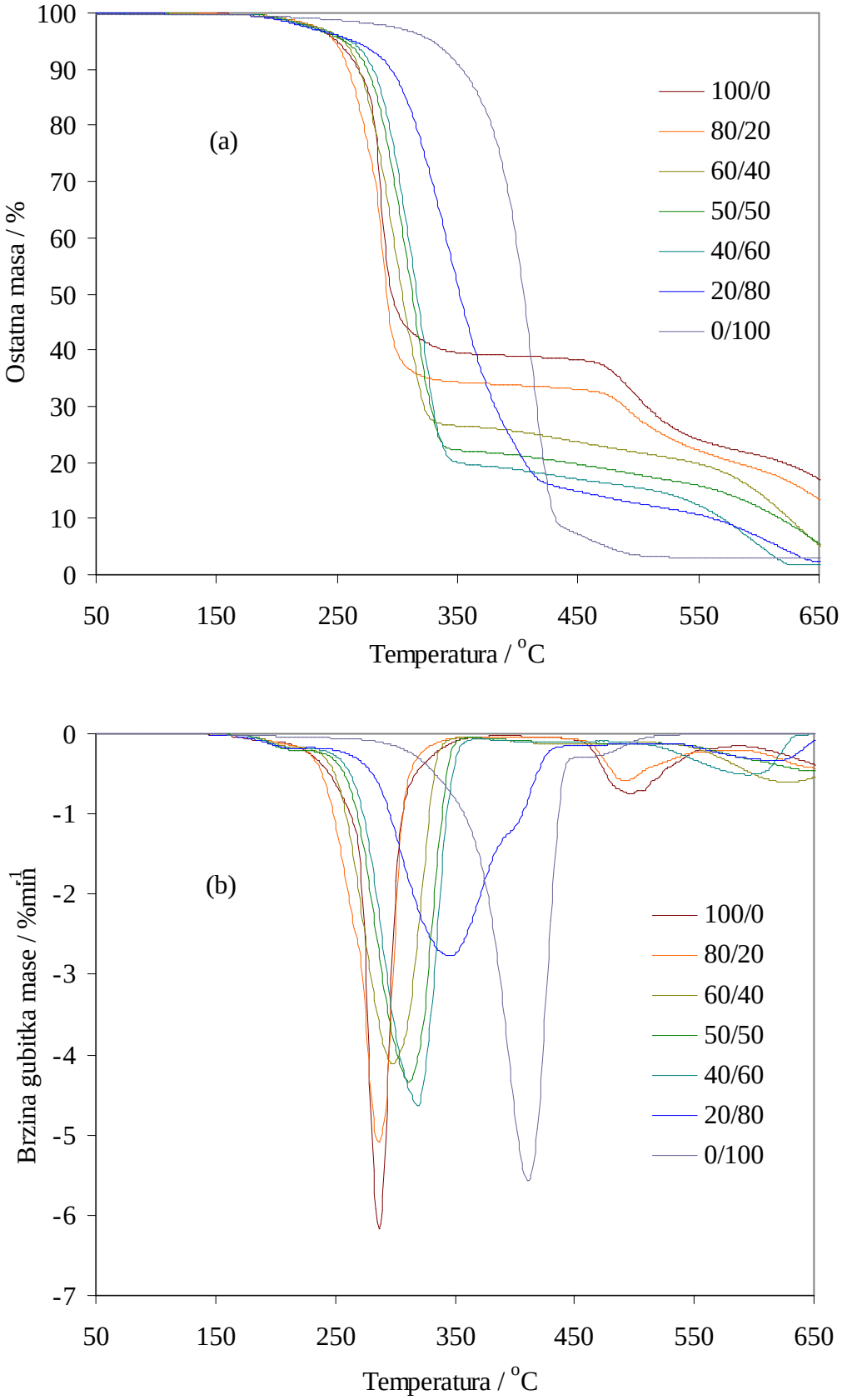
Slika 66. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1 različitog sastava u zraku pri brzini zagrijavanja 20 °Cmin^{-1}

Tablica 31. Karakteristične temperature procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVCPEO1 u zraku za sve brzine zagrijavanja

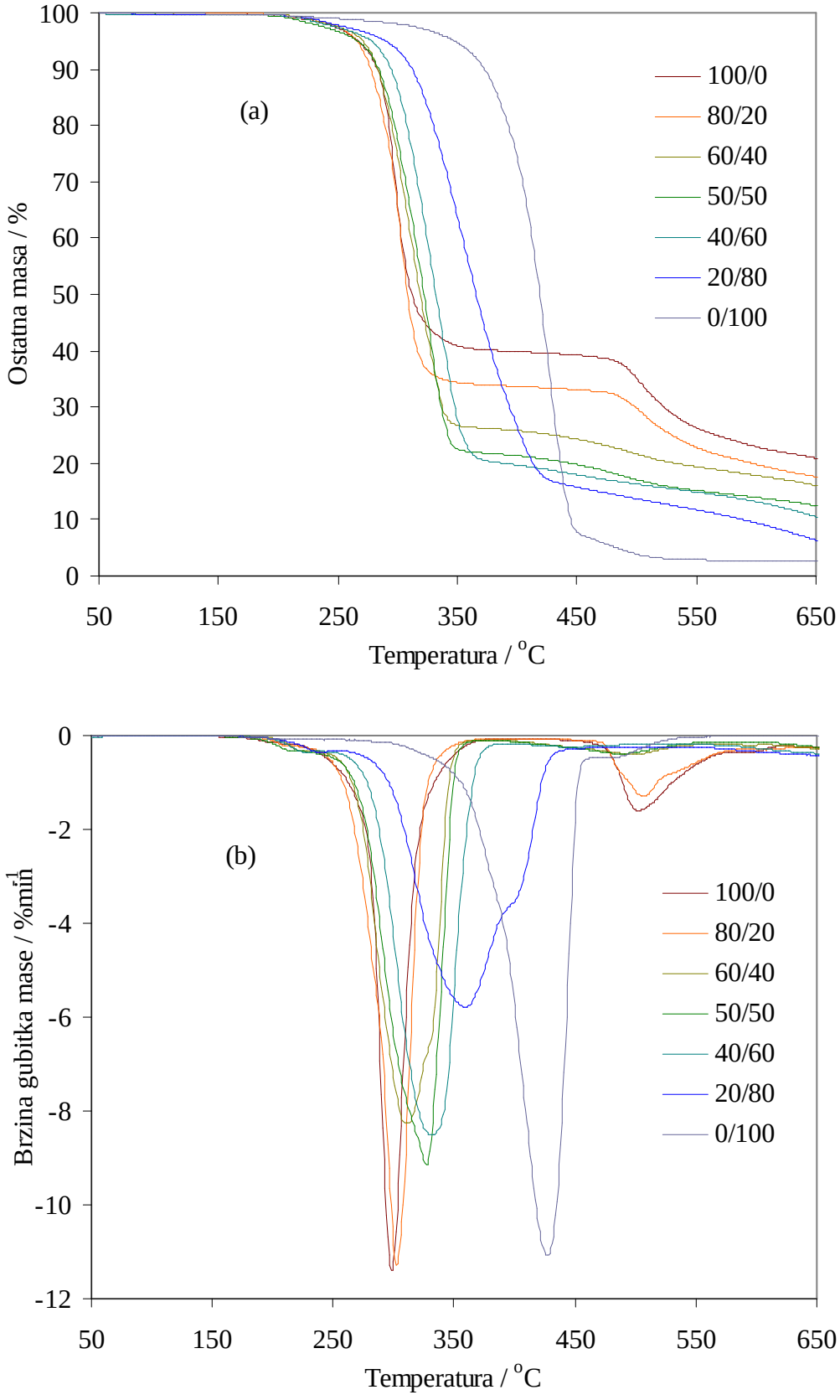
PVC/PEO1	β / °Cmin^{-1}	$T_{5\%}$ / °C	T_{onset1} / °C	T_{max1} / °C	T_{onset2} / °C	T_{max2} / °C
100/0	**2,5**	247	266	278	546	601
	5	262	273	288	433	450
	10	271	285	300	436	463
	20	286	294	315	454	482
80/20	**2,5**	248	257	275	543	594
	5	260	267	289	428	452
	10	271	277	297	439	466
	20	285	289	311	450	479
60/40	**2,5**	252	258	285	485	571
	5	264	266	294	428	448
	10	274	282	308	436	452
	20	291	294	322	450	473
50/50	**2,5**	255	264	288	469	550
	5	261	275	308	410	450
	10	278	283	313	434	455
	20	295	305	331	443	472
40/60	**2,5**	255	266	295	553	566
	5	262	276	306	412	463
	10	282	288	318	438	457
	20	299	308	338	448	475
20/80	**2,5**	258	275	313	414	544
	5	267	287	327	412	447
	10	286	294	337	435	454
	20	303	306	345	447	471
0/100	**2,5**	283	344	376	-	-
	5	288	361	387	-	-
	10	339	369	396	-	-
	20	377	387	409	-	-

Tablica 32. Ostale značajke procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVCPEO1 u zraku za sve brzine zagrijavanja

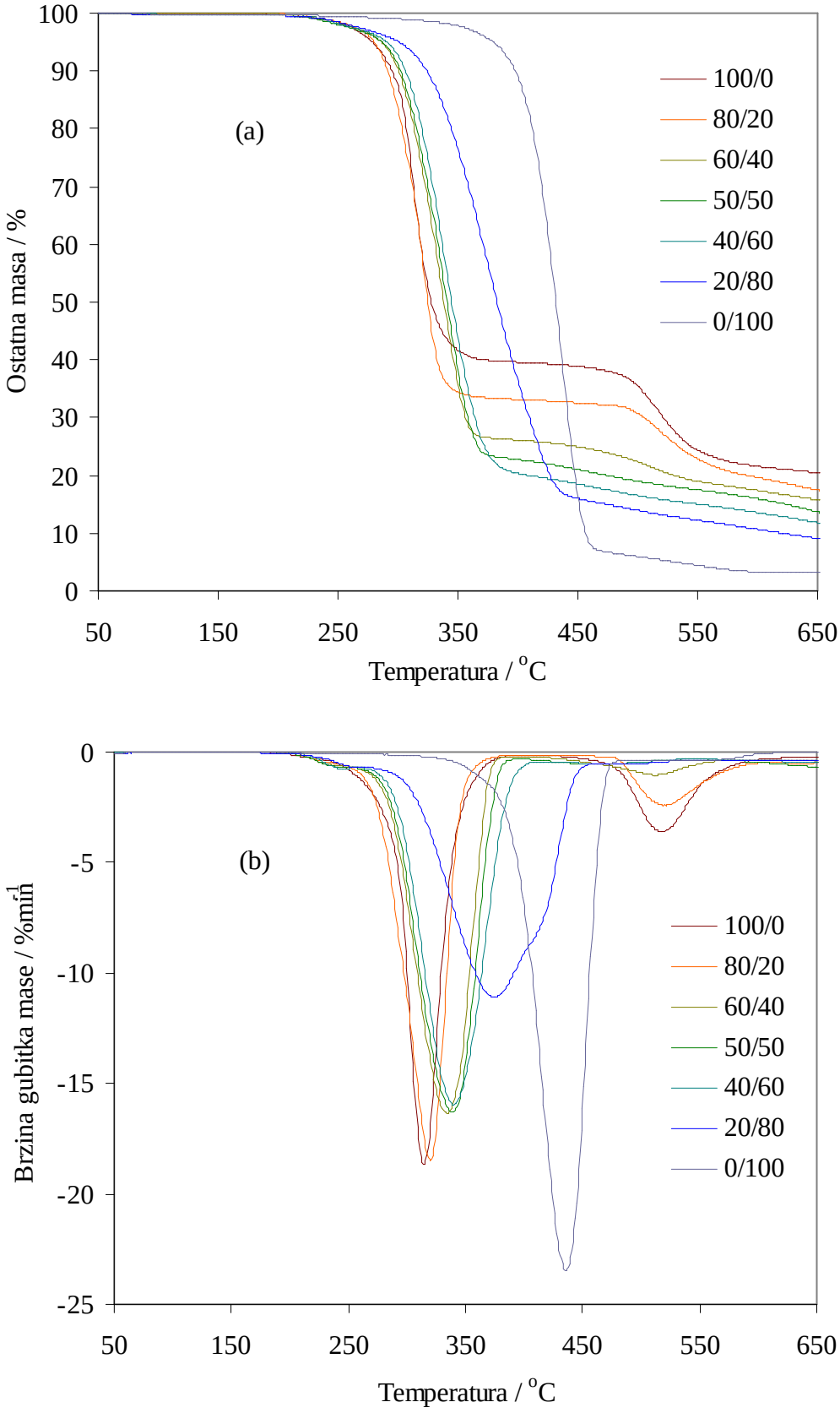
PVC/PEO1	β / $^{o}Cmin^{-1}$	R_{max1} / $\%min^{-1}$	Δm_1 / %	m_{f1} / %	R_{max2} / $\%min^{-1}$	Δm_2 / %	m_{f2} / %
100/0	**2,5**	5,5	61,1	38,9	0,5	36,0	2,9
	5	11,4	60,3	39,7	1,6	24,8	14,9
	10	18,6	60,5	39,5	4,0	21,9	17,5
	20	25,1	60,2	39,8	7,0	21,6	18,2
80/20	**2,5**	5,1	66,4	33,6	0,4	31,1	2,5
	5	10,5	66,3	33,7	1,3	27,5	6,2
	10	19,0	66,3	33,7	2,9	18,4	15,3
	20	29,3	66,3	33,7	4,9	17,3	16,3
60/40	**2,5**	4,1	73,6	26,4	0,5	25,3	1,1
	5	7,6	73,3	26,7	0,9	22,2	4,5
	10	16,3	73,9	26,1	2,3	15,1	11,0
	20	27,7	74,0	26,0	4,7	15,1	10,9
50/50	**2,5**	4,8	76,6	23,4	0,5	22,1	1,2
	5	8,1	76,5	23,5	0,4	19,9	3,5
	10	13,7	76,2	23,8	1,9	14,0	9,8
	20	29,4	77,6	22,4	3,7	13,0	9,5
40/60	**2,5**	4,2	80,2	19,8	0,1	18,4	1,4
	5	7,1	80,5	19,5	0,4	18,1	1,4
	10	13,8	79,3	20,7	1,7	13,1	7,6
	20	29,4	80,7	19,3	2,8	10,5	8,8
20/80	**2,5**	3,1	87,7	12,3	0,1	10,6	1,5
	5	6,0	84,9	15,1	0,4	13,2	1,8
	10	10,7	83,9	16,1	0,7	10,2	5,9
	20	21,0	84,5	15,6	1,3	6,6	9,0
0/100	**2,5**	5,5	97,6	2,4	-	-	-
	5	11,9	97,2	2,8	-	-	-
	10	23,9	97,3	2,7	-	-	-
	20	42,1	97,1	2,9	-	-	-



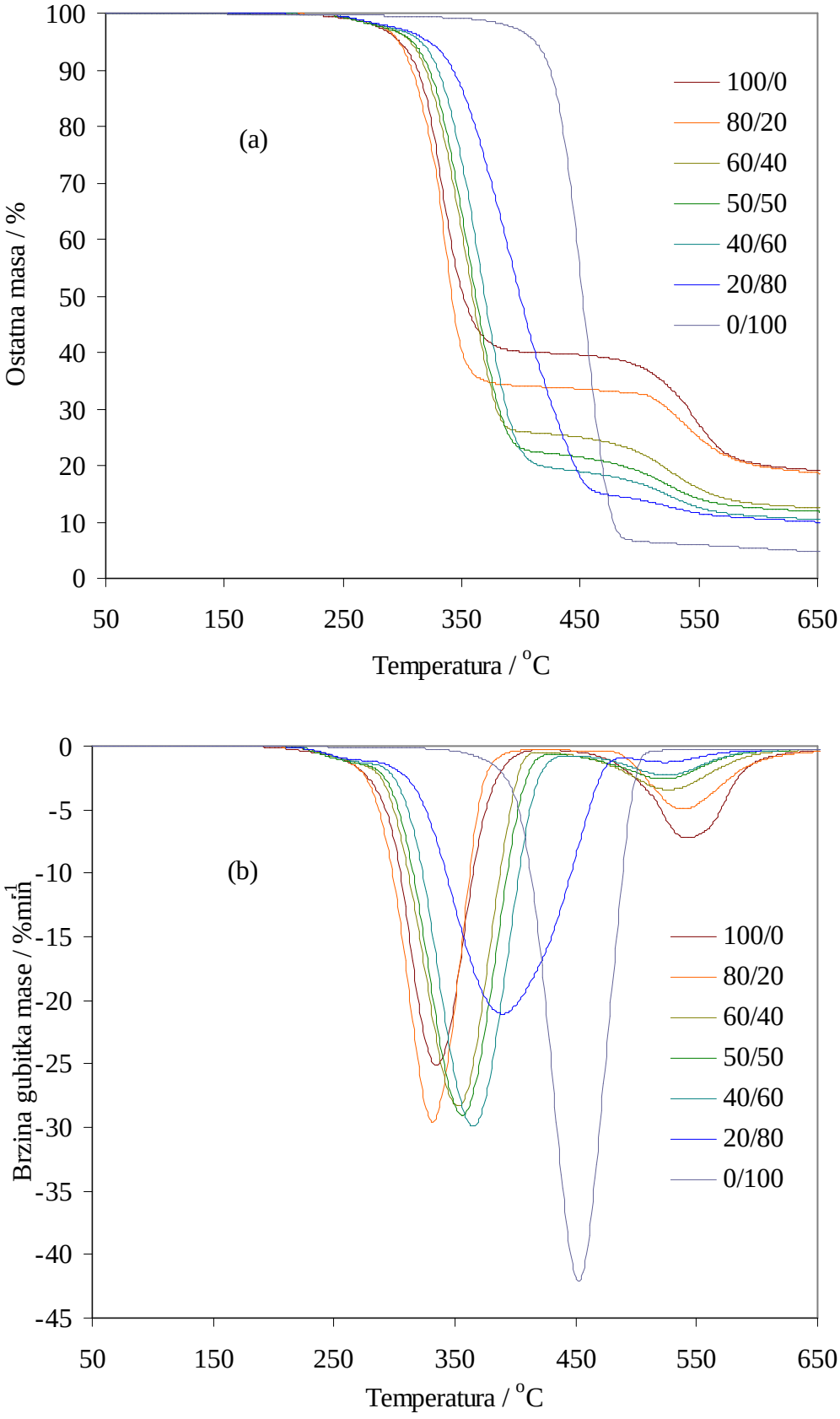
Slika 67. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3 različitog sastava u zraku pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1}



Slika 68. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3 različitog sastava u zraku pri brzini zagrijavanja 5 °Cmin^{-1}



Slika 69. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3 različitog sastava u zraku pri brzini zagrijavanja 10 °Cmin^{-1}



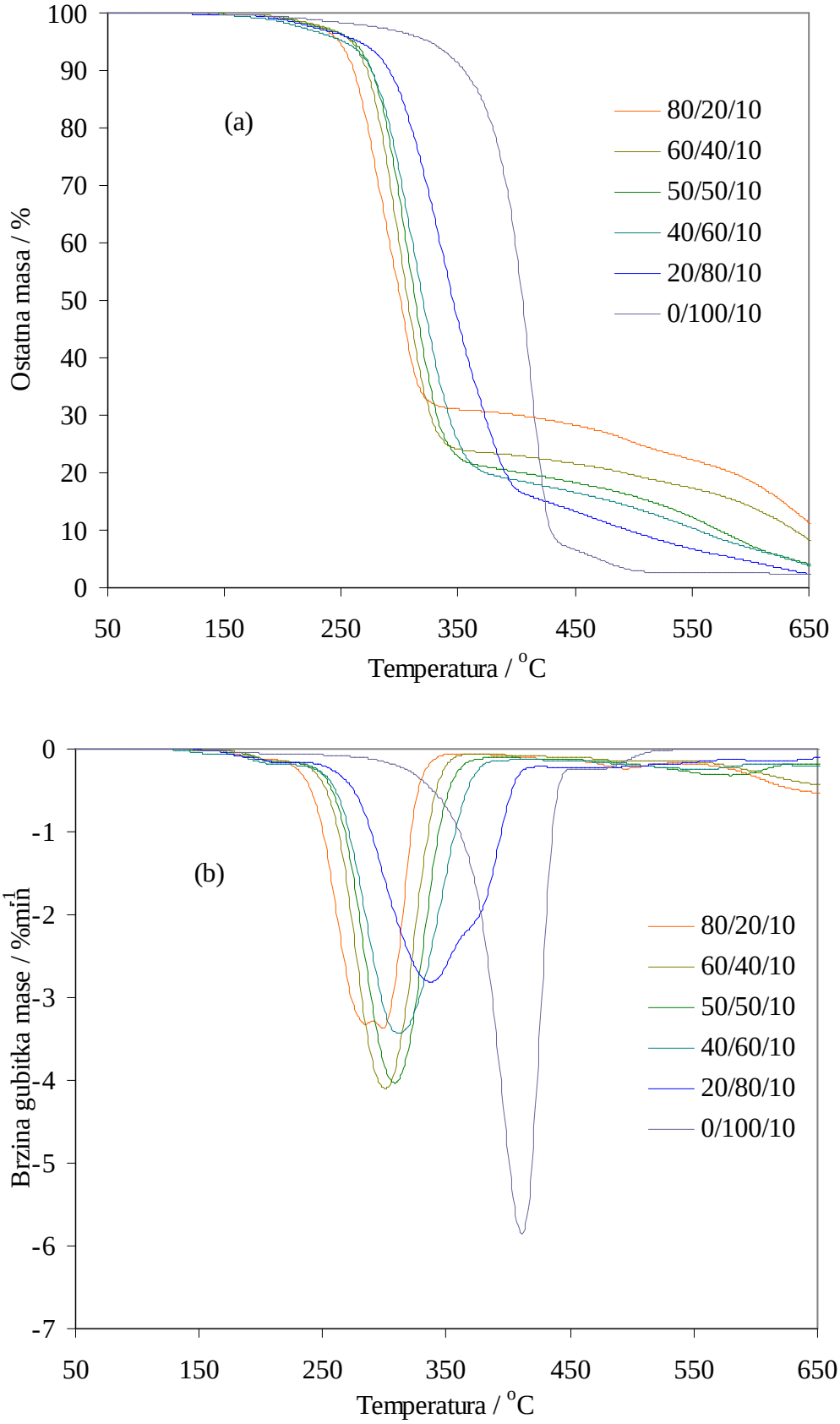
Slika 70. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3 različitog sastava u zraku pri brzini zagrijavanja 20 °Cmin^{-1}

Tablica 33. Ostale značajke procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3 u zraku za sve brzine zagrijavanja

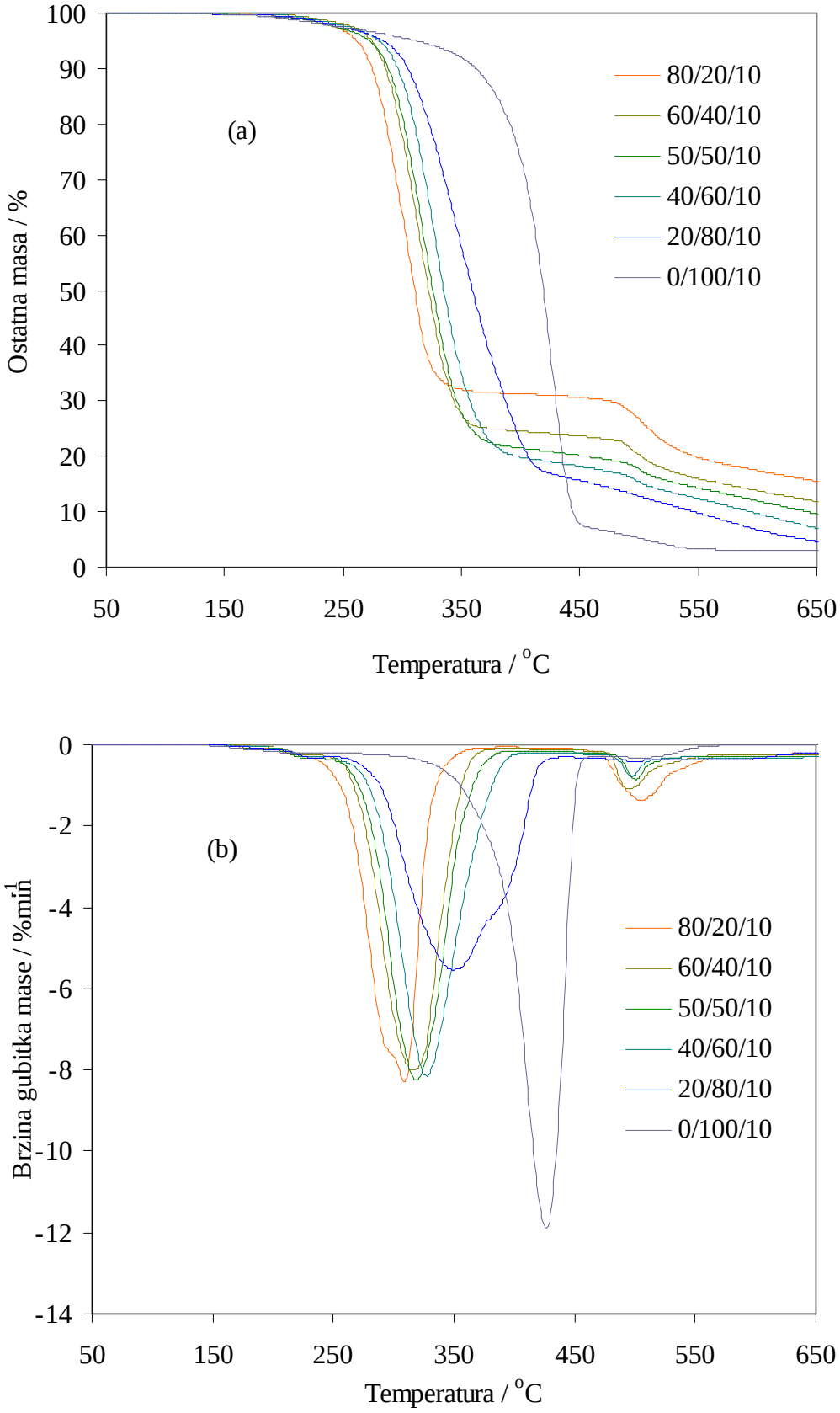
PVC/PEO3	β / $^{o}Cmin^{-1}$	$T_{5\%}$ / ^{o}C	T_{onset1} / ^{o}C	T_{max1} / ^{o}C	T_{onset2} / ^{o}C	T_{max2} / ^{o}C
100/0	**2,5**	247	266	278	546	601
	5	262	273	288	433	450
	10	271	285	300	436	463
	20	286	294	315	454	482
80/20	**2,5**	246	259	277	535	572
	5	261	272	290	434	454
	10	272	281	304	440	464
	20	286	292	314	453	480
60/40	**2,5**	252	260	286	479	551
	5	265	270	297	397	447
	10	277	287	316	421	458
	20	293	299	330	429	469
50/50	**2,5**	253	267	298	480	567
	5	262	277	311	395	440
	10	278	288	319	384	422
	20	294	302	333	430	467
40/60	**2,5**	256	271	303	456	525
	5	271	284	314	381	405
	10	281	291	320	389	422
	20	300	310	340	437	468
20/80	**2,5**	259	283	325	493	542
	5	280	295	335	483	579
	10	290	306	349	430	446
	20	305	317	359	445	466
0/100	**2,5**	310	346	377	-	-
	5	326	359	391	-	-
	10	352	370	397	-	-
	20	377	389	410	-	-

Tablica 34. Ostale značajke procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVCPEO3 u zraku za sve brzine zagrijavanja

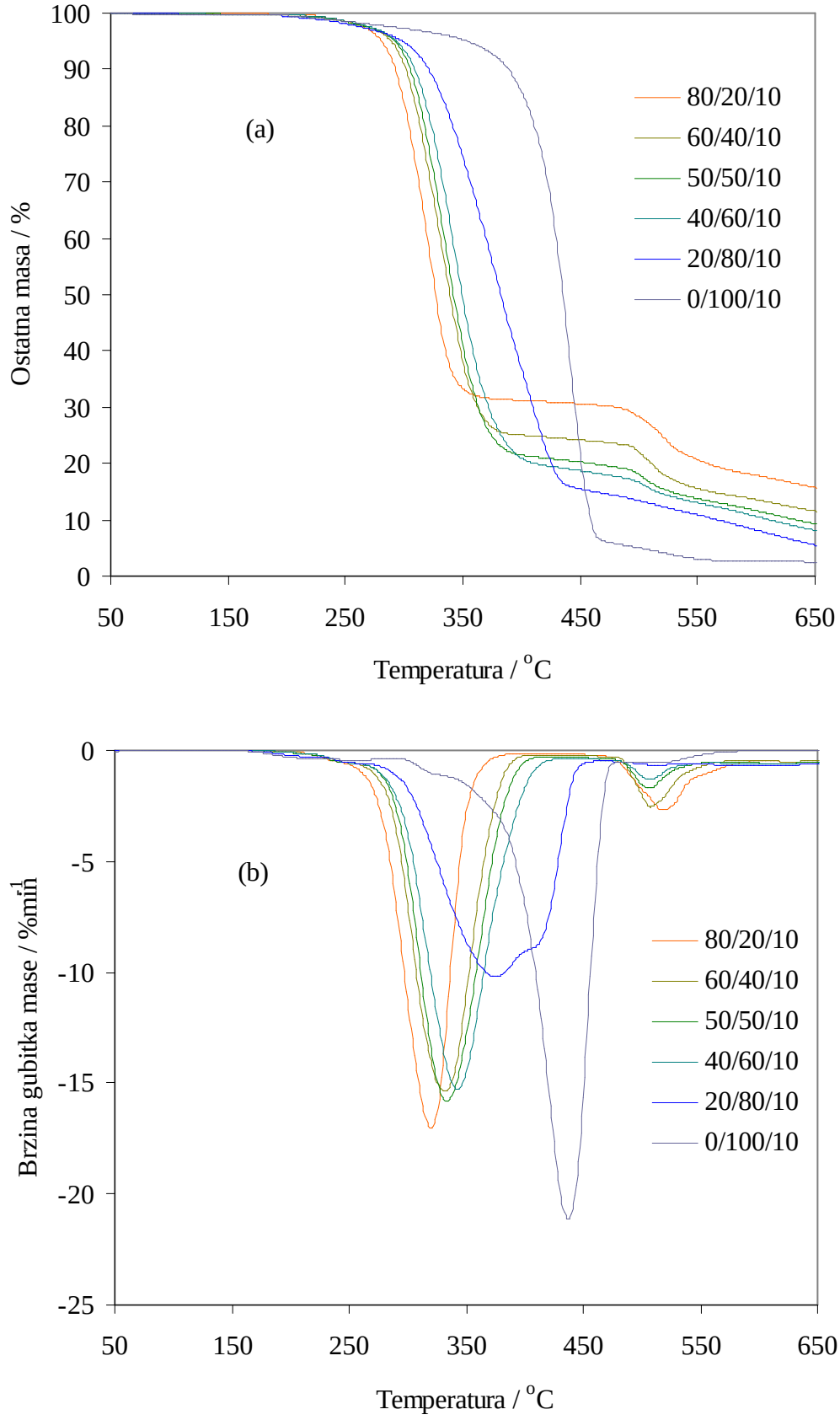
PVC/PEO3	β / $^{o}Cmin^{-1}$	R_{max1} / $\%min^{-1}$	Δm_1 / %	m_{f1} / %	R_{max2} / $\%min^{-1}$	Δm_2 / %	m_{f2} / %
100/0	**2,5**	5,53	61,1	38,9	0,5	36,0	2,9
	5	11,4	60,3	39,7	1,6	24,8	14,9
	10	18,6	60,5	39,5	4,0	21,9	17,5
	20	25,1	60,2	39,8	7,0	21,6	18,2
80/20	**2,5**	5,1	66,1	33,9	0,4	31,7	2,2
	5	11,3	66,5	33,5	1,3	22,5	11,0
	10	18,5	67,0	33,0	2,4	21,1	11,9
	20	29,6	66,3	33,7	5,0	17,0	16,7
60/40	**2,5**	4,1	73,6	26,4	0,6	25,2	1,2
	5	8,3	73,8	26,2	0,4	17,1	9,1
	10	16,3	73,8	26,2	1,0	15,3	10,8
	20	28,3	74,5	25,5	3,4	14,1	11,5
50/50	**2,5**	4,3	78,1	21,9	0,5	20,7	1,1
	5	9,2	78,2	21,8	0,4	15,0	6,8
	10	16,3	77,1	22,9	0,5	15,7	7,2
	20	29,0	78,1	21,9	2,6	11,3	10,7
40/60	**2,5**	4,7	80,5	19,4	0,5	17,9	1,5
	5	8,5	80,1	19,9	0,2	16,0	3,8
	10	16,0	80,2	19,8	0,5	12,0	7,7
	20	29,9	81,0	19,0	2,3	9,8	9,2
20/80	**2,5**	2,8	88,2	11,8	0,3	10,0	1,8
	5	5,8	86,4	13,6	0,4	11,5	2,0
	10	11,1	84,8	15,2	0,5	9,8	5,4
	20	21,1	85,8	14,2	1,3	5,8	8,4
0/100	**2,5**	5,6	97,4	2,6	-	-	-
	5	11,1	97,4	2,6	-	-	-
	10	23,5	97,0	3,0	-	-	-
	20	42,1	96,6	3,4	-	-	-



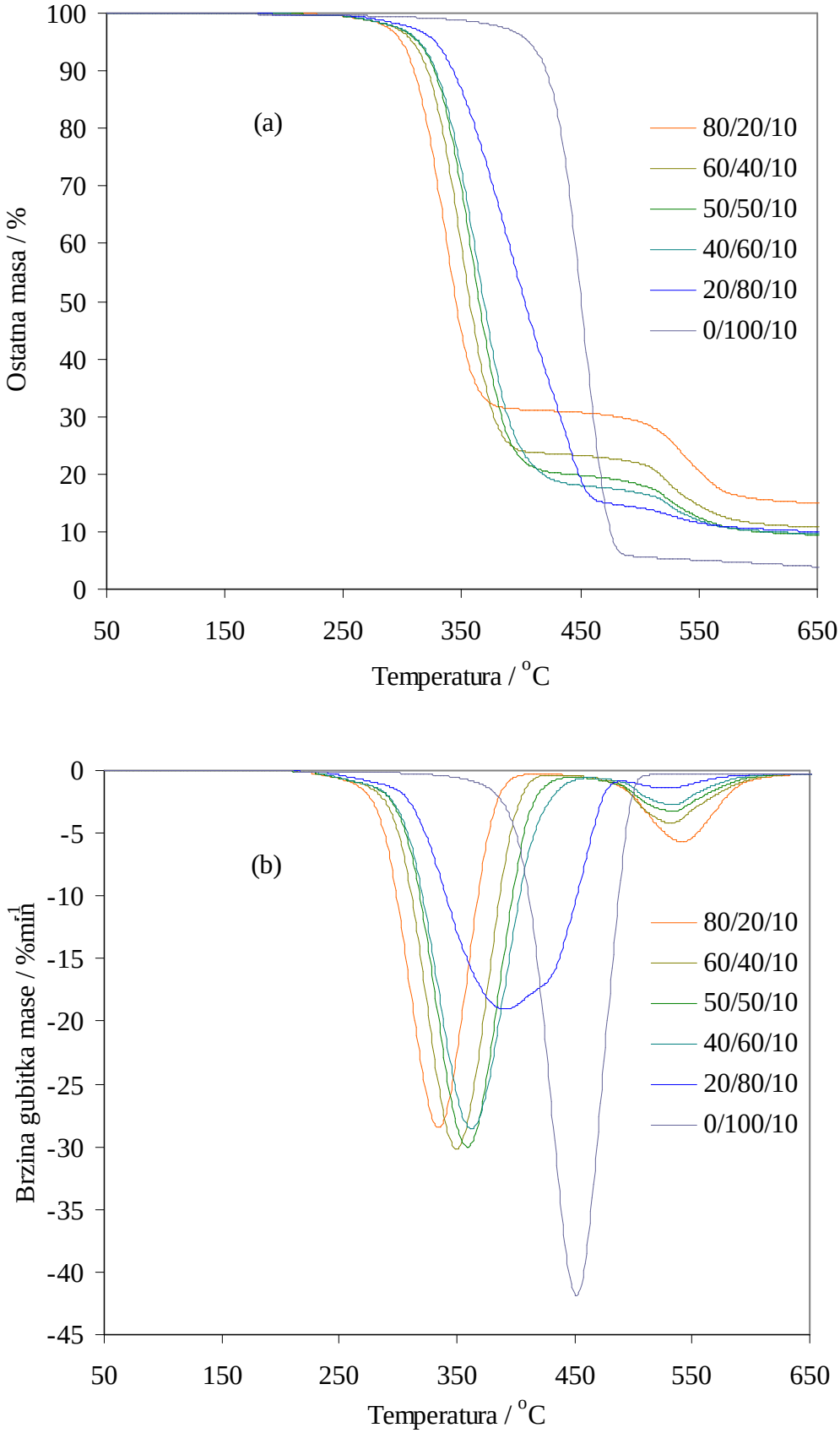
Slika 71. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1/PEG različitog sastava u zraku pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1}



Slika 72. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1/PEG različitog sastava u zraku pri brzini zagrijavanja 5 °Cmin^{-1}



Slika 73. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1/PEG različitog sastava u zraku pri brzini zagrijavanja 10 °Cmin^{-1}



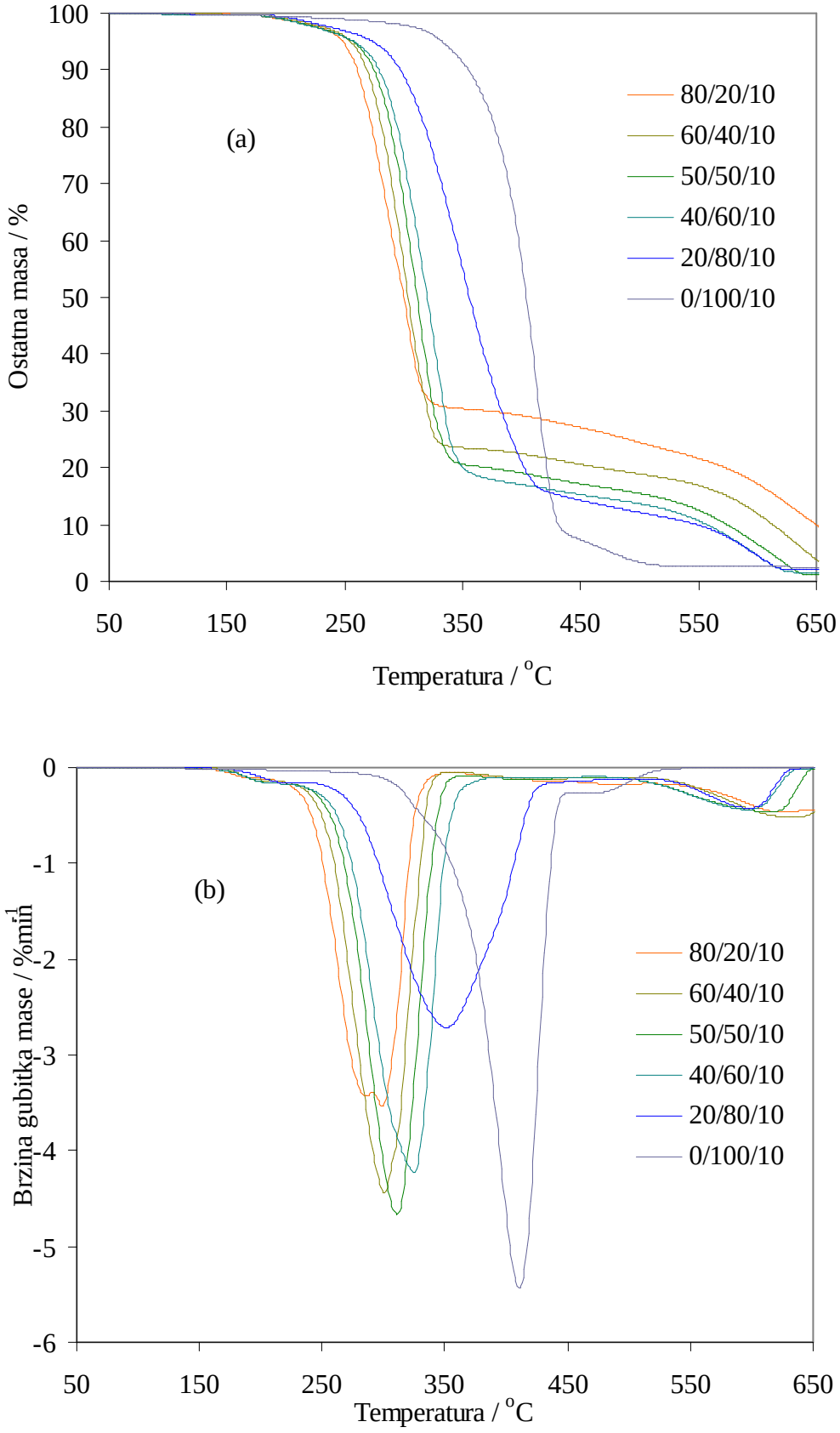
Slika 74. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1/PEG različitog sastava u zraku pri brzini zagrijavanja 20 °Cmin^{-1}

Tablica 35. Karakteristične temperature procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVCPEO1/PEG u zraku za sve brzine zagrijavanja

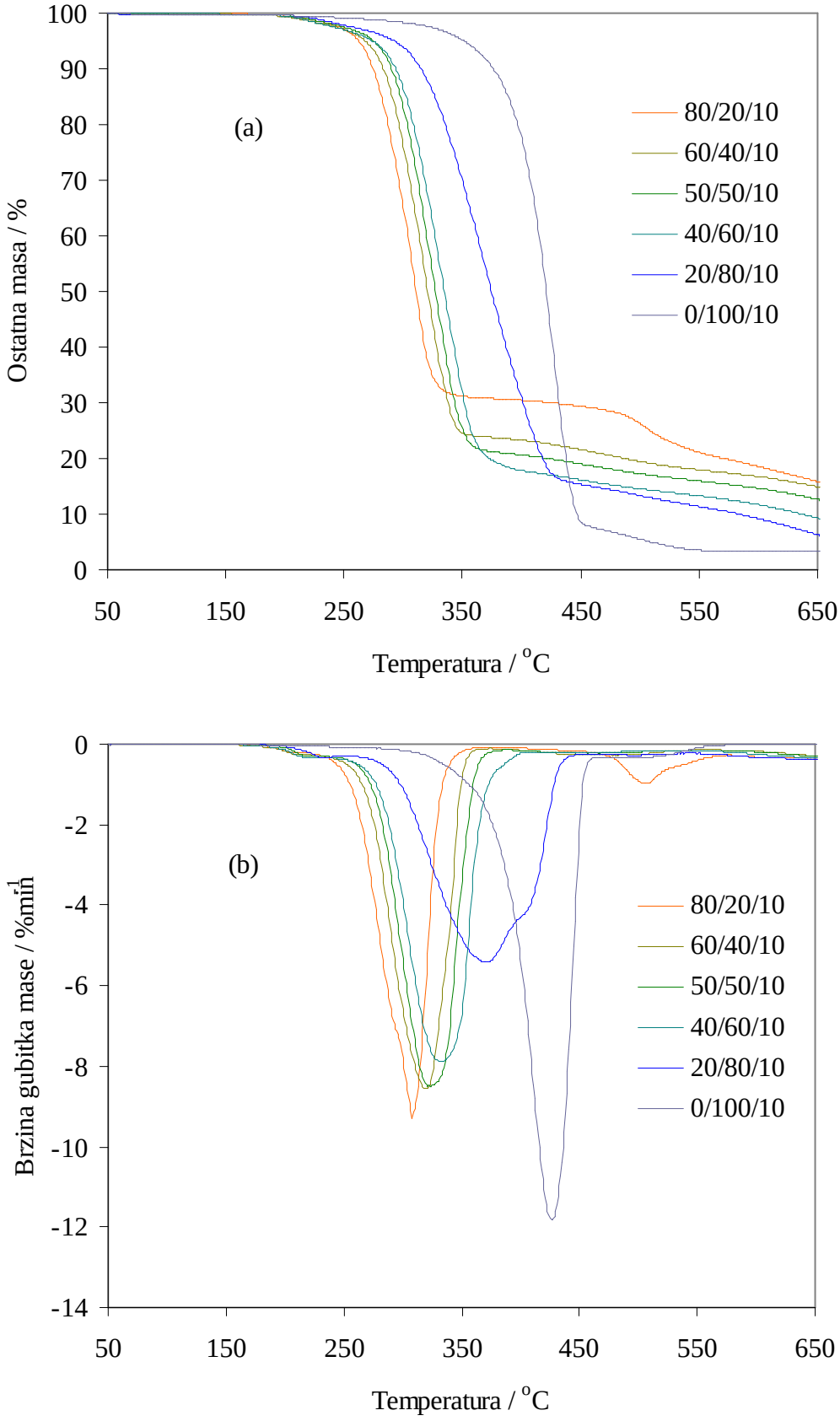
PVC/PEO1/PEG	β / $^{o}Cmin^{-1}$	$T_{5\%}$ / ^{o}C	T_{onset1} / ^{o}C	T_{max1} / ^{o}C	T_{onset2} / ^{o}C	T_{max2} / ^{o}C
80/20/10	**2,5**	247	251	281	396	444
	5	258	265	296	433	452
	10	273	279	304	440	463
	20	287	291	315	451	481
60/40/10	**2,5**	255	263	288	490	577
	5	268	272	301	428	444
	10	279	285	314	439	453
	20	294	301	327	448	473
50/50/10	**2,5**	256	266	294	435	511
	5	266	276	304	434	449
	10	282	289	315	436	453
	20	298	306	335	446	474
40/60/10	**2,5**	250	267	297	426	491
	5	273	283	309	431	446
	10	283	294	322	432	454
	20	299	307	336	453	476
20/80/10	**2,5**	260	277	318	400	420
	5	275	287	329	408	448
	10	287	301	348	433	460
	20	310	314	359	452	471
0/100/10	**2,5**	308	348	377	-	-
	5	298	359	390	-	-
	10	332	373	401	-	-
	20	373	387	409	-	-

Tablica 36. Ostale značajke procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVCPEO1/PEG u zraku za sve brzine zagrijavanja

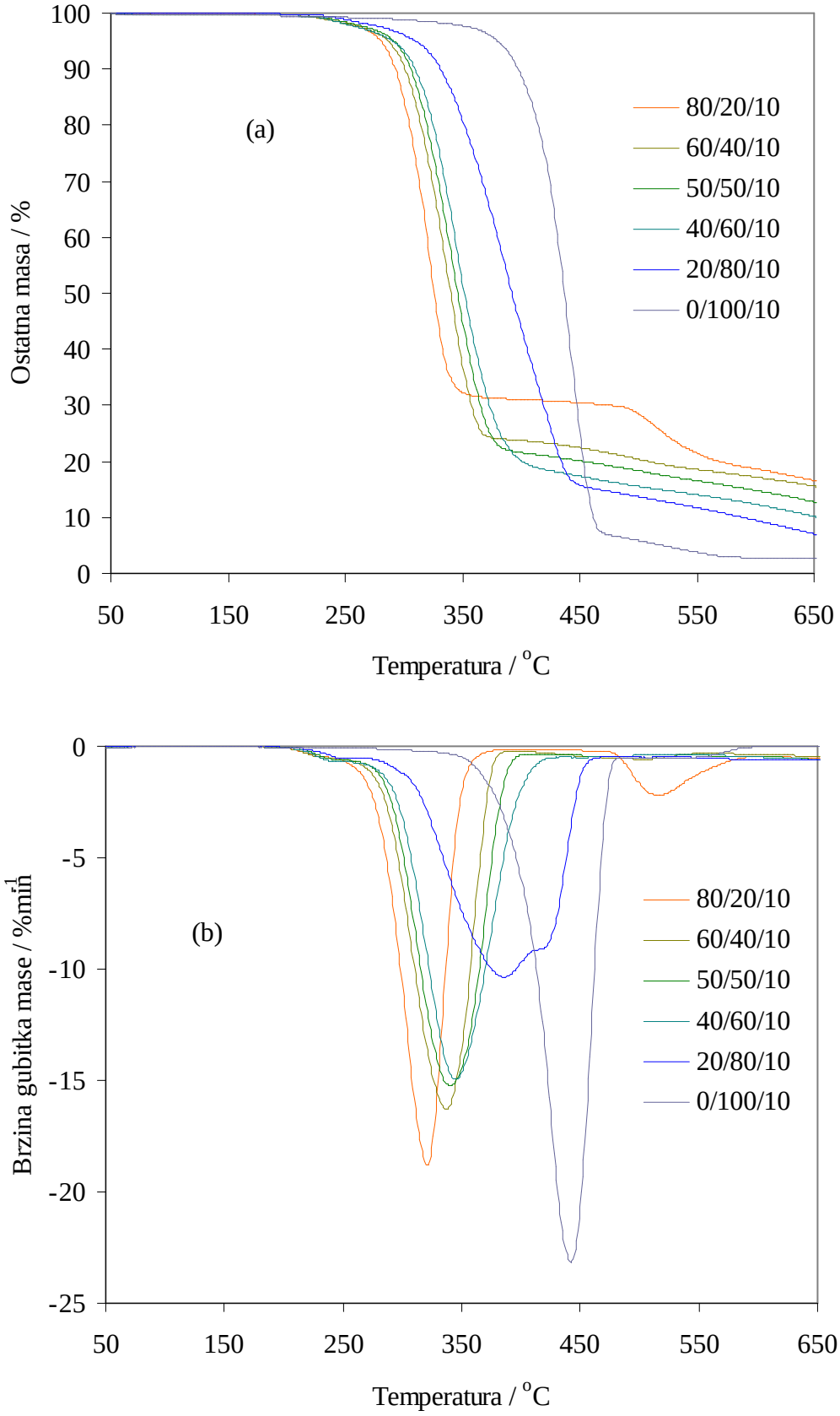
PVC/PEO1/PEG	β / $^{o}Cmin^{-1}$	R_{max1} / $\%min^{-1}$	Δm_1 / %	m_{f1} / %	R_{max2} / $\%min^{-1}$	Δm_2 / %	m_{f2} / %
80/20/10	**2,5**	3,4	69,2	30,8	0,6	30,0	0,7
	5	8,3	68,7	31,3	1,4	22,0	9,3
	10	17,0	69,0	31,0	2,7	20,8	10,3
	20	28,5	69,0	31,0	5,7	16,9	14,1
60/40/10	**2,5**	4,1	76,5	23,5	0,4	22,4	1,0
	5	8,0	75,4	24,6	1,1	18,3	6,2
	10	15,4	75,5	24,5	2,5	17,8	6,7
	20	30,2	76,7	23,3	4,2	13,4	9,9
50/50/10	**2,5**	4,0	80,5	19,5	0,3	18,3	1,2
	5	8,3	79,2	20,8	0,9	16,9	3,9
	10	15,8	79,5	20,5	1,7	15,8	4,7
	20	30,0	80,2	19,8	3,2	11,2	8,6
40/60/10	**2,5**	3,4	82,3	17,7	0,2	16,4	1,3
	5	8,2	81,4	18,6	0,8	16,6	2,0
	10	15,3	80,9	19,1	1,3	15,4	3,6
	20	28,5	82,3	17,7	2,7	9,1	8,6
20/80/10	**2,5**	2,8	85,7	14,3	0,2	12,8	1,5
	5	5,5	84,0	16,0	0,4	14,0	1,9
	10	10,2	85,1	14,9	0,7	12,5	2,3
	20	19,0	85,6	14,4	1,4	5,5	8,8
0/100/10	**2,5**	5,9	97,8	2,2	-	-	-
	5	11,9	97,2	2,8	-	-	-
	10	23,5	97,7	2,3	-	-	-
	20	41,9	97,1	2,9	-	-	-



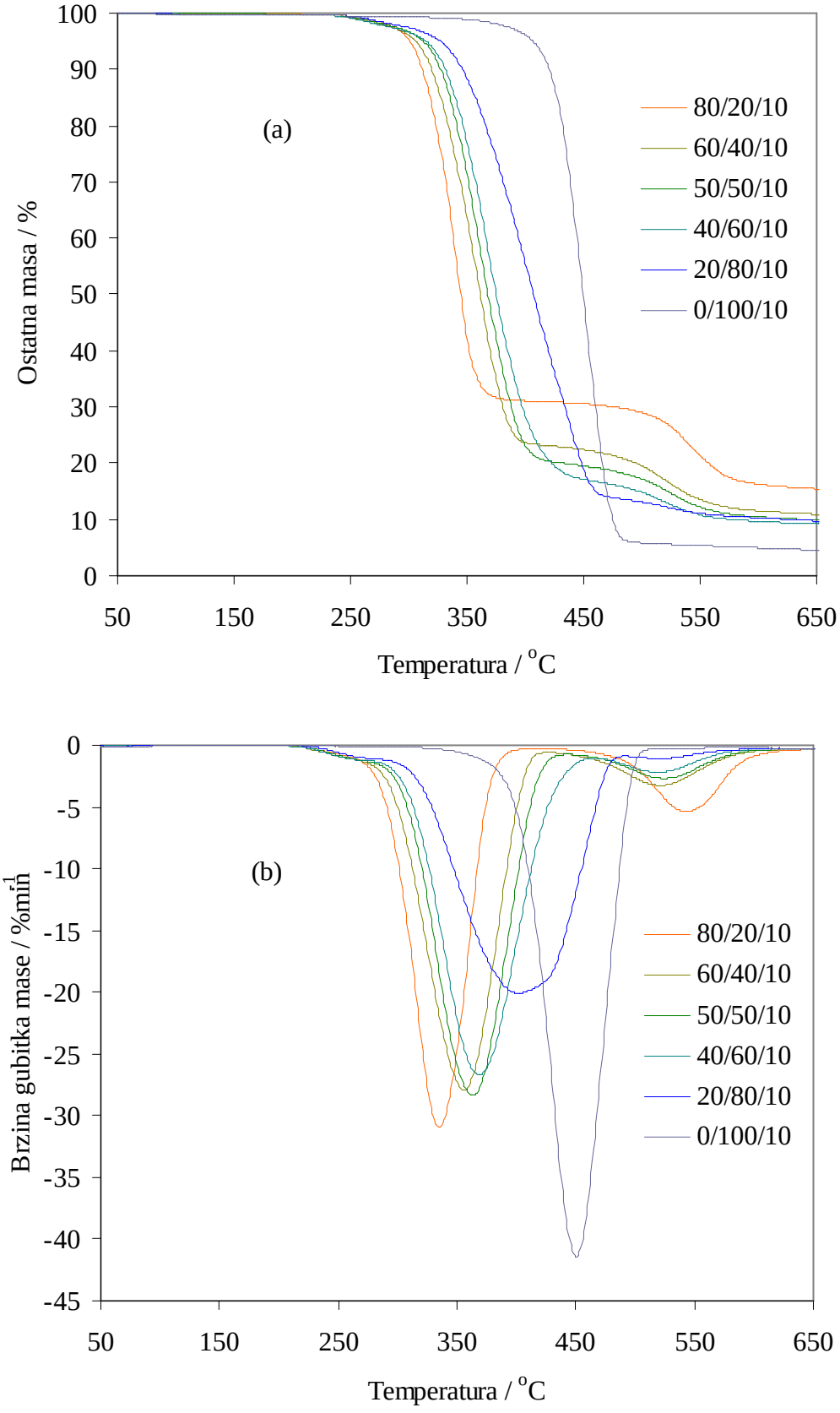
Slika 75. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3/PEG različitog sastava u zraku pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1}



Slika 76. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3/PEG različitog sastava u zraku pri brzini zagrijavanja 5 °Cmin^{-1}



Slika 77. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3/PEG različitog sastava u zraku pri brzini zagrijavanja 10 °Cmin^{-1}



Slika 78. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3/PEG različitog sastava u zraku pri brzini zagrijavanja 20 °Cmin^{-1}

Tablica 37. Karakteristične temperature procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVCPEO3/PEG u zraku za sve brzine zagrijavanja

PVC/PEO3/PEG	β / $^{o}Cmin^{-1}$	$T_{5\%}$ / ^{o}C	T_{onset1} / ^{o}C	T_{max1} / ^{o}C	T_{onset2} / ^{o}C	T_{max2} / ^{o}C
80/20/10	**2,5**	247	250	281	467	549
	5	258	265	295	430	454
	10	273	282	305	435	461
	20	288	293	315	453	481
60/40/10	**2,5**	252	262	288	479	554
	5	264	273	305	383	428
	10	278	287	318	396	451
	20	292	299	332	431	465
50/50/10	**2,5**	253	269	296	454	539
	5	268	279	307	378	418
	10	282	291	321	407	455
	20	297	306	338	437	467
40/60/10	**2,5**	254	273	309	456	526
	5	268	283	316	391	405
	10	296	294	324	432	454
	20	299	310	342	437	461
20/80/10	**2,5**	267	283	329	484	526
	5	282	298	347	428	446
	10	296	309	358	436	454
	20	310	318	369	453	465
0/100/10	**2,5**	314	347	376	-	-
	5	329	361	390	-	-
	10	352	375	402	-	-
	20	373	384	408	-	-

Tablica 38. Ostale značajke procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVCPEO3/PEG u zraku za sve brzine zagrijavanja

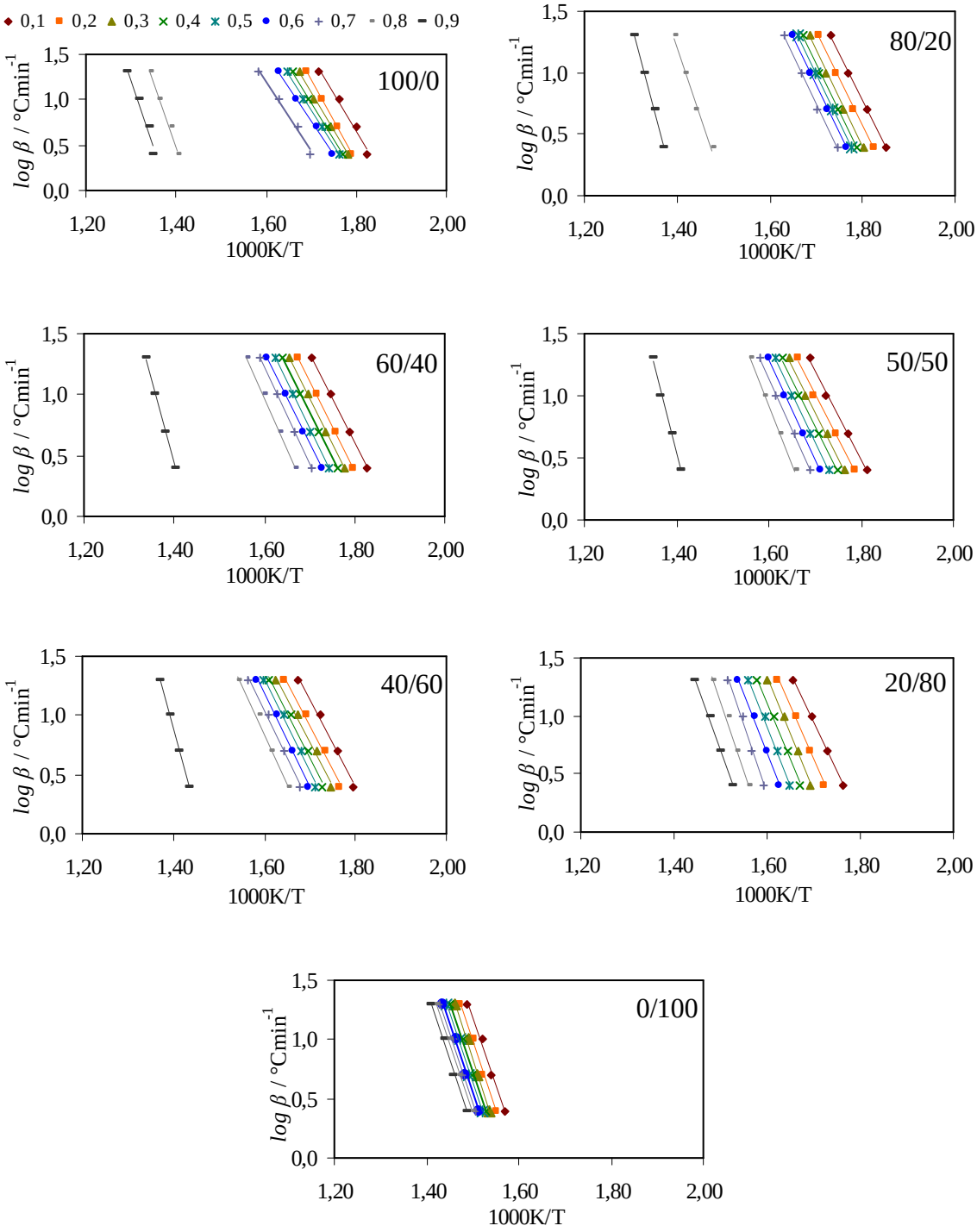
PVC/PEO3/PEG	β / $^{o}Cmin^{-1}$	R_{max1} / $\%min^{-1}$	Δm_1 / %	m_{f1} / %	R_{max2} / $\%min^{-1}$	Δm_2 / %	m_{f2} / %
80/20/10	**2,5**	3,5	69,7	30,3	0,5	29,4	0,9
	5	9,3	69,7	30,3	1,0	22,1	8,1
	10	18,8	69,1	30,9	2,2	19,2	11,7
	20	30,9	69,1	30,9	5,4	16,4	14,5
60/40/10	**2,5**	4,4	76,6	23,4	0,5	22,4	1,0
	5	8,6	76,2	23,8	0,3	14,7	9,2
	10	16,3	76,2	23,8	0,6	13,4	10,4
	20	27,9	77,1	22,9	3,2	13,0	9,9
50/50/10	**2,5**	4,7	80,0	20,0	0,5	19,0	1,0
	5	8,5	79,1	20,9	0,2	14,0	6,9
	10	15,2	78,8	21,2	0,5	14,1	7,1
	20	28,4	80,3	19,7	2,7	10,9	8,9
40/60/10	**2,5**	4,2	82,7	17,3	0,4	15,9	1,4
	5	7,9	82,7	17,3	0,2	13,9	3,4
	10	15,0	80,9	19,1	1,3	15,4	4,8
	20	26,7	83,5	16,5	2,2	8,3	8,2
20/80/10	**2,5**	2,7	88,3	11,7	0,4	9,9	1,8
	5	5,4	85,2	14,8	0,3	12,8	2,0
	10	10,4	85,5	14,5	0,5	12,3	2,2
	20	20,1	86,7	13,3	1,1	5,1	8,2
0/100/10	**2,5**	5,4	97,8	2,2	-	-	-
	5	11,8	97,0	2,9	-	-	-
	10	23,1	97,5	2,5	-	-	-
	20	41,4	96,5	3,5	-	-	-

4.2.3. Kinetička analiza procesa dinamičke termogravimetrijske razgradnje mješavina PVC/PEO u inertu

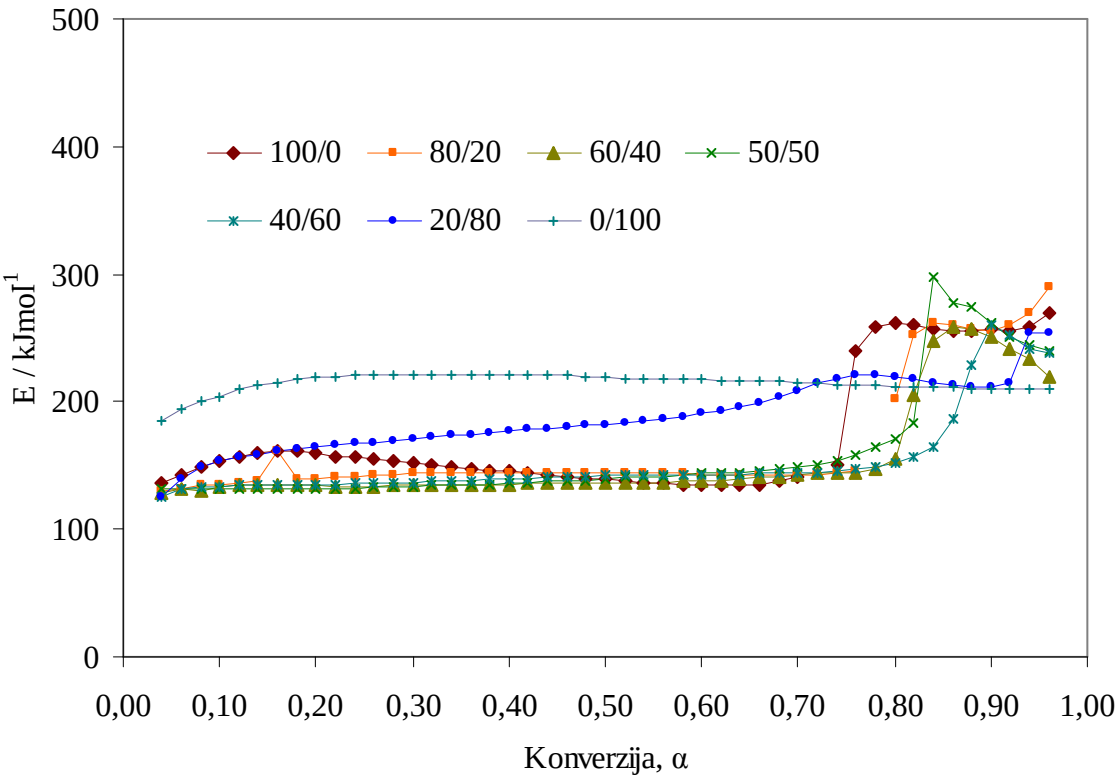
Kinetička analiza procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1 u inertu temelji se na eksperimentalnim TG podatcima za svaku pojedinu brzinu zagrijavanja (slike 47-50) i iz njih izračunatim temperaturama pri kojima su postignute odabrane konverzije.

4.2.3.1. Kinetička analiza procesa dinamičke termogravimetrijske razgradnje mješavina PVC/PEO izokonverzijskim metodama

Iz eksperimentalnih TG krivulja snimljenih pri različitim brzinama zagrijavanja (2,5; 5; 10 i 20 °Cmin^{-1}) određene su $\alpha - T$ vrijednosti. Crtanjem ovisnosti $log\beta$ nasuprot $1/T$ za svaki $\alpha=konst.$ prema jednadžbi (20) dobije se niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba odredi energija aktivacije. Izokonverzijski pravci za mješavine PVC/PEO1 snimljene u inertu prikazani su na slici 79, ovisnost energije aktivacije (E) o konverziji (α) na slici 80, a prosječne vrijednosti E u tablici 39.



Slika 79. Izokonverzijski pravci mješavina PVC/PEO1 u inertu prema FWO metodi



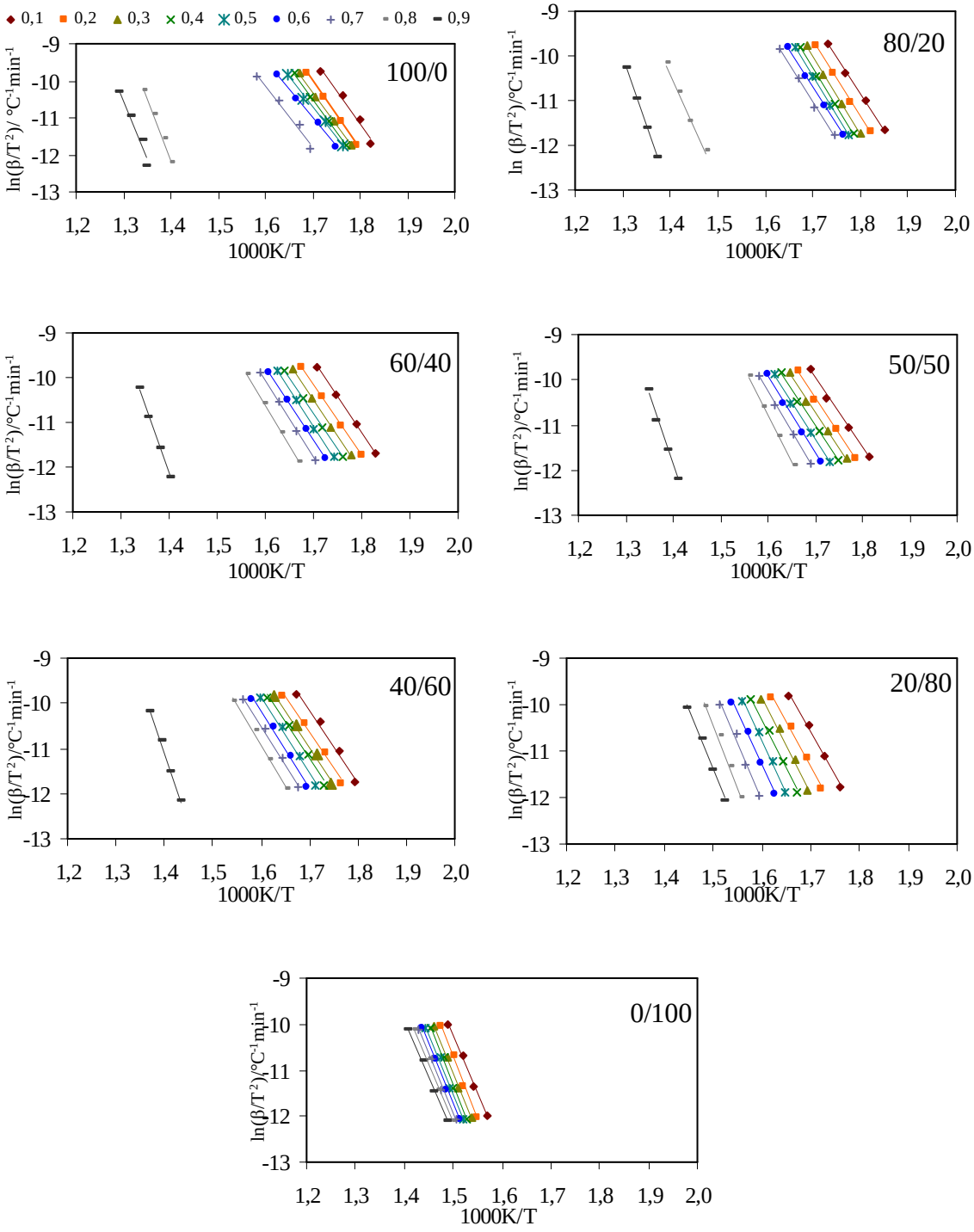
Slika 80. Ovisnost energije aktivacije procesa dinamičke toplinske razgradnje mješavina PVC/PEO1 u inertu o konverziji, izračunata FWO metodom

Tablica 39. Prosječne vrijednosti energije aktivacije procesa dinamičke toplinske razgradnje mješavina PVC/PEO1 u inertu izračunate FWO metodom

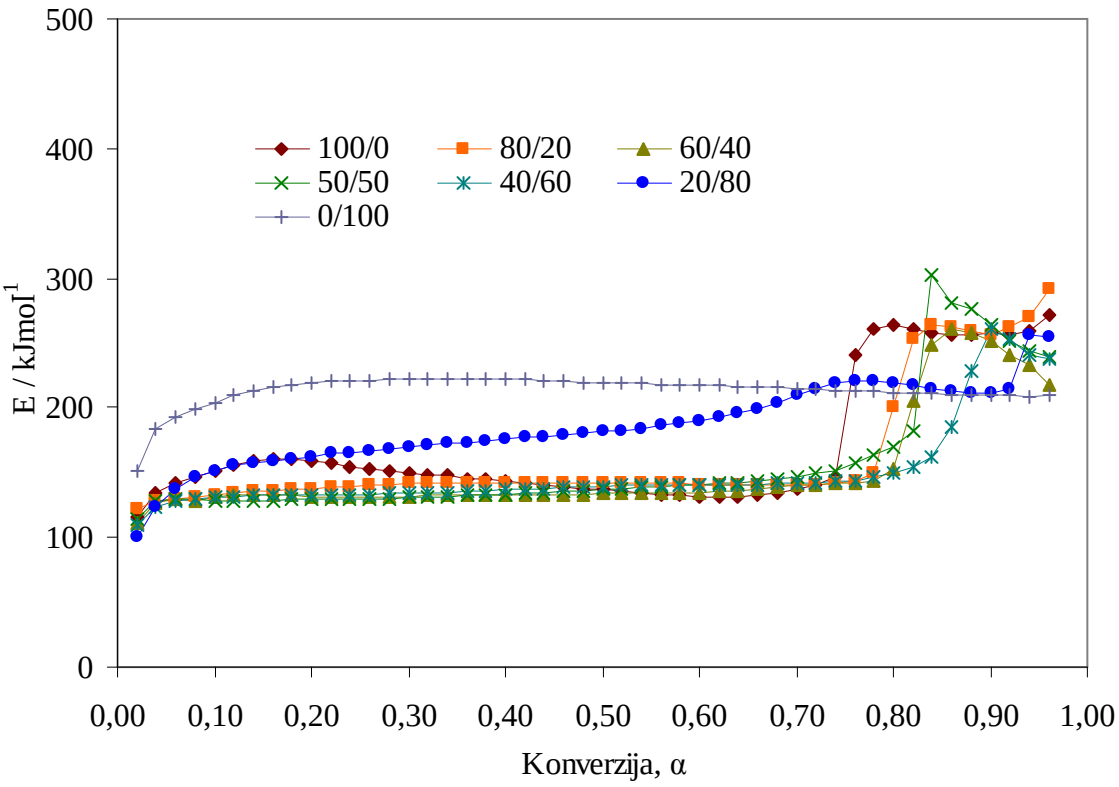
PVC/PEO1	**Konverzija, *α***	***E*** / kJmol^{-1}	**r^2**
100/0*	0,20 - 0,64	146,3 ± 8,2	0,9941
80/20	0,04 - 0,76	141,7 ± 2,9	0,9984
60/40	0,02 - 0,78	136,6 ± 2,8	0,9997
50/50	0,04 - 0,70	136,9 ± 4,7	0,9975
40/60	0,06 - 0,80	140,4 ± 4,0	0,9917
20/80*	0,12 - 0,58	173,4 ± 7,5	0,9923
0/100	0,12 - 0,96	216,5 ± 3,5	0,9930

* Prosječna vrijednost za prvi razgradni stupanj

Crtanjem ovisnosti $ln(\beta/T^2)$ nasuprot $1/T$ za svaki $\alpha=konst.$ prema jednadžbi (21) dobije se niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba odredi energija aktivacije za svaku odabranu konverziju. Izokonverzijski pravci za mješavine PVC/PEO1 snimljene u inertu prikazani su na slici 81, ovisnosti energije aktivacije (E) o konverziji (α) na slici 82, a prosječne vrijednosti E u tablici 40.



Slika 81. Izokonverzijski pravci mješavina PVC/PEO1 u inertu prema KAS metodi



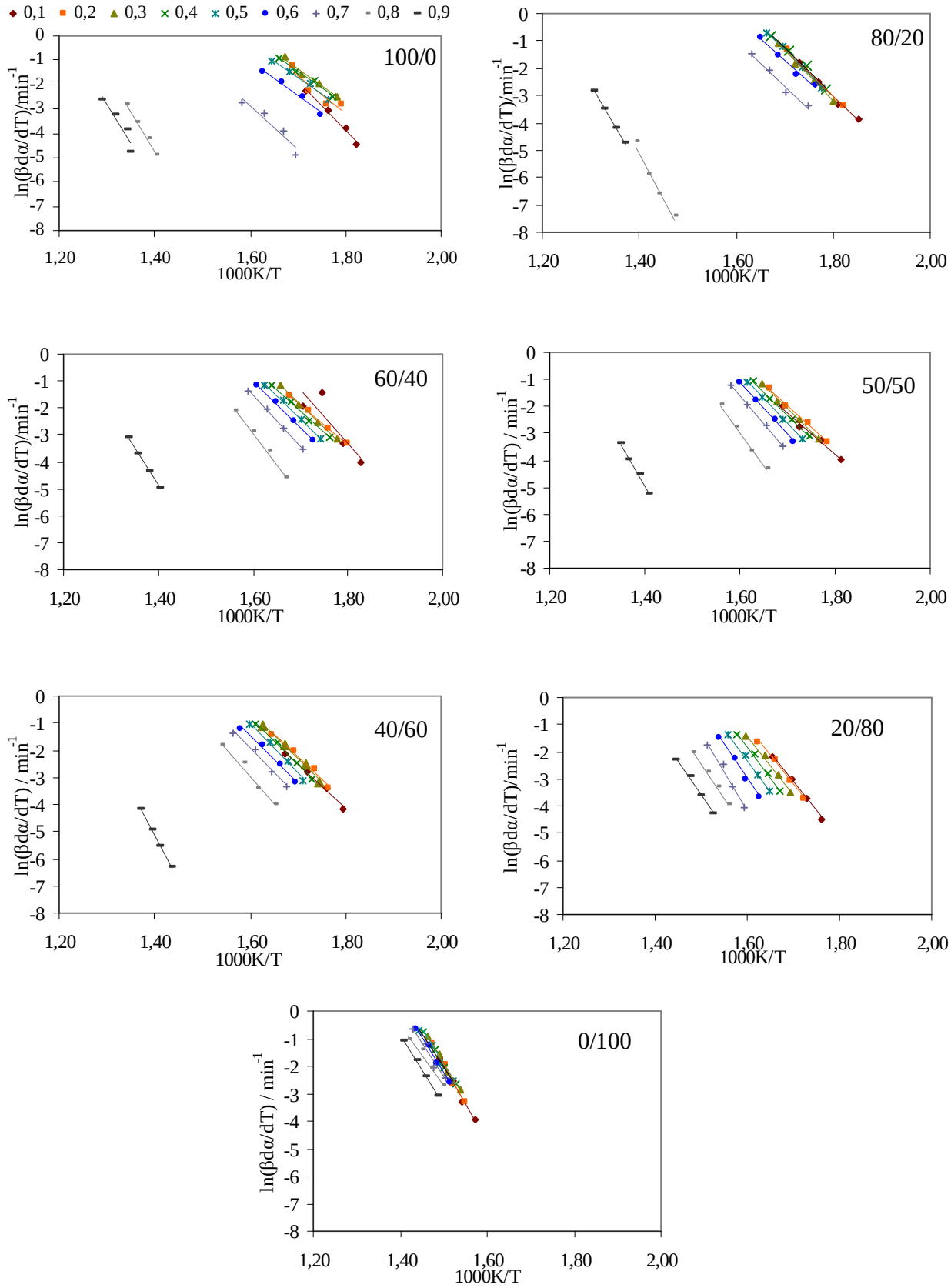
Slika 82. Ovisnost energije aktivacije procesa dinamičke toplinske razgradnje mješavina PVC/PEO1 u inertu o konverziji, izračunata KAS metodom

Tablica 40. Prosječne vrijednosti energije aktivacije procesa dinamičke toplinske razgradnje mješavina PVC/PEO1 u inertu izračunate KAS metodom

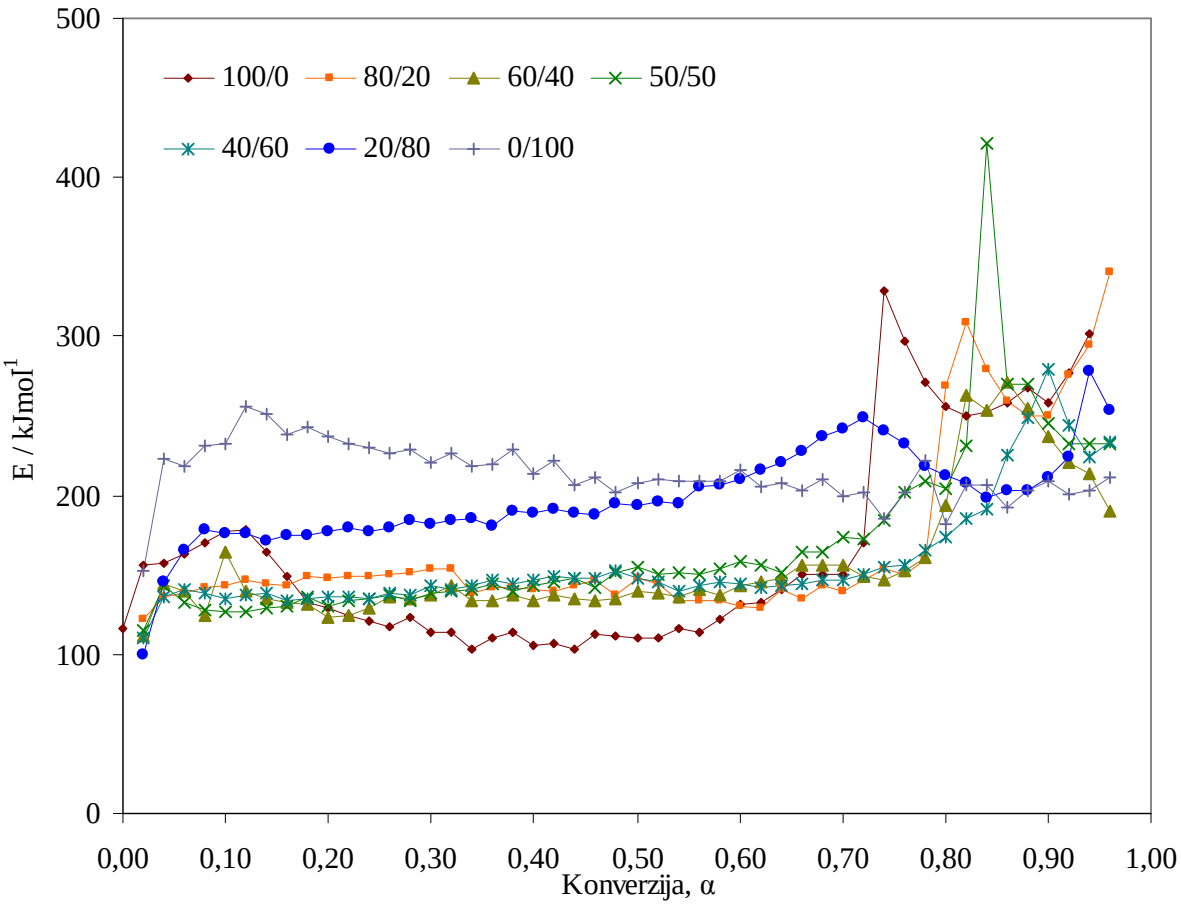
PVC/PEO1	**Konverzija, *α***	***E*** / kJmol^{-1}	**r^2**
100/0*	0,20 - 0,64	143,9 ± 8,4	0,9893
80/20	0,04 - 0,76	139,5 ± 2,9	0,9983
60/40	0,10 - 0,78	134,0 ± 2,8	0,9997
50/50	0,04 - 0,70	134,2 ± 4,7	0,9972
40/60	0,06 - 0,80	136,7 ± 3,6	0,9904
20/80*	0,12 - 0,58	173,7 ± 6,9	0,9910
0/100	0,20 - 0,96	216,8 ± 3,8	0,9922

* Prosječna vrijednost za prvi razgradni stupanj

Crtanjem ovisnosti $ln[\beta(d\alpha/dT)]$ nasuprot $1/T$ za svaki $\alpha=konst.$ prema jednadžbi (22) dobije se niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba odredi energija aktivacije za svaku odabranu konverziju. Izokonverzijski pravci za mješavine PVC/PEO1 snimljene u inertu prikazani su na slici 83, ovisnosti energije aktivacije (E) o konverziji (α) na slici 84, a prosječne vrijednosti E u tablici 41.



Slika 83. Izokonverzijski pravci mješavina PVC/PEO1 u inertu prema FR metodi



Slika 84. Ovisnost energije aktivacije procesa dinamičke toplinske razgradnje mješavina PVC/PEO1 u inertu o konverziji, izračunata FR metodom

Tablica 41. Prosječne vrijednosti energije aktivacije procesa dinamičke toplinske razgradnje mješavina PVC/PEO1 u inertu izračunate FR metodom

PVC/PEO1	**Konverzija, *α***	***E*** / kJmol^{-1}	**r^2**
100/0*	0,20 - 0,64	116,4 ± 7,2	0,9670
80/20	0,04 - 0,76	143,0 ± 5,3	0,9905
60/40	0,12 - 0,76	139,2 ± 6,5	0,9981
50/50	0,04 - 0,64	141,3 ± 7,9	0,9960
40/60	0,04 - 0,72	142,3 ± 4,3	0,9889
20/80*	0,08 - 0,54	183,7 ± 6,4	0,9926
0/100	0,20 - 0,96	211,2 ± 9,6	0,9891

* Prosječna vrijednost za prvi razgradni stupanj

4.2.3.2. Kinetička analiza procesa dinamičke termogravimetrijske razgradnje mješavina PVC/PEO metodom invarijantnih kinetičkih parametara

Izokonverzijskim metodama utvrđena su područja konverzije dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1 različitih sastava u inertu unutar kojih E ne ovisi o α, što je preduvjet za primjenu IKP metode. Izuzetak su mješavine sastava 100/0 i 20/80 za koje E ovisi o α u cijelom području konverzija. Primjenom Coats-Redfern (CR) metode, jednadžba (23), za svaku brzinu zagrijavanja i odabrani teorijski kinetički model, $g(\alpha)$, izračunati su kinetički parametri E i lnA čije su vrijednosti prikazane u tablicama 42-46. Kompenzacijska ovisnost kinetičkih parametara ispitana je primjenom jednadžbe (24) i prikazana na slici 85, a vrijednosti izračunatih kompenzacijskih parametara α^* i β^* su u tablici 47. Za izračunavanje kompenzacijskih parametara korišteni su samo oni kinetički modeli koji pri svim brzinama zagrijavanja pokazuju vrijednost stupnja korelacije $r^2>0,99$. Ovisnost α^* nasuprot β^*, dobivena primjenom superkorelacijske jednadžbe (26), prikazana je na slici 86. Iz nagiba dobivenih pravaca izračunata je nepromjenjiva (invarijantna) energija aktivacije (E_{inv}), a iz odsječka pravaca lnA_{inv} čije su vrijednosti prikazane u tablici 48.

Tablica 42. Kinetički parametri procesa dinamičke TG razgradnje mješavine PVC/PEO1 sastava 80/20 u inertu izračunati C-R metodom za odabrane teorijske kinetičke modele

β / °Cmin^{-1}	**2,5**			**5**			**10**			**20**		
g(α)	***E*** / kJmol^{-1}	***ln A*** / min^{-1}	$\mathbf{r^2}$	***E*** / kJmol^{-1}	***ln A*** / min^{-1}	$\mathbf{r^2}$	***E*** / kJmol^{-1}	***ln A*** / min^{-1}	$\mathbf{r^2}$	***E*** / kJmol^{-1}	***ln A*** / min^{-1}	$\mathbf{r^2}$
F1	188,2	38,08	0,9979	192,9	38,81	0,9942	198,8	39,82	0,9959	197,7	39,38	0,9946
F1/2	166,9	33,25	0,9959	170,9	33,92	0,9897	176,2	34,91	0,9921	175,0	34,54	0,9881
F2/3	173,8	34,81	0,9969	178,0	34,80	0,9915	183,5	35,10	0,9937	182,3	34,02	0,9906
A0,5	385,6	80,58	0,9980	395,3	81,36	0,9945	407,3	82,70	0,9961	405,3	81,18	0,9949
A1	188,2	38,08	0,9979	192,9	38,81	0,9942	198,8	39,82	0,9959	197,7	39,38	0,9946
A1,5	122,4	23,73	0,9978	125,5	24,43	0,9939	129,3	25,33	0,9957	128,5	25,25	0,9943
A2	89,5	16,45	0,9977	91,7	17,14	0,9935	94,6	17,99	0,9955	93,9	18,09	0,9940
A2,5	69,7	12,02	0,9975	71,5	12,71	0,9932	73,7	13,52	0,9937	73,1	13,73	0,9936
A3	56,6	9,03	0,9974	58,0	9,71	0,9945	59,8	10,50	0,9950	59,3	10,78	0,9932
A4	40,1	5,20	0,9971	41,1	5,88	0,9919	42,4	6,65	0,9943	42,0	7,02	0,9923
D1	304,9	62,42	0,9913	311,8	63,02	0,9831	321,5	64,26	0,9859	319,0	63,02	0,9796
D2	329,1	67,18	0,9947	311,8	63,02	0,9831	347,2	69,10	0,9904	344,8	67,78	0,9857
D3	-560,8	-	0,7197	-581,8	-	0,7343	-597,6	-	0,7316	-603,4	-	0,7508
D4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P2/3	226,4	45,71	0,9911	231,5	46,33	0,9827	238,7	47,43	0,9856	236,8	46,66	0,9792
P2	70,6	12,01	0,9929	72,9	12,82	0,9864	74,8	13,57	0,9880	74,3	13,78	0,9811
P3	43,1	5,77	0,9877	44,1	6,42	0,9762	45,5	7,20	0,9803	44,9	7,52	0,9712
P4	30,0	2,67	0,9856	30,7	3,33	0,9724	31,7	4,08	0,9770	31,2	4,48	0,9664
PT	668,1	140,17	0,8223	570,9	117,18	0,8384	623,1	125,98	0,8445	617,3	122,71	0,8416

Tablica 43. Kinetički parametri procesa dinamičke TG razgradnje mješavine PVC/PEO1 sastava 60/40 u inertu izračunati C-R metodom za odabrane teorijske kinetičke modele

β / °Cmin^{-1}	2,5			5			10			20		
g(α)	***E* /** kJmol^{-1}	***ln A* /** min^{-1}	**r^2**	***E* /** kJmol^{-1}	***ln A* /** min^{-1}	**r^2**	***E* /** kJmol^{-1}	***ln A* /** min^{-1}	**r^2**	***E* /** kJmol^{-1}	***ln A* /** min^{-1}	**r^2**
F1	154,6	30,06	0,9839	152,8	29,56	0,9911	160,1	30,99	0,9921	161,0	31,06	0,9906
F1/2	142,7	27,33	0,9792	139,3	26,54	0,9855	145,8	27,89	0,9868	146,8	28,03	0,9849
F2/3	156,0	30,32	0,9876	150,2	28,25	0,9908	157,0	28,91	0,9920	158,6	28,43	0,9906
A0,5	324,4	66,03	0,9870	319,0	63,92	0,9925	333,6	66,07	0,9934	336,0	65,57	0,9920
A1	157,5	30,70	0,9861	154,7	29,96	0,9920	161,9	31,38	0,9929	163,0	31,46	0,9915
A1,5	101,9	18,72	0,9852	99,9	18,44	0,9915	104,6	19,62	0,9925	105,3	19,89	0,9909
A2	74,0	12,64	0,9842	72,5	12,58	0,9908	76,0	13,64	0,9919	76,4	14,00	0,9902
A2,5	57,3	8,92	0,9831	56,1	9,00	0,9901	58,8	9,98	0,9920	59,1	10,40	0,9895
A3	48,0	6,81	0,9864	46,2	6,82	0,9925	48,5	7,76	0,9924	48,8	8,23	0,9905
A4	34,8	3,75	0,9875	33,0	3,82	0,9910	34,7	4,69	0,9925	34,9	5,22	0,9907
D1	249,3	49,32	0,9604	247,3	48,29	0,9717	259,0	50,17	0,9735	260,5	49,87	0,9710
D2	270,0	53,26	0,9695	247,3	48,29	0,9717	280,2	54,03	0,9809	281,9	53,66	0,9788
D3	-491,3	-	0,7852	-482,9	-	0,7775	-504,0	-	0,7752	-509,8	-	0,7805
D4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P2/3	162,6	30,98	0,9327	164,6	31,24	0,9498	172,2	32,70	0,9507	174,2	32,92	0,9511
P2	47,9	6,51	0,9145	48,4	7,03	0,9357	50,8	7,98	0,9372	51,3	8,49	0,9375
P3	28,8	2,12	0,8961	29,0	2,69	0,9211	30,6	3,56	0,9234	30,8	4,12	0,9235
P4	19,2	-0,22	0,8715	19,3	0,37	0,9014	20,4	1,20	0,9047	20,6	1,78	0,9046
PT	313,7	62,72	0,8335	344,0	68,03	0,8340	355,9	69,52	0,8297	373,3	71,84	0,8469

Tablica 44. Kinetički parametri procesa dinamičke TG razgradnje mješavine PVC/PEO1 sastava 50/50 u inertu izračunati C-R metodom za odabrane teorijske kinetičke modele

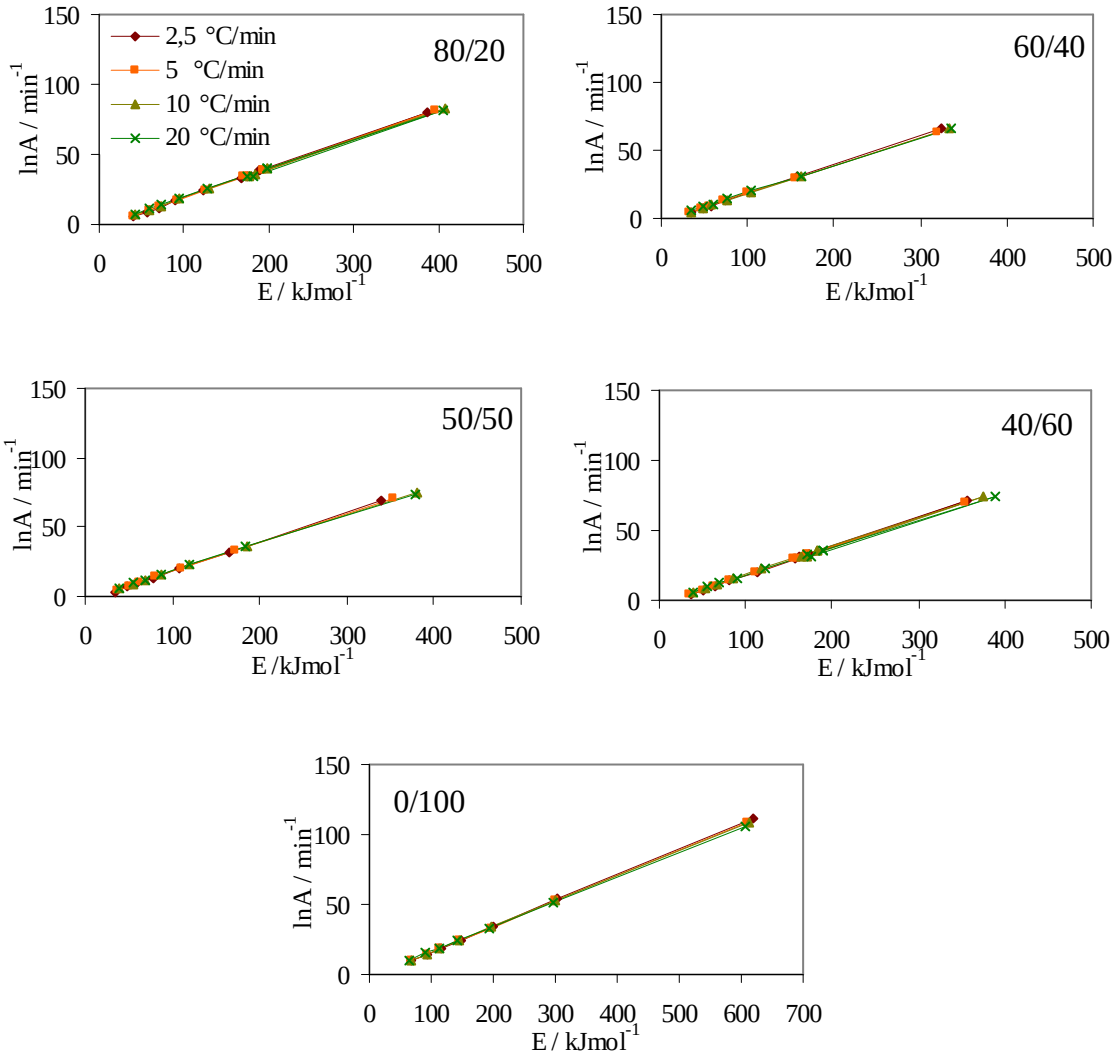
β / °Cmin^{-1}	2,5			5			10			20		
g(α)	***E*** / kJmol^{-1}	***ln A*** / min^{-1}	r^2	***E*** / kJmol^{-1}	***ln A*** / min^{-1}	r^2	***E*** / kJmol^{-1}	***ln A*** / min^{-1}	r^2	***E*** / kJmol^{-1}	***ln A*** / min^{-1}	r^2
F1	165,1	32,10	0,9866	171,6	33,33	0,9869	185,4	35,90	0,9932	184,4	35,59	0,9918
F1/2	148,7	28,43	0,9789	154,6	29,61	0,9793	167,3	32,04	0,9876	166,3	31,81	0,9856
F2/3	154,0	29,62	0,9817	160,1	30,13	0,9820	173,2	31,91	0,9897	172,2	30,95	0,9879
A0,5	339,6	68,79	0,9874	352,8	70,57	0,9876	380,8	74,99	0,9936	378,9	73,71	0,9922
A1	165,1	32,10	0,9866	171,6	33,33	0,9869	185,4	35,90	0,9932	184,4	35,59	0,9918
A1,5	106,9	19,67	0,9857	111,2	20,72	0,9860	120,3	22,68	0,9928	119,5	22,68	0,9913
A2	77,8	13,36	0,9848	81,0	14,32	0,9852	87,8	15,97	0,9924	87,1	16,13	0,9907
A2,5	60,4	9,51	0,9838	62,8	10,42	0,9842	68,2	11,88	0,9897	67,7	12,14	0,9901
A3	48,7	6,90	0,9827	50,7	7,77	0,9876	55,2	9,11	0,9914	54,7	9,43	0,9895
A4	34,2	3,55	0,9801	35,6	4,37	0,9807	38,9	5,56	0,9901	38,5	5,96	0,9879
D1	277,0	54,90	0,9711	287,8	56,49	0,9715	311,3	60,36	0,9812	309,5	59,40	0,9788
D2	296,1	58,46	0,9771	287,8	56,49	0,9715	332,5	64,16	0,9859	330,7	63,09	0,9839
D3	-415,9	-	0,8888	-431,2	-	0,8867	-458,8	-	0,8706	-458,5	-	0,8751
D4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P2/3	55,3	6,94	0,4099	59,4	8,24	0,4216	63,8	9,52	0,4248	69,2	11,05	0,4519
P2	62,2	9,71	0,9641	64,7	10,63	0,9647	70,4	12,14	0,9768	69,8	12,38	0,9738
P3	38,3	4,38	0,9579	39,9	5,22	0,9588	43,6	6,47	0,9731	43,1	6,84	0,9695
P4	26,4	1,58	0,9502	27,5	2,38	0,9513	30,2	3,51	0,9684	29,8	3,94	0,9641
PT	41,3	4,50	0,3698	43,7	5,49	0,3649	46,4	6,53	0,3402	51,6	8,10	0,3556

Tablica 45. Kinetički parametri procesa dinamičke TG razgradnje mješavine PVC/PEO1 sastava 40/60 u inertu izračunati C-R metodom za odabrane teorijske kinetičke modele

β / °Cmin^{-1}	**2,5**			**5**			**10**			**20**		
g(α)	***E* /** kJmol^{-1}	***ln A* /** min^{-1}	**r^2**	***E* /** kJmol^{-1}	***ln A* /** min^{-1}	**r^2**	***E* /** kJmol^{-1}	***ln A* /** min^{-1}	**r^2**	***E* /** kJmol^{-1}	***ln A* /** min^{-1}	**r^2**
F1	173,5	33,49	0,9944	171,6	33,12	0,9884	182,7	35,22	0,9950	188,9	36,07	0,9944
F1/2	156,6	29,74	0,9893	154,7	29,42	0,9812	164,9	31,43	0,9901	170,5	32,26	0,9893
F2/3	162,1	30,96	0,9912	160,2	29,93	0,9838	170,7	31,28	0,9920	176,5	31,41	0,9912
A0,5	356,6	71,55	0,9948	353,0	70,15	0,9890	375,4	73,65	0,9953	388,0	74,67	0,9947
A1	173,5	33,49	0,9944	171,6	33,12	0,9884	182,7	35,22	0,9950	188,9	36,07	0,9944
A1,5	112,5	20,62	0,9941	111,2	20,58	0,9876	118,5	22,22	0,9947	122,5	23,00	0,9941
A2	82,0	14,08	0,9937	81,0	14,21	0,9868	86,4	15,62	0,9944	89,3	16,37	0,9937
A2,5	63,7	10,09	0,9933	62,8	10,32	0,9860	67,1	11,59	0,9920	69,4	12,33	0,9933
A3	51,5	7,39	0,9928	50,7	7,69	0,9890	54,3	8,87	0,9936	56,1	9,60	0,9928
A4	36,2	3,92	0,9918	35,6	4,31	0,9828	38,2	5,37	0,9926	39,5	6,09	0,9918
D1	291,6	57,32	0,9833	288,1	56,17	0,9737	307,0	59,30	0,9843	317,3	60,24	0,9833
D2	311,5	60,99	0,9877	288,1	56,17	0,9737	328,0	63,01	0,9886	339,0	63,98	0,9877
D3	-429,1	-	0,8674	-430,5	-	0,8835	-451,0	-	0,8661	-467,0	-	0,8688
D4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P2/3	216,3	41,86	0,9829	213,6	41,16	0,9731	227,8	43,69	0,9840	235,4	44,56	0,9829
P2	65,7	10,35	0,9793	64,7	10,54	0,9674	69,3	11,86	0,9806	71,7	12,60	0,9793
P3	40,6	4,81	0,9758	39,9	5,15	0,9618	42,9	6,27	0,9774	44,4	6,99	0,9759
P4	28,1	1,92	0,9714	27,5	2,33	0,9548	29,7	3,35	0,9734	30,7	4,06	0,9717
PT	337,8	66,53	0,8342	313,3	60,91	0,8251	366,9	70,83	0,8492	366,3	69,31	0,8541

Tablica 46. Kinetički parametri procesa dinamičke TG razgradnje mješavine PVC/PEO1 sastava 0/100 u inertu izračunati C-R metodom za odabrane teorijske kinetičke modele

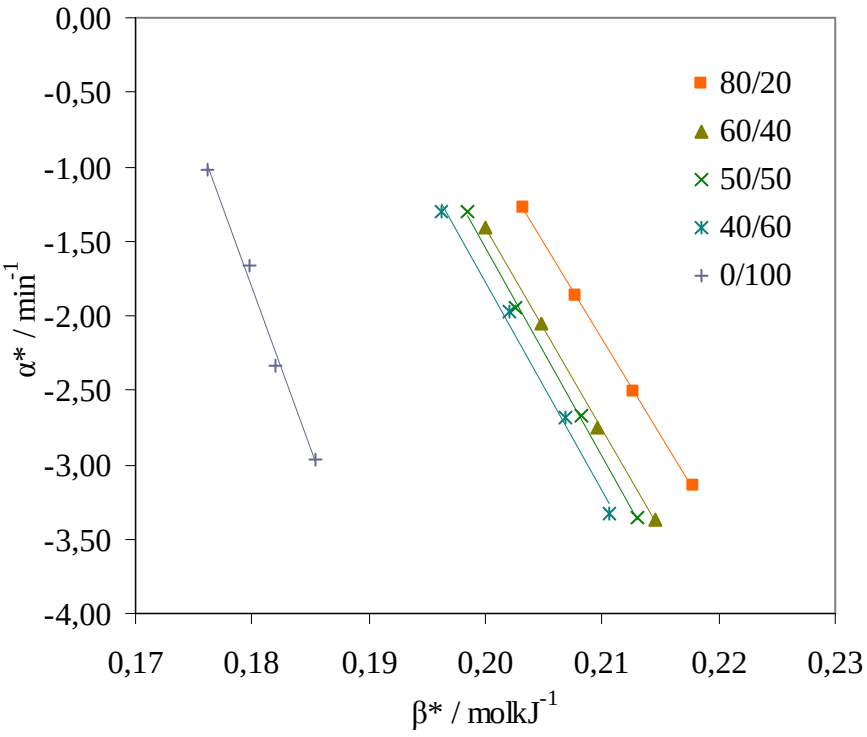
β / °Cmin^{-1}	**2,5**			**5**			**10**			**20**		
g(α)	***E* /** kJmol^{-1}	***ln A* /** min^{-1}	**r^2**	***E* /** kJmol^{-1}	***ln A* /** min^{-1}	**r^2**	***E* /** kJmol^{-1}	***ln A* /** min^{-1}	**r^2**	***E* /** kJmol^{-1}	***ln A* /** min^{-1}	**r^2**
F1	304,7	53,79	0,9996	299,3	52,42	0,9999	300,3	52,58	0,9997	298,0	51,74	0,9971
F1/2	256,2	44,53	0,9966	251,2	43,39	0,9933	251,8	43,62	0,9923	249,3	42,91	0,9853
F2/3	271,4	47,45	0,9987	266,3	45,54	0,9967	267,1	45,05	0,9959	264,6	43,61	0,9904
A0,5	620,2	111,84	0,9996	609,8	108,46	0,9999	611,8	108,12	0,9997	607,4	105,79	0,9972
A1	304,7	53,79	0,9996	299,3	52,42	0,9999	300,3	52,58	0,9997	298,0	51,74	0,9971
A1,5	199,5	34,26	0,9996	195,9	33,55	0,9998	196,4	33,89	0,9997	194,8	33,54	0,9970
A2	146,9	24,40	0,9996	144,1	24,03	0,9998	144,5	24,44	0,9996	143,2	24,34	0,9968
A2,5	115,3	18,42	0,9996	113,1	18,25	0,9998	113,4	18,72	0,9959	112,3	18,77	0,9967
A3	94,3	14,40	0,9996	92,4	14,36	0,9999	92,6	14,86	0,9996	91,7	15,01	0,9965
A4	68,0	9,29	0,9996	66,5	9,42	0,9998	66,6	9,96	0,9995	65,9	10,23	0,9962
D1	442,2	78,15	0,9846	433,2	75,63	0,9781	434,3	75,52	0,9763	429,2	73,71	0,9652
D2	491,7	86,85	0,9930	433,2	75,63	0,9781	483,5	83,89	0,9872	478,6	81,93	0,9789
D3	-409,4	-	0,2777	-398,2	-	0,2714	-396,9	-	0,2678	-391,0	-	0,2626
D4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P2/3	329,0	57,52	0,9844	322,1	55,79	0,9777	322,9	55,87	0,9759	319,0	54,68	0,9646
P2	102,4	15,70	0,9820	100,0	15,54	0,9742	100,1	16,01	0,9720	98,7	16,04	0,9589
P3	64,6	8,46	0,9798	62,9	8,56	0,9710	63,0	9,10	0,9686	62,0	9,33	0,9537
P4	45,8	4,73	0,9773	44,4	4,96	0,9672	44,4	5,53	0,9644	43,6	5,85	0,9475
PT	763,6	137,25	0,8825	723,8	128,09	0,8869	710,7	124,82	0,8753	683,5	118,17	0,8807



Slika 85. Kompenzacijska ovisnost kinetičkih parametara *E* i *lnA* iz tablica 42-46 za mješavine PVC/PEO1 u inertu

Tablica 47. Vrijednosti kompenzacijskih parametara za razgradnju mješavina PVC/PEO1 u inertu

β / °Cmin^{-1}	Parametar	PVC/PEO1						
		100/0	**80/20**	**60/40**	**50/50**	**40/60**	**20/80**	**0/100**
2,5	α^* / min^{-1}	-	-3,1426	-3,3661	-3,3606	-3,3286	-	-2,9714
	β^* / molkJ^{-1}	-	0,2179	0,2145	0,2131	0,2106	-	0,1854
	$\mathbf{r^2}$	-	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	-	1,0000
5	α^* / min^{-1}	-	-2,5122	-2,7548	-2,6729	-2,6855	-	-2,3363
	β^* / molkJ^{-1}	-	0,2126	0,2097	0,2082	0,2069	-	0,1820
	$\mathbf{r^2}$	-	0,9998	0,9999	0,9999	0,9999	-	1,0000
10	α^* / min^{-1}	-	-1,8724	-2,0603	-1,9492	-1,9722	-	-1,6659
	β^* / molkJ^{-1}	-	0,2078	0,2048	0,2026	0,2020	-	0,1798
	$\mathbf{r^2}$	-	0,9996	0,9999	0,9999	0,9999	-	1,0000
20	α^* / min^{-1}	-	-1,2708	-1,4094	-1,3058	-1,3023	-	-1,0235
	β^* / molkJ^{-1}	-	0,2033	0,1999	0,1985	0,1963	-	0,1762
	$\mathbf{r^2}$	-	0,9991	0,9999	0,9999	0,9999	-	1,0000



Slika 86. Ovisnost kompenzacijskog parametra α^* nasuprot β^* za razgradnju mješavina PVC/PEO1 u inertu

Tablica 48. Vrijednosti invarijantnih kinetičkih parametara za mješavine PVC/PEO1 u inertu

Parametar	**PVC/PEO1**						
	100/0	**80/20**	**60/40**	**50/50**	**40/60**	**20/80**	**0/100**
E_{inv} / kJmol^{-1}	-	142,8	133,4	138,1	141,3	-	215,4
lnA_{inv} / min^{-1}	-	27,90	25,34	26,16	26,49	-	36,95
r^2	-	0,9991	0,9987	0,9980	0,9924	-	0,9914

4.2.3.3. Određivanje kinetičkog modela procesa dinamičke termogravimetrijske razgradnje mješavina PVC/PEO1

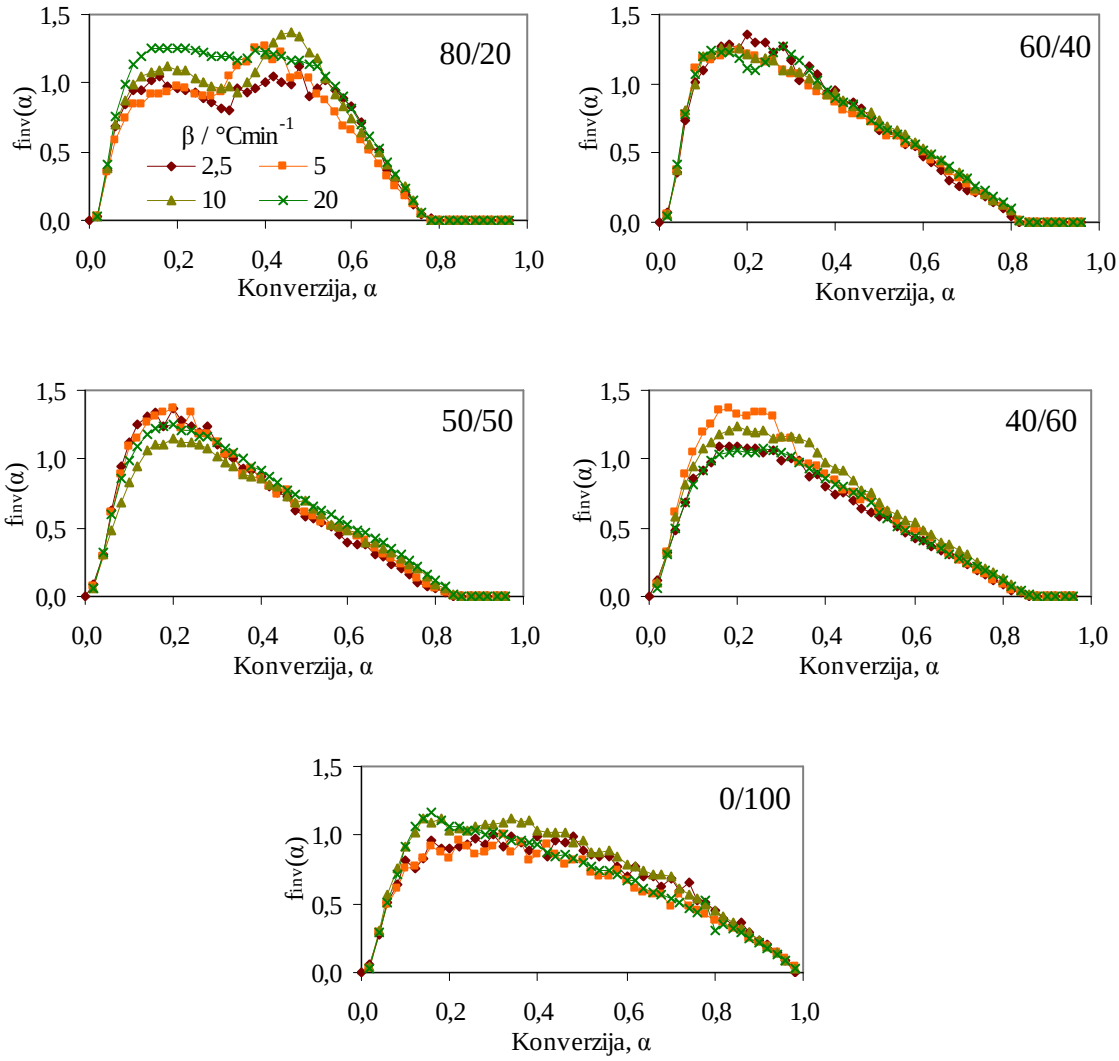
Primjenom jednadžbe (14) temeljem izračunatih vrijednosti E_{inv} i A_{inv} određen je nepromjenjivi kinetički model $f_{inv}(\alpha)$ za dinamičku TG razgradnju mješavina PVC/PEO1 u inertu. Na slici 87 prikazana je ovisnost eksperimentalnog modela $f_{inv}(\alpha)$ o α, za svaku brzinu zagrijavanja. Usporedbom oblika ovih krivulja s oblicima krivulja odabranih teorijskih kinetičkih modela $f(\alpha)$ (slika 88) vidljivo je da se proces dinamičke toplinske razgradnje mješavine PVC/PEO1 u inertu odvija po Avrami-Erofeevom kinetičkom modelu (*Am*) gdje je $m>1$.

$$f(\alpha) = m(1-\alpha)\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{p} \tag{30}$$

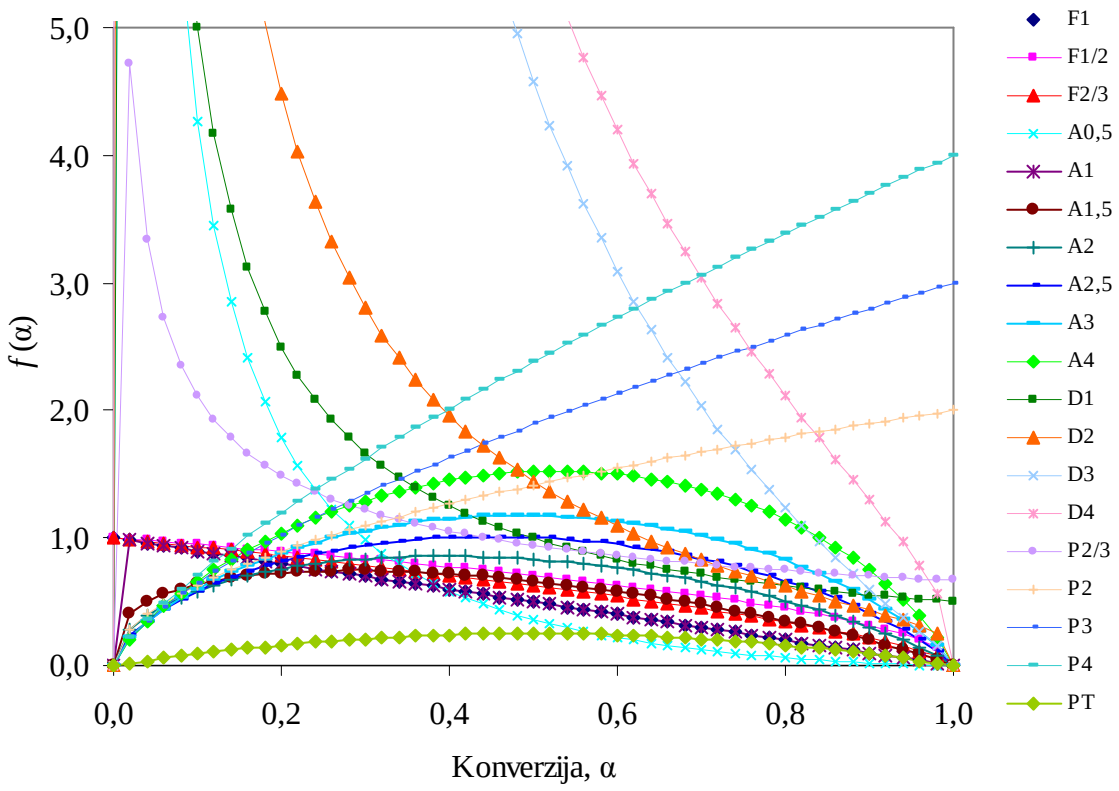
U jednadžbi (30) m i p su parametri Avrami-Erofeevog kinetičkog modela i do njihovih stvarnih vrijednosti dolazi se usuglašavanjem s eksperimentalnim rezultatima. Uvrštavanjem jednadžbe (30) u opću kinetičku jednadžbu (16) dobije se:

$$Y \equiv \ln\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{1-\alpha} - \ln A + \frac{E}{RT} = \ln m + p\ln\left[-\ln(1-\alpha)\right] \tag{31}$$

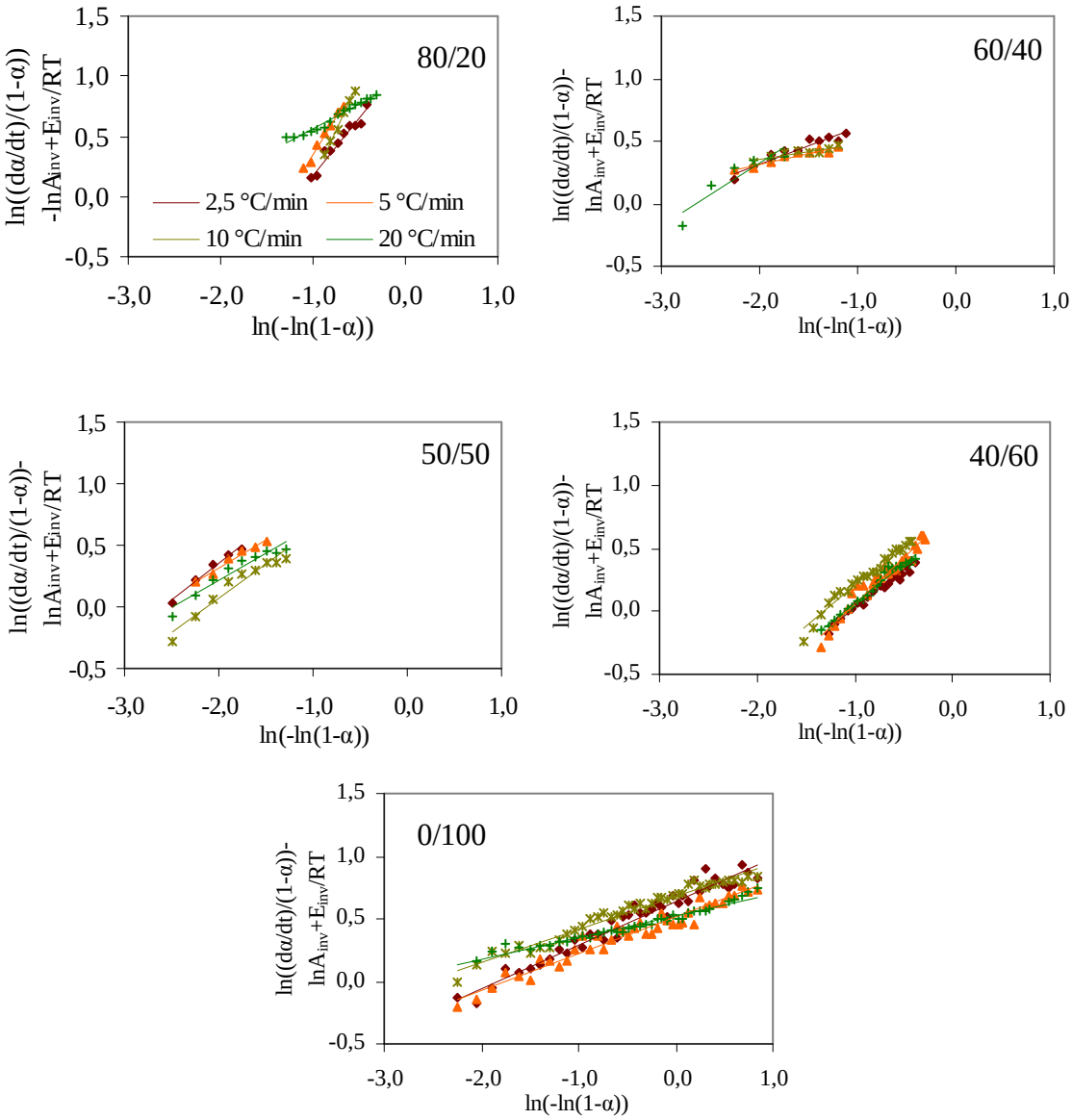
Linearna ovisnost Y nasuprot $ln[-ln(1-\alpha)]$ za svaku brzinu zagrijavanja prikazana je na slici 89, iz koje se grafički može odrediti nagib pravca p i odsječak na ordinati $ln\ m$. Vrijednosti parametara m i p prikazane su u tablici 49. Iz ovih parametara određen je stvarni kinetički model $f_{stvarno}(\alpha)$ procesa dinamičke TG razgradnje mješavine PVC/PEO1 u inertu (tablica 50).



Slika 87. Krivulje ovisnosti invarijantnog kinetičkog modela $f_{inv}(\alpha)$ o α za razgradnju mješavina PVC/PEO1 u inertu



Slika 88. Krivulje *f(α)* nasuprot *α* za odabrane teorijske kinetičke modele

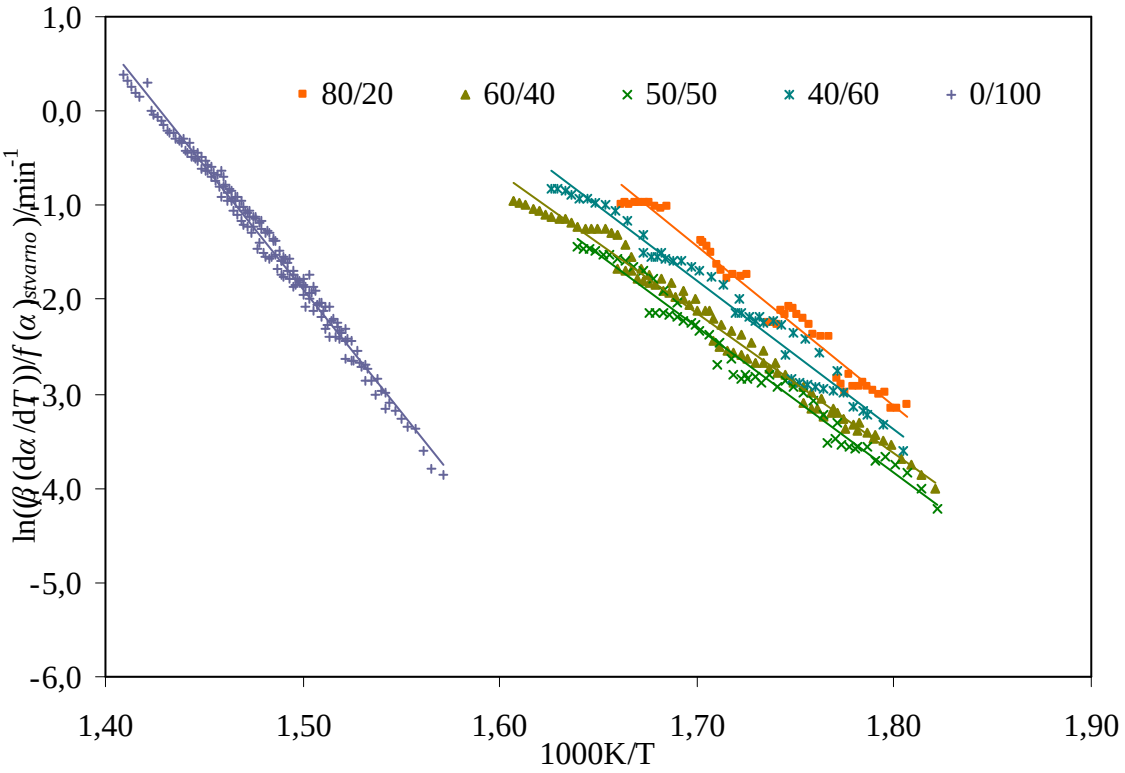


Slika 89. Grafičko određivanje parametara *m* i *p* za razgradnju mješavina PVC/PEO1 u inertu

Tablica 49. Vrijednosti parametara *m* i *p* za razgradnju mješavina PVC/PEO1 u inertu

β **/** °Cmin^{-1}	**100/0**			**80/20**		
	m	***p***	**r^2**	***m***	***p***	**r^2**
2,5	-	-	-	2,97	0,43	0,9521
5	-	-	-	3,07	0,53	0,9350
10	-	-	-	3,02	0,48	0,9350
20	-	-	-	3,56	0,53	0,9363
Sr. vrijed.	**-**	**-**	**-**	**3,15**	**0,49**	**0,9396**
β **/** °Cmin^{-1}	**60/40**			**50/50**		
	m	***p***	**r^2**	***m***	***p***	**r^2**
2,5	2,35	0,34	0,9366	3,55	0,52	0,9450
5	1,77	0,18	0,9330	3,23	0,47	0,9875
10	1,60	0,10	0,9728	3,35	0,60	0,9633
20	1,63	0,12	0,9669	4,07	0,62	0,9891
Sr. vrijed.	**1,82**	**0,18**	**0,9523**	**3,54**	**0,55**	**0,9712**
β **/** °Cmin^{-1}	**40/60**			**20/80**		
	m	***p***	**r^2**	***m***	***p***	**r^2**
2,5	2,77	0,47	0,9550	-	-	-
5	2,29	0,21	0,9256	-	-	-
10	2,15	0,24	0,9581	-	-	-
20	2,00	0,28	0,9808	-	-	-
Sr. vrijed.	**2,28**	**0,30**	**0,9549**	**-**	**-**	**-**
β **/** °Cmin^{-1}	**0/100**					
	m	***p***	**r^2**			
2,5	1,96	0,35	0,9588			
5	1,72	0,29	0,9522			
10	2,03	0,26	0,9674			
20	1,74	0,18	0,9619			
Sr. vrijed.	**1,86**	**0,27**	**0,9601**			

Ispravnost ovako izračunatih parametara *m* i *p* provjerava se primjenom postupka Pérez-Maqueda i ostali.[67] U slučaju ispravno određenog kinetičkog tripleta eksperimentalni podatci dobiveni pri različitim brzinama zagrijavanja leže na pravcu $ln[\beta(d\alpha/dT)/(f_{stvarno}(\alpha)]$ nasuprot $1/T$. To je za razgradnju mješavina PVC/PEO1 u inertu potvrđeno na slici 90. Iz nagiba i odsječka tih pravaca određene su stvarne vrijednosti kinetičkih parametara $E_{stvarno}$ i lnA_{stvarno} navedene u tablici 50. Ispravnost vrijednosti $E_{stvarno}$ i lnA_{stvarno} može se također potvrditi usporedbom s vrijednostima E_{izo} dobivenim izokonverzijskim metodama kod kojih nije nužno poznavati kinetički model.

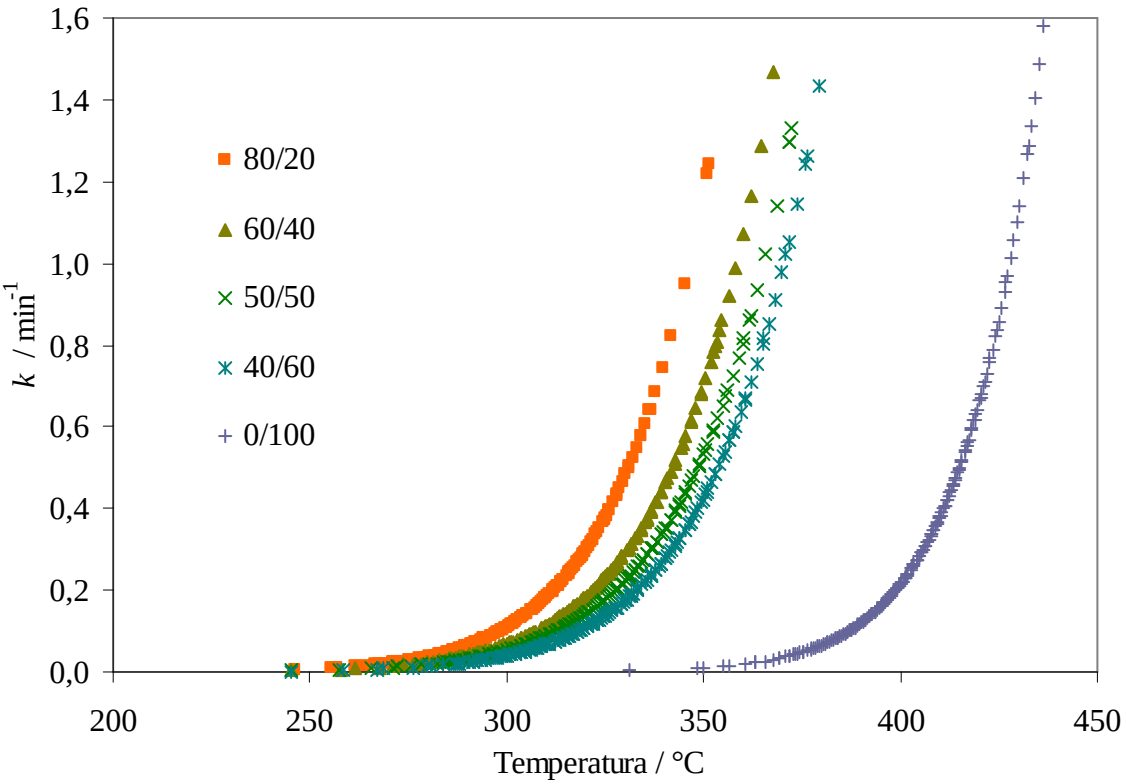


Slika 90. Ovisnost $ln[\beta(d\alpha/dT)/(f_{stvarno}(\alpha)]$ nasuprot $1/T$ za razgradnju mješavina PVC/PEO1 u inertu

Tablica 50. Stvarne vrijednosti kinetičkih parametara procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1 u inertu

PVC/PEO1	**Konverzija, *α***	$f_{stvarno}(\alpha)$	$E_{stvarno}$ / kJmol^{-1}	$\ln A_{stvarno}$ / min^{-1}	**r^2**
100/0	-	-	-	-	-
80/20	0,04 - 0,76	$3{,}15(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0{,}49}$	141,2	27,42	0,9725
60/40	0,10 - 0,78	$1{,}82(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0{,}18}$	137,9	26,26	0,9914
50/50	0,04 - 0,70	$3{,}54(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0{,}55}$	136,3	25,68	0,9711
40/60	0,06 - 0,80	$2{,}28(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0{,}30}$	139,3	26,04	0,9829
20/80	-	-	-	-	-
0/100	0,12 - 0,96	$1{,}86(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0{,}27}$	216,6	37,17	0,9896

Kinetičkom analizom je tako određen stvarni kinetički triplet usuglašavanjem s eksperimentalnim rezultatima. Uvrštavanjem vrijednosti $E_{stvarno}$ i $A_{stvarno}$ u Arrheniusovu jednadžbu (16) izračunate su konstante brzine, *k*, procesa dinamičke razgradnje mješavina PVC/PEO1 u inertu, čija je ovisnost o temperaturi prikazana na slici 91.



Slika 91. Ovisnost konstante brzine dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1 u inertu o temperaturi

Za mješavine PVC/PEO3, kao i za mješavine PVC/PEO/PEG provedena je istovjetna kinetička analiza procesa dinamičke TG razgradnje u inertu, a rezultati su prikazani u tablicama i slikama kako slijedi:

- mješavine PVC/PEO3 u tablicama 51-53 i na slici 92
- mješavine PVC/PEO1/PEG u tablicama 54-56 i na slici 93
- mješavine PVC/PEO3/PEG u tablicama 57-59 i na slici 94.

Tablica 51. Prosječne vrijednosti energije aktivacije procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3 u inertu izračunate izokonverzijskim metodama

PVC/PEO3	**Konverzija, α**	**FWO**		**KAS**		**FR**	
		E / kJmol^{-1}	**r^2**	**E** / kJmol^{-1}	**r^2**	**E** / kJmol^{-1}	**r^2**
100/0*	-	146,3±8,2	0,9941	143,9±8,4	0,9893	116,4±7,2	0,9670
80/20	0,08 - 0,60	140,8±2,6	0,9985	139,1±2,3	0,9982	147,9±4,5	0,9970
60/40	0,04 - 0,78	144,4±2,0	0,9898	142,1±1,6	0,9885	145,3±5,4	0,9782
50/50	0,08 - 0,70	158,5±4,5	0,9683	156,9±4,5	0,9635	164,8±5,09	0,9590
40/60	0,06 - 0,70	147,8±3,4	0,9980	145,7±3,4	0,9977	151,9±3,8	0,9951
20/80*	-	170,4±7,6	0,9946	164,9±7,6	0,9973	175,2±9,8	0,9936
0/100	0,20 - 0,96	224,6±4,6	0,9952	226,1±4,1	0,9918	217,9±6,5	0,9931

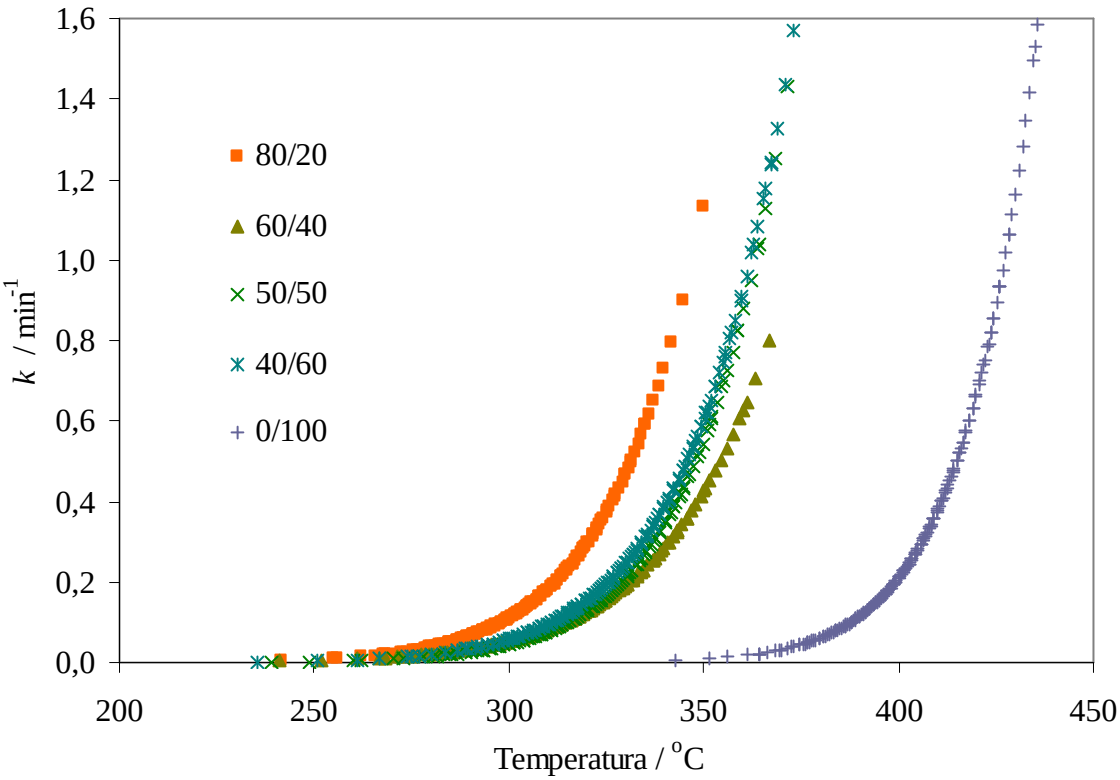
* Prosječna vrijednost za prvi razgradni stupanj

Tablica 52. Vrijednosti invarijantnih kinetičkih parametara procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3 u inertu

Parametar	**PVC/PEO3**						
	100/0	**80/20**	**60/40**	**50/50**	**40/60**	**20/80**	**0/100**
E_{inv} / kJmol^{-1}	-	127,6	143,0	162,9	146,8	-	225,1
$ln\ A_{inv}$ / min^{-1}	-	24,60	27,32	31,09	27,50	-	38,65
r^2	-	0,9985	0,9841	0,9619	0,9980	-	0,9949

Tablica 53. Stvarne vrijednosti kinetičkih parametara procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3 u inertu

PVC/PEO3	**Konverzija, *α***	$f_{stvarno}(\alpha)$	$E_{stvarno}$ / kJmol^{-1}	$lnA_{stvarno}$ / min^{-1}	**r^2**
100/0	-	-	-	-	-
80/20	0,08 - 0,60	$3{,}31(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0{,}71}$	139,4	27,05	0,9811
60/40	0,04 - 0,78	$2{,}92(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0{,}35}$	124,5	23,18	0,9519
50/50	0,08 - 0,70	$3{,}35(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0{,}46}$	147,8	27,94	0,9662
40/60	0,06 - 0,70	$2{,}25(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0{,}64}$	139,3	26,37	0,9544
20/80	-	-	-	-	-
0/100	0,20 - 0,96	$1{,}77(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0{,}21}$	224,6	38,56	0,9934



Slika 92. Ovisnost konstante brzine dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3 u inertu o temperaturi

Tablica 54. Prosječne vrijednosti energije aktivacije procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1/PEG u inertu izračunate izokonverzijskim metodama

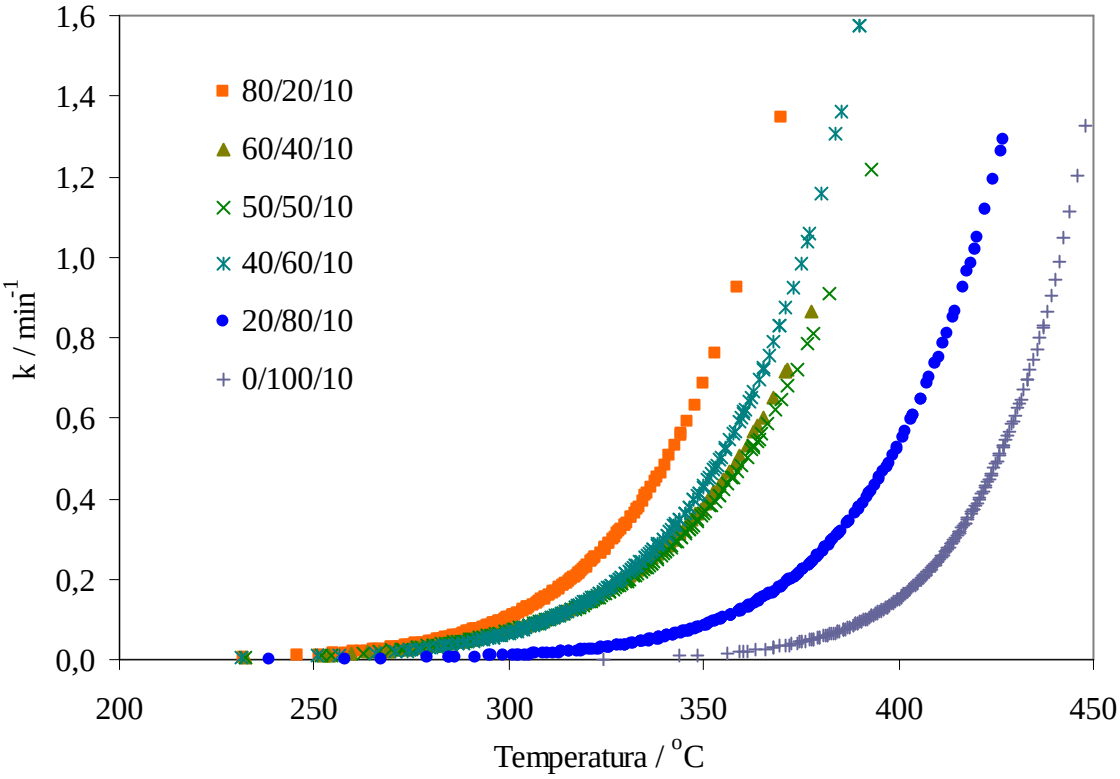
PVC/ PEO1/ PEG	**Konverzija, α**	**FWO**		**KAS**		**FR**	
		E / kJmol^{-1}	**r^2**	**E** / kJmol^{-1}	**r^2**	**E** / kJmol^{-1}	**r^2**
80/20/10	0,04 - 0,68	112,4±7,1	0,9896	108,8±7,3	0,9877	122,3±9,4	0,9857
60/40/10	0,04 - 0,82	102,8±3,5	0,9980	98,4±3,5	0,9977	106,0±2,8	0,9955
50/50/10	0,06 - 0,80	100,3±3,0	0,9980	95,7±3,0	0,9976	102,7±4,3	0,9950
40/60/10	0,08 - 0,80	114,8±5,5	0,9952	110,4±5,8	0,9943	120,2±5,9	0,9936
20/80/10	0,12 - 0,56	137,1±7,1	0,9997	134,0±7,3	0,9998	146,5±7,0	0,9989
0/100/10	0,12 - 0,94	188,0±1,6	0,9998	186,6±1,7	0,9997	187,0±6,3	0,9983

Tablica 55. Vrijednosti invarijantnih kinetičkih parametara procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1/PEG u inertu

Parametar	**PVC/PEO1/PEG**					
	80/20/10	**60/40/10**	**50/50/10**	**40/60/10**	**20/80/10**	**0/100/10**
E_{inv} / kJmol^{-1}	122,2	104,3	99,2	116,6	126,1	169,1
lnA_{inv} / min^{-1}	23,51	19,36	18,19	21,35	21,97	28,34
r^2	0,9850	0,9993	0,9964	0,9956	0,9999	0,9996

Tablica 56. Stvarne vrijednosti kinetičkih parametara procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1/PEG u inertu

PVC/PEO1/ PEG	**Konverzija, α**	$f_{stvarno}(\alpha)$	$E_{stvarno}$ / kJmol^{-1}	$lnA_{stvarno}$ / min^{-1}	**r^2**
80/20/10	0,04 - 0,68	$3{,}45(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,53}$	111,6	21,17	0,9805
60/40/10	0,04 - 0,82	$2{,}98(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,49}$	99,2	18,19	0,9732
50/50/10	0,06 - 0,80	$2{,}70(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,51}$	97,2	17,74	0,9916
40/60/10	0,08 - 0,80	$3{,}22(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,76}$	111,3	20,65	0,9777
20/80/10	0,12 - 0,56	$4{,}21(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,41}$	129,1	22,45	0,9705
0/100/10	0,12 - 0,94	$2{,}34(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,44}$	182,4	30,69	0,9927



Slika 93. Ovisnost konstante brzine dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1/PEG u inertu o temperaturi

Tablica 57. Prosječne vrijednosti energije aktivacije procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3/PEG u inertu izračunate izokonverzijskim metodama

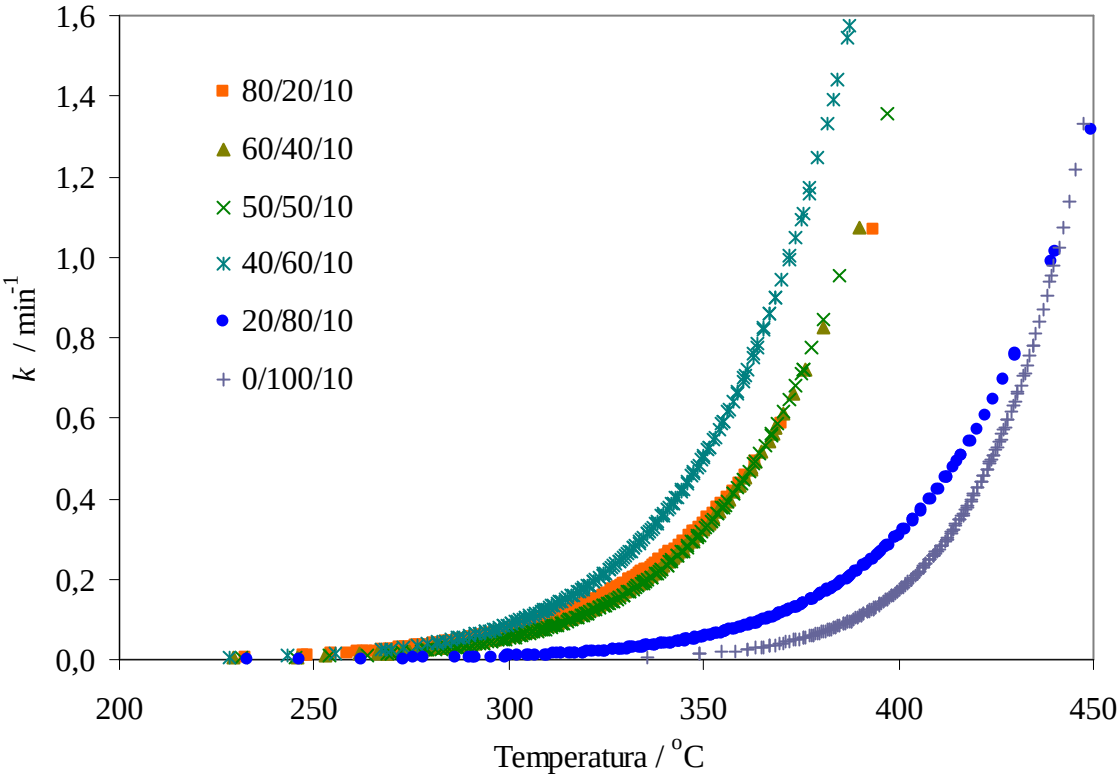
PVC/ PEO3/ PEG	**Konverzija, α**	**FWO**		**KAS**		**FR**	
		E / kJmol^{-1}	**r^2**	**E** / kJmol^{-1}	**r^2**	**E** / kJmol^{-1}	**r^2**
80/20/10	0,04 - 0,70	99,3±2,1	0,9991	94,8±2,0	0,9989	100,2±3,6	0,9978
60/40/10	0,04 - 0,80	104,4±0,5	0,9915	99,5±1,1	0,9897	102,1±3,3	0,9805
50/50/10	0,06 - 0,70	107,3±3,4	0,9963	102,4±3,7	0,9953	108,1±3,1	0,9949
40/60/10	0,06 - 0,84	108,5±3,6	0,9959	104,7±4,7	0,9927	113,5±6,8	0,9843
20/80/10	0,16 - 0,70	132,1±5,3	0,9966	129,9±6,5	0,9959	140,1±9,6	0,9904
0/100/10	0,12 - 0,92	173,5±1,2	0,9956	171,3±1,3	0,9950	186,0±10,4	0,9164

Tablica 58. Vrijednosti invarijantnih kinetičkih parametara procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3/PEG u inertu

Parametar	**PVC/PEO3/PEG**					
	80/20/10	**60/40/10**	**50/50/10**	**40/60/10**	**20/80/10**	**0/100/10**
E_{inv} / kJmol^{-1}	98,6	100,2	105,8	107,6	121,2	172,4
lnA_{inv} / min^{-1}	18,24	18,28	19,32	19,47	20,72	29,05
r^2	0,9990	0,9910	0,9979	0,9978	0,9988	0,9938

Tablica 59. Stvarne vrijednosti kinetičkih parametara procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3/PEG u inertu

Oznaka mješavine	**Konverzija, α**	$f_{stvarno}(\alpha)$	$E_{stvarno}$ / kJmol^{-1}	$lnA_{stvarno}$ / min^{-1}	r^2
80/20/10	0,04 - 0,70	$2,62(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,40}$	90,6	16,40	0,9639
60/40/10	0,04 - 0,80	$2,55(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,40}$	102,1	18,58	0,9739
50/50/10	0,06 - 0,70	$2,72(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,44}$	106,1	19,34	0,9897
40/60/10	0,06 - 0,84	$2,80(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,89}$	104,1	19,41	0,9654
20/80/10	0,16 - 0,70	$4,48(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,39}$	118,3	19,97	0,9593
0/100/10	0,12 - 0,92	$2,15(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,39}$	173,6	29,27	0,9906



Slika 94. Ovisnost konstante brzine dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3/PEG u inertu o temperaturi

4.2.4. Kinetička analiza procesa dinamičke termogravimetrijske razgradnje u zraku

Za istraživane mješavine PVC/PEO i PVC/PEO/PEG provedena je istovjetna kinetička analiza procesa dinamičke TG razgradnje u zraku kao i u inertu, a rezultati su prikazani u tablicama i slikama kako slijedi:

- mješavine PVC/PEO1 u tablicama 60-62 i na slici 95
- mješavine PVC/PEO3 u tablicama 63-65 i na slici 96
- mješavine PVC/PEO1/PEG u tablicama 66-68 i na slici 97
- mješavine PVC/PEO3/PEG u tablicama 69-71 i na slici 98.

Tablica 60. Prosječne vrijednosti energije aktivacije procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1 u zraku izračunate izokonverzijskim metodama

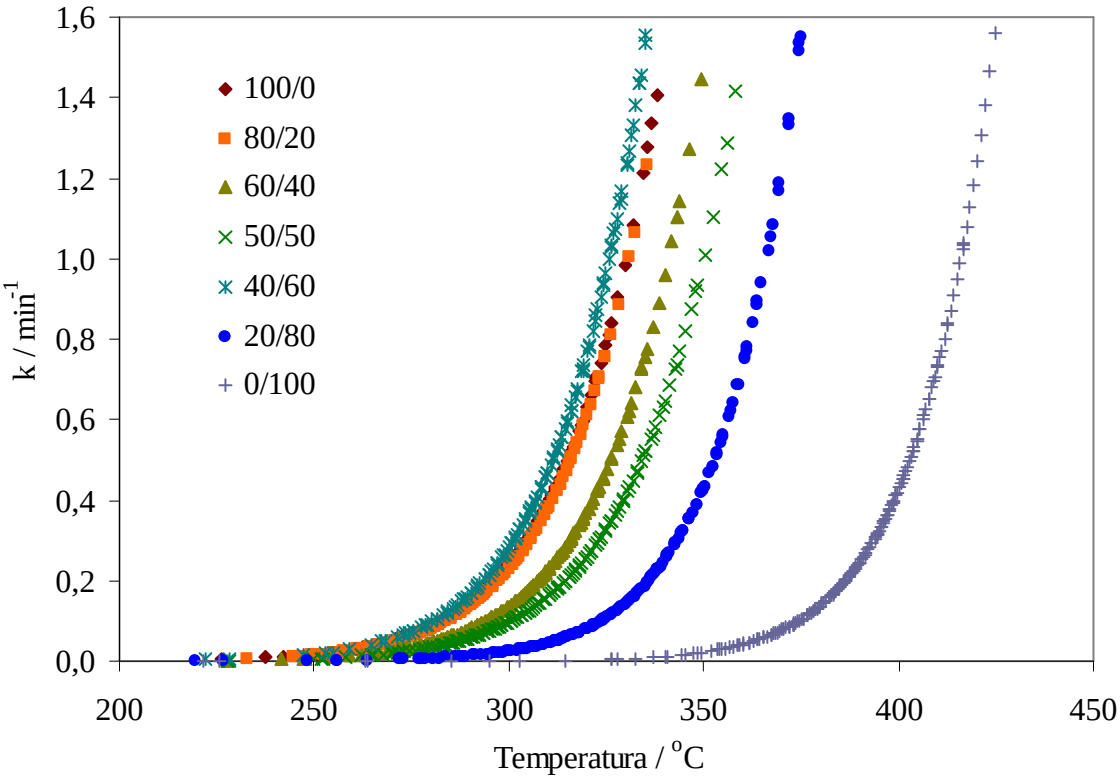
PVC/PEO1	**Konverzija, α**	**FWO**		**KAS**		**FR**	
		E / kJmol^{-1}	r^2	E / kJmol^{-1}	r^2	E / kJmol^{-1}	r^2
100/0	0,10 - 0,60	150,1±6,5	0,9779	149,6±6,4	0,9737	125,7±8,7	0,9721
80/20	0,10 - 0,60	143,6±4,6	0,9876	142,2±4,3	0,9854	147,3±11,9	0,9687
60/40	0,10 - 0,60	145,9±5,3	0,9884	145,7±4,4	0,9876	154,3±5,6	0,9816
50/50	0,08 - 0,70	135,6±1,7	0,9813	133,1±1,7	0,9814	136,2±4,4	0,9662
40/60	0,10 - 0,78	136,0±4,6	0,9747	133,4±4,6	0,9750	144,4±6,5	0,9303
20/80	0,10 - 0,70	169,4±3,3	0,9904	168,4±3,3	0,9907	173,2±3,8	0,9844
0/100	0,30 - 0,90	194,0±5,3	0,9916	193,4±5,6	0,9904	213,3±7,3	0,9893

Tablica 61. Vrijednosti invarijantnih kinetičkih parametara procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1 u zraku

Parametar	**PVC/PEO1**						
	100/0	**80/20**	**60/40**	**50/50**	**40/60**	**20/80**	**0/100**
E_{inv} / kJmol^{-1}	128,8	136,8	152,9	134,5	140,0	168,7	192,0
lnA_{inv} / min^{-1}	25,56	27,29	30,22	25,97	26,79	31,75	33,42
r^2	0,9750	0,9753	0,9871	0,9723	0,9885	0,9924	0,9962

Tablica 62. Stvarne vrijednosti kinetičkih parametara procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1 u zraku

PVC/PEO1	**Konverzija, *α***	$f_{stvarno}(\alpha)$	$E_{stvarno}$ / kJmol^{-1}	$lnA_{stvarno}$ / min^{-1}	**r^2**
100/0	0,10 - 0,60	$6,63(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1,20}$	135,2	16,95	0,9543
80/20	0,10 - 0,60	$2,51(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,43}$	137,3	27,34	0,9753
60/40	0,10 - 0,60	$3,43(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,47}$	142,5	27,90	0,9745
50/50	0,08 - 0,70	$3,15(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,46}$	138,2	26,68	0,9772
40/60	0,10 - 0,78	$2,35(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,95}$	140,9	28,29	0,9737
20/80	0,10 - 0,70	$4,53(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,38}$	172,8	32,51	0,9683
0/100	0,30 - 0,90	$1,70(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,28}$	205,4	35,85	0,9890



Slika 95. Ovisnost konstante brzine dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1 u zraku o temperaturi

Tablica 63. Prosječne vrijednosti energije aktivacije procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3 u zraku izračunate izokonverzijskim metodama

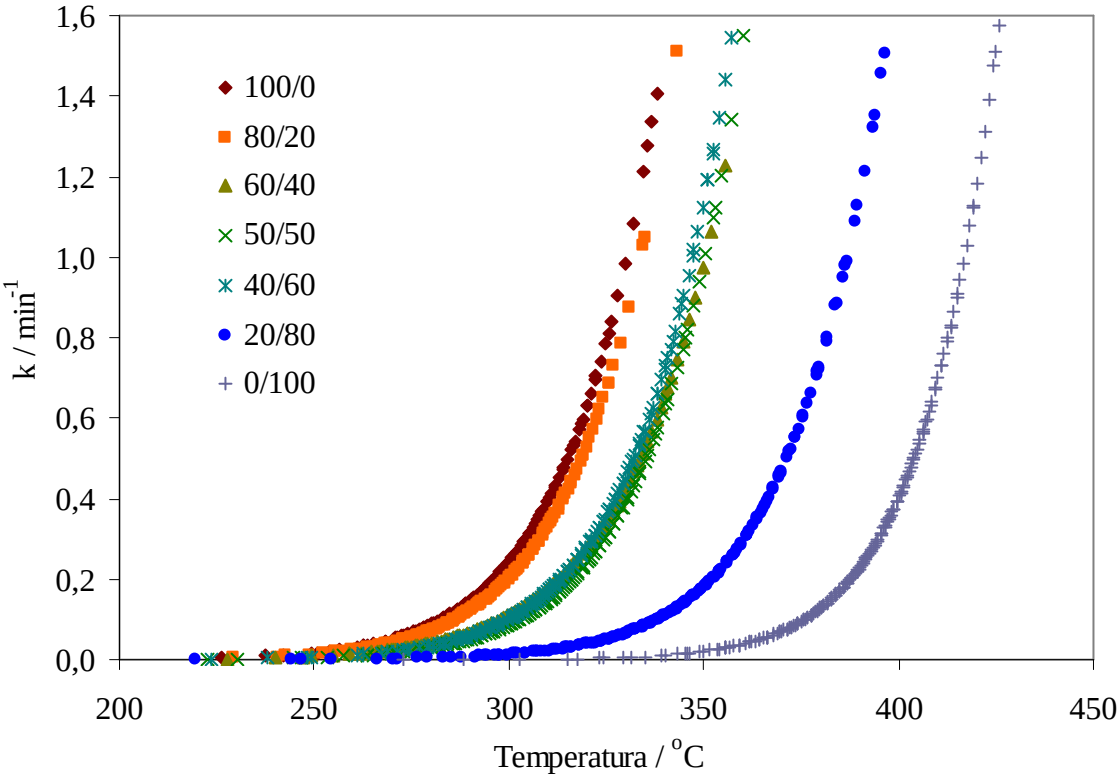
PVC/PEO3	**Konverzija, α**	**FWO**		**KAS**		**FR**	
		E / kJmol^{-1}	r^2	E / kJmol^{-1}	r^2	E / kJmol^{-1}	r^2
100/0	0,10 - 0,60	150,1±6,5	0,9779	149,6±6,4	0,9738	125,7±8,7	0,9722
80/20	0,04 - 0,60	141,5±4,7	0,9991	139,9±4,9	0,9990	145,4±7,9	0,9925
60/40	0,04 - 0,70	134,7±4,4	0,9948	132,7±4,9	0,9935	141,9±10,7	0,9870
50/50	0,10 - 0,80	148,1±4,0	0,9772	146,1±4,0	0,9735	153,7±4,5	0,9617
40/60	0,10 - 0,80	144,7±2,7	0,9868	143,1±3,1	0,9848	146,7±4,6	0,9786
20/80	0,10 - 0,60	174,4±8,5	0,9960	171,6±7,5	0,9973	182,9±9,4	0,9958
0/100	0,30 - 0,90	194,8±8,7	0,9934	193,9±9,0	0,9926	221,1±6,8	0,9882

Tablica 64. Vrijednosti invarijantnih kinetičkih parametara procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3 u zraku

Parametar	**PVC/PEO3**						
	100/0	**80/20**	**60/40**	**50/50**	**40/60**	**20/80**	**0/100**
E_{inv} / kJmol^{-1}	128,8	133,9	134,7	150,9	146,3	175,3	196,1
lnA_{inv} / min^{-1}	25,56	26,49	26,17	29,33	28,09	32,48	34,11
r^2	0,9750	0,9989	0,9908	0,9815	0,9848	0,9977	0,9966

Tablica 65. Stvarne vrijednosti kinetičkih parametara procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3 u zraku

PVC/PEO3	**Konverzija, α**	$f_{stvarno}(\alpha)$	$E_{stvarno}$ / kJmol^{-1}	$lnA_{stvarno}$ / min^{-1}	r^2
100/0	0,10 - 0,60	$6,63(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1,20}$	135,2	16,95	0,9543
80/20	0,04 - 0,60	$2,44(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,44}$	136,9	27,12	0,9771
60/40	0,04 - 0,70	$3,61(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,55}$	130,8	25,23	0,9715
50/50	0,10 - 0,80	$3,68(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,54}$	144,3	27,84	0,9730
40/60	0,10 - 0,80	$1,78(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,42}$	143,6	27,84	0,9683
20/80	0,10 - 0,60	$5,09(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,42}$	159,3	29,03	0,9702
0/100	0,30 - 0,90	$1,65(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,23}$	208,6	36,37	0,9861



Slika 96. Ovisnost konstante brzine dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3 u zraku o temperaturi

Tablica 66. Prosječne vrijednosti energije aktivacije procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1/PEG u zraku izračunate izokonverzijskim metodama

PVC/ PEO1/PEG	**Konverzija, α**	**FWO**		**KAS**		**FR**	
		E / kJmol^{-1}	r^2	E / kJmol^{-1}	r^2	E / kJmol^{-1}	r^2
80/20/10*	0,10 - 0,60	154,3±13,6	0,9934	152,9±14,2	0,9927	161,3±13,4	0,9939
60/40/10	0,06 -0,70	147,1±7,9	0,9982	145,2±8,1	0,9981	160,6±13,8	0,9786
50/50/10	0,10 - 0,70	145,4±7,9	0,9935	143,3±8,2	0,9924	156,8±11,9	0,9870
40/60/10	0,10 - 0,60	151,3±9,4	0,9958	149,5±9,7	0,9961	169,4±13,7	0,9986
20/80/10	0,10 - 0,80	147,9±5,8	0,9923	145,4±5,8	0,9920	151,9±9,9	0,9885
0/100/10	0,30 - 0,90	198,0±6,6	0,9986	197,3±6,9	0,9985	217,8±7,0	0,9929

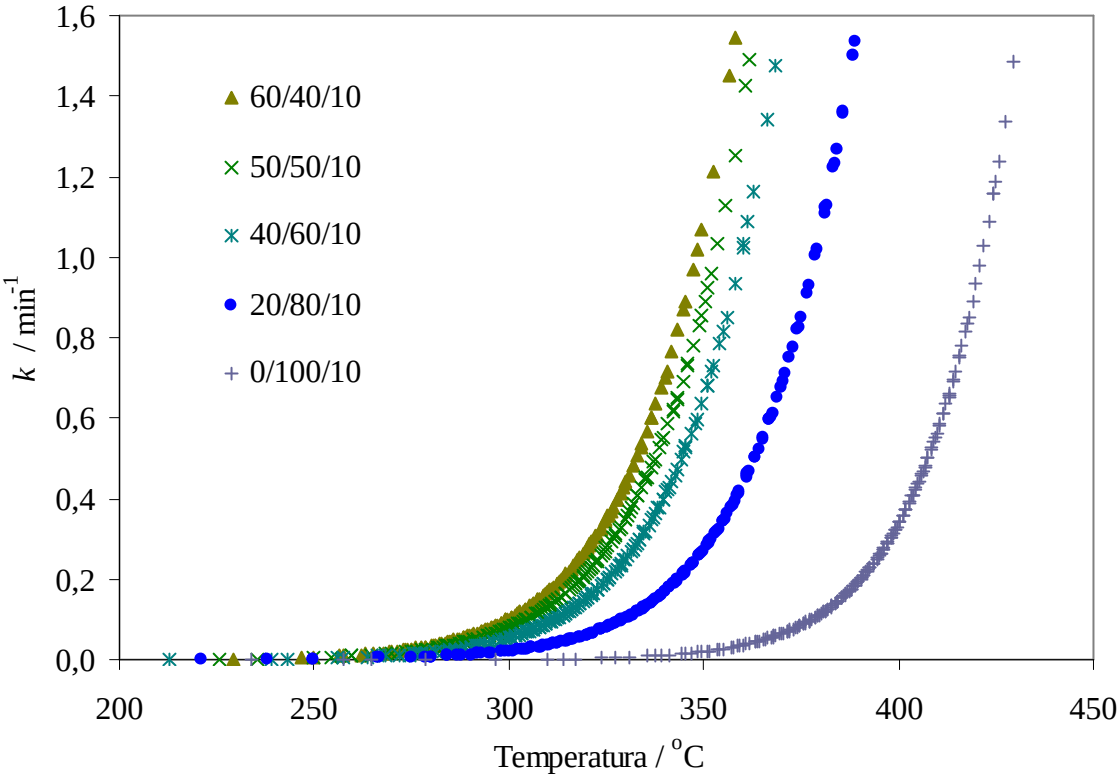
* Prosječna vrijednost za prvi razgradni stupanj

Tablica 67. Vrijednosti invarijantnih kinetičkih parametara procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1/PEG u zraku

Parametar	**PVC/PEO1/PEG**					
	80/20/10	**60/40/10**	**50/50/10**	**40/60/10**	**20/80/10**	**0/100/10**
E_{inv} / kJmol^{-1}	-	153,3	150,4	162,6	124,9	181,9
lnA_{inv} / min^{-1}	-	30,01	29,11	31,32	22,38	31,35
r^2	-	0,9994	0,9937	0,9994	0,9886	0,9981

Tablica 68. Stvarne vrijednosti kinetičkih parametara procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1/PEG u zraku

PVC/ PEO1/PEG	**Konverzija, α**	$f_{stvarno}(\alpha)$	$E_{stvarno}$ / kJmol^{-1}	$ln\ A_{stvarno}$ / min^{-1}	r^2
80/20/10	-	-	-	-	-
60/40/10	0,06 -0,70	$4{,}19(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0{,}56}$	142,0	27,49	0,9825
50/50/10	0,10 - 0,70	$3{,}67(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0{,}53}$	143,9	27,65	0,9805
40/60/10	0,10 - 0,60	$4{,}39(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0{,}55}$	149,0	28,32	0,9835
20/80/10	0,10 - 0,80	$5{,}12(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0{,}53}$	153,2	28,25	0,9704
0/100/10	0,30 - 0,90	$1{,}91(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0{,}35}$	198,2	34,32	0,9840



Slika 97. Ovisnost konstante brzine dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1/PEG u zraku o temperaturi

Tablica 69. Prosječne vrijednosti energije aktivacije procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3/PEG u zraku izračunate izokonverzijskim metodama

PVC/PEO3/ PEG	**Konverzija, *α***	**FWO**		**KAS**		**FR**	
		E / kJmol^{-1}	**r^2**	***E*** / kJmol^{-1}	**r^2**	***E*** / kJmol^{-1}	**r^2**
80/20/10*	0,10 - 0,60	149,3±14,6	0,9928	147,7±15,2	0,9918	152,6±12,2	0,9959
60/40/10	0,04 - 0,70	132,6±2,3	0,9965	130,0±2,3	0,9960	135,1±6,6	0,9903
50/50/10	0,10 - 0,80	133,3±1,5	0,9966	130,6±1,6	0,9961	132,1±4,9	0,9944
40/60/10	0,10 - 0,80	139,7±2,7	0,9981	137,2±2,8	0,9977	138,4±9,1	0,9936
20/80/10	0,10 - 0,70	161,5±6,7	0,9788	159,8±6,8	0,9757	169,1±8,8	0,9719
0/100/10	0,30 - 0,90	200,4±8,9	0,9900	199,8±9,2	0,9890	222,9±5,6	0,9859

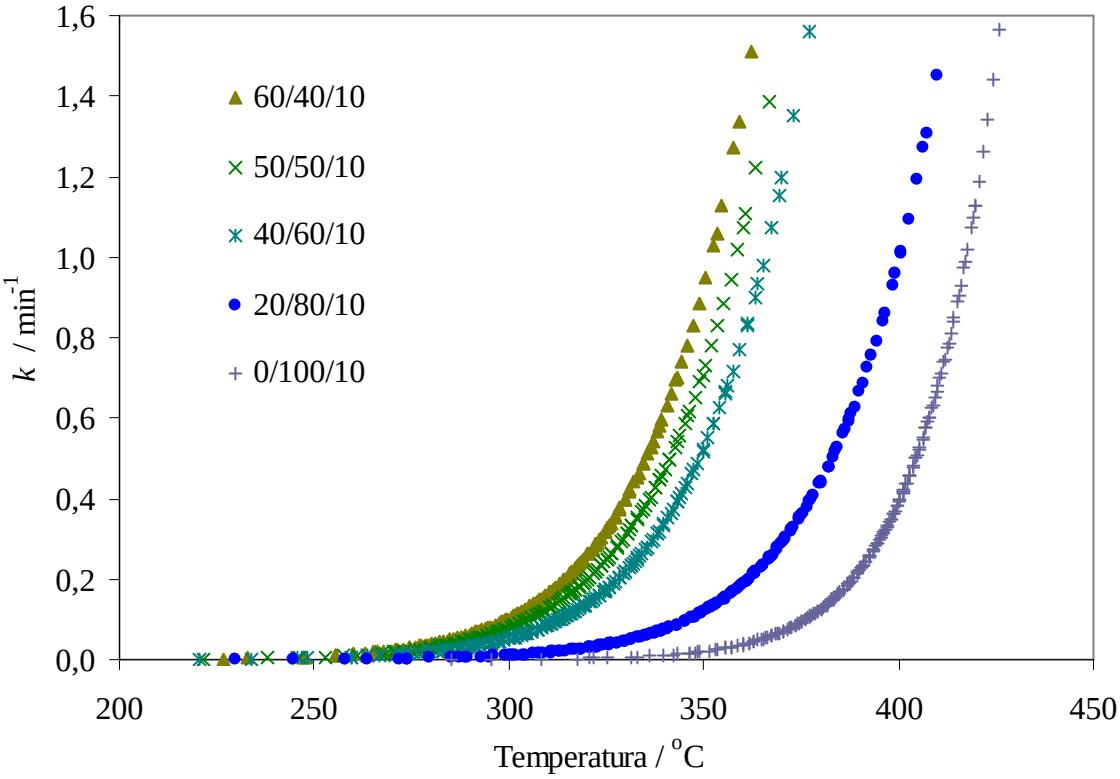
* Prosječna vrijednost za prvi razgradni stupanj

Tablica 70. Vrijednosti invarijantnih kinetičkih parametara procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3/PEG u zraku

Parametar	**PVC/PEO3/PEG**					
	80/20/10	**60/40/10**	**50/50/10**	**40/60/10**	**20/80/10**	**0/100/10**
E_{inv} / kJmol^{-1}	-	129,5	132,4	142,3	161,3	200,9
lnA_{inv} / min^{-1}	-	24,96	25,30	27,00	29,34	34,93
r^2	-	0,9970	0,9966	0,9973	0,9776	0,9909

Tablica 71. Stvarne vrijednosti kinetičkih parametara procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3/PEG u zraku

PVC/PEO3/ PEG	**Konverzija, *α***	$f_{stvarno}(\alpha)$	$E_{stvarno}$ / kJmol^{-1}	$ln\ A_{stvarno}$ / min^{-1}	**r^2**
80/20/10	-	-	-	-	-
60/40/10	0,04 - 0,70	$3,56(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,56}$	131,2	25,24	0,9786
50/50/10	0,10 - 0,80	$4,03(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,64}$	131,3	25,01	0,9705
40/60/10	0,10 - 0,80	$4,29(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,63}$	136,4	25,69	0,9757
20/80/10	0,10 - 0,70	$6,60(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,49}$	148,1	26,45	0,9573
0/100/10	0,30 - 0,90	$1,62(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0,21}$	208,7	36,35	0,9856



Slika 98. Ovisnost konstante brzine dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3/PEG u zraku o temperaturi

5. RASPRAVA

Miješanjem polimera dobivaju se materijali novih svojstava u odnosu na ishodne polimere. Dobivena svojstva ovise o sastavu mješavine, stupnju mješljivosti, kompatibilnosti njihovih sastojaka, metodi priprave mješavina, kao i o molekulskoj masi polimera, pa ih je moguće podešavati u širokom rasponu fizičkih, preradbenih i primjenskih svojstava. Procesne značajke, preradljivost i svojstva polimernih materijala od velikog su značaja prilikom odabira polimera za pojedina područja primjene. Shodno tome, provedena istraživanja u okviru ovog rada podijeljena su u dva dijela.

Prvi dio obuhvaća istraživanje mješljivosti temeljem interakcija amorfnog PVC-a u mješavini s kristalastim PEO-om različitih molekulskih masa u otopini, taljevini i čvrstom stanju. Interakcije su istraživane primjenom viskozimetrije razrijeđenih otopina, infracrvene spektroskopije, diferencijalne pretražne kalorimetrije i dinamičko-mehaničke analize s ciljem utvrđivanja mješljivosti PVC-a i PEO-a, utjecaja molekulske mase PEO-a na toplinska i reološka svojstva PVC-a, te utjecaja amorfnog PVC-a na proces kristalizacije PEO-a. Također je istraživan utjecaj dodatka niskomolekulskog PEG-a na interakcije istraživanih polimera u mješavinama pripremljenim ekstrudiranjem.

U drugom dijelu rada istraživana je toplinska i termooksidacijska razgradnja mješavina PVC/PEO s ciljem istraživanja toplinske stabilnosti, kao i utjecaja dodatka PEG-a na njihovu toplinsku stabilnost. U tu svrhu korištene su diferencijalna pretražna kalorimetrija i termogravimetrija. Kinetičkom obradom podataka dobivenih TG analizom utvrđen je mehanizam razgradnje komponenata u istraživanim mješavinama u struji dušika (inert) i zraka.

5.1. Mješljivost

5.1.1. Viskozimetrija razrijeđenih otopina

Viskozimetrija razrijeđenih otopina jednostavna je i učinkovita metoda koja može poslužiti za istraživanje interakcija u otopini polimernih mješavina. Istraživane su mješavine PVC/PEO1 i PVC/PEO3 različitih sastava u otopini THF-a pri 30 °C. Na temelju viskozimetrijskih mjerenja izračunate su vrijednosti relativnih (η_{rel}) i reduciranih (η_{sp}/c) viskoznosti čistih polimera i njihovih mješavina, tablica 5. Na slici 9 prikazana je Hugginsova jednadžba (13) čijom su ekstrapolacijom na nultu koncentraciju određene vrijednosti graničnog viskoznog broja, [η], mješavina PVC/PEO1 i PVC/PEO3 prikazane u tablici 6. Iz nagiba ekstrapoliranih pravaca $b=k_H[\eta]^2$ izračunate su Hugginsove konstante k_H čistih polimera i njihovih mješavina.

Viskozimetrija kao metoda određivanja mješljivosti temelji se na činjenici da se polimer-polimer interakcije odražavaju na viskoznost otopina polimernih mješavina. Mješljivost istraživanih polimera, odnosno postojanje interakcija u sustavu PVC–PEO–THF, istraživana je primjenom Sunove teorije[79] na podatke dobivene iz Hugginsove jednadžbe (13). U zajedničkom otapalu polimerna klupka (molekule) zauzimaju određeni hidrodinamički volumen koji se može mijenjati ovisno o postojanju privlačnih ili odbojnih sila, što utječe na vrijednost Hugginsove konstante.[11] Prema Sunovoj teoriji[79] interakcije u polimernim mješavinama moguće je procijeniti određivanjem parametra mješljivosti α iz jednadžbe (16), pri čemu $\alpha > 0$ ukazuje na postojanje privlačnih sila između polimera (mješljivost), dok $\alpha < 0$ ukazuje na postojanje odbojnih sila, odnosno nemješljivost istraživanih polimera. Vrijednosti parametara k_1 i α za mješavine PVC/PEO1 i PVC/PEO3 u otopini THF-a izračunate prema jednadžbama (28) i (27) prikazane su u tablici 6. Krivulje ovisnosti parametra α o masenom udjelu PEO-a za mješavine PVC/PEO1 i PVC/PEO3 prikazane su na slici 9. Pozitivne vrijednosti parametra mješljivosti α ukazuju da su PVC i PEO1, odnosno PVC i PEO3 u otopini THF-a mješljivi u svim omjerima. Različite vrijednosti parametra α za mješavine PVC/PEO1 i PVC/PEO3 pokazuju utjecaj molekulske mase poli(etilen-oksida) na interakcije u mješavinama s PVC-om, što je u skladu s istraživanjima koja su proveli Neiro i ostali[9], pri čemu se pozitivne interakcije u mješavini smanjuju povećanjem molekulske mase polimera. Općenito, polimeri manje molekulske mase sastoje se od manjih segmenata, odnosno kraćih polimernih lanaca, čija je gibljivost značajno veća u odnosu na duže polimerne lance. Olakšana gibljivost polimernih lanaca, posebno u otopini, konačno rezultira boljim

međudjelovanjem komponenti mješavine, kao na primjeru mješavine PVC-a s PEO-om manje molekulske mase. Potonji autori navode kako interakcije u otopini mješavina PVC-a i PEO-a potječu od vodikove veze između α-vodikovog atoma iz CHCl skupine PVC-a, kao proton donora, i kisikovog atoma iz PEO-a, kao proton akceptora.

5.1.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija s Fouirerovom transformacijom može se primijeniti za istraživanje vodikove veze u polimernim mješavinama, pri čemu se mješljivost uočava kao pomak karakterističnih pikova (minimuma) na FT-IR spektru, u pravilu prema većim valnim duljinama. Analiza FT-IR spektara istraživanih mješavina provedena je s ciljem istraživanja interakcija PVC-a i PEO-a različite molekulske mase, također i utjecaja dodatka PEG-a na interakcije istraživanih polimera. U literaturi[4,22,42,44] se navodi kako interakcije u mješavinama PVC-a i PEO-a potječu od vodikove veze između α-vodikovog atoma iz CHCl skupine PVC-a i kisikovog atoma iz PEO-a.

FT-IR spektri mješavina PVC/PEO1 i PVC/PEO3 prikazani su na slikama 11 i 12. Na spektrima čistih komponenti jasno se uočavaju karakteristične vibracijske vrpce. Čisti PVC (mješavina 100/0) može se prepoznati po neizostavnoj vibraciji istezanja C-Cl skupine pri 692, 636 i 615 cm^{-1}.[10] Osim ove vrpce ističu se vibracije istezanja C-C skupine pri 1099 cm^{-1}, savijanje C-H skupine pri 1243 i 1330 cm^{-1} (C-H u CHCl) i savijanje CH_2 skupine pri 1426 cm^{-1}. Izrazite vrpce pri 2911 i 2971 cm^{-1} pripadaju području istezanja CH skupine u CHCl skupini.

Čisti PEO (mješavina 0/100) također pokazuje karakteristične vibracijske vrpce.[86] Tako se pri 841 cm^{-1} ističe njihajna vibracija CH_2 skupine i strižna deformacija C-O-C skupine. Nadalje, simetrična i asimetrična njihajna vibracija i vibracija istezanja CH_2 skupine, te istezanje C-C skupine pri 960 i 945 cm^{-1}. Pri 1145, 1093 i 1060 cm^{-1} uočava se tzv. *triplet* koji se odnosi na simetrično istezanje C-O-C skupine, a ukazuje na postojanje kristalne faze PEO-a. Njihajna vibracija CH_2 skupine pri 1360 i 1341 cm^{-1} predstavlja tzv. *doublet* karakterističan za PEO, a vrpce pri 1466 i 1456 cm^{-1} odnose se na simetričnu i asimetričnu strižnu deformaciju CH_2 skupine. Istezanje CH skupine pri 2806 cm^{-1} i simetrično i asimetrično istezanje CH_2 skupine pri 2946 i 2881 cm^{-1} predstavljene su izrazitim vrpcama.

Navedeni valni brojevi vrpci karakterističnih za mješavine PVC/PEO koriste se u svrhu utvrđivanja interakcija komponenti u mješavini, a prikazani su u tablici 7. Kod

nedostatka interakcija komponenti u mješavini spektri istraživanih polimera ostat će nepromijenjeni, dok značajniji pomaci ili proširenja karakterističnih vrpci na spektrima mješavina ukazuju na postojanje pozitivnih interakcija (vodikova veza) komponenti u mješavinama.

U području valnih brojeva 1200-3000 cm^{-1} mješavine PVC/PEO pokazuju svoje karakteristične vibracijske vrpce među kojima se ističe njihajna vibracija CH_2 skupine pri 1360 i 1341 cm^{-1} što predstavlja *doublet* karakterističan za kristalasti PEO. Dodatkom PVC-a u mješavinama PVC/PEO1 i PVC/PEO3 karakteristični *doubleti* ostaju nepromijenjeni, ukazujući da prisutnost amorfnog PVC-a ne ometa kristalizaciju PEO-a u mješavini. Ostale vrpce pri 1466 cm^{-1} koje se odnose na simetričnu strižnu deformaciju CH_2 skupine, kao i izrazite vrpce u području valnih brojeva 2800-3000 cm^{-1} koje pripadaju području istezanja CH skupine u CHCl skupini, te simetričnom i asimetričnom istezanju CH/CH_2 skupine, promjenom sastava istraživanih mješavina također ne pokazuju značajnije pomake.

U području valnih brojeva 1000-1200 cm^{-1} kristalna faza PEO1-a obilježena je karakterističnim *tripletom* s oštrim centralnim pikom izrazitog intenziteta pri 1147, 1097 i 1058 cm^{-1}. Dodatkom PVC-a u mješavinu PVC/PEO1 *triplet* zadržava intenzitet, oblik i širinu pika pri čemu se uočava gotovo zanemarivi pomak centralnog pika prema višim valnim brojevima. Identičan trend, ali sa značajnijim pomakom centralnog pika koji se odnosi na simetrično istezanje C-O-C skupine uočen je i kod svih istraživanih mješavina PVC/PEO3.

Vrpca uočena pri 960 i 945 cm^{-1} koja odgovara simetričnoj i asimetričnoj njihajnoj vibraciji, odnosno vibraciji istezanja CH_2 skupine, promjenom sastava istraživanih mješavina PVC/PEO1 i PVC/PEO3 ne pokazuje značajnije promjene koje bi ukazivale na postojanje pozitivnih interakcija u istraživanim mješavinama. Također, izrazita vrpca pri 841 cm^{-1} koja odgovara njihajnoj vibraciji CH_2 skupine i strižnoj deformaciji C-O-C skupine u strukturi PEO-a ne mijenja svoj položaj bez obzira na dodatak PVC-a, pri čemu dolazi do promjene intenziteta pika ovisno o sastavu mješavine PVC/PEO1 i PVC/PEO3.

Vrpca vibracije istezanja C-Cl skupine pri 692 cm^{-1}, karakteristična isključivo za PVC, uočava se samo pri većem udjelu PVC-a (>80 mas.%) u svim istraživanim mješavinama PVC/PEO1 i PVC/PEO3. Povećanjem udjela PEO-a u istraživanim mješavinama promatrana vrpca pomiče se prema nižim valnim brojevima, odnosno izvan mjernog područja HATR tehnike. Osim pomaka promatrane vrpce zabilježena je promjena intenziteta i širine pika promjenom sastava istraživanih mješavina. Slično ponašanje uočili su Kaczmarek i ostali[10] istražujući upotrebom FTIR-a fotooksidacijsku razgradnju mješavina PVC-a s PEO-om molekulske mase 100 000 $gmol^{-1}$. Potonji autori zaključuju kako su navedeni pomaci, iako

neznatni, rezultat interakcija koje potječu od vodikove veze α-vodikovog atoma iz CHCl skupine PVC-a i kisikovog atoma iz PEO-a.

Temeljem promatranja pomaka valnih brojeva najznačajnijih vibracijskih vrpci mješavina PVC/PEO1 i PVC/PEO3 ne može se potvrditi postojanje interakcija koje bi bile odgovorne za stvaranje vodikove veze između α-vodikovog atoma iz CHCl skupine PVC-a i kisikovog atoma iz PEO-a. Također, temeljem prikazanih FTIR spektara mješavina PVC/PEO1 i PVC/PEO3 nije utvrđen utjecaj molekulske mase PEO-a na interakcije istraživanih polimera.

Promatran je i utjecaj dodatka 10 mas.% PEG-a na interakcije polimera u istraživanim mješavinama PVC/PEO1 i PVC/PEO3. FT-IR spektar mješavine PVC/PEO/PEG sastava 100/0/10 nije snimljen jer nije bilo moguće pripremiti uzorak uslijed toplinske razgradnje tijekom ekstrudiranja. Spektri ostalih mješavina PVC/PEO1/PEG i PVC/PEO3/PEG prikazani su na slikama 13 i 14, iz kojih se jasno uočavaju karakteristične vibracijske vrpce istraživanih polimera. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpci mješavina PVC/PEO/PEG prikazani su u tablici 8, pri čemu mješavine PVC/PEO/PEG pokazuju iste karakteristične vibracijske vrpce kao i mješavine PVC/PEO.

U području valnih brojeva 1200-3000 cm^{-1} ističe se *doublet* karakterističan za kristalasti PEO. Također, kao i kod mješavina PVC/PEO bez dodatka PEG-a, promjenom sastava mješavine karakteristični *doubleti* ostaju nepromijenjeni, ukazujući da čak i uz dodatak 10 mas.% PEG-a prisutnost amorfnog PVC-a ne ometa kristalizaciju PEO-a u mješavini. Ostale vrpce pri 1466 cm^{-1} koje se odnose na simetričnu strižnu deformaciju CH_2 skupine, kao i izrazite vrpce u području valnih brojeva 2800-3000 cm^{-1} koje pripadaju području istezanja CH skupine u CHCl skupini, te simetričnom i asimetričnom istezanju CH/CH_2 skupine, promjenom sastava istraživanih mješavina također ne pokazuju značajnije pomake. Može se uočiti da se vrpca istezanja CH skupine u CHCl skupini PVC-a i asimetričnog istezanja CH/CH_2 skupine u PEO-u koja je kod mješavina PVC/PEO1/PEG iskazana s dva izrazito oštra pika pri 2916 cm^{-1} i 2851 cm^{-1} kod mješavina PVC/PEO3/PEG stopila u jedan intenzivniji pik pri 2884 cm^{-1}.

U području valnih brojeva 1000-1200 cm^{-1} kristalnu fazu PEO-a u mješavinama PVC/PEO obilježava karakteristični *triplet* s oštrim centralnim pikom izrazitog intenziteta. Međutim, kod mješavine PVC/PEO1/PEG dolazi do promjene, odnosno kao da su se tri pika promatranog *tripleta* stopila u *doublet*. S druge strane, mješavine PVC/PEO3/PEG pokazuju karakterističan *triplet* s oštrim centralnim pikom izrazitog intenziteta, slika 14. Dodatkom PVC-a u mješavinu PVC/PEO1/PEG *triplet* zadržava intenzitet, oblik i širinu pika pri čemu se

ne uočava pomak centralnog pika sve dok se ne dostigne najveći udjel PVC-a (80 mas.%). Kod mješavina PVC/PEO3/PEG također nije uočen pomak pikova *tripleta*, uz napomenu da centralni pik za sve sastave mješavine pokazuje veće vrijednosti valnih brojeva (1115 cm^{-1}) u odnosu na ostale istraživane mješavine.

Vrpce pri 945-960 cm^{-1} (simetrična/asimetrična njihajna vibracija i vibracija istezanja CH_2 skupine) i 841 cm^{-1} (njihajna vibracija CH_2 skupine i strižna deformacija C-O-C skupine) istraživanih mješavina PVC/PEO/PEG ne mijenjaju svoj položaj, pa čak niti intenzitet pika bez obzira na dodatak PVC-a. Vrpca vibracije istezanja C-Cl skupine, karakteristična isključivo za PVC, uočava se kod svih mješavina PVC/PEO/PEG, pri čemu nije uočen pomak promjenom sastava mješavine. Također, nije zabilježena promjena intenziteta i širine promatranog pika promjenom sastava istraživanih mješavina.

Temeljem promatranja pomaka valnih brojeva najznačajnijih vibracijskih vrpci mješavina PVC/PEO uz dodatak PEG-a ne može se potvrditi postojanje interakcija koje bi bile odgovorne za stvaranje vodikove veze između α-vodikovog atoma iz CHCl skupine PVC-a i kisikovog atoma iz PEO-a, odnosno nisu uočene značajnije razlike koje bi ukazivale na utjecaj PEG-a na interakcije u istraživanim PVC/PEO mješavinama.

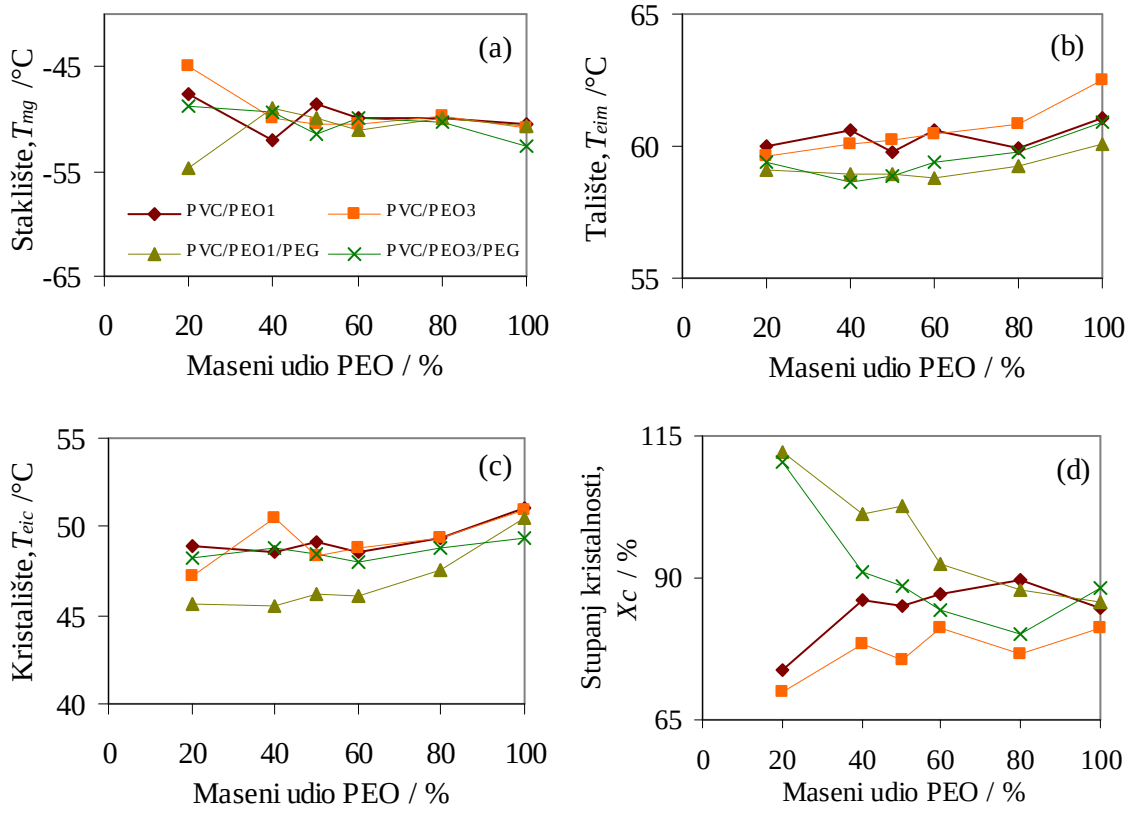
5.1.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija u inertu

Diferencijalna pretražna kalorimetrija jedna je od najčešće upotrebljavanih metoda za istraživanje mješljivosti polimernih sustava. Praćenjem pomaka karakterističnih temperatura prijelaza stakliša (T_g) i tališta (T_m) može se dobiti uvid u mješljivost polimernih komponenata u mješavini. Primjenom DSC-a istraživana je mješljivost PVC-a s PEO-om različitih molekulskih masa, toplinska svojstva njihovih mješavina i kristalizacija PEO-a u istraživanim mješavinama. Osim navedenog, istraživan je i utjecaj dodatka 10 mas.% PEG-a na toplinska svojstva mješavina.

Normalizirane DSC krivulje čistih polimera i njihovih mješavina PVC/PEO1 i PVC/PEO3 različitog sastava snimljene u inertu prikazane su na slikama 15-20. Toplinske karakteristike istraživanih mješavina prikazane su u tablicama 9 i 10. DSC krivulja čistog PVC-a (100/0) pokazuje da je PVC amorfan polimer sa staklištem(T_{eig}) pri 78 °C, (T_{mg}) pri 82 °C i (T_{efg}) pri 86 °C dok je specifični toplinski kapacitet (Δc_p) 0,34 $Jg^{-1o}C^{-1}$. Navedene su vrijednosti stakliša u skladu s literaturom (80 °C).[87] S druge strane, iz DSC krivulje zagrijavanja na slici 15 i podataka u tablici 9 čisti PEO1 pokazuje staklište (T_{eig}) pri -56 °C,

(T_{mg}) pri -51 °C i (T_{efg}) pri -45 °C, s Δc_p koji iznosi 0,10 $Jg^{-1}{}^{o}C^{-1}$. Talište čistog PEO1-a iznose 61 °C (T_{eim}), 72 °C (T_{pm}) i 79 °C (T_{efm}) uz toplinu taljenja (ΔH_m) od 159,6 Jg^{-1}. Nadalje, čisti PEO1 pokazuje kristalište (T_{eic}) pri 51 °C, (T_{pc}) pri 47 °C i (T_{efc}) pri 35 °C s toplinom kristalizacije (ΔH_c) od -145,8 Jg^{-1}. Iz topline taljenja primjenom jednadžbe (29) izračunat je stupanj kristalnosti X_c čistog PEO1-a koji iznosi 85%, tablica 9.

Čisti PEO3 pokazuje staklište, tablica 10, identično onom za čisti PEO1 što pokazuje da molekulska masa poli(etilen-oksida) ne utječe na temperaturu staklastog prijelaza, što je prikazano na slici 99(a). Do sličnih zaključaka došli su Vrandečić i ostali.[60] Temperature taljenja i kristalizacije, kao i odgovarajuće topline taljenja i kristalizacije čistog PEO3-a neznatno se razlikuju od vrijednosti za čisti PEO1, slika 99(b-c). Stupanj kristalnosti X_c čistog PEO3-a iznosi 81%, što je za 4% manje u odnosu na čisti PEO1. Navedene razlike nisu u skladu sa zaključcima koje su donijeli Pielichowski i Flejtuch[88] istražujući utjecaj molekulske mase PEG-a na taljenje i kristalizaciju promatranog polimera. Potonji autori zaključuju da PEG veće molekulske mase, uslijed smanjene gibljivosti polimernih segmenata i povoljnijeg geometrijskog rasporeda u kristalnoj fazi, pokazuje viša tališta nego odgovarajući polimeri manje molekulske mase.



Slika 99. Usporedba temperaturnih značajki DSC krivulja istraživanih mješavina u inertu (a) stakliša, (b) tališta, (c) kristališta i (d) stupnja kristalnosti

Normalizirane DSC krivulje mješavina PVC/PEO ostalih sastava (slike 15-20) ukazuju na postojanje dvaju staklišta koja odgovaraju temperaturama staklastog prijelaza čistih polimera. Dodatkom amorfnog PVC-a staklište PEO-a u mješavini izraženo kao T_{eig}, T_{mg} i T_{efg} značajno se ne mijenja, sve dok se ne dosegne udio PVC-a (80 mas.%) kada se primjećuje povećanje vrijednosti odgovarajućih temperatura za 3-5 °C. Staklište PVC-a u mješavinama nije bilo moguće odrediti zbog preklapanja s endotermnim pikom taljenja PEO-a pa se u daljnjem tekstu sva razmatranja vezana uz promjenu temperature staklastog prijelaza kao kriterija mješljivosti odnose na staklište PEO-a. Također, dodatkom PVC-a zamjećuje se smanjenje vrijednosti Δc_p odgovarajućih mješavina. Talište PEO1-a izraženo kao T_{eim} ne mijenja se dodatkom PVC-a, dok se vrijednosti T_{pm} i T_{efm} dodatkom 20 mas.% PVC-a smanjuju za 7 °C, odnosno 6 °C. Daljnjim dodatkom PVC-a ove temperature značajno se ne mijenjaju. S druge strane, talište PEO3-a izraženo kao T_{eim} i T_{pm} neznatno se smanjuje dodatkom PVC-a, dok se vrijednost T_{efm} dodatkom 40 mas.% PVC-a smanjuje za 4 °C, a najmanju vrijednost pokazuje dodatkom 80 mas.% PVC-a (72 °C). Vrijednost topline taljenja PEO-a u mješavini dodatkom PVC-a proporcionalno se smanjuje što je vidljivo iz veličine površine ispod endotermnih pikova taljenja na slikama 16 i 19. Temperatura kristalizacije PEO-a u mješavini izražena kao T_{eic} i T_{pc} neznatno se mijenja bez obzira na dodatak PVC-a, dok se vrijednosti temperature T_{efc} povećavaju dodatkom 20 mas.% PVC-a (PEO1), odnosno 40 mas.% PVC-a (PEO3). Povećanjem udjela PVC-a u mješavini PVC/PEO pripadajuće topline kristalizacije ΔH_c proporcionalno se smanjuju, što je vidljivo iz veličine egzotermnih pikova kristalizacije PEO-a (slike 17 i 20). Dodatkom 20 mas.% PVC-a zabilježeno je povećanje vrijednosti stupnja kristalnosti PEO1-a za 5% (tablica 9), dok se vrijednost stupnja kristalnosti PEO3-a u mješavini neznatno mijenja sve dok udjel PVC-a ne dosegne 80 mas.% kada se vrijednost X_c smanjuje za 8%, tablica 10. Najmanju vrijednost stupnja kristalnosti očekivano pokazuju mješavine s 80 mas.% PVC-a i to za PEO1 74%, odnosno 70% za PEO3, slika 99(d).

Na osnovi postojanja dvaju staklišta koja odgovaraju temperaturama staklastog prijelaza čistih polimera, smanjenju vrijednosti odgovarajućih toplina taljenja i kristalizacije, odnosno činjenici da dodatak PVC-a značajno ne snižava talište i kristalište, kao ni stupanj kristalnosti PEO-a u mješavini, može se zaključiti da su u cijelom području istraživanih sastava PVC i PEO različitih molekulskih masa nemješljivi. Iznimka je mješavina s 80 mas.% PVC-a gdje je zabilježeno povećanje odgovarajućih temperatura staklastog prijelaza ukazujući na djelomičnu mješljivost PVC-a i PEO-a samo pri znatnom udjelu PVC-a u mješavini. Do sličnih zaključaka došli su Marentotte i Brown[42] proučavajući kristalizaciju

PEO-a u mješavini s PVC-om, koji su djelomičnu mješljivost istraživanih polimera pri znatnom udjelu PVC-a u mješavini pripisali nespecifičnim kinetičkim i morfološkim faktorima povezanim s prisutnošću izoliranih područja amorfnog materijala u talini. Temeljem iznesenih zapažanja ne može se zaključiti o utjecaju molekulske mase PEO-a na mješljivost s PVC-om u taljevini, što je u skladu s rezultatima FTIR analize.

U svrhu utvrđivanja utjecaja PEG-a na toplinske karakteristike mješavina PVC/PEO, pripremljene su mješavine PVC/PEO s 10 mas.% PEG-a. Normalizirane DSC krivulje mješavina PVC/PEO/PEG različitog sastava snimljene u inertu prikazane su na slikama 21-26. Toplinske karakteristike istraživanih mješavina prikazane su u tablicama 11 i 12. PEO1 s dodatkom 10 mas.% PEG-a (0/100/10) pokazuje staklište identično čistom PEO1, slika 99(a). Talište PEO1-a s dodatkom PEG-a neznatno se mijenja, dok se kristalište i stupanj kristalnosti praktički ne razlikuju, slika 99(b-d). PEO3 uz dodatak PEG-a (0/100/10) pokazuje staklište pri -57 °C (T_{eig}), -53 °C (T_{mg}) i -47 °C (T_{efg}), s odgovarajućim Δc_p koji iznosi 0,11 $Jg^{-1o}C^{-1}$. Temperature taljenja iznose 61 °C (T_{eim}), 67 °C (T_{pm}) i 73 °C (T_{efm}) uz toplinu taljenja (ΔH_m) od 165,9 Jg^{-1}. Nadalje, PEO3 pokazuje kristalište (T_{eic}) pri 49 °C, (T_{pc}) pri 47 °C i (T_{efc}) pri 40 °C s pripadajućom toplinom kristalizacije (ΔH_c) od (-153,8) Jg^{-1}. Odgovarajući stupanj kristalnosti PEO3-a uz dodatak PEG-a iznosi 88%. Navedene vrijednosti praktički su identične ili se neznatno razlikuju u odnosu na PEO1 uz dodatak PEG-a, dok dodatak PEG-a utječe na toplinske značajke PEO3-a, osobito na stupanj kristalnosti, slika 99(d).

Normalizirane DSC krivulje mješavina PVC/PEO/PEG ostalih sastava pokazuju dva staklišta koja odgovaraju temperaturama staklastog prijelaza čistih polimera. Staklište PVC-a u mješavinama nije bilo moguće odrediti zbog preklapanja s endotermnim pikom taljenja PEO-a. Staklište PEO1-a u mješavini izraženo kao T_{eig} i T_{efg} promjenom sastava mješavine ne mijenja se značajno, dok se vrijednost T_{mg} dodatkom 80 mas.% PVC-a smanjuje za 4 °C. S druge strane, staklište PEO3-a u mješavini izraženo kao T_{eig}, T_{mg} i T_{efg} dodatkom 20 mas.% PVC-a povećava se, odnosno pomiče prema staklištu PVC-a za 2 °C, 3 °C i 2 °C, dok daljnjim dodatkom PVC-a promatrane vrijednosti ostaju nepromijenjene. Međutim, dodatkom 80 mas.% PVC-a vrijednosti T_{eig} i T_{efg} dodatno se povećavaju za 3 °C, odnosno 2 °C, što ukazuje na djelomičnu mješljivost istraživanih polimera. Vrijednosti Δc_p odgovarajućih mješavina proporcionalno se smanjuju povećanjem udjela PVC-a. Talište PEO1-a izraženo kao T_{eim} ne mijenja se dodatkom PVC-a, dok se vrijednosti T_{pm} i T_{efm} dodatkom 20 mas.% PVC-a smanjuju za 1 °C, odnosno 3 °C. Daljnjim dodatkom PVC-a vrijednosti T_{pm} značajno se ne mijenjaju, dok se vrijednost T_{efm} smanjuje. S druge strane, talište PEO3-a u mješavini izraženo kao T_{eim} ne mijenja se dodatkom PVC-a, dok se vrijednosti T_{pm} i T_{efm} dodatkom 20

mas.% PVC-a povećavaju za 2 °C, odnosno 5 °C. Daljnjim dodatkom PVC-a promatrane vrijednosti ne mijenjaju se značajno. Vrijednost topline taljenja PEO-a u mješavinama PVC/PEO dodatkom PVC-a proporcionalno se smanjuje što je vidljivo iz površine ispod endotermnih pikova taljenja na slikama 22 i 25.

Kristalište PEO1-a u mješavini (T_{eic} i T_{pc}) smanjuje se dodatkom PVC-a, pri čemu najmanje vrijednosti pokazuje mješavina s 80 mas.% PVC-a, i to 46 °C, odnosno 40 °C. Vrijednosti temperature T_{efc} neznatno se mijenjaju promjenom sastava mješavine. Kristalište PEO3-a u mješavini (T_{eic} i T_{efc}) neznatno se mijenja dodatkom PVC-a, dok se vrijednost kristališta T_{pc} dodatkom 20 mas.% PVC-a smanjuje za 4 °C, a daljnjim povećanjem udjela PVC-a ostaju nepromijenjene. Povećanjem udjela PVC-a u mješavini pripadajuće topline kristalizacije ΔH_c proporcionalno se smanjuju što se može potvrditi usporedbom veličine egzotermnih pikova kristalizacije PEO-a (slike 23 i 26).

Povećanjem udjela PVC-a u mješavini zabilježeno je neobično povećanje vrijednosti stupnja kristalnosti PEO-a u mješavini. Prema literaturi[80] toplina taljenja 100% kristalnog PEO-a iznosi 188,1 Jg^{-1}. Izračunati stupanj kristalnosti PEO1-a u mješavini uz dodatak PEG-a iznosi 86%, a dodatkom PVC-a kontinuirano se povećava s tim da mješavine sa 60 i 80 mas.% PVC-a pokazuju "suvišak" kristalnosti (91% i 110%) obzirom na udjel PEO-a u mješavini. "Suvišak" kristalnosti zahtijeva i veću toplinu taljenja što ukazuje da se njihova kristalna struktura razlikuje u odnosu na mješavine PVC/PEO1 bez dodatka PEG-a, što najbolje ilustrira slika 99. Sličnu pojavu zabilježili su Silva i ostali[89] istražujući kristalnu strukturu i toplinska svojstva PEO-a u mješavini s amorfnim polimerom poli[bis[2-(2´-metoksietoksi) etoksi] fosfazenom], (MEEP). Autori objašnjavaju utjecaj MEEP-a na povećanje stupnja kristalnosti PEO-a interkalacijom, odnosno umetanjem bočnih skupina MEEP-a u kristale PEO-a. Navedena interkalacija uzrokuje povećanje mase segmenata lanca pri čemu je nužna dodatna količina topline za taljenje. Budući da ekstrudiranjem nije bilo moguće pripremiti mješavinu PVC/PEO/PEG sastava 100/0/10, za pretpostaviti je da će razgradnja biti izraženija upravo u mješavinama s većim udjelom amorfnog PVC-a (>40 mas.%). Stoga, zbog djelomične razgradnje PVC-a dobivena mješavina sadrži manji maseni udio PVC-a i veći maseni udio PEO-a od onog koji je pretpostavljen u početnoj mješavini prije ekstrudiranja, što može uzrokovati precijenjeni stupanj kristalnosti.

Veće vrijednosti topline taljenja i posljedično stupnja kristalnosti PEO-a (jednadžba 29) zabilježene su kod svih istraživanih mješavina PVC/PEO/PEG. Temeljem zabilježenih rezultata može se zaključiti da su u cijelom području istraživanih sastava PVC i PEO uz

dodatak PEG-a djelomično mješljivi, s tim da je efekt mješljivosti izraženiji kod mješavina s većim udjelom PVC-a.

5.1.4 Dinamička mehanička analiza (DMA)

Dinamička mehanička analiza (DMA) je tehnika toplinske analize kojom se tijekom programiranog zagrijavanja uzorka prati odziv materijala na cikličku deformaciju u funkciji vremena ili temperature.[90] DMA analiza upotrebljava se za određivanje primarnih viskoelastičnih funkcija: modula pohrane, *E`*, modula gubitka, *E"*, te tangensa kuta faznog pomaka, tan*δ*, što pruža uvid u temperature staklastog prijelaza pojedinih faza u višefaznim polimernim sustavima, relaksacijske prijelaze kinetičkih jedinica, ali i daje ocjenu mehaničkih svojstava materijala, krutosti, žilavosti i fleksibilnosti. Obzirom da DSC analizom nije bilo moguće dobiti uvid u promjenu temperature staklastog prijelaza PVC-a u mješavini zbog preklapanja s endotermom taljenja PEO-a, DMA analiza upotrijebljena je s ciljem određivanja stakliša PVC-a i PEO-a u istraživanim mješavinama, kako bi se moglo zaključiti o mješljivosti istraživanih polimera. DMA analiza istraživanih mješavina pripremljenih ekstrudiranjem provedena je na način i uz eksperimentalne uvjete opisane u poglavlju 3.6.

Na slikama 27-30 prikazane su krivulje modula pohrane i modula gubitka čistih polimera i njihovih mješavina PVC/PEO1 i PVC/PEO3 različitog sastava. Dinamičko-mehaničke karakteristike istraživanih mješavina prikazani su u tablicama 13 i 14. Iz DMA krivulje modula pohrane (*E´/T*) čistog PVC-a (100/0) vidljiv je jedan relaksacijski prijelaz koji odgovara staklištu PVC-a. Zagrijavanjem PVC-a vrijednost modula *E´* blago opada, pri čemu je najbrži pad zabilježen u području temperatura staklastog prijelaza (70 °C < T_g < 90 °C). Vrijednost modula *E´* pri 25 °C iznosi 1,8 GPa što ukazuje na veliku čvrstoću i krutost čistog PVC-a, tablica 13. U staklastom području krivulje *E´/T* deformacija se javlja zbog lokalnih gibanja pojedinih dijelova makromolekula, jer energija topline gibanja nije dovoljna za promjenu konformacije makromolekula. U tom području više se energije pohrani nego izgubi, odnosno *E´* je veći od *E"*. U viskoelastičnom području energija toplinskog gibanja dovoljno je velika te dolazi do promjene konformacije makromolekula u smjeru djelovanja vanjske sile, odnosno do gubitka topline. Temperatura u točci infleksije krivulje *E´/T* odgovara maksimumu najveće intenzivnosti krivulje tan*δ/T*, odnosno piku krivulje *E"/T*, što predstavlja staklište istraživanog polimera.[84] Na slici 27 vidljiv je oštar pik u čijem maksimumu očitana temperatura iznosi 84 °C, što odgovara staklišu čistog PVC-a. Najveća

vrijednost modula gubitka u piku iznosi 240,7 MPa. Izmjerena vrijednost staklišta čistog PVC-a neznatno je veća u odnosu na staklište određeno DSC analizom (T_{mg} = 82 °C). Temperatura staklastog prijelaza, te širina i visina pika modula gubitka u području staklastog prijelaza ovisni su o karakteristikama ispitivanog sustava: homogenosti, kristalnosti, pokretljivosti makromolekula, strukturi polimera, molekulskoj masi i dr.[90] DMA analizom, osim promjene modula pohrane i gubitka, može se odrediti i promjena kuta gubitka (tanδ) s temperaturom. Temeljem promjene tanδ s temperaturom može se pratiti pokretljivost kinetičkih jedinica. Obično je vrijednost tanδ u staklastom području vrlo niska, što ukazuje na slabu pokretljivost kinetičkih jedinica istraživanog polimera. Porastom temperature pokretljivost kinetičkih jedinica raste, pa se povećava i vrijednost tangensa gubitka. Kada uslijed velikog porasta pokretljivosti kinetičkih jedinica sustava tanδ dosegne najveću vrijednost može se odrediti intenzivnost relaksacijskog maksimuma ($I\alpha_s$). Intenzivnost relaksacijskog maksimuma čistog PVC-a iznosi 239,6 MPa, tablica 13.

DMA krivulja modula pohrane (E'/T) čistog PEO-a pokazuje dva relaksacijska prijelaza, prvi pri negativnoj temperaturi koji odgovara staklištu PEO-a, i drugi pri pozitivnoj temperaturi koji je vezan za pokretljivost segmenata lanaca u kristalnoj fazi[84], odnosno za talište PEO-a,[91] slike 27 i 29. Zagrijavanjem polimera vrijednost modula pohrane se smanjuje, pri čemu je najbrže smanjenje zabilježeno u području temperatura staklastog prijelaza (-60 °C < T_g < -40 °C). Daljnjim zagrijavanjem, vrijednost modula pohrane opada sve do područja taljenja PEO-a, nakon čega slijedi još jedan pad. Vrijednost modula E' pri 25 °C iznosi 0,9 GPa za PEO1 odnosno 0,8 GPa za PEO3 što ukazuje na manju krutost i veću žilavost čistog PEO-a u odnosu na čisti PVC. Navedena vrijednost modula E' pri 25 °C identična je onoj zabilježenoj u literaturi.[92] Na slikama 28 i 30 vidljiva su dva relaksacijska maksimuma, odnosno pika različite intenzivnosti. Iz prvog pika na slici 28 očitana temperatura iznosi -43 °C, što predstavlja staklište čistog PEO1-a, dok najveća vrijednost modula gubitka iznosi 254,8 MPa. Staklište PEO1-a određeno DMA analizom za 8 °C više je od onog određeno DSC analizom, što proizlazi iz različitosti DMA i DSC tehnika. Iz prvog pika na slici 30 očitano staklište čistog PEO3-a iznosi -51 °C, dok je najveća vrijednost modula gubitka 243,9 MPa. Izmjerena vrijednost staklišta čistog PEO3-a identična je staklištu čistog PEO3-a dobivenom DSC analizom (T_{mg} = -51 °C), ali je u odnosu na staklište čistog PEO1-a niže za 8 °C. Kod djelomično kristalnih polimera, kao što je PEO, amorfni dio polimera podliježe gibanju tijekom relaksacijskih prijelaza, dok kristalni dio ostaje "krut" sve dok se ne postigne temperatura taljenja polimera.[85] Na slikama 28 i 30 jedva je primjetan prijelaz čistog PEO-a iz viskoelastičnog u viskozno stanje u temperaturnom području od 40 °C do 70 °C, pri čemu

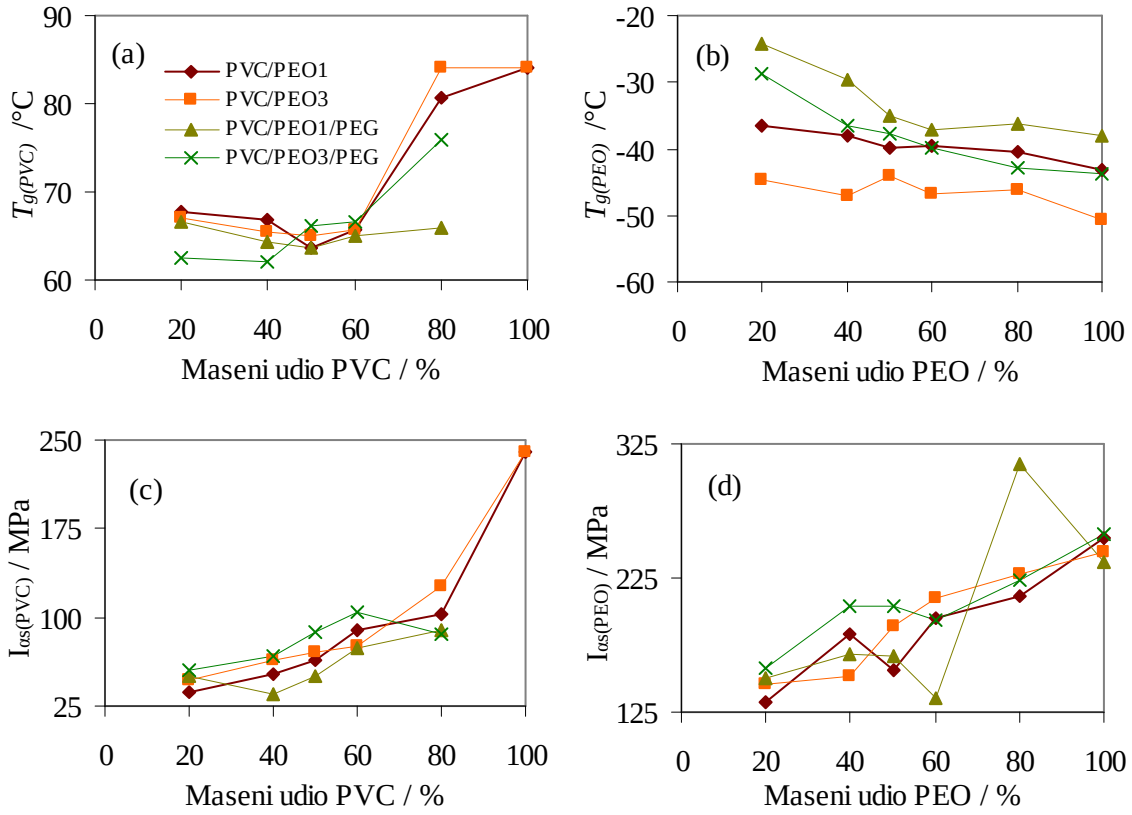
temperaturu u maksimumu pika modula gubitka, odnosno talište PEO-a nije moguće očitati. Očigledno je intenzitet relaksacijskog prijelaza vezan uz gibanje amorfnih lanaca unutar kristalnih struktura (taljenje) zanemariv u odnosu na izraženiji prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje (staklište).

Temeljem podataka o promjeni tanδ s temperaturom za čisti PEO očitana je intenzivnost relaksacijskog maksimuma ($I\alpha_s$) koja za PEO1 iznosi 254,5 MPa i 243,7 MPa za PEO3. Zabilježena vrijednost $I\alpha_s$ čistog PEO3-a manja je za 10,8 MPa od vrijednosti za čisti PEO1 što ukazuje na utjecaj molekulske mase poli(etilen-oksida) na promjenu modula gubitka s temperaturom. Vrijednost $I\alpha_s$ čistog PEO-a veća je nego za čisti PVC (239,6 MPa) i ukazuje na izraženiji efekt staklišta PEO-a, što je vidljivo iz širine i visine pika modula gubitka u području staklastog prijelaza na slikama 28 i 30.

Potpuno mješljive mješavine polimera na DMA spektru pokazuju jedinstveno staklište, dok kod nemješljivih mješavina svaki polimer zadržava svoje staklište približne vrijednosti staklištima čistih polimera. Djelomično mješljive polimerne mješavine pokazuju dva staklišta kao i nemješljive, ali se staklišta komponenata nalaze između staklišta pojedinih polimera. Staklišta jedne i druge komponente međusobno se približavaju uslijed molekularnog miješanja.[84]

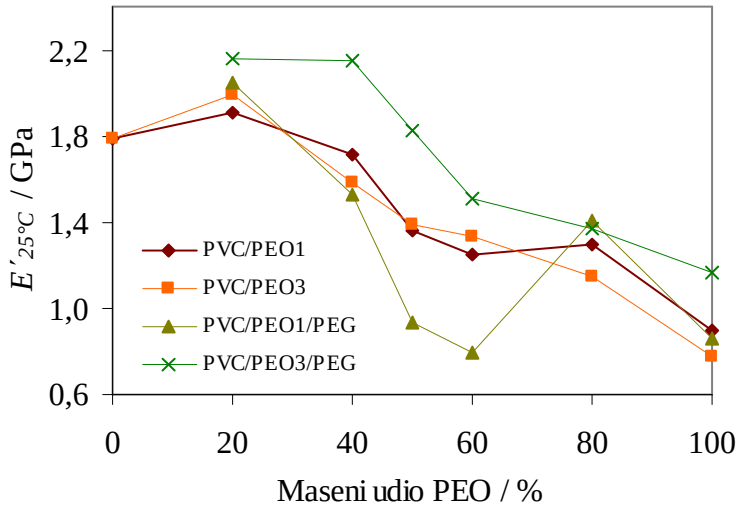
DSC analizom mješavina PVC/PEO u inertu zaključeno je da su u gotovo cijelom području istraživanih sastava PVC i PEO nemješljivi, uz iznimku mješavine s 80 mas.% PVC-a gdje je zabilježen pomak staklišta PEO-a prema staklištu PVC-a ukazujući na djelomičnu mješljivost PVC-a i PEO-a. Rezultati DMA analize istraživanih mješavina PVC/PEO ostalih sastava dani su na slikama 27-30, odnosno u tablicama 13 i 14. DMA krivulje modula pohrane (E'/T) mješavina PVC/PEO (slike 27 i 29) pokazuju dva staklišta koja odgovaraju područjima staklastih prijelaza čistih polimera, što se potvrđuje i pikovima na DMA krivuljama modula gubitka (E''/T) istih mješavina PVC/PEO, slike 28 i 30.

Dodatkom PVC-a staklište PEO1-a u mješavini povećava se, da bi se dodatkom 80 mas.% PVC-a pomaknulo prema staklištu PVC-a za 6 °C u odnosu na čisti PEO1 (-43 °C) i iznosi -37 °C, tablica 13. S druge strane, dodatkom 20 mas.% PVC-a staklište PEO3-a u mješavini povećava se za 4 °C, a daljnjim dodatkom PVC-a ne mijenja se značajno, slika 100(b). Povećanjem udjela PEO-a u mješavini staklište PVC-a (84 °C) pomiče se prema staklištu PEO-a, a izrazito smanjenje za 18 °C uočava se dodatkom 40 mas.% PEO-a kada staklište PVC-a iznosi 66 °C (tablice 13-14). Daljnjim povećanjem udjela PEO-a staklište PVC-a neznatno se mijenja, slika 100(a).



Slika 100. Usporedba dinamičko-mehaničkih karakteristika istraživanih mješavina; staklište (a) PVC-a, (b) PEO-a, intezivnost kuta gubitka (c) PVC-a i (d) PEO-a

Vrijednost modula *E´* pri 25 °C, odnosno krutost i čvrstoća mješavina PVC/PEO povećava se dodatkom PVC-a mješavini. Najvišu vrijednost koja iznosi 1,9 GPa, odnosno 2,0 GPa pokazuje mješavina s 80/20 (PEO1) i 80/20 (PEO3), slika 101. Krutost i čvrstoća mješavina PVC/PEO ostalih sastava mijenja se proporcionalno dodatku jedne od komponenti. To je očekivano jer PVC je kruti materijal dok PEO pokazuje veću elastičnost i manju čvrstoću te se dodatkom PVC-a u mješavini poboljšavaju njena mehanička svojstva. Slična zapažanja zabilježena su u literaturi.[50]



Slika 101. Usporedba vrijednosti modula *E´* pri 25 °C istraživanih mješavina

Temeljem promjene tanδ s temperaturom za mješavine PVC/PEO različitog sastava očitane su intenzivnosti relaksacijskog maksimuma ($I\alpha_s$). Obzirom na to da su vrijednosti $I\alpha_s$ očitane iz podataka o promjeni tanδ s temperaturom vezano za prijelaze PVC i PEO faze izraženi su kao $I\alpha_{s(PVC)}$ i $I\alpha_{s(PEO)}$, tablice 13 i 14. Vrijednost $I\alpha_{s(PVC)}$ smanjuje se proporcionalno povećanjem udjela PEO faze u mješavini, dok se vrijednost $I\alpha_{s(PEO)}$ smanjuje povećanjem udjela PVC faze u mješavini, izuzev mješavine sa 60 mas.% PVC-a, slika 100(c-d).

Na osnovi postojanja dvaju staklišta na DMA spektrima mješavina PVC/PEO svih sastava, koja odgovaraju temperaturama staklastog prijelaza čistih polimera, i uočenog međusobnog približavanja staklišta jedne i druge komponente može se zaključiti da su PVC i PEO molekulskih masa 100 000 gmol^{-1} i 300 000 gmol^{-1} djelomično mješljivi. Najveći pomaci staklišta uočeni su kod maksimalnih dodataka jedne od komponenti, kao i kod DSC analize odgovarajućih mješavina. Do sličnih zaključaka došli su Etxeberria i ostali.[8] Temeljem iznesenih mjerenja ne može se zaključiti da molekulska masa PEO-a utječe na mješljivost s PVC-om, što je u skladu s rezultatima DSC i FTIR analize.

U svrhu utvrđivanja utjecaja dodatka PEG-a na dinamičko-mehaničke karakteristike mješavina PVC/PEO, provedena su DMA mjerenja mješavina PVC/PEO/PEG, a rezultati su prikazani na slikama 31-34, odnosno u tablicama 15 i 16. DMA spektar čistog PVC-a s dodatkom PEG-a nije snimljen jer nije bilo moguće pripremiti uzorak uslijed toplinske razgradnje tijekom ekstrudiranja. DMA krivulja modula pohrane (*E´/T*) PEO-a s dodatkom PEG-a pokazuje dva relaksacijska prijelaza, prvi pri negativnoj temperaturi koji odgovara

staklištu PEO-a i drugi pri pozitivnoj temperaturi koji odgovara njegovom talištu, slike 31 i 33. Zagrijavanjem uzorka vrijednost modula pohrane opada, pri čemu je najbrži pad zabilježen u području temperatura staklastog prijelaza (-60 °C < T_g < -20 °C). Daljnjim zagrijavanjem, vrijednost modula pohrane opada sve do područja taljenja PEO-a, nakon čega slijedi još jedan blaži pad.

Vrijednost modula *E´* pri 25 °C za PEO1 s dodatkom PEG-a identična je čistom PEO1-u (0,9 GPa) dok je vrijednost *E´* pri 25 °C za PEO3 s dodatkom PEG-a 1,2 GPa što je 50% povećanje u odnosu na čisti PEO3 (0,8 GPa) i 25% veće od PEO1-a s dodatkom PEG-a, slika 101. Dodatak PEG-a utječe na povećanje čvrstoće i krutosti istraživanih poli(etilen-oksida) i pri tom više na polimer veće molekulske mase. Na slikama 32 i 34 (*E"* nasuprot *T*) vidljiva su dva relaksacijska maksimuma, odnosno pika različite intenzivnosti. Koordinate prvog pika na slici 32 su *E"*, *T* (237,3 MPa, -38 °C). Dakle, staklište PEO1-a sa dodatkom PEG-a je -38 °C, a najveća vrijednost modula gubitka 237,3 MPa. Vrijednost staklišta čistog PEO1-a (-43 °C) dodatkom 10 mas.% PEG-a pomiče se za 5 °C, uz istovremeno sniženje modula gubitka za 17,5 MPa, što ukazuje na utjecaj dodatka PEG-a na staklasti prijelaz PEO1-a. Iz prvog maksimuma na slici 34 očitana je temperatura staklišta PEO3-a (-44 °C) i vrijednost modula gubitka 256,9 MPa. Staklište čistog PEO3-a povišeno je dodatkom 10 mas.% PEG-a za 6 °C (-51 °C). Vrijednost modula gubitka u maksimumu povećana je za 13,0 MPa u odnosu na čisti PEO3, što potvrđuje utjecaj PEG-a na staklasti prijelaz čistih poli(etilen-oksida), a koji je ovisan o njihovoj molekulskoj masi. Staklišta PEO-a dodatkom PEG-a razlikuju se od staklišta izmjerenih DSC tehnikom i to 13 °C za PEO1, odnosno 9 °C za PEO3 što se može pripisati različitosti DMA i DSC tehnika. Na slikama 32 i 33 jedva je vidljiv primjetan prijelaz čistog PEO-a u temperaturnom području od 50 °C do 90 °C, pri čemu temperaturu drugog maksimuma (modula gubitka nasuprot temperaturi), odnosno talište PEO-a nije moguće očitati. Očigledno je da dodatak PEG-a na talište PEO-a ima manji utjecaj nego na njegov staklasti prijelaz.

Temeljem podataka o promjeni tanδ s temperaturom za PEO1 uz dodatak PEG-a očitana je intenzivnost relaksacijskog maksimuma ($I\alpha_s$) koja iznosi 237,1 MPa, tablica 15, dakle ona je oko 7% manja nego za čisti PEO1 (254,5 MPa). Dodatak PEG-a, osim što pomiče staklište PEO1-a prema temperaturi staklastog prijelaza PVC-a, smanjuje i intenzivnost njegovog staklastog prijelaza. Intenzivnost relaksacijskog maksimuma ($I\alpha_s$) PEO3 uz dodatak PEG-a iznosi 257,4 MPa (tablica 16) što je u odnosu na čisti PEO3 povećanje oko 6%, odnosno za 20,1 MPa u odnosu na PEO1 uz dodatak PEG-a.

Rezultati DMA analize istraživanih mješavina PVC/PEO/PEG ostalih sastava prikazani su na slikama 31-34, odnosno u tablicama 15 i 16. Iz DMA krivulja modula pohrane (*E´/T*) mješavina vidljivo je postojanje dvaju staklišta koja odgovaraju staklištima čistih polimera, slike 31 i 33. Postojanje dvaju staklastih prijelaza potvrđeno je na slikama 32 i 34 koje prikazuju DMA krivulje modula gubitka (*E"/T*) istih mješavina. Povećanjem udjela PVC-a u mješavini do 50 mas.% staklište PEO1-a neznatno se pomiče prema staklištu PVC-a, slika 100(b). Međutim, iznad 50 mas.% PVC-a dolazi do značajnijeg pomaka staklišta PEO1-a koje za mješavinu s 80 mas.% PVC-a iznosi -24 °C, odnosno za 14 °C više u odnosu na PEO1 uz dodatak PEG-a, tablica 15. Staklište PEO3-a također se povećanjem udjela PVC-a u mješavini pomiče prema staklištu PVC-a. Povećanjem udjela PVC-a u mješavini iznad 50 mas.% dolazi do značajnijeg pomaka staklišta PEO3-a koje u mješavini s 80 mas.% PVC-a iznosi -29 °C što je povećanje od 15 °C, tablica 16. Povećanjem udjela PEO1-a u mješavini PVC/PEO/PEG staklište PVC-a neznatno se mijenja (slika 100(a)), ali budući da nije snimljen DMA spektar PVC-a s dodatkom PEG-a ne može se procijeniti utjecaj PEG-a na staklište čistog PVC-a. Utjecaj dodatka PEG-a na staklište PVC-a vidljiv je samo kod mješavina s 80 mas.% PVC-a, gdje mješavina PVC/PEO1 (80/20) pokazuje staklište pri 81 °C (tablica 13), a mješavina PVC/PEO1/PEG (80/20/10) pri 66 °C (tablica 15). Očigledno je da dodatak PEG-a snižava staklište PVC-a za 15 °C, ali samo kod mješavina s udjelom PEO1-a manjim od 20 mas.%. Povećanjem udjela PEO1-a kod ostalih mješavina nisu zabilježene značajnije razlike koje bi ukazivale na utjecaj PEG-a na staklište PVC-a. S druge strane, povećanjem udjela PEO3-a u mješavini PVC/PEO3/PEG staklište PVC-a kontinuirano se smanjuje, pri čemu je smanjenje izraženije nego u mješavinama PVC/PEO3 i mješavinama PVC/PEO1/PEG, slika 100(a). Uočeni pomaci staklišta u mješavinama PVC/PEO dodatkom PEG-a ukazuju na djelomičnu mješljivost istraživanih polimera. Međutim, kod mješavina PVC/PEO3/PEG zabilježeno je kontinuirano sniženje staklišta PVC-a u cijelom području sastava, a ne samo kod mješavina s većim udjelom PVC-a. Rezultati su u skladu sa zaključcima DSC analize u inertu.

Krutost i čvrstoća mješavina PVC/PEO1/PEG, odnosno vrijednost modula *E´* pri 25 °C, povećava se dodatkom PVC-a u mješavini (slika 101), a najvišu vrijednost (2,1 GPa) pokazuje mješavina s 80 mas.% PVC-a. Dodatak PVC-a poboljšava mehanička svojstva mješavine, izuzev mješavine s 20 mas.% PVC-a. Usporedbom s mješavinama PVC/PEO koje sadrže 40 i 50 mas.% PVC-a uočene su razlike u vrijednostima modula *E´* pri 25 °C koje ukazuju da dodatak niskomolekulskog PEG-a smanjuje krutost i čvrstoću mješavina PVC/PEO1/PEG, slika 101. Također, vrijednost modula *E´* pri 25 °C mješavina

PVC/PEO3/PEG proporcionalno se mijenja dodatkom jedne od komponenti, a najviše vrijednosti (2,2 GPa) pokazuju mješavine sa 60 mas.% i 80 mas.% PVC-a. Usporedbom ovih mješavina s mješavinama PVC/PEO3 i mješavinama PVC/PEO1/PEG, očito je da imaju veće vrijednosti modula E' pri 25 °C, odnosno dodatak PEG-a povećava krutost i čvrstoću istraživanih mješavina. Dodatkom PEG-a utjecaj molekulske mase PEO-a na dinamičko-mehaničke karakteristike čistih polimera dolazi do izražaja, što nije uočeno u mješavinama bez dodatka PEG-a.

Temeljem podataka o promjeni tanδ s temperaturom za mješavine PVC/PEO/PEG različitog sastava očitane su intenzivnosti relaksacijskog maksimuma izražene kao $I\alpha_{s(PVC)}$ i $I\alpha_{s(PEO)}$, te su prikazane u tablicama 15 i 16. Vrijednost $I\alpha_{s(PVC)}$ smanjuje se proporcionalno povećanjem udjela PEO1 faze u mješavini PVC/PEO1/PEG, izuzev mješavine s 80 mas.% PEO1-a, slika 100(c). Vrijednost $I\alpha_{s(PEO)}$ mijenja se neproporcionalno povećanju udjela PVC faze u mješavini PVC/PEO1/PEG, pri čemu najveću vrijednost (310,6 MPa) pokazuje mješavina s 20 mas.% PVC, što je izrazito vidljivo na slici 100(d). Također, vrijednost $I\alpha_{s(PVC)}$ smanjuje se proporcionalno povećanjem udjela PEO3 u mješavini PVC/PEO3/PEG, izuzev mješavine sa 60 mas.% PEO3-a, koja pokazuje najveću vrijednost od 105,0 MPa. Vrijednost $I\alpha_{s(PEO)}$ također se smanjuje povećanjem udjela PVC faze u mješavini PVC/PEO3/PEG, pri čemu najmanju vrijednost (158,4 MPa) ima mješavina s 80 mas.% PVC, slika 100(d).

5.2. Toplinska razgradnja

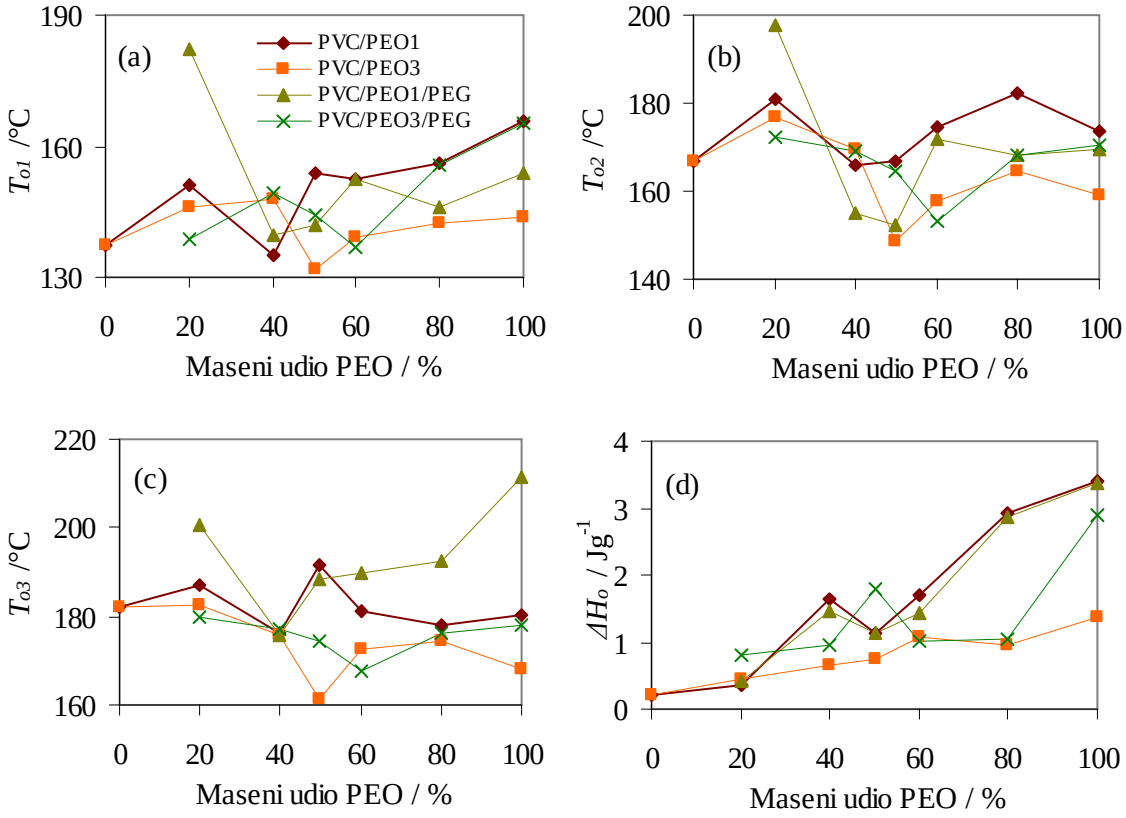
Tijekom proizvodnje i uporabe polimeri i njihove mješavine podložni su procesu razgradnje. Istraživanje mehanizma razgradnje važno je ne samo za razumijevanje preradbe, skladištenja i uporabe, već i zbog mogućeg recikliranja polimera. Stoga su u ovom radu istražene toplinska i termooksidacijska razgradnja mješavina PVC/PEO, bez dodatka i s dodatkom PEG-a, s ciljem istraživanja toplinske stabilnosti mješavina, te utjecaja dodatka PEG-a na njihovu toplinsku stabilnost. U tu svrhu korištene su diferencijalna pretražna kalorimetrija u struji zraka i termogravimetrija u struji dušika i zraka. Kinetičkom obradom podataka dobivenih termogravimetrijskom analizom utvrđen je mehanizam razgradnje komponenata u istraživanim mješavinama.

5.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija u zraku

Diferencijalna pretražna kalorimetrija u zraku provedena je s ciljem određivanja indukcijske temperature oksidacije (OIT) ispitivanih uzoraka. Uzorci su pripremljeni na isti način kao i za mjerenja u inertu, s tim da su mjerenja provedena u struji sintetskog zraka. Termooksidacijska razgradnja polimera na DSC krivuljama očituje se pojavom egzotermi, a termooksidacijska stabilnost istraživanih polimera i njihovih mješavina procijenjena je određivanjem indukcijske oksidacijske temperature (OIT) izražene kao T_{o1}, T_{o2} i T_{o3}, tablica 4. Također, određene su i topline oksidacije (ΔH_o), iako je ova veličina nepouzdan kriterij termooksidacijske stabilnosti.[14]

Normalizirane DSC krivulje termooksidacijske razgradnje čistih polimera i njihovih mješavina PVC/PEO različitog sastava, prikazane su na slikama 35 i 36. Značajke istraživanih polimera i njihovih mješavina prikazane su u tablicama 17 i 18. DSC krivulja termooksidacijske razgradnje čistog PVC-a (100/0) pokazuje po jednu endotermu i egzotermu iz koje su određene OIT temperature, T_{o1} (137 °C), T_{o2} (167 °C) i T_{o3} (182 °C), i odgovarajuća toplina oksidacije ΔH_o (0,21 Jg^{-1}). Ramesh i Arof[93] istraživali su toplinske karakteristike PVC-a kao baze polimernih elektrolita i zabilježili da DSC krivulja čistog PVC-a (film iz otopine THF-a) pokazuje staklište pri 54 °C i egzotermni prijelaz s makismalnom temperaturom 162 °C (T_{o3}). Navedena vrijednost T_{o3} značajno je manja od vrijednosti za čisti PVC pripremljen ekstrudiranjem (182 °C), a mogući uzrok je prisutnost zaostalog otapala THF-a. DSC krivulja termooksidacijske razgradnje čistog PEO1-a (0/100) na slici 35

pokazuje izraženiju endotermu koja odgovara talištu PEO1-a i široku egzotermu iz koje su određene OIT temperature, T_{o1} (168 °C), T_{o2} (174 °C) i T_{o3} (250 °C), i toplina oksidacije ΔH_o (3,41 Jg^{-1}). DSC krivulja termooksidacijske razgradnje čistog PEO3-a (0/100) također pokazuje endotermu i egzotermu iz koje su određene OIT temperature, T_{o1} (153 °C), T_{o2} (161 °C) i T_{o3} (242 °C), te odgovarajuća toplina oksidacije ΔH_o (1,36 Jg^{-1}), slika 36. Navedene vrijednosti OIT-a i ΔH_o čistog PEO3-a značajno su niže od vrijednosti za čisti PEO1 što ukazuje na to da se povećanjem molekulske mase poli(etilen-oksida) termooksidacijska stabilnost smanjuje, slika 102. Zabilježene OIT temperature, kao i vrijednost topline oksidacije čistog PEO1-a, odnosno PEO3-a, značajno su povišene u usporedbi s čistim PVC-om, što ukazuje na bolju termooksidacijsku stabilnost PEO-a u odnosu na PVC.



Slika 102. Usporedba značajki DSC krivulja termooksidacijske razgradnje istraživanih mješavina (a) ekstrapolirana početna temperatura (T_{o1}), (b) indukcijska temperatura oksidacije (T_{o2}), (c) temperatura u maksimumu pika oksidacije (T_{o3}) i (d) toplina oksidacije (ΔH_o)

Na normaliziranim DSC krivuljama termooksidacijske razgradnje ostalih mješavina PVC/PEO vidljiva su dva prijelaza, i to endoterma u području tališta PEO-a i egzoterma iz koje su određene OIT temperature, slike 35 i 36. Dodatkom amorfnog PVC-a u mješavinu

endoterme postaju manje izražene i pomiču se prema nižim temperaturama, a površine egzotermi također se smanjuju. Smanjuju se odgovarajuće vrijednosti ΔH_o povećanjem udjela PVC-a u mješavini, izuzev mješavina PVC/PEO1 sasatava 60/40 i PVC/PEO3 sastava 80/20, koja je pomaknuta prema višim temperaturama, slika 102(d). Shodno tome, vrijednosti temperature T_{o1} povećavaju se smanjenjem udjela PVC-a u mješavini PVC/PEO1, dok se kod mješavina PVC/PEO3 neznatno mijenjaju bez uočene pravilnosti, slika 102(a). S druge strane, vrijednosti OIT temperature određene kao onset temperatura (T_{o2}) ne pokazuju logične promjene da bi se moglo zaključiti o utjecaju dodatka jedne ili druge komponente na njenu vrijednost, slika 102(b). OIT temperatura u maksimumu pika oksidacije (T_{o3}) povećava se dodatkom PEO1-a mješavini, izuzev mješavine sa 40 mas.% PEO1, dakle termooksidacijska stabilnost mješavina PVC/PEO1 poboljšava se povećanjem udjela PEO1-a. Međutim, kod mješavina PVC/PEO3 temperatura T_{o3} značajno se smanjuje dodatkom 20 mas.% PVC-a mješavini, daljnjim dodatkom T_{o3} neznatno se mijenja sve dok udjel PVC-a ne dosegne 60 mas.% nakon čega se vrijednosti povećavaju, slika 102(c). Očigledno je da se termooksidacijska stabilnost mješavina PVC/PEO3 poboljšava povećanjem udjela PEO3-a, ali ne u tolikoj mjeri kao stabilnost mješavine PVC/PEO1 povećanjem udjela PEO1-a, što nije dovoljan pokazatelj utjecaja molekulske mase PEO-a na termooksidacijsku stabilnost mješavina PVC/PEO.

S ciljem utvrđivanja utjecaja PEG-a na termooksidacijsku stabilnost istraživanih mješavina snimljene su DSC krivulje mješavina PVC/PEO/PEG u zraku i prikazane su na slikama 37 i 38. Značajke krivulja istraživanih mješavina prikazane su u tablicama 19 i 20. DSC krivulja termooksidacijske razgradnje PVC-a uz dodatak PEG-a (100/0/10) nije snimljena jer nije bilo moguće pripremiti navedeni uzorak ekstrudiranjem uslijed toplinske razgradnje. DSC krivulja termooksidacijske razgradnje PEO1-a uz dodatak PEG-a (0/100/10) na slici 37 pokazuje izraženu endotermu koja odgovara taljenju PEO1-a i široku egzotermu iz koje su određene OIT temperature, T_{o1} (154 °C), T_{o2} (170 °C) i T_{o3} (247 °C), te toplina oksidacije ΔH_o (3,36 Jg^{-1}). OIT temperature i vrijednost topline oksidacije PEO1-a s 10 mas.% PEG-a, neznatno su niže nego za čisti PEO1, dakle dodatak PEG-a ne utječe na termooksidacijsku razgradnju, odnosno termooksidacijsku stabilnost čistog PEO1-a. S druge strane, DSC krivulja termooksidacijske razgradnje PEO3-a uz dodatak PEG-a (0/100/10) također pokazuje endotermu i široku egzotermu iz koje su određene OIT temperature, T_{o1} (157 °C), T_{o2} (169 °C) i T_{o3} (265 °C) i odgovarajuća toplina oksidacije ΔH_o (2,90 Jg^{-1}). OIT temperature i vrijednost topline oksidacije PEO3-a uz dodatak PEG-a, značajno su više u odnosu na vrijednosti za čisti PEO3 što ukazuje na to da dodatak PEG-a poboljšava

termooksidacijsku stabilnost PEO3-a. Usporedbom navedenih OIT temperatura i vrijednosti ΔH_o s odgovarajućim vrijednostima za PEO1 uz dodatak PEG-a uočene su određene razlike koje nisu dovoljne za potvrdu zaključka da se povećanjem molekulske mase poli(etilen-oksida) smanjuje termooksidacijska stabilnost, kao u slučaju čistih polimera.

Normalizirane DSC krivulje termooksidacijske razgradnje mješavina PVC/PEO/PEG ostalih sastava pokazuju dva prijelaza, endotermu i egzotermu iz koje su određene OIT temperature, slike 37 i 38. Dodatkom amorfnog PVC-a mješavini endoterma postaje manje izražena i pomiče se prema nižim temperaturama, a površina egzotermi također se smanjuje, pa se smanjuju i vrijednosti ΔH_o, slika 102(d). Vrijednost početne temperature T_{o1} nepravilno se mijenja povećanjem udjela PVC-a u mješavini, slika 102(a). Najveću vrijednost (182 °C) pokazuje mješavina PVC/PEO1/PEG s 80 mas.% PVC-a, a najmanju (137 °C) mješavina PVC/PEO3/PEG s 40 mas.% PVC-a. S druge strane, vrijednost temperatura T_{o2} ne pokazuje pravilan slijed promjene vrijednosti promjenom sastava da bi se moglo zaključiti o utjecaju dodatka jedne ili druge komponente na T_{o2}, slika 102(b). Temperatura T_{o3} povećava se dodatkom PEO-a mješavini, što je pokazatelj poboljšanja termooksidacijske stabilnosti mješavina PVC/PEO/PEG, slika 102(c).

Usporedbom značajki DSC krivulja termooksidacijske razgradnje mješavina PVC/PEO bez i s dodatkom PEG-a, kako je prikazano na slici 102, uočene su određene razlike u vrijednostima OIT temperatura i toplina oksidacije koje ukazuju na to da dodatak PEG-a poboljšava termooksidacijsku stabilnost mješavina PVC/PEO/PEG, ali samo pri većem udjelu PEO-a u mješavini (60 mas.%). Vrijednosti odgovarajućih toplina oksidacije neznatno se razlikuju pa se ne može zaključiti o utjecaju molekulske mase PEO-a na termooksidacijsku stabilnost istraživanih mješavina.

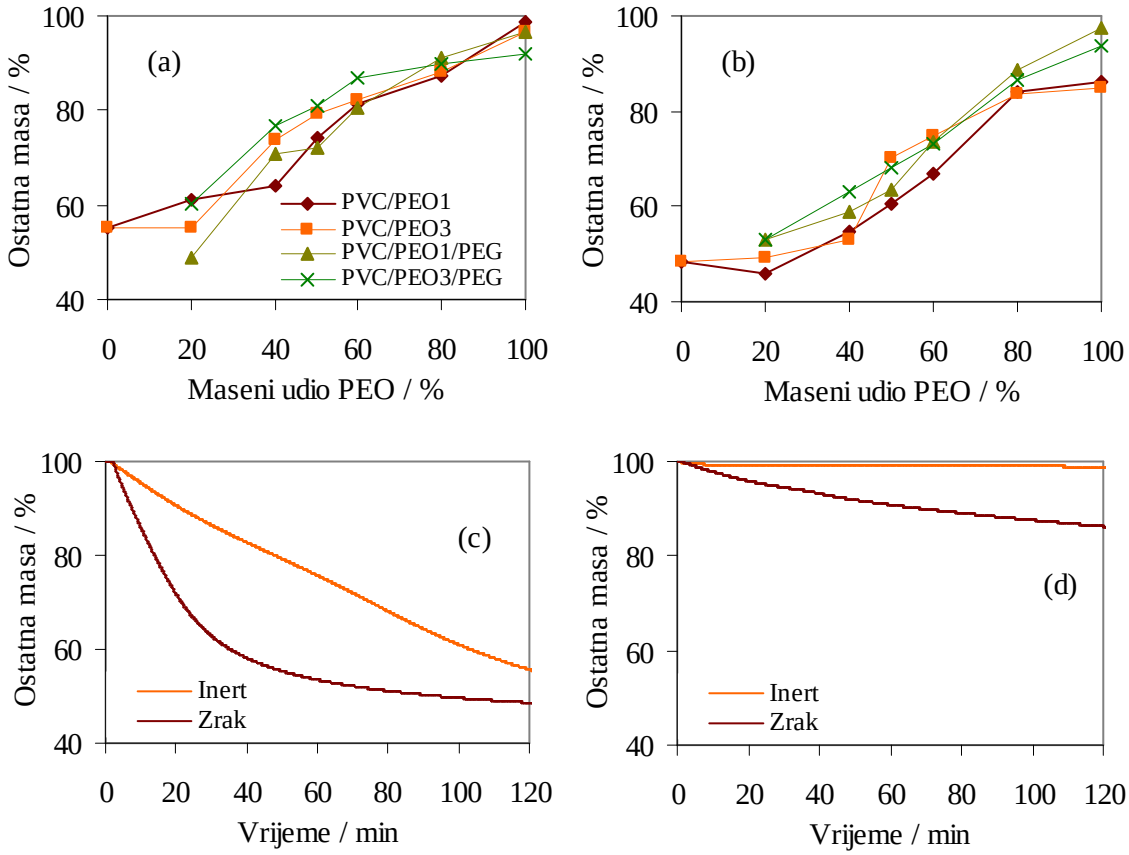
5.2.2. Termogravimetrija

Termogravimetrijska analiza mješavina PVC/PEO, bez i uz dodatak PEG-a, pripremljenih ekstrudiranjem provedena je pri izotermnim i dinamičkim uvjetima u struji dušika i zraka. Izotermna TG analiza provedena je pri 240 °C s vremenom razgradnje 120 minuta, a dinamička u temperaturnom području 50-650 °C pri četiri brzine zagrijavanja (2,5; 5; 10; 20 °Cmin^{-1}).

5.2.2.1. Izotermna termogravimetrijska razgradnja u inertu

TG krivulje izotermne toplinske razgradnje mješavina PVC/PEO u inertu prikazane su na slikama 39 i 40. Ostatne mase (m_f) nakon 120 minuta zagrijavanja prikazane su u tablici 21. Temperatura izotermne razgradnje od 240 °C odabrana je stoga što se pri navedenoj temperaturi dehidrokloriranje PVC-a odvija prikladnim i mjerljivim brzinama.[14] Iz TG krivulje izotermne razgradnje čistog PVC-a, odnosno promjene mase uzorka u ovisnosti o vremenu, vidljivo je da PVC kroz 120 minuta zagrijavanja izgubi 55% početne mase, tablica 21, što je gotovo identično stehiometrijskoj količini klora sadržanoj u PVC-u (56%). TG krivulja izotermne razgradnje čistog PVC-a pokazuje S-oblik karakterističan za autokatalitičke reakcije što potvrđuje katalitičko djelovanje izdvojenog HCl-a.[14] Čisti PEO1 i PEO3 tijekom izotermne razgradnje izgube 1,1%, odnosno 3,4% početne mase, što potvrđuje bolju toplinsku stabilnost PEO-a u odnosu na PVC, slika 103(a). Manja ostatna masa PEO3-a u odnosu na PEO1 ukazuje na utjecaj molekulske mase poli(etilen-oksida) na toplinsku stabilnost istraživanog polimera na način da se PEO manje molekulske mase razgrađuje sporije.

TG krivulje izotermne razgradnje mješavina PVC/PEO ostalih sastava, prikazane na slikama 39 i 40, pokazuju da se dodatkom PVC-a mješavina promatranog sastava brže razgrađuje nego čisti PEO. Povećanje brzine razgradnje povećanjem udjela PVC-a u mješavini najbolje je uočljivo u tablici 21, odnosno na slici 103(a), jer nakon 120 minuta zagrijavanja zaostaje manja količina ispitivanog uzorka. Ostatne mase izotermne razgradnje mješavina PVC-a i PEO-a različite molekulske mase ne razlikuju se značajno dok udjel PVC-a ne dosegne 50 mas.% nakon čega odabrani sastavi mješavina PVC/PEO1 pokazuju nižu vrijednost ostatne mase ukazujući na utjecaj molekulske mase PEO-a na toplinsku stabilnost istraživanih mješavina.



Slika 103. Usporedba ostatnih masa nakon 120 minuta izotermne TG razgradnje istraživanih mješavina svih sastava pri 240 °C u (a) inertu i (b) zraku; usporedba krivulja izotermne razgradnje u inertu i zraku (c) čistog PVC-a i (d) čistog PEO1-a

TG krivulje izotermne TG razgradnje mješavina PVC/PEO/PEG prikazane su na slikama 41 i 42, a odgovarajuće ostatne mase u tablici 21. TG krivulja izotermne TG razgradnje PVC-a uz dodatak PEG-a (100/0/10) nije snimljena zbog nemogućnosti pripreme uzorka uslijed toplinske razgradnje tijekom ekstrudiranja. PEO1 i PEO3 uz dodatak PEG-a (0/100/10) tijekom razgradnje u inertu pokazuju gubitak početne mase od 3,5% odnosno 8,0% što ukazuje na to da se razgradnja poli(etilen-oksida) pri danoj temperaturi ubrzava dodatkom PEG-a.

Iz TG krivulja izotermne razgradnje mješavina PVC/PEO/PEG ostalih sastava (slike 41 i 42) vidljivo je da se povećanjem udjela PVC-a mješavina promatranog sastava sve brže razgrađuje. Shodno tome, ostatne mase istraživanih mješavina smanjuju se povećanjem udjela PVC-a u njima, pri čemu je smanjenje izraženije kod mješavina PVC/PEO1/PEG, slika 103(a). Usporedbom vrijednosti ostatnih masa izotermne toplinske razgradnje mješavina PVC/PEO, bez i uz dodatak PEG-a, vidljivo je da nakon 120 minuta zagrijavanja povećanjem

udjela PVC-a mješavine PVC/PEO1/PEG ne pokazuju značajnije promjene ostanih masa, izuzev mješavine sastava 80/20/10 za koju smanjenje iznosi 12,3% u odnosu na mješavinu bez PEG-a. Navedeno smanjenje ostatne mase sukladno je rezultatima istraživanja prema kojima dodatak PEG-a može ubrzati proces razgradnje PVC-a u kemijskim postupcima recikliranja polimernog otpada koji sadrži PVC.[36]

S druge strane, manji gubitak mase u određenom vremenu razgradnje mješavina PVC/PEO3/PEG ukazuje da dodatak PEG-a očigledno poboljšava toplinsku stabilnost istraživanih mješavina, izuzev mješavine bez PVC-a (0/100/10). U literaturi je zabilježen sličan slučaj. Naime, Pielichowski[47] je dinamičkom termogravimetrijom istraživao utjecaj dodatka PEG-a na toplinsku stabilnost PVC mješavina i zaključio da dodatak od 10 mas.% PEG-a pomiče početnu temperaturu dehidrokloriranja prema višim vrijednostima uz istovremeno smanjenje emisije niskomolekulskih hlapljivih nusprodukata. Rezultati su u skladu sa zaključcima DMA analize mješavina PVC/PEO3 gdje je dodatkom PEG-a zabilježeno kontinuirano sniženje staklišta PVC-a u cijelom području sastava.

5.2.2.2. Izotermna termogravimetrijska razgradnja u zraku

Krivulje izotermne TG razgradnje mješavina PVC/PEO u struji zraka prikazane su na slikama 43 i 44, dok su ostatne mase (m_f) nakon 120 minuta zagrijavanja prikazane u tablici 22. Nakon 120 minuta zagrijavanja čistog PVC-a zaostane 48,5% početne mase, što je u odnosu na izotermnu toplinsku razgradnju PVC-a u inertu povećanje od 12%. U prisutnosti kisika razgradnja PVC-a značajno se ubrzava, pri čemu molekule kisika stupaju u reakciju s PVC lancima i konjugiranim polienima uz nastajanje hidroperoksida. Raspadom hidroperoksida nastaju radikali koji ubrzavaju izdvajanje HCl-a.[56]

Usporedbom krivulja izotermne razgradnje čistog PVC-a u inertu i zraku (slika 103(c)) očito je da PVC razgradnjom u zraku u prvih 60 minuta izgubi veći dio početne mase, ukazujući da djelovanje kisika značajno ubrzava početnu fazu dehidrokloriranja PVC-a. Također, čisti PEO tijekom izotermne razgradnje u zraku gubi značajno više početne mase u usporedbi s razgradnjom u inertu, ali i dalje pokazuje bolju stabilnost nego PVC, što je u skladu s rezultatima DSC termooksidacijske razgradnje. Vrijednosti ostatnih masa PEO1-a i PEO3-a nakon 120 minuta razgradnje u zraku neznatno se razlikuju, te se ne može zaključiti o utjecaju molekulske mase PEO-a na termooksidacijsku stabilnost čistih polimera. Navedeni rezultati nisu u skladu s rezultatima DSC analize u struji zraka gdje su vrijednosti OIT-a i ΔH_o

čistog PEO3-a značajno niže od vrijednosti za čisti PEO1 i ukazuju na to da se povećanjem molekulske mase poli(etilen-oksida) termooksidacijska stabilnost smanjuje.

TG krivulje izotermne termooksidacijske razgradnje mješavina PVC/PEO ostalih sastava pokazuju da se dodatkom PVC-a istraživane mješavine brže razgrađuju u odnosu na čisti PEO, slike 43-44. Nakon 120 minuta zagrijavanja u zraku istraživane mješavine pokazuju veći gubitak mase povećanjem udjela PVC-a, izuzev mješavine PVC/PEO1 s 80 mas.% PVC-a koja pokazuje veći gubitak početne mase čak i od čistog PVC-a, slika 103(b). Usporedbom ostatnih masa izotermne razgradnje istraživanih mješavina u zraku povećanjem udjela PVC-a ne uočavaju se značajnije razlike, izuzev mješavina s 40 mas.% i 50 mas.% PVC-a gdje mješavine PVC/PEO1 pokazuju veći gubitak početne mase, u prosjeku za 10% u usporedbi s odgovarajućim mješavinama PVC/PEO3. Očigledno dodatak PVC-a (>40 mas.%) značajnije narušava termooksidacijsku stabilnost PVC/PEO1 mješavina. Navedeni zaključci su u skladu s rezultatima izotermne TG razgradnje istraživanih mješavina u inertu i DSC analize u struji zraka.

Krivulje izotermne razgradnje mješavina PVC/PEO/PEG u zraku prikazane su na slikama 45 i 46, a odgovarajuće ostatne mase (m_f) u tablici 22. Krivulja izotermne razgradnje PVC-a uz dodatak PEG-a (100/0/10) u zraku nije snimljena jer nije bilo moguće pripremiti navedeni uzorak ekstrudiranjem. Izotermnom razgradnjom PEO1 i PEO3 uz dodatak PEG-a (0/100/10) zaostane 2,7% odnosno 6,2% početne mase što ukazuje na utjecaj molekulske mase PEO-a na njegovu termooksidacijsku stabilnost, odnosno PEO1 se razgrađuje sporije pri danoj temperaturi čak i uz dodatak PEG-a, što je u skladu s rezultatima DSC termooksidacijske razgradnje. Međutim, uočava se značajno manji gubitak početne mase u usporedbi s istraživanim polimerima bez dodatka PEG-a, slika 103(b). Također, navedene vrijednosti ostatnih masa neznatno se razlikuju od vrijednosti ostatnih masa zaostalih nakon izotermne razgradnje PEO1-a i PEO3-a uz dodatak PEG-a u inertu što ukazuje na to da PEG poboljšava termooksidacijsku stabilnost čistog PEO-a. Slična pojava zabilježena je prilikom analize DSC termooksidacijske razgradnje, odnosno izotermne TG razgradnje u inertu.

Iz krivulja izotermne razgradnje mješavina PVC/PEO/PEG ostalih sastava u zraku (slike 45 i 46) vidljivo je da povećanjem udjela PVC-a istraživane mješavine pokazuju veći gubitak početne mase, odnosno povećanjem udjela PEO-a u mješavini poboljšava se termooksidacijska stabilnost mješavina, slika 103(b). Identičan trend zabilježen je i kod izotermne razgradnje istraživanih mješavina u inertu.

Usporedbom vrijednosti ostatnih masa izotermne razgradnje mješavina PVC/PEO, bez i uz dodatak PEG-a, vidljivo je da nakon 120 minuta zagrijavanja u zraku mješavine

PVC/PEO/PEG pokazuju veće vrijednosti ostatnih masa, ali samo pri većem udjelu PVC-a, odnosno PEO-a, slika 103(b).

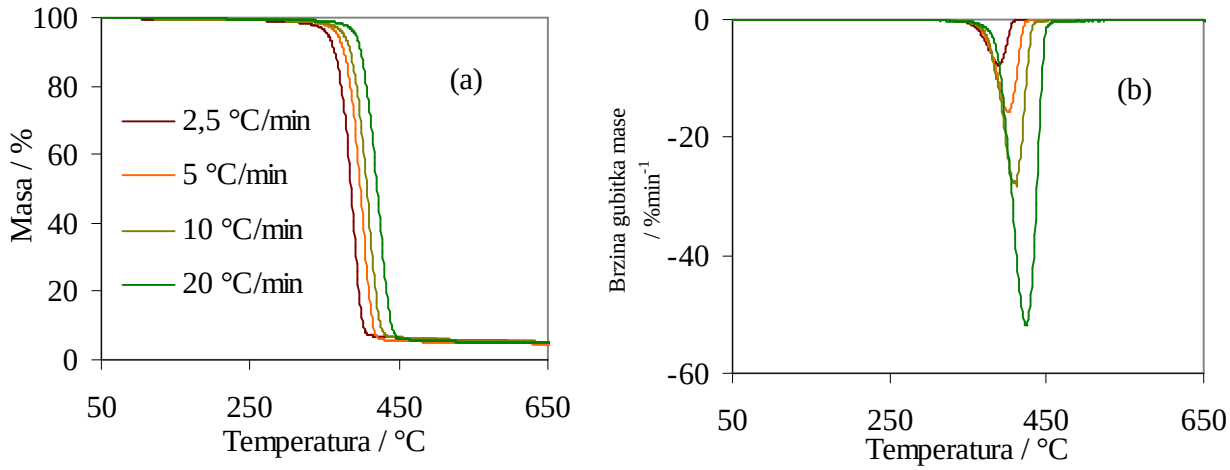
5.2.2.3. Dinamička termogravimetrijska razgradnja u inertu

TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje čistih polimera i njihovih mješavina PVC/PEO različitog sastava snimljene u inertu prikazane su na slikama 47-54. Poradi pouzdanijeg određivanja kinetičkih parametara razgradnja istraživanih mješavina provedena je pri četiri brzine zagrijavanja (2,5; 5; 10; 20 °Cmin^{-1}), a karakteristične temperature i odgovarajuće značajke procesa razgradnje dane su u tablicama 23-26. Dinamička toplinska razgradnja čistog PVC-a u inertu odvija se u temperaturnom području od 220 °C do 600 °C kroz dva razgradna stupnja što se očituje pojavom dvaju minimuma, odnosno pikova na odgovarajućoj DTG krivulji pri svim brzinama zagrijavanja. Prvi razgradni stupanj odgovara reakciji dehidrokloriranja uz nastanak konjugirane polienske strukture. Izdvojeni HCl katalizira daljnji razgradni proces uz otpuštanje novih molekula HCl-a. Uslijed intermolekulske ciklizacije polienski spojevi iznad 360 °C podliježu aromatizaciji što dovodi do nastanka hlapljivih aromata (benzen, naftalen), ili pak uslijed reakcije intermolekulskog umrežavanja do nastanka alkil aromata i čađe iznad 500 °C.[58] Karakteristične temperature procesa dinamičke TG razgradnje čistog PVC-a u inertu za sve brzine zagrijavanja određene su za prvi i drugi razgradni stupanj, te prikazane u tablici 23. Vrijednosti temperature pri kojoj PVC izgubi 5% početne mase ($T_{5\%}$), temperature početka razgradnje (T_{onset1}) i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max1}) pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} u prvom razgradnom stupnju iznose 266 °C, 280 °C i 290 °C. U drugom razgradnom stupnju odgovarajuće temperature pokazuju veće vrijednosti. Porastom brzine zagrijavanja vrijednosti odgovarajućih temperatura ($T_{5\%}$, T_{onset1} i T_{max1}) pomiču se prema višim temperaturama. Ostale značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje čistog PVC-a u inertu za sve brzine zagrijavanja određene za prvi i drugi razgradni stupanj prikazane su u tablici 24. Vrijednosti maksimalne brzine razgradnje (R_{max1}), gubitka mase (Δ_{m1}) i ostatne mase (m_f) nakon prvog razgradnog stupnja pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} iznose 5,5 %min^{-1}, 60,5% i 39,5%. Porastom brzine zagrijavanja povećavaju se vrijednosti R_{max1}, dok ostale dvije značajke ostaju nepromijenjene. U drugom razgradnom stupnju odgovarajuće značajke imaju manje vrijednosti, uz napomenu kako se porastom brzine zagrijavanja povećavaju i vrijednosti R_{max2}. Ostatna masa nakon prvog razgradnog stupnja iznosi 60,5%

što je veće od stehiometrijske količine klora sadržanog u PVC-u (56%) i pokazuje da se osim dehidrokloriranja odvijaju i druge reakcije.

S druge strane, dinamička toplinska razgradnja čistog PEO1-a u inertu odvija se u temperaturnom području od 350 °C do 500 °C kroz jedan razgradni stupanj što se očituje pojavom jednog pika na odgovarajućoj DTG krivulji pri svim brzinama zagrijavanja, slike 47-50. Razgradnja PEO-a opisana u literaturi[21] odvija se statističkim cijepanjem polimernih lanaca pri čemu nastaju niskomolekulski razgradni produkti etanol, metanol, alkeni, neciklički eteri (etoksi metan, etoksi etan i metoksi metan), formaldehid, etilen-oksid, voda, CO i CO_2. Karakteristične temperature procesa dinamičke toplinske razgradnje čistog PEO1-a u inertu za sve brzine zagrijavanja određene su za prvi razgradni stupanj, te su prikazane u tablici 23. Temperature $T_{5\%}$, T_{onset1} i T_{max1} u prvom razgradnom stupnju iznose 355 °C, 367 °C i 388 °C pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1}. Dinamička toplinska razgradnja čistog PEO3-a u inertu odvija se u istom temperaturnom području kroz jedan razgradni stupanj kao i razgradnja čistog PEO1-a pri svim brzinama zagrijavanja, slike 51-54. Karakteristične temperature procesa dinamičke toplinske razgradnje čistog PEO3-a u inertu za sve brzine zagrijavanja određene su za prvi razgradni stupanj prikazane su u tablici 25. Vrijednosti temperatura $T_{5\%}$, T_{onset1} i T_{max1} pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} u prvom razgradnom stupnju iznose 360 °C, 370 °C i 390 °C. Iako su Vrandečić i ostali[60] temeljem dinamičke TG analize zaključili da se toplinska razgradnja PEO-a različitih molekulskih masa odvija u istom temperaturnom području, u ovom radu temperaturni interval razgradnje širi je za PEO veće molekulske mase. Karakteristične temperature čistih PEO-a značajno su više u odnosu na odgovarajuće temperature čistog PVC-a. Također, porastom brzine zagrijavanja vrijednosti odgovarajućih temperatura ($T_{5\%}$, T_{onset1} i T_{max1}) pomiču se prema višim temperaturama, slika 104.

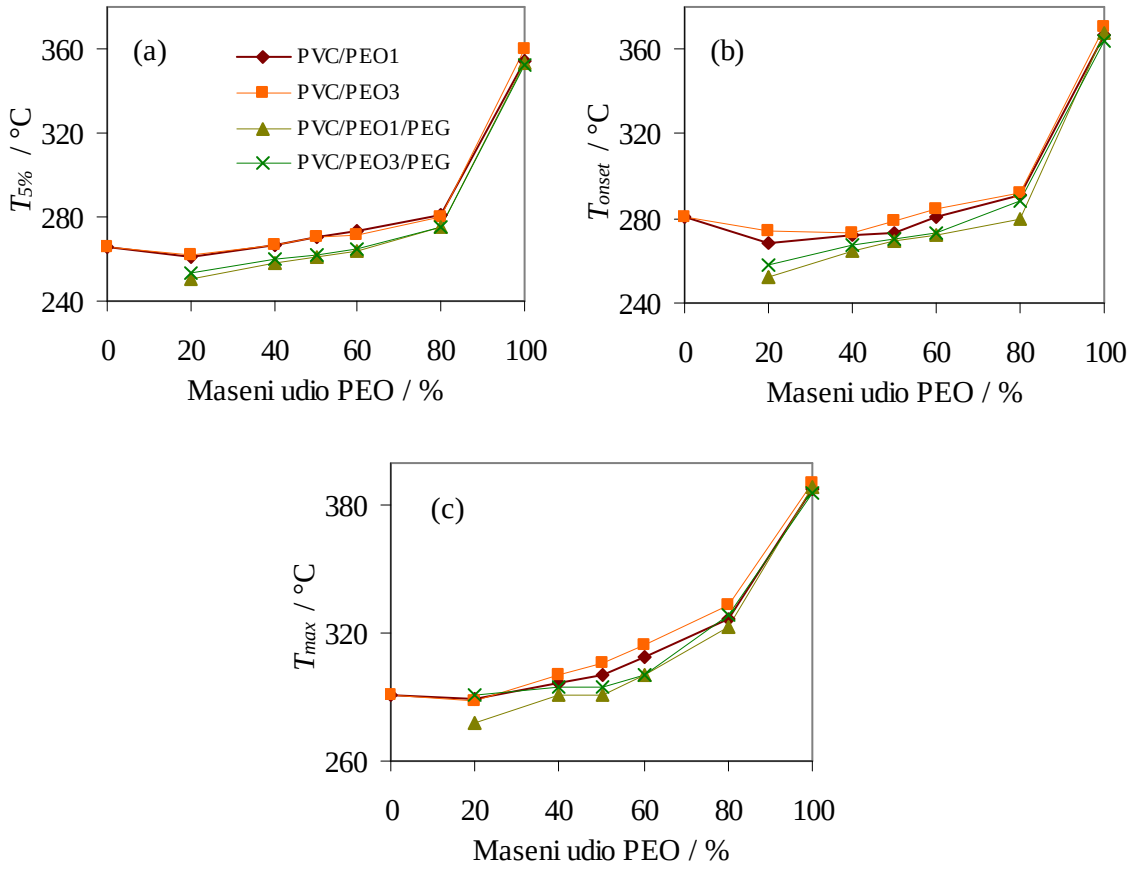
Ostale značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje čistog PEO-a u inertu za sve brzine zagrijavanja određene za prvi razgradni stupanj prikazane su u tablici 24 (PEO1), odnosno tablici 26 (PEO3). Nisu uočene značajnije razlike obzirom na molekulsku masu PEO-a, a usporedbom vrijednosti navedenih značajki čistog PEO-a i PVC-a može se zaključiti da se PEO pri višim temperaturama brže razgrađuje uz manju količinu zaostale mase nakon razgradnje. Dobiveni rezultati su u skladu s rezultatima izotermne TG razgradnje u inertu. Porastom brzine zagrijavanja odgovarajuće vrijednosti R_{max1} značajno se povećavaju, dok se ostale dvije značajke neznatno mijenjaju.



Slika 104. Krivulje dinamičke TG razgradnje čistog PEO-a u inertu snimljene pri različitim brzinama zagrijavanja: (a) TG i (b) DTG

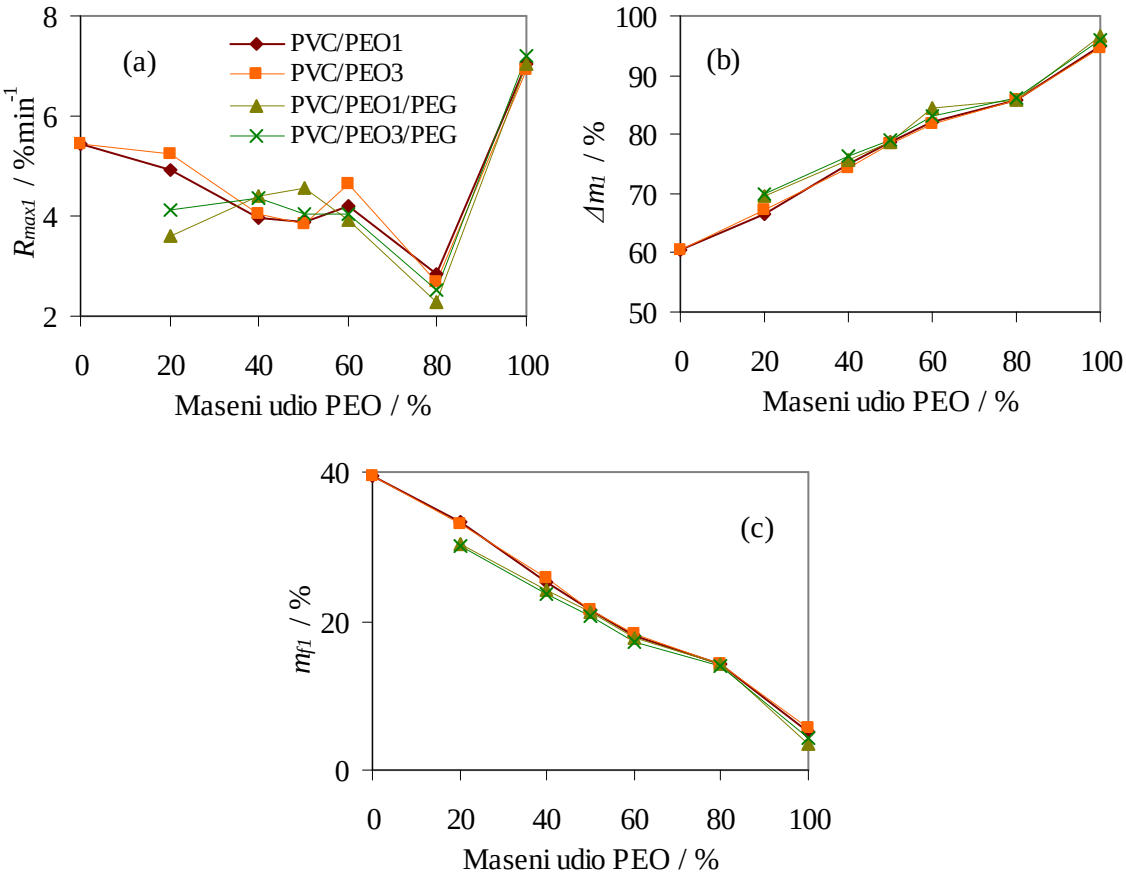
Dinamička TG razgradnja mješavina PVC/PEO ostalih sastava u inertu odvija se kroz dva razgradna stupnja, kao i razgradnja čistog PVC-a, što se očituje pojavom dvaju pikova na odgovarajućim DTG krivuljama pri svim brzinama zagrijavanja, slike 47-54. PVC u heterogenoj mješavini podliježe istim reakcijama razgradnje kao i čisti PVC, samo se mijenja brzina dehidrokloriranja ovisno o prirodi i stupnju dispergiranosti drugog polimera u PVC matrici.[52] Karakteristične temperature procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO u inertu za sve brzine zagrijavanja određene su za prvi i drugi razgradni stupanj, te su prikazane u tablicama 23 i 25.

Vrijednosti temperatura $T_{5\%}$, T_{onset1} i T_{max1} pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} u prvom razgradnom stupnju povećavaju se smanjenjem udjela PVC-a u mješavini, što ukazuje da se povećanjem udjela PEO-a poboljšava toplinska stabilnost mješavina, slika 105. Rezultati su u skladu sa zaključcima analize izotermne TG razgradnje u inertu. Iznimka je mješavina s 20 mas.% PEO-a za koju su vrijednosti odgovarajućih temperatura niže. Također, mješavina s 20 mas.% PVC-a na DTG krivulji pri svim brzinama zagrijavanja (slike 47(b)-54(b)) u prvom razgradnom stupnju pokazuje dva pika koja odgovaraju istovremenom dehidrokloriranju PVC-a i razgradnji PEO-a. Kod mješavina ostalih sastava uočeni pikovi spojeni su u jedan. U drugom razgradnom stupnju odgovarajuće temperature pokazuju veće vrijednosti, a porastom brzine zagrijavanja pomiču se prema višim temperaturama.



Slika 105. Usporedba karakterističnih temperatura procesa dinamičke TG razgradnje istraživanih mješavina pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} u inertu za prvi razgradni stupanj (a) temperatura pri kojoj uzorak izgubi 5% početne mase ($T_{5\%}$), (b) temperatura početka razgradnje (T_{onset}) i (c) temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max})

Ostale značajke procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO u inertu za sve brzine zagrijavanja određene za prvi i drugi razgradni stupanj prikazane su u tablicama 24 i 26. Vrijednosti maksimalne brzine razgradnje (R_{max1}) u prvom razgradnom stupnju pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} smanjuju se dodatkom jedne i druge komponente, a najmanju vrijednost 2,8 %min^{-1} (PEO1), odnosno 2,7 %min^{-1} (PEO3) pokazuje mješavina 20/80, što je rezultat istovremenog dehidrokloriranja PVC-a i razgradnje PEO-a, slika 106(a).



Slika 106. Usporedba značajki procesa dinamičke TG razgradnje istraživanih mješavina pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} u inertu za prvi razgradni stupanj (a) maksimalna brzina razgradnje (R_{max1}), (b) gubitak mase (Δm_1) i (c) ostatna masa (m_{f1})

Vrijednosti R_{max2} u drugom razgradnom stupnju znatno su manje, te se smanjuju dodatkom PVC-a, a najmanju vrijednost (0,3 %min^{-1}) opet pokazuje mješavina s 20 mas.% PVC-a. Porastom brzine zagrijavanja povećavaju se odgovarajuće vrijednosti R_{max1} i R_{max2}. Vrijednosti gubitka mase nakon prvog razgradnog stupnja (Δm_1) povećavaju se smanjenjem udjela PVC-a u mješavini (slika 106(b)), dok se u drugom razgradnom stupnju vrijednosti gubitka mase (Δm_2) mješavina smanjuju povećanjem udjela PEO-a. Vrijednosti ostatnih masa nakon prvog (m_{f1}) i drugog (m_{f2}) razgradnog stupnja proporcionalno se smanjuju povećanjem udjela PEO-a u mješavini (slika 106(c)), što ukazuje na stabilizirajući utjecaj PEO-a na PVC, odnosno povećanje toplinske stabilnosti mješavina PVC/PEO u inertu. Porastom brzine zagrijavanja odgovarajuće vrijednosti Δm_2 i m_{f2} gotovo su nepromijenjene.

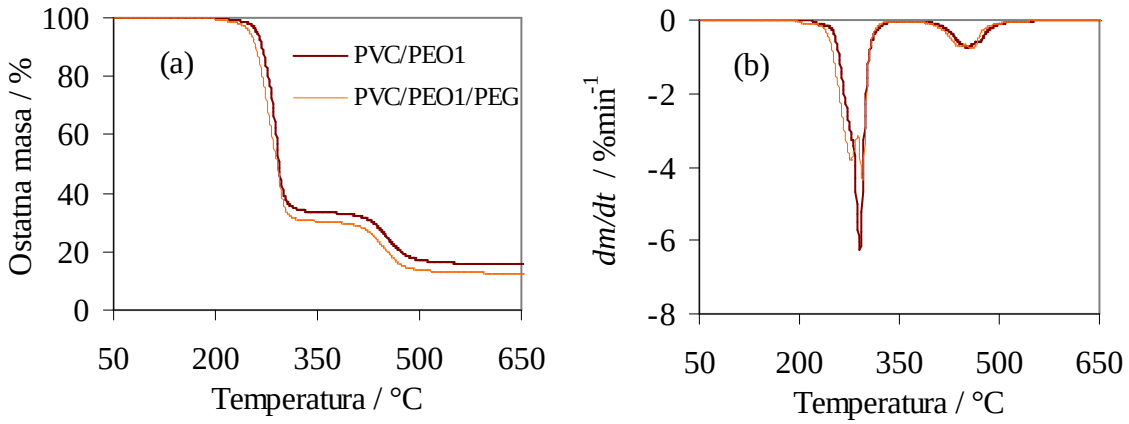
S ciljem potvrđivanja rezultata istraživanja[36] prema kojima dodatak PEG-a može ubrzati proces dehidrokloriranja u kemijskim postupcima recikliranja polimernog otpada koji sadrži PVC provedena je dinamička TG razgradnja mješavina PVC/PEO/PEG kako bi se

utvrdio utjecaj PEG-a na toplinska svojstva PVC/PEO mješavina u inertu. Rezultati dinamičke razgradnje mješavina PVC/PEO/PEG u inertu prikazani su na slikama 55-62 i u tablicama 27-30. Krivulja dinamičke razgradnje PVC-a uz dodatak PEG-a (100/0/10) u inertu nije snimljena jer nije bilo moguće pripremiti navedeni uzorak uslijed toplinske razgradnje tijekom ekstrudiranja. Dinamička TG razgradnja PEO-a uz dodatak PEG-a u inertu odvija se u istom temperaturnom području od 350 °C do 500 °C kroz jedan razgradni stupanj kao i čisti PEO što se očituje pojavom jednog pika na odgovarajućoj DTG krivulji pri svim brzinama zagrijavanja, slike 55-62. Karakteristične temperature procesa dinamičke razgradnje PEO-a uz dodatak PEG-a u inertu za sve brzine zagrijavanja određene su za prvi razgradni stupanj, te su prikazane u tablicama 27 i 29. Vrijednosti temperatura $T_{5\%}$, T_{onset1} i T_{max1} dinamičke razgradnje čistog PEO1-a uz dodatak PEG-a pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} u prvom razgradnom stupnju iznose 353 °C, 367 °C i 388 °C, ostaju nepromijenjene što ukazuje na to da dodatak PEG-a ne utječe na karakteristične temperature procesa dinamičke TG razgradnje PEO1-a u inertu. S druge strane, vrijednosti temperatura $T_{5\%}$, T_{onset1} i T_{max1} dinamičke TG razgradnje PEO3-a uz dodatak PEG-a u inertu pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} u prvom razgradnom stupnju iznose 353 °C, 364 °C i 386 °C, i u usporedbi s čistim PEO3-u niže su za 7 °C, 6 °C i 4 °C. Vrijednosti ovih temperatura u odnosu na PEO1 uz dodatak PEG-a nezantno se razlikuju. Navedeni rezultati pokazuju da dodatak PEG-a utječe na karakteristične temperature procesa dinamičke razgradnje PEO3-a u inertu, odnosno razgradnja započinje pri nižim temperaturama.

Ostale značajke procesa dinamičke razgradnje PEO-a uz dodatak PEG-a u inertu za sve brzine zagrijavanja određene za prvi razgradni stupanj prikazane su u tablicama 28 i 30. Vrijednosti R_{max1}, Δ_{m1} i m_f za prvi stupanj razgradnje pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} za PEO1 iznose 7,0 %min^{-1}, 96,5% i 3,4%, odnosno 7,2 %min^{-1}, 95,8% i 4,2% za PEO3. U odnosu na čisti PEO navedene vrijednosti neznatno se razlikuju, izuzev vrijednosti m_f koja je za 1,6% (PEO1), odnosno 1,4% (PEO3) manja, pa dodatak PEG-a ne ubrzava razgradnju čistog PEO-a. Dobiveni rezultati su u skladu sa zaključcima analize izotermne TG razgradnje u inertu. Porastom brzine zagrijavanja odgovarajuće vrijednosti R_{max1} značajno se povećavaju, dok se ostale dvije značajke neznatno mijenjaju.

Dinamička TG razgradnja mješavina PVC/PEO/PEG ostalih sastava u inertu odvija se kroz dva razgradna stupnja, kao i razgradnja čistog PVC-a, odnosno mješavina PVC/PEO bez dodatka PEG-a što se očituje pojavom dvaju pikova na odgovarajućim DTG krivuljama pri svim brzinama zagrijavanja, slike 55-62. Karakteristične temperature procesa dinamičke toplinske razgradnje mješavina PVC/PEO/PEG ostalih sastava u inertu za sve brzine

zagrijavanja za prvi i drugi razgradni stupanj prikazane su u tablicama 27 i 29. Vrijednosti temperatura $T_{5\%}$, T_{onset1} i T_{max1} pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} u prvom razgradnom stupnju povećavaju se smanjenjem udjela PVC-a (slika 105), dakle povećanjem udjela PEO-a, bez obzira na dodatak PEG-a, poboljšava se toplinska stabilnost mješavina. Rezultati su u skladu sa zaključcima analize izotermne TG razgradnje u inertu. Također, kao i kod mješavina PVC/PEO bez dodatka PEG-a, mješavina s 20 mas.% PVC-a na DTG krivulji pri svim brzinama zagrijavanja (slike 55(b)-62(b)) u prvom razgradnom stupnju pokazuje dva pika koja odgovaraju istovremenom dehidrokloriranju PVC-a i razgradnji PEO-a. Kod mješavina ostalih sastava uočeni pikovi spojeni su u jedan. U drugom razgradnom stupnju odgovarajuće temperature pokazuju veće vrijednosti, a porastom brzine zagrijavanja pomiču se prema višim temperaturama. Karakteristične temperature procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO/PEG u usporedbi s mješavinama PVC/PEO bez dodatka PEG-a, za sve brzine zagrijavanja u prvom stupnju razgradnje, pokazuju određena odstupanja, slika 105. Primjerice, za udjel PVC-a od 80 mas.%, mješavina PVC/PEO1/PEG pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} pokazuje $T_{5\%}$ za 10 °C, T_{onset1} čak 28 °C, a T_{max1} 13 °C niže vrijednosti u odnosu na mješavinu PVC/PEO1 bez PEG-a, ukazujući na započimanje razgradnje pri nižim temperaturama, slika 107.



Slika 107. Usporedba krivulja dinamičke TG razgradnje u inertu, TG (a) i DTG (b), mješavina PVC/PEO1 i PVC/PEO1/PEG za sastav 80/20 pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1}

U usporedbi s mješavinom PVC/PEO1/PEG, za isti promatrani sastav, mješavina PVC/PEO3/PEG pokazuje veće vrijednosti promatranih temperatura, s tim da je najveća razlika (13 °C) temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje T_{max1}, slika 105(b). Zabilježene razlike su u skladu s vrijednostima ostatnih masa dobivenih izotermnom TG analizom, što

ukazuje na utjecaj molekulske mase PEO-a na toplinsku stabilnost istraživanih mješavina, odnosno mješavine PVC/PEO3/PEG toplinski su stabilnije.

Ostale značajke procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO/PEG u inertu za sve brzine zagrijavanja određene za prvi i drugi razgradni stupanj prikazane su u tablicama 28 i 30. Vrijednosti R_{max1} u prvom razgradnom stupnju pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} ne pokazuju pravilan slijed promjene vrijednosti promjenom sastava da bi se moglo zaključiti o utjecaju dodatka jedne ili druge komponente na vrijednost, dok najmanju vrijednost, kao i kod mješavina PVC/PEO bez dodatka PEG, pokazuje mješavina s 20 mas.% PVC-a, slika 106(a). Vrijednosti R_{max2} u drugom razgradnom stupnju znatno su manje, te se smanjuju dodatkom PVC-a, a najmanju vrijednost opet pokazuje mješavina s 20 mas.% PVC-a. Porastom brzine zagrijavanja povećavaju se odgovarajuće vrijednosti R_{max1} i R_{max2}. Vrijednosti gubitka mase nakon prvog razgradnog stupnja (Δm_1) povećavaju se smanjenjem udjela PVC-a u mješavini (slika 106(b)), dok se u drugom razgradnom stupnju vrijednosti gubitka mase (Δm_2) mješavina smanjuju povećanjem udjela PEO-a. Vrijednosti ostatnih masa nakon prvog (m_{f1}) i drugog (m_{f2}) razgradnog stupnja proporcionalno se smanjuju povećanjem udjela PEO-a u mješavini (slika 106(c)), što ukazuje na stabilizirajući utjecaj PEO-a na PVC, odnosno, povećanje toplinske stabilnosti mješavina PVC/PEO/PEG. Porastom brzine zagrijavanja odgovarajuće vrijednosti Δm_2 i m_{f2} ostaju relativno nepromijenjene.

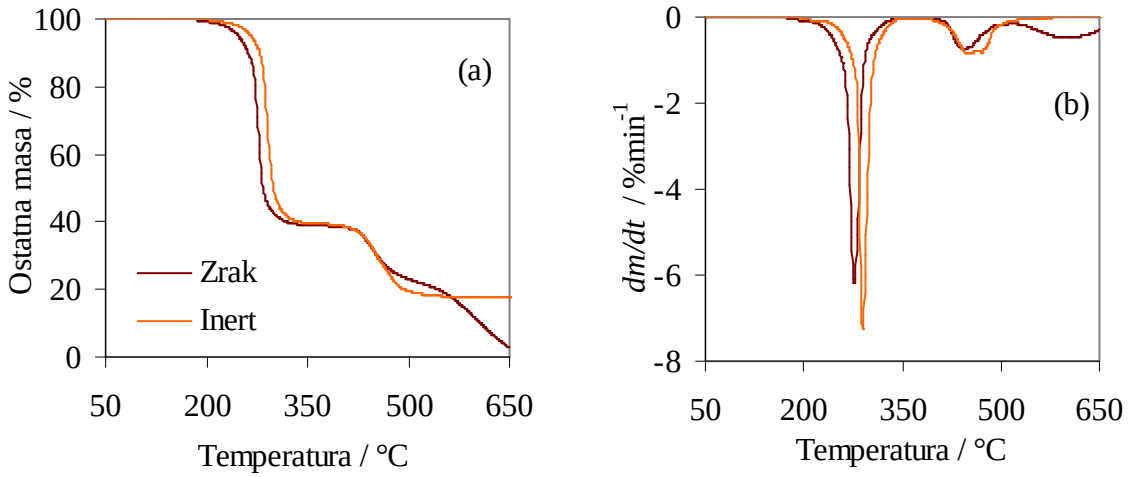
Vrijednosti ostatnih masa nakon prvog (m_{f1}) i drugog (m_{f2}) razgradnog stupnja mješavina PVC/PEO/PEG manje su u usporedbi s mješavinama PVC/PEO bez dodatka PEG-a. Povećanjem udjela PVC-a u mješavini razlike postaju značajnije, tako da je za mješavinu PVC/PEO1/PEG s 80 mas.% PVC-a pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} nakon prvog i drugog razgradnog stupnja razlika iznosi 3,0% što ukazuje na potpuniju razgradnju PVC/PEO1/PEG mješavine, slika 107. Rezultati su u skladu sa zabilježenim smanjenjem ostatnih masa nakon provedene izotermne razgradnje istraživanih mješavina u inertu, odnosno potvrđuju činjenicu da dodatak PEG-a može ubrzati proces razgradnje PVC-a, ali samo u mješavinama sa značajnijim udjelom PVC-a, što također potvrđuju tezu prema kojoj uslijed djelomične razgradnje PVC-a tijekom ekstrudiranja dobivena mješavina PVC/PEO/PEG sadrži manji maseni udio PVC-a i veći PEO-a od onih u početnoj mješavini.

Dobiveni rezultati razlikuju se od rezultata izotermne razgradnje, prema kojima dodatak PEG-a, izuzev u PEO3-u (0/100/10), rezultira manjim gubitkom mase mješavina PVC/PEO3. Usporedbom vrijednosti odgovarajućih značajki prvog i drugog razgradnog stupnja nisu uočene značajnije razlike koje bi potvrdile bolju toplinsku stabilnost mješavina

PVC/PEO3/PEG u odnosu na mješavine PVC/PEO1/PEG, prethodno utvrđenu izotermnom razgradnjom.

5.2.2.4. Dinamička termogravimetrijska razgradnja u zraku

TG i DTG krivulje dinamičke razgradnje čistih polimera i njihovih mješavina PVC/PEO različitog sastava snimljene pri različitim brzinama zagrijavanja (2,5; 5; 10; 20 °Cmin^{-1}) u zraku prikazane su na slikama 63-70. Karakteristične temperature i značajke procesa razgradnje dane su u tablicama 31-34. Dinamička termooksidacijska razgradnja čistog PVC-a odvija se u temperaturnom području od 200 °C do 600 °C kroz dva razgradna stupnja što se očituje pojavom dvaju pikova na odgovarajućoj DTG krivulji pri svim brzinama zagrijavanja, identično razgradnji PVC-a u inertu. Izotermnom TG razgradnjom u prethodnom poglavlju utvrđeno je da se u prisutnosti kisika razgradnja PVC-a značajno ubrzava.



Slika 108. Usporedba krivulja dinamičke TG razgradnje u inertu i zraku, (a) TG i (b) DTG, čistog PVC-a pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1}

Vrijednosti karakterističnih temperatura za čisti PVC pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} u prvom razgradnom stupnju prema tablici 31 su $T_{5\%}$ pri 247 °C, T_{onset1} pri 266 °C i T_{max1} pri 278 °C. Navedene vrijednosti su za 19 °C, 14 °C i 13 °C niže od odgovarajućih temperatura dinamičke razgradnje PVC-a u inertu, što potvrđuje da se djelovanjem kisika značajno ubrzava početna faza dehidrokloriranja PVC-a, slika 108. U drugom razgradnom

stupnju odgovarajuće temperature pokazuju veće vrijednosti, pri čemu se porastom brzine zagrijavanja pomiču prema višim temperaturama. Ostale značajke procesa dinamičke termooksidacijske razgradnje čistog PVC-a za sve brzine zagrijavanja određene za prvi i drugi razgradni stupanj prikazane su u tablici 32. Vrijednosti maksimalne brzine razgradnje (R_{max1}), gubitka mase (Δm_1) i ostatne mase (m_f) nakon prvog razgradnog stupnja pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} iznose 5,5 %min^{-1}, 61,1% i 38,9%, što je neznatna razlika u odnosu na toplinsku razgradnju PVC-a u inertu. Porastom brzine zagrijavanja povećavaju se odgovarajuće vrijednosti R_{max1}, dok ostale dvije značajke ostaju nepromijenjene. U drugom razgradnom stupnju vrijednosti odgovarajućih značajki se smanjuju, ali se porastom brzine zagrijavanja povećavaju vrijednosti R_{max2} i m_{f2}, dok se vrijednosti Δm_2 smanjuju. Ova pojava nije zabilježena kod dinamičke razgradnje PVC-a u inertu. Tako je ostatna masa nakon drugog razgradnog stupnja 2,9% pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} što je za čak 14,6% manje u odnosu na razgradnju u inertu, slika 108. Očigledno je da prisutnost kisika rezultira tako značajnim razlikama. Gubitak mase nakon prvog razgradnog stupnja iznosi 61,1% i veći je od stehiometrijske količine klora sadržanog u PVC-u (56%), što ukazuje na odvijanje i drugih reakcija osim dehidrokloriranja.

Dinamička termooksidacijska razgradnja čistog PEO-a odvija se u temperaturnom području od 250 °C do 500 °C kroz jedan razgradni stupanj što se očituje pojavom jednog pika na odgovarajućoj DTG krivulji pri svim brzinama zagrijavanja, slike 63-70. Karakteristične temperature procesa dinamičke razgradnje čistog PEO-a u zraku za sve brzine zagrijavanja određene su za prvi razgradni stupanj i prikazane su u tablicama 31 i 33. Vrijednosti temperatura $T_{5\%}$, T_{onset1} i T_{max1} dinamičke TG razgradnje čistog PEO1-a pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} u prvom razgradnom stupnju iznose 283 °C, 344 °C i 376 °C. Ove su temperature čak 72 °C, 23 °C i 12 °C niže od odgovarajućih temperatura dinamičke razgradnje PEO1-a u inertu. Dobiveni rezultati su u skladu s literaturom[94] i jasno pokazuju kako prisutnost kisika smanjuje toplinsku stabilnost PEO-a, odnosno pri nižim temperaturama razgradnje u djelovanjem kisika dolazi do većeg gubitka mase u odnosu na gubitak mase u inertu.

Vrijednosti karakterističnih temperatura $T_{5\%}$, T_{onset1} i T_{max1} dinamičke termooksidacijske razgradnje čistog PEO3-a pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} u prvom razgradnom stupnju iznose 310 °C, 346 °C i 377 °C, tablica 33. Navedene temperature niže su za čak 50 °C, 24 °C i 13 °C od odgovarajućih temperatura za razgradnju čistog PEO3-a u inertu. U usporedbi s razgradnjom čistog PEO1-a, odgovarajuće temperature neznatno se razlikuju, izuzev $T_{5\%}$ koja je za čak 27 °C viša, dakle termooksidacijska razgradnja čistog

PEO-a trostruko veće molekulske mase započinje pri višim temperaturama. Inače, vrijednosti karakterističnih temperatura termooksidacijske razgradnje čistih poli(etilen-oksida) značajno su više od odgovarajućih temperatura čistog PVC-a. Porastom brzine zagrijavanja odgovarajuće temperature ($T_{5\%}$, T_{onset1} i T_{max1}) pomiču se prema višim vrijednostima.

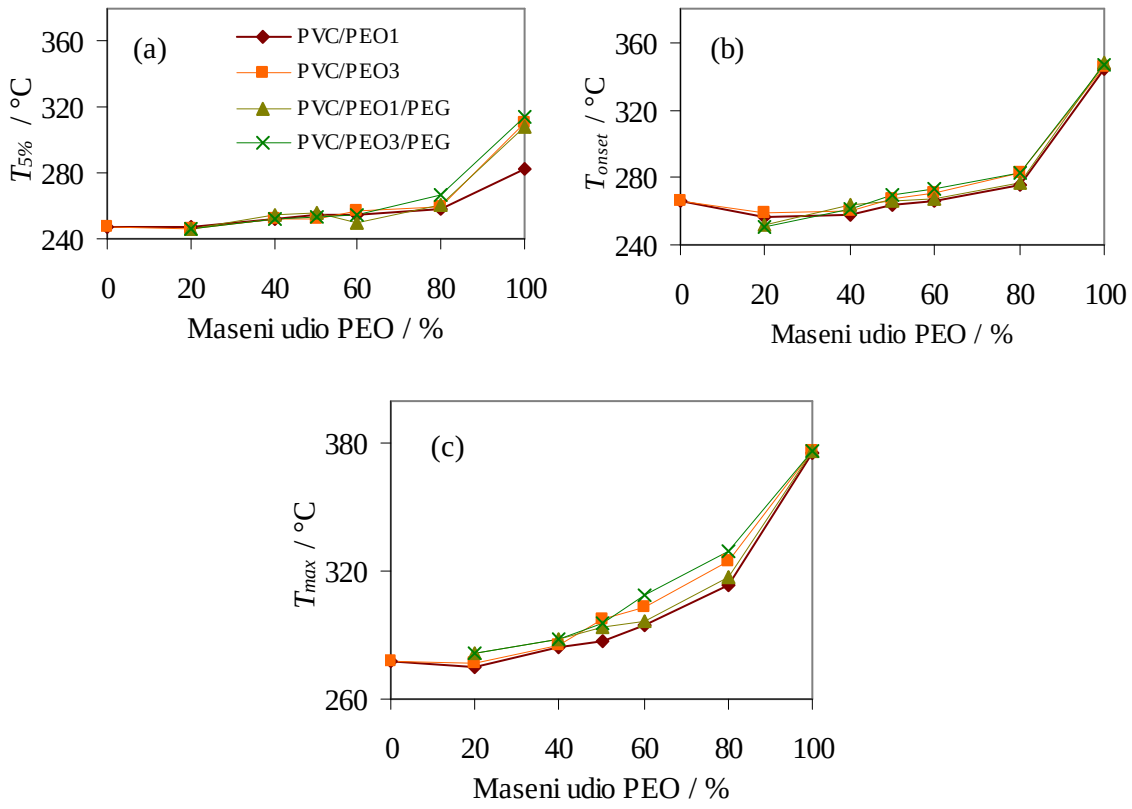
Ostale značajke procesa dinamičke termooksidacijske razgradnje čistog PEO-a za sve brzine zagrijavanja određene za prvi razgradni stupanj prikazane su u tablicama 32 i 34. Vrijednosti značajki R_{max1}, Δ_{m1} i m_f dinamičke razgradnje čistog PEO-a u zraku u prvom stupnju razgradnje pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} neznatno se razlikuju od značajki dinamičke razgradnje PEO-a u inertu. Izuzetak je ostatna masa koja je za 2,6% (PEO1), odnosno 1,4% (PEO3) manja u zraku. Također, usporedbom vrijednosti navedenih značajki PEO-a i PVC-a može se zaključiti da se PEO pri višim temperaturama u prisutnosti kisika brže razgrađuje uz manju količinu zaostale mase nakon razgradnje. Porastom brzine zagrijavanja odgovarajuće vrijednosti R_{max1} značajno se povećavaju, dok se ostale dvije značajke neznatno mijenjaju.

Dinamička TG razgradnja mješavina PVC/PEO u zraku odvija se, kao i razgradnja čistog PVC-a, kroz dva razgradna stupnja, što se očituje pojavom dvaju pikova na odgovarajućim DTG krivuljama pri svim brzinama zagrijavanja, slike 63-70. Karakteristične temperature razgradnje mješavina PVC/PEO određene su za prvi i drugi razgradni stupanj, te su prikazane u tablicama 31 i 33. Vrijednosti temperatura $T_{5\%}$, T_{onset1} i T_{max1} pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} u prvom razgradnom stupnju povećavaju se smanjenjem udjela PVC-a u mješavini (slika 109), prema tome povećanjem udjela PEO-a poboljšava se termooksidacijska stabilnost. Dva pika na DTG krivulji, koja odgovaraju istovremenom dehidrokloriranju PVC-a i razgradnji PEO-a, zabilježena kod mješavina s 20 mas.% PVC-a pri svim brzinama zagrijavanja u inertu u prvom razgradnom stupnju, pod utjecajem kisika očito su spojena u jedan. Djelovanjem kisika razgradnja PVC-a i PEO-a značajno se ubrzava, pri čemu molekule kisika reagiraju s polimernim lancima, što je uzrokovalo spajanje dvaju pikova u jedinstveni pik na DTG krivulji. U drugom razgradnom stupnju odgovarajuće temperature pokazuju veće vrijednosti, a porastom brzine zagrijavanja pomiču se prema višim temperaturama.

Ostale značajke procesa dinamičke termooksidacijske razgradnje mješavina PVC/PEO prvog i drugog stupnja razgradnje prikazane su u tablicama 32 i 34. Vrijednosti R_{max1} u prvom razgradnom stupnju pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} smanjuju se dodatkom PVC-a i PEO-a, a najmanju vrijednost pokazuje mješavina s 20 mas.% PVC-a (slika 110(a)), kao i kod dinamičke razgradnje u inertu. Vrijednosti R_{max2} u drugom razgradnom stupnju znatno su

manje, a najmanju vrijednost opet pokazuje mješavina s 20 mas.% PVC-a, dakle razgradnja je najsporija. Porastom brzine zagrijavanja odgovarajuće vrijednosti R_{max1} i R_{max2} se povećavaju.

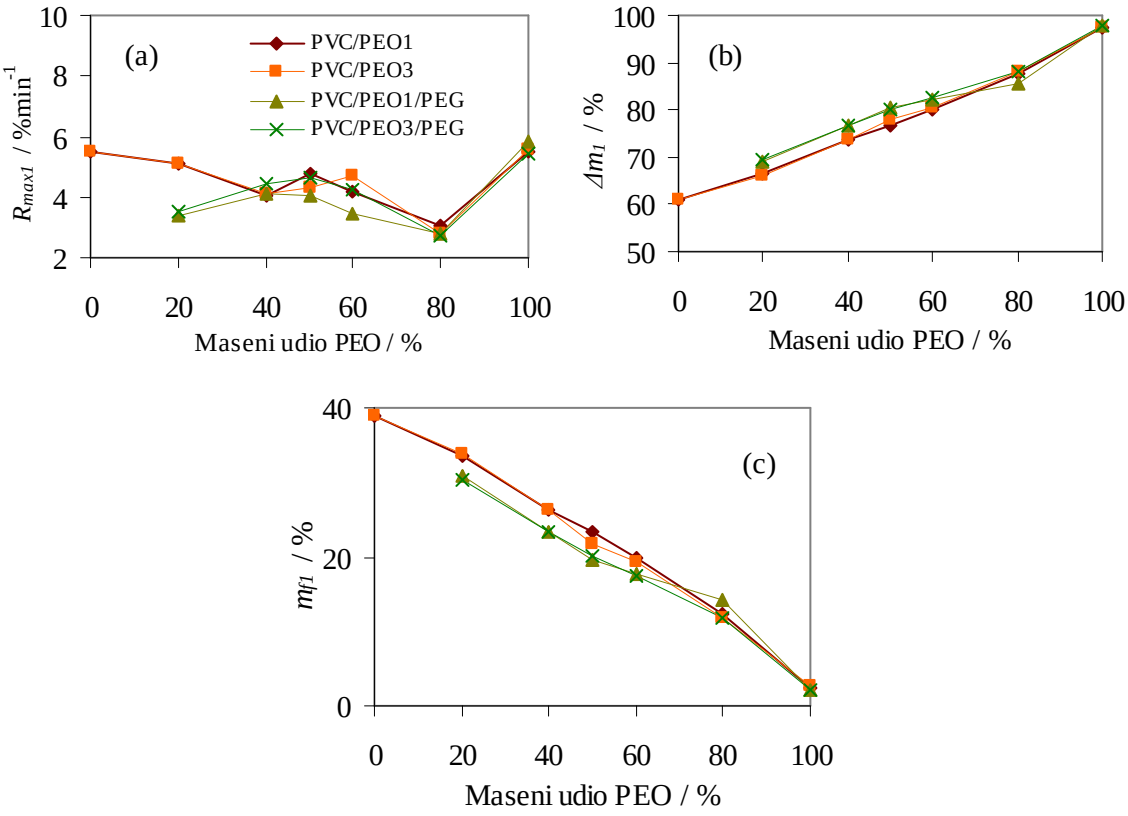
Gubitak mase nakon prvog razgradnog stupnja (Δm_1) povećava se smanjenjem udjela PVC-a u mješavini (slika 110(b)), dok se u drugom razgradnom stupnju gubitak mase (Δm_2) smanjuje povećanjem udjela PEO-a. Vrijednosti ostatnih masa nakon prvog (m_{f1}) (slika 110 (c)) i drugog (m_{f2}) razgradnog stupnja proporcionalno se smanjuju povećanjem udjela PEO-a u mješavini, što potvrđuje stabilizirajući utjecaj PEO-a na PVC.



Slika 109. Usporedba karakterističnih temperatura procesa dinamičke TG razgradnje istraživanih mješavina pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} u zraku za prvi razgradni stupanj (a) temperatura pri kojoj uzorak izgubi 5% početne mase ($T_{5\%}$), (b) temperatura početka razgradnje (T_{onset}) i (c) temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max})

Porastom brzine zagrijavanja odgovarajuće vrijednosti Δm_2 se smanjuju, odnosno vrijednosti m_{f2} se povećavaju, što nije zabilježeno kod mješavina PVC/PEO u inertu. Prisutnost kisika, osim što značajno ubrzava početnu fazu razgradnje, rezultira većim gubitkom mase istraživanih mješavina. Nisu uočene značajnije razlike koje bi ukazivale na

utjecaj molekulske mase poli(etilen-oksida) na dinamičku razgradnju istraživanih mješavina u zraku, što je u skladu s rezultatima DSC termooksidacijske razgradnje.



Slika 110. Usporedba ostalih značajki procesa dinamičke TG razgradnje istraživanih mješavina pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} u zraku za prvi razgradni stupanj (a) maksimalna brzina razgradnje (R_{max1}), (b) gubitak mase (Δm_1) i (c) ostatna masa (m_{f1})

Rezultati dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO/PEG u zraku prikazani su na slikama 71-78 i u tablicama 35-38. Krivulja razgradnje PVC-a uz dodatak PEG-a (100/0/10) u zraku nije snimljena jer nije bilo moguće pripremiti navedeni uzorak uslijed toplinske razgradnje tijekom ekstrudiranja. Dinamička razgradnja PEO-a uz dodatak PEG-a u zraku odvija se kroz jedan razgradni stupanj kao i čistog PEO-a što se očituje pojavom jednog pika na odgovarajućoj DTG krivulji pri svim brzinama zagrijavanja. Vrijednosti karakterističnih temperatura $T_{5\%}$, T_{onset1} i T_{max1} dinamičke razgradnje PEO1 uz dodatak PEG-a pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} u prvom razgradnom stupnju iznose 308 °C, 348 °C i 377 °C i razlikuju se od temperatura čistog PEO1-a. Najveću razliku pokazuje $T_{5\%}$ koja se dodatkom PEG-a povećava za 25 °C. Navedeni rezultati pokazuju da dodatak niskomolekulnog PEG-a pomiče karakteristične temperature procesa dinamičke razgradnje PEO1-a prema višim

vrijednostima, odnosno poboljšava njegovu termooksidacijsku stabilnost, što nije u skladu s rezultatima DSC termooksidacijske razgradnje gdje dodatak PEG-a ne utječe na termooksidacijsku razgradnju PEO1-a.

Vrijednosti karakterističnih temperatura dinamičke razgradnje PEO3 uz dodatak PEG-a $T_{5\%}$, T_{onset1} i T_{max1} pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} u prvom razgradnom stupnju iznose 314 °C, 347 °C i 376 °C, tablica 37. Ove se vrijednosti neznatno razlikuju od onih za čisti PEO3. Dakle, dodatak PEG-a ne utječe na karakteristične temperature procesa dinamičke razgradnje PEO3-a u zraku, također, nisu uočene značajnije razlike u odnosu na karakteristične temperature procesa dinamičke razgradnje PEO1-a uz dodatak PEG-a. Izuzetak je povišenje temperature $T_{5\%}$ za 6 °C. Slična pojava zabilježena je usporedbom razgradnje čistih polimera.

Usporedbom vrijednosti karakterističnih temperatura razgradnje PEO-a uz dodatak PEG-a u inertu i zraku može se zaključiti kako prisutnost kisika značajno pomiče početak razgradnje PEO-a prema nižim temperaturama, što je u skladu sa zaključcima o utjecaju kisika na razgradnju čistog PEO-a.

Ostale značajke R_{max1}, Δm_1 i m_f procesa dinamičke razgradnje PEO-a uz dodatak PEG-a u zraku nakon prvog razgradnog stupnja pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} neznatno se razlikuju u odnosu na čisti PEO, što pokazuje da dodatak PEG-a ne rezultira većim gubitkom mase. Dobiveni rezultati djelomično su u skladu sa zaključcima izotermne razgradnje u zraku gdje su dodatkom PEG-a zabilježene veće vrijednosti ostatne mase. Vrijednosti značajki prvog razgradnog stupnja PEO-a uz dodatak PEG-a u inertu i zraku pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} neznatno se razlikuju, izuzev ostatne mase koja je manja u zraku (1,2% (PEO1), odnosno 2,2% (PEO3)), što je u skladu sa zaključcima o utjecaju kisika na vrijednost ostatne mase čistog PEO-a. Porastom brzine zagrijavanja odgovarajuće vrijednosti R_{max1} značajno se povećavaju, dok se ostale dvije značajke neznatno mijenjaju.

Dinamička termooksidacijska razgradnja mješavina PVC/PEO/PEG odvija se kroz dva razgradna stupnja, kao i razgradnja mješavina PVC/PEO što se očituje pojavom dvaju pikova na odgovarajućim DTG krivuljama pri svim brzinama zagrijavanja, slike 71-78. Vrijednosti karakterističnih temperatura $T_{5\%}$, T_{onset1} i T_{max1} dinamičke termooksidacijske razgradnje istraživanih mješavina pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} u prvom razgradnom stupnju povećavaju se smanjenjem udjela PVC-a (slika 109). Očito je da se povećanjem udjela PEO-a u mješavini, bez obzira na dodatak PEG-a, poboljšava njena termooksidacijska stabilnost. Kod mješavina s 20 mas.% PVC-a (20/80/10) na DTG krivulji pri svim brzinama zagrijavanja u prvom razgradnom stupnju u zraku nisu uočena dva pika koja odgovaraju istovremenom

dehidrokloriranju PVC-a i razgradnji PEO-a. Spajanje dvaju pikova u jedinstveni pik na DTG krivulji očito je rezultat djelovanja kisika koji značajno ubrzava razgradnju, kao i kod mješavina PVC/PEO. U drugom razgradnom stupnju odgovarajuće temperature pokazuju veće vrijednosti, a porastom brzine zagrijavanja pomiču se prema višim temperaturama.

Vrijednosti karakterističnih temperatura mješavina PVC/PEO/PEG u usporedbi s mješavinama PVC/PEO za sve brzine zagrijavanja u prvom stupnju razgradnje u zraku neznatno su veće pa se ne može zaključiti je li dodatak PEG-a utječe na termooksidacijsku stabilnost mješavina PVC/PEO, slika 109. Vrijednosti karakterističnih temperatura mješavina PVC/PEO3/PEG u usporedbi s mješavinama PVC/PEO1/PEG, za sve brzine zagrijavanja u prvom stupnju razgradnje u zraku, također pokazuju neznatne razlike koje su izraženije pri smanjenju udjela PVC-a u mješavini. Usporedbom vrijednosti karakterističnih temperatura mješavina PVC/PEO s dodatkom PEG u inertu i zraku može se zaključiti da kisik ne utječe na trend pomaka temperatura promjenom sastava već samo pomiče početak razgradnje istraživanih mješavina prema nižim temperaturama, što je u skladu s utjecajem kisika na razgradnju mješavina PVC/PEO.

Ostale značajke procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO/PEG u zraku za sve brzine zagrijavanja određene za prvi i drugi razgradni stupanj prikazane su u tablicama 36 i 38. Vrijednosti R_{max1} u prvom razgradnom stupnju pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} ne pokazuju pravilan slijed promjene vrijednosti promjenom sastava da bi se moglo zaključiti o utjecaju dodatka jedne ili druge komponente na vrijednost, dok najmanju vrijednost, kao i kod mješavina PVC/PEO bez dodatka PEG, pokazuje mješavina s 20 mas.% PVC-a, slika 110(a). Vrijednosti R_{max2} u drugom razgradnom stupnju znatno su manje, a najmanju vrijednost opet pokazuje mješavina s 20 mas.% PVC-a. Porastom brzine zagrijavanja povećavaju se odgovarajuće vrijednosti R_{max1} i R_{max2}.

Vrijednosti gubitka mase nakon prvog razgradnog stupnja (Δm_1) povećavaju se smanjenjem udjela PVC-a u mješavini (slika 110(b)), dok se u drugom razgradnom stupnju vrijednosti gubitka mase (Δm_2) mješavina smanjuju povećanjem udjela PEO-a. Ostatne mase nakon prvog (m_{f1}) (slika 110(c)) i drugog (m_{f2}) razgradnog stupnja proporcionalno se smanjuju povećanjem udjela PEO-a u mješavini, što ukazuje na stabilizirajući utjecaj PEO-a na PVC. Porastom brzine zagrijavanja odgovarajuće vrijednosti Δm_2 smanjuju se, odnosno vrijednosti m_{f2} povećavaju se, što nije zabilježeno kod razgradnje mješavina PVC/PEO/PEG u inertu. Međutim, u usporedbi s mješavinama PVC/PEO, mješavine PVC/PEO/PEG pokazuju manje vrijednosti ostatnih masa m_{f1} i m_{f2}, pri čemu povećanjem udjela PVC-a u mješavini razlike postaju izraženije. Usporedbom vrijednosti odgovarajućih značajki (R_{max}, Δm i m_f)

mješavina PVC/PEO uz dodatak PEG-a u inertu i zraku može se zaključiti kako prisutnost kisika ne utječe na trend pomaka vrijednosti značajki promjenom sastava mješavine već smanjuje njihove vrijednosti, odnosno pospješuje razgradnju koja rezultira većim gubitkom mase istraživanih mješavina. Gubitak mase tijekom dinamičke TG razgradnje istraživanih mješavina u zraku dodatno ovisi i o brzini razgradnje, što je u skladu sa zaključcima o utjecaju kisika na razgradnju mješavina PVC/PEO. Nisu uočene značajnije razlike koje bi ukazivale na utjecaj molekulske mase PEO-a na termooksidacijsku stabilnost mješavina PVC/PEO/PEG, slike 109 i 110.

5.2.3. Kinetička analiza procesa dinamičke termogravimetrijske razgradnje u inertu

Kinetička analiza reakcija u čvrstom stanju od praktičnog je interesa za velik broj tehnoloških procesa, a tako i za toplinsku i termooksidacijsku razgradnja polimera i polimernih mješavina. Cilj kinetičke analize je kinetički opisati tijek kemijske reakcije bez obzira na reakcijske uvjete i složenost reakcijskog sustava. Reakcijska kinetika procesa dinamičke toplinske razgradnje može se opisati reakcijskim modelom $f(\alpha)$, energijom aktivacije E i predeksponencijalnim faktorom A koji zajedno čine kinetički *triplet*. Za određivanje kinetičkog *tripleta* procesa dinamičke TG razgradnje istraživanih mješavina primijenjen je opći algoritam prikazan na slici 3. Postupak kinetičke analize prikazan je na primjeru mješavine PVC/PEO1, dok su za ostale istraživane mješavine prikazani samo konačni rezultati.

Kinetička analiza procesa dinamičke razgradnje mješavina PVC/PEO1 u inertu temelji se na eksperimentalnim TG krivuljama (slike 47-50) snimljenih pri različitim brzinama zagrijavanja i iz njih izračunatim temperaturama pri kojima su postignute odabrane konverzije. Analiza započinje određivanjem energije aktivacije primjenom izokonverzijskih metoda kinetičke analize koje ne zahtijevaju poznavanje ni pretpostavljanje kinetičkog modela, ali omogućavaju određivanje funkcijske ovisnosti E o konverziji α. Primjenom Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (jednadžba 20), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (jednadžba 21) i Friedmanove (FR) (jednadžba 22) eksperimentalni podatci se, ovisno o primijenjenoj metodi, lineariziraju u odgovarajućem koordinatnom sustavu, kako je objašnjeno u poglavlju 4.2.3.1. Na slikama 79, 81 i 83 grafički je prikazana primjena navedenih metoda na mješavine PVC/PEO1 za odabrane konverzije. Iz nagiba ovih pravaca izračunate su vrijednosti E za svaki α, te su određena područja konverzije unutar kojih E ne ovisi o α i to za svaku navedenu izokonverzijsku metodu. Na slikama 80, 82 i 84 prikazana je ovisnost E procesa dinamičke razgradnje mješavina PVC/PEO1 u inertu o α, izračunate FWO, KAS i FR metodama. U tablicama 39-41 prikazane su prosječne vrijednosti energija aktivacije izračunate izokonverzijskim metodama u područjima konverzija unutar kojih E ne ovise o α. Vrijednosti E dobivene primjenom FWO i KAS metoda na podatke dinamičke razgradnje mješavina PVC/PEO1 u inertu dobro se slažu, dok E dobivene primjenom FR metode pokazuju niže vrijednosti, pri čemu su razlike izraženije za mješavine s većim udjelom PVC-a. Zabilježene razlike posljedica su aproksimacija koje koristi pojedina metoda pri rješavanju temperaturnog integrala u jednadžbi (19). Vrijednost E mijenja se ovisno o sastavu istraživane mješavine, u pravilu se povećavaju smanjenjem udjela PVC-a.

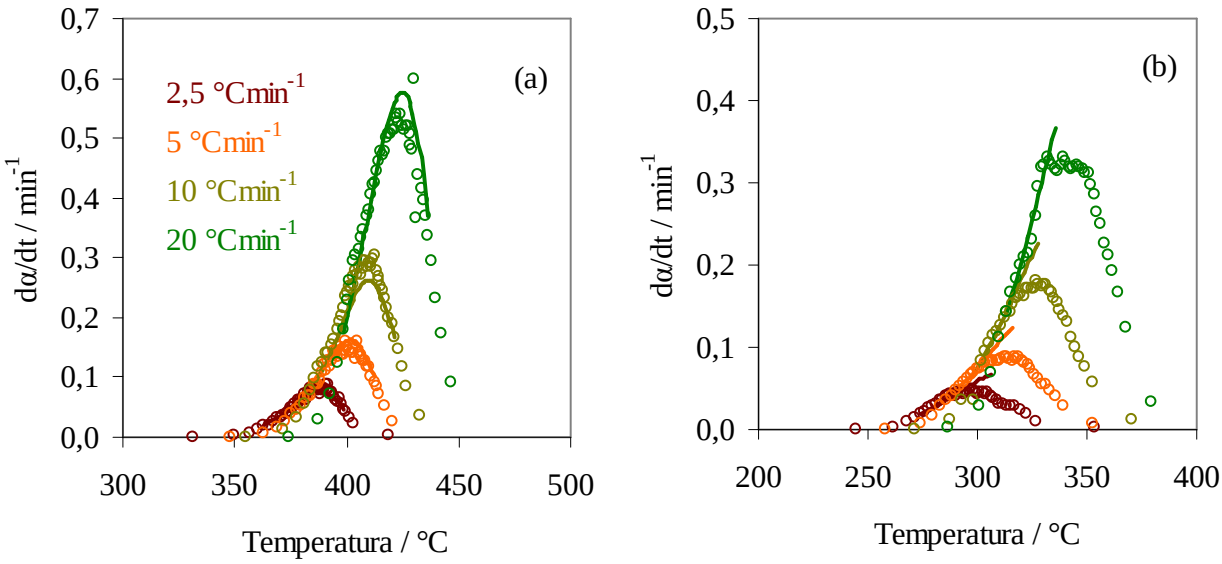
Budući da je u ovakvim, složenim sustavima potrebno definirati kinetički *triplet*, promjena vrijednosti aktivacijske energije s promjenom sastava ne znači da je došlo i do promjene mehanizma dinamičke razgradnje.[53] Stoga je primijenjena metoda invarijantnih kinetičkih parametara (IKP) koja omogućava numeričko određivanje invarijantnih kinetičkih parametara E_{inv} i A_{inv}, odnosno numeričko određivanje $f_{inv}(\alpha)$. Kako je istaknuto u poglavlju 2.4.2.3 IKP metoda može se primijeniti samo u onim područjima konverzija unutar kojih E ne ovisi o α, što se prethodno utvrđuje izokonverzijskim metodama. Iz tablica 39-41 vidljivo je da konverzijsko područje primjenjivosti IKP metode za mješavine PVC/PEO1 značajno ovisi o sastavu, odnosno da za čisti PVC i mješavinu sastava 20/80 ovisnost E o α nije linearna, pa se IKP metoda ne može primijeniti na navedene uzorke. Očigledno je da se PVC i PEO razgrađuju putem različitih reakcijskih mehanizama, što je potvrđeno rezultatima analize izotermne i dinamičke TG razgradnje u inertu. Prisutnost dvaju pikova na DTG krivuljama dinamičke razgradnje PVC/PEO1 mješavine sastava 20/80 u inertu u prvom razgradnom stupnju koji odgovaraju istovremenom dehidrokloriranju PVC-a i razgradnji PEO-a, također ukazuju na odvijanje paralelnih reakcija razgradnje dvaju polimera različitim reakcijskim mehanizmima što se može potvrditi rastućom ovisnosti E o α.[65] Rastuća ovisnost energije aktivacije o konverziji čistog PVC-a također je utvrđena u literaturi.[57] U tom slučaju preporuča se više-stupanjska kinetička analiza koja će rezultirati jedinstvenim reakcijskim modelom i parom Arrheniusovih parametara (A i E) za svaki pojedini reakcijski stupanj. Takova analiza može se provesti podešavanjem unaprijed pretpostavljenih teorijskih kinetičkih modela eksperimentalnim podatcima, tzv. *model-fitting* metodama.[63] Međutim, primjena ovakvog pristupa daje prosječne vrijednosti E i A i ne pokazuje složenost i moguće promjene kinetike procesa promjenom T i α. Konačno, postoji mogućnost da se među pretpostavljenim modelima ne nalazi stvarni model $f(\alpha)$. Stoga ovaj pristup i metode izračunavanja koje ga koriste rezultiraju vrlo nepouzdanim vrijednostima kinetičkih parametara što predstavlja temelj nepovjerenja u metode dinamičke kinetike.[62]

Nadalje, IKP metoda temelji se na činjenici da se eksperimentalna TG krivulja može opisati s više različitih kinetičkih modela $f(\alpha)$ i da između tako dobivenih E i A, postoji linearna ovisnost, odnosno kompenzacijski efekt (jednadžba 24). Upotrebom Coats-Redfern (CR) *model-fitting* metode (jednadžba 23), određene su vrijednosti E i $\ln A$ za svaki odabrani teorijski kinetički model ($g(\alpha)$) i za svaku brzinu zagrijavanja (β) i prikazane su u tablicama 42-46. U cilju postizanja što veće točnosti, upotrijebljeni su samo oni kinetički modeli koji pokazuju stupanj korelacije $r^2>0,99$ pri svim brzinama zagrijavanja.

Kompenzacijska ovisnost E i ln$A$ ispitana je primjenom jednadžbe (24), a postojanje kompenzacijskog efekta potvrđeno je na slici 85. Vrijednosti kompenzacijskih parametara α^* i β^*, izračunate su iz nagiba i odsječka dobivenih pravaca i prikazane u tablici 47. Primjenom superkorelacijske jednadžbe (26) na dobivene vrijednosti kompenzacijskih parametara prikazana je ovisnost α^* nasuprot β^* (slika 86), koja je linearna. Iz nagiba i odsječaka pravaca izračunate su vrijednosti za svaki sastav mješavine PVC/PEO1, tablica 48. Dobivene vrijednosti E_{inv} uglavnom se dobro slažu s vrijednostima E dobivenim izokonverzijskim metodama, a gotovo su identične onima dobivenim FR metodom. Temeljem izračunatih vrijednosti E_{inv} i A_{inv} i primjenom jednadžbe (18) numerički je određena vrijednost nepromjenjivog kinetičkog modela ($f_{inv}(\alpha)$). Usporedbom oblika eksperimentalnih krivulja $f_{inv}(\alpha)$ nasuprot α (slika 87) s oblikom krivulja $f(\alpha)$ nasuprot α za teorijske kinetičke modele (slika 88) može se zaključiti da se proces toplinske razgradnje istraživanih mješavina PVC/PEO1, izuzev mješavina sastava 100/0 i 20/80, odvija po Avrami-Erofeevom kinetičkom modelu (Am, m>1) koji također pokazuje maksimum, jednadžba (30). Vrijednosti parametara m i p Avrami-Erofeevog kinetičkog modela određene su grafički kako je objašnjeno u poglavlju 4.2.3.3 i prikazani su na slici 89 i u tablici 49. Uvrštavanjem dobivenih vrijednosti m i p u jednadžbu (30) određeni su stvarni kinetički modeli $f_{stvarno}(\alpha)$ procesa dinamičke TG toplinske razgradnje mješavina PVC/PEO1. Do njihovog točnog matematičkog izraza modela došlo se usuglašavanjem s eksperimentalnim rezultatima, a ne jednostavnom usporedbom s teorijskim kinetičkim modelima.

Ispravnost utvrđenog $f_{stvarno}(\alpha)$ provjerena je primjenom postupka Pérez-Maqueda i ostali. Samo u slučaju ispravno određenog kinetičkog tripleta eksperimentalni podatci dobiveni pri različitim brzinama zagrijavanja leže na pravcu $ln[\beta(d\alpha/dT)/(f_{stvarno}(\alpha)]$ nasuprot $1/T$, slika 90. Iz nagiba i odsječka pravaca određene su stvarne vrijednosti kinetičkih parametara, $E_{stvarno}$ i ln$A_{stvarno}$ (tablica 50). Vrijednosti $E_{stvarno}$ podudaraju se s energijama dobivenim izokonverzijskim metodama koje ne zahtijevaju poznavanje kinetičkog modela procesa. Najbolje slaganje pokazuju FWO i KAS metode, što je jedan od pokazatelja ispravnosti primijenjenog načina kinetičke analize podataka dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1 u inertu. Ispravnost kinetičke analize može se također provjeriti usporedbom eksperimentalnih $d\alpha/dt$ vrijednosti s onim izračunatim uvrštavanjem $f_{stvarno}(\alpha)$ u jednadžbu (18). Na slici 111 prikazana je usporedba eksperimentalnih i izračunatih $d\alpha/dt$ vrijednosti za razgradnju čistog PEO1-a i mješavine PVC/PEO1 sastava 60/40. Rezultati pokazuju dobro slaganje eksperimentalnih i izračunatih vrijednosti za odabrano područje konverzija unutar kojeg je prethodno utvrđeno da energija aktivacije ne ovisi o konverziji

(tablica 50). Izvan tog područja odabrani Avrami-Erofeev kinetički model pokazuje odstupanje od eksperimentalnih vrijednosti, što dokazuje da niti jedan kinetički model ne može u potpunosti opisati toplinsku razgradnju istraživanih mješavina. Ostale istraživane mješavine PVC/PEO i PVC/PEO/PEG svih sastava u inertu pokazuju identično odstupanje odabranog modela od eksperimentalnih podataka.



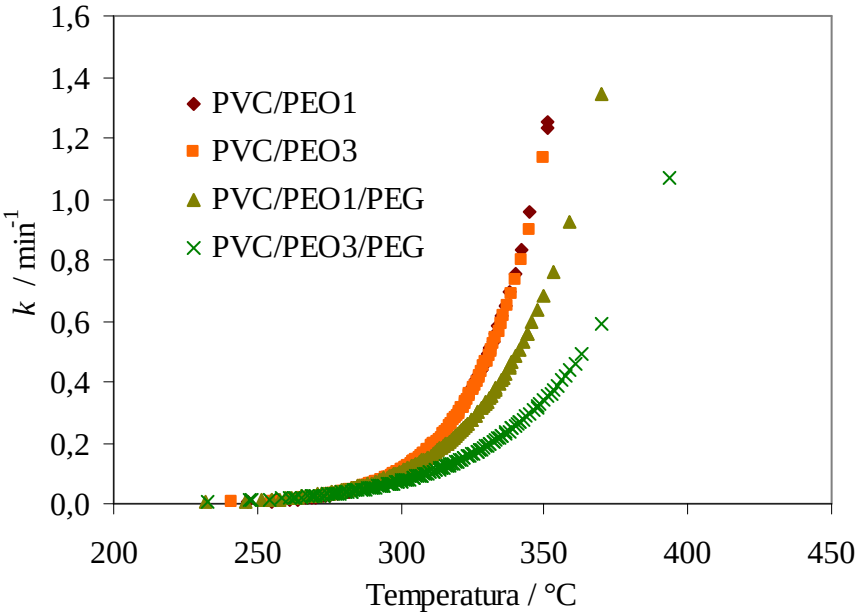
Slika 111. Eksperimentalne (kružić) i izračunate (linija) *dα/dt* vrijednosti za razgradnju mješavine PVC/PEO1 sastava (a) 0/100 i (b) 60/40

Uvrštavanjem vrijednosti $E_{stvarno}$ i $A_{stvarno}$ u Arrheniusovu jednadžbu (16), izračunate su konstante brzine (k) procesa dinamičke TG razgradnje istraživanih mješavina, a njihova ovisnost o eksperimentalnim temperaturama razgradnje prikazana je na slici 91. Toplinska stabilnost sustava općenito je veća što je vrijednost konstante brzine manja.[53] Dodatak PEO1-a smanjuje konstantu brzine procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1 pri određenoj temperaturi. Dobiveni rezultati su u skladu sa zaključcima analize izotermne i dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1 u inertu, odnosno povećanjem udjela PEO1-a u mješavini s PVC-om poboljšava se toplinska stabilnost istraživanih mješavina.

Kinetička analiza procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3 u inertu, provedena je na identičan način kao i kinetička analiza mješavina PVC/PEO1 u inertu. Rezultati kinetičke analize procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3 prikazani su u tablicama 51-53 i na slici 92. Izokonverzijskim metodama određene su prosječne vrijednosti energija aktivacije u područjima konverzija unutar kojih E ne ovise o α. Za

mješavinu PVC/PEO3 sastava 20/80 nema područja konverzije u kojem E ne ovisi o α, pa se IKP metoda nije mogla primijeniti kao i u slučaju mješavine PVC/PEO1 istog sastava. Energije aktivacije dobivene primjenom FWO i KAS metoda vrlo dobro se slažu, dok E dobivene primjenom FR metode imaju manje vrijednosti, pri čemu su razlike izraženije za mješavine s većim udjelom PVC-a, tablica 51. Prosječne vrijednosti E za mješavine PVC/PEO3 pokazuju neznatno veće vrijednosti nego za mješavine PVC/PEO1. Poli(etilen-oksid) veće molekulske mase pokazuje veće vrijednosti energije aktivacije dinamičke razgradnje, što je u skladu s istraživanjem koje su proveli Vrandečić i ostali.[60]

Primjenom IKP metode i kriterija točnosti određene su stvarne vrijednosti kinetičkih parametara $E_{stvarno}$ i $A_{stvarno}$, te empirijski kinetički modeli $f_{stvarno}(\alpha)$, tablica 53. Rezultati pokazuju da se dinamička TG razgradnja mješavina istraživanih PVC/PEO3 u inertu također odvija prema Avrami-Erofeevom kinetičkom modelu, a parametri modela m i p ovise o sastavu mješavine. Vrijednosti parametara približnih su vrijednosti kao za odgovarajuće sastave mješavina PVC/PEO1. Ispravnost određivanja $f_{stvarno}(\alpha)$, $E_{stvarno}$ i $A_{stvarno}$ provjerena je postupkom Pérez-Maqueda i ostalih. Vrijednost $E_{stvarno}$ vrlo se dobro slaže s vrijednosti energije aktivacije čistog PEO3-a, dok mješavine imaju manje vrijednosti u odnosu na one dobivene izokonverzijskim metodama. Iz kinetičkih *tripleta* izračunate su vrijednosti konstanti brzine reakcije, a njihova ovisnost o temperaturi prikazana je na slici 92. Dodatak PEO3-a, ako i dodatak PEO1-a, smanjuje konstantu brzine procesa dinamičke razgradnje mješavina PVC/PEO. Dobiveni rezultati su u skladu sa zaključcima analize izotermne i dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3 u inertu. Usporedbom vrijednosti konstanti brzina dinamičke razgradnje mješavina PVC/PEO1 i PVC/PEO3 nisu uočene značajnije razlike koje bi ukazivale na utjecaj molekulske mase PEO-a na toplinsku stabilnost istraživanih mješavina u inertu, slika 112.



Slika 112. Ovisnost konstante brzine dinamičke TG razgradnje svih istraživanih mješavina u inertu za sastav 80/20(/10) o temperaturi

Rezultati kinetičke analize procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1/PEG prikazani su u tablicama 54-56 i na slici 93. Za mješavinu sastava 20/80 nije bilo moguće odrediti područje konverzije gdje *E* ne ovisi o α, pa se IKP metoda nije mogla primijeniti na navedeni uzorak. Vrijednosti *E* dobivene primjenom FWO i KAS metoda vrlo dobro se slažu, dok su *E* dobivene primjenom FR metode neznatno većih vrijednosti, pri čemu su razlike izraženije povećanjem udjela PVC-a u mješavini, tablica 54. Prosječne vrijednosti *E* mješavina PVC/PEO1/PEG svih sastava manje su u usporedbi s mješavinama PVC/PEO1, što pokazuje da ih dodatak niskomolekulnog PEG-a snižava. Niža vrijednost energije aktivacije općenito rezultira bržim odvijanjem kemijske reakcije. Time su potvrđeni rezultati dinamičke razgradnje prema kojima dodatak PEG-a ubrzava razgradnju PVC mješavina (PVC/PEO1/PEG).

Međutim, toplinska razgradnja je složen proces tijekom kojeg se odvija niz kemijskih reakcija i fizikalnih procesa s ukupnom brzinom koja je funkcija brzine kemijskih reakcija i fizikalnih procesa (difuzije), a određena je najsporijim stupnjem. Stoga je energija aktivacije izračunata izokonverzijskom metodom prividna *E*, koja nije nužno potrebna za aktiviranje reaktanata i može biti sasvim različita od prave koja predstavlja minimalnu količinu energije koju treba dovesti molekulama da bi mogle reagirati.[63,95] Ovo proizlazi iz prirode TG metode koja mjeri gubitak mase uzorka pri određenom temperaturnom programu. Osim toga, TG

metoda nije kemijski specifična jer ne može mjeriti brzinu elementarnog stupnja, već samo ukupnu brzinu procesa. Stoga da bi se kinetički potpuno opisao proces toplinske razgradnje nužno je izračunati ostale komponente kinetičkog tripleta, odnosno konstantu brzine reakcije kao mjerilo stabilnosti sustava.[53]

Primjenom IKP metode i kriterija točnosti određene su stvarne vrijednosti kinetičkih parametara $E_{stvarno}$ i $A_{stvarno}$, te empirijski kinetički modeli $f_{stvarno}(\alpha)$ za razgradnju mješavine PVC/PEO1/PEG, tablica 60. Rezultati pokazuju da se dinamička razgradnja istraživanih mješavina u inertu također odvija prema Avrami-Erofeevom kinetičkom modelu, a parametri modela mijenjaju se ovisno o sastavu mješavine. Parametri *m* i *p* približnih su vrijednosti kao i kod mješavina PVC/PEO1. Ispravnost određivanja $f_{stvarno}(\alpha)$, a time i $E_{stvarno}$ i $A_{stvarno}$ provjerena je postupkom Pérez-Maqueda i ostalih.[67] Vrijednosti $E_{stvarno}$ vrlo se dobro slažu s vrijednostima *E* dobivenim izokonverzijskim metodama. Iz vrijednosti kinetičkih *tripleta* izračunate su konstante brzine reakcije, čija je ovisnost o temperaturi prikazana na slici 93. Dodatak PEO1-a također smanjuje konstantu brzine razgradnje mješavina PVC/PEO1/PEG pri određenoj temperaturi. Usporedbom vrijednosti konstanti brzina razgradnje mješavina PVC/PEO1/PEG i PVC/PEO1 može se zaključiti da dodatak PEG-a snižava vrijednost konstante brzine reakcije, odnosno stabilizira promatrani sustav, slika 112. Dobiveni rezultati razlikuju se od analize izotermne i dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO1/PEG u inertu prema kojima dodatak PEG-a destabilizira istraživane mješavine. Kao što je energija aktivacije izračunata izokonverzijskom metodom prividna i može biti sasvim različita od one koja predstavlja minimalnu količinu energije potrebne za odvijanje kemijske reakcije, tako i vrijednost konstante brzine reakcije ne može biti apsolutno mjerilo stabilnosti sustava.[63]

Rezultati kinetičke analize procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO3/PEG prikazani su u tablicama 57-59 i na slici 94. Prosječne vrijednosti *E* dobivene primjenom izokonverzijskih FWO i KAS metoda vrlo dobro se slažu, dok energije aktivacije dobivene primjenom FR metode pokazuju neznatno veće vrijednosti (tablica 57), kao i za razgradnju mješavina PVC/PEO1/PEG. Izračunate vrijednosti *E* istraživanih mješavina manje su od onih za mješavine PVC/PEO3, što pokazuje da se dodatkom PEG-a odgovarajuće vrijednosti *E* snižavaju. Vrijednosti *E* istraživanih mješavina PVC/PEO3/PEG manje su od vrijednosti za mješavine PVC/PEO1/PEG.

Stvarne vrijednosti kinetičkih parametara $E_{stvarno}$ i $A_{stvarno}$, te empirijski kinetički modeli $f_{stvarno}(\alpha)$, određeni IKP metodom prikazani su u tablici 59. Očito je da se dinamička razgradnja istraživanih mješavina PVC/PEO3/PEG u inertu također odvija prema Avrami-Erofeevom kinetičkom modelu čiji su parametri *m* i *p* ovisni o sastavu mješavine. Vrijednosti

parametara približne su vrijednostima mješavina PVC/PEO1/PEG odgovarajućih sastava, dok su neznatno niže u odnosu na mješavine PVC/PEO3. Izračunate vrijednosti $E_{stvarno}$ dobro se slažu s vrijednostima energija aktivacije određene izokonverzijskim metodama.

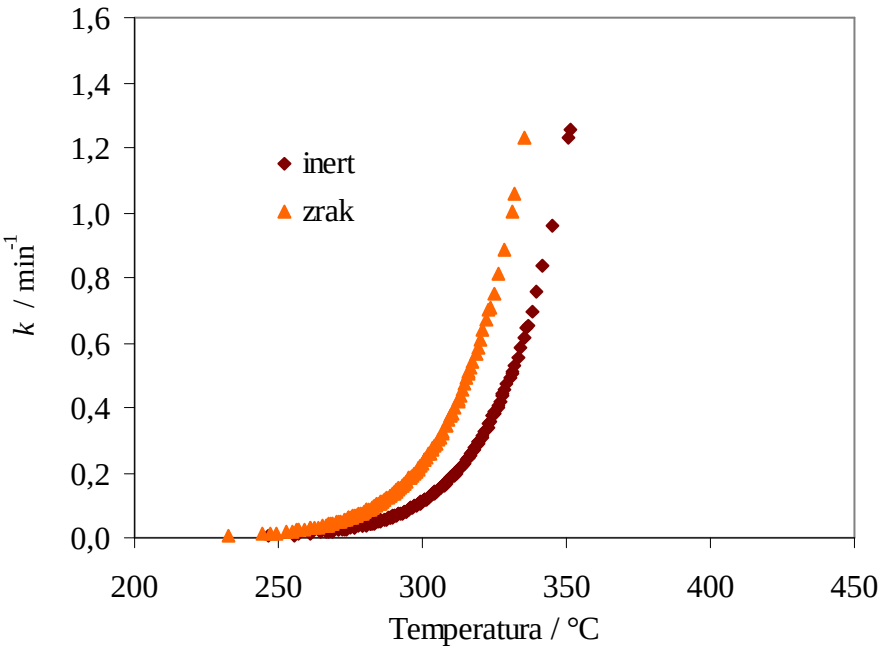
Vrijednosti konstante brzine reakcije izračunate iz kinetičkih *tripleta* u ovisnosti o temperaturi prikazane su na slici 94. Čak i pri najmanjem udjelu PEO3-a (20 mas.%) u mješavini PVC/PEO3/PEG značajno se smanjuje konstanta brzine procesa dinamičke razgradnje mješavina, što nije zabilježeno kod drugih istraživanih mješavina. Iznimka je mješavina sastava 40/60/10 za čiju su razgradnju vrijednosti konstante brzine reakcije najveće. Kada udjel PEO3-a dosegne 80 mas.%, toplinska stabilnost istraživanih mješavine usporediva je sa stabilnošću čistog PEO3-a. Dakle, dodatak PEG-a znatno snižava vrijednost konstante brzine reakcije, osim za mješavinu sa 40 mas.% PEO3-a. Očito je da PEG u mješavini PVC/PEO/PEG izaziva interakcije koje su odgovorne za takovo sniženje konstanti brzine reakcije, posebno kod mješavine PVC-a s PEO-om veće molekulske mase. Tako su Chen i ostali[96] istražujući utjecaj molekulske mase PEG-a na toplinsku stabilnost poli(trimetil-tereftalat)/poli(etilen-oksid-tereftalat) (PTT/PEOT) kopolimera zaključili da se stabilnost kopolimera poboljšava u mješavini s PEG-om veće molekulske mase. Potonji autori svoje zaključke objašnjavaju tako da uslijed nekompatibilnosti blokova PEG-a i kopolimera dolazi do mikrofaznog odvajanja što rezultira gušćim pakiranjem njihovih domena. Stoga je difuzija radnog plina (dušik i zrak) prilikom razgradnje otežana pri čemu se vrijednost temperature razgradnje pomiče prema višim temperaturama. Dobiveni rezultati, također su u skladu sa rezultatima izotermne razgradnje u inertu prema kojima se mješavine PVC/PEO3/PEG razgrađuju sporije od mješavina PVC/PEO i PVC/PEO/PEG odgovarajućih sastava.

5.2.4. Kinetička analiza procesa dinamičke termogravimetrijske razgradnje u zraku

Toplinskom razgradnjom istraživanih mješavina u zraku utvrđeno je da prisutnost kisika znatno ubrzava proces njihove razgradnje koja započinje pri nižim temperaturama i rezultira većim gubitkom mase u usporedbi s razgradnjom u inertu. Potvrđeno je da je PEO otporniji na termooksidacijsku razgradnju nego PVC tako da dodatak PEO-a u mješavini s PVC-om rezultira poboljšanjem toplinske stabilnosti mješavine. Također, je utvrđeno da dodatak niskomolekulskog PEG-a značajno ne utječe na značajke DSC krivulje termooksidacijske razgradnje, ali prema rezultatima izotermne TG razgradnje poboljšava termooksidacijsku stabilnost mješavina PVC/PEO, što se očituje manjim gubitkom mase u odnosu na gubitak u inertu. Rezultati dinamičke TG razgradnje u zraku navode na zaključak kako dodatak PEG-a u prisutnosti kisika pospješuje razgradnju koja rezultira većim gubitkom mase mješavina PVC/PEO/PEG. Temeljem uočenih razlika s obzirom na radni medij (dušik i zrak), s ciljem utvrđivanja utjecaja kisika na mehanizam razgradnje istraživanih mješavina provedena je istovjetna kinetička analiza procesa dinamičke TG razgradnje u zraku kao i u inertu.

Rezultati kinetičke analize procesa dinamičke razgradnje mješavina PVC/PEO u zraku prikazani su u tablicama 60-65 i na slikama 95 i 96. Izokonverzijskim metodama određene su prosječne vrijednosti energija aktivacije u područjima konverzija unutar kojih E praktično ne ovise o α. Iz tablica 60 i 63 vidljivo je da konverzijsko područje primjenjivosti IKP metode za mješavine PVC/PEO u zraku ovisi o njihovom sastavu. Za istraživane mješavine utvrđeno je područje konverzija u kojem E ne ovisi o α pa se IKP metoda može primijeniti na sve navedene sastave. Vrijednosti E dobivene primjenom FWO i KAS metoda približno su jednake, dok energije određene FR metodom pokazuju izvjesna odstupanja, tablice 60 i 63. Prosječna vrijednost energije za istraživane mješavine smanjuje se dodatkom PVC-a i PEO-a, ali se neznatno razlikuju od energije aktivacije za razgradnju u inertu, pri čemu su najveće razlike uočene kod čistog PEO-a. Nisu uočene značajnije razlike koje bi ukazivale na utjecaj molekulske mase PEO-a na vrijednost E promatranih mješavina. Primjenom IKP metode i kriterija točnosti određene su stvarne vrijednosti kinetičkih parametara $E_{stvarno}$ i $A_{stvarno}$, te empirijski kinetički modeli $f_{stvarno}(\alpha)$, tablice 62 i 65. Rezultati pokazuju da se dinamička razgradnja mješavina PVC/PEO svih sastava u zraku također odvija prema Avrami-Erofeevom kinetičkom modelu, a parametri modela mijenjaju se ovisno o sastavu mješavine. Parametri m i p približnih su vrijednosti kao i odgovarajuće vrijednosti u inertu, izuzev čistog PVC-a, čija vrijednost u inertu nije određena. Ispravnost određivanja $f_{stvarno}(\alpha)$, a time i $E_{stvarno}$

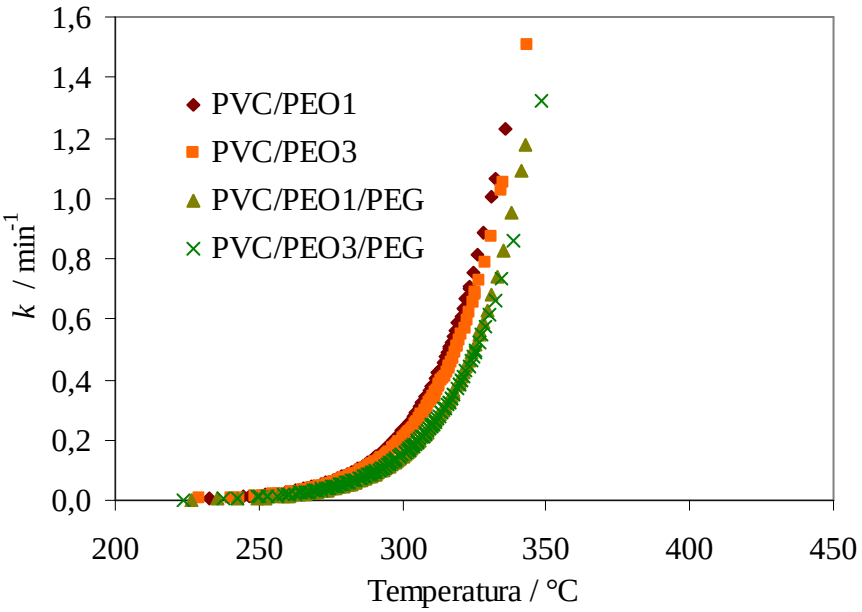
i $A_{stvarno}$ provjerena je primjenom postupka Pérez-Maqueda i ostalih. Vrijednosti $E_{stvarno}$ dobro se slažu s vrijednostima energije aktivacije dobivenim izokonverzijskim metodama, a nisu niti uočena značajnija odstupanja od odgovarajućih $E_{stvarno}$ i $A_{stvarno}$ dobivenih za razgradnju u inertu. Na osnovi vrijednosti kinetičkih tripleta izračunate su konstante brzine reakcije, čija je ovisnost o temperaturi prikazana na slikama 95 i 96. Povećanje udjela PEO-a u mješavinama PVC/PEO smanjuje njihovu konstantu brzine procesa dinamičke razgradnje u zraku pri određenoj temperaturi pri čemu je smanjenje najveće u mješavini sastava 20/80.



Slika 113. Ovisnost konstante brzine dinamičke TG razgradnje mješavine PVC/PEO1 sastava 80/20 o temperaturi

Dobiveni rezultati su u skladu sa zaključcima analize izotermne i dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO u zraku, izuzev mješavine PVC/PEO1 sa 40 mas.% PEO-a koja pokazuje najveće vrijednosti konstante brzine reakcije. Međutim, usporedbom vrijednosti konstanti brzine reakcije za razgradnju mješavine PVC/PEO u zraku i inertu uočene su razlike vidljive na slici 113. Mješavina PVC/PEO1 s 80 mas.% PVC-a pokazuje značajno veće vrijednosti konstante brzine reakcije za razgradnju u zraku, odnosno bolju toplinsku stabilnost u inertu, što je u skladu sa zaključcima termogravimetrijske analize.

Značajnije razlike u vrijednostima konstanti brzine reakcije mješavina PVC/PEO koje bi ukazivale na utjecaj molekulske mase PEO-a na stabilnost istraživanih mješavina nisu uočene, slika 114.



Slika 114. Ovisnost konstante brzine dinamičke TG razgradnje svih istraživanih mješavina u zraku za sastav 80/20(/10) o temperaturi

Rezultati kinetičke analize procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/PEO/PEG u zraku prikazani su u tablicama 66-71 i na slikama 97 i 98. Prosječne vrijednosti energije aktivacije određene izokonverzijskim FWO i KAS metodama dobro se slažu, dok energije dobivene primjenom FR metode pokazuju više vrijednosti, tablice 66 i 69. Za mješavine sastava 80/20/10 ovisnost E o α je nelinearna pa se IKP metoda ne može primijeniti na njihovu razgradnju. Prosječne vrijednosti E ostalih sastava određene za razgradnju u zraku značajno su veće od onih u inertu. Primjerice, vrijednost E za razgradnju PEO1-a uz dodatak PEG-a u zraku veća je za 10 kJmol^{-1} nego za istu mješavinu u inertu. Usporedbom rezultata razgradnje mješavina PVC/PEO1/PEG u zraku s mješavinama PVC/PEO1 nisu uočene značajnije razlike koje bi pokazivale utjecaj PEG-a na vrijednost E razgradnje istraživanih mješavina. S druge strane, kod razgradnje mješavina PVC/PEO3/PEG uočene su određene razlike u energijama aktivacije koje ukazuju da dodatak PEG-a snižava njihove vrijednosti u zraku, što je u skladu s rezultatima razgradnje u inertu.

Primjenom IKP metode i kriterija točnosti određene su stvarne vrijednosti kinetičkih parametara $E_{stvarno}$ i $A_{stvarno}$, te empirijski kinetički modeli $f_{stvarno}(\alpha)$, tablice 69 i 71. Iz rezultata je vidljivo da se dinamička razgradnja istraživanih mješavina PVC/PEO/PEG svih sastava u zraku također odvija prema Avrami-Erofeevom kinetičkom modelu, a parametri modela m i p neznatno se mijenjaju promjenom sastava mješavine. Njihove su vrijednosti

neznatno veće nego li su vrijednosti parametara u inertu, kao i parametri razgradnje mješavina PVC/PEO u zraku. Ispravnost određivanja $f_{stvarno}(\alpha)$, $E_{stvarno}$ i $A_{stvarno}$ provjerena je također primjenom postupka Pérez-Maqueda i ostalih. Vrijednosti $E_{stvarno}$ za razgradnju mješavina PVC/PEO1/PEG dobro se slažu, dok mješavine PVC/PEO3/PEG pokazuju neznatno niže vrijednosti energije aktivacije u odnosu na one dobivene izokonverzijskim metodama.

Iz kinetičkih *tripleta* izračunate su vrijednosti konstanti brzine reakcije, a njihove ovisnosti o temperaturi prikazane su na slikama 97 i 98. Dodatak PEO-a proporcionalno smanjuje konstantu brzine procesa dinamičke razgradnje mješavina PVC/PEO/PEG u zraku pri čemu najveće smanjenje pokazuje mješavina sastava 20/80. Također, usporedbom vrijednosti konstanti brzine reakcije u zraku i inertu uočeno je da mješavine svih sastava pokazuju bolju toplinsku stabilnost u inertu, što je u skladu sa zaključcima termogravimetrijske analize.

6. ZAKLJUČCI

Svrha ovog rada bila je istražiti međudjelovanje u mješavinama amorfnog poli(vinil-klorida) i kristalastog poli(etilen-oksida) različite molekulske mase u otopini, taljevini i čvrstom stanju. Istraživana je i toplinska postojanost mješavina bez i uz dodatak poli(etilen-glikola). Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Primjenom Sunove teorije na podatke dobivene viskozimetrijskim mjerenjima izračunati su parametri mješljivosti α čije pozitivne vrijednosti pokazuju da su PVC i PEO u otopini THF-a mješljivi u svim omjerima, pri čemu se interakcije u mješavini smanjuju povećanjem molekulske mase PEO-a.

- Analizom FT-IR spektara istraživanih mješavina PVC/PEO nije potvrđeno postojanje vodikove veze α-vodikovog atoma PVC-a i kisikovog atoma PEO-a, kao ni utjecaj molekulske mase PEO-a na interakcije. Također, nije uočen utjecaj niskomolekulnog PEG-a na spektre mješavina PVC/PEO/PEG.

- Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i dinamičko mehaničkom analizom (DMA) istraživanih mješavina PVC/PEO određena su dva stakliša koja odgovaraju staklištima čistih polimera. Može se zaključiti da su PVC i PEO djelomično mješljivi u taljevini i čvrstom stanju, ali samo pri udjelu PVC-a, odnosno PEO-a u mješavini većem od 80 mas.%. Utjecaj molekulske mase poli(etilen-oksida) na mješljivost s PVC-om nije potvrđen, što je u skladu s rezultatima FTIR analize.

- Dodatak niskomolekulnog PEG-a mješavini rezultira djelomičnom mješljivosti PVC-a i PEO-a. Mješljivost je izraženija u mješavinama PVC-a s poli(etilen-oksidom) veće molekulske mase (300000 $gmol^{-1}$).

- Najveću vrijednost modula E' pri 25 °C, odnosno krutost i čvrstoću pokazuje čisti PVC. Dodatak PVC-a mješavini poboljšava njena mehanička svojstva.

- Rezultati DSC i TG toplinske razgradnje istraživanih mješavina PVC/PEO u inertu i zraku pokazuju da je PEO toplinski stabilniji od PVC-a i da se povećanjem udjela PEO-a u mješavini njena razgradnja odvija sporije.

- Dinamička TG razgradnja čistog PVC-a u inertu odvija se u temperaturnom području od 220 °C do 600 °C kroz dva razgradna stupnja što se očituje pojavom dvaju minimuma na odgovarajućoj DTG krivulji. Prvi stupanj razgradnje odgovara dehidrokloriranju PVC-a pri čemu izdvojeni HCl katalizira daljnji proces razgradnje uz otpuštanje novih molekula HCl-a, što je potvrđeno S-oblikom krivulje izotermne razgradnje PVC-a u inertu.

- Dinamička TG razgradnja čistog PEO-a u inertu odvija se u temperaturnom području od 350 °C do 500 °C kroz jedan razgradni stupanj. Dinamička razgradnja istraživanih mješavina PVC/PEO u inertu odvija se kroz dva razgradna stupnja, kao i razgradnja čistog PVC-a.

- PEG-a snižava vrijednosti karakterističnih temperatura razgradnje istraživanih mješavina PVC/PEO/PEG, kao i vrijednosti njihovih ostatnih masa, ali samo pri udjelu PVC-a većem od 60 mas.%, ukazujući na početak procesa razgradnje pri nižim temperaturama. Dodatkom niskomolekulnog PEG-a mješavini PVC/PEO3/PEG njena toplinska razgradnja odvija se sporije, što je u skladu s rezultatima DSC i DMA mjerenja u inertu, prema kojima je mješljivost izraženija kod mješavina PVC-a s poli(etilen-oksidom) veće molekulske mase.

- Djelovanje kisika značajno ubrzava početnu fazu dehidrokloriranja PVC-a, odnosno odvija se pri nižim temperaturama nego u inertu. Također, djelovanje kisika smanjuje i toplinsku stabilnost PEO-a i rezultira većim gubitkom mase istraživanih mješavina. Dodatak PEG-a mješavini ne utječe na njenu termooksidacijsku stabilnost.

- Metoda invarijantnih kinetičkih parametara (IKP) primijenjena je na dinamičku toplinsku i termooksidacijsku razgradnju istraživanih mješavina PVC/PEO i PVC/PEO/PEG, i to samo u onim područjima konverzija unutar kojih energija aktivacije ne ovisi o konverziji. Stoga, metoda nije primijenjena na čisti PVC i mješavine odabranih sastava. Dinamička razgradnja istraživanih mješavina u inertu i zraku, koje ispunjavaju uvjete primjene IKP metode, odvija po Avrami-Erofeevom kinetičkom modelu, odnosno $f(\alpha) = m(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^p$.

- Izračunate su konstante brzine (k) procesa dinamičke razgradnje istraživanih mješavina, a njihova ovisnost o eksperimentalnim temperaturama razgradnje ukazuje na toplinsku stabilnost mješavina. Dodatak PEO-a mješavini smanjuje vrijednost njene konstante brzine, odnosno stabilizira mješavinu, što je u skladu sa zaključcima termogravimetrijske analize. Dodatak PEG-a mješavini također snižava vrijednost konstante brzine, što je u skladu s rezultatima izotermne TG razgradnje istraživanih mješavina.

- Djelovanjem kisika vrijednost konstante brzine razgradnje istraživanih mješavina PVC/PEO i PVC/PEO/PEG značajno je veća od one u inertu, odnosno mješavine su toplinski stabilnije u inertu, što je u skladu s rezultatima termogravimetrijske analize.

7. LITERATURA

1. *J. F. Pinto, K. F. Wunder, A. Okoloekwe*, Evaluation of the Potential Use of Poly(ethylene oxide) as Tablet- and Extrudate-Forming Material, AAPS Pharm. Sci. **6** (2004) 17-26.
2. *A. M. Stephan*, Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, Eur. Polym. J. **42** (2006) 21–42.
3. *H. Lin, B. D. Freeman*, Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide), J. Membr. Sci, **239** (2004) 105–117.
4. *Z. Luo, J. Jiang*, Molecular dynamics and dissipative particle dynamics simulations for the miscibility of poly(ethylene oxide)/poly(vinyl chloride) blends, Polymer **51** (2010) 291–299.
5. *A. G. Margaritis, N. K. Kalfoglou*, Compatibility of Poly(vinyl chloride) with Polyalkyleneoxides. I. Poly(methylene oxide) and Poly(ethylene oxide), J. Polym. Sci., B **26** (1988) 1595-1612.
6. *C. Marco et al.*, Miscibility of poly(vinyl chloride)/poly(ethylene oxide) blends-I. Thermal properties and solid state 13C-NMR study, Eur. Polym. J. **29** (1993) 1477-1481.
7. *R. E. N. Castro et al.*, Crystallisation and miscibility of poly(ethylene oxide)/poly(vinyl chloride) blends, J. Mat. Sci. **38** (2003) 699-703.
8. *A. Etxeberria et al.*, Miscibility of poly(vinyl chloride)/poly(ethylene oxide) blends-II. An inverse gas chromatography study, Eur. Polym. J. **29** (1993) 1483-1487.
9. *S. Mauro da Silva Neiro et al.*, Miscibility of PVC/PEO blends by viscosimetric, microscopic and thermal analyses, Eur. Polym. J. **36** (2000) 583–589.
10. *H. Kaczmarek et al.*, Studies of Photooxidative Degradation of Poly(vinyl chloride)/Poly(ethylene oxide) Blends, J. Polym. Sci., B **42** (2004) 585–602.
11. *S. Ramesh, A. H. Yahaya, A. K. Arof*, Miscibility studies of PVC blends (PVC/PMMA and PVC/PEO) based polymer electrolytes, Solid State Ionics **148** (2002) 483-486.
12. *S. Ramesh, A. K. Arof*, The Evaluation of Miscibility of Poly(vinyl chloride) and Poly(ethylene oxide) Blends by DSC, Refractive Index and XRD Analyses, Int. Polym. Process. **4** (2009) 354-358.
13. *Z. Janović*, Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 1997, str 121-126.
14. *N. Stipanelov Vrandečić*, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2003, str. 3-24.

15. *Z. Janović*, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2005, str. 273-285.
16. *G. Barić*, Kretanja na europskom tržištu PVC-a, Polimeri, **30** (2009) 38-39.
17. URL:http://www.eng.buffalo.edu/Courses/ce435/2001ZGu/Phthalate_Plasticizers/Phthalate PlasticizersReport.htm (22.07.2009.)
18. *M. Rahman, C. S. Brazel*, The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges, Prog. Polym. Sci. **29** (2004) 1223-1248.
19. *J. E. Mark*, Polymer Data Handbook, Oxford University Press, Inc., New York, 1999, str. 542-552.
20. *M. M. Crowley et al.*, Stability of polyethylene oxide in matrix tablets prepared by hot-melt extrusion, Biomater., **23** (2002) 4241-4248.
21. *K. Pielichowski, K. Flejtuch*, Non-oxidative thermal degradation of poly(ethylene oxide): kinetic and thermoanalytical study, J. Anal. Appl. Pyrolisis **73** (2005) 131-138.
22. *Y. Al-Ramadin*, Optical properties of poly(vinyl chloride)/poly(ethylene oxide) blend, Opt. Mater. **14** (2000) 287-290.
23. *S. Kim et al.*, Ionic conductivity of polymeric nanocomposite electrolytes based on poly(ethylene oxide) and organo-clay materials, Colloids Surf., A **313–314** (2008) 216–219.
24. *C. H. Manoratne, R. M. G. Rajapakse, M. A. K. L. Dissanayake*, Ionic Conductivity of Poly(ethylene oxide) (PEO)-Montmorillonite (MMT) Nanocomposites Prepared by Intercalation from Aqueous Medium, Int. J. Electrochem. Sci. **1** (2006) 32-46.
25. *D. Homminga et al.*, Crystallization behavior of polymer/montmorillonite nanocomposites. Part I. Intercalated poly(ethylene oxide)/montmorillonite nanocomposites, Polymer **46** (2005) 11359–11365.
26. *W. Loyens, P. Jannasch, F. H. J. Maurer*, Effect of clay modifier and matrix molar mass on the structure and properties of poly(ethylene oxide)/Cloisite nanocomposites via melt-compounding, Polymer **46** (2005) 903-914.
27. URL: http://www.dow.com/polyglycols/carbowax/products/peg.htm (02.09.2010.)
28. URL:http://www.mindfully.org/Plastic/Polymers/Polyethylene-Glycols-PEGs.htm (02.09.2010.)
29. URL: http://www.seattlepi.com/health/202292_spinal04.html (03.09.2010.)
30. *T.L. Krause, G.D. Bittner*, Rapid morphological fusion of severed myelinated axons by polyethylene glycol, PNAS **87** (1990)1471–1475.

31. URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10866305 (03.09.2010.)
32. URL: http://www.militaryinfo.com/news_story.cfm?textnewsid=961 (03.09.2010.)
33. URL: http://news.bbc.co.uk/2/hi/health/ 2225404.stm (03.09.2010.)
34. URL: http://www.dow.com/products/product/selexol-solvent/ (02.09.2010.)
35. *M. Sadeghi et al.*, Gas permeation properties of polyvinylchloride/ polyethyleneglycol blend membranes, J. Appl. Polym. Sci. **110** (2008) 1093-1098.
36. *Y.-H. Wu et al.*, Poly(ethylene glycol) enhanced dehydrochlorination of poly(vinyl chloride), J. Haz. Mat. **163** (2009) 1408-1411.
37. *B. Balakrishnan, A. Jayakrishnan*, Chemical Modification of Poly (Vinyl Chloride) using Poly(Ethylene Glycol) to Improve Blood Compatibility, Trends Biomater. Art. Org. **18** (2005) 230-236.
38. *D. J. David, A. Misra*, Relating Materials Properties and Structure, Miscibility and Estimation of Polymer Blends Miscibility, Technomic Publ. Co. Inc. Lancaster, 1999, str. 603-659.
39. *A. Rogić, I. Čatić, D. Godec*, Polimeri i polimerne tvorevine, Biblioteka Polimerstvo, Zagreb, 2008, str 86-87.
40. *L. A. Utracki*, Polymer Blends Handbook, Vol. 1, Thermodynamics of Polymer Blends, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002, str. 123-203.
41. *X. D. Huang, S. H. Goh*, Miscibility of C_{60}-end-capped poly(ethylene oxide) with poly(vinyl chloride), Polymer **43** (2002) 1417-1421.
42. *J. M. Marentette, G. R. Brown*, The crystallization of poly(ethylene oxide) in blends with neat and plasticized poly(vinyl chloride), Polymer **39** (1998) 1415-1427.
43. *B. Stuart*, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 2004, str. 1-45.
44. *H. Kaczmarek, A. Szalla*, Photochemical transformation in poly(acrylic acid)/poly(ethylene oxide) complexes, J. Photochem. Photobiol., A **180** (2006) 46-53.
45. *M. J. Chee et al.*, Study on miscibility of PEO and PCL in blends with PHB by solution viscometry, Polymer **43** (2002) 1235-1239.
46. *M. Messori et al.*, Prevention of plasticizer leaching from PVC medical devices by using organic–inorganic hybrid coatings, Polymer **45** (2004) 805-813.
47. *K. Pielichowski*, Thermal energy storage systems based on poly(vinyl chloride) blends, Eur. Polym. J. 35 (1999) 27–34.

48. *I. A. Katime et al.*, Compatibility of poly(ethylene oxide)/poly(vinyl chloride) blends by differential scanning calorimetry, Eur. Polym. J. **23** (1987) 907-911.
49. *L. Guo, G. Shi, Y. Liang*, Poly(ethylene glycol)s catalyzed homogeneous dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) with potassium hydroxide, Polymer **42** (2001) 5581-5587.
50. *S. Ramesh, T. Winie, A. K. Arof*, Investigation of mechanical properties of polyvinyl chloride–polyethylene oxide (PVC–PEO) based polymer electrolytes for lithium polymer cells, Eur. Polym. J. **43** (2007) 1963-1968.
51. *S. Rajendran, R. S. Babu, M. U. Rani*, Effect of complexing salt on conductivity of PVC/PEO polymer blend electrolytes, Bull. Mater. Sci. **34** (2011) 1525-1530.
52. *M. Jakić, N. S. Vrandečić, I. Klarić,* Thermal degradation of poly(vinyl chloride)/ poly(ethylene oxide) blends: Thermogravimetric analysis, Polym. Degrad. Stab. **98** (2013) 1738-1743.
53. *M. Erceg*, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007, str. 29-39.
54. *S. Perinović*, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2012, str. 26.
55. *K. Pielchowski, J. Njuguna*, Thermal degradation of Polymeric Materials, Rapra Technology Limited (2005) str. 1-3, 40, 129, 149-150.
56. *N. S. Vrandečić, I. Klarić, T. Kovačić*, Thermooxidative degradation of poly(vinyl chloride)/chlorinated polyethylene blends investigated by thermal analysis methods, Polym. Degrad. Stab. **84** (2004) 23–30.
57. *P. E. Sánchez-Jiménez et al.*, Kinetic model for thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride), Polymer **51** (2010) 3998-4007.
58. *Z. Ahmad, N. A. Al-Awadi, F. Al-Sagheer*, Thermal degradation studies in poly(vinyl chloride)/poly(methyl methacrylate) blends, Polym. Degrad. Stab. **93** (2008) 456-465.
59. *S. Moulay*, Chemical modification of poly(vinyl chloride)-Still on the run, Prog. Polym. Sci. **35** (2010) 303–331.
60. *N. S. Vrandečić et al.*, Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide)s of different molecular weight, Thermochim. Acta **498** (2010) 71–80.
61. *S. Vyazovkin*, A Unified Approach to Kinetic Processing of Nonisothermal Data, I. J. Chem. Kin. **28** (1996) 95-101.
62. *P. Budrugeac*, Some methodological problems concerning the kinetic analysis of non-isothermal data for thermal and thermo-oxidative degradation of polymers and polymeric materials, Polym. Degrad. Stab. **89** (2005) 265-273.

63. *S. Vyazovkin et al.,* ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data,Thermochimic Acta **520** (2011) 1-19.
64. *P. Budrugeac*, Thermal degradation of glass reinforced epoxy resin and polychloroprene rubber: the correlation of kinetic parameters of isothermal accelerated aging with those obtained from non-isothermal data, Polym. Degrad. Stab. **74** (2001) 125–132.
65. *S. Vyazovkin, A. I. Lesnikovich,* An approach to the solution of the inverse kinetic problem in the case of complex processes: Part 1. Methods employing a series of thermoanalytical curves, Thermochim. Acta **165** (1990) 273-280.
66. *A. I. Lesnikovich, S. V. Levchik,* A method of finding invariant values of kinetic parameters, J. Therm. Anal. **27** (1983) 89-94.
67. *L. A. Pérez-Maqueda et al.,* Advantages of combined kinetic analysis of experimental data obtained under any heating profile, J. Phys. Chem. A **106** (2002) 2862-2868.
68. *P. Budrugeac et al.,* The use of the IKP method for evaluating the kinetic parameters and the conversion function of the thermal dehydrochlorination of PVC from non-isothermal data, Polym. Degrad. Stab. **84** (2004) 311-320.
69. *P. Budrugeac, E. Segal*, Some methodological problems concerning nonisothermal kinetic analysis of heterogeneous solid-gas reactions, I. J. Chem. Kinet. **33** (2001) 564-573.
70. *T. Ozawa*, Estimation of activation energy by isoconversion methods, Themochim. Acta **203** (1992) 159-165.
71. *H. L. Friedman*, Kinetic of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic resin, J. Polym. Sci. C **6** (1963) 183-195.
72. *H. E. Kissinger*, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, Anal. Chem. **29** (1957) 1702-1706.
73. *A. W. Coats, J. P. Redfern*, Kinetic parameters from thermogravimetric data, Nature **201** (1964) 68-69.
74. *P. N. Simoes et al.,* Comparative non-isothermal kinetic analysis of thermal degradation of poly(vinyl chloride) prepared by living and conventional free radical polymerization methods, Eur. Polym. J. **45** (2009) 1949-1959.
75. *F. Y. Wang, C. C. M. Ma, W. J. Wu*, Kinetic parameters of thermal degradation of polyethylene glycol-toughened novolac-type phenolic resin, J. Appl. Polym. Sci. **80** (2001) 188–196.

76. *R. Audebert, C. Aubineau*, Etude par thermogravimetrie dynamique de la degradation thermique des polymeres, Eur. Polym. J. **6** (1970) 965–979.
77. *E. Calahorra, M. Cortezar, G. M. Guzman*, Thermal decomposition of poly(ethylene oxide), poly(methyl methacrylate), and their mixtures by thermogravimetric method, J. Polym. Sci. Lett. Ed. **23** (1985) 257–260.
78. *F. Barbadillo et al.*, Proceedings of the eight European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, Barcelona, 2002, str. 75.
79. *Z. Sun, W. Wang, Z. Fung*, Criterion of polymer-polymer miscibility determined by viscometry, Europ. Polym. J. **28** (1992) 1259-1261.
80. *A. M. Rocco, R. P. Pereira, M. I. Felisberti*, Miscibility, crystallinity and morphological behavior of binary blends of poly(ethylene oxide) and poly(methyl vinyl ether-maleic acid), Polymer **42** (2001) 5199-5205.
81. *HRN ISO 11357-2*: 2009 Plastika-Diferencijalna pretražna kalorimetrija-2. dio: Određivanje temperature staklastog prijelaza
82. *HRN ISO 11357-3*: 2009 Plastika-Diferencijalna pretražna kalorimetrija-3. dio: Određivanje tališta, kristališta i topline taljenja i kristalizacije
83. *HRN ISO 11357-6*: 2008(E) Plastika-Diferencijalna pretražna kalorimetrija-6. dio: Određivanje indukcijskog oksidacijskog vremena (izotermna OIT) i indukcijske oksidacijske temperature (dinamička OIT)
84. *N. Vranješ*, Doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2008, str. 49-57, 83-89, 125-134.
85. *T. Holjevac Grgurić*, Doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2006, str. 62-66, 81, 87-102.
86. *L. H. Sim et al.*, ATR-FTIR studies on ion interaction of lithium perchlorate in polyacrylate/poly(ethylene oxide) blends, Spectrochim. Acta Part A **76** (2010) 287–292.
87. *J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke*, Polymer Handbook, 4th Edition, Vol. 2, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 1999, str. V/67-77.
88. *K. Pielichowski, K. Flejtuch*, Differential scanning calorimetry studies on poly(ethylene glycol) with different molecular weights for thermal energy storage materials, Polym. Adv. Technol. **13** (2002) 690-696.
89. *V. P. R. Silva et al.*, Morphology, crystalline structure and thermal properties of PEO/MEEP blends, Eur. Polym. J. **43** (2007) 3283-3291.

90. *S. Matečić Mušanić*, Doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011, str. 22-26, 73-74, 126-145.
91. *Y. Song et al.*, Thermal, mechanical and ionic conductive behaviour of gamma-radiation induced PEO/PVDF(SIN)-$LiClO_4$ polymer electrolyte system, Radiat. Phys. Chem. **49** (1997) 541-546.
92. *H. W. Goh et al.*, Crystallization and dynamic mechanical behavior of double-C_{60}-end-capped poly(ethylene oxide)/multi-walled carbon nanotube composites, Chem. Phys. Lett. **379** (2003) 236–241.
93. *S. Ramesh, A. K. Arof*, Structural, thermal and electrochemical cell characteristics of poly(vinyl chloride)-based polymer electrolytes, J. Power Sources. **99** (2001) 41-47.
94. *L. Costa et al.*, Thermal and thermo-oxidative degradation of poly(trimethylene oxide) and its complexes with NaCNS and $LiClO_4$, Polym. Degrad. Stab. **62** (1998) 49-56.
95. *G. Martinez, J. M. Gomez-Elvira, J. Milan*, Influence of tacticity on the thermal degradation of PVC. Part 7-Further approaches to the conformational mechanism through a temperature effect study, Polym. Degrad. Stab. **40** (1993) 1-8.
96. *Z. Chen et al.*, The influences of polyethylene glycol molecular weight on thermal stability, nonisothermal crystallization behavior, and morphology of poly(trimethylene terephthalate)/poly(ethylene oxide terephthalate) copolymers, Polymer Testing **31** (2012) 685-696.

ŽIVOTOPIS

Miće Jakić rođen je 10. studenog 1981. godine u Mostaru, Bosna i Hercegovina. Osnovnu i srednju školu završio je u Metkoviću. Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu upisao je 2000. godine i tijekom studiranja dobio je dvije fakultetske nagrade. Diplomirao je u siječnju 2007. godine i stekao naziv diplomirani inženjer kemijske tehnologije, smjer Kemijsko-tehnološki procesi.

Od travnja 2007. do veljače 2008. godine radio je u tvornici za proizvodnju dijelova i pribora za motorna vozila i proizvoda iz plastičnih masa AD Plastik d.d. na radnom mjestu tehnolog razvoja. Od 01. ožujka 2008. godine zaposlen je na Kemijsko-tehnološkom fakultetu Sveučilišta u Splitu kao znanstveni novak-asistent u Zavodu za organsku tehnologiju na znanstveno-istraživačkom projektu "Polimerne mješavine s biorazgradljivim komponentama".

U akademskoj godini 2008/2009 upisao je poslijediplomski doktorski studij Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala i zaštiti okoliša, smjer Razvoj materijala, na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu. Uz istraživački rad sudjeluje i u nastavi kao asistent iz kolegija "Tehnološki procesi organske industrije", "Procesi polimerizacije" i "Odabrani procesi kemijske industrije" na sveučilišnom preddiplomskom i diplomskom studiju, te "Ambalaža" i "Procesi organske industrije" na stručnom studiju. Također, kao neposredni voditelj pomagao je u izradi završnih i diplomskih radova.

Kao koatuor objavio je dva znanstvena rada u časopisima koje referira Current Contents, tri znanstvena rada u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom i četiri rada u zbornicima skupova s domaćom recenzijom.