Toplinska i spektroskopska analiza defekata površine kompozitne ambalaže

Jarčević, Boris

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:167:893763

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Toplinska i spektroskopska analiza defekata površine kompozitne ambalaže

DIPLOMSKI RAD

BORIS JARČEVIĆ

Matični broj: 137

Split, listopad 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

MATERIJALI

Toplinska i spektroskopska analiza defekata površine kompozitne ambalaže

DIPLOMSKI RAD

BORIS JARČEVIĆ

Matični broj: 137

Split, listopad 2016.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

CHEMICAL ENGINEERING

MATERIALS

Thermal and spectroscopic analysis of surface defects on the composite packaging

MASTER THESIS

BORIS JARČEVIĆ

Parent number: 137

Split, October 2016.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije, Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko- tehnološkog fakulteta.
Mentor: Izv. prof. dr. sc. Matko Erceg
Pomoć pri izradi: Izv. prof. dr. sc. Matko Erceg

Toplinska i spektroskopska analiza defekata površine kompozitne ambalaže

Sažetak: Tijekom prerade kompozitnog materijala sastavljenog od aluminijske folije oplemenjene laminiranim poliolefinskim troslojem nastaju defekti poliolefinskog trosloja kao posljedica stvaranja gela koji uvelike smanjuju kvalitetu dobivenog proizvoda. Samim time dovode do značajnih proizvodnih gubitaka jer su, uz vizualna, narušena i barijerna svojstva materijala. Navedeni kompozitni materijal se dobiva laminiranjem triju koekstrudiranih slojeva poliolefina na aluminijsku foliju. Uzroci nastajanja gela mogu biti različite prirode, kao što su neadekvatni ishodni materijali, nestručno rukovanje i skladištenje ili pak neprimjereni procesni uvjeti preradbe zbog čega nastaju i različite vrste gelova.
U ovom radu provedena je toplinska analiza uzoraka poliolefinskih materijala, nastalih defekata te samog kompozitnog materijala termogravimetrijskom analizom i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. Također, provedena je FTIR spektroskopska analiza. Temeljem dobivenih podataka određena je vrsta nastalog gela.

Ključne riječi: poliolefini, kompozitni materijali, gel, termogravimetrijska analiza, diferencijalna pretražna kalorimetrija, infracrvena spektroskopija.

Rad sadrži: 50 stranica, 43 slike, 8 tablica, 19 literaturnih referenci.

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Red. prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandelčić- predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović- član
3. Izv. prof. dr. sc. Matko Erceg-član- mentor

Datum obrane: 18. listopada 2016.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko- tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

MASTER THESIS

University of Split
Faculty of chemistry and technology Split
Chemical engineering, Materials

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject is approved in fourth session by Faculty council of Faculty of chemistry and technology.
Mentor: Matko Erceg, Assoc. prof., Ph.D.
Technical assitance: Matko Erceg, Assoc. prof., Ph.D.

Thermal and spectrocopic analysis of surface defects on composite packaging

Abstract: The emphasis of this work is investigation of defects due to the gel formation on the surface of composite material consisting of aluminium foil laminated with three layered polyolefinic film. Such defects lead to significant manufacturing losses and the visual and barrier properties of material are being disturbed as well. Mentioned composite is being manufactured by laminating of three different coextruded polyolefinic layers on aluminium foils surface. Gels forming causes are different as formed gels can vary in nature due to the usage of inadequate start materials, incompetent operation and storage or unsuitable process conditions.
Thermal analysis of used polyolefinic materials as well as formed defects and composite material was performed applying thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. In addition, FTIR spectroscopic analysis was performed. Concerning the obtained results, type of formed gels was determined.

Keywords: polyolefins, composite materials, gel, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy.

Thesis contains: 50 pages, 43 figures, 8 tables, 19 references.

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Nataša Stipanelov Vrandelčić–PhD, fullprof.	chairperson
2. Ladislav Vrsalović–PhD, assoc. prof.	member
3. Matko Erceg–PhD, assoc. prof.	supervisor

Defence date: October 18, 2016.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Matka Ercega u razdoblju od svibnja do rujna 2016. godine.

,

ZAHVALJUJEM SE IZV. PROF. DR. SC. MATKU ERCEGU NA STRUČNOM VOĐENJU, KRATIVNIM IDEJAMA I IZNIMNOM ENTUZIJAZMU PRI IZRADI OVOG DIPLOMSKOG RADA.

ZAHVALJUJEM SE OBITELJI NA SVESRDNOJ POTPORI, RAZUMIJEVANJU TE POTICANJU NA OBRAZOVANJE PLODOM ČEGA JE I OVAJ DIPLOMSKI RAD.

ZADATAK

Provesti toplinsku i spektroskopsku analizu uzoraka izvornih poliolefinskih materijala, višeslojne ambalaže i defekata polimerne ambalaže, i to:

- Ispitati sastav korištenih poliolefinskih materijala.
- Ispitati eventualnu kontaminiranost i oksidacijsku razgradnju korištenih poliolefinskih materijala.
- Identificirati vrstu nastalog gela.
- Identificirati koji poliolefinski materijal dovodi do nastanka gela.
- Dobiti uvid u primjenjivost korištenih metoda za ispunjavanje navedenih zadataka.

SAŽETAK

Tijekom prerade kompozitnog materijala sastavljenog od aluminijske folije oplemenjene laminiranim poliolefinskim troslojem nastaju defekti poliolefinskog trosloja kao posljedica stvaranja gela koji uvelike smanjuju kvalitetu dobivenog proizvoda. Samim time dovode do značajnih proizvodnih gubitaka jer su, uz vizualna, narušena i barijerna svojstva materijala. Navedeni kompozitni materijal se dobiva laminiranjem triju koekstrudiranih slojeva poliolefina na aluminijsku foliju. Uzroci nastajanja gela mogu biti različite prirode, kao što su neadekvatni ishodni materijali, nestručno rukovanje i skladištenje ili pak neprimjereni procesni uvjeti preradbe zbog čega nastaju i različite vrste gelova.

U ovom radu provedena je toplinska analiza uzoraka poliolefinskih materijala, nastalih defekata te samog kompozitnog materijala termogravimetrijskom analizom i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. Također, provedena je FTIR spektroskopska analiza. Temeljem dobivenih podataka određena je vrsta nastalog gela.

Ključne riječi: poliolefini, kompozitni materijal, gel, termogravimetrijska analiza, diferencijalna pretražna kalorimetrija, infracrvena spektroskopija.

SUMMARY

The emphasis of this work is investigation of defects due to the gel formation on the surface of composite material consisting of aluminium foil laminated with three layered polyolefinic film. Such defects lead to significant manufacturing losses and the visual and barrier properties of material are being disturbed as well. Mentioned composite is being manufactured by laminating of three different coextruded polyolefinic layers on aluminium foils surface. Gels forming causes are different as formed gels can vary in nature due to the usage of inadequate start materials, incompetent operation and storage or unsuitable process conditions.

Thermal analysis of used polyolefinic materials as well as formed defects and composite material was performed applying thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. In addition, FTIR spectroscopic analysis was performed. Concerning the obtained results, type of formed gels was determined.

Keywords: polyolefins, composite materials, gel, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy.

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 2

1.1. Polimeri 2

1.1.1. Poliolefini 2

1.1.1.1. Polietilen 3

1.1.1.2. Polipropilen 4

1.2. Aluminijska folija 5

1.3. Polimerni kompozitni materijali 5

1.3.1. Aluminijske folije oplemenjene poliolefinskim filmom 6

1.4. Ekstrudiranje 6

1.4.1. Koekstrudiranje 7

1.4.2. Ekstruzijsko laminiranje 8

1.5. Gelovi 10

1.6. Toplinska analiza 13

1.6.1. Termogravimetrijska analiza (TGA) 13

1.6.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) 14

1.7. Spektroskopska analiza 14

1.7.1. Infracrvena spektroskopija (FTIR) 15

2. EKSPERIMENTALNI DIO 16

2.1. Materijali i uzorci 16

2.2. Toplinska analiza 17

2.2.1 Termogravimetrijska analiza (TGA) 17

2.2.1.1. Dinamička termogravimetrijska analiza (dTGA) 18

2.2.1.2. Izotermna termogravimetrijska analiza (iTGA) 19
2.2.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)..... 20
2.3. Spektroskopska analiza..... 22
2.3.1. Infracrvena spektroskopija (FTIR) 22

3. REZULTATI ISPITIVANJA I RASPRAVA..... 24
3.1. Termogravimetrijska analiza (TGA) 24
3.1.1. Dinamička termogravimetrija (dTGA) 24
3.1.2. Izotermna termogravimetrija (iTGA) 29
3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)..... 30
3.3. Spektroskopska analiza..... 39
3.3.1. Infracrvena spektroskopija (FTIR) 39

4. ZAKLJUČAK 49

5. LITERATURA..... 50

UVOD

Pri rastućim potrebama za sve sofisticiranijim ambalažnim i industrijskim materijalima, fleksibilni kompozitni materijali nalaze široku primjenu za brojne svrhe. Laminiranje folija tehničkih metala tankim slojem polimernog materijala provodi se sa svrhom poboljšavanja njihovih mehaničkih, barijernih i vizualnih svojstava. Ekstruzijsko laminiranje jedan je od procesa proizvodnje širokog spektra tankih višeslojnih materijala. Mikronski poliolefinski slojevi laminirani na aluminijskim folijama podliježu stvaranju gela prilikom preradbe stvarajući defekte na kompozitnom materijalu te dovode do narušavanja željenih svojstava. Razlog nastanka gela može biti mnogostruk, bilo da se radi o umreženim oksidiranim gelovima, umreženim kontaminacijskim gelovima, neizmiješanim nehomogenim gelovima ili pak vlaknastim kontaminacijskim gelovima. Naime, svi jednopužni ekstruderi će imati periode rada u kojima uređaj radi ispod dizajniranog nivoa performansi. Tijekom tih perioda cijena proizvodnje će porasti uslijed gubitka brzine proizvodnje, visokog udjela reciklata, troškova laboratorijskih ispitivanja i niže dnevne proizvodnje proizvoda. Mnogi su uzroci moguće nepravilnosti u radu ekstrudera, poput mehaničkih i električnih kvarova, uklapanja nove opreme, izmjene procesnih uvjeta i ulaznog materijala.

Toplinski umreženi oksidirani gelovi najčešća su pojava prilikom koekstrudiranja poliolefinskih mikroslojeva i kao takvi istraživani su u ovom radu. Ispitivanje toplinskih svojstava čistih poliolefinskih materijala i aluminija kao i nastalih gelova provedeno je termogravimetrijskom analizom te diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom dok je morfologija gelova promatrana jednostavnim USB mikroskopom. Usporedba korištenih polimernih materijala i spomenutih gelova kao svojevrsnih razgradnih produkata provedena je detektiranjem karakterističnih apsorpcijskih vrpci FTIR spektroskopijom. Sukladno dobivenim podacima utvrđena je vrsta gela kao i koji materijal je odgovoran za njihovo stvaranje.

1. OPĆI DIO

1.1. Polimeri

Polimeri su kondenzirani sustavi makromolekula sastavljeni od velikog broja atomskih struktura povezanih kovalentnim vezama. Ponavljane atomske strukture tvore konstitucijske ili strukturne jedinice. Polimerni lanci mogu biti sastavljeni od jedne vrste monomera ili pak biti kopolimeri dvaju ili više monomera. Polimeri mogu, prema porijeklu, biti prirodni i sintetski. Sintetski polimeri opći je naziv za koji uključuje:

- plastomere koji zagrijavanjem omekšavaju, a hlađenjem prelaze u čvrsto stanje i ciklus je ponovljiv sve dok ne dođe do kemijskih reakcija koje bi prouzročile promjenu strukture. Struktura plastomernih molekula je linearna ili razgranata, no pojedni lanci mogu se ispreplesti zapletanjem što rezultira poboljšanjem mehaničkih svojstava. Plastomerni materijal ima dovoljno veliku čvrstoću, dimenzijsku stabilnost i općenito mehanička svojstva pogodna za različite primjene.
- duromere koji imaju umreženu strukturu nastalu kovalentnim povezivanjem polimernih lanaca. Duromeri se ne mogu otopiti, taliti ni preoblikovati jer pri prvom oblikovanju podliježu kemijskim reakcijama kojima nastaju intenzivno umrežene trodimenzionalne strukture koje nepovratno očvrsnu. Tvrdoća, koja je rezultat nedovoljne gibljivosti makromolekula, omogućava primjenu ovih poliplasta kao konstrukcijskih materijala.
- elastomere koji se na sobnoj temperaturi mogu istezati do najmanje dvostruke izvorne duljine i trenutno se vraćaju na izvornu duljinu po prestanku djelovanja sile. Da bi elastomerni materijal imao zadovoljavajuća uporabna svojstva, između elastomernih se makromolekula, uz fizičke, naknadno ugrade i kemijske veze.
- elastoplastomere koji se pri sobnoj temperaturi ponašaju poput elastomera, a pri povišenim temperaturama poput plastomera. Privlačne sile među lancima rezultiraju svojstvima karakterističnim za kovalentno umrežene polimere.[1]

1.1.1. Poliolefini

Poliolefini su termoplastični polimeri koji se dobivaju polimerizacijom petrokemijski dobivenih plinova, pretežito etilena i propilena. Kao termoplasti mogu biti više puta iznova rastaljeni i očvrsnuti. Većina poliolefinskih materijala za ekstruziju koristi se u obliku granula, obično su prozirnih ili bijele boje. Poliolefinski materijali sadrže aditive kao što su toplinski stabilizatori, bojila i antistatici.[2] Tri su osnovna molekularna svojstva koja utječu na svojstva nužna za ekstrudiranje visokokvalitetnih filmova:

- prosječna molekulska masa
- raspodjela molekulskih masa
- stupanj kristalnosti ili gustoća.

Poliolefinski polimeri posjeduju amorfna i kristalna područja (domene) čija je zastupljenost izražena stupnjem kristalnosti polimera. Postojanje amorfnih i kristalnih domena krucijalno je za proizvodnju kvalitetnih filmova. Potpuno amorfni poliolefini su odveć gumasti, a potpuno kristalni isuviše tvrdi i krti.

Grananje lanca ima utjecaj na mnoga svojstva polimernih tvari uključujući gustoću, tvrdoću, savitljivost i prozirnost. Tako mjesta grananja postaju točke molekulske mreže gdje se javlja oksidacija. Primjenom procesnih tehnologija kod kojih se dostižu, za polimere, visoke temperature kao što je slučaj kod ekstrudiranja, oksidacija može uvelike utjecati na svojstva polimernog materijala.

1.1.1.1. Polietilen

Polietilen (PE) je kristalasti plastomer koji se industrijski sintezira polimerizacijom etilena. Ovisno o primijenjenoj tehnologiji odnosno vrsti reaktora, uvjetima tlaka i temperature te izbora katalizatora nastaje polimer različitog stupnja kristalnosti, granatosti i molekulske mase.

Tako se na tržištu nalaze komercijalno dostupni:

- polietilen niske gustoće (PE-LD)
- linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD)
- poletilen srednje gustoće (PE-MD)

- poletilen visoke gustoće (PE-HD)
- polietilen ultra visoke molekulske mase (PE-UHMW).

Polietileni niske molekuske mase odlikuju se visokom tecljivošću, odnosno masenim protokom taljevine i takvi su tipovi pogodni za preradu injekcijskim prešanjem. Tipovi polietilena visoke molekulske mase odlikuju se niskom tecljivošću. Oni su pogodni za preradu ekstrudiranjem i toplim oblikovanjem.[3] Sve vrste polietilena karakterizira niska cijena, otpornost na kemikalije, dobra električna svojstva, jednostavnost preradbe i odlična mehanička svojstva u području nižih temperatura.

1.1.1.2. Polipropilen

Polipropilen (PP) je plastomer linearnih makromolekula s pravilnm rasporedom metilnih skupina u lancu koje se uvijek nalaze na drugom ugljikovom atomu. Zahvaljujući toj pravilnosti lanci makromolekula tvore spiralnu strukturu u obliku zavojnice, a takva struktura pogoduje kristalizaciji, što je preduvjet dobrih svojstava polipropilena. S obzirom na položaj metilne skupine u odnosu na ravninu osnovnog lanca moguće su tri konfiguracije: izotaktna, sindiotaktna i ataktna. Kod izotaktne konfiguracije isti je sterički položaj supstituenata, kod sindiotaktne je naizmjenično suprotan položaj, a kod ataktne konfiguracije supstituenti su nepravilno raspoređeni. Polipropilen je jedan od najlakših polimernih materijala, gustoća mu je 0,90 - 0,91g/cm^3. Visoko talište mu omogućuje upotrebu u širokom temperaturnom području. Postojanost prema ultraljubičastom zračenju postiže se dodatkom stabilizatora. Mnoga svojstva polipropilena slična su svojstvima polietilena visoke gustoće (PE-HD). Međutim, polipropilen ima veću tvrdoću i rasteznu čvrstoću, elastičniji je, prozirniji i sjajniji, uz jednaku propusnost za plinove i pare. Nedostatak mu je niska udarna žilavost, posebno pri temperaturama nižim od sobne. Zahvaljujući prihvatljivoj tržišnoj cijeni, uravnoteženim svojstvima, mogućnosti kopolimerizacije, modifikacije i lakoće primjene polipropilen ima vrlo široko područje primjene. Koristi se za konstrukcijske elemente aparata i uređaja, dijelove namještaja, unutrašnjost automobila, za izradu cijevi za transport različitih tekućina i plinova. Zbog visoke čvrstoće, optičkih svojstava i otpornosti na masnoću i vlagu koristi se još i za izradu folija.[3]

Industrijski se sintetizira polimerizacijom propilena uz uporabu Ziegler-Natta katalizatora.

1.2. Aluminijska folija

Aluminij se ubraja među najzastupljenije elemente u zemljinoj kori (zastupljen je s 8 mas. %), odmah nakon kisika i silicija. Međutim, ne pojavljuje se u čistom metalnom obliku već se dobiva iz ruda, većinom Bayerovim postupkom.

Aluminijska folija izrađuje se od legure s udjelom aluminija 92-95 mas.%. S obzirom da može biti različite debljine i modificirane površine, primjenjuje se u različite svrhe. Popularnost aluminijske folije u uporabi posljedica je izdašnosti sirovine za njenu proizvodnju, trajnosti, netoksičnosti, nepropusnosti za masti, nekorozivnosti, kemijske otpornosti, nemagnetičnosti te svojstva zaštite od elektriciteta. Za mnoge svrhe može biti kombinirana s drugim materijalima poput papira, kartona i plastičnih filmova u brojnim veličinama i oblicima. Primjerice, pakiranje 30 kg kave zahtjeva čeličnu posudu od 9 kg, no samo 4 kg laminirane aluminijske folije što uvelike pridonosi konceptu smanjenja količine izvornog otpada u njegovom održivom raspolaganju. Također, prilikom proizvodnje i distribucije aluminijske folije, troši se znatno manje energije te se aluminijski otpad s proizvodne linije reciklira neposredno unutar pogona. U stvari, reciklirani aluminij, uključujući aluminijske konzerve i folije, predstavlja 30 % godišnje industrijske opskrbe tim metalom.[4]

1.3. Polimerni kompozitni materijali

Kompozitni materijali definiraju se kao makroskopski kvazihomogeni materijali koji se sastoje od dvije ili više međusobno netopljive komponete odnosno faze i posjeduju optimalnu kombinaciju njihovih svojstava za specifičnu uporabu. Maseni udio jedne faze unutar kompozita iznosi barem 10 %, dok kod komponenti velike specifične površine kao što su nanočestice funkcionalnost se postiže već pri dodacimaod 1-3 %.[5]

Polimernim kompozitima nazivaju se materijali definiranog geometrijskog oblika, načinjeni od polimerne matrice i tvari koja, u pravilu, povisuje čvrstoću i krutost tvorevine. Ojačavaju se duromeri, elastomeri i plastomeri. Kompoziti duromera i

elastomera rezultat su reakcijskog praoblikovanja dok su kompoziti plastomera rezultat nereakcijskog praoblikovanja.[6]

Kompozitni materijali mogu biti ojačani česticama ili vlaknima. Treću skupinu čine strukturni kompoziti, koji se dijele na laminate i sendvič strukture.

1.3.1. Aluminijska folija oplemenjena poliolefinskim filmom

Laminat poliolefinskog filma i aluminijske folije predstavlja ambalažu zadovoljavajućih svojstava koja omogućava produljenje trajnosti proizvoda. Laminat pruža zaštitu od soli, vlage, kemikalija, prašine, kisika, mirisa, amtosferskih onečišćenja, UV zračenja. Uz navedena izvrsna barijerna svojstva i fleksibilnost uz odgovarajuću debljinu, nisku gustoću i cijenu te dobra mehanička svojstva, takva ambalaža može biti vakuumski pakirana i zatvorena i kao takva ispunjava zahtjeve ambalažiranja brojnih proizvoda industrija kao što su farmaceutska, prehrambena, tekstilna, vojna i mnoge druge.

Kvalitetne folije trebaju ležati besprijekorno planarno u ravnini. Zakrivljenost folije u poprečnom smjeru naziva se nagib folije. Nagib folije često se javlja kod koekstrudiranja kada se kombiniraju plastomeri ili polimeri s metalnim folijama dosta različitih koeficijenata termičkog rastezanja.[7]

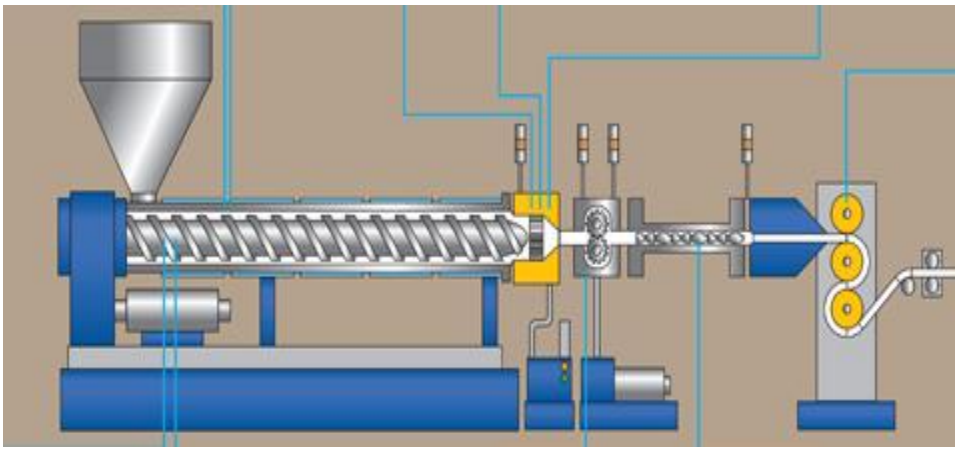
1.4. Ekstrudiranje

Ekstrudiranje je postupak kontinuiranog praoblikovanja protiskivanjem kapljevitog polimera kroz mlaznicu. Istisnuti polimer očvršćuje u tvorevinu, ekstrudat, hlađenjem, polimeriziranjem i/ili umreživanjem.

Svi jednopužni ekstruderi imaju nekoliko zajedničkih karakteristika. Glavne sastavnice su cilindar, pužni vijak unutar cilindra s točno dizajnirananim međuprostorom, pogonski sustav okretanja pužnog vijka te kontrolni sustav zagrijavanja cilindra i brzine vrtnje motora. Shematski prikaz ekstrudera nalazi se na slici 1.1. Mnoge inovacije u izvedbi načinjene su proteklih godina od strane proizvođača. Tako se na ulazu u prostor pužnog vijka nalaze lijevci dok se dobava polimera odvija gravitacijski unutar dobavnog dijela ekstrudera. Polimer se najčešće nalazi u obliku granulata različitih

granulacija ili pak, nerijetko, u obliku prašaka. Pužni vijak ekstrudera mora najprije prenijeti materijal iz zone dobave, rastaliti ga u svom konverzijskom dijelu te potom natlačiti kako bi alat za ekstrudiranje dobavljenu kapljevinu oblikovao u poluproizvod propisana presjeka, jednolične strukture i kvalitetne površine.[8]

Tlakovi u alatu iznose od 5 do 30 MPa, pa i više. Pri određivanju oblika mlaznice za neki željeni profil ekstrudata treba uzeti u obzir visoku elastičnost polimera i njihovo skupljanje hlađenjem.[6]



Slika 1.1. Shematski prikaz ekstrudera[9]

1.4.1. Koekstrudiranje

Pogoni za koekstrudiranje višeslojnih filmova sastoje se od dva ili više ekstrudera koji dobavljaju polimerni materijal na zajednički alat istovremeno. Broj koekstrudera određen je brojem različitih materijala koji sačinjavaju koekstrudirani film.[10]

Osnovna prednost koekstrudiranja je da se različiti procesi prevlačenja pri proizvodnji višeslojnih kompozita provode u jednom koraku. Dvije su izvedbe mlaznice koekstrudera. Najzastupljenija je izvedba kod koje se ekstrudati različitih ekstrudera miješaju unutar mlaznice i zajedno istiskuju. Pri toj izvedbi mogu se ekstrudirati različiti materijal no njihove viskoznosti moraju biti pomno usklađene. Druga izvedba ekstrudira odvojeno dovedenematerijale na mlaznicu koji su potom prevučeni na supstrat.[11]

1.4.2. Ekstruzijsko laminiranje

Ekstruzijsko laminiranje proces je pri kojem se rastaljeni polimer nanosi na matricu te postupno hladi kako bi se postigao izrazito tanak sloj uniformne debljine. Jednopužni ekstruderi preferirani su alati kod procesa ekstrudiranja polimernog filma. Ekstruder mora omogućiti homogen i stabilan ekstrudat dostatnom brzinom s ciljanom izlaznom temperaturom i tlakom. S obzirom da su filmovi proizvoda iznimno tanki, u rasponu 15- 250 μm, vrlo male čestice mogu uzrokovati vidljive defekte. U mnogim slučajevima, takvi defekti nastaju unutar ekstrudera. Stoga, pravilan dizajn i odabir pužnog vijka može smanjiti nastajanje gela u krajnjem proizvodu.[8]

Ekstruzijsko i adhezijsko laminiranje dvije su različite proizvodne tehnike pri proizvodnji kompozita iako fizikalna svojstva i performanse fleksibilnog proizvoda mogu biti identični.

Usporedba ekstruzijskog i adhezijskog laminiranja prikazana je u tablici 1.1.

Tablica 1.1. Usporedba ekstruzijskog i adhezijskog laminiranja[12]

Prednosti	**Nedostatci**
Ekstruzijsko laminiranje	
Jefitine sirovine	Slaba mjerna kontrola
Poboljšana strukturna stabilnost	Visoki investicijski troškovi
Izrazito tanki filmovi	Mala fleksibilnost pri izmjenama
	Visoka potrošnja energije
Adhezijsko laminiranje	
Velika brzina	Visoki investicijski troškovi
Mogućnost proizvodnje različitih filmova	Srednja potrošnja energije
Izrazito tanki filmovi	Zahtjeva adhezive za vezivanje
Izvrsno unošenje tiskova	

Kod ekstruzijskog laminiranja rastaljeni polimer formira se u vrući film kojim se prevlači ravni supstrat kao metalna folija, papir ili polimerni film. Prevučeni supstrat potom prolazi kroz niz suprotno rotirajućih valjaka koji pritišću prevlaku na supstrat

kako bi se ostvario potpun kontakt i adhezija. Ekstruzijsko laminiranje koristi ekstrudirani sloj koji služi kao adheziv između dva ili više supstrata. Drugi sloj se nanosi dok je još vruć i potom pritišće valjcima.[12]

Najkorišteniji su jednopužni ekstruderi uglavnom omjera duljine i promjera većeg od 25:1. Uvjeti pri kojima se ekstrudiranjem dobiva proizvod optimalne kvalitete različit je od uređaja do uređaja, dok jednolika raspoređenost, jačina adhezije i ukupna kvaliteta uvelike ovise u temperaturi taljevine i njenoj uniformnosti. Svojstva kao što su sjaj i prozirnost poboljšavaju se povećanjem temperature, no previsoke temperature mogu rezultirati taljevinama nedostatne viskoznosti za prevlačenje, otežanim hlađenjem i rolanjem kao i uznapredovanjem oksidacije. Oksidacija je nužan uvjet dobre adhezije no može dovesti i do nastanka defekata na produktu. Visoke temperature također mogu dovesti do razgradnje polimera osobito u predjelu mlaznice ukoliko je proces prekinut više od nekoliko minuta. Stoga su postupci pokretanja i gašenja strojeva od presudnog značaja pri optimizaciji kvalitete proizvoda.[11]

Da bi se postigla zadovoljavajuća svojstva višeslojnih folija, potrebno je polimerima dodavati odgovarajuće dodatke (tablica 1.2) te poznavati toplinska svojstva materijala, naročito toplinsku rastezljivost (tablica 1.3).

Tablica 1.2. Tipični dodaci u poliolefinskim materijalima za ekstruzijsko laminiranje

Dodatak	**Doprinos**
Antistatik	Sprječavanje nastanka statičkog elektriciteta na površini
Miris	Atraktivan miris
Nukleacijski agens	Brža prerada filma
Organski peroksidi	Poboljšana prerada filma
Pomagala za procesuiranje	Smanjen lom taljevine
Antiblok agensi	Poboljšanje razgraničenja filmova
Termalni stabilizatori	Otpornost na toplinsku razgradnju tijekom prerade
UV stabilizatori	Otpornost na utjecaj sunčeve svjetlosti

Tablica 1.3. Koeficijenti toplinskog rastezanja za poliolefine i aluminij

Materijal	Koeficijent toplinskog rastezanja / 1 K^{-1}* 10^{-5}
PE-HD	200
PE-LD	150
PP	110-170
Aluminij	24

1.5. Gelovi

Pojam gel odnosi se na male defekte koji narušavaju kvalitetu polimernog filma pri izradi višeslojne ambalaže. Mnoge su vrste gelova, a najčešće se pojavljuju: 1) visoko oksidirani polimeri koji se pojavljuju kao krte crne nakupine, 2) polimeri koji su umreženi procesima oksidacije, 3) izrazito isprepleteni polimeri koji su nedispergirani no nisu umreženi, 4) nerastaljene smole, 5) aglomerati punila, 6) različite vrste smola ili nečistoća kao što su metali, drvo, vlakna ili prašina.

Primjer gela na višeslojnoj ambalaži prikazan je na slici 1.2.



Slika 1.2. Primjer nastalog gela na površini materijala

Proizvođači polimernih materijala isključuju kisik iz sustava prerade uz jednolik tok materijala, tako da ne postoje područja s dužim zadržavanjem materijala. Stoga, nije izgledno da su umreženi i oksidirani gelovi nastali u procesu proizvodnje. S druge strane, neprimjereno dizajnirana oprema za ekstrudiranje i proces te neredovito čišćenje dovode do oksidacijske razgradnje materijala i pojave umreženih gelova.[10]

Umreženi gelovi mogu nastati u nepokretnim dijelovima pužnog vijka, protočnim kanalima ili alatu ekstrudera. Vrijeme potrebno za njihov nastanak proteže se od 30 minuta za PE-LLD do 12 dana za PE-LD.

Oksidirani i umreženi gelovi su posljedica drastičnog povećanja molekulske mase i takvi produljeni polimerni lanci dovode do nastajanja nakupina s različitim reološkim svojstvima od ostatka taljevine. Smanjena elastičnost i povećana viskoznost takvih nakupina narušava tok taljevine i na izlazu iz kalupa stvaraju defekte u obliku gelova. Umreženi gelovi uglavnom nastaju u odsutnosti kisika i prema tome je najizglednije da su nastali u reaktoru prilikom proizvodnje polimerizata. Oksidirani gelovi nastaju uz prisutnost kisika tijekom ekstrudiranja.

Kontaminacijski gelovi rezultat su neželjenog miješanja polimernih materijala različite gustoće, molekulske mase i konfiguracije prilikom čega dolazi do nastanka smjese koja

se potom ekstrudira pri neadekvatnim uvjetima taljenja i miješanja uslijed čega ne dolazi do potpunog taljenja i miješanja polimernog materijala te nastaje gel.

Nerastaljene smole i aglomerati punila nastaju tijekom preradbe polimernih smjesa pod uvjetima neadekvatnog taljenja i miješanja. Izvori takvih gelova su slabo dispergirani aditivi i mješavine polimera nepodudarnih temperatura tališta.[13]

Na slici 1.4 prikazani su tipični uzroci nastajanja gelova kao i mjere za sprječavanje njihovog nastajanja.

Tablica 1.4. Tipični uzroci nastajanja gelova i mjere za sprječavanje pojave[13]

Problem	**Uzrok**	**Mjera**
Gelovi	Vlaga	• Provjeriti sadržaj vlage u sirovinama • Osigurati suhoću pri skladištenju
	Razgradnja polimera	• Sniziti temperaturu taljevine • Provjeriti nesmetanosti prolaska taljevine kroz temperaturne zone
	Kontaminacija	• Osigurati prikladno čišćenje • Provjeriti prisutnost nečistoća u sirovinama
	Nepotpuno miješanje	• Povećati ulazni tlak u ekstruder i primjenjivati finije filtere
	Prljava mlaznica	• Očistiti mlaznicu od eventualno nakupljenog materijala

1.6. Toplinska analiza

Toplinska analiza jedna je od osnovnih metoda analize krutih tvari i kao takva od iznimnog značaja u prirodnoj i inženjerskoj znanosti. Prednost toplinskih metoda analize u njihovim je neznatnim tehničkim troškovima i malim zahtjevima za svojstvima i stanju uzorka. Ipak, toplinska analiza predstavlja učinkovitu mjernu metodu kojom se postiže uvid u brojne karakteristike materijala kao što su fazno stanje, čistoća, uvjeti sinteze, fizikalne konstante tvari i reakcijska kinetika.

Pojam toplinske analize dosta je sveobuhvatan, no vrijedi da je to grupa metoda kod kojih se određuju kemijska i fizikalna svojstva tvari kao funkcija temperature ili vremena pri čemu je uzorak odvrgnut programiranom temperaturnom režimu.

Prema širokom broju svojstava koje je potrebno odrediti za karakterizaciju materijala, razvio se i velik broj metoda toplinske analize:[14]

- Termogravimetrijska analiza
- Diferencijalna pretražna kalorimetrija
- Diferencijalna termička analiza
- Termomehanička analiza
- Dilatometrija
- Termomikroskopija
- Simultana termoanaliza.

1.6.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (engl. *Thermogravimetric analysis*, TGA) se koristi za ispitivanje fizikalnih promjena i kemijskih reakcija prilikom kojih dolazi do promjene mase ispitka. Promjena mase ispitka bilježi se kao funkcija temperature ili vremena pri kontroliranom temperaturnom režimu i kontroliranoj atmosferi unutar peći. TGA mjerenja provode se s ciljem ispitivanja razgradnih svojstava i toplinske postojanosti materijala pri temperaturama do 1000 ^{o}C. Ukoliko se mjeri promjena mase ispitka u ovisnosti o vremenu radi se o izotermnoj termogravimetriji dok se prilikom mjerenja ovisnosti mase ispitka o temperaturi radi o dinamičkoj termogravimetriji. Tehnika služi za karakterizaciju materijala koji pokazuju gubitak ili prirast mase ovisno da li podliježu

raspadu, oksidaciji, dehidrataciji. Termogravimetrijska analiza posebno je prikladna za istraživanje polimera i njihovih dodataka te različitih materijala organske i anorganske prirode.[15]

TGA je široko primjenjivana metoda karakterizacije i ispitivanja materijala i kao takva zastupljena je u mnogim industrijama.[16]

1.6.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) je metoda toplinske analize kod koje se prati promjena toplinskog kapaciteta materijala s promjenom temperature. Ispitak poznate mase se grije ili hladi zadanim temperaturnim programom u određenoj atmosferi pri čemu se promjene toplinskog kapaciteta manifestiraju kao promjene u protoku topline, odnosno snazi grijača instrumentaza održavanje izotermnih uvjeta između termoparova termostatiranog bloka ispitka i referentog uzorka. Time se omogućava uočavanje prijelaza kao što su staklište, talište, promjene faza i umrežavanje, odnosno svih promjena koja utječu na protok topline materijala. S obzirom na fleksibilnost koja proizlazi iz činjenice da glavnina materijala podliježe nekoj vrsti prijelaza, diferencijalna pretražna kalorimetrija se koristi u mnogim industrijama. Najveća prednost ove metoda njena je jednostavnost i brzina kojom mogu biti uočene promjene kroz koje materijal prolazi.[17]

1.7. Spektroskopska analiza

Spektroskopija je znanstvena disciplina koja proučava interakciju elektromagnetskog zračenja i materije i kao takva koristi se u mnogim granama prirodnih znanosti jer daje podatke o građi i sastavu tvari, čak i o dinamici promatranog sustava dok je najraširenija uporaba spektroskopije u analitičke svrhe. Kao rezultat spektroskopskih mjerenja dobiva se spektar. Spektroskopija se zasniva na analizi apsorpcije i emisije elektromagnetskog zračenja te je u svojim početcima bila ograničena samo na vidljivi dio spektra dok je danas to područje znatno šire te se svaka analiza emitirane energije smatra spektroskopijom bez obzira da li je to elektromagnetsko ili čestično zračenje, a

razlikuje se apsorpcijska, emisijska i interferencijska spektroskopija. Osnove teorijske spektroskopije objasnila je kvantna mehanika.

1.7.1. Infracrvena spektroskopija (FTIR)

Fourierova pretvorna infracrvena spektroskopija (eng. *Fourier Transform Infrared,* FTIR) preferirana je metoda infracrvene spektroskopije kod koje infracrveno zračenje prolazi kroz uzorak prilikom čega se dio zračenja apsorbira od strane uzorka dok dio prolazi kroz uzorak, odnosno transmitira se.[18] Rezultirajući spektar predstavlja molekularnu apsorpciju i transmisiju kreirajući tako molekularni otisak pojedinog uzorka. Unutar spektra nalaze se apsorpcijski pikovi koji odgovaraju frekvencijama veza izmedu atoma koji čine strukturu uzorka. Dodatno, veličina pika unutar spektra direktna je indikacija količine prisutnog materijala. Energije za vibracije istezanja u organskoj molekuli odgovaraju infracrvenom zračenju pri valnim duljinama izmedu 400 i 4000 cm^{-1}. Taj dio infracrvenog spektra osobito je koristan za otkrivanje funkcionalnih skupina jer je apsorpcija funkcionalnih skupina pri tim valnim duljinama karakteristična i razmjerno stalna. Infracrveni spektri mogu se načiniti sa čvrstim, tekućim i plinovitim uzorcima koji se stavljaju u ćelije dok u uzorku ne smije biti ni traga vlazi.
FTIR spektroskopija preferirana je u odnosu na disperzivnu ili filter metodu spektralne analize iz nekoliko razloga:

- neinvazivna je tehnika
- omogućava precizno mjerenje koje ne zahtjeva vanjsku kalibraciju
- velika brzina skeniranja
- mogućnost povećanja osjetljivosti eliminacijom nasumičnih šumova
- dulji optički prolaz
- mehanička jednostavnost uređaja sa samo jednim pokretnim dijelom.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali i uzorci

Ispitivana je pojava gela i provedena njegova analiza na površini laminata aluminijske folije i poliolefinskog trosloja. Laminat se dobiva koekstruzijskim laminiranjem aluminijske folije poliolefinskim filmom, pri čemu, uslijed neadekvatnih procesnih uvijeta ili sirovina, dolazi do nastanka gelova kao defekata površine kompozitnog materijala.

Provedene su dvije vrste toplinske analize, termogravimetrija i diferencijalna pretražna kalorimetrija dok je FTIR spektroskopija provedena u sklopu sprektroskopske analize. Kao uzorci analizirani su polimerni materijali koji ulaze u sastav poliolefinskog trosloja, gelovi odstranjeni s površine kompozita te sami kompozit unutar i izvan defekta.

Poliolefinski materijali koji se koriste u proizvodnji ispitivanog kompozita, a varijabilno ulaze u sastav trosloja, redom su označeni:

- Uzorak 1 – Polipropilen (PP) s dodatkom anhidrida maleinske kiseline
- Uzorak 2 – Polipropilen (PP) s dodatkom anhidrida maleinske kiseline
- Uzorak 3 – Polipropilen (PP) modificiran polietilenom niske gustoće (PE-LD)
- Uzorak 4 – Modificirani homopolimer polipropilena (PP)
- Uzorak 5 – Strukturni izomer modificiranog polipropilen (PP) homopolimera
- Uzorak 6 – Polipropilen (PP) s dodatkom anorganskog punila.

Ispitivani kompozit sastoji se od aluminijske folije na koji je koekstrudiranjem nanesen poliolefinski trosloj jednom od šest mogućih kombinacija:

- *Uzorak 1* ili
- *Uzorak 2* } ADHEZIVNI SLOJ

- *Uzorak 6* } MEĐUSLOJ

- *Uzorak 3* ili
- *Uzorak 4* ili
- *Uzorak 5* } POVRŠINSKI SLOJ

Ispitivani defekti koji se javljaju na površini kompozita manifestiraju se kao narušena struktura trosloja s gelom ili pak bez gela.

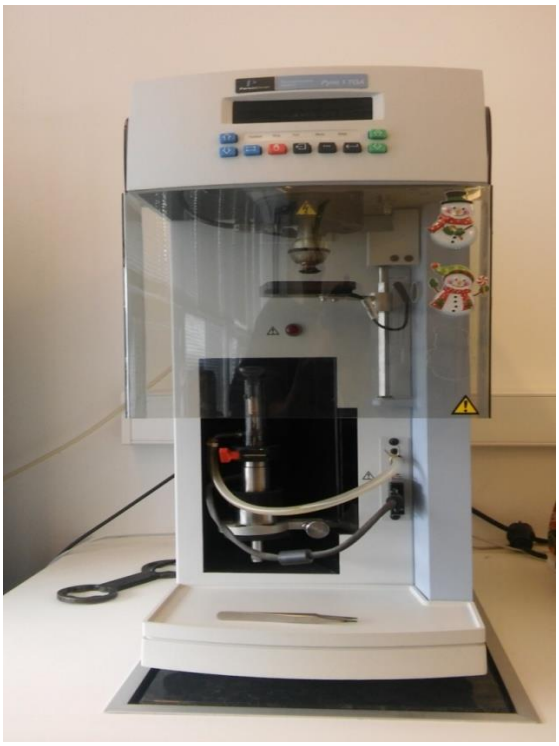
2.2. Toplinska analiza

2.2.1 Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijski je ispitano šest uzoraka poliolefinskih materijala od kojih tri varijabilno ulaze u troslojni film. Provedena je dinamička i izotermna termogravimetrijska analiza kako bi se dobio uvid u stupanj i brzinu razgradnje u zadanom temperaturnom području kao i gubitak mase u zadanom vremenu pri temperaturi preradbe polimera. Također, dinamičkom termogravimetrijom dobiva se uvid u eventualnu prisutnost anorganskog punila koji se manifestira kao ostatna masa po potpunoj razgradnji polimera.

2.2.1.1. Dinamička termogravimetrijska analiza (dTGA)

Provedena je dinamička termogravimetrijska analiza na uređaju Pyris 1 TGA (Perkin Elmer, slika 2.1).



Slika 2.1. Termogravimterijski uređaj Pyris 1 TGA (Perkin Elmer)

Svaki ispitak odrezan je skalpelom te pincetom prenešen u platinsku posudicu, koja je spaljivana na platinskom držaču nakon svakogmjerenja. Uređaj je neposredno kalibriran pri uvjetima analize istovjetnimza svih šest uzoraka:zagrijavanje standardnom brzinom 10 ^{o}C min^{-1} od 50 ^{o}C do 550 ^{o}C. Protočni plin unutar peći bio je N_2 (protok 50 ml min^{-1}).

Postupak:

1. Uključeno je računalo i pušten plin u protok. Uključen je uređaj Pyris 1 TGA i pokrenut Pyris 1 TGA Manager.
2. Uređaj kalibriran za zadano temperaturno područje analize.
3. U Method Edithor upisane svi podaci o ispitku prije pokretanja metode.
4. Izvagana prazna platinska posudica (Zero weight) te posudica s ispitkom (Sample weight).

5. Peć je postavljena u radni položaj.
6. Nakon stabilizacije pokrenuto programirano zagrijavanje.
7. Po završetku procesa mjerenja, u programu analize, provedena analiza termograma.

U sklopu obrade dobivenih dinamičkih termograma određene su karakteristične značajke DTG krivulja:

T^o – temperatura početka razgradnje / ºC
T_{max} – temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje / ºC
R_{max} – maksimalna brzina razgradnje / % min^{-1}
m_f – ostatna masa ispitka na kraju procesa razgradnje / %

2.2.1.2. Izotermna termogravimetrijska analiza (iTGA)

Uređaj je neposredno prije analize kalibriran pri uvjetima analize istovjetnim za svih šest uzoraka: zagrijavanje standardnom brzinom 10 ^oC min^{-1} od 50 ^oC do 290 ^oC te zadržavanje izoterminih uvjeta 60 minuta. Protočni plin unutar peći bio je N_2 (protok 50 ml min^{-1}).

Postupak:

1. Uključeno je računalo i pušten plin u protok. Uključen je uređaj Pyris 1 TGA i pokrenut Pyris 1 TGA Manager.
2. Uređaj je kalibriran za zadano temperaturno područje analize.
3. U Method Edithor upisani su svi podaci o ispitku prije pokretanja metode.
4. Izvagana prazna platinska posudica (Zero weight) te posudica s ispitkom (Sample weight).
5. Peć je postavljena u radni položaj.
6. Nakon stabilizacije pokrenuto programirano zagrijavanje.
7. Po završetku procesa mjerenja, u programu analize, provedena analiza termograma.

U sklopu obrade dobivenih izotermnih termograma određena je ostatna masa ispitka nakon provedbe zadanog izotermnog programa, m_f (%).

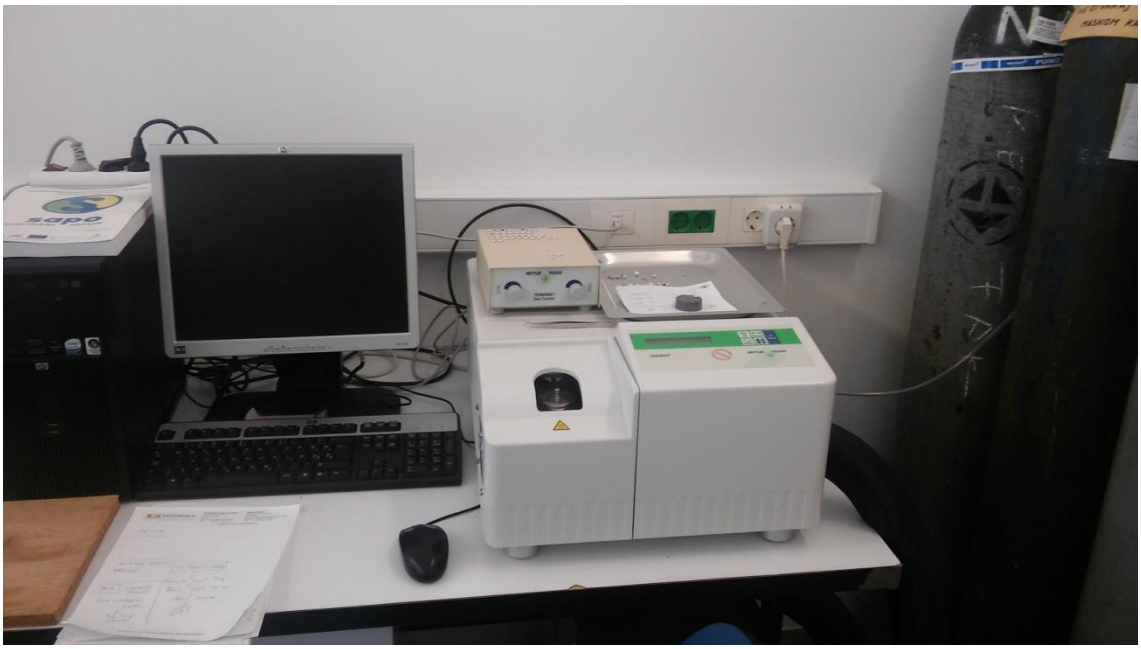
2.2.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija provedena je na šest uzoraka poliolefinske serije te uzorcima oplemenjene aluminijske folije bez defekta, unutar defekta kao i samoga gela.

Provedbom DSC analize uzoraka poliolefinskih materijala dobiven je uvid u stupanj njihove kristalnosti koji neposredno utječe na njihova fizikalna svojstva poput modula pohrane, permeabilnosti, gustoće i temperature taljenja.

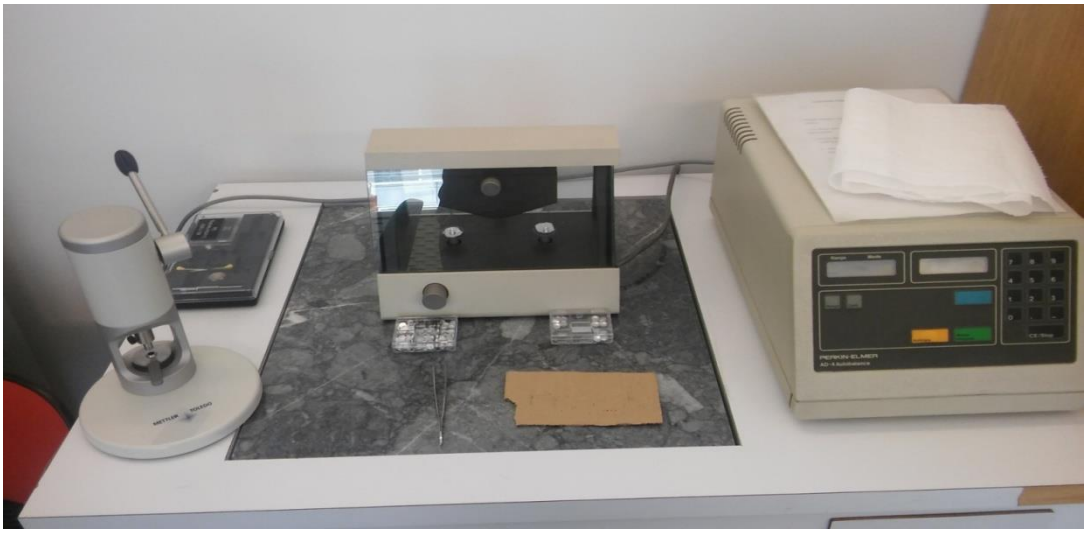
Korišten je uređaj DSC 823^e (Mettler Toledo) (slika 2.2) i $STAR^e$ software. Svaki ispitak odrezan je skalpelom, izvagan analitičkom vagom mikrogramske preciznosti (slika 2.3), smješten u zatvorenu aluminijsku posudicu s probušenim poklopcem i prenešen u mjesnu ćeliju unutar uređaja. Masa ispitaka bila je 5-10 mg. Uređaj je kalibriran indijem kao standardom za kalibraciju u korištenom temperaturnom području prema standardu HR EN ISO 11357-1:2009. Protočni plin bio je N_2 s protokom 50 ml min^{-1}. Sva su mjerenja izvršena na isti način:

Segment 1	5 minuta izotermno pri 25 ^oC
Segment 2	Zagrijavanje do 220 ^oC brzinom 10 ^oC min^{-1}
Segment 3	5 minuta izotermno pri 220 ^oC
Segment 4	Hlađenje do 25 ^oC brzinom 10 ^oC min^{-1}
Segment 5	5 minuta izotermno pri 25 ^oC
Segment 6	Zagrijavanje do 220 ^oC brzinom 10 ^oC min^{-1}



Slika 2.2. DSC uređaj DSC 823^{e} (Mettler Toledo)

DSC mjerenja zahtijevaju provođenje ciklusa preliminarnog zagrijavanja i povratnog hlađenja s ciljem poništavanja toplinske prošlosti uzorka tako da se značajke DSC krivulja određuju tek iz drugog zagrijavanja osim, ako je u interesu dobiti podatke za materijal u stvarnom, uporabnom stanju. Tako se temperature taljenja, $T_{m,\,t}$,određuju iz drugog zagrijavanja jer se dovode u vezu s identifikacijom prisutnih polimera unutar materijala, dok se udio kristalne faze, X_c, određuje iz prvog zagrijavanja jer je bitan za preradbene karakteristike materijala u stvarnom, uporabnom stanju.



Slika 2.3. Precizna analitička vaga i preša za zatvaranje aluminijskih posudica

Postupak:

1. Uključeno je računalo i DSC je termostatiran uz konstantan protok plina.
2. Ispitak je odvagan u aluminijskoj posudici, poklopljen prethodno probušenim poklopcem i zatvoren u preši za DSC (Metller Toledo).
3. Ispitak je s posudicom stavljen na mjesto za uzorak, a prazna aluminijska posudica s poklopcem na referentno mjesto ćelije mjernog osjetila.
4. Snimanje i obrada provedeni su pomoću STAR^e softwarea.

2.3. Spektroskopska analiza

2.3.1. Infracrvena spektroskopija (FTIR)

FTIR analiza provedena je na šest uzoraka korištenih poliolefinskih materijala te uzorcima kompozita bez defekta, unutar defekta kao i na samom gelu.

Korišten je FTIR spektrometar Perkin-Elmer Spectrum One (slika 2.4) i IR Spectroscopy software. Ispitci poliolefinske serije uzoraka prešanjem su prije snimanja prevedeni u oblik pastile pogodne za provedbu snimanja krutih uzoraka HATR tehnikom (kut upadne zrake od 45^o), dok su ispitci uzorka kompozitnog materijala s defektom i gelom snimani preciznim propuštanjem infracrvenog zračenja kroz ispitak na području van defekta, unutar defekta i kroz gel. Sva HATR mjerenja izvedena su u području valnih brojeva od 4000 do 650 cm^{-1}.

HATR tehnika zahtijeva dobar kontakt između krutog ispitka i kristala od cink selenida (ZnSe) koji se postiže primjenom sile pomoću ručice i odgovarajućeg poklopca. Površina krutog ispitka mora biti ravna kako ne bi oštetila kristal, a površina kristala ne smije doći u doticaj s oksidansima uslijed mogućnosti razvijanja vrlo otrovnog plina H_2Se.

Nužno je izvršiti kompenzaciju utjecaja podloge na dobiveni spektar, što se postiže provođenjem referentnog mjerenja kojim se snimi spektar podloge ili okolina uzorka prije samog spektroskopiranja ispitka. Na taj način omogućena je pozadinska korekcija (engl. *background*) i osigurano da dobiveni spektar potječe isključivo od ispitka.



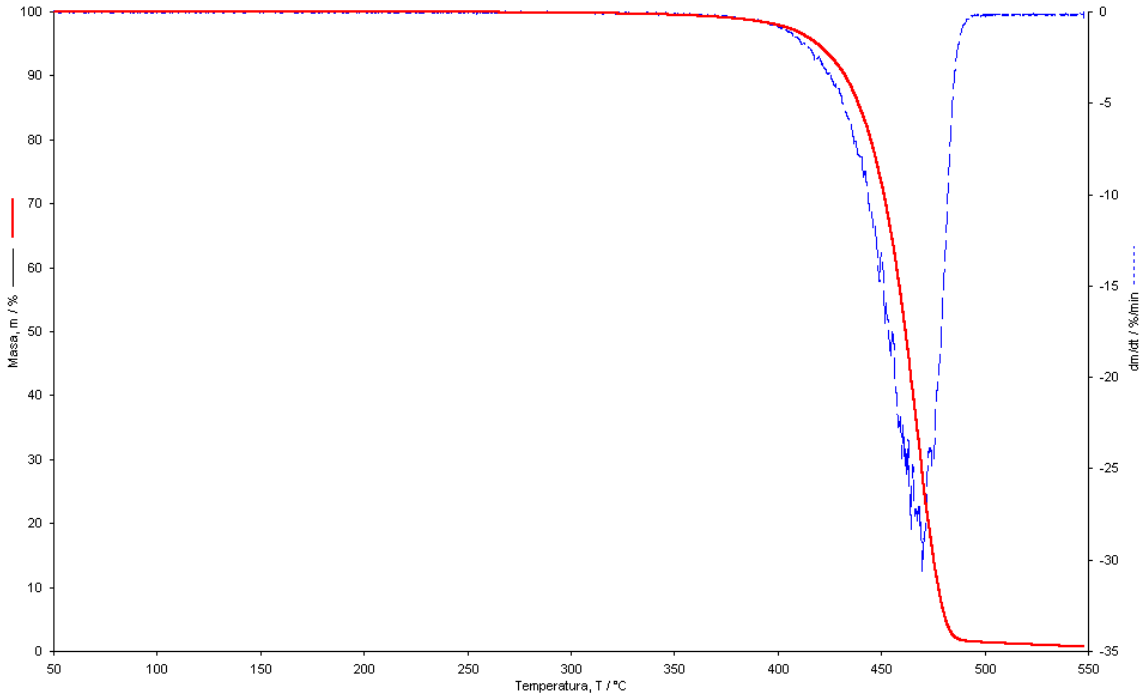
Slika 2.4. FTIR spektrometar Perkin-Elmer Spectrum One

3. REZULTATI ISPITIVANJA I RASPRAVA

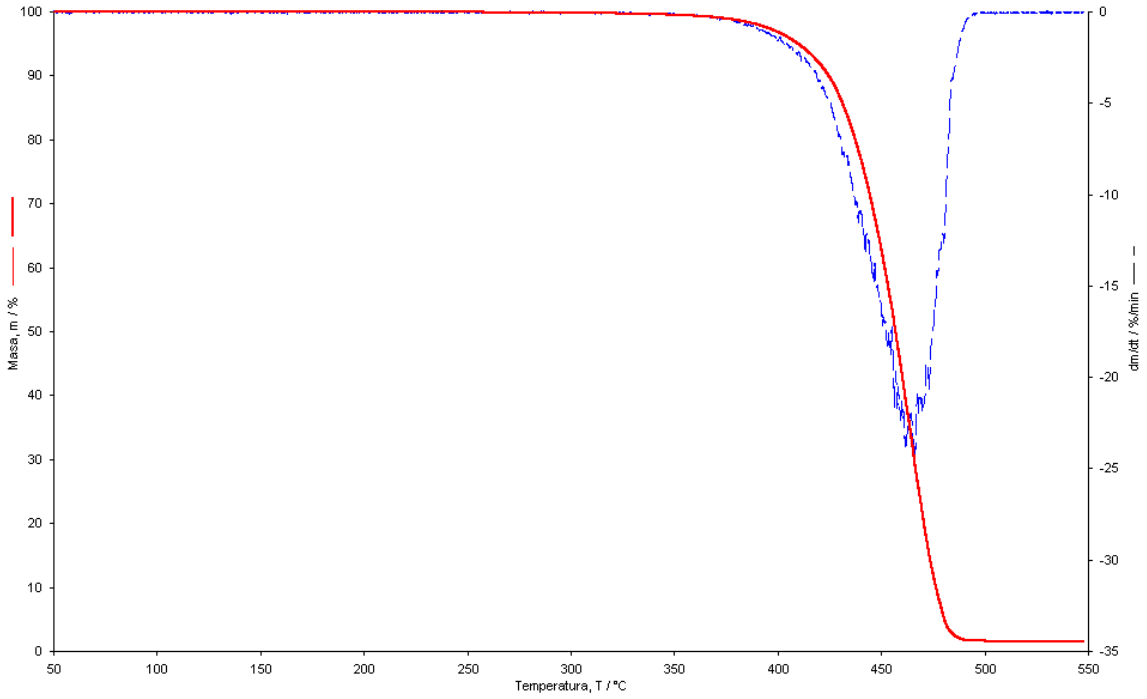
3.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Na slikama 3.1-3.6 prikazani su termogrami Uzoraka 1-6, a na slikama 3.7 i 3.8 njihove skupne TG i DTG krivulje. Na slikama 3.1-3.6 crvena (puna) linija predstavlja TG krivulju, a plava (isprekidana) DTG krivulju.

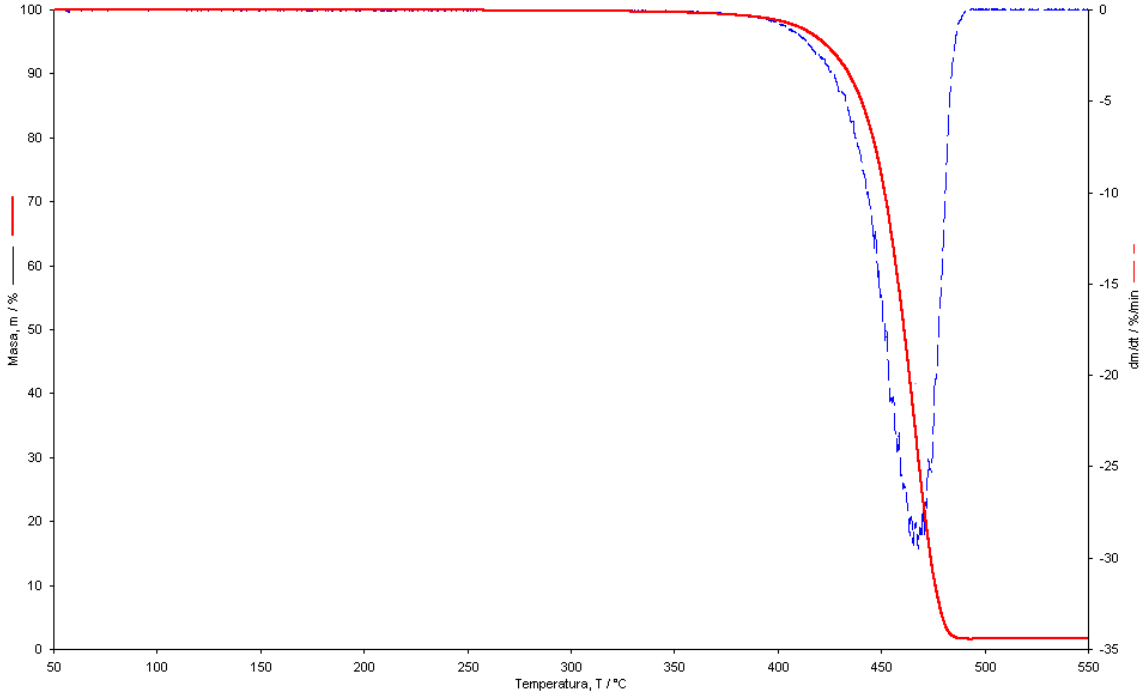
3.1.1. Dinamička termogravimetrija (dTGA)



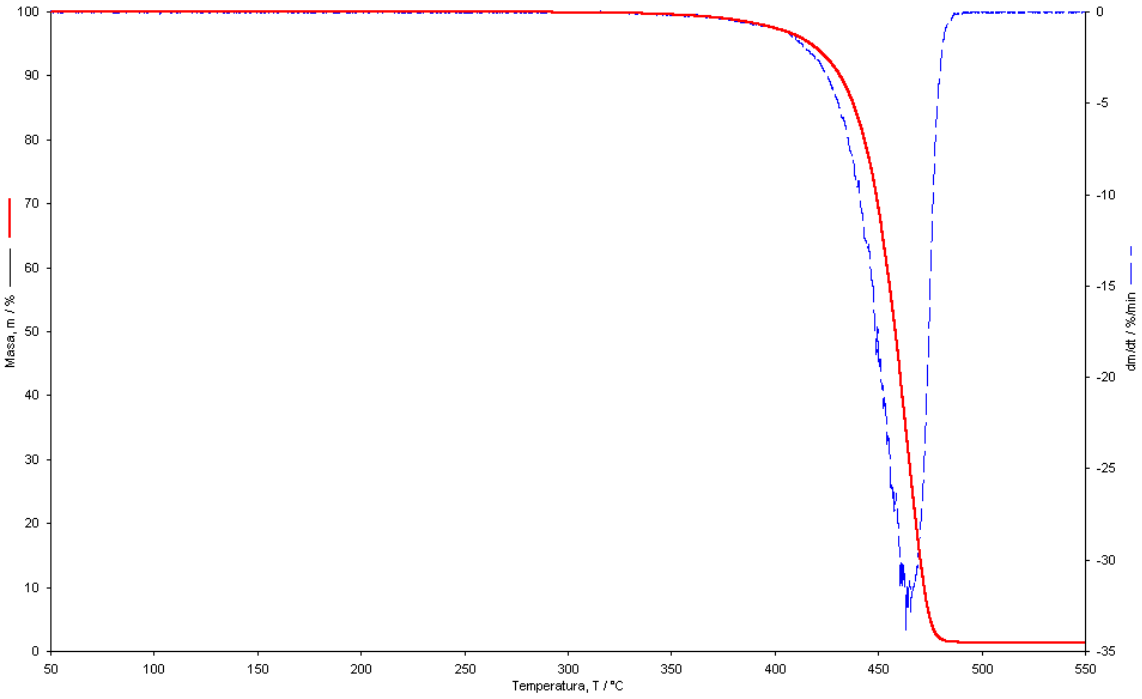
Slika 3.1. Dinamički termogram Uzorka 1



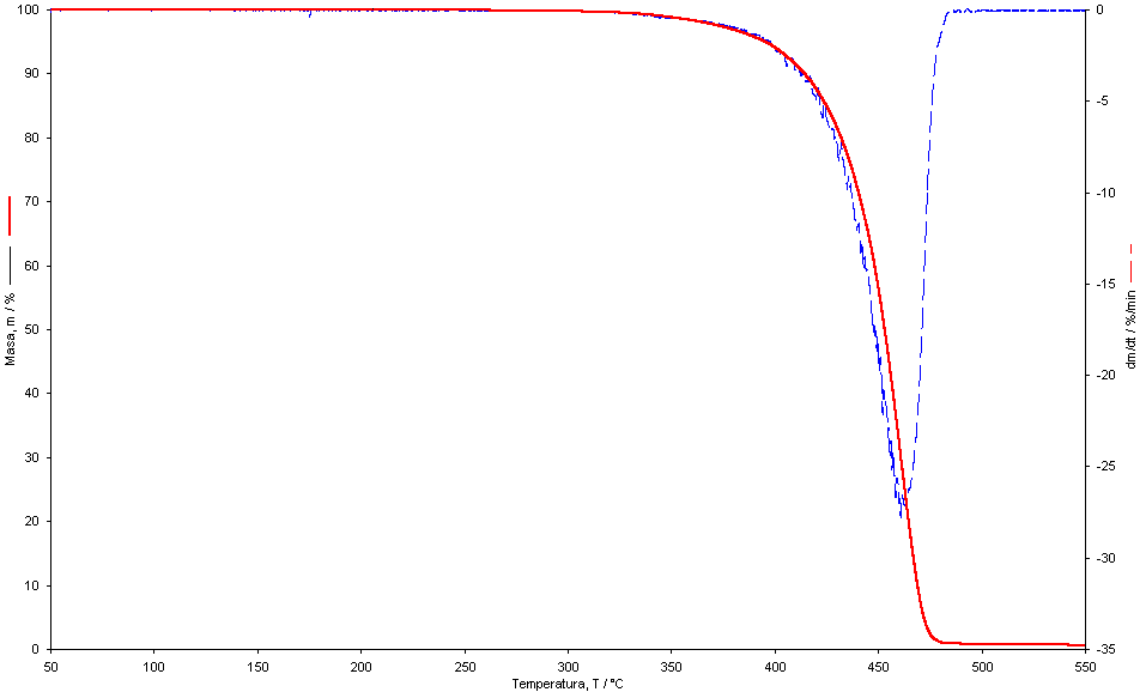
Slika 3.2. Dinamički termogram Uzorka 2



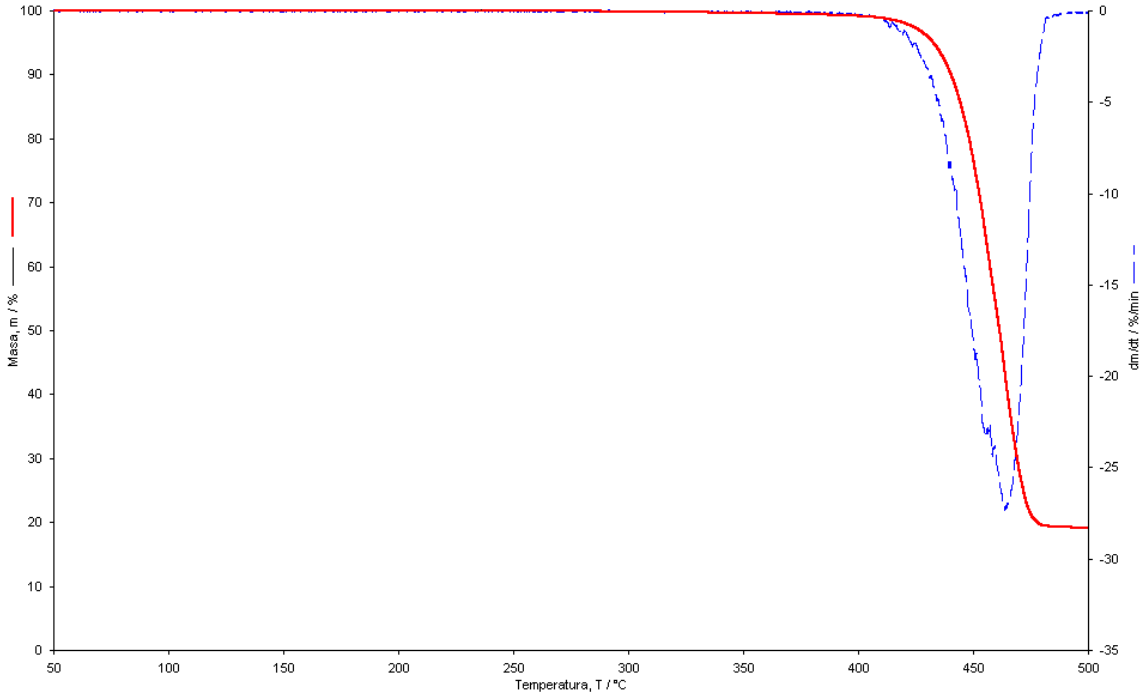
Slika 3.3. Dinamički termogram Uzorka 3



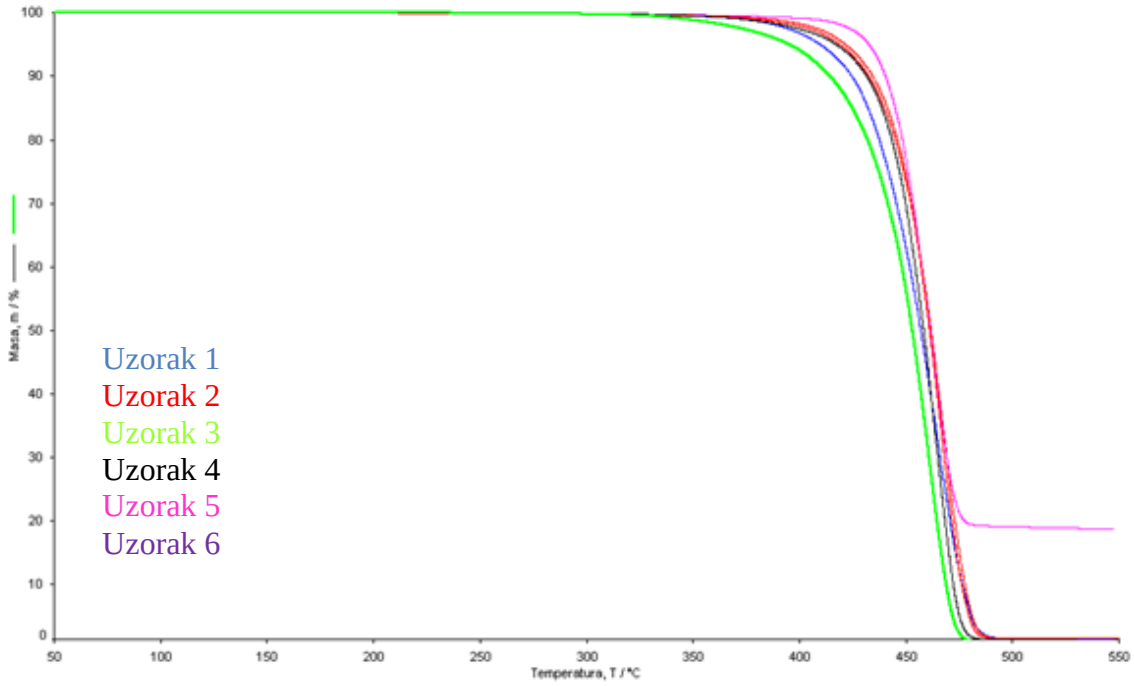
Slika 3.4. Dinamički termogram Uzorka 4



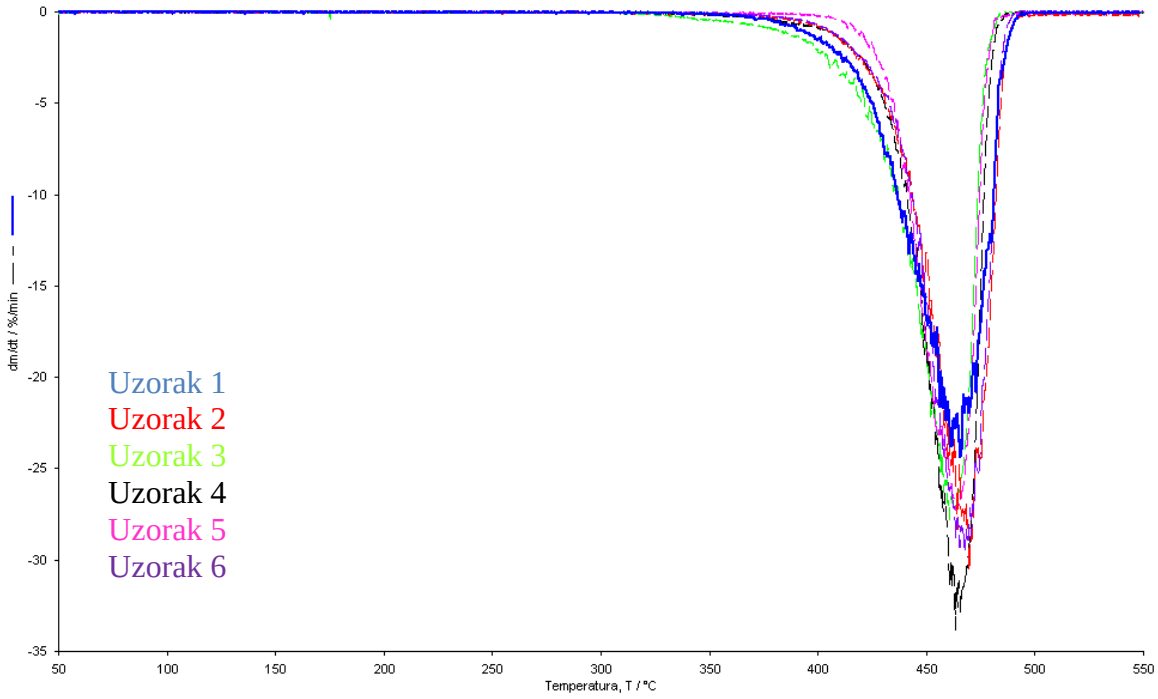
Slika 3.5. Dinamički termogram Uzorka 5



Slika 3.6. Dinamički termogram Uzorka 6



Slika 3.7. Dinamički termogrami svih uzoraka poliolefina (TG krivulje)



Slika 3.8. Prva derivacija termograma svih uzoraka poliolefina (DTG krivulje)

Tablica 3.1. Karakteristične vrijednosti toplinske razgradnje uzoraka poliolefina

Uzorak	T^o / °C	T_{max} / °C	$-R_{max}$ / % min^{-1}	m_f / %
Uzorak 1	431	467	24,4	1,4
Uzorak 2	444	470	30,6	0,7
Uzorak 3	441	469	29,5	1,7
Uzorak 4	440	464	33,8	1,3
Uzorak 5	436	461	27,8	0,6
Uzorak 6	444	464	27,3	18,8

Dinamički termogrami dobiveni ispitivanjem šest uzoraka poliolefinskih materijala potvrđuju, specifikacijom proizvođača, navedene količine anorganskih dodataka koji ostaju toplinski postojani u temperaturnom području mjerenja.

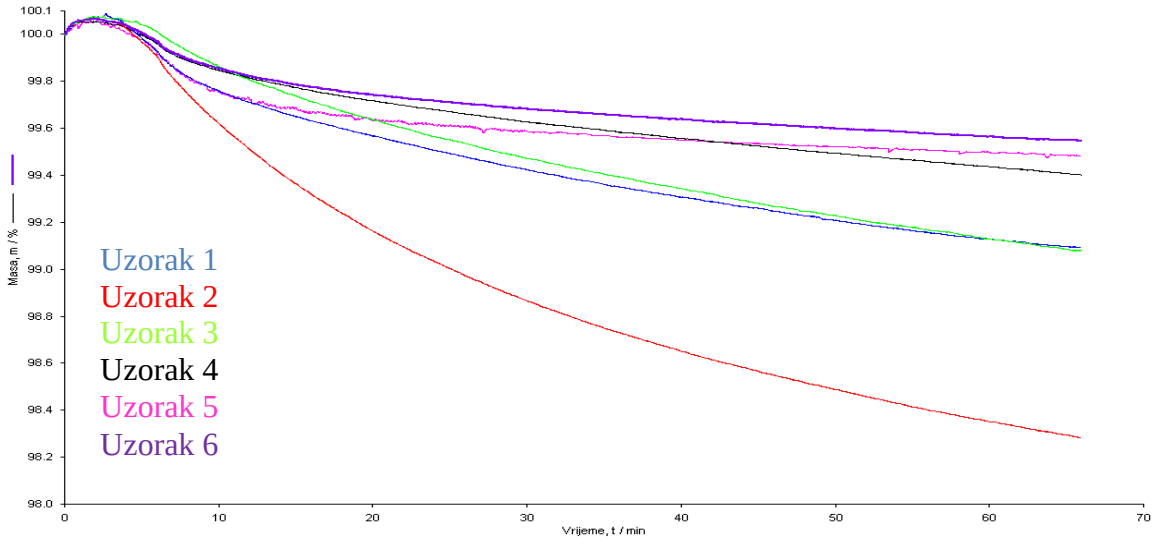
Kao što je vidljivo iz slike 3.7 te tablice 3.1 ostatna masa nakon završetka razgradnje, m_f, uzoraka materijala koji tvore adhezivni (Uzorak 1 i 2) i površinski sloj (Uzorak 3,4 i 5) manja je od 2 %, dok kod materijala koji tvori međusloj (Uzorak 6) iznosi 18,8 %.

Manifestirane ostatne mase direktan su indikator sadržaja anorganskog punila, u ovom slučaju talka, koji je najzastupljeniji u sastavu Uzorka 6. Anorgansko punilo povećava toplinsku i mehaničku postojanost polimernih materijala te istovremeno, kao jeftinija komponenta, stvara veću dodanu vrijednost istih. Rezultati pokazuju da samo uzorak 6 sadrži anorgansko punilo.

Iz pojedinačnih termograma kao i slike 3.7 i slike 3.8 te tablice 3.1 vidljivo je da početne temperature razgradnje, T^o, temperature pri najvećoj brzini razgradnje, T_{max} te maksimalne brzine razgradnje, R_{max}, ne pokazuju znatnija odstupanja među ispitanim uzorcima poliolefinskih materijala te svojim vrijednostima ukazuju na zadovoljavajuću toplinsku postojanost pri temperaturama preradbe koje dosežu 290 ^oC.

3.1.2. Izotermna termogravimetrija (iTGA)

Provedbom izotermne termogravimetrijske analize zadržavanjem ispitka 60 min pri temperaturi 290 ºC, što značajno prekoračuje vrijeme preradbe koekstrudiranjem korištenih materijala na aluminijski supstrat, dobivene su ostatne mase vidljive na slici 3.9 i tablici 3.2. Visoke ostatne mase upućuju na zadovoljavajuću toplinsku postojanost svih korištenih materijala pri ispitivanoj temepraturi u trajanju od 60 minuta.



Slika 3.9. Izotermni termogrami svih uzoraka poliolefina

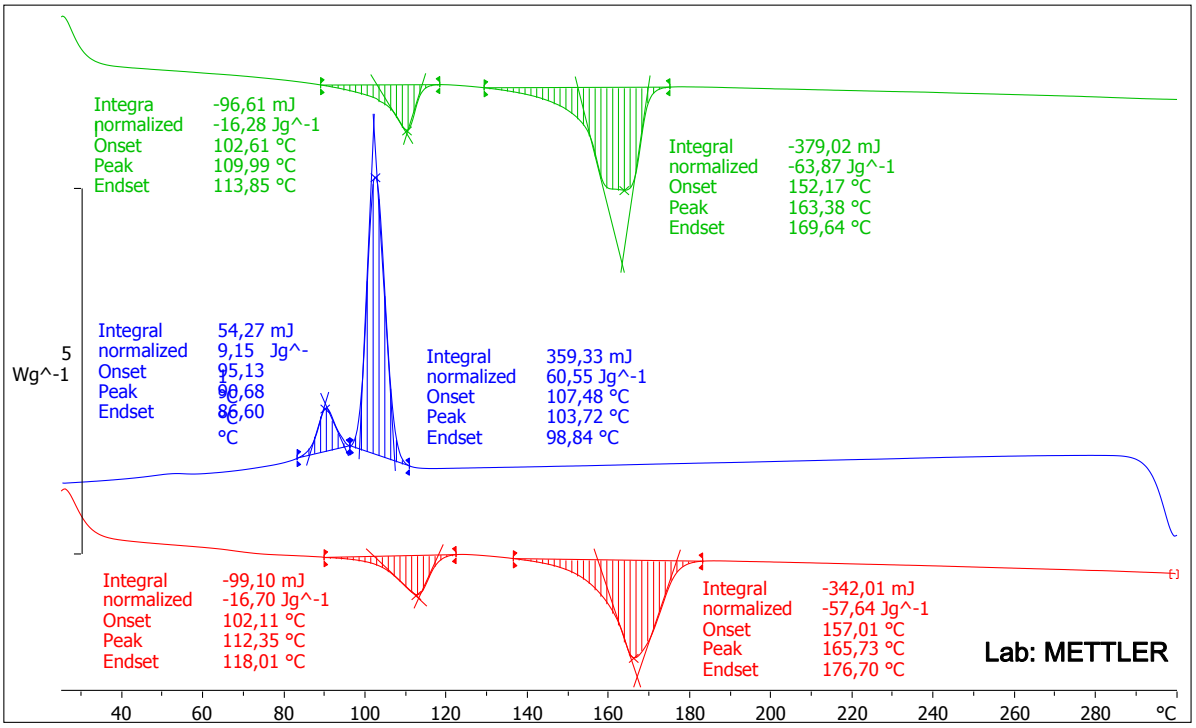
Tablica 3.2. Ostatne mase uzoraka poliolefina pri izotermnoj termogravimetriji

Uzorak	m_f /%
Uzorak 1	99,09
Uzorak 2	98,28
Uzorak 3	99,08
Uzorak 4	99,40
Uzorak 5	99,48
Uzorak 6	99,55

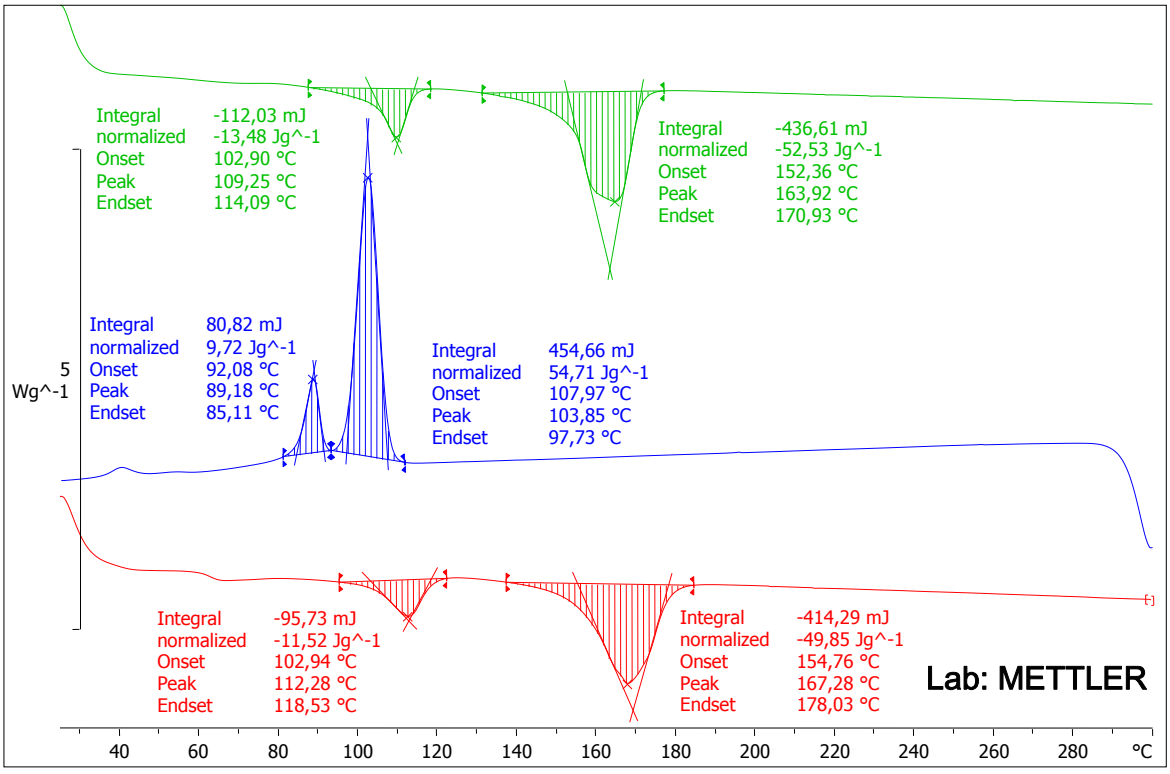
3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Na slikama 3.10-3.15 prikazane su DSC krivulje uzoraka šest poliolefinskih materijala, a u tablici 3.3 karakteristične vrijednosti njihovih toplinskih prijelaza. Slike 3.16-3.18 prikazuju površinu ispitivanog kompozita s defektima te ispitivane gelove snimljene USB polarizacijskim mikroskopom. S ovih uzoraka uzimani su ispitci za DSC analizu čiji su DSC termogrami prikazani na slikama 3.19-3.22.

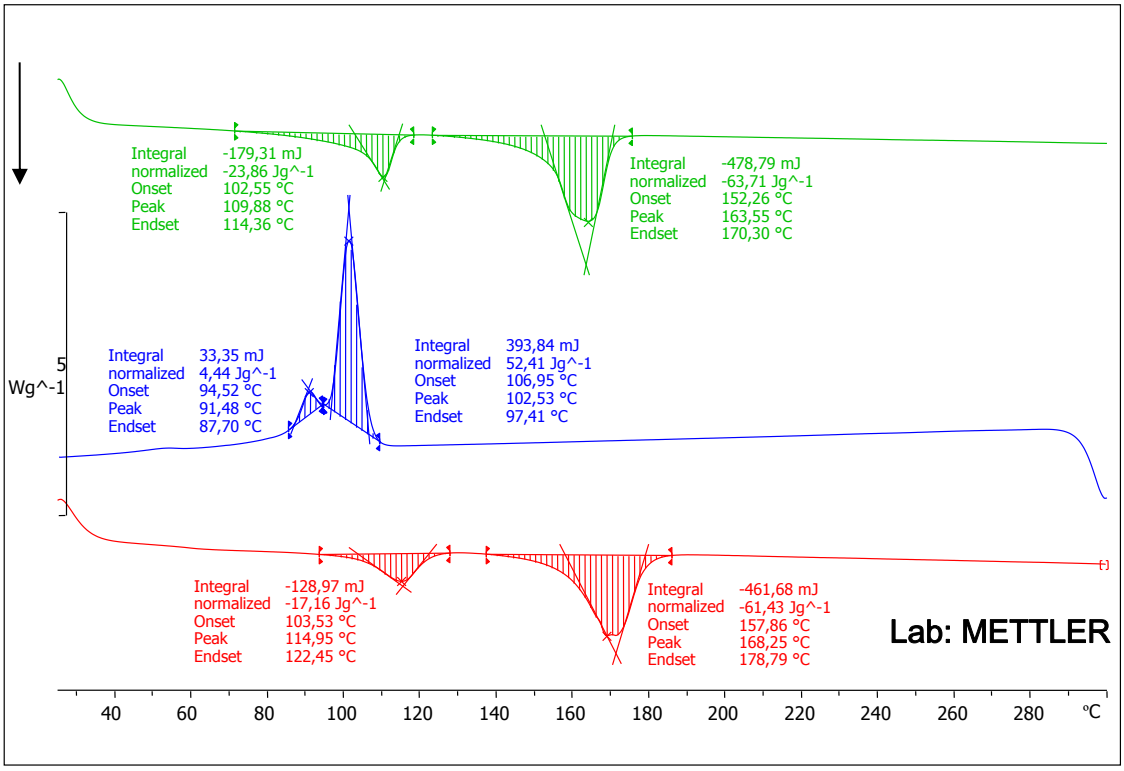
Na svim DSC termogramima, krivulja prvog zagrijavanja prikazana je crvenom bojom, krivulja hlađenja plavom, a krivulja drugog zagrijavanja zelenom bojom.



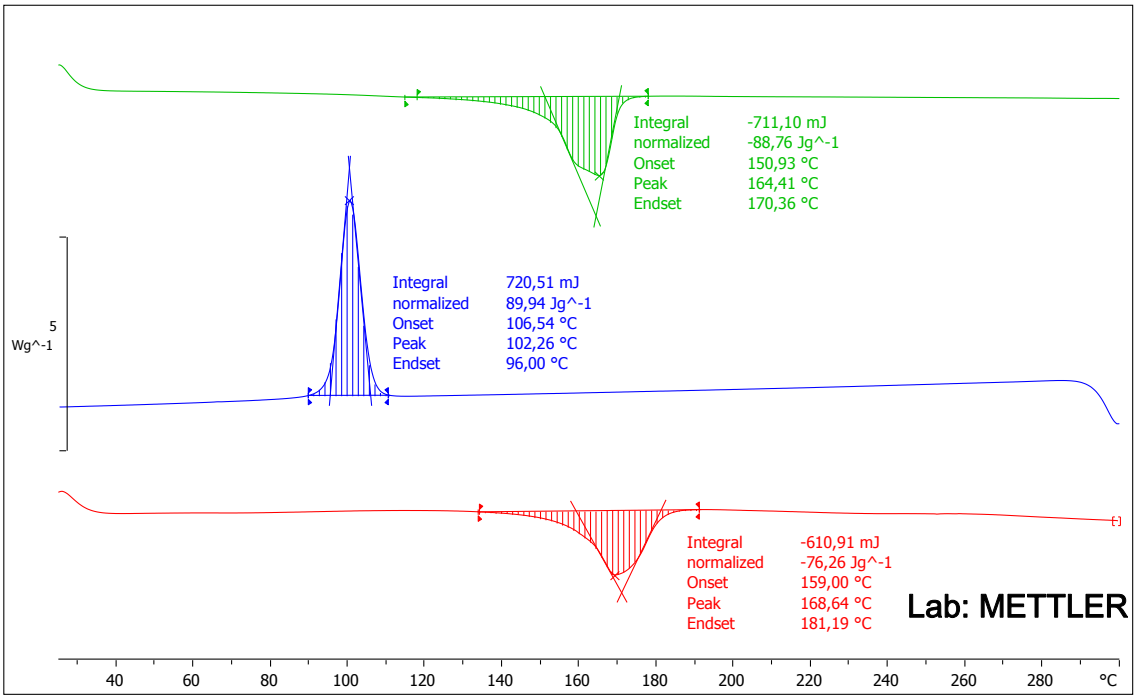
Slika 3.10. Diferencijalni termogram Uzorka 1



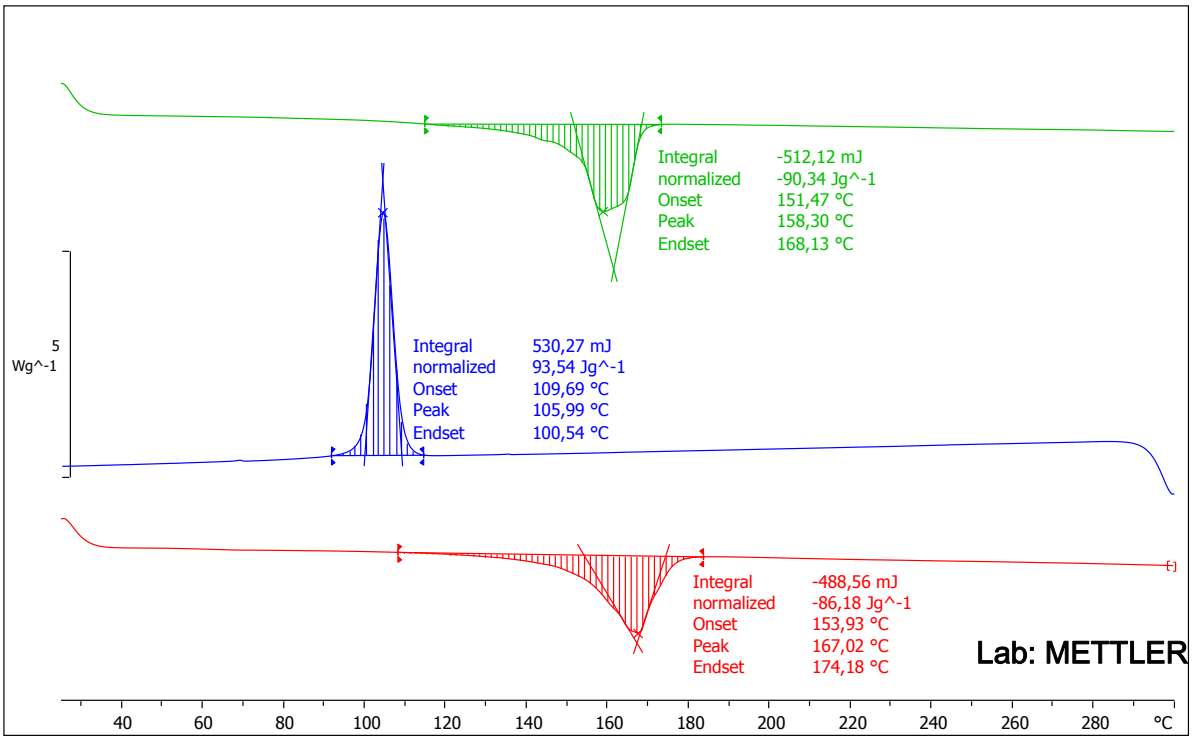
Slika 3.11. Diferencijalni termogram Uzorka 2



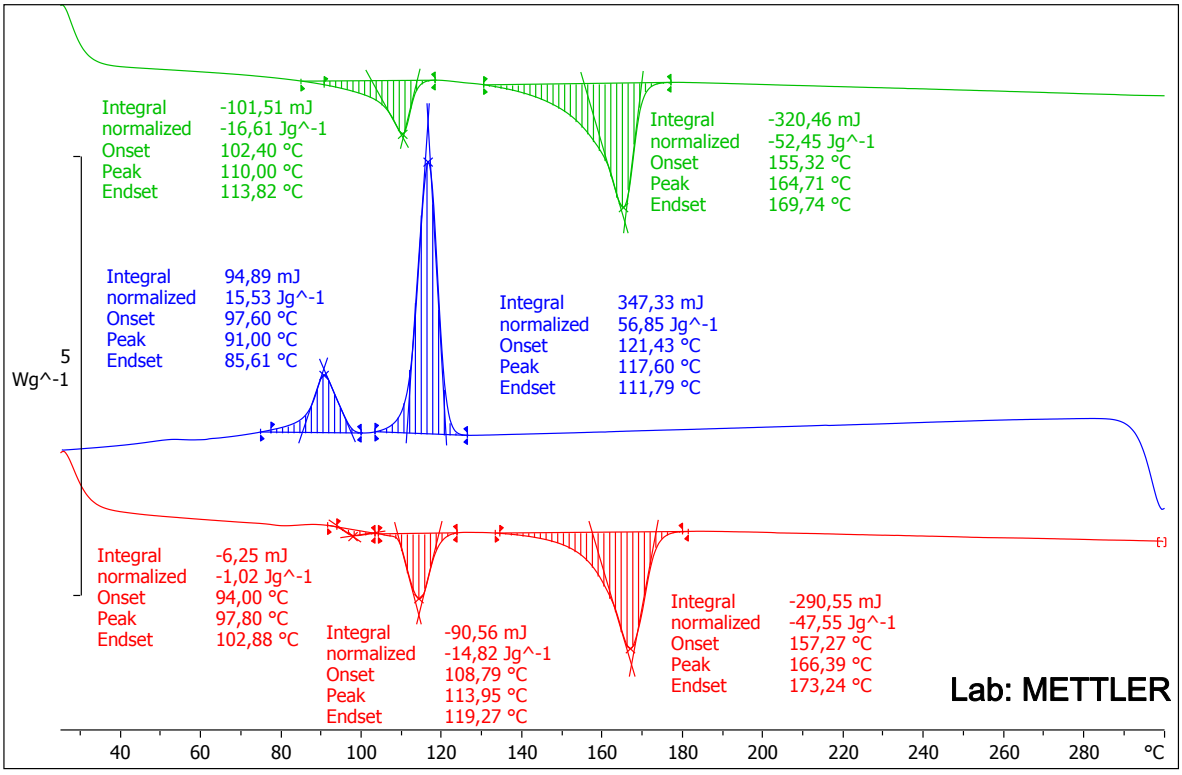
Slika 3.12. Diferencijalni termogram Uzorka 3



Slika 3.13. Diferencijalni termogram Uzorka 4



Slika 3.14. Diferencijalni termogram Uzorka 5



Slika 3.15. Diferencijalni termogram Uzorka 6

Tablica 3.3. Karakteristične vrijednosti toplinskih prijelaza na DSC krivulji

Uzorak	Egzoterma 1		Egzoterma 2	
	$T_{m,t}$ / °C	ΔH_t/ Jg^{-1}	$T_{m,t}$ / °C	ΔH_t/ Jg^{-1}
Uzorak 1	110	16,3	163	63,9
Uzorak 2	109	13,5	164	52,5
Uzorak 3	110	23,9	164	63,7
Uzorak 4	/	/	164	88,8
Uzorak 5	/	/	158	90,3
Uzorak 6	110	16,6	165	52,5

Prema temperaturama egzotermnih prijelaza prikazanima u tablici 3.3 koje odgovaraju taljenju polimernih komponenti poliolefinskih materijala vidljivo je, usporedbom s literaturnim podacima o temperaturi taljenja homopolimera[19], da prvi prijelaz odgovara taljenju polietilena ($T_{m,t}$ (PE-LD) = 105-115 °C) dok drugi prijelaz predstavlja taljenje PP ($T_{m,t}$ = 160-165 °C) uz približne vrijednosti. Prema tome, Uzorak 4 i Uzorak 5 su homopolimeri PP, dok su ostali uzorci smjese PP modificiranog s PE-LD. Isto je uočeno provedbom FTIR spektroskopske analize.

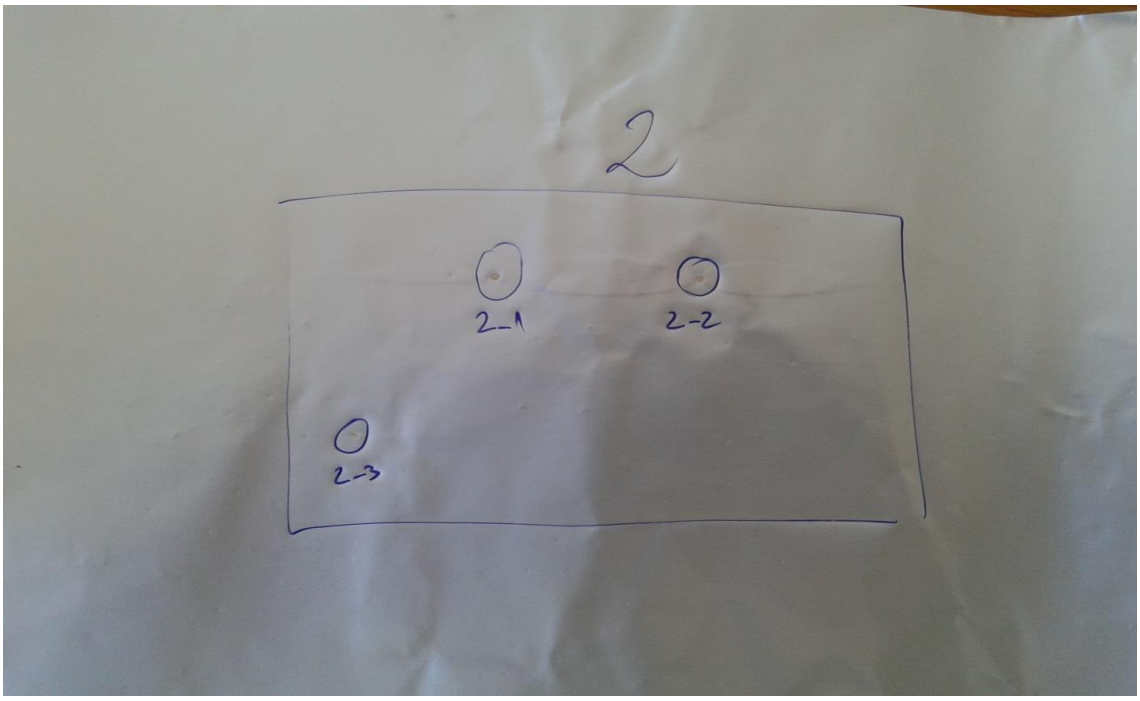
Kako su jedino Uzorak 4 i Uzorak 5 potvrđeni kao homopolimerni materijali moguće je izračunati udio kristalne faze, X_c, prema izrazu (1).

$$X_c = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0} \cdot 100 \qquad (1)$$

ΔH_0 (PP) = 207 Jg^{-1}

Ovako određen udio kristalne faze iznosi 42,9% za Uzorak 4 te 43,6 % za Uzorak 5.

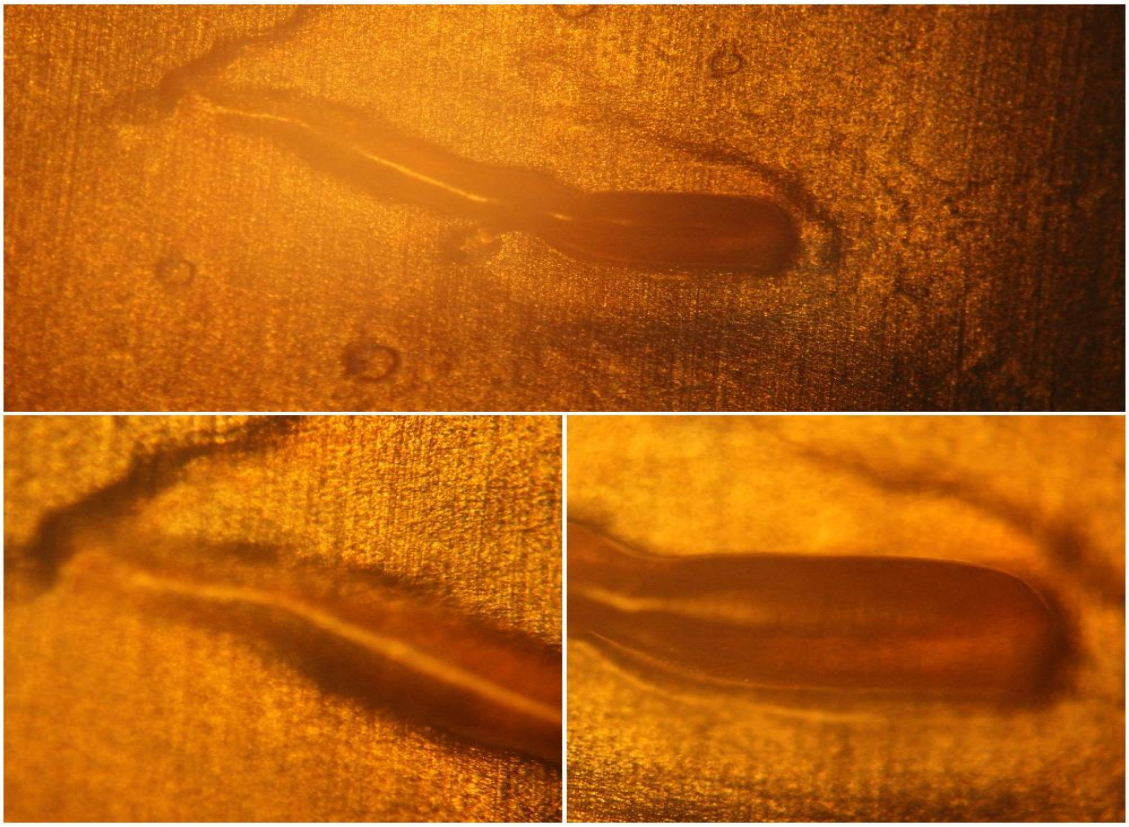
DSC-om je analizirana i gotova višeslojna ambalaža na kojoj je došlo do stvaranja gela (slika 3.16). Analizirano je područje unutar i van defekta, područje oko nastalog gela te sam gel prikazan na slikama 3.17 i 3.18.



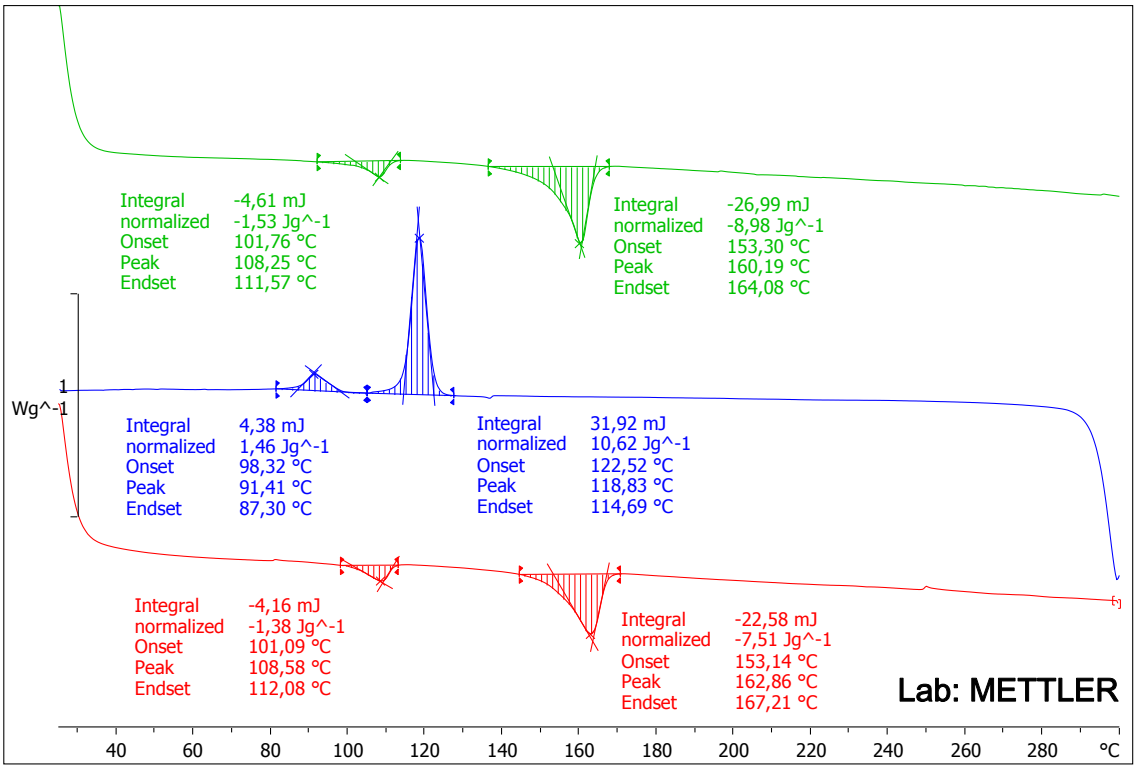
Slika 3.16. Prikaz površine ispitivanog kompozita s prisutnim defektima



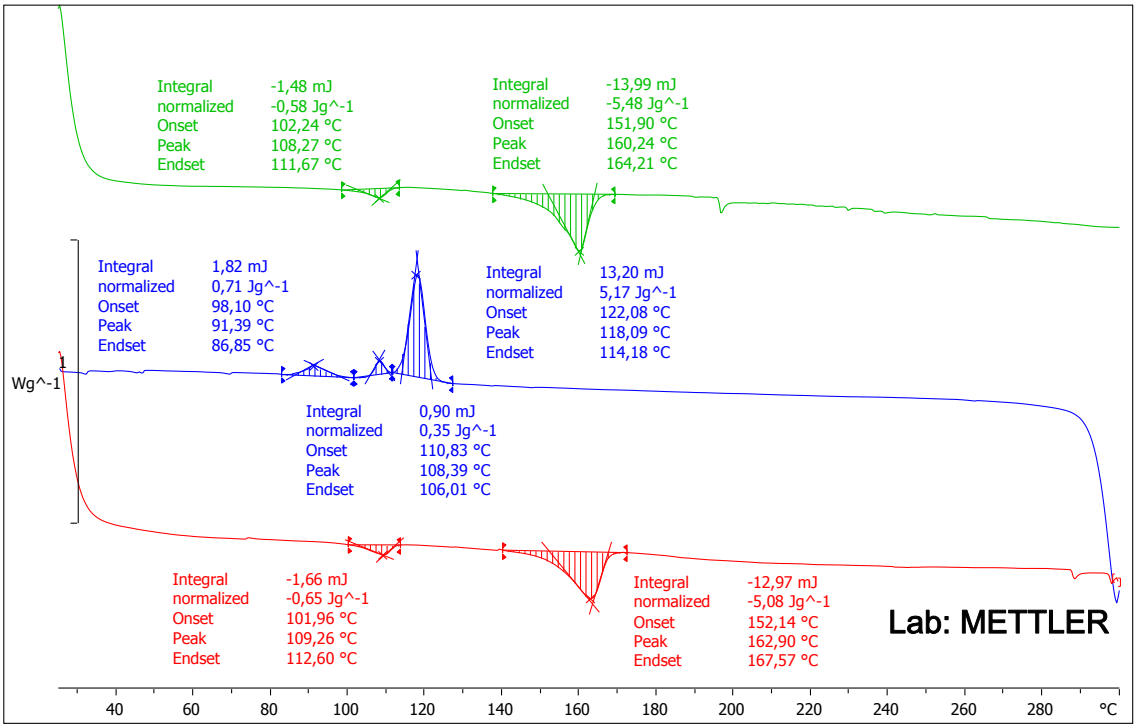
Slika 3.17. Prikaz ispitivanih gelova s površine kompozitnog materijala snimljen USB mikroskopom



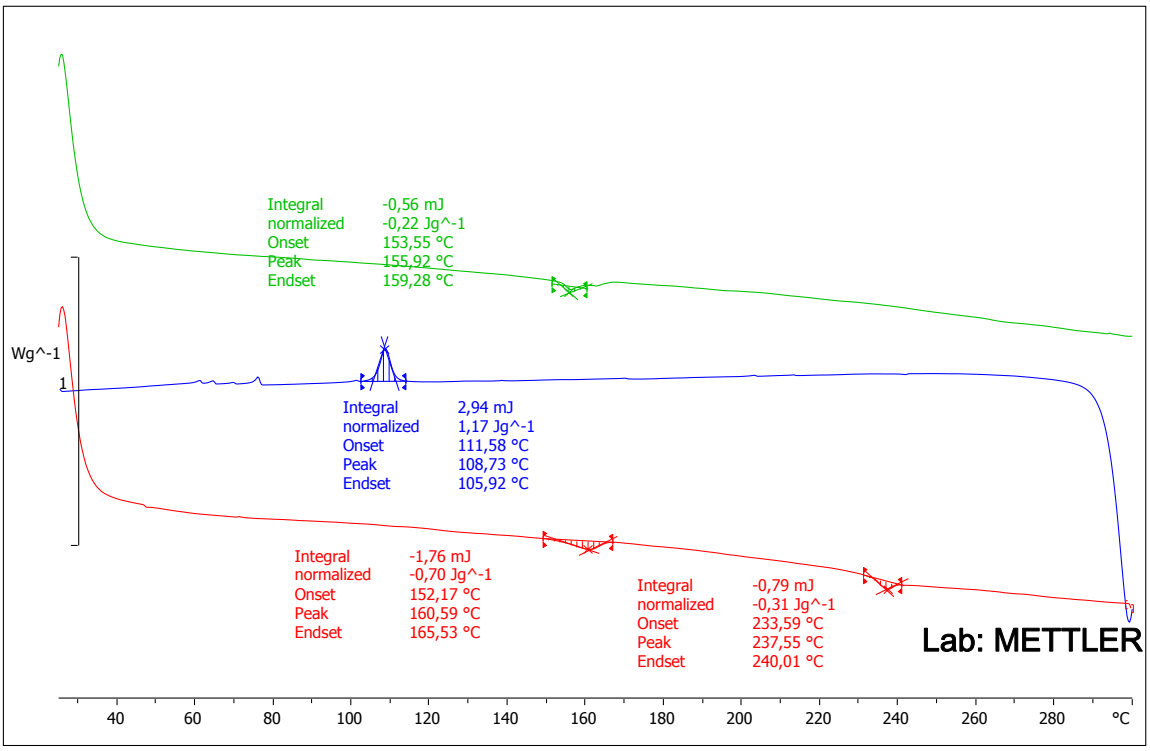
Slika 3.18. Uvećani prikaz gela snimljen polarizacijskim mikroskopom



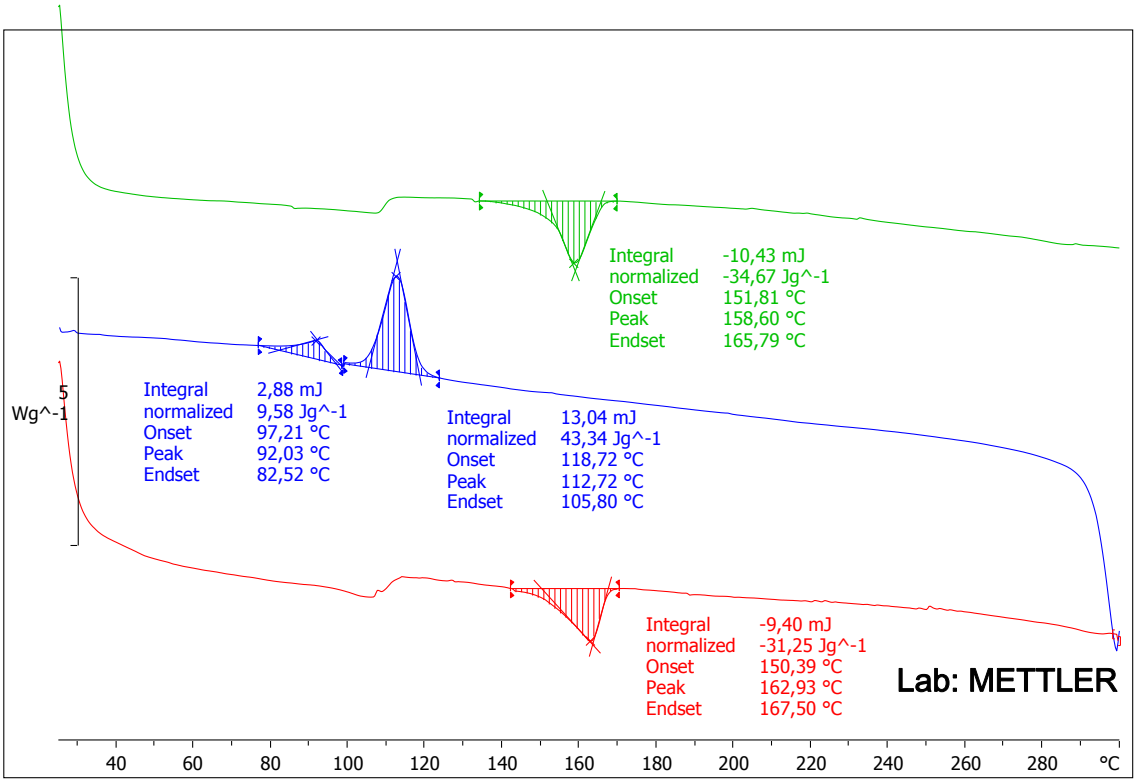
Slika 3.19. Diferencijalni termogram kompozita izvan defekta



Slika 3.20. Diferencijalni termogram kompozita oko defekta



Slika 3.21. Diferencijalni termogram uzorka kompozita unutar defekta



Slika 3.22. Diferencijalni termogram gela

Diferencijalni termogram kompozita izvan defekta sa slike 3.19 pokazuje toplinske prijelaze koji odgovaraju taljenju PE-LD (109 ^{o}C) i PP (160 ^{o}C), što upućuje da je površinski sloj Uzorak 3, s obzirom da Uzorak 4 i Uzorak 5 ne sadrže PE-LD.

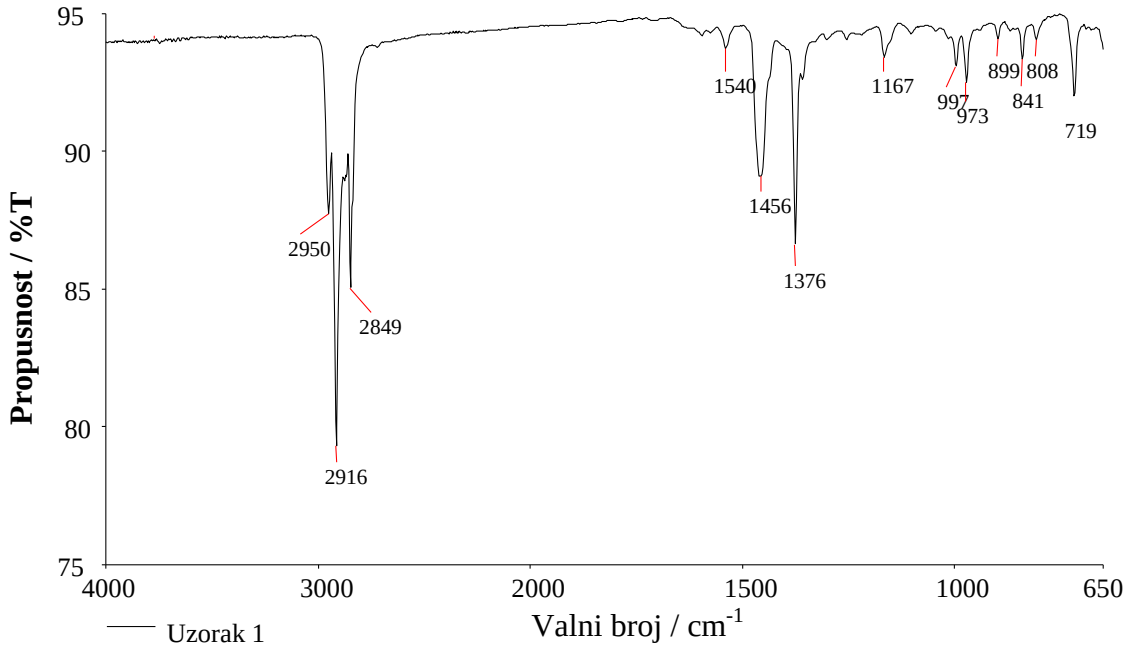
Diferencijalni termogram gela na slici 3.22 pokazuje da je gel reverzibilno taljiv te da se tali pri 163 ^{o}C u prvom zagrijavanju te pri 159 ^{o}C u drugom zagrijavanju. Pojava ukazuje da nije umreženog tipa već izrazito isprepleteni polimerni materijal koji je nedispergiran.

3.3. Spektroskopska analiza

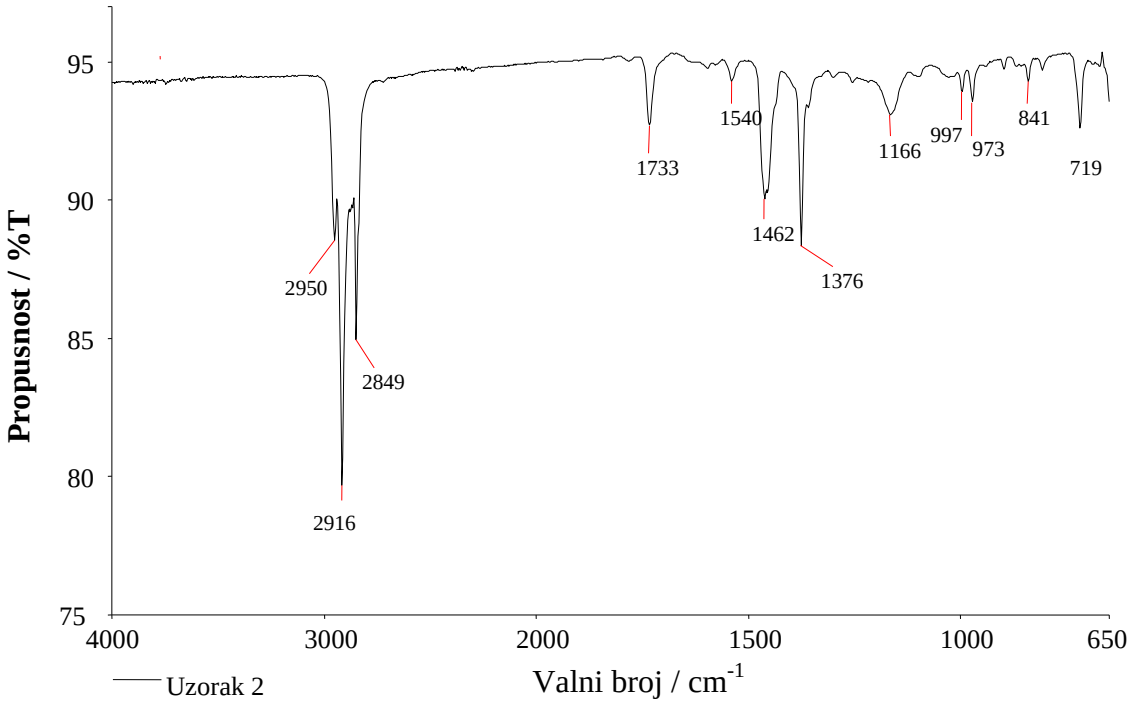
Na slikama 3.23-3.28 prikazani su FTIR spektrogrami analiziranih uzoraka, a na slici 3.29 zajednička slika svih FTIR spektrograma analiziranih uzoraka.

3.3.1. Infracrvena spektroskopija (FTIR)

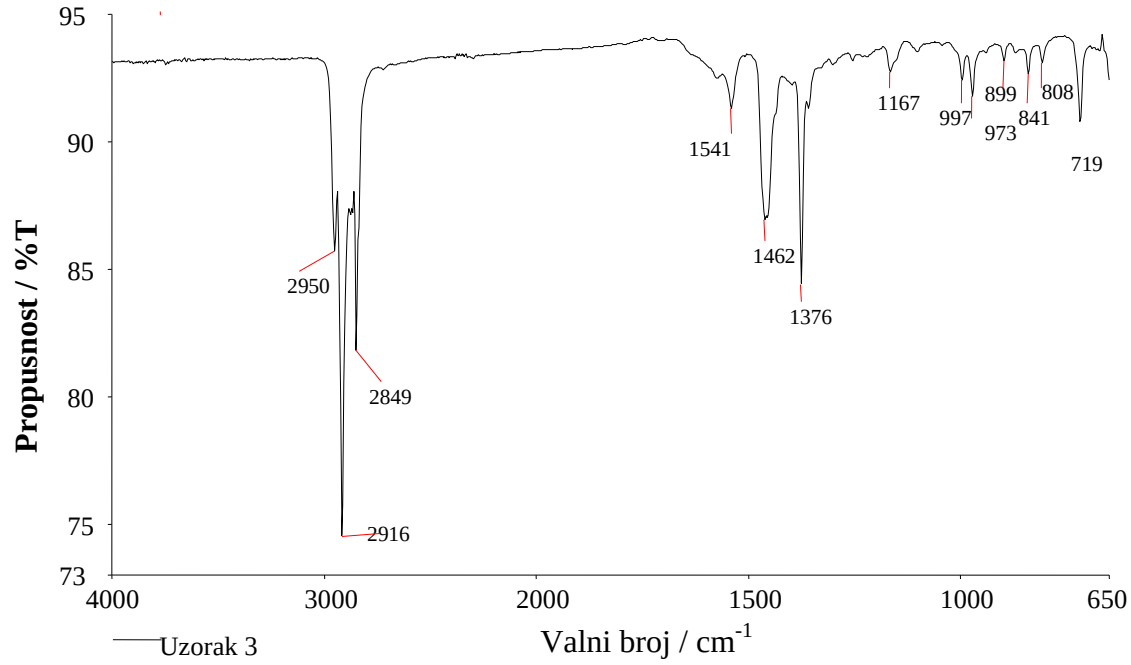
Osnovna svrha provedbe FTIR spektroskopijske analize bila je potvrda polimernog dijela sastava polimernih materijala datih od strane proizvođača kao i njihove međusobne razlike te, usporedbom s spektrogramima izvornih materijala, detekcija apsorpcijskih vrpci koje upućuju na termooksidacijsku razgradnju unutar defekta i gela kao i njihov izostanak van defekta.



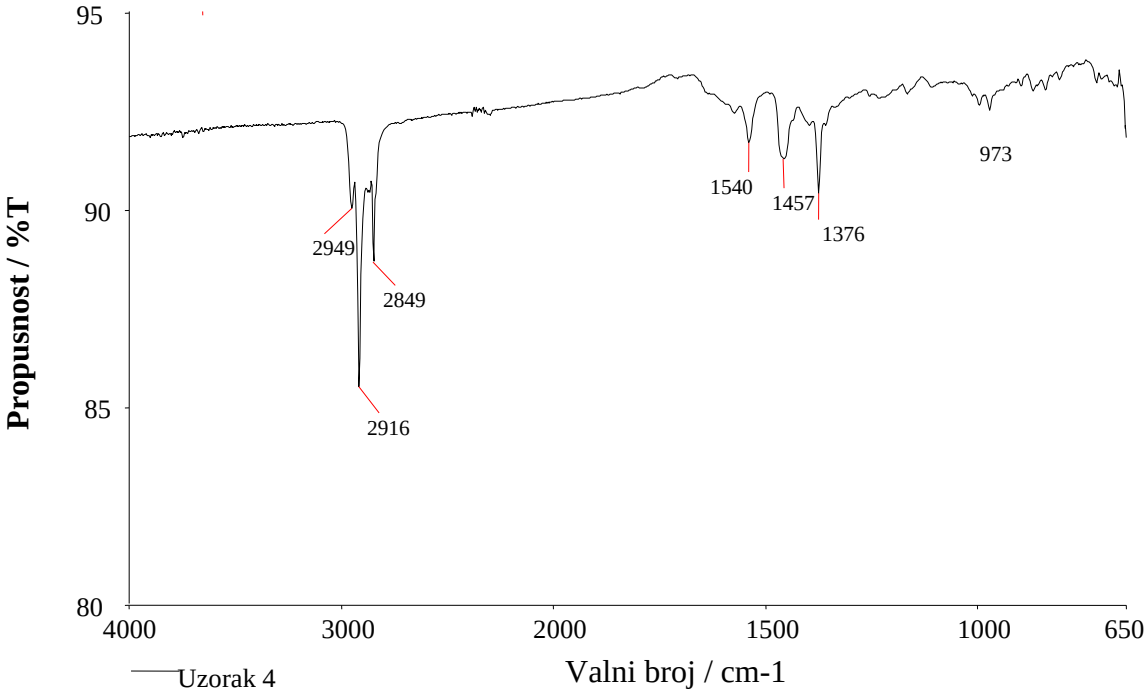
Slika 3.23. FTIR spektrogram Uzorka 1



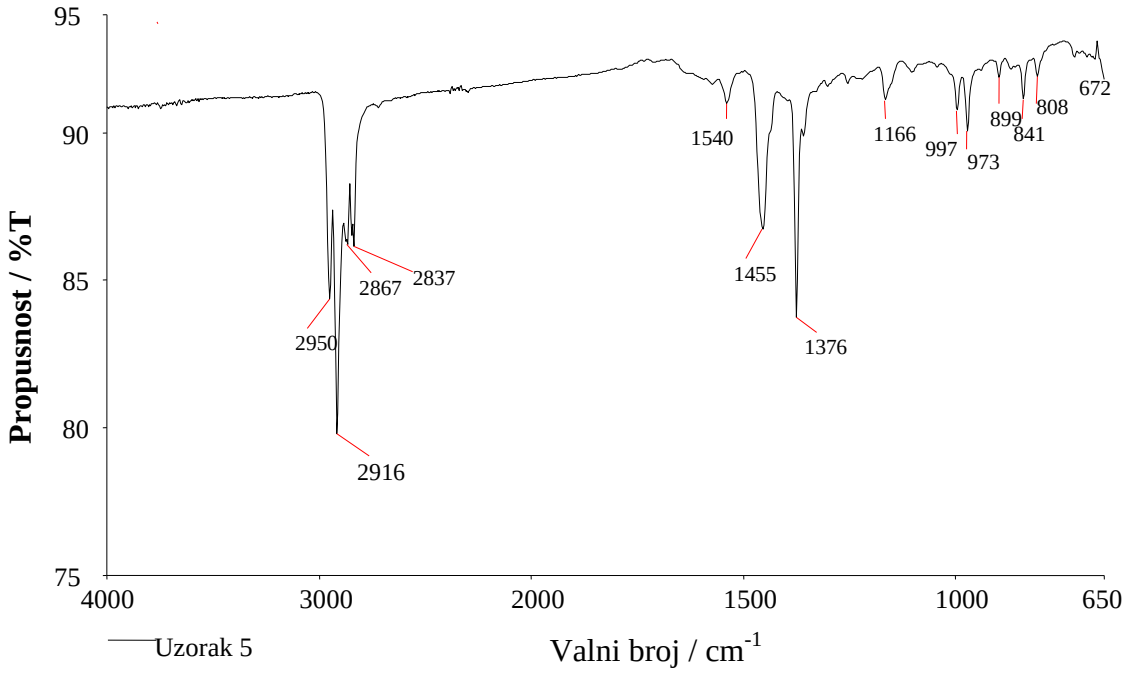
Slika 3.24. FTIR spektrogram Uzorka 2



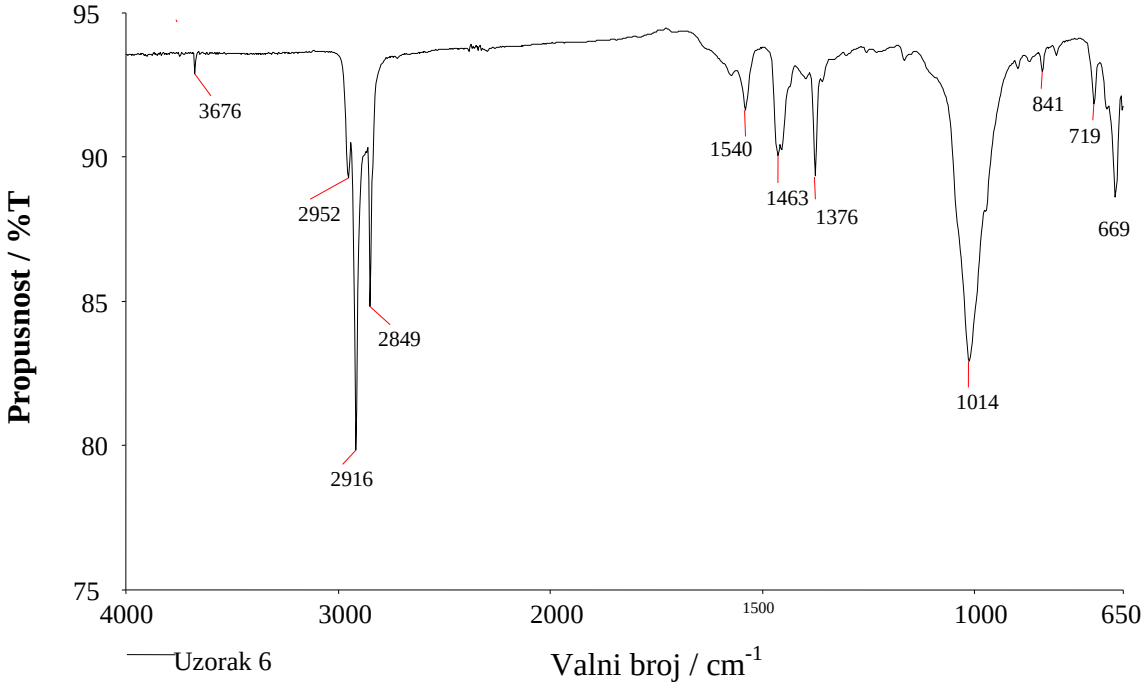
Slika 3.25. FTIR spektrogram Uzorka 3



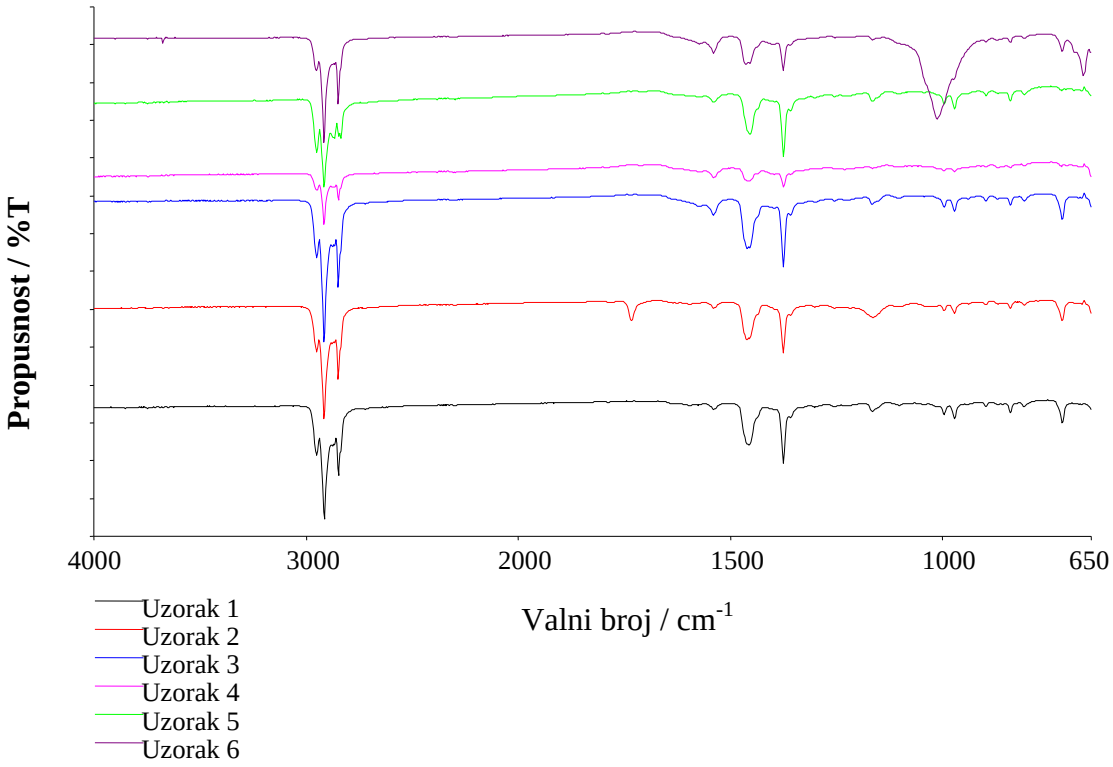
Slika 3.26. FTIR spektrogram Uzorka 4



Slika 3.27. FTIR spektrogram Uzorka 5



Slika 3.28. FTIR spektrogram Uzorka 6



Slika 3.29. FTIR spektrogrami svih uzoraka poliolefinskih materijala

U tablici 3.4 navedene su karakteristične vrpce s pripadajućim vrstama vibracija koje odgovaraju apsorbirajućim skupinama poliolefina, a uočene su na spektrogramima svih šest uzoraka polimernih materijala (slike 3.23 – 3.28) te potvrđuju sastav dobiven od strane proizvođača. Kod svih uzoraka potvrđen je PP kao matrica polimernog materijala.

Tablica 3.4. Zajedničke apsorbirajuće skupine, vrste vibracija i pripadajući valni brojevi uočeni na spektrogramima poliolefinaskih materijala

Valni broj/ cm^{-1}	**Apsorbirajuća skupina i vrsta vibracije**
2950	CH istezanje (PP)
2916	CH_2 asimetrično istezanje (PE i PP)
2849	CH_2 simetrično istezanje (PE i PP)
1455-1463	CH_2 simetrično savijanje (PE i PP)
1376	CH_3 simetrična deformacija (PP)
1167, 997, 973	Vrpce karakteristične za izotaktični PP
719	CH_2 ljuljanje (PE)

Vrpca na 1376 cm^{-1} koja pripada CH_3 simetričnoj deformaciji svojstvena za PP te vrpca na 719 cm^{-1} koja odgovara CH_2 ljuljanju svojstvena za PE uzete su kao indikatorske vrpce prisutstva obaju polimera unutar materijala. Intenzitet vrpci na 1455-1463 cm^{-1} koje odgovaraju CH_2 simetričnom savijanju svojstvenim za PP i PE u odnosu na vrpcu pri 1376 cm^{-1} svojstvene isključivo za PP uzet je kao pokazatelj udjela PE u polimernom materijalu.

Usporedbom spektrograma svih materijala na slikama 3.23-3.28 sa slikom 3.29 uočljivo je nekoliko razlika. Kod Uzorka 6 vidljive su vrpce pri 3676 cm^{-1} i 1014 cm^{-1} koje odgovaraju O-H odnosno Si-O deformacijama te potvrđuju prisutnost anorganskog punila (najvjerojatnije talka) kao što je dokazano dinamičkom termogravimetrijskom analizom istog materijala na slici 3.6. Vrpca na 1733 cm^{-1} uočena jedino kod Uzorka 2 odgovara karbonilnoj skupini koja potječe od anhidrida maleinske kiselina kao dodatka dok kod Uzorka 1 s istim dodatkom, navedena vrpca nije uočena. Međutim, kako je udio anhidrida maleinske kiseline kao dodatka vrlo malen, upitna je detektabilnost

njegove karbonilne skupine, što uz izostanak navedene vrpce kod Uzorka 1, upućuje na mogućnost kontaminiranosti Uzorka 2 razgradnim produktima.

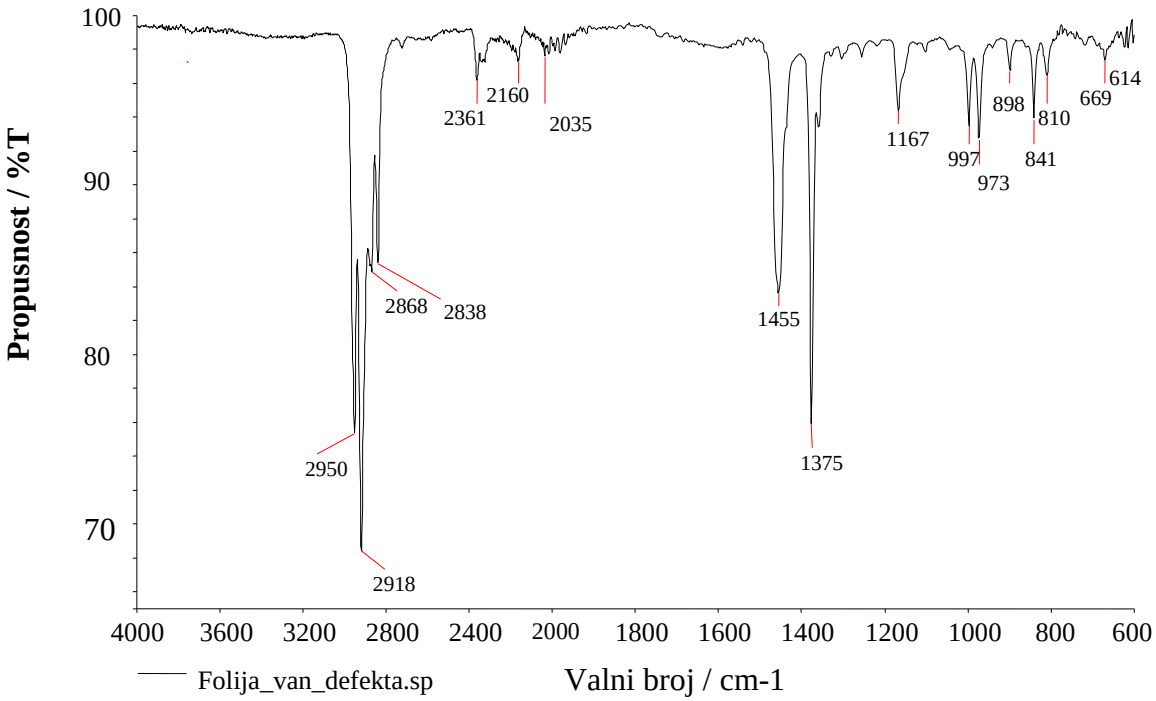
Odsutstvo vrpce na 719 cm^{-1} kod Uzorka 4 i Uzorka 5 te prisutnost vrpci na 2867 cm^{-1} i 2837 cm^{-1} karakterističnih za asimetrično odnosno simetrično istezanje CH skupine PP sugeriraju da su Uzorak 4 i Uzorak 5 isti homopolimerni PP materijali. Prisutstvo vrpce na 719 cm^{-1} kod Uzorka 6 ukazuje na prisutnost PE-LD-a u sastavu materijala, što nije naznačeno od strane dobavljača. Identično je potvrđeno DSC analizom.

Kod FTIR spektrograma kompozita izvan defekta prikazanog na slici 3.30 vidljive su vrpce karakteristične za poliolefine date u tablici 3.4 kao i vrpca na 1375 cm^{-1} svojstven isključivo za PP te izostanak vrpce na 719 cm^{-1} svojstvene isključivo za PE-LD. Navedeno isključuje prisutstvo Uzorka 3 koji je mješavina PP-a i PE-LD-a. Na spektrogramu su izostale vrpce koje upućuju na prisutstvo talka iz Uzorka 6, tako da se radi ili o Uzorku 4 ili Uzorku 5. Usporedba FTIR spektrograma poliolefinskih uzoraka s kompozitom izvan defekta prikazana je na slici 3.31 i potvrđuje navedeni zaključak. Nepodudaranje s rezultatima DSC analize izvan defekta je rezultat prirode analitičkih tehnika. Naime, FTIR tehnika snima samo površinu uzorka, dok su DSC tehnikom snimljeni svi slojevi kompozita. Stoga je na DSC termogramima vidljiv i PE-LD koji se nalazi u unutarnjim slojevima kompozita.

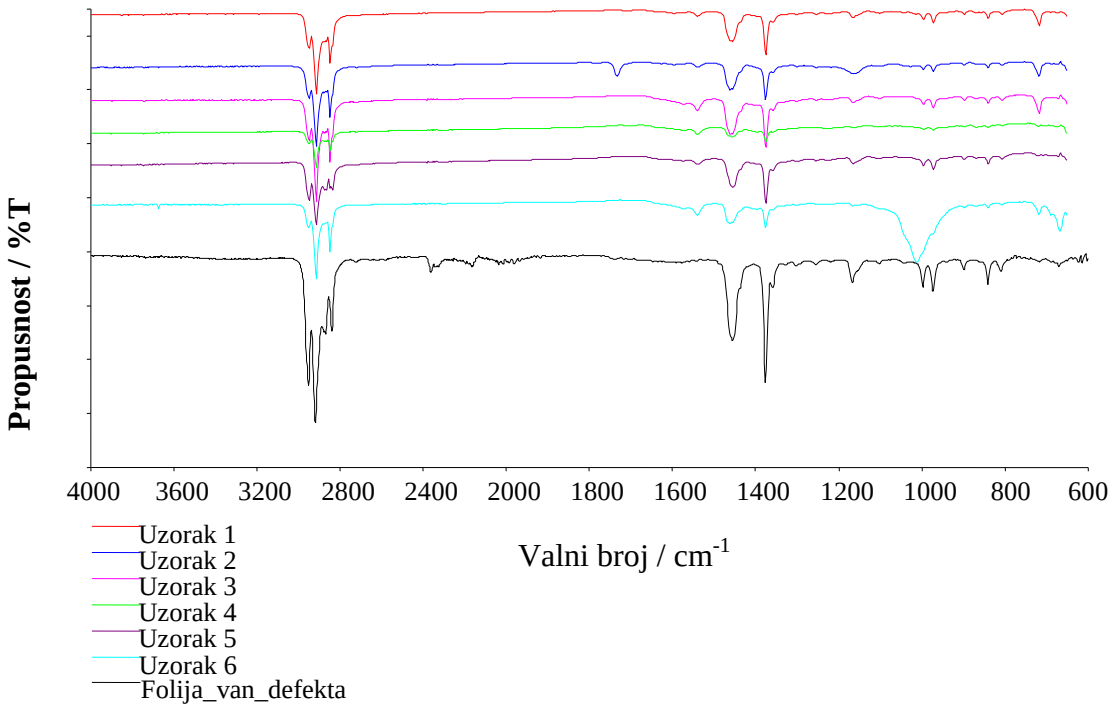
FTIR spektrogram kompozita unutar defekta prikazan na slici 3.32 pokazuje iste FTIR karakteristike kao i onaj van defekta što ukazuje da se radi o sloju izrađenom od Uzorka 4 ili Uzorka 5. Usporedba FTIR spektrograma poliolefinskih uzoraka s kompozitom unutar defekta prikazana je na slici 3.33 i potvrđuje navedeni zaključak.

FTIR spektrogram gornje strane gela na slici 3.34 te donje strane gela prikazan na slici 3.36 pokazuju vrpce na 3765 cm^{-1} i 1013 cm^{-1} koje odgovaraju talku kao punilu unutar Uzorka 6. Također su prisutne vrpce karakteristične za poliolefine date u tablici 4.3 kao i vrpca na 1376 cm^{-1} svojstvena za PP, odnosno vrpca na 719 cm^{-1} svojstvena za PE. Prisutne vrpce istovjetne su onima nađenim na spektrogramu Uzorka 6 sa slike 3.28. Rezultati ukazuju da je Uzorak 6 najizgledniji uzročnik stvaranja gela, s obzirom da se FTIR spektrogrami gela podudaraju s onima Uzorka 6. Usporedbe FTIR spektrograma poliolefinskih uzoraka s gornjom stranom gela i donjom stranom gela prikazane su na slikama 3.35 i 3.37 i potvrđuje navedeni zaključak da je Uzorak 6 najizgledniji uzročnik stvaranja gela.

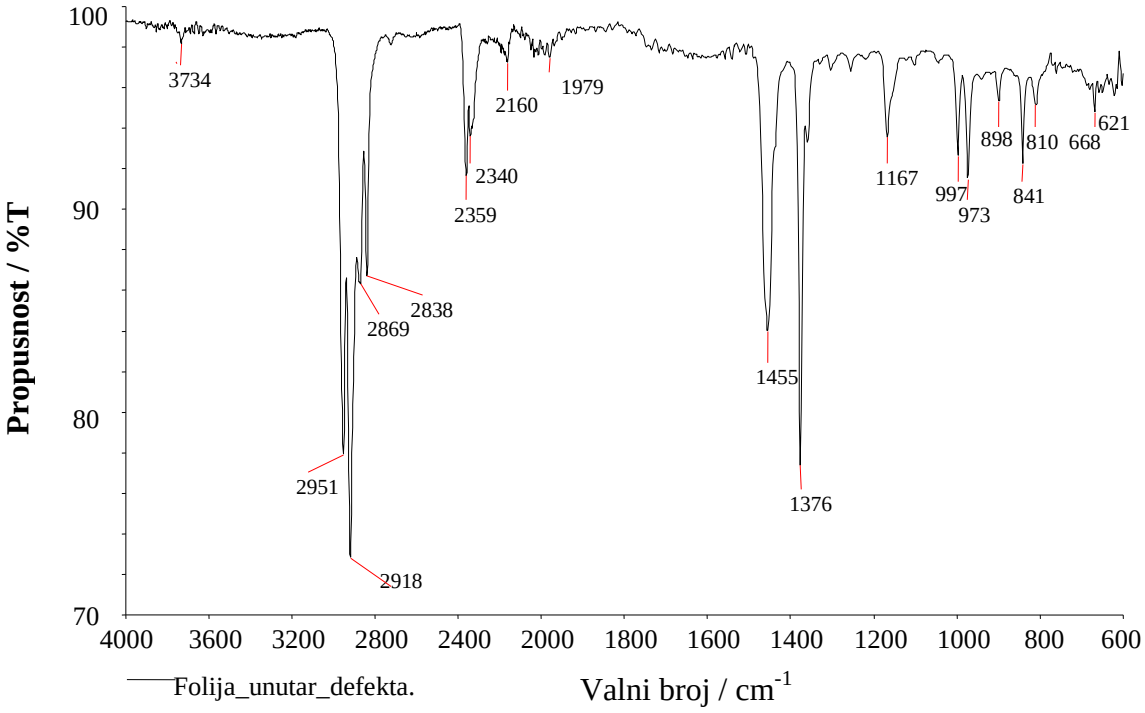
Vrpce u području 1980 cm^{-1} do 2360 cm^{-1} posljedica su prisutstva CO_2 u zraku.



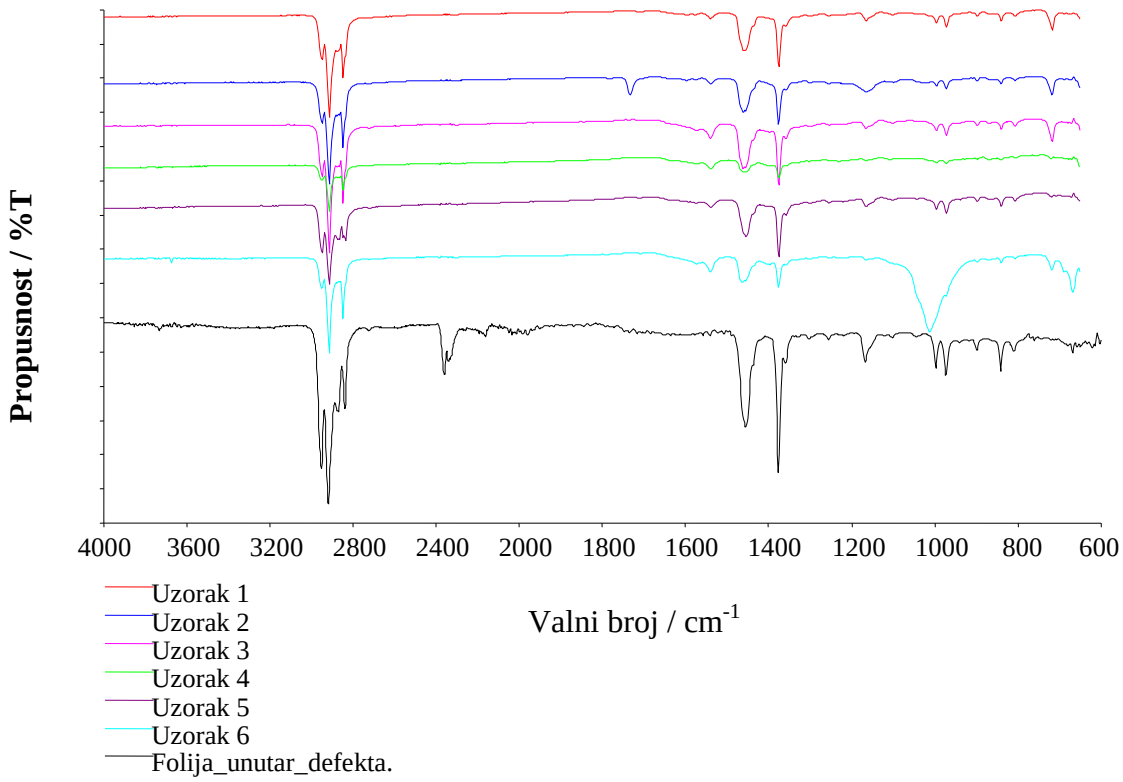
Slika 3.30.FTIR spektrogram kompozita izvan defekta



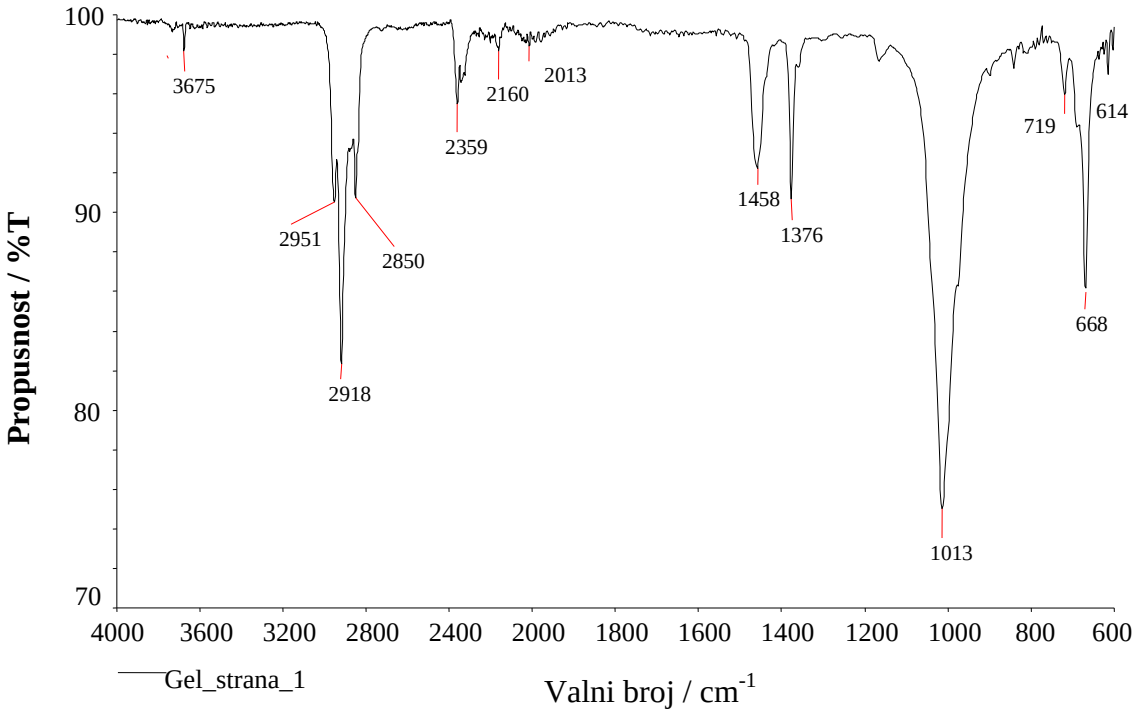
Slika 3.31. Usporedba FTIR spektrograma kompozita izvan defekta s uzorcima poliolefinskih materijala



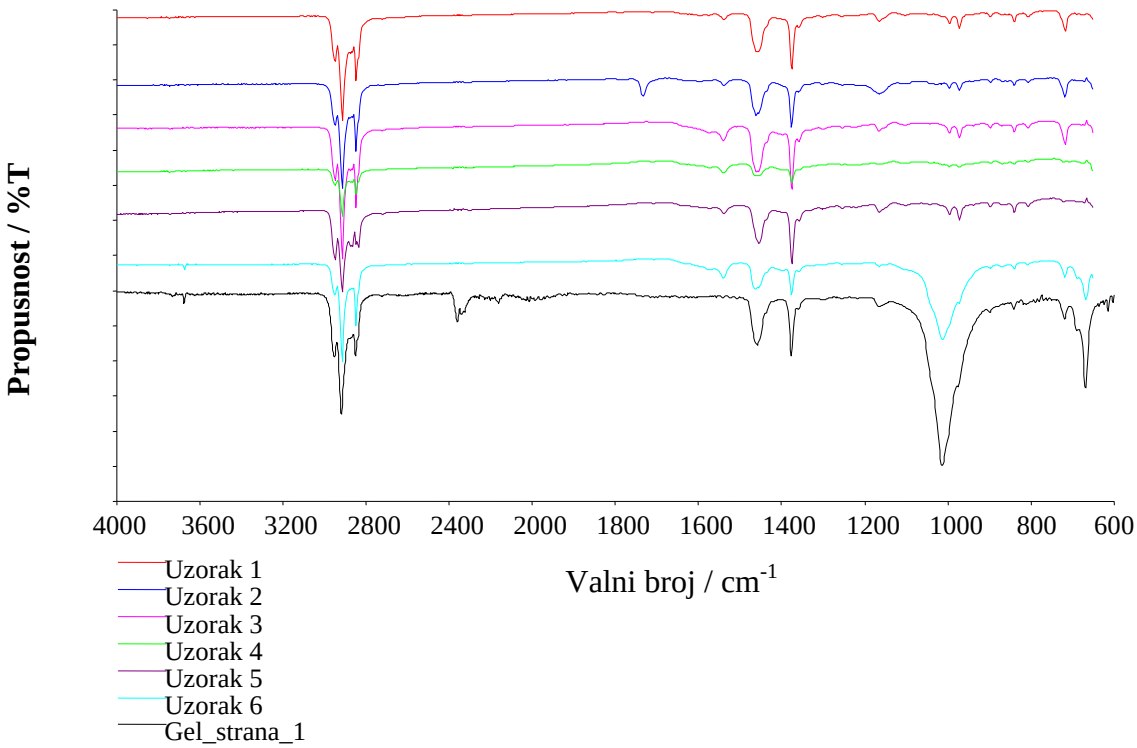
Slika 3.32. FTIR spektrogram kompozita unutar defekta



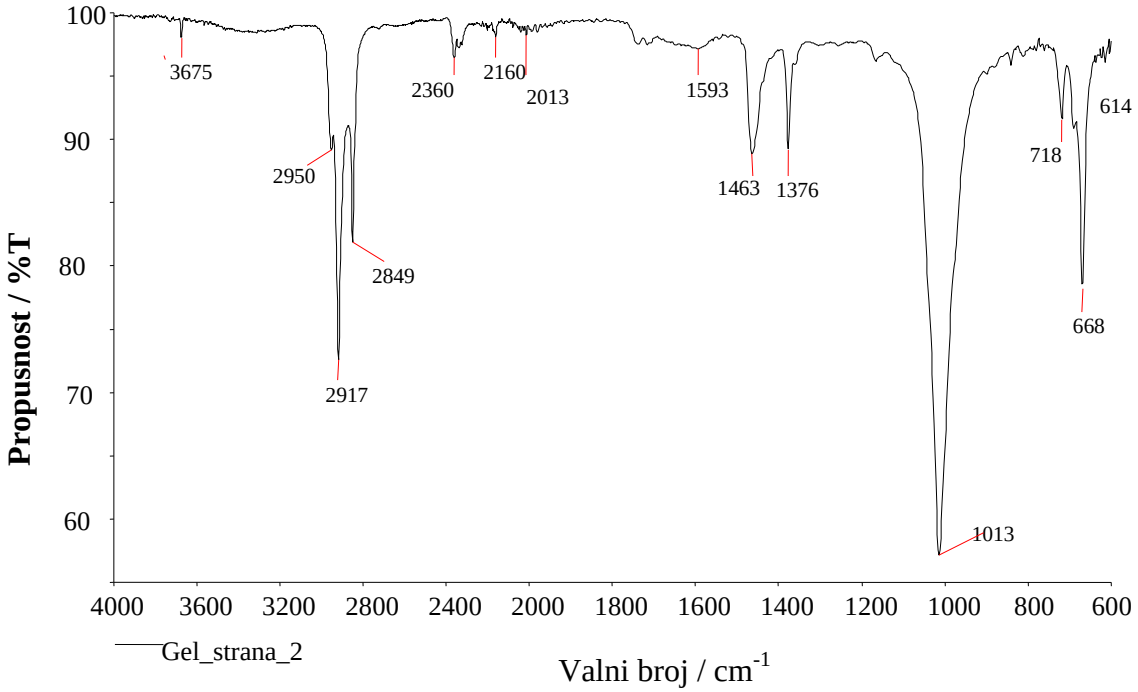
Slika 3.33. Usporedba FTIR spektrograma kompozita unutar defekta s uzorcima poliolefinskih materijala



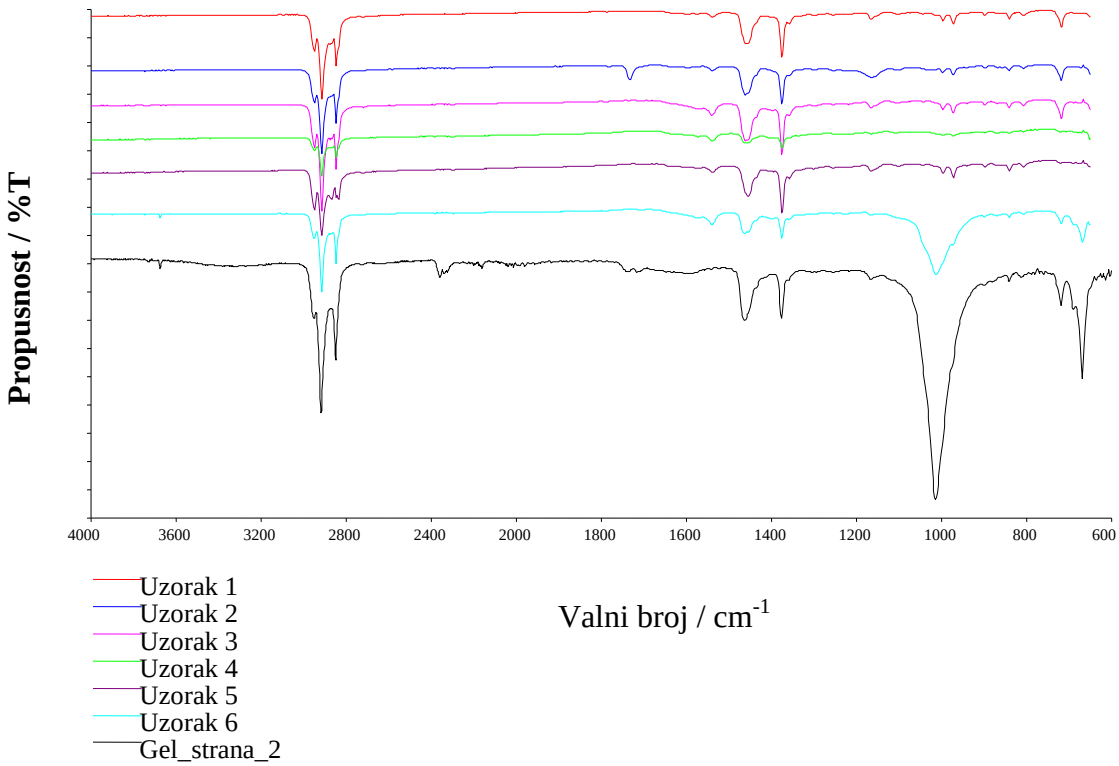
Slika 3.34. FTIR spektrogram gornje strane gela



Slika 3.35. Usporedba FTIR spektrograma gornje strane gela s uzorcima poliolefinskih materijala



3.36. FTIR spektrogram donje strane gela



Slika 3.37. Usporedba FTIR spektrograma donje strane gela s uzorcima poliolefinskih materijala

4. ZAKLJUČAK

- Prema rezultatima FTIR i DSC analize Uzorak 1, 2, 3 i 6 su PP modificirani PE-LD-om, dok su Uzorak 4 i 5 homopolimerni PP materijali.
- Svih šest uzoraka poliolefinskih materijala pokazuje zadovoljavajuću dinamičku i izotermnu toplinsku postojanost pri temperaturama preradbe.
- Uzorak 6 sadrži značajnu količinu anorganskog punila talka (18,8 %) koji bitno utječe na reološka svojstva ukoliko nije postignuta adekvatna disperzija.
- Prema rezultatima dinamičke termogravimetrije (dTGA), Uzorak 2 razgrađuje se najmanjom brzinom, a Uzorak 4 najvećom.
- Površinski sloj kod ispitivanog kompozita je Uzorak 4 ili Uzorak 5.
- Prisutni gelovi nisu nastali oksidacijom unutar ekstrudera.
- Prisutni gelovi nisu visoko oksidirani polimerni materijali koji se pojavljuju kao krte crne nakupine.
- Gelovi sadrže vidljive tragove anorganskog punila.
- Gelovi su izrazito isprepleteni polimerni materijali koji su nedispergirani, ali nisu umreženi.
- Prisutni gelovi potječu od Uzorka 6 koji se kao međusloj javlja pri svim kombinacijama troslojnog filma.

5. LITERATURA

1. T. Kovačić, Struktura i svojstva polimera, sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split 2010.
2. A Guide to Polyolefin Film Extrusion, LyondellBasell Industries.
3. Tehnička enciklopedija, svezak 10, Leksikografski zavod M. Krleža, Zagreb, 1986.
4. The Association, Aluminium foil, 2nd edition, Washington D.C., 1981.
5. P. Eyerer, T. Hirth, P. Elsner, Polymer Engineering, Technologien und Praxis, Springer, 2008.
6. A. Rogić, I. Čatić i D. Godec, Polimeri i polimerne tvorevine, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2009.
7. J. Nentwing, Kunstoff-Folien, Herstellung–Eigenschaften–Anwendung, 3. Auflage, Hanser, 04/2006.
8. T. Kanai, G. Campbell, Film Processing Advances; Hanser, 2014.
9. URL: http://www.vizyonvida.com/products.html (19.9.2016.)
10. Film Coextrusion, A Troubleshooting Guide, LyondellBasell Industries.
11. Extrusion Coating and Lamination, Technical guide, Quenos Pty Ltd, 2015.
12. R. Wolf, A Technology Decision–Adhesive Lamination or Extrusion Coating/Lamination?, Enercon Industries Corporation.
13. T.J. Obijeski, D.W. Dixon, Characterisation of gels in polyethylene film, 1992. Polymers, Lamination &Coatings Conference, p 61-69.
14. M. Patschger, Thermische Analyse–Grundlage und Praktikumsanleitung, Otto-Schott-Institut für Glaschemie, Materialkundliches Praktikum Teil 1.
15. URL:http://www.arm-alysis.de/grundlagen-der-thermogravimetrie-tga-teil-1-thermogravimetrische-analyse-die-technik/(12.9.2016.)
16. Thermogravimetrc Analysis (TGA), A Beginner`s Guide, PerkinElmer Inc.
17. Differential Scanning Calorimetry (DSC), A Beginner`s Guide, PerkinElmer Inc.
18. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry, Thermo Nicolet, 2001.
19. A. Frick, C. Stern, DSC-Prüfung in der Anwendung, 2. Auflage, 10/2013, Hanser.