Utecaj dodatka mljevenih ljuskica jaja na toplinska svojstva poli(vinil-klorida)

Visković, Martina

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:167:329304

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ DODATKA MLJEVENIH LJUSKICA JAJA NA TOPLINSKA SVOJSTVA POLI(VINIL-KLORIDA)

DIPLOMSKI RAD

MARTINA VISKOVIĆ

Matični broj: 237

Split, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

ZAŠTITA OKOLIŠA

UTJECAJ DODATKA MLJEVENIH LJUSKICA JAJA NA TOPLINSKA SVOJSTVA POLI(VINIL-KLORIDA)

DIPLOMSKI RAD

MARTINA VISKOVIĆ

Matični broj: 237

Split, rujan 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

CHEMICAL TECHNOLOGY

ENVIRONMENTAL PROTECTION

EFFECT OF EGG SHELLS ADDITION ON THERMAL PROPERTIES OF POLY(VINYL-CHLORIDE)

DIPLOMA THESIS

MARTINA VISKOVIĆ

Parent number: 237

Split, September 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije smjer: Zaštita okoliša

Znanstveno područje: Tehničke znaonsti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj 23. studenoga 2018.
Mentor: Doc. dr. sc. Miće Jakić
Pomoć pri izradi: Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek

Utjecaj dodatka mljevenih ljuskica jaja na toplinska svojstva poli(vinil-klorida)

Martina Visković, 237

Sažetak: U ovom radu pripravljene su mješavine poli(vinil-klorida) PVC-a i ljuske jaja (ES) ekstrudiranjem, jednim od najčešćih procesa u polimernoj industriji. Uzorci su potom analizirani termogravimetrijskom analizom u inertu kroz dva razgradna stupnja te je uočeno da se vrijednosti karakterističnih temperatura mješavina PVC/ES ($T_{5\%}$,T_{onset}, i T_{max}) pomiču prema višim temperaturama što je veći udio ES-a što ukazuje na poboljšanje toplinske stabilnosti PVC-a. DSC analizom dobivene su normalizirane DSC krivulje mješavina PVC/ES te je utvrđeno postojanje jedinstvenog staklišta koje odgovara temperaturi staklastog prijelaza PVC-a te se može zaključiti da dodatak ES-a ne utječe na temperaturu staklastog prijelaza. Infracrvenom spektroskopijom je uočeno da su spektri istraživanih komponenti ostali nepromjenjeni te se može zaključiti da ljuska jaja nije imala utjecaj na strukturu PVC-a.

Ključne riječi: diferencijalna pretražna kalorimetrija, infracrvena spektroskopija, ljuska jaja, poli(vinil-klorid), termogravimetrijska analiza

Rad sadrži: 54 stranice, 41 slika, 6 tablica, 39 literaturna referenca

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:
1. Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek – član
3. Doc. dr. sc. Miće Jakić – član-mentor

Datum obrane: 16.09.2019.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate study of Chemical Technology, Orientation: Environmental protection

Scientific area: technical science
Scientific field: enviromental protection

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 18. held on 23. November 2018.
Mentor: PhD Miće Jakić, assistant professor
Technical assistance: PhD Mario Nikola Mužek, assistant professor

Effect of egg shells additon on thermal properties of poly(vinyl chloride)

Martina Visković, 237

Abstract: In this paper, poly(vinil-chloride) PVC and egg shells (ES) mixtures were prepared by extrusion, one of the most common processes in the polymer industry. The samples were analyzed by termogravimetric analysis with inert through two decomposition steps, and it was observed that the values of characteristic temperatures ($T_{5\%}$,T_{onset}, i T_{max}) of mixtures were higher as the amount of ES content was higher, indicating an improvement in the thermal stability of PVC. DSC analyisis obtained normalized DSC curves of PVC/ES mixtures and confirmed the existence of a single glass transition temperature which corresponds to the glass transition temperature of PVC and it can be concluded that the addition of ES does not affect the glass trasition temperature of PVC. Infrared spectroscopy showed that the spectra of the investigated components remained unchanged and it can be concluded that the egg shells had no effect on the PVC structure.

Keywords: differential calorimetry scanning, egg shell, FT-IR spectroscopy, PVC, thermogravimetric analysis,

Thesis contains: 54 pages, 41 figures, 6 tables, 39 references

Original in: Croatian

Defence committee:
1. PhD, Ladislav Vrsalović, full prof. - chair person
2. PhD, Mario Nikola Mužek, assistant profesor - member
3. PhD, Miće Jakić, assistant profesor – supervisor

Defence date: 16 Septemer 2019.
Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistryand Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Miće Jakića, u razdoblju od travnja do lipnja 2019. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentoru doc.dr.sc. Mići Jakiću na predloženoj temi, savjetima te stručnoj pomoći koju mi je pružio tijekom izrade ovog rada. Zahvaljujem se i ostalim djelatnicima Zavoda za organsku tehnologiju kao i doc.dr.sc. Mariju Nikoli Mužeku koji su mi prilikom izrade eksperimentalnog dijela bili od velike pomoći. Zahvaljujem se i svojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili najveća potpora kako tokom cijelog studiranja tako i kod izrade ovog rada.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Pripremiti mješavine poli(vinil-klorida) s mljevenim ljuskicama jaja.
2. Utvrditi utjecaj dodatka mljevenih ljuskica jaja na toplinsku stabilnost poli(vinil-klorida) primjenom dinamičke termogravimetrijske analize.
3. Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije utvrditi utjecaj dodatka mljevenih ljuskica jaja na temperaturu staklastog prijelaza poli(vinil-klorida).
4. Utvrditi utjecaj dodatka mljevenih ljuskica jaja na strukturu poli(vinil-klorida) primjenom infracrvene spektroskopije.

SAŽETAK

U ovom radu pripravljene su mješavine poli(vinil-klorida) PVC-a i ljuske jaja (ES) ekstrudiranjem, jednim od najčešćih procesa u polimernoj industriji. Termogravimetrijskom analizom je utvrđeno da uzorci mješavina pomiču vrijednosti karakterističnih temperatura ($T_{5\%}$,T_{onset}, i T_{max}) prema višim temperaturama dodatkom ljuske jaja što ukazuje na poboljšanje toplinske stabilnosti PVC-a. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom analizom dobivene su normalizirane DSC krivulje mješavina PVC/ES te je utvrđeno postojanje jedinstvenog staklišta koje odgovara temperaturi staklastog prijelaza PVC-a te se može zaključiti da dodatak ES-a ne utječe na temperaturu staklastog prijelaza. Infracrvenom spektroskopijom je uočeno da su spektri istraživanih komponenti ostali nepromjenjeni te se može zaključiti da ljuska jaja nije imala utjecaj na strukturu PVC-a.

SUMMARY

In this paper, poly(vinil-chloride) PVC and egg shells (ES) mixtures were prepared by extrusion, one of the most common processes in the polymer industry. Thermogravimetric analysis revealed that the mixture samples shift the characteristic temperature values ($T_{5\%}$, T_{onset}, i T_{max}) to higher temperatures by adding an egg shell, which indicates an improvement in the thermal stability of PVC. DSC analyisis obtained normalized DSC curves of PVC/ES mixtures and confirmed the existence of a single glass transition temperature which corresponds to the glass transition temperature of PVC and it can be concluded that the addition of ES does not affect the glass trasition temperature of PVC. Infrared spectroscopy showed that the spectra of the investigated components remained unchanged and it can be concluded that the egg shells had no effect on the PVC structure.

SADRŽAJ

UVOD 2

1. OPĆI DIO 3

1.1. Poli(vinil-klorid) 3

1.1.1. Struktura i svojstva poli(vini-klorida) 4

1.1.2. Proizvodnja poli(vini-klorida) 5

1.1.3. Toplinska razgradnja poli(vinil-klorida) 7

1.2. Ljuska jaja i membrana ljuske jaja kao punila 10

1.2.1. Primjena ljuske jaja 12

1.2.2. Dosadašnja istraživanja mješavina PVC/ES 14

1.3. Metode karakterizacije mješavina 15

1.3.1. Termogravimetrijska analiza 15

1.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 17

1.3.3. Infracrvena spektroskopija 19

2. EKSPERIMENTALNI DIO 22

2.1. Materijali 23

2.2. Priprema mješavina 23

2.3. Termogravimetrijska analiza 24

2.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 25

2.5. Infracrvena spektroskopija 25

3. REZULTATI I RASPRAVA 26

3.1. Priprava mješavina PVC/ES 27

3.2. Termogravimetrija 28

3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 38

3.4. Infracrvena spektroskopija 43

4. ZAKLJUČAK 49

5. LITERATURA 51

UVOD

Poli(vinil-klorid) (PVC) je više od pola stoljeća jedan od najvažnijih polimera čija je proizvodnja započela između 1930. i 1936. godine u SAD-u i Njemačkoj.[1] Danas se PVC najčešće primjenjuje u građevinarstvu kao konstrukcijski materijal, kao zaštitna prevlaka i za proizvodnju cijevi, ambalaže i električnih instalacija te se upotrebljava kao sintetička koža.[2] Međutim, PVC je podložan razgradnji pod utjecajem topline, kisika, svjetlosti i mehaničke energije. Toplinskom razgradnjom PVC-a dolazi do pogoršavanja mehaničkih, fizikalnih, dielektričnih i drugih svojstava.[3] Svojstva PVC-a se mogu lako mijenjati modificiranjem, a razlike su u postupku dobivanja, udjelom komonomera ili nekog drugog polimera te količinom i vrstom omekšivala. Razna punila se koriste kao dodaci za termoplastične materijale te se ona ugrađuju s ciljem smanjenja troškova, da se poveća kemijska otpornost i mehanička svojstva poput tvrdoće i krutosti i da bi se dobila stabilnost dimenzija. Fine mineralne čestice ovih kemijskih spojeva mogu se dobiti iz prirodnih resursa no, javlja se problem količine prirodnih resursa i vrijeme koje je potrebno za njihovo obnavljanje. S obzirom na pitanja održivog razvoja i želje za pronalaskom ekološki prihvatljivih materijala sve se više upotrebljavaju punila iz obnovljivih i bioloških izvora, a to su sipina kost, pepeo od riže i prah ljuske od jaja.[4] Ljuska jaja može poslužiti kao izvor obnovljivog izvora materijala bogatog kalcijevim i magnezijevim mineralnim spojevima jer ga se godišnje kao otpada proizvede oko 250 000 tona, većinom iz kućanstava ili prehrambene industrije. Zaokuplja sve veću pažnju zbog svojih specifičnih svojstava te se može koristiti kao nadomjestak za kosti, u proizvodnji biodizela kao katalizator, kao adsorbens, gnojivo i sl. Ljuska od jajeta kao punilo u polimerima utječe na Youngov modul, otpornost materijala na toplinu i njegovu čvrstoću što povoljno utječe na polimere[4,5]

U ovom radu istraživan je utjecaj dodatka ljuske jaja na PVC. Termogravimetrijskom analizom utvrđeno je poboljšanje toplinskih svojstava PVC-a, dok diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i infracrvenom spektroskopijom nisu uočene promjene u temperaturi staklastog prijelaza i na kemijskoj strukturi.

1. OPĆI DIO

1.1. Poli(vinil-klorid)

Poli(vinil-klorid) (PVC) je jedan od najfascinantnijih, najsvestranijih i najstarijih termoplastičnih polimera s kojim čovjek dolazi u kontakt neposredno nakon rođenja (narukvica za novorođenče izrađena je od PVC-a). Proizvodi izrađeni od PVC-a obično nas prate tijekom cijeloga života, počevši od dječjih igračaka pa do vodovodnih cijevi. Iznimna karakteristika PVC-a je njegova trajnost uz gotovo nepromijenjenu funkcionalnost.[6] Poli(vinil-klorid) je naziv za skupinu plastomernih materijala koji sadrže makromolekule s ponavljanim jedinicama $–CH_2–CHCl–$, a dobiva se polimerizacijom vinil-klorida.[7] Svojstva temeljnog polimera lako se mijenjaju brojnim postupcima, odnosno preinakama pa je poznato više od stotinu vrsta PVC-a. Razlikuju se prema postupcima dobivanja, vrsti i količini dodanih omekšivala, udjelu komonomera i drugih vrsta polimera u mješavini. Samim time fizikalna svojstva PVC-a lako se mijenjaju od savitljivoga, elastomernoga do žilavoga i tvrdoga materijala. Zahvaljujući tome, prema količini proizvodnje PVC zauzima treće mjesto odmah iza polietilena i polipropilena.[7]

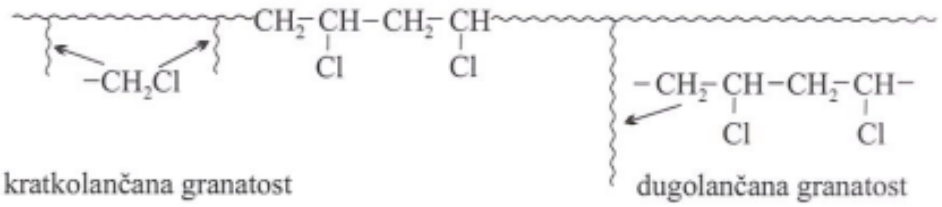


Slika 1. Područja primjene PVC-a[8]

PVC se najviše upotrebljava u građevinarstvu (>50%) u obliku cijevi, okvira, građevinskih elemenata, podnih i zidnih obloga, a zatim u proizvodnji ambalaže, električnih kabela, izolacija i umjetne kože (*sky*).[7]

1.1.1. Struktura i svojstva poli(vini-klorida)

Molekule PVC-a ataktne su granate strukture temeljnog lanca koja sprječava njegovu kristalizaciju, stoga je PVC ogledni primjer amorfnog polimernog materijala. Razlikuju se dvije temeljne vrste granate strukture makromolekula PVC-a i to kratkolančana granatost (5-6 klormetilenskih bočnih skupina na 1000 C atoma temeljnog lanca) i dugolančana granatost, slika 2.



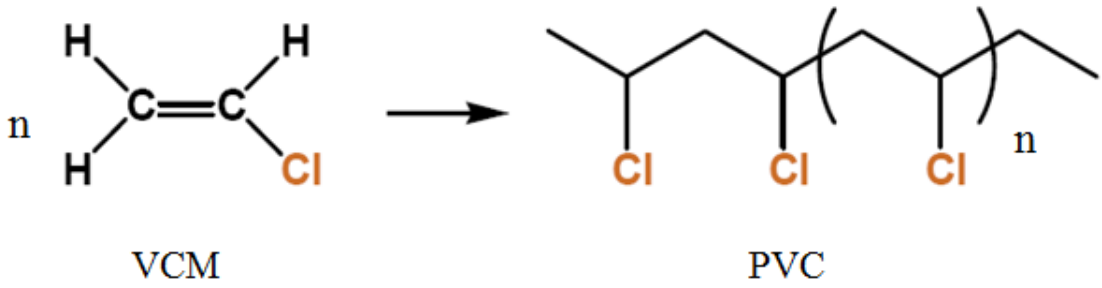
Slika 2. Prikaz temeljnih vrsta granate strukture makromolekula PVC-a[7]

Konačna uporabna svojstva i reološko ponašanje taljevina ili otopina PVC-a značajno ovise o vrsti i stupnju granatosti molekula. Nadalje, prosječna relativna molekulska masa komercijalnih PVC prahova u rasponu je od 50 000 do 120 000.[7] Uobičajena mjera za veličinu molekulskih masa je viskozimetrijska konstanta tzv. K-vrijednost. K-vrijednost uvedena je kao referentna vrijednost duljine polimernog lanca, odnosno što je prosječna duljina lanca manja to je i K-vrijednost manja. Prosječna duljina lanca ovisi isključivo o reakcijskim uvjetima tijekom reakcije polimerizacije. Također, K-vrijednost povezana je i sa svojstvima polimera kao što su temperatura omekšavanja, tvrdoća, krutost, stabilnost i modul elastičnosti.[6] Postoji jednostavno pravilo: veća molekulska masa znači veću K-vrijednost, odnosno viskozniju i teže preradljivu taljevinu i konačno tvrđi i čvršći finalni proizvod (profil, cijev, film). Povećanjem K-vrijednosti potrebno je više energije za preradu PVC-a, a ponekad prerada postaje i nemoguća bez dodatka omekšavala (K = 70 – 74). Tako dobiveni PVC naziva se savitljivi ili omekšani PVC (engl. *flexible or plasticized* (p-PVC or PVC-P)). Prerada PVC-a K-vrijednosti 54 - 68 moguća je i bez dodatka omekšavala, a tako dobiveni proizvod naziva se kruti ili neomekšani PVC (engl. *rigid or unplasticized* (u-PVC or PVC-U)).[6] Shodno tome, poznate su dvije temeljne vrste PVC-a: kruti i savitljivi. Kruti PVC karakterizira tvrdoća, žilavost, prozirnost i općenito

je teško preradljiv materijal. S druge strane, tvrdi PVC je vrlo postojan na utjecaj atmosferilija, vlage i kemikalija, te je vrlo male gorivosti. Suprotno navedenome, savitljivi PVC sadrži 20-30% omekšavala, lako se prerađuje, ali zato pokazuje slabija mehanička svojstva i manje je otporan prema utjecaju topline i atmosferilija. Djelovanje omekšavala temelji se na smanjenju jakosti međumolekulskih sila polarnih C-Cl skupina polimernih PVC molekula koje se lako povezuju s također polarnim molekulama omekšavala. Najznačajnija omekšavala su dugolančani esteri ftalne kiseline, butil-, diizodecil- i benzil- te esteri adipinske, azealinske i sebacinske kiseline. PVC nije topljiv u alkoholima, vlastitom monomeru i zasićenim ugljikovodicima ali je topljiv u ketonima, esterima i kloriranim ugljikovodicima te je pri sobnoj temperaturi otporan prema slabim alkalijama i kiselinama.[7]

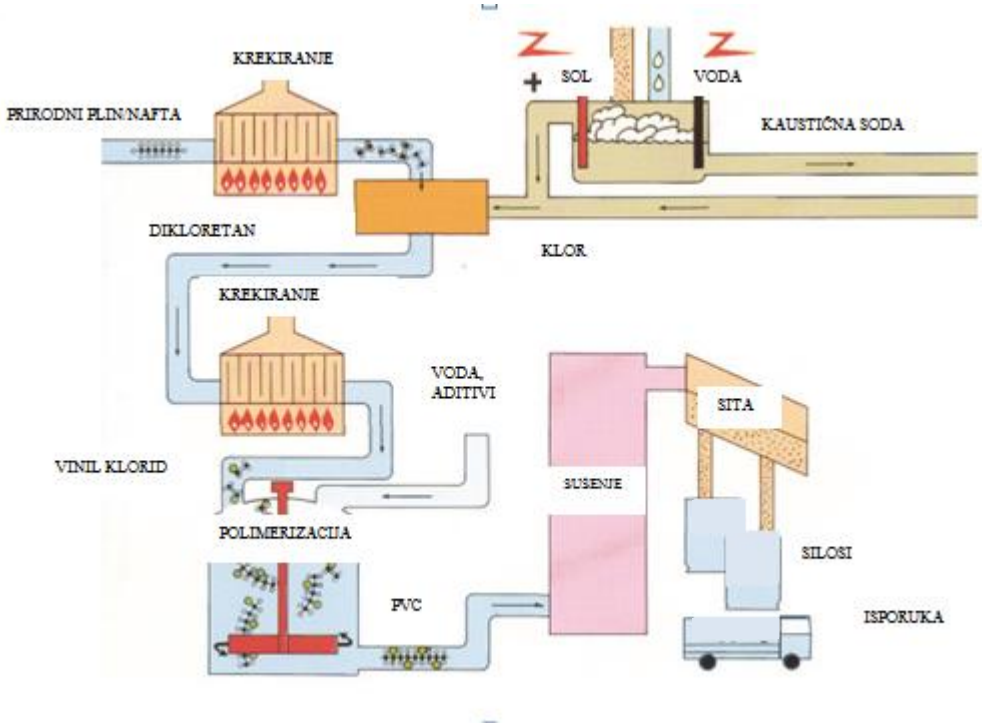
1.1.2. Proizvodnja poli(vini-klorida)

Poli(vinil-klorid) dobiva se polimerizacijom vinil-klorida (VCM) i to radikalskim mehanizmom pri čemu je konačan produkt, inače vrlo egzotermne reakcije, PVC velikih molekulskih masa (slika 3).



Slika 3. Polimerizacija vinil-klorida

Kada je riječ o proizvodnji PVC-a iz VCM-a nužno je napomenuti kako treba razlikovati stari proces temeljen na kalcijevom karbidu (CaC_2), koji se u sljedećem koraku prevodi u acetilen, i moderni proces temeljen na etilenu koji se dobiva krekiranjem sirove nafte ili prirodnoga plina. Stariji postupak proizvodnje VCM-a zasnivao se na Reppeovoj reakciji hidrokloriranja acetilena koji je nakon 1970. gotovo potpuno zamijenjen dostupnijim i jeftinijim etilenom.[7]



Slika 4. Shematski prikaz proizvodnje PVC-a[7]

Procesi proizvodnje VCM-a mogu se razvrstati kako slijedi:

A. Acetilenski postupak – danas ima povijesno značenje, još uvijek se upotrebljava u Kini.[6]
B. Etilenski postupak – razlikuju se dva temeljna procesa:
    I. Kloriranje/dehidrokloriranje etilena u dva stupnja
    II. Kloriranje/ dehidrokloriranje i oksokloriranje etilena – danas je ovo najekonomičniji i najzastupljeniji proces proizvodnje VCM-a.

Moderni postupak proizvodnje PVC-a može se prikazati pojednostavljenom shemom na slici 4. Proizvodnja započinje krekiranjem nafte ili prirodnoga plina pri čemu se kao temeljni produkt dobiva etilen. Klor potreban za reakciju kloriranja dobiva se elektrolizom kamene soli. Etilen i klor reagiraju dajući 1,2-dikloretan (DKE), koji se zatim prevodi u vinil-klorid monomer (VCM). Konačno, polimerizacijom VCM-a u autoklavu pod tlakom i dodatkom inicijatora i aditiva nastaje PVC. Prije samog sušenja PVC-u se dodaju stabilizatori, uglavnom antioksidansi, nakon čega je PVC spreman za isporuku.

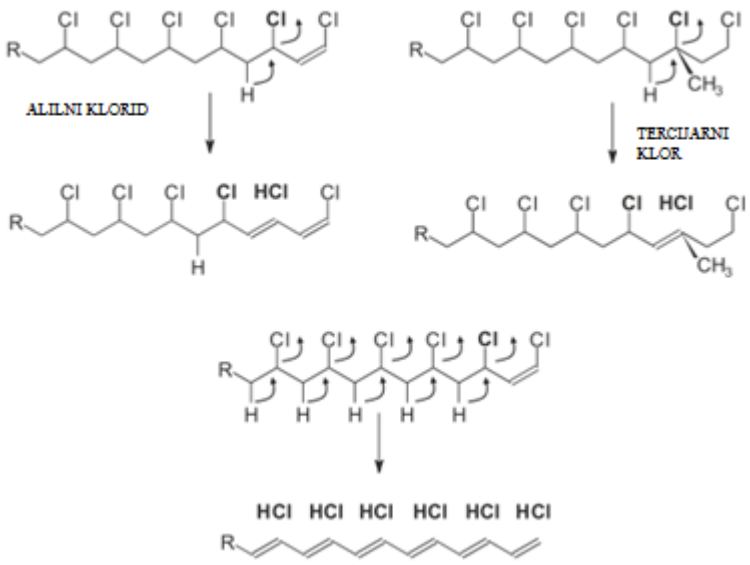
Ovdje je bitno naglasiti da se reakcija polimerizacije provodi pri relativno niskim temperaturama (45–75 °C) i tlaku 7–12 bara.[6] Posebnost ove reakcije je što molekulska

masa PVC-a ne ovisi o stupnju konverzije kao ni koncentraciji inicijatora već isključivo o temperaturi. Najvažniji proces proizvodnje PVC-a je polimerizacija VCM-a u suspenziji (80%), a zatim u emulziji, masi monomera i otopini. Proces u supenziji provodi se šaržno u vodenom mediju uz stalno miješanje. Po završetku reakcije dobiva se suspenzija krutih polimernih čestica veličine 0,1 – 5 mm.[7]

1.1.3. Toplinska razgradnja poli(vinil-klorida)

PVC je manje stabilniji od drugih plastomera i podložaniji je razgradnji pod utjecajem mehaničke energije, topline, svjetlosti i kisika. Toplinska razgradnja započinje iznad staklišta, pri čemu PVC mijenja boju uz pogoršavanje fizikalnih, mehaničkih, dielektričnih i drugih svojstava.[9] Nadalje, toplinska razgradnja PVC-a odvija se kroz dva stupnja razgradnje, pri čemu prvi stupanj odgovara reakciji dehidrokloriranja pri čemu nastaju konjugirane polienske strukture.[9,10,11,12] 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 izdvajaju H atome iz ponavljane jedinice i formiraju molekulu HCl-a te nastali HCl katalizira daljnji proces razgradnje uz otpuštanje novih molekula HCl-a.[12] Toplinska razgradnja u prvom stupnju najčešće započinje pri temperaturi 220 °C, a povećanjem brzine razgradnje dolazi do povečanja temperature razgradnje, prilikom čega otpušteni HCl predstavlja najveći dio hlapljivih komponenti (99%). Uslijed intermolekulske ciklizacije polienski spojevi iznad 360 °C podliježu aromatizaciji te dolazi do nastanka hlapljivih aromata (benzen, naftalen), ili pak uslijed reakcije intermolekulskog umrežavanja dolazi do nastanka alkil aromata i čađe iznad 500 °C. Također, povećanjem brzine razgradnje, zbob manjka vremena za razgradnju polimernih uzoraka, dolazi do povišenja temperature razgradnje.[12] S druge strane, Moulay[13] smatra kako se razgradnja PVC-a odvija kroz tri stupnja: (1) otpuštanje nastalog HCl-a u prva dva stupnja u temperaturnom području od 220 do 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 zadnjem stupnju iznad 370 °C nastaju ostali aromati. Rašireno je mišljenje da je loša toplinska stabilnost PVC-a rezultat toplinski nepostojanih segmenata ili defekata unutar strukture PVC-a. Tijekom polimerizacije VCM-a može doći do pojave defekata unutar polimernog

lanca. Najvažniji defekti su tercijarni atomi klora, nastali grananjem lanca tijekom polimerizacije, i alilni atomi klora, nastali terminacijom reakcije polimerizacije (slika 5).



Slika 5. Razgradnja PVC-a pri alilnom i tercijarnom atomu klora[6]

Razgradnja PVC-a započinje na ovim defektnim mjestima. Osim ovih defekata, za lošiju toplinsku stabilnost najodgovorniji su grananje, nezasićenost, skupine koje sadrže kisik, glava-glava strukture.[11]

Toplinska razgradnja PVC-a koji je 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. 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. U mješavinama PVC/polimer presudnu ulogu imaju izdvojeni HCl i slobodni klorovi radikali nastali tijekom razgradnje.[9]

Međutim, ovi defekti kao mjesta inicijacije razgradnje i sami mehanizmi razgradnje PVC-a nisu od velikog značaja prerađivačkoj industriji. Prerađivačima je važnije postojanje aditiva, odnosno stabilizatora koji mogu neutralizirati procese razgradnje, bilo da ih sprječavaju ili barem usporavaju. Nažalost, ne postoji univerzalni stabilizator koji može ispuniti sve navedene zahtjeve. Danas su stabilizatori zapravo smjesa više aditiva koji se u pravilu međusobno nadopunjuju (sinergistički efekt), a ponekad i međusobno neutraliziraju (negativni sinergistički efekt).[6] Stabilizatori moraju istovremeno ispuniti više funkcija, kao što su supstitucija nestabilnih atoma klora, skraćivanje polienskih struktura, neutralizacija HCl-a i sprječavanje autooksidacije.[14]

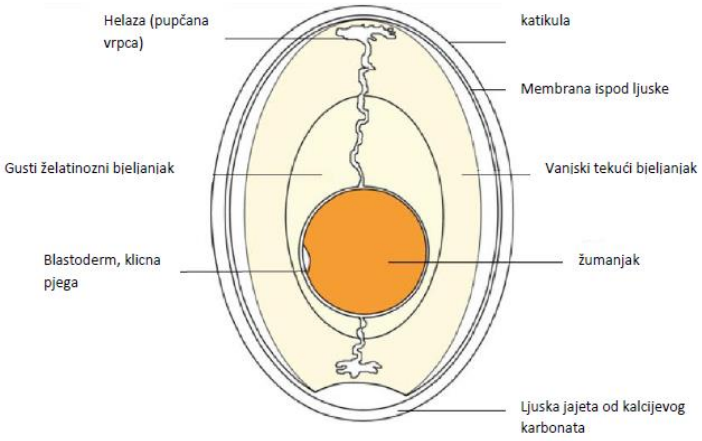
Najveća količina aditiva u polimernoj industriji upotrebljava se upravo u proizvodnji PVC proizvoda. Proizvode izrađene od PVC-a nužno je oplemeniti sustavima za toplinsku stabilizaciju. Najpoznatiji su olovni stabilizatori, jeftini i vrlo učikoviti, ali ekološki neprihvatljivi. Današnje norme zaštite okoliša zahtijevaju da se stabilizatori s toksičnim metalima zamijene netoksičnim stabilizatorskim sustavima. Stoga su fiziološki neškodljivi Ca/Zn stabilizatori (na bazi Ca i Zn soli karboksilnih kiselina), premda skuplji i manje djelotvorni, pronašli primjenu u proizvodnji materijala za pakiranje hrane, dječjih igračaka, zatvarača za boce itd. Optimalna svojstava tih stabilizatora postižu se sinergističkim djelovanjem Ca i Zn karboksilata, tako da Zn karboksilat reagira s PVC-om, pri čemu se labilni klor zamjenjuje mnogo stabilnijom esterskom skupinom i sprječava progresivno dehidrokloriranje.[14]

Također, mnogobrojna mineralna punila, primjerice $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, TiO_2 i SiO_2, primjenjuju se u proizvodnji polimernih materijala (uglavnom PE, PVC i PP). Mineralna punila upotrebljavaju se s ciljem smanjenja cijene materijala, poboljšanja mehaničkih svojstava i kemijske otpornosti. Tako se $CaCO_3$ upotrebljava za poboljšanje krutosti i toplinske stabilnosti polimera, kao i za povećanje mase materijala što omogućava uštedu na polimernom materijalu bez gubitaka željenih svojstava.[15] Mineralna punila uobičajeno se dobivaju procesima mljevenja i prosijavanja iz prirodnih izvora kao što su vapnenac, mramor, kvarcni pijesak, gline. Međutim, kao i svi prirodni izvori, i potonji izvori nisu neiscrpni. Pitanje održivog razvoja i zaštite okoliša privuklo je veliki interes svjetske zajednice. Stoga su poduzete mnogobrojne mjere kako bi se mineralna punila iz prirodnih izvora zamijenila onima iz obnovljivih izvora koji uključuju rižin pepeo, prah ljuske jaja i sipine kosti. Ljuske jaja, koja inače završavaju kao otpad industrije hrane i kućanstava, predstavljaju jedinstveni izvor obnovljivih izvora kalcijevih i magnezijevih fosfata i

karbonata.[15] Uzevši u obzir smjernice održivog razvoja i očuvanja okoliša, ljuske jaja predstavljaju alternativno rješenje, odnosno novu mogućnost modifikacije PVC-a ekološki prihvatljivim komponentama.

1.2. Ljuska jaja i membrana ljuske jaja kao punila

Jaja se sastoje od uglavnom četiri strukture: ljuske jajeta, membrane jajeta, bjelanjka i žumanjka (slika 6). Dok žumanjak i bjelanjak, prepuni proteina i hranjivih tvari, predstavljaju korisni dio jaja, kruti zaštitni sloj s membranom najčešće se baca kao neiskorištena sirovina.[16]

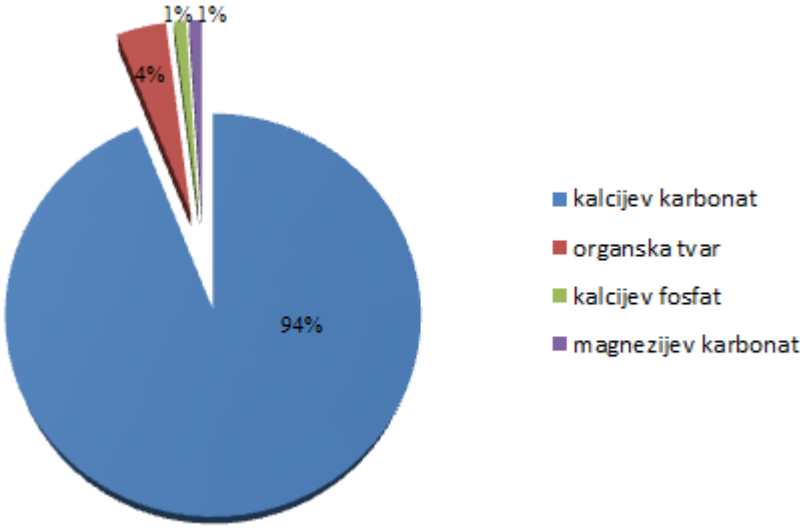


Slika 6. Slikoviti prikaz dijelova jaja[17]

Ljuska jajeta (engl. *eggshell*, ES) je tvrdi omotač jaja koji ima tri dijela: kutikula, testa i mamilarni sloj. Kutikula je vanjski sloj, testa je sloj ispod kutikule koji se načinjen od kalcijevog karbonata, a mamilarni sloj je najdublji sloj. Kutikula je sušena sluz koja je postavljena u maternicu te služi za zaštitu embrija od bakterija i za reguliranje vlage. Testa s druge strane služi za dodavanja kalcija jajetu koje se razvija i daje mu boju. Mamilarni sloj služi kao temelj testi i dodiruje membranu ljuske. Katikula i mamilarni sloj su sastavljeni od proteinskih vlakana za koje je vezan kalcitni kristal (kalcijev karbonat). Membrana ljuske jajeta se sastoji od dvije membrane koje se nalaze ispod ljuske te se nazivaju vanjska i unutarnja membrana. Vanjska membrana je zalijepljena na

mamilarni sloj, a unutarnja membrana okružuje tekućinu jajeta te se te dvije membrane odvajaju na većem kraju jajeta tvoreći kružne otvore. Membrana ljuske jajeta ima poroznu i fibrilnu strukturu zbog koje ima dobra apsorpcijska svojstva. Takva struktura je amorfni prirodni biomaterijal koji ima zamršenu rešetku stabilnih vlakana koja nisu topljiva u vodi. To je najčešće roza dvoslojna membrana te je svaka od njih građena od proteinskih vlakana koji čine polupropusnu membranu.[16]

Ljuska jajeta se najvećim dijelom sastoji od karbonata te nešto manje sulfata, fosfata kalcija, magnezija i organskih tvari te u tragovima Fe, Cu, Sr, Mn. Omjeri glavnih sastojaka ljuske jajeta prikazani su na slici 7:



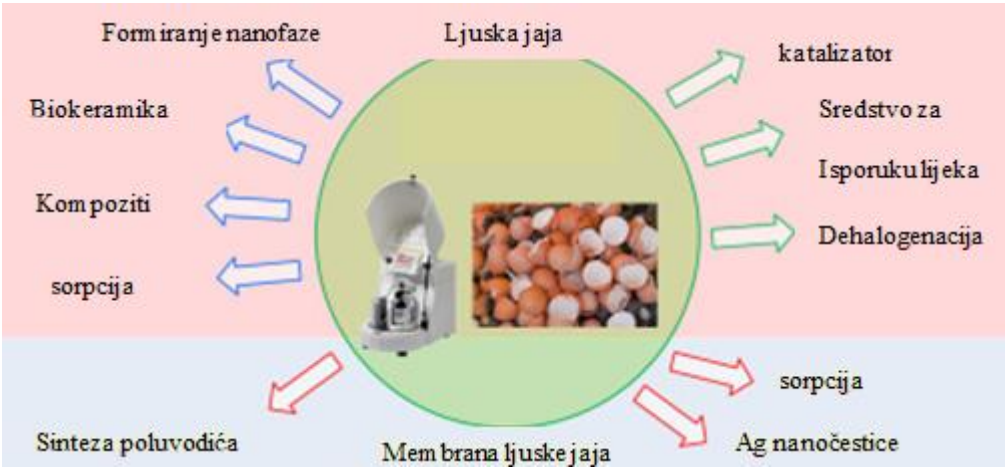
Slika 7. Omjeri glavnih sastojaka ljuske jaja[16]

Membrana ljuske jajeta se u najvećoj mjeri sastoji od proteina (oko 60%), kolagena (35%), glukozamina (10%), hondoritina (9%) i hijaluronske kiseline (5%) te od anorganskih komponenata kao što su Mg, Si, Zn, Ca itd.[16] Na površini membrane su pozitivno nabijena mjesta koja su posljedica bočnih aminokiselinskih lanaca i aktivne površine koja sadrži funkcionalne skupine. Upravo zbog tih skupina membrana može poslužiti kao adsorbens.[16] Količina prisutne ljuske, njena specifična težina i lomljivost definiraju kvalitetu ljuske jaja.[18] Mnogi čimbenici utječu na kvalitetu ljuske kao npr: dob kokoši, soj kokoši, ishrana, stres, elektroliti u hrani, temperatura okoliša, bolest te genetska selekcija. Genetskom selekcijom se povećava proizvodnja jaja međutim, dovela je do smanjenje kvalitete ljuske.[19] Kvalitetom ljuske može se utvrditi sposobnost ljuske za zaštitu te se mjeri na više načina, odnosno mjere se parametri unutrašnje i vanjske

kvalitete. Vanjska kvaliteta su: indeks oblika, masa jajeta, debljina ljuske i njena čvrstoća. Unutrašnja kvaliteta podrazumijeva indeks žumanjka, pH žumanjka, indeks bjelanjka, pH bjelanjka, vrijednosni broj, Haughova jedinica, stupanj starenja i sadržaj kemijskih sastojaka.[20]

1.2.1. Primjena ljuske jaja

Potrošnja kokošjih jaja na svjetskoj razini je velika što za posljedicu ima velike količine otpada, posebno membrane jajne ljuske i ljuski jaja što u prehrambenoj industriji predstavlja problem za zbrinjavanje. S druge strane to ih čini lako dostupnim sirovinama koje se mogu iskoristiti u razne svrhe.[5] Ljuska jaja i membranska ljuska se mogu koristiti u slične i u različite svrhe kao što je prikazano na slici 8.



Slika 8. Primjeri primjene ljuske jaja i membrane jajne ljuske[23]

Primjerice, oba biomaterijala se mogu koristiti u sorpcijske svrhe za uklanjanje teških metala i organskih boja. Međutim, ljuska jaja se koristi kao kompozitno punilo, kao izvor kalcija za sintezu biokeramike i u procesima dehalogenizacije, dok s druge strane, membrana ljuske jajeta se koristi kao biosenzor, biološka pločica, za biomineralizaciju u medicini i sl.[23] Pileća ljuska jajeta se koristi za uklanjanje sumporovodika iz otpadne vode te za uklanjanje teških metala iz stvarne i sintetičke otpadne vode. Provedena su istraživanja kemijskih i fizikalnih svojstava ljuske jajeta s ciljem uklanjanja metala Cd i

Cr, međutim potpuno uklanjanje tih metala nije postignuto ni za 60 minuta. S druge strane, uočeno je učinkovito uklanjanje Pb s prirodnom a ne kalciniranom ljuskom.[5] Ljuska jaja se kao katalizator može koristiti za sintezu biodizela, sintezu vodika/sintetičkog plina, sintezu bioaktivnih komponenata, pročišćavanje otpadnih voda. Biodizel je gorivo dobiveno iz životinjskih masti ili iz biljnih ulja. Jedan od najčešćih katalizatora je CaO koji se može dobiti iz otpada koji sadrži pepeo, ljuske jaja i kosti. Nedavna istraživanja su pokazala da se ljuska jajeta kalcinirana iznad 800°C ponaša kao aktivni katalizator s iskorištenjem od 98%.[22] Korištenjem ljuske jaja kao katalizatora osigurava se ekološki prihvatljiv način recikliranja i financijski učinkovit način kojim se smanjuje cijena biodizela te ga to čini konkurentnijim naftnom dizelu.[21]

S obzirom da se CO_2 smatra značajnim zagađivačem okoliša, vodik zadobiva veliku pažnju kao čisto alternativno gorivo. Naprednim procesima uplinjavanja vodik se može dobiti iz raznih ugljičnih materijala kao što su ugljen ili drvo, a upravo za poboljšanje takvih procesa se koristi katalizator. Ljuska jajeta kao katalizator dobiva se procesom kalcinacije te se dobiva katalizator kubične strukture. Procesom rasplinjavanja dolazi do razgrađivanja biomase te se dobivaju sljedeći plinovi: H_2, CH_4, CO i CO_2 te neželjeni produkti poput katrana i čađe. Primjenjujući ovaj kompozitni katalizator povećava se konverzija ugljika za više od tri puta.[22]

Za pročišćavanje otpadnih voda pomoću ljuske jaja korišten je vodeni ekstrakt lista *Orchis mascula L.* koji je korišten kao stabilizirajuće redukcijsko sredstvo za sintezu nanočestica. Utvrđeno je da je ljuska jaja makroporozna mreža koja se sastoji od Ca, C i O na kojoj su imobilizirane nanočestice željeza i bakra. Ovakav nanokompozit ima veliku katalitičku aktivnost što se tiče uklanjanja boja u vodi pri sobnim temperaturama. Također, katalizatori se mogu lako uklonit i bez gubitka učikovitosti mogu se primijeniti i do 7 puta.[22]

Kompost dobiven kompostiranjem ljuske jaja uklanja frakcije Pb i Zn te povisuje pH na vrijednost veću od 6. Smanjen je negativan utjecaj na okoliš te s-e može zaključiti da je ljuska jaja učikovit materijal za „*in situ*“ remedijaciju.[23]

Nadalje, provedeno je istraživanje[24] u kojem su ljuskice jaja primijenjene u svrhu zbrinjavanja otpadne PVC stolarije primjenom procesa dekloriranja. Uočena je gotovo potpuna ekstrakcija klora i to najvjerojatnije prema reakciji:

$PVC + CaCO_3 \rightarrow [-CH = CH -] + CO_2 + H_2O + CaCl_2$ [24]

Biokeramika predstavlja važan materijal zbog njezine kompatibilnosti s ljudskim kostima te se može koristiti kao implatant s obzirom da je ljuska jajeta bogata kalcijem i zbog toga je odličan materijal za sintezu biokeramike.[24]

Ljuskice jaja primjenjuju se i kao punila u proizvodnji polimernih materijala. Primjerice, u literaturi[25] se prah ljuskica jaja dodaje u količini od 5 do 25 % prirodnom kaučuku čime se povećanjem udjela ljuske jaja kao punila povećava vlačna sila, čvrstoća i Youngov modul, dok s druge strane dolazi do smanjenja izduženja i elastičnosti. Sličan zaključak izveli su i Sutapun i sur.[15] koji su primijenili kalciniranu ljusku jaja u količini od 10-40 mas.% kao punila za polietilen visoke gustoće. Potonji autori proveli su i termogravimetrijsku analizu te su zaključili kako se toplinska stabilnost polietilena značajno ne mijenja povećanjem udjela ljuskice jaja.

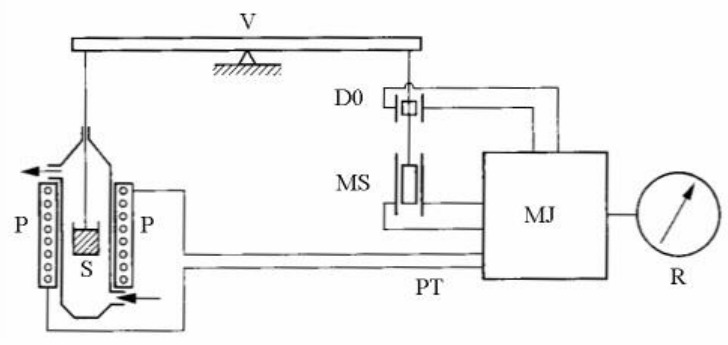
1.2.2. Dosadašnja istraživanja mješavina PVC/ES

Pregledom dostupne literature[26,27,28,29,30] utvrđena je primjena mljevenih ljuskica jaja kao punila u pripremi PVC kompozita. Prema podatcima u navedenoj literaturi ljuskice jaja prikupljene su od lokalnih restorana, oprane, osušene i samljevene do prosječne veličine čestica od 45 – 125 μm. PVC prah potreban za pripremu kompozita, prosječne K-vrijednosti 60-67, kupljen je i upotrijebljen bez dodatne obradbe. Kompoziti, odnosno mješavine PVC/ES, pripremljene su primjenom Brabender gnjetelice pri prosječnoj temperaturi od 180°C i dodatno toplo prešane u hidrauličkoj preši. Sastav tako pripremljenih mješavina varirao je ovisno o udjelu ES-a (10 – 40 mas.%) uz dodatak odgovarajućih omekšavala i toplinskih stabilizatora za preradbu PVC-a. Autori navedenih istraživanja su primjenom kidalice, termogravimetrijske analize (TG), diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), infracrvene spektroskopije (IR), pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) i rentgenskom difrakcijom (XRD) ispitali mehanička i toplinska svojstva, kao i utjecaj veličine čestica ljuskica jaja (punila) na pripremu, strukturu i svojstva mješavina PVC/ES. Opći zaključak je da se dodatkom ljuskica jaja poboljšavaju mehanička svojstva PVC-a, što značajno ovisi o udjelu i veličini čestica punila. Također, dodatkom ljuskica jaja poboljšava se i toplinska stabilnost PVC-a.

1.3. Metode karakterizacije mješavina

1.3.1. Termogravimetrijska analiza

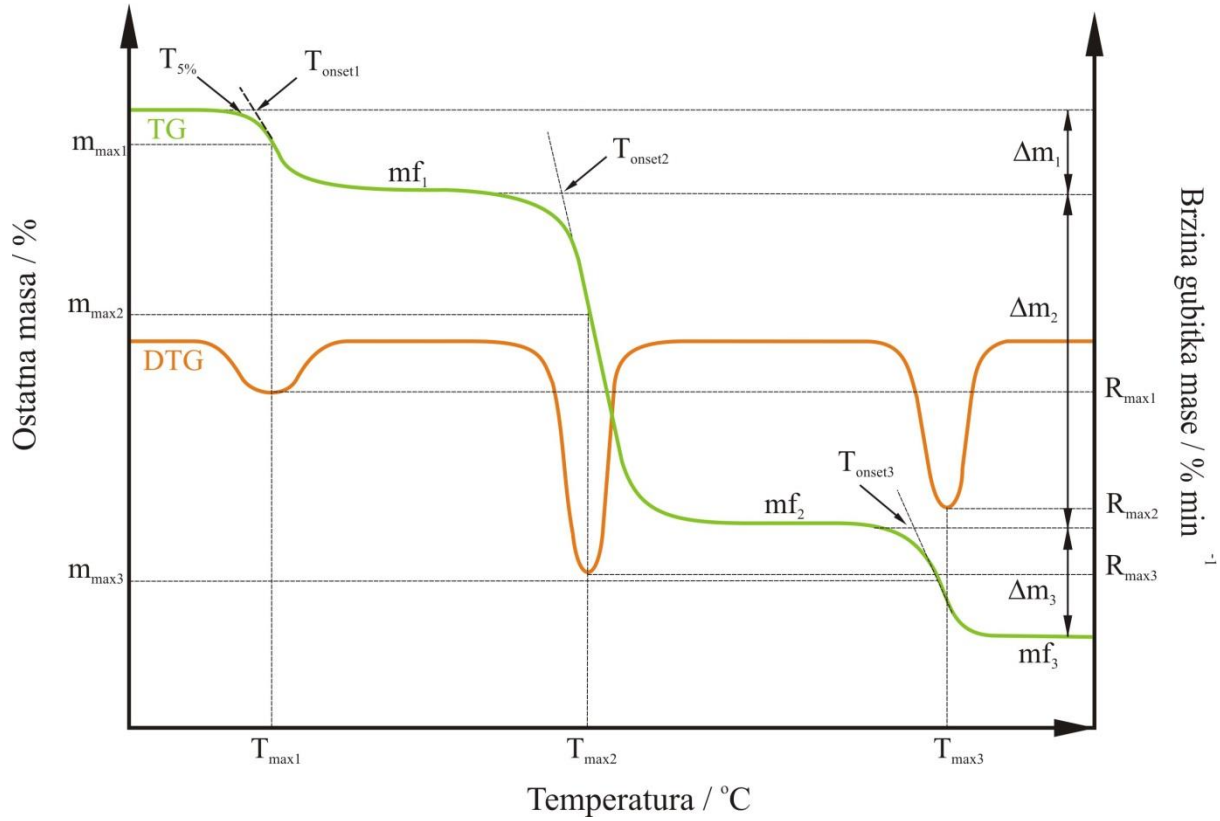
Termogravimetrijska analiza (TG) je analiza kojom se mjeri promjena mase ispitivanog uzorka programiranim zagrijavanjem definiranom brzinom. Na slici 9. prikazana je shema TG uređaja. Na jedan krak vage se stavlja uzorak u termopeć te se javlja otklon vage iz ravnoteže. Nužno je da kroz termovagu protječe reaktivan ili inertni plin.



Slika 9. Shema TG uređaja: V - vaga, S - uzorak, P - peć, PT - programiranje temperature, D0 - detektor nulte točke, MS - magnetski svitak za kompenzaciju mase, MJ - modularna jedinica, R - registracijski uređaj[31]

Ovim uređajem se osim promjene mase u ovisnosti o vremenu ili temperaturi ispituje i prva derivacija mase ispitivanog uzorka po temperaturi dm/dT (ili po vremenu dm/dt) te se dobiva termogravimetrijska krivulja (TG krivulja).[31] TG je tehnika za procjenu toplinske postojanosti plastičnog materijala i polimera tj. za procjenu brze toplinske razgradnje uzorka. TG kontinuirano prati promjenu mase ispitivanog uzorka u ovisnosti o vremenu ili temperaturi, dok je temperatura ispitivanog uzorka programirana. TG se može provoditi u reaktivnoj ili inertnoj atmosferi te je potrebno kontrolirati razvijanje plinova iz ispitivanog uzorka, a to se obično provodi protokom plina od 10 do 30 cm^3 min^{-1}. Pri tom protoku se uklanjaju reakcijski plinovi, a ne utječe se na reakcijski mehanizam. Uzorci za TG analizu su najčešće kruti, ali je poželjnije da su praškasti, ravnomjerno raspoređeni u posudici. Rezultati ove tehnike ovise u uvjetima eksperimenta stoga je ova metoda najpogodnija za usporedna ispitivanja.[32] 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 10.



Slika 10. Određivanje značajki TG/DTG krivulja[33]

Iz TG i DTG krivulja na slici 10. mogu se utvrditi sljedeće značajke:

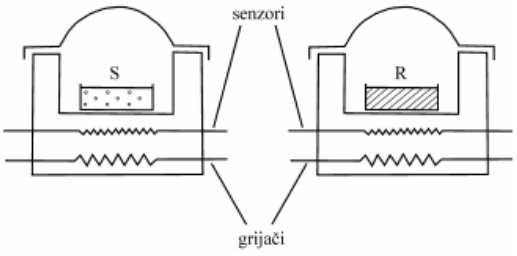
- T_{onset} / °C - temperatura početka razgradnje uzorka, određuje se kao sjecište bazne linije i tangente povučene na silazni dio DTG krivulje
- $T_{5\%}$ / °C - temperatura pri kojoj uzorak izgubi 5% početne mase
- T_{max} / °C - temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (Tmax / °C), odgovara minimumu DTG krivulje
- $\cdot R_{max}$ / $\%min^{-1}$ - maksimalna brzina razgradnje
- Δm / % - gubitak mase u pojedinom razgradnom stupnju
- m_f / % - ostatna masa na kraju procesa toplinske razgradnje [33]

Toplinska razgradnja polimernih materijala i polimera se može odvijati u jednom ili više razgradnih stupnjeva, što se na TG krivulji uočava kao jedan ili više oštrih gubitaka mase međusobno odvojenih platoima konstantne mase. Ukoliko se razgradnja odvija u više stupnjeva navedene značajke se određuju za svaki stupanj.[33]

1.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

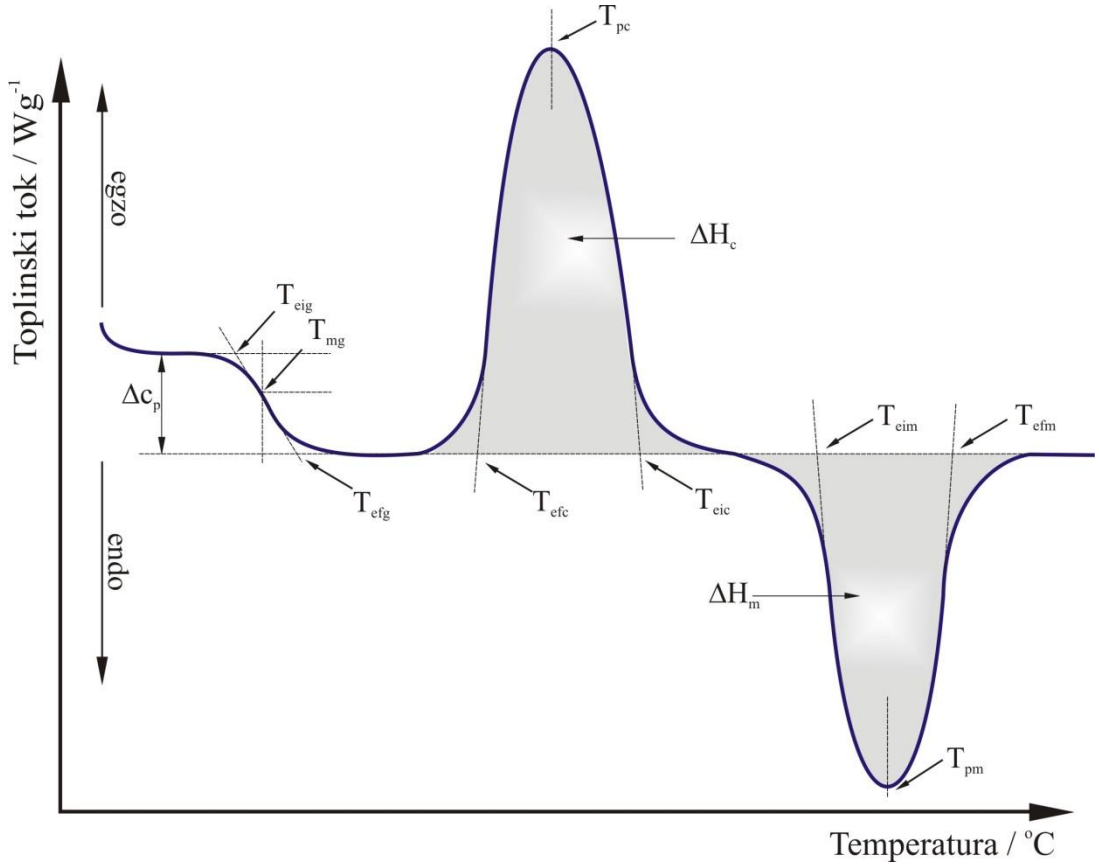
Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je metoda kojom se prati snaga koja se dovodi ispitivanoj tvari ili toplinski tok u ovisnosti o vremenu ili temperaturi uz protok plina pri programiranom zagrijavanju. Postoje dva tipa uređaja: uređaj s toplinskim tokom i uređaj s kompenzacijom snage. Kod uređaja s toplinskim tokom postoji jedan grijač koji povisuje temperature dviju ćelija i bilježi se razlika temperature koja nastaje zbog endotermnih ili egzotermnih efekata. Površine ispod endotermnog ili egzotermnog pika proporcionalna je oslobođenoj ili utrošenoj toplinskoj energiji.[31]

Kod uređaja s kompenzacijom snage također postoje dvije mjerne ćelije od kojih je u jednoj ispitivani uzorak (S), a u drugoj referentna tvar (R). Obje ćelije se zagrijavaju te se njihove temperature prate odvojenim senzorima. Temperature obiju ćelija moraju ostati iste. Međutim, kada dođe do razlike u temperaturama, zbog egzotermnih ili endotermnih promjena u ispitivanom uzorku, uređaj je registrira te podešava ulazni signal snage. Kontinuirano se registrira promjena snage u ovisnosti trenutne vrijednosti temperature ispitivanog uzorka.[31] Na slici 11. Prikazana je shema DSC uređaja.



Slika 11. DSC uređaj[31]

Analiziranjem uzorka na DSC uređaju dobije se termogram na kojem su zabilježene toplinske promjene uzorka (slika 12.)[31]



Slika 12. Određivanje značajki krivulje diferencijalne pretražne kalorimetrije u inertu[33]

Iz termograma se mogu očitati: temperatura uzorka, toplinski tok u ili iz uzorka (*dH/dt*), te ukupna ili djelomična entalpija (Δ*H*). Odstupanje od bazne linije definira diskontinuiranu promjenu druge derivacije Gibbsove energije *G*, entropije *S* i entalpije *E*, odnosno specifični toplinski kapacitet c_p. Entalpijske promjene prikazane su maksimumom ili minimumom na krivulji. Površina ispod pika predstavlja entalpiju reakcije. DSC i DTA metodama mogu se dobiti tri skupine podataka. Podatci povezani s fizikalnim promjenama: toplinski kapacitet / J K^{-1}, specifični toplinski kapacitet / J g^{-1} K^{-1}, toplina reakcije / J g^{-1}, temperature faznih prijelaza (staklište, talište, kristalište) / K, podatci o kemijskom procesu, primjerice: polimerizaciji, umreženju (otvrdnjavanju), vulkanizaciji, oksidaciji, razgradnji, kinetički podatci: toplina reakcije, doseg reakcije, konverzija, konstanta brzine reakcije, aktivacijska energija, red reakcije, predviđanje brzine reakcije kod zadane temperature i konverzije. Staklište je termodinamički prijelaz drugog reda koji je vidljiv kao diskontinuirana promjena specifičnog toplinskog kapaciteta. Zagrijavanje ispitivanog uzorka se provodi dva puta, a staklište se određuje iz

termograma drugog zagrijavanja prema normi HRN ISO 11357-2-2009[34] (tablica 1). Poznavanjem temperature staklastog prijelaza može se identificirati nepoznati amorfni polimer, odrediti učinkovitost omekšavala te napraviti kvalitativnu analizu mješavine amorfnih polimera.[31]

Tablica 1. Oznake DSC krivulje u inertu[33]

Značajka	Oznaka	Metoda
Staklište	T_{eig} – ekstrapolirana početna temperatura	HRN ISO 11357-2:2009[34]
	T_{mg} – midpoint temperatura / °C	
	T_{efg} – ekstrapolirana konačna temperatura / °C	
	ΔC_p – promjena specifičnog kapaciteta staklišta / J g^{-1} °C $^{-1}$	

1.3.3. Infracrvena spektroskopija

Molekule koje se izlažu elektromagnetskom zračenju mogu to zračenje propustiti ili apsorbirati. Apsorbirat će ga jedino ako je ispunjen frekventni uvjet odnosno ukoliko je frekvencija elektromagnetskog zračenje jednaka frekvenciji gibanja unutar molekule. Energija koja se apsorbira, ΔE, je jednaka razlici energije molekule nakon apsorpcije, E2 i početne energije molekule, E1.[31]

$$\Delta E = E2 - E1 = h\nu \quad (1\text{-}1)$$

gdje ν označava frekvenciju zračenja, a h Planckovu konstantu. Apsorbirana energija može povećati vibracije ili rotacije atoma, izazvati promjenu smjera vrtnje jezgre ili elektrona ili pak prijelaz elektrona u više energetsko stanje. Spektroskopskim metodama se bilježi koliko je zračenja apsorbirano ili propušteno pri pojedinim frekvencijama zračenja. Zapisani dijagram (spektrom), značajka je kemijske strukture tvari. Značajke elektromagnetskog zračenja su frekvencija, ν /Hz, valna duljina, λ /cm i brzina svjetlosti.

Frekvencije u infra-crvenom području su veliki brojevi pa se zbog jednostavnosti koriste valni brojevi (broj valova u dužini od 1 cm), čija je prednost u tome da linearno ovise o energiji. Značajke elektromagnetskog zračenja su povezane sljedećim izrazima:[31]

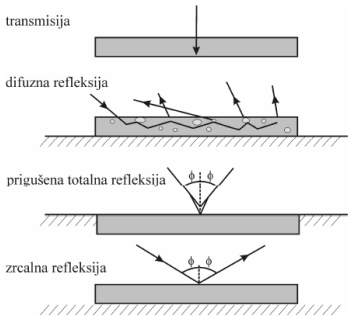
$$\lambda v = c \quad (1\text{-}2)$$

$$n = 1/\lambda = v/c \quad (1\text{-}3)$$

Elektromagnetsko infracrveno (IR) zračenje može se podijeliti u tri područja: daleko (400–0 cm^{-1}), srednje (4000–400 cm^{-1}) i blisko (14285–4000 cm^{-1}) IR područje. Za infracrvenu spektroskopiju najvažnije je područje 4000–400 cm^{-1}. U tom se području javljaju molekularne vibracije koje obuhvaćaju:

- promjenu kuta između veza tj. savijanje veze (eng. *bending*)
- promjenu duljine veze tj. rastezanje veze (eng. *stretching*) [31]

IR-spektroskopijom mogu se ispitivati kapljeviti i čvrsti uzorci te plinovi i to tradicionalnom transmisijskom tehnikom ili suvremenim refleksijskim tehnikama poput prigušene totalne refleksije, difuzne i zrcalne refleksije, slika 13.[31]



Slika 13. IR tehnike za različite uzorke[31]

Refleksijske tehnike se koriste kao dodatak osnovnom instrumentu. One pojednostavljuju analizu krutina, pasta, prašaka, kapljevina i gelova te se koriste za ispitivanje uzoraka koji se teško analiziraju transmisijskim tehnikama. Dvije su vrste mjerenja refleksije: mjerenja unutarnje refleksije tehnikom prigušene totalne refleksije i mjerenja vanjske refleksije (zrcalne refleksije i difuzne refleksije) gdje se IR-zraka reflektira s uzorka. Uzorak mora imati sposobnost refleksije ili se mora staviti na reflektivnu podlogu. Ova tehnika je pogodna za proučavanje površinskih prevlaka. Tehnikom prigušene totalne refleksije se

ispitni uzorak stavi na kristal izrađen od materijala visokog indeksa refrakcije. Zraka izlazi iz izvora IR zračenja, prolazi kroz ATR sustav te ulazi u kristal gdje se višestruko reflektira uzduž kristala i vraća natrag prema detektoru. Kod svake refleksije u kristalu zraka IR zračenja prodire nekoliko mikrona u uzorak koji se nalazi na kristalu, a detektor registrira intenzitet apsorpcije. IR spektroskopija je česta metoda karakterizacije polimera jer daje informacije o kemijskoj strukturi i mikrostrukturi koja je određena sadržajem trans- i cis- konfiguracija, tipom stereoregularnosti, stupnjem grananja, stupnjem kristalnosti te brojem dvostrukih veza. Ovom se metodom može pratiti i tijek kemijskih reakcija, obaviti identifikacija i kvantitativna analiza aditiva, kvantitativna analiza polimera i kopolimera te postojanje sekundarnih kemijskih veza. Potvrda o kemijskoj strukturi se dobiva usporedbom dobivenog IR-spektra sa spektrom pretpostavljenog spoja koji je naveden u literaturi, odnosno bazi podataka na računalu.[31]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

Za pripremu istraživanih mješavina PVC/ES upotrijebljeni su sljedeći materijali:

- poli (vinil-klorid) (PVC) - Ongrovil S5258 (BorsodChem, Mađarska), K-vrijednost 58
- ljuske jaja (ES) - pripremljene na Zavodu za anorgansku tehnologiju (doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek), promjera čestica 0,250 μm.

2.2. Priprema mješavina

Mješavine PVC/ES različitih sastava (100/0, 99/1, 98/2, 95/5, 90/10, 80/20) pripremljene su miješanjem prahova u laboratorijskom ekstruderu (slika 14), odnosno ekstrudiranjem pri temperaturi od 170 °C i brzini pužnog vijka od 180 o/min^{-1}. Čiste ljuskice jaja, odnosno mješavinu sastava 0/100 nije bilo moguće pripremiti ekstrudiranjem pri zadanim uvjetima u navedenom jednopužnom ekstruderu. Čiste ljuskice jaja su analizirane u obliku praha, kako su i dobivene.



Slika 14. Laboratorijski jednopužni ekstruder Dynisco (Qualitest, SAD)

Da bi se spriječila toplinska razgradnja PVC-a tijekom ekstrudiranja u mješavine je dodano 2 mas.% Ca/Zn stabilizatora (Reapak B-NT/7060). Sastav uzoraka, odnosno mješavine PVC/ES prikazan je u tablici 2.

Tablica 2. Sastav mješavina PVC/ES:

Oznaka mješavine PVC/ES	Sastav				
	PVC / mas.%	ES / mas.%	PVC / g	ES / g	Reapak / g
100/0	100	0	50,0	0,0	1
99/1	99	1	49,5	0,5	
98/2	98	2	49,0	1,0	
95/5	95	5	47,5	2,5	
90/10	90	10	45,0	5,0	

2.3. Termogravimetrijska analiza

Toplinska razgradnja polimernih mješavina provedena je primjenom termogravimetra (slika 15) u temperaturnom području (50-650) °C pri brzini zagrijavanja od 10 °Cmin^{-1} u struji dušika (20 cm^{3}min^{-1}). Prosječna masa analiziranih uzoraka bila je (12±0,1) mg.



Slika 15. Termogravimetar Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer, SAD).

2.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Određivanje toplinskih svojstava uzoraka provedeno je u diferencijalnom pretražnom kalorimetru DSC 823^e (Metler Toledo, Švicarska) u struji inerta (30 $cm^3 \cdot min^{-1}$) od 25 °C do 120 °C brzinom od 20 °C min^{-1}. Aparatura je kalibrirana indijem (T_m=156,8 °C, ΔH_m=58,47 Jg^{-1}). Prije početka rada sustav je stabiliziran 1 sat.



Slika 16. DSC uređaj[35]

2.5. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) primijenjena je za određivanje utjecaja dodatka mljevenih ljuskica jaja na strukturu poli(vinil-klorida). U tu svrhu korišten je FTIR spektrofotometar Spectrum One (Perkin Elmer, SAD) u području valnih brojeva 4000 - 650cm^{-1} uz rezoluciju od 4 cm^{-1} (slika 17.).



Slika 17. FTIR uređaj[32]

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Priprava mješavina PVC/ES

Jedan od temeljnih ciljeva ovog rada bio je priprema mješavina PVC/ES ekstrudiranjem, procesom uobičajenim u polimernoj industriji. Na slici 18 prikazani su istraživani uzorci mješavina PVC/ES različitih sastava dobiveni ekstrudiranjem pri 170 °C. Čak i uz dodatak toplinskog stabilizatora može se uočiti tamna boja uzorka 100/0, odnosno čistog PVC-a što navodi na zaključak kako ipak dolazi do djelomične razgradnje PVC-a prilikom ekstrudiranja.



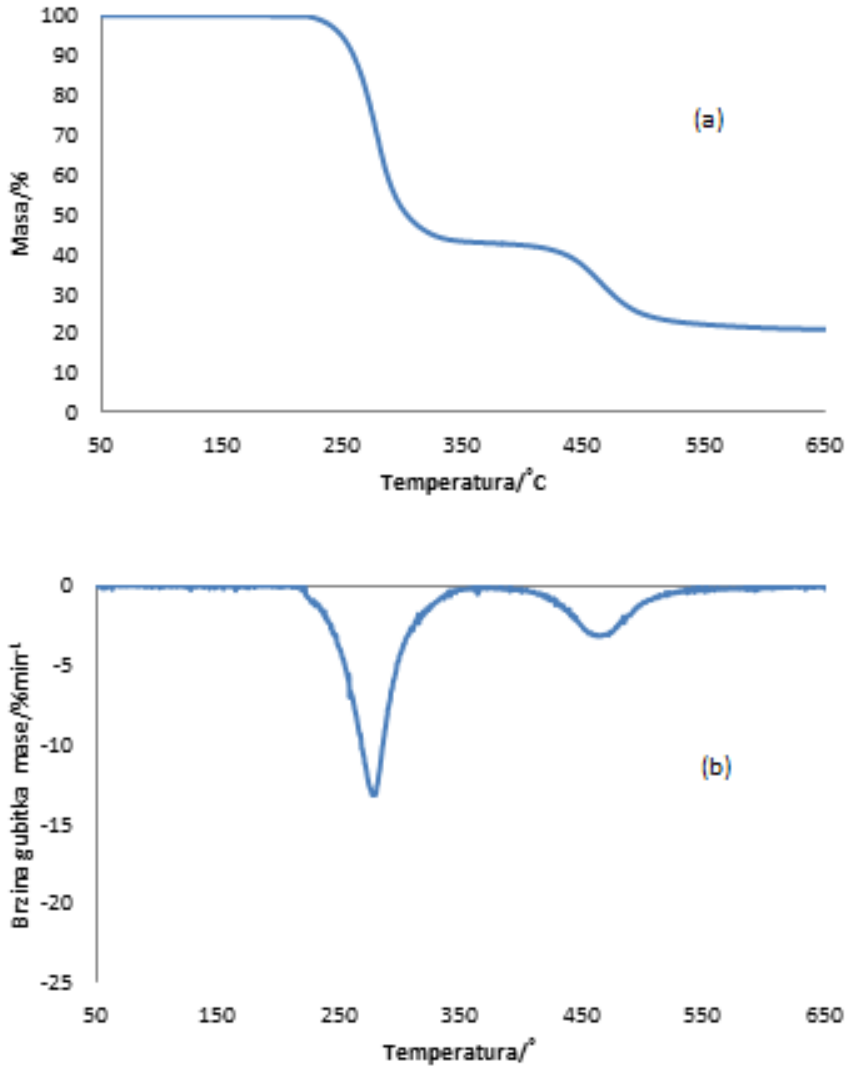
Slika 18. Uzorci mješavina PVC/ES dobiveni ekstrudiranjem pri 170 °C.

Dodatkom mljevenih ljuskica jaja može se uočiti izrazita promjena boje ekstrudiranih uzoraka, odnosno postaju svjetliji (posebno mješavina 95/5). Iako se na slici ne može uočiti, dodatkom ES-a površina ekstrudiranih uzoraka postaje sjajnija i glatkija. Međutim, dodatkom više od 5% ES-a uzorci postaju sve tamniji uz istodobno povećanje hrapavosti površine uzoraka. Također, sam proces ekstrudiranja mješavina s većim udjelom ES-a postaje otežan i nije onako tečan kao u slučaju mješavina s manjim udjelom ES-a (< 10%). Temeljem slike 18 može se zaključiti kako optimalan dodatak mljevenih ljuskica jaja u poli(vinil-klorid) iznosi (2 – 5)%, barem pri uvijetima pripreme istraživanih uzoraka u

ovom radu. U prilog ovom zaključku ide i činjenica kako se čiste mljevene ljuskice jaja (0/100) nisu mogle pripremiti ektrudiranjem pri danim uvjetima.

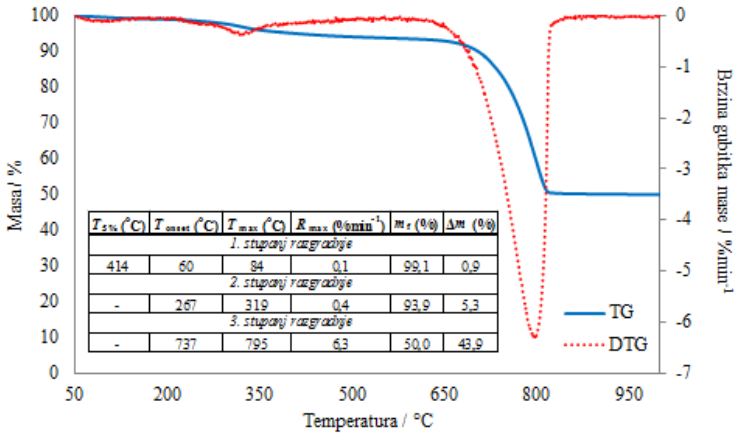
3.2. Termogravimetrija

TG i DTG krivulje dinamičke TG razgradnje čistog PVC-a i mljevenih ljuskica jaja snimljene u dušiku pri brzini zagrijavanja od 10 °Cmin^{-1} i prikazane su na slikama 19 i 20.



Slika 19. TG (a) i DTG (b) krivulja TG razgradnje mješavine PVC/ES sastava 100/0.

Dinamička toplinska razgradnja čistog PVC-a u inertu odvija se u temperaturnom području od 230 °C do 600 °C kroz dva razgradna stupnja što se očituje pojavom dvaju minimuma, odnosno pikova na odgovarajućoj DTG krivulji (slika 19b). Prvi razgradni stupanj odgovara reakciji dehidrokloriranja uz nastanak konjugirane polienske strukture. Tako nastali 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.[9-12] Karakteristične temperature procesa dinamičke TG razgradnje čistog PVC-a u inertu pri 10 °Cmin^{-1} određene su za prvi i drugi razgradni stupanj, te prikazane u tablici 3. Vrijednosti temperature pri kojoj PVC izgubi 5% početne mase ($T_{5\%}$), temperature početka razgradnje (T_{onset1}) i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max1}) u prvom razgradnom stupnju iznose 269 °C, 254 °C i 278 °C. U drugom razgradnom stupnju odgovarajuće temperature pokazuju veće vrijednosti. Ostale značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje čistog PVC-a u inertu određene za prvi i drugi razgradni stupanj prikazane su u tablici 4. Vrijednosti maksimalne brzine razgradnje (R_{max1}), gubitka mase (Δm_1) i ostatne mase (m_f) nakon prvog razgradnog stupnja iznose 13,2 %min^{-1}, 57,4% i 42,6%. U drugom razgradnom stupnju odgovarajuće značajke imaju značajno manje vrijednosti. Vrijednost ostatne mase nakon prvog razgradnog stupnja iznosi 57,4% što je više-manje identično stehiometrijskoj količini klora sadržanog u PVC-u (56%) i pokazuje da se u prvom stupnu razgradnje odvija isključivo proces dehidrokloriranja.



Slika 20. TG i DTG krivulje TG razgradnje mljevenih ljuskica jaja s prikazanim karakterističnim značajkama toplinske razgradnje.

Razgradnja ES-a odvija se kroz 3 stupnja razgradnje. Vrijednosti temperature pri kojoj ES izgubi 5% početne mase ($T_{5\%}$), temperature početka razgradnje (T_{onset1}) i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max1}) u prvom razgradnom stupnju iznose 414 °C, 60 °C i 84 °C. U drugom stupnju razgradnje T_{onset2} iznosi 261˚C, a T_{max2} iznosi 319˚C. U trećem stupnju razgradnje T_{onset3} iznosi 737˚C, a T_{max3} iznosi 795˚C. Što se tiče ostalih značajki, vrijednosti maksimalne brzine razgradnje (R_{max1}) rastu od vrijednosti 0,1%min^{-1} u prvom stupnju do 6,3%min^{-1} u trećem stupnju razgradnje, dok gubitak mase (Δm) raste sa svakim stupnjem razgradnje, što za posljedicu ima umanjenje ostatne mase (mf) sa svakim stupnjem razgradnje.

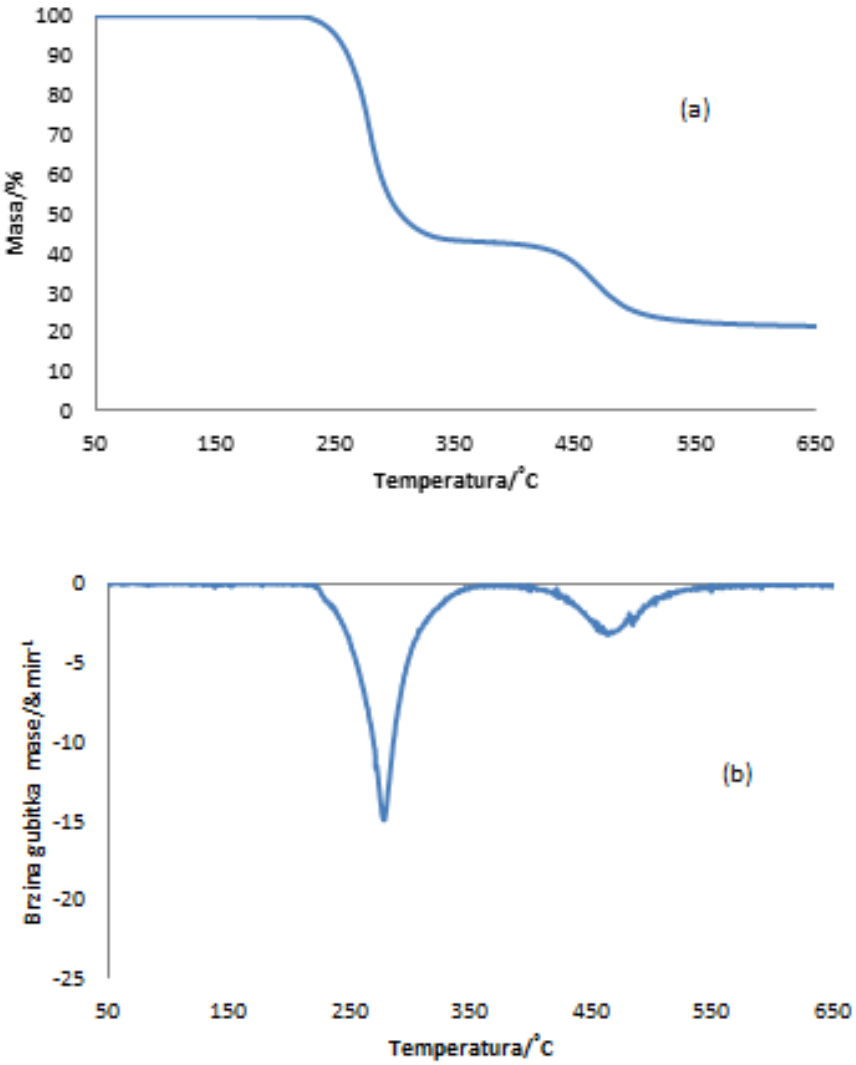
Tablica 3. Karakteristične temperature procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/ES

PVC/ES	$T_{5\%}$/°C	T_{onset1}/°C	T_{max1}/°C	T_{onset2}/°C	T_{max2}/°C
100/0	249	254	278	435	464
99/1	250	259	278	436	465
98/2	254	260	282	440	467
95/5	255	262	282	447	474
90/10	261	264	284	441	468
80/20	268	268	288	443	469

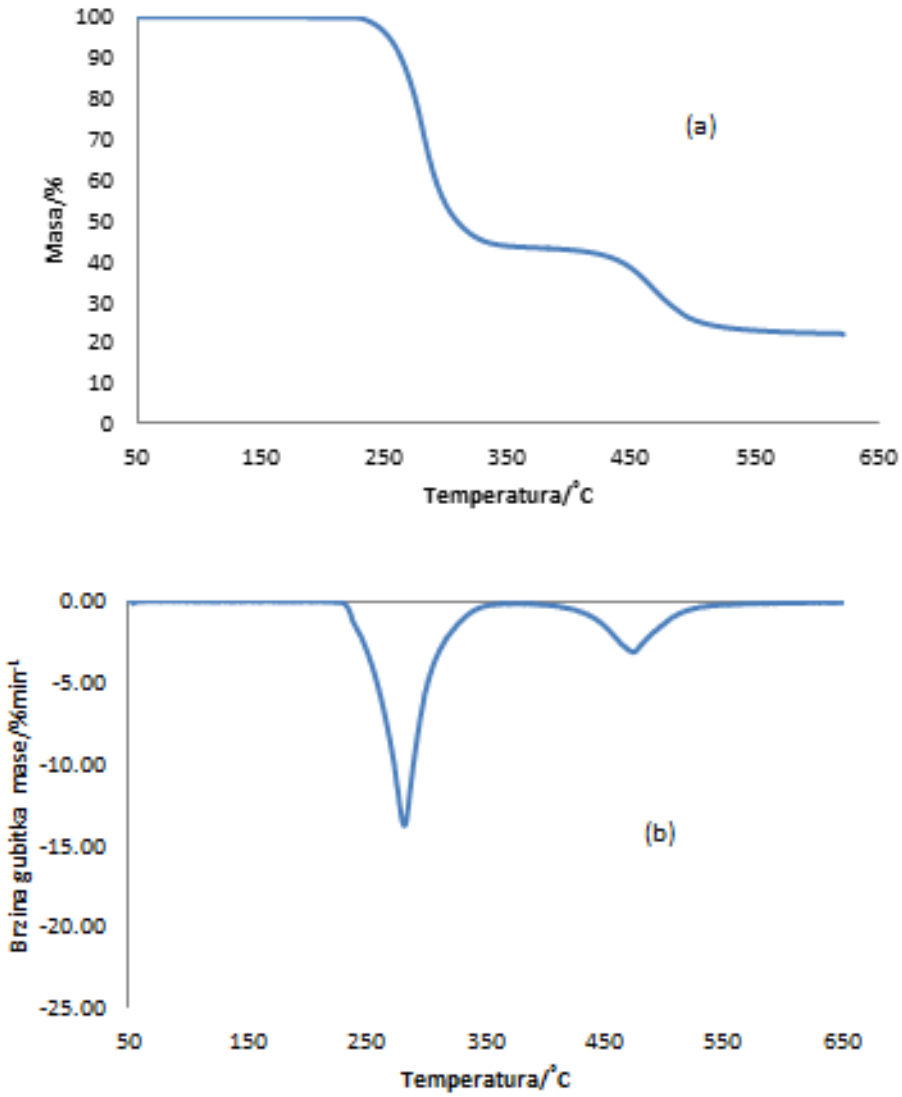
Tablica 4. Ostale značajke procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/ES u inertu

PVC/ES	R_{max1}/ %min^{-1}	Δm_1/%	m_{f1}/%	R_{max2}/ %min^{-1}	Δm_2/%	m_{f2}/%
100/0	13,2	57,4	42,6	3,2	27,8	20,8
99/1	15,0	57,3	42,7	3,2	21,3	42,7
98/2	13,5	56,9	43,1	3,1	21,2	43,1
95/5	13,8	55,4	44,5	3,1	18,4	44,6
90/10	12,4	52,5	47,5	3,0	19,5	47,5
80/20	11,0	46,5	53,5	2,7	18,1	53,5

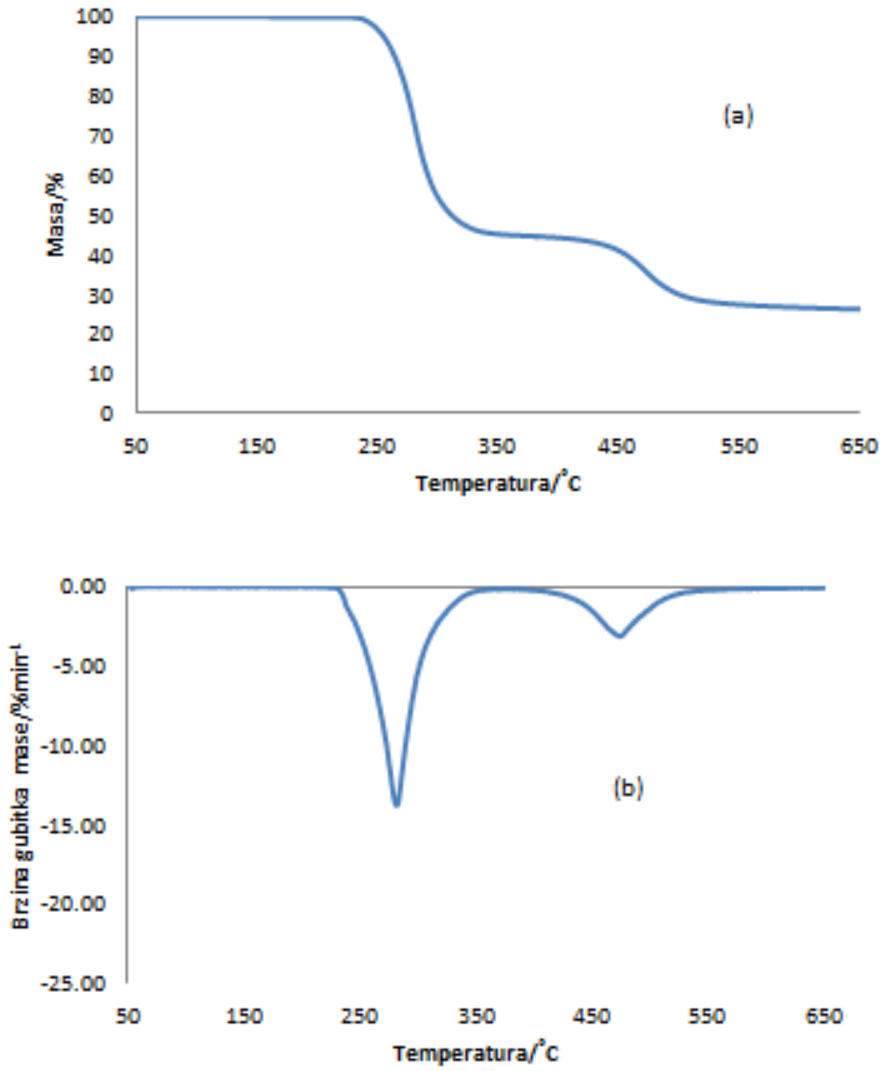
Dinamička TG razgradnja mješavina PVC/ES ostalih sastava u inertu odvija se kroz dva razgradna stupnja, kao i razgradnja čistog PVC-a, što se očituje pojavom dvaju pikova na odgovarajućim DTG krivuljama, slike 21-25. PVC u heterogenoj mješavini podliježe istim reakcijama razgradnje kao i čisti PVC samo se mijenja brzina dehidrokloriranja ovisno o prirodi i stupnju dispergiranosti drugog polimera u PVC matrici.[9] Karakteristične temperature procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/ES u inertu određene su za prvi i drugi razgradni stupanj, te su prikazane u tablici 3.



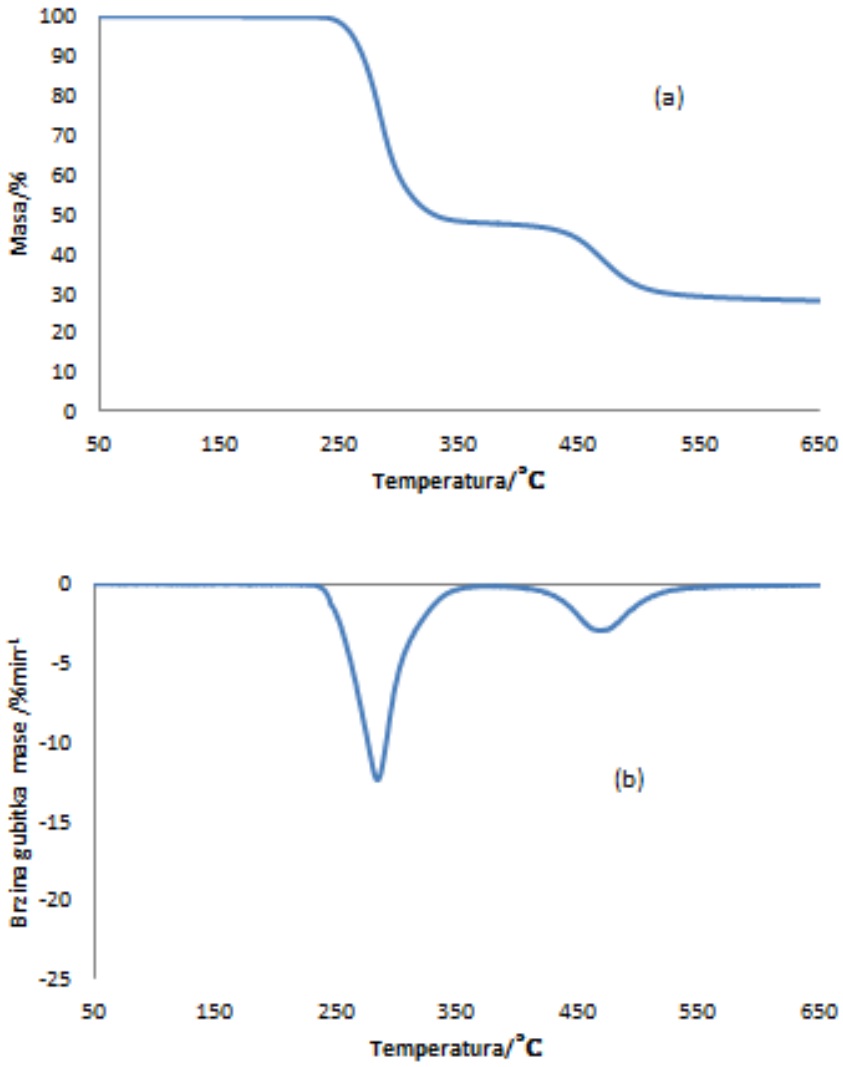
Slika 21. TG (a) i DTG (b) krivulja TG razgradnje mješavine PVC/ES sastava 99/1.



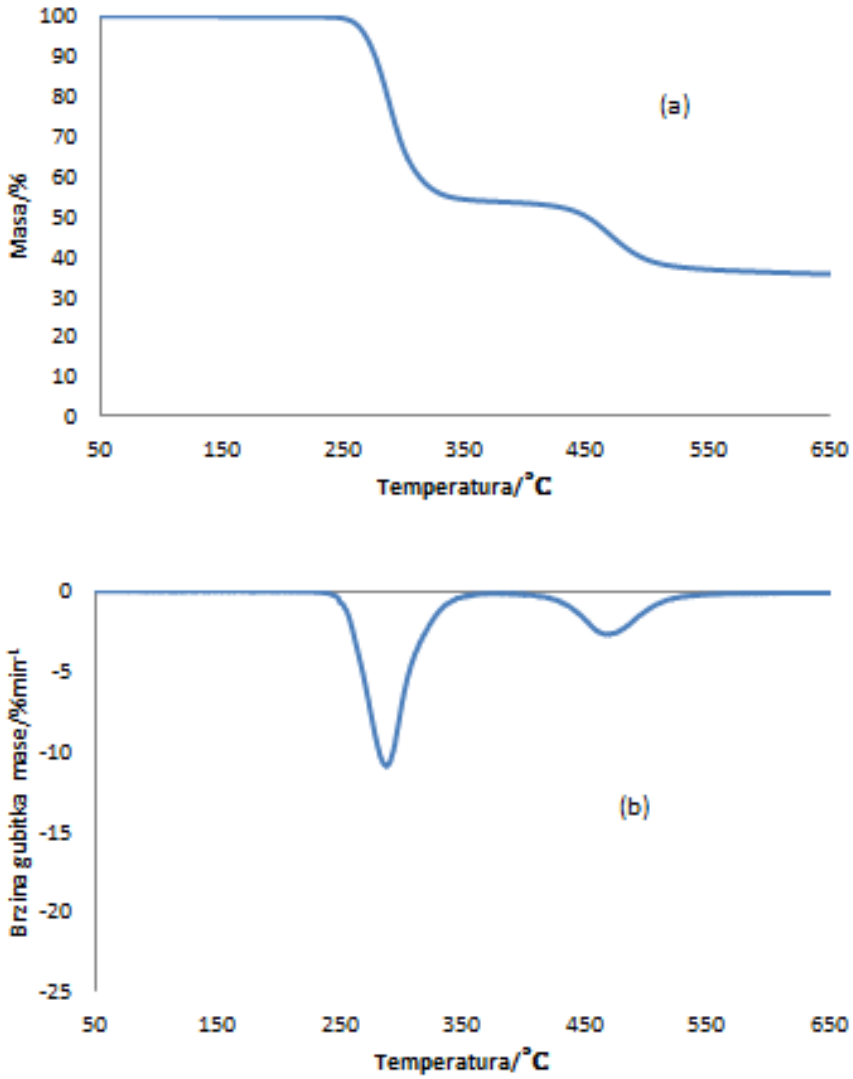
Slika 22. TG (a) i DTG (b) krivulja TG razgradnje mješavine PVC/ES sastava 98/2.



Slika 23. TG (a) i DTG (b) krivulja TG razgradnje mješavine PVC/ES sastava 95/5.



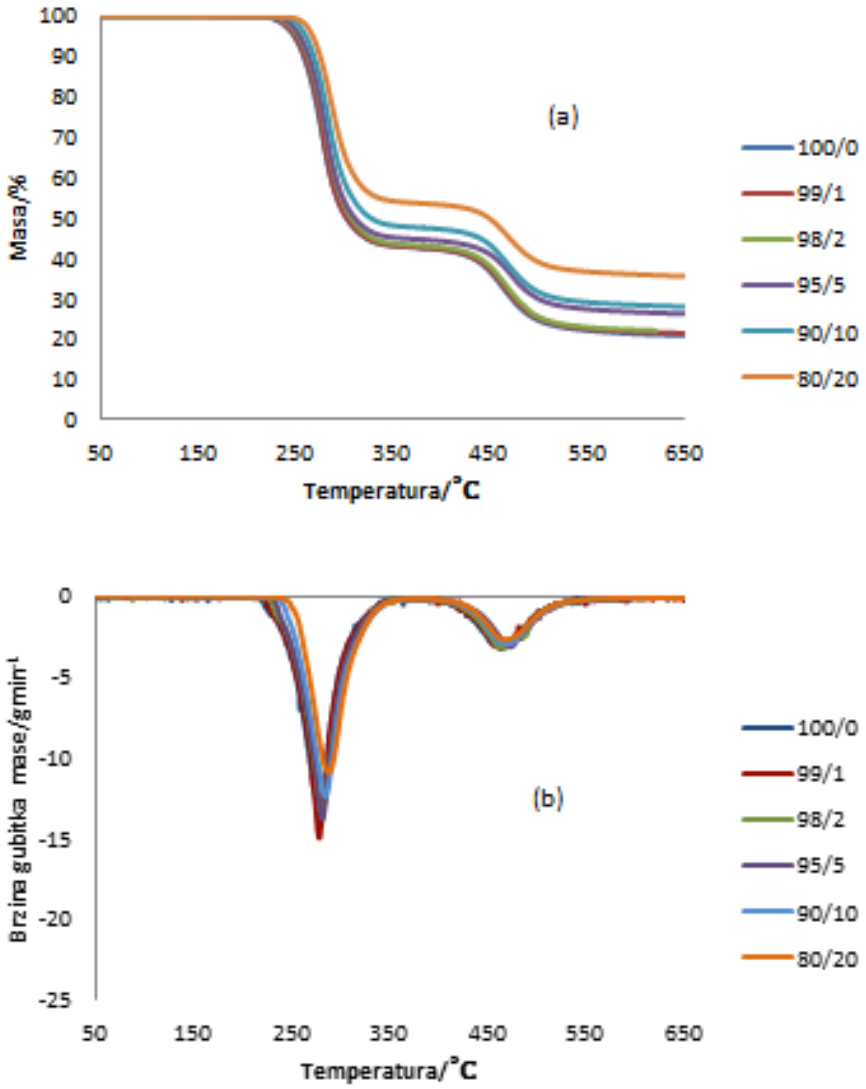
Slika 24. TG (a) i DTG (b) krivulja TG razgradnje mješavine PVC/ES sastava 90/10.



Slika 25. TG (a) i DTG (b) krivulja TG razgradnje mješavine PVC/ES sastava 80/20.

Vrijednosti temperatura $T_{5\%}$, T_{onset1} i T_{max1} pri brzini zagrijavanja od 10 °Cmin^{-1} u prvom razgradnom stupnju povećavaju se s povećanjem udjela ES-a, što ukazuje da dodatak mljevenih ljuskica jaja poboljšava toplinsku stabilnost PVC-a, slika 26. Rezultati su u skladu sa literaturom[30] gdje je zaključeno da dodatak ES-a povisuje temperaturu početka razgradnje PVC-a. U drugom razgradnom stupnju odgovarajuće temperature pokazuju veće vrijednosti, uz napomenu kako dodatak ES-a značajno ne mijenja njihovu vrijednost što je vidljivo na slici 26(b). Iznimka je mješavina 95/5 koja pokazuje najviše vrijednosti karakterističnih temperatura. Ostale značajke procesa dinamičke TG razgradnje

mješavina PVC/ES u inertu određene za prvi i drugi razgradni stupanj prikazane su u tablici 4.



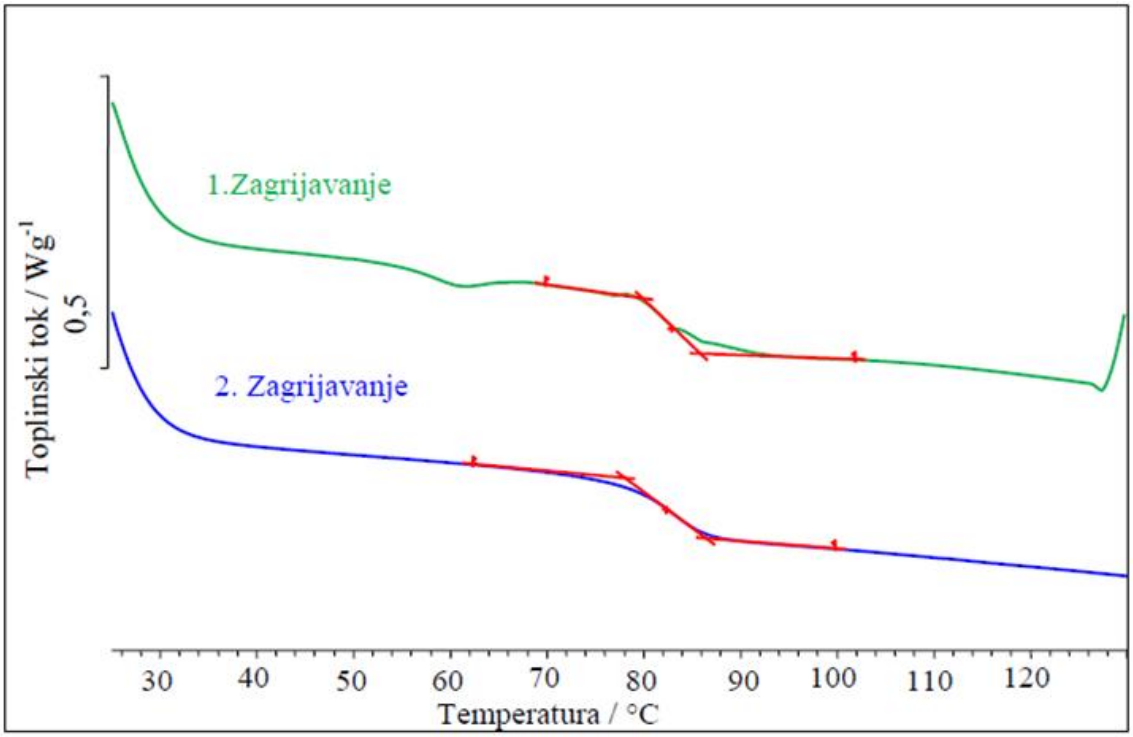
Slika 26. TG (a) i DTG (b) krivulje TG razgradnje mješavine PVC/ES različitih sastava

Vrijednosti maksimalne brzine razgradnje (R_{max1}) u prvom razgradnom stupnju se smanjuju dodatkom ljuske jaja, a najmanju vrijednost 11,0 %min^{-1} pokazuje mješavina 80/20, slika 26(b). Vrijednosti R_{max2} u drugom razgradnom stupnju znatno su manje, pokazuju isti trend, a najmanju vrijednost (2,7 %min^{-1}) opet pokazuje mješavina s 20 mas.% ES-a. Vrijednosti gubitka mase nakon prvog razgradnog stupnja (Δm_1) smanjuju se dodatkom mljevenih ljuskica jaja u mješavini (slika 26(a)). Isto tako, u drugom razgradnom stupnju vrijednosti gubitka mase (Δm_2) mješavina također se smanjuju

povećanjem udjela ES-a. Vrijednosti ostatnih masa nakon prvog (m_{f1}) i drugog (m_{f2}) razgradnog stupnja proporcionalno se povećavaju povećanjem udjela ES-a u mješavini (slika 26(a)), što može ukazivati na stabilizirajući utjecaj ES-a na PVC. Međutim, navedene zaključke treba uzeti s rezervom budući da su mljevene ljuskice jaja anorgansko punilo koje prilikom zagrijavanja u inertu do 650 °C pokazuje tek neznatni gubitak mase od 6,2% i ovako visoke ostatne mase mogu biti rezultat prisutnosti anorganskog punila u PVC matrici bez možebitnih interakcija polimer-punilo.

3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija jedna je od najčešće upotrebljavanih metoda za istraživanje mješljivosti polimernih sustava. Praćenjem pomaka karakterističnih temperatura prijelaza, kao što je staklište (T_g), može se dobiti uvid u možebitne interakcije polimerne matrice i anorganskog punila u mješavini, odnosno kompozitu. Primjenom DSC-a istraživan je utjecaj dodatka mljevenih ljuskica jaja na temperaturu staklastog prijelaza PVC-a u istraživanim mješavinama.



Slika 27. Normalizirana DSC krivulja mješavine PVC/ES 100/0

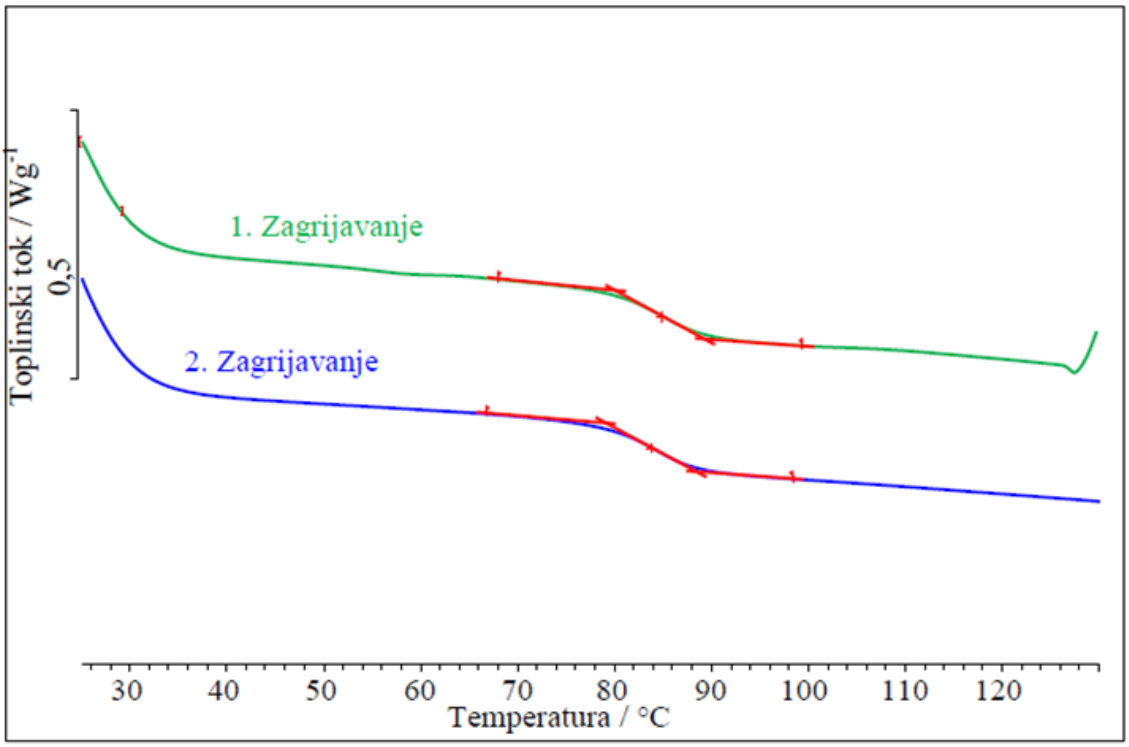
Zagrijavanje istraživanih mješavina provedeno je dva puta. Budući se prvim zagrijavanjem poništava toplinska prošlost polimera, staklište PVC-a u istraživanim mješavina određeno je iz drugog zagrijavanja prema normi HRN ISO 11357-2-2009[34]. Normalizirane DSC krivulje (prvo i drugo zagrijavanje) čistog PVC-a (100/0) snimljene u inertu prikazane su na slici 27, dok su toplinske karakteristike, određene prema primjeru na slici 10, prikazane u tablici 5. DSC krivulja čistog PVC-a (drugo zagrijavanje) 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) 0,31 $g^{-1}°C^{-1}$. Navedene su vrijednosti staklišta u skladu s literaturom (80 °C).[36]

Tablica 5. Značajke DSC krivulja mješavina PVC/ES.

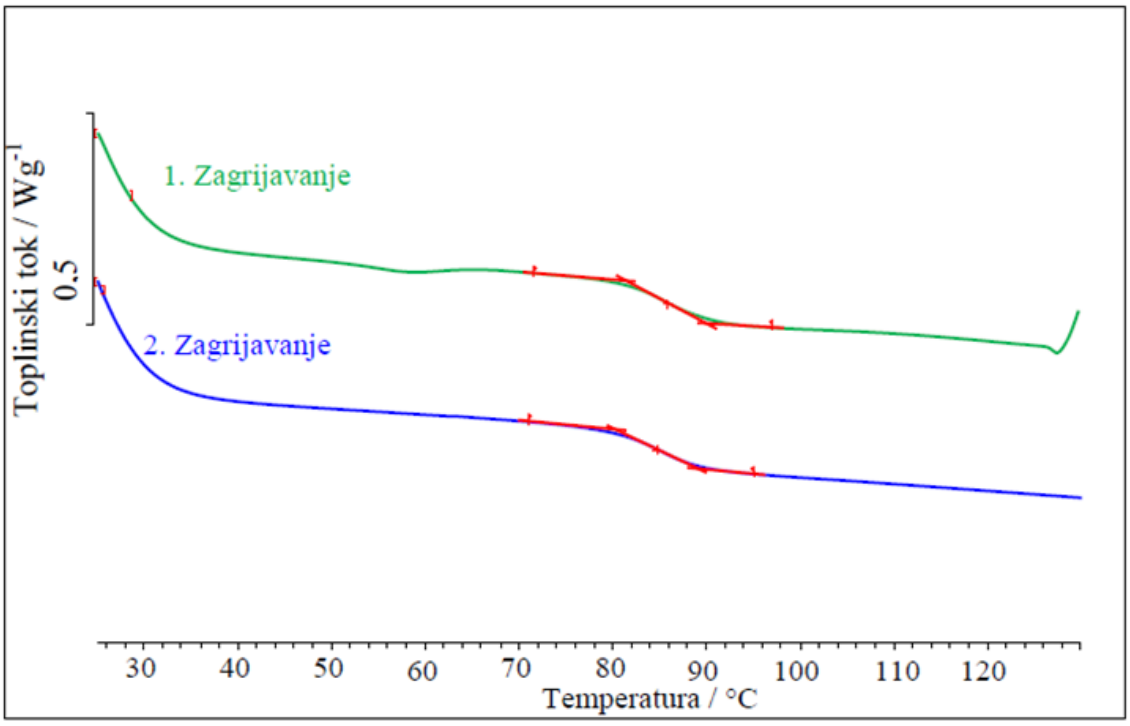
PVC/ES	1. Zagrijavanje				2. Zagrijavanje			
	T_{eig}/°C	T_{mg}/°C	T_{efg}/°C	Δc_p/ $Jg^{-1}°C^{-1}$	T_{eig}/°C	T_{mg}/°C	T_{efg}/°C	Δc_p/ $Jg^{-1}°C^{-1}$
100/0	80	83	86	0,28	78	82	86	0,31
99/1	80	85	89	0,27	79	84	88	0,28
98/2	81	86	90	0,30	80	84	89	0,28
95/5	79	84	89	0,26	78	82	86	0,27
90/10	79	84	89	0,25	79	83	87	0,24
80/20	80	84	88	0,20	80	84	87	0,18

DSC krivulje mljevenih ljuskica jaja nisu prikazane jer zagrijavanjem u navedenom temperaturnom području ne pokazuju nikakav toplinski efekt koji bi rezultirao odstupanjem od bazne linije, odnosno pojavom endotermnog ili egzotermnog prijelaza.

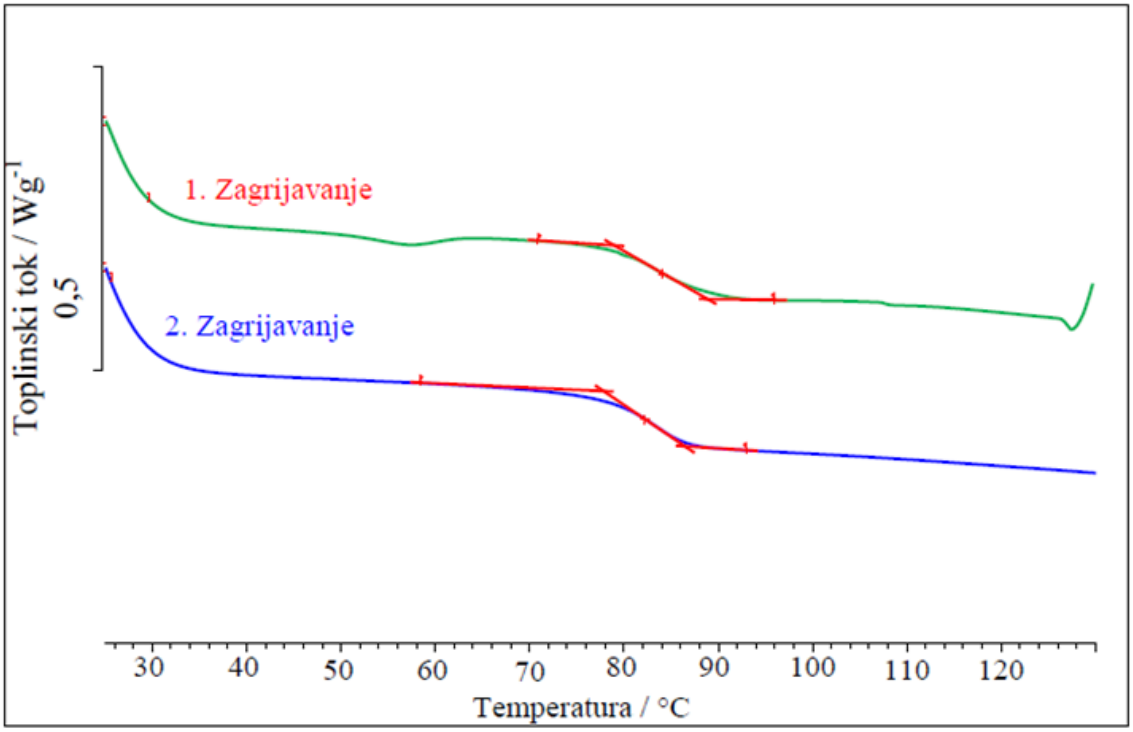
Normalizirane DSC krivulje mješavina PVC/ES ostalih sastava snimljene u dušiku prikazane su na slikama 28-32, odnosno tablici 5.



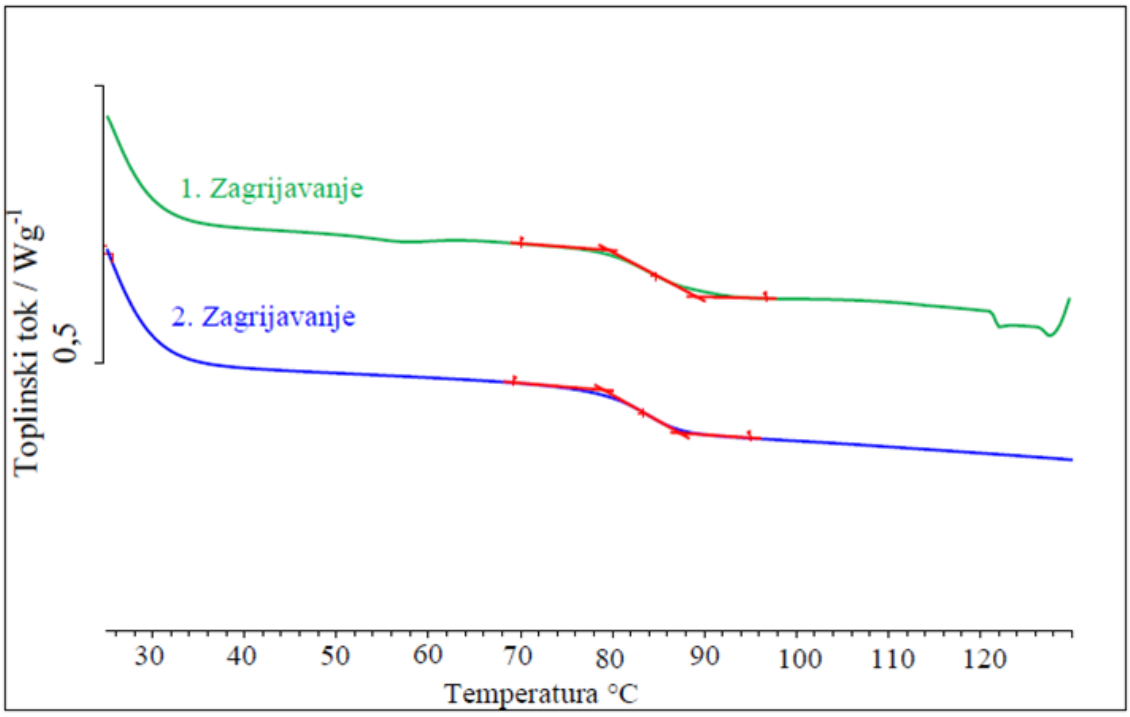
Slika 28. Normalizirana DSC krivulja uzorka PVC/ES 99/1



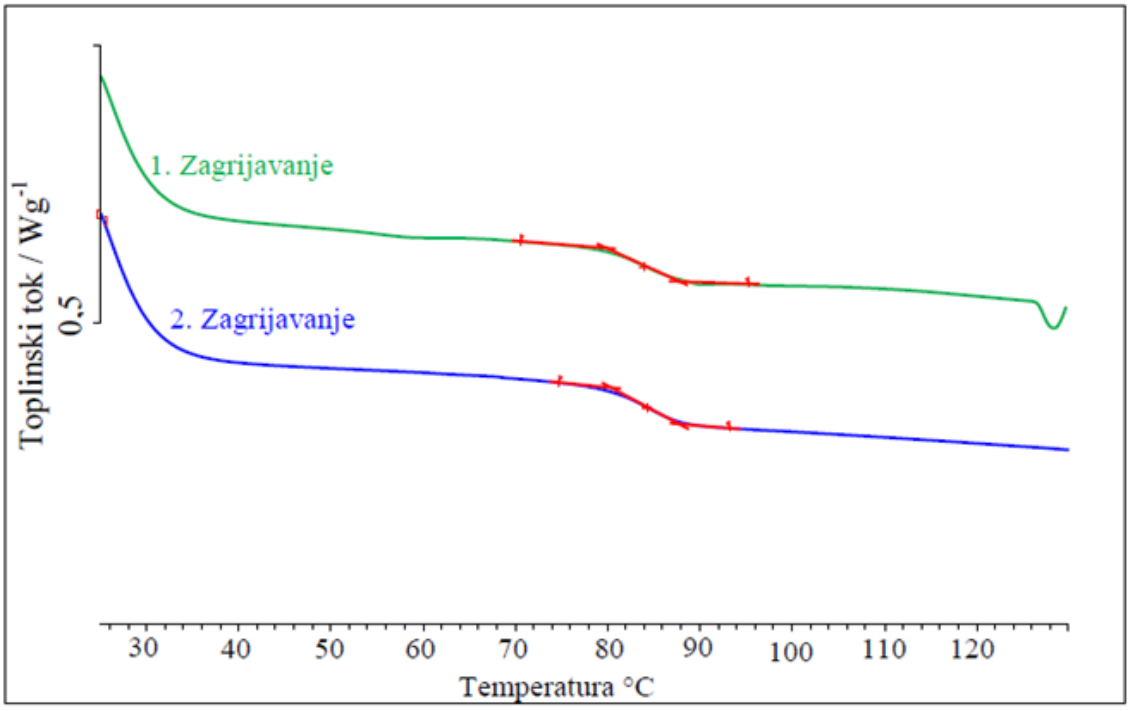
Slika 29. Normalizirana DSC krivulja uzorka PVC/ES 98/2



Slika 30. Normalizirana DSC krivulja uzorka PVC/ES 95/5

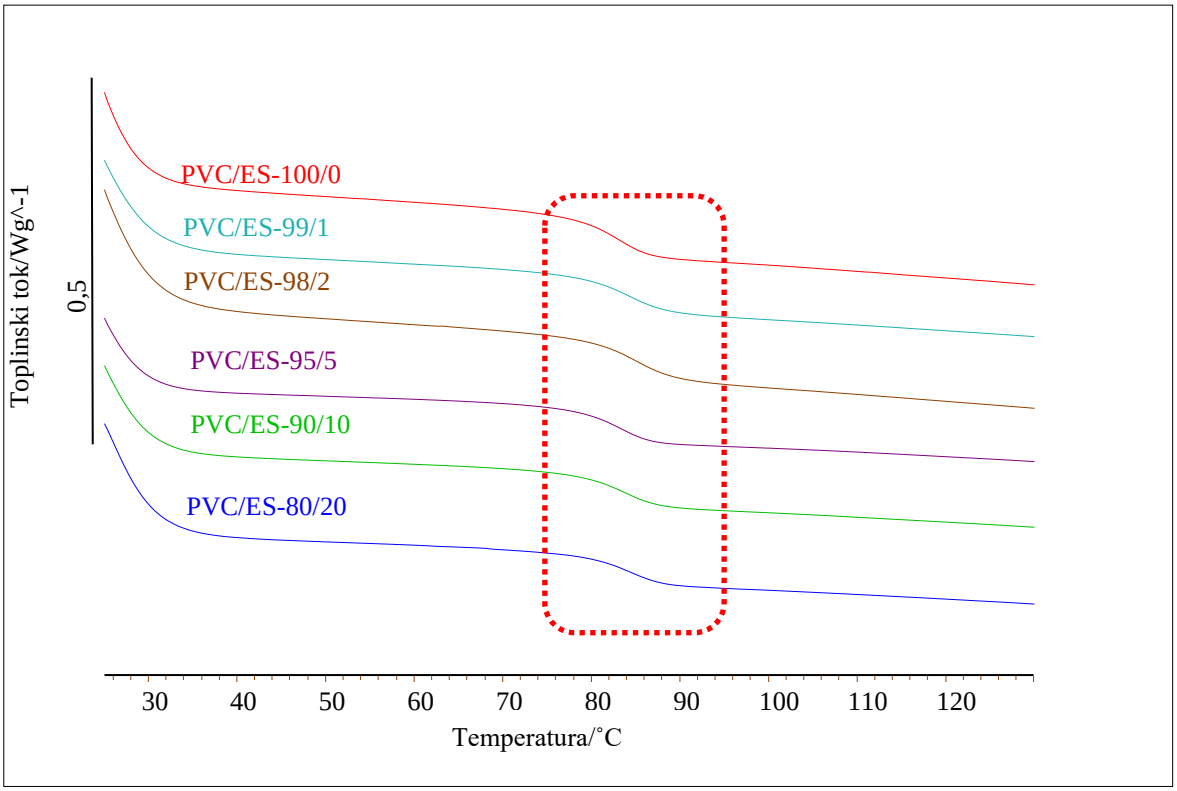


Slika 31. Normalizirana DSC krivulja uzorka PVC/ES 90/10



Slika 32. Normalizirana DSC krivulja uzorka PVC/ES 80/20

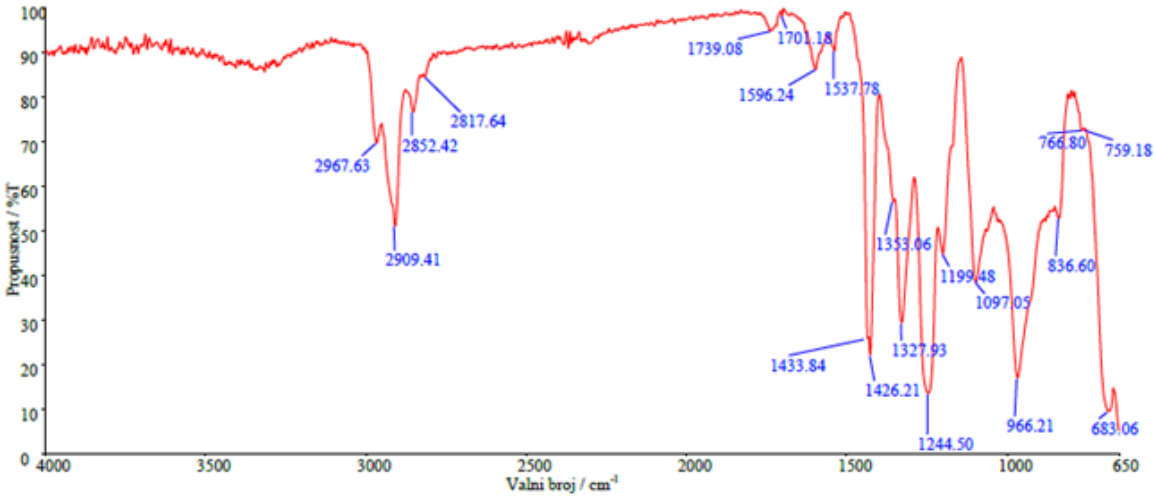
Normalizirane DSC krivulje mješavina PVC/ES ostalih sastava (slike 28-32) ukazuju na postojanje jedinstvenog staklišta koje odgovara temperaturi staklastog prijelaza čistog PVC-a. Detaljnim uvidom u podatke prikazane u tablici 5, odnosno slici 33, može se zaključiti kako dodatak mljevenih ljuskica jaja ne utječe na karakteristične temperature staklastog prijelaza PVC-a (T_{eig}, T_{mg} i T_{efg}) određene iz drugog zagrijavanja. S druge strane, dodatkom mljevenih ljuskica jaja vrijednosti specifičnog toplinskog kapaciteta PVC-a neznatno se smanjuju pri čemu najnižu vrijednost pokazuje mješavina s najvećim udjelom mljevenih ljuskica jaja 80/20 (tablica 5).



Slika 33. Normalizirane DSC krivulje mješavina PVC/ES (drugo zagrijavanje).

3.4. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom može se primijeniti za istraživanje utjecaja dodataka mljevenih ljuskica jaja na strukturu PVC-a, odnosno interakcija u sustavu PVC/ES. FT-IR spektar čistog PVC-a prikazan je na slici 34 gdje se jasno uočavaju karakteristične vibracijske vrpce, dok su valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpci prikazani u tablici 6. Čisti PVC (mješavina 100/0) može se prepoznati po neizostavnoj vibraciji istezanja C-Cl skupine pri 692, 636 i 615 cm^{-1}.[36] Nadalje, 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.

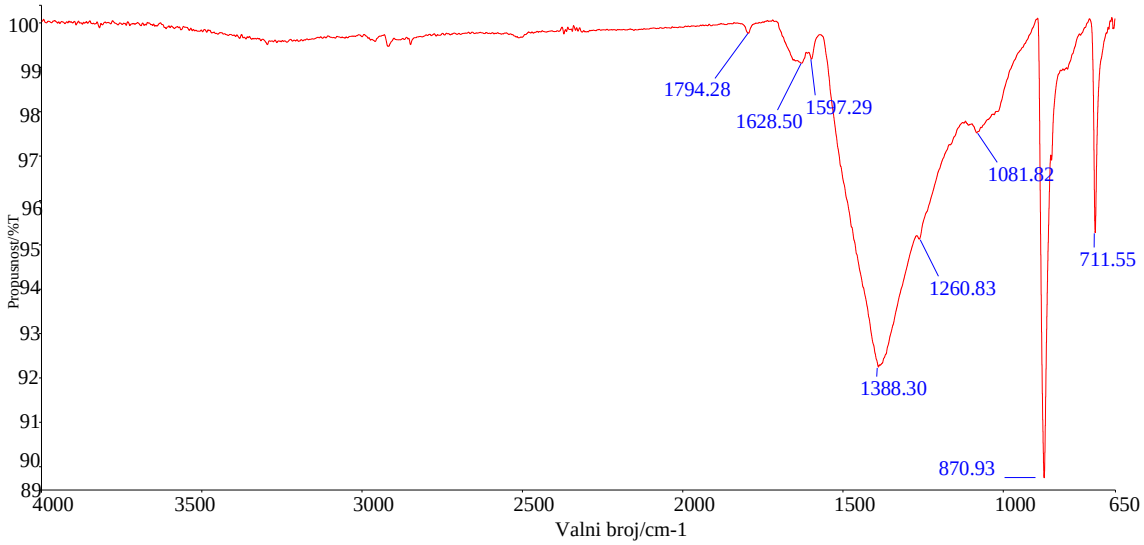


Slika 34. FT-IR spektrogram mješavine PVC/ES 100/0

Tablica 6. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpci mješavina PVC/ES[37,38,39]

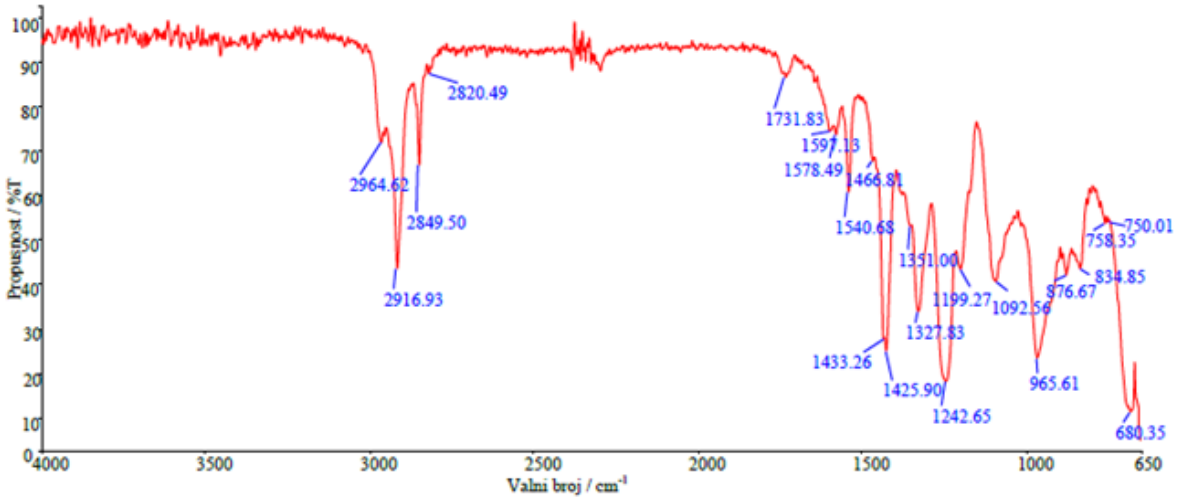
Sastav mješavine	CH istezanje	CH_2 savijanje	CH_2 njihanje (doublet)	CH_2 savijanje sim./asim.	C-C istezanje sim.	CH/CH_2 njihanje (sim./asim)/ istezanje	deformacija unutar i izvan ravnine $CaCO_3$	C-Cl istezanje	C-O istezanje/ savijanje karbonata
100/0	2968, 2909	1426	1353, 1328	1245	1097	966		683	
99/1	2965, 2917	1426	1351, 1328	1243	1093	966	877	680	
98/2	2970, 2916	1426	1354, 1329	1244	1097	965	874	676	
95/5	2964, 2917	1426	1356	1248	1098	964	875	685	
90/10	2969, 2915	1425	1356, 1329	1244	1094	967,	875	682	
80/20	2696, 2916	1424	1329	1244	1096	965	874	685	712
0/100							871		712

Mljevenu ljusku jaja karakteriziraju istaknute vrpce prikazane na slici 35. Valni brojevi 1628,50 cm^{-1} i 1597,29 cm^{-1} ukazuju na istezanje karbonilne skupine (amidne skupine) i N-H savijanje, 711,55 cm^{-1} ukazuju na C-O istezanje i savijanje kalcijeva karbonata, 1388,30 cm^{-1} ukazuje na prisutnost amina i amida, a 870,93 cm^{-1} ukazuje na deformaciju unutar i izvan ravnine u prisutnosti kalcijeva karbonata.[38,39]

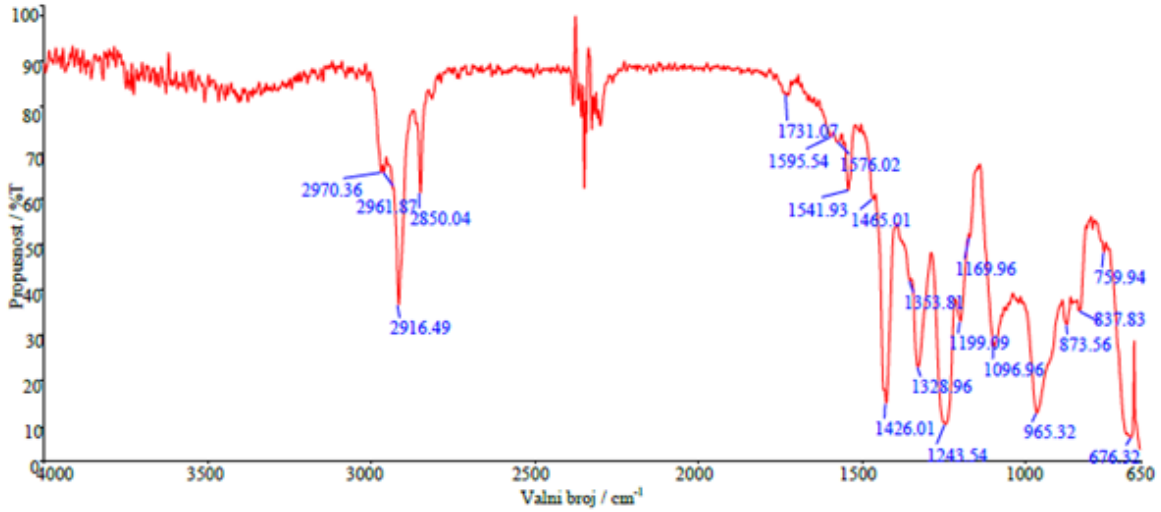


Slika 35. FT-IR spektogram mješavine PVC/ES 0/100

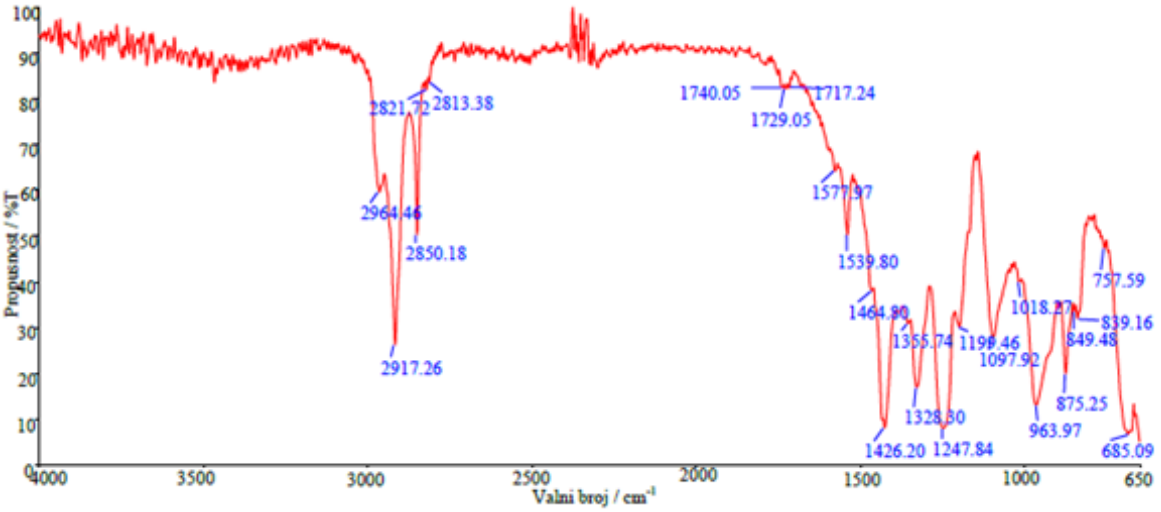
Navedeni valni brojevi vrpci karakterističnih za čiste komponente koriste se u svrhu utvrđivanja interakcija komponenti u mješavinama PVC/ES, a prikazani su u tablici 6. Kod izostatka interakcija komponenti u mješavini spektri istraživanih komponenti ostat će nepromijenjeni, dok značajniji pomaci ili proširenja karakterističnih vrpci na spektrima mješavina ukazuju na postojanje interakcija komponenti u mješavinama. FT-IR spektri mješavina PVC/ES ostalih sastava prikazani su na slikama 36-40.



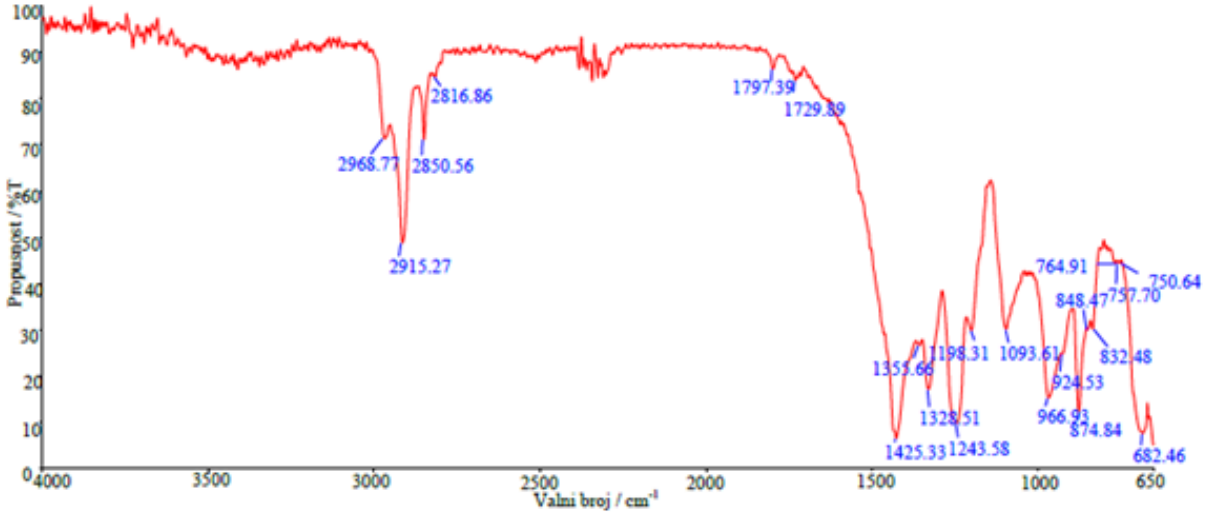
Slika 36. FT-IR spektrogram mješavine PVC/ES 99/1



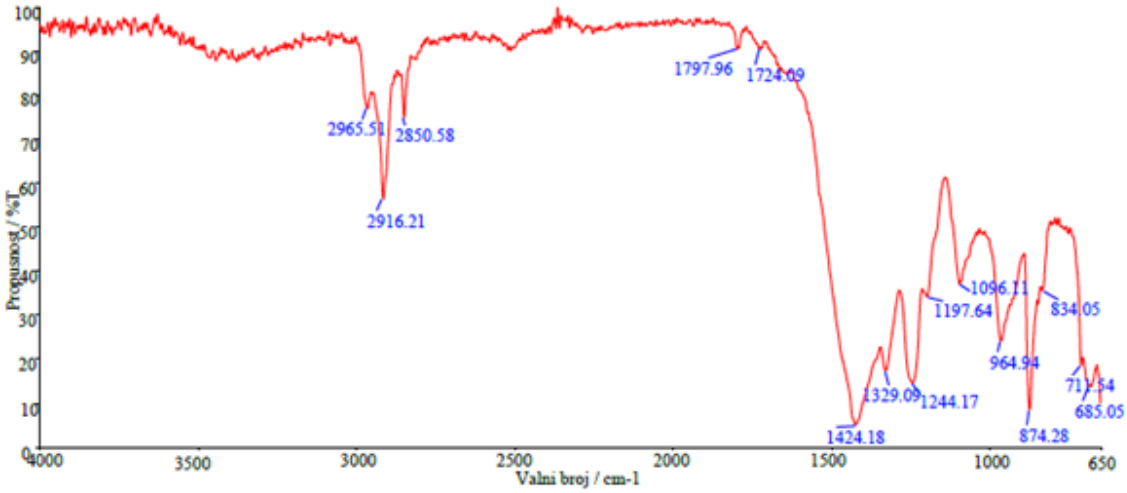
Slika 37. FT-IR spektrogram mješavine PVC/ES 98/2



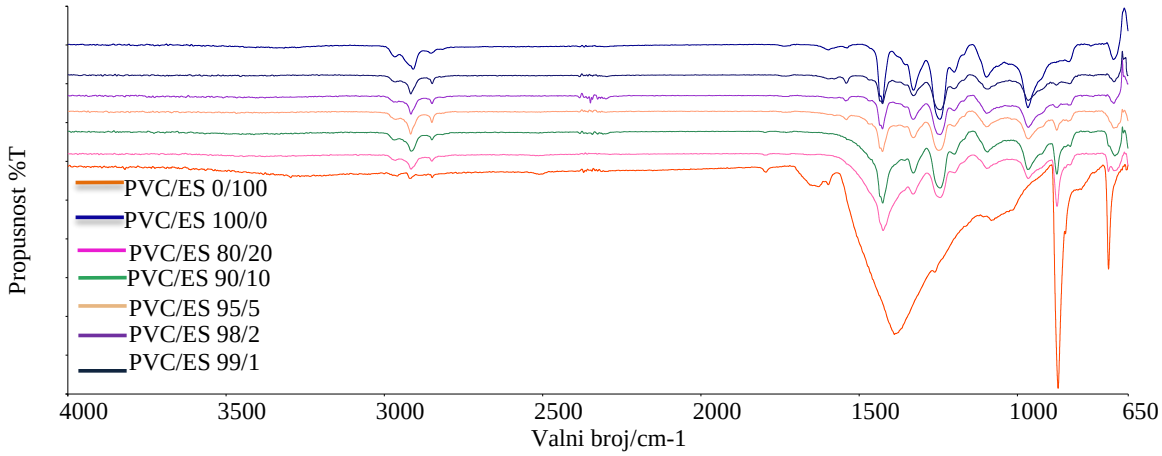
Slika 38. FT-IR spektrogram mješavine PVC/ES 95/5



Slika 39. FT-IR spektrogram mješavine PVC/ES 90/10



Slika 40. FT-IR spektrogram mješavine PVC/ES 80/20



Slika 41. FT-IR spektogrami mješavina PVC/ES svih sastava

Na spektogramima mješavina (slika 41) vidljivo je da dodatkom ljuske jaja dolazi do pojave karakterističnih vrpci ES-a koji odgovaraju deformaciji kalcijeva karbonata za sve udjele mješavina te je vrpca karakteristična za C-O istezanje vidljiva samo pri najvećem udjelu ES-a (80/20). Uvidom u podatke u tablici 6 i na slici 41 može se zaključiti da mljevene ljuskice jaja ne utječu na strukturu PVC-a.

4. ZAKLJUČAK

- Uspješno su pripravljene PVC/ES mješavine te je primijećena promjena boje uzoraka ka svjetlijim nijansama te su uzorci postali glađi do udjela ES-a od 5%. Daljnjim povećanjem udjela ES-a uzorci postaju tamniji i hrapaviji.
- Vrijednosti karakterističnih temperatura termogravimetrijske razgradnje mješavina PVC/ES ($T_{5\%}$, T_{onset} i T_{max}) pomiču se prema višim temperaturama s povećanjem udjela ES-a, što je u skladu s podatcima u literaturi i ukazuje da dodatak mljevenih ljuskica jaja poboljšava toplinsku stabilnost PVC-a.
- Normalizirane DSC krivulje mješavina PVC/ES ukazuju na postojanje jedinstvenog staklišta koje odgovara temperaturi staklastog prijelaza čistog PVC-a, odnosno, može se zaključiti kako dodatak mljevenih ljuskica jaja ne utječe na karakteristične temperature staklastog prijelaza PVC-a (T_{eig}, T_{mg} i T_{efg}).
- FT-IR analizom uočena je pojava karakterističnih vrpci ES-a u mješavinama PVC/ES, međutim spektri istraživanih komponenti ostali su nepromijenjeni te se može zaključiti da ljuska jaja nije imala utjecaj na strukturu PVC-a.

5. LITERATURA

1. D. Braun, Poly(vinyl chloride) on the way from the 19th century to the 21st century, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem, **42** (3) (2003) 578–586.
2. Z. Janović, Polimerizacija i polimeri, Hrvatsko društovo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997, str. 112-339.
3. N. S. Vrandečić, I. Klarić, T. Kovačić, Thermooxidative degradation of poly(vinyl chloride)/chlorinated polyethylene blends investigated by thermal analysis methods, J. Polym. Degrad. Stab. **84** (2004) 23–30.
4. W. Sutapun , P. Pakdeechote , N. Suppakarn & Y. Ruksakulpiwat (2013) Application of Calcined Eggshell Powder as Functional Filler for High Density Polyethylene, J. Polym.-Plast. Tech. Engin., **52** (10) 1025-1033.
5. H. Faridi , A. Arabhosseini (2018) Application of eggshell wastes as valuable and utilizable products: A review, J. Res. Agri. Eng. **64** (2) 2018 104–114.
6. M. Schiller, PVC Additives: Performance, Chemistry, Developments, and Sustainability, Hanser Publishers, Munich, 2015, str. 1-8.
7. Z. Janović: Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011, str. 93-332.
8. URL:https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyvinyl-chloride-pvc-plastic (26.5.2019.).
9. N. S. Vrandečić, I. Klarić, T. Kovačić, Thermooxidative degradation of poly(vinyl chloride)/chlorinated polyethylene blends investigated by thermal analysis methods, J. Polym. Degrad. Stab. **84** (2004) 23–30.
10. M. Jakić, N. S. Vrandečić, I. Klarić, Thermal degradation of poly(vinyl chloride)/ poly(ethylene oxide) blends: Thermogravimetric analysis, J. Polym. Degrad. Stab. **98** (2013) 1738-1743.
11. P. E. Sánchez-Jiménez et al., Kinetic model for thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride), J. Polym. **51** (2010) 3998-4007.
12. Z. Ahmad, N. A. Al-Awadi, F. Al-Sagheer, Thermal degradation studies in poly(vinyl chloride)/poly(methyl methacrylate) blends, J. Polym. Degrad. Stab. **93** (2008) 456-465.
13. S. Moulay, Chemical modification of poly(vinyl chloride)-Still on the run, J. Prog. Polym. Sci. **35** (2010) 303–331.

14.N. Stipanelov Vrandečić, I. Klarić, T. Kovačić: Utjecaj Ca/Zn stabilizatora na termooksidacijsku razgradnju mješavina poli(vinil-klorid)/klorirani polietilen, J. Polim. **26** (3) (2005) 121-127.

15.W. Sutapun , P. Pakdeechote , N. Suppakarn & Y. Ruksakulpiwat (2013) Application of Calcined Eggshell Powder as Functional Filler for High Density Polyethylene, J. Polym.-Plast. Tech. Engin., **52** (10) 1025-1033.

16.A. Mittal, M. Teotia, R. K. Soni, J. Mittal, Applications of Egg Shell and Egg Shell Membrane as Adsorbents: A Review, J. Mol. Liq. **223** (2016) 376-387.

17.URL: https://www.ovyta.eu/en/fun-facts-about-eggs/173/what-are-the-parts-of-a-chicken-egg (24.3.2019.).

18.S. Sooncharenying, H. M. Edwaeds, Modelling the relationships of egg weight, specific gravity, shell caqlcium and shell thickness. J. Br. Poult. Sci. **30** (1989) 623-631.

19.J. R. Roberts, C. E. Brackpool, The ultrastructure of the avian egg shells. Poultry Sci. Rev. **5** (1994) 245-272.

20.G. Kralik, E. Schön–Has, D. Kralik, M. Šperanda, Biološki i zootehnički principi – Peradarstvo, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera – Poljoprivredni fakultet u Osijeku i Sveučilište u Mostaru – Agronomski i prehrambeno – tehnološki fakultet, Grafika Osijek, 2008.

21.URL:http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852408010985 (28.6.2017.).

22.A. Laca, A. Laca, M. Díaz, Eggshell waste as catalyst: A review, J. Envir. Manag. **197** (2017) 352-358.

23.URL:http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479715302462 (30.6.2017).

24.M. Baláž , Ball milling of eggshell waste as a green and sustainable approach: A review, J. Adv. Coll. Inter. Sci. **256** (2018) 13-42.

25.M. Razzaq Mohammed, A. Namah Hadi, Effect of egg shells powder on some mechanical and physical properties of natural rubber (NR), Iraq. J. Mech. Mat. Engin. **12** (3) (2012) 445-458.

26.H. A. Hamadi, N. A. Abdullah, A. T. Battor and A. K. Mohammad, A. A. Hussien: Mechanical Properties of Poly vinyl Chloride/ Egg Shell Composite, Mis. J. Acad. Stud. **11** (2012) 1-8.

27.M. Baláž, P. Baláž, Z. Bujňáková, Z. Pap, D. Kupka, A. Zorkovská: Mechanochemical Dechlorination of PVC by Utilizing Eggshell Waste, J. Act. Phy. Polon. **126** (2014) 884-887.

28.S. Murugan, Y. Munusamy: The effect of blending sequence on the structure and properties of poly(vinyl chloride)/chicken eggshell powder composites, J. Vin. Add. Tech. **23** (2015), doi: https://doi.org/10.1002/vnl.21503.

29.S. Murugan, Y. Munusamy, H. Ismail: Effects of chicken eggshell filler size on the processing, mechanical and thermal properties of PVC matrix composite, J. Plast., rubb. and comp. **46** (2017) 42–51.

30.S. Murugan, Y. Munusamy, H. Ismail: The Effect of Filler loading on the Structure and Properties of Polyvinylchloride/Chicken Eggshell powder (PVC/ESP) Composites, Austral. J. Ba. Appl. Sci., **11** (2017) 9-14.

31.*T.* Kovačić, (2010): Struktura i svojstva polimera, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 177-211.

32.M. Erceg ,Oporaba plastike, skripta za vježbe (2017) Kemijsko-tehnološki fakultet, Split 39-103.

33.*M. Jakić*, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinilklorid)/poli(etilen-oksid), doktorski rad (2014) Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 7-43.

34.*HRN ISO 11357-2*: 2009 Plastika-Diferencijalna pretražna kalorimetrija-2. dio: Određivanje temperature staklastog prijelaza.

35.M. Erceg, Struktura i svojstva polimera, priručnik za laboratorijske vježbe (2015) Kemijsko-tehnološki fakultet, Split 99-103.

36.K. Naemchanthara et al., "Temperature Effect on Chicken Egg Shell Investigated by XRD, TGA and FTIR", J. Adv. Mater. Res. **55-57** (2008) 333-336.

37.URL: https://ws680.nist.gov/publication/get_pdf.cfm?pub_id=924694 (26.5.2019.).

38.M. A. Abdel-Khalek, M. K. Abdel Rahman, A. A. Francis, Exploring the adsorption behavior of cationic and anionic dyes on industrial waste shells of egg, J. Envir. Chem. Engin. **5** (2017) 1-11.

39.J. Carvalho, J. Araujo, F. Castro, Alternative Low-cost Adsorbent for Water and Wastewater Decontamination Derived from Eggshell Waste: An Overview, J. Was. Bio. Val. **2** (2011) 157–167.