Utjecaj dodatka Mg(OH)2 na tiplinska svojstva poli(vinil-klorida)

Radonić, Iva

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:167:821561

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

UTJECAJ DODATKA $Mg(OH)_2$ NA TOPLINSKA SVOJSTVA POLI(VINIL-KLORIDA)

ZAVRŠNI RAD

IVA RADONIĆ

Matični broj: 877

Split, srpanj 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ DODATKA $Mg(OH)_2$ NA TOPLINSKA SVOJSTVA POLI(VINIL-KLORIDA)

ZAVRŠNI RAD

IVA RADONIĆ

Matični broj: 877

Split, srpanj 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TEHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

CHEMICAL ENGINEERING

EFFECT OF $Mg(OH)_2$ ADDITION ON THERMAL PROPERTIES OF POLY(VINYL CHLORIDE)

BACHELOR THESIS

IVA RADONIĆ

Parent number: 877

Split, July 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijske tehnologije: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala

Tema rada je prihvaćena 29.11.2017. na III. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta.

Mentor: Doc. dr. sc. Miće Jakić

Pomoć pri izradi: Anita Jenjić i Katica Jurić, laborantice Zavoda za organsku tehnologiju

UTJECAJ DODATKA $Mg(OH)_2$ NA TOPLINSKA SVOJSTVA POLI(VINIL-KLORIDA)

Iva Radonić, 877

Sažetak:

U ovom radu istraživan je utjecaj dodatka magnezijeva hidroksida na toplinska svojstva poli(vinil-klorida). Procesom ekstrudiranja dobivene su mješavine PVC/MH u različitim omjerima. Toplinska razgradnja mješavina PVC/MH provodi se kroz dva razgradna stupnja što se vidi iz odgovarajućih TG i DTG krivulja kroz pojavu dvaju pikova, odnosno minimuma. Iz podataka dobivenih termogravimetrijskom analizom može se zaključiti da se dodatkom magnezijevog hidroksida povećava toplinska stabilnost polimernih mješavina. Kinetička analiza procesa TG razgradnje mješavina PVC/MH temelji se na eksperimentalnim podatcima za svaku pojedinu brzinu zagrijavanja i iz njih izračunatim temperaturama pri kojima su postignute odabrane konverzije. Primjenom dvije izokonverzijske metode: Friedmanove i Flynn-Wall-Ozawove, utvrđeno je da se vrijednosti energije aktivacije mijenjaju ovisno o sastavu istraživane mješavine, a u pravilu se povećavaju povećanjem udjela MH-a.

Ključne riječi: Poli(vinil-klorid), magnezijev hidroksid, termogravimetrijska analiza, kinetička analiza

Rad sadrži: 52 stranice, 27 slika, 6 tablica, 38 literaturnih referenci

Jezik izbornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek - član
3. Doc. dr. sc. Miće Jakić - član-mentor

Datum obrane: 02. srpnja 2018.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Tehnology Split

Undergraduate study of Chemical technology: Chemical engineering

Scientific area: Chemical engineering

Scientific field:

Thesis subject: was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Tehnology, session no. III, November 29th, 2017

Mentor: PhD, Miće Jakić, assistant profesor

Technical assistance: Anita Jenjić and Katica Jurić

EFFECT OF $MG(OH)_2$ ADDITION ON THERMAL PROPERTIES OF POLY(VINYL CHLORIDE)

Iva Radonić, 877

Abstract:

In this paper the effect of magnesium hydroxide addition on the thermal properties of polyvinyl chloride was investigated. Extrusion processes produced PVC/MH mixtures at different ratios. Thermal decomposition of PVC/MH mixtures is carried out through two degradation steps as can be seen from the corresponding TG and DTG curve through the appearance of two minimums. From the data obtained by thermogravimetric analysis it can be concluded that the addition of magnesium hydroxide increases the thermal stability of the polymer blends. The kinetic analysis of the TG degradation process of the PVC/MH blend is based on experimental data for each individual heating rate and the calculated temperatures at which the selected conversion is achieved. Using two isochronous methods: Friedman and Flynn-Wall-Ozawove, the activation values are varied depending on the composition of the investigated mixture and are generally increased by increasing the share of MH.

Keywords: polyvinl-chloride, magnesium hydroxide thermal analysis, kinetic analysis

Thesiss contains: 52 pages, 27 pictures, 6 tables, 38 literary references

Original in: Croatian

Defence Committee:

1. PhD, Ladislav Vrsalović, associate profesor - chair person research
2. PhD, Mario Nikola Mužek, assistant profesor - member
3. PhD, Miće Jakić, assistant profesor - supervisor

Defence date: July 02. 2018

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and 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 vremenskom razdoblju od veljače do ožujka 2018. 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 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 ZAVRŠNOG RADA

1. Priprema mješavina PVC/MH u različitim omjerima.
2. Provesti dinamičku TG razgradnju čistog PVC-a i pripremljenih mješavina u temperaturnom području (50-650 °C) i pri trima različitim brzinama zagrijavanja (5; 10; 20 °C/min) u struji dušika (20 cm^3/min).
3. Analiza dobivenih rezultata te određivanje karakterističnih značajki procesa razgradnje na temelju odgovarajućih TG i DTG krivulja.
4. Određivanje ovisnosti energije aktivacije o konverziji koristeći Friedmanovu i Flynn-Wall-Ozawovu izokonverzijsku metodu.

SAŽETAK

U ovom radu istraživan je utjecaj dodatka magnezijeva hidroksida na toplinska svojstva poli(vinil-klorida). Procesom ekstrudiranja dobivene su mješavine PVC/MH u različitim omjerima. Toplinska razgradnja mješavina PVC/MH provodi se kroz dva razgradna stupnja što se vidi iz odgovarajućih TG i DTG krivulja kroz pojavu dvaju pikova, odnosno minimuma. Iz podataka dobivenih termogravimetrijskom analizom možemo zaključiti da se dodatkom magnezijevog hidroksida povećava toplinska stabilnost polimernih mješavina.

Kinetička analiza procesa TG razgradnje mješavina PVC/MH temelji se na eksperimentalnim podacima za svaku pojedinu brzinu zagrijavanja i iz njih izračunatim temperaturama pri kojima su postignute odabrane konverzije. Primjenom dvije izokonverzijske metode: Friedmanove i Flynn-Wall-Ozawove utvrđeno je da se vrijednosti energije aktivacije mijenjaju ovisno o sastavu istraživane mješavine, a u pravilu se povećavaju povećanjem udjela MH-a.

Ključne riječi: poli(vinil-klorid), magnezijev hidroksid, termogravimetrijska razgradnja, kinetička analiza

SUMMARY

In this paper the effect of magnesium hydroxide addition on the thermal properties of polyvinyl chloride was investigated. Extrusion processes produced PVC/MH mixtures at different ratios. Thermal decomposition of PVC/MH mixtures is carried out through two degradation steps as can be seen from the corresponding TG and DTG curve through the appearance of two minimums. From the data obtained by thermogravimetric analysis it can be concluded that the addition of magnesium hydroxide increases the thermal stability of the polymer blends.The kinetic analysis of the TG degradation process of the PVC/MH blend is based on experimental data for each individual heating rate and the calculated temperatures at which the selected conversion is achieved. Using two isochronous methods: Friedman and Flynn-Wall-Ozawove, the activation values are varied depending on the composition of the investigated mixture and are generally increased by increasing the share of MH.

Keywords: polyvinl-chloride, magnesium hydroxide, thermal analysis, kinetic analysis

SADRŽAJ

UVOD.....1
1. OPĆI DIO.....2
1.1. Poli(vinil-klorid).....2
1.1.1. Proizvodnja PVC-a.....3
1.1.2. Upotreba PVC-a.....4
1.1.3. Dodatci PVC-u.....6
1.1.4. Toplinska razgradnja poli(vinil-klorida).....6
1.2. Magnezijev hidroksid i njegovo dobivanje iz morske vode.....8
1.3. Termogravimetrijska analiza.....9
1.4. Kinetika heterogenih kemijskih reakcija.....12
1.4.1. Kinetička analiza procesa toplinske razgradnje polimera.....12
1.4.1.1. Određivanje kinetičkih parametara iz podataka dinamičke termogravimetrije.....14
1.4.1.2. Izokonverzijske metode kinetičke analize.....17
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....18
2.1. Materijali.....18
2.2. Priprema uzorka.....18
2.3. Karakterizacija uzoraka.....19
3. REZULTATI.....20
3.1. Termogravimetrijska analiza.....20
3.2. Kinetička analiza.....28
4. RASPRAVA.....41
4.1. Termogravimetrijska analiza.....41
4.2. Kinetička analiza.....44
5. ZAKLJUČAK.....48
6. LITERATURA.....50

UVOD

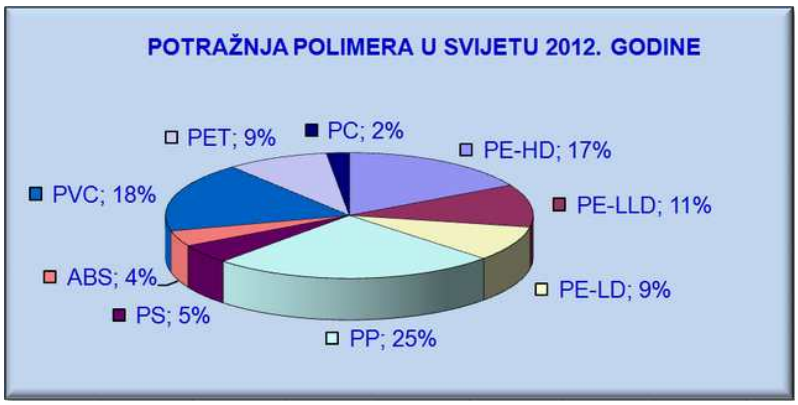
Poli(vinil-klorid) (PVC) je širokoprimjenjivi plastomerni materijal. Prema količini proizvodnje zauzima treće mjesto, odmah nakon polietilena i polipropilena. Dobiva se procesom polimerizacije vinil-klorid monomera. S obzirom da dobro reagira s različitim dodacima, danas je u svijetu poznato više od stotinjak vrsta PVC-a. Razlikuju se dvije glavne vrste: tvrdi, žilavi i elastomerni, savitljivi materijal. Iako se danas primjenjuje u raznim granama, od građevinskog materijala do materijala za proizvodnju odjeće PVC pokazuje i čitav niz nedostataka.[1]

Glavni nedostatak PVC-a je što do toplinske razgradnje dolazi relativno rano, već pri temperaturi tek nešto višoj od temperature staklastog prijelaza samog materijala. Tako se sve češće PVC-u dodaju tvari s ciljem povećavanja toplinske stabilnosti. Najčešće su to anorganske tvari s visokim temperaturama razgradnje. U ovom radu istraživan je utjecaj dodatka magnezijevog hidroksida na toplinska svojstva PVC-a. S obzirom na dosadašnja znanja o magnezijevom hidroksidu očekuje se povećanje toplinske stabilnosti PVC-a njegovim dodatkom.

1. OPĆI DIO

1.1. Poli(vinil-klorid)

Poli(vinil-klorid) (PVC) pripada skupini plastomernih materijala koji sadrži makromolekule s ponavljanim $-CH_2-CHCl-$ jedinicama. Trenutno je u svijetu poznato više od stotinjak vrsta poli(vinil-klorida) s obzirom da dobro reagira s raznim dodatcima, od kojih su najčešće u upotrebi omekšavala. Zahvaljujući dobroj mješljivosti s omekšavalima i drugim dodatcima, lakoj preradljivosti i niskoj cijeni, PVC je najčešće upotrebljavani vinilni polimer.[1]



Slika 1. Potražnja polimera u svijetu 2012.[2]

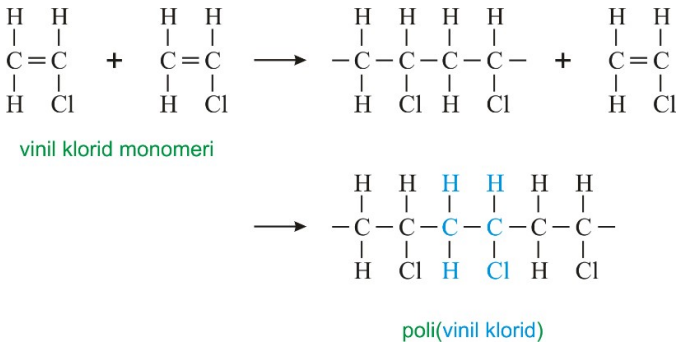
Razlikuju se dvije osnovne vrste poli(vinil-klorida): savitljivi, elastomerni i tvrdi, žilavi materijal. Ove dvije vrste razlikuju se ponajprije u svojstvima, a zatim i u primjeni. Kruti PVC je teško preradljiv materijal, otporan na vanjske utjecaje. S druge strane ima izuzetna električna svojstva i malu gorivost. Za razliku od krutog, savitljivi ima visok udio omekšavala (20-30%) te se lakše može prerađivati. Međutim, ima znatno lošija svojstva u odnosu na kruti.[3]

PVC se dobiva postupkom polimerizacije vinil-klorida, pri čemu nastaju polimerne molekule konfiguracije 1,3-(glava-rep) uz moguće stereospecifične oblike. Dobiveni proizvodi su ataktne strukture uz kratkolančanu granatost i dugolančanu granatost makromolekula. Kratkolančana granatost sastoji se od 5-6 klormetilenskih skupina na 1000 ugljikovih atoma temeljnog lanca, dok dugolančana granatost ima 1-2 bočne molekule na temeljnom lancu.

S obzirom na nizak stupanj stereoregularnosti i grananja za PVC se može reći da je amorfan materijal. Stupanj stereoregularnosti općenito određuje svojstva materijala kao što su naprimjer toplinska i fotokemijska postojanost. U fizikalnom smislu poli(vinil-klorid) je fini prah bez okusa i mirisa, neotrovan i fiziološki neutralan. Topljiv je u ketonima, esterima i kloriranim ugljikovodicima, dok je netopljiv u vlastitome monomeru, alkoholima i zasićenim ugljikovodicima. Pri sobnoj temperaturi postojan je na utjecaje slabih kiselina i alkalija.[1]

1.1.1. Proizvodnja PVC-a

PVC se najčešće dobiva procesom polimerizacije koja teče radikalnim mehanizmom. Polimeri odgovarajućih molekulskih masa nastaju u egzotermnim reakcijama pri relativno niskim temperaturama.[4] Polimerizacija se može izvesti na više načina od kojih su najvažniji: emulzijski kao najstariji postupak proizvodnje i suspenzijski postupak.[5] Ovi procesi su dosta složeni s obzirom da na kvalitetu gotovog proizvoda mogu utjecati mnogi faktori. Zato je nakon procesa polimerizacije nužno fizikalnim i kemijskim ispitivanjima provjeriti i odrediti kvalitetu dobivenog PVC-a. Na slici 2. prikazano je dobivanje poli(vinil-klorida) procesom polimerizacije iz vinil-klorid monomera.



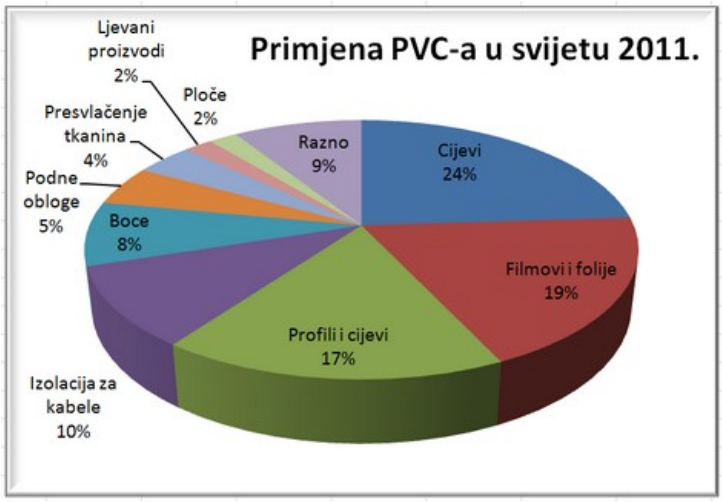
Slika 2. Dobivanje poli(vinil-klorida)[6]

Razlikuju se četiri vrste polimerizacije u cilju dobivanja PVC-a. Polimerizacija u emulziji izdvaja se kao najstariji postupak proizvodnje PVC-a, a odvija se u vodenoj emulziji monomera uz vodotopljivi inicijator. Nedostatak ovog procesa je što gotovo sav emulgator

zaostaje u polimernom prahu. Danas najčešće upotrebljavani postupak je polimerizacija u masi, posebno Pechiney St.Gobain dvostupanjski postupak. Uz visok stupanj konverzije dobiveni proizvod je visoke čistoće. Polimerizacija u suspenziji odvija se u vodenom mediju uz stabilizatore dispergiranih čestica i inicijatore topljive u monomeru. Iz kapljica, preko želatinozne mase dobije se željeni netopljivi polimer. Za dobivanje polimernih premaza najčešće se koristi polimerizacija u otopini.[1]

1.1.2. Upotreba PVC-a

PVC danas prema količini proizvodnje među sintetičkim polimerima zauzima treće mjesto, odmah nakon polietilena i polipropilena.[7] S obzirom na razne mogućnosti modifikacije svojstava, smatra se pogodnim za širok spektar primjena.



Slika 3. Primjena PVC-a u svijetu[8]

PVC se uglavnom primjenjuje u građevinarstvu kao konstrukcijski materijal, za proizvodnju cijevi i ambalaže, razne izolacije i kablove, umjetne kože. Kako je jeftiniji od kože i lateksa, danas se sve više primjenjuje i u izradi odjeće. S obzirom na malu masu dobra je zamjena za starije željezne cijevi komunalne i industrijske primjene. Osim zbog male mase, za izradu cijevi bira se i zbog toga što je za razliku od metala otporan na koroziju.[9]



Slika 4. PVC u svakodnevnom životu[10]

Međutim, u svakodnevnici se najčešće susreće u obliku vrata i prozora, odnosno njihovih profila s dodatkom modifikatora žilavosti i stabilizatora.



Slika 5. PVC profili[11]

Glavni nedostatak PVC-a jest njegova sklonost procesima razgradnje pri višim temperaturama pri čemu dolazi do promjena u strukturi zbog kojih materijal postaje neupotrebljiv.

Također pokazuje manju toplinsku stabilnost u odnosu na druge polimere s obzirom na defekte unutar PVC skupine.[9]

1.1.3. Dodatci PVC-u

Svojstva PVC-a mogu se mijenjati dodatkom drugog polimera. Međutim, djelotvornost polimernih modifikatora znatno ovisi o njihovoj mješljivosti s PVC-om. Gubitak dodanog aditiva, modifikatora iz polimernog materijala odvija se hlapljenjem, ekstrahiranjem ili migriranjem. S obzirom da je najčešće riječ o dodatku stabilizatora i omekšavala, nužan je oprez zbog toga što njihov gubitak izravno utječe na uporabna svojstva i vijek proizvoda.[1]
S obzirom da je nestabilan pri povišenim temperaturama, dolazi do njegove razgradnje te mu je nužno dodavati toplinske stabilizatore. Najčešće upotrebljavani toplinski stabilizatori su bazične olovne soli, soli masnih kiselina i teških metala. Dodatkom omekšavala PVC dotad tvrd i krt, postaje mekši i lakše preradljiv. Najčešće primjenjivana omekšavala jesu esteri ftalne kiseline, esteri adipinske, azelainske i sebacinske kiseline te krezil-fosfat. Ftalati su najčešće upotrebljavana omekšavala, a najviše dietilheksil-ftalat, diizooktil-ftalat, dioktil-ftalat i diizononil-ftalat.[12] Dodavanje ftalata je pod visokim nadzorom zbog njihovog potencijalnog kancerogenog djelovanja.[1] Dodatkom omekšavala mijenja se staklište polimera, dolazi do prodiranja malih molekula među polimerne makromolekule u cilju povećanja njihove pokretljivosti i gibljivosti. Količina dodanog modifikatora polimeru ovisi o njegovoj strukturi i drugim svojstvima koja se modifikacijom mijenjaju.[13]
S obzirom na cilj očuvanja okoliša danas se sve više ispituje mogućnost uporabe alternativnih dodataka, odnosno nove mogućnosti modifikacije PVC-a ekološki prihvatljivim komponentama.

1.1.4. Toplinska razgradnja poli(vinil-klorida)

PVC je manje stabilan od drugih plastomera i podložan je razgradnji pod utjecajem topline, kisika, svjetlosti i mehaničke energije. Toplinska razgradnja započinje već iznad staklišta, pri čemu PVC mijenja obojenje uz pogoršavanje mehaničkih, fizikalnih, dielektričnih i drugih

svojstava.[14] Općenito, toplinska razgradnja PVC-a odvija se kroz dva stupnja razgradnje, pri čemu prvi odgovara reakciji dehidrokloriranja uz nastanak konjugirane polienske strukture.[15] Reakcija inicijacije uključuje pucanje C-C, C-H, i C-Cl veze, pri čemu su potonje najslabije i vjerojatno odgovorne za iniciranje reakcije. Nastali $Cl^{\cdot}$ radikali mogu izdvojiti H atome iz ponavljane jedinice i formirati molekulu HCl-a. Tako nastali HCl katalizira daljnji razgradni proces uz otpuštanje novih molekula HCl-a.[16]

Toplinska razgradnja u prvom stupnju obično započinje pri temperaturi od 220 °C, a povećanjem brzine razgradnje dolazi do povišenja temperature razgradnje, pri čemu otpušteni HCl predstavlja najveći dio otpuštenih komponenti (99%). Uslijed intermolekulske ciklizacije polienski spojevi iznad 360 °C podliježu aromatizaciji što dovodi do nastanka hlapljivih aromata (benzen, naftalen), ili pak uslijed reakcije intermolekulskog umrežavanja do nastanka alkil aromata i čađe iznad 500 °C. Također, povećanjem brzine razgradnje, uslijed manjka vremena za razgradnju polimernih uzoraka, dolazi do povišenja temperature razgradnje.[16] S druge strane, Moulay[16] smatra kako se razgradnja PVC-a odvija kroz tri uzastopna stupnja: (1) otpuštanje nastalog PVC-a u prva dva razgradna stupnja u temperaturom području 220-370 °C, što ukazuje da je PVC struktura sačinjena od glava-glava i glava-rep jedinica, (2) istodobno s nastankom HCl-a dolazi i do nastanka benzena u prvom stupnju (220-290 °C), i (3) u posljednjem stupnju iznad 370 °C nastaju ostali aromati. Uvriježeno je mišljenje da je lošija toplinska stabilnost PVC-a rezultat toplinski nepostojanih segmenata ili defekata unutar skupine PVC-a. Osim ovih defekata, za lošiju toplinsku stabilnost najodgovorniji su grananje, tercijarni atomi klora, nezasićenost, skupine koje sadrže kisik, glava-glava strukture.[17] Toplinska razgradnja PVC-a u mješavini s drugim polimerima ovisi o njihovoj kompatibilnosti. PVC u heterogenoj mješavini podliježe istim reakcijama razgradnje kao i čisti PVC samo se mijenja brzina dehidrokoloriranja ovisno o prirodi i stupnju dispergiranosti drugog polimera u PVC matrici.[4] 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 malih molekula 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 ima izdvojeni HCl i slobodni klorovi radikali nastali tijekom razgradnje.[14]

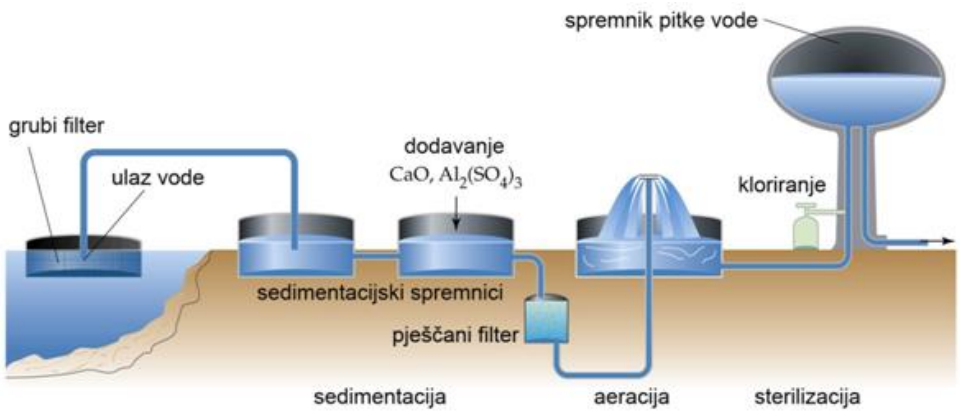
S obzirom na sve ovo nužno je modificiranje svojstava PVC-a u cilju njegove daljnje upotrebe.[7]

1.2. Magnezijev hidroksid i njegovo dobivanje iz morske vode

Magnezijev hidroksid jedan je od najpoznatijih spojeva magnezija. Dobiva se pretežito iz morske vode, dok se kao drugi način dobivanja navodi žarenje magnezijeva karbonata pri temperaturama višim od 800 °C. Dobro se otapa u kiselinama dajući magnezijeve soli. Magnezijev hidroksid spada u skupinu anorganskih spojeva koji djeluju kao usporavala gorenja. Mehanizam djelovanja anorganskih hidroksida i sličnih spojeva temelji se na razgrađivanju gorivih proizvoda s negorivim plinovima koji nastaju zagrijavanjem prisutnog dodatka, što dovodi do sniženja temperature sustava i zaustavljanja procesa gorenja. Endotermna razgradnja $Mg(OH)_2$ odvija se pri temperaturama višim od 300 °C, što mu daje prednost pred aluminijevim hidroksidom koji se razgrađuje pri temperaturama do 200 °C. Prilikom razgradnje dolazi do oslobađanja molekula vode i magnezijevog oksida. Iznad temperature od 400 °C smanjeno je djelovanje $Mg(OH)_2$ jer prevladava egzotermna razgradnja. Najčešće se koristi za smanjenje gorivosti polimernih materijala visokog tališta kao što su poli(vinil-klorid), polietilen, polipropilen, kopolimeri etilena i propilena i dr.[14] Morska voda može se ekonomično koristiti za dobivanje magnezijevog hidroksida ako se u njoj nalazi barem 0,13 mas.% magnezija, a kojega u morskoj vodi najčešće nalazimo u obliku lako topljivih soli klorida i sulfata. Prednost ovako dobivenog magnezijevog hidroksida je u većoj čistoći sinteriranog magnezijevog oksida i dostupnosti, s obzirom da je more neiscrpan izvor magnezijevih spojeva. Proces dobivanja magnezijeva oksida iz morske vode uz uporabu vapna kao taložnog sredstva vodi se kroz više faza:[19]

- Predobrada morske vode koja uključuje čišćenje vode od mulja, pijeska i različitih mikroorganizama prolaskom kroz razna sita i filtere nakon čega slijedi proces kloriranja. Proces predobrade od ulaza vode preko njenog pročišćavanja prikazan je na slici 6.
- Reakcijsko taloženje magnezijevog hidroksida do čega dovodi dodatak taložnog sredstva, u ovom slučaju vapna pri čemu se događa kemijska reakcija između prisutnih iona magnezija i taložnog sredstva.
- Sedimentacija magnezijevog hidroksida pri čemu dolazi do odvajanja čvrstih čestica od kapljevine pod utjecajem gravitacije, prema Stokesovom zakonu. Magnezijev hidroksid nakon tehnološkog procesa ostaje kao teško topljivi bijeli talog na dnu taložnika. Upravo ovaj dio procesa smatra se najosjetljivijim zbog velikog broja

molekula vode koje se adsorbiraju na nastali talog. Brzinu sedimentacije možemo povećati dodatkom koagulirajućih sredstava pri čemu se povećava i veličina čestica.



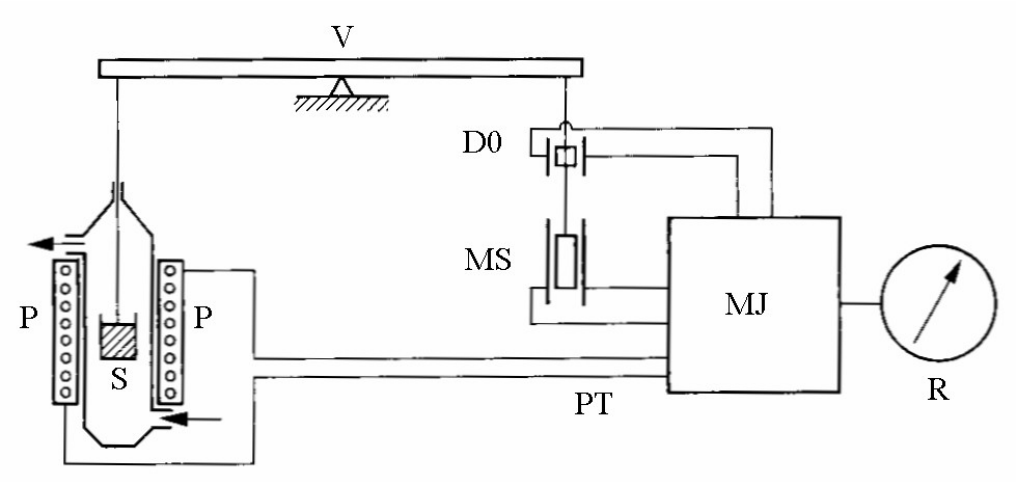
Slika 6. Predobrada morske vode[18]

- Neutralizacija obrađene vode prije ispuštanja u more. Cilj je postići pH vrijednost blisku pH vrijednosti morske vode.
- Ispiranje magnezijevog hidroksida odvija se morskom ili vodovodnom vodom protustrujno pumpajući mulj odozdo na gore kroz sljedeći stupanj ispiranja. Poželjno je ispiranje demineraliziranom vodom. Isprani talog sadrži 15-20 mas.% magnezijeva hidroksida i 80-85 mas.% morske vode što odgovara 200-275 g MgO/dm^3 morske vode. Nakon ispiranja slijedi filtracija taloga.
- Posljednji korak kod dobivanja magnezijevog hidroksida iz vode je obrada procesom kalcinacije i sinteriranja. Toplinska razgradnja magnezijevog hidroksida započinje pri 350 °C.[19]

1.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijskom analizom (TG) mjeri se promjena mase uzorka tijekom programiranog zagrijavanja definiranom brzinom (linearni temperaturni program). Osnovni dio uređaja je termovaga. Jedan krak vage na kojem se nalazi ispitni uzorak umetnut je u termopeć (slika 7).

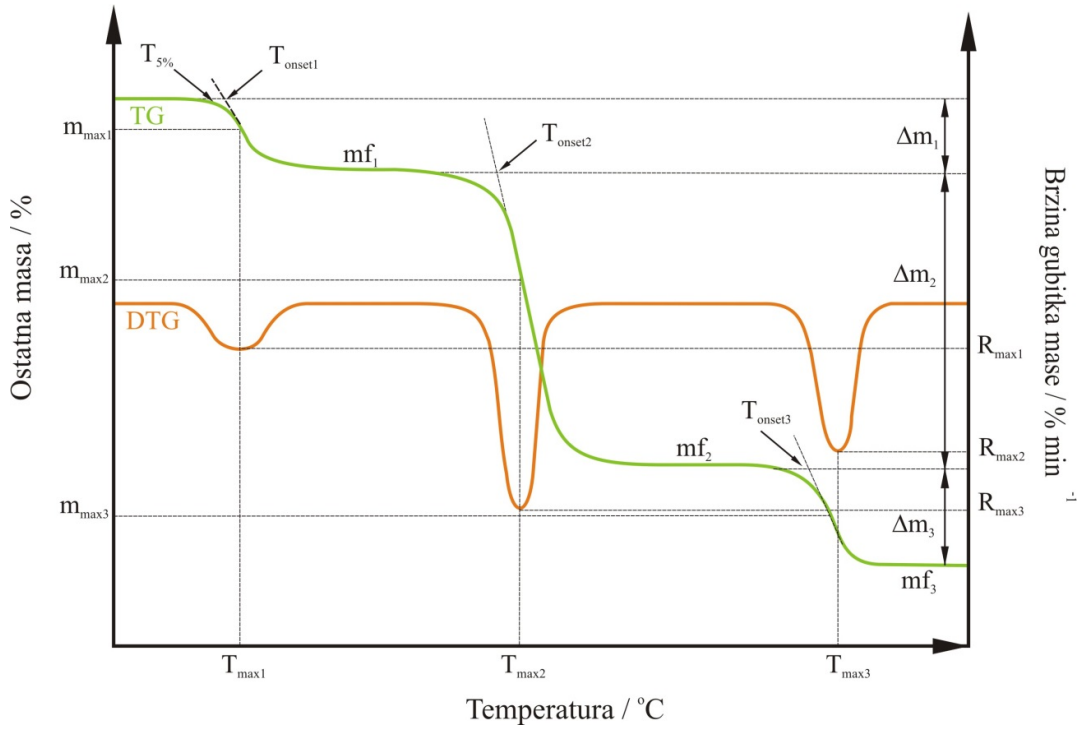
Otklon vage iz ravnoteže, nastao zbog promjene mase uzorka, kompenzira se automatski pomoću električnog modulatora, a promjena jakosti struje izravno je proporcionalna promjeni mase uzorka. Kroz termovagu protječe inertni ili reaktivni plin (N_2, O_2, He, Ar, zrak).



Slika 7. 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.[20]

Osim mjerenja promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (dinamička termogravimetrija) ili u ovisnosti o vremenu (izotermna termogravimetrija) uređaj bilježi i prvu derivaciju mase uzorka po temperaturi *dm/dT*, odnosno po vremenu *dm/dt* (diferencijalna dinamička odnosno izotermna krivulja). Termogravimetrijska krivulja pokazuje seriju manje ili više oštrih gubitaka mase međusobno odijeljenih platoima stalne mase. Oblik krivulje ovisi o uvjetima eksperimenta: brzini zagrijavanja, obliku i masi uzorka te vrsti plina koji protječe kroz peć. Iz krivulje se može kvantitativno odrediti gubitak mase nastao toplinskom obradom, primjerice sadržaj pojedine komponente u ispitnom materijalu (hlapljive komponente, vlaga, otapalo, omekšavalo, nesagorivi materijal: pepeo, anorgansko punilo, itd.) ili udjel toplinski razgrađene tvari, kao i raspon temperatura unutar kojeg se događa toplinska promjena. Diferencijalna krivulja pokazuje seriju maksimuma koji odgovaraju pojedinim stupnjevima gubitaka mase tvari.

Rezultat neizotermne termogravimetrijske analize je TG krivulja (slika 8, zelena krivulja) koja predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi. Deriviranjem TG krivulje dobije se diferencijalna termogravimetrijska krivulja (DTG) koja predstavlja brzinu gubitka mase uzorka s temperaturom (slika 8, narančasta krivulja) ili vremenom.



Slika 8. Određivanje značajki *TG* i *DTG* krivulja[9]

Iz TG i DTG krivulja određuju se značajke pomoću kojih se procjenjuje toplinska stabilnost polimera:

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

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

Termogravimetrijska metoda omogućava praćenje fizikalnih pojava (npr. hlapljenje, sublimaciju, sorpciju) te kemijskih pojava i reakcija koje se zbivaju uz gubitak mase tvari. Karakterizacija polimera TG analizom uključuje kvantitativnu i kvalitativnu analizu polimera, mješavina polimera, polimernih smjesa i niskomolekulnih komponenata te praćenje i kinetičku analizu kemijskih procesa u prvom redu toplinske i termooksidacijske razgradnje.

1.4. Kinetika heterogenih kemijskih reakcija

Kinetički podatci o reakcijama u čvrstom stanju od praktičnog su interesa za velik broj tehnoloških procesa, među koje spada i toplinska razgradnja polimera. Kinetika kemijskih reakcija proučava brzinu pretvorbe reaktanata u produkte i mehanizam pretvorbe. Dva su osnovna razloga provođenja kinetičke analize. Prvi od njih je određivanje ovisnosti brzine kemijske reakcije o varijablama procesa što omogućuje predviđanje brzine kemijske reakcije za bilo koje uvjete. S druge strane kinetička analiza se provodi s ciljem istraživanja mehanizma kemijske reakcije. Kod heterogenih kemijskih reakcija za poznavanje mehanizma potrebno je poznavati sve moguće elementarne reakcije i fizičke procese te brzine kojima se isti odvijaju. Razvoj kinetičkih modela, odnosno izračunavanje brzine i kinetičkih parametara danas ima veliko značenje, ponajviše za određivanje stabilnosti materijala u uvjetima prerade i primjene, a isto tako i za predviđanje vijeka trajanja proizvoda.[9]

1.4.1. Kinetička analiza procesa toplinske razgradnje polimera

Toplinska razgradnja polimera i polimernih mješavina predstavlja heterogen proces sastavljen od niza paralelnih i/ili slijednih elementarnih stupnjeva, aktiviran vanjskih djelovanjem toplinske energije. Cilj kinetičke analize je potpuno kinetički opisati tijek kemijske reakcije bez obzira na reakcijske uvjete i složenost reakcijskog sustava. Eksperimentalni podatci potrebni za kinetičku analizu dobivaju se primjenom termoanalitičkih metoda kao što su termogravimetrijska analiza, diferencijalna pretražna kalorimetrija i diferencijalna toplinska analiza pri izotermnim i dinamičkim uvjetima.[21] Kako ove metode nisu u stanju detektirati elementarne reakcije i njihov slijed, već samo ukupnu promjenu promatranog fizičkog

svojstva te ne daju nikakve informacije o mehanizmu reakcije koriste se uglavnom u kombinaciji s FTIR-om, plinskom kromatografijom i masenom spektroskopijom za analizu plinovitih produkata ili rendgenskom difrakcijskom analizom i FTIR-om za analizu čvrstih produkata.

Kinetička analiza eksperimentalnih podataka provodi se kinetičkom jednadžbom za reakcije u jednom stupnju:

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

gdje je *r* brzina kemijske reakcije (min^{-1}), *k(T)* konstanta brzine reakcije(min^{-1}), *f(α)* kinetički model, *T* temperatura (K), t vrijeme (min), *α* konverzija.

Za TG mjerenja konverzija se definira kao omjer gubitka mase u bilo kojem trenutku i ukupnog gubitka mase za dani stupanj razgradnog procesa:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (2)$$

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

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (3)$$

gdje je *A* predeksponencijalni faktor (min^{-1}), *E* aktivacijska energija ($Jmol^{-1}$) i *R* opća plinska konstanta ($JK^{-1}mol^{-1}$).

Uvrštavanjem jednadžbe kojom se provodi kinetička analiza eksperimentalnih podataka u jednadžbu Arrheniusove ovisnosti dobije se opća kinetička jednadžba koja opisuje ukupan proces i njena primjena pretpostavlja da izračunate vrijednosti *E, A* i *f(α),* tzv. "kinetički triplet", mogu opisati ukupan tijek procesa bez obzira na njegovu složenost:[22]

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (4)$$

1.4.1.1. Određivanje kinetičkih parametara iz podataka dinamičke termogravimetrije

Dinamička TG analiza provodi se stalnom brzinom zagrijavanja $\beta=dT/dt$, pri čemu opća kinetička jednadžba poprima oblik:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta\frac{d\alpha}{dT} = A\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\cdot f(\alpha) \tag{5}$$

U integriranom obliku ova jednadžba ima oblik:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha}\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta}\int_0^{T}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)dT \tag{6}$$

Za rješavanje ovih jednadžbi, odnosno određivanje kinetičkih parametara postoji velik broj metoda koje se dijele na diferencijalne i integralne. Najčešći pristup određivanju kinetičkih parametara iz DTG podataka temelji se na podešavanju unaprijed pretpostavljenih teorijskih kinetičkih modela eksperimentalnim podatcima (engl. *model-fitting*).[23] Najčešće primjenjivani kinetički modeli za reakcije u čvrstom stanju i njihovi integralni oblici prikazani su u tablici 1. Izračunavanje kinetičkih parametara iz samo jedne eksperimentalne α-T krivulje nije pouzdano budući da je dokazano da gotovo svaki pretpostavljeni *f(α)* može zadovoljavajuće opisati eksperimentalne podatke na osnovi drastičnih promjena vrijednosti *E* i *A*, koje u stvari kompenziraju razliku između stvarnog i pretpostavljenog kinetičkog modela. Primjena ovakvog pristupa rezultira prosječnim vrijednostima *E* i *A* i ne ukazuje na složenost i moguće promjene u mehanizmu i kinetici procesa promjenom *T* i *α*. Konačno, postoji mogućnost da se među pretpostavljenim modelima ne nalazi stvarni *f(α)*. Stoga ovaj pristup i metode izračunavanja koje ga koriste rezultiraju vrlo nepouzdanim vrijednostima kinetičkih parametara što predstavlja temelj nepovjerenja u metode dinamičke kinetike.

Kinetički parametri mogu se pouzdano izračunati bez pretpostavljanja kinetičkog modela i to na osnovi nekoliko eksperimentalnih TG krivulja snimljenih pri različitim brzinama zagrijavanja. Budrugeac[24] je predložio opći algoritam za izračunavanje kinetičkih parametara iz dinamičkih podataka prikazan na slici 9.

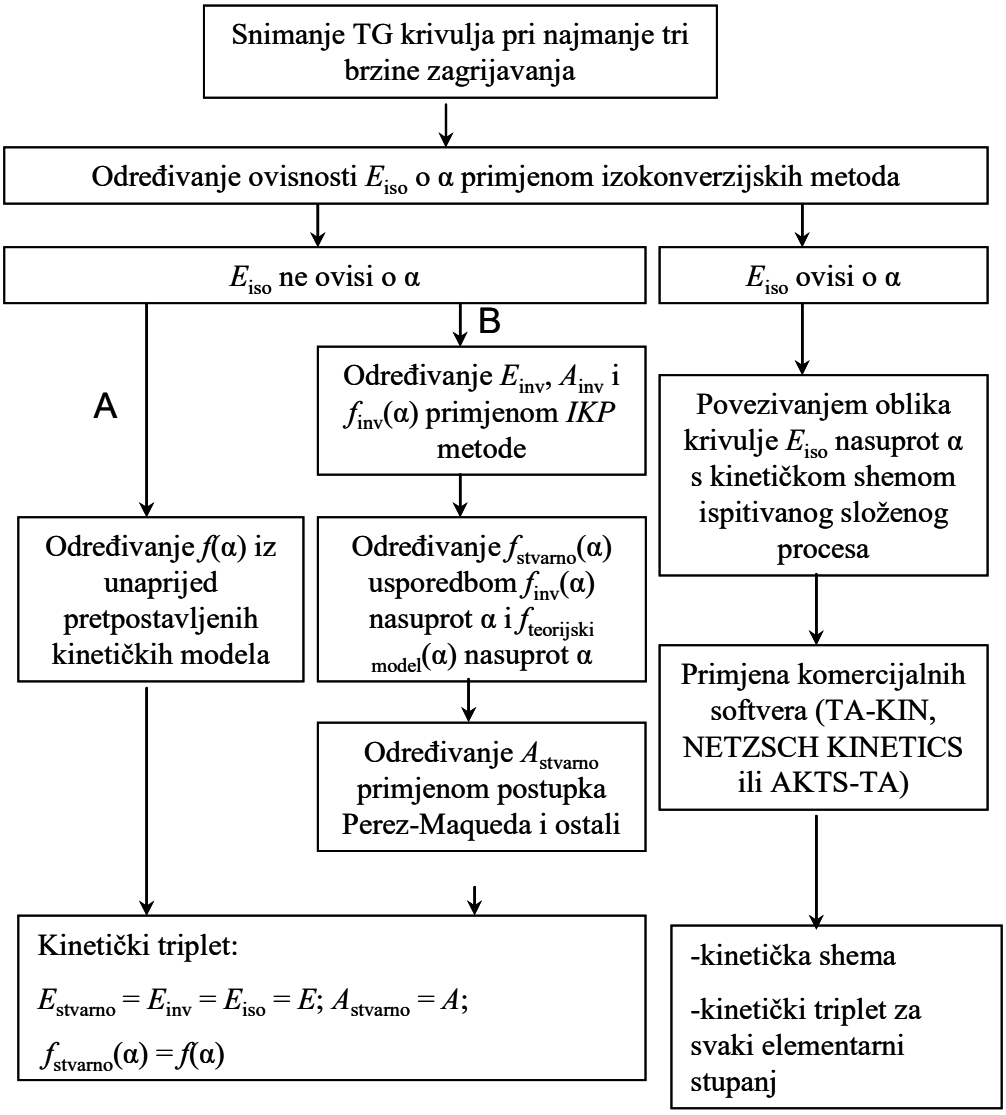
Tablica 1. Kinetički modeli koji se najčešće koriste za reakcije u čvrstom stanju[25]

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

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

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

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



Slika 9. Opći algoritam za određivanje kinetičkih parametara iz dinamičkih TG podataka[24]

Budući da su kinetički parametri međusobno povezani, vrlo je bitno započeti kinetičku analizu određivanjem jednog parametra s visokom točnošću, a to je E.[26] U tu svrhu primjenjuju se izokonverzijske metode koje ne zahtijevaju poznavanje $f(\alpha)$, ali zahtijevaju snimanje TG krivulja pri različitim brzinama zagrijavanja (*model-free* metoda). Izokonverzijske metode omogućavaju i određivanje funkcijske ovisnosti E o α, te se smatraju najpouzdanijim kriterijem utvrđivanja kompleksnosti procesa.

1.4.1.2. Izokonverzijske metode kinetičke analize

Izokonverzijske metode kinetičke analize dijele se na linearne i nelinearne. Kod linearnih metoda energija aktivacije procjenjuje se iz nagiba pravca, dok se u intergalnim i diferencijalnim nelinearnim metodama energija aktivacije procjenjuje iz specifičnih minimalnih uvjeta. Obje metode dokazano dovode do sličnih rezultata.

Dvije najpoznatije izokonverzijske linearne metode jesu Flynn-Wall-Ozawa[27] (linearna integralna konverzijska metoda) i Friedmanova[28] (linearna diferencijalna konverzijska metoda).

Flynn-Wall-Ozawa metoda temelji se na jednadžbi:[27]

$$\log \beta = \log \frac{AE}{Rg(\alpha)} - 2{,}315 - 0{,}4567 \frac{E}{RT} \qquad (7)$$

Friedmanova metoda zasniva se na jednadžbi:[28]

$$\ln \left[\beta \frac{d\alpha}{dT}\right] = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E}{RT} \qquad (8)$$

Prilikom crtanja ovisnosti $\ln[\beta\, d\alpha/dT]$ nasuprot 1/T za svaki α=konst. i primjenom linearne regresijske analize dobije se niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba odredi aktivacijska energija.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

Za pripremu mješavina PVC/MH korišteni su sljedeći materijali:

- poli(vinil-klorid) (PVC) (Ongrovil S5258), BorsodChem, Mađarska,

- magnezijev hidroksid $Mg(OH)_2$ (MH), pripremljen na Zavodu za termodinamiku procesom izdvajanja iz morske vode.

2.2. Priprema uzorka

Mješavine PVC/MH različitih masenih omjera pripremljene su miješanjem prahova u laboratorijskom ekstruderu (Dynisco, Qualitest North America), odnosno ekstrudiranjem pri temperaturi od 175 °C i brzini pužnog vijka od 150 o/min. Da bi se spriječila toplinska razgradnja PVC-a tijekom ekstrudiranja u mješavine je dodano 2 mas.% Ca/Zn stabilizatora (Reapak B-NT / 7060). Sastav uzoraka, odnosno mješavine PVC/MH prikazan je u tablici 2.

Tablica 2. Sastav uzoraka PVC/MH

Oznaka mješavine PVC/MH	Sastav		
	PVC/mas. %	MH/mas. %	Ca/Zn/ mas.%
100/0	100	0	2
99/1	99	1	2
98/2	98	2	2
95/5	95	5	2
90/10	90	10	2

2.3. Karakterizacija uzoraka

Toplinska razgradnja polimernih mješavina provedena je termogravimetrom Pyris 1 TGA (PerkinElmer, SAD) (slika 10) u struji dušika (20cm^3/min) u dinamičkim uvjetima. Masa uzoraka bila je (10±0,5) mg. Dinamička termogravimetrijska analiza provedena je u temperaturnom području (50-650) °C pri tri brzine zagrijavanja (5, 10 i 20 °C/min).



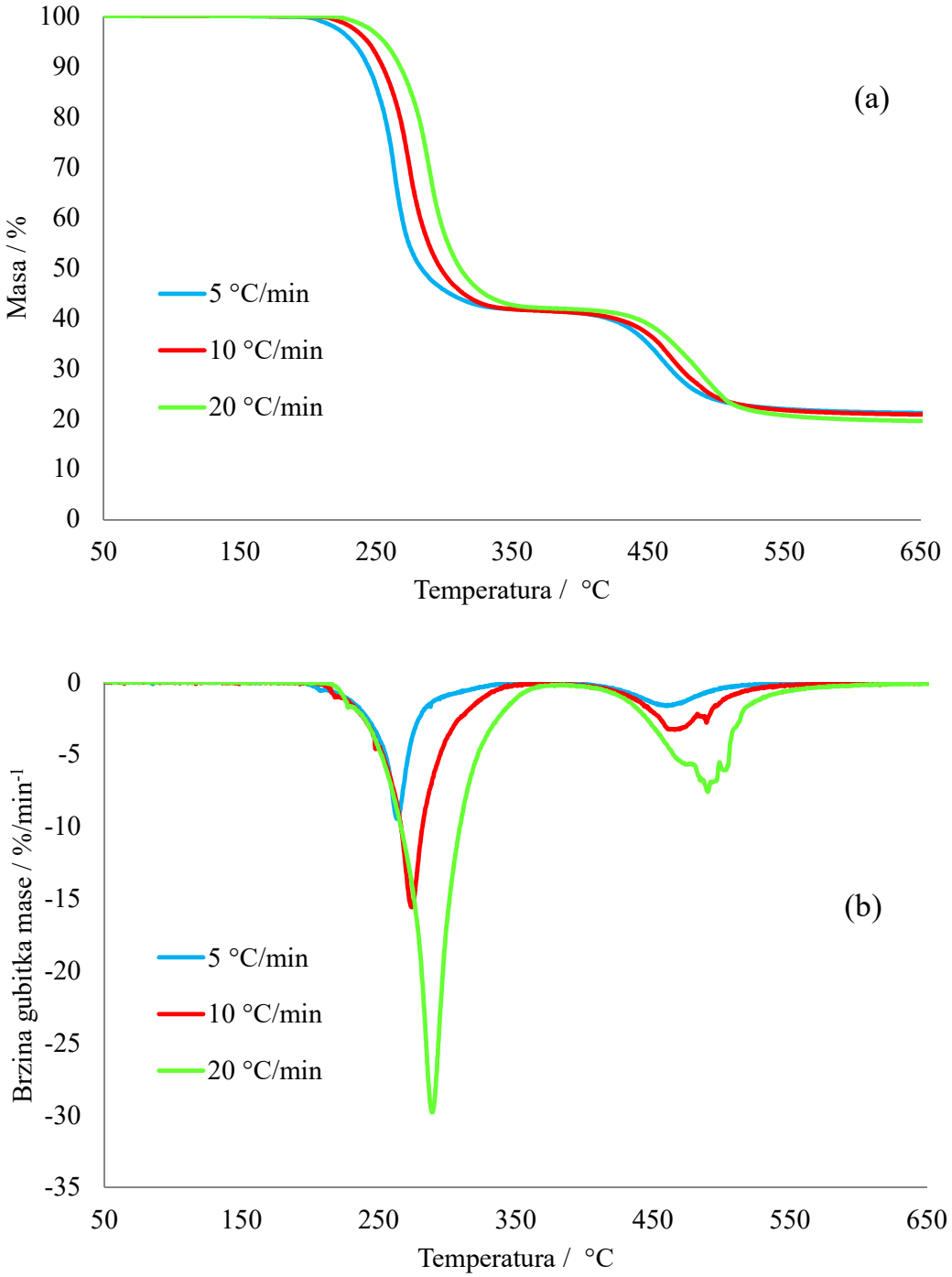
Slika 10.Termogravimetar Pyris 1 TGA

Rezultat dinamičke termogravimetrijske razgradnje je TG krivulja ovisnosti gubitka mase uzorka o temperaturi, kao i odgovarajuća derivirana termogravimetrijska krivulja (DTG), ovisnost brzine gubitka mase uzorka o temperaturi.

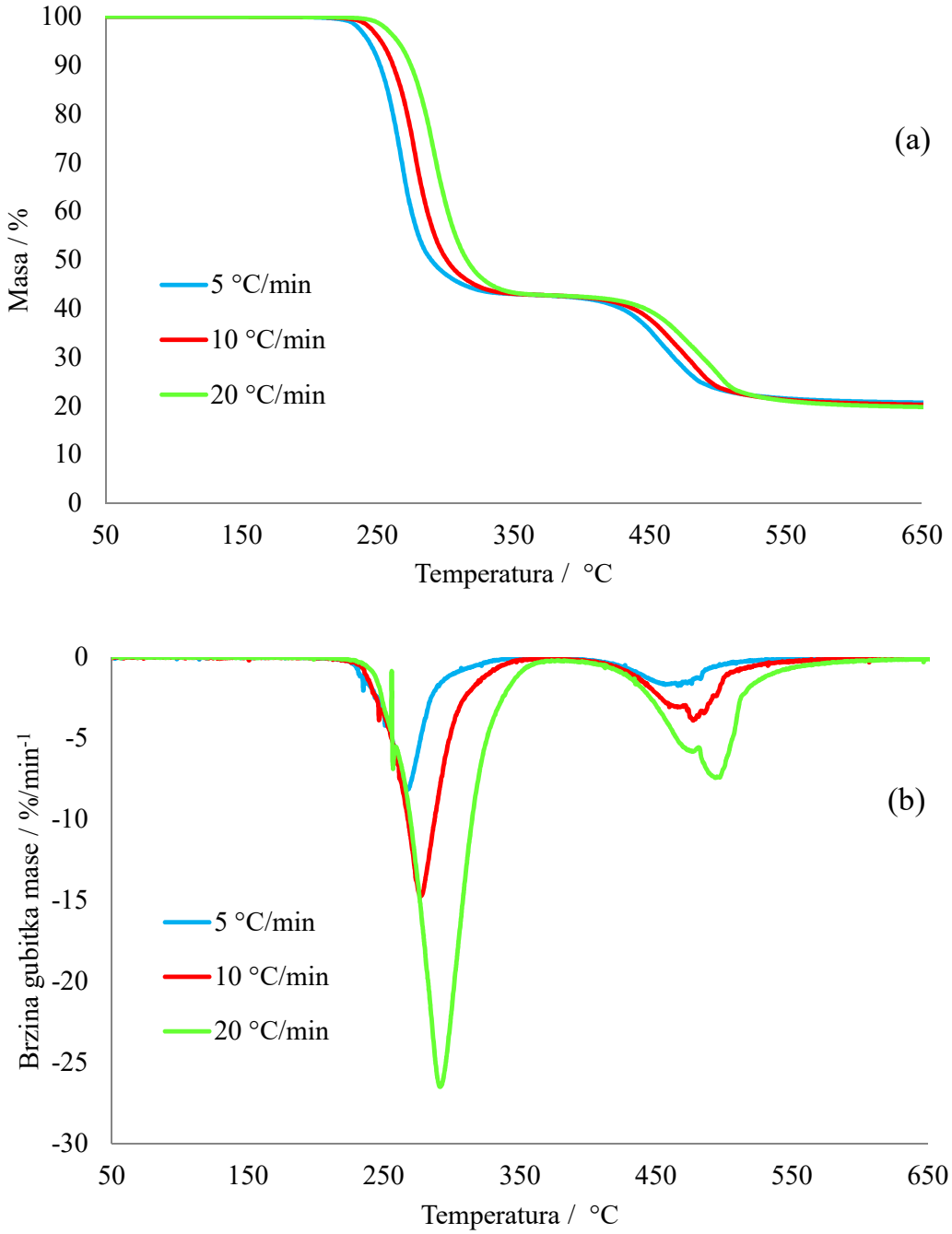
3. REZULTATI

3.1. Termogravimetrijska analiza

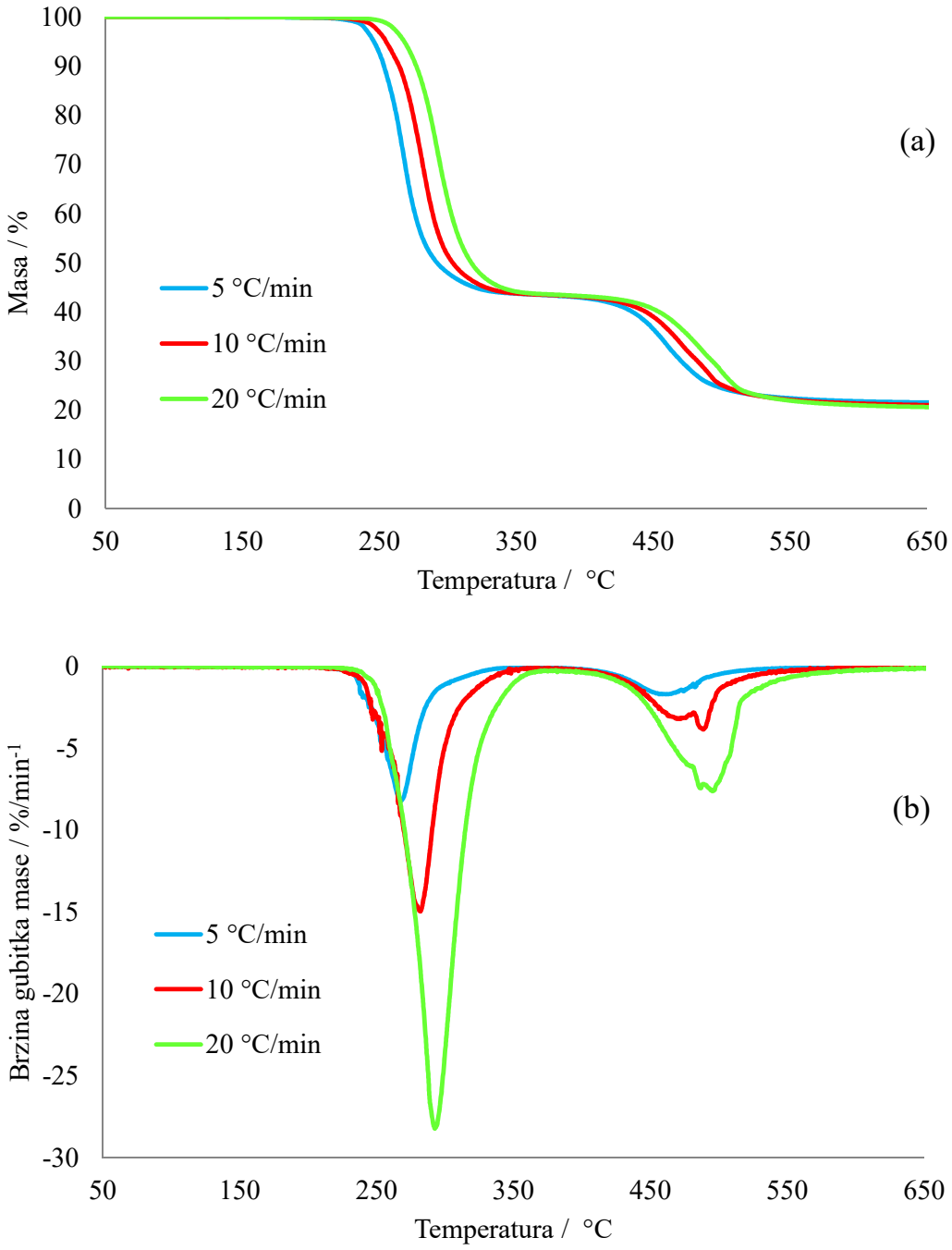
TG i DTG krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/MH različitog sastava snimljene za svaku pojedinu brzinu zagrijavanja (5, 10 i 20 °C/min) prikazane su na slikama 11-15. Karakteristike krivulja, određene prema primjeru na slici 8, dane su u tablicama 3 i 4.



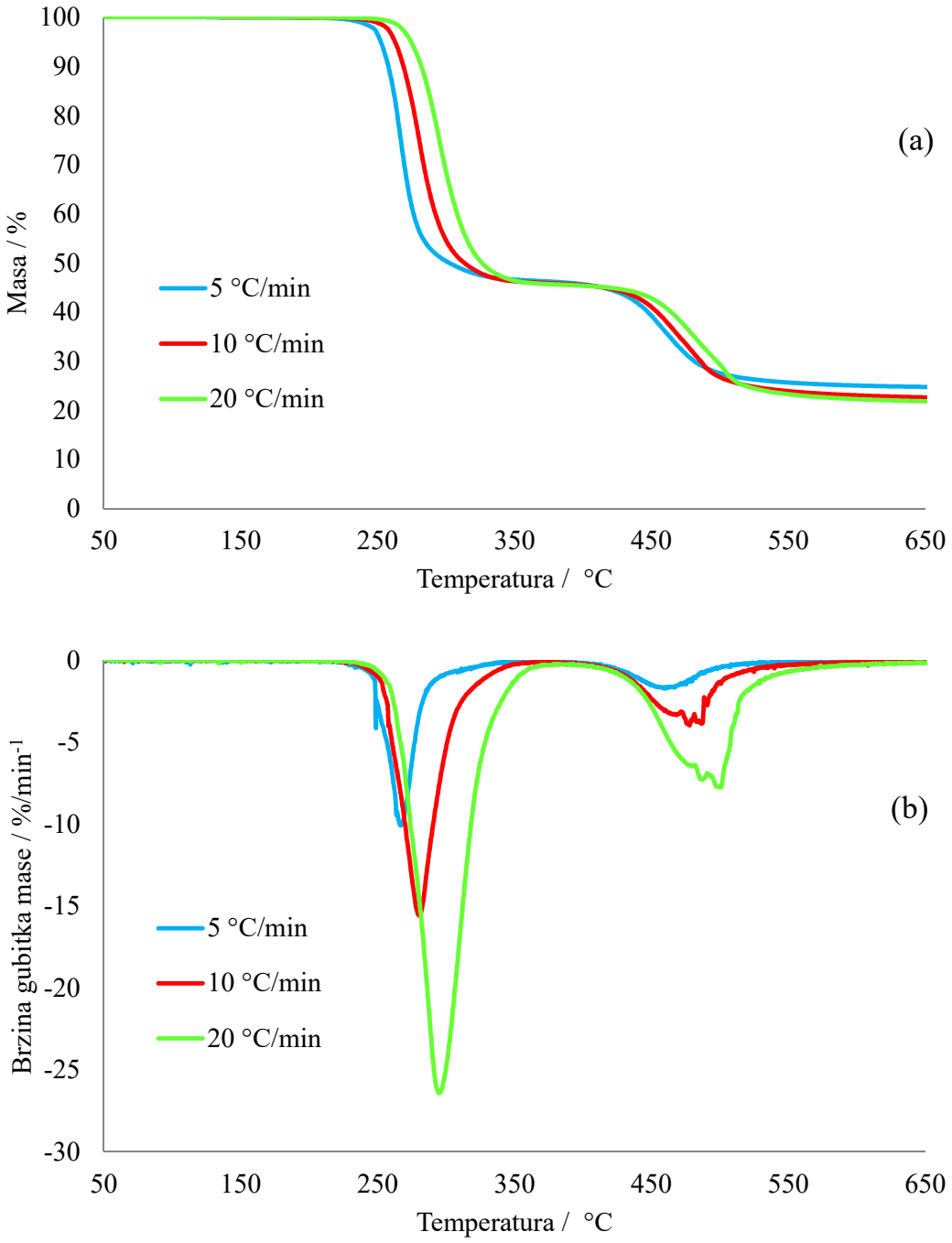
Slika 11. TG (a) i DTG (b) krivulja dinamičke TG razgradnje mješavine PVC/MH 100/0



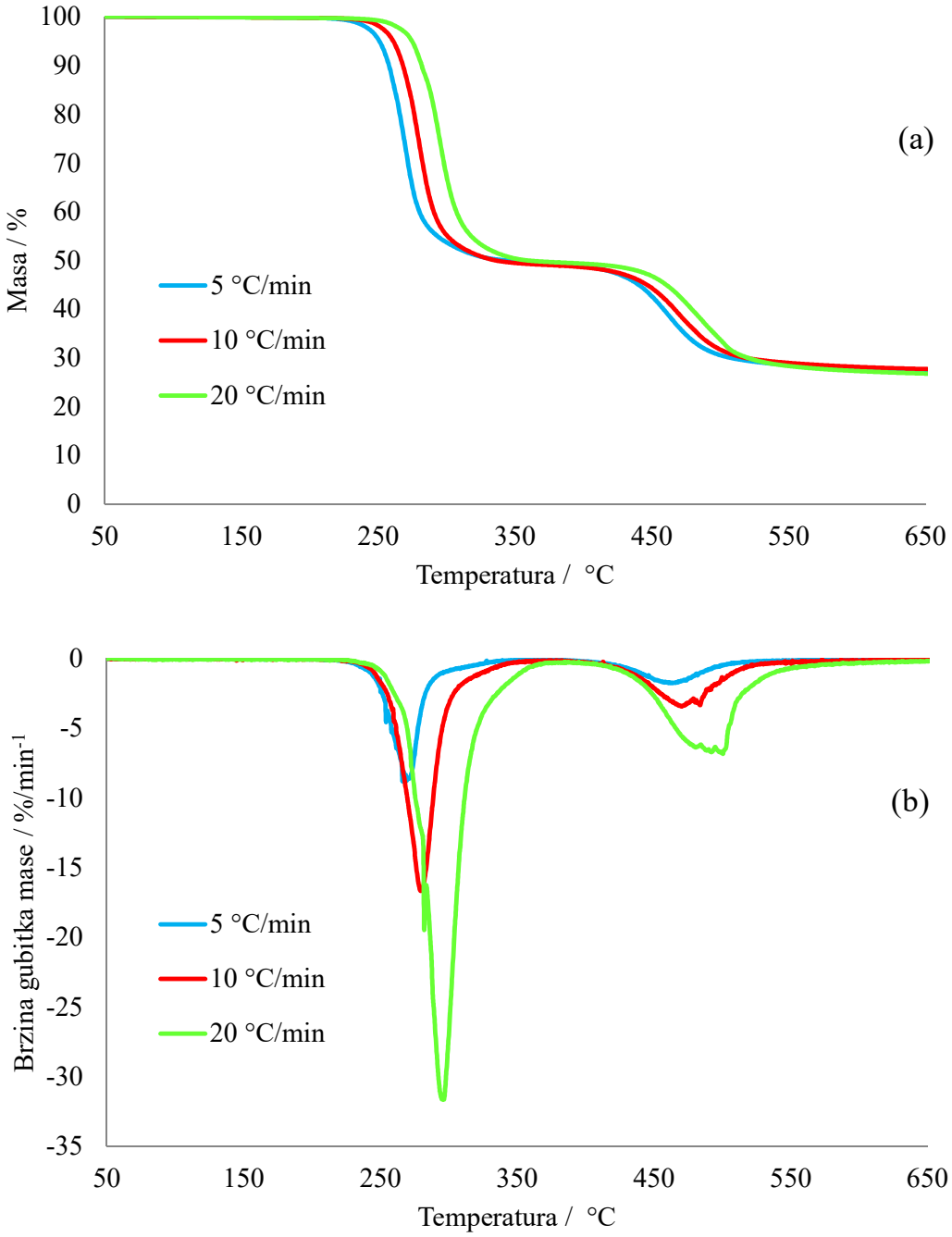
Slika 12. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavine PVC/MH 99/1



Slika 13. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavine PVC/MH 98/2



Slika 14. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavine PVC/MH 95/5



Slika 15. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavine PVC/MH 90/10

Tablica 3. Karakteristične temperature procesa TG razgradnje istraživanih mješavina za sve brzine zagrijavanja

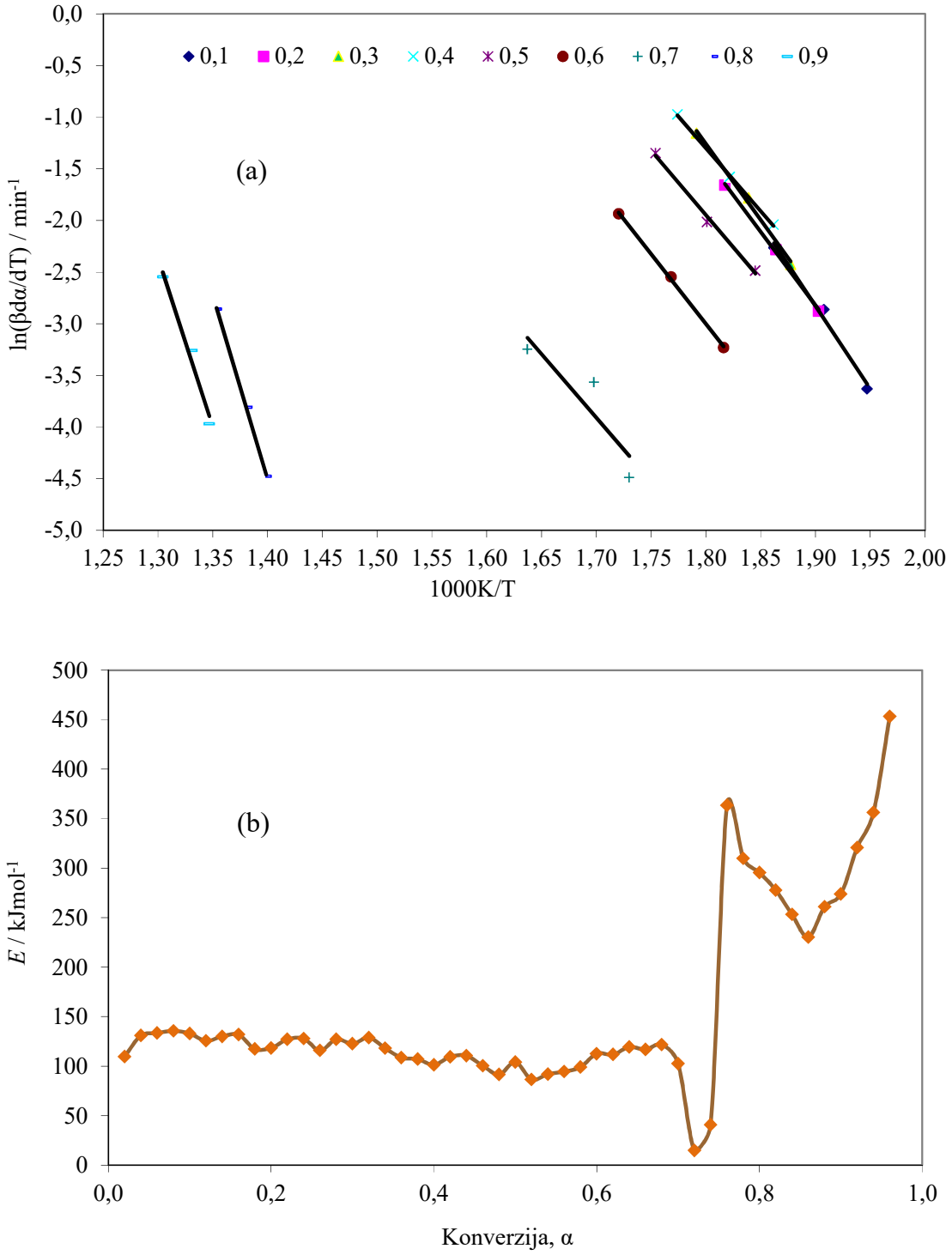
PVC/MH	β / °C/min	$T_{5\%}$ / °C	T_{onset1} / °C	T_{max1} / °C	T_{onset2} / °C	T_{max2} / °C
100/0	5	233	246	264	427	460
	10	244	253	274	438	465
	20	256	267	289	448	491
99/1	5	243	248	268	429	466
	10	252	257	277	436	478
	20	265	272	292	447	496
98/2	5	246	249	268	430	461
	10	255	259	282	442	488
	20	268	272	293	450	496
95/5	5	252	253	267	428	459
	10	262	262	281	441	479
	20	274	275	295	451	500
90/10	5	251	254	270	432	463
	10	261	264	279	438	470
	20	275	277	295	451	500

Tablica 4. Ostale značajke procesa TG razgradnje istraživanih mješavina za sve brzine zagrijavanja

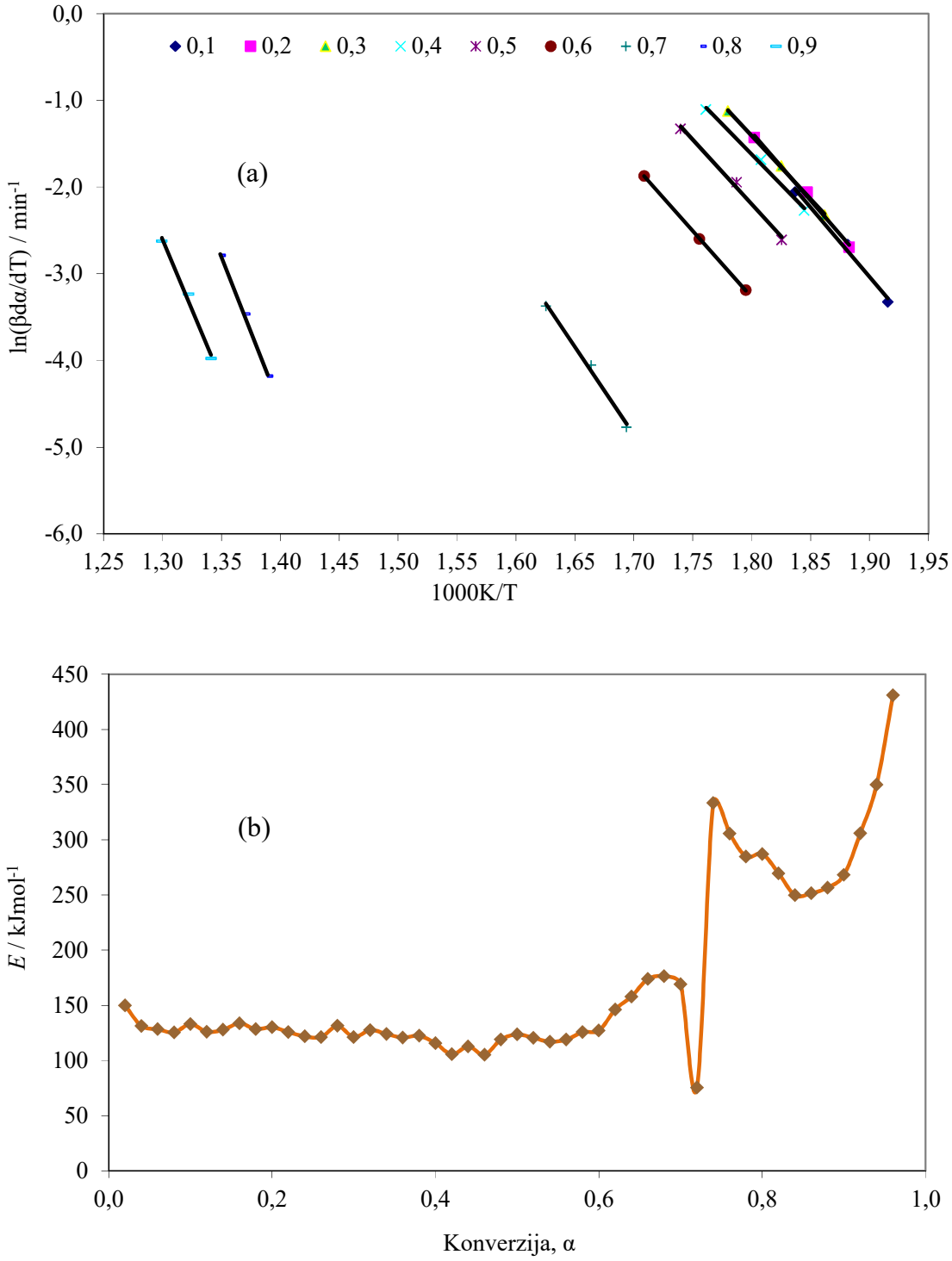
PVC/MH	β / °C/min	R_{max1}/ %/min	Δm_1 / %	m_{f1} / %	R_{max2} / %/min	Δm_2 / %	m_{f2} / %
100/0	5	9,5	58,3	41,7	1,6	20,6	21,1
	10	15,6	58,6	41,4	3,3	20,6	20,8
	20	29,8	58,0	41,9	7,5	22,4	19,5
99/1	5	8,2	56,9	43,1	1,7	22,5	20,6
	10	14,7	56,8	43,2	3,8	23,0	20,2
	20	26,4	57,0	43,0	7,4	23,2	19,7
98/2	5	8,2	56,2	43,8	1,7	22,3	21,5
	10	14,9	56,3	43,7	3,8	22,8	21,0
	20	28,1	56,3	43,7	7,5	23,1	20,6
95/5	5	10,1	53,2	46,8	1,6	22,1	24,7
	10	14,6	54,0	46,0	4,2	23,7	22,3
	20	26,3	54,2	45,9	7,7	24,1	21,8
90/10	5	8,6	50,0	50,0	1,7	22,7	27,2
	10	16,6	50,7	49,3	3,4	21,7	27,6
	20	31,5	50,2	49,8	6,7	23,0	26,8

3.2. Kinetička analiza

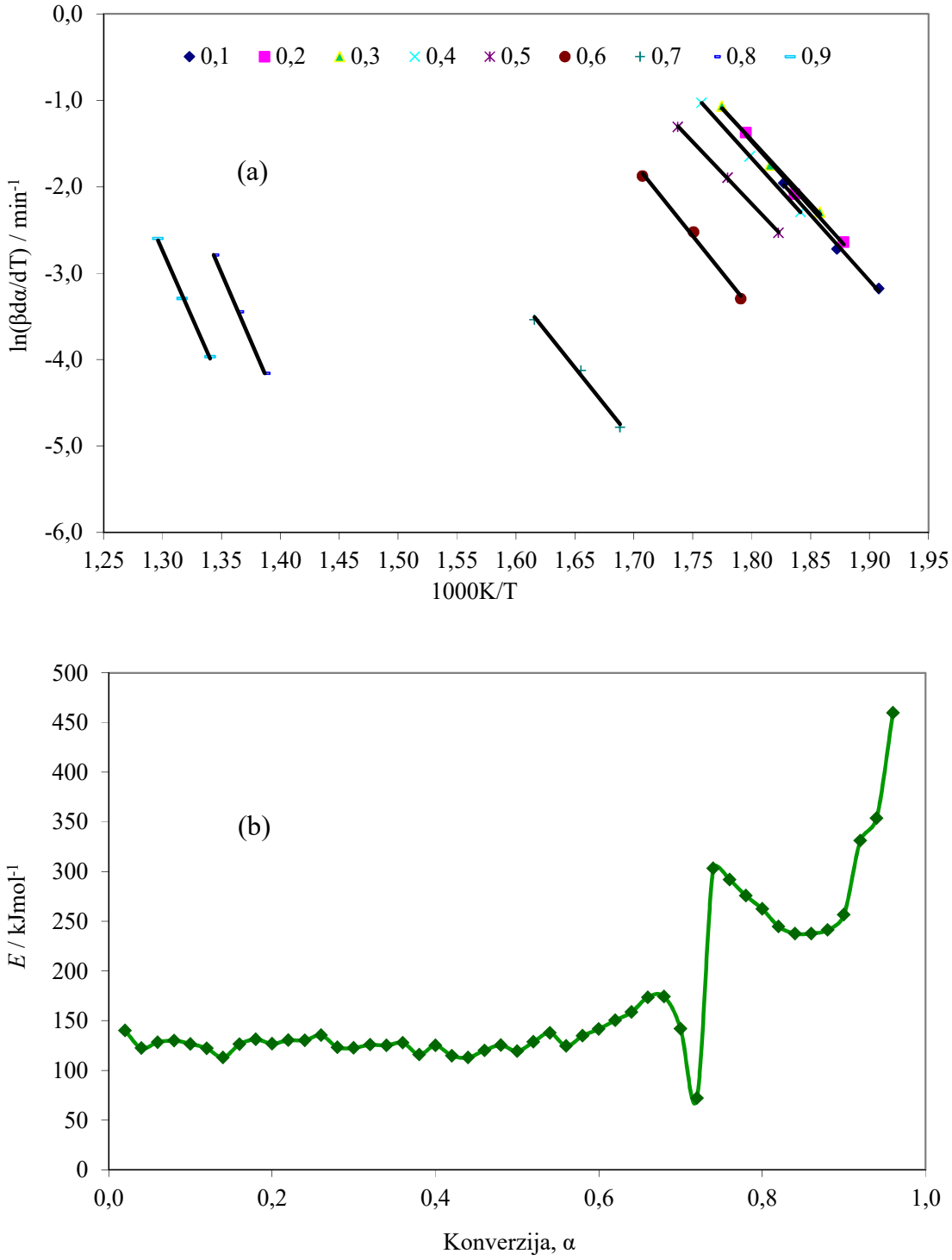
Kinetička analiza procesa TG razgradnje mješavina PVC/MH temelji se na eksperimentalnim podatcima za svaku pojedinu brzinu zagrijavanja i iz njih izračunatim temperaturama pri kojima su postignute odabrane konverzije. Na slikama 16-20 prikazani su izokonverzijski pravci i ovisnost energije aktivacije procesa dinamičke toplinske razgradnje mješavina PVC/MH o konverziji prema Friedmanovoj metodi, dok su prosječne vrijednosti *E* prikazane u tablici 5.



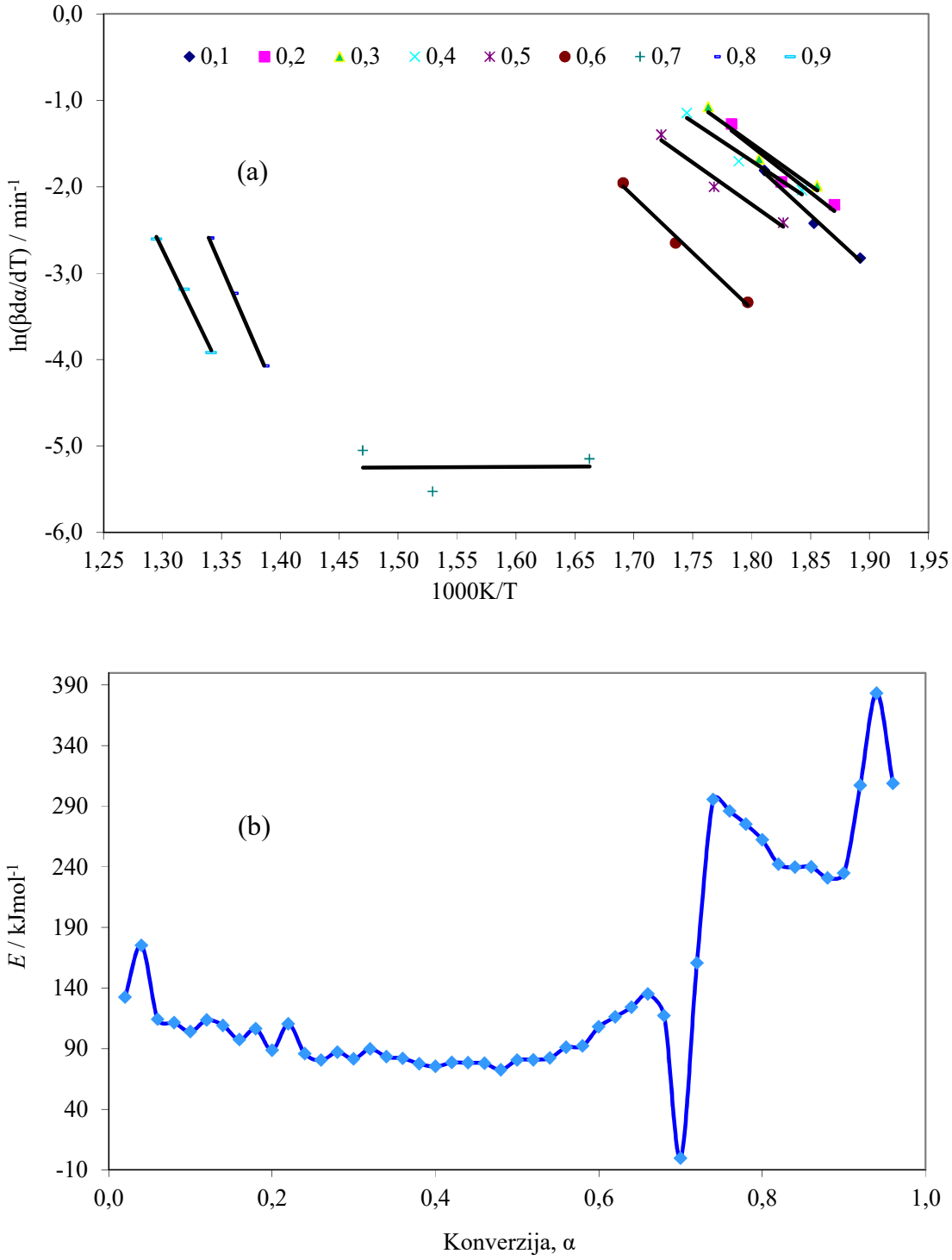
Slika 16. Izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) mješavine PVC/MH 100/0 prema FR metodi



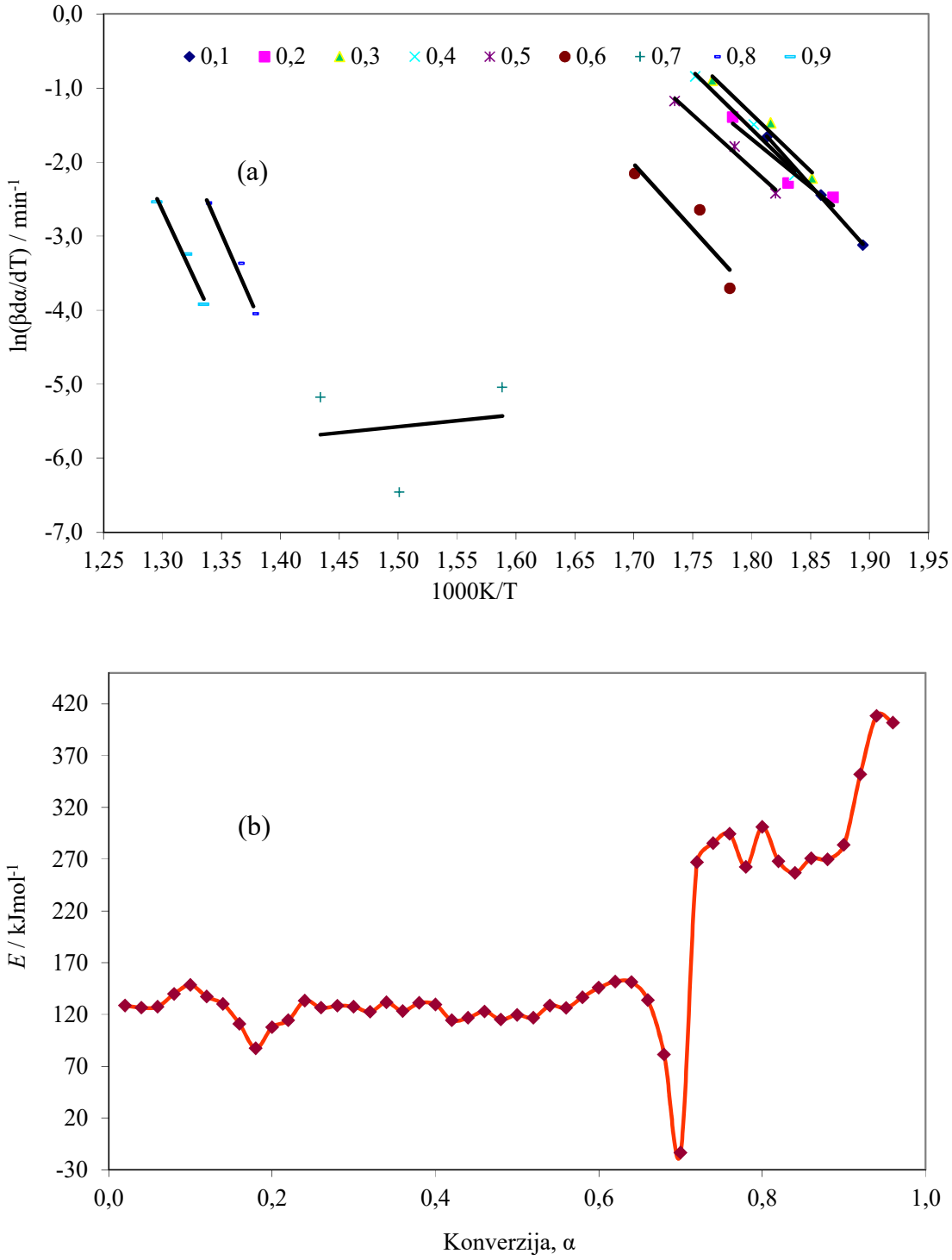
Slika 17. Izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) mješavine PVC/MH 99/1 prema FR metodi



Slika 18. Izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) mješavine PVC/MH 98/2 prema FR metodi



Slika 19. Izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) mješavine PVC/MH 95/5 prema FR metodi

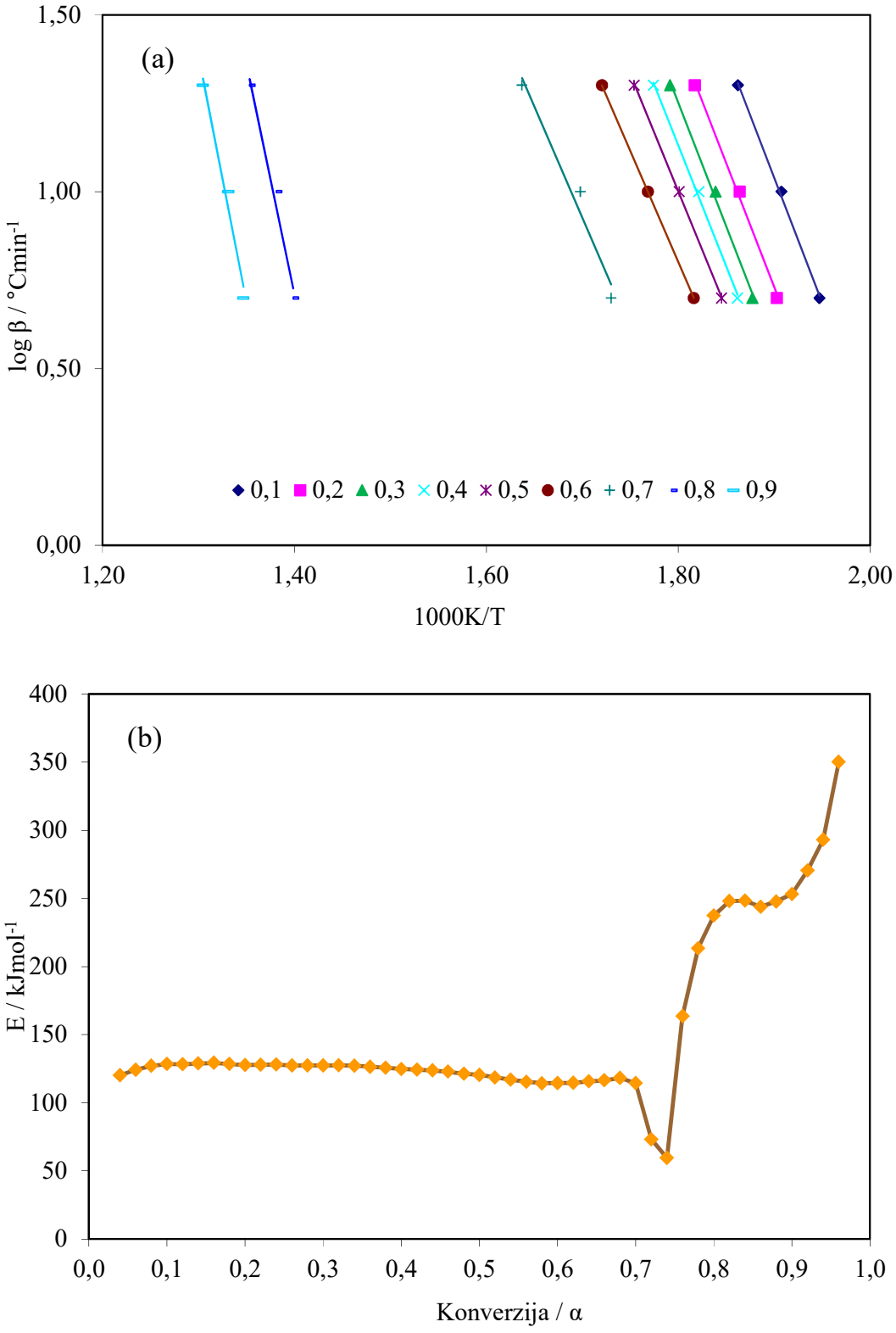


Slika 20. Izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) mješavine PVC/MH 90/10 prema FR metodi

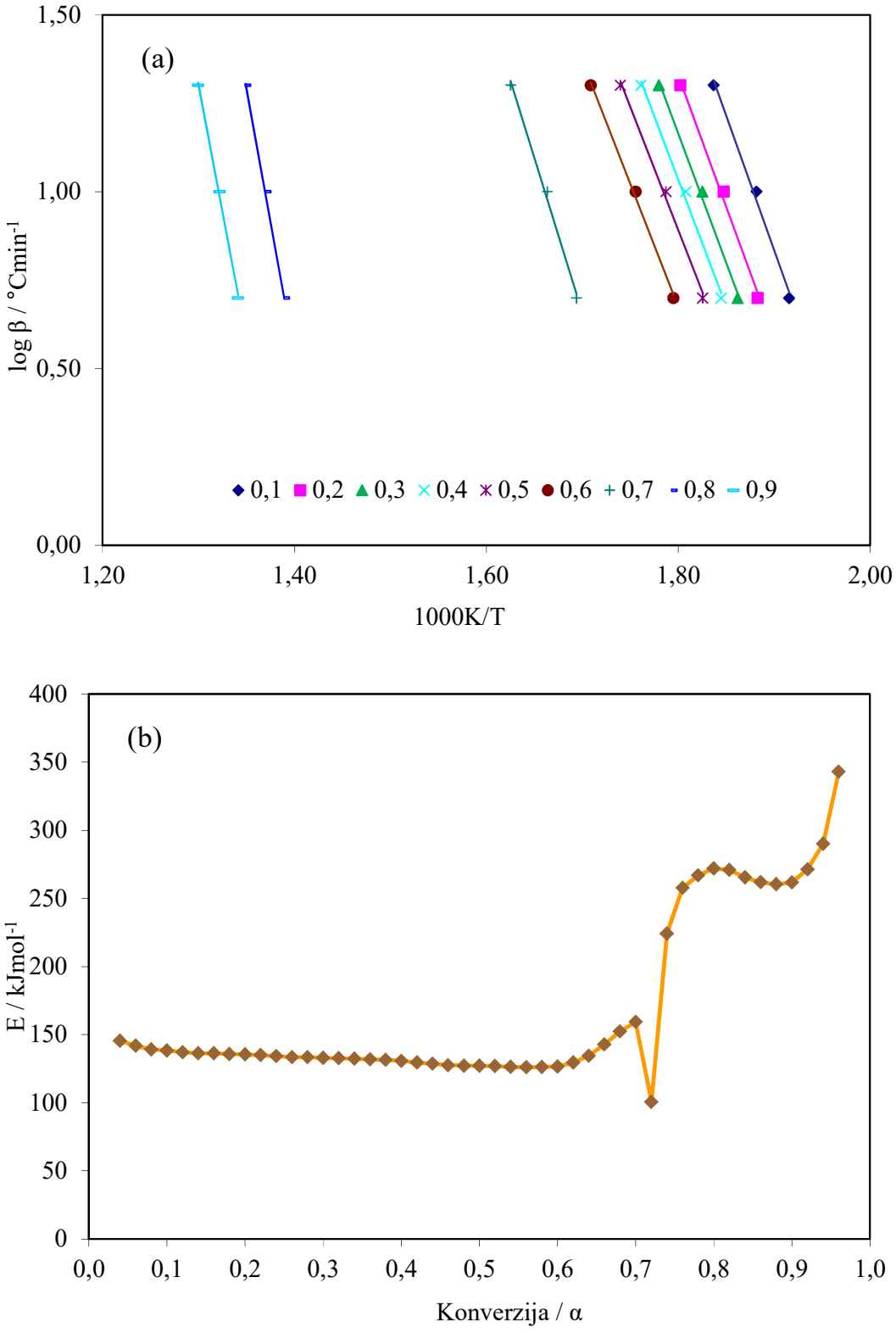
Tablica 5. Prosječne vrijednosti energije aktivacije procesa TG razgradnje mješavine PVC/MH izračunate FR metodom

PVC/MH	Konverzija, α	*E*/ kJ/mol	r^2
100/0	0,02-0,70	114,9	0,98280
	0,72-0,96	265,5	0,90066
99/1	0,02-0,68	128,7	0,9944
	0,70-0,96	274,1	0,9925
98/2	0,02-0,68	130,8	0,9930
	0,70-0,96	265,0	0,9900
95/5	0,02-0,66	97,6	0,9696
	0,68-0,96	175,7	0,9061
90/10	0,02-0,64	126,8	0,9384
	0,66-0,96	257,7	0,8579

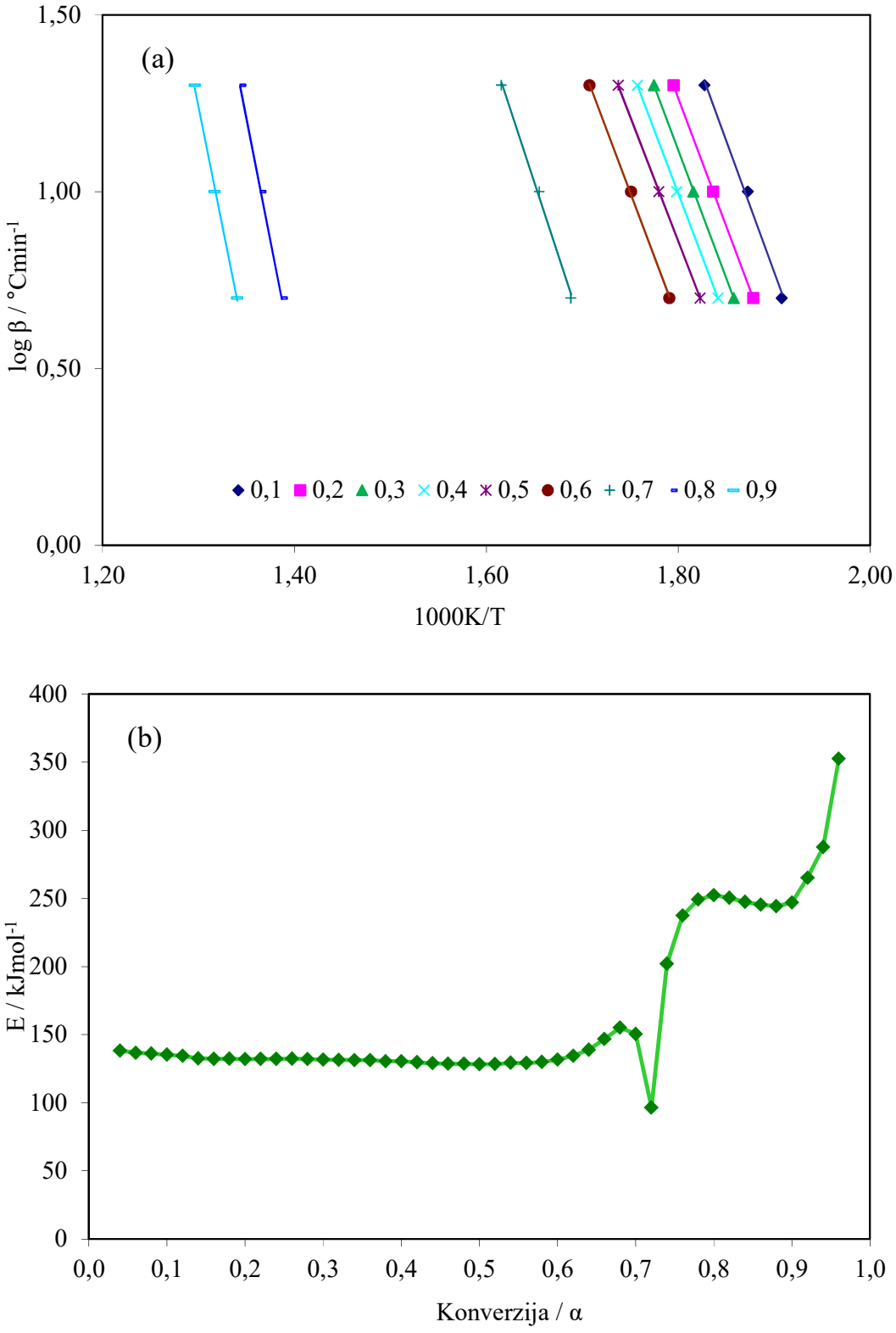
Na slikama 21-25 prikazani su izokonverzijski pravci i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje mješavina PVC/MH o konverziji prema Flynn-Wall-Ozawa metodi, dok su prosječne vrijednosti *E* prikazane u tablici 6.



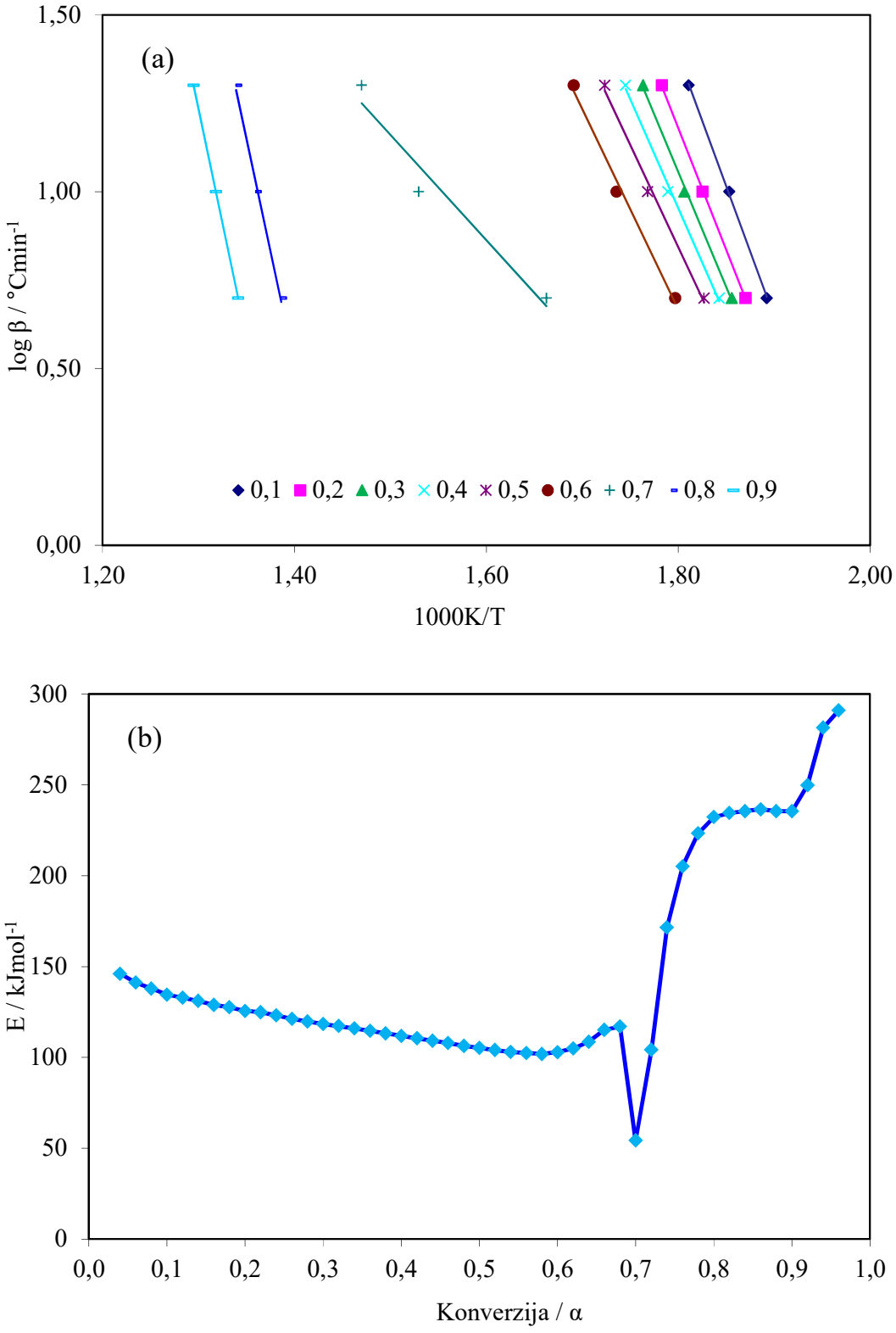
Slika 21. Izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) mješavine PVC/MH 100/0 prema FWO metodi



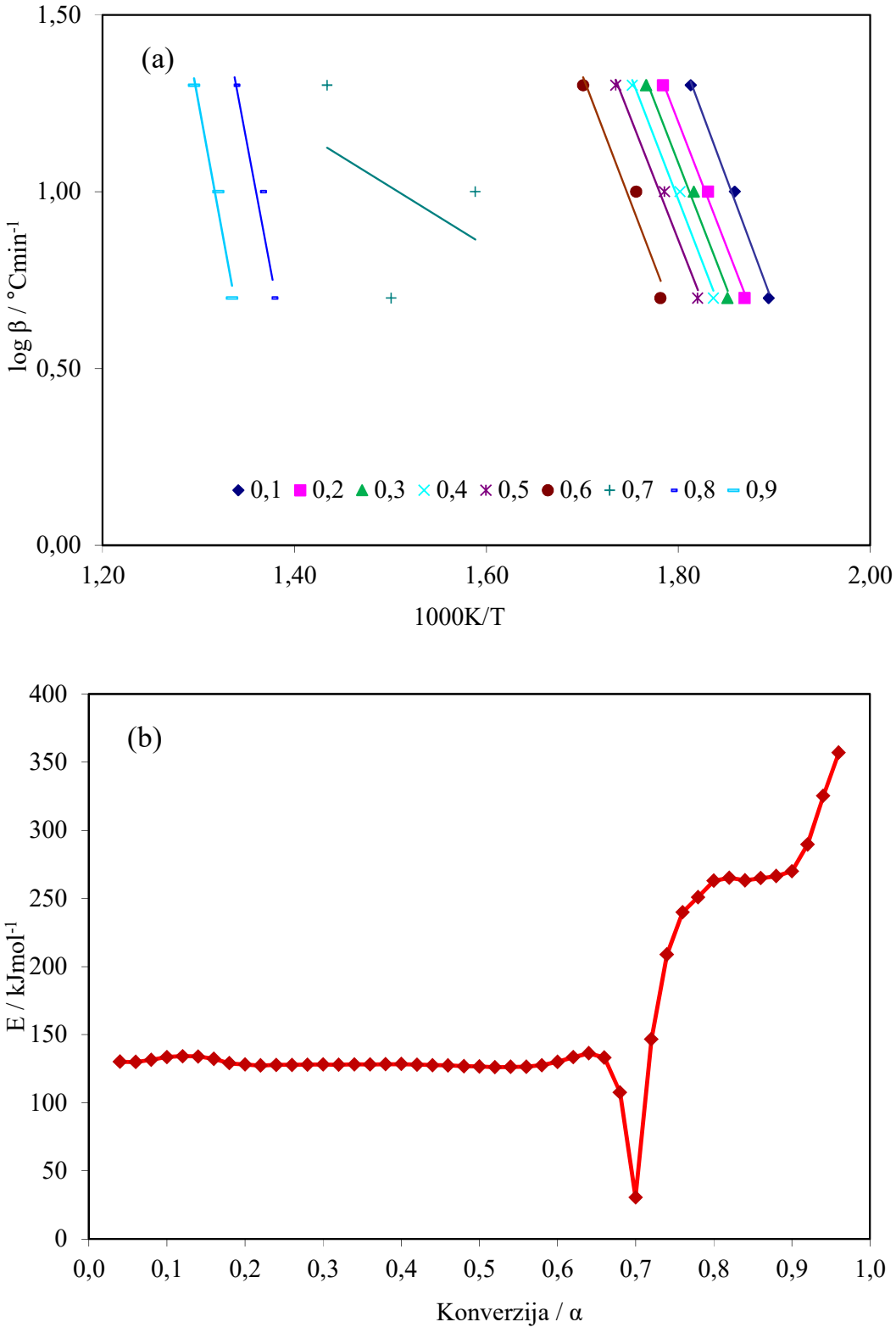
Slika 22. Izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) mješavine PVC/MH 99/1 prema FWO metodi



Slika 23. Izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) mješavine PVC/MH 98/2 prema FWO metodi



Slika 24. Izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) mješavine PVC/MH 95/5 prema FWO metodi



Slika 25. Izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) mješavine PVC/MH 90/10 prema FWO metodi

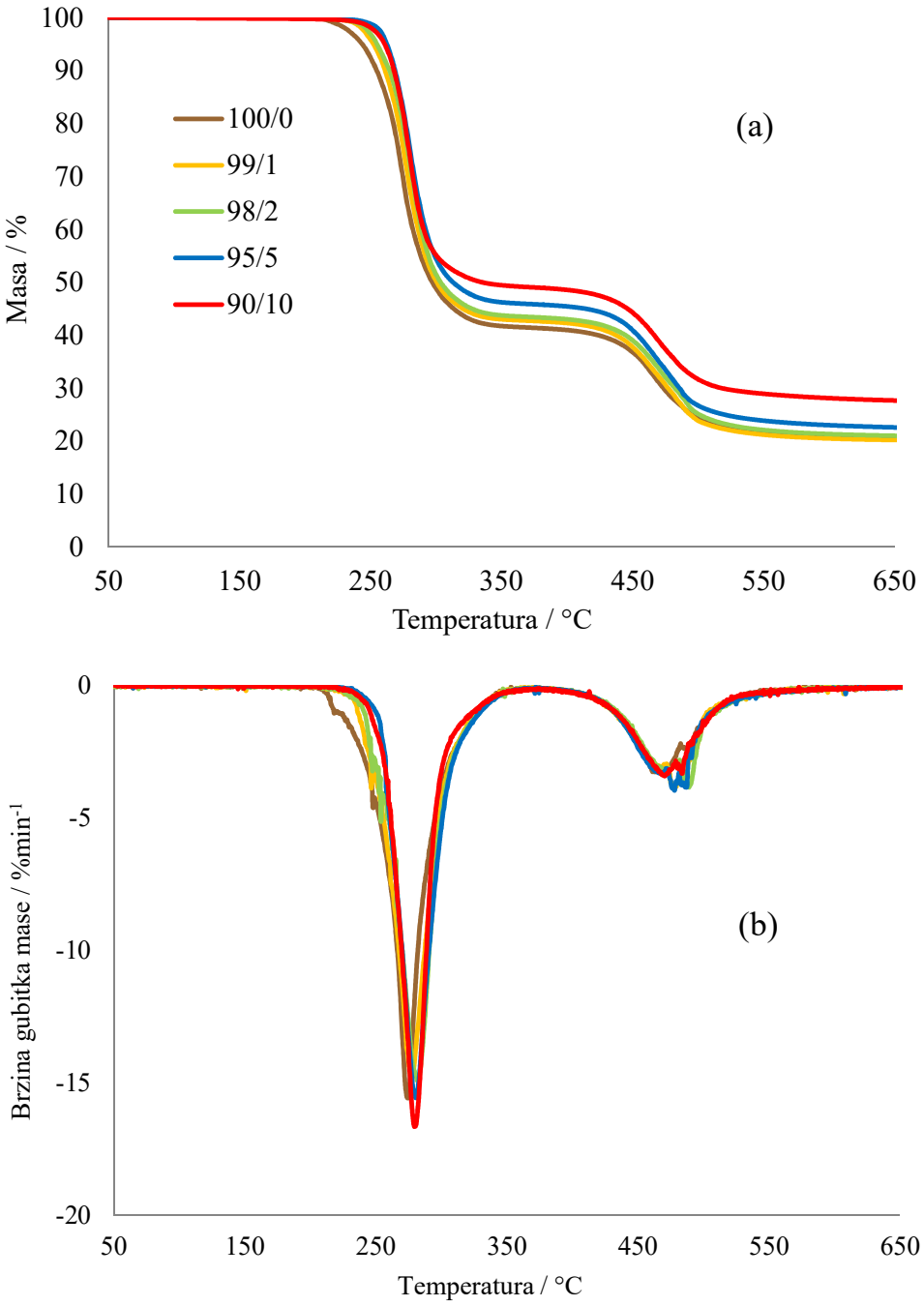
Tablica 6. Prosječne vrijednosti energije aktivacije procesa TG razgradnje mješavine PVC/MH izračunate FWO metodom

PVC/MH	Konverzija,α	*E*/ kJ/mol	r^2
100/0	0,04-0,68	123,3	0,99800
	0,70-0,96	215,4	0,99800
99/1	0,04-0,70	134,2	0,9958
	0,72-0,96	257,4	0,9978
98/2	0,04-0,68	133,1	0,9983
	0,70-0,96	237,7	0,9976
95/5	0,04-0,68	117,7	0,9958
	0,70-0,96	213,6	0,9813
90/10	0,04-0,66	129,3	0,9979
	0,68-0,96	236,5	0,8587

4. RASPRAVA

4.1. Termogravimetrijska analiza

TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje PVC-a i mješavina PVC/MH različitog sastava prikazane su na slikama 11-15. Poradi pouzdanijeg određivanja energije aktivacije razgradnja istraživanih mješavina provedena je pri tri brzine zagrijavanja (5, 10 i 20 °C/min), a karakteristične temperature i odgovarajuće značajke procesa razgradnje dane su u tablicama 3 i 4. Dinamička toplinska razgradnja čistog PVC-a odvija se u temperaturnom području od 205 °C do 600 °C kroz dva razgradna stupnja što se očituje pojavom dvaju minimuma, odnosno pikova na odgovarajućoj DTG krivulji pri svim brzinama zagrijavanja. Prvi razgradni stupanj odgovara reakciji dehidrokloriranja uz nastanak konjugirane polienske strukture. Izdvojeni HCl katalizira daljnji razgradni proces uz otpuštanje novih molekula HCl-a. Uslijed intermolekulske ciklizacije polienski spojevi iznad 360 °C podliježu aromatizaciji što dovodi do nastanka hlapljivih aromata (benzen, naftalen), ili pak uslijed reakcije intermolekulskog umrežavanja do nastanka alkil aromata i čađe iznad 500 °C.[16] Karakteristične temperature procesa dinamičke TG razgradnje čistog PVC-a za sve brzine zagrijavanja 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}) pri brzini zagrijavanja 5 °C/min u prvom razgradnom stupnju iznose 233 °C, 246 °C i 264 °C. U drugom razgradnom stupnju odgovarajuće temperature pokazuju veće vrijednosti. Porastom brzine zagrijavanja vrijednosti odgovarajućih temperatura ($T_{5\%}$, T_{onset1} i T_{max1}) pomiču se prema višim temperaturama. Ostale značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje čistog PVC-a u inertu za sve brzine zagrijavanja određene za prvi i drugi razgradni stupanj prikazane su u tablici 4. Vrijednosti maksimalne brzine razgradnje (R_{max1}), gubitka mase (Δ_{m1}) i ostatne mase (m_f) nakon prvog razgradnog stupnja pri brzini zagrijavanja 5 °C/min iznose 9,5 %/min, 58,3% i 41,7%. Porastom brzine zagrijavanja povećavaju se vrijednosti R_{max1}, dok ostale dvije značajke ostaju uglavnom nepromijenjene. U drugom razgradnom stupnju odgovarajuće značajke imaju manje vrijednosti, uz napomenu kako se porastom brzine zagrijavanja povećavaju i vrijednosti R_{max}. Ostatna masa nakon prvog razgradnog stupnja iznosi 58,3% što je veće od stehiometrijske količine klora sadržanog u PVC-u (56%) i pokazuje da se osim dehidrokloriranja odvijaju i druge reakcije.



Slika 26. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavine PVC/MH svih sastava pri brzini zagrijavanja 10 °C/min

S druge strane, dinamička TG razgradnja mješavine PVC/MH odvija se također kroz dva razgradna stupnja, kao i razgradnja čistog PVC-a, što se očituje pojavom dvaju pikova na odgovarajućim DTG krivuljama pri svim brzinama zagrijavanja, slike 11-15. 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.[15] Karakteristične temperature procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/MH za sve brzine zagrijavanja određene su za prvi i drugi razgradni stupanj, te su prikazane u tablicama 3 i 4. Vrijednosti temperatura $T_{5\%}$, T_{onset1} i T_{max1} pri brzini zagrijavanja 5 °C/min u prvom razgradnom stupnju povećavaju se smanjenjem udjela PVC-a u mješavini, što ukazuje da se povećanjem udjela MH-a poboljšava toplinska stabilnost mješavina, slika 26. Iznimka je mješavina s 10 mas.% MH-a koja pokazuje gotovo identične vrijednosti odgovarajućih temperatura kao i mješavina s 5 mas.% MH-a, tablica 3. U drugom razgradnom stupnju odgovarajuće temperature pokazuju veće vrijednosti, a porastom brzine zagrijavanja pomiču se prema višim temperaturama.

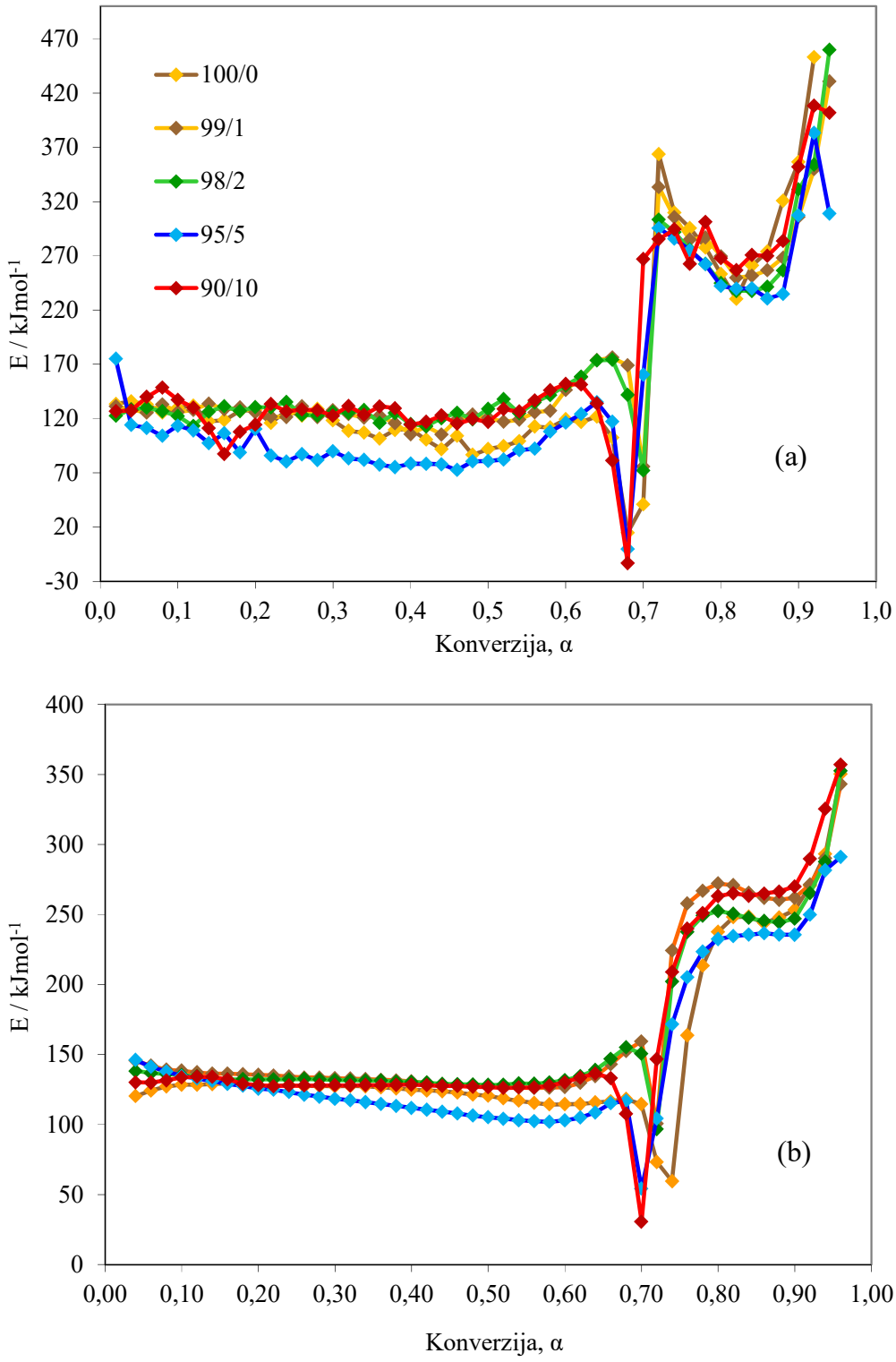
Ostale značajke procesa dinamičke TG razgradnje mješavina PVC/MH za sve brzine zagrijavanja određene za prvi i drugi razgradni stupanj prikazane su u tablici 4. Vrijednosti maksimalne brzine razgradnje (R_{max1}) u prvom razgradnom stupnju pri brzini zagrijavanja 5 °C/min smanjuju se dodatkom MH-a, a najmanju vrijednost (8,2 %/min) pokazuju mješavine 99/1 i 98/2. Iznimka je mješavina s 5 mas.% MH-a koja pokazuje najvišu vrijednost R_{max1} (10,1 %/min). Vrijednosti R_{max2} u drugom razgradnom stupnju znatno su manje, te za razliku od prvog razgradnog stupnja sve mješavine pokazuje gotovo identične vrijednosti odgovarajućih R_{max2}. Porastom brzine zagrijavanja povećavaju se odgovarajuće vrijednosti R_{max1} i R_{max2}. Vrijednosti gubitka mase nakon prvog razgradnog stupnja (Δm_1) snižavaju se povećanjem udjela MH-a u mješavini. U drugom razgradnom stupnju vrijednosti Δm_2 mješavina povećavaju se dodatkom 1 mas.% MH-a, a daljnjim dodatkom MH-a vrijednosti ostaju praktički nepromijenjene. Vrijednosti ostatnih masa nakon prvog (m_{f1}) i drugog (m_{f2}) razgradnog stupnja proporcionalno se povećavaju dodatkom MH-a u mješavini (slika 26), što ukazuje na stabilizirajući utjecaj MH-a na PVC, odnosno povećanje toplinske stabilnosti mješavina PVC/MH. Međutim, ovaj zaključak treba uzeti s rezervom jer proporcionalno povećanje vrijednosti m_{f1} i m_{f2} može biti rezultat povećanja udjela anorganske komponente (MH) u mješavini. Porastom brzine zagrijavanja odgovarajuće vrijednosti Δm_2 i m_{f2} gotovo su nepromijenjene. Iznimka je mješavina s 5 mas.% MH-a koja pri brzini zagrijavanja 5 °C/min pokazuje veću vrijednost m_{f2} u odnosu na ostale dvije brzine zagrijavanja (slika 14) što može biti rezultat nehomogenosti uzorka pripremljenog ekstrudiranjem. U dostupnoj literaturi [31-34]

može se pronaći velik broj radova u kojima je provedeno istraživanje utjecaja dodatka $Mg(OH)_2$ kao sredstva za smanjenje gorivosti PVC-a. Opći zaključak svih provedenih istraživanja je praktički jednoznačan, odnosno dodatak $Mg(OH)_2$ doista poboljšava otpornost PVC-a na gorenje. Temeljem rezultata termogravimetrijske analize mješavina PVC/MH može se zaključiti kako dodatak $Mg(OH)_2$ do 5 mas.% poboljšava toplinsku stabilnost PVC-a.

4.2. Kinetička analiza

Kinetička analiza reakcija u čvrstom stanju od praktičnog je interesa za velik broj tehnoloških procesa, a tako i za toplinsku razgradnju polimera i polimernih mješavina. Cilj kinetičke analize je kinetički opisati tijek kemijske reakcije bez obzira na reakcijske uvjete i složenost reakcijskog sustava. Reakcijska kinetika procesa dinamičke toplinske razgradnje može se opisati reakcijskim modelom $f(\alpha)$, energijom aktivacije E i predeksponencijalnim faktorom A koji zajedno čine kinetički *triplet*. Međutim, zbog složenosti takve kinetičke analize, u ovom radu provedeno je samo određivanje E, kao i utvrđivanje ovisnosti E o α procesa dinamičke razgradnje mješavina PVC/MH.

Kinetička analiza procesa dinamičke razgradnje mješavina PVC/MH temelji se na eksperimentalnim TG krivuljama (slike 11-15) snimljenih pri različitim brzinama zagrijavanja i iz njih izračunatim temperaturama pri kojima su postignute odabrane konverzije. Analiza započinje određivanjem energije aktivacije primjenom izokonverzijskih metoda kinetičke analize koje ne zahtijevaju poznavanje ni pretpostavljanje kinetičkog modela, ali omogućavaju određivanje funkcijske ovisnosti E o α.



Slika 27. Ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje mješavine PVC/MH o konverziji prema (a) FR i (b) FWO metodi

Primjenom Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (jednadžba 7) i Friedmanove (FR) (jednadžba 8) metode eksperimentalni podatci se, ovisno o primijenjenoj metodi, linearizirаju u odgovarajućem koordinatnom sustavu, kako je objašnjeno u poglavlju 1.4.1. Na slikama 16(a)-25(a) grafički je prikazana primjena navedenih metoda na mješavine PVC/MH za odabrane konverzije. Iz nagiba ovih pravaca izračunate su vrijednosti E za svaki α, te su na slikama 16(b)-25(b) prikazane ovisnosti E procesa dinamičke razgradnje mješavina PVC/MH o α. U tablici 5 prikazane su prosječne vrijednosti energija aktivacije izračunate FR metodom, a u tablici 6 prosječne vrijednosti energija aktivacije izračunate FWO metodom.Vrijednosti E u području konverzija koje odgovara prvom razgradnom stupnju dobivene primjenom FR metode pokazuju niže vrijednosti u odnosu na FWO metodu. Zabilježene razlike posljedica su aproksimacija koje koristi pojedina metoda pri rješavanju temperaturnog integrala u jednadžbi (6).

Pregledom dostupne literature[35-38] pronađeni su radovi na temu kinetičke analize toplinske razgradnje PVC-a u inertu. Većina autora smatra kako se toplinska razgradnja PVC-a odvija kroz dva razgradna stupnja i to prvi s energijom aktivacije oko 114 - 130 kJ/mol i drugi s oko 202 - 290 kJ/mol. Usporedbom dobivenih rezultata kinetičke analize vidljivo je da su prosječne vrijednosti E toplinske razgradnje PVC-a približne onima u dostupnoj literaturi. Dodatkom MH-a prosječne vrijednosti energije aktivacije toplinske razgradnje mješavina PVC/MH u prvom razgradnom stupnju povećavaju se neovisno o primijenjenoj metodi. Iznimka je mješavina s 5 mas.% MH-a (95/5) koja pokazuje najnižu vrijednost E (97,6/117,7 kJ/mol), što je jasno vidljivo na slici 27. Niža vrijednost aktivacijske energije procesa toplinske razgradnje polimernog materijala nedvojbeno označava manju toplinsku stabilnost. Temeljem karakterističnih temperatura TG razgradnje mješavina PVC/MH(tablica 3) utvrđeno je da se povećanjem udjela MH-a poboljšava toplinska stabilnost mješavina. Uočena odstupanja svakako bi trebala biti predmetom daljnjih istraživanja. Prosječne vrijednosti E procesa TG razgradnje mješavina PVC/MH u području konverzija koje odgovara drugom razgradnom stupnju dobivene primjenom FR metode neznatno se mijenjaju dodatkom MH-a. S druge strane, prosječne vrijednosti E istraživanih mješavina dobivene primjenom FWO metode povećavaju se dodatkom MH-a. Također, kao i u prvom razgradnom stupnju iznimka je mješavina PVC/MH 95/5 koja pokazuje najnižu prosječnu vrijednost E (175,7/213,6 kJ/mol), slika 27.

Temeljem dobivenih rezultata kinetičke analize koji su u skladu s rezultatima TG analize, izuzev mješavine s 5 mas.% MH, može se zaključiti kako se prosječne vrijednosti energije

aktivacije toplinske razgradnje mješavina PVC/MH povećavaju dodatkom MH-a, odnosno poboljšava se toplinska stabilnost PVC-a.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je istražiti međudjelovanje mješavine poli(vinil-klorida) i magnezijevog hidroksida u različitim omjerima, uz dodatak Ca/Zn stabilizatora radi sprječavanja toplinske razgradnje poli(vinil-klorida). Temeljem dobivenih rezulata može se zaključiti:

- Procesom dinamičke TG razgradnje određeno je temperaturno područje razgradnje čistog PVC-a (205-600 °C) kroz 2 razgradna stupnja.
- Dinamička razgradnja mješavina PVC/MH odvija se također kroz dva razgradna stupnja što se očituje pojavom pikova, odnosno minimuma na odgovarajućim TG i DTG krivuljama pri svim brzinama zagrijavanja.
- Vrijednosti temperatura $T_{5\%}$, T_{onset1} i T_{max1} u prvom razgradnom stupnju povećavaju se smanjenjem PVC-a u mješavini, što ukazuje da se povećanjem udjela MH-a poboljšava toplinska stabilnost mješavina.
- U drugom razgradnom stupnju temperature imaju veće vrijednosti.
- Vrijednosti maksimalne brzine razgradnje u prvom razgradnom stupnju smanjuju se dodatkom MH.
- Vrijednosti ostatnih masa nakon prvog i drugog razgradnog stupnja proporcionalno se povećavaju dodatkom MH-a u mješavini što ukazuje na stabilizacijski utjecaj MH-a na PVC, odnosno povećanje toplinske stabilnosti mješavina PVC/MH.
- Proporcionalno povećanje vrijednosti ostatnih masa može biti rezultat povećanja udjela anorganske komponente u mješavini.
- Temeljem rezultata termogravimetrijske analize mješavina PVC/MH može se zaključiti kako dodatak $Mg(OH)_2$ do 5 mas% poboljšava toplinsku stabilnost PVC-a.
- Vrijednosti energije aktivacije u području konverzija koje odgovara prvom razgradnom stupnju dobivene primjenom FR metode pokazuju niže vrijednosti u odnosu na FWO metodu.
- Dodatkom MH-a prosječne vrijednosti energije aktivacije toplinske razgradnje mješavina PVC/MH u prvom razgradnom stupnju povećavaju se neovisno o primjenjenoj metodi.
- Niža vrijednost energije aktivacije procesa toplinske razgradnje polimernog materijala označava manju toplinsku stabilnost.

- Temeljem dobivenih rezultata kinetičke analize može se zaključiti kako se prosječne vrijednosti energije aktivacije toplinske razgradnje mješavina PVC/MH povećavaju dodatkom MH, odnosno poboljšava se toplinska stabilnost PVC-a.

6. LITERATURA

1. *Z. Janović*, Polimerizacija i polimeri, Udžbenici sveučilišta u Zagrebu (1997) 332-339

2. http://blog.dnevnik.hr/plasticno-je-fantasticno/2013/05/1631649808/potraznja-polimera-u-svijetu-2012-godine.html

3. https://hr.wikipedia.org/wiki/Poli(vinil-klorid)

4. *N. S. Vrandečić*, doktorski rad (2013), Kemijsko-tehnološki fakultet, Split

5. *E. Generalić*, "Polivinil klorid." *Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar*. 29 Aug. 2017. KTF-Split.

6. https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=polivinil+klorid

7. *G. Barić*, Kretanja na europskom tržištu PVC-a, Polimeri **30**, (2009) 38-39.

8.http://blog.dnevnik.hr/plasticno-je-fantasticno/2012/03/1630347535/primjena-pvca-u-svijetu.html

9. *M. Jakić*, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oksid), doktorski rad (2014) KTF-Split

10. http://hr.glovesfactroy.com/info/latex-gloves-related-maintenance-17979619.html

11. https://www.indiamart.com/srilakshmi-venkateshwara-electricals/products.html

12. *M. Rahman, C. S. Brazel*, The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges, Prog. Polym. Sci. **29** (2004) 1223-1248.

13. *M. Beloša*, Dodaci za smanjenje gorivosti polimernih materijala, završni rad, FKIT, Sveučilište u Zagrebu

14. *N .S. Vrandečić, I. Klarić, T. Kovačić*, Thermooxidative degradation of poly(vinyl-chloride) / chlorinated polyethylene blends investigated by thermal analysis methods, Polym. Degrad. Stab. **84** (2004) 23-30

15. *M. Jakić, N. S .Vrandečić, I. Klarić*, Thermal degradation of poly(vinyl-chloride) / poly(ethylene oxide) blends: Thermogravimetric analysis, Polym. Degrad. Stab. **98** (2013) 1738-1743

16. *Z. Ahmad, N. A. Al-Awadi, F. Al-Sagheer*, Thermal degradation studies in poly(vinyl chloride)/poly(methyl methacrylate) blends, Polym. Degrad. Stab. **93** (2008) 456-465.
17. *P. E. Sánchez-Jiménez et al*., Kinetic model for thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride), Polymer **51** (2010) 3998-4007.
18.http://eskola.chem.pmf.hr/udzbenik/web_Sikirica/index_files/

19. *J. Jakić*, Studij aktivnog sinteriranja magnezijeva oksida iz morske vode, doktorski rad (2016), KTF-Split

20. *T. Kovačić, B. Andričić* (2010): Struktura i svojstva polimera, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split

21. *P. Budrugeac*, Some methodological problems concerning the kinetic analysis of nonisothermal data for thermal and thermo-oxidative degradation of polymers and polymeric materials, Polym. Degrad. Stab. **89** (2005) 265-273.
22.*S. Vyazovkin et al.,* ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, Thermochimic Acta **520** (2011) 1-19.
23. *P. Budrugeac*, Thermal degradation of glass reinforced epoxy resin and polychloroprene rubber: the correlation of kinetic parameters of isothermal accelerated aging with those obtained from non-isothermal data, Polym. Degrad. Stab. **74** (2001) 125–132.
24. *P.Budrugeac*, Some methodological problems concerning the kinetic analysis of non-iso thermal dana for thermal and thermo oxidative degradation of polymers and polymeric materials, Polym. Degrad. Stab. **89** (2005) 265-273
25. *S. Vyazovkinet al.,* ICTAC Kinetics Committeere commendations for performing kinetic computations on thermal analysis data,Thermochimic Acta **520** (2011) 1-19
26. *M. Erceg*, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007, str. 29-39.
27. *P. Budrugeac, E. Segal*, Some methodological problems concerning nonisothermal kinetic analysis of heterogeneous solid-gas reactions, I. J. Chem. Kinet. **33** (2001) 564-573.
28. *T. Ozawa*, Estimation of activation energy by isoconversion methods, Themochim. Acta **203** (1992) 159-165.
29. *H. L. Friedman*, Kinetic of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic resin, J. Polym. Sci. C **6** (1963) 183-195.

30. *Lukasz Klapiszewski, Jolanta Tomaszewska, Katarzyna Skorczewska and Teofil Jesionowski*, Preparation and Characterization of Eco-Friendly $Mg(OH)_2$ / Lignin Hybrid Material and Its use as a Functional Filler for Poly(Vinyl-Chloride)

31. *X. Liu, W. Wu, H. Qu, J. Sun, J. Xu*, Flame-Retarding and Mechanical Properties of Flexible Polyvinyl Chloride with Surface-Treated Lamellar Magnesium Hydroxide, Journal of Macromolecular Science, Part B, Physics, **55** (2016) 115-127.;

32. *P. R. Hornsby, C. L. Watson*, A Study of the Mechanism of Flame Retardance and Smoke Suppression in Polymers Filled with Magnesium Hydroxide, Polymer Degradation and Stability, **30** (1990) 73-87.;

33. *A. Ebdam, S. Jameh-Bozorghi, M. Yousefi, A. Niazi*, Enhanced fire retardancy of polyvinylchloride by combination with graphene and magnesium hydroxide, Bulgarian Chemical Communications, Special Issue J, (2017) 152 – 158.;

34. *D. M. Molefe, J. Labuschagne, W. W. Focke, I. van der Westhuizen, O. Ofosu*, The effect of magnesium hydroxide, hydromagnesite and layered double hydroxide on the heat stability and fire performance of plasticized poly(vinyl chloride), Journal of Fire Sciences **33** (2015) 493–510

35. *P. Budrugeac et al.,* The use of the IKP method for evaluating the kinetic parameters and the conversion function of the thermal dehydrochlorination of PVC from non-isothermal data, Polym. Degrad. Stab. **84** (2004) 311-320

36. *P. N. Simoes et al.,* Comparative non-isothermal kinetic analysis of thermal degradation of poly(vinyl chloride) prepared by living and conventional free radical polymerization methods, Eur. Polym. J. **45** (2009) 1949-1959.;

37. *P. E. Sánchez-Jiménez et al.,* Kinetic model for thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride), Polymer **51** (2010) 3998-4007.;

38. *M. Jakić, N. S. Vrandečić, M. Erceg*, Kinetic analysis of the non-isothermal degradation of poly(vinyl chloride)/poly(ethylene oxide) blends, Journal of thermal analysis and calorimetry. **123** (2016) 1513-1522.