Utjecaj dodatka Mg(OH)2 na temperaturu staklastog prijelaza poli(vinil-klorida)

Vidović, Martina

Undergraduate thesis / Završni 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:167:446693

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 TEMPERATURU STAKLASTOG PRIJELAZA POLI(VINIL-KLORIDA)

ZAVRŠNI RAD

MARTINA VIDOVIĆ
Matični broj: 881

Split, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ DODATKA $Mg(OH)_2$ NA TEMPERATURU STAKLASTOG PRIJELAZA POLI(VINIL-KLORIDA)

ZAVRŠNI RAD

MARTINA VIDOVIĆ
Matični broj: 881

Split, rujan 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

EFFECT OF $Mg(OH)_2$ ADDITION ON GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF POLY(VINYL CHLORIDE)

BACHELOR THESIS

MARTINA VIDOVIĆ
Parent number: 881

Split, September 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijske tehnologije: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

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 TEMPERATURU STAKLASTOG PRIJELAZA POLI(VINIL-KLORIDA)

Martina Vidović, 881

Sažetak: Poli(vinil-klorid) (PVC) je širokoprimjenjivani plastomerni materijal i jedan je od najvažnijih inženjerskih polimera koji se široko upotrebljava u građevinarstvu. Glavni nedostatak PVC-a je što do njegove toplinske razgradnje dolazi relativno rano već pri temperaturi tek nešto višoj od stakliša (80 °C). Međutim, toplinska svojstva PVC-a mogu se mijenjati dodatkom različitih stabilizatora i modifikatora, aditiva, koji i u malim količinama mogu znatno promijeniti svojstva PVC-a. Kao dodatak za poboljšanje svojstava PVC-u se može dodati magnezijev hidroksid ($Mg(OH)_2$). $Mg(OH)_2$ pripada skupini jedinstvenih anorganskih spojeva koji se uobičajeno koriste za smanjenje zapaljivosti polimernih materijala. U ovom radu istraživan je utjecaj dodatka $Mg(OH)_2$ na temperaturu staklastog prijelaza PVC-a. Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) provedeno je određivanje temperature staklastog prijelaza PVC-a u mješavinama s $Mg(OH)_2$, te je utvrđeno da dodatak $Mg(OH)_2$ uopće ne utječe na temperaturu staklastog prijelaza PVC-a. Također, s ciljem određivanje utjecaja dodatka $Mg(OH)_2$ na karakteristične vrpce PVC-a, odnosno strukturu PVC-a, upotrijebljena je infracrvena spektroskopija (FTIR).

Ključne riječi: diferencijalna pretražna kalorimetrija, infracrvena spektroskopija, magnezijev hidroksid, poli(vinil-klorid)

Rad sadrži: 33 stranice, 23 slike, 4 tablice, 30 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek – predsjednik
2. Doc. dr. sc. Damir Barbir - član
3. Doc. dr. sc. Miće Jakić – član – mentor

Datum obrane: 28. rujna 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
UndergraduateSstudy of Chemical Technology: Chemical Engineering
Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Thesis subject: was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Tehnology, session no. III, November 29th, 2017
Mentor: PhD Miće Jakić, assistant professor
Technical assistance: Anita Jenjić and Katica Jurić

EFFECT OF $Mg(OH)_2$ ADDITION ON GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF POLY(VINYL CHLORIDE)

Martina Vidović, 881

Abstract: Polyvinyl chloride (PVC) is mostly used plastomeric material and one of the most important engineering polymers widely used in construction. Main disadvantage of PVC is that heat dissipation comes relatively early at a temperature just above the glass of the material itself (80 °C). However, the thermal properties of PVC can be changed by the addition of various stabilizers and modifiers, additives, that even in small amounts can significantly alter PVC properties. Magnesium hydroxide ($Mg(OH)_2$) is added as an additive to improve the properties of PVC. $Mg(OH)_2$ belongs to a group of unique inorganic compounds commonly used to reduce the ignition of polymeric materials. In this thesis the influence of the addition of magnesium hydroxide to the glass transition temperature of poly(vinyl chloride) was investigated. The Differential Scanning Calorimetry (DSC) was used to determine the glass transition temperature of PVC with the addition $Mg(OH)_2$ and it was found that the addition of $Mg(OH)_2$ did not affect the glass transition temperature of PVC at all. To determine the influence of $Mg(OH)_2$ attachment on PVC characteristic bonds or PVC structure, Infrared Spectroscopy (FTIR) was used.

Keywords: differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, magnesium hydroxide, poly (vinyl-chloride)

Thesiss contains: 33 pages, 23 pictures, 4 tables, 30 literary references
Original in: Croatian
Defence Committee:

1. PhD, Mario Nikola Mužek, assistant professor - chair person
2. PhD, Damir Barbir, assistant professor - member
3. PhD, Miće Jakić, assistant professor – supervisor

Defence date: September 28th 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, stručnoj pomoći i savjetima tijekom izrade ovog završnog rada.

Zahvaljujem se djelatnicima Zavoda za organsku tehnologiju koji su mi prilikom izrade eksperimentalnog dijela bili od velike pomoći.

Zahvaljujem se i mojim prijateljima i cijeloj obitelji, a najveća hvala mojim roditeljima i bratu koji su vjerovali u mene i bili mi potpora tijekom studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripremiti mješavine poli(vinil-klorid) / $Mg(OH)_2$ različitih masenih omjera miješanjem prahova u laboratorijskom ekstruderu.
2. Odrediti utjecaj dodatka $Mg(OH)_2$ na temperaturu staklastog prijelaza i strukturu poli(vinil-klorida primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije i infracrvene spektroskopije.

SAŽETAK

Poli(vinil-klorid) (PVC) je širokoprimjenjivani plastomerni materijal i jedan je od najvažnijih inženjerskih polimera koji se široko upotrebljava u građevinarstvu. Glavni nedostatak PVC-a je što do njegove toplinske razgradnje dolazi relativno rano već pri temperaturi tek nešto višoj od stakliša (80 °C). Međutim, toplinska svojstva PVC-a mogu se mijenjati dodatkom različitih stabilizatora i modifikatora, aditiva, koji i u malim količinama mogu znatno promijeniti svojstva PVC-a. Kao dodatak za poboljšanje svojstava PVC-u se može dodati magnezijev hidroksid ($Mg(OH)_2$). $Mg(OH)_2$ pripada skupini jedinstvenih anorganskih spojeva koji se uobičajeno koriste za smanjenje zapaljivosti polimernih materijala. U ovom radu istraživan je utjecaj dodatka $Mg(OH)_2$ na temperaturu staklastog prijelaza PVC-a. Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) provedeno je određivanje temperature staklastog prijelaza PVC-a u mješavinama s $Mg(OH)_2$, te je utvrđeno da dodatak $Mg(OH)_2$ uopće ne utječe na temperaturu staklastog prijelaza PVC-a. Također, s ciljem određivanje utjecaja dodatka $Mg(OH)_2$ na karakteristične vrpce PVC-a, odnosno strukturu PVC-a, upotrijebljena je infracrvena spektroskopija (FTIR).

Ključne riječi: diferencijalna pretražna kalorimetrija, infracrvena spektroskopija, magnezijev hidroksid, poli(vinil-klorid)

SUMMARY

Polyvinyl chloride (PVC) is a widespread plastomeric material and one of the most important engineering polymers widely used in construction. Main disadvantage of PVC is that heat dissipation comes relatively early at a temperature just above the glass of the material itself (80 °C). However, the thermal properties of PVC can be varied by the addition of various stabilizers and modifiers, additives, which in small amounts can significantly alter PVC properties. Magnesium hydroxide ($Mg(OH)_2$) is added as an additive to improve the properties of PVC. $Mg(OH)_2$ belongs to a group of unique inorganic compounds commonly used to reduce the ignition of polymeric materials. In this thesis the influence of the addition of magnesium hydroxide to the glass transition temperature of poly(vinyl chloride) was investigated. The Differential Scanning Calorimetry (DSC) was used to determine the glass transition temperature of PVC with the addition $Mg(OH)_2$ and it was found that the addition of $Mg(OH)_2$ did not affect the glass transition temperature of PVC at all. To determine the influence of $Mg(OH)_2$ attachment on PVC characteristic or PVC structure, Infrared Spectroscopy (FTIR) was used.

Keywords: differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, magnesium hydroxide, polyvinl-chloride

SADRŽAJ

UVOD 1
1. OPĆI DIO 2
1.1. Poli(vinil-klorid) (PVC) 2
1.1.1. Proizvodnja PVC-a 3
1.1.2. Upotreba PVC-a 4
1.1.3. Dodatci PVC-u 6
1.2. Magnezijev hidroksid 7
1.2.1. Magnezijev hidroksid i njegovo dobivanje iz morske vode 7
1.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 9
1.4. Infracrvena spektroskopija 12
2. EKSPERIMENTALNI DIO 15
2.1. Materijali 15
2.2. Priprema uzoraka 15
2.3. Karakterizacija uzoraka 16
2.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 16
2.3.2. Infracrvena spektroskopija 17
3. REZULTATI I RASPRAVA 18
3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 18
3.2. Infracrvena spektroskopija 23
4. ZAKLJUČAK 29
5. LITERATURA 30

UVOD

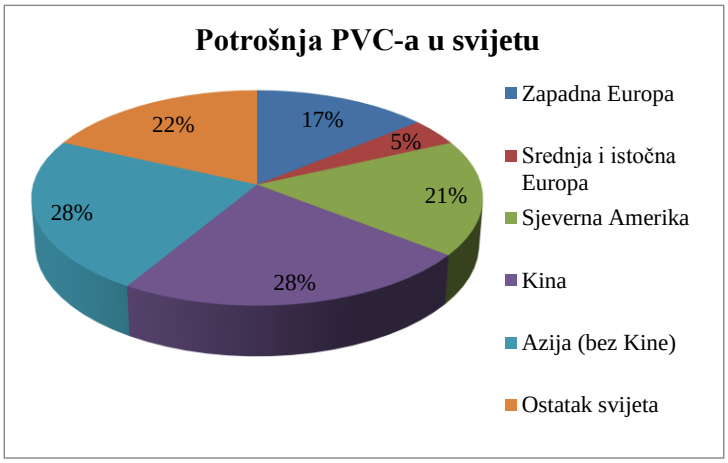
Poli(vinil-klorid) (PVC) je širokoprimjenjivani plastomerni materijal. Obzirom da dobro reagira s raznim dodatcima danas je u svijetu poznato više od stotinjak vrsta poli(vinil-klorida). Dobiva se najčešće procesima polimerizacije koji teku radikalnim mehanizmom. Amorfan je materijal obzirom na nizak stupanj stereoregularnosti i grananja. PVC je jedan od najvažnijih inženjerskih polimera koji se široko upotrebljava u građevinarstvu. Glavni nedostatak ovog polimernog materijala je taj što do toplinske razgradnje dolazi relativno rano, pri temperaturi tek nešto višoj od staklišta samog materijala (80 °C).[1] Međutim, toplinska svojstva PVC-a mogu se mijenjati dodatkom različitih stabilizatora i modifikatora, aditiva, koji i u malim količinama mogu znatno promijeniti svojstva PVC-a. Zbog današnjih zahtjeva za očuvanjem okoliša nužno je istražiti nove mogućnosti modifikacije svojstava PVC-a ekološki prihvatljivim dodatcima. Jedan od ekološki prihvatljivih dodataka je i magnezijev hidroksid, $Mg(OH)_2$, koji se uobičajeno koristi za smanjenje zapaljivosti polimernih materijala.[2]

Stoga je cilj ovog rada utvrditi utjecaj dodatka $Mg(OH)_2$ na temperaturu staklastog prijelaza i strukturu PVC-a primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije i infracrvene spektroskopije.

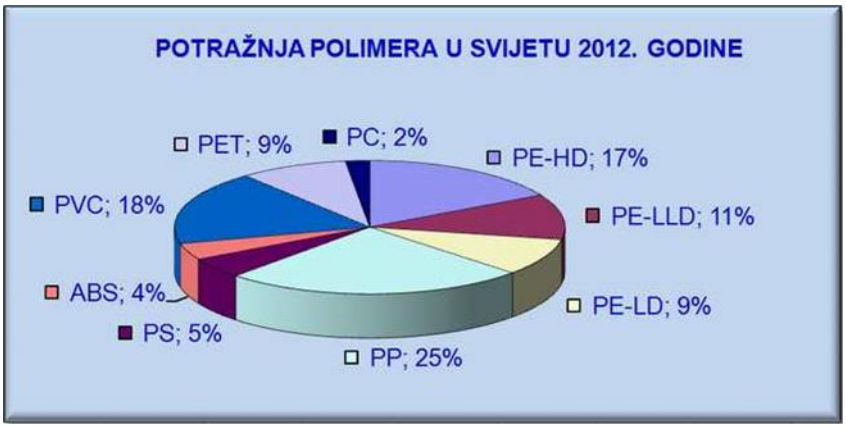
1. OPĆI DIO

1.1. Poli(vinil-klorid) (PVC)

Poli(vinil-klorid) (PVC) naziv je za skupinu plastomernih materijala koji sadrže makromolekule s ponavljanim jedinicama $-CH_2-CHCl-$. Svojstva temeljnog polimera mogu se lako mijenjati brojnim postupcima, preinakama pa je poznato više od stotinu vrsta poli(vinil-klorida). Razlikuju se prema postupcima dobivanja, vrsti i količini dodanih omekšavala, udjelom komonomera i drugih vrsta polimera u smjesama. Fizikalna im se svojstva mijenjaju od savitljivog, elastomernog do žilavog i tvrdog materijala. Prema količini proizvodnje PVC među sintetičkim polimerima zauzima treće mjesto, odmah iza polietilena i polipropilena. Polimerizacija PVC-a vrlo je egzotermna (1 534 $kJkg^{-1}$), a polimerizacije se uobičajeno provode pri relativno niskim temperaturama (45-70 °C). Najvažniji procesi proizvodnje PVC-a su polimerizacija u suspenziji (oko 80%), a zatim u emulziji, masi i otopini. Polimeri na osnovi vinil-klorida nestabilni su pri povišenim temperaturama pa već iznad 80 °C, dolazi do njihove razgradnje uz nastajanje solne kiseline i polienskih struktura. Nastala solna kiselina djeluje autokatalitički na proces razgradnje, a polienske molekule lako podliježu procesima oksidacije, što u prvom stupnju dovodi do promjene boje, zatim do sniženja mehaničkih i drugih fizičkih svojstava materijala.[3]



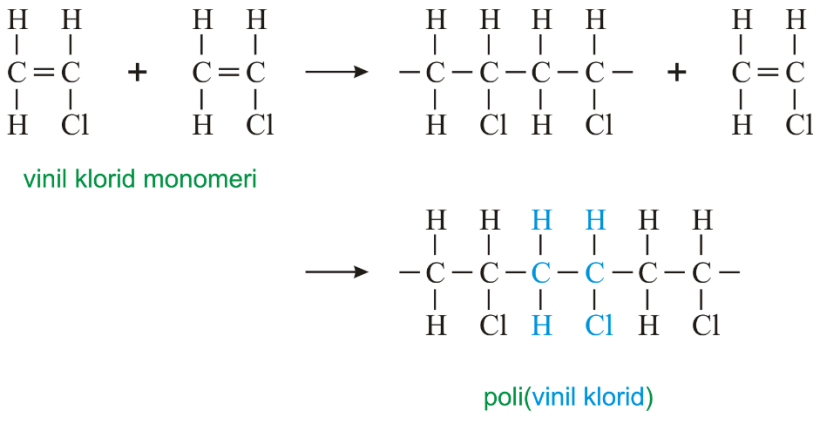
Slika 1. Potrošnja PVC-a u svijetu[4]



Slika 2. Potražnja polimera u svijetu 2012. godine[5]

1.1.1. Proizvodnja PVC-a

PVC se najčešće dobiva procesom polimerizacije koja teče radikalnim mehanizmom. Polimeri odgovarajućih molekulnih masa nastaju u egzotermnim reakcijama pri relativno niskim temperaturama.[6] Polimerizacija se može izvesti na više načina od kojih su najvažniji: emulzijski kao najstariji postupak proizvodnje i suspenzijski postupak.[7] Ovi procesi su dosta složeni 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 3. prikazano je dobivanje poli(vinil-klorida) procesom polimerizacije iz vinil-klorid monomera.

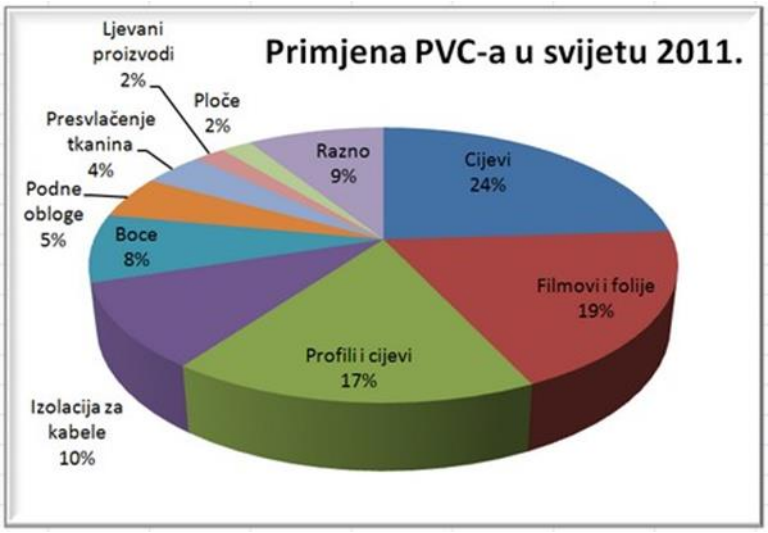


Slika 3. Dobivanje PVC-a[8]

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 se preko želatinozne mase dobije željeni netopljivi polimer. Za dobivanje polimernih premaza najčešće se koristi polimerizacija u otopini.[3]

1.1.2. Upotreba PVC-a

PVC danas prema količini proizvodnje među sintetičkim polimerima zauzima treće mjesto, odmah nakon polietilena i polipropilena.[9] Obzirom na razne mogućnosti modifikacije svojstava, smatra se pogodnim za širok spektar primjena.



Slika 4. Primjena PVC-a u svijetu[10]

PVC se uglavnom primjenjuje u građevinarstvu kao konstrukcijski materijal, za proizvodnju cijevi i ambalaže, umjetne kože, razne izolacije i kablove. 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.[11]



Slika 5. PVC u svakodnevnom životu[12]

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



Slika 6. PVC folije[13]

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.[11] Glavni nedostatak ovog polimernog materijala je taj što do toplinske

razgradnje dolazi relativno rano, pri temperaturi tek nešto višoj od staklišta samog materijala, određenog prema standardu HRN ISO 11357-2:2009.[14]

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. 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.[3] 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 su 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.[15] Dodavanje ftalata je pod visokim nadzorom zbog njihovog potencijalnog kancerogenog djelovanja.[3] 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 mijenjaju modifikacijom.[16] Obzirom na cilj očuvanja okoliša danas se sve više ispituje mogućnost uporabe alternativnih dodataka, odnosno nove mogućnosti modifikacije PVC-a ekološki prihvatljivim komponentama.

1.2. Magnezijev hidroksid

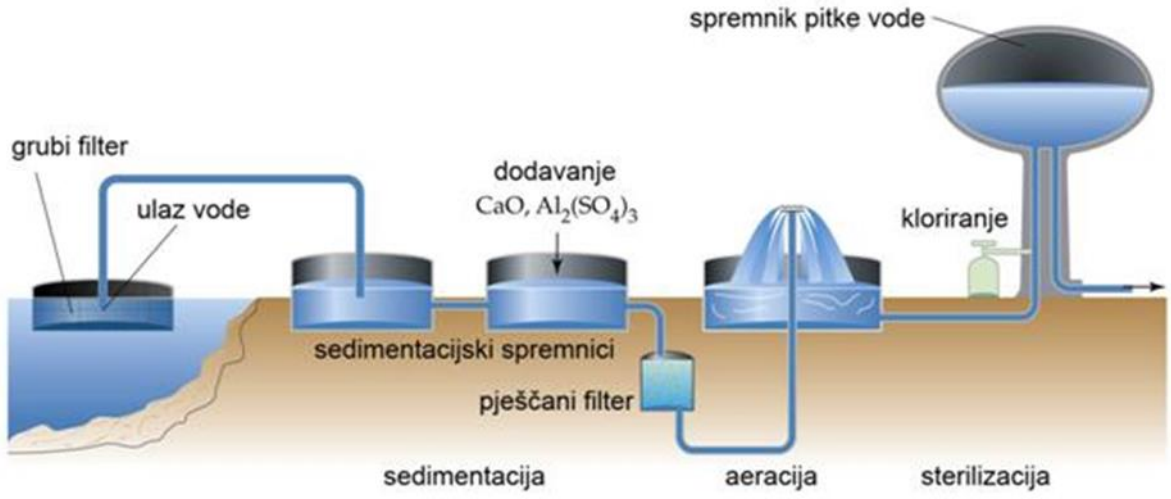
Magnezijev hidroksid ($Mg(OH)_2$, MH) pripada skupini jedinstvenih anorganskih spojeva, koji pokazuju brojne prednosti i praktičnu primjenu. U prvom se redu odlikuje svojom antibakterijskom aktivnošću, netoksičnom prirodom i visokom toplinskom stabilnošću. Sve prethodno navedene značajke čine magnezijev hidroksid sredstvom koje se uobičajeno koristi za smanjenje zapaljivosti polimernih materijala.[17] Poli(vinil-klorid) jedan je od najvažnijih inženjerskih polimera. Jedan od razloga za široku primjenu PVC-a u građevinarstvu je činjenica da je to polimer koji je klasificiran kao jedini nezapaljivi materijal među polimerima opće primjene zbog sadržaja klorida (preko 56%). Nadalje, PVC karakterizira najniža vrijednost topline izgaranja u usporedbi s ostalim polimernim materijalima, što značajno ograničava opasnost od požara.[18] Primjene krutog PVC-a ne zahtijevaju upotrebu usporivača gorenja, ali su potrebni dodatci koji bi dodatno povećali njegovu otpornost na gorenje i smanjili proizvodnju dima. U ovu se svrhu najčešće koristi magnezijev hidroksid. On doprinosi značajnom smanjenju količine generiranog dima i čini dim manje korozivnim jer uklanja kloridnu kiselinu koja nastaje tijekom sagorijevanja.[19] Plastificirani PVC ima značajno smanjenu otpornost na gorenje zbog prisutnosti plastifikatora te je u ovom slučaju značajna upotreba usporivača gorenja, magnezijeva hidroksida.[20]

1.2.1. 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.[21] Morska voda može se ekonomično koristiti za dobivanje magnezijevog hidroksida ako se u njoj nalazi barem 0,13 mas.% magnezija, a kojega se u morskoj vodi najčešće može naći 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:[22]

- 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 7.



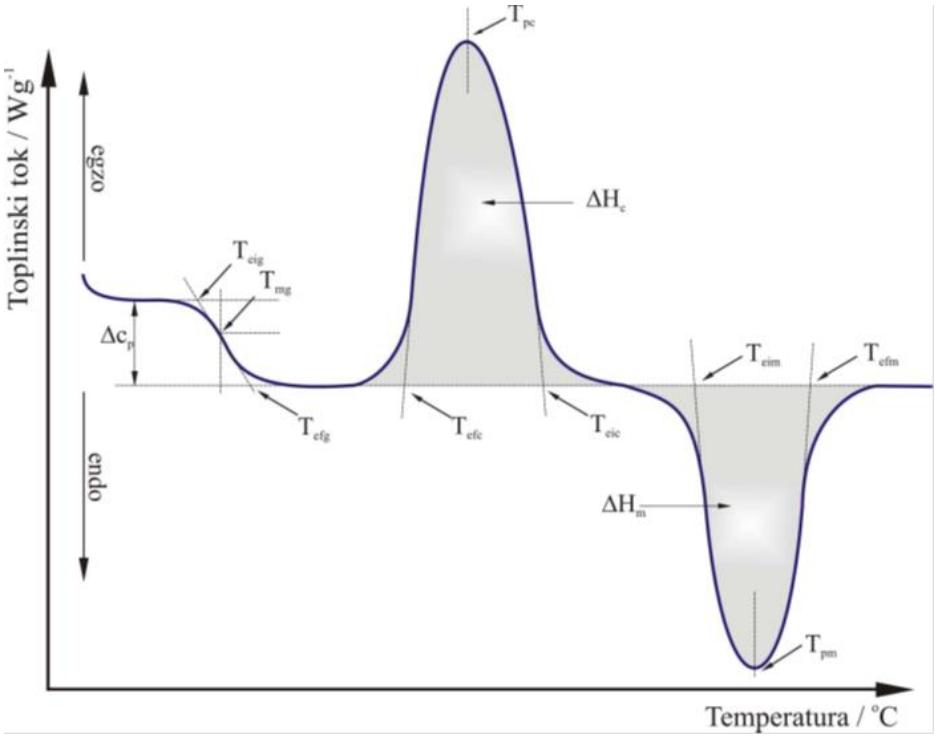
Slika 7. Predobrada morske vode[23]

- 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 može se povećati dodatkom koagulirajućih sredstava pri čemu se povećava i veličina čestica.
- 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 prema 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.[22]

1.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) omogućava mjerenje i karakterizaciju toplinskih svojstava materijala općenito, pa tako i polimera. Metoda je brza, a za rad su potrebne minimalne količine uzorka (desetak miligrama). Toplinska analiza DSC-om zasniva se na zagrijavanju (ili hlađenju) uzorka i inertnog, referentnog materijala, programiranom brzinom u termostatiranom bloku. Zagrijavanjem ili hlađenjem uzorka javljaju se toplinski prijelazi (npr. taljenje, isparavanje, kristalizacija ili umrežavanje) što rezultira endotermnom ili egzotermnom promjenom. Količina topline (snaga) potrebna za održavanje temperature ćelije ispitka jednake temperaturi referentne ćelije tijekom prijelaza registrira se kao odmak od bazne linije na DSC krivulji. Rezultat se očitava izravno u miliwatima (mW), a ta vrijednost je u svakom trenutku ekvivalentna brzini apsorpcije ili oslobađanja energije u ispitku. Kalorimetrijski podaci dobiveni DSC analizom mogu se prikazati krivuljom prikazanom na slici 8.



Slika 8. Određivanje značajki krivulje diferencijalne pretražne kalorimetrije u inertu[11]

Dogovorno, endotermni prijelazi i promjena toplinskog kapaciteta očituju se kao dolje, a egzotermni prijelazi kao pomak ordinate od bazne linije prema gore. Karakteristika kristalastih polimera, talište, T_t, je fazni prijelaz prvog reda pri kojem se apsorbira toplina (porast entalpije). Za amorfne polimere karakteristično je staklište, prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje. Staklište je fazni prijelaz drugog reda pri kojem se mijenja toplinski kapacitet uzorka. Kako kod niza kristalastih polimera udio amorfne faze može biti velik, to je moguće postojanje oba prijelaza.

Talište i toplina taljenja određuju se prema hrvatskoj normi HRN EN ISO 11357-3:2009.[24] Talište čistih tvari (oštar fazni prijelaz prvog reda) je izotermno svojstvo - temperatura uzorka ne raste tijekom faznog prijelaza pa je talište definirano kao prva temperatura pri kojoj se prijelaz javlja. Budući da je prvu temperaturu pri kojoj se prijelaz javlja na DSC krivulji teško precizno odrediti, određuje se tzv. ekstrapolirana početna temperatura taljenja, T_{eim}. Masa ispitka nema utjecaja na tu temperaturu. Međutim, površina ispod krivulje, odnosno toplina taljenja, ΔH_t, temperatura u vršku endoterme, T_{pm} kao i ekstrapolirana konačna temperatura taljenja T_{efm} ovise o masi uzorka. Stoga rezultati ispitivanja moraju sadržavati $T_{ep,t}$, $T_{m,t}$ i $T_{ek,t}$ (izraženo u °C, zaokruženo na najbliži cijeli broj) te ΔH_m (izraženo u Jg^{-1}, jedno decimalno mjesto). Analogno određivanju karakterističnih temperatura pri taljenju, mogu se odrediti i karakteristične temperature pri kristalizaciji polimera iz taljevine (tablica 1).

Staklište, termodinamički prijelaz drugog reda, promatra se kao postupno odstupanje od bazne linije, a prema HRN ISO 11357-2:2009[14] definira se kao temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti, T_{mg}. Rezultati ispitivanja moraju sadržavati i ekstrapoliranu početnu, T_{eig} i ekstrapoliranu konačnu temperaturu staklastog prijelaza, T_{efg} (izraženo u °C, zaokruženo na najbliži cijeli broj). Masa ispitka nema utjecaja na navedene temperature. No, preporuča se koristiti veće mase uzoraka kako bi efekt pri staklastom prijelazu bio izraženiji.

Tablica 1. Značajke DSC krivulje

Značajka	**Oznaka**	**Metoda**
Staklište	T_{eig} - ekstrapolirana početna temperatura / °C	HRN ISO 11357-2: 2009[29]
	T_{mg} - midpoint temperatura / °C	
	T_{efg} - ekstrapolirana konačna temperatura / °C	
	Δc_p - promjena specifičnog kapaciteta staklišta / $Jg^{-1}°C^{-1}$	
Talište	T_{eim} - ekstrapolirana početna temperatura taljenja / °C	HRN ISO 11357-3: 2009[30]
	T_{pm} - temperatura u minimumu taljenja / °C	
	T_{efm} - ekstrapolirana konačna temperatura taljenja / °C	
	ΔHm -toplina taljenja / Jg^{-1}	
Kristalište	T_{eic} - ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije / °C	HRN ISO 11357-3: 2009[30]
	T_{pc} - temperatura u maksimumu kristalizacije / °C	
	T_{efc} - ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije / °C	
	ΔHc - toplina taljenja / Jg^{-1}	

DSC mjerenja uobičajeno zahtijevaju provođenje preliminarnog zagrijavanja s ciljem poništavanja toplinske prošlosti uzorka. Posljedično, uzorak je potrebno ohladiti te ponoviti zagrijavanje. Značajke DSC krivulja se određuju iz drugog zagrijavanja. Iznimno, ako je od interesa ispitati svojstva izravno nakon pripreme, mogu se DSC značajke odrediti iz prvog zagrijavanja. Uobičajeno se prvo i drugo zagrijavanje provode u istom temperaturnom intervalu.

Standardna brzina zagrijavanja je 20 °Cmin^{-1}, a dozvoljeno je zagrijavati i brzinom od 10 ºCmin^{-1}. Nakon postizanja određene temperature preporuča se zadržavanje od 5 minuta na toj temperaturi prije sljedećeg koraka. DSC se, osim za određivanje topline faznih prijelaza, koristi za određivanje topline kemijskih reakcija (npr. reakcija polimerizacije, umrežavanja, oksidacije, razgradnje), određivanje niza termodinamičkih veličina itd.[25]

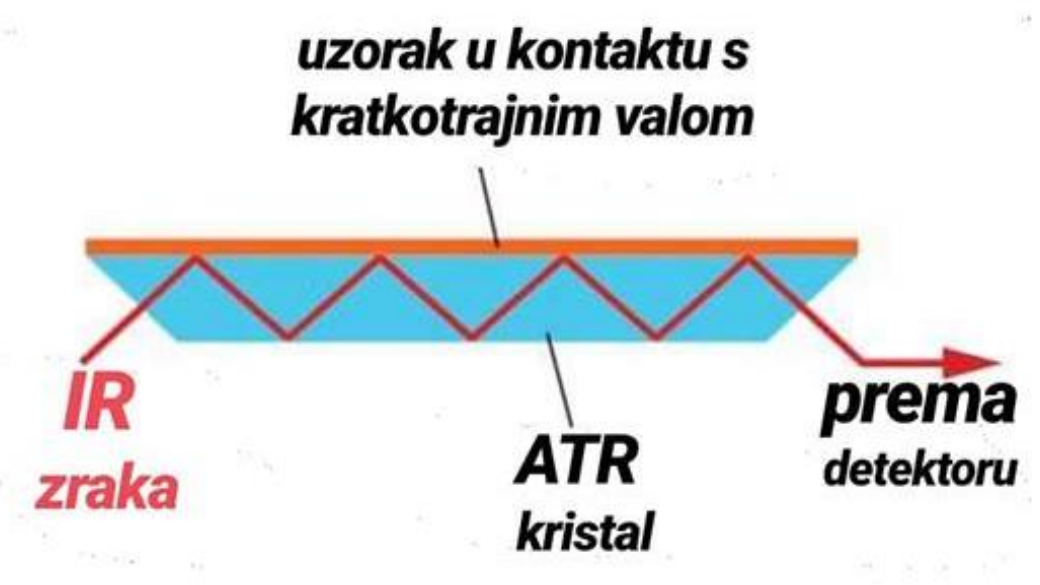
1.4. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena (IR) spektroskopija jedna je od najčešće korištenih metoda za ispitivanje strukture materijala općenito pa tako i polimera. Veliko značenje IR spektroskopije temelji se na visokoj informacijskoj vrijednosti IR spektra i na mogućnostima ispitivanja raznovrsnih uzoraka. Područja primjene IR spektroskopije u analizi polimernih materijala mogu se podijeliti u šest osnovnih grupa, a to su: određivanje kemijske strukture, steričke strukture, konformacije, stanja sređenosti, orijentacije, istraživanje fizikalno-kemijskih procesa. Naime, IR spektar je vrlo karakteristično svojstvo neke tvari jer su položaj i intenzitet apsorpcijskih vrpci njene izuzetno specifične odlike, slično kao što su i otisci prstiju ljudi, te ga je moguće iskoristiti za identifikaciju tvari. S druge strane, primjenjuje se za analizu uzoraka u čvrstom, tekućem ili plinovitom stanju. Stupa li elektromagnetsko zračenje u interakciju s tvari može doći do apsorpcije energije zračenja. Naime, poznato je da elektromagnetsko zračenje prenosi energiju, pri čemu su energija, E, i frekvencija zračenja, v, međusobno direktno proporcionalne:

$$E = h \cdot v = h \cdot \frac{c}{\lambda} \qquad (1)$$

U izrazu (1) h predstavlja Planckov kvant djelovanja ili Planckovu konstantu koja iznosi $6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Js, c je brzina svjetlosti, a λ valna duljina zračenja. Kod uobičajenih mjerenja u IR

području važna je upravo ta apsorpcija energije zračenja koja je karakteristično, frekvencijski ovisno svojstvo svake tvari. Važno je znati da molekula može apsorbirati elektromagnetsko zračenje odgovarajuće frekvencije samo ako je frekvencija ulaznog IR zračenja jednaka frekvenciji jedne temeljne vibracije molekule te ako je s pobuđenom vibracijom dotične molekule ili atomske skupine povezana promjena dipolnog momenta. Što je promjena dipolnog momenta veća, veći je intenzitet apsorpcijske vrpce. Frekvencije, izražene u Hertzima (Hz) u infracrvenom području vrlo su veliki brojevi (≈1014 -1012) pa se zbog jednostavnosti običava koristiti jedinicu valni broj, v (broj valova u dužini od 1 cm). Infracrveno područje, izraženo u valnim brojevima, pokriva područje od 14820 do 10 cm^{-1}. Za IR spektroskopiju najvažnije je područje v=4000–400 cm^{-1}, jer se u tom području zbog apsorpcije energije zračenja javljaju temeljne molekuske vibracije koje obuhvaćaju promjenu duljine veze, tj. istezanje veze (engl. *stretching*) i promjenu kuta između veza, tj. savijanje veze (engl. *bending*). Za IR spektroskopiju važna je apsorpcija energije zračenja u uzorku, odnosno u IR spektroskopiji uspoređuje se količina zračenja propuštenog kroz uzorak s pozadinskom propusnošću IR spektroskopa. Rezultat je IR spektar koji se obično prikazuje kao transmitancija ili propusnost, *T*, gdje je $T=I/I_0$ pri čemu je *I* intenzitet propuštenog zračenja, a I_0 intenzitet zračenja koje pada na uzorak, naravno pri određenom valnom broju. U kvantitativnim mjerenjima umjesto propusnosti uobičajeno se koristi apsorbancija, *A*. Polimerni uzorak mora se pripremiti prikladnom tehnikom za IR spektroskopijsko ispitivanje. Gotovo uvijek je potrebno mijenjati njegov oblik, agregatno stanje ili koncentraciju kako bi se mogao dobiti kvalitetan IR spektar. Posljednjih godina razvijena je nova tehnika, koja je revolucionalizirala analizu krutih i kapljevitih uzoraka u pogledu pripreme uzorka i reproducibilnosti spektra, pod nazivom prigušena totalna refleksija (engl. *Attenuated Total Reflectance,* ATR). ATR tehnika zasniva se na mjerenju promjena koje se javljaju u unutarnjoj potpuno reflektiranoj IR zraci koja je u kontaktu s uzorkom (slika 9). IR zraka je usmjerena na optički gusti kristal s visokim indeksom refrakcije pri određenom kutu. Ova unutarnja refleksija stvara kratkotrajni val koji se širi izvan površine kristala u uzorak, koji je u neposrednom kontaktu s kristalom. Kratkotrajni val prodire samo nekoliko mikrona (0,5 μm – 5 μm) izvan površine kristala u uzorak, što zahtijeva dobar kontakt između uzorka i površine kristala. U područjima IR spektra gdje uzorak apsorbira energiju kratkotrajni val će biti prigušen ili izmijenjen. Prigušena energija iz svakog kratkotrajnog vala vraća se natrag prema IR zraci, koja izlazi na suprotnom kraju kristala i zatim prema detektoru u IR spektrometru.[2]



Slika 9. ATR sustav višestruke refleksije[27]

Postoji više izvedenica, ali za svakodnevnu uporabu najprikladnija izvedba ATR-a je vodoravna prigušena totalna refleksija (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR) koja pokazuje mnogobrojne prednosti nad klasičnim tehnikama (jednostavnost uporabe, vremenske uštede). Da bi tehnika bila uspješna nužno je da uzorak bude u izravnom kontaktu s ATR kristalom i da indeks refrakcije kristala bude značajno veći od onoga za uzorak. Tipični ATR kristali imaju indeks refrakcije između 2,38 i 4,01 pri 2000 cm^{-1}. Dostupno je nekoliko kristalnih materijala za ATR tehniku. Najčešće korišteni su ZnSe i Ge, za HATR tehniku. ZnSe je relativno najjeftiniji i idealan je za analizu kapljevina i neabrazivnih pasta i gelova. Ge ima daleko najveći indeks refrakcije i može se upotrijebiti za analizu slabih kiselina i baza. Zbog svoje robusnosti i trajnosti, najbolji materijal za izradu ATR kristala je dijamant. Iako je njegova cijena očigledno veća od cijene ostalih dostupnih ATR materijala, s obzirom na svojstva isplativost je neupitna tijekom cijelog uporabnog vijeka uređaja, što se ne može reći za ZnSe i Ge koji su osjetljivi na ogrebotine i lom prilikom neodgovarajuće upotrebe.

Uzorak pripremljen odabranom tehnikom stavi se u spektrometar te se iz dobivenog spektrograma koristeći korelacijske tablice s karakterističnim IR vibracijama i/ili usporedbom sa spektrogramima poznatih polimera u IR atlasima ili računalnim bazama identificira polimer.[26]

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 uzoraka

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 $okr.min^{-1}$. 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

2.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Određivanje toplinskih svojstava pripravljenih uzoraka provedeno je u diferencijalnom pretražnom kalorimetru DSC 823^e (Metler Toledo, Švicarska) (slika 10) u struji dušika (30 cm^3min^{-1}) od -95 °C do 120 °C brzinom od 20 °Cmin^{-1}. Aparatura je kalibrirana indijem (Tm=156,8 °C, ΔHm=58,47 Jg^{-1}). Prije početka rada sustav je stabiliziran 1 sat. Uzorci mase 20 mg prešanjem su zatvoreni u aluminijske posudice probušenih poklopaca.



Slika 10. Diferencijalni pretražni kalorimetar DSC 823^e(Mettler Toledo)

Rezultat analize je DSC krivulja koja prikazuje promjenu toplinskog toka u ovisnosti o temperaturi. Dobivene krivulje su u svrhu usporedbe svedene na jediničnu masu (normalizirane). Snimanje i obrada podataka provodi se pomoću STAR^e software-a.

2.3.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija upotrijebljena je za određivanje karakterističnih pikova, odnosno utjecaja dodatka $Mg(OH)_2$ na strukturu PVC-a. U tu svrhu korišten je FT-IR spektrofotometar Spectrum One (PerkinElmer, SAD) u području valnih brojeva 650 - 4000 cm^{-1} uz rezoluciju od 4 cm^{-1}. FTIR spektrogrami uzoraka u obliku filmova snimljeni su tehnikom horizontalne prigušene totalne refleksije (HATR) na ZnSe kristalu.



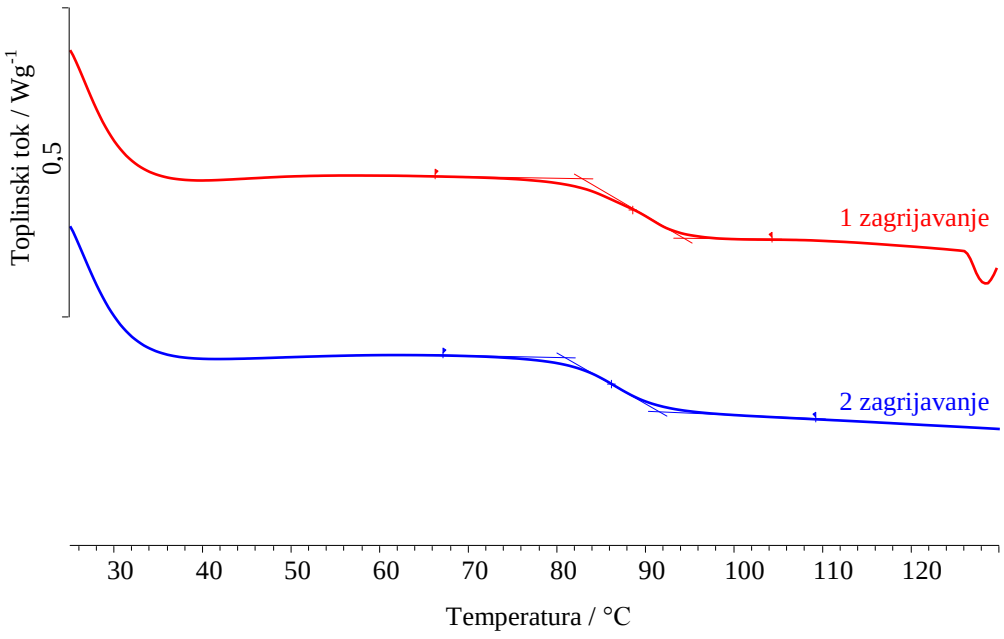
Slika 11. FT-IR spektrometar Spectrum One (Perkin–Elmer) s dodatkom za snimanje HATR tehnikom

HATR tehnika ne zahtijeva posebnu pripremu za analizu. Mora se osigurati dobar kontakt između uzorka i kristala od ZnSe što se postiže pomoću ručice za primjenu sile i odgovarajućeg poklopca. Kako bi se kompenzirao utjecaj podloge (npr. kristal ZnSe) na spektar samog uzorka, nužno je prije spektroskopiranja uzorka provesti tzv. referentno mjerenje kojim se snimi spektar podloge na koju je uzorak nanesen ili se snimi okolina uzorka. Na taj način je omogućena tzv. pozadinska korekcija (engl. *background*) i osigurano da dobiveni spektar potječe isključivo od uzorka.[21]

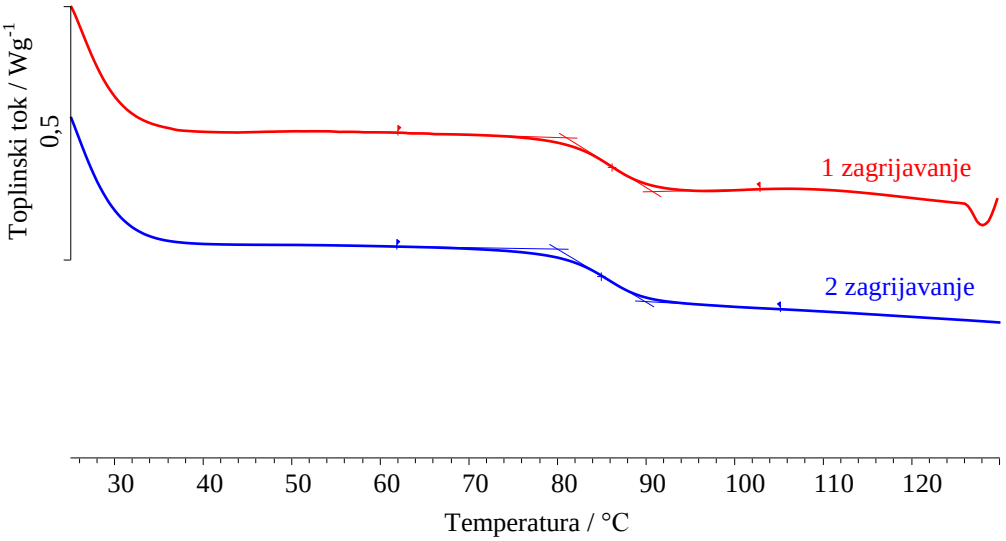
3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

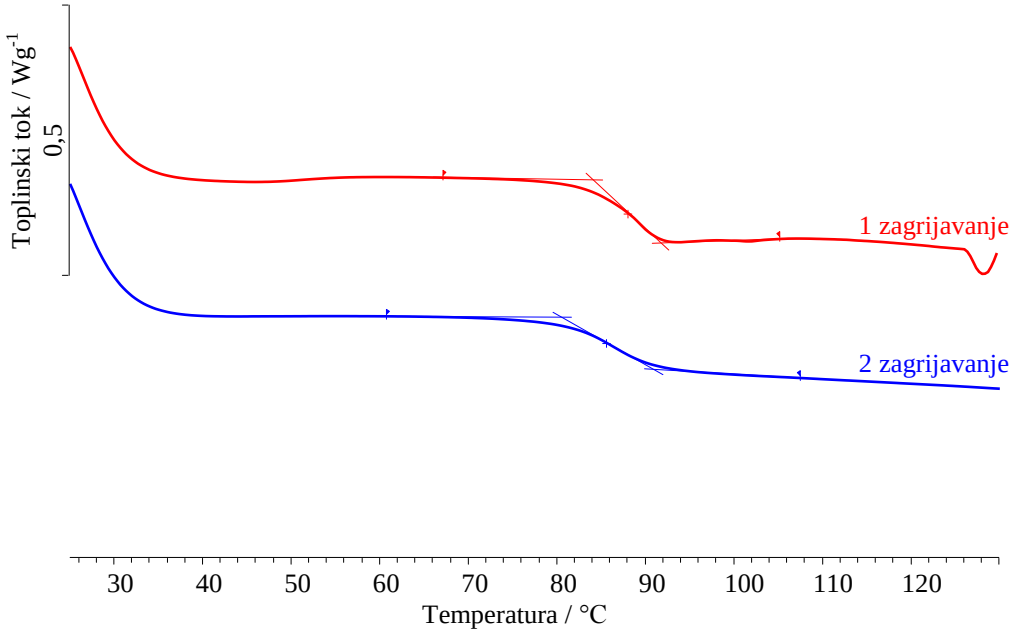
Određivanje utjecaja dodatka magnezijeva hidroksida na toplinska svojstva PVC-a provedeno je primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije u struji dušika. Diferencijalna pretražna kalorimetrija jedna je od najčešće upotrebljavanih metoda za istraživanje mješljivosti polimernih sustava i to praćenjem karakterističnih temperatura staklastog prijelaza (T_g). Normalizirane DSC krivulje čistog PVC-a i mješavina PVC/MH različitih omjera prikazane su na slikama 12-16. Karakteristične temperature staklastog prijelaza istraživanih mješavina određene prema primjeru na slici 8 prikazane su u tablici 3.



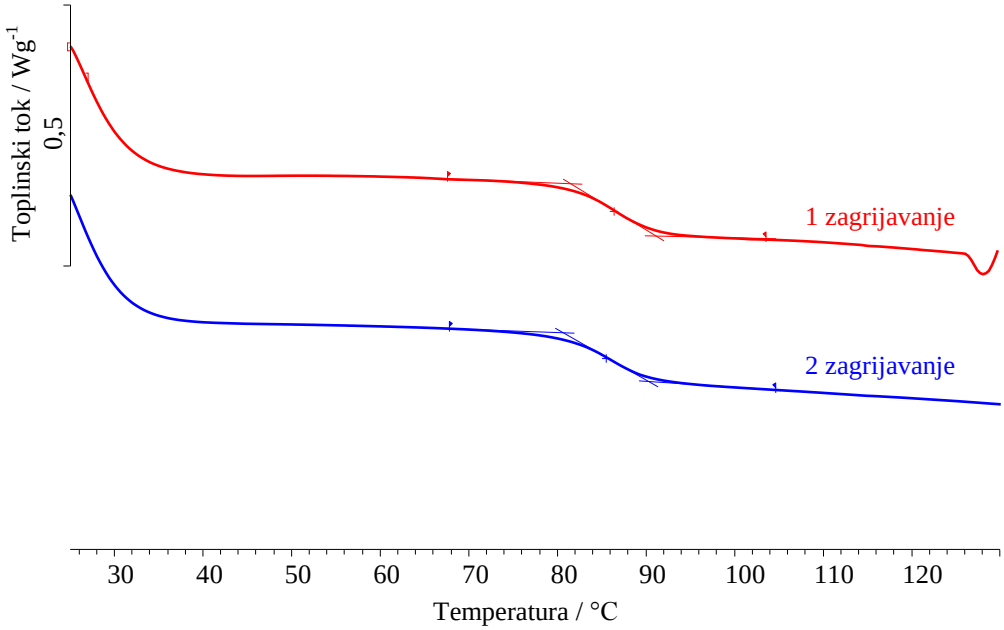
Slika 12. Normalizirane DSC krivulje mješavine PVC/MH 100/0



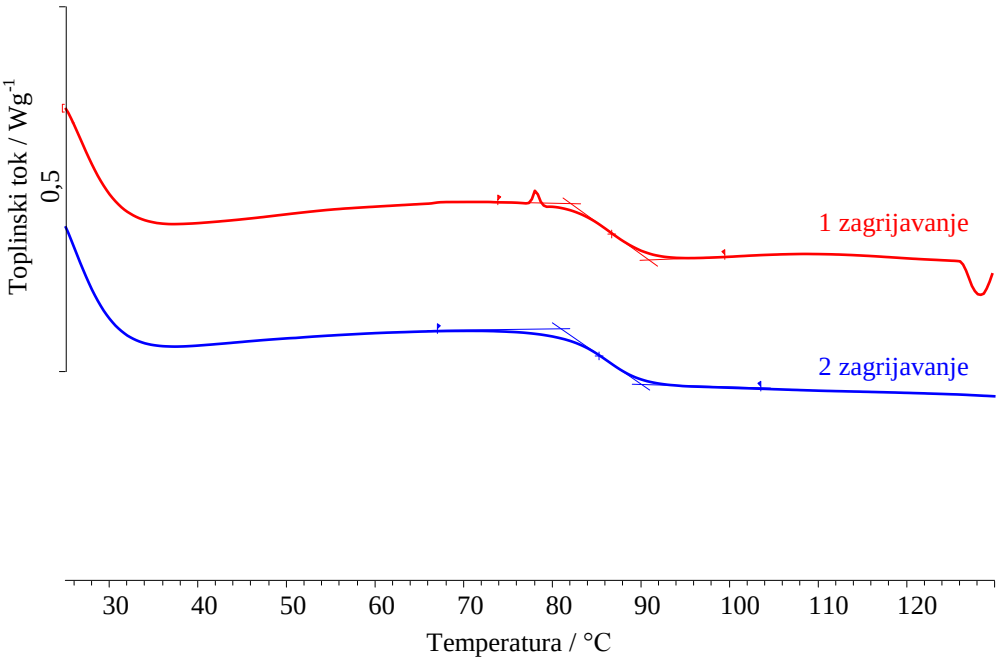
Slika 13. Normalizirane DSC krivulje mješavine PVC/MH 99/1



Slika 14. Normalizirane DSC krivulje mješavine PVC/MH 98/2



Slika 15. Normalizirane DSC krivulje PVC/MH 95/5

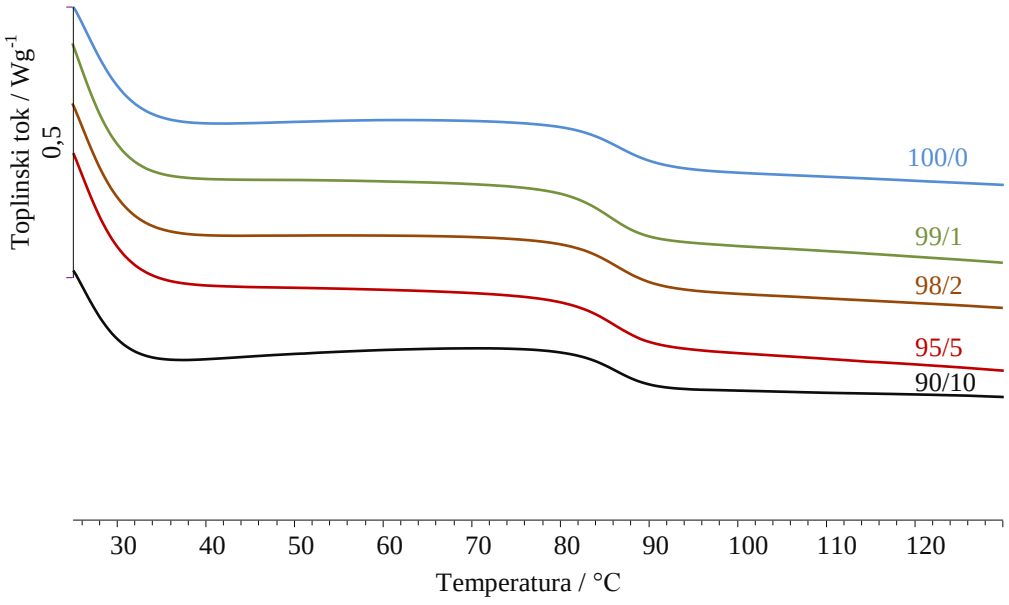


Slika 16. Normalizirane DSC krivulje PVC/MH 90/10

Tablica 3. Značajke DSC krivulja mješavine PVC/MH

	Značajke		PVC/MH				
			100/0	**99/1**	**98/2**	**95/5**	**90/10**
1. zagrijavanje	T_g / °C	T_{eig}	83	81	84	82	82
		T_{mg}	88	86	88	86	87
		T_{efg}	94	91	92	91	91
	Δc_p / $Jg^{-1}°C^{-1}$		0,29	0,32	0,35	0,29	0,23
2. zagrijavanje	T_g / °C	T_{eig}	81	80	80	81	81
		T_{mg}	86	85	85	85	85
		T_{efg}	91	90	91	90	90
	Δc_p / $Jg^{-1}°C^{-1}$		0,26	0,31	0,30	0,28	0,23

Normalizirana DSC krivulja čistog PVC-a, drugo zagrijavanje, (slika 12) pokazuje da je PVC amorfan polimer sa staklištem (T_{eig}) pri 81 °C, (T_{mg}) pri 86 °C te (T_{efg}) pri 91 °C specifičnog toplinskog kapaciteta 0,26 $Jg^{-1}°C^{-1}$. Navedene vrijednosti staklišta su u skladu s literaturom (80 °C).[1]



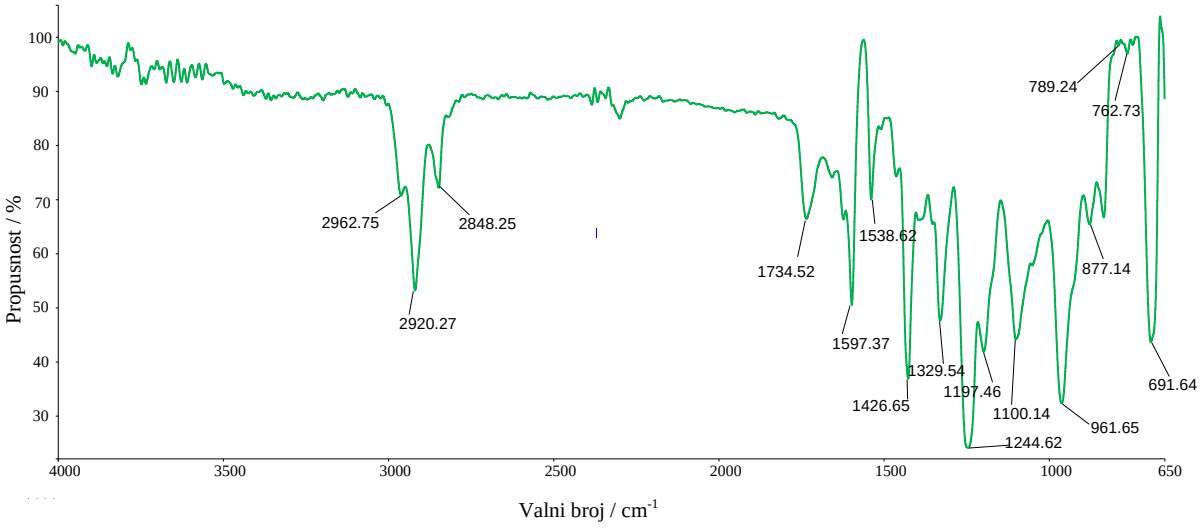
Slika 17. Usporedba normaliziranih DSC krivulja PVC/MH nakon drugog zagrijavanja

DSC mjerenja uobičajeno zahtijevaju provođenje preliminarnog zagrijavanja (prvo zagrijavanje) s ciljem poništavanja toplinske prošlosti uzorka. Značajke DSC krivulja obično se određuju iz drugog zagrijavanja. Normalizirane DSC krivulje mješavina PVC/MH ostalih sastava (slike 13-16) ukazuju na postojanje stakliša koja odgovaraju temperaturi staklastog prijelaza PVC-a. Dodatkom $Mg(OH)_2$ staklište PVC-a u mješavini izraženo kao T_{eig}, T_{mg} i T_{efg} uopće se ne mijenja (slika 17). Također, dodatkom $Mg(OH)_2$ od 1-5 mas.% zamjećuje se povećanje vrijednosti Δc_p odgovarajućih mješavina, dok dodatkom 10 mas.% dolazi do smanjenja vrijednosti Δc_p odgovarajuće mješavine (0,23 $Jg^{-1}°C^{-1}$).

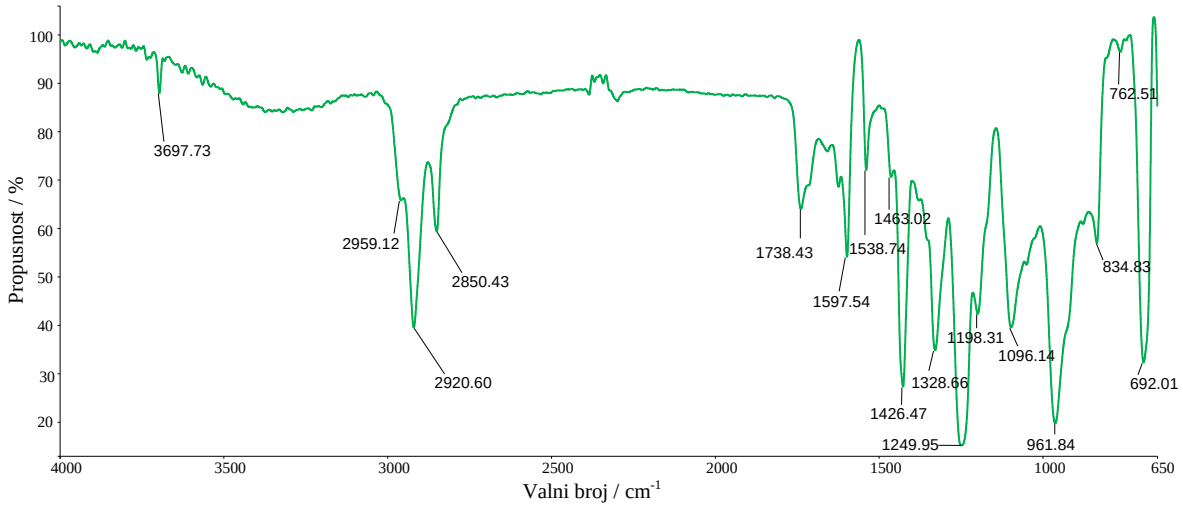
Na osnovi dobivenih rezultata DSC analize, odnosno vrijednosti temperatura staklastog prijelaza PVC-a dobivenih nakon drugog zagrijavanja može se zaključiti da dodatak $Mg(OH)_2$ uopće ne utječe na staklište PVC-a.

3.2. Infracrvena spektroskopija

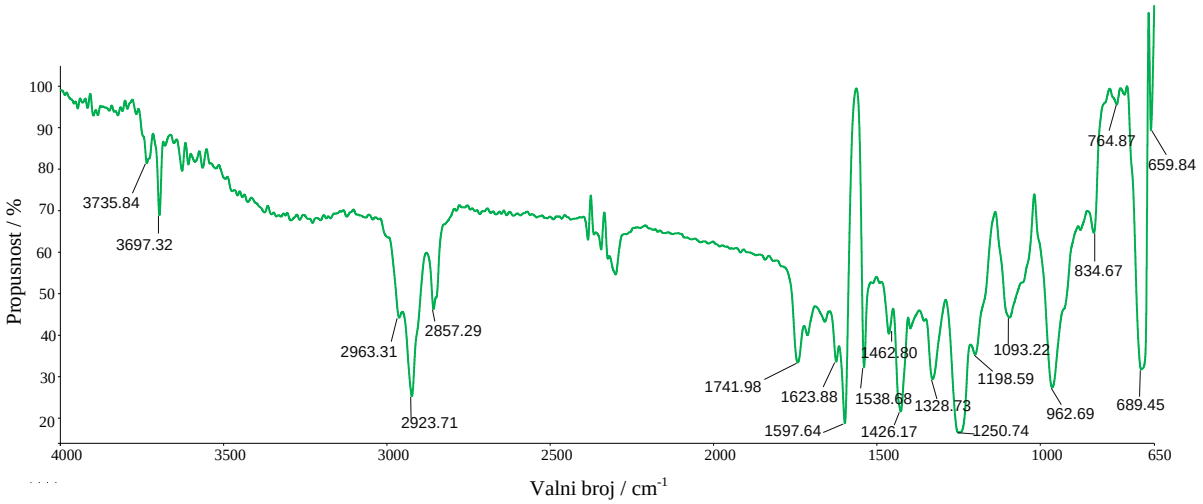
Analiza FT-IR spektara istraživanih mješavina provedena je s ciljem istraživanja utjecaja $Mg(OH)_2$ na strukturu PVC-a. FT-IR spektogrami čistog PVC-a i mješavina PVC/MH različitih omjera prikazani su na slikama 18-22, a valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpci prikazani su u tablici 4.



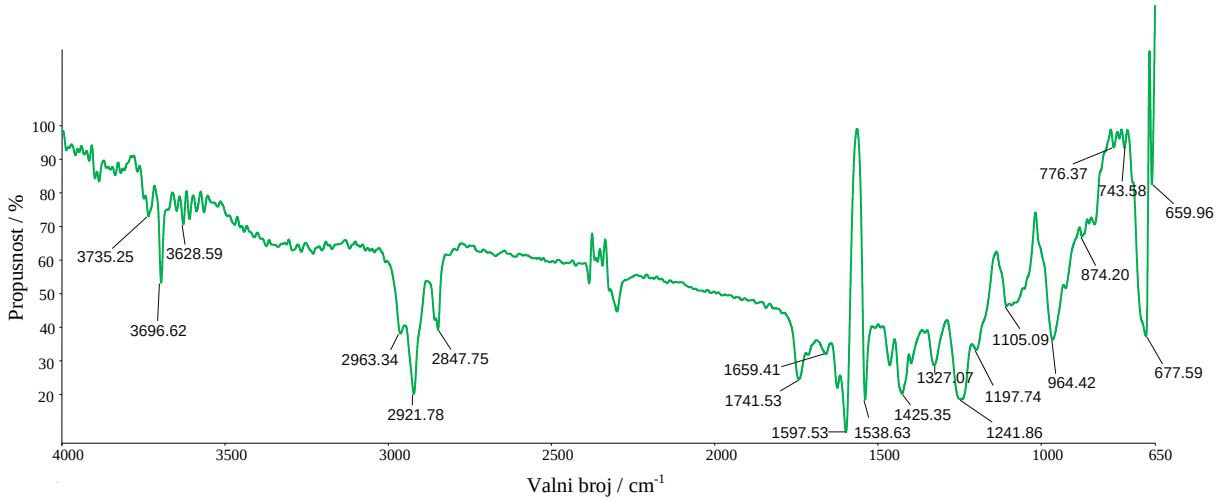
Slika 18. FT-IR spektogram mješavina PVC/MH (100/0)



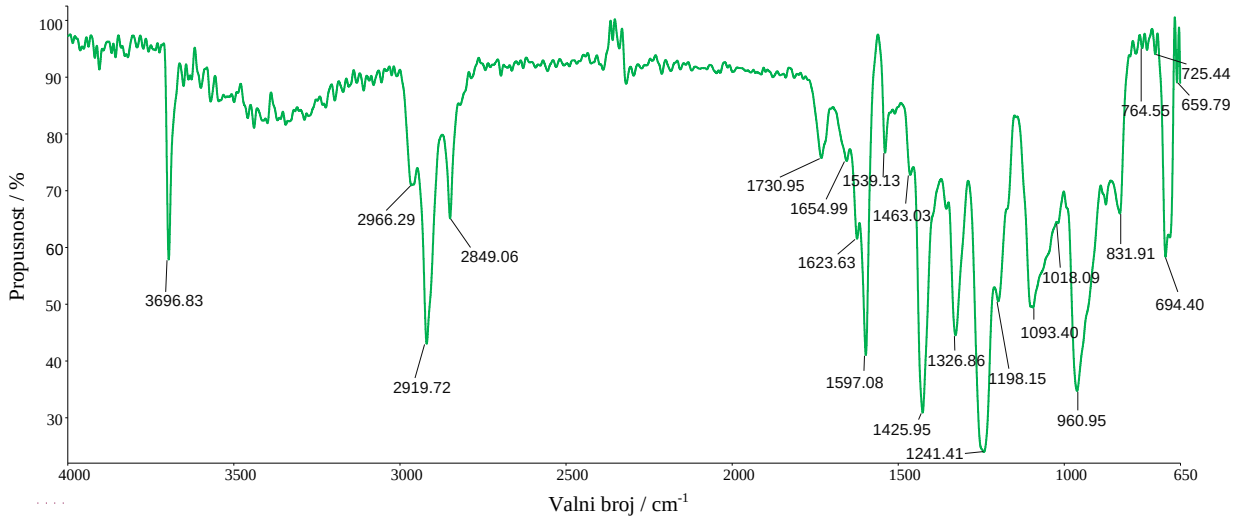
Slika 19. FT-IR spektogram mješavina PVC/MH (99/1)



Slika 20. FT-IR spektogram mješavina PVC/MH (98/2)



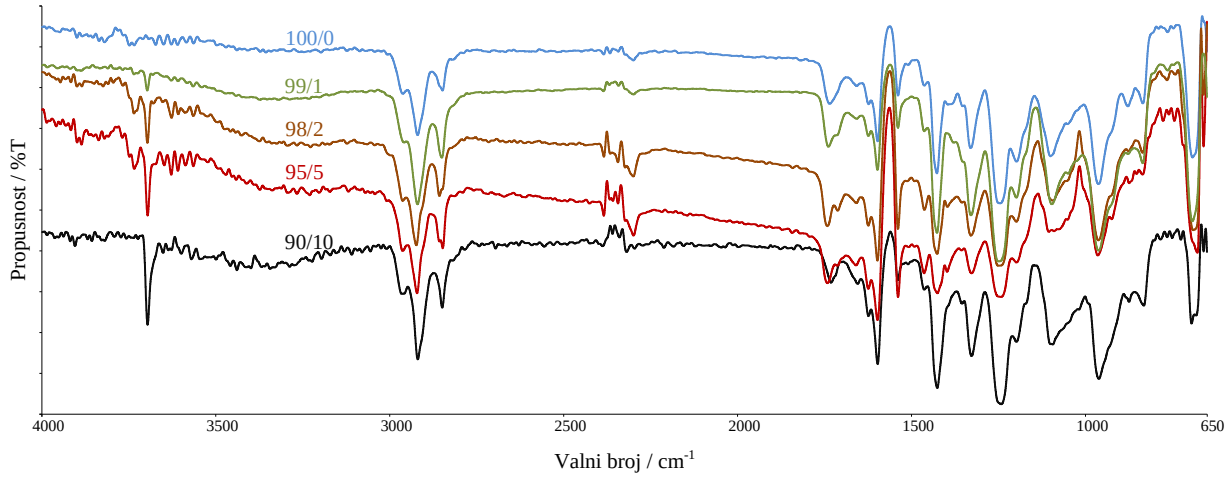
Slika 21. FT-IR spektogram mješavina PVC/MH (95/5)



Slika 22. FT-IR spektogram mješavina PVC/MH (90/10)

Tablica 4. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpci mješavina PVC-a

Sastav mješavine	**vibracija istezanja O-H skupine vezane na Mg^{2+} u $Mg(OH)_2$**	**Istezanja CH skupine u –CH-Cl skupini.**	**Savijanje u -CH_2- skupini**	**Vrpca savijanja C-H veze iz –CH-Cl**	**Vrpca savijanja C-H veze iz –CH-Cl izvan ravnine**	**Savijanje C-H veze iz CH skupine**	**Vibracije istezanja C-C skupine**	**Asimetrično savijanje, deformacija C-H veze iz CH_2 skupine u ravnini**	**Rastezanje C-Cl veze**
PVC/MH									
100/0	-	2920	1426	1329	1245	1197	1100	962	692
99/1	3698	2921	1426	1329	1250	1198	1096	962	692
98/2	3697	2924	1426	1329	1251	1199	1093	963	689
95/5	3697	2922	1425	1327	1242	1198	1105	964	678
90/10	3697	2920	1426	1327	1241	1198	1093	961	694



Slika 23. FT-IR spektri mješavina PVC/MH

Čisti PVC (mješavina 100/0) može se prepoznati po neizostavnoj vibraciji istezanja C-Cl skupine pri 692 cm^{-1}. Osim ove vrpce ističu se asimetrično savijanje, deformacija C-H veze iz CH_2 skupine u ravnini pri 962 cm^{-1}, vibracije istezanja C-C skupine pri 1100 cm^{-1}, savijanje C-H veze iz CH skupine pri 1197 cm^{-1}, vrpca savijanja C-H veze iz CH-Cl izvan ravnine pri 1245 cm^{-1}, vrpca savijanja C-H veze iz CH-Cl pri 1329 cm^{-1}, savijanje u CH_2 skupini pri 1426 cm^{-1}. Izrazite vrpce pri 2920 cm^{-1} pripadaju području istezanja CH skupine u CH-Cl skupini. Navedeni valni brojevi vrpci karakterističnih za PVC koriste se u svrhu utvrđivanja interakcija komponenti u istraživanim mješavinama.[28] Kod izostanka interakcija komponenti u mješavini spektri istraživanih polimera ostat će nepromijenjeni, dok značajniji pomaci ili proširenja karakterističnih vrpci na spektrima mješavina ukazuju na postojanje pozitivnih interakcija komponenti u mješavinama.[11] Temeljem promatranja pomaka valnih brojeva najznačajnijih vibracijskih vrpci PVC-a ne može se potvrditi postojanje interakcija koje bi potvrdile utjecaj dodatka $Mg(OH)_2$ na strukturu PVC-a (slika 23). Izuzetak je mješavina s 5 mas.% MH-a koja pokazuje najnižu vrijednost valnog broja (678 cm^{-1}) koji odgovara rastezanju C-Cl veze, odnosno došlo je do pomaka vrijednosti valnog broja prema nižim vrijednostima. Vrpca vibracije istezanja C-Cl skupine pri 692 cm^{-1}, karakteristična isključivo za PVC, uočava se u svim istraživanim mješavinama. Poznato je da se toplinska razgradnja čistog PVC-a odvija kroz dva razgradna stupnja, pri čemu prvi razgradni stupanj odgovara reakciji dehidrokloriranja uz nastanak konjugirane polienske strukture. Izdvojeni HCl katalizira daljnji razgradni proces uz otpuštanje novih molekula HCl-a. Kako bi se spriječila

daljnja autokatalitička reakcija razgradnje obično se dodaju različiti toplinski stabilizatori koji usporavaju izdvajanje HCl-a.[11] Obzirom da se $Mg(OH)_2$ upotrebljava kao sredstvo za sprječavanje gorenja moguće je da dolazi do interakcije Mg s Cl atomom, što se očituje pomakom vrpca vibracije istezanja C-Cl skupine pri 692 cm^{-1} na 678 cm^{-1}.

S druge strane, izrazita vrpca pri 3697 cm^{-1} koja se uočava kao oštri pik na svim istraživanim mješavina osim na FT-IR spektogramu čistog PVC-a odgovara istezanju O-H skupine vezane na Mg u $Mg(OH)_2$.[22] Kao što je vidljivo na slici 23 navedena vrpca ne mijenja svoj položaj bez obzira na dodatak PVC-a (tablica 4), pri čemu dolazi samo do promjene intenziteta pika ovisno o sastavu mješavine PVC/MH.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovi dobivenih rezultata:

- DSC analize, odnosno vrijednosti temperatura staklastog prijelaza PVC-a dobivenih nakon drugog zagrijavanja može se zaključiti da dodatak $Mg(OH)_2$ uopće ne utječe na staklište PVC-a, dok istovremeno dolazi do povećanja odnosno smanjenja specifičnog toplinskog kapaciteta Δc_p, ovisno o količini dodanog $Mg(OH)_2$.
- Promatranjem pomaka valnih brojeva najznačajnijih vibracijskih vrpci PVC-a može se zaključiti da nema interakcija komponenti u mješavinama koje bi potvrdile utjecaj dodatka $Mg(OH)_2$ na strukturu PVC-a, osim mješavine s 5 mas.% MH-a koja pokazuje najnižu vrijednost valnog broja zbog moguće interakcije Mg s Cl atomom.

5. LITERATURA

1. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, Polymer Handbook, 4th Edition, Vol. 2, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 1999, str. V/67-77.
2. M. Schiller, PVC Additives: Performance, Chemistry, Developments, and Sustainability; Carl Hanser Verlag GmbH & Co.: München, Germany, 2015.
3. Z. Janović, Polimerizacija i polimeri, Udžbenici sveučilišta u Zagrebu (1997) 332-339.
4. URL:https://www.google.com/search?rlz=1C1RLNS_enBA725BA725&biw=1366&bih=631&tbm=isch&sa=1&ei=6ZgW82FG4v4wALbhbuYDw&q=POTROSNJA+PVCA&oq=POTROSNJA+PVCA&gs_l=img.3...3949.3949.0.4433.1.1.0.0.0.0.102.102.0j1.1.0....0...1c.1.64.img..0.0.0....0.wK3WpEc9M8A#imgrc=HCgDq3IehHno5M: (10.05.2018.)
5. URL:http://blog.dnevnik.hr/plasticno-je-fantasticno/2013/05/1631649808/potraznja-polimera-u-svijetu-2012-godine.html (10.05.2018.)
6. N. S. Vrandečić, doktorski rad (2013), Kemijsko-tehnološki fakultet, Split.
7. E. Generalić, "Polivinil klorid." Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar. 29 Aug. 2017. KTF-Split.
8. URL:https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=polivinil+klorid (11.05.2018.)
9. G. Barić, Kretanja na europskom tržištu PVC-a, Polimeri 30, (2009) 38-39.
10. URL:http://blog.dnevnik.hr/plasticno-je-fantasticno/2012/03/1630347535/primjena-pvca-u-svijetu.html (11.05.2018.)
11. M. Jakić, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oksid), doktorski rad (2014) KTF-Split.
12. URL:https://www.google.com/search?rlz=1C1RLNS_enBA725BA725&biw=1366&bih=631&tbm=isch&sa=1&ei=EaqgW7rNCcP5wQKenon4CQ&q=pvc+stolarija&oq=pvc+stolarija&gs_l=img.3..35i39k1j0l9.6907.12112.0.12241.17.15.2.0.0.0.263.1615.0j7j2.9.0....0...1c.1.64.img..6.11.1642...0i30k1j0i10i24k1.0.xuSY23NkCdI#imgrc=NLzqua91li_mXM: (25.05.2018.)
13. URL:https://www.google.com/search?q=pvc+folije&rlz=1C1RLNS_enBA725BA725&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwj5kdfGhcTdAhUPZlAKHWKcBuoQ_AUICigB#imgdii=kHBbtBwv_zUp3M:&imgrc=NKJAQG1sWVRB2M: (15.08.2018.)

14. HRN ISO 11357-2: 2009 Plastika-Diferencijalna pretražna kalorimetrija-2. dio: Određivanje temperature staklastog prijelaza.
15. M. Rahman, C. S. Brazel, The plasticizer market: an assessment of traditionalplasticizers and research trends to meet new challenges, Prog. Polym. Sci. 29 (2004) 1223-1248.
16. M. Beloša, Dodaci za smanjenje gorivosti polimernih materijala, završni rad, FKIT, Sveučilište u Zagrebu.
17. C. Wilkie, Polyvinyl Chloride. Professiya, St. Petersburg, 728 pp. (2007).
18. J.D. Innes, Interaction of Smoke Suppressants with Other FR Polymer System Components. In Proceedings of the Addcon '96 Conference, Brussels, Belgium, 21–22 May 1996.
19. A. Fedorov, Y. Chekryshkin, A. Gorbunov, Studies of recycling of poly(vinyl chloride) in molten Na, Ca || NO3, OH systems. Int. Sch. Res. Not. 2012, 768134, 1–6.
20. D. L. Fomin, R.Y. Deberdeev, Effect of aluminum and magnesium hydroxides on the properties of plasticised polyvinyl chloride. Int. Polym. Sci. Technol. 2014, 41, 45–48.
21. 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.
22. J. Jakić, Studij aktivnog sinteriranja magnezijeva oksida iz morske vode, doktorski rad (2016), KTF-Split.
23. URL:http://eskola.chem.pmf.hr/udzbenik/web_Sikirica/index_files/ (15.09.2018)
24. HRN ISO 11357-3: 2009 Plastika-Diferencijalna pretražna kalorimetrija-3. dio: Određivanje tališta, kristališta i topline taljenja i kristalizacije.
25. L. Kratofil, Z. Hrnjak-Murgić, J. Jelenčić, B. Andričić, T. Kovačić, V. Merzel, Study of the Compatibilizer Effect on Blends Prepared From Waste Poly(ethylene-terephthalate) and High Density Polyethylene, Intern. Polymer Processing XXI (2006) 3, 328-335.
26. M. Erceg, Struktura i svojstva polimera– priručnik za laboratorijske vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2015.
27. URL:https://www.google.hr/search?rlz=1C1RLNS_enBA725BA725&biw=1366&bih=626&tbm=isch&sa=1&ei=LzemW7OjDaPorgSDnaRY&q=attenuated+total+reflectance+&oq=attenuated+total+reflectance+&gs_l=img.3..0i30k1.3886.3886.0.4171.1.1.0.0.0.0.177.177.0j1.1.0....0...1c.1.64.img..0.1.175....0.AzY3uR9WeJA#imgrc=nLwBEBrCkhMUfM: (15.09.2019.)

28. H. Kaczmarek, J. Kowalonek, Z. Klusek, S. Pierzgalski, S. Datta, Studies of Photooxidative Degradation of Poly(vinyl chloride)/Poly(ethylene oxide) Blends, J. Polym. Sci., B 42 (2004) 585–602.