

# Ispitivanje ostatka žarenja i gustoće polimernih materijala standardnim i alternativnim metodama

---

Hibić-Burtina, Leonora

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

*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:167:247794>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-03**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**ISPITIVANJE OSTATKA ŽARENJA I GUSTOĆE POLIMERNIH  
MATERIJALA STANDARDNIM I ALTERNATIVNIM METODAMA**

**ZAVRŠNI RAD**

**LEONORA HIBIĆ BURTINA**

**Matični broj: 1156**

**Split, rujan 2017.**



**SVEUČIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PREDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKA TEHNOLOGIJA**  
**SMJER KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**ISPITIVANJE OSTATKA ŽARENJA I GUSTOĆE POLIMERNIH  
MATERIJALA STANDARDNIM I ALTERNATIVNIM METODAMA**

**ZAVRŠNI RAD**

**LEONORA HIBIĆ BURTINA**

**Matični broj: 1156**

**Split, rujan 2017.**

**UNIVERSITY OF SPLIT  
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
UNDERGRADUATE STUDY: CHEMICAL TECHNOLOGY  
ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING**

**DETERMINATION OF ASH AND DENSITY OF POLYMERIC  
MATERIALS BY STANDARD AND ALTERNATIVE METHODS**

**BACHELOR THESIS**

**LEONORA HIBIĆ BURTINA  
Parent number: 1156**

**Split, September 2017.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

### ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu  
Preddiplomski studij Kemijсka tehnologija, smjer Kemijско inženjerstvo

**Znanstveno područje:** Kemijско inženjerstvo  
**Znanstveno polje:** Kemijско inženjerstvo u razvoju materijala  
**Tema rada je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско tehnološkog fakulteta**  
**Mentor:** Izv. prof. dr. sc. Matko Erceg  
**Pomoć pri izradi:** Katica Jurić, viši laborant, Anita Jenjić, viši laborant

#### ISPITIVANJE OSTATKA ŽARENJA I GUSTOĆE POLIMERNIH MATERIJALA STANDARDNIM I ALTERNATIVNIM METODAMA

LEONORA HIBIĆ BURTINA, broj indeksa 1156

**Sažetak:** Polimeri predstavljaju skupinu materijala koji se danas primjenu u praktično svim aspektima ljudskog djelovanja. Rijetko se rabe u izvornom obliku. Primješavaju im se mnogobrojni dodatci–aditivi, kojima se postiže željeno specifično svojstvo materijala. Cilj ovog rada bio je paralelno određivanje sadržaja anorganskih punila i/ili ojačala u polimernim materijalima prema standardnim metodama (HRN EN ISO 3451-1 i HRN EN ISO 1172) i termogravimetrijom te paralelno određivanje gustoće standardnim metodama (HRN EN ISO 1183-1 i DIN 54379) radi njihove međusobne usporedbe. Iz dobivenih podataka vidljivo je da termogravimetrijska analiza daje rezultate koji se podudaraju sa standardnom metodom direktnog žarenja (HRN EN ISO 3451-1). Također utvrđeno je da postoji mala razlika između rezultata ostatka žarenja s i bez poklopca. Svim uzorcima određena je i gustoća metodama piknometra i volumenometra. Iz dobivenih podataka vidljivo je da je normirana metoda s piknometrom preciznija od metode volumenometrom iako odstupanjau dobivenim rezultatima nisu velika.

**Ključne riječi:** gustoća, ostatak žarenja, punilo/ojačalo, termogravimetrija

**Rad sadrži:** 34 stranice, 20 slika, 6 tablica, 10 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović - član
3. Izv. prof. dr. sc. Matko Erceg - mentor

**Datum obrane:** 28. 9. 2017

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

### BACHELOR THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology**  
**Undergraduate study of Chemical Technology;**

**Scientific area:** Chemical Engineering  
**Scientific field:** Chemical Engineering in Materials Development  
**Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 21.**

**Mentor:** Matko Erceg - associate prof., Ph.D.

**Technical assistance:** Katica Jurić, laboratory technician, Anita Jenjić, laboratory technician

### DETERMINATION OF ASH AND DENSITY OF POLYMERIC MATERIALS BY STANDARD AND ALTERNATIVE METHODS

LEONORA HIBIĆ BURTINA, index number 1156

**Abstract:** Polymers represent a group of materials which are today applied in all aspects of human activity. They are rarely used in its original form. In general, many types of additives are added to them in order to obtain specific material property. The aim of this work was parallel determination of residual ash (inorganic filler and/or reinforcement in polymer material) according to standard methods (HRN EN ISO 3451-1 and HRN EN ISO 1172) and thermogravimetrically analysis, as well as parallel determination of density by standard methods (HRN EN ISO 1183-1 and DIN 54379) for the purpose of their comparison. From the data obtained it is apparent that thermogravimetric analysis gives matching results to standard method HRN EN ISO 3451-1, and that there is a small difference between the results of annealing with and without lid. For all samples, the density was determined by using pycnometer and voluminometer method. From the data obtained it is apparent that standard method using pycnometer gives more precisely results, although results of using voluminometer do not deviate a lot.

**Keywords:** density, residue on ignition, filler/reinforcement, thermogravimetry

**Thesis contains:** 34 pages, 20 figures, 6 tables, 10 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:** 28. 9. 2017

1. Nataša Stipanelov Vrandečić—full prof., Ph. D. chair person
2. Nediljka Vukojević Medvidović- associate prof., Ph.D. member
3. Matko Erceg - associate prof., Ph.D. supervisor

**Defence date:**

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis are deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, (Rudera Boškovića 35).**





Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod nadzorom izv. prof. dr. sc. Matka Ercega, u vremenu od svibnja do rujna 2017. godine.

*Želim se zahvaliti svom mentoru izv. prof. dr. sc. Matku Ercegu na predloženoj temi, velikoj stručnoj pomoći i savjetima tijekom izrade ovog završnog rada. Ujedno se zahvaljujem svima na Zavodu za organsku tehnologiju koji su mi prilikom izrade eksperimentalnog dijela završnog rada bili od velike pomoći. Veliko hvala mojim roditeljima koji su vjerovali u mene i bili mi potpora tijekom studija.*

## **ZADATAK ZAVRŠNOG RADA**

1. Provesti određivanje ostatka žarenja (sadržaja anorganskih punila i/ili ojačala) u polimernim uzorcima u skladu s normiranim metodama (HRN EN ISO 3451-1 i HRN EN ISO 1172) te primjenom termogravimetrije.
2. Provesti određivanje gustoće pripremljenim uzorcima normiranim metodama (HRN EN ISO 1183-1 i DIN 54379).
3. Usporediti rezultate dobivene.
4. Izvesti zaključke.

## SAŽETAK

Polimeri predstavljaju skupinu materijala koji se danas primjenju u praktično svim aspektima ljudskog djelovanja. Rijetko se rabe u izvornom obliku. Primješavaju im se mnogobrojni dodatci–aditivi, kojima se postiže željeno specifično svojstvo materijala.

Cilj ovog rada bio je paralelno određivanje sadržaja anorganskih punila i/ili ojačala u polimernim materijalima prema standardnim metodama (HRN EN ISO 3451-1 i HRN EN ISO 1172) i termogravimetrijom te paralelno određivanje gustoće standardnim metodama (HRN EN ISO 1183-1 i DIN 54379) radi njihove međusobne usporedbe.

Iz dobivenih podataka vidljivo je da termogravimetrijska analiza daje rezultate koji se podudaraju sa standardnom metodom direktnog žarenja (HRN EN ISO 3451-1). Također utvrđeno je da postoji mala razlika između rezultata ostatka žarenja s i bez poklopca. Svim uzorcima određena je i gustoća metodama piknometra i volumenometra. Iz dobivenih podataka vidljivo je da je normirana metoda s piknometrom preciznija od metode volumenometrom iako odstupanjau dobivenim rezultatima nisu velika.

## SUMMARY

Polymers represent a group of materials which are today applied in all aspects of human activity. They are rarely used in its original form. In general, many types of additives are added to them in order to obtain specific material property.

The aim of this work was parallel determination of residual ash (inorganic filler and/or reinforcement in polymer material) according to standard methods (HRN EN ISO 3451-1 and HRN EN ISO 1172) and thermogravimetrically analysis, as well as paralel determination of density by standard methods (HRN EN ISO 1183-1 and DIN 54379) for the purpose of their comparison.

From the data obtained it is apparent that thermogravimetric analysis gives matching results to standard method HRN EN ISO 3451-1, and that there is a small difference between the results of annealing with and without alid. For all samples, the density was determined by using pycnometer and voluminometer method. From the data obtained it is apparent that standard method using pycnometer gives more precisely results, although results of using volumenometer do not deviate a lot.

## Sadržaj

UVOD .....	1
1. OPĆI DIO .....	2
1.1. POLIMERI.....	2
1.2. DODATCI POLIMERIMA .....	4
1.2.1. Punila i ojačala .....	6
1.2.2. Teorije djelovanja punila i ojačavala .....	6
1.2.3. Svojstava punila i ojačanih polimera .....	7
1.3. ODREĐIVANJE UDJELA PUNILA I OJAČALA U POLIMERIMA.....	9
1.3.1. HRN EN ISO 3451-1:2009 .....	10
1.3.2. HRN EN ISO 1172:2005 .....	10
1.4. TERMOGRAVIMETRIJA .....	12
1.5. ODREĐIVANJE GUSTOĆE POLIMERNIH MATERIJALA .....	14
1.5.1. Metode određivanja gustoće nečelijastih polimernih materijala .....	15
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	17
2.1. MATERIJALI .....	17
2.2. APARATURA I METODA RADA.....	20
2.2.1. Određivanje punila prema HRN EN ISO 3451-1.....	20
2.2.2. Termogravimetrijska analiza.....	21
2.2.3. Određivanje gustoće piknometrom .....	23
2.2.4. Određivanje gustoće volumenometrom .....	24
3. REZULTATI.....	25
3.1. ISPITIVANJE ŽARENJEM .....	25
3.2. ISPITIVANJE TERMOGRAVIMETRIJOM .....	27
3.3. ISPITIVANJE GUSTOĆE.....	30
4. RASPRAVA .....	31
5. ZAKLJUČAK .....	33
6. LITERATURA.....	34

## UVOD

U današnje vrijeme brzog razvoja tehnologije i proizvodnje te procesa globalizacije polimeri zauzimaju jednu od glavnih uloga u polju kemijske industrije, ali i u svakodnevnom životu. Zbog širokog spektra upotrebe i često vrlo kratkog uporabnog vijeka polimernih proizvoda te bionerazgradljivosti, polimeri su na lošem glasu, pogotovo kada se radi o zaštiti okoliša. No, potrošnja i proizvodnja polimera rastu iz godine u godinu. U polimere spadaju prirodne i sintetske tvari, građene od velikog broja ponovljenih jedinica (mera) u lancu.<sup>1</sup> Sintetske polimerne tvari dobivaju se procesom polimerizacije, a polimerna tvar koja nastaje naziva se polimerizat.<sup>2</sup> Vrlo rijetko se polimerizati upotrebljavaju u izvornom obliku budući nemaju potrebna ni preradbena ni uporabna svojstva te im se stoga dodaju različiti dodatci (aditivi). Tim postupkom se dobiju polimerni materijali svojstava pogodnih za preradu i uporabu. Dodataka je razmjerno mnogo i mogu se svrstati u dvije skupine: dodatke za poboljšanje svojstava i dodatke za poboljšanje preradljivosti.<sup>3</sup> Među njima nalaze se i punila i ojačala koja spadaju u modifikatore mehaničkih svojstava. Uglavnom su anorganskog iako mogu biti i organskog podrijetla. Punila su tvari koja se dodaju bojama i lakovima, kitovima, sintetskim žbukama, gumi i polimernim materijalima, a određuju njihova reološka svojstva, mehaničku čvrstoću, tvrdoću, sjaj, povećavaju masu i snizuju cijenu.<sup>4</sup> Ojačala su dodatci polimerima kojima je osnovna uloga biti nosivi element kompozita, tj. da osiguraju visoku čvrstoću, visoki modul elastičnosti – krutost i otpornost na trošenje.

Polimeri, pogotovi sintetički nailaze, kao što je već navedeno, na široku društvenu i tehnološku primjenu. Danas je u praktičnoj primjeni više od 50 temeljnih vrsta polimera, a glavninu čine njih 5: polietilen (PE), polipropilen (PP), poli(vinilklorid) PVC, polistiren (PS) i poli(etilen-tereftalat) PET.<sup>5</sup>

Cilj ovog rada bio je odrediti sadržaj punila i/ili ojačala u polimernim uzorcima kao ostatak žarenja u skladu s normiranim metodama te primjenom termogravimetrije, provesti određivanje gustoće različitim normiranim metodama te usporediti dobivene rezultate.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. POLIMERI

Naziv polimeri uobičajeno se koristi kao skupno ime za prirodne i sintetske polimerne tvari i materijale kojih je osnovni sastojak sustav makromolekula.<sup>3</sup> Dakle, polimeri se sastoje od makromolekula građenih od velikog broja ponavljanih jedinica (mera) međusobno povezanih kovalentnim kemijskim vezama.<sup>1</sup> Duljina polimernog lanca određena je brojem ponavljanih jedinica (mera) u lancu. Relativna molekulska masa polimera kreće se od nekoliko tisuća do više milijuna. Makromolekule mogu imati linearnu ili razgranatu strukturu ili su međusobno povezane kemijskim vezama stvarajući pritom trodimenzijsku umreženu strukturu. Prema podrijetlu razlikuju se prirodni polimeri, primjerice kaučuk, prirodne smole, fibrioni u svili, keratin u vuni, celuloza, škrob, polipeptid te sintetski polimeri, primjerice polietilen, polipropilen i polistiren. Prema vrsti ponavljanih jedinica polimeri mogu biti homopolimeri (makromolekule izgrađene od kemijskih istovrsnih ponovljenih jedinica) i kopolimeri (sadrže dvije ili više vrsta ponovljenih jedinica.) Morfologija (nadmolekulska struktura) polimera određuje njihova fizička, kemijska i mehanička svojstva. S obzirom na stupanj središtenosti strukture polimeri mogu biti amorfni (karakterizirani odsutnošću bilo kojeg pravilnog poretka molekula), kristalni (makromolekule međusobno pravilno poredane-složene) ili u većini slučajeva kristalasti (istovremeno postoje amorfna i kristalna područja).<sup>6</sup>

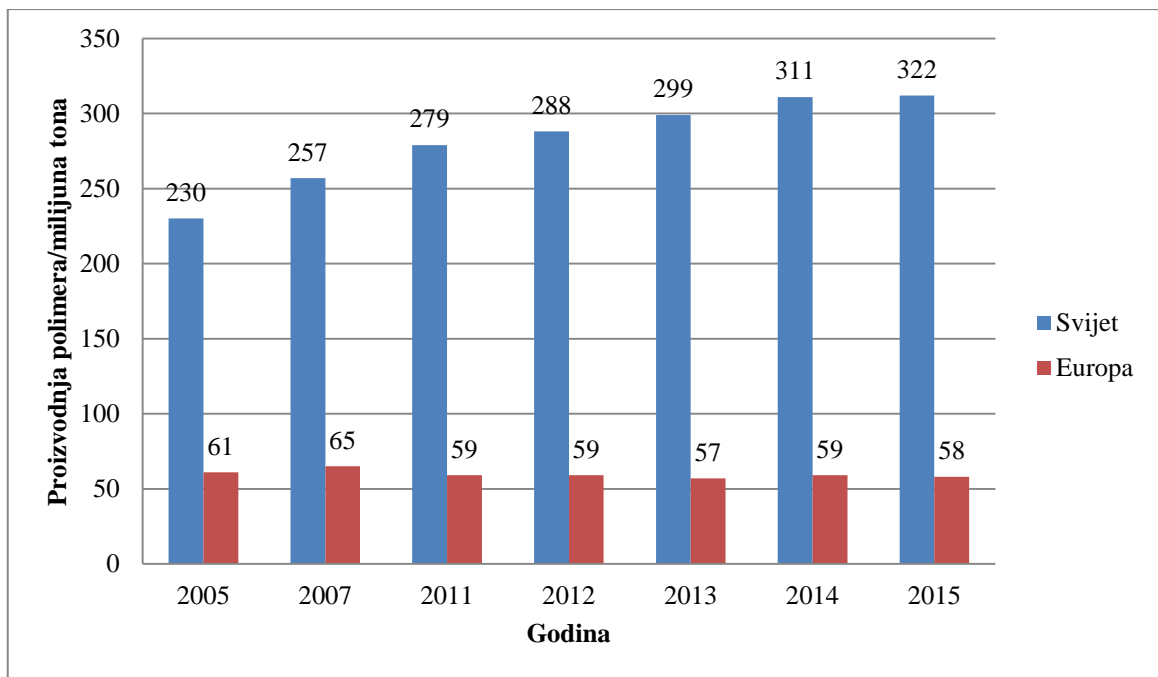
Polimerne tvari dobivaju se sintetskim metodama procesima polimerizacije i u manjem opsegu kemijskim modifikacijama prirodnih makromolekulnih tvari.<sup>2</sup> Tvar koja nastaje procesom polimerizacije naziva se polimerizat.<sup>6</sup> Polimerizati su vrlo rijetko izravno upotrjebljaju za proizvodnju polimernih proizvoda (tvorevina). Stoga se najčešće miješaju s različitim dodacima (aditivima) kako bi se postigla zadovoljavajuća svojstva. Tako se dobiva polimerni materijal prikladan za preradu i proizvodnju proizvoda željenih svojstva. Polimerni materijal željenih svojstava još se može dobiti pripremom polimernih mješavina i reakcijama kopolimerizacije.

Prema ponašanju tijekom preradbe i prema svojim uporabnim svojstvima polimeri se dijele na plastomere, duromere i elastomere. Plastomeri su građeni od ravnolančanih ili granatih makromolekula velikih relativnih molekulnih masa. Zagrijavanjem do



temperature mekšanja ili taljenja ne mijenjaju kemijsku strukturu, nego samo agregatno stanje. Mogu se po volji oblikovati, a uzastopno mekšanje i skrućivanje moguće je ponavljati bez bitnih promjena temeljnih svojstava. Duromeri se u konačnom obliku sastoje od gusto prostorno umreženih makromolekula. Proizvode se tako da prvo polikondenzacijom monomera nastaju viskozni ili lakotaljivi pretpolimeri (smole) pogodni za oblikovanje i preradbu, zatim se smole zagrijavanjem i dodatkom reaktivnih spojeva (umrežavala) nepovratno povezuju i otvrdnu u netopljive i netaljive materijale velike čvrstoće, tvrdoće i toplinske postojanosti. Elastomeri su skupina polimernih materijala koja obuhvaća sve materijale na bazi prirodnoga i sintetskoga kaučuka i sintetske polimerne materijale sa svojstvima sličnima kaučuku (npr. polibutadien, kopolimeri stiren-butadien i etilen-propilen, silikonski i fluorirani kaučuk). Građeni su od dugih, linearnih, makromolekularnih lanaca koji su međusobno povezani i rahlounreženi procesom vulkanizacije. Time se sprječava njihovo plastično oblikovanje, ali ostaje sačuvana pokretljivost dijelova lanaca, što im daje izrazita elastična svojstva. U neopterećenom stanju imaju definirani oblik u koji se gotovo potpuno vraćaju i nakon snažnoga djelovanja vanjske sile i jakog izobličenja. Vulkanizacijom, tj. zagrijavanjem s prikladnim, posebno sumpornim spojevima, uz primješavanje različitih dodataka i punila (čade, oksida silicija, aluminijska, titana i cinka), elastomeri se prevode u gumu i mnogobrojne gumene proizvode velike rastezne čvrstoće i elastičnosti.<sup>4</sup> Polimerni materijali pokazuju, u usporedbi s uobičajenim materijalima određene prednosti. Tako npr. ne hrđaju kao metali, ne lome se lako kao staklo, prema vlazi su otporniji od papira itd. Smatra se da je već danas gotovo 20% polimernih materijala nemoguće zamijeniti alternativnim materijalima. Polimerni materijali imaju veliku važnost u ambalaži (folije, boce, pakiranja prehrambenih i farmaceutskih proizvoda), u građevinarstvu (vrata i prozori, krovovi, odvodne cijevi), u elektroindustriji (izolacija kabela, električni i elektronički uređaji), automobilskoj industriji (odbojnici, armaturne ploče, tapeciranje), za izradbu namještaja, kućanskih i uredskih aparata i potrepština i sl.<sup>4</sup> Modificirani prirodni i sintetski polimeri proizvode se i rabe tek od druge polovice 19. stoljeća.<sup>1</sup> Prvi polimerni polusintetski proizvod, celulozni nitrat, dobiven je 1845., a svojstva su mu poboljšana 1870. kada se kao omekšavalo dodao kamfor te se tako proizveo celulozoid. Prvi potpuno sintetski polimerni materijal pripravio je 1907. Leo Hendrik Baekeland reakcijom fenola i formaldehida te umrežavanjem u čvrsti i tvrdi materijal, koji se ubrzo pod imenom bakelit počeo rabiti kao vrstan izolator. Industrijska proizvodnja polimernih materijala u većem je opsegu

započela između 1930. i 1940., a već 1979. po volumenu je premašila proizvodnju čelika.<sup>4</sup> Danas je u praktičnoj primjeni više od 50 temeljnih vrsta polimera, a glavninu (gotovo 80%) čine njih pet: različiti tipovi polietilena (32%), polipropilen (20%), poli(vinil-klorid) (16,5%), polistiren i poli(etilen-tereftalat). Godine 2005. u svijetu je proizvedeno 280 milijuna tona polimera.<sup>4</sup> Godine 2015. proizvodnja polimera porasla je na 322 milijuna tona<sup>5</sup>. Upravo zbog toga 20. stoljeće se naziva "polimerno doba".



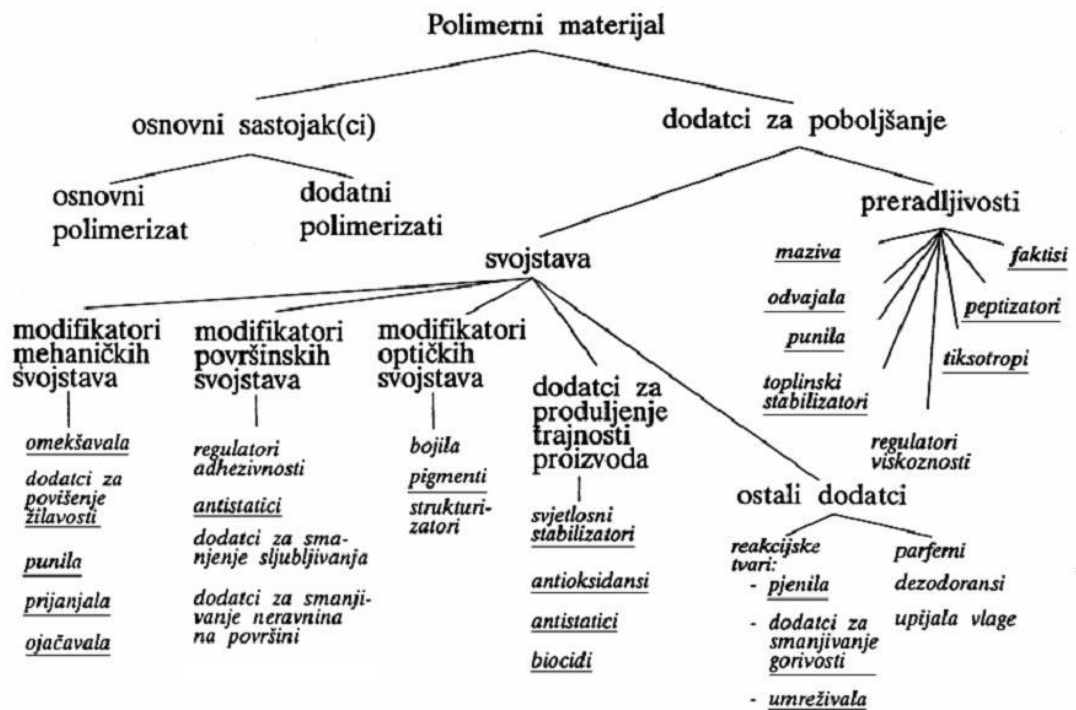
Slika 1. Grafički prikaz proizvodnje polimera u svijetu i Europi <sup>5</sup>

## 1.2. DODATCI POLIMERIMA

Polimerne tvari rijetko se rabe u izvornu obliku u kakvu nastaju polimerizacijom, već im se primješavaju mnogobrojni dodatci (aditivi), koji im i u malim udjelima bitno poboljšavaju neka svojstva (mehanička, površinska, optička, kemijska, postojanost prema toplini i svjetlosti, preradljivost) i čine ih tehnički uporabljivim materijalima.<sup>4</sup> Kao dodatci polimerizatima služe različite visokomolekularne i niskomolekularne tvari. Prema DIN 8580 dodatci se ubrajaju u bezoblične tvari, što je skupni naziv za tvari u obliku kapljevina, praška, vlakna, čestica, granulata, slobodnih čestica geometrijski određenog oblika. Dodataka je razmjerno mnogo i mogu se svrstati u dvije osnovne skupine: dodatke za poboljšavanje svojstava i dodatke za poboljšavanje preradljivosti (slika 2).

Oni mogu biti:

- modifikatori mehaničkih svojstava: omekšavala, dodatci za povišenje žilavosti, punila, prijanjala, ojačavala (vlakna, viskeri, organska i anorganska ojačavala, celuloza, čađa)
- modifikatori površinskih svojstava: vanjska maziva, regulatori adhezivnosti, antistatici, dodatci za smanjenje sljubljivanja (blokiranja), dodatci za smanjenje neravnina na površini
- modifikatori optičkih svojstava: bojila, pigmenti, strukturizatori
- dodatci za produljenje trajnosti (postojanosti) proizvoda: svjetlosni stabilizatori, antioksidansi, antistatici, biocidi (tvari za sprječavanje rasta mikroorganizama ili sličnih razgrađivala)
- reakcijske tvari: pjenila, dodatci za smanjenje gorivosti, umreživala (peroksidi uz pomoć inicijatora i inhibitora, spojevi polikondenzacijskog i adicijskog tipa)
- ostali: parfemi, dezodoransi, upijala vlage
- dodatci za poboljšanje preradljivosti: maziva, odvajala, punila, toplinski stabilizatori, regulatori viskoznosti, tiksotropni dodatci, peptizatori, faktisi.<sup>3</sup>



Slika 2. Sastojci polimernog materijala<sup>3</sup>

### 1.2.1. Punila i ojačala

Punila su čvrsti aditivi, drugačiji od polimerne matrice po sastavu i strukturi, koji se dodaju polimerima da povećaju obujam i poboljšaju svojstva. Uglavnom su anorganskog podrijetla, iako mogu biti i organskog. Aktivna punila stvaraju specifična poboljšanja u određenim mehaničkim i fizičkim svojstvima, poznata kao ojačavajuća punila. U praksi izraz ojačanje nije specifično definiran, može značiti pojačanje u rasteznoj čvrstoći ili povećanje u modulima za savijanje. Opsežan raspon punila i sredstva za ojačanje koji se trenutno upotrebljava ukazuje na važnost ovih materijala. Iako je njihova prvobitna svrha bila smanjiti cijenu proizvoda, danas su važni zbog specifične modifikacije svojstva određenih polimera.<sup>7</sup>

Punila su tvari koje se dodaju bojama i lakovima, kitovima i masama, sintetskim žbukama, umjetnomu mramoru, asfaltu, papiru, gumi, polimernim materijalima, zubnim ispunama, kozmetičkim i drugim proizvodima, a određuju njihova reološka svojstva, mehaničku čvrstoću, tvrdoću, sjaj, propusnost vode i prozirnost, povećavaju masu i snizuju cijenu. Pretežito su to usitnjene, bezbojne mineralne tvari (kalcit, kreda, dolomit, talk, kaolin, tinjac, barit, kremen, dijatomejska zemlja) te analogni sintetski proizvodi: taložni kalcijev karbonat, barijev sulfat i taložni silicijev dioksid, vrlo sitnih čestica, do koloidnih izmjera. Prema veličini čestica mineralna se punila dijele na gruba ( $>50 \mu\text{m}$ ), tzv. mikronizirana punila (pretežito 1 do  $25 \mu\text{m}$ ) i nanopunila ( $<0,01 \mu\text{m}$ ). Od organskih su punila u uporabi sjeckana prirodna i sintetska vlakna i drvena piljevina, a u boje i lakove kao punila se dodaju i vrlo sitne šuplje kuglice od plastike.<sup>4</sup>

### 1.2.2. Teorije djelovanja punila i ojačavala

Djelovanje aktivnog punila može se prepisati višestrukim mehanizmima. Određena punila stvaraju kemijsku vezu s materijalom da bi ih ojačala, npr. čađa stvara umreženja s elastomerima radikalnim reakcijama. Ostala punila djeluju uglavnom preko volumena koji zauzimaju. Lančane molekule polimera koje se pojačavaju ne mogu poprimiti sve konformacijske položaje koje su u osnovi moguće. Povrh toga, može se pretpostaviti da se u određenim zonama oko punila čestice polimernih faza razlikuju po strukturi i svojstvima od polimerne matrice. Polimerni dijelovi pridruže se površini punila stvarajući primarne ili sekundarne valentne veze koje uzrokuju određenu

imobilizaciju susjednog segmenta, s obzirom na moguću orijentaciju polimerne matrice. To se može potvrditi povećanjem temperature staklastog prijelaza kod ispunjenog polimera ograničene pokretljivosti u graničnoj zoni polimernog punila.<sup>7</sup> Površinu punila čini zona čija struktura, kad je narušena, uzrokuje stvrdnjavanje materijala. Ravnomjerna raspodjela punila je od iznimne važnosti, tako da se što više polimernih lanaca može vezati na slobodnu površinu punila, pri tome važnu ulogu imaju slobodna energija površine i polarnost veza. Drugi način djelovanja aktivnih punila rezultira činjenicom da kada su molekule polimera podvrgnute mehaničkom stresu s apsorpcijom energije, one se mogu odvojiti od površine punila. Utjecaj energije stoga može biti ravnomjernije raspoređen povećavajući pri tom žilavost polimerne matrice.<sup>7</sup> Teorija ojačanja termoplastičnih materijala još uvijek ne nudi potpuno objašnjenje. Postoji teorija koja je predložena od strane Nilsona koja tvrdi da je kod ojačanih polimera mehanički stres apsorbiran u polimernoj matrici. Drugi ekstrem je opisan u takozvanom principu kombiniranih reakcija u kojem je istežanje matrice i punila isto kad je sustav podvrgnut stresu. Rastezna se čvrstoća smanjuje te se naknadno povećava kako se sadržaj punila povećava. S obzirom na tu teoriju udarna žilavost se također može povećati ako je energija ekspanzirana u dijelovima punila i matrice. Kod termoplastičnih materijala koji su ojačani s kratkim vlaknima male pokretljivosti ne može se ustanoviti da su vlakna i matrica istegnuta u istoj mjeri i da je razina krutosti komponentata u skladu s njihovim postotkom volumena, i da su orijentirani paralelno jedan prema drugom.<sup>7</sup>

### 1.2.3. Svojstava punila i ojačanih polimera

Glavna razlika između neaktivnih i aktivnih punila je njihov utjecaj na fizička i mehanička svojstva. Moduli elastičnosti i krutosti povećavaju se u istoj mjeri sa svim punilima, čak i sferičnim tipovima kao što su kalcijev karbonat i staklo. Rastezna čvrstoća se može znatno poboljšati s ojačanim vlaknima. Također temperatura poznata pod nazivom temperatura postojanosti oblika ne može se povećati sferičnim punilom u istoj mjeri kao i ojačanim vlaknima. Punila u praškastom obliku kao što su talk i liskun također djeluju na način da poboljšavaju svojstva.

Upotreba punila kod termoplastičnih polimera djeluje na način da mijenjaju sljedeća svojstva:

- povećavaju gustoću
- povećavaju elastičnost i savojnu čvrstoću
- smanjuju skupljanje
- povećavaju tvrdoću i poboljšavaju kvalitetu površine
- povećavaju temperaturu izobličenja
- smanjuju cijenu.

Ojačavala djeluju na način da poboljšavaju sljedeća svojstva:

- povećavaju rasteznu silu i rasteznu čvrstoću pri pucanju, kao i kod pritiska, smicanja i savijanja
- povećavaju elastičnost i čvrstoću
- povećavaju temperaturu postojanosti oblika i snizuju temperaturu ovisno o mehaničkim svojstvima
- smanjuju skupljanje
- poboljšavaju puzanje i smanjuju viskoelastičan utjecaj pod opterećenjem.<sup>7</sup>

Nedostaci ojačala uglavnom se mogu pripisati anizotropnom (usmjerenom) djelovanju ojačanja. Dvije diskretne faze su uvijek prisutne u ojačanim polimerima. Isprekidana faza punila trebala bi podnijeti veću rasteznu silu i veći modul elastičnosti nego li polimerna matrica, dok bi neprekidna polimerna faza trebala podnijeti veće istežanje prije loma nego li punilo. Upravo zbog toga, vlakna se upotrebljavaju kao sredstva za ojačavanje. Kada je materijal ojačan vlaknima podvrgnut vlačnom opterećenju, lokalni opružni naponi prenesu se na plastično/vlaknasto sučelje silama smicanja i raspoređuju na površini vlakana. Upravo zbog toga vlakno mora dobro prijanjati na polimer i mora posjedovati specifičnu dužinu jer bi inače iskliznuo iz matrice. Što je veći modul elastičnosti matrice, to mora biti manja dužina vlakna.

Kriteriji za primjenu punila i ojačavala:

- optimalna raspodjela veličine čestica
- katalitička aktivnost na površini punila
- ravnomjerno raspoređivanje i povezivanje s polimernom matricom
- abrazivno djelovanje punila u strojevima za obradu
- svojstva spoja
- cijena.

Cijena je važan kriterij kod punila. Korištenje ojačala ili punila je opravdano jedino kada su postignuta poboljšanja mehaničkih svojstava ili kada su smanjeni troškovi u usporedbi s polimerima koji nisu ojačani, ili kad specifična kombinacija svojstava nije postignuta upotrebom drugih sredstava.<sup>7</sup>

### **1.3. ODREĐIVANJE UDJELA PUNILA I OJAČALA U POLIMERIMA**

Za određivanje sadržaja punila i ojačala u polimerima koriste se standardne metode:

1. HRN EN ISO 3451-1:2009 Polimeri-određivanje pepela
2. HRN EN 1172:2005 Plastika ojačana tekstilno-staklenim vlaknima - Preprezi, smjese za prešanje i laminati - Određivanje sadržaja tekstilno-staklenog i mineralnog punila - Metode žarenja

Standardna metoda je metoda koja je na međunarodnoj razini preporučena kao referentna za određivanje određenoga analita u nekome uzorku.<sup>8</sup>

### 1.3.1. HRN EN ISO 3451-1:2009

Ovaj standard opisuje metode određivanja pepela za veliki broj polimernih materijala. Za određene materijale postoje specifični uvjeti određivanja pepela, a odnose se na poli(acetilen tereftalatne materijale) - HRN EN ISO 3451-2:2008; neomekšali celulozni acetat (HRN EN ISO 3451-3:2008), poliamide (HRN EN ISO 3451-4:2008) i poli(vinilklorid) (HRN EN ISO 3451-5:2008),

Tri su osnovne metode određivanja pepela u organskim materijalima u koje najvećim dijelom spadaju i polimerni materijali.

- a) Direktnim žarenjem, tj. spaljivanjem organskog materijala i zagrijavanjem ostatka na visokim temperaturama do postizanja konstantne mase (metoda A)
- b) Žarenjem nakon sulfatacije koje se može provesti na dva različita načina:
  - postupak sa sulfatnom kiselinom nakon žarenja, tj. spaljivanje organskog materijala odnosno prevođenje anorganskog materijala u sulfate s koncentriranom sulfatnom kiselinom i zagrijavanje ostatka na visokoj temperaturi do postizanja konstantne mase. Ovo je česta metoda dobivanja "sulfatnog pepela" (metoda B)
  - postupak sa sulfatnom kiselinom prije žarenja, tj. spaljivanje organskog materijala zajedno s koncentriranom sulfatnom kiselinom do temperature gdje dolazi do pojave dima i naknadnog spaljivanja organske tvari, te konačno spaljivanje ostatka na visokoj temperaturi do dostizanja konstantne mase (metoda C).

U svakoj metodi završni korak je spaljivanje na 600, 750, 850 ili 950°C do postizanja konstantne mase.<sup>9</sup>

U ovom radu je korištena metoda direktnog žarenja (metoda A).

### 1.3.2. HRN EN ISO 1172:2005

Izbor metode koja se koristi za određivanje sadržaja staklenih vlakana i punila ovisi o prisustvu ili odsustvu punila. Metode opisane ovim međunarodnim standardom su:

Metoda A - za određivanje sadržaja staklenih vlakana kad punilo nije prisutno

Metoda B - za određivanje sadržaja staklenih vlakana i punila kad su prisutne obje komponente.



## Metoda A

Priprema lončića: izvaže se čisti suhi lončić s točnošću 0,1 mg te se postavi u peć za žarenje postavljenu na odabranu temperaturu i ostavi 10 minuta. Ohladi se u eksikatoru na sobnu temperaturu. Ponovno se važe da se provjeri da se masa nije promijenila. Ako dođe do promjene mase ponovi se postupak sve dok se ne postigne konstantna masa.

Žarenje: izvaže se čisti suhi lončić s točnošću 0,1 mg te se označi kao  $m_1$ . U lončić se postavi uzorak te se stavi u sušionik pri 105 °C, suši do konstantne mase, ohladi u eksikatoru, izvaže i označi kao  $m_2$ . Zatim se uzorak postavi u peć za žarenje prethodno zagrijanu na ispitnu temperaturu i žari do konstantne mase. Nakon žarenja lončić s uzorkom se ohladi u eksikatoru do sobne temperature, izvaže i označi kao  $m_3$ .

Sadržaj staklenih vlakana izrazi se kao postotak korištenjem izraza (1) :

$$m_{\text{stakla}} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} * 100 \text{ (g)} \quad (1)$$

$m_1$  - početna masa u gramima suhog lončića / g

$m_2$  - početna masa u gramima suhog lončića + suhi uzorak / g

$m_3$  - konačna masa u gramima suhog lončića + ostatak nakon žarenja / g

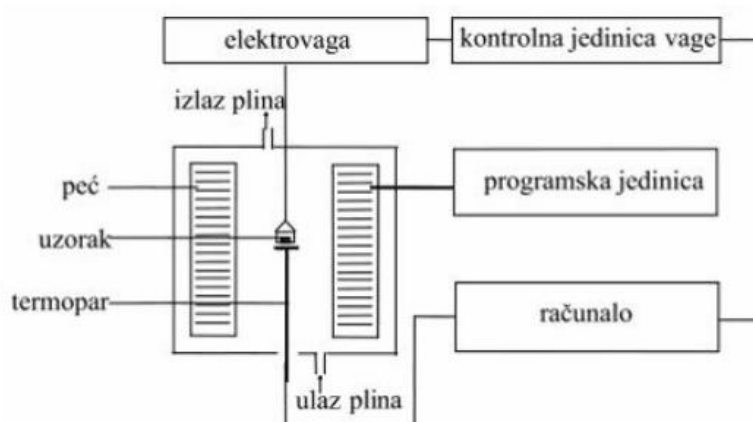
Metoda B nije korištena budući da uzorak s dodatkom staklenih vlakana ne sadrži punila već samo staklena vlakna kao anorganski dodatak. Stoga se metode prema HRN EN ISO 3451-1 i metoda prema HRN EN ISO 1172 praktično preklapaju prema uvjetima ispitivanja.

Osim navedenih metoda određivanja, određivanje sadržaja punila i/ili ojačala moguće je provesti i termogravimetrijom.<sup>10</sup>

## 1.4. TERMOGRAVIMETRIJA

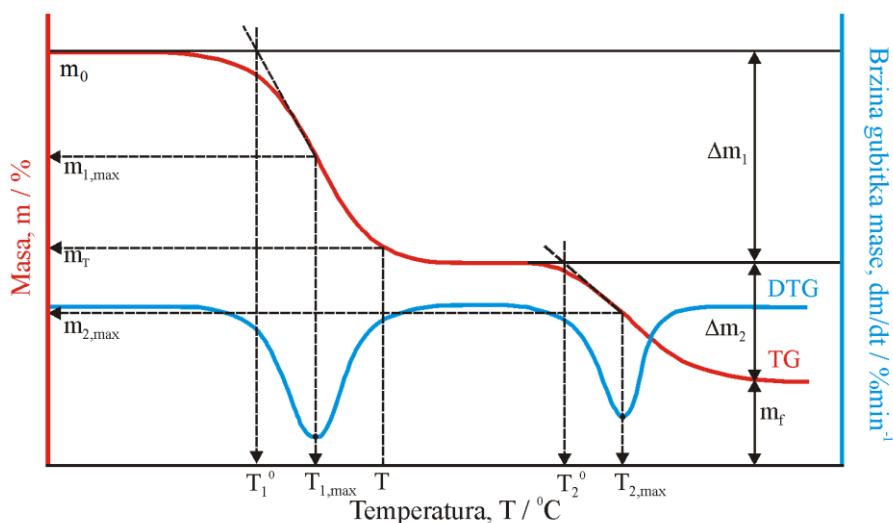
Termogravimetrija (TG) je tehnika koja mjeri promjenu mase ispitka u određenoj atmosferi u ovisnosti o temperaturi ili o vremenu dok je temperatura uzorka programirana. Ukoliko se mjeri promjena mase ispitka u ovisnosti o vremenu radi se o izotermnoj termogravimetriji, a ako se mjeri njena ovisnost o temperaturi radi se o neizotermnoj ili dinamičkoj termogravimetriji. Pogodna je za brzu procjenu toplinske postojanosti polimernog materijala na uzorku reda veličine miligrama, odnosno za procjenu brzine razgradnje. Ukoliko se poveže s FT-IR spektrometrom, plinskim kromatografom ili masenim spektrometrom služi i za identifikaciju produkata razgradnje. Termogravimetrija se međutim ne može koristiti za kvantitativno predskazivanje vremena trajanja materijala izloženog djelovanju visokih temperatura. Razgradna atmosfera može biti inertna (dušik, argon) ili oksidacijska (kisik, zrak).<sup>1</sup>

Shema instrumenta za termogravimetrijska određivanja prikazana je na slici 3.



Slika 3. Shema TG instrumenta

Krivulja dobivena neizotermnom termogravimetrijskom analizom, termogravimetrijska (TG) krivulja, pokazuje niz manje ili više oštih gubitaka mase međusobno odvojenih platoima konstantne mase, a predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (slika 4). Deriviranjem TG krivulje dobije se tzv. DTG krivulja koja predstavlja ovisnost brzine promjene mase o temperaturi, a pokazuje seriju pikova koji odgovaraju pojedinim stupnjevima razgradnje uzorka.<sup>1</sup>



Slika 4. Krivulje dinamičke termogravimetrije: TG integralna, DTG derivatna<sup>1</sup>

Karakteristike TG i DTG krivulja su:

$T_1^\circ$ ,  $T_2^\circ$  - temperature početka pojedinog stupnja razgradnje / °C

$T_{1,max}$ ,  $T_{2,max}$  - temperature pri maksimalnim brzinama razgradnje / °C

$m_{1,max}$ ,  $m_{2,max}$  - ostatne mase pri maksimalnim brzinama razgradnje / °C

$\Delta m_1$ ,  $\Delta m_2$  - gubici mase u pojedinom razgradnom stupnju / %

$m_T$  - masa ispitka pri odabranoj temperaturi  $T$  / %

$m_f$  - ostatna masa ispitka na kraju procesa razgradnje / %.

Opća načela analize polimera termogravimetrijom određena su normom HRN EN ISO 11358-1: 2004. U ovom radu su primijenjeni uvjeti termogravimetrijskog ispitivanja prema navedenoj normi, s ciljem utvrđivanja ostatka nakon toplinske razgradnje ispitivanih polimernih materijala i usporedbe dobivenih rezultata s onima dobivenih prema standardnim metodama HRN EN ISO 3451-1 i HRN EN ISO 1172: 2005.

## 1.5. ODREĐIVANJE GUSTOĆE POLIMERNIH MATERIJALA

Gustoća je jedno od svojstava materijala koje se često određuje, bilo kao pomoć pri karakterizaciji materijala, bilo radi dobivanja uvida u stanje materijala. Za određivanje gustoće polimernih materijala postoji niz standardnih metoda, koje zahtijevaju jednostavnije ili složenije uređaje, ali se neka određivanja mogu izvesti relativno jednostavno i s prilično velikom točnošću. Gustoća ( $\rho$ ) predstavlja odnos mase ( $m$ ) i volumena ( $V$ ):

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ (gcm}^{-3}\text{ )} \quad (2)$$

Da bi se prema izrazu (2) moglo doći do podataka o gustoći potrebno je ispitku odrediti masu i volumen. Gustoća polimera bez dodataka uglavnom je u granicama od 0,9 do 2,3 gcm<sup>-3</sup>. Međutim, polimerni materijali u primjeni sadrže obično niz dodataka (naročito duromeri) pa zbog toga gustoća polimernih izradaka može znatno odstupati od vrijednosti navedenih u tablici 1.

Tablica 1. Gustoća nekih polimera<sup>1</sup>

Naziv materijala	Gustoća / g cm <sup>-3</sup>
Polipropilen	0,91
Polietilen niske gustoće	0,92
Polietilen visoke gustoće	0,96
Polistiren	1,05
Poliamid	1,10
Poli(metil-metakrilat)	1,18
Poliesteri umrežani	1,20
Poli(vinil-klorid)	1,22-1,38
Poli(etilen-tereftalat)	1,30
Poliesteri linearni	1,33-1,38
Politetrafluoretilen	2,30

### 1.5.1. Metode određivanja gustoće nečelijastih polimernih materijala

Prema HRN EN ISO 1183-1: 2005 gustoća polimernih materijala može se odrediti metodom uranjanja (metoda A), metodom piknometra (metoda B) i titracijskom metodom (metoda C).<sup>1</sup>

U ovom radu se za određivanje gustoće koristi metoda piknometra (metoda B).

#### 1.5.1.1. Metoda piknometra

Piknometar (grč. *πυκνός*, gust) je staklena bočica točno određena volumena sa staklenim brušenim čepom. Sredinom čepa prolazi tanka kapilara kroz koju može isteći višak tekućine.<sup>4</sup>

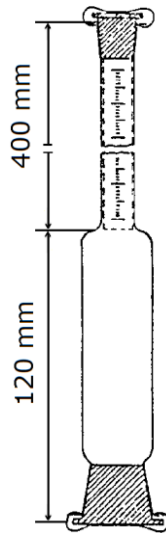


Slika 5. Piknometar<sup>1</sup>

Ova metoda koristi se za određivanje gustoće praha, granula, pahuljica ili manjih komadića odrezanih od većih uzoraka. Prahovi, granule i pahuljice moraju se analizirati u izvornom obliku. Masa ispitaka mora iznositi od 1 g do 5 g, a korištena kapljevinna mora imati gustoću manju od gustoće ispitka.<sup>1</sup>

### 1.5.1.2. Metoda volumenometrom

Volumenometar je jednostavna staklena naprava koja omogućuje određivanje volumena ispitka s preciznošću 0,1 mm. Izvedba prema normi DIN 53479 prikazana je na slici 6. Masa ispitka odredi se vaganjem na analitičkoj vagi.<sup>1</sup>

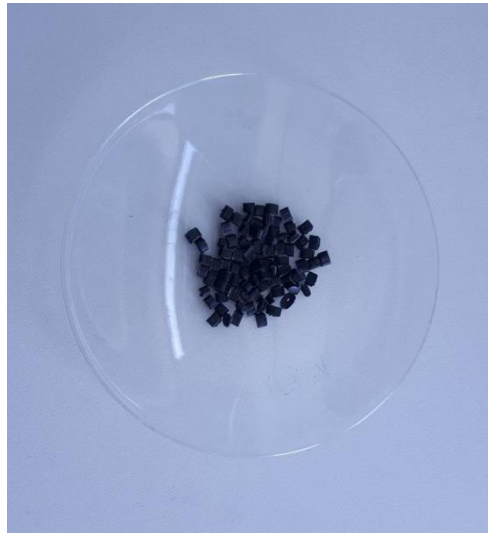


Slika 6. Volumenometar <sup>1</sup>

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. MATERIJALI

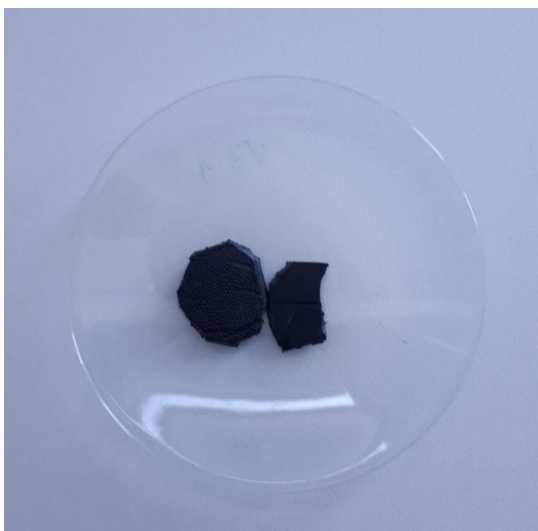
Uzorci materijala ispitani u ovom radu prikazani su na slikama 7-12.



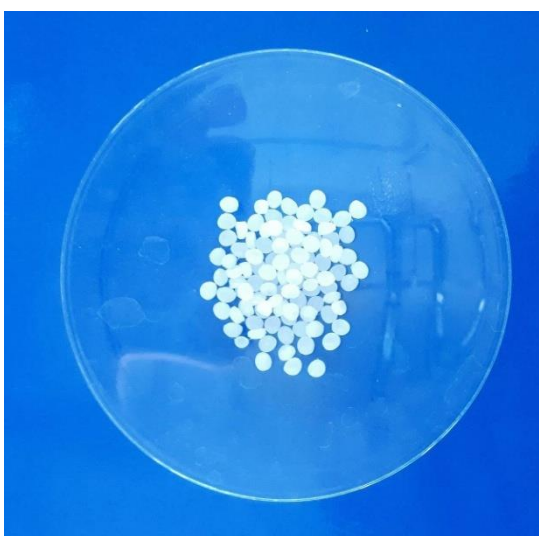
Slika 7. Uzorak 1 (polipropilen s dodatkom 20% mineralnog punila)



Slika 8. Uzorak 2 (polipropilen s dodatkom 30% mineralnog punila)

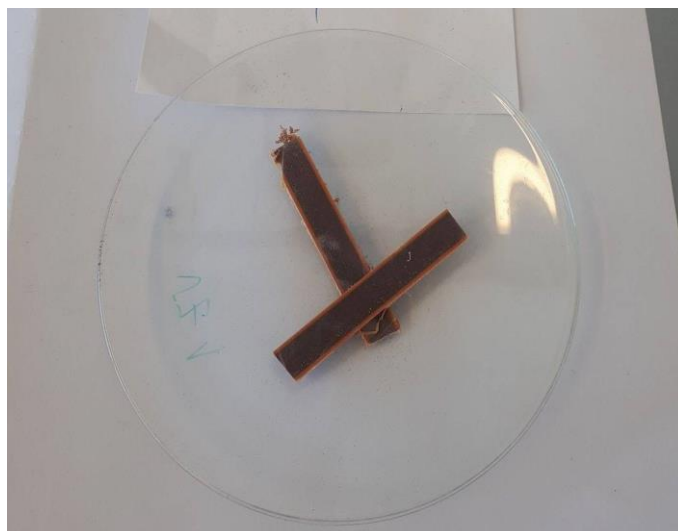


Slika 9. Uzorak 3 (poliamid s dodatkom 30% staklenih vlakana)



Slika 10. Uzorak 4 (čisti polipropilen)





Slika 11. Uzorak 5 (PVC materijal nepoznatog sadržaja punila)



Slika 12. Uzorak 6 (PVC materijal nepoznatog sadržaja punila)

## 2.2. APARATURA I METODA RADA

### 2.2.1. Određivanje punila prema HRN EN ISO 3451-1

Određivanje punila prema HRN EN ISO 3451-1 provedena je metodom direktnog žarenja u peći Demiterm Easy.

Aparatura:

- lončić od silicija, porculana ili platine, inertan prema materijalu koji se određuje
- plinski plamenik ili drugi izvor za zagrijavanje
- Demiterm Easy peć- sposobnost održavanja temperature  $600 \pm 25^{\circ}\text{C}$ ,  $750 \pm 50^{\circ}\text{C}$ ,  $850 \pm 50^{\circ}\text{C}$ ,  $950 \pm 50^{\circ}\text{C}$
- eksikator koji sadrži odgovarajuće sredstvo za sušenje, koje je inertno u doticaju s pepelom
- analitička vaga točnosti 0,1 mg.

Postupak: Pripremi se lončić žarenjem u peći pritemperaturi ispitivanja do konstantne mase. Ohladi se u eksikatoru do sobne temperature otprilike 1 sat. Izvaži se na analitičkoj vagi i masa označi s  $m_2$ . U lončić se izvaži otprilike 2 g uzorka te se unese u sušionik zagrijan na  $105^{\circ}\text{C}$ . Nakon sušenja od 1 sata ohladi se u eksikatoru do sobne temperature i izvaži na analitičkoj vagi i masa označi s  $m_3$ . Zatim se lončić s uzorkom grije plamenikom sve dok se cijeli uzorak ne zapali. Lončić se prenese u peć za žarenje prethodno zagrijanu na  $800^{\circ}\text{C}$  i žari 1 sat. Izvadi se lončić i postavi u eksikator i hladi 1 sat do sobne temperature te se izvaži na analitičkoj vagi i masa označi kao  $m_1$ .

Udio punila u uzorku izračuna se prema izrazu (3)

$$w_{\text{punila}} = \frac{m_1 - m_2}{m_3} * 100 (\%) \quad (3)$$

$m_1$  - masa lončića nakon žarenja / g

$m_2$  - masa praznog lončića / g

$m_3$  - masa uzorka prije sušenja / g.



Slika 13. Laboratorijska analitička vaga (Sartorius A200S)

### 2.2.2. Termogravimetrijska analiza

Toplinska razgradnja provedena je pomoću aparature za termogravimetrijsku analizu Pyris 1 TGA (slika 14). Radni uvjeti snimanja TG krivulja prikazani su u tablici 2. Mjerenja su provedena u struji kisika.

Tablica 2. Radni uvjeti snimanja TG krivulja

Početna temperatura / °C	50
Konačna temperatura / °C	800
Brzina zagrijavanja / °C min <sup>-1</sup>	10
Masa uzorka / mg	13,2 ±2,4 mg



Slika 14. Aparatura za termogravimetrijsku analizu Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer)

Postupak:

1. Uključiti računalo. Otvoriti plin. Uključiti Pyris 1 TGA. Pokrenuti Pyris 1 TGA Manager.
2. Kalibrirati masu i temperaturu ako uređaj nije kalibriran za zadano područje analize.
3. U *Method Editor* upisati sve potrebne podatke prije pokretanja metode (*Sample Info, Initial State, Program, View Program*).
4. Izvagati praznu platinsku posudicu (*Zero Weight*) te posudicu s ispitkom mase 5-10 mg (*Sample Weight*).
5. Postaviti peć u radni položaj (*Raise Furnace*).
6. Nakon stabilizacije od par minuta pokrenuti programirano zagrijavanje.
7. Po završetku procesa zagrijavanja prijeći u program analize (*Data Analysis*).
8. Analizirati krivulju.<sup>1</sup>

### 2.2.3. Određivanje gustoće piknometrom

Aparatura i kemikalije:

- piknometar
- analitička vaga - točnosti 0,1 mg
- destilirana voda
- etanol.

Postupak: Izvažuje se čisti i suhi piknometar i zabilježi masa. Zatim se u piknometar stavi određena masa ispitka (1 - 5 g) te se sve skupa izvažuje. Od ove vrijednosti oduzme se masa praznog piknometra, a dobivena vrijednost odgovara masi ispitka i označi se kao  $m_u$ .

U piknometar se zatim doda toliko kapljevine da prekrije ispitak (ispitak mora tonuti u kapljevine pa o tome ovisi izbor kapljevine), ukloni zaostali zrak, obriše, izvažuje. Od dobivene mase oduzme se masa piknometra i označi kao  $m_2$ . Od mase piknometra s ispitkom i tekućinom oduzme se masa uzorka i praznog piknometra i označi kao  $m_1$ . Gustoća se odredi preko izraza (4) pri temperaturi 23 - 27 °C.

$$\rho = \frac{m_u \cdot \rho_l}{m_1 - m_2} (\text{gcm}^{-3}) \quad (4)$$

$m_u$ - masa uzorka / g

$\rho_l$ -gustoća kapljevine pri 25°C(uvjeti u trenutku ispitivanja) / g cm<sup>-3</sup>

$m_1$ - masa kapljevine / g

$m_2$ - masa kapljevine i uzorka / g.

#### 2.2.4. Određivanje gustoće volumenometrom

Aparatura i kemikalije:

- volumenometar
- analitička vaga
- etanol
- destilirana voda.

Postupak: Volumenometar se kroz uži otvor napuni do oznake kapljevinom za ispitivanje (obično destiliranom vodom, a za uzorke gustoće manje od vode uzima se kapjevina manje gustoće, npr. etanol), zatvori i okrene. Kroz širi otvor ubaci se izvagani ispitak mase  $m$ . Pri tome treba paziti da ne dođe do gubitka kapljevine. Postavljanjem volumenometra u prvobitan položaj očita se promjena volumena. Razlika između prvog i drugog očitavanja predstavlja volumen ispitka ( $V$ ). Uvrštavanjem podataka za masu i volumen u izraz (2) izračuna se gustoća ispitka.<sup>3</sup>

### 3. REZULTATI

#### 3.1. ISPITIVANJE ŽARENJEM

Rezultati određivanja punila (ostatka nakon žarenja) prema HRN EN ISO 3451-1 metodom direktnog žarenja prikazani su u tablicama 3 i 4.

Tablica 3. Direktno žarenje s poklopcem (metoda A)

Broj uzorka	Maseni udio pepela / %
1	21,28
1a	20,98
Srednja vrijednost	<b>21,13</b>
2	29,11
2a	29,43
Srednja vrijednost	<b>29,27</b>
3	<b>31,78</b>
4	0,43
4a	0,54
Srednja vrijednost	<b>0,48</b>
5	17,05
5a	18,66
Srednja vrijednost	<b>17,85</b>
6	23,77
6a	20,34
Srednja vrijednost	<b>22,05</b>

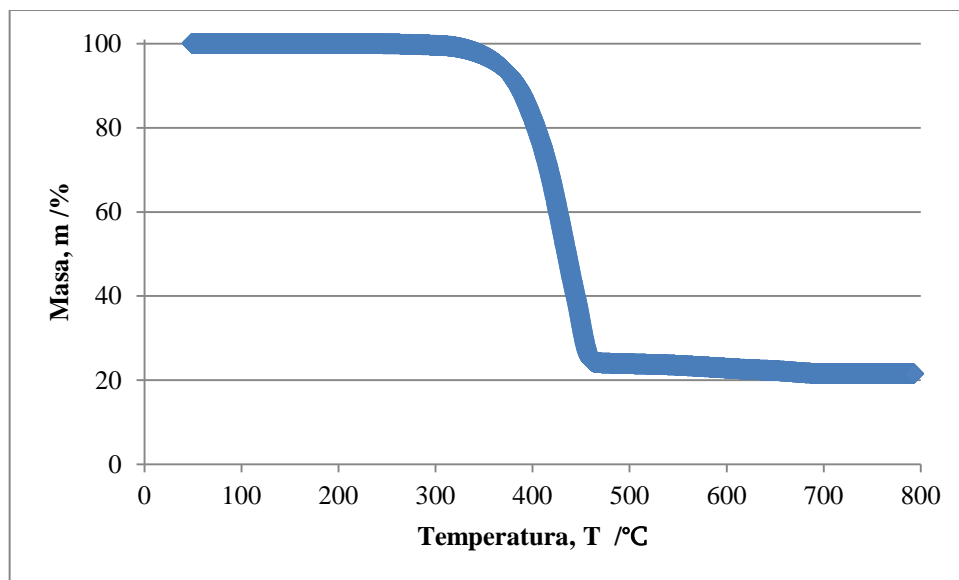
Tablica 4. Direktno žarenje bez poklopca

Broj uzorka	Maseni udio pepela / %
1	20,91
1a	20,83
Srednja vrijednost	<b>20,87</b>
2	29,30
2a	29,42
Srednja vrijednost	<b>29,36</b>
3	30,71
4	0,51
4a	0,56
Srednja vrijednost	<b>0,53</b>
5	14,52
5a	17,06
Srednja vrijednost	<b>15,79</b>
6	18,71
6a	19,11
Srednja vrijednost	<b>18,91</b>

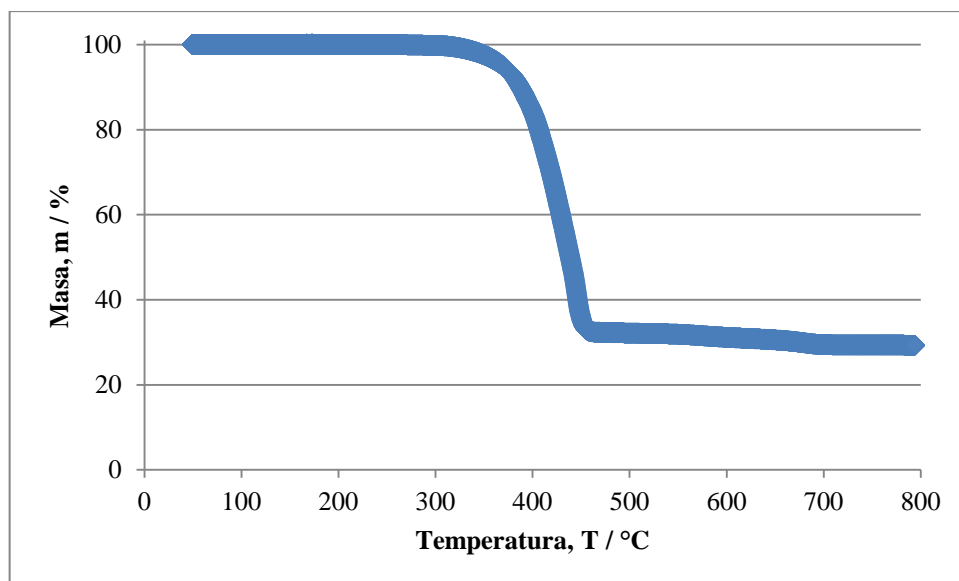


### 3.2. ISPITIVANJE TERMOGRAVIMETRIJOM

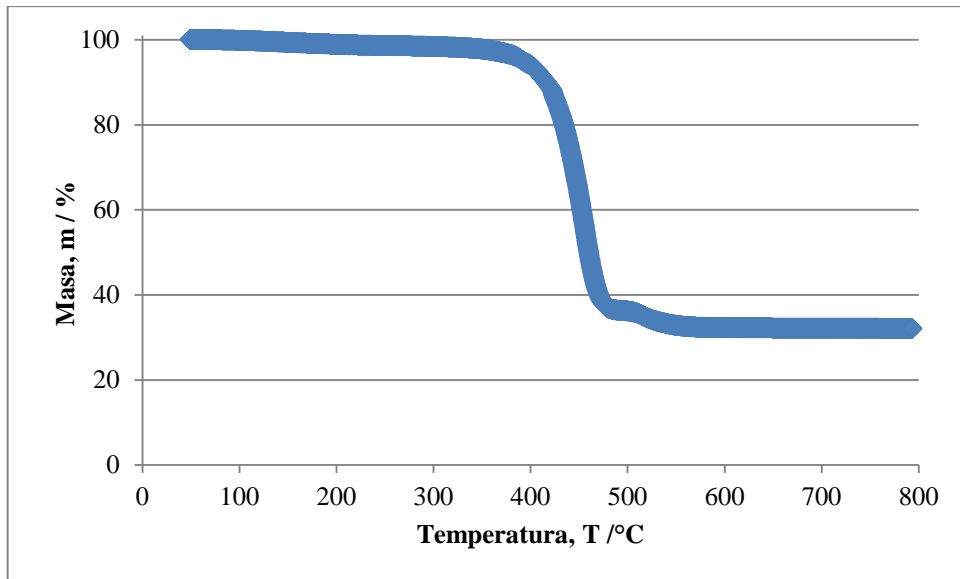
Grafički prikaz uzoraka analiziranih termogravimetrijskom metodom prikazan je na slikama 15-20 dok je ostatna masa prikazana u tablici 5.



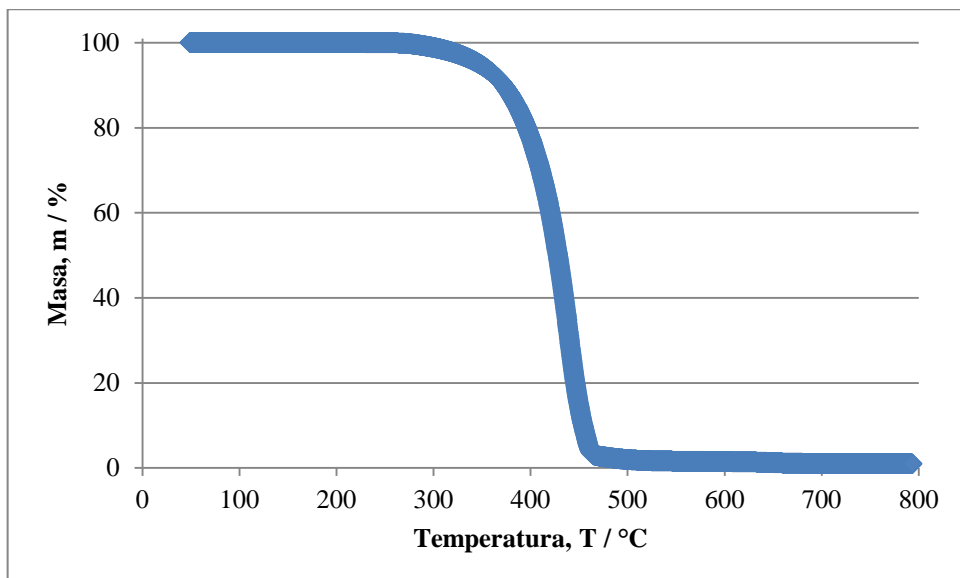
Slika 15. TG krivulja uzorka 1 (polipropilen s dodatkom 20% mineralnog punila)



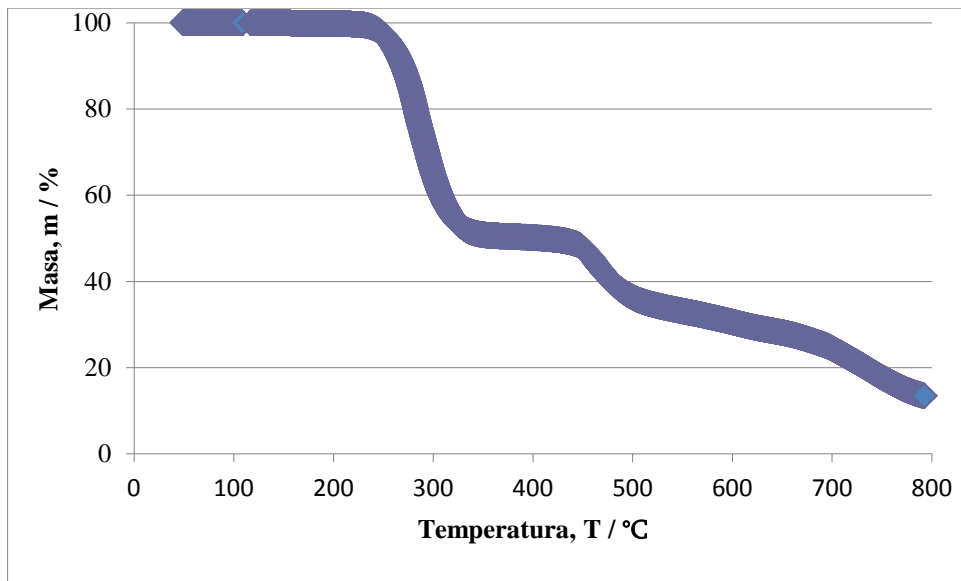
Slika 16. TG krivulja uzorka 2 (polipropilen s dodatkom 30% mineralnog punila)



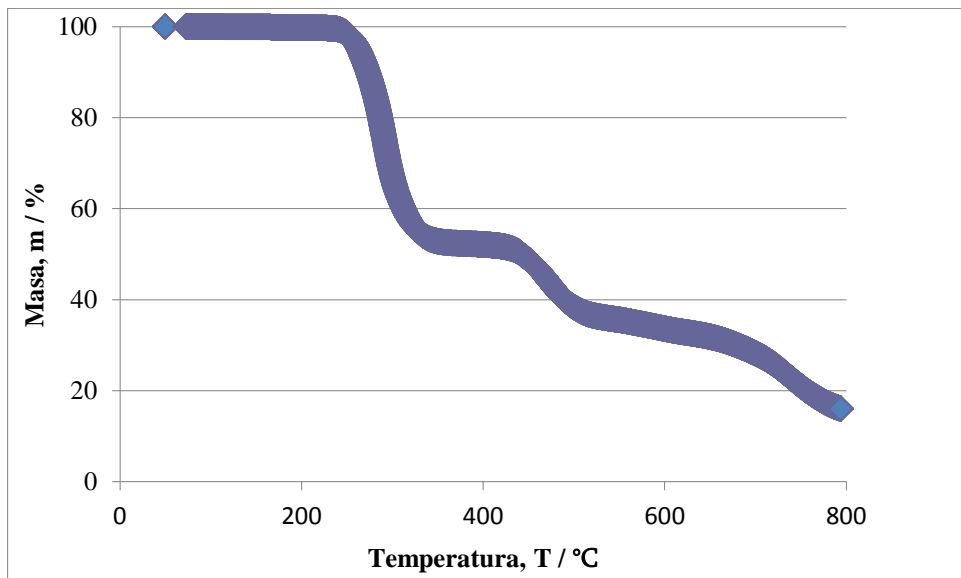
Slika 17. TG krivulja uzorka 3 (poliamid s dodatkom 30% staklenih vlakana)



Slika 18. TG krivulja uzorka 4 (čisti polipropilen)



Slika 19. TG krivulja uzorka 5 (PVC materijal nepoznatog sadržaja punila)



Slika 20. TG krivulja uzorka 6 (PVC materijal nepoznatog sadržaja punila)

Tablica 5. Prikaz ostatne mase pri konačnoj temperaturi ispitivanja termogravimetrijom

Broj uzorka	Temperatura / °C	Ostatna masa / %
1	793	21,51
2	794	29,28
3	794	32,06
4	794	0,74
5	842	13,37
6	841	16,06

### 3.3. ISPITIVANJE GUSTOĆE

Rezultati ispitivanja gustoće dobiveni primjenom metode piknometra (HRN EN ISO 1183-1:2005) i volumenometra (DIN 54379) prikazani su u tablici 6.

Tablica 6. Rezultati ispitivanja gustoće dobiveni primjenom metode piknometra i volumenometra

Broj uzorka	Gustoća piknometrom / $\text{gcm}^{-3}$	Gustoća volumenomentrom / $\text{gcm}^{-3}$
1	1,0705	1,0135
	1,0818	1,0854
	1,0544	1,0196
Srednja vrijednost	<b>1,0689</b>	<b>1,0359</b>
2	1,0905	1,0907
	1,0624	1,0998
	1,1948	1,1270
Srednja vrijednost	<b>1,1159</b>	<b>1,1058</b>
3	1,3577	1,3302
	1,3432	1,3054
	1,3365	1,3341
Srednja vrijednost	<b>1,3458</b>	<b>1,3232</b>
4	0,9032	0,8612
	0,8781	0,8518
	0,8688	0,8494
Srednja vrijednost	<b>0,8834</b>	<b>0,8541</b>
5	1,4097	1,4275
	1,4141	1,4335
	1,4451	1,4395
Srednja vrijednost	<b>1,4229</b>	<b>1,4335</b>
6	1,4772	1,4401
	1,4680	1,4945
	1,4976	1,5440
Srednja vrijednost	<b>1,4809</b>	<b>1,4929</b>

## 4. RASPRAVA

Cilj ovog rada je usporediti rezultate ispitivanja ostatka žarenja standardnim metodama HRN EN ISO 3451-1:2009, HRN EN ISO 1172:2005 i termogravimetrijom kao alternativnom metodom, te usporediti dvije standardne metode određivanja gustoće polimernih materijala. Rezultati određivanja ostatka žarenja prikazani su u tablicama 3 i 4 dok su termogravimetrijske krivulje i ostatne mase prikazane na slikama 15-20 i u tablici 5. Količina ostatka žarenja (punila) u uzorcima 1, 2, 3 i 4 je točno definirana budući da se radi o uzorcima iz industrije s poznatim specifikacijama. Za uzorke 5 i 6 nije poznata količina punila. Svi uzorci su žareni s i bez poklopca, a rezultati su prikazani u tablicama 3 i 4. Očekivano, maseni udjeli kod uzoraka s poklopcem su u pravilu nešto viši od uzoraka bez poklopca.

Za uzorak 1 ostatak mineralnog punila prema specifikaciji proizvođača iznosi 22 %, žarenjem s poklopcem dobivena je srednja vrijednost 21,13 %, bez poklopca 20,87%, a termogravimetrijski 21,51 %.

Za uzorak 2 ostatak mineralnog punila prema specifikaciji proizvođača iznosi 31 %, žarenjem s poklopcem dobivena je srednja vrijednost 29,27 %, bez poklopca 29,36 %, a termogravimetrijski 29,28 %.

Kod uzorka 3 ostatak staklenih vlakana prema specifikaciji proizvođača iznosi 30 %, žarenjem s poklopcem dobivena je vrijednost od 29,27 %, bez poklopca 29,36 %, a termogravimetrijski 32,06 %.

Kod uzorka 4 ostatak nakon žarenja nije naveden u specifikaciji proizvođača budući da se radi o čistom polipropilenu koji sagorijeva gotovo bez ostatka. Stoga se dobivene vrijednosti žarenjem s poklopcem od 0,48 %, bez poklopca 0,53 % i 0,74 % termogravimetrijski mogu smatrati pouzdanima i unutar eksperimentalne pogreške.

Može se zaključiti da se rezultati termogravimetrijske analize dobro slažu s rezultatima dobivenih standardnom metodom HRN EN ISO 3451-1, a rezultati s obje metode odgovaraju onima specificiranim od proizvođača.

Kod uzoraka 5 i 6 podudaranje rezultata dobivenih žarenjem i termogravimetrijom nije zadovoljavajuće budući da su odstupanja od rezultata dobivenih žarenjem u iznosu od 2,4 do 6 %. Razlog ovog odstupanja može biti u prirodi punila, jer su ispitivane

kanalizacijske PVC cijevi koje kao punilo koriste  $\text{CaCO}_3$  kojemu je temperatura razgradnje blizu temperature ispitivanja, pa bi valjalo ponoviti eksperimente pri nižim temperaturama. Kod polipropilenskih materijala radi se o talku kao punilu, a kod uzorka 3 o staklenim vlaknima i tu odstupanja u rezultatima nema budući se radi o dodacima koji su toplinski postojani u ovim uvjetima ispitivanja.

Određivanje gustoće provedeno je standardnim metodama piknometra i volumenometra. Uzorci 1, 2 i 4 imaju točno definirane vrijednosti gustoće, kako je objašnjeno ranije. Za uzorak 1 specifična gustoća iznosi  $1,0600 \text{ g cm}^{-3}$ , upotrebom metode piknometra dobivena je vrijednost  $1,0689 \text{ g cm}^{-3}$ , te upotrebom metode volumenometra  $1,0359 \text{ g cm}^{-3}$ . Za uzorak 2 specifična gustoća iznosi  $1,1500 \text{ g cm}^{-3}$ , upotrebom metode piknometra dobivena je vrijednost  $1,1159 \text{ g cm}^{-3}$ , te upotrebom metode volumenometra  $1,1058 \text{ g cm}^{-3}$ . Kod uzorka 4 specifična gustoća iznosi  $0,9000 \text{ g cm}^{-3}$ . Upotrebom metode piknometra dobivena je vrijednost  $0,8834 \text{ g cm}^{-3}$  te metode volumenometra  $0,8654 \text{ g cm}^{-3}$ . Može se zaključiti da se rezultati ispitivanja gustoće primjenom metode piknometra (HRN EN ISO 1183 - 1:2005) i volumenometra (DIN 54379) dobro slažu s teorijskim rezultatima pri čemu metoda piknometra daje preciznije rezultate.

Uzorak 3 je poliamid s dodatkom 30 % staklenih vlakana čija teorijska gustoća iznosi  $1,3500 \text{ g cm}^{-3}$ . Upotrebom metode piknometra dobivena je vrijednost  $1,3458 \text{ g cm}^{-3}$ , a upotrebom metode volumenometra  $1,3232 \text{ g cm}^{-3}$ . I ovdje je metoda piknometra preciznija metoda određivanja gustoće polimernih materijala.

Kod uzoraka 5 i 6 gustoće materijala nisu od ranije poznate. Dobiveni rezultati metodom piknometra za uzorak 5 i 6 iznose  $1,4229 \text{ g cm}^{-3}$  i  $1,4809 \text{ g cm}^{-3}$  dok su metodom volumenometra dobivene vrijednosti  $1,4335 \text{ g cm}^{-3}$  i  $1,4929 \text{ g cm}^{-3}$ . Uzevši u obzir ranije zaključeno, ako nije specificirana određena metoda, preporuča se raditi metodom piknometra radi veće točnosti. Dobivene vrijednosti su u skladu sa zaključcima mjerenja udjela punila budući da veća količina punila znači i veću gustoću polimernog materijala. Konkretno, uzorak 6 ima veću gustoću od uzorka 5 zbog većeg udjela punila.

## 5. ZAKLJUČAK

Rezultati određivanja sadržaka punila i/ili ojačala dobiveni termogravimetrijom podudaraju se s rezultatima dobivenim standardnom metodom HRN EN ISO 3451 - 1. Obje metode daju rezultate koji se podudaraju s onima specificiranim od proizvođača.

Utvrđeno je da postoji mala razlika između žarenja s i bez poklopca, te da se termogravimetrijska analiza može koristiti pri određivanju ostatka žarenja polimernih materijala. U slučaju PVC materijala punjenih  $\text{CaCO}_3$  eksperimente određivanja udjela punila provoditi pri nižim temperaturama.

Pri određivanju gustoće dobiveni rezultati ukazuju da metoda piknometrom i volumenometrom daju zadovoljavajuću podudarnost sa stvarnim vrijednostima gustoća ispitivanih polimernih materijala. Ipak, iz dobivenih podataka vidljivo je da je normirana metoda određivanja gustoće piknometrom preciznija od metode volumenometrom.

## 6. LITERATURA

1. *M. Erceg*, Struktura i svojstva polimera - priručnik za laboratorijske vježbe, Kemijsko - tehnološki fakultet, Split, 2017. str. 4, 20-25, 100-101.
2. *Z. Janović*, Polimerizacija i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997, str. 71.
3. *A. Rogić, I. Čatić, D. Godec*, Polimeri i polimerne tvorevine, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2008, str. 85.
4. URL: <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49183> (26. 7. 2017.)
5. URL: <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2016-15787.aspx?FolID=2> (1.7.2017)
6. *N. Stipanelov Vrandečić*, Ambalaža, Kemijsko - tehnološki fakultet, Split, 2010. str. 28-29.
7. *R. Gachter, H Muller*, Plastics additives handbook: stabilizers, procesing aids, plastistizers, fillers, reinforcements, colorants for thermoplastics, Hanser / Gardner Publ, 1993., str. 525 – 528.
8. URL: <http://struna.ihjj.hr/naziv/standardna-metoda/34489/> (25.6.2017.)
9. HRN EN ISO 3451-1:2009. Polimeri - određivanje punila
10. HRN EN ISO 1172:2005 Plastika ojačana tekstilno-staklenim vlaknima - Preprezi, smjese za prešanje i laminati - Određivanje sadržaja tekstilno-staklenog i mineralnog punila - Metode žarenja