

Nataša Stipanelov Vrandečić, Ivka Klarić, Tonka Kovačić  
 Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu

# Utjecaj Ca/Zn stabilizatora na termooksidacijsku razgradnju mješavina poli(vinil-klorid)/klorirani polietilen\*

ISSN: 0351-1871

UDK: 678.74:543.67

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

Received / Prilmljeno: 19. 9. 2005.

Prihvaćeno / Accepted: 16. 1. 2006.

## Sažetak

Termooksidacijska razgradnja mješavina poli(vinil-klorida) (PVC) i polimernoga modifikatora kloriranoga polietilena (CPE) istraživana je metodama diferencijalne pretražne kalorimetrije i termogravimetrije u dinamičkim i izotermnim uvjetima. Ustanovljeno je da istraživani sastavi mješavina PVC-a i CPE-a (sadržaja klora 42 %) nisu mješljivi. U temperaturnom području od 50 do 650 °C termooksidacijska razgradnja mješavina zbiva se kroz dva temeljna razgradna stupnja. U prvome, do 400 °C, osnovne reakcije su dehidrokloriranje PC-a i CPE-a, premda se brzine i mehanizam razgradnje polimera znatno razlikuju. Istraživan je utjecaj Ca/Zn karboksilata različitih omjera kalcija i cinka na toplinsku postojanost komponenata mješavine. Ca/Zn karboksilati stabiliziraju PVC mijenjajući mu brzinu i mehanizam razgradnje, ali istodobno utječu i na razgradnju polimernoga modifikatora CPE-a.

## KLJUČNE RIJEČI

Ca/Zn karboksilati  
 mješavine PVC/CPE  
 termooksidacijska stabilnost

## KEYWORDS

Ca/Zn carboxylates  
 PVC/CPE blends  
 thermooxidative stability

## The effect of Ca/Zn stabilizers on the thermooxidative degradation of poly(vinyl chloride) /chlorinated polyethylene blends

### Summary

The thermooxidative degradation of blends of poly(vinyl chloride) (PVC) and polymeric modifier chlorinated polyethylene (CPE) was investigated by means of differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG) under dynamic and isothermal conditions. The immiscibility of PVC and CPE (chlorine content 42 %) was established for all the investigated compositions of the blends. The

thermooxidative degradation of PVC/CPE blends in temperature range of 50 – 650 °C occurs in two basic degradation steps. In the first, up to 400 °C, the main degradation reactions are dehydrochlorination of PVC and CPE, but the rates and mechanisms of the polymer degradation are significantly different. The influence of Ca/Zn carboxylates with different Ca/Zn ratios, on thermooxidative stability of the blends components was also investigated. Ca/Zn carboxylates stabilize PVC by changing its degradation rate and mechanism, but, at the same time, these stabilizers influence the degradation of the polymeric modifier CPE.

## Uvod / Introduction

Poli(vinil-klorid) (PVC) nepostojaniji je od drugih plastomera i podložan je razgradnji utjecajem topline, kisika, svjetlosti i mehaničke energije. Međutim, PVC ima vrlo široku primjenu zahvaljujući dobroj kompatibilnosti s nizom dodataka, čime se dobiva polimerni materijal željenih preradbenih i uporabnih svojstava.<sup>1</sup> Jedan od dodataka, iz skupine polimernih modifikatora, jest klorirani polietilen (CPE), s pomoću kojega je u mješavini s PVC-om moguće ostvariti različita svojstva. Ovisno o sadržaju klora u CPE-u i o njegovu udjelu u mješavini s PVC-om, može biti modifikator žilavosti, sredstvo za poboljšanje preradljivosti ili polimerno omekšavalo.<sup>2</sup>

Proizvode izrađene od PVC-a nužno je oplemeniti sustavima za toplinsku stabilizaciju. Najpoznatiji su olovni stabilizatori, jeftini i vrlo efikasni, ali ekološki neprihvatljivi. Današnje norme zaštite okoliša zahtijevaju da se stabilizatori s toksičnim metalima zamijene netoksičnim stabilizatorskim sustavima. Stoga su fiziološki neškodljivi Ca/Zn stabilizatori (na bazi Ca i Zn soli karboksilnih kiselina), premda skuplji i manje djelotvorni, pronašli primjenu u proizvodnji materijala za pakiranje hrane, dječjih igračaka, zatvarača za boce itd.<sup>3</sup> Optimalna svojstva tih stabilizatora postižu se sinergističkim djelovanjem Ca i Zn karboksilata, tako da Zn karboksilat reagira s PVC-om, pri čemu se labilni klor zamjenjuje mnogo stabilnijom esterskom skupinom i sprječava progresivno dehidrokloriranje. Budući da nastali ZnCl<sub>2</sub> katalizira daljnju razgradnju polimera, Ca karboksilat ima zadatak da reagira s ZnCl<sub>2</sub> i regenerira Zn karboksilat. Nastali CaCl<sub>2</sub>, za razliku od ZnCl<sub>2</sub>, ne pospješuje dehidrokloriranje.<sup>4</sup>

Mješavine PVC-a i CPE-a izložene su utjecaju topline i zraka tijekom proizvodnje i primjene pa je od velike važnosti poznavanje termooksidacijske postojanosti njihovih komponenata. Toplinska postojanost svakog polimera u mješavini može biti znatno promijenjena zbog mogućih signifikantnih interakcija komponenata mješavine i njihovih razgradnih produkata. Prema podatcima iz literature,

\* Rad je dijelom objavljen u Zborniku proširenih sažetaka savjetovanja Polimerni materijali i dodatci polimerima u organizaciji Društva za plastiku i gumu, Zagreb, 17. i 18. studenog 2005.

mješljivost, mehanička i morfološka svojstva mješavina PVC/CPE dobro su istražena, ali o toplinskoj i termooksidacijskoj razgradnji tih mješavina postoji oskudna literatura.<sup>5-7</sup>

## Eksperimentalni dio / Experimental part

Za pripremu polimernih mješavina PVC/CPE upotrijebljeni su komercijalni praškasti polimerizati: PVC (sadržaj klora 56 %, K-vrijednost  $58 \pm 1$ ) proizvođača *BorsodChem*, Mađarska, i CPE (sadržaj klora 42 %) proizvođača *DuPont Dow Elastomers*, Belgija, te stabilizatori: STABILIZATOR I (Ca/Zn oleat u organskom otapalu, omjer Ca/Zn=1,2:1); STABILIZATOR II (Ca/Zn stearat i epoksidirano sojino ulje, emulzija, omjer Ca/Zn=1,6:1) i STABILIZATOR III (Ca/Zn stearat, prah, omjer Ca/Zn=2,1:1).

Mješavine PVC/CPE masenih udjela polimera 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 50/50, 30/70 i 0/100 pripremljene su suhim homogeniziranjem prahova (100 g mješavine) u miješalici i potom homogeniziranjem 8 min na laboratorijskom dvovaljku pri temperaturi od 135 °C. Izvučeni filmovi približne debljine 0,15 mm izravno su prešani 4 min pri temperaturi od 120 °C uz pritisak 6 N mm<sup>-2</sup>. Na isti način pripremljene su stabilizirane mješavine PVC/CPE uz dodatak 2 % svakoga od stabilizatora.

Mješljivost PVC-a i CPE-a istraživana je u diferencijalnom pretražnom kalorimetru (*Perkin-Elmer DSC-4*), u inertnoj atmosferi (protok dušika 30 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>). Ispitak je prvi put zagrijan od 50 °C do 150 °C i bez zadržavanja pri konačnoj temperaturi ohlađen na 50 °C. Nakon toga ponovno je zagrijan do temperature od 150 °C i zabilježena je DSC krivulja iz koje je određeno staklište,  $T_g$  (kao temperatura početka prijelaza), talište,  $T_f$  (temperatura u vršku endoterme), promjena specifičnoga toplinskog kapaciteta u staklištu,  $\Delta C_p$ . Brzine zagrijavanja i hlađenja bile su 10 °C min<sup>-1</sup>. Termooksidacijska razgradnja u DSC-u provedena je u struji sintetskog zraka (protok 30 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) u temperaturnom području 50 – 400 °C uz brzinu zagrijavanja 10 °C min<sup>-1</sup>. Za procjenu termooksidacijske postojanosti određene su karakteristike DSC krivulja: indukcijska tem-

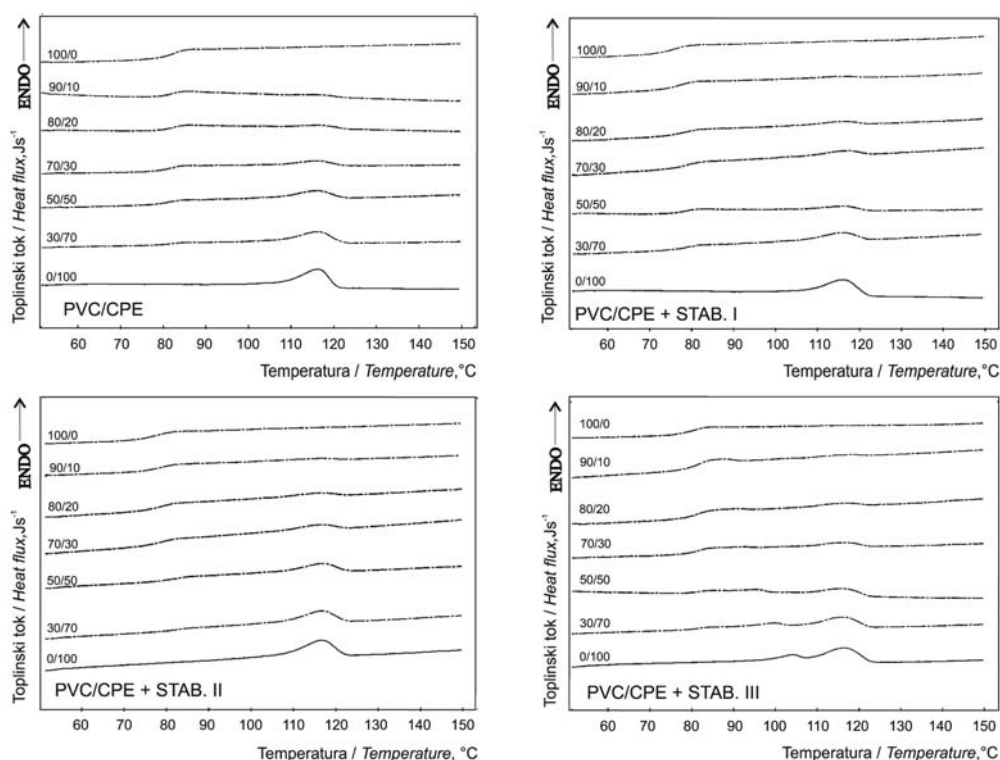
peratura oksidacije,  $IOT$  (temperatura presjecišta tangenti povučene uz baznu liniju i silazni dio egzotermne krivulje), temperatura u vršku oksidacijske egzoterme,  $\theta_o(max)$  i toplina oslobođena oksidacijom  $\Delta H_o$ .

Uzorci mješavina (mase  $2,0 \pm 0,2$  mg) razgrađivani su također i u termovagi (*Perkin-Elmer TGS-2*) u struji sintetskog zraka (30 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>), i to: dinamički pri brzinama zagrijavanja 2,5; 5; 10 i 20 °C min<sup>-1</sup> u temperaturnom području 50 – 650 °C i izotermno pri 240, 250, 260 i 270 °C. Da bi se postigli izotermni uvjeti, ispiti su zagrijavani od 50 °C do zadane temperature brzinom 80 °C min<sup>-1</sup> i zatim zadržani pri toj temperaturi 120 min. Određene su karakteristike dinamičkih i izotermnih TG, odnosno DTG krivulja: temperatura pri kojoj ispitak izgubi 5 % početne mase,  $\theta_{5\%}$ , temperatura pri maksimalnoj brzini dehidrokloriranja,  $\theta_{md}$ , maksimalna brzina dehidrokloriranja,  $R_{md}$ , konverzija pri maksimalnoj brzini dehidrokloriranja,  $\alpha_{md}$  i gubici mase na kraju prvoga i drugoga razgradnog stupnja,  $\Delta m^1$  i  $\Delta m^2$ .

## Rezultati i rasprava / Results and discussion

Mješljivost PVC-a i CPE-a istraživana je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) u inertu, značajke DSC krivulja navedene su u tablici 1. Sve nestabilizirane mješavine pokazuju jedno staklište, koje odgovara staklištu PVC-a (79 °C), i jednu endotermu, koja odgovara talištu kristala CPE-a (116 °C). Budući da nema bitnog pomaka staklišta PVC-a prema nižim temperaturama zbog prisutnosti komponente s nižim staklištem, a niti sniženja tališta kristalne komponente dodatkom amorfnog polimera, može se zaključiti da su mješavine PVC/CPE u području istraživanih sastava nemješljive. Dodatkom stabilizatora snižava se staklište PVC-a za nekoliko stupnjeva, što upućuje na mješljivost polimera i stabilizatora. Pomak tališta CPE-a nije uočeno, stoga se može zaključiti da dodatak stabilizatora ne utječe na mješljivost ovih polimera.

Na DSC krivuljama (slika 1) termooksidacijska razgradnja istraživanih polimera očituje se pojavom egzoterma. Oba polimera pokazuju po jednu oksidacijsku egzotermu, pri čemu je egzoterma CPE-a pomak-



SLIKA 1. Normalizirane DSC krivulje termooksidacijske razgradnje mješavina PVC/CPE  
FIGURE 1. Normalized DSC curves for thermooxidative degradation of PVC/CPE blends

nuta k višim temperaturama. Indukcijska temperatura oksidacije, kao i temperatura u vršku egzoterme, niža je za oko 40°C za PVC nego za CPE (slika 2). Na DSC krivuljama mješavinâ, egzoterme koje odgovaraju termooksidacijskoj razgradnji PVC-a i CPE-a stapaju se u jednu. Karakteristične temperature, IOT i  $T_m$ , ostaju gotovo nepromijenjene za mješavine koje sadržavaju do 30 % CPE-a, a daljnjim povećanjem udjela CPE-a u mješavini obje temperature rastu. Toplina oslobođena oksidacijom PVC-a iznosi 2 970 Jg<sup>-1</sup> i smanjuje se povećanjem udjela CPE-a u mješavini. Konačno, oksidacijom CPE-a oslobodi se 2 050 Jg<sup>-1</sup> (slika 2). Na DSC krivuljama stabiliziranih mješavina (slika 1), osim mješavina sastava 50/50 – 0/100 koje sadržavaju STAB. II, odnosno STAB. III, uočava se također samo jedna široka egzoterma. DSC krivulje izuzetih mješavina pokazuju još jednu malu egzotermu oko 220 °C. Budući da se površina te egzoterme povećava porastom udjela CPE-a u mješavinama, ona je posljedica interakcije Ca/Zn karboksilata s CPE-om. Temperaturne karakteristike DSC krivulja mješavina PVC/CPE bez stabilizatora i sa stabilizatorom uspoređene su na slici 2.

Svi upotrijebljeni Ca/Zn karboksilati snižavaju temperature, IOT i  $\theta_0(max)$ , PVC-a do 10 °C, a CPE-a za 50 do 75 °C. Temperature razgradnje mješavina to su niže što je veći omjer Ca i Zn u karboksilatu. Sniženje IOT izraženije je za mješavine koje sadržavaju više od 30 % CPE-a. Temperatura  $\theta_0(max)$  raste povećanjem udjela CPE-a do

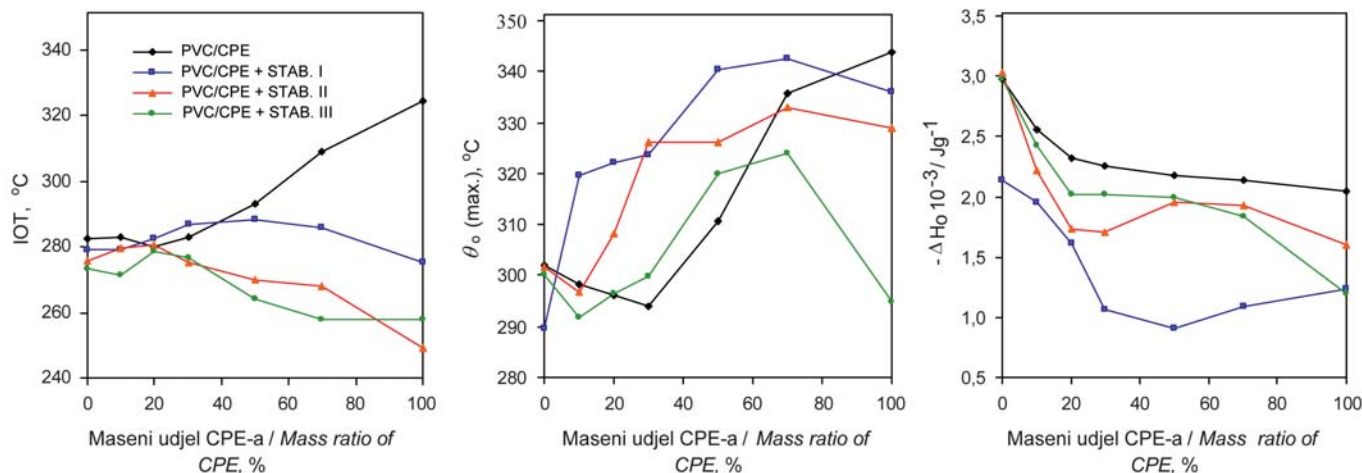
70 % u mješavinama koje sadržavaju Ca/Zn karboksilate, pri čemu je najviša za stabilizator najmanjeg omjera kalcija i cinka. Dodatak stabilizatora II i III ne utječe na toplinu oslobođenu oksidacijom PVC-a, dok je STAB. I smanjuje za 30 %. Istodobno, dodatak stabilizatora I i III smanjuje toplinu oksidacije CPE-a za 40 %, odnosno STAB. II za 20 %. Topline oksidacije mješavina svih sastava sa stabilizatorom niže su od odgovarajućih bez stabilizatora. U tom smislu najdjelotvorniji je stabilizator I.

Rezultat termogravimetrijske razgradnje su TG krivulje (gubitak mase u ovisnosti o temperaturi), odnosno DTG krivulje (brzina promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi). Na slici 3 prikazane su TG krivulje mješavina bez stabilizatora. Iz tih je krivulja vidljivo da se toplinska razgradnja čistih polimera, kao i mješavina PVC/CPE različitog sastava, zbiva kroz dva temeljna razgradna stupnja. U prvome razgradnom stupnju do približno 400 °C osnovni razgradni proces obaju polimera, PVC-a i CPE-a, jest dehidrokloriranje. Međutim, PVC se dehidroklorira znatno brže nego CPE. Oblik DTG krivulja u drugome temeljneme razgradnom stupnju, iznad 400 °C, upućuje na kompleksnost procesa termooksidacijske razgradnje, tj. na zbivanje niza oksidacijskih reakcija na dehidrokloriranom lancu, nakon čega slijedi potpuna razgradnja.<sup>7,8</sup>

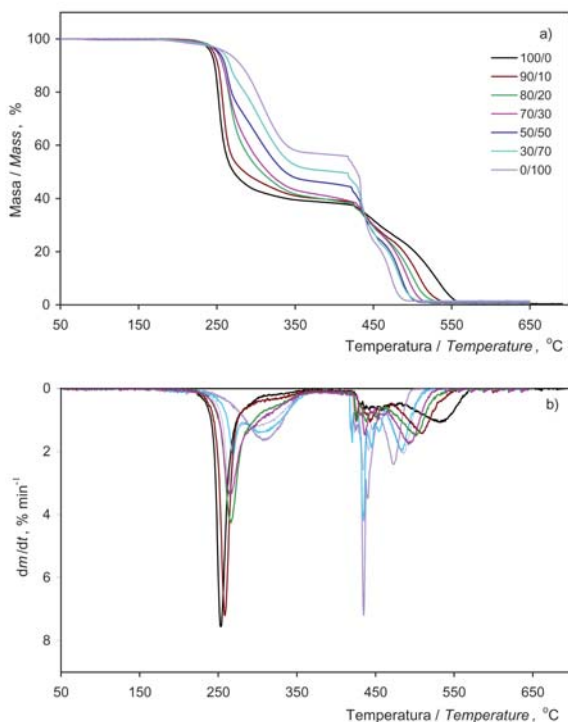
TABLICA 1. Značajke DSC krivulja mješavina PVC/CPE u inertu  
TABLE 1. The characteristics of DSC curves for PVC/CPE blends in inert

Materijal i udio stabilizatora <i>Material and stabilizer ratio</i>	Staklište <i>Glass transition temperature</i> °C	Specifični toplinski kapacitet <i>Specific heat capacity</i> Jg <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>	Talište <i>Melting point</i> °C	Materijal i udio stabilizatora <i>Material and stabilizer ratio</i>	Staklište <i>Glass transition temperature</i> °C	Specifični toplinski kapacitet <i>Specific heat capacity</i> Jg <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>	Talište <i>Melting</i> °C point
PVC/CPE bez stabilizatora				PVC/CPE + STAB. I			
100/0	79	0,267	-	100/0	71	0,264	-
90/10	79	0,250	116	90/10	73	0,240	116
80/20	79	0,227	116	80/20	74	0,211	116
70/30	79	0,188	116	70/30	75	0,185	116
50/50	79	0,115	116	50/50	74	0,138	116
30/70	80	0,048	116	30/70	74	0,017	116
0/100	-7*	-	116	0/100	-7*	-	116
PVC/CPE + STAB. II				PVC/CPE + STAB. III			
100/0	72	0,245	-	100/0	75	0,256	-
90/10	73	0,219	116	90/10	78	0,236	117
80/20	74	0,195	116	80/20	78	0,216	116
70/30	74	0,156	116	70/30	78	0,158	116
50/50	76	0,105	116	50/50	78	0,105	116
30/70	76	0,032	116	30/70	79	0,024	116
0/100	-7*	-	116	0/100	-7*	-	116

\* Staklište izračunano iz jednadžbe  $y(\theta_g/°C) = 0,09 x^2 - 4,64 x + 29,19$ ; ( $x = \% Cl_2$ )



SLIKA 2. Usporedba temperaturnih karakteristika DSC krivulja mješavina PVC/CPE bez stabilizatora i sa stabilizatorom  
 FIGURE 2. Comparison of temperature characteristics of DSC curves for PVC/CPE blends with and without stabilizer



SLIKA 3. Dinamičke TG (a) i DTG (b) krivulje termooksidacijske razgradnje mješavina PVC/CPE bez stabilizatora; brzina zagrijavanja  $2,5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$   
 FIGURE 3. Dynamic TG (a) and DTG (b) curves for thermooxidative degradation of PVC/CPE blends without stabilizer; heating rate  $2,5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

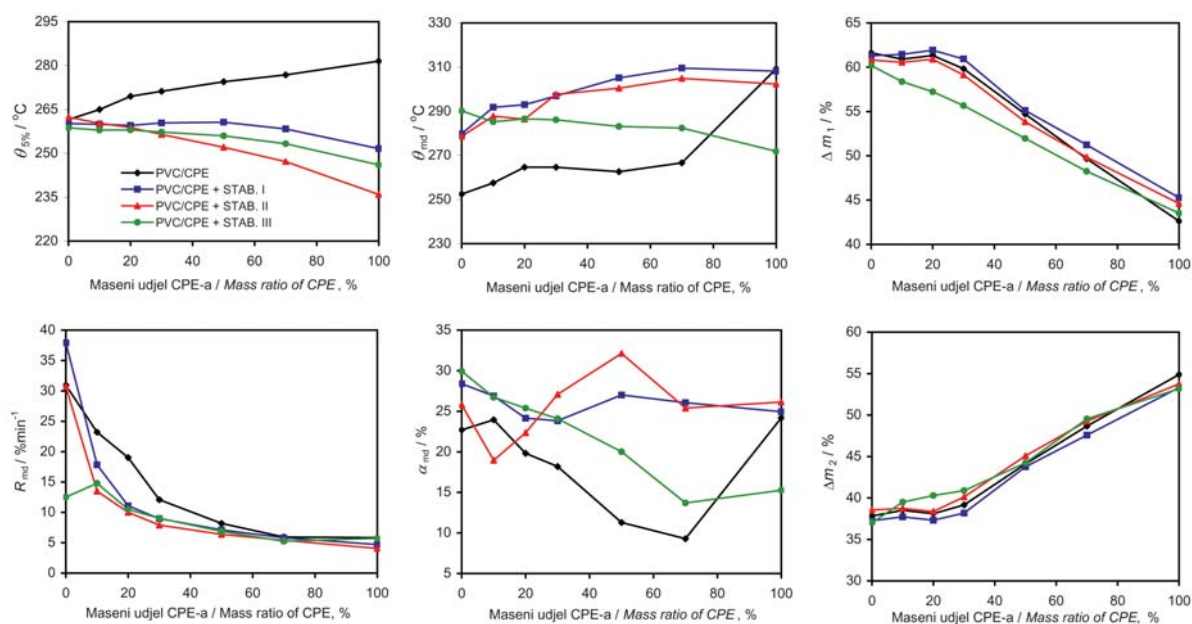
Mješavine PVC/CPE s dodatkom 2 % Ca/Zn karboksilata različitih omjera Ca i Zn također se razgrađuju kroz dva temeljna razgradna stupnja. Budući da je predmet interesa ovoga rada bio istražiti utjecaj polimernog modifikatora i stabilizatora na dehidrokloriranje PVC-a, određene su karakteristike prvoga razgradnog stupnja i prikazane na slici 4. Međutim, na osnovi tih karakteristika nije moguće donijeti jedinstven zaključak o termooksidacijskoj stabilnosti mješavina budući da ista ovisi o primijenjenome kriteriju procjene.

Radi boljeg razumijevanja procesa termooksidacijske razgradnje istraživanih mješavina, provedena je termogravimetrijska analiza i u izotermnim uvjetima. Temperatura izotermne razgradnje,  $240 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

odabrana je stoga što se pri toj temperaturi dehidrokloriranje obaju polimera zbiva prikladnim i mjerljivim brzinama. Dobivene TG krivulje prikazane su na slici 5. Tijekom 120 min zagrijavanja PVC se dehidroklorira gotovo potpuno, a CPE samo djelomično. Porastom masenog udjela CPE-a u svim istraživanim mješavinama povećava se vrijeme postizanja određene konverzije razgradnje, odnosno mješavine s većim udjelom CPE-a razgrađuju se sporije. TG krivulje mješavina koje sadržavaju više od 50 % PVC-a imaju S-oblik, karakterističan za autokatalitičke reakcije, što potvrđuje katalitičko djelovanje izdvojenoga HCl-a. Krivulje ostalih mješavina konveksne su prema ishodištu, iz čega se može zaključiti da HCl izdvojen iz CPE-a nema katalitičko djelovanje na daljnju razgradnju. Premda su istraživani polimeri kemijski slični, mehanizam razgradnje i termooksidacijska postojanost razlikuju im se, što se može objasniti razlikama u mikrostrukтури polimernog lanca.<sup>7,8</sup> Dehidrokloriranje CPE-a je spora, slučajna reakcija eliminacije HCl-a, suprotno od brzoga dehidrokloriranja PVC-a. Izotermne TG krivulje mješavina s dodatkom Ca/Zn karboksilata imaju S-oblik samo za sastave 100/0 i 90/10 uz STAB. I, odnosno STAB. II. TG krivulje ostalih mješavina konveksne su prema ishodištu, što znači da Ca/Zn karboksilati smanjuju katalitički utjecaj HCl-a na reakciju dehidrokloriranja. Porast udjela kalcijeva karboksilata u stabilizatoru također smanjuje katalitički utjecaj izdvojenoga HCl-a i/ili  $\text{ZnCl}_2$ .

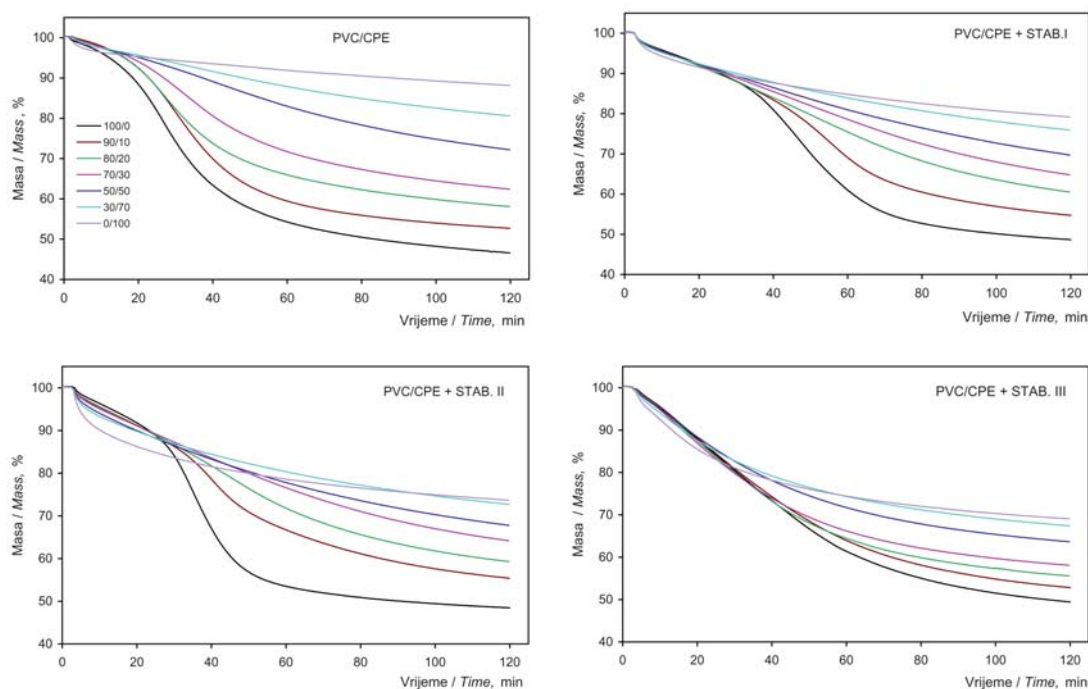
Na slici 6 uspoređene su TG krivulje PVC-a, CPE-a bez stabilizatora i sa stabilizatorom. Vidljivo je da Ca/Zn karboksilati usporavaju razgradnju PVC-a, a s druge strane ubrzavaju razgradnju CPE-a, i razgradnja je brža što je veći udio Ca u stabilizatoru.

Mješavine PVC/CPE također su istraživane metodom izotermne razgradnje u peći, uobičajene u industrijskoj praksi (slika 7). Uzorci folija izrezani su u trake, stavljeni u peć pri  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  i svakih 15 min izdvojen je uzorak veličine 2 cm. Obojenost uzoraka je pokazatelj razgradnje. Dobiveni rezultati u skladu su s rezultatima izotermne termogravimetrijske analize. Vidljivo je da se PVC razgrađuje najbrže i da se povećanjem udjela CPE-a u mješavini smanjuje obojenost uzorka. Dodatkom stabilizatora pojavljuje se induksijski period, nakon kojega slijedi nagla razgradnja. To je karakteristika djelovanja Zn karboksilata, kod kojega Zn klorid, koji nastaje reakcijom PVC-a i stabilizatora, uzrokuje naglu razgradnju. Povećanjem omjera Ca i Zn u stabilizatoru produljuje se induksijski period, ali se ne sprječava obojenost uzorka. Karboksilati dodani CPE-u djeluju tako da STAB. I i STAB. II povećavaju obojenost uzorka. Obojenost mješavina ovisi o njihovoj sastavu i omjeru Ca i Zn u karboksilatu.



SLIKA 4. Usporedba značajki TG krivulja mješavina PVC/CPE bez stabilizatora i sa stabilizatorom

FIGURE 4. Comparison of TG curves characteristics for PVC/CPE blends with and without stabilizer



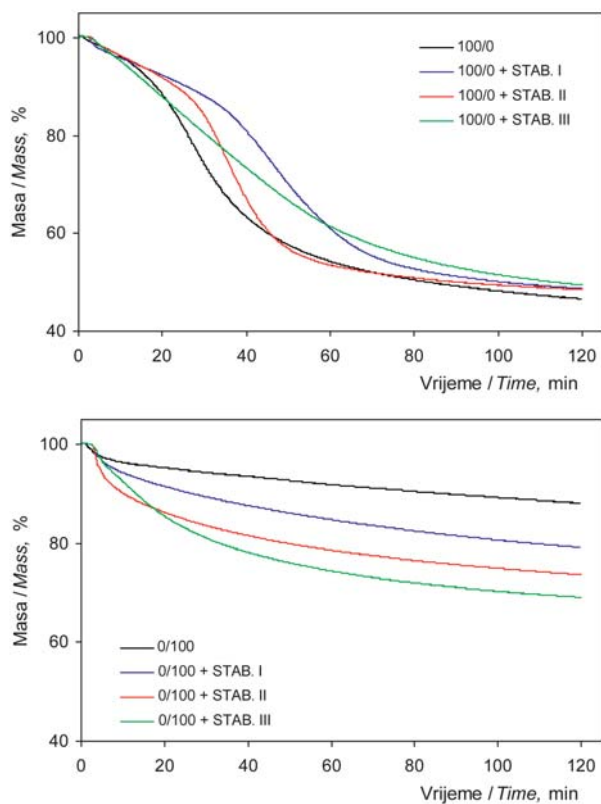
SLIKA 5. TG krivulje izotermne termooksidacijske razgradnje mješavina PVC/CPE bez stabilizatora i sa stabilizatorom

FIGURE 5. Isothermal TG curves for thermooxidative degradation of PVC/CPE blends with and without stabilizer

Toplinska, odnosno termooksidacijska stabilnost pojedinog polimera u mješavini ovisi o mogućim interakcijama komponenta polimerne mješavine i/ili njihovih razgradnih produkata. Postojanje interakcija PVC-a i CPE-a potvrđeno je usporedbom eksperimentalnih TG krivulja s krivuljama izračunanim na osnovi pravila aditivnosti.<sup>9</sup> Na slici 8, na primjeru mješavine sastava 50/50, prikazane su eksperimentalne TG krivulje čistih polimera, PVC-a i CPE-a, te krivulja mješavine sastava 50/50 koja je uspoređena s izračunanom TG krivuljom. Vidljivo je da se u određenom vremenu razgradnje mješavine 50/50 dostigne manji gubitak mase nego što bi se očekivalo na osnovi pravila aditivnosti. Iz toga se može zaključiti da, usprkos nemješljivosti PVC-a i CPE-a, postoje interakcije tih dvaju polimera i

njihovih razgradnih produkata u mješavinama PVC/CPE te da CPE ima stabilizirajuće djelovanje na PVC.

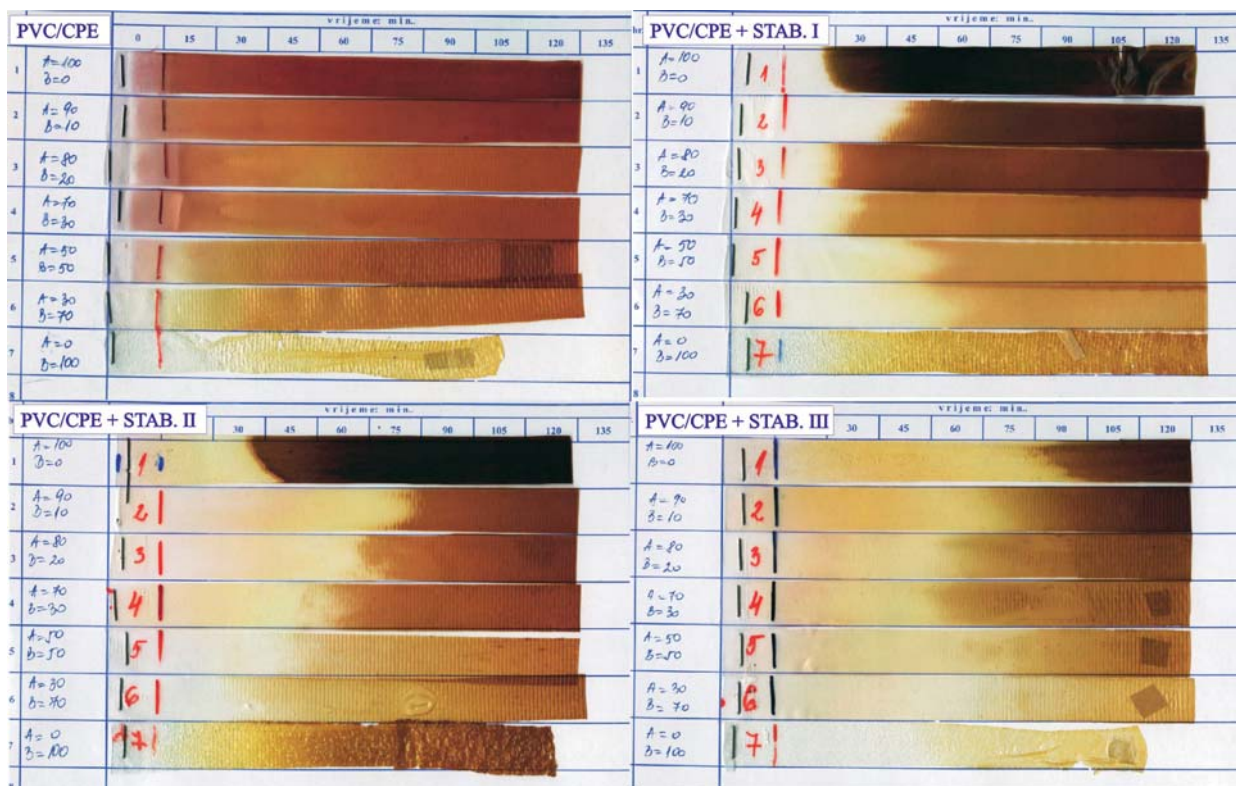
Na isti način uspoređene su TG krivulje svih ostalih mješavina. Vrijednost interakcija izražena je omjerom  $\Delta\alpha_{\text{eksp.}} = (\alpha_{\text{eksp.}} - \alpha_{\text{rač.}}) / \alpha_{\text{rač.}}$ , gdje su  $\alpha_{\text{eksp.}}$  i  $\alpha_{\text{rač.}}$  eksperimentalni i izračunani stupnjevi konverzije. Vrijednost  $\Delta\alpha < 0$  upućuje na povećanu termooksidacijsku postojanost uzorka u odnosu na očekivanu prema pravilu aditivnosti. Slika 9 pokazuje da dodatak Ca/Zn karboksilata utječe na interakcije komponenta mješavina i njihovih razgradnih produkata. Pritom su interakcije najizraženije uz dodatak STAB. II.



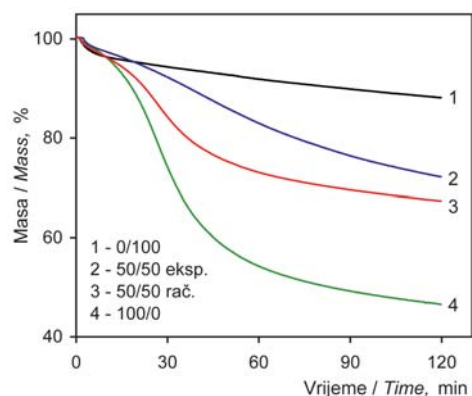
SLIKA 6. Usporedba TG krivulja izotermne termooksidacijske razgradnje PVC-a i CPE-a bez stabilizatora i sa stabilizatorom

### Zaključak / Conclusion

Istraživane mješavine PVC-a s različitim udjelima polimernog modifikatora CPE-a (sadržaja klora 42 %) su heterogene. Toplinski stabilizatori, Ca/Zn karboksilati, mješljivi su s PVC-om, ali ne pospešuju mješljivost istraživanih polimera. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom u struji zraka nađeno je da je CPE termooksidacijski postojaniji od PVC-a. Dinamička termogravimetrijska razgradnja mješavina PVC/CPE zbiva se u temperaturnom području od 50 do 650 °C kroz dva temeljna razgradna stupnja. U prvome temeljnome razgradnom stupnju (do 400 °C) osnovna reakcija kompleksnoga razgradnog procesa obaju polimera je dehidrokloriranje, ali sa znatno različitim brzinama. Na osnovi karakteristika TG krivulja nije moguće donijeti jedinstven zaključak o termooksidacijskoj postojanosti mješavina PVC/CPE, budući da ista ovisi o primijenjenome kriteriju procjene. Izotermnom termogravimetrijskom analizom pri 240 °C utvrđeno je da je dehidrokloriranje PVC-a brza, autokatalitička reakcija, dok je dehidrokloriranje CPE-a sporija reakcija statističkog uklanjanja HCl-a iz polimernog lanca. Usprkos kemijskoj sličnosti dvaju polimera, CPE je termooksidacijski postojaniji od PVC-a, što se može pripisati različitostima u mikrostrukтури polimernih lanaca. Premda su istraživane mješavine heterogene, interakcije dvaju polimera i/ili njihovih razgradnih produkata postoje i upućuju na stabilizirajuće djelovanje CPE-a na dehidrokloriranje PVC-a. Primijenjenim metodama toplinske analize potvrđeno je da Ca/Zn karboksilati, dodani mješavinama PVC/CPE kao toplinski stabilizatori PVC-a, utječu i na termooksidacijsku razgradnju polimernog modifikatora CPE-a, ali na bitno drukčiji način. Omjer Ca/Zn u karboksilatima (1,2:1; 1,6:1; 2,1:1) različito utječe na razgradnju istraživanih polimera.



SLIKA 7. Utjecaj sastava mješavine i vrste Ca/Zn karboksilata na obojenost mješavina PVC/CPE  
 FIGURE 7. Effect of blend composition and type of Ca/Zn carboxylates on coloration of PVC/CPE blends

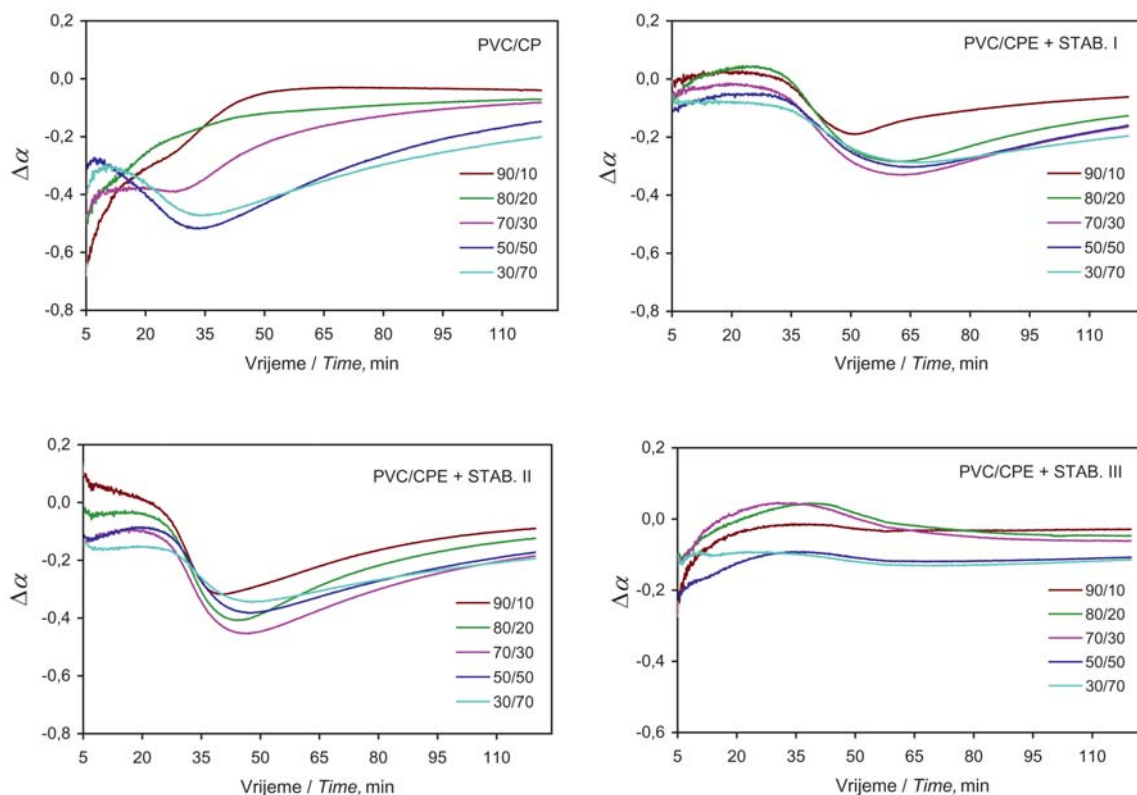


SLIKA 8. Eksperimentalne izotermne TG krivulje termooksidacijske razgradnje mješavina PVC/CPE 100/0, 0/100, 50/50 i izračunana TG krivulja mješavine 50/50

FIGURE 8. Experimental isothermal TG curves for thermooxidative degradation of PVC/CPE blends 100/0, 0/100, 50/50 and calculated TG curve of blend 50/50

## LITERATURA / REFERENCES

1. Varma, A. J., Deshpade, S. V. and Kondapalli, P.: *A Comparative Study of Thermal Behaviour of PVC, a Series of Synthesized Chlorinated Polyethylene and HDPE*, Polym. Degrad. Stabil., 63(1999), 1-3.
2. Deanin, R. D., Chuang, W. L.: *ABS and CPE modifiers in rigid PVC*, J. Vinyl. Technol., 9(1987), 60-65.
3. Gould, R. W., Henman, T. J., Billingham, N. C.: *Practical aspects of polymer stabilization*, British Polym. J., 16(1984), 284-290.
4. Thomas, N. L.: *Calcium/zinc stabilisers for PVC pressure pipe*, Plastic, Rubber and Composites Processing Applications, 5(1993), 263-271.
5. Ueda, H., Karasz, F. E.: *Miscibility in Blends of Chlorinated Polyethylene and Chlorinated Poly(vinyl chloride)*, Polym. J., 12(1992), 1363-1369.
6. Chen, Ch. et al.: *Studies of Rigid Poly(vinyl chloride) Compound. I. Morphological Characteristics of Poly(vinyl chloride)/ Chlorinated Polyethylene Blends*, J. Appl. Polym. Sci., 58(1995), 1087-1092.
7. Stoeva, S., Kartalov, P., Jankova, K.: *Combined Relaxation Study of Poly(vinyl chloride) Blends with Chlorinated Poly(ethylene), Hydroxyl-terminated Poly(butadiene), Ethylene-diene Terpolymer*, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 36(1998), 1595-1561.
8. Stoeva, St., Gjurova, K., Zagorcheva, M.: *Thermal analysis study on the degradation of the solid-state chlorinated poly(ethylene)*, Polym. Degrad. Stab., 67(2000), 117-128.
9. Klarić, I., Stipanelov Vrandečić, N., Roje, U.: *Effect of poly(vinyl chloride)/chlorinated polyethylene blend composition on thermal stability*, J. Appl. Polym. Sci., 78(2000), 166-172.



SLIKA 9. Ovisnost  $\Delta\alpha$  o vremenu razgradnje za mješavine PVC/CPE bez stabilizatora i sa stabilizatorom

FIGURE 9. Dependence of the interaction  $\Delta\alpha$  on the degradation time for PVC/CPE blends with and without stabilizer

## DOPISIVANJE / CORRESPONDENCE

Doc. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić  
Sveučilište u Splitu  
Kemijsko-tehnološki fakultet  
Zavod za organsku kemijsku tehnologiju  
Teslina 10/V  
HR-21 000 Split, Croatia / Hrvatska  
Tel.: +385-21-329-459; faks: +385-1-329-461  
E-mail: nstip@ktf-split.hr