

Kinetika izotermne kristalizacije za TPU/PP mješavine

E. Govorčin Bajsić^{a*} i B. Ormuž Pavić^b

^a Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb

^b Ministarstvo zaštite okoliša i prirode, Radnička cesta 80, 10 000 Zagreb

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



Sažetak

U ovom radu istražena je kinetika izotermne kristalizacije i kristalna struktura mješavina termoplastičnog poliuretana i polipropilena (TPU/PP) te termoplastičnog poliuretana i polipropilena uz dodatak talka (TPU/PP/T) različitog sastava (80/20, 50/50 i 20/80) diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Kristalizacija je proučavana u području temperatura od 116 °C do 132 °C. Ustanovljeno je da je kristalizacija brža za mješavine TPU/PP/T. Kinetika izotermne kristalizacije opisana je pomoću Avramijeve jednadžbe. Utjecaj različite izotermne temperature proučavan je usporedbom vrijednosti kinetičkih parametara kao što su Avramijev eksponent, n , kinetička konstanta brzine kristalizacije, k , i polovično vrijeme kristalizacije, $t_{1/2}$. Dobiveno je da se Avramijev eksponent kreće u rasponu od 1,18 do 2,31. Ti rezultati ukazuju na dvodimenzijanski rast kristalnih jedinica. Kinetika izotermne kristalizacije pokazala je da se dodatkom talka povećava kristalište i raste konstanta brzine kristalizacije, k , mješavina TPU/PP. Za dane temperature kristalizacije, polovično vrijeme kristalizacije, $t_{1/2}$, mješavina TPU/PP/T niže je od pripadajućih vrijednosti kod mješavina TPU/PP.

Gljučne riječi

Polipropilen, termoplastični poliuretan, diferencijalna pretražna kalorimetrija, izotermna kristalizacija, kinetika kristalizacije

1. Uvod

Analizom kristalizacije u izotermnim uvjetima moguće je dobiti parametre koji nam govore o mehanizmu rasta sferolita, dok nam analiza kristalizacije u neizotermnim uvjetima daje uvid u ponašanje polimera, polimernih mješavina, odnosno polimernih sustava u tehnološkom procesu. Za određivanje kinetike kristalizacije u neizotermnim uvjetima primjenjuje se modificirana Avramijeva jednadžba; Jeziornyjeva jednadžba,¹ Ozawijev model² i metoda koju su razvili Mo i sur.³

Avramijeva jednadžba (jedin. 1) ima široku primjenu u opisanju kinetike izotermne kristalizacije polimera

$$1 - X_t = \exp(-kt^n), \quad (1)$$

gdje je X_t relativna kristalnost, k je konstanta brzine rasta kristala, a n je Avramijev eksponent. Vrijednost Avramijevog eksponenta, n , ovisi o mehanizmu nukleacije i dimenzijama rasta, a parametar k je funkcija nukleacije i brzine rasta kristala. Relativna kristalnost X_t kao funkcija vremena kristalizacije definirana je jednin. (2):

$$X_t = \frac{\int_0^t (dH/dt) dt}{\int_0^{\infty} (dH/dt) dt} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{\infty}}, \quad (2)$$

gdje je dH/dt brzina promjene topline, a t_0 i t_{∞} su vremena pri kojima kristalizacija započinje, odnosno završava.

ΔH_t je toplina potrebna za kristalizaciju u vremenu t , a ΔH_{∞} je ukupna toplina potrebna za proces kristalizacije. Proces kristalizacije sastoji se od dva stupnja: primarnog i sekundarnog i ovisi o temperaturi. Ako pretpostavimo da relativni stupanj kristalnosti raste s rastućim vremenom kristalizacije, tada se Avramijeva jednadžba može primjenjivati za analizu izotermne kristalizacije iz taljevine. Prevođenjem Avramijeve jednadžbe u logaritamski oblik dobiva se jednin. 3:

$$\log[-\ln(1 - X_t)] = n \log t + \log k \quad (3)$$

i crtanjem ovisnosti $\log[-\ln(1 - X_t)]$ o $\log t$ dobivamo linearnu ovisnost iz čijeg nagiba možemo izračunati Avramijev eksponent n i konstantu brzine rasta k iz odsjeka na ordinati. Polovično vrijeme kristalizacije $t_{1/2}$ definira se kao vrijeme u kojem je stupanj relativne kristalnosti X_t dosegnuo 50 %, primjenjuje se kao mjera brzine kristalizacije. Vrijednost $t_{1/2}$ određuje se iz Avramijevih koeficijenata n i k prema sljedećem izrazu (jedin. 4):

$$t_{1/2} = (\ln 2 / k)^{1/n} \quad (4)$$

2. Eksperimentalni dio

2.1 Materijali

Polimerne mješavine kao i čiste komponente pripravljene su u dvopužnom ekstruderu (Rondol 21 mm LAB TWIN). Prije dodavanja u ekstruder sve komponente su prethodno pomiješane i homogenizirane. Temperaturni profil ekstrudera bio je: 170/180/180/200/200/200 °C uz brzinu okretanja pužnih vijaka od 60 o min⁻¹ do 80 o min⁻¹. Prešanjem

* Autor za dopisivanje: prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić
e-pošta: egovor@fkit.hr

granulata polimernih mješavina i čistih komponenata dobivenih ekstruzijom, prema ISO 527-2 pripravljena su ispitna tijela injekcijskim prešanjem na injekcijskoj preši High Force 5, Rondol, pri temperaturi od 180 °C. Dimenzije pripremljenih ispitnih tijela bile su približno 74 × 5 × 3 mm.

2.2 Karakterizacija

2.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Toplinska svojstva čistih komponenata i polimernih mješavina istražena su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) na uređaju Mettler Toledo DSC 823e. Ispitivanja su provedena u dva ciklusa zagrijavanja – hlađenja u temperaturnom području od –100 °C do 190 °C pri brzini 10 °C min⁻¹. DSC mjerenja provedena su prema metodi: čiste komponente i TPU/PP bez i s dodatkom punila zagrijane su od 25 °C do 190 °C brzinom zagrijavanja od 10 °C min⁻¹, uzorci su držani na temperaturi od 190 °C u trajanju od 10 min, kako bi se poništila toplinska povijest pripreme uzorka,⁴ nakon tog ciklusa proveden je ciklus hlađenja od 190 °C do 25 °C s tekućim dušikom kao rashladnim medijem. Masa uzoraka iznosila je 11 – 13 mg. Mjerenja su provedena u struji dušika uz protok od 40 ml min⁻¹.

Iz termograma dobivenih u drugom ciklusu iz krivulja zagrijavanje/hlađenje određene su vrijednosti tališta (T_m), kristališta (T_c), entalpije taljenja (ΔH_m), entalpije kristalizacije (ΔH_c) i postotak kristalnosti (χ_c) preko izraza (jedn. 5):

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m^0}{\Delta H_m^{100}} \cdot 100, \quad (5)$$

gdje je ΔH_m^0 toplina taljenja dobivena mjerenjem DSC, a ΔH_m^{100} toplina taljenja 100 % kristalnog izotaktnog PP-a, koja iznosi 165 J g⁻¹.⁵ Za određivanje kinetike kristalizacije u izotermnim uvjetima primijenjena je metoda kako slijedi:

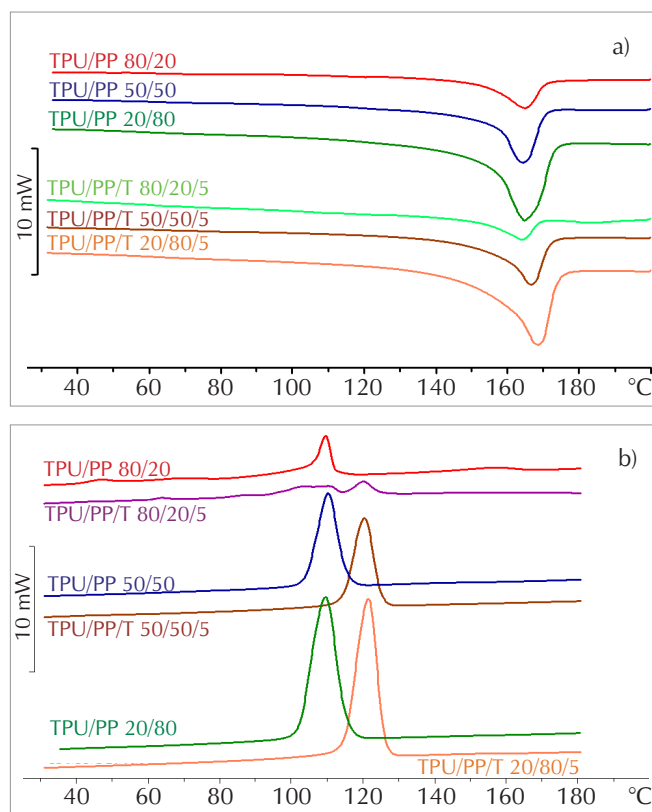
- zagrijavanje uzorka od 25 do 200 °C brzinom zagrijavanja od 10 °C min⁻¹
- izotermna stabilizacija uzorka na 200 °C u vremenu od 10 min
- brzo hlađenje od 200 °C brzinom hlađenja od 100 °C min⁻¹ do temperature izotermne kristalizacije (T_{ci} od 116 do 132 °C)
- izotermna kristalizacija u vremenu od 30 min
- hlađenje od T_{ci} do 25 °C brzinom od 10 °C min⁻¹
- zagrijavanje do 200 °C brzinom od 10 °C min⁻¹
- hlađenje od 200 do 25 °C brzinom od 10 °C min⁻¹

3. Rezultati i rasprava

3.1. Rezultati DSC mjerenja dobiveni prije izotermne kristalizacije

Prije mjerenja kinetike izotermne kristalizacije provedena su mjerenja DSC grijanja/hlađenja na osnovi kojih je odre-

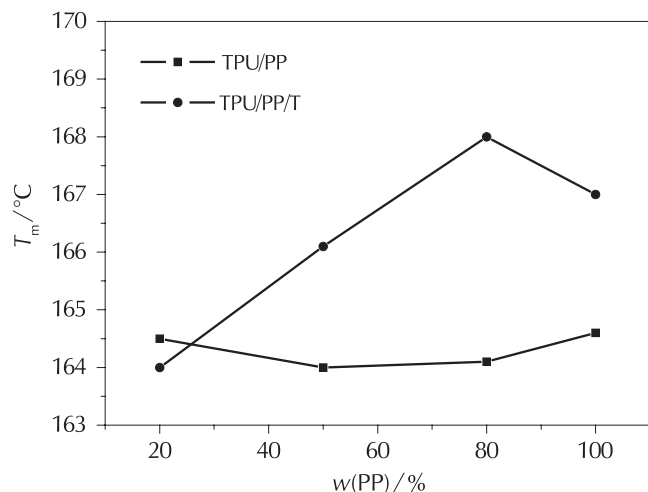
đeno talište, T_m , kristalište T_c i entalpije taljenja, ΔH_m i hlađenja ΔH_c kako bi se dobile vrijednosti navedenih toplinskih svojstava prije izotermne kristalizacije s ciljem njihove usporedbe s vrijednostima nakon izotermne kristalizacije. Na slici 1 prikazani su endotermi taljenja (slika 1a) i egzotermi kristalizacije (slika 1b) za sve mješavine TPU/PP i TPU/PP/T dobivene pri brzini zagrijavanja od 10 °C min⁻¹, vrijednosti dobivene iz krivulja unesene su u tablicu 2. Pojava jednog endotermnog pika taljenja i jednog egzotermnog pika kristalizacije za sve mješavine TPU/PP bez dodatka i s dodatkom talka ukazuju istodobnu kristalizaciju TPU-a i PP-a. Talište kristalastih polimera ovisno je o veličini i središnosti kristala. Dodatak amorfno TPU-a u PP onemogućava rast kristala PP-a, odnosno dovodi do stvaranja malih nesavršenih kristala PP-a. Vrijednosti tališta u svim mješavinama bez talka dobivene su na istoj temperaturi od ~164 °C. Tališta mješavina TPU/PP u koje je dodan talk pomiču se na neznatno višu temperaturu u odnosu na čisti PP i mješavine istog udjela TPU-a i PP-a bez dodatka talka što može ukazivati na stvaranje većih kristala. Endotermi taljenja sužavaju se i povećavaju im se intenzivnost povećanjem udjela PP-a i dodatkom talka. Na slici 1b prikazani su egzotermi kristalizacije iz kojih su očitane vrijednosti kristališta. Dodatkom talka maksimum kristalizacije pomiče se na znatno višu temperaturu. Takvo ponašanje može se dovesti u vezu s nukleacijskim djelovanjem talka, što dovodi do prestrukturiranja u kristalnoj strukturi.



Slika 1 – a) Endotermi taljenja i b) egzotermi kristalizacije mješavina TPU/PP uz različit udjel PP-a

Fig. 1 – a) Melting endotherms, and b) crystallization exotherms of TPU/PP blends at different PP ratios

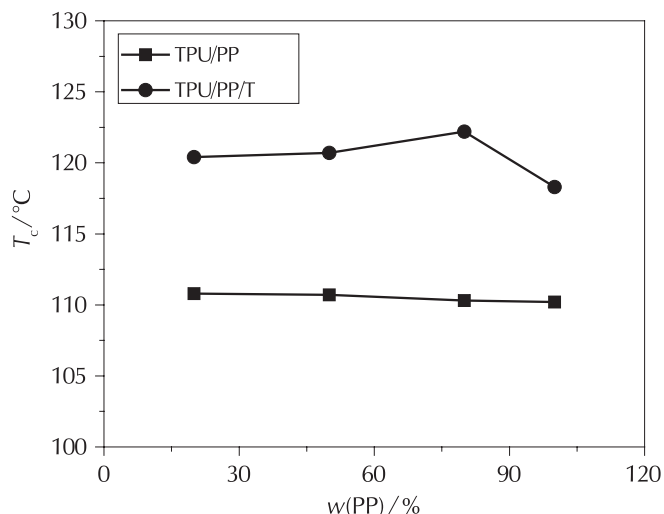
Na slici 2 prikazan je odnos između tališta mješavina TPU/PP bez dodatka i s dodatkom talka i udjela PP-a. Povećanjem udjela PP-a vrijednosti T_m ostaju gotovo na istim temperaturama, dok se dodatkom talka tališta pomiču prema višim temperaturama, što ukazuje na stvaranje savršenije kristalne strukture PP-a.



Slika 2 – Ovisnost temperature taljenja o udjelu polipropilena u mješavinama TPU/PP i TPU/PP/T

Fig. 2 – Dependence of melting temperature on PP fraction in TPU/PP and TPU/PP/T blends

Odnos između kristališta, T_c i udjela PP-a prikazan je na slici 3. Iz grafičkog prikaza vidi se da vrijednosti T_c rastu u mješavinama bez dodatka talka kod manjih udjela PP-a. Dodatkom talka (mješavine TPU/PP/T) vrijednosti T_c se povisuju porastom udjela PP-a u mješavinama, što može biti posljedica interakcija na međupovršini između talka i PP-a. Uslijed interakcija dolazi do brže kristalizacije pri procesu hlađenja.⁶



Slika 3 – Ovisnost temperature kristalizacije o udjelu polipropilena u mješavinama TPU/PP i TPU/PP/T

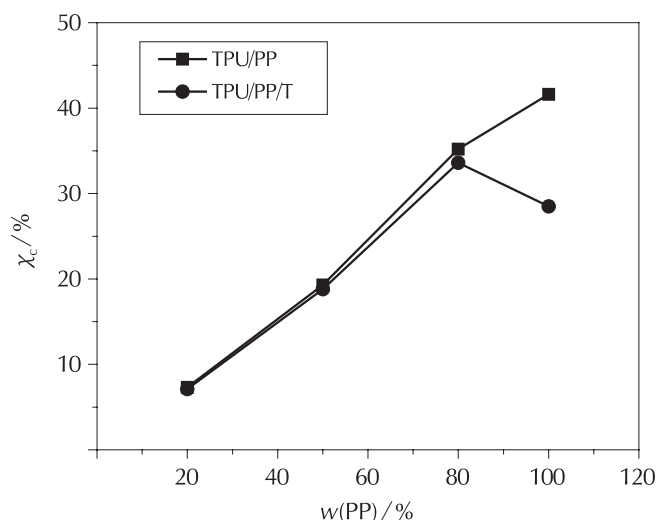
Fig. 3 – Dependence of crystallization temperature on PP fraction in TPU/PP and TPU/PP/T blends

Krivulje ovisnosti postotka kristalnosti o udjelu PP-a za mješavine TPU/PP bez dodatka i s dodatkom talka prikazane su na slici 4. Vidljivo je da postotak kristalnosti raste s povećanjem udjela PP-a u svim istraženim mješavinama TPU/PP i TPU/PP/T. Također je vidljivo da se krivulja $\chi_c/w(PP)$ za mješavine TPU/PP/T nalazi ispod krivulje mješavina TPU/PP, odnosno da se neznatno smanjuje kristalnost PP-a. To ponašanje može se objasniti time da kod procesa taljenja segmenti amorfnе faze dinamičkim tečenjem prelaze u kristalnu fazu PP-a i narušavaju strukturu kristalne faze, što može imati posljedicu smanjenja kristalnosti.⁷ Posljedica smanjenja kristalnosti može biti i stvaranje aglomerata.

Tablica 1 – Prikaz rezultata dobivenih mjerenjem DSC

Table 1 – Results obtained by DSC measurements

Uzorak Sample	$T_{m,onset}/^{\circ}C$	$T_m/^{\circ}C$	$\Delta H_m/Jg^{-1}$	$T_{c,onset}/^{\circ}C$	$T_c/^{\circ}C$	$\Delta H_c/Jg^{-1}$	$\chi_c/\%$
PP	143,5	164,6	69,37	117,1	110,2	68,79	41,6
PP/T 100/5	148,1	167,0	40,86	112,3	118,3	47,09	28,5
TPU/PP 80/20	144,1	164,5	19,34	112,7	110,8	12,01	7,3
TPU/PP 50/50	146,9	164,0	33,76	115,8	110,7	31,80	19,3
TPU/PP 20/80	148,9	164,1	59,27	116,3	110,3	58,15	35,2
TPU/PP/T 80/20/5	147,4	164,0	12,51	125,3	120,4	11,73	7,1
TPU/PP/T 50/50/5	145,5	166,1	33,14	125,4	120,7	30,94	18,8
TPU/PP/T 20/80/5	142,6	168,0	58,47	126,3	122,2	55,45	33,6

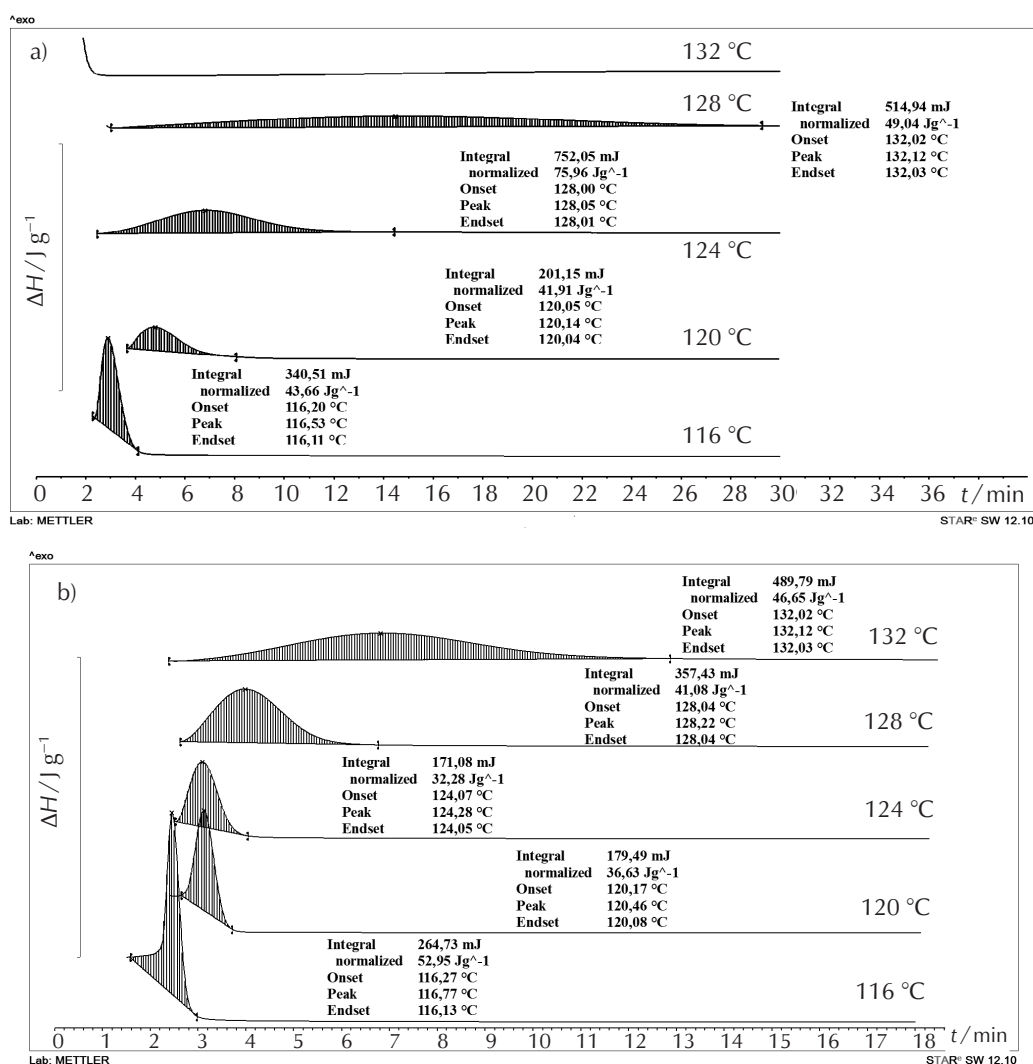


Slika 4 – Grafički prikaz ovisnost stupnja kristalnosti o udjelu polipropilena u mješavinama TPU/PP i TPU/PP/T

Fig. 4 – Plots of crystallinity degree vs. PP fraction in TPU/PP i TPU/PP/T blends

3.2. Rezultati mjerenja DSC dobiveni nakon izotermne kristalizacije

U nastavku rada istražen je utjecaj temperature kristalizacije u mješavinama TPU/PP na kinetiku kristalizacije u izotermnim uvjetima. Analiza kinetike izotermne kristalizacije PP-a, PP/talk i mješavina TPU/PP bez dodatka i s dodatkom talka ($w(\text{talk}) = 5\%$) provedena je mjerenjem DSC. Odabrano je pet temperatura izotermne kristalizacije (T_{ci}): 116 °C, 120 °C, 124 °C, 128 °C i 132 °C pri kojima je uzorak termostatiran 30 min. Analiza eksperimentalnih podataka provedena je primjenom Avramijeva modela. Izotermni termogrami dobiveni hlađenjem rastaljenog PP-a, PP/talk i mješavina TPU/PP bez dodatka i s dodatkom talka na različite temperature prikazani su na slikama 5 – 8, iz kojih je vidljiv utjecaj različitih temperatura na stupanj kristalnosti. Iz krivulja čistog PP-a (slika 5a) vidljivo je da temperatura ima velik utjecaj na kinetiku kristalizacije. Slično ponašanje dobiveno je za PP u koji je dodan talk (slika 5b). Povišenjem temperature kristalizacije dolazi do pomaka egzoterma kristalizacije na dulje vrijeme kristalizacije, njihova proširenja i smanjenja intenzivnosti. To podra-



Slika 5 – Termogrami DSC za a) čisti PP i b) PP/talc 100/5 pri različitim temperaturama kristalizacije

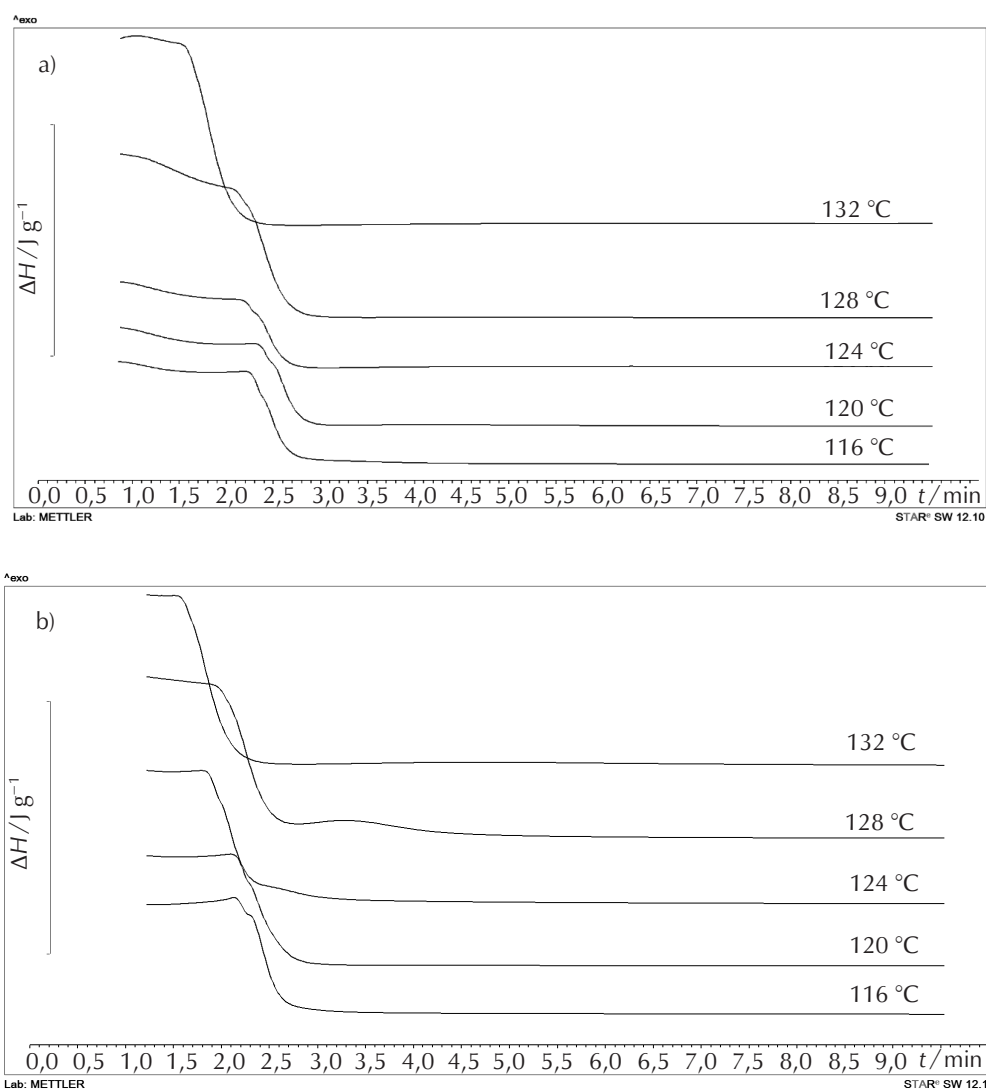
Fig. 5 – DSC thermograms of a) neat PP, and b) PP/talc 100/5 at different temperatures of crystallization

zumijeva da je ukupno vrijeme kristalizacije produljeno i da dolazi do pada stupnja kristalnosti povišenjem T_{ci} .

Na slikama 6 – 8 prikazani su termogrami DSC za mješavine TPU/PP bez dodatka i s dodatkom talka pri različitim temperaturama kristalizacije. Vidljivo je da povećanjem udjela PP-a raste stupanj kristalnosti PP-a, koji se dalje povećava dodatkom talka. Ukupna kristalizacija, kako je vidljivo iz egzotermnog pika kristalizacije na svim temperaturama izotermne kristalizacije, T_{ci} , završava u kraćem vremenu kod većeg udjela PP-a i dodatkom talka. Mješavine u koje je dodan talk brže kristaliziraju u odnosu na mješavine bez dodatka talka, kao i mješavine u koje je dodan veći udio polipropilena. Povećanjem temperature kristalizacije pik kristalnosti pomiče se prema duljim vremenima kristalizacije i postaje širi (manja intenzivnost pika). Dobiveni

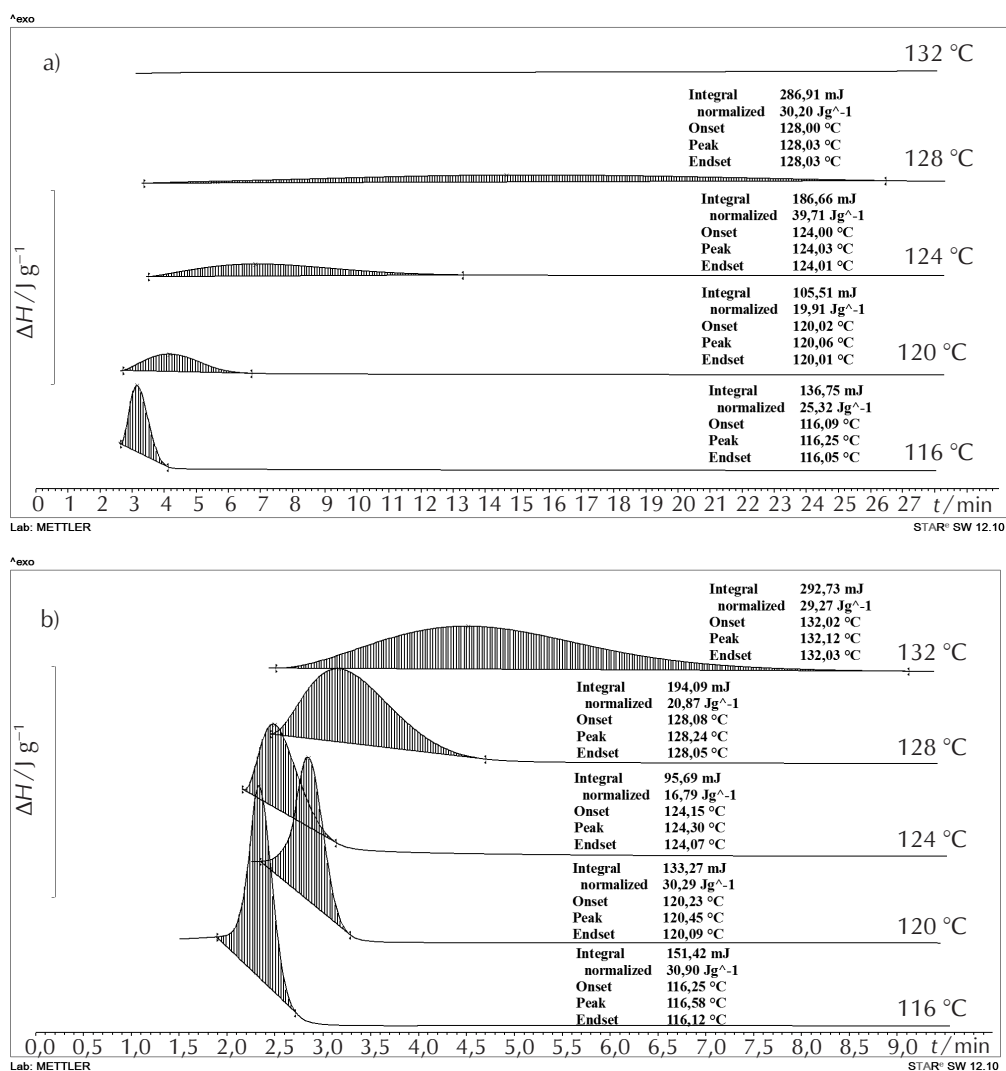
rezultati ukazuju na smanjenje ukupnog vremena kristalizacije povećanjem temperature izotermne kristalizacije T_{ci} .

Proučavanje ukupne kinetike izotermne kristalizacije kristalastih polimera temelji se na pretpostavci da je razvoj kristala linearno ovisan o oslobođenoj toplini u procesu kristalizacije.^{8,9} Kako bi se odredila relativna kristalnost X_t u funkciji vremena prema jedn. 1 iz eksperimentalno dobivenih krivulja, provedena je postupna integracija dijelova krivulje izotermne kristalizacije u funkciji vremena (jedn. 2). Promjena relativne kristalnosti izračunate prema jedn. 3 u funkciji vremena izotermne kristalizacije za sve istražene uzorke prikazana je na slikama 9 – 11, osim za mješavine TPU/PP 80/20 i TPU/PP/talk 80/20/5 (slike 6a i 6b), kao i za mješavine TPU/PP 50/50 i 20/80 bez dodatka talka. Pri temperaturi izotermne kristalizacije od 132 °C



Slika 6 – Termogrami DSC za a) TPU/PP 80/20 i b) TPU/PP/talc 80/20/5 pri različitim temperaturama kristalizacije

Fig. 6 – DSC thermograms of a) TPU/PP 80/20, and b) TPU/PP/talc 80/20/5 at different temperatures of crystallization



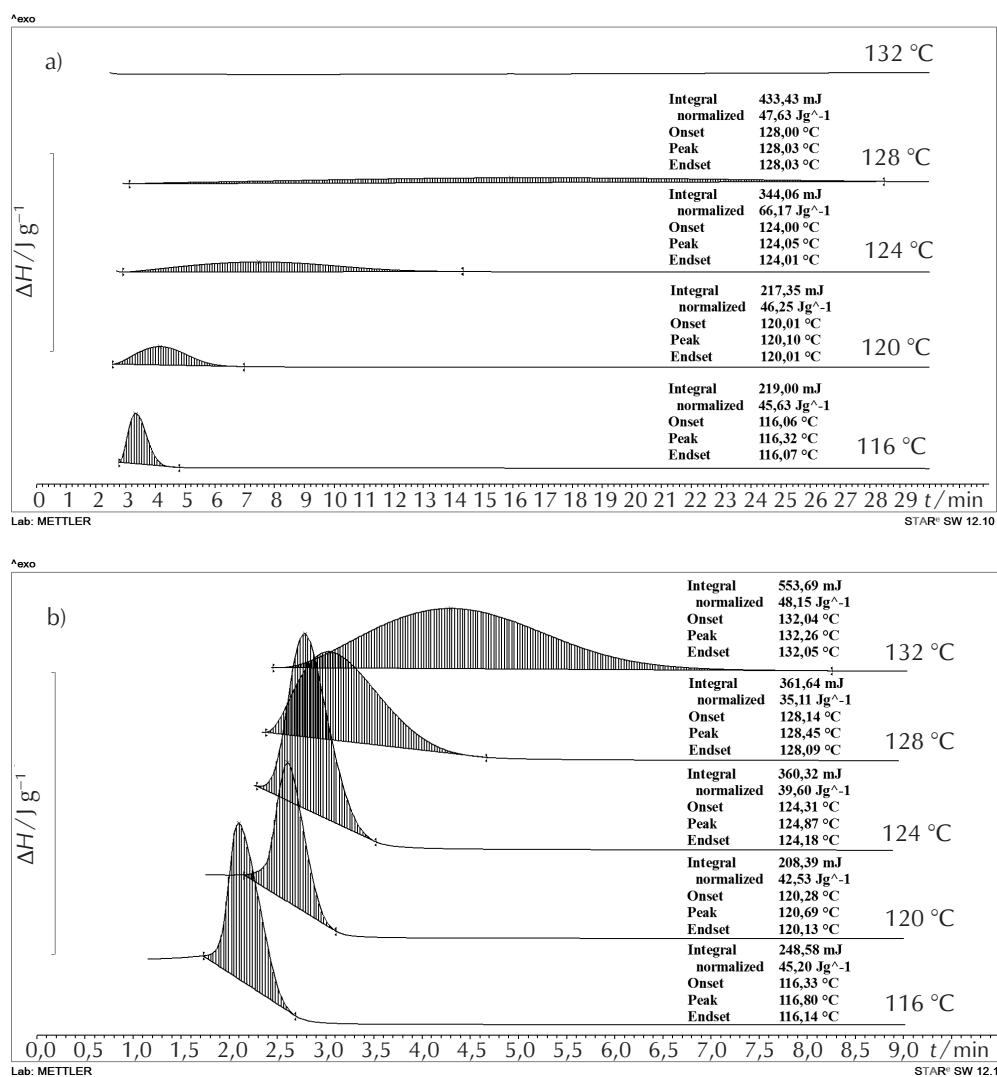
Slika 7 – Termogrami DSC za a) TPU/PP 50/50 i b) TPU/PP/talc 50/50/5 pri različitim temperaturama kristalizacije

Fig. 7 – DSC thermograms of a) TPU/PP 50/50, and b) TPU/PP/talc 50/50/5 at different temperatures of crystallization

(slike 7a i 8a), kod navedenih mješavina TPU/PP nije dobio egzoterm kristalizacije, tako da za te mješavine nije određena kinetika kristalizacije koja je istraživana u nastavku rada.

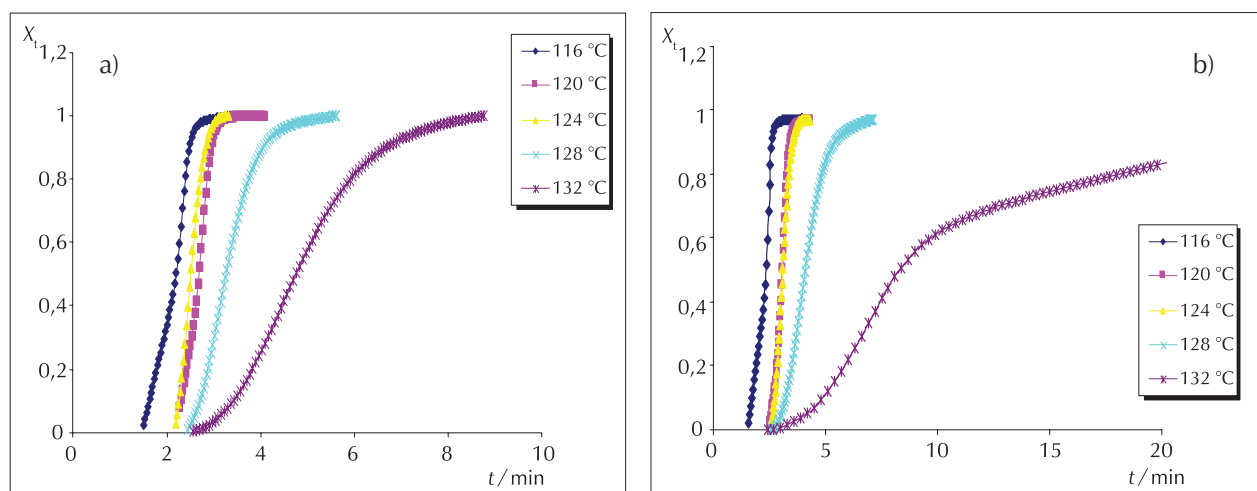
Za sve analizirane uzorke sve krivulje ovisnosti relativne kristalnosti o vremenu imaju oblik "S". Na osnovi dobivenih rezultata vidljivo je da stupanj kristalnosti raste u prisustvu talka i može se zaključiti da se relativna količina kristalnosti razvijena kod određenog vremena t smanjuje povišenjem temperature izotermne kristalizacije i da talk djeluje kao nukleacijski agens za PP, neovisno o temperaturi kristalizacije. Početak sekundarne kristalizacije preklapa

se sa "sudarom" između sferolita. Kad su sudari neznatni, vrijeme potrebno za popunjavanje međuprostora je prekratko i sekundarni proces kristalizacije (ako postoji) je ograničen. Kako bi se odredili parametri kinetike kristalizacije n i K , vrijednosti relativne kristalnosti X_t u ovisnosti o vremenu analizirani su Avramijevim modelom. Prema tom modelu ovisnost $\log[-\ln(1-X_t)]$ o $\log t$ koja se odnosi na primarnu kristalizaciju pri kojoj dolazi do rasta nukleusa te stvaranja i rasta sferolita trebala bi biti linearna (jedn. 3). Za određivanje kinetičkih parametara primjenjuje se samo linearni dio dobivenih krivulja $\log[-\ln(1-X_t)]$ o $\log t$ (slike 12–14).



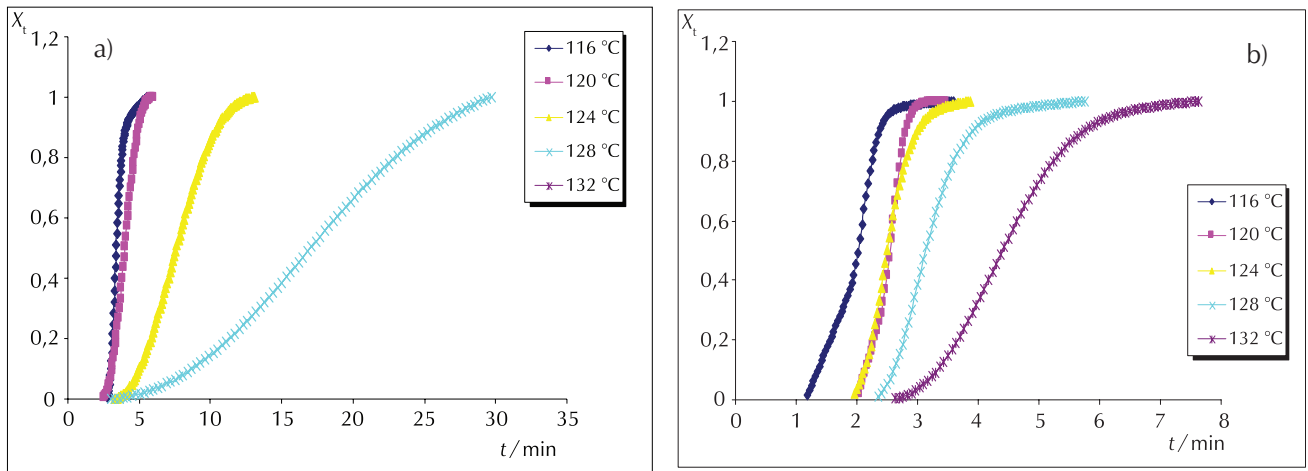
Slika 8 – Termogrami DSC za a) TPU/PP 20/80 i b) TPU/PP/talc 20/80/5 pri različitim temperaturama kristalizacije

Fig. 8 – DSC thermograms of a) TPU/PP 20/80, and b) TPU/PP/talc 20/80/5 at different temperatures of crystallization



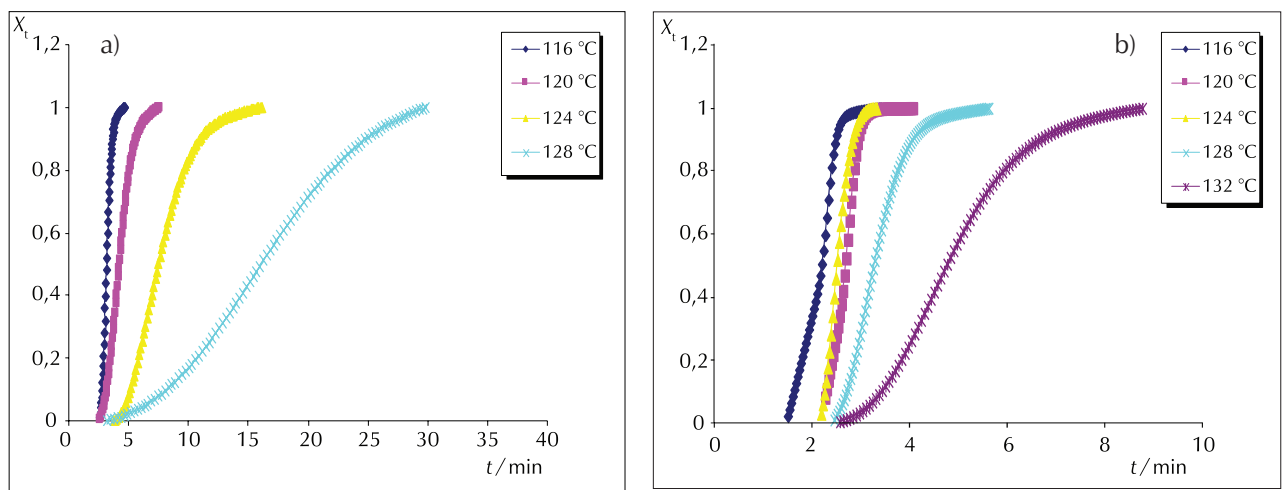
Slika 9 – Ovisnost relativne kristalnosti o vremenu kristalizacije pri različitim temperaturama za a) čisti PP i b) PP/talc

Fig. 9 – Relative crystallinity as a function of time at different temperatures for a) neat PP, and b) PP/talc



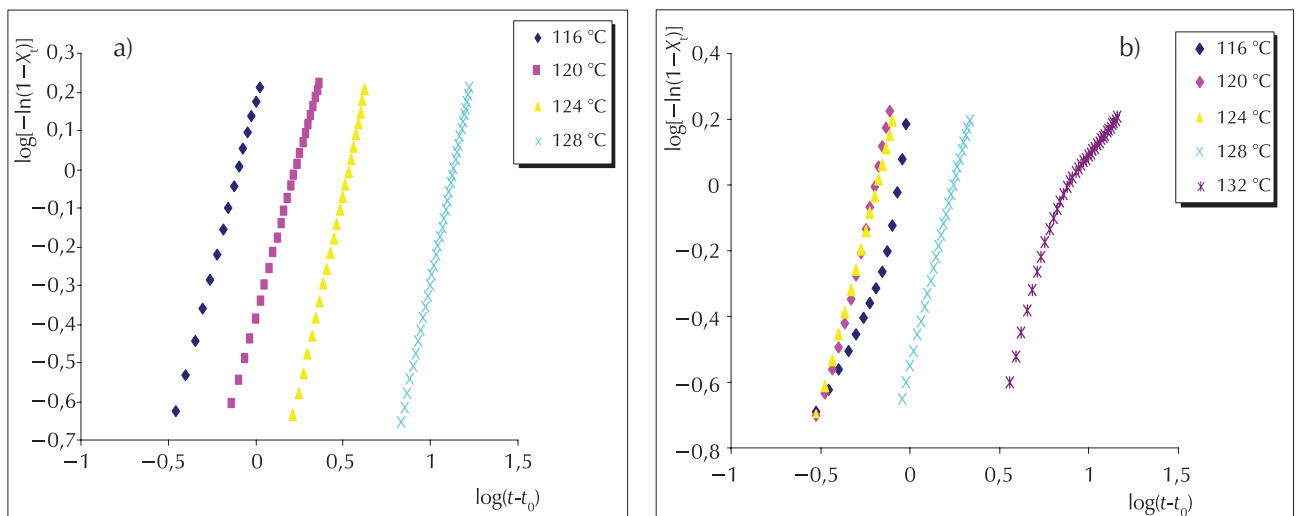
Slika 10 – Ovisnost relativne kristalnosti o vremenu kristalizacije pri različitim temperaturama za mješavine a) TPU/PP 50/50 i b) TPU/PP/talc 50/50/5

Fig. 10 – Relative crystallinity as a function of time at different temperatures for a) TPU/PP 50/50, and b) TPU/PP/talc 50/50/5 blends



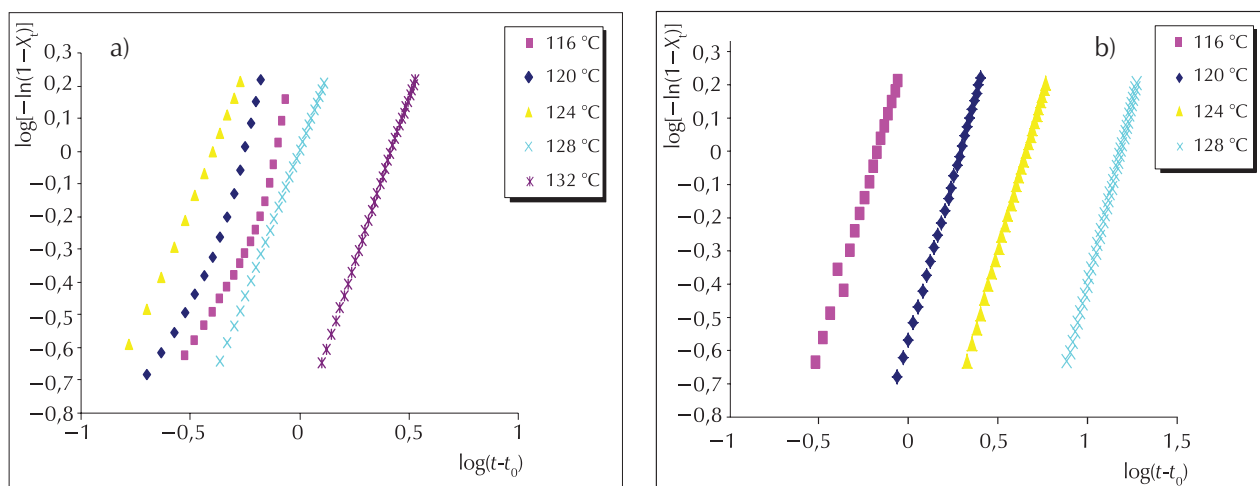
Slika 11 – Ovisnost relativne kristalnosti o vremenu kristalizacije pri različitim temperaturama za mješavine a) TPU/PP 20/80 i b) TPU/PP/talc 20/80/5

Fig. 11 – Relative crystallinity as a function of time at different temperatures for a) TPU/PP 20/80, and b) TPU/PP/talc 20/80/5 blends



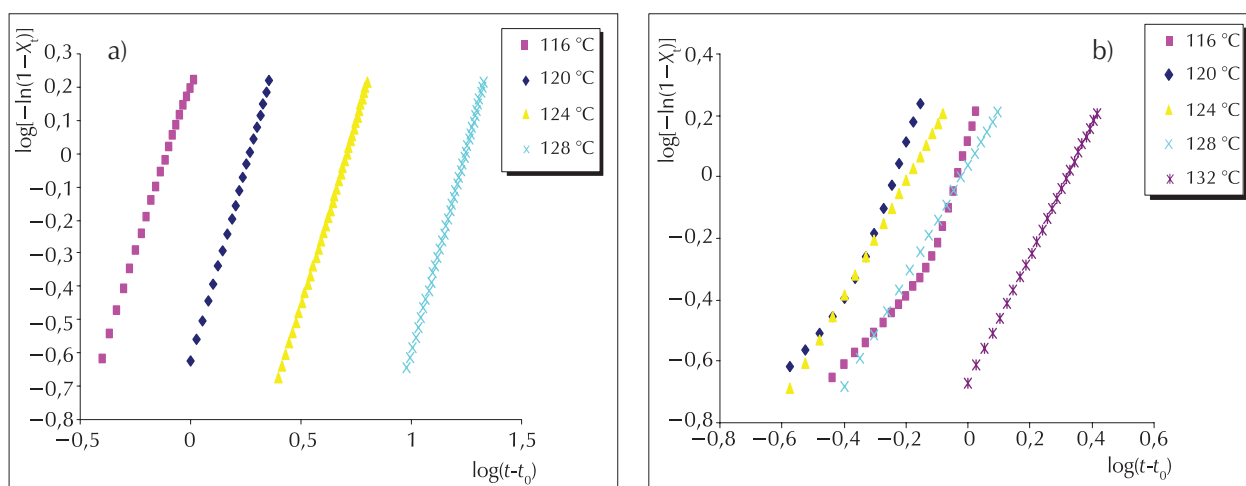
Slika 12 – Ovisnost $\log[-\ln(1-X_t)]$ o $\log t$ pri različitim temperaturama za a) čisti PP i b) PP/talc 100/5 prema Avramijevu modelu

Fig. 12 – Avrami plots of $\log[-\ln(1-X_t)]$ vs. $\log t$ at different temperatures for a) neat PP, and b) PP/talc



Slika 13 – Ovisnost $\log[-\ln(1-X_t)]$ o $\log t$ pri različitim temperaturama za mješavine a) TPU/PP 50/50 i b) TPU/PP/talc 50/50/5 prema Avramijevu modelu

Fig. 13 – Avrami plots of $\log[-\ln(1-X_t)]$ vs. $\log t$ at different temperatures for a) 50/50, and b) TPU/PP/talc 50/50/5 blends



Slika 14 – Ovisnost $\log[-\ln(1-X_t)]$ o $\log t$ pri različitim temperaturama za mješavine a) TPU/PP 20/80 i b) TPU/PP/talc 20/80/5 prema Avramijevu modelu

Fig. 14 – Avrami plots of $\log[-\ln(1-X_t)]$ vs. $\log t$ at different temperatures for a) 20/80, and b) TPU/PP/talc 20/80/5 blends

Iz nagiba pravca određuje se parametar n , dok se parametar k određuje iz odsjeka pravca na ravnom dijelu krivulje. Konstanta Avramijevog eksponenta n definira određenu morfologiju kristalne strukture i broj nukleusa, a k definira brzinu kristalizacije za pojedine uvjete kristalizacije. Prema literaturnim podacima vrijednost Avramijevog eksponenta n kreće se u području vrijednosti od 1 do 4.¹⁰ Vrijednosti parametra n navedene su u tablici 2. Na osnovi eksperimentalnih vrijednosti dobivenih iz termograma vidljivo je da Avramijev eksponent n raste dodatkom talka ovisno o temperaturi izotermne kristalizacije. Ovisno o temperaturi izotermne kristalizacije parametar n kreće se u rasponu od 1,18 do 2,31 za čisti PP i PP/talc i unutar područja od 1,59 do 2,48 za mješavine TPU/PP i TPU/PP/talc. Prema definiciji Avramijevog eksponenta, kad je vrijednost n oko 2,0, proces nukleacije je istodoban i rast kristala je vjerojatno dvodimenzionalan prema toplinskom mehanizmu nukle-

acije.¹¹ Povećanjem udjela PP-a Avramijev eksponent raste. Dodatkom talka u svim mješavinama TPU/PP/talc n je uglavnom manji od 2. Parametar Avramijeva modela K koji definira brzinu kristalizacije znatno ovisi o nagibu pravca, odnosno vrijednosti parametra n . Iz tablice 2 vidljivo je da vrijednosti Avramijeve konstante K za mješavine PP i TPU/PP padaju s porastom T_{ci} , što ukazuje na polagani rast kristala PP-a. Smanjenje k u ovisnosti o temperaturi rezultira iz činjenice da je eksperimentalna temperatura kristalizacije viša od temperature maksimalne brzine kristalizacije. Nadalje, dodatak nukleacijskog agensa (mješavine PP/talc i TPU/PP/talc) dovodi do povećanja kinetičkog parametra k s porastom T_{ci} negdje do izotermne temperature od 124 °C (tablica 2), što ukazuje na bržu kristalizaciju PP-a. Avramijeva konstanta k , koja kontrolira kristalizaciju uzorka i iznimno je osjetljiva na temperaturu, određuje i brzinu nukleacije i proces rasta kristala. Vrijednost konstante k ovisna je

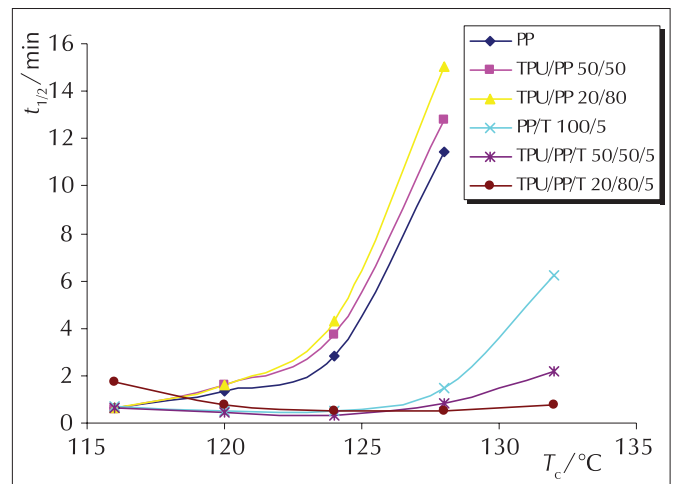
o molekulskoj masi i strukturi polimera, raspodjeli molekulske mase, prisutnosti nečistoća i nukleacijskog agensa.¹¹

nih na slici 15 i vrijednosti $t_{1/2}$ prikazanih u tablici 2 vidljivo je da vrijeme $t_{1/2}$ raste s porastom T_{ci} .

Tablica 2 – Vrijednosti parametara izotermne kristalizacije
Table 2 – Parameters of isothermal crystallization

Uzorak Sample	$T_{ci}/^{\circ}C$	logk	k	n	$t_{1/2}/min$
PP	116	0,1752	1,49693	1,77	0,64727
	120	-0,3869	0,41030	1,67	1,36887
	124	-1,0915	0,08100	2,06	2,83521
	128	-2,5001	0,00316	2,21	11,46152
	132	-	-	-	-
PP/talk 100/5	116	0,0675	1,16815	1,59	0,72017
	120	0,4596	2,88138	2,31	0,53968
	124	0,3887	2,44737	2,08	0,54525
	128	-0,5378	0,28987	2,23	1,47838
	132	-1,0984	0,07973	1,18	6,25106
TPU/PP 50/50	116	0,3294	2,13305	1,86	0,51644
	120	-0,5682	0,27046	1,95	1,62033
	124	-1,2568	0,08100	1,91	3,75193
	128	-2,5603	0,00316	2,17	12,77937
	132	-	-	-	-
TPU/PP 20/80	116	0,2079	1,61399	2,05	0,66212
	120	0,2079	1,61399	2,37	0,70003
	124	-1,5678	1,56780	2,22	4,31038
	128	-3,0805	0,00083	2,48	15,06447
	132	-	-	-	-
TPU/PP/talk 50/50/5	116	0,1343	1,36239	1,59	0,65377
	120	0,4245	2,65766	1,72	0,45778
	124	0,6403	4,36818	1,61	0,31874
	128	0,0033	1,00763	1,79	0,81140
	132	-0,8555	0,13948	2,10	2,19586
TPU/PP/talk 20/80/5	116	0,0313	1,07399	1,83	0,78719
	120	0,5027	3,17468	2,13	0,48948
	124	0,3477	2,22690	1,84	0,53030
	128	0,0329	1,07870	1,83	0,75531
	132	-0,6857	0,20621	2,14	1,76265

Vrijednosti polovičnog vremena kristalizacije $t_{1/2}$ obrnuto su proporcionalne brzini kristalizacije. Općenito se polovično vrijeme $t_{1/2}$ može primjenjivati za karakterizaciju kristalizacije. Dulje polovično vrijeme ukazuje na sporiju kristalizaciju. Na osnovi krivulja ovisnosti $t_{1/2}$ o T_{ci} prikaza-



Slika 15 – Ovisnost polovičnog vremena kristalizacije ($t_{1/2}$) o temperaturi kristalizacije (T_c) pri različitim udjelima PP-a

Fig. 15 – Plot of crystallization half-time of ($t_{1/2}$) vs. crystallization temperature (T_c) for different PP fractions

4. Zaključci

Povećanjem udjela PP-a u mješavinama TPU/PP dolazi do porasta $t_{1/2}$. Vrijednosti $t_{1/2}$ za mješavine TPU/PP/talk znatno su niže od mješavina TPU/PP, tablica 2. Taj rezultat ukazuje na to da je kristalizacija mješavina TPU/PP/talk pri istoj T_{ci} puno brža od kristalizacije mješavina TPU/PP. Prema tome, talk može djelovati kao sredstvo za nukleaciju i ubrzati kristalizaciju.

Kod kinetike izotermne kristalizacije Avramijev eksponent n izračunat je za X_t – relativnu kristalnost i dobivene su vrijednosti u rasponu od 1,18 do 2,31 za čisti PP i PP/talk i unutar područja od 1,59 do 2,48 za mješavine TPU/PP i TPU/PP/talk. Ustanovljeno je da dobiveni rezultati prema definiciji Avramijevog eksponenta odgovaraju mehanizmu dvodimenzijanskog rasta kristala PP.

Povećanjem udjela PP-a Avramijev eksponent raste, dok je dodatkom talka u svim mješavinama PP/TPU/talk uglavnom 2. Vrijednost Avramijeve konstante za PP i mješavine TPU/PP pada s povećanjem T_{ci} . Polovično vrijeme kristalizacije $t_{1/2}$ znatno je dulje za mješavine TPU/PP u odnosu na mješavine TPU/PP/talk, što ukazuje na to da je stupanj izotermne kristalizacije mješavina TPU/PP/talk na istoj T_{ci} brži od mješavina TPU/PP te da dodatak talka može povećati stupanj kristalizacije. Porastom temperature izotermne kristalizacije raste vrijeme potrebno za kristalizaciju.

Popis kratica i simbola List of abbreviations and symbols

DSC	– diferencijalna pretražna kalorimetrija – differential scanning calorimetry
k	– konstanta brzine rasta kristala – crystallization rate constant
n	– Avramijev eksponent – Avrami exponent
$t_{1/2}$	– polovično vrijeme kristalizacije – crystallization half-time
T_c	– kristalište – crystallization temperature
T_{ci}	– temperatura izotermne kristalizacije – temperature of isothermal crystallization
T_m	– talište – melting temperature
t_0	– vrijeme početka kristalizacije – start time of crystallization
t_∞	– vrijeme završetka kristalizacije – end time of crystallization
X_t	– relativna kristalnost – relative crystallinity at time t
ΔH_m°	– entalpija taljenja 100 % kristalnog PP-a – enthalpy of fusion of 100 % crystalline PP
ΔH_c	– entalpija kristalizacije – enthalpy of crystallization
ΔH_t	– toplina potrebna za kristalizaciju u vremenu t – heat of crystallization in time t
ΔH_∞	– ukupna toplina potrebna za proces kristalizacije – total heat of the crystallization process
χ_c	– stupanj kristalnosti – degree of crystallinity

Literatura References

1. A. Jeziorny, Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephtha-

late) determined by d.s.c., *Polymer* **19** (1978) 1142–1144, doi: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(78\)90060-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(78)90060-5).

2. T. Ozawa, Kinetics of non-isothermal crystallization, *Polymer* **12** (1971) 150–158, doi: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(71\)90041-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(71)90041-3).
3. T. Liu, Z. Mo, S. Wang, H. Zhang, Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone), *Polym. Eng. Sci.* **37** (1997) 568–575, doi: <https://doi.org/10.1557/jmr.2016.68>.
4. P. Supaphol, J. E. Spruillell, Crystalline memory effects in isothermal crystallization of syndiotactic polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.* **75** (2000) 337–346. doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000118\)75:3<337::AID-APP1>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000118)75:3<337::AID-APP1>3.0.CO;2-4).
5. B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, Vol. **3**, Crystal Melting, Academic Press, New York (1980) 63.
6. J. I. Velasco, J. A. De Saja, A. B. Martinez, Crystallization behavior of polypropylene filled with surface-modified talc, *J. Appl. Polym. Sci.* **61** (1996) 125–132, /doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960705\)61:1<125::AID-APP14>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960705)61:1<125::AID-APP14>3.0.CO;2-6).
7. E. P. Collar, O. Laguna, S. Areso, J. M. Garcia-Martinez, Succinyl fluorescein grafted atactic polypropylene as an interface modifier in polypropylene/talc composites: a thermal study under dynamic conditions, *Europ. Polym. J.* **39** (2003) 157–163, doi: [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00193-3](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00193-3).
8. J. N. Hay, M. Sabr, Crystallization kinetics of high polymers. Polyethylene oxide – Part II, *Polymer* **10** (1969) 203–211, doi: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(69\)90031-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(69)90031-7).
9. J. N. Hay, P. A. Fitzgerald, M. Willes, Use of differential scanning calorimetry to study polymer crystallization kinetics, *Polymer* **17** (1976) 1015–1018, doi: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(76\)90177-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(76)90177-4).
10. B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, Vol. **2**, Academic Press, New York, (1976) 132–147.
11. P. Supaphol, Application of the Avrami, Tobin, Malkin, and Urbanovici–Segal macrokinetic models to isothermal crystallization of syndiotactic polypropylene, *Termochim. Acta* **370** (2001) 37–48, doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00767-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00767-X).

SUMMARY

Kinetics of Isothermal Crystallization for TPU/PP Blends

Emi Govorčin Bajsić^{a*} and Bojana Ormuž Pavić^b

The kinetics of isothermal crystallization and crystalline structure of thermoplastic polyurethane and polypropylene (TPU/PP) and thermoplastic polyurethane, polypropylene blends with addition of talc (TPU/PP/T) of different composition ratios (80/20, 50/50 and 20/80) were studied under isothermal conditions by differential scanning calorimetry (DSC). Crystallization studies were carried out in the temperature range of 116 °C to 132 °C. It was found that crystallization was faster for TPU/PP/T blends. Isothermal crystallization kinetics were described by means of the Avrami equation. The effects of different isothermal temperatures were studied by comparing the values of kinetic parameters, such as the Avrami exponent, n , the kinetic constant of the crystallization rate, k , and the crystallization half-time, $t_{1/2}$. The Avrami exponent was evaluated to be in the range of 1.18–2.31. The results indicated the two-dimensional growth of crystalline units. The isothermal crystallization kinetics showed that the addition of talc increased the isothermal crystallization temperature and the crystallization rate constant, k , of TPU/PP blends. For the given crystallization temperatures, the crystallization half-time, $t_{1/2}$, for the TPU/PP/T blends was lower than the corresponding value for TPU/PP blends.

Keywords

Polypropylene, thermoplastic polyurethane, differential scanning calorimetry, isothermal crystallization, kinetics of crystallization

^a University of Zagreb
Faculty of Chemical Engineering and
Technology
Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Croatia

^b Ministry of Environmental and Nature
Protection, Radnička cesta 80, 10 000 Zagreb,
Croatia

Original scientific paper
Received September 9, 2017
Accepted October 11, 2017