

# Utjecaj obrade površine termoplastičnih poliolefina plamenom na adheziju premaza u industrijskim uvjetima robotskog bojenja

V. Merzel,<sup>a</sup> S. Lučić Blagojević,<sup>b</sup> Z. Buhin Šturlić,<sup>b</sup>  
M. Meheš<sup>a</sup> i M. Leskovic<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup>AD PLASTIK d. d., Solin, PJ Zagreb

<sup>b</sup>Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,  
Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb

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



## Sažetak

U ovom radu istražen je utjecaj obrade plamenom polipropilena (PP) i termoplastičnih poliolefina s talkom i čađom (TPO) na površinska svojstva i adheziju nanesenog premaza u uvjetima industrijskog procesa robotskog bojenja. Obrada plamenom provedena je na dvije udaljenosti plamena od površine (7,5 cm i 12,5 cm) pri konstantnom protoku zraka i metana te brzini kretanja plamenika. Toplinska postojanost netretiranih uzoraka ispitana je primjenom termogravimetrijske analize (TGA). Promjena toplinskih svojstava prije i nakon obrade plamenom praćena je primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC). Metodom kontaktnog kuta određena je površinska energija uzoraka prije obrade plamenom te 1 h i 24 h nakon obrade plamenom. Promjene uzrokovane obradom plamenom istražene su ATR – FTIR analizom, a morfološke promjene pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM). Nakon nanošenja temeljnog sloja, sloja boje i sloja laka na površinu obrađenih uzoraka određena je adhezija standardnim metodama ISO 2409 i ISO 16925/D25 2018-B. Rezultati su pokazali da TPO uzorci koji sadrže punilo talk i čađu imaju bolju toplinsku postojanost u odnosu na PP. Obrada plamenom utječe na promjenu površinskih karakteristika uzoraka, povećanje slobodne površinske energije i na izgled/strukturu površine. ATR – FTIR analizom utvrđeno je postojanje polarnih skupina na površini nakon obrade plamenom. Svi obojeni uzorci prema zahtjevima normi zadovoljavaju uvjete izvrsne adhezije na međupovršini supstrat/premaz.

## Ključne riječi

Polipropilen, termoplastični poliolefini, obrada plamenom, slobodna površinska energija, premaz, adhezija

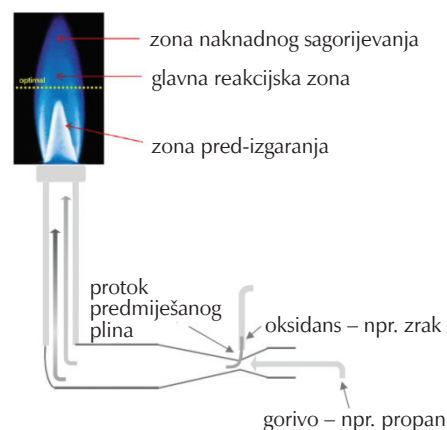
## 1. Uvod

Svojstva površine polimernog materijala definirana su kemijskom strukturom o kojoj najviše ovisi sposobnost ostvarivanja dobre adhezije između osnovnog premaza i supstrata. Kod polipropilena i termoplastičnih poliolefina površina je neporozna i kemijski inertna, nepolarne je prirode odnosno niske površinske energije. To je razlog slabog vlaženja, odnosno nemogućnosti ostvarivanja dobre adhezije s materijalima visoke površinske energije kao što su osnovni premazi, bilo na uljnoj ili vodenoj osnovi. Preduvjet za dobru adheziju između polimera i premaza jest dobro vlaženje, što u konačnici rezultira dobrim uporabnim svojstvima obojenog proizvoda.

Priprema poliolefinskih materijala za bojenje zasniva se na obradi površine s ciljem promijene kemijske strukture površinskog sloja,<sup>1-3</sup> tj. povećanja udjela polarnih skupina. Kod polipropilenskih proizvoda debelih stjenki često se primjenjuje metoda obrade površine plamenom. U usporedbi s drugim metodama, obrada plamenom ima brojne praktične prednosti, uključujući kratko vrijeme trajanja postupka, znatno povećanje slobodne površinske energije i dulje vrijeme aktivnosti površine nakon obrade. Kad se polimer izloži izravnom plamenu, na površini se stvara velik broj polarnih skupina koje sadrže kisik.<sup>3-5</sup> Proces gojenja obuhvaća niz složenih reakcija slobodnih radikala iz

plamena čiji mehanizam ni danas u potpunosti nije razjašnjen. Nizom reakcija slobodnih radikala iz plamena i polipropilenskih lanaca nastaju polarne hidroksilne, karboksilne i karbonilne skupine, što znatno utječe na povećanje prijanjanja premaza na supstrat.<sup>6</sup> S obzirom na morfologiju polimera, poliolefini koji imaju veći udio amorfne faze osjetljiviji su na obradu plamenom.

Da bi se osigurala pravilna udaljenost plamena od proizvoda, potrebno je poznavanje osnovnih zona laminarnog plamena (slika 1). Tri su glavne zone sagorijevanja u pla-

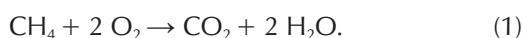


Slika 1 – Glavne zone laminarnog profila plamena<sup>6</sup>  
Fig. 1 – Main zones of the laminar flame profile<sup>6</sup>

\* Autor za dopisivanje: prof. dr. sc. Mirela Leskovic  
E-pošta: [mlesko@fkit.hr](mailto:mlesko@fkit.hr)

menu: zona predizgaranja, glavna reakcijska zona i zona naknadnog sagorijevanja. Temperatura plamena definirana je temperaturom u 1. i 2. zoni. U plavoj zoni (naknadnog sagorijevanja) zbog nedostatka slobodnih radikala za podržavanje reakcije gorenja, temperatura je niža u odnosu na drugu zonu. U drugoj zoni odvija se glavna reakcija koje omogućuju gorenje te je količina slobodnih radikala najveća.

Učinak obrade plamenom definiran je trima kontrolnim varijablama. Prva varijabla, *omjer kisik : plin* (npr. metan, propan, pentan) najvažnija je varijabla koja zahtijeva strogu kontrolu kako bi se osigurala postojanost postupka obrade plamenom. Gorenje metana može se prikazati sljedećom reakcijom:



Volumen zraka (kisika) potrebnog za izgaranje metana moguće je izračunati prema jedn. 1. Plamen koji ima višak zraka zove se oksidirajući plamen, a onaj s nedovoljno zraka reducirajući plamen. Drugu varijablu, *vrijeme kontakta* nužno je kontrolirati radi postizanja optimalnog učinka obrade. Ta varijabla definirana je brzinom prolaska materijala ispred plamena i ovisi o širini otvora plamenika, toplini sagorijevanja plina i vrsti materijala. Treća varijabla, *udaljenost površine materijala od otvora plamena* mora biti takva da površina nikada ne dolazi u kontakt s plavom zonom plamena. To područje je zona reducirajućeg plamena koje u tom slučaju poništava utjecaj obrade oksidirajućim plamenom.

Tablica 1 – Materijali

Table 1 – Materials

Oznaka uzorka Sample mark	Naziv materijala Material name	Vrsta Type	Udio talka/% Talc content/%	Udio čađe/% Char content/%	MFR* /g/10 min	Proizvođač Manufacturer
A	Sabic 108MF10	PP	0	0	10	Sabic
B	Daplen EF 150	TPO	15	2	22	Boreallis
C	Daplen EG 107 HP	TPO	12	2	22	Boreallis
D	Exxtral BMV 215	TPO	15	2	34	Exxon Mobile

\*MFR – indeks tečenja taline (engl. *melt flow rate*) prema ISO 1133-1 (230 °C/2,16 kg)

Tablica 2 – Uvjeti brizganja automobilskih dijelova u procesu proizvodnje

Table 2 – Injection moulding conditions for automotive parts in the manufacturing process

Uzorak Sample	Proizvod iz procesa Process product	Stroj/sila zatvaranja /kN Machine/closing force/kN	Parametri injekcijskog prešanja / Injection pressing parameters			
			Temperatura cilindra/°C Cylinder temperature/°C	Tlak prešanja/MPa Pressing pressure/MPa	Brzina prešanja/mm s <sup>-1</sup> Pressing speed/mm s <sup>-1</sup>	Temperatura kalupa N/P*/°C Mould temperature/°C
AU	Clio 4, ZO	ES2300/230	250	16	40	18/18
BU	R4S, capot	KM3200/270	245	10	35	18/18
CU	R4S, ZO	ES3200/240	250	13	37	32/30
DU	S4S, maska ZO	ES1700/150	230	12	35	30/18

\*N/P – nepokretna/pokretna strana alata

Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj obrade površine plamenom na površinska svojstva polipropilena i termoplastičnih poliolefina modificiranih talkom i čađom kao punilom, u ovisnosti o udaljenosti plamena od površine proizvoda automobilske industrije. Budući da se u industrijskim procesima obrada plamenom primjenjuje za aktivaciju površine polimera s ciljem poboljšanja adhezije na međupovršini supstrat/premaz, istražena je adhezija premaza na supstratu prethodno obrađenim plamenom.

## 2. Eksperimentalni dio

### 2.1. Materijali

Za pripremu automobilskih dijelova injekcijskim prešanjem upotrijebljen je granulirani polipropilen (PP) (A) i tri vrste termoplastičnog poliolefina (TPO) na osnovi polipropilena s punilom talkom i čađom (B – D) (tablica 1).

### 2.2. Priprema uzoraka i proces obrade plamenom

Automobilski dijelovi pripremljeni su postupkom injekcijskog prešanja na proizvodnoj liniji tvornice AD Plastik d. d. pri uvjetima prikazanim u tablici 2, koji se primjenjuju u komercijalnoj proizvodnji za pojedine dijelove.

Površina automobilskih dijelova podvrgnuta je robotskoj obradi plamenom u realnom procesu koji osigurava pouzdane i konstantne uvjete bez obzira na oblik proizvo-

da. Prije početka obrade površina je očišćena izopropilnim alkoholom a zatim tretirana deioniziranim zrakom. Obrada površine plamenom provedena je pomoću robota na temperaturi reakcijske zone metanskog plamena, pri čemu je protok metana bio  $42 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ , protok zraka  $420 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$  (volumni omjer zrak/metan = 10/1) te brzina linije za obradu plamenom  $550 \text{ mm s}^{-1}$ . Proces obrade plamenom proveden je pri dvjema različitim udaljenostima plamena od površine 7,5 cm i 12,5 cm. Oznake neobrađenih i plamenom obrađenih dijelova prikazane su u tablici 3.

Tablica 3 – Oznake automobilskih dijelova prije i nakon obrade plamenom

Table 3 – Designation of automotive parts before and after flame treatment

Prešani dijelovi (neobrađeni) Pressed parts (untreated)	Udaljenost plamena/cm Flame distance/cm	
	7,5	12,5
AU	1AU	2AU
BU	1BU	2BU
CU	1CU	2CU
DU	1DU	2DU

Na pogodnim mjestima iz prešanih i plamenom obrađenih automobilskih dijelova izrezani su uzorci u obliku pločica dimenzija  $150 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  iz kojih su potom izuzimani ispitici odgovarajućih dimenzija ili masa za pojedine analize.

## 2.3. Karakterizacija uzoraka prije i nakon obrade plamenom

### 2.3.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Toplinska postojanost i udio nerazgradivog ostatka ishodnih uzoraka prije obrade plamenom AU – DU određeni su termogravimetrijskom analizom (TGA) na instrumentu TA Instruments Q500. Mjerenja su provedena u temperaturnom području od 25 do  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  pri brzini zagrijavanja od  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , u inertnoj atmosferi dušika uz protok  $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Masa uzorka iznosila je  $10 \pm 0,2 \text{ mg}$ .

### 2.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Toplinska svojstva uzoraka prije i nakon obrade plamenom (tablica 3) određena su na instrumentu DCS 823<sup>e</sup> proizvođača Mettler Toledo. Instrument je opremljen jedinicom za automatsko reguliranje protoka dušika prema zadanoj eksperimentalnoj metodi. Mjerenja su provedena u aluminijskim DSC posudicama volumena  $40 \text{ } \mu\text{l}$  proizvođača Netch. Instrument je kalibriran indijem prema standardnoj proceduri koja je sastavni dio računalnog paketa DSC instrumenta. Masa svih uzoraka iznosila je  $10 \pm 0,2 \text{ mg}$ . DSC analiza provedena je postupkom u tri ciklusa kako slijedi. U prvom ciklusu provedeno je hlađenje od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  brzinom  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . U drugom ciklusu provedena je izo-

termna stabilizacija pri  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju od 2 min, a potom je u trećem ciklusu uzorak zagrijavan od  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  brzinom  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Svi ciklusi provedeni su u inertnoj struji dušika od  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Analizirani su termogrami ciklusa zagrijavanja.

### 2.3.3. ATR – FTIR analiza

FTIR spektri uzoraka prije i nakon obrade plamenom snimljeni su pomoću Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer, primjenom prigušene totalne refleksije s jednim odrazom (engl. *Single Reflection ATR System*), sa ZnSe kristalom. Mjerenja su provedena u području valnih duljina od  $650$  do  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , pri rezoluciji  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Prikazani spektri (slika 3) rezultat su četiriju uzastopnih mjerenja.

### 2.3.4. Određivanje slobodne površinske energije

Slobodna površinska energija uzoraka prije i nakon obrade plamenom određena je tehnikom mjerenja kontaktnog kuta na uređaju DataPhysics OCA 20 Instruments GmbH. Za određivanje kontaktnog kuta upotrijebljene su testne kapljevine, voda, formamid i diiodometan, poznatih vrijednosti slobodne površinske energije (tablica 4).

Tablica 4 – Komponente slobodne površinske energije testnih kapljevine<sup>7,8</sup>

Table 4 – Test liquids' surface free energy components<sup>7,8</sup>

Testna kapljovina Test liquid	Slobodna površinska energija / $\text{mJ m}^{-2}$ Surface free energy / $\text{mJ m}^{-2}$		
	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$
voda	72,8	21,8	51,0
formamid	58,0	39,0	19,0
dijodometan	50,8	50,8	0,0

Volumen kapi testnih kapljevine iznosio je  $2 \text{ } \mu\text{l}$ . Srednja vrijednost kontaktnog kuta za pojedinu testnu kapljinu dobivena je na osnovi mjerenja 10 – 15 kapljica. Odstupanja rezultata od srednje vrijednosti iznosila su  $\pm 3^\circ$ . Mjerenja kontaktnog kuta provedena su 1 h i 24 h nakon obrade površine uzoraka plamenom. Slobodna površinska energija ispitivanih uzoraka proračunata je pomoću računalnog programa SCA 20 (Version 2.01, Data Physics Instruments, GmbH, 2001.), primjenom dvoparametarskog modela harmonijske sredine. Model harmonijske sredine (jedn. 2) koji je razvio Wu<sup>7</sup> primjenjuje se za površine niske slobodne površinske energije kao što su polimeri.

$$\gamma_{lv} (1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (2)$$

gdje su  $\gamma_{lv}$  ukupna slobodna površinska energija testne kapljevine,  $\gamma_l^d$  i  $\gamma_l^p$  disperzna i polarna komponenta površinske energije testne kapljevine,  $\gamma_s^d$  i  $\gamma_s^p$  disperzna i polarna komponenta površinske energije ispitivanog uzorka, a  $\theta$  kontaktni kut.

Određivanje površinske energije primjenom standardnih flomastera često se primjenjuje za brzo testiranje površinske energije u industriji. Ispitivanja su provedena s testnim flomasterima proizvođača Hill, GmbH, različitih površinskih energija 38, 40, 42, 44, 46, 48 i 50 mJ m<sup>-2</sup>. Ispitivanja flomasterima vrlo su jednostavna i brza, a provode se iscrtavanjem linije na površini koja se ispituje. Ispitivanja se provode s tintama različite površinske energije, a površinska energija supstrata odgovara onoj površinskoj energiji tinte koja ostaje u obliku povučene linije odnosno ne sužava se niti formira kapljice na površini uzorka u vremenu od 1 do 2 s.

### 2.3.5. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Morfologija površine neobrađenih i plamenom obrađenih PP i TPO uzoraka dimenzija 10 mm × 10 mm analizirana je na QUANTA FEG 250SEM FEI pretražnom elektronskom mikroskopu s emisijom polja i OXFORD PENTA FET EDS detektorom, pri povećanju 3000 puta. Na tom uređaju prije postavljanja u komoru uzorke nije potrebno prevlačiti vodljivim materijalom. Uzorci su snimani pri optimalnim parametrima za polimerne materijale odnosno radnoj dužini fokusa 8 – 10 mm, veličini točke (engl. *spot size*) 5, naponu od 20 kV te primjenom detektora niskog vakuuma (engl. *low vacuum detector*).

### 2.4. Postupak bojenja

Postupak bojenja površine automobilskih dijelova nakon procesa obrade plamenom proveden je elektrostatskim raspršivanjem pomoću aplikatora s rotacijskim zvonom u tri sloja. Najprije je nanesen temeljni sloj sredstva za vezivanje. Nakon 14 min nanesen je sloj boje, a nakon 10 min nanesen je završni sloj laka. Sloj laka sušen je 10 min pri 23 °C, a umreženje laka postignuto je sušenjem u komori u vremenu od 45 min pri temperaturi 85 °C.

### 2.5. Ispitivanje adhezije obojenih uzoraka

Iz obojenih automobilskih dijelova izrezane su pločice dimenzija 150 mm × 100 mm koje su podvrgnute ispitivanju adhezije premaza zarezivanjem mrežice (engl. *cross cut test*) i nakon 7 dana od procesa bojenja ispitivanju pranja pod visokim tlakom.

Ispitivanje adhezije premaza zarezivanjem mrežice provedeno je prema normi ISO 2409.<sup>9</sup> Ispitivanja su provedena pri temperaturi 23 ± 2 °C i relativnoj vlažnosti 50 ± 5 %. Obojena pločica postavlja se na čvrstu i ravnu podlogu te se nožem (Erichsen, Model n°295/II) sa 6 oštrica između kojih je 2 mm razmaka (Erichsen, Model n°295/II) okomito zarezuje mreža u obliku kvadrata 10 mm × 10 mm kroz premaz sve do površine supstrata. Nakon zarezivanja, mekanom četkom uklone se nastale niti. Adhezija premaza ispituje se ljepljivom trakom, koja se postavlja preko mreže u smjeru usporednom s jednim potezom zareza i pričvrsti dodatnim utiskivanjem prstom te ostavi stajati 5 min. Nužno je da zalijepljeni dio trake prelazi mrežu najmanje 20 mm. Povlačenjem slobodnog kraja ljepljive trake

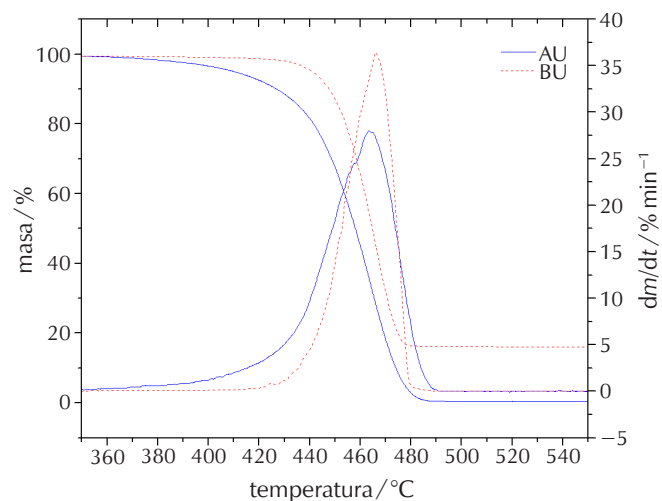
pod kutom od oko 60° u vremenu od 1 s skinje se traka. Nakon skidanja ljepljive trake uspoređuje se izgled zarezane mreže sa skalom navedenom u normi, prema kojoj se izgled površine ocjenjuje s 0 do 5. Izgled površine koji odgovara ocjenama 0 i 1 predstavlja izvrsnu i vrlo dobru adheziju premaza s površinom supstrata, dok ocjene od 2 do 5 označavaju lošu adheziju različitog stupnja odvajanja premaza od supstrata, od 5 % do 65 % površine.

Ispitivanje adhezije pranjem pod visokim tlakom (PVT) provedeno je prema normi ISO 16925 /D25 2018-B<sup>10</sup> na uređaju Walter Cleaning Systems – LTA1 Steam Jet tester pri okomitom položaju mlaznica. Prije ispitivanja obojeni uzorci su kondicionirani 7 dana pri sobnoj temperaturi. Uzorak se učvrsti te se nožićem pomoću šablone u obliku slova X okomito zarezuje premaz do površine supstrata. Ispitivanja pranja pod visokim tlakom provedena su u vremenu od 30 ± 2 s, pri tlaku od 6,5 MPa, temperaturi od 70 ± 10 °C, protoku vode od 720 dm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> i udaljenosti mlaznice 100 mm od površine. Nakon pranja utvrđuje se je li došlo do odvajanja (ljuštenja) premaza od supstrata. Kategorija oljuštene površine utvrđuje se kao prihvatljiva ako je ta površina uzduž zareza ≤ 1 mm<sup>2</sup> i ≤ 10 mm<sup>2</sup> na vrhovima ili centru križa.

## 3. Rezultati i rasprava

### 3.1. Toplinska postojanost ishodnih uzoraka

Termogravimetrijskom analizom ispitana je toplinska postojanost i udio nerazgradivog ostatka u PP i TPO uzorcima (AU – DU). Toplinska postojanost materijala procijenjena je temeljem značajki dobivenih iz TG i DTG krivulja;  $T_5$  – temperatura pri 5 % gubitka mase,  $T_{50}$  – temperatura pri 50 % gubitka mase,  $T_{end\ set}$  – temperatura maksimalnog gubitka mase,  $T_{max}$  – temperatura maksimalne brzine razgradnje,  $\Delta T$  – temperaturni raspon razgradnje ( $T_{end\ set} - T_5$ ). Primjer TG i DTG krivulja uzoraka AU i BU prikazani su na slici 2, a rezultati svih ispitivanih uzoraka dani su u tablici 5.



Slika 2 – TG i DTG krivulje uzoraka AU i BU  
Fig. 2 – TG i DTG curves of samples AU and BU

Tablica 5 – Rezultati termogravimetrijske analize  
Table 5 – Results of thermogravimetric analysis

Uzorak Sample	TG				DTG	
	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{end set}}/^\circ\text{C}$	Ostatak/% Residue/%	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$
AU	410	458	478	0,4	463	68
BU	441	465	475	15,0	466	34
CU	434	468	480	15,3	467	46
DU	437	470	481	14,9	472	44

Razgradnja PP uzorka (AU) i TPO uzorka (BU – DU) odvija se u jednom stupnju. Toplinska razgradnja polipropilena odvija se mehanizmom statističkog cijepanja polimernih lanaca nakon čega slijedi proces prijenosa radikala. Kao glavni produkti toplinske razgradnje polipropilena nastaju pentan, 2-metil-1-penten i 2,4-dimetil-1-hepten. Navedeni procesi odvijaju se istodobno, što rezultira jednim razgradnim stupnjem na TG krivulji i jednim maksimumom na DTG krivulji.<sup>11</sup> Uzorak polipropilena AU koji ne sadrži punilo razgrađuje se u širem rasponu temperatura ( $\Delta T = 68^\circ\text{C}$ ), dok se uzorci BU, CU i DU koji sadrže punilo razgrađuju u užem rasponu temperatura ( $\Delta T = 34 - 46^\circ\text{C}$ ). Također je vidljivo da početak razgradnje, ( $T_5$ ) uzorka AU, počinje pri nižim temperaturama (za  $24 - 30^\circ\text{C}$ ) u odnosu na uzorke s punilom (talk, čađa) BU, CU i DU. I druge karakteristične temperature razgradnje ( $T_{50}$ ,  $T_{\text{max}}$ ,  $T_{\text{end set}}$ ) niže su za uzorak AU u odnosu na uzorke BU – DU. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da dodatak talka i čađe poboljšava toplinsku postojanost poliolefina. Taj učinak pripisuje se slojevitoj strukturi talka, koji sprječava izlaz razgradnih produkata iz uzorka, te na taj način usporava razgradnju.<sup>12</sup>

Uzorak AU pri  $900^\circ\text{C}$  ima malu količinu ostatka nakon razgradnje 0,43 mas.%, dok uzorci BU, CU i DU koji sadrže punilo talk i čađu imaju znatno viši ostatak (tablica 5), koji odgovara količini anorganske faze.

### 3.2. Rezultati DSC analize

DSC analizom ispitana su toplinska svojstva uzorka prije i nakon obrade plamenom na udaljenosti 7,5 cm i 12,5 cm. Rezultati entalpija i temperatura taljenja kristalne faze prikazani su u tablici 6.

U ciklusu zagrijavanja uzorka AU te uzorka obrađenih plamenom 1AU i 2AU na DSC krivulji vidljiva je endoterma promjena koja odgovara taljenju kristalne faze pri temperaturi  $112 \pm 2^\circ\text{C}$  te glavni endoterm pri  $169 \pm 1^\circ\text{C}$ . DSC krivulje uzorka iz serija od BU do DU pokazuju endotermne promjene koje se nalaze na temperaturi drugog endoterma uzorka iz AU serije. Uočene razlike mogu se pripisati razlikama u formulaciji materijala ili učinku talka na kristalizaciju matrice pa time posljedično i na taljenje kristalne faze.

Rezultati za sve uzorke pokazuju da ne postoji znatan učinak obrade plamenom na temperaturu taljenja ( $T_m = 169 \pm 1^\circ\text{C}$ ), što upućuje na to da proces obrade

Tablica 6 – Rezultati DSC analize uzorka prije i nakon obrade plamenom

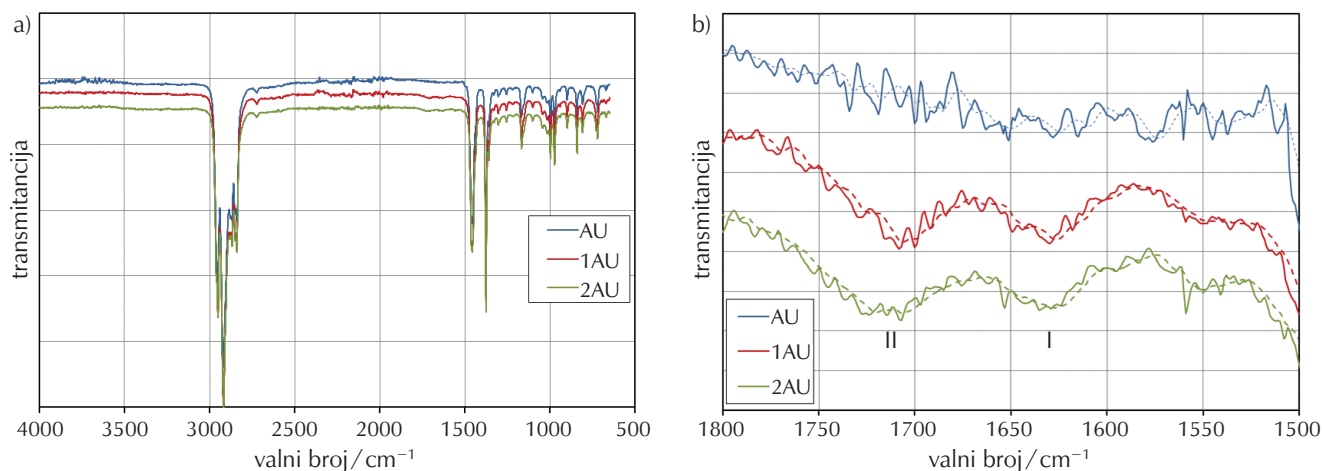
Table 6 – Results of DSC analysis for samples before and after flame treatment

Uzorak Sample	1. endoterm 1 <sup>st</sup> endotherm		2. endoterm 2 <sup>nd</sup> endotherm	
	$\Delta H_m/\text{J g}^{-1}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/\text{J g}^{-1}$	$T_m/^\circ\text{C}$
AU	1,4	113	64,2	169
1AU	2,7	111	64,9	170
2AU	1,8	114	68,5	169
BU	/	/	51,7	169
1BU	/	/	55,1	168
2BU	/	/	54,8	168
CU	/	/	54,3	170
1CU	/	/	57,5	169
2CU	/	/	58,1	169
DU	/	/	52,3	169
1DU	/	/	51,5	169
2DU	/	/	50,3	168

plamenom ne utječe na uređenost kristalne strukture ili debljinu kristalnih lamela. Obradom plamenom entalpija taljenja se ne mijenja ili se mijenja neznatno. Za uzorke u kojima dolazi do promjene entalpija taljenja raste za najviše  $4 \text{ J g}^{-1}$ , što je mala promjena s obzirom na ukupnu entalpiju. Za uzorak AU porast se uočava samo za uzorak obrađen na udaljenosti 12,5 cm (2AU). Uzorci 1BU, 2BU, 1CU i 2CU imaju više vrijednosti entalpija u odnosu na neobrađene uzorke BU i CU. Za uzorke 1DU i 2DU nema promjene u odnosu na DU uzorak bez obzira na udaljenost plamena tijekom obrade. Iz dobivenih rezultata ne može se uočiti jednoznačan učinak udaljenosti plamena od površine uzorka na promjenu entalpije taljenja. Dobiveni rezultati mogu se objasniti činjenicom da tijekom obrade plamenom dolazi do porasta temperature samo površinskog sloja uzorka, što ne uzrokuje znatne promjene u kristalnoj strukturi materijala.

### 3.3. Kvalitativna kemijska analiza površine

Na FTIR spektrima uzorka polipropilena (AU) i termoplastičnih poliolefina (BU, CU, DU) nakon obrade plamenom vidljive su razlike u području valnih brojeva  $1500 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ . Primjer ATR spektara uzorka AU prije i nakon obrade plamenom, 1AU i 2AU, prikazani su na slici 3. Iako su promjene transmitancije u tom području relativno slabe (slika 3a), one upućuju na nastajanje funkcionalnih skupina koje sadrže kisik, a posljedica su procesa obrade plamenom. Za sve uzorke nakon obrade plamenom u području valnih brojeva  $1500 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  javljaju se dvije vrpce; vrpca I između  $1630$  i  $1650 \text{ cm}^{-1}$  i vrpca II između  $1720 - 1740 \text{ cm}^{-1}$ , kao što je prikazano primjerom na slici 3b za uzorke 1AU i 2AU. Da bi se bolje uočile razlike između FTIR spektara, krivulje (pune linije) su dodatno opisane krivuljama prosječnih vrijednosti uzetih iz



Slika 3 – a) FTIR spektri uzorka prije (AU) i uzorka nakon obrade plamenom (1AU i 2AU). b) Porast transmitancije u području valnih brojeva 1750 – 1600  $\text{cm}^{-1}$

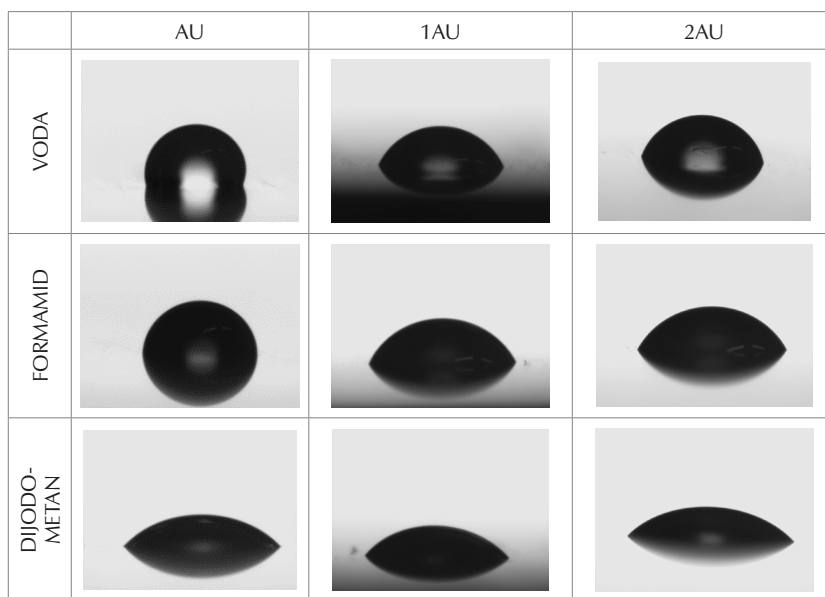
Fig. 3 – a) FTIR spectra of sample before (AU) and samples after flame treatment (1AU and 2AU). b) Increase in transmittance at range of wave numbers 1750–1600  $\text{cm}^{-1}$

svakih 10 točaka (crkane linije). Pojava vrpce I povezuje se s nastajanjem karbonilnih  $>\text{C}=\text{O}$  skupina (valentne vibracije) kao i  $-\text{C}=\text{C}-$  skupina.<sup>13</sup> Pojava vrpce II odgovara karbonilnim skupinama koje nastaju oksidacijom kao rezultat nukleofilne supstitucije, uglavnom na tercijarnom ugljikovu atomu polipropilena. Činjenica da je vrpca II relativno široka može upućivati na prisutnost karbonilne skupine u različitim produktima oksidacije kao što su aldehidne i ketonske skupine: 1700  $\text{cm}^{-1}$  ( $>\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{OH}$ ), 1710  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{CO}-\text{OH}$ ), 1715  $\text{cm}^{-1}$ , ( $>\text{C}=\text{O}$ ), 1718  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{CCH}_3-\text{CH}_2\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ).<sup>13</sup> Osim tih skupina u području vrpce II navode se  $>\text{C}=\text{O}$  vibracije u esterskim skupinama na 1735  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>14</sup> Prema dobivenima rezultatima očito je da proces obrade plamenom bez obzira na udaljenost (7,5 cm ili 12,5 cm) utječe na nastajanje polarnih skupina na površini uzorka. S obzirom na to da je intenzitet vrpce I i II mali, nije moguće kvantitativno odrediti učinak obrade plamenom.

### 3.4. Slobodna površinska energija

Karakterizacija površine uzorka PP i TPO prije i nakon obrade plamenom na udaljenosti od 7,5 cm i 12,5 cm provedena je primjenom tehnike kontaktnog kuta s kapljevina poznatih vrijednosti slobodne površinske energije te primjenom brze tehnike ispitivanja pomoću flomastera koji sadrže tinte odgovarajućih površinskih energija.

Na slici 4 dan je prikaz primjera kapljica testnih kapljevin na vode, formamida i dijodometana na površini pločice polipropilena (AU) prije i nakon obrade plamenom (1AU, 2AU). Vidljivo je da obrada plamenom utječe na oblik kapi i kontaktni kut svih testnih kapljevin na površini uzorka AU. Jednake promjene uočene su i kod uzoraka BU – DU.



Slika 4 – Kapljica vode, formamida i dijodometana na površini uzorka prije obrade plamenom (AU), te nakon obrade plamenom na udaljenosti 7,5 cm (1AU) i 12,5 cm (2AU)

Fig. 4 – Water, formamide, and diiodomethane droplets on the sample surface before flame treatment (AU), and after flame treatment at a distance of 7.5 cm (1AU) and 12.5 cm (2AU)

Eksperimentalno dobivene vrijednosti kontaktnih kutova prikazane su u tablici 7.

Tablica 7 – Vrijednosti kontaktnih kutova prije i 1 h nakon obrade plamenom na udaljenosti od 7,5 cm i 12,5 cm

Table 7 – Contact angle values before and 1 h after flame treatment at a distance of 7.5 cm and 12.5 cm

Uzorak Sample	Kontaktni kut ( $\theta$ )/° Contact angle ( $\theta$ )/°		
	Voda Water	Formamid Formamide	Dijodometan Diiodomethane
AU	96,7 ± 1,8	90,1 ± 1,2	50,5 ± 2,9
1AU	57,2 ± 7,8	64,1 ± 3,2	48,1 ± 2,8
2AU	71,4 ± 1,9	61,9 ± 1,7	41,9 ± 1,4
BU	92,2 ± 2,1	85,6 ± 0,1	53,5 ± 1,2
1BU	57,5 ± 4,6	71,0 ± 0,2	43,8 ± 1,1
2BU	65,9 ± 3,9	67,7 ± 1,8	45,9 ± 0,8
CU	87,5 ± 1,4	82,5 ± 2,2	54,9 ± 2,4
1CU	60,1 ± 3,4	69,3 ± 2,1	47,3 ± 0,8
2CU	44,3 ± 7,1	62,8 ± 2,5	39,3 ± 2,4
DU	93,6 ± 1,6	83,6 ± 1,8	55,5 ± 1,6
1DU	62,1 ± 4,1	69,9 ± 2,0	45,2 ± 2,5
2DU	62,5 ± 2,8	63,6 ± 1,4	43,8 ± 1,1

Visoke vrijednosti kontaktnog kuta s vodom na uzorcima AU, BU, CU i DU ukazuju na visoku hidrofobnost i nepolarnu prirodu površine. AU uzorak, bez punila, je najhidrofniji, dok niže vrijednosti kontaktnog kuta s vodom za uzorke BU, CU i DU ukazuju na manju hidrofobnost površine, što je posljedica dodatka punila polarnog karaktera. U odnosu na uzorak AU vrijednosti kontaktnog kuta s vodom za BU, CU i DU niže su za 3 – 9°.

Nakon obrade plamenom vidljive su znatne promjene kontaktnog kuta s vodom, formamidom i dijodometanom (tablica 7), što upućuje na to da obrada rezultira promjenama na površini uzoraka. Da bi se analizirale te promjene iz eksperimentalno određenih vrijednosti kontaktnih kutova primjenom modela harmonijske sredine ( $Wu$ ) (jedn. 2), određene su vrijednosti disperzne i polarne komponente te vrijednosti ukupne slobodne površinske energije ispitivanih uzoraka (tablica 8).

Vrijednosti površinske energije neobrađenih uzoraka male su i kreću se od 29,6 do 32,9  $\text{mJ m}^{-2}$  (tablica 8). Uzorak bez punila AU ima sličnu vrijednost ukupne slobodne površinske energije kao i ostali neobrađeni uzorci, ali je vrijednost polarne komponente 0  $\text{mJ m}^{-2}$ , dakle nepolarnog je karaktera, dok uzorci s punilom (BU, CU, DU) imaju određenu vrijednost polarne komponente. Iz rezultata je vidljivo da se obradom površine svih uzoraka plamenom, bez obzira na udaljenost plamena od uzorka, slobodna površinska energija znatno povećava, i to zbog povećanja polarne komponente za 10 do 18  $\text{mJ m}^{-2}$ , ovisno o uzorku i o udaljenosti plamena tijekom obrade. Iz dobivenih rezultata ne može se jednoznačno zaključiti o učinku udaljenosti plamena od površine uzorka. Za uzorke AU i BU bolji učinak odnosno veće povećanje polarne komponente do-

Tablica 8 – Vrijednosti slobodnih površinskih energija prije i nakon obrade plamenom na udaljenosti od 7,5 cm i 12,5 cm proračunate prema Wuovom modelu

Table 8 – Surface free energy values of samples before and after flame treatment at a distance of 7.5 cm and 12.5 cm calculated according to Wu's model

Uzorak Sample	Flomaster 38–50 Test pen 38–50/ $\text{mJ m}^{-2}$	1 h nakon obrade 1 h after treatment $\gamma/\text{mJ m}^{-2}$			24 h nakon obrade 24 h after treatment $\gamma/\text{mJ m}^{-2}$		
		$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$
AU	< 38	32,0	0,0	32,0	32,0	0,0	32,0
1AU	40/42	28,5	18,1	46,6	28,7	11,0	39,8
2AU	42/44	33,7	10,4	44,1	32,3	8,4	40,7
BU	< 38	30,1	2,1	32,2	30,1	2,1	32,2
1BU	42	28,4	16,6	44,9	28,1	9,6	37,8
2BU	38/40	30,1	13,0	43,1	30,1	9,7	39,9
CU	< 38	28,8	4,1	32,9	28,8	4,08	32,9
1CU	40	28,2	16,1	44,3	29,1	10,9	40,0
2CU	46	29,6	23,4	53,0	30,5	12,7	43,2
DU	< 38	26,0	3,7	29,6	26,0	3,7	29,6
1DU	40	29,2	14,6	43,8	29,4	10,4	39,8
2DU	46	31,0	14,7	45,6	29,9	12,1	42,0

$\gamma_s^d$  – disperzna komponenta,  $\gamma_s^p$  – polarna komponenta,  $\gamma_s$  – ukupna slobodna površinska energija

biveno je za udaljenost plamena 7,5 cm, za uzorak CU na udaljenosti 12,5 cm, dok za DU uzorak udaljenost nema učinak na porast polarne komponente. Međutim, važno je uočiti da svi uzorci obrađeni plamenom imaju vrijednost slobodne površinske energije veće od  $40 \text{ mJ m}^{-2}$  koliko je potrebno za daljnje procesuiranje bojenjem.<sup>15</sup>

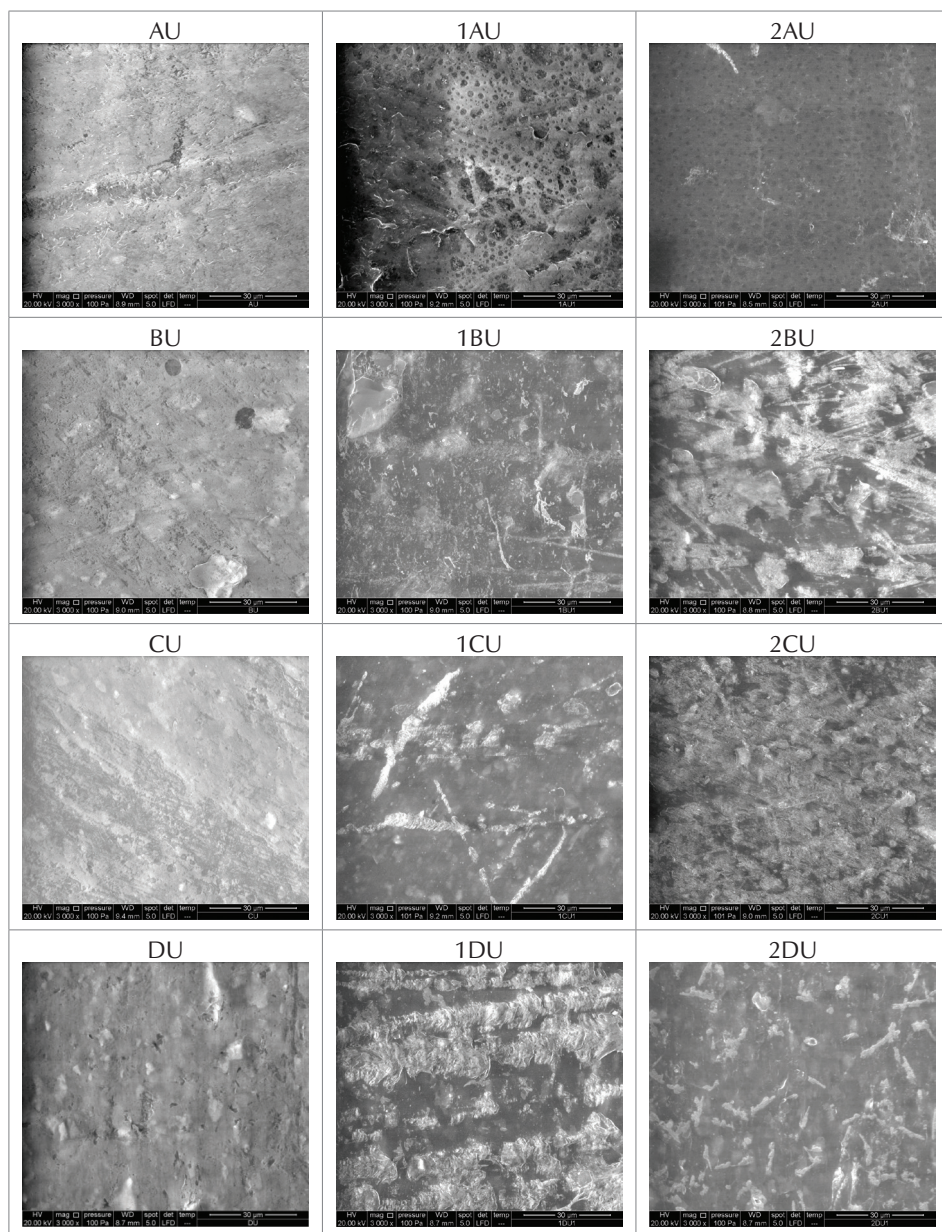
Brza analiza površinske energije koja se uobičajeno primjenjuje u industriji provedena je primjenom flomastera koji sadrže tinte odgovarajućih površinskih energija od 38 do  $50 \text{ mJ m}^{-2}$ . Rezultati neobrađenih uzoraka (AU – DU) ukazuju na površinsku energiju manju od  $38 \text{ mJ m}^{-2}$ , dok se vrijednosti površinskih energija dobivene nakon obrade plamenom na udaljenosti 7,5 cm (1AU – 1DU) povećavaju na  $40 - 42 \text{ mJ m}^{-2}$ , odnosno na udaljenosti 12,5 cm na  $42 - 46 \text{ mJ m}^{-2}$  (2AU, 2CU i 2DU) izuzev uzorka 2BU kod kojeg je dobivena vrijednost  $38/40 \text{ mJ m}^{-2}$  (tablica 8). Iako ispitivanja flomasterom pokazuju povećanje površinske energije nakon obrade, vrijednosti se uglavnom razlikuju od vrijednosti dobivenih mjerenjem kontaktnog kuta. Ta metoda temelji se na vlaženju površine tintom (kapljevinom), pri čemu nije moguće dobiti informaciju o polarnosti površine, što je ključno za procjenu adhezije na međupovršini.

Slobodna površinska energija određena je i nakon 24 h da bi se utvrdilo dolazi li do promjene aktivnosti površine tijekom vremena (tablica 8). Vrijednost polarne komponente  $\gamma_s^p$  znatno se smanjuje u 24 satnom razdoblju nakon obrade plamenom, dok se vrijednost disperzne komponente  $\gamma_s^d$  ne mijenja znatnije.  $\gamma_s^p$  kod uzoraka obrađenih na udaljenosti od 7,5 cm nakon stajanja 24 h smanjuje se za 28 % – 42 %, a kod udaljenosti od 12,5 cm za 18 % – 46 % (tablica 8). Kao rezultat smanjenja polarne komponente smanjuje se i vrijednost ukupne površinske energije ( $\gamma_s$ ). Smanjenje slobodne površinske energije s vremenom uočeno je i za materijale koji su modificirani korona obradom.<sup>15,16</sup> Taj učinak pripisuje se međusobnim reakcijama kemijskih skupina na obrađenoj površini, oksidacijskim reakcijama tijekom izlaganja na zraku i migracijom aditiva iz mase materijala na površinu.

### 3.5. Mikroskopska analiza površine

S namjerom da se utvrde promjene morfologije površine uzoraka prije i nakon obrade plamenom, provedena je analiza primjenom pretražnog elektronskog mikroskopa (slika 5).

SEM analizom utvrđene su značajne razlike morfologije uzoraka prije i nakon obrade plamenom. Površina svih uzoraka prije obrade plamenom je hrapava uz prisutnost brojnih sitnih šupljina. Nakon obrade plamenom na udaljenosti od 7,5 cm uzorka AU uočavaju se izrazite promjene na površini vidljive kao sitne točkaste rupice i izrazite brojne dublje brazde. Kod uzorka 2AU obrađenog na udaljenosti plamena od 12,5 cm također se uočava točkasta



Slika 5 – SEM mikrografije uzoraka prije i nakon obrade plamenom na udaljenosti 7,5 cm i 12,5 cm

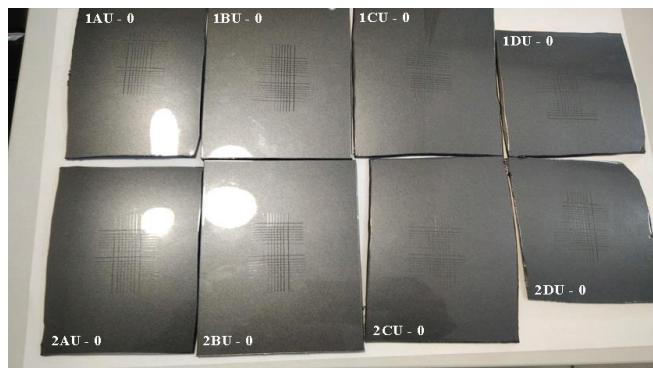
Fig. 5 – SEM micrographs of samples before and after flame treatment at the distance of 7.5 cm and 12.5 cm



struktura nastala obradom. Istraživanje Medeiros i suradnika također je pokazalo veliku poroznost neobrađenog PP, a nakon obrade plamenom površina PP je homogenija.<sup>3</sup> Nakon obrade plamenom na udaljenosti 7,5 cm uzoraka BU – DU površina je homogenija, nešto manje hrapavosti, ali vidljive mreže tankih linija koje su posljedica obrade plamenom. Nakon obrade plamenom tih uzoraka na udaljenosti od 12,5 cm u odnosu na obradu 7,5 cm vidljiva je pojava znatno gušće mreže tankih linija nastalih obradom.

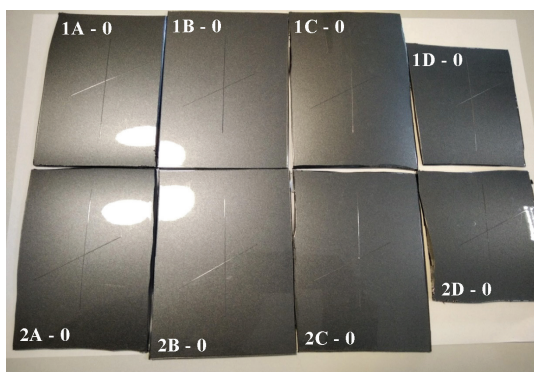
### 3.6 Rezultati ispitivanja adhezije

Rezultati ispitivanja adhezije premaza zarezivanjem mrežice kod svih obojenih uzoraka zadovoljavajućih su svojstava, odnosno nakon uklanjanja ljepljive trake nema vidljivog odvajanja premaza od supstrata (slika 6). Dobiveni rezultati jasno ukazuju na dobru adheziju na međupovršini supstrat/osnovni premaz te prema normi ISO 2409 spada u kategoriju 0, koja karakterizira izvrsnu adheziju.



Slika 6 – Obojeni uzorci nakon ispitivanja zarezivanjem mrežice  
Fig. 6 – Dyed samples after the cross cut test

Rezultati ispitivanja pranjem pod visokim tlakom za sve obojene uzorke zadovoljavajući su i karakterizirani su ocjenom 0 (slika 7). Nakon PVT ispitivanja nema vidljivi-



Slika 7 – Obojeni uzorci nakon ispitivanja pranja pod visokim tlakom PVT

Fig. 7 – Dyed samples after high pressure PVT washing test

vih oštećenja, odnosno odvajanja osnovnog sloja boje od supstrata te prema normi ISO 16925 spadaju u klasu 0, prihvatljivo. Dobiveni rezultati jasno ukazuju na izvrsnu adheziju na međupovršini supstrat/osnovni premaz čak i pri vrlo zahtjevnim uvjetima ispitivanja proizvoda automobilske industrije.

Dobiveni rezultati dobre adhezije premaza s uzorcima obrađenim plamenom na 7,5 cm i 12,5 cm prema oba provedena ispitivanja posljedica su znatnog povećanja polarne komponente odnosno ukupne slobodne površinske energije iznad  $40 \text{ mJ m}^{-2}$ , što je dostatno za ostvarivanje dobre adhezije.<sup>15</sup>

## 4. Zaključak

Termogravimetrijskom analizom utvrđeno je da se razgradnja čistog polipropilena (AU) odvija pri nižim temperaturama u odnosu na uzorke BU – DU koji sadrže punilo talk i čađu. Entalpija taljenja se nakon obrade plamenom ne mijenja ili se mijenja neznatno, ovisno o vrsti uzorka i udaljenosti plamena. Temperatura taljenja se ne mijenja, te se stoga može zaključiti da proces obrade plamenom nema utjecaja na kristalnu strukturu. Obradom plamenom, u definiranim industrijskim uvjetima, ostvarena je promjena kemijskog sastava površinskog sloja uzoraka nastankom polarnih skupina na bazi kisika (karbonilna, hidroksilna, karboksilna). Vrijednosti površinskih energija nakon obrade plamenom porasle su za oko 33 %. Nisu utvrđene znatne razlike slobodnih površinskih energija između uzoraka obrađenih na udaljenost plamena 7,5 cm i 12,5 cm. Rezultati ispitivanja površinske energije flomasterom također ukazuju na povećanje slobodne površinske energije nakon obrade plamenom. Utvrđeno je da se 24 h nakon obrade vrijednost polarne komponente, a time i ukupne površinske energije smanjuje. Uz nastalu toplinsku oksidaciju površine, pri visokim temperaturama plamena, došlo je i do morfološke promjene na samoj površini. Primjenom normi ISO 2409 i ISO 16925/D25 2018-B koje se primjenjuju za ispitivanje adhezije, potvrđena je izvrsna adhezija na međupovršini supstrat/premaz u proizvodima automobilske industrije.

### Popis kratica i simbola

#### List of abbreviations and symbols

PP	– polipropilen – polypropylene
TPO	– termoplastični poliolefin – thermoplastic polyolefin
DSC	– diferencijalna pretražna kalorimetrija – differential scanning calorimetry
TGA	– termogravimetrijska analiza – thermogravimetric analysis
DTG	– diferencijalna termogravimetrijska analiza – differential thermogravimetric analysis

ATR – FTIR – Prigušena totalna refleksija – Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala  
– Attenuated total reflection – Fourier-transform infrared spectroscopy

SEM – pretražna elektronska mikroskopija  
– scanning electron microscopy

$T_5$  – temperatura pri 5 % gubitka mase, °C  
– temperature at 5 % of mass loss, °C

$T_{50}$  – temperatura pri 50 % gubitka mase, °C  
– temperature at 50 % of mass loss, °C

$T_{\text{end set}}$  – temperatura maksimalnog gubitka mase, °C  
– temperature of maximal mass loss, °C

$T_{\text{max}}$  – temperatura maksimalne brzine razgradnje, °C  
– temperature of maximal degradation rate, °C

$\Delta T$  – temperaturni raspon razgradnje ( $T_{\text{end set}} - T_5$ ), °C  
– temperature range of degradation ( $T_{\text{end set}} - T_5$ ), °C

$T_m$  – talište, °C  
– melting temperature, °C

$\Delta H_m$  – entalpija taljenja, J g<sup>-1</sup>  
– melting enthalpy, J g<sup>-1</sup>

$\gamma^d$  – disperzna komponenta slobodne površinske energije, mJ m<sup>-2</sup>  
– dispersive component of surface free energy, mJ m<sup>-2</sup>

$\gamma^p$  – polarna komponenta slobodne površinske energije, mJ m<sup>-2</sup>  
– polar component of surface free energy, mJ m<sup>-2</sup>

$\gamma_s$  – ukupna slobodna površinska energija, mJ m<sup>-2</sup>  
– total surface free energy, mJ m<sup>-2</sup>

## Literatura

## References

1. N. Encinas, B. Díaz-Benito, J. Abenojar, A. M. Martínez, Extreme durability of wettability changes on polyolefin surfaces by atmospheric pressure plasma torch, *Surf. Coat. Technol.* **205** (2010) 396–402, doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.06.069>.
2. W. Urbaniak-Domagala, Pre-treatment of Polypropylene Films for the Creation of Thin Polymer Layers, Part 1: The Use of Chemical, Electrochemical, and UV Methods, *J. Appl. Polym. Sci.* **122** (2011) 2071–2080, doi: <https://doi.org/10.1002/app.34301>.
3. E. Medeiros, R. Brandes., H. Ali Al-Qureshi, D. de O. S. Recouvreux, Effect of flame treatment in the coating adhesion on polypropylene substrate, 24<sup>th</sup> ABCM International Congress of Mechanical Engineering, December 3–8, (2017) Curitiba, PR, Brazil, 1–7, doi: <https://doi.org/10.26678/ABCM.COBEM2017.COB17-0489>.
4. S. Waddington, D. Briggs, Adhesion mechanisms between polymer coatings and polypropylene studied by X.p.s. and SIMS, *Polym. commun.* **32** (16) (1991) 506–508.
5. F. Awaja, M., Gilber, G. Kelly, B. Fox, P. J. Pigram, Adhesion of polymers, *Prog. Polym. Sci.* **34** (2009) 948–968, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.007>.
6. S. Ferris, S. Pozzoli, P. Biagioni, L. Duó, S. Mancinelli, The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyolefin polymers – A review, *Polymer* **51** (2010) 3591–3605, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.05.036>.
7. S. Wu, Polar and non-polar interactions in adhesion, *J. Adhes.* **5** (1973) 39–55, doi: <https://doi.org/10.1080/00218467308078437>.
8. R. J. Good, Contact angle, wetting, and adhesion: A critical review, u K. L. Mittal (ur.) *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, VSP, Utrecht, 1993, str. 3–36.
9. Paints and Varnishes – Cross-cut test, ISO 2409:2007 E.
10. Paint and Varnishes – Determination of the Resistance of Coating to Pressure Water-Jetting, ISO 16925:2014.
11. J. D. Peterson, S. Vyazovkin, C. A. Wight, Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene), *Macromol. Chem. Phys.* **202** (2001) 775–784, doi: [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20010301\)202:6%3C775::AID-MACP775%3E3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20010301)202:6%3C775::AID-MACP775%3E3.0.CO;2-G).
12. S. Pavlidou, C. D. Paspopyrides, A review on polymer – layered silicate nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* **33** (2008) 1119–1198, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008>.
13. W. Urbaniak-Domagala, The Use of the Spectrometric Technique FTIR-ATR to Examine the Polymers Surface, u M. Akhyar Farrukh (ur.) *Advanced Aspects of Spectroscopy*, InTech, Rijeka, 2012, str. 85–104, doi: <https://doi.org/10.5772/2757>.
14. P. Pagès, Characterization of polymer materials using FT-IR and DSC Techniques, u R. Artiaga Díaz (ur.), *Thermal analysis. Fundamentals and applications to material characterization*, Universidade da Coruna, 2005., str. 121–140.
15. C. Q. Sun, D. Zhang, L. C. Wadsworth, Corona Treatment of Polyolefin Films – A Review, *Adv. Polym. Technol.* **18** (1999) 171–180, 1999, doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1098-2329\(199922\)18:2%3C171::AID-ADV6%3E3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-2329(199922)18:2%3C171::AID-ADV6%3E3.0.CO;2-8)
16. URL: <https://sareltech.com/wp-content/uploads/2019/04/Corona-Treatment-of-PP-Cast-films.pdf> (15. 10. 2020.).

## ZAHVALA

Istraživanje je provedeno kao sastavni dio projekta "Pilot linija bojenja za eksperimentalna istraživanja, razvoj i inovacije" sufinanciranog od Europske unije iz Europskog fonda za regionalni razvoj.

## SUMMARY

### Influence of Thermoplastic Polyolefins Flame Treatment on Coating Adhesion in Industrial Conditions of Robotic Dyeing

Vlado Merzel,<sup>a</sup> Sanja Lučić Blagojević,<sup>b</sup> Zrinka Buhin Šturlić,<sup>b</sup>

Mario Meheš,<sup>a</sup> and Mirela Leskovic<sup>b\*</sup>

In this paper, the influence of flame treatment on the surface properties of polypropylene (PP) and thermoplastic polyolefins with talc and carbon black filler (TPO), and adhesion of the applied coating in the conditions of industrial robotic dyeing process were investigated. The flame treatment was carried out at two distances from the flame (7.5 cm and 12.5 cm) at constant air and methane flows as well as speed of the burner. The thermal stability of untreated samples was investigated using thermogravimetric analysis (TGA). The change in thermal properties before and after flame treatment was investigated using differential scanning calorimetry (DSC). Changes of the samples' surface energy were examined before flame treatment, 1 h and 24 h after flame treatment, by the contact angle method. Qualitative analysis of the surface chemical composition, before and after flame treatment, was performed by ATR – FTIR analysis, and morphological changes by scanning electron microscopy (SEM). After applying the base layer, dye and topcoat on the surface of the treated samples, the adhesion was determined by standard methods ISO 2409 and ISO 16925/D25 2018-B. The results showed that TPO containing talc and carbon black filler have better thermal stability compared to PP. Flame treatment influenced the surface characteristics of the samples, namely the increase in surface free energy and the appearance/structure of the surface. With ATR – FTIR, the existence of polar groups on the surface after flame treatment were determined. According to the standards, all dyed samples met the requirements of excellent adhesion on the substrate/coating interface.

#### Keywords

*Polypropylene, thermoplastic polyolefins, flame treatment, surface free energy, coating, adhesion*

<sup>a</sup>AD PLASTIK d. d., Solin, PJ Zagreb, Croatia

<sup>b</sup>University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology  
Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Croatia

Original scientific paper

Received November 4, 2020

Accepted February 7, 2021