Priprema i karakterizacija PE/PCL mješavina

Čondrić, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:600205

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ana Čondrić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ana Čondrić

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA PE/ PCL MJEŠAVINA

Diplomski rad

Voditelj rada: Prof.dr.sc Emi Govorčin Bajsić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić,FKIT

Izv.prof.dr.sc. Nevenka Vrbos,FKIT

Dr.sc. Nina Vranješ Penava,FKIT

Zagreb, rujan 2015.

Zahvaljujem prof.dr.sc Emi Govorčin Bajsić na velikoj pomoći, razumijevanju i podršci pri izradi ovog diplomskog rada.

Veliko hvala mojoj obitelji koji su bili uz mene i vjerovali u ovaj uspjeh- bez vaše potpore i pomoći teško da bi to postigla. Također, hvala prijateljima i poznanicima koji su na bilo koji način pozitivno utjecali na mene i tako mi omogućili lakšim ovaj period diplomskog studija.

Ana Čondrić, rujan 2015.

SADRŽAJ

1. UVOD.....1

2. OPĆI DIO.....2

2.1.1. Polimerne mješavine.....2

2.1.2. Dobivanje polimernih mješavina.....3

2.2. Biorazgradnja plastike.....4

2.2.1. Čimbenici koji utječu na biorazgradnju plastike.....6

2.2.2. Mješavine poliestera s ostalim polimerima.....7

2.3. Polietilen (PE).....8

2.3.1. Razgranati ili polietilen niske gustoće, LDPE.....10

2.3.2. Biorazgradnja polietilena..... 12

2.4. Polikaprolakton (PCL).....14

2.4.1. Sinteza i fizikalno- kemijska svojstva PCL-a.....15

2.4.2. Biorazgradnja polikaprolaktona..... 16

2.5. Diferencijalna pretražna kalorimetrija..... 16

2.5.1. Definicija i princip rada..... 16

2.5.2. Fazni prijelazi..... 17

2.5.3. Temperatura staklastog prijelaza, staklište (T_g)..... 18

2.5.4. Temperatura taljenja, talište (T_m)..... 19

2.6. Dinamičko mehanička analiza (DMA)..... 20

2.7. Termogravimetrijska analiza (TGA)..... 21

2.8. Miješanje polimera (postupci miješanja).....22

2.8.1. Postupci miješanja.....22

2.8.1.1. Ekstruzija.....22

2.8.1.2. Brabender gnjetilica.....24

2.9. Postupci prešanja..... 25

2.9.1. Prešanje u kalupu..... 25

2.9.2. Injekcijsko prešanje.....25

3. METODIKA.....26

3.1. Materijali.....26

3.2. Priprava uzoraka.....26

3.3. Eksperimentalne tehnike korištene za karakterizaciju uzoraka.....27

3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 27

3.3.2. Dinamičko mehanička analiza.....27

3.3.3. Termogravimetrijska analiza.....28

4. REZULTATI I RASPRAVA..... 29

4.1. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)..... 29

4.2. Rezultati dinamičko mehaničke analize (DMA).....31

4.3. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA).....34

5. ZAKLJUČAK..... 38

6. POPIS SIMBOLA..... 39

7. LITERATURA..... 40

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je pripremiti i karakterizirati LDPE/ PCL mješavine s naglaskom na primjenu kao ambalažnog materijala, te odrediti samu mješljivost mješavina različitih masenih omjera.

Mješavine polietilena niske gustoće (LDPE) i polikaprolaktona (PCL) u različitim omjerima (100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 i 0/ 100 mas%) pripravljene su umješavanjem u Brabender gnjetilici. Uzorci mješavina dobiveni su prešanjem na hidrauličkoj preši.

Upotreba nerazgradivih polimera kao ambalažnog materijala ima loš utjecaj na okoliš te štete biljnom i životinjskom svijetu pa se uz kisele kiše, globalno zatopljenje, nestanak biljnih i životinjskih vrsta, plodnog tla i ozonskog omotača smatraju jednim od najvećih ekoloških problema današnjice. Folije polietilena niske gustoće (LDPE) primjenjuju se u pakiranju hrane zbog dobrih mehaničkih svojstava, dobre prerade te fleksibilnosti. Međutim nedostatak LDPE-a kao nerazgradivog ambalažnog materijala je veliki utjecaj na onečišćenje okoliša. Doprinos istraživanja bio bi razvoj novih biorazgradivih materijala koji bi našli primjenu kao ambalažni materijal za pakiranje plodova u voćarstvu.

Za karakterizaciju čistih LDPE, PCL i LDPE/PCL mješavina koristila se tehnika diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), dinamičko-mehaničke analize (DMA) i termogravimetrijska analiza (TGA).

Pomak staklišta jednog prema drugom ukazuje na djelomičnu mješljivost LDPE i PCL. Toplinska stabilnost LDPE-a se povećava dodatkom i povećanjem udjela PCL što je vidljivo iz pomaka temperature razgradnje LDPE-a na više temperature.

Ključne riječi: mješavine, biorazgradnja, polietilen niske gustoće, polikaprolakton, toplinska svojstva

ABSTRACT

The aim of this work was to preparation and characterization of LDPE/ PCL blends and their application as a packaging materials as well as to determin the miscibility of LDPE/PP blends.

Blends of low-density polyethylene (LDPE)/ poly (ε-caprolactone) (PCL), (LDPE/PCL) were prepared with melt mixing (compounding) in Brabender mixer under different LDPE/ PCL content (100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 and 0/100 wt%). The specimens of neat polymers and LDPE/PCL blends were molded in hydraulic press.

Non-degradable polymers as a packaging materials has bad influence on the environment, cause damage to plants, animals and along with acid rains, global warming, disappearance of plant and animal species, fertility of the soil, ozone layer it's being consider as one of the greatest environmental problem today. Low-density polyethylene (LDPE) sheets are used in food packaging because of it's good mechanical properties, easy processing and flexibility. However, the lack of LDPE as non-degradable packaging material is huge environmental pollution. Contribution of this research would be development of new, biodegradable materials which can be use in packaging fruit in fruitgrowing.

The thermal properties of neat LDPE, PCL polymers and their blends and LDPE/ PCL blends were investigated by dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA).
The shift of glass transition temperature (T_g) indicated that LDPE and PCL are partially miscible. The thermal stability of the composites was enhenced with the addition of PCL and increase of the PCL content.

Key words: blends, biodegradation, low- density polyethylene (LDPE), poly(ε-caprolactone) (PCL),thermalproperties.

1. UVOD

Polimeri su kemijski spojevi velikih molekulskih masa (od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna)i kao takvi imaju široku primjenu zbog njihove dobre preradljivosti, niske gustoće te poželjnih fizikalnih, kemijskih, mehaničkih, toplinskih i električnih svojstava. Od drugog svjetskog rata dolazi do naglog razvoja polimera i njihove primjene u proizvodnji polimernih materijala. Jedan od najčešće, najviše korištenih polimera je polietilen (PE) koji ima visoku kemijsku otpornost i nisku cijenu. Međutim sintetski termoplastični polimeri poznati su po svojoj otpornosti prema biološkoj razgradnji. Polietilen je polimer koji je prisutan u velikom udjelu u svakidašnjem otpadu, razgrađuje se u prisustvu kisika i ultravioletnog (UV) zračenja, ali njegova spora razgradnja predstavlja problem nakon njegovog odlaganja. Sve veći ekološki problem predstavlja odlaganje plastičnog biološki nerazgradivog otpada što ima za posljedicu razvoj biorazgradivih i za okoliš prihvatljivih polimera. Jedno od rješenja ovog problema je razviti nove biorazgradive polimere. Prema Chandra i Rustigu [1], tri su osnovna tipa biorazgradivih polimera :

1) sintetski, sa skupinama podložnim hidrolizi mikroorganizmima,
2) prirodni koji su biorazgradivi pod utjecajem velikog broja bakterija,
3) mješavine polimera u kojima se jedna ili više komponenata razgrađuje pod utjecajem mikroorganizama.

Uporaba ovih biorazgradivih polimera doprinosi smanjenju ekoloških problema ali nedostatak predstavlja visoka cijena njihove proizvodnje. Sve više dolazi do razvoja novih razgradivih polimernih materijala miješanjem razgradivih prirodnih polimera i sintetskih polimera. Jedan od najatraktivnijih biorazgradivih sintetskih polimera je polikaprolakton (PCL) zbog njegove biorazgradnje i dobrih mehaničkih svojstava. PCL koji nalazi primjenu kao supstrat za biorazgradnju i kao matrica za kontrolirano / postupno otpuštanje lijekova, općenito se dobiva polimerizacijom uz otvaranje prstena ε- kaprolaktona. PCL je kompatibilan s mnogim polimerima, uključujući polivinilklorid (PVC), klorirani PE, polikarbonat (PC), poliamid 6 (PA6), etilen tereftalat- kaprolakton kopoliester. Također su provedena opsežna istraživanja kod kojih se koristio polietilen s drugim dodatcima u cilju povećanja njegove biorazgradnje.

2. OPĆI DIO

2.1.1. Polimerne mješavine

Miješanjem najmanje dva ili više polimera dobivaju se višefazni polimerni sustavi, polimerne mješavine koje su komercijalni polimerni materijali koji pokazuju poboljšana svojstva u odnosu na pojedinu komponentu u mješavini. Danas polimerne mješavine zauzimaju značajno mjesto u industriji polimernih materijala, a količina proizvoda ove vrste u svijetu svake godine raste.

Neki od razloga pripreme polimernih mješavina su:

- dobivanje materijala određenih svojstava koja se često mogu podesiti tako da

zadovoljavaju čitav spektar zahtjeva,

- poboljšanje svojstva samo jednog polimera koje je bitno za određenu namjenu, a

da ostala svojstva ostanu nepromijenjena i

- mogućnost recikliranja industrijskog i komunalnog plastičnog otpada.

Miješanjem dvaju polimera mogu se dobiti mješavine koje su mješljive kod svih sastava (potpuno mješljive), mješljive samo pri određenim sastavima (djelomično mješljive) ili nemješljive kod svih sastava (potpuno nemješljive).

Potpuno mješljiva mješavina je smjesa polimernih komponenti između kojih postoje specifične interakcije kao što su vodikove veze, dipol-dipol veze ili kiselo-bazne interakcije. Ovakvim interakcijama postiže se termodinamički uvjet postojanja jednofaznog sustava.

Djelomično mješljive mješavine su one kod kojih postoje odvojene faze uz istodobno prelaz dijelova molekule jednog polimera u fazu drugog i obrnuto. Taj vid prelaza predstavlja mješljivost na nivou polimernih segmenata. Međufazni granični sloj je difuzan uslijed čega novonastala mješavina pokazuje korisna tehnološka svojstva premda je mikroskopski heterogena.

Većina polimera je međusobno nemješljiva. U nemješljivom sustavu dolazi do odjeljivanja faza uz zadržavanje osobina svake od komponenata.

Da bi se mogle komercijalno upotrebljavati, nemješljive mješavine moraju biti kompatibilne. To znači da moraju biti stabilne (u primjeni ne smije doći do jasnih znakova odvajanja faza) i ponovljive (trebaju zadržati nepromijenjenu morfologiju u uvjetima preradbe). Nekompatibilne mješavine mogu se kompatibilizirati što se najčešće postiže dodatkom blok-kopolimera ili cijepljenih kopolimera kao kompatibilizatora. Kopolimer se smješta u međufaznom području što rezultira smanjenjem međupovršinske napetosti između nemješljivih polimernih faza. Time se smanjuje obujam fazne separacije u mješavini, većom adhezijom se ostvaruje kontakt između čestica komponenata mješavine. Dakle, djelovanje kompatibilizatora se može usporediti sa djelovanjem površinski aktivnih tvari.

Sve mješljive mješavine su kompatibilne, ali sve kompatibilne nisu mješljive. Svojstva polimernih mješavina kontrolirana su svojstvima komponenata, tj.morfologijom mješavina i međudjelovanjima komponenata u mješavinama. Struktura mješavine određena je mješljivošću njezinih komponenata. Tako između zasebnih komponenata moraju postojati dobre interakcije na površini, kako bi mješljivi parovi polimera stvorili homogenu mješavinu. Potpuna nemješljivost rezultira heterogenom strukturom i lošijim svojstvima materijala. Miješanje provodimo kako bismo poboljšali svojstva dodatkom jeftinijeg polimera i razvili materijal željenih svojstava, dobili visoko kvalitetne mješavine, poboljšali fizikalna i mehanička svojstva, prilagodili svojstva mješavine željama kupaca ili radi industrijskog recikliranja.

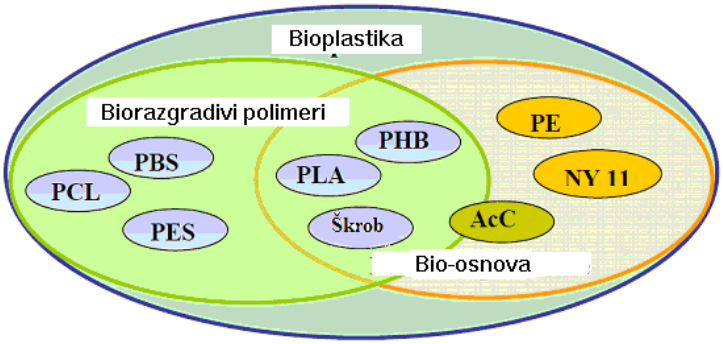
2.1.2. Dobivanje polimernih mješavina

Dobivanje polimernih mješavina može se provesti:

- mehaničkim miješanjem polimernih taljevina,
- reaktivnim miješanjem (miješanjem putem kemijskih reakcija),
- lijevanjem mješavina iz otopina,
- miješanjem polimernih emulzija.

2.2. Biorazgradnja plastike

S napretkom tehnologije i povećanjem globalne populacije, plastični materijali su pronašli široku primjenu u svakom aspektu života i industrije. Međutim, najkonvencionalnija plastika poput PE, PP, PS, PVC-a i PET-a nisu biorazgradive i njihovo povećano gomilanje u okolini predstavlja prijetnju za planetu. Da bi se rješili ovi problemi proizvodi se plastika s visokim stupnjem razgradnje. Sama riječ "bio- plastika" koristi se pogrešno. Bioplastika se sastoji ili od biorazradive plastike (plastika proizvedena iz fosilnih materijala) ili tzv. bio-osnove plastike (plastike sintetizirane iz biomase ili obnovljivih izvora). Odnos između biorazgradivih polimera i bio- osnove plastike je prikazana na slici 1.



Slika 1. Odnos između biorazgradive i bio- osnove plastike

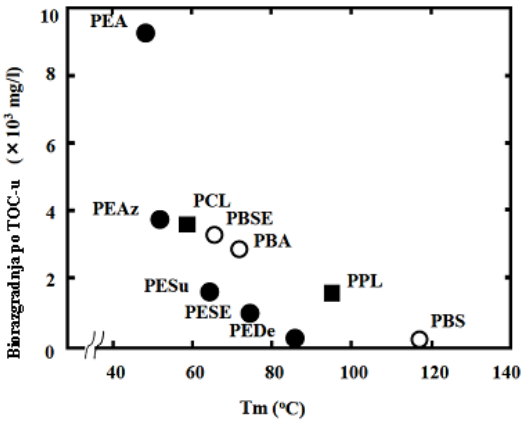
PCL i PBS su na bazi nafte ali se mogu razgraditi mikroorganizmima. S druge strane, PHB, PLA i mješavine škroba su proizvedeni iz biomase ili obnovljivih izvora i prema tome su biorazgradivi. Pored činjenice da se PE i Naylon 11 (NY 11) mogu proizvoditi iz biomase ili obnovljivih izvora, oni su bio-nerazgradivi. Acetilceluloza (AcC) je ili biorazgradiva ili bionerazgradiva u ovisnosti o stupnju acetilacije. AcC s niskom acetilacijom može se razgrađivati, dok su one s visokim omjerom supstitucije biološki nerazgradive. Biorazgradiva plastika može se proizvesti iz obnovljivih sirovina, time smanjujući emisiju greenhouse plinova. Npr., PHA i laktalna kiselina mogu se proizvoditi biotehnološkim procesima fermentacije koristeći poljoprivredne proizvode i mikroorganizme [2-4]. Biorazgradiva plastika nudi mnoge prednosti kao što su: povećana plodnost tla, niska akumulacija teških plastičnih materijala u okolini i smanjenje cijene upravljanja otpadom. Osim toga biorazgradive plastike mogu biti reciklirane mikroorganizmima i enzimima u korisne metabolite (monomere i oligomere). Plastika dobivena iz nafte može se razgraditi i biološkim procesima. Tipičan primjer može se vidjeti u slučaju nekih alifatskih poliestera poput PCL-a i

PBS koji se mogu razgraditi s enzimima i mikroorganizmima [5-7]. Istraživanja su također pokazala da polikarbonati (posebno alifatskog tipa) pokazuju određeni stupanj biorazgradnje [8]. Treće, provode se istraživanja u cilju recikliranja bio-nerazgradiva plastika. Npr. PS (korišten u proizvodnji nekih raspoloživih proizvoda poput žlica, tanjura, šalica i nekih ambalažnih materijala) se može reciklirati i koristiti kao punilo za ostale plastike. Prije široke primjene biorazgradive plastike je bitno odrediti i razumjeti uključene mehanizme i mikroorganizme povezane s biorazgradnjom. U vezi mikrobne i enzimatske razgradnje plastike, one se promatraju s dva gledišta: jedan se bazira na mikrobnim (enzimatskim) svojstvima, a drugi na svojstvima plastika. Mikrobna (enzimatska) svojstva podrazumijevaju raspodjelu mikroorganizama i njihovu vrstu, kao i njihove parametre rasta (poput pH, temperature, sadržaja vlage, kisika, hranidbenih tvari, itd.) i tipove enzima (unutarstanični i vanstanični enzimi, egzo- ili endo- tip cijepanja). Postavlja se pitanje: ,,koja su to svojstva plastike koja mogu učinkovito unaprijediti njihovu biorazgradnju? ,,Odgovor na ovo pitanje povezan je prvenstveno s kemijskom strukturom polimera s gledišta biorazgradnje polimernih materijala koji su topljivi u vodi. Kad se ocjenjuje biorazgradnja krutih polimera, pored njihovih kemijskih svojstava, moraju se također uzeti u obzir i njihova fizikalna svojstva kao polimernih agregata. Drugim riječima, mora se uzeti u obzir ne samo molekulska nego i nadmolekulska struktura polimera koji ima važnu ulogu u procesu biorazgradnje. Nadalje, značajno je spomenuti da uvjeti na površini (samo područje površine, hidrofina, hidrofobna svojstva) plastike također općenito utječu na mehanizam biorazgradnje plastike. Sumirano, biorazgradnja polimera je određena sljedećim bitnim fizikalnim i kemijskim karakteristikama:

1. Dostupnost funkcionalnih skupina koji povećavaju hidrofilnost
2. Veličina, molekulska masa i gustoća polimera
3. Količina kristalnih i amorfnih područja
4. Linearna ili razgranata struktura
5. Prisustvo veza koje lako pucaju (slabih veza) kao što su esterske ili amidne veze u usporedbi s C-C vezama
6. Molekulska kompozicija (mješavina) i
7. Prirodni i fizički oblik polimera (filmovi, granule, prah ili vlakana).

2.2.1. Čimbenici koji utječu na biorazgradnju plastike

Svojstva plastike su povezana s njihovom biorazgradnjom. Oba, i kemijska i fizikalna svojstva utječu na mehanizam biorazgradnje. Uvjeti na površini (područje površine, hidrofilna, hidrofobna svojstva), molekulska struktura (kemijska struktura, molekulska, masena i molekulsko- masena distribucija) i nadmolekulska struktura (staklište, talište, moduli elastičnosti, kristalnost i kristalna struktura) polimera igraju veliku ulogu u procesu biorazgradnje. Molekulska masa je također bitna za biorazgradnju jer određuje mnoga fizikalna svojstva polimera. Povećanjem molekulske mase polimera smanjuje se njegova razgradnja. PCL velike molekulske mase (M_n > 4000) sporije se razgrađuje Rhizopus delemar lipazom (endo tip cijepanja), od onog s malom M_n [9]. Osim toga, morfologija polimera značajno utječe na biorazgradnju. Stupanj kristalnosti je ključan čimbenik za biorazgradnju, pošto enzimi uglavnom napadaju amorfna područja polimera. Molekule u amorfnom području su labavo (slobodno) pakirane i to ih čini podložnim razgradnji. Kristalna faza polimera je otpornija od amorfne faze. Stupanj razgradnje PLA se smanjuje povećanjem kristalnosti [10,11]. Kao što je prikazano na slici 2 temperatura taljenja poliestera jako utječe na enzimatsku razgradnju polimera.



Slika 2. Odnos tališta i biorazgradnje poliestera lipazom *R.arrhiuz*

Što je veće talište, to je manja biorazgradnja polimera [9,12,13]. Općenito, T_m se računa prema formuli $T_m = \Delta H / \Delta S$; gdje je ΔH promjena entalpije taljenja, a ΔS promjena entropije taljenja. Interakcije (međudjelovanja) između polimernih lanaca uglavnom utječu na vrijednosti ΔH, te rotacija unutarnje energije koja odgovara krutosti (fleksibilnosti) polimerne

molekule značajno utječe na vrijednost ΔS. Kemijska struktura alifatskih poliestera, polikarbonata, poliuretana i poliamida skupa s njihovim T_m –ovima prikazana su u tablici 1.

Tablica 1. Kemijska struktura i tališta alifatskog poliestera, polikarbonata, poliuretana i poliamida

Uzorak	Kemijska struktura	Tm (°C)
Poliester	$-O-(CH_2)_6-O-CO-(CH_2)_4-CO-$	60
Polikarbonat	$-O-(CH_2)_4-O-CO-O-(CH_2)_4-O-CO-$	65
Poliuretan	$-NH-(CH_2)_6-NH-CO-O-(CH_2)_4-O-CO-$	180
Poliamid	$-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_6-CO-$	240
Poliamid	$-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-$	265

Alifatski poliesteri {esterska veza (-CO-O-)} i polikarbonati {karbonilna veza (-O-CO-O-)} dva su tipična polimera koji zauzimaju značajno mjesto kao biorazgradiva plastika, zbog podložnosti lipolitičkim enzimima i mikrobnoj razgradnji. U usporedbi s alifatskim poliesterima i polikarbonatima, alifatski poliuretani i poliamidi (nylon) imaju veće vrijednosti tališta. Visoka tališta poliuretana i poliamida (nylon) su uzrokovana velikim vrijednostima ΔH zahvaljujući prisustvu vodikovih veza duž polimernog lanca na uretanskoj vezi (- NH- CO- O) i amidnoj vezi (-NH- CO-). Suprotno, visoka tališta aromatskih poliestera vezana su za male vrijednosti ΔS s povećanjem krutosti (smanjenjem u fleksibilnosti) polimerne molekule na bazi aromatskog prstena.

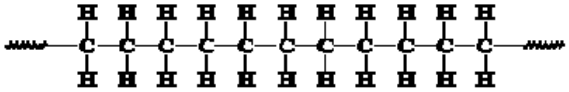
2.2.2. Mješavine poliestera s ostalim polimerima

Miješanje biorazgradivih polimera smanjuju se troškovi materijala, modifikacije željenih svojstava i stupnjeva razgradnje. U usporedbi s kopolimerizacijom miješanje biorazgradivih polimera može biti mnogo lakši i brži način postizanja željenih svojstava. Mješljivost mješavina je jedan od najbitnijih čimbenika koji utječe na konačna svojstva polimera. Neke od prednosti proizvodnje mješljivih mješavina su: jednofazna morfologija i dobra mehanička svojstva. Međutim, nastajanje mješljivih mješavina pogotovo s bio-nerazgradivim polimera može usporiti ili čak inhibirati razgradnju biorazgradivih komponenti. Iwamoto je istraživao mješavine polimera miješajući PCL s uobičajenim polimerima poput: LDPE, PP, PS, NY, PET i PHB i karakterizirao njihovu enzimatsku razgradnju [14]. Mješavine PCL i LDPE, PCL i PP-a su zadržale visoku biorazgradnju PCL-a. Suprotno tome razgradnja PCL-a se značajno smanjila u mješavinama PCL i PS, PCL i PET, PCL i PHB. U slučaju mješavina PCL i NY ili

PS, biorazgradnja PCL-a se nije puno promijenila. Općenito veći stupanj mješljivosti PCL-a s drugim polimerima, uvjetuje lošiju biorazgradnju. Osim toga, potvrđeno je da se razgradnja PCL/ LDPE [15] i PCL/ PP [16] mješavina lipazom može kontrolirati u ovisnosti o strukturi njihovih faza. Ambalažni materijali koji se koriste u pakiranju hrane otporni na propuštanje plinova ili vodene pare i dobrih mehaničkih svojstava posjeduju dobra fizikalno- kemijska te biološka svojstva koja sprječavaju kvarenje hrane zadržavajući prije svega svoju kvalitetu tijekom skladištenja i rukovanja. Da bi spriječili problem onečišćenja okoliša vrlo je važno gospodarenje otpadom, a to znači izbjegavanje ili smanjenje količine otpada.Iz navedenih razloga danas se pokušava plastiku zamijeniti biorazgradivim polimerima koji se razgrađuju u bezopasne, jednostavne, plinovite proizvode u biološkoj okolini: tlu, moru, vodi (rijeke, jezera) te na biomasu, ugljični dioksid i vodu u reakciji s biološkim enzimom. Stoga je velika pažnja usmjerena na uporabu prirodnih polimera iz obnovljivih izvora, zbog njihovih izuzetnih svojstava (poput biokompatibilnosti, biorazgradnje i netoksičnosti), a u cilju dobivanja biorazgradive ambalaže za pakiranje hrane koja osigurava zadovoljavajući vijek trajanja hrane i smanjuje probleme onečišćenja okoliša primjenom biorazgradive ambalaže prihvatljive za okoliš.

2.3. Polietilen (PE)

Polietilen je jedan od prvih sintetiziranih polimera, dobiven je 30-tih godina prošlogstoljeća, a otkriven je slučajno. Polietilen je polimer koji se najviše upotrebljava usvakodnevnom životu. Iz polietilena se izrađuju filmovi i folije (vrećice), različita ambalaža,(boce za šampone) kanalizacijske cijevi, dječje igračke i mnogi drugi proizvodi. Za tako važan materijal polietilen ima vrlo jednostavnu strukturu, najjednostavniju od svih polimera. Molekula polietilena je dugački lanac ugljikovih atoma koji imaju na sebe vezana po 2 vodikova atoma. Strukturna formula PE prikazana je na slici 3.

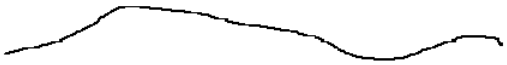


Slika 3. Strukturna jedinica polietilena

Ponekad je ta strukturna formula nešto kompliciranija, pojedini ugljikov atom umjesto vodikovog atoma može na sebe imati vezan lanac polietilena. Tada se naziva razgranati ili polietilen niske gustoće PE (slika 4). Kada osnovni polimerni lanac PE ne sadrži grane naziva se linearni PE (slika 5). Linearni PE je puno čvršći nego razgranati, ali razgranati PE je znatno jeftiniji i puno ga je lakše sintetizirati.

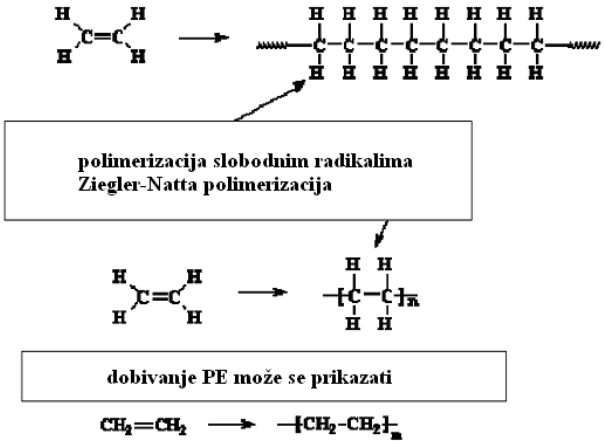


Slika 4. Molekula razgranatog polietilena



Slika 5. Molekula linearnog polietilena

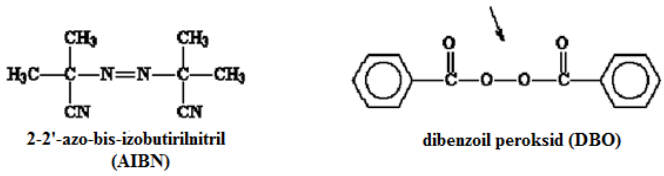
Polietilen je vinilni polimer koji se dobiva iz monomera etilena. Monomer etilena dobiva se rafinacijom nafte u petrokemijskoj industriji. Pri sobnoj temperaturi i tlaku monomer etilen je u plinovitom stanju, a ukapljuje se povišenjem tlaka. Monomer etilena mora biti vrlo čisti, tj. ne smije sadržavati više od 10 ppm polarnih i drugih nečistoća kao što su : kisik, ugljični monoksid, voda, acetilen, metanol i dr. Voda je osobito štetna jer oštećuje Ziegler-Natta katalizatore tijekom polimerizacije. Dobivanje PE prikazano je na slici 6. :



Slika 6. Dobivanje PE

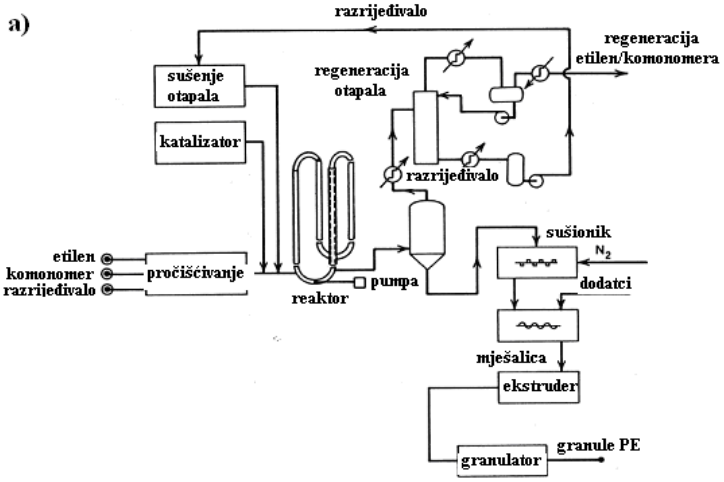
2.3.1. Razgranati ili polietilen niske gustoće, LDPE

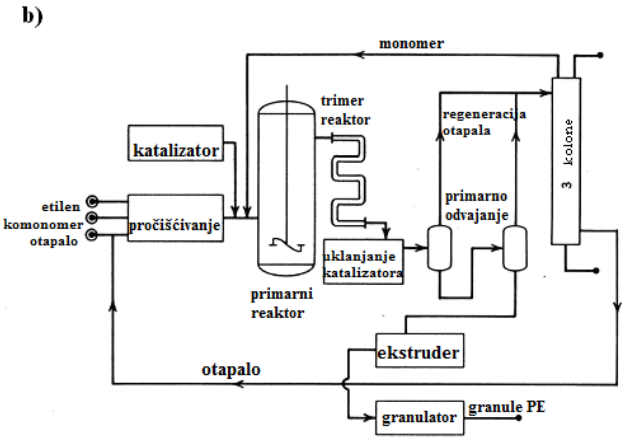
Razgranati polietilen, LDPE uglavnom se dobiva slobodnom radikalskom polimerizacijom vinila, a može se dobiti i sa Ziegler-Natta polimerizacijom. Kod radikalske polimerizacije najčešće korišteni inicijatori su 2-2'-azo-bis-izobutirilnitril (AIBN) i dibenzoil peroksid (DBO). Razlaganjem inicijatora nastaju po dvije molekule s nesparenim elektronskim parom koje se nazivaju slobodni radikali.



Slika 7. Inicijatori za radikalsku polimerizaciju LDPE-a

Molekulska masa LDPE može biti od 30 000 do 300 000, karakterizira se indeksom tečenja, MFI, a s obzirom na veličinu Mm ovisi način prerade a time i područje primjene. Procesi dobivanja LDPE su: niskotlačni, proces u mulju, proces u otopinskoj fazi, modificirani visokotlačni poliolefinski proces, niskotlačni proces u plinskoj fazi (slike 8 i 9). Tako dobiveni polietilen dalje se prerađuje; injektivnim prešanjem ili ekstrudiranje (cijevi, filmovi).

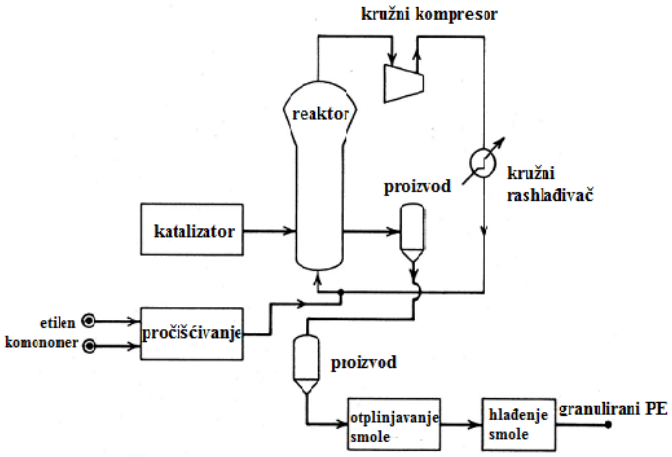




Slika 8. a) Nisko- tlačni proces i b) srednje- tlačni proces u otopini

Srednje- tlačni proces je adijabatski i odvija se kod visokih temperatura i oporavlja toplinu reakcije isparavanjem otapala zato rad kod visokih temperatura zahtijeva rad kod viših tlakova da bi se zadržala tekuća faza, tj. da ne dođe do hlapljenja tekuće faze.

Najpoznatiji proces u otopini je DuPont –ov proces. Polimerizacija se odvija pri tlaku od 10 MPa i temperature od 200 0C. Katalizator se dodaje kao otopina uz kontrolu temperature.Polimer nastaje u otopini i struji iz primarnog reaktora u Trimmer reaktor na čijem se kraju uklanja katalizator, a polimer je potisnut u Flash gdje se uklanja preostali monomer i oko 90 % otapala. Otopina polimera sadrži oko 65% polimera. Dobiveni polimer se prebacuje u ekstruder gdje se dobivaju granule polietilena. Proces u otopini omogućuje rad kod viših temperatura nego što je to slučaj kod procesa u mulju ili procesa u plinskoj fazi.



Slika 9. Nisko- tlačni proces u plinskoj fazi

Nisko-tlačni proces u plinskoj fazi za dobivanje polietilena je patentiran još 1957. ali je prvi komercijalni polimer dobiven tek 1968. godine. Tijekom 1970-tih proces je poboljšan a 1980. –tih je doživio veliku ekspanziju u primjeni. Proizvođači su Union Carbide, tj. Unipol-PE proces, BASF, BP Chimie. U Unipol-PE procesu (slika 9) , pročišćeni etilen u plinovitom stanju se kontinuirano dodaje u fluidizirani reaktor, a katalizator se dodaje direktno u reaktor. Temperatura polimerizacije je ispod 100°C, a tlak je ispod 2 MPa. U reaktoru cirkulira plinska faza koja miješa reaktante polimerizacije, odvodi toplinu koja nastaje reakcijom, a ta plinska faza prije vraćanja u ponovni proces se mora ohladiti. Dobiveni polietilen je krutina u granulama koji se direktno iz reaktora uklanja, hladi i skladišti ili se direktno otprema u proizvodnju. Veličina i oblik granula su vrlo prikladne za daljnju preradu. Prednost procesa u plinskoj fazi je to što ne ovisi o topljivosti i viskoznosti, koji su prisutni kod nisko-tlačnog procesa u otopini i procesa u mulju.

2.3.2. Biorazgradnja polietilena

PE je poliolefin (zasićeni polimer) sa širokim rasponom primjena, međutim inertan je prema biorazgradnji što dovodi do njegovog gomilanja i akumulacije u okolini stvrajući ozbiljne probleme za okoliš, kako za floru tako i za faunu. Njegova raznovrsnost proizilazi iz činjenice da se može dobiti iz jeftinijih petrkemijskih sirovina učinkovitim procesima katalitičke polimerizacije, te lakoće njegovog procesiranja u različite proizvode. PE je u potpunosti linearan i može se pronaći u rasponu gustoća od 0.91 do 0.97 g/ cm^3. PE niske gustoće (LDPE) se grana na slučajnim (nasumičnim) mjestima dovodeći do slabog pakiranja polimernih lanaca, dok je PE visoke gustoće (HDPE) više linearan s minimalnim grananjem s visokom gustoćom pakiranja. Ovo je također jedan od čimbenika koji utječe na biorazgradnju PE, tj. koji ju usporava. Kako bi se rješio rastući problem gomilanja plastike u okolini moraju se pronaći načini da se:

1.) poveća biorazgradnja polimera njihovim umješavanjem s biorazgradivim prirodnim polimerima poput škroba, celuloze i slično
2.) polimeri miješanju s peroksidima radi lakše razgradnje
3.) izoliraju mikroorganizmi koji mogu učinkovito razgraditi ove polimere.

Općenito, poliolefini su inertni materijali prema biorazgradnji zbog sljedećih razloga:

1. hidrofobni dijelovi se sastoje od dugih ugljikovih lanaca koji pokazuju visoku otpornost prema hidrolizi
2. dodatak antioksidansa i stabilizatora tijekom njihove proizvodnje štiti poliolefine od atmosferske oksidacije
3. visoka molekulska masa (od 10000 do 40000)
4. gusto pakiranje.

Stoga je bitno razumjeti mehanizam bio razgradnje koja se sastoji od:

1. veze mikroorganizama s površinom polimera.
2. rast mikroorganizama koristeći polimer kao izvor ugljika
3. primarna razgradnja
4. konačna razgradnja.

Mikroorganizmi se mogu vezati na površinu, ako je ona hidrofilna. S obzirom da PE ima samo CH_2 skupine površine su hidrofobne. Početna fizikalna ili kemijska razgradnja vodi ka umetanju hidrofilnih skupina na površinu polimera čineći ju hidrofilnijom (umetanje hidrofilnih skupina također smanjuje površinsku energiju). Jednom kad se organizam veže na površinu počinje rasti koristeći polimer kao izvor ugljika. Kod primarne razgradnje, glavni lanac se cijepa, što dovodi do stvaranja niskomolekulskih fragmenata (oligomera), dimera ili monomera. Razgradnja se odvija zahvaljujući ekstra staničnim izlučevinama organizama. Ove niskomolekulske komponente se dalje koriste od strane mikroba kao izvori ugljika i energije. Konačni produkti razgradnje su CO_2, H_2O i biomasa pri aerobnim uvjetima. Uvjeti okoline određuju grupe mikroorganizama i uključene korake razgradnje. Konačna razgradnja sintetskih polimera može trajati nekoliko stotina godina. Aditivi, antioksidansi i stabilizatori dodani komercijalnim polimerima mogu biti otrovni za organizme i usporiti stupanj biorazgradnje.

2.4. Polikaprolakton

Polikaprolakton (PCL) je bio jedan od prvih polimera (slika10) koje je sintetizirala Carothers skupina u ranim 1930-im.Postao je jako popularan za sintezu polimera koji se mogu razgraditi mikroorganizmima. PCL se može pripraviti ili polimerizacijom otvaranja prstena (ring-opening) ε-kaprolaktona pomoću različitih anionskih, kationskih i koordinacijskih katalizatora ili radikalskom polimerizacijom 2-metilen-1-3-dioksepana. PCL je hidrofobni,

kristalasti polimer, kristalnost mu se smanjuje s povećanjem molekulske mase. Dobra topljivost PCL-a, njegova niska temperatura talište (59-64°C) i izuzetna kompatibilnost potaknula su opsežna istraživanja za potencijalnu primjenu PCL-a u području biomedicine.



Slika 10. Granule polikaprolaktona

U vrijeme intenzivnog razvoja polimera koji se odvijao između 1970. i 1980., PCL i njegovi kopolimeri korišteni su u primjeni lijekova. Ovi polimeri su privukli veliku pozornost zbog njihovih brojnih prednosti u odnosu na ostale biopolimere koji su se koristili u to vrijeme.Među tim prednostima su kinetika razgradnje i mehanička svojstava, njihova jednostavnost oblikovanja i jednostavnost proizvodnje. Funkcionalne skupine također mogu biti dodane kako bi se dobio polimer koji bi bio hidrofilniji, ljepljiviji i biokompatibilniji. S obzirom na činjenicu da se PCL razgrađuje sporije od poliglikolida (PGA), poliD, L-laktida (PDLA) izvorno se koristi za lijekove koji ostaju aktivni tijekom jedne godine.

Iako je u početku privlačio pozornost znanstvenika, PCL je ubrzo zamjenjen drugim resorbirajućih polimerima poput polilaktida i poliglikolida.Polilaktidi i poliglikoli otpuštaju iz svoje polimerne matice inkapsularne lijekove unutar nekoliko dana ili tjedana s potpunom resorpcijom 2 do 4 mjesesca nakon umetanja (implantacije).

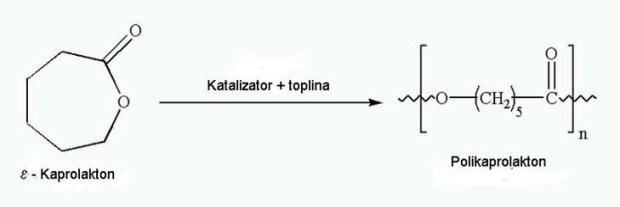
Medicinska industrija bila je zainteresirana za zamjenu metalnih pomagala (pločice, vijci, čavli i sl.) biorazgradivim iplatantima, međutim PCL nema mehanička svojstva pogodna za izlaganje velikim opterećenjima. Nadalje medicinska industrija smatrala je da brže resobirajući polimeri imaju nedostatke povezane s dugoročnom razgradnjom (od 3-4 godine za PCL) zbog toga je PCL bio gotovo zaboravljen više od drugog desetljeća.

PCL se kao biomaterijal ponovno koristi razvojem novog znanstvenog područja tijekom 1990-ih i 2000-ih, zato što posjeduje bolja reološka i viskoelastična svojstva od drugih resorbirajućih polimera, uslijed čega se lakše prerađuje. Nadalje, činjenica da lijekovi

proizvedeni s PCL-om već imaju odobrenje od FDA i CE Mark registracije omogućuje im brži put do tržišta. Zanimljivo je da, unatoč tim jasnim prednostima, PCL nije naširoko istraživan u znanstvenim krugovima.

2.4. 1. Sinteza i fizikalno-kemijska svojstva PCL-a

PCL se sintetizira polimerizacijom otvaranja prstena (ring-opening) monomera ε-kaprolaktona (slika 11) i istraživao se već 1930-ih. Katalizatori, kao što je kositar oktoat katalizirali su polimerizaciju dok su se alkoholi niske molekulske mase koristili za kontrolu molekulske mase polimera.



Slika 11. Sinteza PCL-a

Postoje razni mehanizmi koji utječu na polimerizaciju PCL-a, a to su anionski, kationski, koordinacijski i radikalski. Svaki mehanizam utječe na molekulsku masu, raspodjelu molekulske mase , na završne skupine, kemijsku strukturu kopolimera. PCL je kristalasti polimer, ima temperaturu staklastog prijelaza (T_g) od -60°C i talište mu je u rasponu od 59 do 64° C, posljedica toga je lako oblikovanje PCL-a pri relativno niskim temperaturama. Prosječan broj molekulske mase PCL uzoraka kreće se od 3.000 do 80.000 g / mol.

PCL je na sobnoj temperaturi topljiv u kloroformu, diklormetanu, ugljičnom tetrakloridu, benzenu, toluenu, cikloheksanonu i 2 - nitropropanonu. Ima nisku topljivost u acetonu, 2-butanonu, etil acetatu, dimetilformamidu i acetonitrilu, a netopiv je u alkoholu, petroleteru i dietil eteru . PCL se može miješati s drugim polimerima kako bi se poboljšala otpornost na stvaranje pukotina, na adheziju, a koristi se u kombinaciji s polimerima kao što su celulozni propionat, celulozni acetat butirat, polimliječna kiselina kako bi se kontrolirala brzina otpuštanja lijeka iz mikrokapsula. 1970-ih već je bilo poznato da je PCL osobito pogodan za miješanje. Mješavine polimera pokazuju jednu temperaturu staklastog prijelaza i dobru

kompatibilnost. Kopolimeri PCL-a (blok i nasumični) mogu se pripraviti miješanjem s drugim polimerima, npr. etilenoksidom, vinilkloridom, kloroprenom, polietilen glikolom, polistirenom, diizocijanatom (uretani), dilaktid 4-vinil anisolom, metilmetakrilatom i vinil acetatom . Fizičko - mehanička svojstva nekoliko razgradivih polimera, među njima i PCL-a, istraživao je Engelberg koji je istraživao toplinska svojstva (T_g , kristalizaciju , taljenje i razgradnju) te vlačna svojstva, uključujući Youngov modul, vlačnu čvrstoća i istezanje.

2.4.2. Biorazgradnja polikaprolaktona

Biopolimer je biorazgradiv, ali to ne znači da je nužno bioresorbirajući, što znači kad se razgrađuje, udaljava se od mjesta djelovanja in vivo međutim ne uklanja se nužno iz tijela. Nasuprot tome, kod bioresorpcije dolazi do potpunog uklanjanja razgrađenih produkata iz tijela. PCL se može biorazgraditi pomoću živih organizama (bakterije i gljivice), ali oni nisu biorazgradivi u životinjskom i ljudskom tijelu zbog nedostatka odgovarajućih enzima. Biorazgradivi polimeri, koji se koriste u kontroliranoj dostavi lijekova, uglavnom se razgrađuju hidrolizom. Hidrolitička razgradnja poli (α-hidroksi) estera može se provesti površinskom erozijom (razgradnjom) ili volumnom (bulk) erozijom. Razgradnja se odvija preko difuzijsko-reakcijskog procesa. Istraživanja razgradnje PCL-a dovela su do zaključka da se PCL razgrađuje u dva stupnja razgradnje:

1.hidrolitičko cijepanje esterskih skupina bez prisutnosti enzima

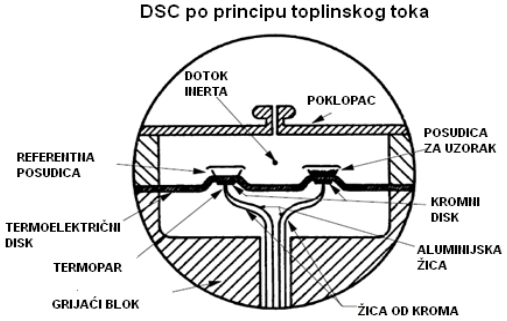
2.kada je polimer visoko kristalan i niske molekulske mase može se podvrgnuti međustaničnoj razgradnji.

2.5.Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

2.5.1. Definicija i princip rada

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je vrlo često korištena tehnika za ispitivanje toplinskih svojstva polimernih materijala. Po definiciji, diferencijalna pretražna kalorimetrija je tehnika toplinske analize koja mjeri razliku toplinskog toka u funkciji temperature ili vremena. Atmosfera oko uzorka je strogo kontrolirana (inertan dušik ili helij), a brzina zagrijavanja ili hlađenja je konstantna.

Princip rada DSC-a je slijedeći: u DSC uređaj (slika 12) stavlja se na jednu stranu grijača Al-posudica s uzorkom (eng.sample pan) i na drugi grijač prazna Al-posudica, referentna (eng.reference pan). Tijekom mjerenja temperature jedne i druge posudice moraju biti iste. Prirodno, treba dovesti više energije da bi se temperatura posudice s uzorkom održala istom kao i u referentoj posudici. Stvara se razlika toplinskih tokova (eng. *heat flux*) između dvije posudice. Upravo je ta razlika toplinskih tokova veličina koju mjeri DSC.

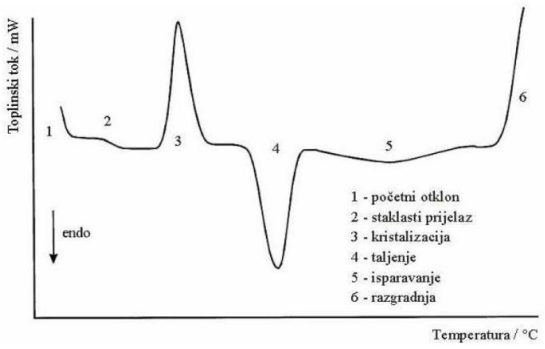


Slika 12. Shema DSC „komore“

Količina razvijene topline u vremenu predstavlja toplinski tok, dok je porast temperature kroz vrijeme brzina zagrijavanja. Odnos između toplinskog toka i brzine zagrijavanja predstavlja specifični toplinski kapacitet uzorka.

2.5.2.Fazni prijelazi

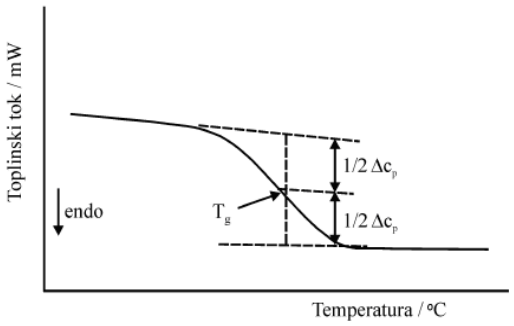
Linija na slici 13. predstavlja razliku toplinskog kapaciteta između referentne posudice i posudice s uzorkom. Toplinski kapacitet prazne aluminijske posudice ravna je linija, dok prijelazi predstavljaju toplinski kapacitet ispitivanog materijala. Svi prijelazi rezultat su utrošene topline potrebne da se posudice održe na istim temperaturama. Kod polimernih materijala na DSC termogramu razlikujemo barem tri fazna prijelaza. Prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanja, naziva se temperatura staklastog prijelaza ili staklište (T_g) (eng. glass transition), temperatura taljenja ili talište (T_m) (eng. melting point) predstavlja fazni prijelaz kod kojeg dolazi do taljenja kristalne faze, dok je temperatura kristalizacije ili kristalište, (Tc) (eng. crystallization point) obratan prijelaz iz taljevine u kristalnu fazu.



Slika 13. Oblik DSC termograma

2.5.3. Temperatura staklastog prijelaza, staklište (T_g)

Temperatura staklastog prijelaza, staklište (T_g), nekog polimera je ona temperatura na kojoj se javljaju rotacije jednostrukih veza u makromolekulama (slika14). Rotacija nije moguća oko dvostruke veze.



Slika 14. Primjer određivanja staklišta

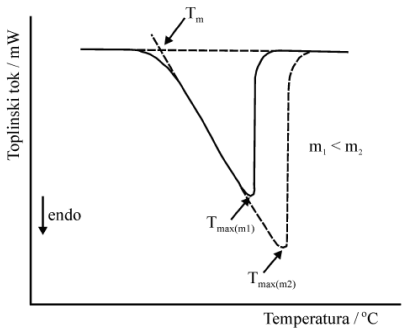
Čimbenici koji utječu na staklište:

- velike, nepokretne skupine u strukturi koje značajno povećavaju energiju rotacije, pa tako i staklište
- krute, teško gibljive dijelove lanca, kao što su npr. aromatske skupine
- prisutstvo dvovalentnih atoma (npr. kisika) ili dvostrukih veza
- veličina bočnih skupina na lancu
- jake sekundarne veze između susjednih lanaca također oslabljuju gibljivost strukture
- umreženja

- omekšavala snižavaju vrijednost T_g-a tako da povećaju volumen (prazni prostor) između lanaca i time povećaju pokretljivost
- brzina hlađenja

2.5.4. Temperatura taljenja, talište (T_m)

Temperatura taljenja, talište (T_m) ovisi o povijesti uzorka, temperaturi kristalizacije i brzini zagrijavanja. Na osnovu T_m-a možemo dobiti vrlo vrijedne informacije, kao da li se radi o amorfnom ili kristalnom polimeru, koliki je udio kristalne faze itd. Oblik pika taljenja ovisi o brzini zagrijavanja i molekulnoj masi polimera (slika 15) .



Slika 15. Primjer određivanje tališta

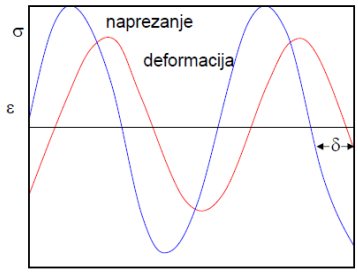
Stupanj kristalnosti polimera određuje se prema jednadžbi (2):

$$\%\chi = \frac{\Delta H_m^{\ 0}}{\Delta H_m^{\ 100}} \times 100 \qquad (1)$$

gdje je ΔH^0_m izmjerena entalpija taljenja, a ΔH_m^{100} je entalpija taljenja potpuno kristalnog polimera. Taljenje polimera ovisi o debljini kristalnih lamela. Vrijednost T_m se povisuje s debljinom lamele. Talište je više kod polimera koji imaju veću krutost, također velike skupine na lancu i sekundarne veze povisuju T_m.

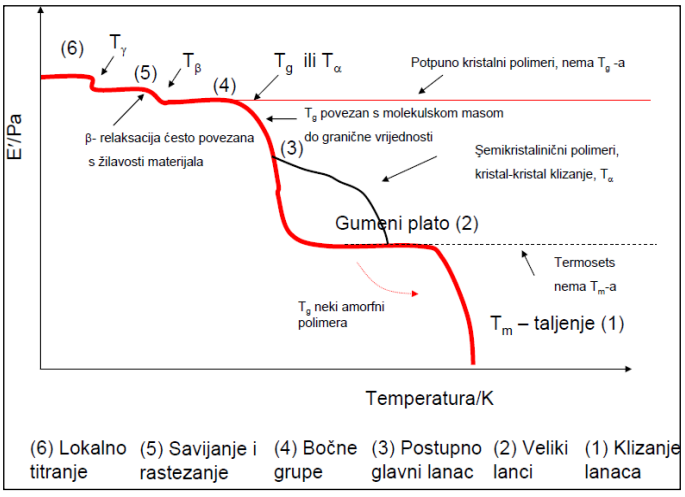
2.6. Dinamičko mehanička analiza (DMA)

Dinamičko mehanička analiza predstavlja tehniku kojom se materijal ciklički podvrgava malim deformacijama u određenom temperaturnom intervalu. Materijal je podvrgnut naprezanju koje nije stalno nego sinusoidalno oscilira, rezultat je sinusoidalna deformacija (slika16). Prije mjerenja namjesti se temperaturni interval u kojem se ispituje materijal, brzina zagrijavanja, frekvencija, amplituda i dimenzije uzorka. Kao rezultat mjerenja dobiva se modul gubitka (E'') , modul pohrane (E') i tangens kuta gubitka (tg δ). Kut delta označava zaostajanje deformacije za naprezanjem. Kod idealno elastičnih krutina deformacija (ε) i naprezanje (σ) su u fazi. Idealno viskozni fluidi pokazuju zaostajanje deformacije za naprezanjem za kut od 90°. U slučaju polimernih materijala taj je kut uvijek između 0° i 90°.



Slika 16. Odgovor polimernog materijala na naprezanje

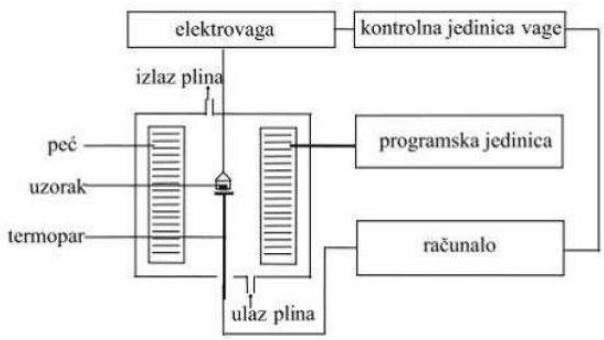
Dinamičko mehaničkom analizom mjere se prijelazi i gibanja određenih dijelova makromolekula, kao što su klizanje pojedinih segmenata u sustavu (γ), klizanje lanaca u kristalitu (α_c) ili pokretanje cijele makromolekule (β, staklište) (slika 17).



Slika 17. Promjene u strukturi dobivene DMA mjerenjem

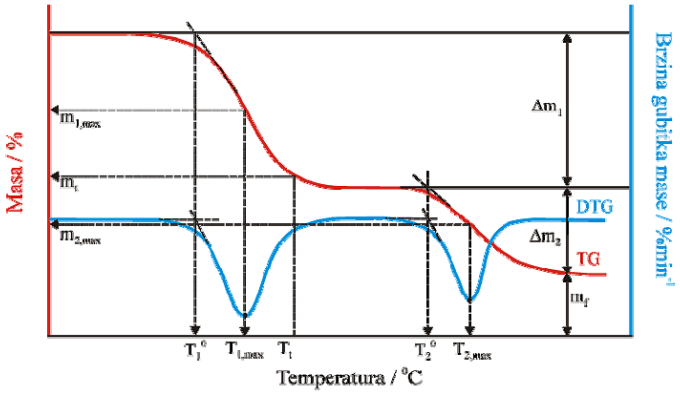
2.7. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) mjeri promjenu mase uzorka u ovisnosti o vremenu (izotermna TGA) ili temperaturi (neizotermna TGA) dok je temperatura uzorka u kontroliranoj atmosferi (N2, O2, He, Ar, zrak) programirana. To je ujedno i najčešće korištena tehnika za procjenu toplinske stabilnosti polimera. Pogodna je i za identifikaciju razgradnih produkata ukoliko se maseni, plinski ili infracrveni spektrofotometar poveže termogravimetrijskim instrumentom. Shema termogravimetrijskog instrumenta prikazana je na slici 18.



Slika 18. Shema TGA instrumenta

Rezultat neizotermne termogravimetrijske analize je termogravimetrijska (TG) krivulja (slika 19., crvena krivulja) koja predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi. Deriviranjem TG krivulje dobije se DTG termogravimetrijska krivulja koja predstavlja brzinu promjene mase uzorka s temperaturom (slika 19., plava krivulja).



Slika 19. Određivanje značajki termogravimetrijske analize iz TG i DTG krivulje

Iz TG krivulje mogu se odrediti sljedeće značajke:
$T°$ - temperatura početka razgradnje (onset) - određuje se kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i uz silazni dio DTG krivulje u točki minimuma (°C)
T_{max} - temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje - određuje se kao temperatura minimuma ili maksimuma DTG krivulje (°C)
α_{max} - konverzija pri maksimalnoj brzini razgradnje,
R_{max} - maksimalna brzina razgradnje /(%min^{-1})
m_f - konačna masa uzorka (g)
Toplinska stabilnost polimera i polimernih materijala najčešće se definira kao temperatura početka razgradnje, $T°$.

2.8. Miješanje polimera (postupci miješanja)

2.8.1. Postupci miješanja

Kod postupka miješanja dolazi do prijenosa polimernih lanaca nastalih na međupovršini polimer-polimer u cilju dobivanja homogene mješavine. Postignuta razina homogenosti ovisi o prirodi komponenata koje se miješaju kao i o načinu miješanja.
Priprava polimernih mješavina može se postići: mehaničkim miješanjem, otapanjem u pogodnom otapalu (dobivanje filma, sušenje), polimerizacijom i reaktivnim miješanjem.
S ekonomskog gledišta najprimjenjivije je mehaničko miješanje. Važno je da je veličina dispergirane faze optimalna u odnosu na konačnu primjenu mješavine. Pri preradbi polimernih mješavina dolazi do promjene u nadmolekulnoj strukturi mješavina. Mehaničko miješanje obično daje loše dispergirane mješavine. Svojstva mješavina su jako ovisna o brzini i temperaturi miješanja. Homogena mješavina može se postići tek nakon faze taljenja u procesu.

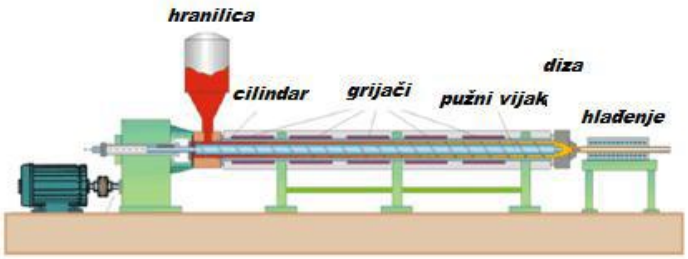
2.8.1.1. Ekstruzija

Jedan od načina priprave polimernih mješavina je ekstruzija, koja obuhvaća preradbu matrijala u taljevini procesiranjem u ekstruderu.
Neki od nedostataka postupka ekstruzije vezani su uz:

- potrebu za postizanjem što veće miješljivosti između komponenata u sustvu

- visoku temperaturu potrebnu za postizanje polimerne taljevine
- moguća razgradnja polimera ili pucanje lanaca, koji se mogu javiti tijekom procesa preradbe.

Umješavanje u ekstruderu je kontinuirani proces, kod kojeg se materijal zagrijava, tali te se pomoću pužnog vijka umiješava i transportira do dize kroz koju se istiskuje ekstrudat (slika 20).



Slika 20. Shematki prikaz ekstrudera

Pužni vijak najvažniji je dio ekstrudera, a smješten je unutar cilindra, opskrbljen grijačima i kanalima za hlađenje, što omogućava uspostavu željene temperature preradbe. Na jednom kraju ekstrudera smještena je hranilica, koja služi za doziranje materijala, a na drugom kraju se nalazi diza kroz koju se istiskuje rastaljena masa, te se potom materijal hladi.

Zadaća pužnog vijka je slijedeća:

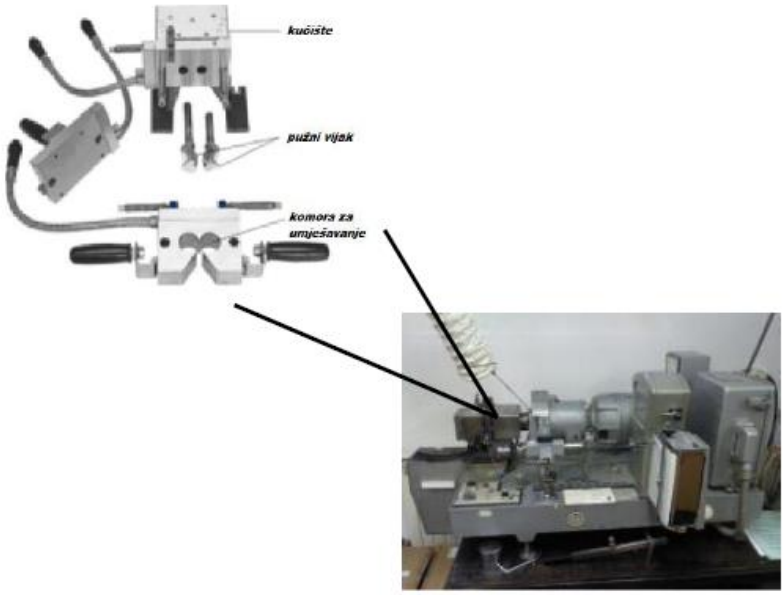
- transport granula ili praha kroz cilindar s odgovarajućim zonama zagrijavanja
- umiješavanje i homogenizaciju rastaljene smjese
- usmjeravanje taljevine prema dizi i istiskivanje kroz dizu uz odgovarajući pritisak

Pri ekstrudiranju polimera treba uzeti u obzir vrstu polimera, veličinu granula, omjer kompresije, ponašanje pri taljenu, mogućnost razgradnje itd. Osim jednopužnog ekstrudera upotrebljava se dvopužni ekstruder. Dva paralelna pužna vijka rotiraju u cilindru u istom ili suprotnom smjeru. Mehanizam transporta je kompliciraniji nego kod jednopužnog ekstrudera. Dvopužni ekstruderi se koriste i za preradbu praha koji se teže transportira. Miješanje i kapacitet homogenizacije je puno bolji nego kod jednopužnih ekstrudera. Nakon izlaska iz dize, ekstrudat pokazuje trenutni porast gustoće kao posljedice elastičnog istezanja, izazvane elogancijskim tokom u dizi. Uslijed elastičnog ponašanja taljevine može doći i do nastajanja napuknuća jer pri velikoj brzini ekstrudera elastična deformacija taljevine može postati toliko

velika da nastaju neobično oblikovani izratci ili hrapave površine. Postupkom ekstruzije mogu se dobiti različiti proizvodi kao npr. cijevi, filmovi, folija za izolaciju kablova, trake, itd.

2.8.1.2. Brabender gnjetilica

Brabender gnjetilica (slika 21) sastoji se od dvije povezane komore u kojima se valjci rotiraju u suprotnom smjeru s uskim međuprostorom uz stijenku. Stijenke i valjci se zagrijavaju pomoću grijača. Nakon umiješavanja smjesa se uklanja iz komore i reže na manje djelove koji se skladište ili idu na daljnji postupak preradbe.
Kod Brabender gnjetilice važni parametri su temperatura, brzina i vrijeme umješavanja, koji se mijenjaju ovisno o sastavu materijala koji se umješava. Podešavanjem navedenih parametara mogu se dobiti vrlo homogene mješavine. Temperature ne smiju biti puno više od temperature taljenja materijala, jer može doći do toplinske razgradnje.

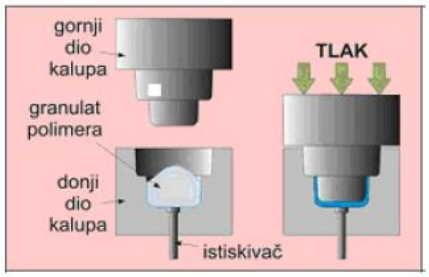


Slika 21. Brabender gnjetilica

2.9. Postupci prešanja

2.9.1. Prešanje u kalupu

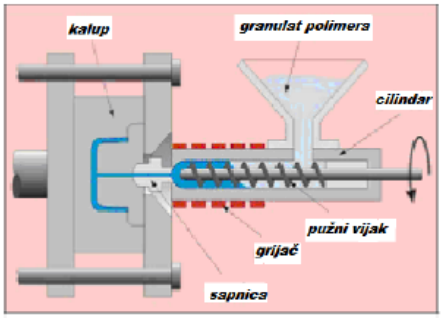
Postupak prešanja u kalupu (slika 22) provodi se tako da se odmjerena količina polimera, u obliku granula ubacuje u zagrijani donji dio kalupa. Nakon punjenja se na gornji dio kalupa djeluje dovoljnim tlakom kako bi se ispunio cijeli kalup. Pripravljeni se izradak po otvaranju kalupa izbacuje istiskivačem.



Slika 22. Shematki prikaz kalupa za prešanje

2.9.2. Injekcijsko prešanje

Kod injekcijskog prešanja granule materijala se kroz hranilicu ubacuju u cilindar, unutar kojeg rotira odgovarajućom brzinom pužni vijak, granulat se tali, te se taljevina potiskivana pužnim vijkom ubacuje u kalup, gdje se hladi odgovarajuće vrijeme. Nakon hlađenja kalup se otvara i izradak izbacuje pomoću istiskivača (slika 23.). Kristalizacija semikristalnih polimera određena je uvjetima pri injekcijskom prešanju. Brzina kristalizacije, udio kristalaste faze, oblik i struktura kristalnih domena ovisi o temperaturi i brzini hlađenja kalupa. Još jedna od posljedica injekcijskog prešanja je razlika u strukturi i kristalnosti vanjskog sloja kalupljenog proizvoda i njegove unutrašnjosti koja se vidi u orijentaciji i morfologiji kristala.



Slika 23. Shematski prikaz injekcijske preše

3. METODIKA

3.1. Materijali

U radu je korišten polietilen niske gustoće, LDPE i polikaprolakton (PCL), trgovačkog naziva 2 – oxepanone homopolymer, 6 – caprolactone polymer (molekulske mase 70 000 – 90 000) proizvođača ALDRICH Chemistry.

3.2. Priprava uzoraka

Umješavanje čistog LDPE, PCL-a kao i mješavina LDPE/PCL (90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 mas %) provedeno je u laboratorijskoj Brabender gnjetilici (slika 24) pri temperaturi od 140 °C uz brzinu miješanja 60 okretaja/ min. Ispitna tijela dobivena su prešanjem granula u kalupu pri tmperaturi od 140°C, na preši Dake Model 44-226 (slika 25).



Slika 24. Brabender gnjetilica



Slika 25. Preša Dake Model 44-226

3.3. Eksperimentalne tehnike korištene za karakterizaciju uzoraka

3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Toplinska svojstva TPU/PP mješavina bez i uz dodatak punila određena su na DSC instrumentu Mettler Toledo DSC 822^e (slika 26) . Uzorci mješavina (10-11 mg) zagrijani su od 25°C do 190°C brzinom zagrijavanja od 10°C/min i držani su na toj temperaturi 10 min. da se „zaboravi“ toplinska povijest uzorka u postupku priprave. Uzorci su nakon toga ohlađeni na -100°C brzinom od 10°C/min, nakon čega slijedi ciklus zagrijavanja od -100°C do 190°C i ciklus hlađenja od 190°C do -100°C. Iz ova dva ciklusa dobivene su vrijednosti faznih prijelaza i entalpija prodiskutiranih u radu. Hlađenje na niske temperature provedeno je tekućim dušikom. Kroz cijeli eksperiment kao inertni plin korišten je dušik (40ml/min).



Slika 26. DSC analizator Mettler Toledo 822^e

3.3.2. Dinamičko mehanička analiza

Dinamičko mehanički analizator DMA 983 (slika 27), proizvođač TA instruments, upotrebljen je za mjerenje primarnih viskoelastičnih funkcija, modula pohrane, E´, modula gubitka, E" i tangensa kuta gubitka, tgδ. Mjerenja su provedena na konstantnoj frekvenciji od 1 Hz uz amplitudu od 0,35 mm.

Brzina zagrijavanja bila je 3°C/min, a temperaturno područje od -100°C do 200°C. Dimenzije uzorka bile su 20,00 x 10,00 x 1,00 mm. Tekući dušik korišten je za hlađenje na niske temperature.



Slika 27. Dinamičko-mehanički analizator 983,TAInstruments

3.3.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Za određivanje toplinske stabilnosti korišten je TGA analizator Q500 tvrtke TA Instruments (slika 28). Uzorci od oko 10 mg analizirani su u struji dušika uz brzinu zagrijavanja od 10 °C/min, u temperaturnom području od 25°C do 700 °C.



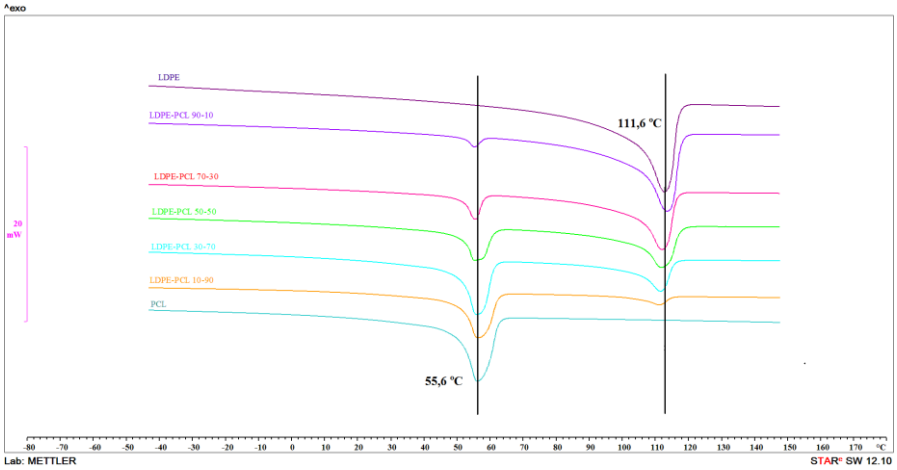
Slika 28. Termogravimetar, TA Instruments Q500

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)

Fazni prijelazi vezani za taljenje i kristalizaciju istraženih LDPE/PCL mješavina i čistih polimera dobiveni su DSC tehnikom u cilju određivanja utjecaja dodatka PCL-a i njegovog udjela na taljenje i kristalizaciju LDPE-a. DSC krivulje dobivene nakon drugog ciklusa zagrijavanja i hlađenja za čisti LDPE i PCL kao i njihove mješavine različitog sastava prikazane su na slici 29 i 30, a karakteristične vrijednosti (temperatura taljenja T_m, temperatura kristalizacije T_c i entalpija taljenja ΔH_m) očitane iz krivulja date su u tablici 2.

Na DSC krivulji zagrijavanja čistog LDP-a javlja se endotermni prijelaz s maksimumom na temperaturi od 111,6 °C (T_m) na kojoj dolazi do taljenja kristalne faze LDPE. Endotermni prijelaz vidljiv je i na DSC krivulji čistog PCL na kojoj temperatura taljenja (T_m) kristalne faze PCL iznosi 55,6 °C. Na osnovu dobivenih rezultata može se zaključiti da su oba polimera semikristalna.

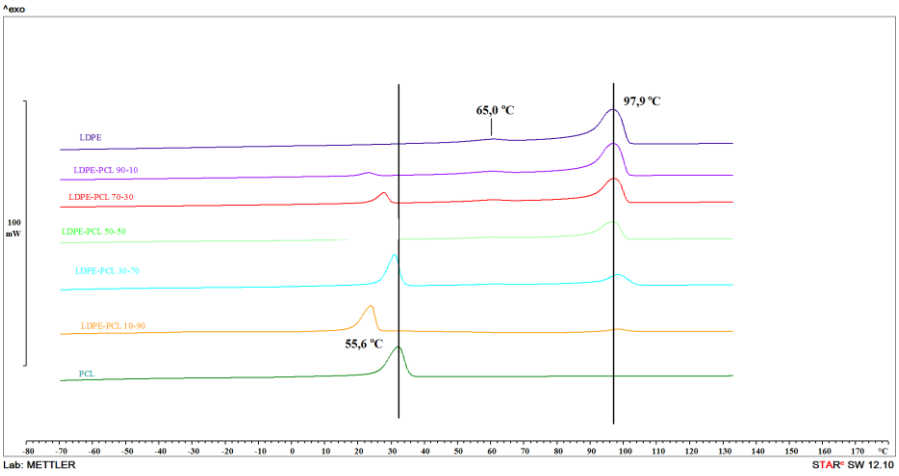


Slika 29. DSC endotermi taljenja LDPE, LDPE/ PCL mješavina i PCL

Na DSC krivuljama zagrijavanja za LDPE/PCL mješavine kod bilo kojeg udjela LDPE u odnosu na PCL dobivena su dva endotermna prijelaza koja odgovaraju taljenju kristalne faze PCL-a odnosno LDPE-a. Pojava dva endoterma taljenja ukazuje na nemješljivost kristalne faze LDPE i PCL.

Iz krivulja za LDPE/PCL mješavine na slici 29 i vrijednosti temperatura taljenja u tablici 2 može se vidjeti da se temperatura taljenja LDPE ne mijenja značajno dodatkom PCL i povećanjem njegovog udjela, što znači da ne dolazi do promjene unutar kristalne strukture LDPE vezano za veličinu kristala i njihovu uređenost (savršenost).

Na slici 30 prikazane su krivulje za čiste polimere i njihove mješavine dobivene nakon drugog ciklusa hlađenja kod kojih je vidljiva pojava egzotermnih prijelaza vezanih za kristalizaciju rastaljenih kristala u ciklusu taljenja. Temperatura u maksimumu endotermnog prijelaza predstavlja temperaturu kristalizacije T_c i ona za čisti LDPE iznosi 97,9 ^oC odnosno za čisti PCL 55,6 ^oC. Iz egzotermnih krivulja kristalizacije vidljivo je da se vrijednosti temperature kristalizacije LDPE-a u LDPE/PCL mješavinama pomiču neznatno prema višim temperaturama kod većeg udjela PCL-a (LDPE/PCL 30/70 i LDPE/PCL 10/90 mješavine) što se može dovesti u vezu s ranijim početkom kristalizacije, dok kod nižih udjela PCL nije vidljiva promjena T_c. Osim egzoterma kristalizacije na DSC krivulji hlađenja čistog LDPE uočava se mali egzotermni prijelaz na temperaturi od 65,0 ^oC koji se dovodi u vezu s umreženjima u LDPE-u [17]. Ovaj egzoterm prisutan je i u LDPE/PCL mješavinama s udjelom od 90 i 70% LDPE.



Slika 30. DSC egzotermi kristalizacije LDPE, LDPE/ PCL mješavina i PCL

Na osnovu entalpija taljenja očitanih iz površine endoterma taljenja i entalpija taljenja potpuno kristalnog polimera koja za LDPE iznosi 290,0 J/g [18, 19], a za PCL 142,0 J/g [20,21] izračunat je stupanj kristalnosti (χ_c) za čiste polimere i LDPE/PCL mješavine prema

formuli (1) , izračunate vrijednosti prikazane su u tablici 2. Iz rezultata u tablici 2 vidljivo je da je stupanj kristalnosti (χ_c) čistog PCL-a (40,4 %) manji od χ_c čistog LDPE-a (48,6 %) što ukazuje na veći udio amorfne faze u PCL-u. Prema Li-ju i surad. [22] prisustvo karbonilnih skupina u glavnom lancu PCL-a dovodi do ometanja pakiranja (kristalizaciju) lanaca. Dodatkom i povećanjem udjela PCL-a dolazi do znatnog smanjenja χ_c LDPE-a u svim LDPE/PCL mješavinama kao posljedica povećanja udjela amorfne faze PCL-a.

Tablica 2. Rezultati dobiveni DSC tehnikom

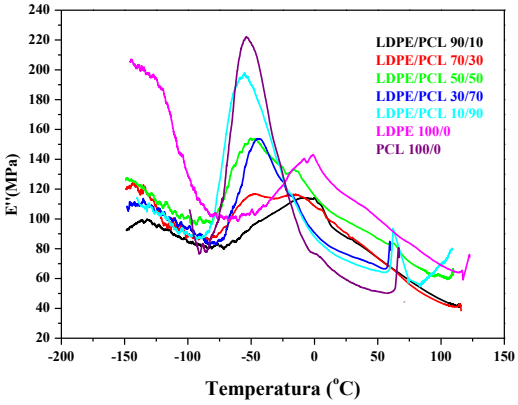
Uzorak	T_{mLDPE} (°C)	T_{mPCL} (°C)	T_{cLDPE} (°C)	T_{cPCL} (°C)	ΔH_{mLDPE} (J/g)	ΔH_{mPCL} (J/g)	χ_c LDPE %	χ_c PCL %
LDPE	**111,6**	-	**97,9**	-	140,86	-	**48,6**	-
PCL	-	**55,6**	-	**32,5**	-	57,38	-	**40,4**
LDPE/ PCL 90/10	113,0	55,0	97,5	23,30	79,73	2,63	27,5	1,9
LDPE/ PCL 70/30	111,5	55,2	97,6	27,9	55,26	10,33	19,1	7,3
LDPE/ PCL 50/50	111,4	55,0	97,0	28,9	42,06	23,14	14,5	16,3
LDPE/ PCL 30/70	111,2	55,5	98,4	31,0	25,85	34,82	8,9	24,5
LDPE/ PCL 10/90	111,0	56,1	98,3	24,2	5,89	37,65	2,03	26,5

4.2. Rezultati dinamičko mehaničke analize (DMA)

Dinamičko mehaničkom analizom praćene su promjene viskoelastičnih svojstava u ovisnosti o temperaturi (modul gubitka, E" i modul pohrane, E') za čisti LDPE i PCL te njihove mješavine u cilju određivanja mješljivosti LDPE/PCL mješavine. Rezultati dobiveni DMA mjerenjem za module E" i E' prikazani su na slici 31 odnosno 32.

Na osnovu relaksacijskog maksimuma na krivulji E" koji je vezan za pokretanje amorfne faze u polimeru određena je temperatura staklastog prijelaza (staklište) ,T_g, dobivene vrijednosti staklišta za čisti LDPE, PCL i mješavine LDPE/ PCL različitih omjera prikazane su u tablici 3.

Na slici 31 vidljivo je da se na nižim temperaturama javlja oštar relaksacijski maksimum koji odgovara pokretanju kinetičkih jedinica PCL-a, amorfne faze, s T_g na -52,9 ^oC [23]. Široki relaksacijski maksimum na višoj temperaturi s maksimumom na temperaturi od -1,0 ^oC koji odgovara T_g-u vezan je za pokretanje cijelog polimernog lanca LDPE-a [24].

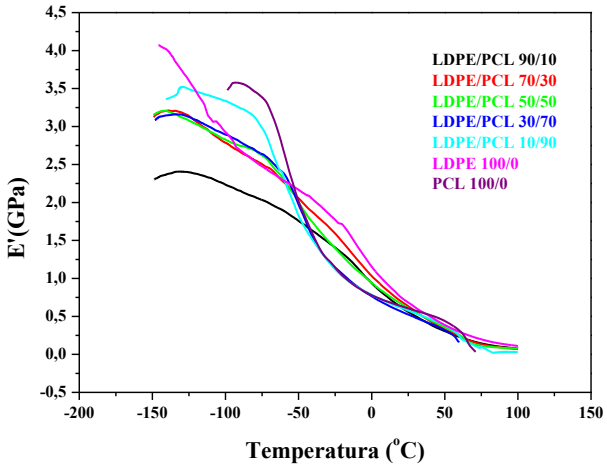


Slika 31. Krivulje modula gubitka u ovisnosti o temperaturi

Na relaksacijskom maksimumu LDPE uočava se još jedan mali relaksacijski maksimum α_h kao rame na krivulji na oko 60,0 °C koji se pripisuje vibracijama ili pokretanju unutar kristalne faze [25]. Također prema istraživanjima Takayanagi-a ovaj α_h prijelaz vezan je za relaksacije $-CH_2-$ jedinica u kristalnoj fazi [26].

Na DMA krivuljama LDPE/PCL mješavina javljaju se dva relaksacijska maksimuma vezana za pokretanje kinetičkih jedinica, T_g, u PCL-u na nižim temperaturama i LDPE-a na višim temperaturama. U polimernim mješavinama dodatkom elastičnog polimera kao što je PCL u LDPE i povećanjem njegovog udjela kod LDPE-a dolazi do pomaka T_g na niže temperature dok se T_g PCL-a pomiče prema višim temperaturama u svim omjerima mješavina osim kod LDPE/PCL 10/90 mješavine. Ovaj pomak stakliša jednog prema drugom može se pripisati postojanju odgovarajućih interakcija između ova dva polimera koje dovode do odgovarajućeg stupnja kompatibilnosti. Također je vidljivo i proširenje relaksacijskog maksimuma LDPE-a što se može objasniti smanjenjem stupnja kristalnosti LDPE-a usljed koje dolazi do veće pokretljivosti lanaca LDPE-a. Smanjenje kristalnosti LDPE-a dobiveno je i DSC mjerenjima.

Krivulje modula pohrane u ovisnosti o temperaturi za čisti LDPE i PCL te njihove mješavine prikazane su na slici 32, a dobivene vrijednosti modula pohrane na 25 °C date su u tablici 3.



Slika 32. Krivulje modula krutosti u ovisnosti o temperaturi

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 32 i u tablici 3 vidi se da je modul pohrane odnosno krutost LDPE-a veća u odnosu na PCL. Ovo se može dovesti u vezu s većim stupnjem kristalnosti χ_c LDPE-a (tablica 2) koji utječe na njegovu krutost. Dodatkom PCL-a dolazi do smanjenja modula pohrane što je vezano sa smanjenjem kristalnosti LDPE-a usljed čega dolazi i do povećanja pokretljivosti lanca LDPE-a i povećanja slobodnog volumena zbog prisutnosti PCL-a.

Tablica 3. Rezultati dobiveni DMA tehnikom

Uzorak	$T_{g\ PCL}$ (°C)	$T_{g\ LDPE}$ (°C)	$E'_{25°C}$ (GPa)
LDPE	-	**-1,0**	0,6832
PCL	**-52,9**	-	0,6034
LDPE/ PCL 90/10	-	-6,0	0,5598
LDPE/ PCL 70/30	-48,1	-16,9	0,6307
LDPE/ PCL 50/50	-48,5	-15,4	0,6084
LDPE/ PCL 30/70	-44,1	-16,1	0,5248
LDPE/ PCL 10/90	-55,6	-16,7	0,5767

4.3. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA)

Termogravimetrijska mjerenja provedena su kako bi se istražio utjecaj dodatka i udjela PCL na toplinska svojstva LDPE, mjerenja su provedena u struji dušika. DTG krivulje za čisti LDPE i PCL te njihove mješavine različitog omjera prikazane su na slici 33, a vrijednosti dobivene iz krivulja prikazane su u tablici 4. Pojava jednog maksimuma na DTG krivulji čistog LDPE ukazuje da se razgradnja LDPE odvija u jednom stupnju razgradnje u relativno kratkom temperaturnom području. U inertnoj atmosferi razgradnja PE primarno je vezana za cijepanje osnovnog lanca i umreživanje polimera [27].

Mehanizam toplinske razgradnje LDPE spada u radikalski mehanizam kod kojeg u reakciji incijacije (2) dolazi do nasumičnog cijepanja lanca:

$$\mathrm{R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}R} \xrightarrow{k_1} \mathrm{R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\cdot} + \mathrm{R\cdot} \quad (2)$$

ß cijepanjem radikala u reakciji (3) i (4) dolazi do nastajanja plina i tekućeg olefina.

$$\mathrm{R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\cdot} \xrightarrow{k_2} \mathrm{R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\cdot} + \mathrm{CH_2{=}CH_2} \quad (3)$$

cijepanjem radikala u reakciji (3) nastaju alkeni i dieni

$$\mathrm{R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\cdot} \xrightarrow{k_3} \mathrm{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2}\ (\text{alken/dien}) + \mathrm{R\cdot} \quad (4)$$

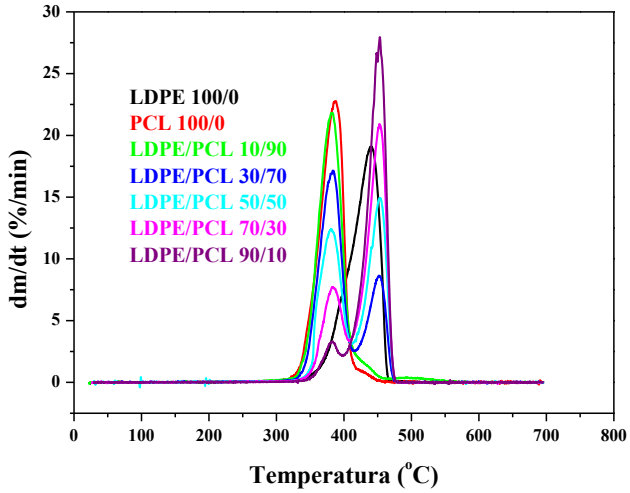
intramolekularnim prijenosom vodika u reakciji (5) nastaju alkani u obliku primarnih radikala i stabilnijih sekundarnih radikala:

$$\begin{aligned} &R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\cdot + R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2 \\ &-R \xrightarrow{k_4} R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \quad \text{(Alkan)} \\ &\quad + R{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}CH_2{-}R \end{aligned} \tag{5}$$

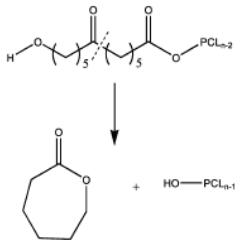
i na kraju slijedi reakcija terminacije (6):

$$R\cdot + R\cdot \xrightarrow{k_5} R{-}R \tag{6}$$

Toplinska razgradnja čistog PCL odvija se u dva stupnja kako je prikazano na slici 34. Persenaire i surad.su u svojim istraživanjima pokazali da se toplinska razgradnja PCL-a u struji dušika odvija u 2 stupnja. [28] U prvom stupnju dolazi do nasumičnog cijepanja polimernog lanca preko cis-eliminacije tj. do cijepanja poliesterskih lanaca preko reakcije pirolize estera, uz otpuštanje CO_2, H_2O te nastajanje kiselih karboksilnih skupina. Piroliza uzrokuje nasumično cijepanje lanca raspoređeno po cijeloj njegovoj duljini i pri dvije reakcije pirolize kod susjednih esterskih skupina, jedan od produkata reakcije je 5-heksenska kiselina [29,30,31]. U drugom stupnju razgradnje dolazi do specifičnog cijepanja kraja lanca pri čemu nastaje ε-kaprolakton (ciklički monomer) kao rezultat procesa depolimerizacije (slika 34). Dolazi do gubitka mase u ranijim fazama zagrijavanja koji se uglavnom događa zbog specifičnog pucanja kraja lanca, što ukazuje na odvajanje monomera s kraja lanca.



Slika 33. DTG krivulje LDPE, PCL-a i LDPE/ PCL mješavina



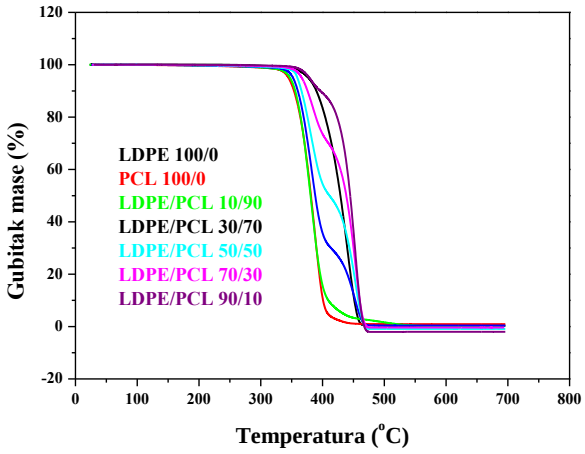
Slika 34. Mehanizam toplinske razgradnje PCL-a

Iz vrijednosti temperatura početka razgradnje prikazanih u tablici 4. vidljivo je da je LDPE toplinski stabilniji u odnosu na PCL s obzirom da njegova razgradnja započinje na višoj temperaturi. Iz DTG krivulja prikazanih na slici 33 vidljivo je da se toplinska razgradnja LDPE/PCL mješavina odvija u dva stupnja razgradnje razgradnje (dva pika na DTG krivuljama). Prvi stupanj razgradnje vezan je za razgradnju PCL-a dok je drugi stupanj vezan za razgradnju LDPE-a na osnovu položaja maksimuma možemo zaključiti da se LDPE toplinski razgrađuje na višim temperaturama.

Kao što je vidljivo iz TG krivulja na slici 35 i iz tablice 4 čisti LDPE počinje se razgrađivati na temperaturi od 377,7 ^{o}C, dodatkom i povećanjem udjela PCL-a temperatura razgradnje se pomiče na više temperature što se ukazuje na povećanje toplinske stabilnosti LDPE dodatkom poliesterskih segmenata PCL-a.

Povećanjem udjela PCL-a u mješavinama linearno se povećava gubitak mase koji odgovara PCL-u (Δm_{PCL}) , a istovremeno se linearno smanjuje gubitak mase LDPE (Δm_{LDPE}).

Sve LDPE/ PCL mješavine gotovo se potpuno razgrađuju što je vidljivo iz ostatka nakon 700°C (tablica 4).



Slika 35. TG krivulje LDPE, PCL-a i LDPE/ PCL mješavina

Tablica 4. Rezultati dobiveni TGA tehnikom

Uzorak	$T_{5\%}$ (°C)	T_{kon} (°C)	$T_{poč.LDPE}$ (°C)	$T_{max\ PCL}$ (°C)	$T_{max\ LDPE}$ (°C)	Δm_{LDPE} (%)	Δm_{PCL} (%)	Ostatak nakon 700°C (%)
LDPE	**377,7**	455,4		-	440,5	99,26	-	0,30
PCL	**345,3**	402,7		387,6	-	-	98,4	0,91
LDPE/PCL 90/10	379,1	464,0	397,3	383,2	453,3	91,99	10,28	0,20
LDPE/PCL 70/30	366,6	464,8	408,1	381,2	452,9	70,92	28,99	0,38
LDPE/PCL 50/50	359,5	465,2	411,7	381,2	453,3	50,73	49,31	0.89
LDPE/PCL 30/70	352,4	465,2	416,1	383,7	452,3	29,26	70,05	0,38
LDPE/PCL 10/90	347,5	434,9	425,4	381,9	437,5	7,91	91,87	0,18

5.ZAKLJUČAK

1. Kod DSC krivulja LDPE/ PCL mješavina dobivena su dva endotermna prijelaza što ukazuje na nemješljivost kristalne faze LDPE i PCL-a.

2. Dodatkom i povećanjem udjela PCL-a dolazi do znatnog smanjenja stupnja kristalnosti LDPE-a u svim LDPE/PCL mješavinama kao posljedica povećanja udjela amorfne faze PCL-a.

3. Dodatkom i povećanjem udjela PCL-a T_g LDPE-a se pomiče na niže temperature, T_g PCL ide prema višim temperaturama u svim LDPE/PCL omjerima. Ovaj pomak stakliša polimera pripisuje se postojanju odgovarajućih interakcija koje dovode do odgovarajućeg stupnja kompatibilnosti.

4. Modul pohrane se smanjuje dodatkom PCL-a što je u direktnoj vezi sa smanjenjem kristalnosti LDPE-a.

5. Toplinska stabilnost LDPE-a se povećava dodatkom i povećanjem udjela PCL što je vidljivo iz pomaka temperature razgradnje LDPE-a na više temperature.

6. Vrijednosti ostatka nakon 700°C pokazuju da se sve LDPE/PCL mješavine gotovo potpuno razgrađuju.

6. POPIS SIMBOLA

M_n – molekulska masa

T_m – talište ili temperatura taljenja

ΔH – promjena entalpije

ΔS – promjena entropije

T_g – staklište ili temperatura staklastog prijelaza

T_c – kristalište ili temperatura kristalizacije

ΔH^0_m – izmjerena entalpija taljenja

ΔH^{100} – entalpija taljenja potpuno kristalnog polimera

E' – modul pohrane (krutosti)

E'' – modul gubitka

T^0 – temperatura početka razgradnje

T_{max} – temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje

α_{max} – konverzija pri maksimalnoj brzini razgradnje

R_{max} – maksimalna brzina razgradnje

m_f – konačna masa uzorka

χ_c – stupanj kristalnosti

7. LITERATURA

1. Chandra, R.; Rustgi, R. Polym. Degrad. Stab., Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends. **56** (1997) 185-202.

2. Wang, F. ; Lee, S.J. Poly(3-hydroxybutyrate) production with high productivity and high polymer content by a fed-batch culture of Alcaligenes latus under nitrogen limitation. Appl. Environ. Microbiol. **63** (1997) 3703-3706.

3. Tokiwa, Y.; Ugwu, C.U. Biotechnological production of (R)-3-hydroxybutyric acid monomer. J. Biotechnol. **132** (2007) 264-272.

4. Tokiwa, Y.; Calabia, B.P. Biological production of functional chemicals from renewable resources. Can. J. Chem. **86** (2008) 548-555.

5. Tokiwa, Y,; Ando, T.; Suzuki T. Degradation of polycaprolactone by a fungus. J. Ferm. Technol. **54** (1976) 603-608.

6. Tokiwa, Y,; Suzuki, T. Purification of polyethylene adipate-degrading enzyme produced by Penicillium sp. strain 14-3. Agric. Biol. Chem. **41** (1977) 265-274.

7. Tokiwa, Y,; Suzuki, T. Hydrolysis of polyesters by lipases. Nature **270** (1977) 76-78.

8. Tokiwa, Y. Biodegradation of polycarbonates. In Miscellaneous Biopolymers and Biodegradation of Polymers; Matsumura, S., Steinbuchel, A., Eds.; WILEH-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 2002, str. 417-422.

9. Tokiwa, Y,; Suzuki, T. Hydrolysis of polyesters by Rhizopus delemar lipase. Agric. Biol. Chem. **42** (1978) 1071-1072.

10. Iwata, T.; Doi, Y. Morphology and enzymatic degradation of poly(L-lactic acid) single crystals. Macromolecules, **31** (1998) 2461-2467.

11. Tsuji, H.; Miyauchi, S. Poly(L-lactide) 6. Effects of crystallinity on enzymatic hydrolysis of poly(l-lactide) without free amorphous region. Polym. Degrad. Stab., **71** (2001) 415-424.

12. Tokiwa, Y,; Suzuki, T. Hydrolysis of copolyesters containing aromatic and aliphatic ester blocks by lipase. J. Appl. Polym. Sci., **26** (1981) 441-448.

13. Tokiwa, Y,; Suzuki, T.; Ando, T. Synthesis of copolyamide-esters and some aspects involved in their hydrolysis by lipase. J. Appl. Polym. Sci. , **24** (1979) 1701-1711.

14. Iwamoto, A.; Tokiwa, Y. Enzymatic degradation of plastics containing polycaprolactone. Polym. Degrad. Stab.**, 45** (1994) 205-213.

15. Tokiwa, Y.; Iwamoto, A.; Koyama, M. Development of biodegradable plastics containing polycaprolactone and/or starch. Polym. Mats. Sci. Eng., **63** (1990) 742-746.

16. Iwamoto, A.; Tokiwa, Y. Effect of the phase structure on biodegradability of polypropylene/poly(ε-caprolactone) blends. J.Appl. Polym. Sci., **52** (1994) 1357-1360.

17. Hussein,I.A., Implications of LDPE branching and Mw on the thermal and mechanical properties of PP/LDPE blends. Macrom.Symp., **263** (2008) 130-137.

18. Brandrup,J.,Immergut,E.J., Polymer Handbook; Wiley-Interscience; New York, 1975.

19.Bair,H.E.,gallagher,P.K.,Jaffe,M.,Khana,Y.P.,Maurer,J.J.,Pearce,E.M.,Prime,R.B., Raucher,D.,Shalaby,S.W.,Wendlandt,W.W.,Wunderlich,B. In:Thermal characterization of Polymeric Materials; Turi,E.A., Ed. Academic Press:Orlando, FL,1981.

20. Tsuji H, Ishizaka T., Porous biodegradable polyesters, 3a preparation of porous poly(ε-caprolactone) films from blends by selective enzymatic removal of poly($_L$-lactide), Macromal Biosci. **1** (2001) 59-65.

21. Crescenzi V, Manzini G, Galzolari G, Borri C, Thermodynamics of fusion of poly-β-propiolactone and poly-ε-caprolactone. Comparative analysis of the melting of aliphatic polylactone and polyester chains. Eur. Polym. J., **8** (1972) 449-463.

22. Li, S. Wert, M. In:Degradable polymers ; Scott, G.,Gilead,D., Eds; Chapman &Hall : London, 1995.

23. M.F. Koening., S.J. Houang, Biodegradable blends and composites of polycaprolactone and starch derivatives, Polymer **36** (1995) 1877-1882.

24. Oakes, W. G., Robinson D. W., Dynamic electrical and mechanical properties of polythene over a wide temperature range, J. Polym. Sci. , 14 (1954) 505–507.

25. McCrum,N.G.,Read,B.E.,Williams,G.Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids, Wiley,London,1967, str.358

26. Takayanagi,M.,Mem.Fac.Eng.Kyashu.Univ., **32** (1963) 1.

27. Hinsken H., Moss S., Pauquet J-R., Zweifel H.: Degradation of polymers during melt processing. Polym. Degrad. Stab. , **34** (1991) 279–293.

28. Persenaire O., Alexandre M., Degee P., Dubis P., Mechanism and Kinetics of Thermal Degradation of Poly(ε-caprolactone), Biomacromolecule **2** (2001) 288-294.

29. Fukushima K., Tabuani D., Abbate C., Arena M., Rizzarelli P., Preparation, characterization and biodegradation of biopolymer nanocomposites based on fumed silica, European Polymer Journal, **47** (2011) 139-152.

30. Fukushima K., Tabuani D., Camino G., Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite, Materials Science and Engineering: C, **29** (2009) 1433-1441.

31. Unger M., Vogel C., Siesler H. W., Molecular Weight Dependence of the Thermal Degradation of Poly(ε-caprolactone): A Thermogravimetric Differential Thermal Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study, Applied Spectroscopy, **64** (2010) 805-809.

ŽIVOTOPIS

Rođena sam 22.07.1989. u Zavidovićima (BiH). U rodnom gradu sam završila osnovnu i srednju školu (Opća gimnazija kasnije preimenovana u Gimnaziju "Rizah Odžečkić"). Nakon završene srednje škole upisujem Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zgarebu, smjer Kemija i inženjerstvo materijala. Stručnu praksu sam obavila u Zagrebačkoj pivovari pod mentorstvom Marice Klokot, dipl. ing. 2013.godine sam završila preddiplomski studij, obranivši rad na temu ,,Mehanička svojstva TPU/ PP/T nakon obrane talka silanima. "

Tijekom studiranja sudjelovala sam na studentskom seminaru Budućnost ugodnog stanovanja 2014. i 2015. godine. koji su održani u Zagrebu.

Služim se Microsoft Office paketom, poznajem i Origin kao program za obradu rezultata, engleskim i njemačkim jezikom.