# Modifikacija toplinskih svojstava TPU dodatkom biorazgradivog PCL

**Donđivić, Hrvoje**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2016**

*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:149:311027

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-28**




*Repository / Repozitorij:*

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb








SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Hrvoje Dondivić

# MODIFIKACIJA TOPLINSKIH SVOJSTAVA TPU DODATKOM BIORAZGRADIVOG PCL

ZAVRŠNI RAD

**Voditelj rada: Prof.dr.sc Emi Govorčin Bajsić**

Članovi ispitnog povjerenstva:

**Prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić,FKIT**

**Prof.dr.sc. Zlata Hrnjak Murgić,FKIT**

**Prof.dr.sc. Veljko Filipan,FKIT**

Zagreb, rujan 2016.

*Srdačno se zahvaljujem svojoj mentorici prof.dr.sc Emi Govorčin Bajsić na stručnim savjetima i vodstvu tijekom izrade ovog završnog rada.*

*Također se zahvaljujem svim djelatnicima Zavoda za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju na pokazanom strpljenju tijekom mog rada u prostorijama Zavoda.*

*Zahvaljujem se svojoj obitelji i kolegama na pruženoj potpori za vrijeme trajanja ovog preddiplomskog studija.*

***Hrvoje***

# SADRŽAJ

**Sažetak** ... 4

**Abstract** ... 5

**1. UVOD** ... 6

**2. OPĆI DIO** ... 7

**2.1. Polimerne mješavine** ... 7

**2.2. Faktori koji utječu na biorazgradivost polimera** ... 9

**2.3. Toplinska razgradnja polimera i polimernih mješavina** ... 10

**2.3. Polikaprolakton (PCL)** ... 11

**2.4. Poliuretan (PU)** ... 12

**2.5. Toplinska razgradnja polimera** ... 14

**2.5.1 Mehanizam toplinske razgradnje polimera** ... 14

**2.6. Toplinske tehnike za karakterizaciju polimernih materijala** ... 15

**2.6.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija** ... 15

**2.6.2. Dinamičko mehanička analiza** ... 17

**2.6.3. Termogravimetrijska analiza, TGA** ... 18

**3. EKSPERIMENTALNI DIO** ... 19

**3.1. Priprava TPU/PCL mješavina** ... 19

**3.2. Karakterizacija uzoraka** ... 21

**3.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)** ... 21

**3.2.2. Dinamičko-mehanička analiza (DMA)** ... 22

**3.2.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)** ... 22

**4. REZULTATI I RASPRAVA** ... 23

**4.1. Karakterizacija tpu/pcl mješavina DSC tehnikom** ... 23

**4.2. Karakterizacija TPU/PCL mješavina DMA tehnikom** ... 34

**4.3. Karakterizacija tpu/pcl mješavina TGA tehnikom** ... 37

**5. ZAKLJUČCI** ... 40

**6. LITERATURA** ... 41

**Životopis** ... 43

## SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je pripremiti i karakterizirati TPU/ PCL mješavine te odrediti mješljivost TPU i PCL u mješavina različitih masenih omjera.

Mješavine termoplastičnog poliuretana (TPU) i polikaprolaktona (PCL) u različitim omjerima (100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 i 0/100 mas %) pripravljene su umješavanjem u Brabender gnjetilici. Uzorci mješavina dobiveni su prešanjem na hidrauličkoj preši.

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

Za sve mješavine dobiveno je jedno $T_g$ što znači da su dobivene mješljive mješavine. $T_m$ i $T_c$ PCL u TPU/PCL mješavinama smanjuje sa sastavom mješavina u odnosu na $T_m$ čistog PCL.

Toplinska stabilnost TPU/PCL mješavina raste dodatkom i povećanjem udjela PCL u odnosu na čisti TPU.



**Ključne riječi:**

termoplastični poliuretan, polikaprolaktom, polimerne mješavine, toplinska stabilnost

## ABSTRACT

The aim of this work was to preparation and characterization of TPU/ PCL blends and their as well as to determin the miscibility of TPU/PCL blends.

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

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).

A single composition dependent glass transition temperature (from DSC) shows the miscibility of system. $T_m$ and $T_c$ of the PCL component in the blend decrease with an increase in the TPU content, in comparison with that of pure PCL.
The thermal stability of the blends was enhenced with the addition of PCL and increase of the PCL content.



**Key words:**
thermoplastic polyurethane, polycaprolactone, polymer blends, thermal stability

# 1. UVOD

Kako bi se postigla bolja biorazgradivost poliuretana oni se pripravljaju pomoću lako hidrolizirajućih poliola polikaprolaktona (PCL), poliakrilne kiseline (PAA), poliglikolne kiseline (PGA), polilaktidne kiseline (PLA). Biorazgradivi poliuretani imaju odlična fizikalna svojstva i biološki su kompatibilni, zbog toga se znatno koriste u medicini.

Polikaprolakton se dugo nije koristio zbog slabije resorpcije u odnosu na polglikolnu ili polilaktidnu kiselinu. Međutim u razdoblju od 1990.-2000. godine polikaprolakton se ponovno počinje koristi. Istraživanjem se ustanovilo da polikaprolakton posjeduje bolja reološka i viskoelastična svojstva od drugih resorbirajućih polimera.

Važnost polimernih materijala u ljudskoj djelatnosti u posljednih nekoliko desteljeća znatno je porasla.Većina današnjih polimernih materijala proizvedena je na osnovi petrokemikalija te su otporni na uvjete okoline. Odbačeni polimerni materijal je značajan izvor onečišćenja okoliša, potencijalna opasnost za biljni i životinjski svijet. Zbog toga se veliki napori usmjeravaju na razvoj biorazgradivih polimera.

Od velike važnosti je pravilno gospodarenje otpadom, a to u prvom redu znači izbjegavanje ili smanjenje količine otpada, zatim ponovnu uporabu, kemijsku, energijsku i materijalna oporabu (recikliranje), te na kraju odlaganje kao najnepovoljnije rješenje.

Odlagališnog prostora sve je manje, pa jednostavno odlaganje plastičnog otpada na odlagališta u mnogim zemljama više nije dopušteno. Proizvodi moraju biti proizvedeni i primjenjivani uz štednju resursa, a nakon završenog životnog vijeka bi se trebali oporabiti. Stoga se pitanje gospodarenja proizvodima nakon kraja uporabe postavlja već tijekom njihova razvoja. Zahtjevi prema proizvođačima plastičnih materijala s gledišta zaštite okoliša sve su veći. Najvažniji tehnološki pomak s ekološke točke gledišta učinjen je uvođenjem biorazgradivih polimera kao materijala široke potrošnje.

Cilj ovog rada je ispitati toplinska svojstva TPU/PCL te mješljivost TPU i PCL kako bi se ostvarila biorazgradnja poliuretana.

# 2. OPĆI DIO

## 2.1. POLIMERNE MJEŠAVINE

Miješanjem dvaju ili više polimera nastaju polimerne mješavine poboljšanih kemijskih i fizikalnih svojstava. Općenito su svojstva polimernih mješavina kontrolirana svojstvima komponenata tj. morfologijom mješavina i međudjelovanjima komponenata u mješavinama. Struktura mješavina određena je mješljivošću njenih komponenata. Potpuna nemješljivost rezultira heterogenom strukturom i lošim svojstvima, dok mješljivi parovi polimera tvore homogene mješavine. Čak i djelomična mješljivost može dovesti do poboljšanja svojstava.

Cijena polimernih mješavina ovisi o cijeni osnovnih polimernih komponenata i međupovršinskih modifikatora i može se izračunati sljedećim izrazom:

$$C=w_1C_1 + w_2C_2 + w_3C_3 + K \quad (1)$$

gdje su $w_i$ i $C_i$ maseni udio i cijena po kilogramu komponente *i*, a K predstavlja cijenu postupka umiješavanja po kilogramu mješavine. Kao glavne razloge za miješanje polimera možemo navesti sljedeće:

1. Poboljšanje svojstava dodatkom jeftinijeg polimera
2. Razvoj materijala željenih svojstava
3. Poboljšanje fizikalnih i mehaničkih svojstava mješavina čineći ih boljim u odnosu na pojedine polimere u mješavini
4. Prilagodba svojstava mješavine traženjima kupca
5. Industrijsko recikliranje
6. Dobivanje visoko kvalitetnih mješavina iz polimera sa sinergističkim međudjelovanjem

Neki od kriterija za pripravu polimernih mješavina su:

1. Definirati željena fizikalna i kemijska svojstva
2. Odrediti prednosti/nedostatke
3. Odrediti mješljivost i/ili metode kompatibilizacije
4. Definirati idealnu morfologiju
5. Ispitati ekonomičnost i utjecaj na trajnost
6. Selektirati optimalne metode

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, polimerizacijom i reaktivnim miješanjem. S ekonomskog gledišta, najpogodnije je mehaničko miješanje.

Pri preradbi polimernih mješavina dolazi do promjene u nadmolekulnoj strukturi mješavina i te promjene mogu se podijeliti u tri glavne skupine:

1. Strukturne pormjene koje nastaju uslijed orijentacije, na koje se dalje može utjecati toplinskom obradom taline
2. Strukturne promjene zbog nastajanja fibrilnih i/ili lamelnih oblika
3. Preraspodjela komponenata mješavine zbog smičnog toka

Polimerni materijali su sastavni dio svakodnevnog života i industrije.Međutim, sintetski polimeri kao što su npr. polietilen, polipropilen, polistiren, poli(vinil klorid) i poli(etilen tetraftalat) nisu biorazgradivi i njihova akumulacija u okolišu predstavlja veliki problem za biljni i životinski svijet na kopnu i vodama. U cilju smanjenja polimernog otpada proizvode se biopolimeri s visokim stupnjem razgradivosti. Biopolimeri su biorazgradivi polimeri proizvedeni iz fosilnih goriva ili iz biomase. Biorazgradivi polimeri predstavljaju dobro rješenje za problem onečišćenja okoliša jer su ekološki prihvatljivi [1-3]. Biorazgradivi polimeri su biokompatibilni, topljivi u vodi i imaju nisku temperaturu taljenja. Proces razgradnje se odvija pomoću hidrolize,fotolize ili biorazgradnje.Problemi s poliuretanskim otpadima mogu se rješiti ubacivanjem razgradivog PCL-a u sintezu poliuretana.

Biorazgradivi polimeri nude mnogo prednosti kao što su povećanje plodnosti tla,smanjeno gomilanje glomaznih plastičnih materijala u okolišu te smanjenje troškova gospodarenja otpadom. Nadalje, biorazgradiva plastika može biti reciklirana u korisne metabolite (monomere i oligomere) utjecajem enzima i mikroorganizama [4-6].

## 2.2. FAKTORI KOJI UTJEČU NA BIORAZGRADIVOST POLIMERA

Biorazgradivost polimera povezana je s njihovim svojstvima. Na mehanizam biorazgradnje utječu i kemijska i fizikalna svojstva polimera. Površinski uvjeti, molekulska i nadmolekulska struktura igraju važnu ulogu u procesu biorazgradnje. Općenito, poliesteri s bočnim lancima manje su podložni razgradnji nego oni bez bočnih lanaca. Molekulska masa je također važna za biorazgradivost jer određuje mnoga fizikalna svojstva polimera. Povećanje molekulske mase polimera smanjuje njegovu biorazgradivost. PCL s velikom molekulskom masom (>4000) razgrađuje se sporije od onog s malom molekulskom masom [7]. Štoviše, morfologija polimera uvelike utječe na brzinu biorazgradnje. Stupanj kristaliničnosti je ključan faktor koji utječe na biorazgradivost jer enzimi uglavnom napadaju amorfna područja polimera. Molekule u amorfnom području su slabije upakirane i zato su podložnije razgradnji. Kristalna područja su mnogo otpornija od amorfnih. Temperatura taljenja ($T_m$) poliestera također ima snažan učinak na enzimatsku razgradnju. Što je veća $T_m$, polimer je manje biorazgradiv. Općenito, $T_m$ je definiran sljedećom formulom [8,9] :

$$T_m = \Delta H/\Delta S \quad (1)$$

gdje je ΔH promjena entalpije taljenja, a ΔS promjena entropije taljenja. Poznato je da interakcije između polimernih lanaca uglavnom utječu na ΔH vrijednost, a da unutarnje rotacijske energije koje odgovaraju krutosti polimera značajno utječu na ΔS vrijednost.Kemijske strukture alifatskih poliestera, polikarbonata, poliuretana i poliamida zajedno s njihovim Tm navedene su u Tablici 1.

**Tablica 1.** Kemijska struktura nekih polimera i njihova $T_m$

| ***Ime*** | ***Kemijska struktura*** | ***$T_m$(°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.

## 2.3. TOPLINSKA RAZGRADNJA POLIMERA I POLIMERNIH MJEŠAVINA

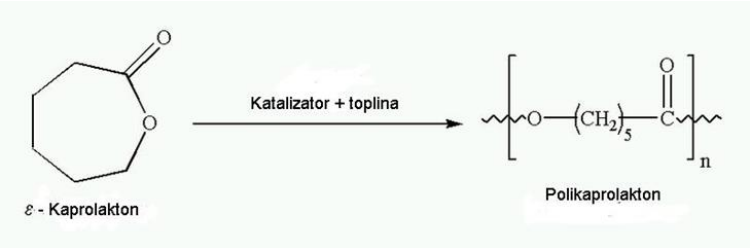
Pod razgradnjom polimera podrazumijevaju se kemijske i fizikalne promjene svojstava polimera kao rezultat vanjskih utjecaja. Neki od tih vanjskih faktora su kisik, vlaga, dušikovi oksidi, sumporov dioksid, ozon, toplina, mehanička naprezanja, zračenje itd. Razgradnja polimera u širem smislu obuhvaća oksidacijsku razgradnju, toplinsku razgradnju, biorazgradnju, mehaničku i foto-katalitičku razgradnju [10].

Toplinska razgradnja polimera odnosi se na slučajeve kada polimer pri povišenim temperaturama podliježe kemijskim promjenama bez prisustva neke druge tvari. Cijepanje kemijskih veza pod utjecajem topline rezultat je savladavanja disocijacijske energije veza. Organski polimeri su izuzetno osjetljivi na toplinu zbog slabih kovalentnih veza od kojih su građeni. Toplinska razgradnja polimera može se podijeliti u tri skupine [10].Prvu skupinu predstavlja potpuna razgradnja cijepanjem glavnog lanca, a drugu odvajanje bočnih skupina uz nastajanje hlapljivih produkata i karboniziranog ostatka. Treća skupina obuhvaća umrežene polimere koji oslobađaju malu količinu hlapljivih produkata, ali stvaraju veliku količinu ugljika[10].Tijekom toplinske razgradnje odvija se niz kemijskih reakcija i procesa kao što su: nasumična inicijacija, depropagacija, međumolekulni prijenos, terminalna inicijacija, jednomolekulna terminacija, terminacija disproporcioniranjem, terminacija rekombiniranjem itd. [10].

Dodatci polimerima u većoj ili manjoj mjeri mijenjaju brzinu toplinske razgradnje mješavine, što ovisi o stupnju kompatibilnosti i interakcijama polimera i dodataka. Stoga, za kontroliranje toplinske razgradnje ili njeno sprječavanje potrebno je poznavati strukturu i morfologiju polimera, mehanizam razgradnje, složene reakcijske putove djelovanja toplinskih stabilizatora, interakciju punila i ostalih dodataka s polimerom, difuzijske procese itd. Poznavanje toplinske razgradnje i toplinske postojanosti od velike je važnosti, ne samo zbog uporabe gotovih proizvoda već i zbog ekonomične preradbe te mogućeg recikliranja kao rezultata sve češćeg oblika oporabe materijala. Toplinska postojanost polimera ključan je čimbenik njihove konkurentnosti na tržištu materijala.

## 2.3. POLIKAPROLAKTON (PCL)

Polikaprolaktona (PCL) je bio jedan od prvih polimera koje je sintetizirala Carothers skupina u ranim 1930-im.Postao je jako popularan za sintezu polimera koji se mogu razgraditi mikroorganizmima.PCL ([-OCH2CH2CH2CH2CH2CO-]n) je biorazgradivi sintetski djelomično-kristalni poliester sa niskom temperaturom taljenja (60°C) i temperaturom staklenog prijelaza od samo -60 °C. Priprema se plimerizacijom otvaranjem prstena ε-caprolaktona (slika 1.).




**Slika 1.** Sinteza PCL-a [11]

Pokazalo se da se PCL razgrađuje djelovanjem aerobnih i anaerobnih mikroorganizama koji su široko rasprostranjeni u raznim ekosustavima. Nadalje, razgradnja PCL-a s velikom molekulskom masom proučavana je koristeći *Penicillium* sp. bakteriju 26-1 (ATCC 36507) izoliran iz tla. PCL se praktički potpuno razgradio u 12 dana. Ova bakterija također može asimilirati nezasićene alifatske i alicikličke poliestere ali ne i aromatske poliestere.

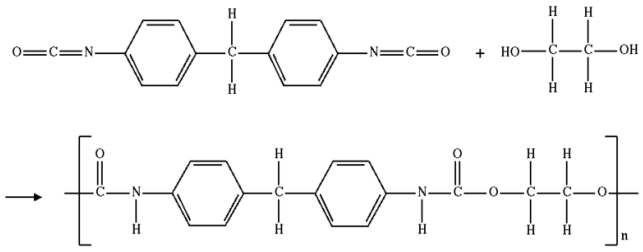
Toplinski otporan mikroorganizam koji razgrađuje PCL identificiran je kao *Aspergillus* sp. bakterija ST-01 i također je izoliran iz tla. U ovom slučaju PCL se potpuno razgradio nakon 6 dana uz inkubaciju na 50°C [12]. PCL se također može razgraditi djelovanjem lipaza i esteraza. Enzimatska razgradnja PCL-a s mikroorganizmima *Aspergillus flavus* i *Penicillium funiculosum* pokazala je da je razgradnja brža u amorfnom području [13]. Biorazgradnja PCL-a može biti povećana kopolimerizacijom s alifatskim poliesterima [14,15]. Općenito, kopolimeri imaju nižu kristaliničnost i nižu $T_m$ od homopolimera, i zbog toga su podložniji razgradnji.

## 2.4. POLIURETAN (PU)

Poliuretani su polimeri koji u svojoj strukturi sadrže karakteristične uretanske –NH-CO-O- skupine i diol (HO–R–OH). Dobivaju se stupnjevitom polimerizacijom diizocijanata i diola prema reakciji:

$$n\ O{=}C{=}N\text{-}R_1\text{-}N{=}C{=}O + n\ HO\text{-}R_2\text{-}OH \rightarrow \text{-}(\text{-}O{\cdot}CO{\cdot}NH\text{-}R_1\text{-}NH{\cdot}CO{\cdot}O\text{-}R_2\text{-})_n\text{-} \qquad (2)$$

tj. :



(3)

Poliuretani zbog svojih svojstava imaju široku primjenu. U posljednje vrijeme sve se više koriste za tehničke materijale u razne svrhe. Prvi poluretan koji je plasiran na tržištu bio je poliester poliuretan pretpolimer u otopini, koji je bio umrežen polifunkcionalnim izocijanatom. Drugim riječima, to su bili dvokomponentni PU koji su se većinom upotrebljavali za direktno prevlačenje.

Raznovrsnost PU je ključan čimbenik za uspjeh PU. Druga karakteristika je visoka trajnost, što znači očuvanje materijala, naročito bitno za okolinu. Da sada PU sudjeluje sa 5% od sveg plastičnog otpada, što znači samo 1-2% krutog otpada. PU u usporedbi s ostalom plastikom ima daleko veću postojanost na abraziju, čvrstoću i cijepanje.
Svojstvo prijanjanja jednokomponetnog PU vrlo je dobro i može se dalje poboljšati dodatkom izocijanatnih umreživača. Mekoća ili tvrdoća može se dobiti varijacijom polimernih struktura bez upotrebe plastizatora. Lomljivost uzrokovana djelovanjem svjetla ili dugotrajnim uskladištenjem može se smanjiti.
Promjena sastava reaktanata i uvjeta sinteze ovih polimera omogućava dobivanje PU za različite namjene, kao što su izrada premaza, adheziva , vlakna, tvrdih i mekih pjena, umreženih elastomera i linearnih – termoplasičnih elastomera. Linearni termoplastični poliuretanski elastomeri su uglavnom blok kopolimera koji se sastoje iz mekog segmenta (najčešće polieterski ili polieterski diol) i tvrdog segmenta na bazi diizocijanata (aromatski ili alifatski)produživača lanca (diol ili diamin male molekulske mase).

Nekompatibilnost kemijski različitih segmenata u linearnim makromolekulama dovodi do spontanog faznog razdvajanja i formiranja dvofazne mikrostrukture, odnosno fizički umreženog materijala. Zahvaljujući tome, linearni poliuretanski elastomeri imaju neka svojstva umreženih elastomera ali se za razliku od njih mogu prerađivati tehnikama prerade termoplastičnih polimera, pa se stoga i nazivaju termoplastičnim elastomerima. Promjernom molekulske mase i polidisperznosti mekih segmenata, vrste produživača lanaca, kemijske strukture i odnosa mekih i tvdih segmenata kao i način i uvjeta sinteze utječe se u značajnoj mjeri na fizička i mehanička svojstva konačnog proizvoda.

Poliuretani imaju širok spektar primjena. Za primjer možemo navesti upotrebu u proizvodnji plastičnih pjena, jastuka, gumenih proizvoda, sintetičke kože, adheziva, boja i vlakana. Dvije su vrste poliuretana, esterski i eterski. Većina komercijalnih poliuretanskih proizvoda sadrži mekane dijelove izvedene iz polimer-diola, npr. PCL-diola, polietilen glikola, poli-tetrametilen glikola i tvrde dijelove iz diizocijanata, npr. 1,6-heksametilen-diizocijanata (HDI), difenil-metan-4,4'-diizocijanata (MDI) i diola kao što su etilen glikol i butandiol.

## 2.5. TOPLINSKA RAZGRADNJA POLIMERA

Pri normalnim uvjetima, fotokemijska i toplinska razgradnja su slični i klasificirani su kao oksidativna razgradnja. Glavna razlika između to dvoje je redosljed inicijacijskih koraka koji vode do auto-oksidacijskog ciklusa. Druga razlika je što se toplinske reakcije događaju kroz glavninu polimernog uzorka, dok se fotokemijske reakcije događaju na njegovoj površini [16]. Do toplinske razgradnje polimera dolazi kroz nasumične i lančane depolimerizacijske reakcije inicirane toplinom i UV zračenjem [17]. Depolimerizacijska reakcija treba biti pokrenuta ne na terminalnom kraju makromolekule, već nesavršenosti u lančanoj strukturi tvore slabu poveznicu odakle depolimerizacija kreće. Kompleksne reakcije koje se događaju tijekom toplinske degradacije polimera ovise o raznim čimbenicima kao što su brzina zagrijavanja, tlak, reakcijski medij i geometrija reaktora. Polimeri imaju visoku viskoznost koja komplicira proces tako što usporava proces prijenosa topline i tvari.

### 2.5.1 MEHANIZAM TOPLINSKE RAZGRADNJE POLIMERA

Mehanizam toplinske razgradnje polimera zanimljiva je tema, ne samo s točke gledišta polimernih reakcija nego i u razumijevanju karakteristika toplinskog otpora, polimernih procesa kao što su ekstruzija ili injekcijsko kalupljenje i efektivno korištenje plastičnog otpada. Toplinska razgradnja polimera se sastoji od dvije odvojene reakcije koje se u reaktoru događaju istovremeno. Prva je reakcija nasumičnog pucanja veza koja uzrokuje smanjenje mlekulske mase dok je druga pucanje C-C veza na krajevima lanca koja za posljedicu ima stvaranje nestabilnih produkata. Razgradnja s kraja lanca počinje, kako ime i sugerira, s kraja molekule i sukcesivno otpušta monomerne jedinice. Ovaj tip razgradnje je poznat kao depolimerizacijska reakcija. U ovom tipu degradacije molekulska se masa polimera sporo smanjuje i simultano se otpuštaju velike količine monomera. Općenito, degradacija s kraja lanca se događa kad su glavne veze slabije od veza s bočnim grupama i samo sa polimernim molekulama koje na krajevima imaju slobodni radikal, kation, anion, itd.

Nasumična razgradnja se događa na bilo kojem mjestu uzduž polimernog lanca. To je suprotno od polikondenzacijskog procesa gdje se polimer degradira na fragmente koji imaju manju molekulsku masu ali praktički niti jedan monomer nije otpušten. Da bi se nasumična degradacija dogodila, polimerni lanac ne treba posjedovati ni jedno aktivno mjesto.

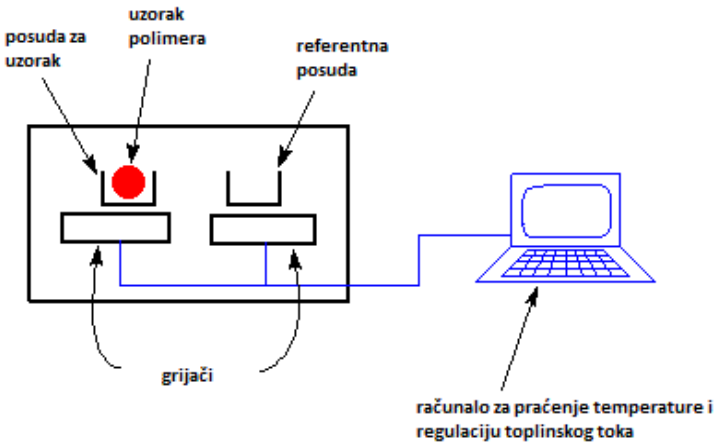
## 2.6. TOPLINSKE TEHNIKE ZA KARAKTERIZACIJU POLIMERNIH MATERIJALA

### 2.6.1. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA

Diferencijska pretražna kalorimetrija (DSC) je analitička tehnika kojom se kontinuiranoprati razlika toplinskog toka između uzorka i referentnog materijala, u funkciji vremena ilitemperature, tijekom programiranog zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere. Zagrijavanjem uzoraka dolazi do promjena praćenih oslobađanjem ili primanjem topline,odnosno povećanja ili smanjenja temperature u odnosu na temperaturu istovremeno grijanog referentnog materijala.

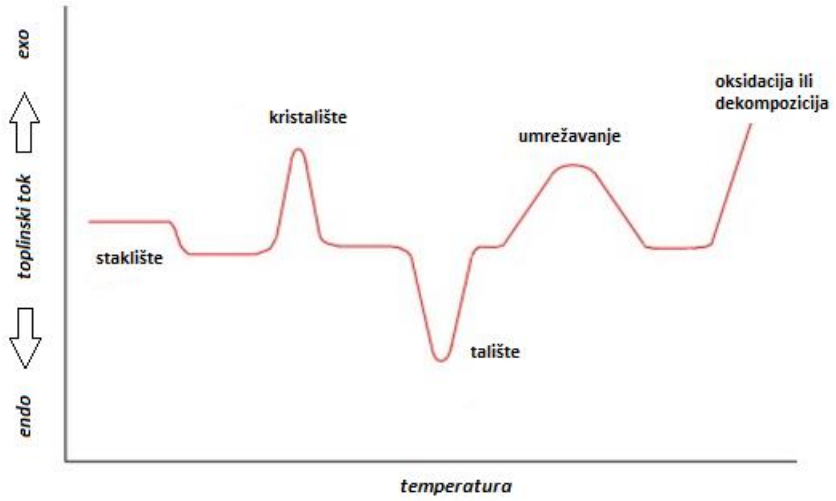
#### 2.6.1.1. PRINCIP RADA DIFERENCIJSKOG PRETRAŽNOG KALORIMETRA

Diferencijski pretražni kalorimetar bilježi razliku temperatura i razliku otpuštene ili primljene topline. Tako se DSC tehnikom uz vrijednost temperature na kojoj dolazi do toplinske promjene, dobiva i kvantitativna informacija o toplinskoj promjeni koja je nastala tijekom kemijske reakcije. Temperaturno područje rada uređaja je od -150 °C do 725 °C. Osnovni dio diferencijskog pretražnog kalorimetra predstavlja tzv. DSC ćelija, prikazana na slici 2.




**Slika 2.** Shema DSC instrumenta

Temperaturna kalibracija DSC provodi se sa standardnim materijalima, obično sa vrlo čistim metalima s poznatim talištem. Inertni plinovi koji se obično koriste su zrak i dušik. Argon se upotrebljava kad se ispituju tvari koje reagiraju s dušikom. Na slici 3. prikazan je DSC termogram na kojem su zabilježene toplinske promjene u uzorku.

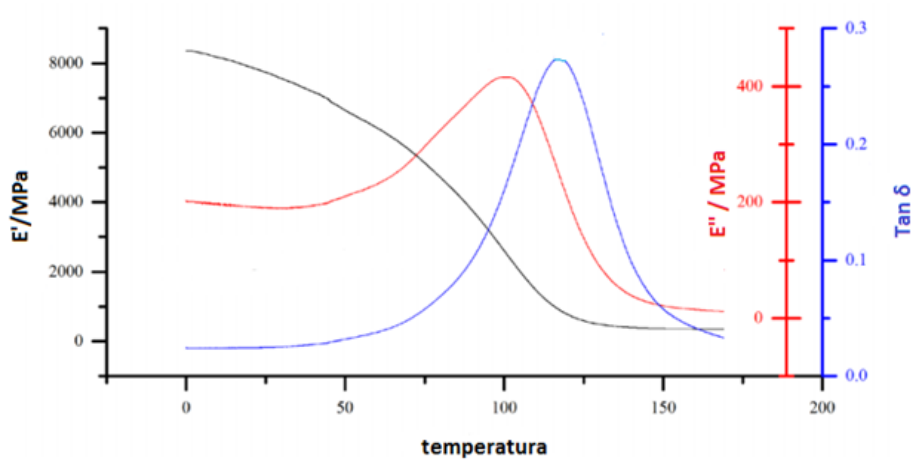



**Slika 3.** DSC termogram

## 2.6.2. DINAMIČKO MEHANIČKA ANALIZA

Dinamičko mehanička analiza (DMA) je tehnika kojom se može dobiti uvid u reološko ponašanje polimernih viskoelastičnih materijala pri njihovom cikličkom deformiranju, u uvjetima kontroliranog temperaturnog programa. DMA se koristi za određivanje primarnih viskoelastičnih funkcija, modula pohrane, E', modula gubitka, E'', te tangensa kuta faznog pomaka, tan δ, (slika 4.) što pruža uvid u temperature staklastog prijelaza pojedinih faza u višefaznim polimernim sustavima, relaksacijske prijelaze kinetičkih jedinica, ali i daje ocjenu mehaničkih svojstava materijala, krutosti, žilavosti i fleksibilnosti. Ispitivanja se mogu provesti pri rezonantnoj i fiksnoj frekvenciji u temperaturnom području od -150°C do 500°C.

DMA tehnikom također se može odrediti postojanost materijala pri konstantnom opterećenju i konstantnoj deformaciji, te relaksacijski procesi makromolekula. Konstruiranjem temeljne krivulje vremensko temperaturnom superpozicijom, moguće je procijeniti uporabno vrijeme materijala.

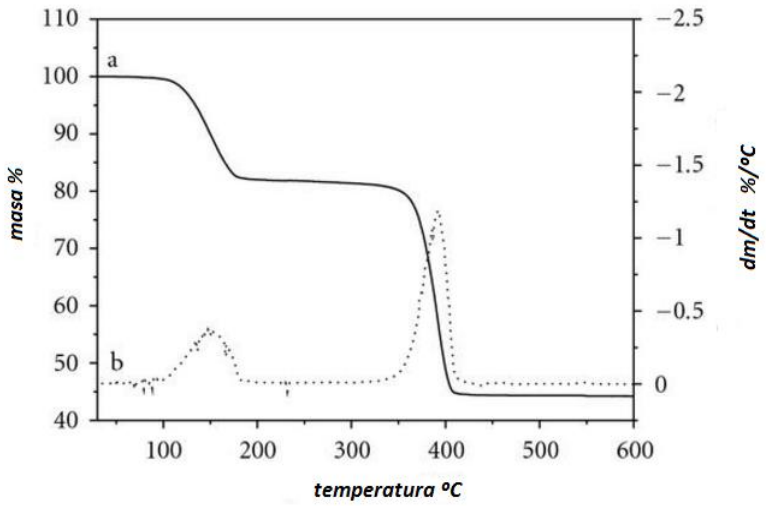



**Slika 4.** DMA termogram

### 2.6.3. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA, TGA

Termogravimetrijska analiza, TGA je tehnika koja mjeri promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi. Može mjeriti i promjenu mase u ovisnosti o vremenu pri određenoj temperaturi (izoterman način) ili u ovisnosti o temperaturi uz određenu brzinu zagrijavanja. Instrument na kojem se provodi mjerenje se naziva termogravimetrijski analizator. Sastoji se od veoma precizne vage na koju se stavlja platinska posudica s uzorkom, koja se pak stavlja u posebni grijač s termoparom koji precizno mjeri temperaturu uzorka, sustav je povezan s računalom koje bilježi sve podatke.

Kao rezultat mjerenja se dobiva krivulja gubitka mase u ovisnosti o temperaturi koju je potrebno derivirati, jer se iz derivirane krivulje lakše uočava promjena mase u ovisnosti o temperaturi. Metoda termogravimetrijske analize koristi se za proučavanje toplinske stabilnosti polimera, za proučavanje gubitka komponenti polimernog sustava, za studije mehanizama degradacije polimera i za predviđanje vremena upotrebe polimernog materijala. Rezultati neizotermne termogravimetrijske analize su termogravimetrijska (TG) krivulja i derivirana termogravimetrijska (DTG) krivulja. TG krivulja (slika 5a.) predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi, a DTG krivulja (slika 5b.) predstavlja brzinu promjene mase uzorka s temperaturom. Toplinska razgradnja može se odvijati u jednom ili više razgradnih stupnjeva što se na TG krivulji uočava kao promjena mase, a na DTG krivulji u obliku jednog ili više pikova.




**Slika 5.** TGA termogram

# 3. EKSPERIMENTALNI DIO

## 3.1. PRIPRAVA TPU/PCL MJEŠAVINA

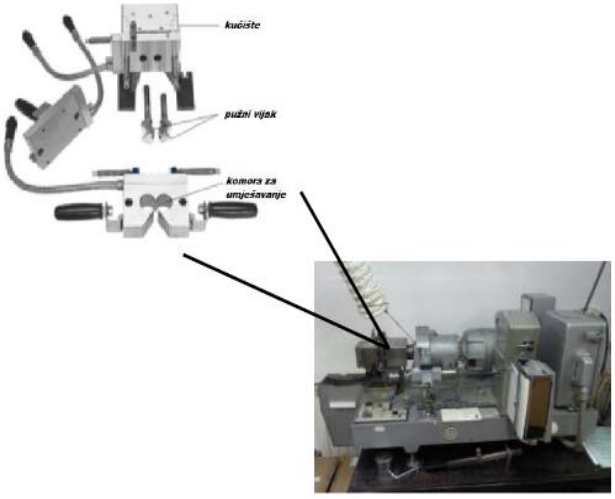
U tablici 2. navedeni su ispitani uzorci i njihove oznake:

**Tablica 2.** Ispitani uzorci i njihove oznake

| Uzorci | TPU (g) | PCL(g) |
|---|---|---|
| TPU 100/0 | 100 | 0 |
| PCL 100/0 | 0 | 100 |
| TPU/PCL 80/20 | 80 | 20 |
| TPU/PCL 60/40 | 60 | 40 |
| TPU/PCL 50/50 | 50 | 50 |
| TPU/PCL 40/60 | 40 | 60 |
| TPU/PCL 20/80 | 20 | 80 |

Priređene su TPU/PCL mješavine na osnovi termoplastičnog poliuretana (TPU) trgovačkog naziva Desmopan 588E (poliester-polieter tip poliola s difenil metan-4-4´-diizocijanatom (MDI) tvrdim segmentom i butan diolom kao produživačem lanca ) proizvođača Bayer A. G., Germany i polikaprolaktona (PCL) trgovačkog naziva 2 – oxepanone homopolymer, 6 – caprolactone polymer (molekulske mase 70 000 – 90 000) proizvođača ALDRICH Chemistry i izotaktnog polipropilena (i-PP) , Moplen 500N proizvođača Basell, MFI 12 na 230°C,gustoće 0.9 g/cm$^3$. Mješavine su pripremljena miješanjem TPU-a i PCL-a u različitim omjerima (80/20, 60/40, 50/50, 40/60 i 20/80).

Mješavine TPU/PCL pripremljene su u laboratorijskoj gnjetilici Brabender (slika 6.), uz brzinu miješanja od 60 $min^{-1}$ na 180°C. Nakon umješavanja dobila pripremljena su ispitna tijela prešanjem u kalupu na hidrauličkoj preši Dake Model 44-226 (slika 7.) pri temperaturi od 180° C.




**Slika 6.** Brabender gnjetilica



**Slika 7.** Hidraulička preša Dake Model 44-226

Nakon pripreme uzoraka provedena je karakterizcija na diferencijalnom pretražnom kalorimetru (DSC analizator Mettler Toledo DSC $822^e$) , dinamičko-mehaničnom analizatoru ( DMA 983, TA instrument) i termogravimetru (Q500, TA Instruments).

## 3.2. KARAKTERIZACIJA UZORAKA

### 3.2.1. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC)

Toplinska svojstva mješavina (talište ($T_m$), kristalište ($T_c$) i stupanj kristalizacije($X_c$)) određena su na DSC instrumentu Mettler Toledo DSC 822$^e$ (slika 8.) u struji dušika. Uzorci (9,5-10,5mg) zagrijani su od 25°C do 200°C brzinom od 10°C/min i držani su na toj temperaturi 10 minuta da se zaboravi toplinska povijest uzorka u postupku pripreme. Uzorci su zatim ohlađeni na -100 brzinom od 10°C/min , nakon čega slijedi zagrijavanje od -100°C do 200°C. Iz drugog ciklusa dobivene su vrijednosti faznih prijelaza i entalpija. Hlađenje na niske temperature provedeno je tekućim dušikom.



**Slika 8.** DSC instrument Mettler Toledo DSC 822$^e$

### 3.2.2. DINAMIČKO-MEHANIČKA ANALIZA (DMA)

Za mjerenje primarnih viskoelastičnih funkcija, modula pohrane E' i modula gubitka E" korišten je dinamičko- mehanički analizator DMA 983 , TA instruments (slika 9.). Mjerenja se provode na konstantnoj frekvenciji od 1Hz, pri amplitudi od 0,2mm. Brzina zagrijavanja je bila 3°C/min , a temperaturno područje se kretalo od -100°C do 150°C. Za hlađenje na niske temperature korišten je tekući dušik.




**Slika 9.** DMA 983 TA instruments

### 3.2.3. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

Za određivanje toplinske stabilnosti korišten je TGA analizator Q500 tvrtke TA Instruments (slika 10.). Uzorci od oko 10 mg analizirani su u struji dušika uz brzinu zagrijavanja od 10 °C/min, u temperaturnom području od 25°C do 600 °C.



**Slika 10.** Termogravimetar, Q500,TA Instruments

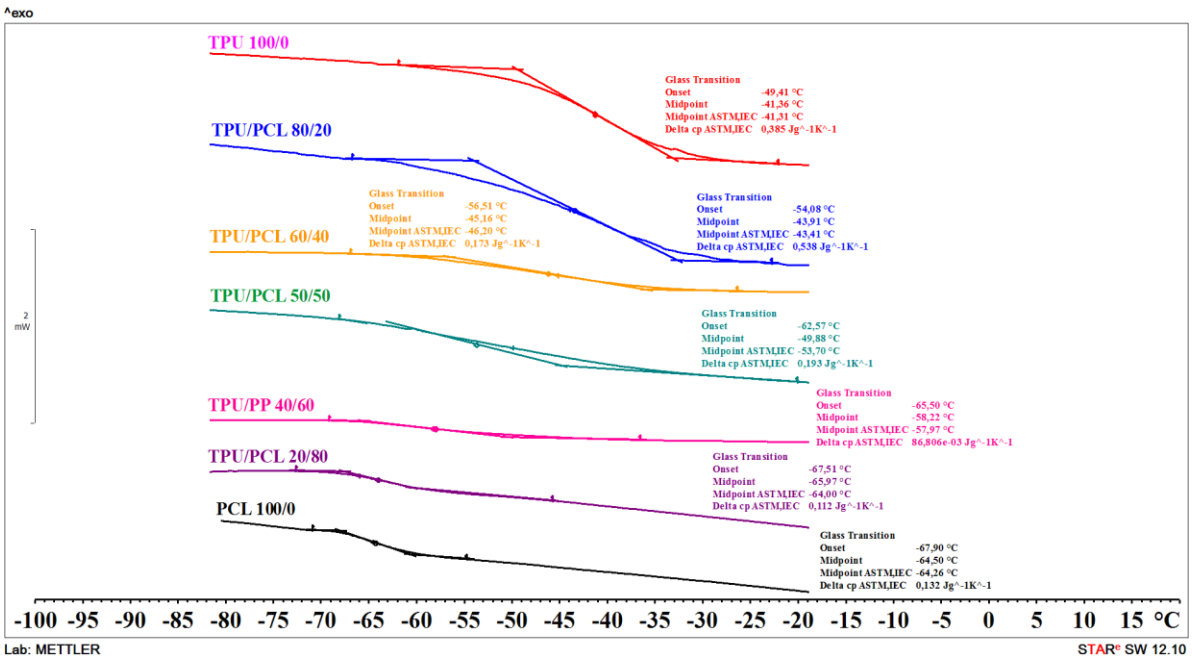
# 4. REZULTATI I RASPRAVA

## 4.1. KARAKTERIZACIJA TPU/PCL MJEŠAVINA DSC TEHNIKOM

Tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) provedena je karakterizacija čistih polimera TPU i PCL te njihovih mješavina priređenih u različitim omjerima (80/20, 60/40, 50/50, 40/60 i 20/80). U cilju određivanja temperature staklastog prijelaza ($T_g$), temperature taljenja ($T_m$) i temperature kristalizacije ($T_c$) uzorci su podvrgnuti dvostrukom ciklusu zagrijavanja i hlađenja kako bi se zaboravila toplinska povijest njihove pripreme temperaturni interval kretao se od -100 do 190 °C.

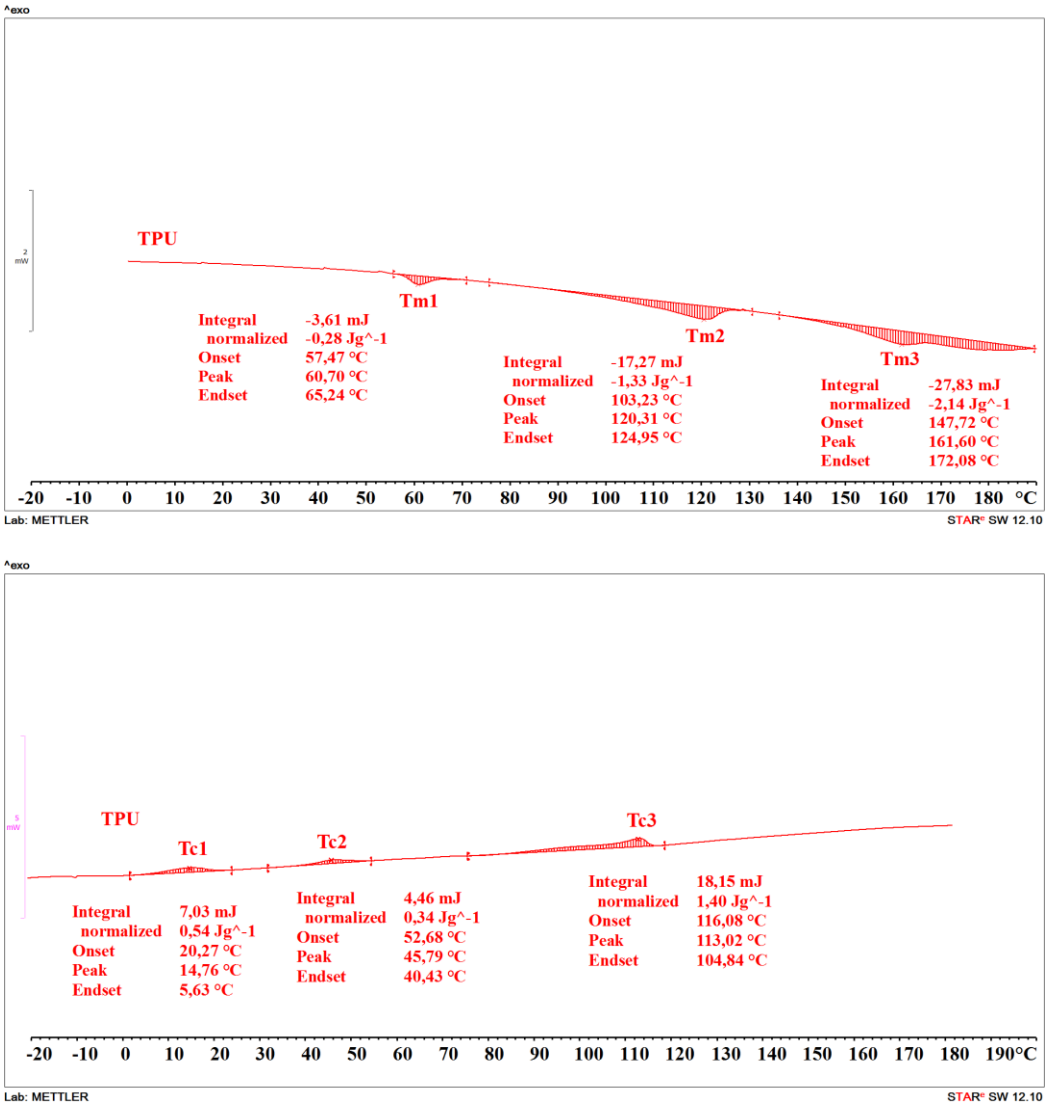
Na slici 11. prikazane su krivulje zagrijavanja na kojima su određene temperature staklastog prijelaza, $T_g$ za čiste polimere i TPU/PCL mješavine. Za sve mješavine dobiveno je jedno $T_g$ što znači da su dobivene mješljive mješavine.

Vrijednosti za $T_g$ prikazane su u tablici 3.




**Slika 11.** DSC krivulje zagrijavanja s prikazom $T_g$ za čisti TPU, PCL i TPU/PCL mješavine.

Na slici 12. prikazana je krivulja zagrijavanja i hlađenja za čisti TPU. Egzotermni i endotermni prijelazi na krivuljama ukazuju na djelomičnu kristalastu strukturu TPU-a.



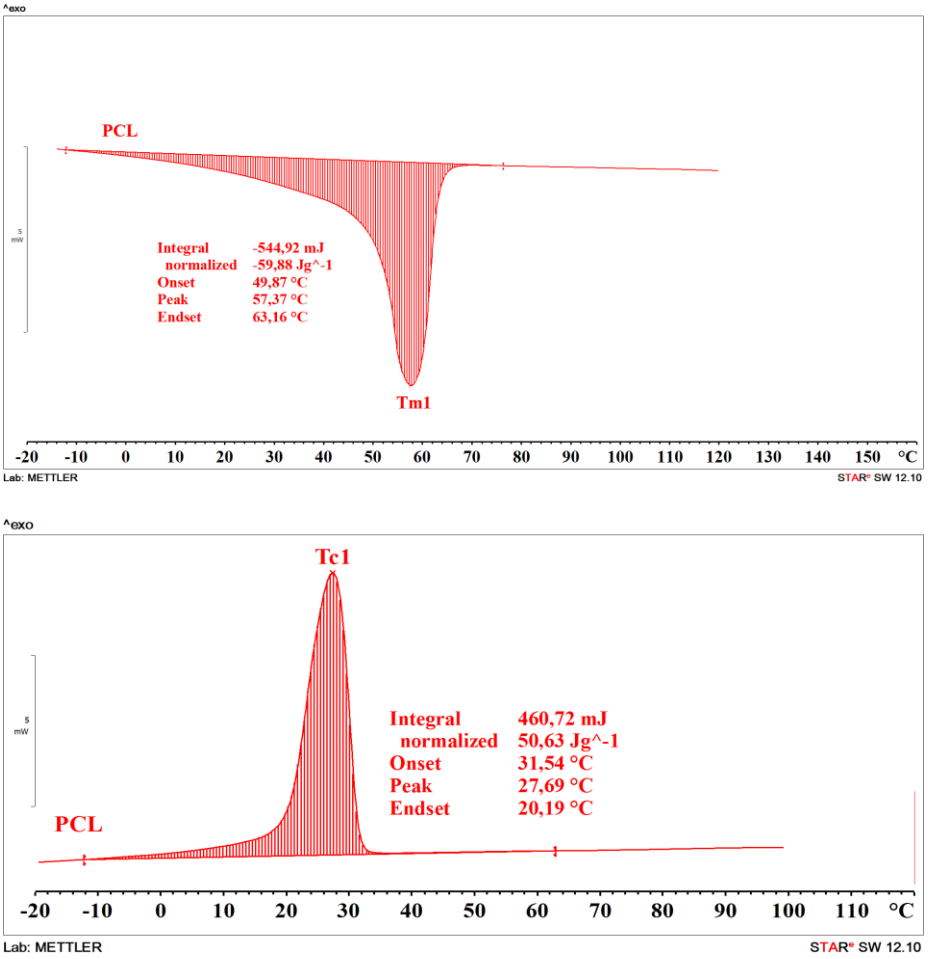

**Slika 12.** DSC krivulja zagrijavanja i hlađenja za čisti TPU

Za poliuretane je karakteristično da imaju mikrofaznu odjeljenu heterogenu strukturu koja sadrži fazu tvrdog segmenta (aromatski ili alifatski diizocijanat s niskomolekulskim diolima ili diaminima) i fazu mekog segmenta (alifatski polieter ili poliester dioli). Faza tvrdog segmenta ima temperature faznih prijelaza na višim temperaturama dok meki segment ima fazni prijelaz na nižim temperaturama.

Na krivulji zagrijavanja čistog TPU-a javljaju se tri endotermna prijelaza vezana za taljenje kristalne faze tvrdog segmenta u TPU-u.

Talište $Tm_1$ na 60,7°C odgovara taljenju niskouređenih domena tvrdog segmenta, taljenje visokouređenih domena tvrdog segmenta javlja se na 120,3 °C ($T_{m2}$) dok je talište na 161.6 °C ($T_{m3}$) vezano za taljenje mikrokristalastih domena tvrdog segmenta [18-25]. Nakon hlađenja na DSC krivulji vidljiva su tri egzotermna prijelaza vezana za kristalizaciju niskouređenih domena ($T_{c1}$) odnosno visokouređenih domena ($T_{c2}$) tvrdog segment te kristalizacija mikrokristalastih domena tvrdog segmenta ($T_{c3}$).

Krivulje zagrijavanja i hlađenja čistog PCL-a prikazane su na slici 13. Polikaprolakton (PCL) spada u skupinu semikristaliničnih (kristalastih) polimera što znači da u svojoj strukturi sadrži amorfnu i kristalnu fazu. Amorfna faza daje mu elastomerne karakteristike dok mu kristalna faza daje dimenzionalnu stabilnost odnosno uređenost molekula u strukturi.



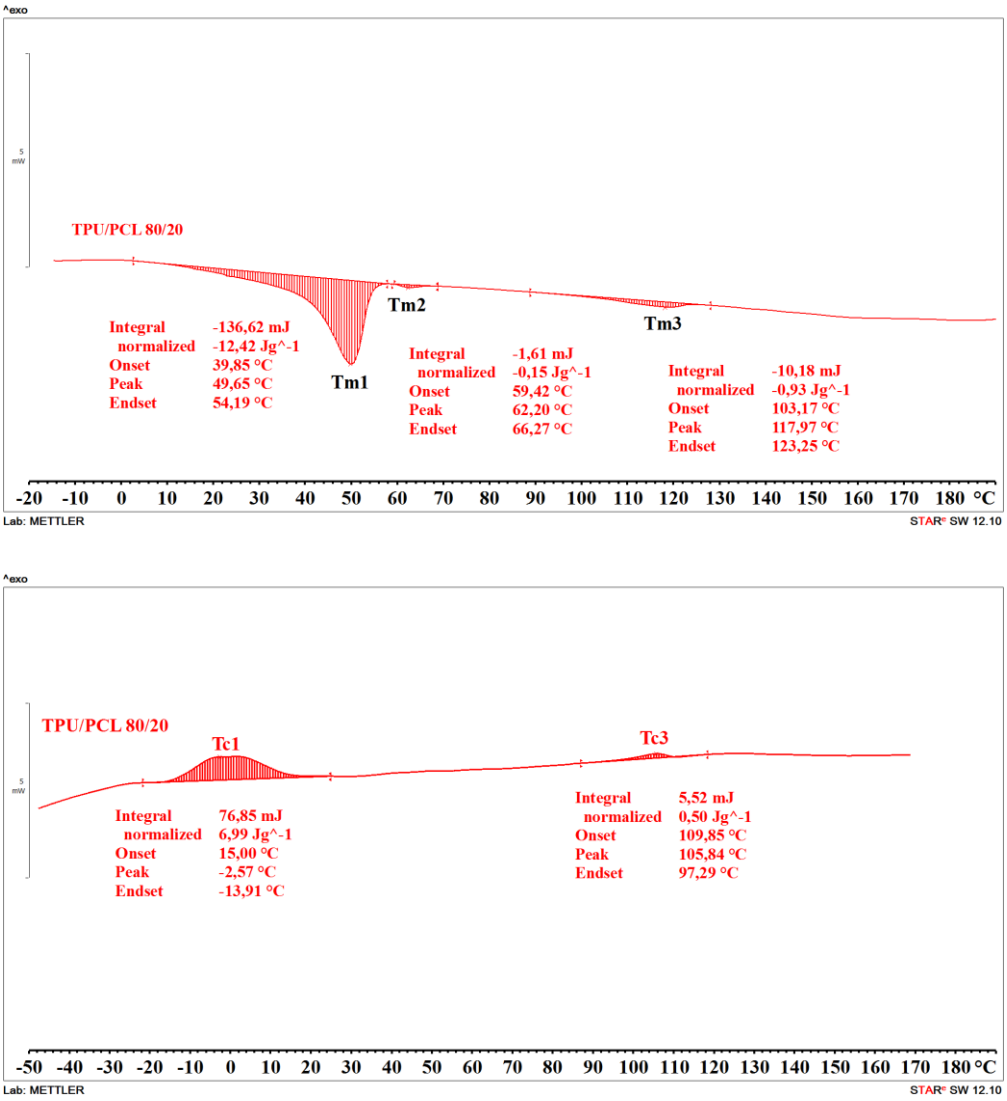

**Slika 13.** DSC krivulja zagrijavanja i hlađenja za čisti PCL.

Endotermni prijelaz na DSC krivulji čistog PCL predstavlja područje u kojem dolazi do taljenja kristalne faze PCL-a s talištem ($T_{m1}$) na 57,4 $^{o}$C [26]. Egzotermni prijelaz na krivulji hlađenja vezan je za kristalizaciju rastaljene kristalne faze PCL-a, vrijednost kristališta dobivena je na 27.7$^{o}$C.

U cilju dobivanja biorazgradivog polimernog materijala sintetski nerazgradivi materijali modificiraju se dodatkom biorazgradivih polimera. Tako je i cilj u ovom radu bio potaknuti biorazgradnju sintetskog nerazgradivog TPU-a mješanjem s PCL-om koji je biokompatibilni i biorazgradivi alifatski poliester. Treba naglasiti da se kod sinteze TPU-a kao poliolna (meka) faza koristi i poliesterski PCL. TPU korišten u ovom radu je na osnovi polieter poliola.

U ovom radu TPU/ PCL mješavine dobivene su miješanjem TPU-a i PCL-a u različitim udjelima (80/20, 60/40, 50/50, 40/60 i 20/80). U ovom slučaju kao matrica korišten je TPU čija svojstva su modificirana dodatkom PCL-a. Vidljivo je da dodatkom 20 mas% PCL-a u TPU na krivulji zagrijavanja (slika 14.) dolazi do pojave tališta na 49,7$^{o}$C vezano za taljenje PCL-a i mali endotermni prijelaz s talištem na 62,2 $^{o}$C koji se pripisuje taljenju niskouređenih domena tvrdog segmenta TPU-a. Na temperaturi od 118,0 $^{o}$C dobiven je mali endotermni prijelaz vezan za taljenje visokouređenih domena tvrdog segmenta u TPU-u.

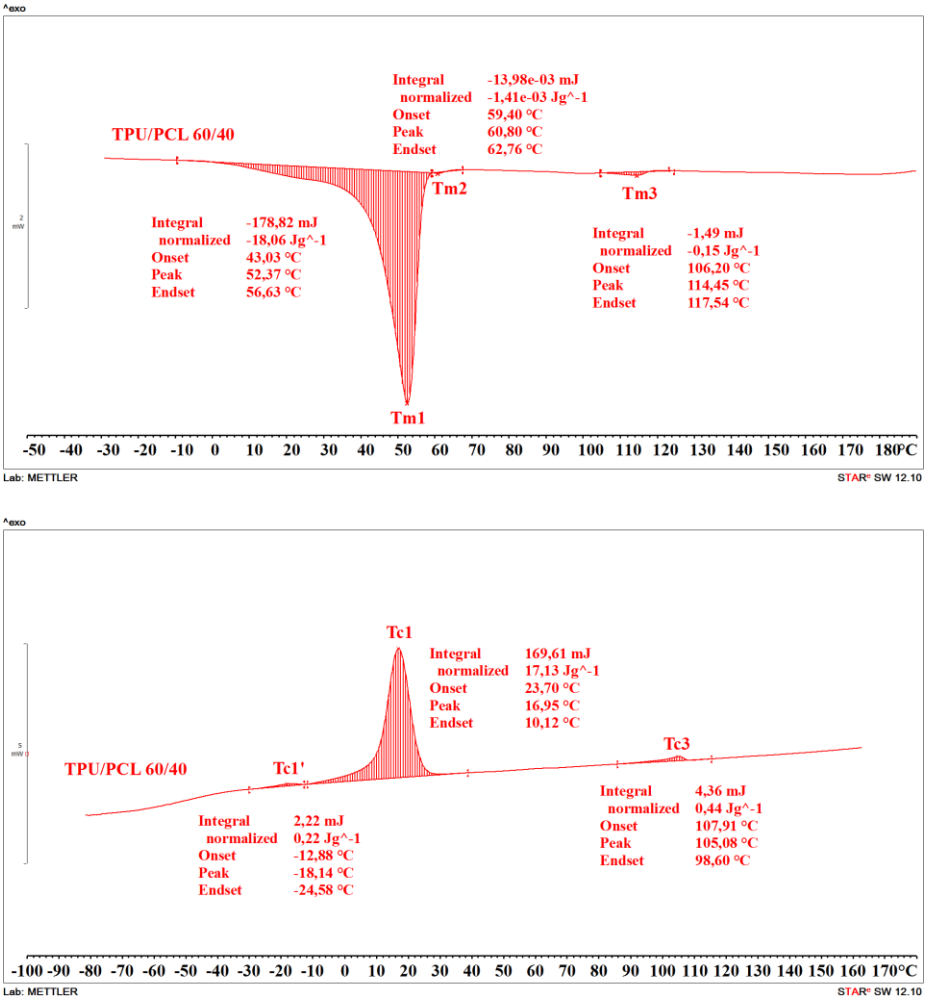
Na krivulji hlađenja dobiveni su egzotermni prijelazi koji se odnose na kristalizaciju kristalne faze PCL-a odnosno tvrdih domena u TPU. Talište PCL-a pomaknuto je na nižu temperaturu dodatkom TPU-a, ovo sniženje tališta može se pripisati nastanku manje uređene strukture kristala PCL-a i reorganizaciju u kristalnoj strukturi, što se može vidjeti i iz širokog egzotermnog prijelaza kod kristalizacije u odnosu na oštar egzotermni prijelaz kod čistog PCL-a.




**Slika 14.** DSC krivulja zagrijavanja i hlađenja za TPU/PCL 80/20 mješavinu.

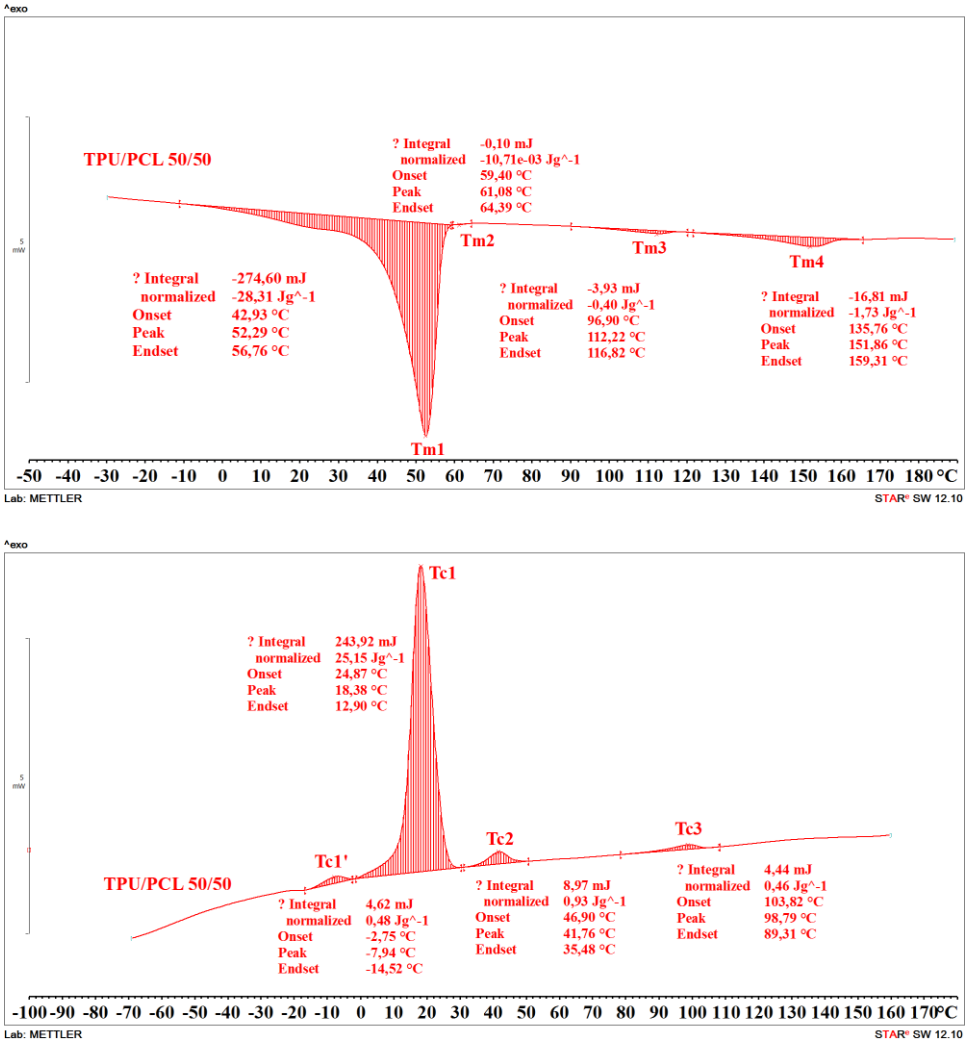
Kako je prikazano na slici 15. daljnjim dodatkom PCL-a u TPU u iznosu od 40 mas % (TPU/PCL 60/40 mješavina) na krivulji zagrijavanja nastaje endoterm taljenja kristalne faze PCL-a ($T_{m1}$ na 52,4 °C) na kojem se javljaju dva manja endoterma kao rame. Široki endoterm na nižoj temperaturi (oko 20 °C) može se povezati s reorganizacijom unutar kristalne strukture u PCL. Na krivulji hlađenja kristalizacija ovih kristala javlja se na temperature od -18, 1 °C ($T_{c1'}$). Drugi endotermni prijelaz kao rame na krivulji taljenja PCL dobiven je na temperaturi od 60, 8 °C ($T_{m2}$) i odgovara taljenju niskouređenih domena tvrdog segmenta. Talište PCL pomaknuto je na višu temperaturu u odnosu na TPU/PCL 80/20 mješavinu. Ovo ponašanje ukazuje na stvaranje bolje uređene kristalne faze PCL.

Na krivulji zagrijavanja i hlađenja vidljiv je i endoterm taljenja ($T_{m3}$) pomaknut na nižu temperature u odnosu na TPU/PCL 80/20 mješavinu, odnosno egzoterm kristalizacije ($T_{c3}$) koji ostaje na istoj temperature kao kod TPU/PCL 80/20 mješavne. Ovi prijelazi vezani su za visokouređene domene tvrdog segmenta.



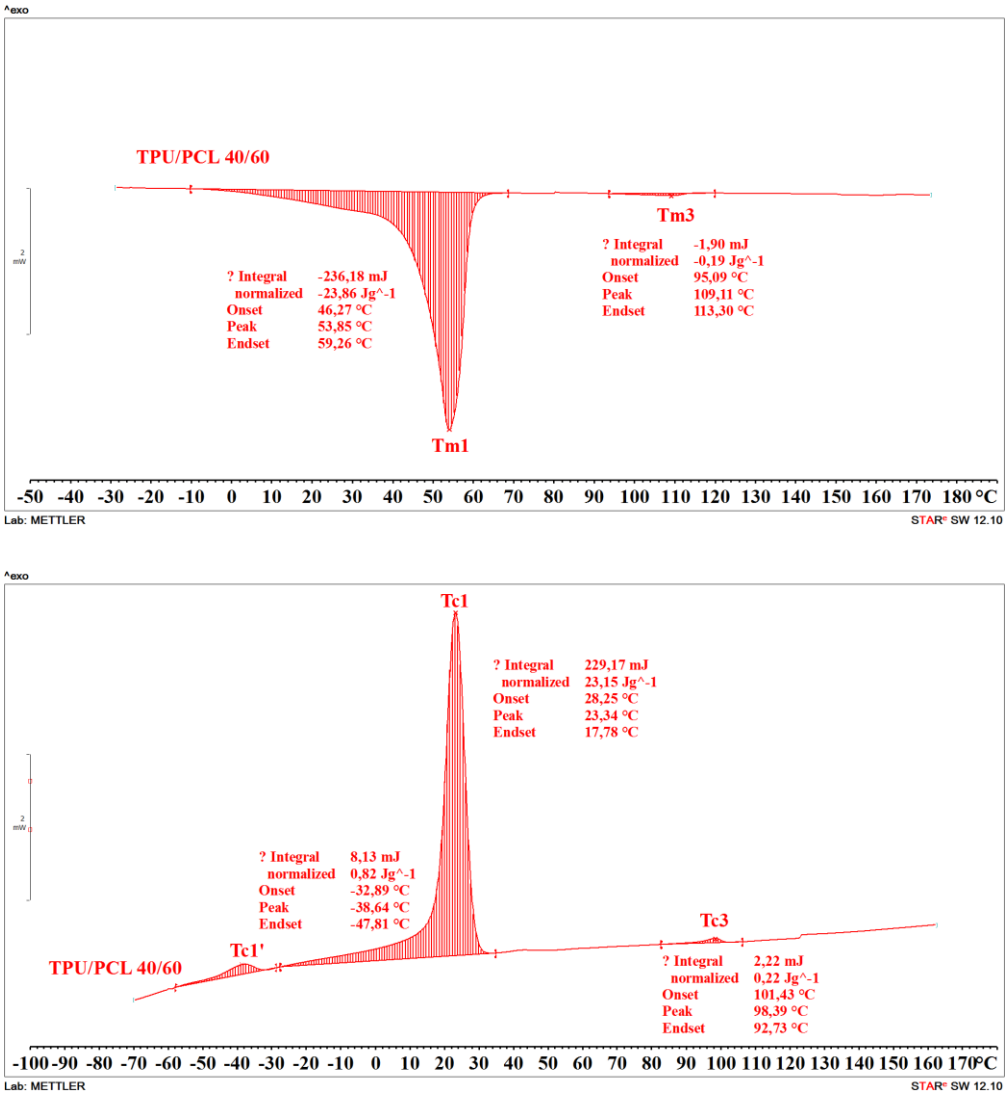

Slika 15. DSC krivulja zagrijavanja i hlađenja za TPU/PCL 60/40 mješavinu.

Dodatkom 50 mas % PCL u TPU (slika 16., tablica 3. ) temperatura taljenja ($T_{m1}$) PCL ostaje na istoj temperaturi, dok se temperatura taljenja visokouređenih domena tvrdog segmenta ($T_{m3}$) pomiče prema nižoj temperaturi u usporedbi s TPU/PCL 60/40 mješavinom. Također dolazi do pojave endotermnog pika vezanog za taljenje mikrokristalastih domena tvrdog segmenta ($T_{m4}$). Temperatura kristalizacije ($T_{c1}$) PCL raste dok TPU ($T_{c3}$) pada.

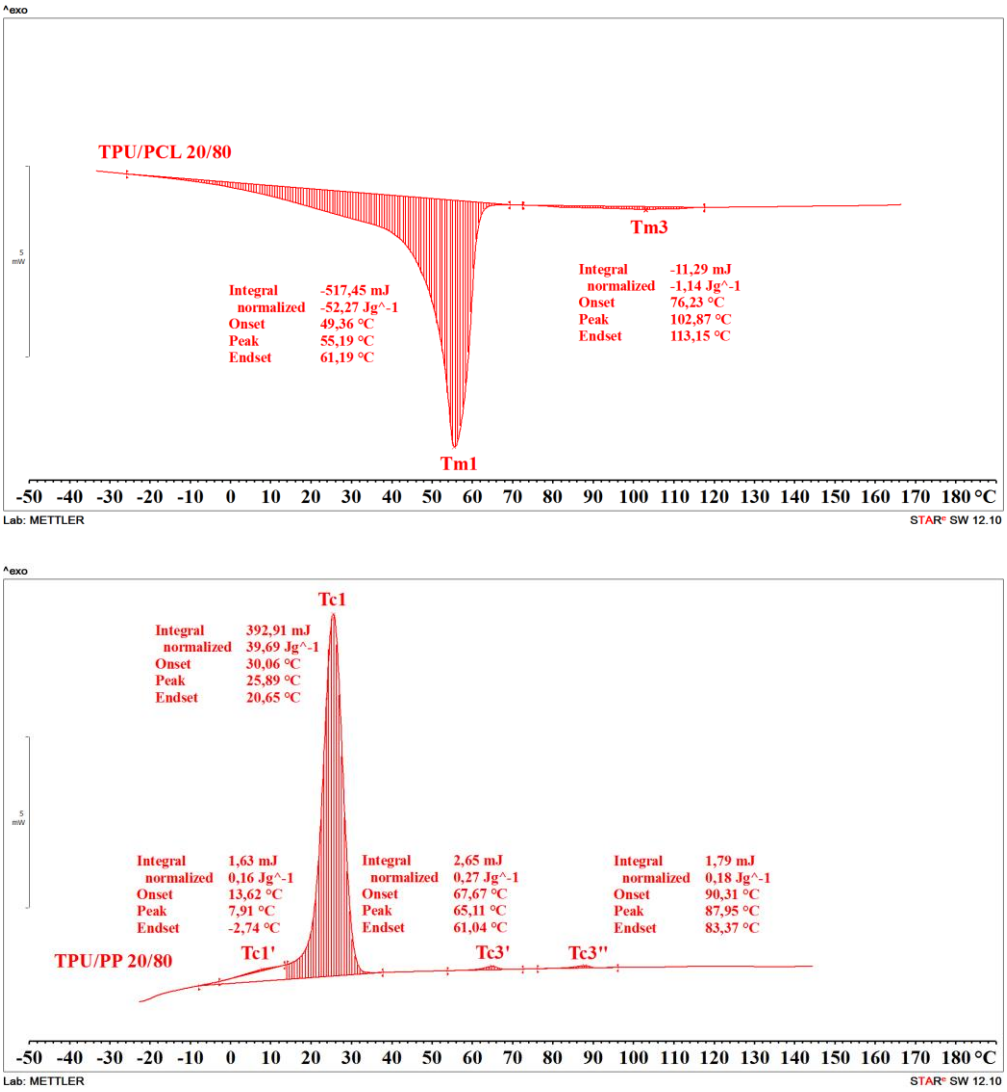



Slika 16. DSC krivulja zagrijavanja i hlađenja za TPU/PCL 50/50 mješavinu.

Kod udjela od 40 i 20 mas % PCL (slika 17. i 18. ,tablica 3.) dolazi do preklapanja endotermnog pika taljenja niskouređenih domena tvrdog segmenta ($T_{m2}$) i endotermnog pika taljenja PCL ($T_{m1}$), endotermni pik taljenja $T_{m3}$ se proširuje i smanjuje mu se intenzitet te se pomiče prema nižim temperaturama.$T_m$ PCL i dalje raste, a TPU se smanjuje.

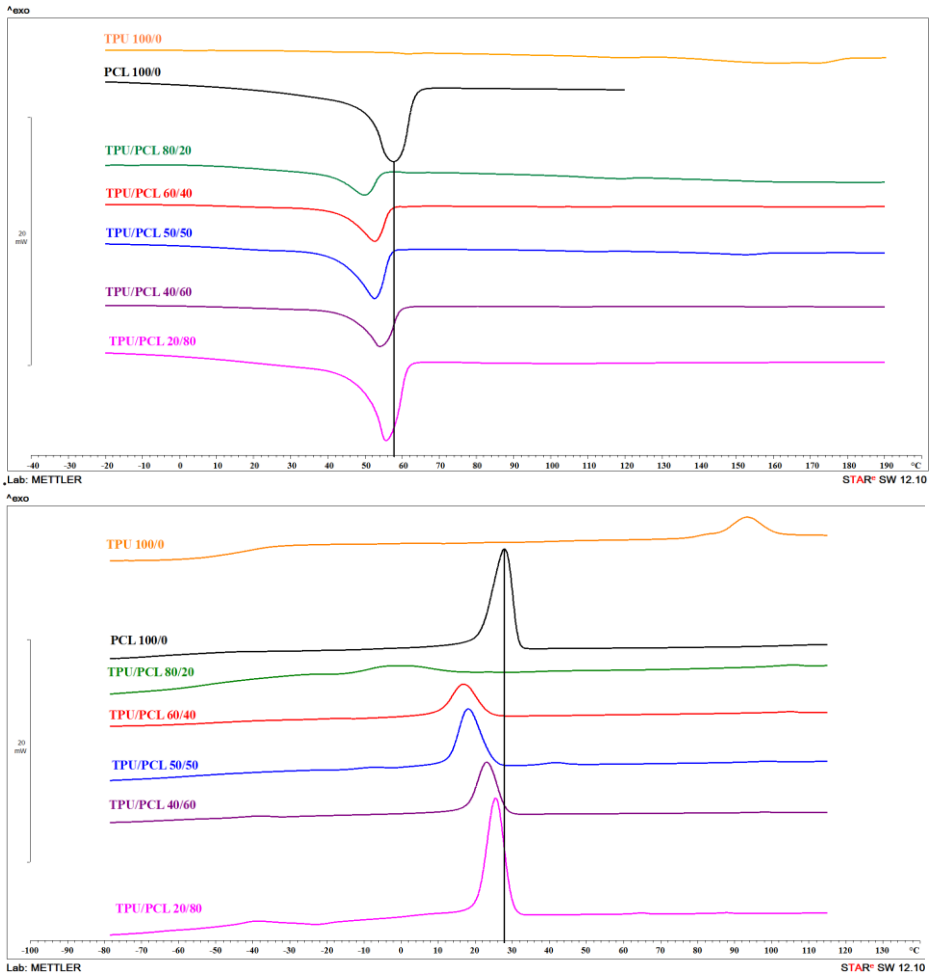



**Slika 17.** DSC krivulja zagrijavanja i hlađenja za TPU/PCL 40/60 mješavinu.




**Slika 18.** DSC krivulja zagrijavanja i hlađenja za TPU/PCL 20/80 mješavinu.

Na slici 19. prikazane su krivulje dobivene nakon drugog ciklusa zagrijavanja i hlađenja za čisti TPU i PCL te sve TPU/PCL mješavine iz kojih je vidljivo da se endotermi taljenja proširuju i pomiču prema nižim temperaturama, odnosno $T_m$ PCL u mješavinama se smanjuje sa sastavom mješavina u odnosu na $T_m$ čistog PCL (tablica 3.). Dobiveni rezultat upućuje na promjene u kristalizaciji PCL u ovim mješavinama. Iz literature je poznato [27] da interakcije koje su prisutne u mješljivoj mješavini mogu usporavati kristalizaciju unutar kristalne strukture (ili difuziju na kristale). Lin i ostali [27] pokazali su da je pokretljivost lanca u mješljivim mješavinama također jedan od razloga koji utječe na brzinu kristalizacije. Povećanje udijela amorfnog TPU-a u mješavinama značajno smanjuje brzinu kristalizacije PCL. Na krivuljama hlađenja (slika 19.) također je vidljivo proširenje egzoterma kristalizacije i smanjenje njihovog intenziteta. $T_c$ PCL u mješavinama smanjuje se u odnosu na čisti PCL, ovisno o sastavu mješavina (tablica 3.). Ovo smanjenje $T_c$ pokazuje da TPU usporava ili čak spriječava kristalizaciju PCL u mješavinama.




**Slika 19.** DSC krivulje dobivene nakon drugog ciklusa zagrijavanja i hlađenja za čisti TPU i PCL te sve TPU/PCL mješavine.

**Tablica 3.** Rezultati dobiveni DSC tehnikom

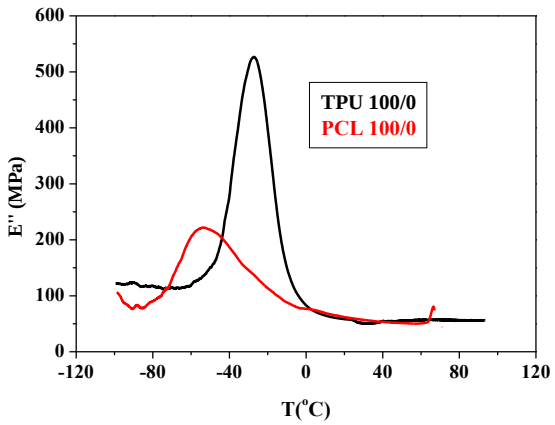
| Uzorak | $T_g$ (°C) | $T_{m1}$ (°C) | $T_{m2}$ (°C) | $T_{m3}$ (°C) | $T_{c1}$ (°C) | $T_{c1'}$ (°C) | $T_{c2}$ (°C) | $T_{c3}$ (°C) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| TPU | -41,3 | 60,7 | 120,3 | 161,6 | 14,8 | - | 45,8 | 113,1 |
| PCL | -64,3 | 57,4 | - | - | 27,7 | - | - | - |
| TPU/PCL 80/20 | -43,4 | 49,7 | 62,2 | 118,0 | -2,6 | - | - | 105,8 |
| TPU/PCL 60/40 | -46,2 | 52,4 | 60,8 | 114,5 | 16,8 | -18,1 | - | 105,1 |
| TPU/PCL 50/50 | -53,7 | 52,3 | 61,1 | 112,2 | 18,4 | -7,9 | 41,8 | 98,8 |
| TPU/PCL 40/60 | -58,0 | 53,9 | - | 109,1 | 23,3 | -38,6 | - | 98,4 |
| TPU/PCL 20/80 | -64,0 | 55,2 | - | 102,9 | 25,9 | 7,9 | - | 87,9<br>65,1 |

## 4.2. KARAKTERIZACIJA TPU/PCL MJEŠAVINA DMA TEHNIKOM

Primarne viskoelastične funkcije; modul gubitka (E"/T) i modul pohrane (E'/T) u ovisnosti o temperaturi za čisti TPU i PCL te TPU/PCL mješavine različitog omjera izmjerene su na frekvenciji od 1 Hz pomoću DMA instrumenta. Iz modula gubitka (E") određeno je staklište ($T_g$) TPU i PCL na osnovi kojeg se odredila mješljivost TPU i PCL.

Na krivulji E"/T za čisti TPU (slika 20.) javlja se relaksacijski pik s temperaturom u maksimumu od -27,1 °C koji odgovara $T_g$ mekog segmenta u poliuretanu [28].

Iz krivulja modula gubitka za čisti PCL (slika 20.) vidljivo je da se prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje odvija u temperaturnom intervalu od - 80 °C do 20 °C, pri čemu temperatura maksimuma pika modula gubitka ($T_g$) čistog PCL-a u području staklastog prijelaza, odnosno temperatura staklišta iznosi – 54,1 °C.



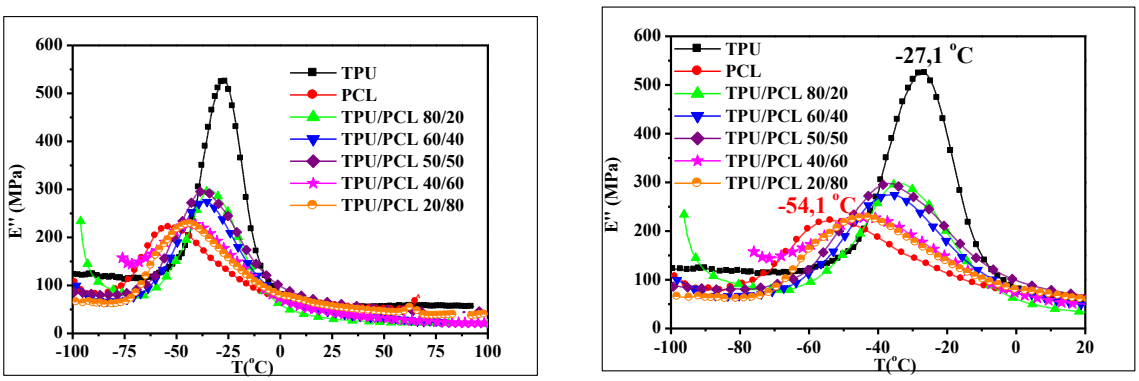

**Slika 20.** Krivulje modula gubitka u ovisnosti o temperaturi za čisti TPU i PCL.

Na slici 21. prikazane su krivulje modula gubitka za sve TPU/PCL mješavine iz kojih je vidljivo da se dodatkom i povećanjem udjela PCL uočava pojava samo jednog staklišta $T_g$ koji se nalazi između $T_g$ čistog TPU i PCL.

Budući da je dobiveno samo jedno $T_g$ u svim omjerima TPU/PCL mješavina može se zaključiti da su TPU i PCL međusobno mješljivi polimeri. Isto ponašanje dobiveno je na osnovi određivanja $T_g$ DSC mjerenjem gdje je također dobiveno samo jedno $T_g$.

Dobivene vrijednosti za $T_g$ prikazane su u tablici 4 iz kojih je vidljivo da se $T_g$ pomiče prema nižim temperaturama isto je dobiveno i kod DSC mjerenja (tablica 3. ). Ovaj pomak $T_g$ prema nižim temperaturama može se pripisati interakcijama meke faze TPU-a s mekom fazom PCL-a što uvjetuje veću pokretljivost amorfne faze.

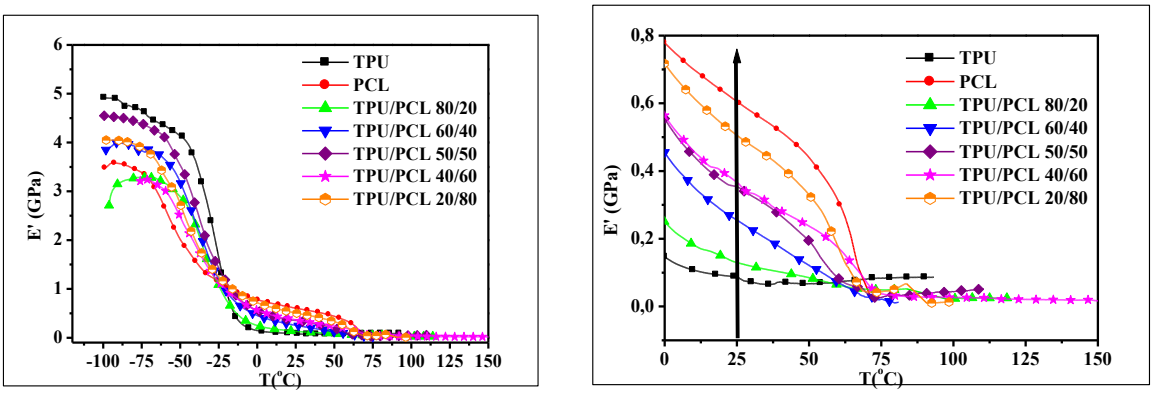
Modul pohrane je znatno veći od modula gubitka te se tijekom periodične deformacije znatno više energije pohrani nego što se izgubi. U području prijelaza iz staklastog u viskoelastično stanje djelovanjem cikličkog opterećenja dijelovi makromolekula postaju sve pokretljiviji, a veliki dio energije gubi se u obliku topline (na savladavanje trenja), modul pohrane naglo pada dok istovremeno modul gubitka naglo raste [29].




**Slika 21.** Krivulje modula gubitka u ovisnosti o temperaturi za čisti TPU, PCL i TPU/PCL mješavine (lijeva slika od -100 do 100°C, desna slika od -100 do 20 °C).

Iz DMA krivulja prikazanih na slici 22. vidljivo je da TPU ima veći modul pohrane na nižim temperaturama, zbog njegove veće elastičnosti, ali zagrijavanjem pri višim temperaturama E' TPU se smanjuje, a PCL raste zbog njegove veće kristalnosti koja mu daje veću krutost.

Na temperaturi od 25 °C pri kojoj su određene vrijednosti E' (tablica 4.) vrijednost E' za TPU iznosi 0,08666 GPa , a za PCL 0,6033 GPa. Dodatkom PCL-a u TPU i povećanjem njegovog udjela dolazi do porasta vrijednosti modula pohrane u svim TPU/PCL mješavinama u odnosu na čisti TPU. Ovo ponašanje također se može pripisati dobroj mješljivosti ova dva polimera.




**Slika 22.** Krivulje modula pohrane u ovisnosti o temperaturi za čisti TPU, PCL i TPU/PCL mješavine (lijeva slika od -100 do 150°C, desna slika od 0 do 150 °C).

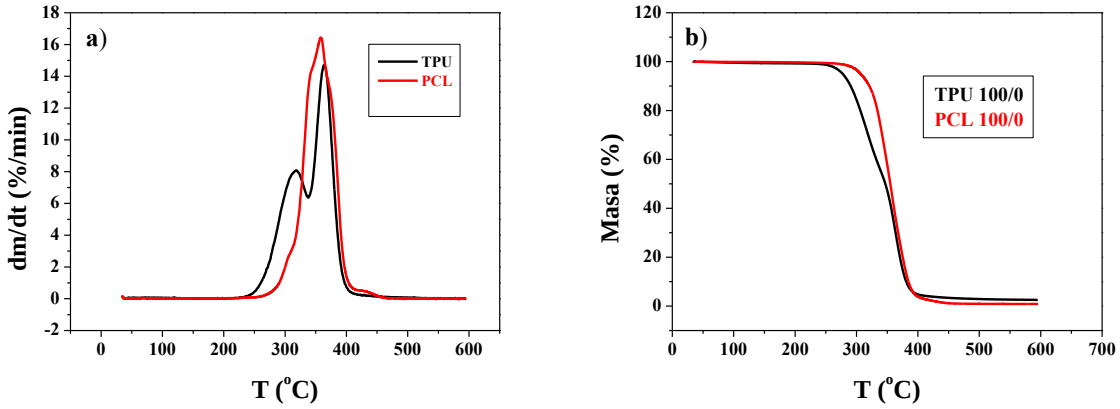
**Tablica 4.** Rezlutati DMA analize

| Uzorak | $T_g$ (°C) | $E'_{25oC}$ (GPa) |
|---|---|---|
| TPU | -27,1 | 0,0866 |
| PCL | -54,1 | 0,6033 |
| TPU/PCL 80/20 | -33,8 | 0,1297 |
| TPU/PCL 60/40 | -36,1 | 0,2531 |
| TPU/PCL 50/50 | -36,5 | 0,3552 |
| TPU/PCL 40/60 | -43,3 | 0,3670 |
| TPU/PCL 20/80 | -43,3 | 0,5057 |

### 4.3. KARAKTERIZACIJA TPU/PCL MJEŠAVINA TGA TEHNIKOM

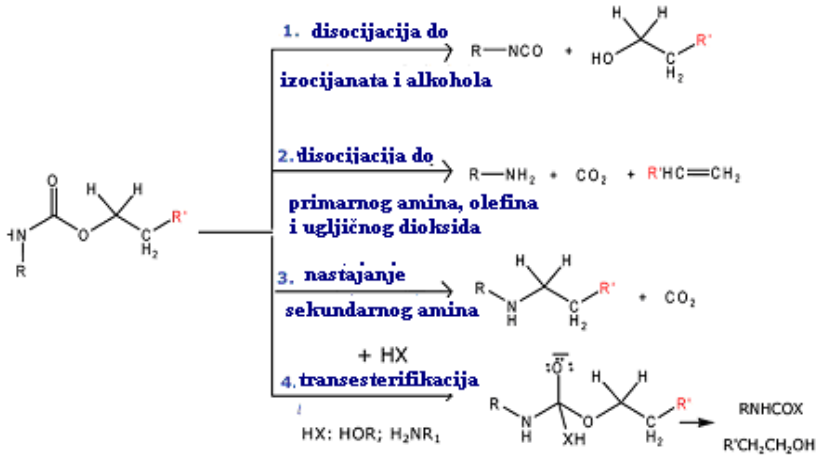
U cilju određivanja toplinske stabilnosti čistog TPU, PCL te TPU/PCL mješavina provedena su termogravimetrijska (TG) u struji dušika.

Na slici 23. prikazane su DTG i TG krivulje čistog TPU i PCL iz kojih je vidljivo da se TPU toplinski razgrađuje u dva stupnja razgradnje za razliku od PCL koji se razgrađuje u jednom stupnju razgradnje.



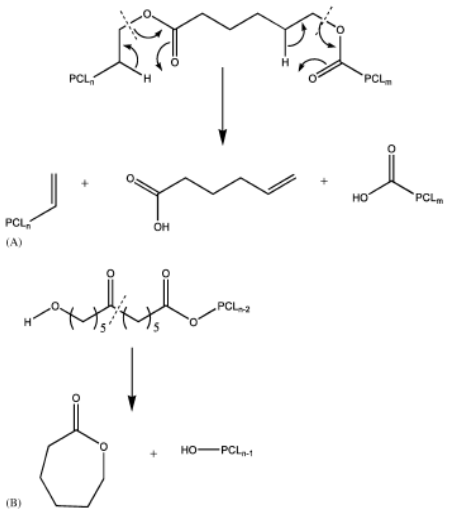

**Slika 23.** DTG a) i TG b) krivulje čistog TPU i PCL.

Iz literature [30,31] poznato je da se toplinska razgradnja TPU-a odvija u dva stupnja razgradnje (slika 23.). U prvom stupanju dolazi do razgradnje tvrdog segmenta, što rezultira nastajanjem izocijanata i alkohola, primarnog ili sekundarnog amina i olefina, i ugljičnog dioksida. Prvi stupanj razgradnje se smanjuje kada je veći sadržaj mekog segmenta. Dok je drugi stupanj razgradnje vezan za toplinsku razgradnju mekog segmenta. Nakon prvog stupnja razgradnje, tj. kada je najslabija veza u TPU-u pukla, drugi stupanj je puno sporiji i ovisi o strukturi mekog segmenta.




**Slika 24.**Mehanizam toplinske razgradnje TPU

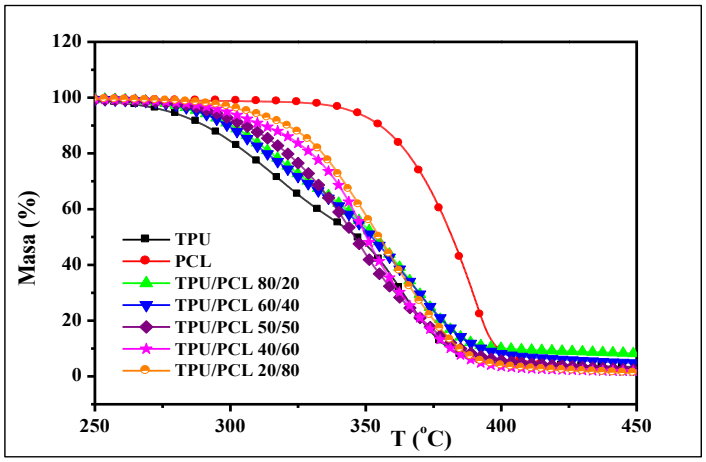
Mehanizam razgradnje PCL-a opisan je u literaturi [32-36]. Persenaire i drugi autori pokazali su da se PCL u struji dušika razgrađuje u 2 stupnja [36]. U prvom stupnju dolazi do nasumičnog pucanja polimernog lanca preko cis-eliminacije nakon čega slijedi eliminacija monomera s hidroksilnog kraja polimera (specifično pucanje kraja lanca, slika 43 B). Aoyagi [33] je na osnovi svojih istraživanja predložio mehanizam razgradnje PCL-a u jednom stupnju kod kojeg dolazi do odvajanja monomera s hidroksilnog kraja polimernog lanca [33]. Mogući mehanizmi razgradnje prikazani su na slici 25. Slika A pokazuje nasumično pucanje lanca, a slika B pokazuje specifično cijepanje kraja lanca.



**Slika 25.** Predloženi mehanizmi razgradnje PCL-a: (A) nasumično pucanje lanca i (B) specifično cijepanje kraja lanca.

TG krivulje za čiste polimere i sve TPU/PCL mješavine prikazane su na slici 26., a vrijednosti za temperaturu početka ($T_i$) i završetka ($T_k$) toplinske razgradnje, kao i ostatak nakon 600 °C dane su u tablici 5. Iz pomaka krivulja prema višim temperaturama zagrijavanjem i na osnovi više temperature početka razgradnje (tablica 5.) može se zaključiti da toplinska stabilnost TPU raste dodatkom i povećanjem udjela PCL u odnosu na čisti TPU.

Na temperaturi od 600 °C javlja se kruti ostatak koji se može dovesti u vezu s nastajanjem umreženja. Iz tablice 5. vidljivo je da TPU nakon toplinske razgradnje pokazuje veći ostatatak odnosno pojavu više umrežene strukture u odnosu na PCL. Povećanjem udjela PCL ostatak se smanjuje što je za očekivati obzirom na manju umreženost PCL-a.




**Slika 26.** TG krivulje čistog TPU i PCL te TPU/PCL mješavina.

**Tablica 5.** Rezlutati TGA analize

| Uzorak | $T_i$ (°C) | $T_k$(°C) | Ostatak na 600 °C |
|---|---|---|---|
| TPU | 277,3 | 384,9 | 2,526 |
| PCL | 345,7 | 402,5 | 1,399 |
| TPU/PCL 80/20 | 289,4 | 385,6 | 0,617 |
| TPU/PCL 60/40 | 292,8 | 391,0 | 2,174 |
| TPU/PCL 50/50 | 292,9 | 389,3 | 1,749 |
| TPU/PCL 40/60 | 298,9 | 382,2 | 1,493 |
| TPU/PCL 20/80 | 306,6 | 389,9 | 0,868 |

# 5. ZAKLJUČCI

1. Na osnovi DSC analize može se zaključiti da se $T_m$ PCL u TPU/PCL mješavinama smanjuje sa sastavom mješavina u odnosu na $T_m$ čistog PCL uslijed promjene u kristalizaciji PCL u ovim mješavinama. $T_c$ PCL u mješavinama smanjuje se u odnosu na čisti PCL, ovisno o sastavu mješavina budući da TPU usporava ili čak spriječava kristalizaciju PCL u mješavinama. Za sve mješavine dobiveno je jedno $T_g$ što znači da su dobivene mješljive mješavine.

2. DMA tehnikom određeni su moduli gubitka iz kojih su određena stakliša čistih polimera i stakliša mješavina polimera pomiješanih u različitim omjerima. Na temelju rezultata može se zaključiti da se radi o sustavu međusobno mješljivih polimera na što je ukazivala pojava samo jednog staklišta u sustavu TPU/PCL. Taj zaključak potvrđen je i DSC tehnikom gdje je također dobiveno jedno staklište. Dodatkom PCL-a u TPU, modul pohrane povećao se za sve omjere mješavina što također ukazuje na dobru mješljivost TPU i PCL.

3. Na osnovi TGA mjerenja može se zaključiti da toplinska stabilnost TPU raste dodatkom i povećanjem udjela PCL u odnosu na čisti TPU.

# 6. LITERATURA


1. Wang, F.; Lee, S.J., Appl. Environ. Microbiol. 63, **1997**, 3703-3706.

2. Tokiwa, Y.; Ugwu, C.U., Biotechnol. 132, **2007**, 264-272.

3. Tokiwa, Y.; Calabia, B.P., Can. J. Chem. 86, **2008**, 548-555.

4. Tokiwa, Y.; Ando, T.; Suzuki T., J. Ferm. Technol. 54, **1976**, 603-608.

5. Tokiwa, Y.; Suzuki, T., Agric. Biol. Chem. 41, **1977**, 265-274.

6. Tokiwa, Y.; Suzuki, T., Nature, 270, **1977**, 76-78.

7. Tokiwa, Y.; Suzuki, T., Agric.Biol. Chem. 42, **1978,** 1071-1072.

8.Tokiwa, Y.; Suzuki, T., J. Appl. Polym. Sci. 26, **1981**, 441-448.

9. Tokiwa, Y.; Suzuki, T.; Ando, T. ,J. Appl. Polym. Sci. 24, **1979**, 1701-1711.

10. Pielichowski, K.; Njuguna, J., Thermal Degradation of Polymeric Materials, Rapra Technology Lomited, **2005**, 40, 1-3, 129, 149-150.

11. Woodruff, Maria A. and Hutmacher, Dietmar W. ,The return of a forgotten polymer : Polycaprolactone in the 21st century, Institute of Health and Biomedical Innovation, Queensland University of Technology, **2010**

12. Sanchez, J.G.; Tsuchii, A.; Tokiwa, Y. ,*Aspergillus* sp. Biotechnol. Lett., 22, **2000**, 849-853.

13.Cook, W.J.; Cameron, J.A.; Bell, J.P.; Huang, S.J., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 19, **1981**, 159-165.

14.Tokiwa, Y.; Suzuki, T.; Takeda, K. ,Agric. Biol.Chem. 52, **1988**, 1937-1943.

15. Seretoudi, G.; Bikiaris, D.; Panayiotou, C., Polymer 43, **2002**, 5405-5415.

16. Tayler, D.R.; Macromol, J., Sci. Part C. Polym. Rev. 44(4), **2004**

17. Teare, D.O.H.; Emmison, N.; Tonthat, C.; Bradley, R.H., Langmuir 16(6), **2000**

18. Seymour, R.W.; Cooper, S.L., Macromolecules 6(1), **1973**, 48–53.

19. Seymour, R.W.; Estes, G.M.; Cooper, S.L., Macromolecules 3(5), **1970**, 579–583.

20. Koberstein, J.T.; Russell, T.P., Macromolecules 19(3), **1986**, 714–720.

21. Koberstein, J.T.; Galambos, A.F.; Leung, L.M., Macromolecules 25(23), **1992**, 6195–6204.

22. Leung, L.M.; Koberstein, J.T., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 23(9), **1985**, 1883–913.

23. Saiani, A.; Daunch, W.A.; Verbeke, H.; Leenslag, J.W.; Higgins, J.S.; Macromolecules 34(26), **2001**, 9059–68.

24. Saiani, A.; Rochas, C.; Eeckhaut, G.; Daunch, W.A.; Leenslag, J.W.; Higgins, J.S. ,Macromolecules 37(4), **2004**, 1411–21.

25. Saiani, A.; Novak, L.; Rodier, G.; Eeckhaut, G.; Leenslag, J.W.; Higgins, J.S. ,Macromolecules 40(20), **2007**, 7252–62.

26. Bittiger, H.; Marchessault, R.H. Acta. Crystallogr. Sect. B. 26, **1970**, *1923-1927.*

*27.* Lin, J.H.; Woo, E.M., Polymer 47, **2006**, 6826–6835.

28. Kim, Y.; Cho, W. J.; Ha, C. S., J Appl. Polym. Sci. 71, **1999**, 15.

29. Ferry, J. D., Viscoelastic Properties of Polymers, John Wiley & Sons, New York, 1960

30. Lage, L.G.; Kawano, Y. J., Appl. Polym. Sci. 70, **2001**, 910-919

31. Lee, H.K., Ko, S.W., J. Appl. Polym. Sci. 50, **1993**, 1269-1280

32. Ouhadi, T.; Stevens, C.; Teyssie, P. H., J. Appl. Polym. Sci. 29, **1976**, 2963.

33. Aoyagi, Y.; Yamashita, K.; Doi, Y., Polym. Degrad. Stab. 76, **2002**, 53.

34. Luderwald, I., Makromol. Chem. 178 ,**1977**, 2603.

35. Iwabushi, I.; Jaacks, V.; Kern, W., Makromol. Chem. 177, **1976**, 295.

36. Persenaire, O. ; Alexandre, M. ; Degee, P. ; Dubis, P., Biomacromolecule 2, **2001**, 288-294.

# ŽIVOTOPIS


OSOBNE INFORMACIJE

Đonđivić Hrvoje

Mažurica 52, 22000 Šibenik (Hrvatska)

095/ 5180-782

hrvoje.dondivic@gmail.com

Datum rođenja 30/03/1993


## RADNO ISKUSTVO

2012–2014 Tiskara Zagreb d.o.o., Zagreb

## OBRAZOVANJE I OSPOSOBLJAVANJE

2007–2011 **Sanitarni tehničar**

Medicinska škola Šibenik

2012–danas Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

## OSOBNE VJEŠTINE

Materinski jezik hrvatski

Ostali jezici

| | RAZUMIJEVANJE | | GOVOR | | PISANJE |
|---|---|---|---|---|---|
| | Slušanje | Čitanje | Govorna interakcija | Govorna produkcija | |
| engleski | C1 | C2 | C1 | C1 | C1 |
| talijanski | A1 | A2 | A1 | A1 | A1 |

Stupnjevi: A1 i A2: Početnik - B1 i B2: Samostalni korisnik - C1 i C2: Iskusni korisnik

Digitalna kompetencija

| SAMOPROCJENA | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Obrada informacija | Komunikacija | Stvaranje sadržaja | Sigurnost | Rješavanje problema |
| Samostalni korisnik | Iskusni korisnik | Samostalni korisnik | Samostalni korisnik | Samostalni korisnik |

Vozačka dozvola AM, B