

Priprava kompozita polikaprolaktona

Šalinović, Tomislav

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:977164>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tomislav Šalinović

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, veljača, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidat Tomislav Šalinović

Predao je izrađen diplomski rad dana: 19. veljače

2024. Povjerenstvo u

sastavu:

Prof. dr. sc. Elvira Vidović, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Izv. prof. dr. sc. Fabio Faraguna, Sveučilište u
Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Mr. sc. Marinko Markić, v. pred., Sveučilište u
Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
(zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu
diplomskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 22. veljače 2024.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tomislav Šalinović

DIPLOMSKI RAD

Priprava kompozita polikaprolaktona

Voditelj rada: prof. dr. sc. Elvira Vidović

Članovi povjerenstva: prof. dr. sc. Elvira Vidović

izv. prof. dr. sc. Fabio Faraguna

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, veljača, 2024.

Zahvala

Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Elviri Vidović na velikoj pomoći . strpljenju i vodstvu prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se svojoj obitelji koja je uvijek bila uz mene i naravno kolegama i prijateljima koji su mi uljepšali studentske dane.

SAŽETAK

Nedostatno i loše zbrinjavanje polimernog otpada dovodi do sve većeg zagađenja planeta Zemlje i rastućih ekoloških problema. Uobičajno korištenje materijala koji se dobivaju iz nafte kao polazne neobnovljive sirovine, prepoznato je kao značajan doprinos tom rastućem problemu, što je potaklo znanstvenike da se sve više okreću istraživanjima o uporabi biorazgradivih polimera. Biorazgradivi materijali razgrađuju se u okolišu djelovanjem mikroorganizama i utjecajem atmosferalija. Imaju pozitivni utjecaj na okoliš, a često su jeftiniji od materijala dobivenih preradom naftnih derivata. U ovom radu analizirane su polimerne mješavine termoplastičnog škroba (TPS) i polikaprolaktona (PCL) te njihovi kompoziti uz dodatak TiO_2 . Karakterizacija polimernih mješavina i kompozita s TiO_2 provedena je pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), termogravimetrijske analize (TGA) te analizom mehaničkih svojstava. Rezultati ukazuju na bolja svojstva kompozita u odnosu na polimerne mješavine. Nekolicinu kompozita i polimernih mješavina, konkretno za omjere PCL/TPS 90/10 i 80/20, moguće iskoristiti kao zamjenu za čisti PCL što mu smanjuje cijenu, a povećava biorazgradivost.

Ključne riječi: polimerna mješavina , kompozit, biorazgradivost, termoplastični škrob

ABSTRACT

Inadequate and poor disposal of polymer waste leads to increasing pollution of the planet Earth and growing environmental problems. The usual use of materials obtained from oil as starting non-renewable raw materials is recognized as a significant contribution to this growing problem, which has encouraged scientists to increasingly turn to research on the use of biodegradable polymers. Biodegradable materials are broken down in the environment by the action of microorganisms and the influence of atmospheric agents. They have a positive impact on the environment, and are often cheaper than materials obtained from the processing of petroleum products. In this work, polymer mixtures of thermoplastic starch (TPS) and polycaprolactone (PCL) and their composites with the addition of TiO₂ were analyzed. Characterization of polymer mixtures and composites with TiO₂ was carried out using differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and analysis of mechanical properties. The results indicate better properties of composites compared to polymer mixtures. Several composites and polymer mixtures, specifically for PCL/TPS ratios 90/10 and 80/20, can be used as a substitute for pure PCL, which reduces its price and increases biodegradability.

Key words: polymer mixture, composite, biodegradability, thermoplastic starch, polycaprolactone

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Polimeri.....	2
2.2. Biorazgradivi polimeri.....	2
2.2.1. Škrob.....	3
2.2.2. Plastifikacija škroba.....	4
2.3. Polikaprolakton (PCL).....	5
2.4. Polimerni kompoziti i mješavine.....	7
2.5. Punila i ojačavala za polimerne materijale	8
2.6. Metode karakterizacije	9
2.6.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	9
2.6.2. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	12
2.7. Mehanička svojstva polimera i karakterizacija.....	15
2.8. Toplinska obrada i oblikovanje polimernih mješavina.....	18
2.8.1. Umješavanje u Brabender gnjetilici.....	19
2.8.2. Prešanje polimernih mješavina u kalupu.....	20
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	21
3.1 Materijali.....	21
3.2.1. Postupak plastifikacije škroba bez TiO ₂	21
3.2.2. Postupak plastifikacije škroba s TiO ₂	25
3.3. Priprava polimernih mješavina i kompozita PCL/TPS.....	27
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	32
4.1. Termoplastični škrob.....	32
4.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	34

4.2.1. Polimerne mješavine PCI/TPS.....	34
4.2.2. Kompoziti PCI/TPS.....	38
4.2.3. DSC usporedba polimernih mješavina i kompozita PCI/TPS.....	41
4.3. Termogravimetrijska analiza.....	43
4.3.1. Polimerne mješavine PCI/TPS.....	43
4.3.2. Kompoziti PCI/TPS.....	49
4.3.3. TGA usporedba polimernih mješavina i kompozita PCI/TPS.....	51
4.4. Mehanička analiza	54
4.4.1. Polimerne mješavine PCI/TPS.....	54
4.4.2. Kompoziti PCI/TPS.....	58
4.4.3. Mehanička usporedba mješavina i kompozita PCI/TPS.....	60
5. ZAKLJUČAK.....	62
6. LITERATURA.....	65
7. ŽIVOTOPIS.....	67

1. UVOD

Više od pola stoljeća polimerni materijali nalaze sve šire primjene u raznim ljudskim aktivnostima kao i industrijskim granama. Iz toga razloga došlo je do drastičnog povećanja plastičnog otpada i onečišćenja okoliša. Kako bi se riješio ovaj problem fokus se sve više stavlja na biorazgradive materijale koji nisu prijatna okolišu i vode se načelima kružnog modela gospodarstva. Biorazgradivi materijali ublažuju negativne utjecaje na okoliš kao što su iscrpljivanje prirodnih resursa i gomilanje plastičnog otpada. Jedno od rješenja je polimerna mješavina termoplastičnog škroba (TPS) sa polikaprolaktonom (PCL). Drugo rješenje bi bio kompozit TPS-a i PCL-a uz dodatak TiO_2 . U ovom radu cilj je usporediti polimerni kompozit i polimernu mješavinu PCL/TPS u omjerima od 0-100 mas. % kako bi se utvrdilo koji ima bolja mehanička i toplinska svojstva. Također mješanje ova dva polimera utječe na troškove proizvodnje jer je TPS jeftin materijal pa se većim dodavanjem TPS-a u mješavinu ili kompozit pada cijena materijala. Materijal bi se mogao koristiti u medicinske svrhe za proizvodnju implatata jer uz to što je biorazgradiv također je i biokompatibilan. Zaključci ovoga rada imaju u cilju pridonjeti razvoju novog materijala koji će biti jeftiniji i koristiti se kao zamjena za čisti PCL koji je dobar, ali skup materijal.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Polimeri

Polimeri su kemijski spojevi velikih molekulskih masa. Relativne molekulske mase polimera mogu biti do nekoliko milijuna te su njihove dimenzije također vrlo velike, promjera od 10 do 1000 nm. Zbog toga polimeri spadaju u makromolekule. Polimeri su sastavljeni od istovrsnih ponovljenih jedinica mera. Polimere je prvi opisao švedski kemičar J. J. Berzelius još davne 1833. godine, nazvavši tako kemijske spojeve jednakog sastava, a različite veličine molekulskih masa. U današnje vrijeme se sintetski i organski polimeri ubrajaju u najvažnije tehničke materijale. Osim što služe kao odlična zamjena za uobičajne materijale (drvo, metal, keramika, staklo) njihov nagli razvoj značajno je doprinio napretku mnogih područja ljudske djelatnosti. Polimeri se dobivaju sintetskim metodama odnosno procesom polimerizacije, a u manjoj mjeri modifikacijama prirodnih makromolekularnih tvari. Polimerizacija je kemijska reakcija u kojoj monomeri (niskomolekularni spojevi) međusobnim povezivanjem kovalentnih veza stvaraju polimere. Prema podrijetlu polimere dijelimo na biopolimere koji su prirodnog podrijetla, a to su na primjer škrob, celuloza, kaučuk, svila itd. i na polimere koji su sintetskog podrijetla. Sintetske polimere možemo podijeliti na homopolimere i kopolimere, a prema obliku makromolekula sintetski polimeri dijele se na linearne, razgranate i umrežene. Prema primjenskim svojstvima sintetske polimere djelimo na poliplaste, plastomere, duromere, elastomere i razne funkcionalne polimere.¹

2.2. Biorazgradivi polimeri

Razvoj i dizajn novih proizvoda u kemijskoj i biokemijskoj industriji doveo je do sve većeg širenja područja uporabe biorazgradivih polimera. Stajalište inženjera je da bi se biorazgradivi polimeri trebali koristiti više u svim aspektima ljudske djelatnosti, a pogotovo u medicini. Postoje biorazgradivi polimeri prirodnog i sintetskog podrijetla. Biopolimeri kao što su polipeptidi, celuloza, polisaharidi, hitin i prirodni kaučuk su biorazgradivi u otvorenim atmosferskim uvjetima. Većina polimera dobivenih iz bioloških sustava i

bioproizvoda kao što su biljke, životinjske masti i plodovi biljnih proizvoda su biorazgradivi. Sintetski polimeri osjetljivi na biorazgradnju mogu biti različitih vrsta, npr. polimeri koji sadrže hidrolizabilne esterske skupine. Korištenje obnovljivih izvora u proizvodnji polimernih materijala je korisno za okoliš iz više razloga. Kao prvo, korištene sirovine mogu se zamijeniti, bilo kroz prirodne cikluse ili kroz ljudsku intervenciju preradom i ponovom uporabom materijala u razne svrhe. Također krajni proizvodi koji nastaju biorazgradnjom sprječavaju onečišćenje koje bi nastalo odlaganjem ekvivalentnog volumena konvencionalne plastike. Na kraju svog životnog vijeka biopolimerni materijali uglavnom se šalju na odlagalište ili kompostiraju. Ovom se tehnikom može postići rješenje mnogih društvenih, ekoloških i ekonomskih pitanja. Sve više se radi na istraživanju i testiranju novih biorazgradivih polimera te na modificiranju postojećih radi lakše uporabe i poboljšanja svojstva. Biorazgradivi polimeri trebali bi se koristiti sve više u medicinske svrhe. Na primjer od biopolimera proizvode se različite vrste implantata koji pacijentima uvelike olakšavaju normalan život.²

2.2.1. Škrob

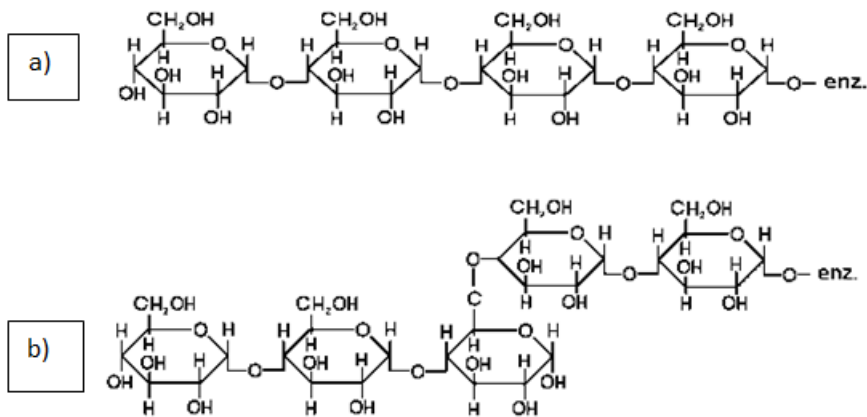
Jedan od najraširenijih trenutno korištenih biorazgradivih polimera je škrob.³ Škrob je prije svega prirodnog porijekla, niske cijene te je u potpunosti biorazgradiv, a ima i izvrstan stupanj biokompatibilnosti što ga čini vrlo popularnim za korištenje u industrijskoj uporabi biorazgradivih polimera.⁴ Po sastavu škrob je složeni ugljikohidrat koji se nalazi u mnogim namirnicama, uključujući žitarice, voće i povrće. Neki od pouzdanih izvora škroba su kukuruz, krumpir, pšenica i bob. Škrob je polisaharid što znači da se sastoji od molekula glukoze, a može se javiti u dva oblika: amiloza i amilopektin. Amiloza je linearni polimer kojega znanstvenici opisuju kao amorfno. Sa druge strane amilopektin tvori razgranati lanac i kristalnu strukturu. Različite biljke sadrže drugačije omjere ovih polisaharidnih jedinica. Općenito gledano amiloza čini najviše 30 % škroba dok je ostatak amilopektin. Namirnice bogate škrobom odlični su izvori energije za ljudski organizam jer biljke stvaraju polimere škroba za pohranjivanje glukoze koje same proizvode procesom fotosinteze. Ako se provede postupak ekstrakcije čistog škroba iz hrane dobije se bijeli prah bez okusa i mirisa koji se ne otapa u hladnoj vodi niti u alkoholu. Razne industrije kao što su

farmaceutska, papirna i prehrambena industrija često koriste škrob u svojim proizvodnim procesima.⁵ Slika 2.1. prikazuje čisti škrob.



Slika 2.1. Čisti škrob

Strkturni prikaz amiloze i amilopektina dan je na slici 2.2.



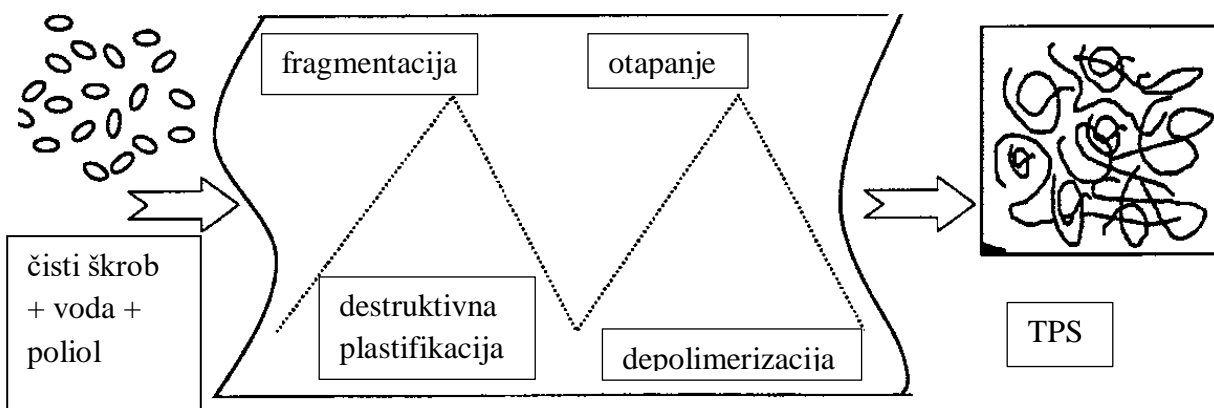
Slika 2.2. a) strkturni prikaz amiloze

b) strkturni prikaz amilopektina

Bobov škrob kod nas se rijeđe susreće, a dobiva se suhim mljevenjem oljuštenih i temeljito očišćenih sjemenki boba nakon čega se mehanički odvaja dio bogat proteinima od dijela koji je bogat škrobom. Rezultat ove obrade je prah brašnaste strukture koji može biti i blago žućkaste boje. Bobov škrob ima specifičan oštar miris i okus. Može se koristiti u raznim primjenama, a zasad se najčešće koristi u ljudskoj prehrani i kao hrana za životinje.⁶

2.2.2. Plastifikacija škroba

Kako bi prirodni škrobni prah mogao proći polimernu obradu prvo mora proći postupak plastifikacije. Plastifikacija škroba provodi se miješanjem škrobnog praha sa spojevima niske molekulske mase, kao što su na primjer glicerol, voda i limunska kiselina. Finalni rezultat ovakve obrade škroba je termoplastični škrob (TPS).⁷ Transformacija prirodnog škroba u TPS rezultira gubitkom prirodne lančane strukture škroba. Obrada u prisutnosti topline i vode uzrokuje pucanje škrobnih zrnaca, a na taj način potpuno se razara struktura. TPS sam po sebi ima loša mehanička svojstva te je osjetljiv na vlagu. Zbog toga često mu se struktura modificira sa nekim drugim biorazgradivim polimerima kao na primjer polimlječna kiselina (PLA), a ako se želi postići bolja površinska adhezija to se postiže s kompatibilizatorima.^{8,9} Prikaz postupka plastifikacije škroba dan je na slici 2.3.

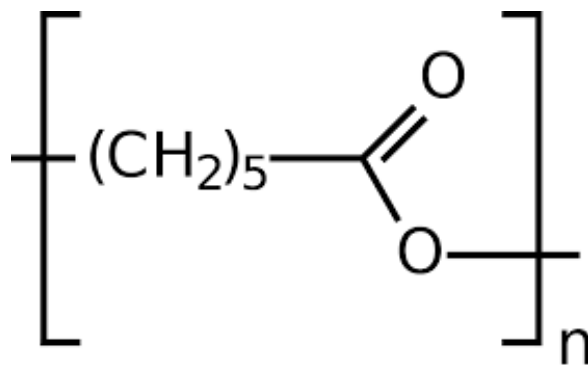


Slika 2.3. Proces plastifikacije škroba

2.3. Polikaprolakton (PCL)

Polikaprolakton (PCL) je sintetski poliesterski polimer koji se dobiva polikondenzacijom 6-hidroksiheksanske kiseline. Također se može sintetizirati polimerizacijom otvaranjem prstena ϵ -kaprolaktona koristeći $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ kao katalizator.¹⁰ PCL je jednostavan za obradu, mekan te se često koristi kao materijal u raznim industrijskim područjima. Kristalast je, hidrofoban i sporo se razgrađuje. Njegova razgradnja in vivo može se podijeliti u dva

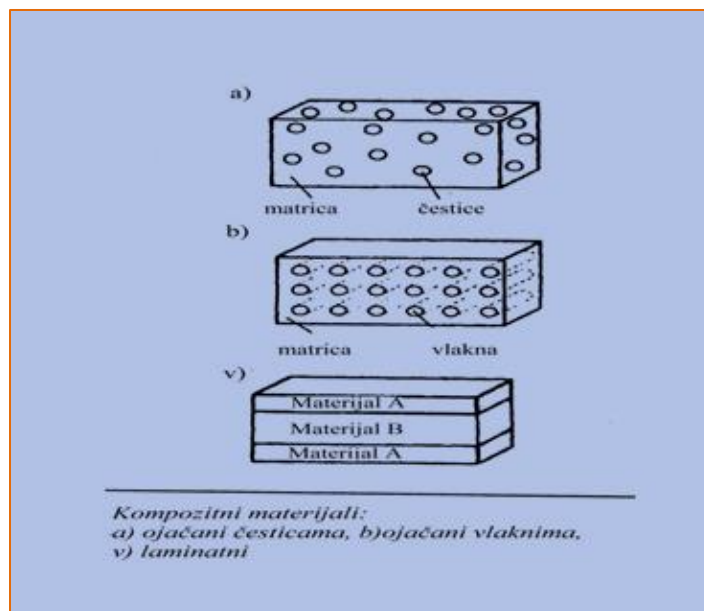
stupnja. Prvi stupanj pokazuje da mu se molekulska masa kontinuirano smanjuje bez degradacije. U drugom stupnju molekulska masa se smanji na određenu vrijednost, a materijal počinje degradirati odnosno dolazi do pucanja materijala na mikro razini te širenja i produbljivanja mikropukotina. Koristi se za kirurške konce, ortopedska pomagala, materijal za uzimanje zubnog otiska i slično.¹¹ Na brzinu razgradnje PCL-a može se utjecati modificiranjem strukture dodajući primjerice hidrofilni polietilen glikol, keramikom ili izradom kopolimera s PLA (poliaktična kiselina) ili PGA (poliglikolna kiselina). PCL kompoziti kompatibilni su sa ljudskim stanicama te također podržavaju regeneraciju tkiva, ligamenata i kostiju.¹² U tijeku su istraživanja kako bi se istražio veći potencijal PCL-a u terapiji protiv tumora¹³, a i opsežno se koristi za inženjering koštanog tkiva. PCL ima nisku temperaturu taljenja, veliku savitljivost, lako toplinsko oblikovanje i pamćenje oblika. Još je važnija njegova dobra mješljivost s drugim polimerima. Dakle, miješanjem PCL-a s polimerima koji se brže razgrađuju mogu se npr. smanjiti trajanje razgradnje ili ugađati mehanička svojstva materijala.¹⁴ Strukturni prikaz PCL-a dan je na slici 2.4.



Slika 2.4. Strukturni prikaz polikaprolaktona

2.4. Polimerne mješavine i kompoziti

U protekla tri desetljeća došlo je do velikog napretka u području istraživanja polimernih mješavina. Polimerne mješavine su fizičke mješavine dvaju ili više različitih polimera koji se mogu miješati ili ne miješati, a to zavisi o razini termodinamičke interakcije između dvaju polimera. Cilj je priprava novih materijala koji imaju poboljšana mehanička i toplinska svojstva. Općenito su svojstva polimernih mješavina kontrolirana svojstvima komponenata i međudjelovanjima komponenta u mješavinama. Glavni tehnološki problem polimernih mješavina je nekompatibilnost komponenti mješavine. Zbog toga se u pripremanju polimernih mješavina koriste kompatibilizatori. Polimerne mješavine razlikujemo od polimernih kompozita. Polimerni kompoziti su materijali koji su sveprisutni i sve se više istražuju te otkrivaju novi načini za poboljšavanje njihovih svojstava. Glavna svrha polimernih kompozita je stvoriti materijal koji zadovoljava svojstva koja homopolimeri ne mogu ispuniti. Kompoziti se mogu sastojati od dva ili više materijala različite prirode koji sadrže polimernu matricu i punilo koje može biti organskog ili anorganskog podrijetla. Vrste polimera koje se najčešće koriste kao matrice u kompozitima su poliesterske smole, epoksidne smole te poliamidi, a kao materijali za ojačavanje koriste se staklena vuna, aramidna vlakna te karbonska vlakna koja ne moraju nužno biti vlakna nego mogu doći i u drugim morfološkim oblicima. Neke vrste punila imaju i aditivna svojstva. Aditivi su sredstva s kojima općenito poboljšavamo svojstva materijala. Najčešće se koriste usporivači gorenja i apsorbenti UV zračenja. Polimerni kompoziti imaju svoje pozitivne i negativne strane. U glavne prednosti polimernih kompozita spadaju: visok modul elastičnosti, veća fleksibilnost i niža cijena. Nedostatak je primjerice to da ako polimerni kompozit ima visoku otpornost na razvlačenje biti će mu smanjena otpornost na udar. Svojstva polimernih kompozita razlikuju se ovisno o vrsti polimera i vlakana te o njihovim omjerima. Kompoziti se koriste za različite svrhe i u raznim industrijama. Na primjer u zrakoplovstvu, raketarstvu, satelitima, skuterima, motornim čamcima i slično. U motosportu te materijale nalazimo u kočnicama, karoserijama i šasijama, a u građevinarstvu su prisutni u pločicama i sintetičkom mramoru.¹⁵ Na Slici 2.5. vidi se shematski prikaz različitih kompozitnih sustava.



Slika 2.5. Različiti kompozitni sustavi

2.5. Punila i ojačavala za polimerne materijale

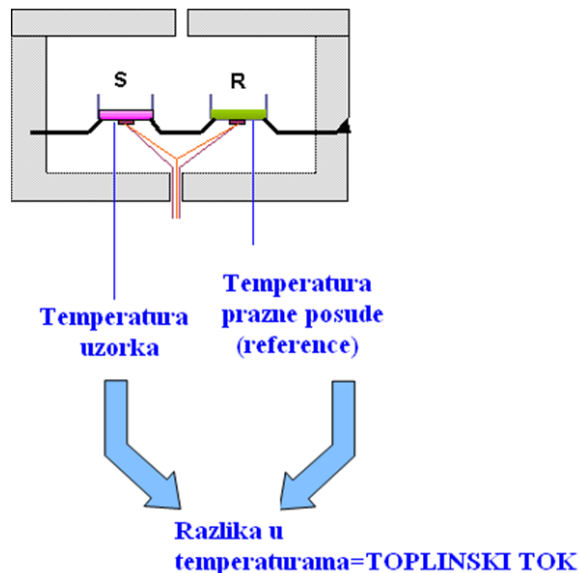
Punila su fino dispergirane, praškaste, pločaste, kuglaste čestice ili vlakna koja se dodaju polimerima. Dodaju se u maloj količini, obično 5 do 25 %. Pomoću punila se mogu mijenjati i poboljšavati različita osnovna svojstva polimera kao što su na primjer čvrstoća, tvrdoća, žilavost, postojanost oblika, električna vodljivost. Dodatak punila obično smanjuje cijenu polimernog materijala. Neki od najčešće korištenih punila su kalcijev karbonat, čađa, barijev sulfat, titan dioksid i slično. Za razliku od punila ojačavala se polimerima dodaju u većoj količini (50-80 %) tako da bitno mijenjaju mehanička svojstva polimernih materijala, u prvom redu čvrstoću. Osnovu ojačavala čine vlakna, a kao ojačavalo najčešće se koristi staklena vuna.¹⁶ TiO_2 jedan je od najvažnijih bijelih pigmenata, a koristi se kao punilo i bojilo u brojnim granama kemijske industrije. Ima odlična kemijska svojstva, a temperatura tališta mu je viša od 1800 °C što ga čini primjenjivim i na višim temperaturama obrade polimera. Također otporan je na djelovanje vode, otapala i kemikalija te je u potpunosti neotrovan. Može se proizvesti ili sulfatnim ili kloridnim postupkom pri visokim temperaturama. Primjenjuje se za stabilizaciju i površinsku obradu polimera te kao bijeli

pokrovni pigment. Također se koristi u industriji papira, tekstilnoj industriji, kozmetici, za grafičke boje, za bijeli cement i za bojanje gume.¹⁷

2.6. Metode karakterizacije

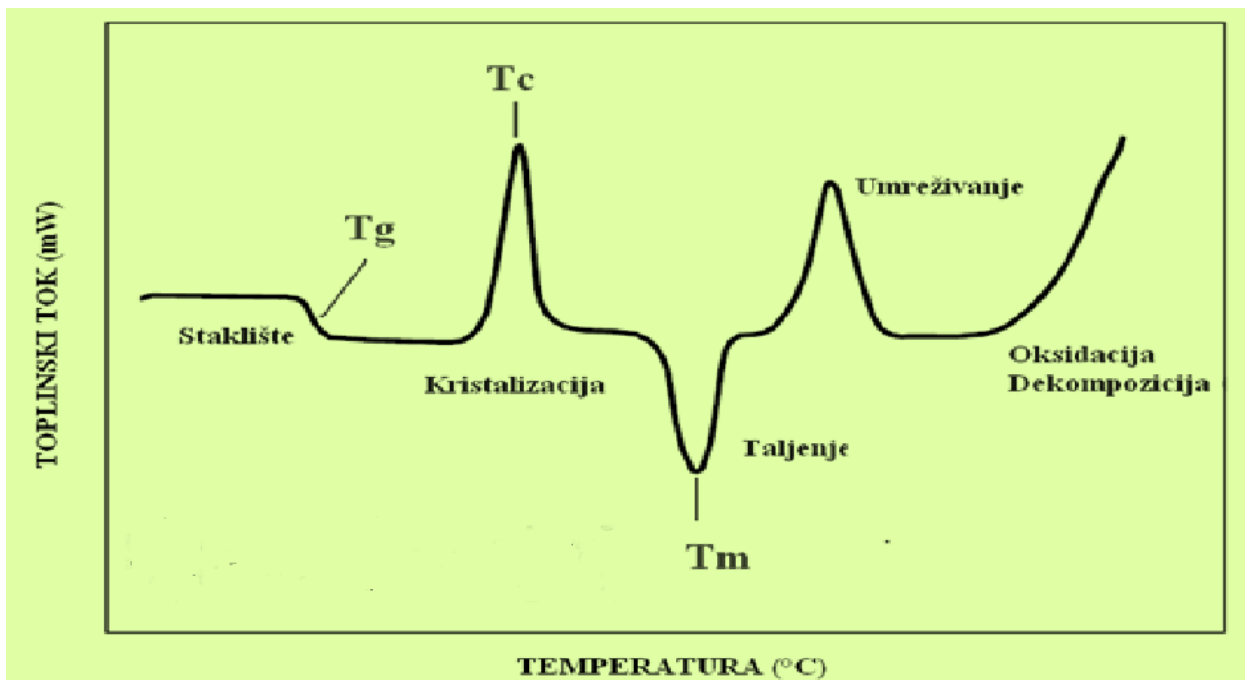
2.6.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Jedna od tehnika za provođenje toplinske analize polimera je diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC). Mjeri toplinski tok ili snagu dovedenu do uzorka kao funkciju temperature ili vremena. Proces zagrijavanja i hlađenja provodi se kontinuirano uz protjecanje plina. Prednosti su joj što je brza, rezultati se jednostavno interpretiraju i potrebna je mala količina uzorka. Kao rezultat daje kvalitativne i kvantitativne informacije o kemijskim i fizikalnim promjenama, a te promjene uključuju endotermne i egzotermne prijelaze ili promjene toplinskog kapaciteta. Postoje dvije vrste uređaja koji se komercijalno proizvode: uređaj s toplinskim tokom i uređaj s kompenzacijom snage. DSC s toplinskim tokom mjeri razliku u toplinskom toku između mjerenog uzorka i referentnog materijala koji su podvrgnuti istim uvjetima zagrijavanja. Postoji jedan grijač kojim se povisuje temperatura i jedne i druge ćelije. Razlike nastale zbog egzotermnih, odnosno endotermnih prijelaza u uzorku bilježe se u funkciji temperature. Mjerenje može također biti izotermno, pri čemu se mjeri promjena toplinskog toka u vremenu ili neizotermno gdje se mjeri promjena toplinskog toka s temperaturom. Sa druge strane DSC s kompenzacijom snage sadrži dvije gotovo identične mjerne ćelije s obzirom na gubitak topline. Jedna ćelija je s držačem uzorka, a druga s referentnim držačem te se one odvojeno zagrijavaju prema zadanim temperaturama. Njihove temperature mjere se odvojenim sensorima. Princip metode osmišljen je na način da temperatura uzorka i temperatura referentne tvari moraju biti uvijek jednake, odnosno postiže se temperaturna ravnoteža između ćelija. Mjerni instrument registrira temperaturnu razliku nastalu uslijed egzotermnog ili endotermnog procesa u uzorku te podešava ulazni signal snage kako bi se temperature ponovno izjednačile. Kontinuirano se registrira promjene snage u funkciji trenutne vrijednosti temperature ispitivanog uzorka.¹⁸ Shematski prikaz rada DSC uređaja dan je na slici 2.6.



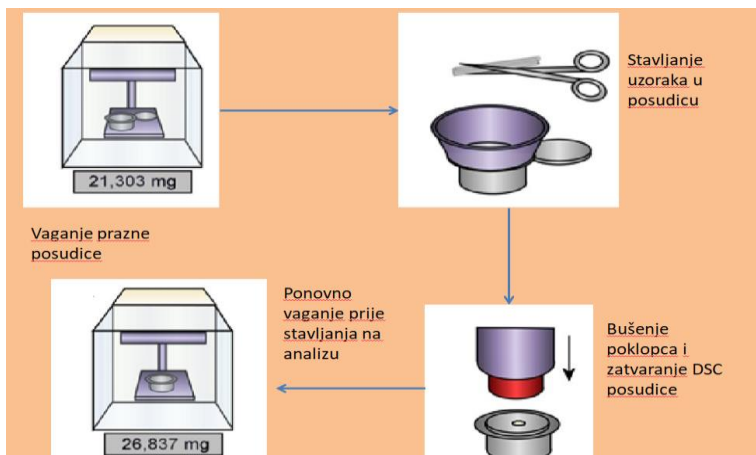
Slika 2.6. Prikaz rada DSC-a

Ako je uzorak podložan oksidaciji mjerenje se može vršiti u struji dušika. Kako bi se izjednačili tlakovi koji nastaju u posudici uslijed promjene temperature sa okolnim tlakom poklopci posudice se probuše tankom iglom. Posudice su najčešće aluminijske, ali mogu se koristiti i bakrene, zlatne ili platinske koje podnose nešto veće temperature. DSC analizom određuju se različite fizikalne promjene. U to spada temperatura staklastog prijelaza, T_g , temperatura taljenja, T_m , temperatura kristalizacije, T_c , specifični toplinski kapacitet, c_p i reakcijska toplina (entalpija), ΔH . Moguće je i pratiti kemijske procese poput polimerizacije, umrežavanja, oksidacije ili razgradnje, kao i kinetiku kemijske reakcije. Također je moguće utvrditi kompatibilnost polimernih mješavina, a to se određuje prema temperaturi staklišta odnosno postoji li jedna ili više njih. Postotak kristalnosti(χ) može se izračunati na način: $\chi = 100 * \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0 * (1-\alpha)}$ (%). ΔH_0 je promjena entalpije polimera pri kristalnosti od 100 %, ΔH_m je promjena entalpije pri taljenju, a α je maseni udio punila ili amorfno polimera. Ako polimeri nisu mješljivi T_g se ne pomiče u odnosu na čisti polimer, a ako su kompletno mješljivi tada se javlja jedan T_g . Kod djelomično mješljivih polimera dva T_g -a su pomaknuta jedan prema drugom.¹⁹ Na slici 2.7. dan je opći DSC dijagram sa osnovnim temperaturnim prijelazima.



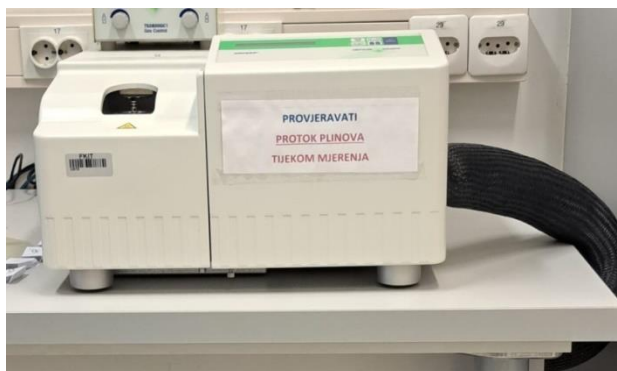
Slika 2.7. Osnovni temperaturni prijelazi u DSC analizi

Slika 2.8. prikazuje pripremu uzoraka za DSC analizu.



Slika 2.8. Priprema uzoraka za DSC analizu

Nakon stavljanja posudice u DSC komoru provodi se postupak analize. DSC analiza sastoji se od dva ciklusa grijanja i hlađenja. Raspon temperature je od -80 do 200 °C. Brzine hlađenja i grijanja su 10 °C/min. Prvo se hladi uzorak sa sobne temperature od 25 °C na -80 °C, što se provodi u struji dušika koji protječe brzinom 50 mL/min. Zatim slijedi grijanje sa -80 °C na 200 °C uz protok dušika od 10 mL/min. Drugo hlađenje provodi se sa 200 °C na -80 °C, a drugo grijanje sa -80 °C na 200 °C. Uzorak se nakon toga vraća na sobnu temperaturu. Mjerenja su provedena na uređaju DSC823e Mettler Toledo čiji je izgled prikazan slikom 2.9.

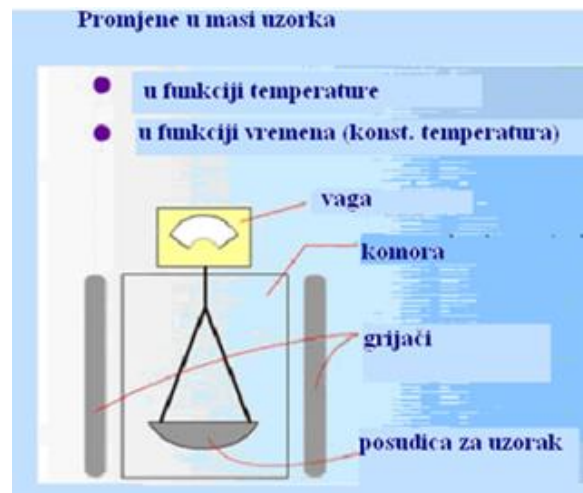


Slika 2.9. DSC analizator, DSC823^e Mettler Toledo

2.6.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

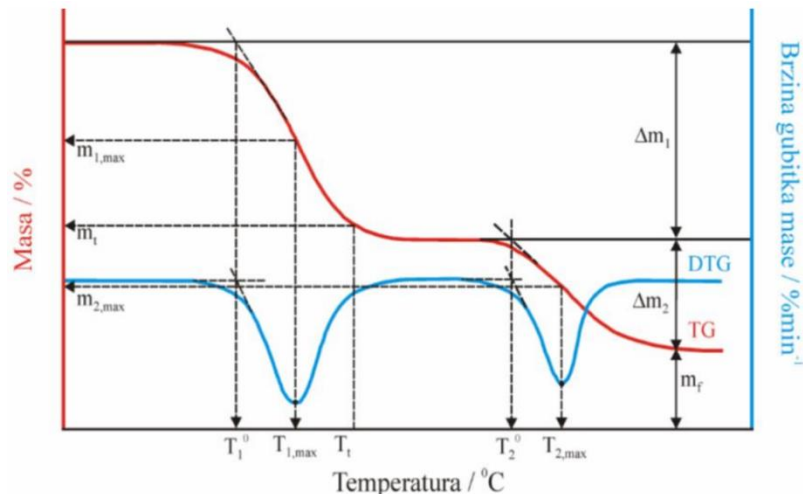
Termogravimetrijska analiza je analitička tehnika kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o vremenu ili temperaturi. Uzorak se programirano zagrijava u uvjetima kontrolirane atmosfere. Postoje izotermna i neizotermna (dinamička) TGA analiza. Izotermna TGA analiza bilježi promjenu mase uzorka u nekom vremenu uz konstantnu temperaturu. S druge strane neizotermna TGA analiza prati promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi koja se linearno povećava zadanom brzinom grijanja. TGA se primjenjuje kod karakterizacije i identifikacije materijala, ispitivanja toplinske i oksidativne stabilnosti materijala, proučavanja mehanizma i razgradnje materijala, određivanja organskog i anorganskog udjela u uzorku te određivanja sastava uzorka i udjela dodanog aditiva. Termogravimetrijski analizator sastoji se od grijaćeg prostora (pećnice), unutar

kojeg je smještena mikrovaga koja služi kao nosač uzorka, optičkog senzora i pretvarača. Promjena mase uzorka uzrokuje pomak mikrovage koji se bilježi putem optičkog senzora, te pretvara u električni signal koji pokazuje ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi i vremenu. Temperaturno područje rada je najčešće od sobne temperature do 1000 °C. Zagrijavanjem uzorka u TGA uređaju, dolazi do dekompozicijske reakcije pri čemu nastaju kruti i plinoviti produkti. Isparavanjem plinovitih produkata dolazi do gubitka jednog dijela mase uzorka što rezultira padom mase na termogravimetrijskoj krivulji. Na slici 2.10. prikazan je shematski prikaz TGA analizatora.



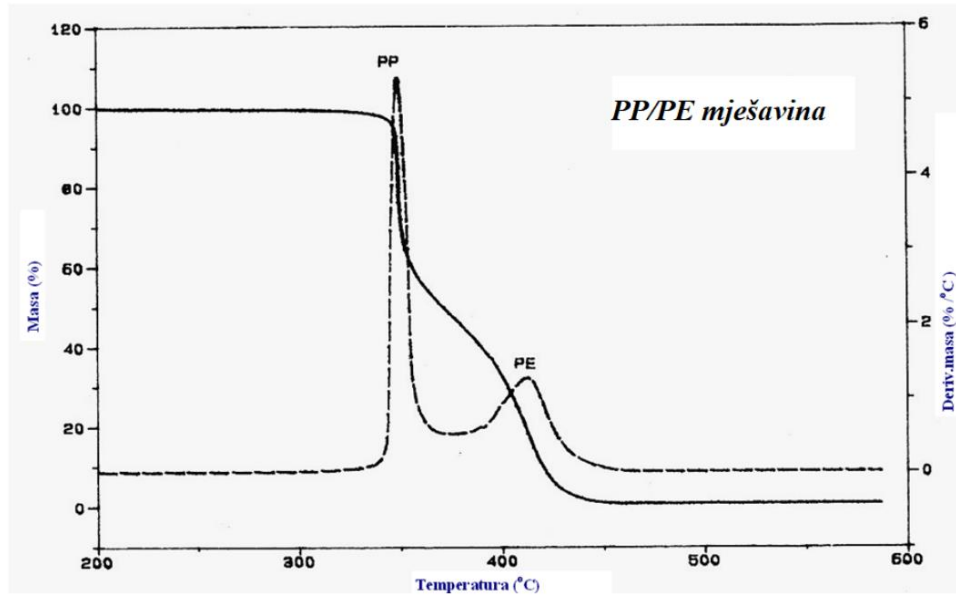
Slika 2.10. Shematski prikaz TGA

Maksimalne temperature koje se koriste kod TGA ovise o vrsti materijala, a za čiste polimere su između 500 i 600°C. Za punila i toplinski postojane polimere temperature su nešto više od 650 do 1000°C. Brzine zagrijavanja su u području od 5 do 20°C/min, a protok plina kroz peć te prema preporukama proizvođača uređaja, najčešće 50 mL/min. Na slici 2.11. dan je primjer rezultata TGA mjerenja, odnosno TG i DTG krivulje.



Slika 2.11. TG i DTG krivulja

Iz ovog grafičkog primjera mogu se očitati različiti podatci. Prvo se očitava temperatura početka razgradnje koja se određuje sjecištem tangenti povučenih uz baznu liniju i uz silazni dio DTG krivulje u točki minimuma. Na ovom primjeru je označena kao T_1° . Također može se odrediti temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) koja se nalazi u točki minimuma DTG krivulje. Odrđuje se i postotak izgubljene mase u svakom razradnom stupnju (Δm_1 i Δm_2). Na grafu oznakom m_f prikazuje se ostatna masa uzorka. Određuje se i $T_{5\%}$ što je temperatura pri masenom raspadu od 5%. TGA se često koristi i kod polimernih mješavina, a primjer mješavina polietilena i polipropilena (PE/PP) dan je na slici 2.12. Slika prikazuje TG i DTG krivulju raspada polimerne mješavine. Iz slike se može zaključiti da toplinski raspad mješavine ide u dva stupnja i da pri temperaturama višim od 425°C dolazi do potpunog raspada PE/PP polimerne mješavine.²⁰



Slika 2.12. TGA analiza PP/PE polimernih mješavina

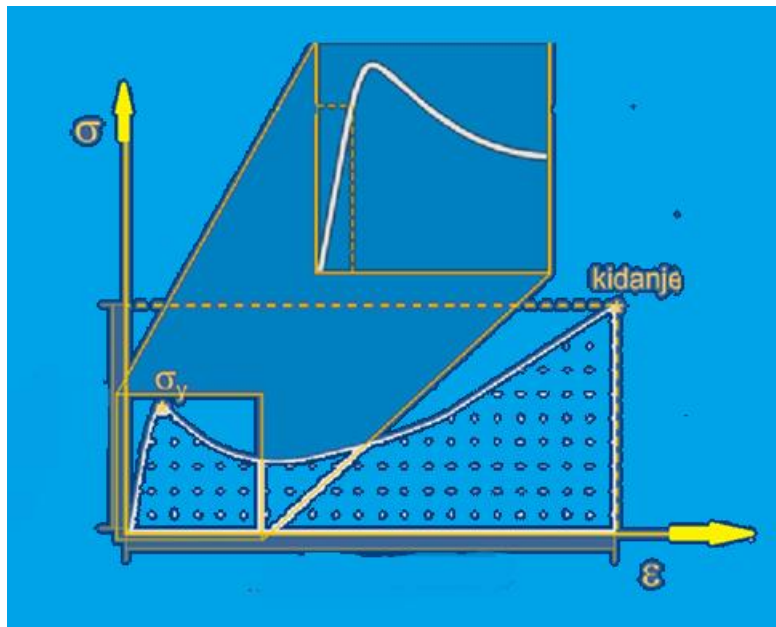
Za postupak termogravimetrijske analize uzorci se pripremaju na način da se od svakog uzorka uzme odvaga od 10 do 15 mg i stavlja se u TGA analizator. Mjerenje se provodi grijanjem uzoraka sa početne temperature od 35°C na 600°C. Brzina grijanja je 5°C/min uz protok dušika 30 mL/min. TGA uređaj na kojemu su provedena mjerenja je TGA/DSC 3+ Mettler Toledo, a prikazan je Slikom 2.13.



Slika 2.13. TGA analizator, TGA/DSC 3+ Mettler Toledo

2.7. Mehanička svojstva polimera i karakterizacija

Mehanička svojstva polimernih materijala opisuju ponašanje polimera pod utjecajem neke vrste napreznja. Ta svojstva ovise o unutarnjim čimbenicima, a tu se prvenstveno misli na strukturu polimera i vanjskim čimbenicima u što spada: temperatura, trajanje opterećenja, način i vrsta opterećenja te vlažnost i atmosferski utjecaji. Najčešće primjenjivana metoda određivanja mehaničkih svojstva polimera je utvrđivanje uvjeta napreznja – deformacija. Taj test se naziva rasteznim ispitivanjem i provodi se na uređaju koji se zove kidalica. Ova metoda daje uvid u cjelovito ponašanje materijala od početka rasteznja do konačnog kidanja. Slikom 2.14. dan je primjer krivulje rasteznog ispitivanja.



Slika 2.14. Krivulja napreznja – deformacija, rastezno ispitivanje

Napreznja označavamo sa oznakom σ , a računa se kao sila (F) kroz površina(A):

$$\sigma = F/A,$$

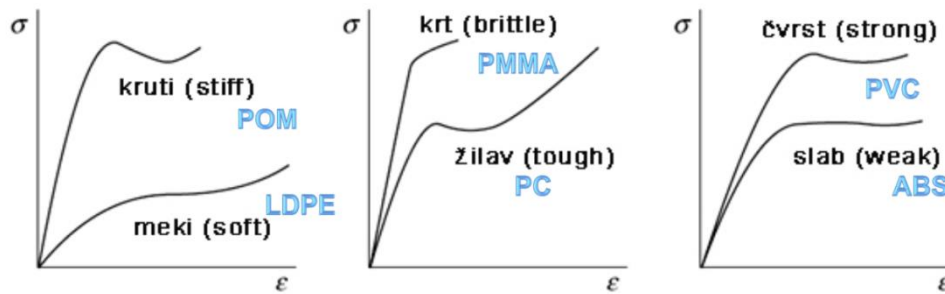
mjerna jedinica mu je MPa. Isteznja (ϵ) pak računamo u postocima kao

$$\epsilon = \frac{L-L_0}{L_0},$$

gdje L označava konačnu, a L_0 početnu duljinu epruvete. Modul rastezljivosti materijala (E) računamo kao

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon},$$

a mjerna jedinica je također MPa. Oblik krivulje ovisit će o vrsti materijala, temperaturi i brzini deformacije. Ovisno o svojstvima polimere možemo razvrstati na krute ili meke, žilave ili krte, čvrste ili slabe. Primjer usporedbe ovih svojstava dan je na slici 2.15. Slikom su uspoređeni sljedeći polimeri: polioksimetilen (POM), polietilen male gustoće (LDPE), polimetilmetakrilat (PMMA), polikarbonat (PC), poli(vinil-klorid) (PVC) i akrilni butadiene stiren (ABS).



Slika 2.15. Usporedba mehaničkih svojstva na krivuljama naprežanje-deformacija

Polimeri imaju vrlo specifičnu molekulsku strukturu. Jedna makromolekula se zbog susjednih makromolekula nemože pomaknuti odjednom kao cjelina, nego se deformacija polimera ostvaruje serijom promjena konformacija makromolekula, a te se promjene ostvaruju gibanjem pojedinih segmenata makromolekule. Prema općenitoj strukturi polimera razlikujemo amorfne i kristalaste polimere. Amorfni polimeri su u načelu fleksibilniji, lanci nisu gusto pakirani, imaju slabije međumolekulske sile te se zbog svega toga jače istežu. Kristalasti polimeri su znatno žilaviji jer se prvo istežu amorfna područja između kristalnih lamela. Polimeri koji imaju T_g iznad temperature primjene su čvrsti, kruti i kruti, a oni koji imaju T_g ispod temperature primjene su slabiji, manje kruti i žilaviji. Promjena temperature značajno utječe na svojstva polimera.²¹

Za potrebe mjerenja mehaničkih svojstava uzoraka koristi se kidalica Zwick 1445. Uzorci se pripremaju na način da se iz prešanih pločica režu epruvete širine 1 cm i duljine 10 cm. Za svaki uzorak se izrezuje 5 epruveta jer se mjerenje ponavlja 5 puta za svaki uzorak. Kidalica ima razmak čeljusti od 50 mm, a brzina ispitivanja je 1 mm/min pri sobnoj temperaturi. L_0 iznosi 50 mm. Slikom 2.16. prikazana je kidalica Zwick 1445.

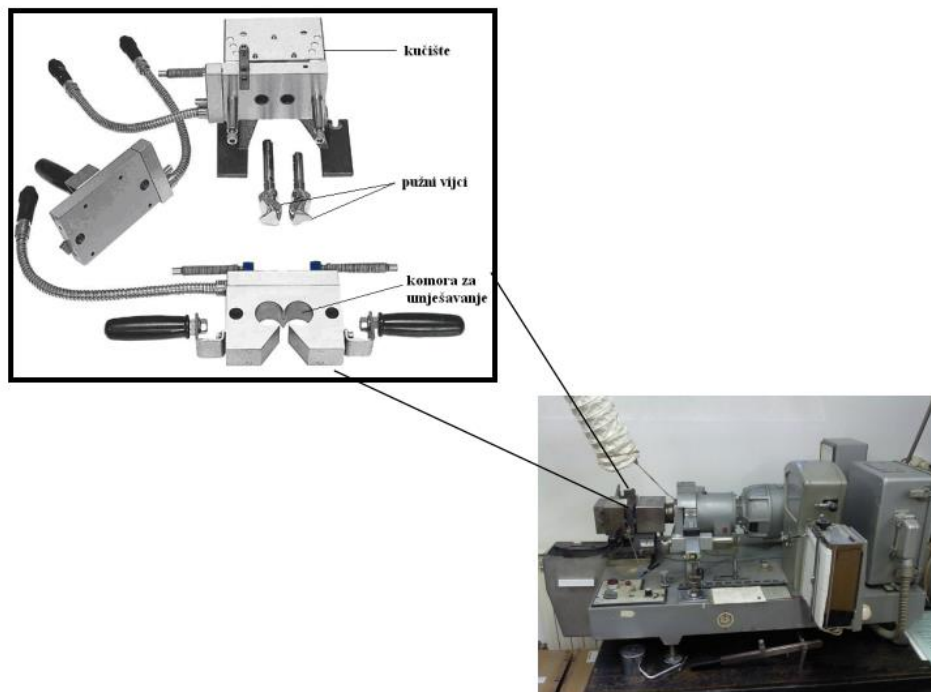


Slika 2.16. Kidalica Zwick 1445

2.8. Toplinska obrada i oblikovanje polimernih mješavina

2.8.1. Umješavanje u Brabender gnjetilici

Kod Brabender gnjetilice važni su parametri brzina umješavanja polimera, temperatura pri kojoj se odvija umješavanje te vrijeme umješavanja. Ti se parametri podešavaju u ovisnosti o svojstvima polimera koji se miješaju. Podešavanjem ovih parametara na ispravan način dobivaju se vrlo homogene mješavine. Mora se paziti na temperature, jer ako su znatno više od temperature taljenja materijala može doći do toplinske razgradnje. Brabender se sastoji od dvije komore koje su povezane, a u njima se nalaze pužni vijci koji se rotiraju u suprotnom smjeru. Pužni vijci imaju uzak međuprostor između njih i stijenke. Grijačem se zagrijavaju i stjenke i valjci. Nakon postupka umješavanja smjesa se uklanja iz komore i reže na manje komadiće te ide na daljnju obradu. Slikom 2.13. prikazana je brabender gnjetilica.



Slika 2.13. Brabender gnjetilica

2.8.2. Prešanje polimernih mješavina u kalupu

Prešanje polimernih mješavina u kalupu provodi se tako da se odmjerena količina polimera u obliku granula ubacuje u kalup koji je zagrijan sa donje i gornje strane na potrebnu temperaturu. Nakon punjenja kalupa na kalup se djeluje tlakom koji mora biti dovoljno velik da bi se ispunio cijeli kalup i da ne dođe do preljevanja polimera iz kalupa. Nakon završetka prešanja iz kalupa dobijemo željeni oblik polimernog materijala.²²

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Za pripremu termoplastičnog škroba korištene su sljedeće kemikalije:

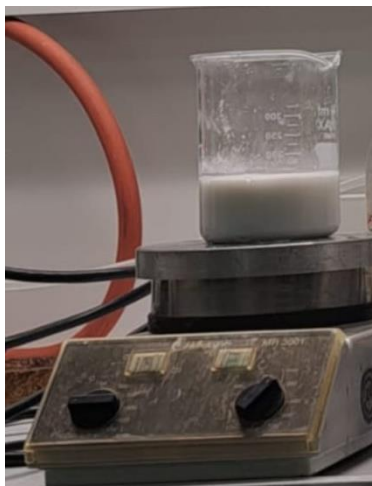
- bobov škrob
- destilirana voda
- glicerol (GramMol), $C_3H_8O_3$, $M=92,10 \text{ g mol}^{-1}$
- TiO_2 (Nanografi), $M=79,87 \text{ g mol}^{-1}$

Za pripremu polimernih kompozita i mješavina korišteni su :

- plastificirani TPS od boba bez TiO_2
- plastificirani TPS od boba sa TiO_2
- polikaprolakton, Capa 6800 (PCI; $M = 80,000 \text{ g mol}^{-1}$, $T_m = 58^\circ\text{C}$)

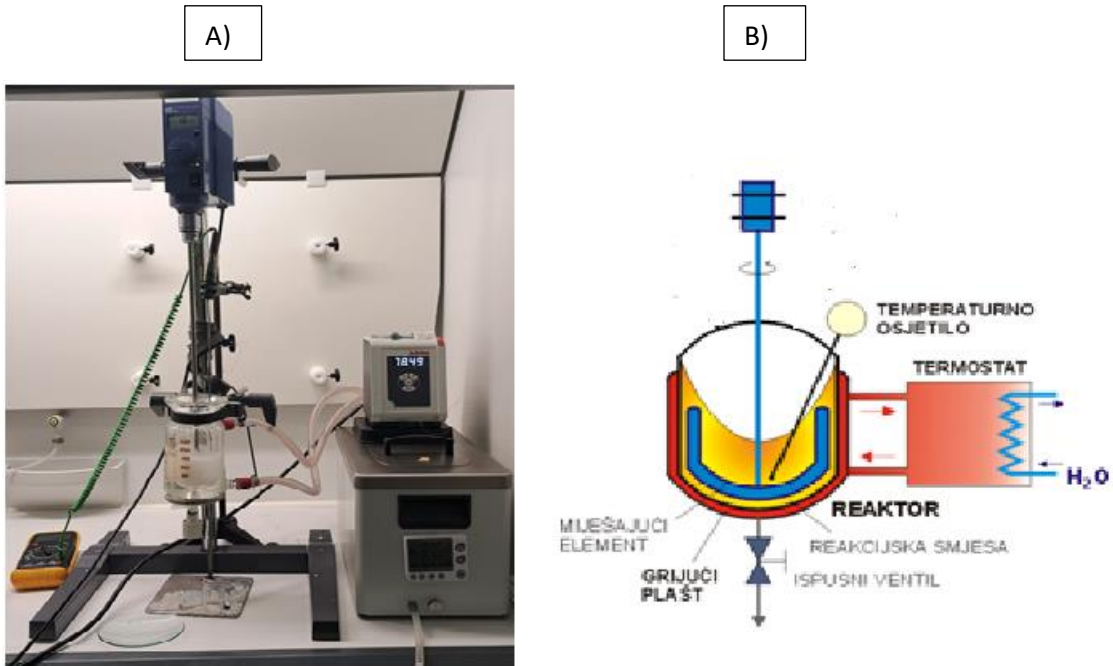
3.2.1. Postupak plastifikacije škroba bez TiO_2

Masa škroba je baza za ostale odvage, a potrebna masa škroba je 21 g te se s obzirom na to u čašu od 400 ml odvage 126 g destilirane vode i pomješa sa 9 g glicerola. Smjesa vode i glicerola stavlja se dvije minute u ultrazvučnu kupelj radi što bolje homogenizacije. Zatim je potrebno odvagati 21 g bobova škroba koji je ljepljiv pa treba biti pažljiv prilikom njegovog stavljanja na lađicu za vaganje. Nakon toga u smjesu vode i glicerola dodaje se izvagani škrob te se stavlja na magnetsku mješalicu koja se namješta na 300 okretaja/min pri sobnoj temperaturi. Smjesu je potrebno ostaviti na magnetskoj mješalici 30 minuta kako bi se postigla dobra homogenizacija svih komponenata smjese. Slika 3.1. prikazuje dobro homogeniziranu smjesu.



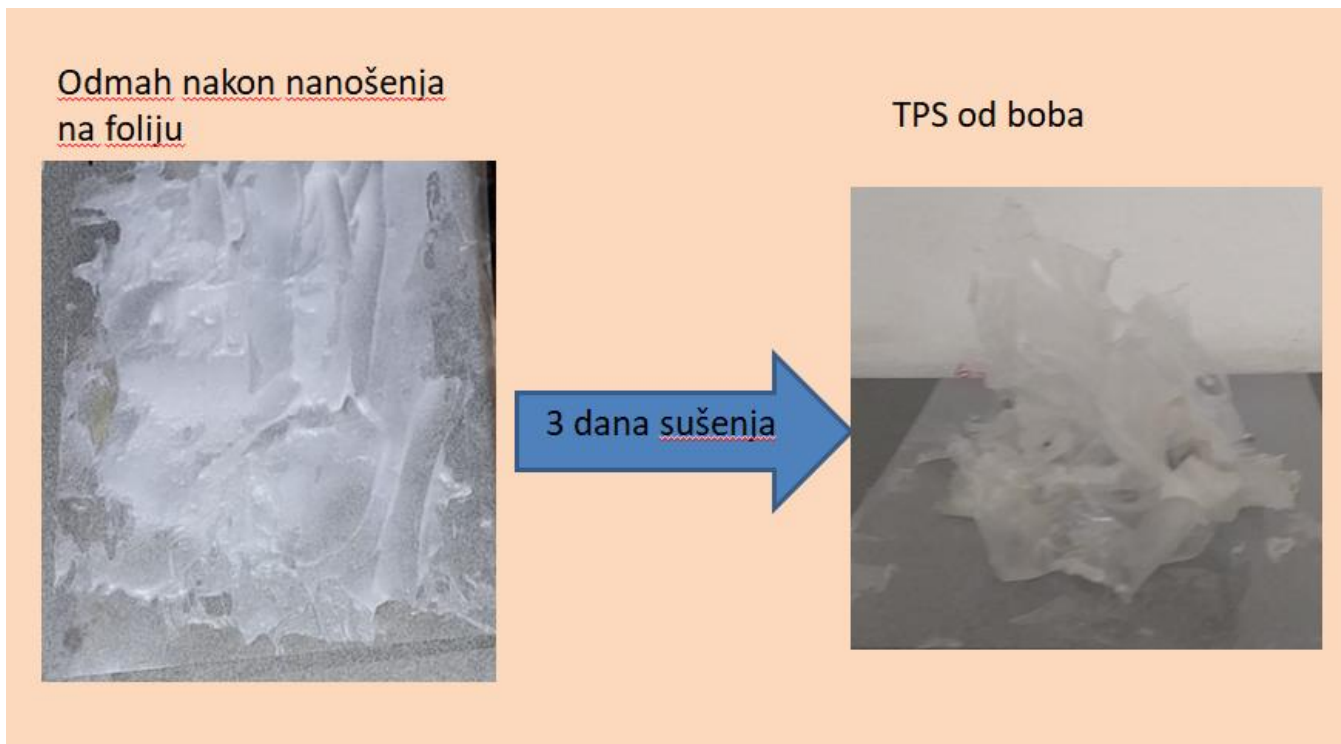
Slika 3.1. Mješanje na magnetskoj mješalici

Nakon homogenizacije potrebno je sadržaj čaše prelići u reaktor koji se zagrijava pomoću termostata. Ovdje je korištena mješalica koja ima mogućnost praćenja okretnog momenta. Plastifikacija se provodi pri temperaturi od 65 °C, ali temperatura podešena na regulatoru uvijek mora biti viša barem za 10 °C. U reaktor se stavlja hladna smjesa, a u plaštu reaktora gubi se određena količina topline tako da je temperatura na regulatoru reaktora namiještena na cca. 78 °C. Mješalica se uključuje na 300 okretaja/min te je potrebno postaviti kontrolni termometar kako bi točno znali temperaturu smjese. Veći broj okretaja pridonosi bržem zagrijavanju smijese zbog veće kinetičke energije. Plastifikacija se u reaktoru na ovaj način provodi 15 minuta nakon što je smjesa zagrijana na temperaturu od 65 °C. Također potrebno je pratiti i promjenu gustoće i viskoznosti koja se može uočiti golim okom kada se smjesa dovoljno zgusne i poprimi teksturu pudinga. U tom trenutku okretni moment mješalice poprima vrijednost oko 1.3 ~ 1.4 Nm, što se smatra krajem reakcije. Reaktor se čisti limunskom kiselinom na način da se ispiru s njom nekoliko puta, a zatim temeljito ispiru destiliranom vodom. Slika 3.2. prikazuje slikovni i shematski prikaz aparature za provođenje plastifikacije škroba .



Slika 3.2. Plastifikacija škroba u reaktoru: A) slikovni prikaz aparature, B)shematski prikaz

Nastali produkt (puding) nanosi se na folije u što tanjem sloju radi bržeg sušenja. Nakon trodnevnog sušenja na zraku dobije se krajnji produkt termoplastični škrob (TPS). Na slici 3.3. usporedno je prikazan produkt prije i nakon sušenja.



Slika 3.3. TPS prije i nakon sušenja na zraku

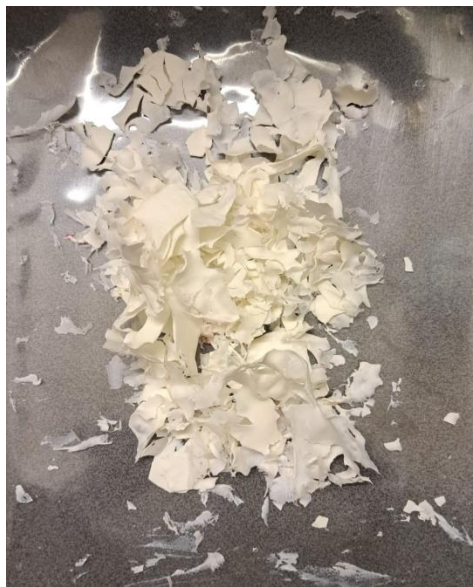
Nakon sušenja 3 dana pri atmosferskim uvjetima uzorci se stavljaju u eksikator na 4 dana u svrhu kontroliranja sadržaja vlage u škrobu. Uvjeti vlažnosti u eksikatoru su: $T = 20,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$, a relativna vlažnost je 50 %. Uzorci se važu prije i poslje stavljanja u eksikator kako bi se utvrdila eventualna promjena mase. Slikom 3.4. prikazano je sušenje u eksikatoru.



Slika 3.4. Sušenje TPS-a u eksikatoru

3.2.2. Postupak plastifikacije škroba sa TiO_2

Postupak plastificiranja škroba s TiO_2 sličan je postupku plastificiranja bez TiO_2 . Međutim ovdje je potrebno uvesti korekcije odvaga zbog dodatka 3 mas. % TiO_2 na ukupnu masu dodanog glicerola i škroba. Iz tog razloga u ovom slučaju dodaje se 8,37 g glicerola u 122,22 g destilirane vode. Ta smjesa se trese u ultrazvučnoj kupelji dvije minute, a zatim joj se dodaje 0,9 g TiO_2 te ponovo odlazi u ultrazvučnu kupelj na jednu minutu. Potrebno je odvagati 20,37 g bobova škroba koji se dodaje u smjesu glicerola, vode i TiO_2 i postavlja minimalno pola sata na magnetsku mješalicu (300 o/min, atmosferski uvjeti) radi postizanja dobre homogenizacije. Smjesa se stavlja ponovno u reaktor međutim zbog dodatka TiO_2 zamijećeno je da do plastifikacije dolazi pri nešto višoj temperaturi (70 °C). Zbog toga je temperatura na regulatoru reaktora potrebno postaviti na cca. 83 °C, zbog gubitka topline kroz plašt što je opisano u prethodnom poglavlju. Brzina okretaja mješalice se postavlja na 300 okretaja/min. Pratila se gustoća i viskoznost smjese golim okom i okretni moment koji se očitava na mješalici od 1.3 ~ 1.4 Nm. Dobiveni produkt razmazuje se u što tanjem sloju na folije radi boljeg sušenja i suši se na zraku 3 dana. Na Slici 3.5. može se vidjeti izgled tako dobivenog TPS-a koji se bitno razlikuje od TPS-a bez dodanog TiO_2 .



Slika 3.5. TPS sa dodatkom TiO_2

Osim promjene boje iz bezbojne u bijelu dodatkom TiO_2 ovaj TPS je još čvršći i elastičniji od TPS-a koji ne sadrži TiO_2 . Međutim problem je što je puno ljepljiviji pa ga je teže maknuti sa folije. Da bi se utvrdila promjena mase nakon sušenja u eksikatoru istih uvijeta vlažnosti, potrebno je kao u predhodnom poglavlju izvagati TPS prije i nakon sušenja.

3.3. Priprava polimernih mješavina i kompozita PCI/TPS

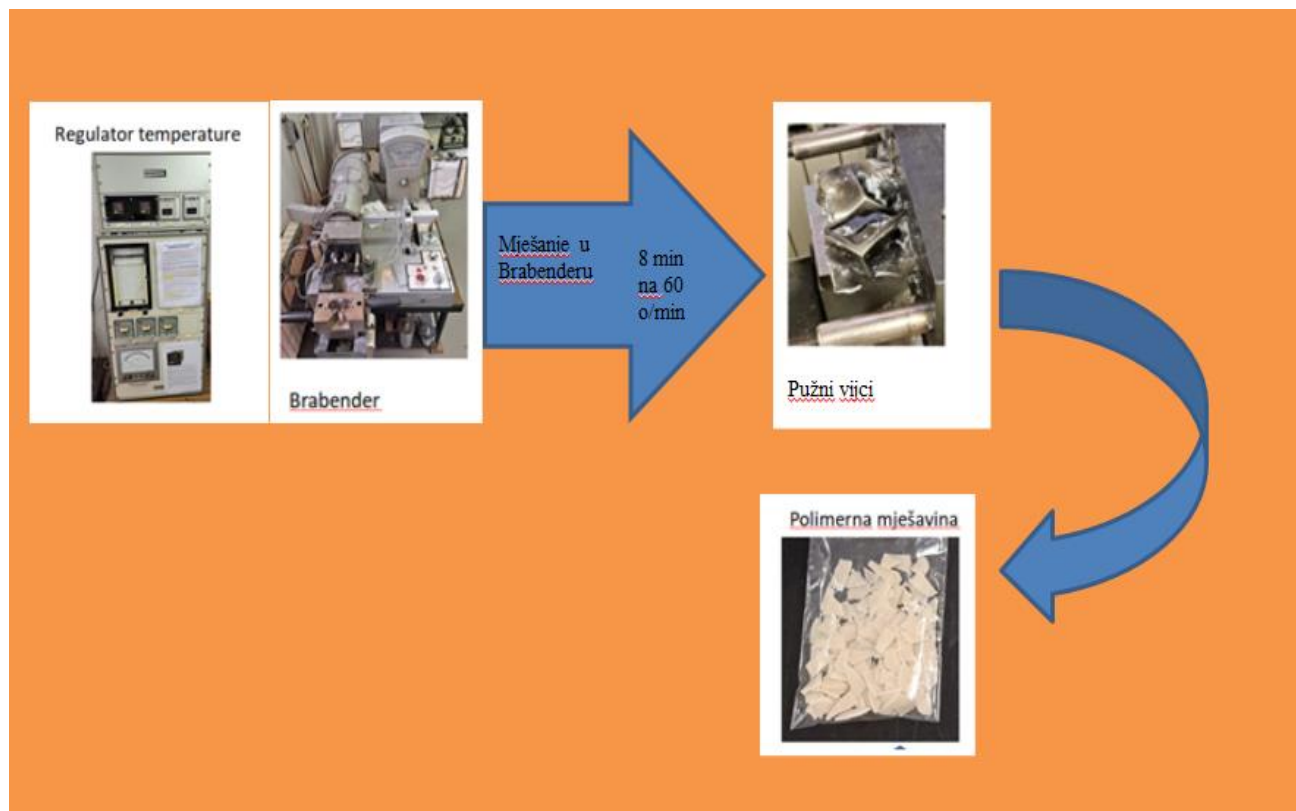
Radi se s laboratorijskom Brabender gnjetilicom. Na početku rada Brabender se postavlja na 120 °C te se u njega pri laganim okretajima dodaju TPS i PCI u različitim gramažama, odnosno omjerima kako je prikazano Tablicom 1. Ukupna gramaža dodana u brabender od obaju polimera je 40 grama.

Tablica 1. Omjeri masa PCL-a i TPS-a dodanih u brabender

m(TPS)/g	m(PCI)/g	%TPS	%PCI
0	40	0	100
4	36	10	90
8	32	20	80
12	28	30	70
16	24	40	60
20	20	50	50
24	16	60	40
28	12	70	30
32	8	80	20
36	4	90	10
40	0	100	0

Nakon što se oba plimera dodaju u određenim količinama u Brabender sljedi mješanje pri brzini 60 okretaja/min u vremenu od 8 minuta. Nakon svake šarže potrebno je temeljito očistiti Brabender kako nebi došlo do promjene omjera u idućoj šarži. Brabender se čisti željeznim četkicama i ispire destiliranom vodom. Dobivena mješavina polimera se vadi iz Brabendera špatulicom te reže na sitne komadiće radi pripreme za prešanje. Postupak rada na Brabenderu dan je na slici 3.6. Isti postupak se primjenjuje za TPS koji ne sadrži TiO₂ i za onaj koji ga sadrži. Dakle pripremaju se čisti PCI, polimerne mješavine PCI/TPS od 0-100 mas. %, čisti

TPS, kompoziti PCI/TPS s dodatkom TiO_2 od 0-100 mas. % te čisti TPS uz dodatak TiO_2 .
Popis uzoraka koji se tali i miješa u Brabenderu dan je tablicom 2.



Slika 3.6. Postupak rada na Brabenderu

Tablica 2. Popis uzoraka polimernih mješavina i kompozita priređenih u Brabenderu (PCI/TPS i PCI/TPS+TiO₂ sastava 0-100 mas. %)

naziv	redni broj
PCI 100%	1
PCI 90% /TPS 10%	2
PCI 80% /TPS 20%	3
PCI 70%/TPS 30 %	4
PCI 60 %/ TPS 40 %	5
PCI 50 %/ TPS 50 %	6
PCI 40% / TPS 60%	7
PCI 30 %/ TPS 70%	8
PCI 20 % /TPS 80%	9
PCI 10 %/ TPS 90%	10
TPS 100%	11
PCI 90% /TPS 10% +TiO ₂	12
PCI 80% /TPS 20% +TiO ₂	13
PCI 70%/TPS 30 % +TiO ₂	14
PCI 60 %/ TPS 40 % +TiO ₂	15
PCI 50 %/ TPS 50 %+TiO ₂	16
PCI 40% / TPS 60% + TiO ₂	17
PCI 30 %/ TPS 70% +TiO ₂	18
PCI 20 % /TPS 80% + TiO ₂	19
PCI 10 %/ TPS 90% +TiO ₂	20
TPS 100% +TiO ₂	21

Polimerne mješavine i kompoziti priređeni u Brabenderu (PCI/TPS i PCI/TPS+TiO₂ sastava 0-100 mas. %) prešani su u kalupima površine 10 × 10 cm², debljine 2 mm. Dodatno je isprešana i pločica PCI-a izravno iz granula zbog usporedbe svojstava tog materijala s onim koji je bio izložen smičnim naprezanjima i povišenoj temperaturi u Brabenderu. Prilikom izrade pločica na preši pokazalo se da je s povećanjem udjela TPS-a u materijalu potrebno povećati masu polimernog materijala u kalupu (tablica 3).

Tablica 3. Porast mase materijala u preši s obzirom na količinu dodanog TPS-a

masa materijala za prešanje/g	TPS/%	PCL/%
11	0	100
11.5	10	90
12	20	80
12.5	30	70
13	40	60
13.5	50	50
14	60	40
14.5	70	30
15	80	20
15.5	90	10
16	100	0

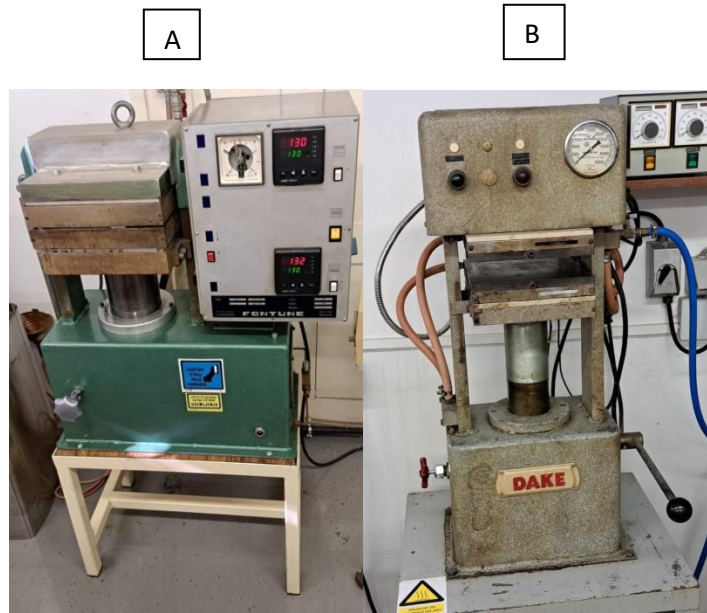
Materijal se u kalup stavlja na način da se sitno izrezani komadići materijala rasporede kao na slici 3.7.



Slika 3.7. Stavljanje materijala u kalup

Bitno je napomenuti da se kalup prije stavljanja u vruću prešu oblaže teflonom sa obje strane kako nebi došlo do lijepljenja materijala za prešu. Temperatura prešanja je 130 °C, a prije samog prešanja provodi se proces predgrijavanja. Zatim se 2 minute preša pod tlakom od 50 kN te nakon toga još jednu minutu pod tlakom od 100 kN. Odmah nakon postupka

vrućeg prešanja provodi se hladno prešanje pod tlakom u vremenu od 1~2 minute kako bi se polimerni materijal ohladio i očvrstnuo. Materijal se potom pomoću skalpela oprezno vadi iz kalupa u obliku pravilnih pločica. Preše su prikazane slikom 3.8.



Slika 3.8. Vruća (A) i hladna preša (B)

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Termoplastični škrob

Termoplastični škrob (TPS) pripravljen plastifikacijom bobovog škroba ima specifična svojstva koja se razlikuju od svojstava TPS-a koji su dobiveni od drugih vrsta škroba. Na primjer ako se uspoređi sa TPS-om dobivenim od krumpirova škroba odmah su vidljive razlike u prozirnosti, kompaktnosti polimera te elastičnosti. TPS od krumpirova škroba lako se trga rukom i reže poput papira te je puno krutiji za razliku od TPS-a od boba koji je poput folije rastezljiv i proziran. Ove razlike javljaju se zbog toga što različite vrste škroba sadrže različiti udio amiloze u odnosu na amilopektin. Bobov škrob sadrži više amiloze od krumpirova škroba i zbog toga ima veću prozirnost i rastezljivost. Slikom 4.1. prikazana je usporedba dva TPS-a.



Slika 4.1. Usporedba TPS-a od krumpira i boba

Također se pratila promjena mase TPS-a nakon sušenja u eksikatoru. Podatci su dani u tablici 5.

Tablica 5. Promjena mase šarži TPS-a prije i poslje sušenja u eksikatoru pri uvjetima
vlažnosti: $T = 20,9$ °C, a relativna vlažnost je 50%

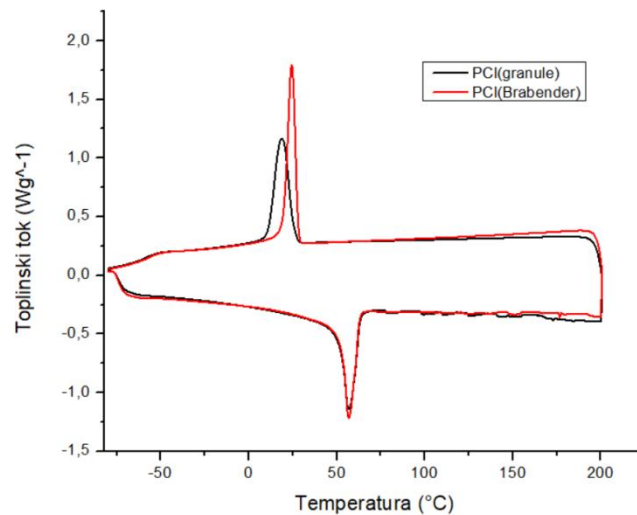
	Šarža 1	Šarža 2	Šarža 3	Šarža 4	Šarža 5
masa(prije)/ g	23,978	23,981	20,030	20,870	22,986
masa(poslje)/g	24,211	24,163	20,275	21,066	23,186
Δm	0,233	0,182	0,245	0,196	0,200

Iz tablice 5. vidi se da je svaka šarža dobila na masi, a ako se gleda ukupan prosjek masa se povećala za 0,211 g što je posljedica veće vlažnosti u eksikatoru, dakle TPS je na sebe navukao dodatnu vlagu i zbog toga je došlo do porasta njegove mase.

4.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

4.2.1. Polimerne mješavine PCI/TPS

DSC analizom uspoređeni su uzorci PCI-a dobiveni nakon prešanja 1) izravno iz granula, 2) uzorka koji je prethodno obrađen u Brabenderu. Rezultati analize prikazani su na slici 4.2.



Slika 4.2. DSC analiza PCI-a u granulama i PCI-a koji je obrađen u Brabenderu

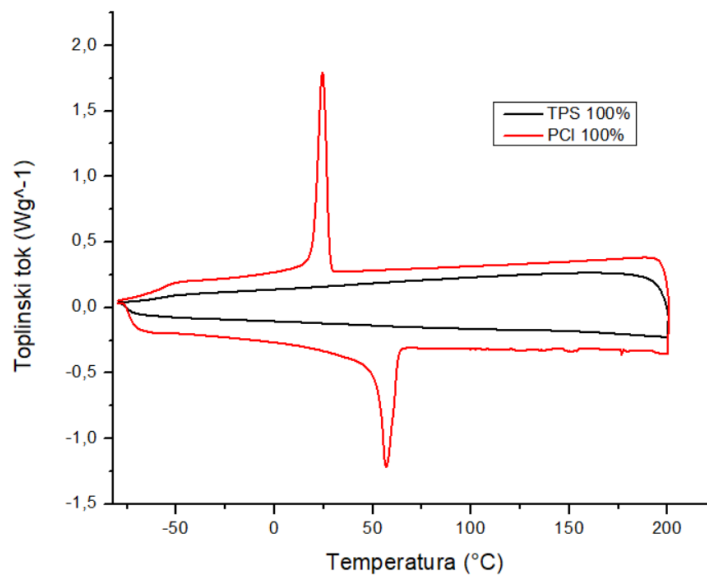
Iz grafičkog prikaza vidljiva je značajnija razlika u području kristalizacije odnosno u temperaturi kristalizacije T_c . Također vidljiva je razlika između ΔH_m i ΔH_c . Iz toga razloga postoji razlika u postotku kristalnosti između ova dva uzorka. Rezultati analize dani su u tablici 6.

Tablica 6. Usporedba PCI-a prešanog iz granula i PCI-a obrađenog u Brabenderu

uzorak	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{Jg}^{-1}$	$\Delta H_c / \text{Jg}^{-1}$	$\chi / \%$
PCI(granule)	73,51	57,02	18,62	54,23	51,00	38,19
PCI(Brabender)	73,51	57,00	24,29	51,50	50,35	36,28

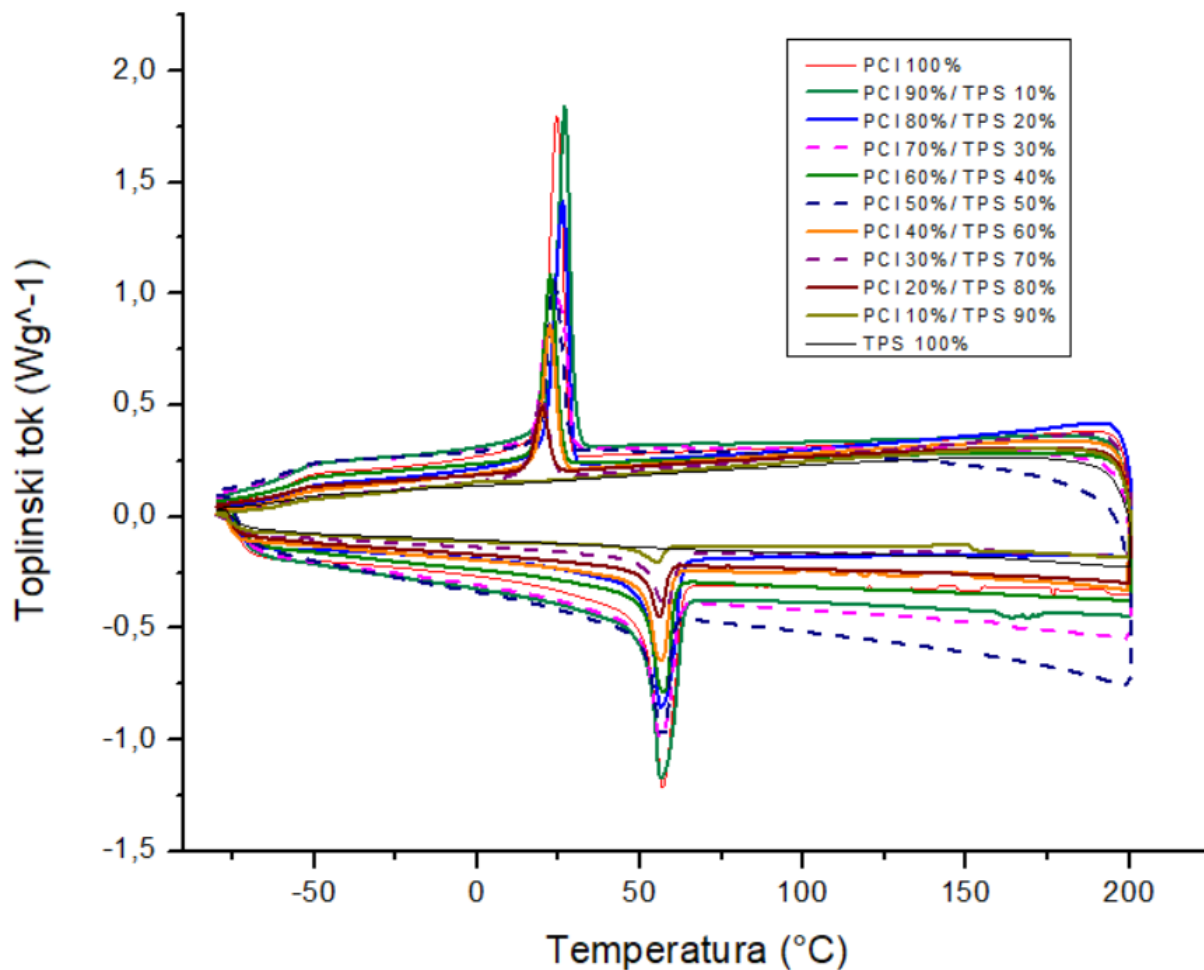
Za izračun postotka kristalnosti rabljena je literaturna vrijednost promjene entalpije (ΔH_0) PCl-a koja iznosi 142 Jg^{-1} ^{23,24}. Razlika u kristalnosti javlja se zato što je u Brabenderu PCl zbog toplinskog djelovanja i djelovanja smičnih sila tijekom miješanja pretrpio dodatna preslagivanja polimernih lanaca. Temperature staklišta i tališta su kod oba PCl-a iste, a razlika je u temperaturama kristalizacije. PCl obrađen u Brabenderu kristalizira pri višoj temperaturi, a kristalnost mu je manja.

Također su uspoređeni homopolimeri PCl (koji je prošao obradu u Brabenderu) i TPS. Rezultati analize dani su slikom 4.3.



Slika 4.3. Grafički prikaz DSC usporedbe čistog PCl-a i čistog TPS-a

Iz grafičkog prikaza vidljivo je da u uzorku TPS-a nisu zabilježeni procesi kristalizacije i taljenja. T_g mu je malo niži od T_g -a PCl-a, a iznosi $-75,56 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Praćene su i promjene vrijednosti T_c , T_m , T_g , ΔH_c , ΔH_m i postotka kristalnosti svih napravljenih mješavina PCl/TPS od 90% PCl-a i 10 % TPS-a do 10% PCl-a i 90% TPS-a. Rezultati analize zajedno sa 100%-tnim PCl-om i 100%-tnim TPS-om prikazani su na slici 4.4.



Slika 4.4. DSC analiza polimernih mješavina PCI/TPS sastava od 0-100 mas. %

T_g ide prema nižim temperaturama sa dodatkom TPS-a, međutim taj pad temperature nije jako značajan (do $-2^{\circ}C$). T_m ostaju također približno iste, s razlikama u svega par stupnjeva ($\pm 2^{\circ}C$). T_c ima malo veće promjene do $\pm 7^{\circ}C$, međutim u pravilu se temperatura smanjuje dodatkom TPS-a. Podatci izračunate kristalnosti, entalpija i temperature dani su tablicom 7.

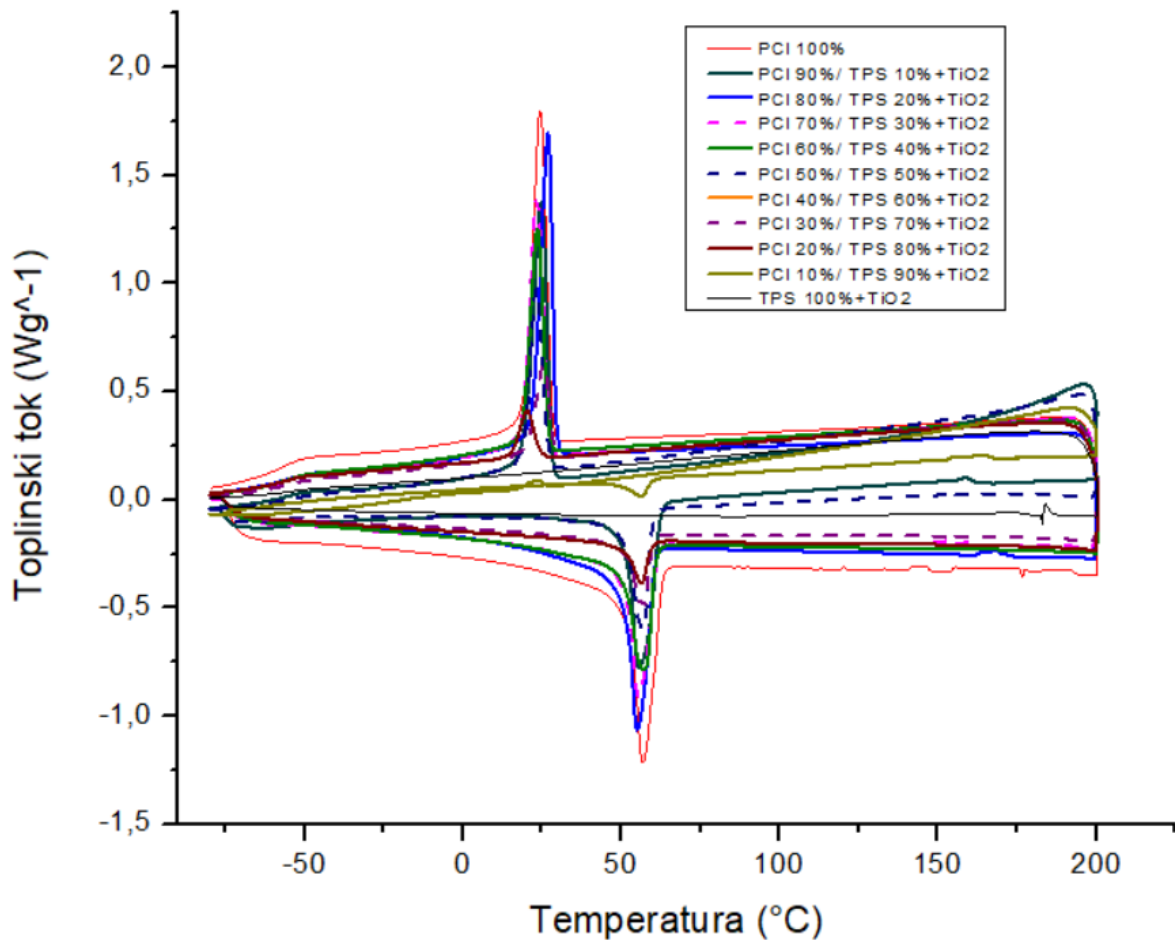
Tablica 7. DSC analiza mješavina PCI/TPS sastava od 0-100 mas. %

uzorak	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{Jg}^{-1}$	$\Delta H_c / \text{Jg}^{-1}$	$\chi / \%$
PCI 100%	-73,51	57,00	24,29	51,50	50,35	36,28
PCI 90%/ TPS 10%	-73,47	56,43	26,71	50,85	48,20	39,79
PCI 80%/ TPS 20%	-73,88	55,94	26,24	38,88	38,63	34,23
PCL 70%/ TPS 30%	-73,49	56,07	23,01	41,52	37,36	41,77
PCI 60%/ TPS 40%	-73,47	57,10	22,37	28,01	26,59	32,88
PCI 50%/ TPS 50%	-73,16	57,04	23,32	29,41	26,82	41,42
PCI 40%/ TPS 60%	-75,68	56,06	21,97	19,30	20,00	33,98
PCI 30%/TPS 70%	-74,22	57,59	19,54	12,04	12,53	28,26
PCI 20%/ TPS 80%	-75,56	55,91	19,54	7,99	8,82	28,13
PCI 10%/ TPS 90%	-75,24	54,88	-	2,44	-	17,18
TPS 100%	-75,56	-	-	-	-	-

Povećanjem količine dodanog TPS-a smanjuju se entalpije taljenja (ΔH_m) i kristalizacije (ΔH_c) pri čemu ΔH_c pokazuje veću pravilnost. Sadržaj kristalne faze pokazuje određeno odstupanje s obzirom na sastav. Vjerojatno se to može pripisati eksperimentalnim pogreškama, ali se s porastom udjela TPS-a iznad 50 % smanjuje udio kristalne faze.

4.2.2. Kompoziti PCI/TPS

DSC analizom analizirani su i uzorci PCI/TPS od 0-100 mas. % s dodanim TiO_2 . Dobiveni rezultati prikazani su slikom 4.5.



Slika 4.5. DSC analiza kompozita PCI/TPS od 0-100 mas. % uz dodatak TiO_2

Iz slike 4.5. vidljivo je da se temperature staklišta smanjuju prema nižim temperaturama dodavanjem veće količine TPS-a koji sadrži TiO_2 . Međutim to nije previše značajan pad temperature (maksimalno za -2°C). Temperature taljenja zanemarivo se mijenjaju dodatkom veće količine TPS-a. Neznatno veće razlike uočene su kod temperature kristalizacije i to

neovisno o dodatku TPS-a. Temperaturni prijelazi prikazani su tablicom 8.

Tablica 8. Temperaturni prejelazi PCI/TPS kompozita od 0-100 mas. % s TiO₂

uzorak	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$
PCI 100%	-73,51	57,00	24,29
PCI 90%/ TPS 10%+TiO ₂	-73,35	55,69	24,80
PCI 80%/ TPS 20%+TiO ₂	-73,34	54,94	26,83
PCL 70%/ TPS 30%+TiO ₂	-73,21	55,28	23,24
PCI 60%/ TPS 40%+TiO ₂	-73,21	57,29	23,58
PCI 50%/ TPS 50%+TiO ₂	-74,95	56,77	23,09
PCI 40%/ TPS 60%+TiO ₂	-73,21	58,28	22,57
PCI 30%/TPS 70%+TiO ₂	-73,23	56,90	25,53
PCI 20%/ TPS 80%+TiO ₂	-73,55	56,26	20,22
PCI 10%/ TPS 90%+TiO ₂	-74,31	56,05	23,71
TPS 100%+TiO ₂	-75,26	-	-

Tablicom 9. dani su izračuni entalpija taljenja i kristalizacije te postotka kristalnosti polimernih kompozita PCI/TPS s TiO₂.

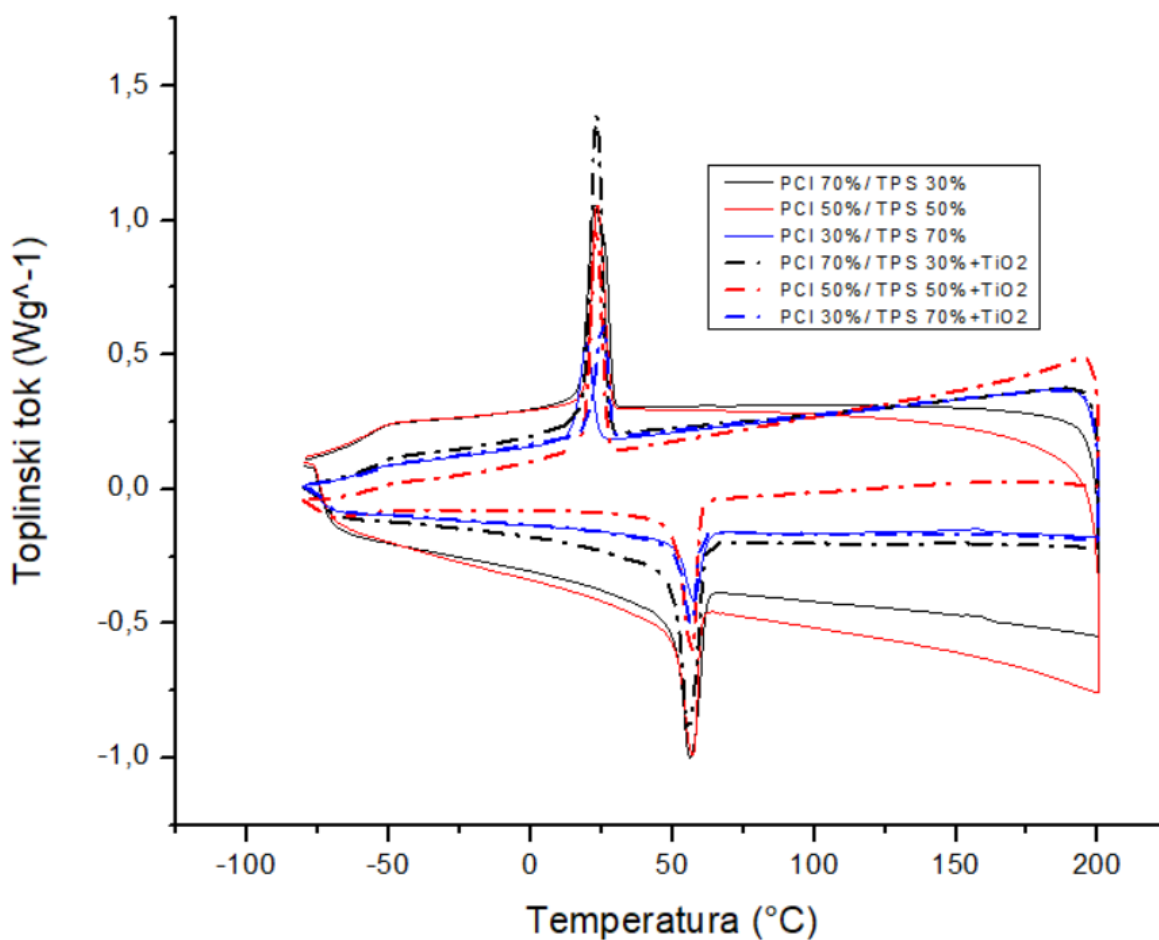
Tablica 9. Promjena entalpija i postotka kristalnosti kompozita PCL/TPS s TiO₂

uzorak	$\Delta H_m / \text{Jg}^{-1}$	$\Delta H_c / \text{Jg}^{-1}$	$\chi / \%$
PCI 100%	51,50	50,35	36,28
PCI 90%/ TPS 10%+TiO ₂	41,27	43,67	33,41
PCI 80%/ TPS 20%+TiO ₂	44,61	45,43	40,80
PCL 70%/ TPS 30%+TiO ₂	44,07	39,84	46,32
PCI 60%/ TPS 40%+TiO ₂	36,04	32,74	44,53
PCI 50%/ TPS 50%+TiO ₂	26,09	26,34	39,09
PCI 40%/ TPS 60%+TiO ₂	19,00	20,45	36,16
PCI 30%/TPS 70%+TiO ₂	13,98	14,23	36,46
PCI 20%/ TPS 80%+TiO ₂	7,85	7,25	32,52
PCI 10%/ TPS 90%+TiO ₂	3,75	1,17	37,73
TPS 100%+TiO ₂	-	-	-

I ovdje je zabilježeno smanjenje entalpije taljenja (ΔH_m) i kristalizacije (ΔH_c) s povećanjem udjela dodanog TPS-a. Sadržaj kristalne faze kompozitima je sličan ili veći u odnosu na čisti PCI, uz iznimku uzoraka PCI/TPS 10/90+TiO₂ i PCI/TPS 20/80+TiO₂ koji imaju manju kristalnost. Na temelju dobivenih rezultata moglo bi se zaključiti da prisutni TiO₂ ne ometa kristalizaciju PCI-a ili je čak potiče, ali je taj doprinos vjerojatno uvjetovan dobrom ili lošom raspodjelom punila u matrici.

4.2.3. DSC usporedba mješavina i kompozita PCI/TPS

Radi detaljnije usporedbe kompozita i mješavina PCI-a i TPS-a izdvojeni su i uspoređivani sustavi sastava 30/70, 50/50, 70/30, prikazani na slici 4.6. Vrijednosti toplinskih prijelaza (T_g , T_m , T_c) i promjene entalpija (ΔH_m , ΔH_c) očitani iz DSC krivulja te izračunati postotci kristalnosti dani su u tablici 10.



Slika 4.6. Usporedba polimernih mješavina i kompozita PCI/TPS

Tablica 10. Usporedba čiste mješavine PCI/TPS i kompozita s TiO₂ u omjerima 70/30, 50/50, 30/70 PCI-a i TPS-a

uzorak	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{Jg}^{-1}$	$\Delta H_c / \text{Jg}^{-1}$	$\chi / \%$
PCL 70%/ TPS 30%	-73,49	56,07	23,01	41,52	37,36	41,77
PCL 70%/ TPS 30%+TiO₂	-73,21	55,28	23,24	44,07	39,84	46,32
PCI 50%/ TPS 50%	-73,16	57,04	23,32	29,41	26,82	41,42
PCI 50%/ TPS 50%+TiO₂	-74,95	56,77	23,09	26,09	26,34	39,09
PCI 30%/TPS 70%	-74,22	57,59	19,54	12,04	12,53	28,26
PCI 30%/TPS 70%+TiO₂	-73,23	56,90	25,53	13,98	14,23	36,46

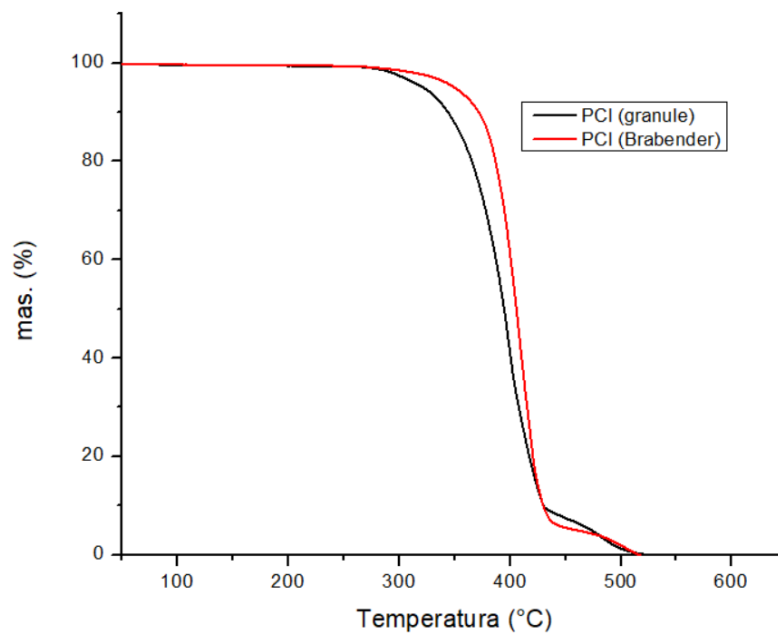
Temperature staklastog prijelaza i taljenja neznatno se ne razlikuju bez obzira na sastav i dodatak TiO₂ punila. Jedino se opaža porast temperature kristalizacije od 6 °C kod PCI/TPS 30/70+TiO₂ kompozita. Također, u tom uzorku je zabilježena najveća razlika u sadržaju kristalne faze između mješavine i kompozita.

4.3. Termogravimetrijska analiza

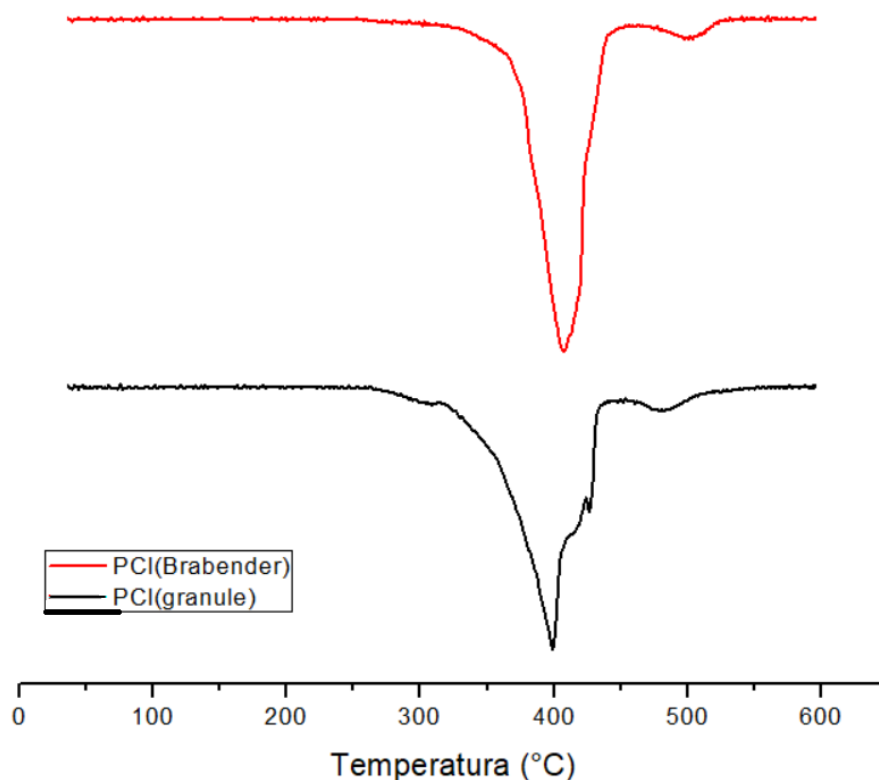
4.3.1. Polimerne mješavine PCI/TPS

Usporedba uzoraka PCI-a priređenog izravno prešanjem iz granula i PCI-a koji je prošao dodatnu obradu u Brabenderu provedena je pomoću TGA analize.

Na slikama 4.8. i 4.9. dane su TG i DTG krivulje.



Slika 4.8. TG krivulje PCI-a iz granula i PCI-a obrađenog u Brabenderu



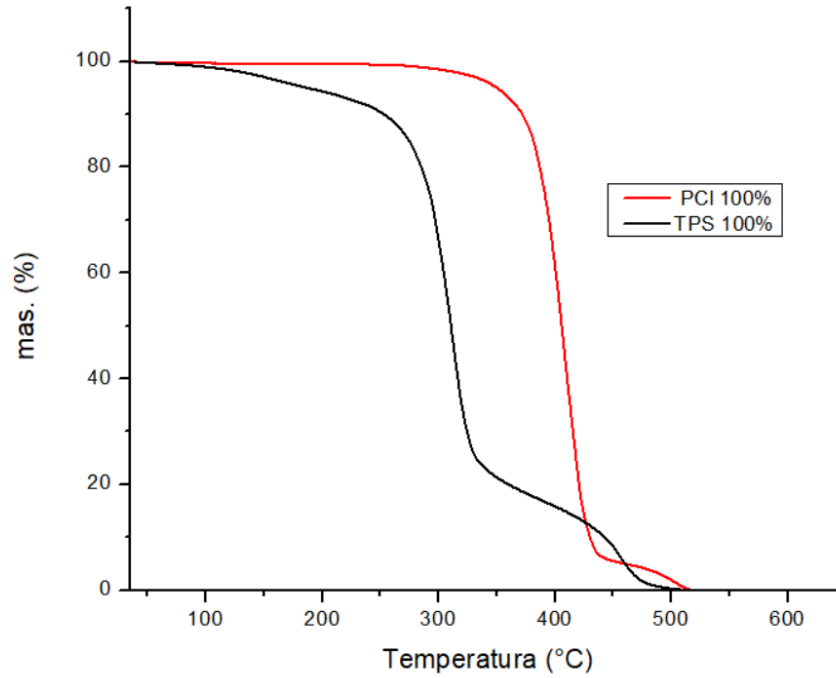
Slika 4.9. DTG krivulje PCI-a iz granula i PCI-a obrađenog u Brabenderu

Iz TG krivulja vidljivo je da $T_{5\%}$ (temperatura početka razgradnje) dosta razlikuje, odnosno PCI obrađen u Brabenderu ima $T_{5\%}$ višu za čak 29 °C. Iz DTG krivulja vidljivo je da se raspad odvija u dva stupnja u oba uzorka. Također, iz DTG krivulja vidi se da kod PCI-a obrađenog u Brabenderu do maksimalnih raspada dolazi pri višim temperaturama. Detaljni podatci očitani sa slika 4.8. i 4.9. dani su u tablici 11.

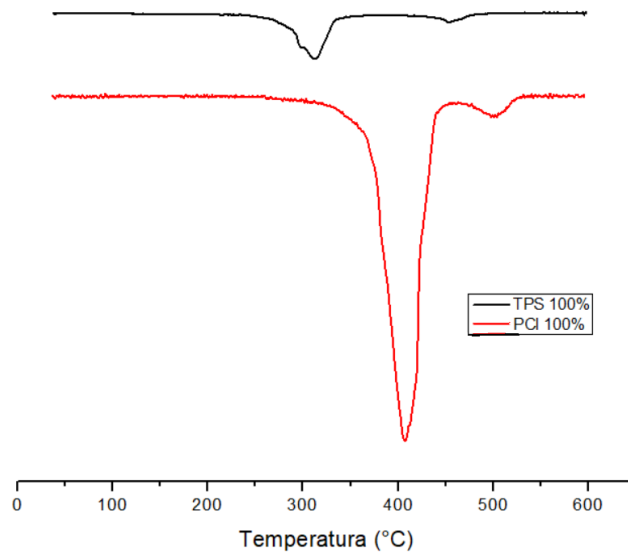
Tablica 11. Usporedba TGA PCI-a obrađenog u brabenderu i PCI-a prešanog izravno iz granula

uzorak	$T_{5\%} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}1} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}2} / ^\circ\text{C}$	$m_f / \%$	$\Delta m_1 / \%$	$\Delta m_2 / \%$
PCI(granule)	321,71	398,75	478,66	0	90,61	9,39
PCI(Brabender)	350,17	406,73	503,18	0	94,31	5,69

TGA analizom uspoređen je PCI obrađen u Brabenderu i homopolimer TPS. Grafički rezultati su dani slikama 4.10. i 4.11.



Slika 4.10. TG krivulje 100%-tnog PCI-a i 100%-tnog TPS-a



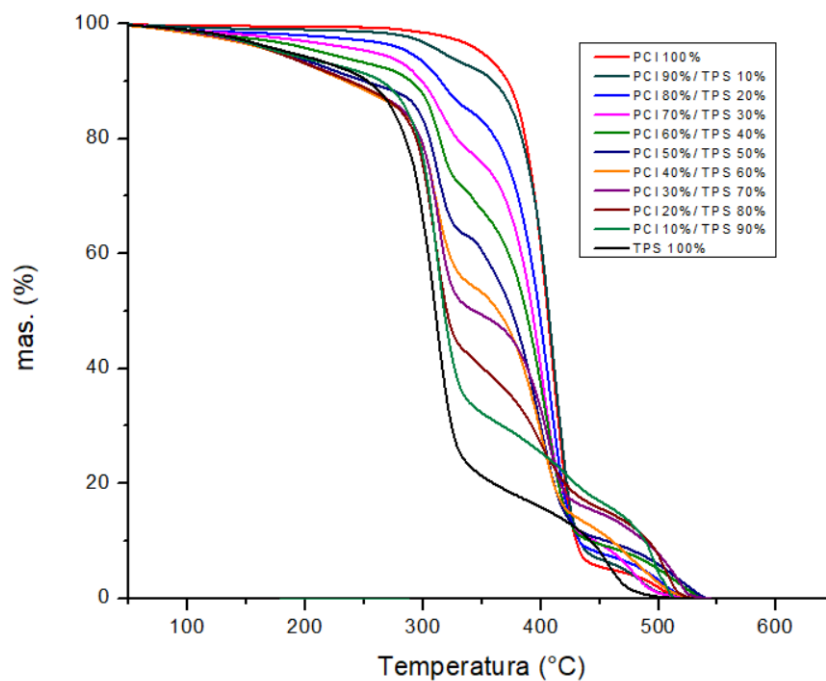
Slika 4.11. DTG krivulje 100%-tnog PCI-a i 100%-tnog TPS-a

Kod PCI-a $T_{5\%}$ je čak za 164 °C veća u usporedbi sa TPS-om. Raspad se odvija u dva stupnja u oba uzorka. Do maksimalnog raspada TPS-a dolazi pri nižim temperaturama i to za čak 94,63 °C u prvom maksimalnom stupnju, te za 50,04 °C u drugom stupnju. Podatci očitani iz grafova dani su tablicom 12.

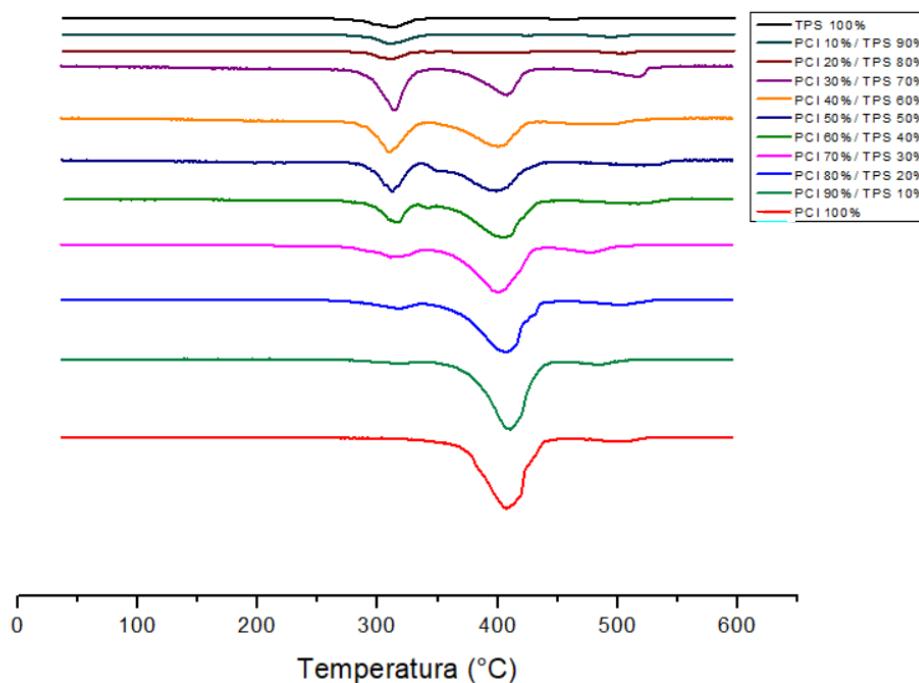
Tablica 12. Usporedba 100%-tnog PCI-a i 100%-tnog TPS-a TGA analizom

uzorak	$T_{5\%} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max1}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max2}} / ^\circ\text{C}$	$m_f / \%$	$\Delta m_1 / \%$	$\Delta m_2 / \%$
PCI 100%	350,17	406,73	503,18	0	94,31	5,69
TPS 100%	186,24	312,26	453,13	0	83,37	16,63

Uzorci PCI/TPS mješavina, u omjerima od 0-100 mas. %, podvrgnuti su TGA analizi, a dobiveni termogrami prikazani su na slikama 4.12. i 4.13.



Slika 4.12. TG krivulje mješavina PCI/TPS u omjerima od 0- 100 mas. %



Slika 4.13. DTG krivulje mješavina PCI/TPS u omjerima od 0- 100 mas. %

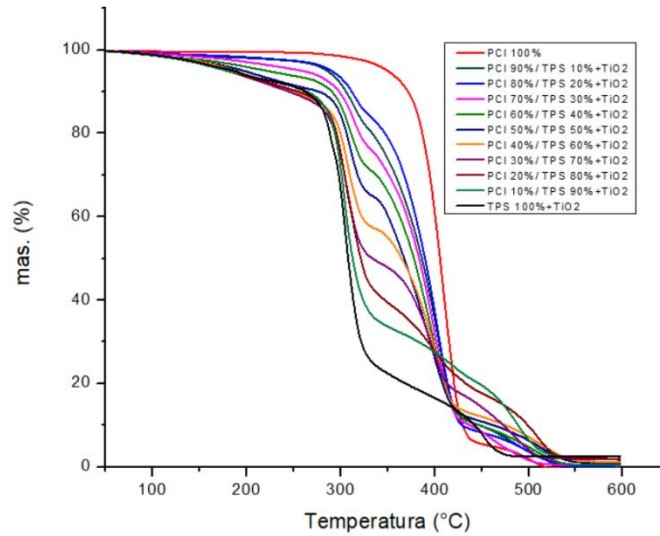
Ostatna masa (m_f) nije prisutna ni kod jedne mješavine, što je bilo za očekivati s obzirom da se radi o biorazgradivim polimerima. Iz TG krivulja jasno je vidljivo da kod velike većine mješavina PCI/TPS imamo raspad u 3 stupnja. Jedini izuzetak kod mješavina je omjer PCI/TPS 90/10 koji se raspada u 2 stupnja. $T_{5\%}$ se proporcionalno smanjuje dodavanjem veće količine TPS-a. Izuzetak je omjer 10/90 PCI/TPS i čisti TPS kod kojih dolazi do blagog porasta $T_{5\%}$. T_{max} -ovi se smanjuju prema nižim temperaturama dodavanjem veće količine TPS-a. Detaljni podatci analize ovih grafova dani su tablicom 13.

Tablica 13. TGA analiza mješavina PCI/TPS u omjerima od 0- 100 mas. %

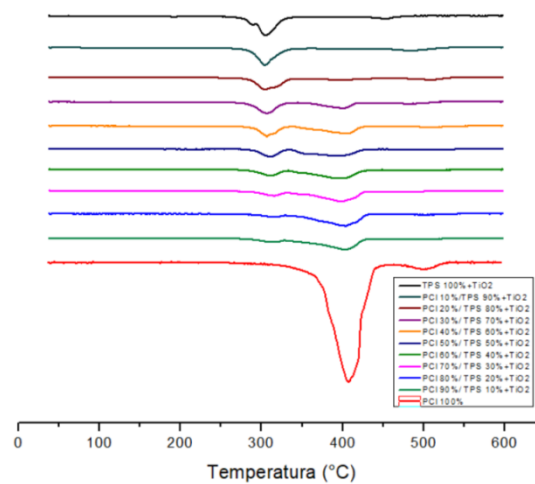
uzorak	$T_{5\%} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max1}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max2}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max3}} / ^\circ\text{C}$	$m_f / \%$	$\Delta m_1 / \%$	$\Delta m_2 / \%$	$\Delta m_3 / \%$
PCI 100%	350,17	406,73	503,18	-	0	94,31	5,69	-
PCI 90%/ TPS 10%	316,51	410,59	483,43	-	0	92,64	7,36	-
PCI 80%/ TPS 20%	288,36	317,27	407,40	502,39	0	14,11	77,01	8,88
PCL 70%/ TPS 30%	258,55	310,56	399,83	476,99	0	20,16	68,2	11,64
PCI 60%/ TPS 40%	215,55	315,87	404,70	517,00	0	26,87	62,4	10,37
PCI 50%/ TPS 50%	182,17	312,48	398,56	521,72	0	35,76	51,77	12,47
PCI 40%/ TPS 60%	175,99	309,21	400,21	483,24	0	43,01	41,58	15,41
PCI 30%/TPS 70%	176,61	314,59	407,85	517,40	0	47,07	35,99	16,94
PCI 20%/ TPS 80%	175,51	311,67	399,76	501,42	0	55,51	27,51	16,98
PCI 10%/ TPS 90%	180,28	310,01	422,79	491,66	0	65,46	22,33	12,21
TPS 100%	186,24	312,26	453,13	-	0	83,37	16,63	-

4.3.2. Kompoziti PCI/TPS

Kompoziti PCI/TPS s TiO_2 analizirani su pomoću TGA analize, a rezultati analize dani su na slikama 4.14. i 4.15.



Slika 4.14. TG krivulje kompozita PCI/TPS s TiO_2 u omjerima od 0- 100 mas. %



Slika 4.15. DTG krivulje kompozita PCI/TPS s TiO_2 u omjerima od 0- 100 mas. %

Za razliku od polimernih mješavina PCI/TPS kod kompozita s TiO₂ postoji ostatna masa (m_f), što je i očekivano s obzirom da se TiO₂ raspada pri temperaturi od 1800°C. Svi kompoziti sastava od 10-80 % TPS-a pokazuju raspad u 3 stupnja, dok kompozit PCI/TPS 10/90 i homopolimeri PCI i TPS s TiO₂ imaju raspad u 2 stupnja. Vrijednost $T_{5\%}$ smanjuje se proporcionalno od čistog PCI-a prema TPS-u do njegovog udjela od 80 mas. %. U kompozitu PCI/TPS 10/90 zamijećeno je odstupanje tako da je $T_{5\%}$ manja je od čistog TPS-a s TiO₂ za 8.34 °C. Podatci očitani sa slika 4.14. i 4.15. dani su tablicom 14.

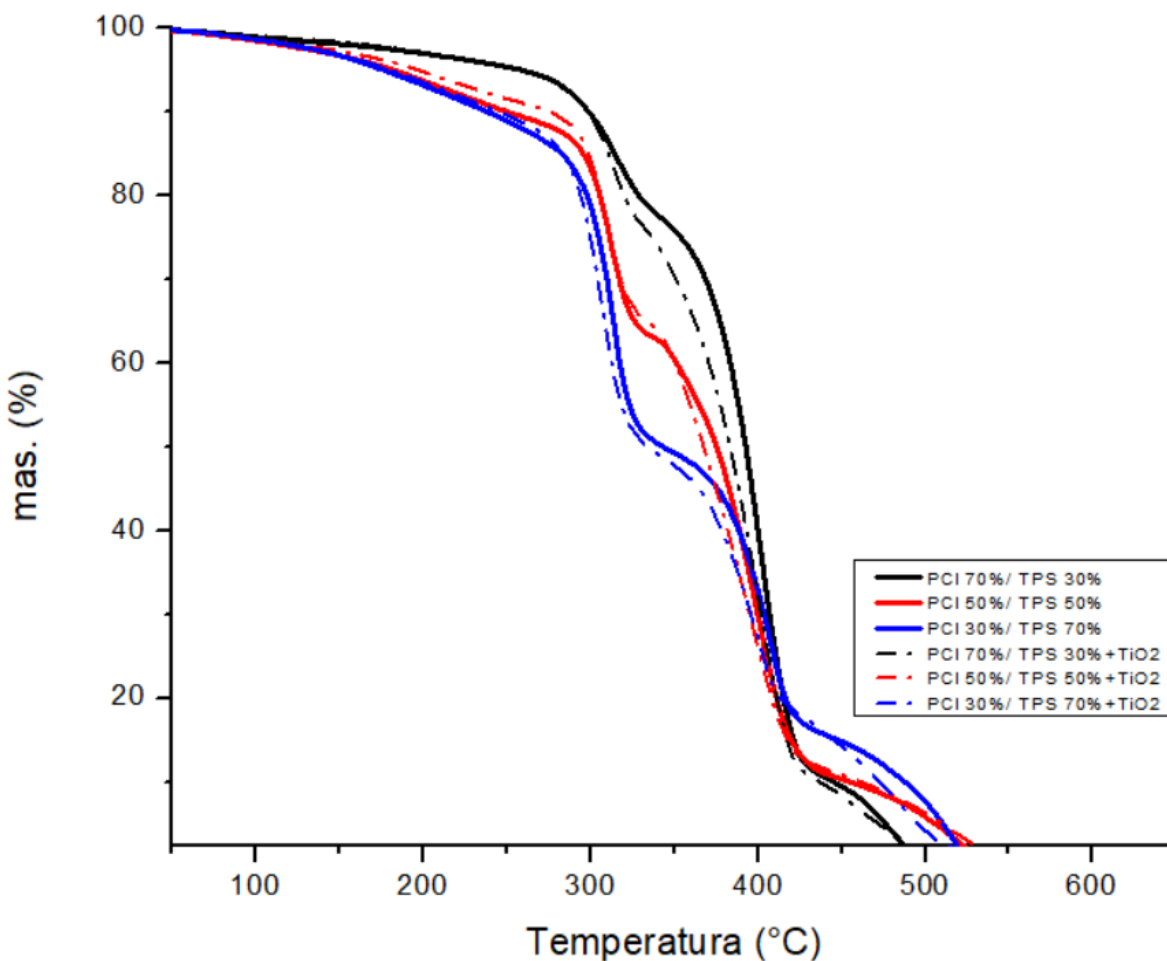
Tablica 14. TGA analiza kompozita PCI/TPS s TiO₂ u omjerima od 0- 100 mas. %

uzorak	$T_{5\%} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max1}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max2}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max3}} / ^\circ\text{C}$	$m_f / \%$	$\Delta m_1 / \%$	$\Delta m_2 / \%$	$\Delta m_3 / \%$
PCI 100%	321,71	398,75	478,66	-	0	90,61	9,39	-
PCI 90%/ TPS 10%+TiO₂	286,27	315,87	402,52	489,55	0,16	17,41	70,06	12,37
PCI 80%/ TPS 20%+TiO₂	289,95	314,74	403,59	497,55	0	13,67	76,09	10,24
PCL 70%/ TPS 30%+TiO₂	258,86	315,99	397,37	458,26	0,29	22,14	65,65	11,92
PCI 60%/ TPS 40%+TiO₂	221,14	307,75	396,03	504,25	0,35	27,5	60,34	11,81
PCI 50%/ TPS 50%+TiO₂	195,93	311,06	396,85	514,65	0,88	33,72	53,09	12,31
PCI 40%/ TPS 60%+TiO₂	187,63	306,42	405,15	510,35	1,19	41,82	43,24	13,75
PCI 30%/TPS 70%+TiO₂	180,33	306,42	399,91	484,34	1,7	48,21	31,81	18,28
PCI 20%/ TPS 80%+TiO₂	179,20	305,11	398,56	510,00	1,79	57,11	23,15	17,95
PCI 10%/ TPS 90%+TiO₂	179,80	303,34	486,01	-	2,5	62,91	27,59	-
TPS 100%+TiO₂	188,14	304,42	453,04	-	2,44	74,66	22,9	-

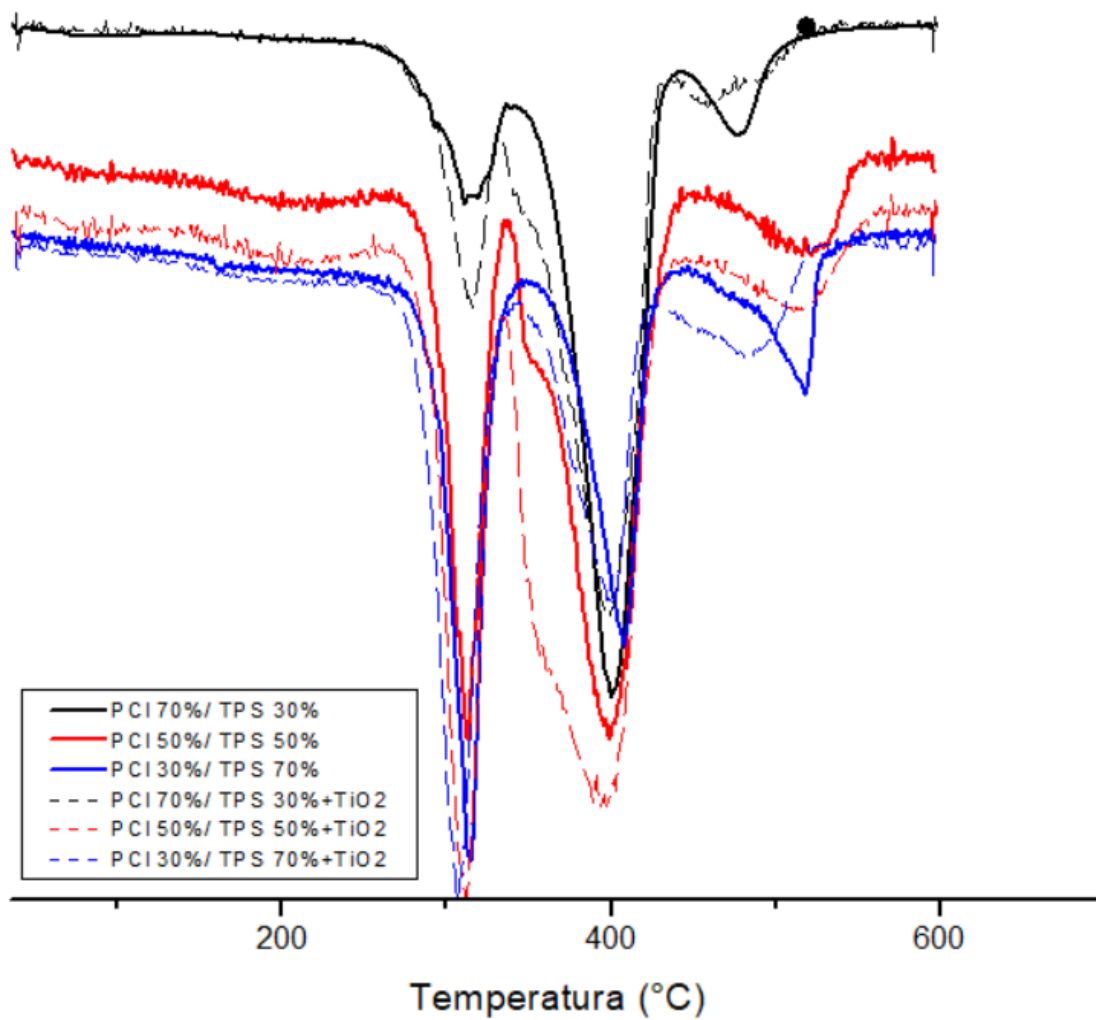
Iz tablice 14. vidljivo je da neki kompoziti nemaju ostatnu masu. To se može pripisati nehomogenoj raspodjeli čestica TiO₂, odnosno za TGA su u tim slučajevima uzeti uzorci u kojima nema TiO₂. T_{max} -ovi se smanjuju prema nižim temperaturama dodavanjem veće količine TPS-a.

4.3.3. Usporedba mješavina i kompozita PCI/TPS pomoću TGA

Za usporedbu kompozita s TiO_2 i polimerne mješavine PCI/TPS uzeti su: PCI/TPS 70/30, 50/50, 30/70 mas. % te PCI/TPS+ TiO_2 70/30, 50/50, 30/70 mas. %. Njihove TG i DTG krivulje prikazane su na slikama 4.16. i 4.17., a analiza krivulja dana je tablicom 15.



Slika 4.16. TG krivulje polimernih mješavina i kompozita PCI/TPS u omjerima od 70/30, 50/50 i 30/70



Slika 4.17. DTG krivulje polimernih mješavina i kompozita PCI/TPS u omjerima od 70/30, 50/50 i 30/70

Tablica 15. TGA usporedba kompozita s TiO_2 i mješavina PCI/TPS u omjerima 70/30, 50/50 i 30/70

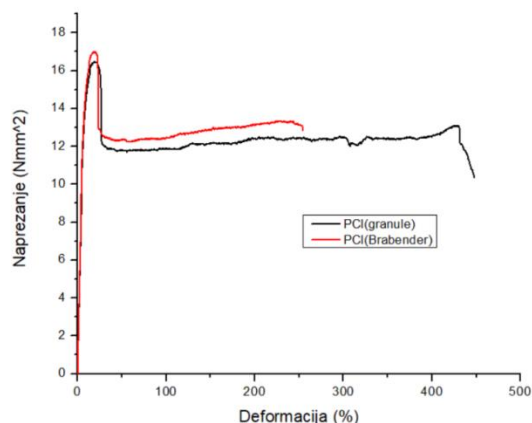
uzorak	$T_{5\%} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max1}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max2}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max3}} / ^\circ\text{C}$	$m_f / \%$	$\Delta m_1 / \%$	$\Delta m_2 / \%$	$\Delta m_3 / \%$
PCL 70%/ TPS 30%	258,55	310,56	399,83	476,99	0,00	20,16	68,20	11,64
PCL 70%/ TPS 30%+TiO₂	258,86	315,99	397,37	458,26	0,29	22,14	65,65	11,92
PCI 50%/ TPS 50%	182,17	312,48	398,56	521,72	0,00	35,76	51,77	12,47
PCI 50%/ TPS 50%+TiO₂	195,93	311,06	396,85	514,65	0,88	33,72	53,09	12,31
PCI 30%/TPS 70%	176,61	314,60	407,85	517,40	0,00	47,07	35,99	16,94
PCI 30%/TPS 70%+TiO₂	180,33	306,41	399,91	484,34	1,70	48,21	31,81	18,28

Kompoziti pokazuju nešto više $T_{5\%}$ temperature. Dodavanjem veće količine TPS-a povećava se raspad u prvom stupnju, a smanjuje u druga dva. Zapravo se može reći da dolazi do izjednačavanja raspada u prvom i drugom stupnju dodavanjem TPS-a. Najizraženiji gubitak mase je u drugom stupnju kod mješavine PCI/TPS 70/30 mas. %, a iznosi čak 68,20 %.

4.4. Mehanička analiza

4.4.1. Polimerne mješavine PCL/TPS

Na mehaničkoj kidalici uspoređivani su uzorci PCl prešanog iz granula i PCl prethodno obrađenog u Brabenderu. Rezultati mehančkih testova, zavisnosti deformacije o napreznju, dani su na slici 4.18.



Slika 4.18. Mehanička analiza PCl-a obrađenog u Brabenderu i PCl-a prešanog iz granula

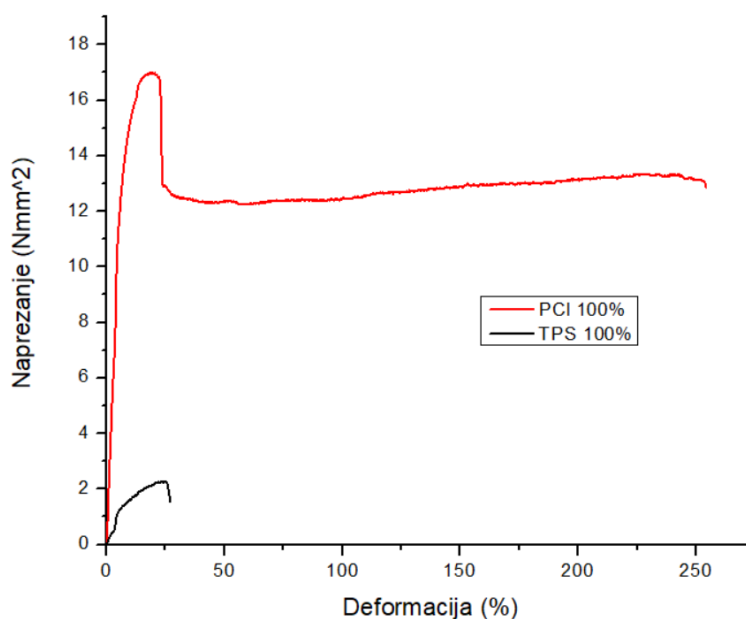
PCl obrađen u Brabenderu ima neznatno veće maksimalno napreznje, ali uzorak priređen prešnjem granula pokazuje gotovo dvostruko veću deformaciju. S obzirom da oba uzorka pokazuju deformaciju iznad 100 %, radi se o čvrstim i elastičnim materijalima.

U tablici 16 dani su najvažniji podaci o mehaničkim svojstvima: S_0 (površina ispitivanih epruveta), σ_B (maksimalno napreznje), ε_B (deformacija pri maksimalnom napreznju), σ_R (napreznje u trenutku kidanja), ε_R (deformacije u trenutku kidanja) i E -modul (modul elastičnosti).

Tablica 16. Mehanička analiza PCI-a obrađenog u Brabenderu i PCI-a prešanog iz granula

uzorak	S_0 mm ²	σ_B Nmm ⁻²	ϵ_B %	σ_R Nmm ⁻²	ϵ_R %	E-Modul Nmm ⁻²
PCI(granule)	10,12	16,45	20,83	10,36	447,73	201,50
PCI(Brabender)	9,99	16,99	20,31	12,86	254,21	210,50

Kad se usporede čisti PCI i TPS (obrađeni u Brabenderu) vidljive su velike razlike između njih. Rezultati tih mehančkih ispitivanja dani su slikom 4.19.



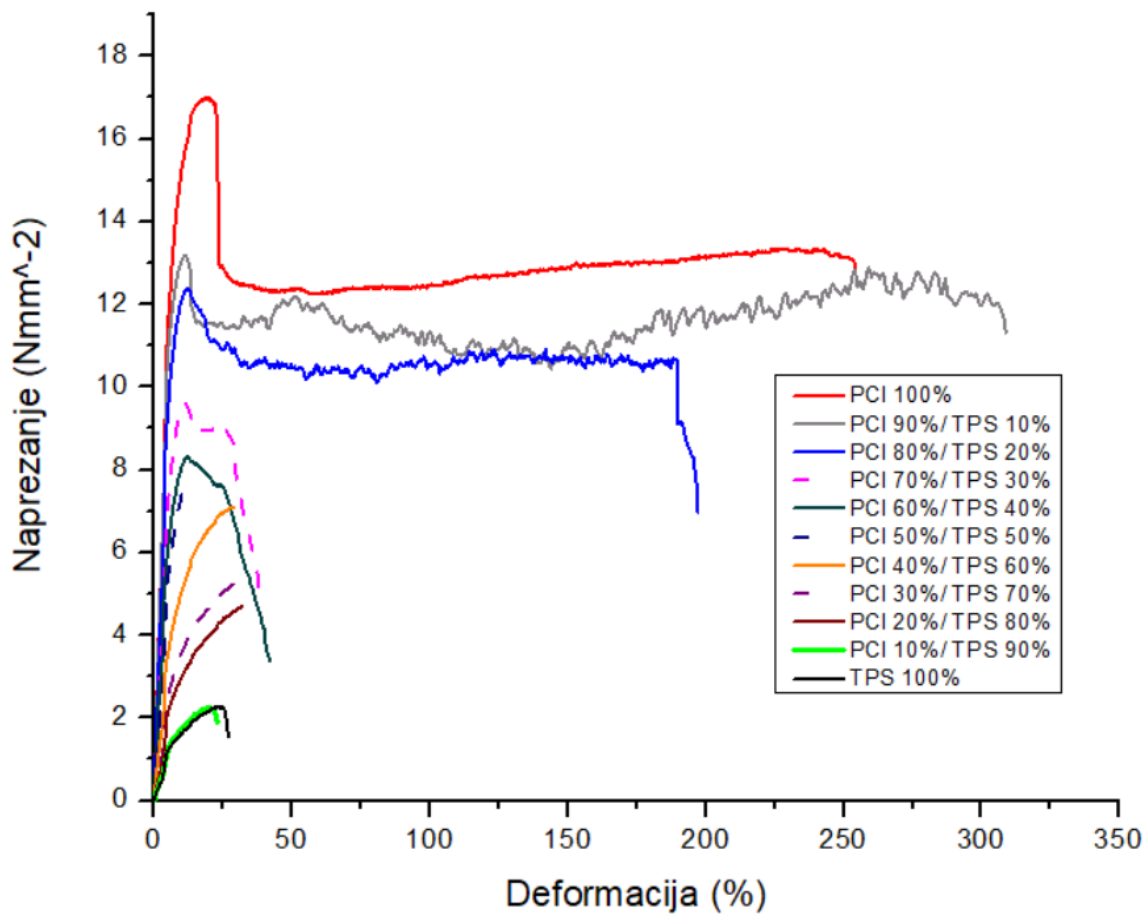
Slika 4.19. Mehanička analiza čistog PCI-a i čistog TPS-a

Iz grafa je vidljivo da čisti TPS ako ga uspoređujemo s PCI-om možemo opisati kao slabiji i krći materijal što ga čini manje primjenjivim nego PCI. PCI sa druge strane je elastičan, čvrst i žilav materijal te ga se zbog toga često i koristi u raznim primjenama. Očitani podatci sa slike 4.19. dani su tablicom 17.

Tablica 17. Mehanička analiza čistog PCI-a i čistog TPS-a

uzorak	S_0 mm ²	σ_B Nmm ⁻²	ϵ_B %	σ_R Nmm ⁻²	ϵ_R %	E-Modul Nmm ⁻²
PCI 100%	9,99	16,99	20,31	12,86	254,21	210,50
TPS 100%	12,36	2,27	24,89	1,54	26,89	15,40

Uspoređeni su i svi omjeri polimernih mješavina PCI/TPS od 0-100 mas. %. Rezultati su dani slikom 4.20.



Slika 4.20. Mehanička analiza polimernih mješavina PCI/TPS u omjerima od 0-100 mas. %

Čisti PCI ima najveću čvrstoću što je i očekivano. PCI/TPS 90/10 ima veću elastičnost od čistog PCI-a, ali s obzirom da se u oba slučaja radi o deformacijama koje su puno veće od 100% može se reći da su oba izuzetno elastična. S porastom udjela TPS-a iznad 30% naglo se

smanjuju čvrstoća i elastičnost. Dakle materijali postaju krtiji i slabiji dodavanjem veće količine TPS-a. Prema ovom grafičkom prikazu najlošija mehanička svojstva ima PCI/TPS 10/90 čak i gora od čistog TPS-a. Isčitani podaci sa slike 4.20. dani su tablicom 18.

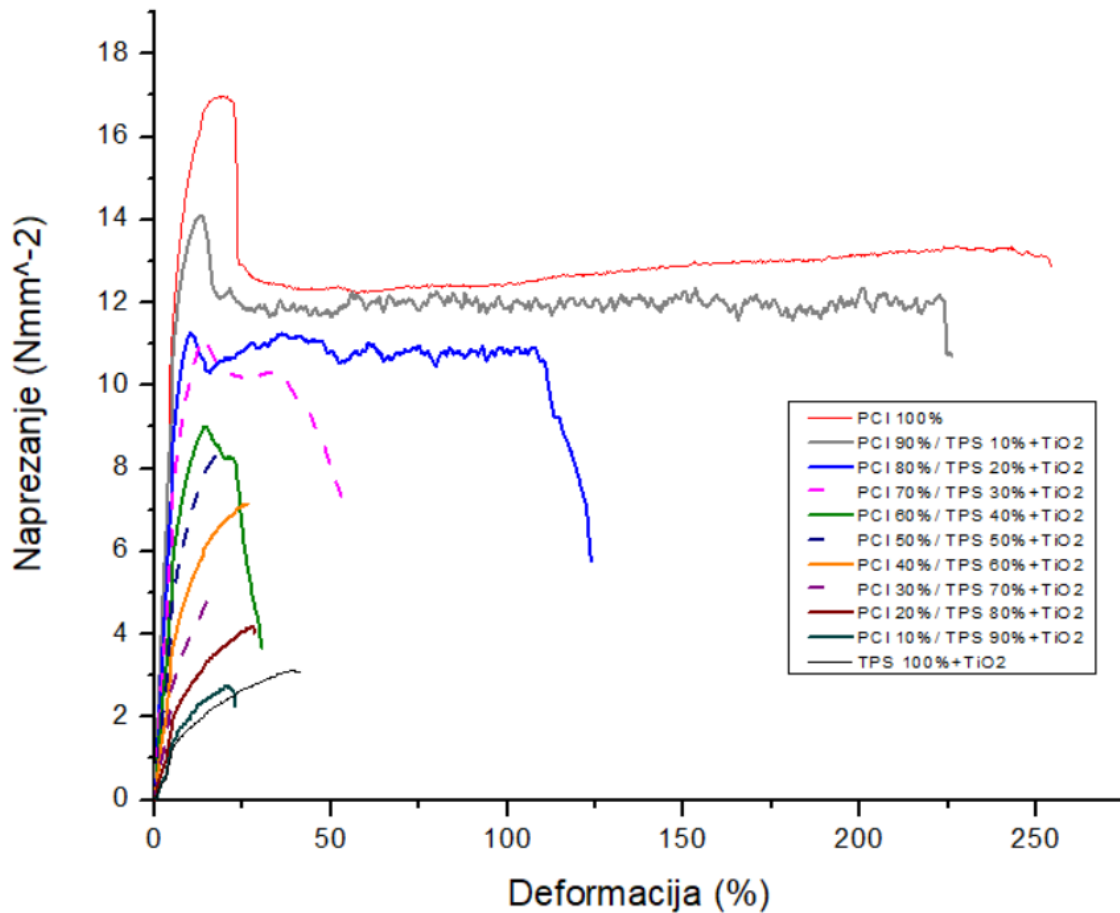
Tablica 18. Mehanička analiza polimernih mješavina PCI/TPS u omjerima od 0-100 mas. %

uzorak	S_o Nmm ²	σ_B Nmm ⁻²	ϵ_B %	σ_R Nmm ⁻²	ϵ_R %	E - Modul Nmm ⁻²
PCI(100%)	9,99	16,99	20,31	12,86	254,21	210,50
PCI 90%/ TPS 10%	10,65	12,89	259,14	11,33	308,80	209,60
PCI 80%/ TPS 20%	10,06	12,15	13,97	6,98	197,27	171,20
PCL 70%/ TPS 30%	9,99	9,51	12,45	4,30	38,17	126,80
PCI 60%/ TPS 40%	9,51	8,21	14,25	3,38	42,01	110,90
PCI 50%/ TPS 50%	9,92	8,21	14,57	8,20	14,93	86,20
PCI 40%/ TPS 60%	10,58	7,09	28,51	7,08	29,07	56,90
PCI 30%/TPS 70%	11,23	5,38	36,71	5,31	37,21	35,70
PCI 20%/ TPS 80%	10,91	4,71	31,76	4,69	31,80	29,00
PCI 10%/ TPS 90%	11,35	1,23	20,47	1,91	22,91	18,00
TPS 100%	12,36	2,27	24,89	1,54	26,89	15,40

Iz tablice je vidljivo da dodavanje veće količine TPS-a utječe na smanjenje vrijednosti modula elastičnosti. Od materijala koji su široko upotrebljivi izdvajaju se polimerne mješavine PCI/TPS od 90/10 i 80/20. Svi ostali imaju lošija mehanička svojstva. Polimernim mješavinama PCI/TPS od 50/50, 40/60 i 20/80 maksimalno naprezanje i deformacija iznosi 0 te su zbog toga su najkrtiji materijali od svih polimernih mješavina PCI/TPS.

4.4.2. Kompoziti PCI/TPS

Također su mehaničkom analizom analizirani kompoziti PCI/TPS s TiO_2 od 0-100 mas. %. Slikom 4.21. prikazana je mehanička analiza polimernih kompozita PCI/TPS s TiO_2 u omjerima od 0-100 mas. %



Slika 4.21. Mehanička analiza polimernih kompozita PCI/TPS+TiO₂ u omjerima od 0-100 mas. %

Čisti PCI pokazuje najbolja svojstva čvrstoće i elastičnosti. Kompoziti PCI/TPS s TiO_2 90/10 i 80/20 pokazuju nešto lošija svojstva od PCI-a, ali ipak dovoljno dobra u odnosu na ostale kompozite PCI/TPS+TiO₂. Dodatkom veće količine TPS-a mehanička svojstva postaju sve lošija te kompoziti postaju slabiji.

U tablici 20. dani su podatci mehaničke analize kompozita PCI/TPS+TiO₂ od 0 do 100 mas. %.

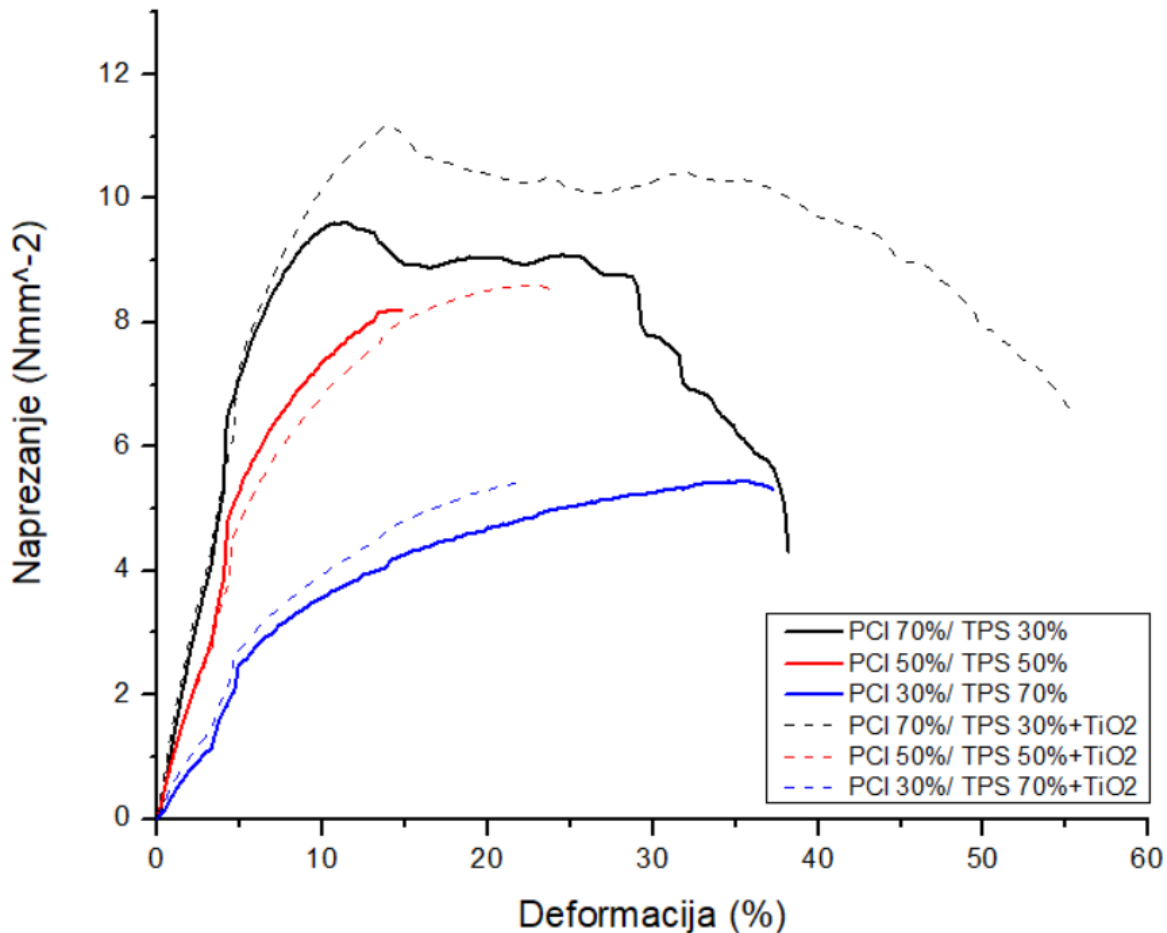
Tablica 20. Mehanička analiza kompozita PCI/TPS s TiO₂ u omjerima od 0-100 mas. %

uzorak	S ₀ mm ²	σ _B Nmm ⁻²	ε _B %	σ _R Nmm ⁻²	ε _R %	E- Modul Nmm ⁻²
PCI 100%	9,99	16,99	20,31	12,86	254,21	210,50
PCI 90%/ TPS 10%+TiO ₂	10,59	14,04	13,65	10,72	226,15	199,70
PCI 80%/ TPS 20%+TiO ₂	10,51	11,24	35,35	5,76	123,71	155,00
PCL 70%/ TPS 30%+TiO ₂	10,20	10,43	15,16	6,17	55,48	126,40
PCI 60%/ TPS 40%+TiO ₂	11,35	8,90	15,34	3,66	30,42	100,80
PCI 50%/ TPS 50%+TiO ₂	11,45	8,41	24,54	8,41	24,54	83,70
PCI 40%/ TPS 60%+TiO ₂	11,17	7,15	26,05	7,13	26,33	62,50
PCI 30%/TPS 70%+TiO ₂	11,49	5,42	21,92	5,41	22,00	43,30
PCI 20%/ TPS 80%+TiO ₂	11,92	4,19	27,48	4,04	28,22	29,60
PCI 10%/ TPS 90%+TiO ₂	12,26	2,71	21,32	2,26	22,70	19,50
TPS 100%+TiO ₂	10,72	3,11	41,10	3,10	41,42	16,30

Iz tablice 20. vidi se da se vrijednost modula elastičnosti proporcionalno smanjuje dodatkom TPS-a. Najveću deformaciju prilikom kidanja ima čisti PCI. Od kompozita je najbolji materijal PCI/TPS+TiO₂ 90/10 koji pokazuje veliku čvrstoću i elastičnost. Kao i kod polimernih mješavina dodavanjem više od 30% TPS-a naglo slabe mehanička svojstva materijala. Kompoziti PCI/TPS 40/60, 30/70, 20/80 nemaju maksimalnu deformaciju i naprezanje, što ih čini najkrtijim materijalima od svih kompozita PCI/TPS+TiO₂ koji su analizirani. Najlošija mehanička svojstva pokazuje materijal PCL/TPS 10/90 s TiO₂ koji ima nizak maksimum naprezanja i nisku vrijednost deformacije i naprezanja prilikom kidanja što ga čini slabim materijalom.

4.4.3. Mehanička usporedba mješavina i kompozita PCI/TPS

Kako bi se usporedila mehanička svojstva mješavina i kompozita, napravljena je usporedba PCI/TPS i PCI/TPS+TiO₂ 30/70, 50/50 i 70/30. Mehanička analiza dana je slikom 4.22.



Slika 4.22. Mehanička analiza polimernih mješavina PCI/TPS i kompozita PCI/TPS+TiO₂ u omjerima 30/70, 50/50 i 70/30

Iz grafičkog prikaza da se zaključiti da dodatak TiO₂ povećava maksimum naprezanja. Odnosno kompoziti su čvršći i žilaviji od polimernih mješavina. Omjeri 70/30 i 50/50 kod kompozita također imaju puno veću maksimalnu deformaciju. U tablici 21. dana je usporedba

vrijednosti deformacija, naprezanja te modula elastičnosti (E).

Tablica 21. Mehanička usporedba kompozita s TiO_2 i mješavina PCI/TPS u omjerima 70/30, 50/50 i 30/70

uzorak	S_o mm^2	σ_s Nmm^{-2}	ε_s %	σ_B Nmm^{-2}	ε_B %	σ_R Nmm^{-2}	ε_R %	E - Modul Nmm^{-2}
PCL 70%/ TPS 30%	9,99	9,63	11,25	9,51	12,45	4,30	38,17	126,80
PCL 70%/ TPS 30%+TiO ₂	10,20	10,68	13,94	10,43	15,16	6,17	55,48	126,40
PCI 50%/ TPS 50%	9,92	0,00	0,00	8,21	14,57	8,20	14,93	86,20
PCI 50%/ TPS 50%+TiO ₂	11,45	8,62	22,84	8,41	24,54	8,41	24,54	83,70
PCI 30%/TPS 70%	11,23	5,46	35,13	5,38	36,71	5,31	37,21	35,70
PCI 30%/TPS 70%+TiO ₂	11,49	0,00	0,00	5,42	21,92	5,41	22,00	43,30

Moduli elastičnosti su približno isti kod kompozita i mješavina. Kod materijala PCI/TPS 30/70 i PCI/TPS+TiO₂ 30/70 modul elastičnosti je približno isti. Također isto vrijedi i kod materijala PCI/TPS 50/50 i PCI/TPS+TiO₂ 50/50. Razlika se pojavljuje kod materijala PCI/TPS 30/70 i PCI/TPS + TiO₂ 30/70 gdje kompozit ima malo viši modul elastičnosti.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih toplinskih analiza (DSC i TGA) te mehaničke analize PCI/TPS mješavina i PCI/TPS s TiO₂ kompozita moguće je izvesti sljedeće zaključke:

- ❖ Na temelju provedene DSC analize utvrđeno je da čisti PCI i TPS imaju vrlo bliske temperature staklišta (T_g), tako da i njihove mješavine pokazuju slične T_g vrijednosti (u rasponu -73,2 do -75,6 °C).

U uzorku PCI-a prisutna je kristalna faza, 36,3 %, za razliku od TPS-a u kojemu nisu zabilježeni procesi taljenja ili kristalizacije. U polimernim mješavinama kod dodatka TPS-a do 50 mas. % sadržaj kristalne faze bez pravilnosti, odstupa u pozitivnom i negativno smjeru u odnosu na čisti PCI. S većim dodatkom TPS-a značajnije se smanjuje sadržaj kristalne faze tako da u uzorku PCI 10/90 iznosi 17 %.

Rezultati DSC analize PCI/TPS s TiO₂ kompozita pokazuju da dodano TiO₂ punilo nema značajniji utjecaj na staklišta niti kod TPS-a niti u slučaju PCI/TPS tako da su i ovdje vrijednosti T_g u rasponu -73,2 do -75,3 °C. Dodatak TiO₂ punila ne dovodi do pojave kristalizacije TPS-a, a u slučaju PCI/TPS matrice punilo ne uzrokuje izraženiju ili jednoznačnu promjenu. Sadržaj kristalne faze je u rasponu 32,5 do 46,3 % ali bez jasno izražene korelacije sa sastavom kompozita. Može se pretpostaviti da se kombiniraju utjecaj povećanog sadržaja potpuno amorfno TPS-a i utjecaj kvalitete raspodjele punila u matrici.

- ❖ Provedena TGA analiza uzoraka PCI-a iz granula i prerađenog u Brabenderu pokazala je veću stabilnost ovog drugog s obzirom na početak toplinske degradacije ($T_{5\%}$). Kad se usporede vrijednosti za čisti PCI i TPS vidi se velika razlika jer se $T_{5\%}$ kod PCI-a događa kod 350 °C, a kod TPS-a kod 186 °C. Kinetika raspada kod čistog PCI-a i čistog TPS-a ide u 2 stupnja, dok kod većine polimernih mješavina ide u 3 stupnja, uz iznimku mješavine 90/10. Temperature početka raspada smanjuju se s povećanjem sadržaja TPS-a, osim kod mješavine PCI/TPS 10/90 koja ima najnižu temperaturu početka raspada.

Kod PCI/TPS s TiO₂ kompozita kinetika raspada ide u tri stupnja pri čemu je njihov intenzitet povezan sa sastavom polimerne matrice. Dodatkom TiO₂ punila u

kompozitima povisuje se temperatura početka razgradnje, dok se temperature najveće brzine razgradnje pomiču prema nižim temperaturama. Prema očekivanju u kompozitima su zabilježene ostatne mase.

- ❖ Ispitivanja na mehaničkoj kidalici pokazala su da prerada u Brabenderu ne mijenja čvrstoću PCI-a, ali značajno povećava njegovu elastičnost koja se povećava sa 250 % na preko 400 %. Usporedbom čistih uzoraka PCI-a i TPS-a uočava se da PCI ima gotovo sedam puta veću čvrstoću. Uzorci pokazuju manje razlike u vrijednostima maksimalnih deformacija (ϵ_B), dok se njihove deformacije u točki pucanja (ϵ_R) razlikuju gotovo deset puta. U priređenim smjestama s porastom udjela TPS-a gotovo se pravilno smanjuju vrijednosti maksimalnog naprezanja. Istovremeno, uzorci s najmanjim udjelima TPS-a (10 i 20 mas. %) pokazuju veliku sposobnost deformacije (približno 300 %, odnosno 200 %) dok se u ostalim uzorcima, s daljnjim povećanjem vrijednosti deformacije nalaze u rasponu od 15 % do 37 %.

Usporede li se mješavine i kompoziti međusobno uočava se smanjenje modula elastičnosti (E) dodatkom TPS-a i kod mješavina i kod kompozita. Međutim, jedino u slučaju kompozita PCI/TPS 30/70+TiO₂ dodatak punila povećava E -modul u usporedbi s odgovarajućom mješavinom, za razliku od ostalih uzoraka. Usporedbom ϵ_B i ϵ_R vrijednosti uočava se da dodatak punila povećava deformacije u uzorcima s manjim udjelima TPS-a dok je doprinos suprotan u uzorcima sa 70 mas. % TPS-a.

Ovdje priređeni uzorci, mješavine i kompoziti, pokazuju slabu čvrstoću, a njihova sposobnost deformacije uvelike ovisi o udjelu TPS-a u polimernoj matrici. Zbog toga ovi materijali nisu prikladni za standardne primjene kao plastični materijali. Njihova primjena primjerenija je za specifične namjene u farmaciji i medicini za izradu primjerice bioovojnica, sustava za dostavu lijekova ili skela za kratkotrajne fiksacije prilikom medicinskih zahvata.

- ❖ TPS u manjim količinama pogodno je mješati sa PCl-om zbog cijene koja je puno niža od cijene PCl-a. No dodatak prevelike količine TPS-a i u slučaju kompozita i u slučaju polimernih mješavina nije dovoljno dobar za zamjenu PCl-a za industrijsku uporabu. Međutim možda postoji način uporabe bobovog TPS-a u zamjeni za neke polimerne folije zbog prozirnosti i biorazgradivosti.

6. LITERATURA

- [1] Janović Z., Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997.
- [2] Biodegradable polymers N. Karak, in Vegetable Oil-Based Polymers, 2012.
- [3] <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/materials/> (pristupio 25.10.2023.)
- [4] Mohammadi Nafchi, A.; Moradpour, M.; Saeidi, M.; Alias, A.K. Thermoplastic Starches: Properties, Challenges, and Prospects, 2013., 65, 61–72.
- [5] Medically reviewed by Adrienne Seitz, MS, RD, LDN, Nutrition — By Zia Sherrell, MPH on January 19, 2022
- [6] <https://www.aminola.com/en/products/faba-bean-starch/> (pristupio 3.9.2023.)
- [7] Huneault, M.A.; Li, H. Preparation and Properties of Extruded Thermoplastic Starch/Polymer Blends. J. Appl. Polym. Sci. 2012., 126, 96–108.
- [8] Shanks R, Kong I. Thermoplastic starch. In: El-Sonbati A, editor. Thermoplastic Elastomers. InTechOpen; 2012., 95-116.
- [9] Méndez-Hernández ML. Doctorate Thesis “Accelerated Aging Study of HDPE-Thermoplastic Starch Blends”, Degree in Polymer Technology, Research Center in Applied Chemistry. Saltillo, Coahuila Mexico: CIQA; 2020.
- [10] Rahul Shukla, Prashant Kesharwani, in Polymeric Nanoparticles as a Promising Tool for Anti-cancer Therapeutics, 2019., 83-84.
- [11] https://www.jusingcn.com/pclproduct/?gclid=Cj0KCQjwmvSoBhDOARIsAK6aV7h6T_vJktMRvt1POy7R4vx0LAqvELVDM1Tr73U8vj8XKa1EvNWx23oaAgtZEALw_wcB (pristupio 5.9.2023.)
- [12] Geetha Manivasagam, Asokami Rajamanikam, in Encyclopedia of Biomedical Engineering, 2019., 332-347.
- [13] Christopher K. Arakawa, Cole A. DeForest, in Biology and Engineering of Stem Cell Niches, 2017., 19, 296-313.

- [14] <https://europas.com.vn/en-US/bolg-1/what-is-polycaprolactone-structure-density-and-applications> (pristupio 8.9.2023.)
- [15] <https://polyexcel.com.br/en/product-news/understand-what-are-polymer-composites/>(pristup 6.9.2023.)
- [16] Leskovic M., Dodatci za polimerne materijale i proizvode- predavanja iz kolegija Dodatci za polimerne materijale i proizvode, FKIT ,Zagreb, 2021.
- [17] Lončarić Božić A., Svojstva pigmenata-predavanja iz kolegija Tehnologije bojila i premaza, FKIT, Zagreb, 2023.
- [18] Kovačić T., Struktura i svojstva polimera, Udžbenici Sveučilišta u Splitu, Split, 2010.
- [19] Govorčin Bajsić E., DSC analiza – predavanja iz kolegija Karakterizacija i identifikacija proizvoda, FKIT, Zagreb, 2022.
- [20] Govorčin Bajsić E., Termogravimetrijska analiza (TGA)- predavanja iz kolegija Karakterizacija i identifikacija proizvoda, FKIT, Zagreb, 2022.
- [21] Leskovic M., Mehanička svojstva polimera-predavanja iz kolegija Karakterizacija i identifikacija proizvoda, FKIT, 2022.
- [22] Govorčin Bajsić E., interna skripta iz kolegija Polimerne mješavine, FKIT, Zagreb, 2012.
- [24] 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), MacromolBiosci 2001., 1, 59-65
- [25] 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 1972., 8, 449-63

7. ŽIVOTOPIS

Tomislav Šalinović, [REDACTED] svoje obrazovanje započeo je u osnovnoj školi Velika Mlaka. Tamo mu se razvila strast prema prirodnim znanostima, a naročito prema fizici i kemiji. Srednjoškolsko obrazovanje završio je u 1. gimnaziji u Zagrebu gdje je slušao dodatna predavanja iz kemije i talijanskog jezika. Na državnoj maturi uspješno je položio A razinu na svim obveznim predmetima i izborne predmete biologiju i kemiju. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije upisuje 2018., smjer kemijsko inženjerstvo. Studensku praksu je radio u tvrtci DOKING Energo gdje je stekao puno znanja o načinu gradnje kemijskih postrojenja i proizvodnje sintetskog plina iz otpadnog materijala. Preddiplomski studij završava 2021. godine sa obranjenim završnim radom pod nazivom “Metoda najmanjih kvadrata”. Na diplomskom studiju posebno se počeo interesirati za područje naftnog i petrokemijskog inženjerstva. U sklopu kolegija Kemijsko inženjerske vježbe radio je na proizvodnji bioaditiva iz levulinske kiseline. 2022. sudjelovao je na susretu mladih kemijskih inženjera (SMLKI) sa postreskim priopćenjem na temu bioaditiva za goriva. 2022. sudjelovao je na Festivalu znanosti koji je održan u tehničkom muzeju. Kao glavni student za tehničku organizaciju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije uvelike doprinosi u održavanju fakulteta. 2023. prijavljuje se na još jedan susret mladih kemijskih inženjera sa posterskim priopćenjem na temu izrade polimernih mješavina PCI/TPS od različitih vrsta škroba i usporedbe njihovih toplinskih svojstava. Tečno govori engleski, a dobro se snalazi sa njemačkim te talijanskim jezikom.