

Utjecaj UV zračenja na LDPE/PCL mješavine

Santini, Paula

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:489610>

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 PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Paula Santini

**UTJECAJ UV ZRAČENJA NA LDPE/PCL
MJEŠAVINE**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: **prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT**

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić,FKIT

Izv.prof.dr.sc. Igor Sutlović,FKIT

Doc.dr.sc. Ljerka Kratofil Krehula,FKIT

Zagreb, rujan 2016.

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić na velikoj pomoći, savjetima, strpljenju i podršci prilikom izrade ovog završnog rada.

Zahvaljujem se i obitelji koja mi je omogućila studij na Fakultetu i pružila veliku podršku, te kolegama koji su bili uz mene tijekom cijelog studiranja.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	3
2.1. Polimerne mješavine	3
2.1.1. Dobivanje polimernih mješavina	4
2.2. Biorazgradnja plastike.....	4
2.2.1. Čimbenici koji utječu na biorazgradnju plastike	5
2.3. Polietilen, PE	6
2.3.1. Razgranati ili polietilen niske gustoće, LDPE.....	8
2.3.2. Primjena PE.....	9
2.3.3. Fizička svojstva PE	9
2.3.4. Kemijska svojstva PE.....	9
2.3.5. Biorazgradnja polietilena	9
2.4. Polikaprolakton, PCL	11
2.4.1. Primjena i svojstva	12
2.4.2. Biorazgradnja polikaprolaktona	12
2.5. UV zračenje.....	13
2.5.1. Utjecaj UV zračenja na polimere	13
2.5.1.1. Gubitak boje u obliku žućenja.....	14
2.5.1.2. Gubitak mehaničkih svojstava	14
2.6. Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC.....	15
2.6.1. Definicija i princip rada.....	15
2.6.2. Temperatura staklastog prijelaza, staklište, Tg	16
2.6.3. Temperatura taljenja, Tm	17
2.7. Dinamičko mehanička analiza, DMA	18

2.7.1. Definicija i princip rada.....	18
2.8. Miješanje polimera	19
2.8.1. Postupci miješanja.....	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	20
3.1. Materijali	20
3.2. Priprava uzoraka.....	20
3.3. Eksperimentalne tehnike koristene za katakterizaciju uzoraka	21
3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	21
3.3.2. Dinamičko mehanička analiza.....	22
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	23
4.1. Rezultati DSC analize.....	23
4.2. Rezultati DMA analize	31
5. ZAKLJUČCI.....	33
6. LITERATURA	34
7. ŽIVOTOPIS.....	36

SAŽETAK

Upotreba nerazgradivih polimera kao ambalažnog materijala ima loš utjecaj na okoliš. Štetno djeluju na biljni i životinjski svijet pa se uz kisele kiše, globalno zatopljenje, nestanak biljnih i životinjskih vrsta, plodnog tla i ozonskog omotača smatraju jednim od najvećih ekoloških problema današnjice. Folije polietilena niske gustoće (LDPE) primjenjuju se u pakiranju hrane zbog dobrih mehaničkih svojstava, dobre prerade te fleksibilnosti. Međutim nedostatak LDPE-a kao nerazgradivog ambalažnog materijala je veliki utjecaj na onečišćenje okoliša.

U ovom radu je istražen utjecaj UV zračenja na toplinska svojstva LDPE/PCL mješavina. Mješavine polietilena niske gustoće (LDPE) i poli (ϵ -kaprolaktona) (PCL), (LDPE/PCL mješavine), su pripravljene iz taljevine umješavanjem LDPE i PCL u različitim omjerima (90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 mas %) u Brabender gnjetilici. Uzorci čistih polimera i LDPE/PCL mješavina dobiveni su prešanjem u kalupu na hidrauličkoj preši. Uzorci su zračeni djelovanjem UV svjetla 30 dana. Promjene nastale fotooksidativnom razgradnjom praćene su primjenom tehnike diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i dinamičko mehaničke analize (DMA). DMA i DSC rezultati pokazuju da dolazi do porasta temperature staklastog prijelaza i kristalnosti nakon UV zračenja. Rezultati pokazuju da nakon UV zračenja dolazi do pucanja lanca i umreženja u LDPE/PCL mješavinama. Nakon zračenja u LDPE je dominantno pucanje lanca dok je kod PCL umreživanje.

Ključne riječi:

polietilen niske gustoće (LDPE), polikaprolakton (PCL), polimerne mješavine, UV zračenje, fotooksidacija

ABSTRACT

Nondegradable polymers as a packaging materials has bad influence on the environment, cause damage to plants, animals and along with acid rains, global warming, disappearance of plant and animal species, fertility of the soil, ozone layer it's being consider as one of the greatest environmental problem today. Low-density polyethylene (LDPE) sheets are used in food packaging because of it's good mechanical properties, easy processing and flexibility. However, the lack of LDPE as nodegradable packaging material is huge environmental pollution.

In this work, the effect of ultraviolet irradiation on the thermal properties of LDPE/PCL blends was studied. Blends of low-density polyethylene (LDPE) and poly (ϵ -caprolactone) (PCL), (LDPE/PCL blends) investigated were prepared with melt mixing (compounding) in Brabender mixer under different LDPE/ PCL content (90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 wt%). The samples of the neat polymers and LDPE/PCL blends were molded in hydraulic press. The samples was exposed to UV irradiation for 30 days. The photodegradation behaviour at the exposed surfaces of LDPE / PCL blends was studied using differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA) techniques. The DMA and DSC studies showed that the glass transition and crystallinity of the LDPE in blends were increased after UV irradiation. The experimental results after UV irradiation showed that LDPE/ PCL blends undergoes both chain scission and crosslinking reactions. Chain scission reactions occurred in LDPE and for PCL crosslinking reactions predominated.

Key words:

low- density polyethylene (LDPE), polycaprolactone (PCL), polymer blends, UV irradiation, photooxidation

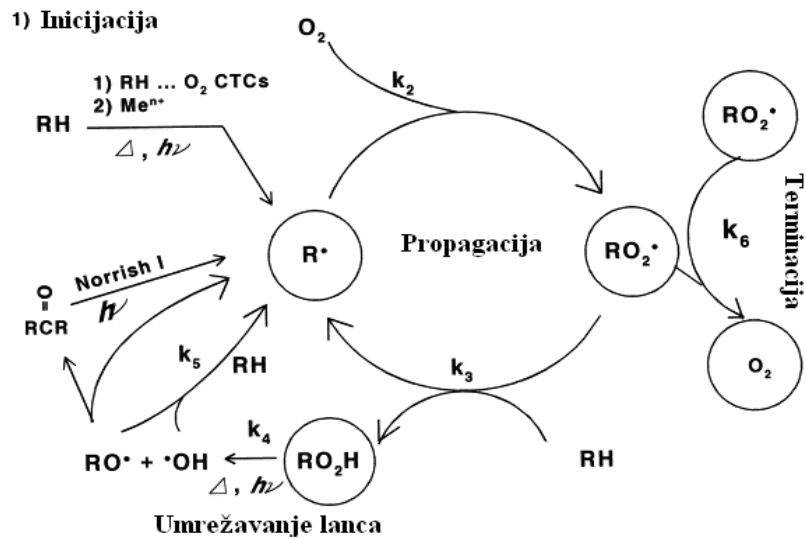
1. UVOD

Primjenom polimera u vanjskim uvjetima dolazi do njihove razgradnje. Brzina razgradnje ovisi o okolišu (posebno o intenzitetu sunčeve svjetlosti, temperaturi i vlazi) i o tipu polimera. UV razgradnja nastaje simultanim djelovanjem fotolize i reakcije oksidacije. U inertnoj atmosferi samo dolazi do procesa fotolize dok u prisutnosti zraka dolazi do fotooksidacije kao najvažnijeg procesa razgradnje. Omjer između ova dva mehanizma ovisi o okolišu i o tipu polimera. Do fotokatalitičke razgradnje i/ili fotooksidacije djelovanjem sunčeve svjetlosti može doći samo kad polimer sadrži kromofore koji apsorbiraju valne duljine sunčevog spektra na zemlji (>290 nm). Ove valne duljine imaju dovoljno energije da uzrokuju proces disocijacije (cijepanja) uslijed kojeg dolazi do razgradnje. Prema Lambert-Beer-ovom zakonuapsorpcija svjetlosti (A) predstavlja umnožak koeficijenta ekstinkcije apsorbiranog kromofora (E), koncentracije kromofora (C) i debljine uzorka (T) ($A=E \cdot C \cdot T$). Kromofori koji mogu apsorbirati sunčevu svjetlost su:

- Skupine unutar lanca polimera kao što su hidroperoksidne ili karbonilne skupine nastale tijekom pohrane ili prerade.
- Ostaci katalizatora u procesu polimerizacije, dodatci (npr. pigmenti, boje ili antioksidansi), onečišćenja iz atmosfere ili tragovi metala iz uređaja za preradu.
- Dijelovi molekulske strukture polimera.

U prisutnosti zraka skoro svi polimeri brže se razgrađuju nego u inertnoj atmosferi. Ovaj tip razgradnje naziva se fotooksidativna razgradnja. Fotooksidativna razgradnja spada u radikalske oksidativne procese (shema 1) koji se mogu podijeliti na četiri osnovne faze. Prvo u fazi inicijacije dolazi do stvaranja slobodnih radikala. Tijekom fotooksidacije ovi radikali uglavnom nastaju zbog fotolize potaknute jednim od prisutnih kromofora. Nakon inicijacije u fazi propagacije dolazi do reakcije kisika s alkil radikalom i apsorpcije vodika u drugoj fazi propagacije. S fotokemijskog aspekta, hidroperoksidi se mogu razgraditi na alkoksi i hidroksi radikale [1], koji mogu inicirati drugi ciklus propagacije. Međutim, ispitivanja su pokazala da kod PE hidroperoksidi koji nastaju tijekom termooksidativne razgradnje ne iniciraju fotooksidaciju [2,3]. Geuskens i ostali autori predložili su nekoliko mehanizama cijepanja hidroperoksida, prema nekim od mehanizama dolazi do cijepanja radikala i/ili cijepanja lanca[4,5]. Reakcije terminacije spadaju u bimolekularne reakcije, kod kojih u prisutnosti

dovoljne količine zraka (što je normalno kod dugotrajne razgradnje polimera) dolazi samo do reakcije dva peroksi radikala. Reakcija ovisi o tipu prisutnog peroksi radikala. Sekundarni peroksi radikal (koji nastaje u PE) razgrađuje se na alkohol i keton.



Shema 1. Autooksidacijski mehanizam razgradnje za gotovo sve polimere (R= lanac polimera, H=najlabilniji vodikov atom, Xo, bilo koji radikal, k=omjer reakcije)

2. OPĆI DIO

2.1. Polimerne mješavine

Polimerne mješavine dobivaju se miješanjem najmanje dva polimera u svrhu dobivanja novog materijala s poboljšanim fizikalno-kemijskim svojstvima. Komercijalni razvoj novih monomera za proizvodnju novih polimera bio je na vrhuncu 40-tih, 50-tih i 60-tih godina. U ovom periodu otkrilo se da je razvoj novih tehnika za modifikaciju već postojećih polimera ekonomski jako isplativ. Struktura mješavina određena je mješljivošću njezinih 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. Kod preradbe polimera svojstva polimernih mješavina kontrolirana su primarno mikrostrukturom sustava. Kako bi se ocijenio utjecaj različitih preradbenih parametara važno je odrediti mikrostrukturu sustava. Smjesa polimernih komponenata između kojih postoje specifične interakcije kao što su vodikove veze, dipol- dipol veze ili kiselo-bazne interakcije nazivaju se potpuno mješljive mješavine. Takvim interakcijama postiže se termodinamički uvjet za postojanje jednofaznog sustava. Kod djelomično mješljivih polimera postoje odvojene faza uz istodobni prijelaz dijelova molekula jednog polimera u fazu drugog polimera i obratno. U nemješljivom sustavu imamo odjeljivanje faza gdje komponente zadrže svoje početne karakteristike. Najčešće je glavni razlog za razvoj novih polimernih mješavina poboljšanje mehaničkih svojstava materijala. Ostali osnovni razlozi za miješanje, kompaundiranje i ojačavanje dvaju ili više polimera uključuju:

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. dobivanje visoko kvalitetnih mješavina iz polimera sa sinergističkim međudjelovanjem
5. prilagodba svojstva mješavine traženjima kupca
6. industrijsko recikliranje

Kriteriji za pripravu polimernih mješavina

- Definirati željena fizikalna/kemijska svojstva
- Selektirati komponente za dobivanje mješavina odgovarajućih željenih svojstava
- Odrediti prednosti / nedostatke
- Odrediti mješljivost i/ili metode kompatibilizacije
- Ispitati ekonomičnost (cijena, kompatibilizacija, kompaundiranje) i utjecaj na trajnost

oblikovanje i održavanje

- Definirati idealnu morfologiju
- Selektirati reološka svojstva (molekulnu masu, parametre umiješavanja) udio komponenata, količinu kompatibilizatora, tip deformacije i njena intenzivnost
- Odrediti metodu stabilizacije morfologije (kontrolirana brzina hlađenja, kristalizacija, kemijske reakcije, zračenje)
- Selektirati optimalne metode [6]

2.1.1 Dobivanje polimernih mješavina

Dobivanje polimernih mješavina može se provesti:

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

2.2. Biorazgradnja plastike

U stalnoj potrazi za pogodnim polimerima koji bi nadomjestili sintetske polimere koji su opasni za okoliš, biorazgradivi polimeri korisna su alternativa zaštiti okoliša u cilju

smanjenja nakupljanja nerazgradive plastike na deponijima, niže razine proizvodnje CO₂ koji onečišćuje atmosferu i smanjenje onečišćenja tla otrovnim spojevima sadržanim u strukturi plastičnih materijala. Kao nužna alternativa ekološke opstojnosti i ravnoteže došlo je do intenzivnog razvoja obnovljivih izvora sirovina i ubrzane proizvodnje biorazgradivih i kompostirajućih plastika.

Biorazgradnja plastike je proces razgradnje polimernih materijala enzimskim djelovanjem mikroorganizama, a kao konačni proizvod dobivaju se ugljični dioksid, metan, voda, anorganske soli ili biomasa. Neki od načina biorazgradnje obuhvaćaju promjene na površini i unutrašnjosti strukture polimera i razgradnja djelovanjem mikroorganizama, enzimska razgradnja, postepeno cijepanje glavnog lanca polimera i smanjenje molekulske mase polimera. Mehanizam biorazgradnje obuhvaća procese otapanja, hidrolize i enzimom katalizirane reakcije razgradnje. Metode biorazgradnje su razgradnja u tlu, anaerobna razgradnja muljem, razgradnja u čistoj kulturi i kompostiranje. Krajnji produkt razgradnje je biološki stabilan produkt. Svojstva polimera koja utječu na proces biorazgradnje su površinska svojstva (hidrofilnost/hidrofobnost), primarna kemijska struktura, sekundarna struktura (temperatura taljenja, elastičnost), mobilnost, prisutnost plastifikatora i aditiva, prisutnost pobočnih lanaca, molekulska masa i kristaličnost strukture.[7]

2.2.1. Čimbenici koji utječu na biorazgradnju plastike

Svojstva plastike, kao što su kemijska i fizikalna svojstva, utječu na sam mehanizam biorazgradnje. Uvjeti na površini (područje površine, hidrofilna, hidrofobna svojstva), molekulska struktura (kemijska struktura, molekulska, masena i molekulsko-masena raspodjela) i nadmolekulska struktura (staklište, talište, moduli elastičnosti, kristalnost i kristalna struktura) polimera igraju važnu ulogu u procesu biorazgradnje. Molekulska masa je također bitna za biorazgradnju jer određuje mnoga fizikalna svojstva polimera. Naime, povećavanjem molekulske mase polimera smanjuje se njegova razgradnja. Stupanj kristalnosti je ključan čimbenik za biorazgradnju, pošto enzimi uglavnom napadaju amorfna područja polimera. Kristalna faza polimera je otpornija od amorfne faze zbog toga što su molekule u amorfnom području labavo pakirane i to ih čini podložnim razgradnji.

2.3. Polietilen, PE

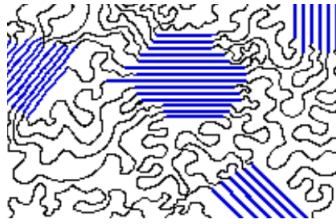
Polietilen je polimer linearnih makromolekula koji se ubraja u tzv. široko primjenjive plastomere s godišnjom svjetskom potrošnjom od preko 70 milijuna tona. Otkriven je slučajno 1889. godine, a prvu industrijsku primjenu doživio je 1939. godine. Na temelju molekulske strukture i svojstava, polietilen se kao konstrukcijski materijal dijeli na polietilen niske gustoće (engl. low density polyethylene, PE-LD), linearni polietilen niske gustoće (engl. linear low density polyethylene, PE-LLD) i polietilen visoke gustoće (engl. high density polyethylene, PE-HD). Polietilen je žilav materijal, velikog modula elastičnosti, voskastog izgleda i nepotpune prozirnosti. Budući da je otporan na brojne kemikalije, postojan prema utjecaju otapala i nepropustan za plinove, niske apsorpcije vlage, neotrovan te lako preradljiv, primjenu nalazi u različitim područjima, od ambalaže, poljodjelstva, građevinarstva, preko automobilske, farmaceutske, kozmetičke te sanitarne industrije. Njegova godišnja svjetska potrošnja je preko 70 milijuna tona i budući da je biološki nerazgradljiv u okolišu, jednostavnim odlaganjem njegova bi se količina u okolišu kontinuirano povećavala. Istraživanja pokazuju da odlaganje plastičnog otpada, pa tako i onog od polietilena, valja izbjegavati jer to znači ne samo ekološku već i ekonomsku štetu, a i zakonskim aktima se nastoji povećati količine oporabljene plastike. Stoga se razvijaju različiti postupci uporabe plastičnog otpada, među kojima su najpoznatiji postupci materijalne uporabe - recikliranja. Postupci materijalne uporabe taljevinski su postupci koji često uključuju postupak ekstrudiranja.

Polietilen je najjednostavniji poliugljikovodik, a ujedno i jedan od najpoznatijih i najvažnijih polimera današnjice. Industrijski se proizvodi polimerizacijom etena, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, a laboratorijski se može dobiti i od diazometana, CH_2N_2 .



Najvažniji strukturni parametri koji izravno utječu na svojstva polietilena su: stupanj kristalnosti, prosječna molekulska masa i raspodjela molekulskih masa. Ponavljane jedinice polietilena su $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ koje vrlo lako omogućuju njegovu kristalizaciju. Polietilen kristalizira u izduženoj cik-cak, odnosno, trans - konformaciji, a o stupnju kristalnosti, odnosno omjeru kristalne faze prema amorfnoj fazi ovise i njegova osnovna svojstva. U

komercijalnom polietilenu izmjenjuju se kristalna i amorfna područja (slika 1) tvoreći, među ostalim, različite morfološke tvorevine, najčešće sferolite.



Slika 1. Shematski prikaz kristalnih i amornih područja u polietilenu

Stupanj kristalnosti kao posljedica sredene, pravilne strukture, ovisi prije svega o građi samih makromolekula. Linearne polietilenske makromolekule sadrže određen broj bočnih skupina koje mogu biti kratkolančane i dugolančane, a koje onemogućuju gusto slaganje lančanih segmenata i potpunu kristalizaciju, pa se s povećanjem granatosti smanjuje stupanj kristalnosti. Kratkolančana granatost kod polietilena sastoji se od butilnih, metilnih, etilnih i vinilnih skupina. Njihova zastupljenost, odnosno općenita mjera za granatost polietilenskih makromolekula određena je brojem metilnih skupina na 1000 C-atoma temeljnog lanca i iznosi do 80. Dugolančana granatost kod polietilena iznosi samo do dvije skupine po makromolekuli temeljnog lanca, ali ipak bitno utječe na njegova svojstva i raspodjelu molekulskih masa. Stupanj kristalnosti izravno je proporcionalan gustoći polietilena. Kako se gustoća može jednostavno mjeriti, svojstva polietilena se upravo prema njegovoj gustoći i ocjenjuju. S porastom gustoće povećava se talište i poboljšava većina mehaničkih svojstava, među njima tvrdoća, vlačna čvrstoća, prekidno istezanje, otpor prema puzanju, krutost, a također i kemijska postojanost. Osim toga, smanjuje se i propusnost kapljevinama i plinovima. S druge strane, s porastom gustoće smanjuje se savitljivost, prozirnost, žilavost i otpornost prema nastajanju napuklina od naprezanja. O prosječnoj molekulskoj masi polietilena ovisi sposobnost prerade polietilena pa se polietilen s većom molekulskom masom teže prerađuje. Na temelju razlika u gustoći, odnosno prosječnoj molekulskoj masi, polietilen se kao tehnički materijal svrstava u nekoliko tipova:

1. Polietilen niske gustoće (engl. low density polyethylene, PE-LD)
2. Linearni polietilen niske gustoće (engl. linear low density polyethylene, PE-LLD)
3. Polietilen visoke gustoće (engl. high density polyethylene, PE-HD)

4. Polietilen ultra visoke molekulske mase (engl. ultra high molecular weight polyethylene, PE-UHMW).
5. Polietilen srednje gustoće (engl. medium density polyethylene, PE-MD)
6. Polietilen vrlo niske gustoće (engl. very low density polyethylene, PE-VLD)
7. Umreženi polietilen (engl. crosslinked polyethylene, PE-X)

PE-LD, PE-LLD, i PE-HD su komercijalno vrlo važni materijali i proizvode se u velikim količinama, dok se PE-UHMW, PE-MD, PE-VLD i PE-X proizvode u manjim količinama. Zahvaljujući dobrim mehaničkim svojstvima, kemijskoj postojanosti, nepropusnosti za vodu i druge neagresivne kapljevine i relativno niskoj cijeni, polietilen je danas vrlo cijenjen tehnički materijal velike i raznolike primjene.

Polietilen se može prerađivati svim glavnim postupcima prerade plastomera. Najviše se primjenjuje ekstrudiranje, puhanje, injekcijsko prešanje i rotacijsko lijevanje. Temperatura prerade polietilena obično je u rasponu od 180 do 280 °C. Kad je izložen ultraljubičastom zračenju, polietilen je podložan procesima razgradnje, kemijskoj ili toplinskoj oksidaciji, posebice pri povišenim temperaturama. Postojanost prema ultraljubičastom zračenju postiže se dodatkom UV-stabilizatora, derivata hidroksibenzotriazola ili posebne vrste čađe u količini od 2 %. Toplinska razgradnja se gotovo potpuno sprječava dodavanjem do 1 % antioksidansa kao što su supstituirani fenoli i aromatski amini.[8]

2.3.1. Razgranati ili polietilen niske gustoće, LDPE

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

2.3.2. Primjena PE

Polietilen nalazi primjenu u proizvodnji za široku potrošnju. Veliki broj polietilena je neškodljiv pa ima široku primjenu u prehrambenoj industriji. U obliku pjene se koristi za ublažavanje vibracija i izolaciju. Polietilen pluta, tako da se koristi i u nautici. Takođe se koristi za proizvodnju dijelova za namještaj, dijelova računala, elektronskih komponenti, proizvoda za upotrebu u sportu, odjeću, cijevi pod pritiskom i za mnoge druge materijale.

2.3.3. Fizička svojstva PE

Polietilen je termoplastični polimer sastavljen od hidrokarbonskih lanaca. Ovisno omolekulskoj masi točka taljenja polietilena može varirati. Ovisno o tipu polietilena točka taljenja PE iznosi, za polietilen visoke gustoće (HDPE) od 120 do 130°C, a za polietilen niske gustoće (LDPE) od 105 do 115°C.

2.3.4. Kemijska svojstva PE

Većina LDPE, MDPE i HDPE polimera ima odličnu kemijsku otpornost, što znači da jake kiseline i baze ne utječu na ovu vrstu plastike. Takođe je otporan i na blage oksidanse. Polietilen sagorijeva plavim plamenom i ima blagi miris parafina. Prilikom sagorijevanja polietilen kaplje. [9]

2.3.5. Biorazgradnja polietilena

Polietilen je otporan na biorazgradnju što dovodi do njegovog gomilanja i akumulacije u okolini stvarajući ozbiljne probleme za okoliš. PE kao potpuno linearni polimer može se pronaći u rasponu gustoće od 0.91 do 0.97 g/cm³. PE niske gustoće (LDPE) grana se na slučajnim (nasumičnim) mjestima dovodeći do slabog pakiranja polimernih lanaca, dok je PE visoke gustoće (HDPE) više linearan i minimalnim grananjem s visokom gustoćom pakiranja. Ovo je također jedan od čimbenika koji utječe na biorazgradnju PE, tj. koji je usporava. Kako bi se riješio rastući problem nagomilavanja plastike u okoliš moraju se pronaći načini da se:

- 1) Poveća biorazgradnja polimera njihovim umješavanjem s biorazgradivim prirodnim polimerima poput škroba, celuloze i slično
- 2) Polimeri miješaju s peroksidima radi lakše razgradnje
- 3) Izoliraju mikroorganizmi koji mogu učinkovito razgraditi ove polimere.

Poliolefini su inertni materijali prema biorazgradnji zbog sljedećih razloga:

- 1) Hidrofobni dijelovi sastoje se od dugih ugljikovih lanaca koji pokazuju visoku otpornost prema hidrolozi
- 2) Dodatak antioksidansa i stabilizatora tijekom njihove proizvodnje štiti poliolefine od atmosferske oksidacije
- 3) Visoka molekulska masa (10000-40000)
- 4) Gusto pakiranje

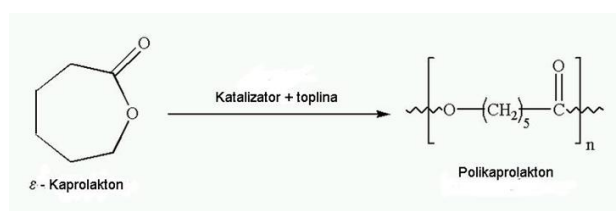
Sam mehanizam biorazgradnje sastoji se od:

- 1) Veze mikroorganizama s površinom polimera
- 2) Rast mikroorganizama koristeći polimer kao izvor ugljika
- 3) Primarna razgradnja

Mikroorganizmi se mogu vezati na površinu, ako je ona hidrofilna. S obzirom da PE ima samo CH_2 skupine površina je hidrofobna što dovodi do toga da se mikroorganizmi koji bi pospješili razgradnju ne mogu vezati na površinu. Početna fizikalna ili kemijska razgradnja vodi prema umetanju hidrofilnih skupina na površinu polimera čineći je hidrofilnijom te se tako smanjuje površinska energija. Kad se mikroorganizam veže na površinu, koristeći polimer kao izvor ugljika, on počinje rasti. Kod primarne razgradnje, glavni lanac se cijepa, što dovodi do stvaranja niskomolekulskih fragmenata (oligomera), dimera ili monomera. Razgradnja se odvija zahvaljujući ekstra staničnim izlučevinama mikroorganizma. Ove niskomolekulske komponente se dalje koriste od strane mikroba kao izvor ugljika i energije. Konačni produkti razgradnje su CO_2 , H_2O i biomasa pri aerobnim uvjetima. Uvjeti okoline određuju grupe mikroorganizama i uključene korake razgradnje. Konačna razgradnja sintetskih polimera može trajati nekoliko stotina godina. Aditivi, antioksidansi i stabilizatori dodani komercijalnim polimerima mogu biti otrovni za mikroorganizme i usporiti stupanj biorazgradnje.[10]

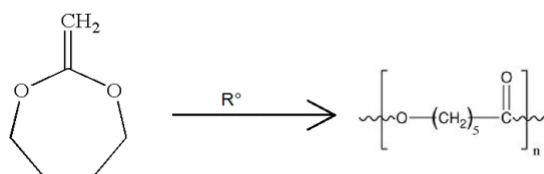
2.4. Polikaprolakton, PCL

Polikaprolakton, PCL se sastoji od pet nepolarnih metilenskih skupina ($-\text{CH}_2-$) i jedne esterske skupine (esterska skupina je relativno polarna) povezanih u lanac. Polimerizacija otvaranjem prstena (ROP) (engl. ring-opening polymerization) je jedan od načina dobivanja poli(ϵ -kaprolaktona) (slika 2). To je polimerizacija u kojoj otvaranje prstena monomera rezultira monomernom jedinicom koja ili nije prstenaste strukture ili sadrži manje prstena nego ciklički monomer. PCL se može dobiti tako da se prsten ϵ -kaprolaktona otvori koristeći anionske, kationske ili koordinacijske katalizatore. Nakon otvaranja prstena ϵ -kaprolaktona slijedi polimerizacija.



Slika 2. Sinteza poli(ϵ -kaprolaktona) polimerizacijom otvaranja prstena (engl. ring-opening polymerization, ROP)

Drugi način dobivanja je otvaranje prstena, 2-metilen-1,3-dioksipana (etilen keten acetal), radikalnom polimerizacijom (slika 3). Radikalna polimerizacija je lančana polimerizacija u kojoj su radikali aktivni centri (R^\bullet) [11].



Slika 3. Sinteza poli(ϵ -kaprolaktona) metodom radikalne polimerizacije 2-metilen-1,3-dioksociklopentana

2.4.1. Primjena i svojstva PCL

PCL nalazi veliku primjenu u biomedicini i to pri isporuci lijekova, za koštane implantate i injektibilne koštane nadomjestke. Prednost u korištenju PCL-a u inženjerstvu tkiva je biostabilnost i mehanička svojstva koja osiguravaju dugoročnu prisutnost i elastičnost. PCL izaziva blagi upalni proces, a adhezija i rast stanica je ograničena zbog njegove hidrofobnosti. Kombinacijom s drugim polimerima moguće je smanjenje hidrofobnosti, npr. sa poli (etilen glikolom) (PEG). Zbog sporog stupnja razgradnje daje dovoljni vremenski period za stvaranje novog koštanog tkiva ukoliko se koristi kao koštani implantat.

Temperatura taljenja PCL (T_m) u rasponu je između 59 - 64 °C , a ovisi o stupnju kristalnosti. Temperatura staklastog prijelaza (T_g) nalazi se ispod sobne temperature, na -60 °C. PCL također pokazuje relativno visoku toplinsku stabilnost s temperaturom razgradnje (T_d) od 350°C, dok su drugi poliesteri razgradivi na nižim temperaturama (235 - 255°C). PCL je komercijalno dostupan s različitim molekulskim masama od 3 000 do 80 000 g/mol. Što je veća molekulska masata su i mehanička svojstva materijala bolja, tako da PCL pri visokim molekulskim masama pokazuje odlična mehanička svojstva, ali sporiju razgradnju. Pri sobnoj temperaturi topljiv je u kloroformu, diklormetanu, ugljičnom tetrakloridu, toluenu, benzenu, cikloheksanonu i 2-nitropropanonu. Niska topljivost mu je u acetonu, 2-butanonu, etil acetatu, dimetilformamidu i acetonitrilu, dok je netopljiv u alkoholu, petroleteru i dietil eteru.[11]

2.4.2. Biorazgradnja polikaprolaktona

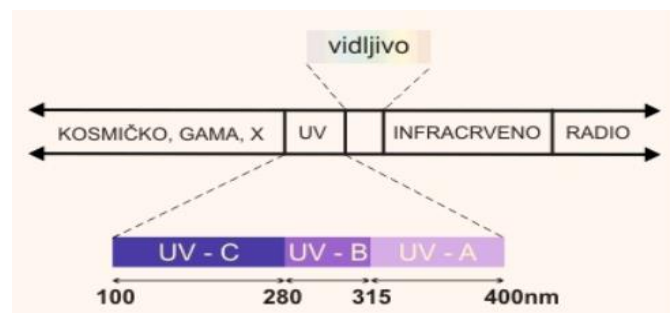
Brzina razgradnje homopolimera PCL je ovisna o stupanju kristalnosti, molekulskoj masi, morfologiji i o uvjetima u kojima se nalazi, kao što su pH i T. PCL se može razgraditi u prisutnosti enzima, posebno enzima lipaze, bakterijskih i gljivičnih mikroorganizama. Amorfnu dijelovi djelomično kristalnog polimera razgrađuju se prije od kristalnih dijelova. PCL obično ima najviši stupanj kristalnosti i najsporiju brzinu razgradnje u usporedbi s najčešće biorazgradivim polimerima kao što PLA i PLGA. Budući da se PCL razgrađuje polako miješa se s drugim biorazgradivim polimerima, koji utječu na razgradnju PCL.

Razgradnja PCL odvija se u dva stupnja. Prvi je nasumična hidroliza esterskih veza, a drugi gubitak mase zbog difuzije oligomernih jedinica iz mase materijala. Ovisno o molekulskoj masi PCL, razgradnja može trajati i godinama *in vivo*. Mehanizam razgradnje rezultat je više čimbenika, uključujući:

- kemijsku stabilnost polimera
- kristalnost
- aditive i nečistoće
- geometriju uzorka
- medij u kojem se polimer nalazi [11].

2.5. UV zračenje

Ultraljubičasto zračenje, UV (eng. ultraviolet), obuhvaća elektromagnetsko zračenje s valnim duljinama manjim od vidljive svjetlosti a većim od X- zraka u rasponu od 10 nm do 400 nm i energiji fotona od 3 eV do 124 eV. Tri su osnovna tipa sunčevog UV zračenja. Najopasnije UVC zrake (<280 nm) u potpunosti apsorbira ozonski omotač a UVA (400-315nm) i UVB (315-280) zrake dopiru do Zemlje i samim time utječu na ljudsko zdravlje i okolinu. U spektru Sunčeva zračenja (slika 4) na UV zračenje otpada samo 10% energije[12].



Slika 4. Elektromagnetski spektar sunčevog zračenja

2.5.1. Utjecaj UV zračenja na polimere

Razgradnja polimera je promjena u svojstvima (mogućnost rastezljivosti, boje, oblika) polimera ili proizvoda s polimernom osnovom pod utjecajem jednog ili više čimbenika kao što su toplina, svjetlost, kemikalija poput kiseline, baze, soli i slično. Promjene mogu biti pozitivne poput biorazgradnje ili snižavanja molekulske mase polimera radi recikliranja. Nepoželjne promjene kao pucanje materijala mogu narušiti njegovu primjenu. Polimerni materijali imaju veliku molekulsku masu i njihove glavne osobine su uglavnom rezultat njihove veličine. Bilo koji gubitak u dužini lanca smanjuje otpornost na kidanje i osnovni je razlog preranog pucanja lanca polimera.

Polimeri poput polietilena, polipropilena, polivinil-klorida, polietilen-tereftalat, polistirena, polikarbonata i polimetil-metakrilata sačinjavaju skoro 98% svih polimera i plastika koje se koriste u svakodnevnom životu. Svaki od ovih polimera pokazuje drugačiji način razgradnje i otpornosti na toplinu, svjetlost i kemikalije. Mnogi kemijski procesi koji se odvijaju u polimerima koji su izloženi UV zračenju rezultiraju različitim oštećenjima. Uglavnom je kritičan prvo primijećeni proces oštećenja koji određuje vijek trajanja proizvoda. Na primjer PVC okvir prozora izložen sunčevoj svjetlosti prolazi kroz proces gubitka boje, gubitka otpornosti pri udaru i postaje osnova ostalim kemijskim promjenama. Dva kritična načina fotooštećenja koji se prepoznaju na većini prirodnih i sintetičnih materijala su gubitak boje u obliku žućenja i gubitak mehaničkih svojstava.

2.5.1.1. Gubitak boje u obliku žućenja

Prirodni i biopolimerni materijali te sintetički polimeri prolaze kroz proces gubitka boje izazvan UV zračenjem. Najefektivnije žućenje se javlja u UVA spektru. Kako se ozonski omotač stanjuje, povećava se i UV i UVA dio sunčevog zračenja.

Od sintetičkih polimera polivinil-klorid je najpoznatiji po sklonosti fotožućenju. Fototoplinski mehanizmi dovode do stvaranja povezanih poliena koji izazivaju žućenje. Titanov rutil se koristi da se uspori žućenje kod široko korištenih okvira prozora i cijevi.

2.5.1.2. Gubitak mehaničkih svojstava

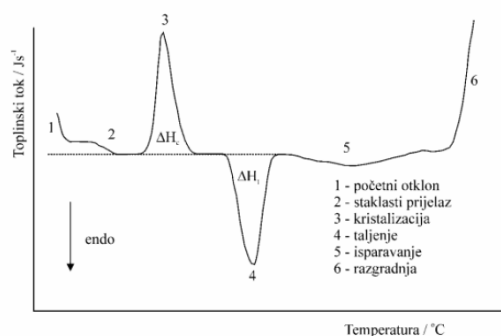
Gubitak čvrstoće, otpornosti na udar i mehaničkih svojstava plastike izložene UV zračenju dobro je poznat. Ove promjene u mehaničkim svojstvima su rezultat fotodegradacije. Kod polietilena i polipropilena gubitak korisnih svojstava pri izloženosti sunčevom zračenju posebno zabrinjavaju zbog sve veće primjene u svakodnevnom životu. Polietilenske folije izložene sunčevom UVB zračenju brzo gube svoja elastična svojstva i čvrstoću, kao i prosječnu molekulsku masu [13].

2.6. Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC

2.6.1. Definicija i princip rada

Tehnike kojima se određuju fizikalna i kemijska svojstva ispitivane tvari u ovisnosti o temperaturi nazivaju se tehnike toplinske analize. Pri tome mjerenja mogu biti izotermna, ako se tvar izloži stalnoj temperaturi i prate se promjene u vremenu, ili neizotermna, ako se uzorak zagrijava ili hladi u pravilu stalnom brzinom ($\beta / \text{K min}^{-1}$) do konačne temperature. Neke od najčešćih tehnika toplinske analize su diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), dinamičko mehanička analiza (DMA), termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna toplinska analiza (DTA).

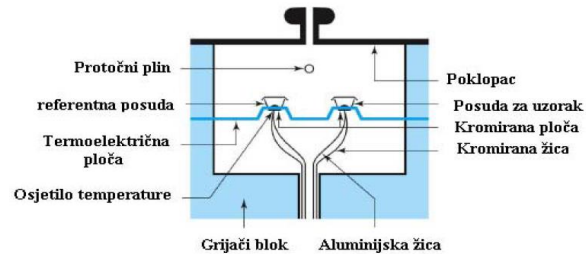
Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) mjeri temperature i toplinske tokove povezane s prijelazima u materijalima kao funkcija vremena i temperature uz kontroliranu atmosferu pri kontroliranom zagrijavanju ili hlađenju uz konstantnu brzinu zagrijavanja ili hlađenja. Mjerenje omogućuje kvantitativne i kvalitativne informacije o fizikalnim i kemijskim promjenama koje uključuje egzotermne i endotermne procese ili promjene toplinskog toka. Pomoću DSC-a može se odrediti temperatura staklastog prijelaza, staklišta (T_g), talište (T_m), vrijeme kristalizacije i kristalište (T_k), postotak kristalnosti (χ_c), toplina taljenja i reakcije, specifični toplinski kapacitet (c_p), oksidativna/toplinska stabilnost, brzina i stupanj umreživanja, kinetika reakcije i čistoću uzorka (slika 5).



Slika 5. Zbirna DSC krivulja

Princip rada DSC temelji se na sljedećem: u DSC uređaj (slika 6) stavlja se na jednu stranu, na jedan grijač, prazna aluminijska posudica koja predstavlja referentni uzorak, dok se na drugu stranu, na drugi grijač stavlja aluminijska posudica s uzorkom. Važno je da temperatura jedne i druge posudice bude ista. Za posudicu s uzorkom trebat će dovesti više

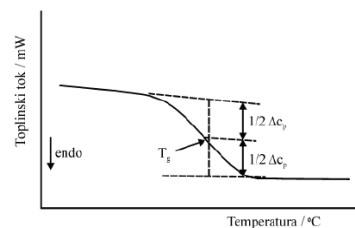
energije da bi temperatura bila ista kao i kod referentne posudice. Dolazi do stvaranja razlike toplinskih tokova između dviju posudica i upravo tu razliku toplinskih tokova između uzorka i referentnog uzorka mjeri DSC.



Slika 6 . Shema DSC „komore“

2.6.2. Temperatura staklastog prijelaza, staklište, T_g

Temperatura staklastog prijelaza (staklište) , T_g , nekog polimera je ona temperatura na kojoj se javljaju rotacije jednostrukih veza u makromolekulama. Temperatura staklastog prijelaza može se odrediti primjenom toplinskih tehnika. Jedna od toplinskih tehnika je diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC). Kod DSC tehnike dolazi do promjene topline uzoraka u ovisnosti o temperaturi i brzini zagrijavanja. Točka infleksije predstavlja staklište (slika 7). Osim DSC tehnike imamo i drugu toplinsku tehniku kojom se može odrediti T_g , dinamičko mehanička analiza (DMA) koja je točnija i osjetljivija tehnika u odnosu na DSC tehniku prilikom određivanja T_g .



Slika 7. Princip određivanja staklišta

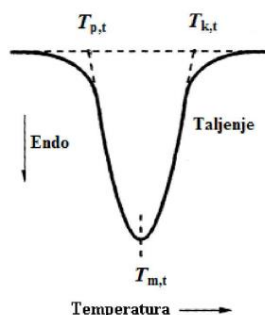
Čimbenici koji utječu na promjenu staklišta su:

- Velike, nepokretne skupine u strukturi koje značajno povećavaju energiju rotacije, pa tako i staklište

- Kruti, teško gibljivi dijelovi lanca, kao što su aromatske skupine
- Prisustvo dvovalentnih atoma, kao što je kisik, ili dvostrukih veza
- Umreženja
- Jake sekundarne veze koje oslabljuju gibljivost strukture
- Brzina hlađenja
- Omekšavala snižavaju vrijednost staklišta tako da povećavaju volumen (prazni prostor) između lanaca i time povećavaju pokretljivost

2.6.3. Temperatura taljenja, T_m

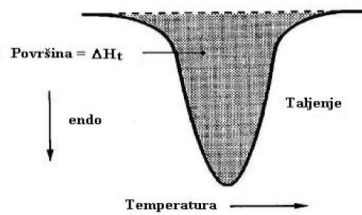
Temperatura taljenja ili talište je karakteristika kristalinih polimera, a definira se kao fazni prijelaz prvog reda pri kojem dolazi do porasta entalpije, odnosno do apsorpcije topline (slika 8). Talište je izotermno svojstvo, tj. temperatura uzorka ne raste rijekom faznog prijelaza. Kod čistih niskomolekulskih tvari talište je oštar prijelaz, dok polimeri imaju šire temperaturno područje taljenja bez oštrog maksimuma. Osim o molekularnoj masi polimera, oblik pika taljenja ovisi i o brzini zagrijavanja.



Slika 8. Princip određivanja tališta

Vrijednost tališta ovisi o toplinskoj stabilnosti materijala, njegovoj kristalnosti kao i o brzini zagrijavanja. Na osnovi vrijednosti tališta možemo dobiti niz informacija kao što je struktura polimera (amorfna ili kristalna), udjel kristalne faze, uređenost kristalne strukture i slično.

Površina ispod endoterme taljenja na DSC krivulji predstavlja toplinu taljenja, ΔH_f , (slika 9).

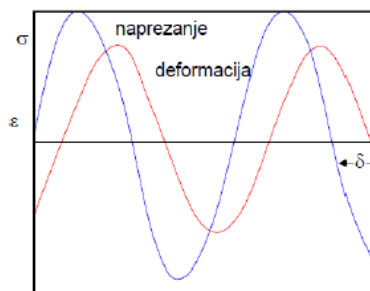


Slika 9 . Određivanje topline taljenja iz DSC krivulje

2.7. Dinamičko mehanička analiza, DMA

2.7.1 Definicija i princip rada

Dinamičko mehanička analiza (DMA) je tehnika kod koje se uzorak mehanički deformira i mjeri odziv materijala. Deformacija može biti u funkciji temperature ili vremena. DMA daje uvid u reološko ponašanje krutih polimernih materijala, dinamičko-mehaničko ponašanje materijala, te odziv elastične i viskozne komponente pri cikličkim deformacijama. Odgovor materijala na dinamičko naprezanje daje sinusoidalnu krivulju koja pokazuje zaostajanje deformacije za naprežanjem. Zaostajanje deformacije za naprežanjem izražava se kutom δ (slika 10).

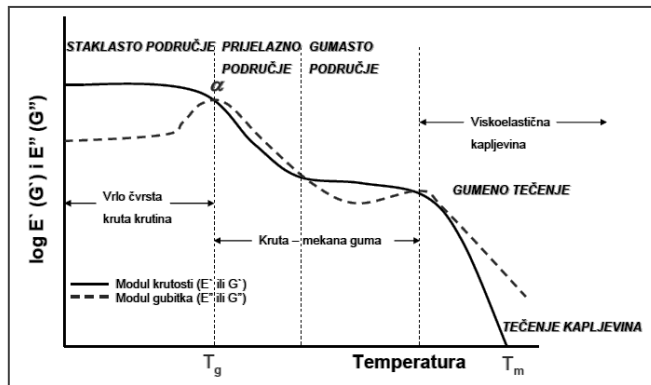


Slika 10. Cikličko opterećenje viskoelastičnog materijala

Princip rada DMA primjenjuje sinusoidalnu deformaciju na uzorak poznate geometrije. Uzorak može biti podvrgnut kontroliranom naprežanju, kao odgovor javiti će se

deformacija uzorka ovisno o primijenjenom naprežanju, a kolika će biti deformacija ovisi o njegovoj krutosti.

Kao rezultat DMA analize dobije se dinamičko mehanički spektar koji prikazuje primarne viskoelastične funkcije, E' (G') i E'' (G'') u ovisnosti o temperaturi. E' - modul pohrane, a E'' – modul gubitka (slika 11).



Slika 11. Dinamičko mehanički spektar

DMA tehnikom mogu se odrediti:

- ➔ **primarne viskoelastične funkcije:** staklišta, krutost materijala, fleksibilnost materijala, reakcije malih kinetičkih jedinica, kristalnost, fazna separacija, kompatibilnost polimernih mješavina
- ➔ **sekundarne viskoelastične funkcije:** deformacija i naprežanje
- ➔ **procjena trajnosti materijala i njegovih krajnjih svojstava**

2.8. Miješanje polimera

2.8.1. Postupci miješanja

Kod postupka miješanja dolazi do prijenosa polimernih lanaca nastalih na međupovršini polimer-polimer u cilju dobivanja homogene mješavine. Postignuta razina homogenosti ovisi o prirodi komponenata koje se miješaju kao i o načinu miješanja. Priprava polimernih mješavina može se postići: mehaničkim miješanjem, otapanjem upogodnom otapalu (dobivanje filma, sušenje), polimerizacijom i reaktivnim miješanjem. S ekonomskog gledišta najprimjenjivije je mehaničko miješanje. Važno je da je veličina dispergirane faze optimalna u odnosu na konačnu primjenu mješavine. Pri preradbi polimernih mješavina dolazi do promjene u nadmolekularnoj strukturi mješavina.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

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

3.2. Priprava uzoraka

Umješavanje čistog LDPE, PCL-a kao i mješavina LDPE/PCL (90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 mas %) provedeno je u laboratorijskoj Brabender gnjetilici (slika 12) pri temperaturi od 140 °C uz brzinu miješanja 60 okretaja/ min. Uzorci čistih polimera i LDPE/PCL mješavina dobiveni su prešanjem granula u kalupu pri temperaturi od 140°C, na preši Dake Model 44-226 (slika 13).



Slika 12. Brabender gnjetilica



Slika 13. Preša Dake Model 44-226

Pripremljeni uzorci zračeni su u UV komori SUNTEST (slika 14), pri valnoj duljini zračenja od 290 nm, uz temperature u komori od 40°C. Uzorci su zračeni u vremenu od 30 dana.



Slika 14. UV komora SUNTEST

3.3. Eksperimentalne tehnike korištene za karakterizaciju uzoraka

3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Toplinska svojstva LDPE/PCL mješavina bez i uz dodatak punila određena su na DSC instrumentu Mettler Toledo DSC 822° (slika 15) . Uzorci mješavina (10-11 mg) zagrijani su od 25°C do 150°C brzinom zagrijavanja od 10°C/min i držani su na toj temperaturi 10 min. da se „zaboravi“ toplinska povijest uzorka u postupku priprave. Uzorci su nakon toga ohlađeni na -100°C brzinom od 10°C/min, nakon čega slijedi ciklus zagrijavanja od -100°C do 150°C i ciklus hlađenja od 150°C do -100°C. Iz ova dva ciklusa dobivene su vrijednosti faznih prijelaza i entalpija prodiskutiranih u radu. Hlađenje na niske temperature provedeno je tekućim dušikom. Kroz cijeli eksperiment kao inertni plin korišten je dušik (40ml/min).



Slika 15. DSC analizator Mettler Toledo 822°

3.3.2. Dinamičko mehanička analiza

Dinamičko mehanički analizator DMA 983 (slika 16), proizvođač TA instruments, upotrebljen je za mjerenje primarnih viskoelastičnih funkcija, modula pohrane, E' , modula gubitka, E'' i tangensa kuta gubitka, $\text{tg}\delta$. Mjerenja su provedena na konstantnoj frekvenciji od 1 Hz uz amplitudu od 0,35 mm. Brzina zagrijavanja bila je $3^\circ\text{C}/\text{min}$, a temperaturno područje od -100°C do 150°C . Dimenzije uzorka bile su $20,00 \times 10,00 \times 1,00$ mm. Tekući dušik korišten je za hlađenje na niske temperature.



Slika 16. Dinamičko mehanički analizator 983,TAInstruments

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1 Rezultati DSC analize

Za određivanje promjena u morfološkoj strukturi te promjena u faznim prijelazima: temperaturi taljenja (T_m), temperaturi kristalizacije (T_c) i entalpiji taljenja (ΔH_m) za čiste polimere (LDPE i PCL) i LDPE/PCL mješavine prije i nakon UV zračenja korištena je tehnika diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC). Primjenom izraza (2) izračunat je stupanj kristalnosti (χ_c) na osnovi entalpija taljenja očitanih iz površine endoterma taljenja i entalpija taljenja 100% kristalnog polimerakvoja za LDPE iznosi 290,0 J/g [14, 15], a za PCL 142,0 J/g [16,17] . Izračunat je stupanj kristalnosti za čiste polimere i LDPE/PCL mješavine prije i nakon UV zračenja, izračunate vrijednosti prikazane su u tablici 1.

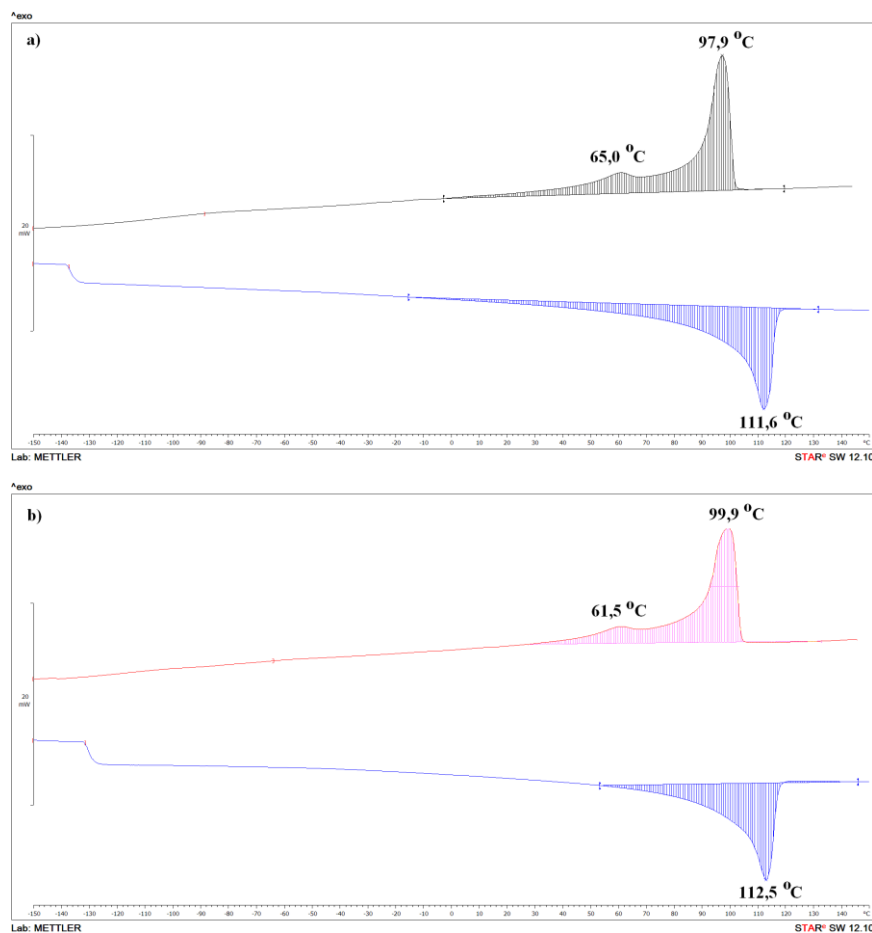
$$\% \chi = \frac{\Delta H_m^0}{\Delta H_m^{100}} \times 100 \quad (2)$$

gdje je ΔH_m^0 predstavlja entalpiju taljenja očitano iz DSC krivulje, a ΔH_m^{100} je entalpija taljenja 100% kristalnog polimera.

Na slici 17 prikazane su krivulje zagrijavanja i krivulje hlađenja čistog LDPE prije a) i nakon b) UV zračenja, očitane vrijednosti za T_m , T_c i ΔH_m iz DSC krivulja unesene su u tablicu 1. Na DSC krivulji zagrijavanja (plava krivulja) prije UV zračenja javlja se endotermni prijelaz s maksimumom na temperaturi od 111,6 °C koja odgovara taljenju kristalne faze LDPE. ($T_{m \text{ LDPE}}$). Na krivulji dobivenoj nakon drugog ciklusa hlađenja (crna krivulja) vidljiva pojava egzotermnog prijelaza vezanog za kristalizaciju rastaljenih kristala LDPE u ciklusu taljenja. Temperatura u maksimumu egzotermnog prijelaza predstavlja temperaturu kristalizacije T_c i ona za čisti LDPE iznosi 97,9 °C. Osim egzoterma kristalizacije na DSC krivulji hlađenja uočava se mali egzotermni prijelaz na temperaturi od 65,0 °C koji se dovodi u vezu s umreženjima u LDPE-u [18].

Nakon UV zračenjana krivulji zagrijavanja i krivulji hlađenja i dalje su prisutni navedeni fazni prijelazi u LDPE i vidljivo je da nema značajnih promjena u njihovom obliku nakon izlaganja LDPE UV zračenju. Uočava se da se DSC pik kristalizacije malo proširuje nakon zračenja, to može biti posljedica promjene veličine kristala i njihove raspodjele. Temperatura taljenja T_m i kristalizacije T_c pomaknuta je na neznatno višu temperaturu nakon zračenja što se može dovesti u vezu s promjenom veličine kristala uzrokovanom fotorazgradnjom. U tablici 1 prikazane su vrijednost entalpije taljenja, ΔH_m , iz kojih je

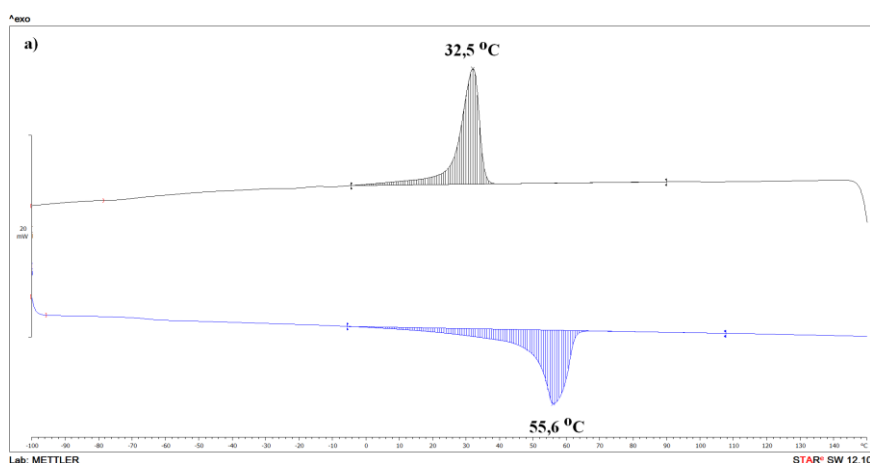
vidljivo da se vrijednost ΔH_m smanjuje nakon zračenja. Djelovanjem UV svjetla na LDPE, LDPE direktno apsorbira fotone svjetla što ima za posljedicu pucanje lanca, stvaranje umreženih struktura i reakcije oksidacije. Tijekom fotooksidativne razgradnje nastaju funkcionalne skupine (kao što hidroksili, ketoni) koje obično narušavaju uredenost makromolekularnog lanca što dovodi do promjene unutar strukture polimera. Na osnovi navedenog može se zaključiti da do smanjenja ΔH_m i posljedično smanjenja stupnja kristalnosti LDPE dolazi uslijed rekristalizacije kratkih segmenata lanca nastalih pucanjem lanca LDPE.

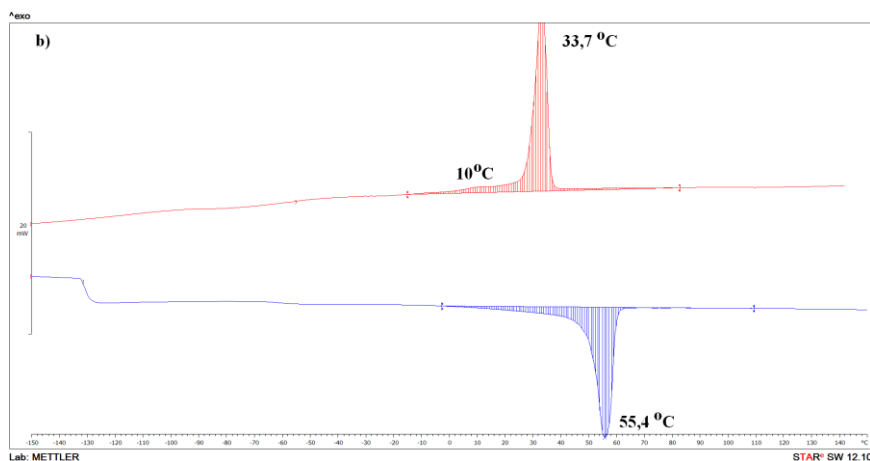


Slika 17. DSC krivulja zagrijavanja i hlađenja za čisti LDPE a) prije i b) nakon UV zračenja

DSC krivulja zagrijavanja i hlađenja čistog PCL prije i nakon UV zračenja prikazane su na slici 18 a) i b) karakteristične vrijednosti date su u tablici 1. Na DSC krivulji zagrijavanja (plava krivulja) čistog PCL prije zračenja a) javlja se endotermni prijelaz koji odgovara temperaturi taljenja (T_m) kristalne faze PCL i iznosi $55,6\text{ }^\circ\text{C}$. Dok je na krivulji hlađenja dobiven egzotermni pik vezan za kristalizaciju PCL s temperaturom kristalizacije na $32,5\text{ }^\circ\text{C}$. Na osnovi dobivenih rezultata može se zaključiti da je PCL djelomično kristalan polimer. Nakon UV zračenja (slika 18 b)) na krivulji zagrijavanja (plava krivulja) i hlađenja (crvena krivulja) dobiven je oštar endotermni odnosno egzotermni pik koji odgovara temperaturi taljenja ($55,4\text{ }^\circ\text{C}$) odnosno kristalizacije ($32,5\text{ }^\circ\text{C}$). Temperatura taljenja ostala je na istoj vrijednosti u odnosu na istu prije UV zračenja. Ovo ponašanje ukazuje na to da kristali nakon razgradnje potaknute UV svjetlom imaju sposobnost da se ponovno preorijentiraju u početni kristalni oblik, zbog toga nema promjene u T_m .

Na krivulji hlađenja na egzotermnom piku taljenja javlja se kao rame pik na $10\text{ }^\circ\text{C}$, pojava ovog pika može se objasniti promjenama u kristalnoj strukturi pod utjecajem zračenja. Odnosno sekundarnom rekristalizacijom kratkih segmenata lanca koji nastaju pucanjem osnovnog lanca PCL. Ozračeni PCL pokazuje povećanje χ_c (Tablica 1) što je vezano za porast kristalne faze tijekom UV zračenja. U tijeku procesa fotorazgradnje karbonilna skupina selektivno apsorbira energiju i dolazi do pucanja u lancu PCL-a uz nastajanje slobodnih radikala, a može doći i do umreženja.





Slika 18. DSC krivulja zagrijavanja i hlađenja za čisti PCL a) prije i b) nakon UV zračenja

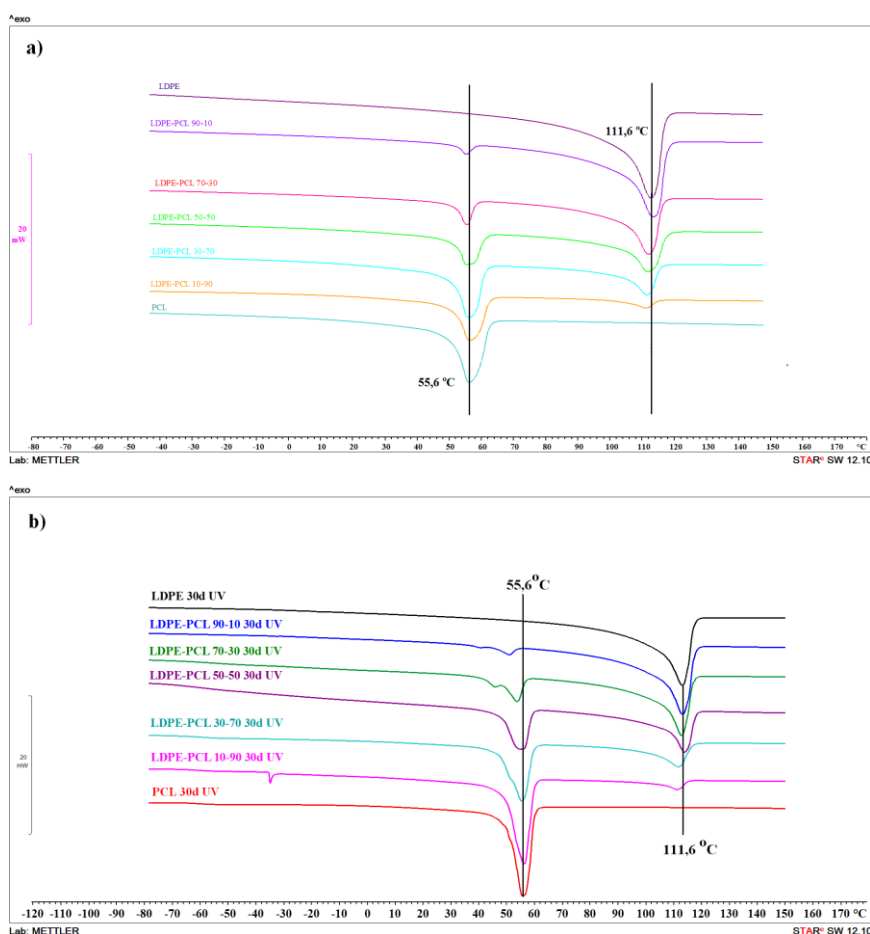
Na slici 19 prikazane su DSC krivulje dobivene nakon drugog ciklusa zagrijavanja za sve LDPE/PCL mješavine korištene u radu i to prije i nakon UV zračenja, karakteristične vrijednosti očitane iz krivulja unesene su u Tablici 1. Vidljivo je da se na svim krivuljama zagrijavanja prije i nakon UV zračenja javljaju dva endotermna pika koja odgovaraju taljenju kristalne faze PCL-a (55,6 °C) odnosno LDPE-a (111,6 °C). Pojava dva endoterma taljenja ukazuje na nemješljivost kristalne faze LDPE i PCL. Iz krivulja za LDPE/PCL mješavine na slici 19 i vrijednosti temperatura taljenja u tablici 1 može se vidjeti da se temperatura taljenja LDPE ne mijenja značajno dodatkom PCL i povećanjem njegovog udjela u odnosu na čisti LDPE, što znači da ne dolazi do promjene unutar kristalne strukture LDPE vezano za veličinu kristala i njihovu uređenost (savršenost).

Na osnovi entalpija taljenja očitanih iz površine endoterma taljenja i entalpija taljenja 100% kristalnog polimera izračunat je stupanj kristalnosti (χ_c) za sve LDPE/PCL mješavine, izračunate vrijednosti prikazane su u tablici 1. Iz rezultata u tablici 1 vidljivo je da je stupanj kristalnosti (χ_c) čistog PCL-a (40,4 %) manji od χ_c čistog LDPE-a (48,6 %) što ukazuje na veći udio amorfne faze u PCL. Prema Li-ju i surad. [19] prisustvo karbonilnih skupina u glavnom lancu PCL-a dovodi do ometanja pakiranja (kristalizaciju) lanaca. Dodatkom i povećanjem udjela PCL-a dolazi do znatnog smanjenja χ_c LDPE-a u svim LDPE/PCL mješavinama kao posljedica povećanja udjela amorfne faze PCL-a.

Na krivuljama zagrijavanja za LDPE/PCL mješavine dobivenim nakon UV zračenja (slika 19 b)) uočava se promjena oblika endotermnih pikova posebno kod pikova vezanih za taljenje PCL. Na krivuljama za LDPE/PCL mješavine s udjelima LDPE prema PCL od 90/10,

70/30 i 30/70 dolazi do pojave malog pika kao rame na endotermu taljenja PCL, pojava ovog pika može se objasniti promjenama u kristalnoj strukturi PCL djelovanjem UV zračenja. Dodatkom PCL u LDPE kod ozračenih LDPE/PCL mješavina s udjelom od 10, 30 i 50 mas % PCL došlo je do pomaka T_m LDPE na više temperature u odnosu na iste neozračene LDPE/PCL mješavine i čisti LDPE. Poznato je da se kod mješavina s homogenom strukturom temperatura taljenja pomiče prema nižim temperaturama. U slučaju LDPE/PCL mješavina s udjelom od 10, 30 i 50 mas % PCL povećanje T_m nakon UV zračenja može ukazivati na lošu homogenost ovih mješavina njihovim zračenjem.

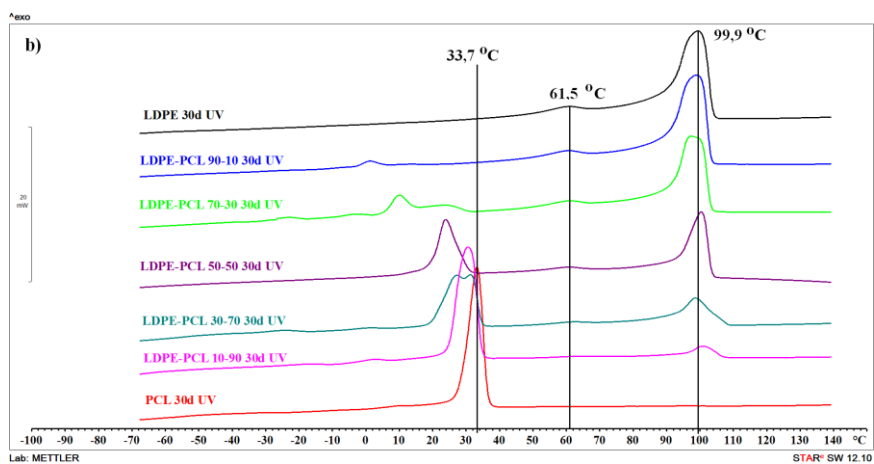
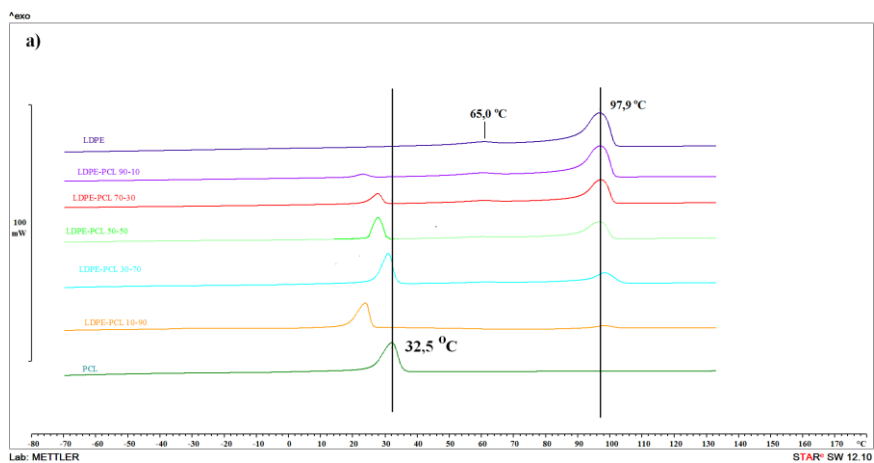
Kod udjela PCL od 70 i 90 mas% temperature taljenja ovih LDPE/PCL mješavina ostale su na istim vrijednostima kao i prije UV zračenja (Tablica 1) što znači da UV zračenje nema utjecaj na temperaturu taljenja kod ovih mješavina. Stupanj kristalnosti LDPE i PCL raste u svim LDPE/PCL mješavinama nakon UV zračenja međutim dobiven je znatno veći porast χ_c kod PCL što se može objasniti umreživanjem PCL djelovanjem UV svjetla.



Slika 19. DSC krivulje zagrijavanja za LDPE/PCL mješavine a) prije i b) nakon UV zračenja

Na DSC krivuljama LDPE/PCL mješavina dobivenim nakon drugog ciklusa hlađenja prije UV zračenja (slika 20 a)) javljaju se dva egzotermna pika vezana za kristalizaciju rastaljenih kristala u ciklusu taljenja. Temperatura u maksimumu egzoternog pika predstavlja temperaturu kristalizacije T_c i ona za čisti LDPE iznosi 97,9 °C odnosno za čisti PCL 32,5 °C. Iz egzotermnih krivulja kristalizacije vidljivo je da se vrijednosti temperature kristalizacije LDPE-a u LDPE/PCL mješavinama pomiču neznatno prema višim temperaturama kod većeg udjela PCL-a (LDPE/PCL 30/70 i LDPE/PCL 10/90 mješavine) što se može dovesti u vezu s ranijim početkom kristalizacije, dok kod nižih udjela PCL nije vidljiva promjena T_c . Osim egzoterma kristalizacije na DSC krivulji hlađenja čistog LDPE uočava se mali egzotermni prijelaz na temperaturi od 65,0 °C koji se dovodi u vezu s umreženjima u LDPE-u [18]. Ovaj egzoterm prisutan je i u LDPE/PCL mješavinama s udjelom od 90 i 70% LDPE. Veće promjene T_c dobivene su za PCL, kod kojeg se T_c pomiče prema nižim temperaturama (Tablica 1).

Na slici 20 b) prikazane su krivulje hlađenja za sve LDPE/PCL mješavine nakon UV zračenja. Kod ozračenih mješavina vidi se promjena oblika krivulja vezanih za kristalizaciju LDPE, a posebno za krivulje PCL kod kojih se dobivaju i višestruki pikovi kristalizacije kod manjeg udjela PCL u odnosu na neozračene mješavine. Ovo ponašanje može se dovesti u vezu s promjenom oblika i savršenosti kristala nakon UV zračenja. Temperature kristalizacije LDPE u svim LDPE/PCL mješavinama pomaknute su na neznatno više vrijednosti u usporedbi s neozračenim mješavinama, dok su T_c za PCL pomaknute na niže vrijednosti. Ovaj pomak T_c na više vrijednosti kod LDPE može se dovesti u vezu s ranijim početkom kristalizacije, odnosno kasnijim kod PCL ovisno o uređenosti kristalne strukture. Značajnije promjene dobivene su za PCL koji je podložniji UV razgradnji kao biorazgradivi polimer, međutim uočene promjene kod LDPE također ukazuju na njegovu svjetlosnu razgradnju koja je dodatno potpomognuta dodatkom PCL.



Slika 20. DSC krivulje hlađenja za LDPE/PCL mješavine a) prije i b) nakon UV zračenja

Tablica 1. Vrijednosti dobivene DSC i DMA mjerenjem

Uzorak	T _{mLDPE} (°C)	T _{mPCL} (°C)	T _{cLDPE} (°C)	T _{cPCL} (°C)	ΔH _{mLDPE} (J/g)	ΔH _{mPCL} (J/g)	χ ^c _{LDPE} %	χ ^c _{PCL} %	T _{gLDPE} (°C)	T _{gPCL} (°C)
LDPE	111,6	-	97,9	-	134,30	-	46,31	-	-1,0	-
LDPE 30 d UV	112,5	-	99,9	-	101,53	-	35,01	-	5,2	-
PCL	-	55,6	-	32,5	-	58,13	-	40,94	-	-53,1
PCL 30d UV	-	55,4	-	33,7	-	68,45	-	48,20	-	-45,4
LDPE/PCL 90/10	113,0	55,0	97,5	23,3	72,20	2,56	24,90	1,80	-5,8	-47,1
LDPE/PCL 90/10 30d UV	112,6	50,6	99,6	1,3	82,89	4,06	28,58	2,86	-1,3	-42,4
LDPE/PCL 70/30	111,5	55,2	97,6	27,9	53,71	9,02	18,52	6,35	-16,9	-48,2
LDPE/PCL 70/30 30d UV	112,1	53,4	97,9	10,2	74,63	16,68	25,73	11,75	-5,1	-26,5
LDPE/PCL 50/50	111,4	55,0	97,0	28,9	41,29	23,33	14,24	16,43	-14,8	-48,3
LDPE/PCL 50/50 30d UV	113,2	55,3	100,8	24,1	50,96	34,26	17,57	24,13	-7,6	-29,6
LDPE/PCL 30/70	111,3	55,6	98,5	30,9	16,53	30,10	5,70	21,20	-15,4	-44,6
LDPE/PCL 30/70 30d UV	111,3	55,0	98,9	26,6	28,38	45,34	9,79	31,93	2,6	-38,3
LDPE/PCL 10/90	111,0	56,1	98,3	24,2	4,88	31,78	1,68	22,38	-21,0	-54,5
LDPE/PCL 10/90 30d UV	111,0	55,7	101,1	31,2	8,72	67,53	3,01	47,56	-28,0	-44,9

4.2. Rezultati DMA analize

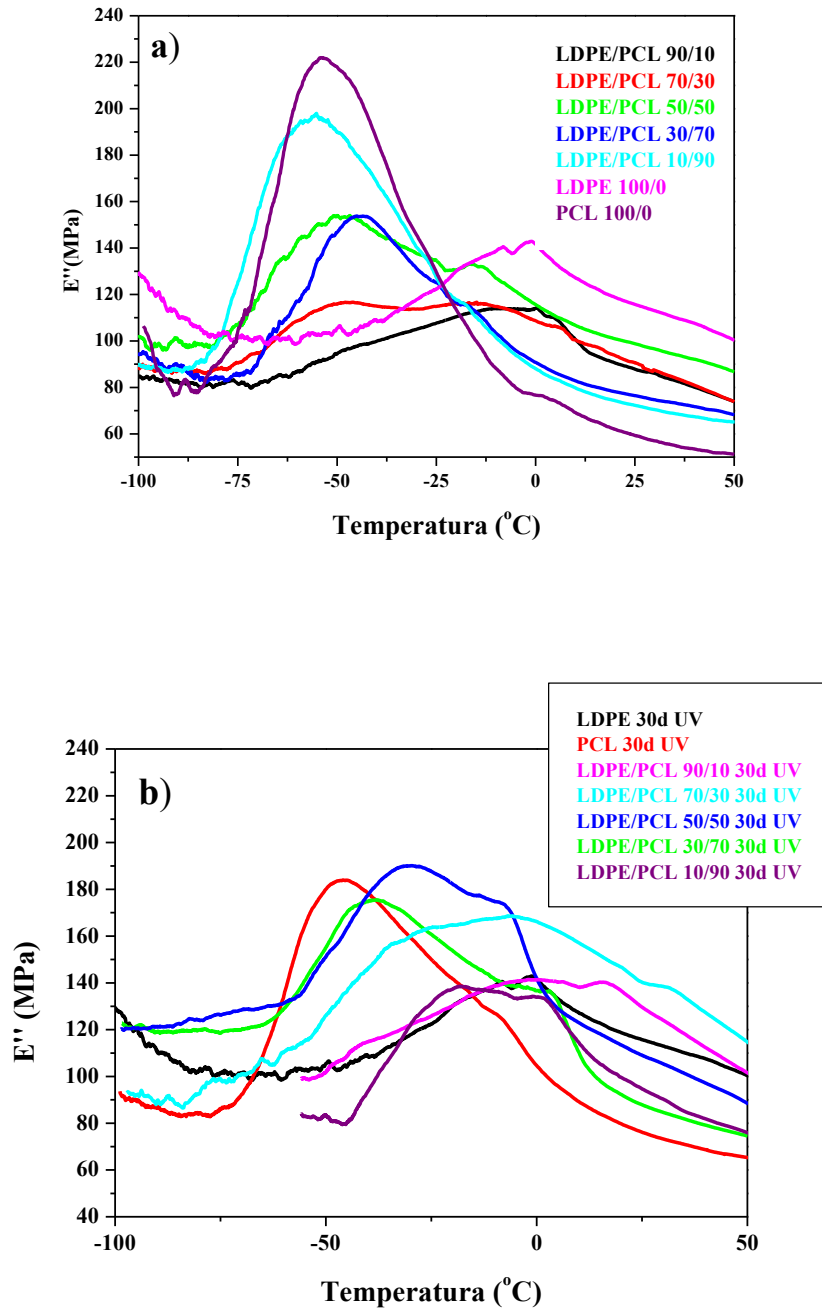
U cilju određivanja mješljivosti LDPE/PCL mješavina određena je temperatura staklastog prijelaza T_g primjenom DMA tehnike za čiste polimere, a nakon toga i mješavine prije i nakon izlaganja uzoraka UV zračenju. DMA tehnikom određen je modul gubitka (E'') na osnovi kojeg je dobiveno T_g . Rezultati dobiveni DMA mjerenjem za modul E'' prije UV zračenja prikazani su na slici 21 a). Dobivene vrijednosti DMA mjerenjem za T_g čistog LDPE, PCL i LDPE/ PCL mješavines različitim udjelom LDPE i PCL prikazane su u tablici 1.

Na slici 21 a) na krivulji E'' (ljubičasta krivulja) za čisti PCL vidljivo je da se na temperaturi od $-52,9$ °C javlja oštar relaksacijski maksimum koji odgovara pokretanju kinetičkih jedinica amorfne faze PCL-a, odnosno T_g [20]. Na E'' krivulji LDPE (roza krivulja) javlja se široki relaksacijski maksimum manjeg inteziteta u odnosu na PCL na temperaturi od $-1,0$ °C koji odgovara T_g LDPE i vezan je za pokretanje cijelog polimernog lanca LDPE-a [21].

Na DMA krivuljama E''/T za LDPE/PCL mješavine javljaju se dva relaksacijska maksimuma vezana za pokretanje kinetičkih jedinica, T_g , u PCL na nižim temperaturama i LDPE na višim temperaturama. U polimernim mješavinama dodatkom elastičnog polimera kao što je PCL u LDPE i povećanjem njegovog udjela kod LDPE dolazi do pomaka T_g na niže temperature dok se T_g PCL pomiče prema višim temperaturama u svim omjerima mješavina osim kod LDPE/PCL 10/90 mješavine. Ovaj pomak staklišta jednog prema drugom može se pripisati postojanju odgovarajućih interakcija između ova dva polimera koje dovode do odgovarajućeg stupnja kompatibilnosti. Također je vidljivo i proširenje relaksacijskog maksimuma LDPE što se može objasniti smanjenjem stupnja kristalnosti LDPE-a uslijed koje dolazi do veće pokretljivosti lanca LDPE-a. Smanjenje kristalnosti LDPE-a dobiveno je i DSC mjerenjima.

Na slici 21 b) prikazane su relaksacijski maksimumi dobiveni nakon UV zračenja. Vidljivo je da nakon zračenja dolazi do proširenja i smanjenja intenziteta relaksacijskih maksimuma čistih polimera kao i svih LDPE/PCL mješavina. Ovo ponašanje može se objasniti promjenama nastalim u amorfnoj fazi kod oba polimera djelovanjem fotooksidativne razgradnje. Staklišta ozračenih čistih polimera i LDPE/PCL mješavina pomaknuto je na više temperature u odnosu na neozračene čiste polimere i neozračene LDPE/PCL mješavine što se

dovodi u vezu sa stvaranjem umreženih struktura nakon zračenja koje ometaju pokretljivost polimernog lanca.



Slika 21. Krivulje modula gubitka u ovisnosti o temperaturi za čisti LDPE, PCL i LDPE/PCL mješavine

5. ZAKLJUČCI

1. Djelovanjem UV svjetla na LDPE, LDPE direktno apsorbira fotone svjetla što ima za posljedicu pucanje lanca, stvaranje umreženih struktura i reakcije oksidacije.
2. Zbog sposobnosti kristala PCL-a da se ponovno preorijentiraju u početni kristalni oblik, nakon razgradnje potaknute UV svjetlom, nema promjene u temperaturi taljenja.
3. Ozračeni PCL pokazuje povećanje χ_c što je vezano za porast kristalne faze tijekom UV zračenja.
4. Na svim DSC krivuljama zagrijavanja prije i nakon UV zračenja javljaju se dva endoterma taljenja koja ukazuje na nemješljivost kristalne faze LDPE i PCL.
5. Iz DSC krivulja za LDPE/PCL mješavine temperatura taljenja LDPE se ne mijenja značajno dodatkom PCL i povećanjem njegovog udjela u odnosu na čisti LDPE, što znači da ne dolazi do promjene unutar kristalne strukture LDPE vezano za veličinu kristala i njihovu uređenost (savršenost).
6. Dodatkom i povećanjem udjela PCL-a dolazi do znatnog smanjenja χ_c LDPE-a u svim LDPE/PCL mješavinama kao posljedica povećanja udjela amorfne faze PCL-a.
7. Znatno veći porast χ_c uočavamo kod PCL što se može objasniti umreživanjem PCL djelovanjem UV svjetla.
8. Uočene promjene kod LDPE ukazuju na njegovu svjetlosnu razgradnju koja je dodatno potpomognuta dodatkom PCL.
9. Dodatkom PCL i povećanjem njegovog udjela dolazi do pomaka T_g LDPE-a na niže temperature dok se T_g PCL pomiče prema višim temperaturama u svim omjerima mješavina osim kod LDPE/PCL 10/90 mješavine. Ovaj pomak staklišta jednog prema drugom može se pripisati postojanju odgovarajućih interakcija koje dovode do odgovarajućeg stupnja kompatibilnosti.
10. Staklište ozračenih čistih polimera i LDPE/PCL mješavina pomaknuto je na više temperature u odnosu na neozračene čiste polimere i neozračene LDPE/PCL mješavine što se dovodi u vezu sa stvaranjem umreženih struktura nakon zračenja koje ometaju pokretljivost polimernog lanca.

6. LITERATURA

1. Rabek JF. In: Photostabilization of polymers. London and New York: Elsevier Applied Science, 1990.
2. Ginjac JM, Gardette J.L, Arnaud R, Lemaire J, Influence of hydroperoxides on the photothermal oxidation of polyethylene, Makromol. Chem., 182 (1981), p. 1017
3. Arnaud R., Moison J.Y., Lemaire J., Primary hydroperoxidation in low-density polyethylene, Macromolecules, 17 (1984), p. 332
4. Geuskens G., , Debie F., , Kabamba M.S., Nedelkos G, New aspects of the photooxidation of polyolefins, Polymer Photochemistry, Volume 5, Issues 1–6, 1984, Pages 313-331.
5. Geuskens G., Kabamba M.S., Photo-oxidation of polymers: Part IX—Additional comments about a new chain scission mechanism in polyolefins, Polymer Degradation and Stability, Volume 5, Issue 5, 1983, Pages 399-401
6. Govorčin Bajsić E., Polimerne mješavine, skripta, Zagreb, 2012.
7. Marković N., Biorazgradnja plastike, završni rad, PBF, Zagreb, 2013.
8. Minić L., Utjecaj ekstrudiranja na toplinske karakteristike polietilena visoke gustoće, diplomski rad, Split, 2010.
9. <http://www.plastikainfo.com/tehnologija/materijali-polietilen-polyethylene-pe> (pristup 5. rujna 2016.)
10. Čondrić A., Priprema i karakterizacija PE/PCL mješavina, diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2015.
11. Blažić R., Ressler A., Žagar D., *In vitro* enzimski razgradnja poli(ϵ -kaprolaktona) i PCL/GEL mješavine za biomedicinsku primjenu, znanstveni rad, FKIT, Zagreb, 2015.
12. https://hr.wikipedia.org/wiki/Ultraljubi%C4%8Dasto_zra%C4%8Denje (pristup 8. rujna 2016.)
13. Zdjelar V., Dejstvo UV zračenja na polimerne materijale, diplomski rad, Novi Sad, 2011.
14. Brandrup, J., Immergut, E.J., Polymer Handbook; Wiley-Interscience; New York, 1975.

15. Bair, H.E., Gallagher, P.K., Jaffe, M., Khana, Y.P., Maurer, J.J., Pearce, E.M., Prime, R.B., Raucher, D., Shalaby, S.W., Wendlandt, W.W., Wunderlich, B. In: Thermal characterization of Polymeric Materials; Turi, E.A., Ed. Academic Press: Orlando, FL, 1981.
16. 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), *Macromol Biosci.* **1** (2001) 59-65.
17. Crescenzi V, Manzini G, Galzolari G, Borri C, Thermodynamics of fusion of poly- β -propiolactone and poly- ϵ -caprolactone. Comparative analysis of the melting of aliphatic polylactone and polyester chains. *Eur. Polym. J.*, **8** (1972) 449-463.
18. Hussein, I.A., Implications of LDPE branching and Mw on the thermal and mechanical properties of PP/LDPE blends. *Macrom. Symp.*, **263** (2008) 130-137.
19. Li, S. Wert, M. In: Degradable polymers ; Scott, G., Gilead, D., Eds; Chapman & Hall : London, 1995.
20. Koenig M.F., Houang S.J., Biodegradable blends and composites of polycaprolactone and starch derivatives, *Polymer* **36** (1995) 1877-1882.
21. Oakes, W. G., Robinson D. W., Dynamic electrical and mechanical properties of polythene over a wide temperature range, *J. Polym. Sci.* , **14** (1954) 505–507.

7. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime: Paula Santini

Datum i mjesto rođenja: 01.07 1993., Zadar

Adresa: Jadranska cesta 57, Turanj, 23 207 Sv. Filip i Jakov

Obrazovanje:

- 2012. upisala preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
- 2008-2012. Gimnazija Vladimir Nazor, jezični smjer, Zadar
- 2004-2010. Osnovna glazbena škola, Biograd na Moru