

# Toplinska stabilnost i viskoelastična svojstva PLA/TPU mješavina

---

Šadura, Iva

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:533349>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-17**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Iva Šadura

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Iva Šadura

**TOPLINSKA STABILNOST I VISKOELASTIČNA SVOJSTVA  
PLA/TPU MJEŠAVINA**

**DIPLOMSKI RAD**

Mentor: prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula

dr. sc. Lidija Furač

Zagreb, rujan 2022.

*Najljepše hvala prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić na stručnom vodstvu, razumijevanju i strpljenju, uloženom vremenu te pomoći i savjetima prilikom izrade diplomskog rada.*

*Asistentu Mariu Meheš zahvaljujem na pomoći i savjetima prilikom izrade eksperimentalnog dijela diplomskog rada.*

*Od srca zahvaljujem svojoj obitelji što su uvijek vjerovali u mene i bili mi najveća podrška, a najviše hvala na bezuvjetnoj ljubavi.*

*Prijateljima i kolegama hvala što su mi uljepšali i olakšali studiranje.*

## Toplinska stabilnost i viskoelastična svojstva PLA/TPU mješavina

### SAŽETAK

Polilaktid (PLA) je komercijalni biorazgradljivi termoplast koji se može dobiti iz bioizvora što ga čini potencijalnom ekološkom alternativom za polimere na bazi nafte. Njegovu primjenu ograničuje niska žilavost koja se nastoji povećati miješanjem s termoplastičnim poliuretanom (TPU). TPU je elastičan polimer dobrih mehaničkih svojstava.

U ovom radu su u Brabender gnjetilici pripremljeni uzorci čistih PLA i TPU te PLA/TPU mješavina različitih masenih udjela (80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80). Toplinska stabilnost čistih polimera i PLA/TPU mješavina ispitana je termogravimetrijskom analizom (TGA), dok su viskoelastična svojstva određena dinamičko mehaničkom analizom (DMA). Rendgenskom difrakcijskom analizom ispitana je morfološka struktura čistih polimera i PLA/TPU mješavina. Otpornost uzoraka prema destiliranoj vodi određena je testom bubrenja.

Termogravimetrijskom analizom utvrđeno je da je PLA toplinski stabilniji od čistog TPU jer njegova razgradnja započinje na višim temperaturama. Dodatkom TPU-a u PLA smanjuje se toplinska stabilnost PLA/TPU mješavina. Iz rezultata dinamičko mehaničke analize zaključeno je da su PLA/TPU mješavine djelomično mješljive. Ispitivanjem bubrenja utvrđeno je da su PLA i TPU te njihove mješavine hidrofobni materijali koji neznatno bubre u destiliranoj vodi. Rezultati XRD analize pokazali su da je PLA amorfne strukture, dok TPU ima amorfnu i kristalnu fazu u strukturi.

**Ključne riječi:** polilaktid (PLA), termoplastični poliuretan (TPU), polimerne mješavine, toplinska stabilnost, viskoelastična svojstva, morfološka struktura

## **Thermal stability and viscoelastic properties of PLA/TPU blends**

### **ABSTRACT**

Poly lactide (PLA) is a commercial biodegradable thermoplastic material which can be obtained from biosources, because of that PLA is potential ecological alternative to petroleum-based polymers. Its application is limited by its low toughness, which can be increased by mixing PLA with thermoplastic polyurethane (TPU). TPU is an elastic polymer with good mechanical properties.

Samples of the neat PLA and TPU and PLA/TPU blends with different content (80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80) were prepared in the Brabender mixer. Thermal stability of the neat PLA and TPU as well as PLA/TPU blends was investigated by thermogravimetric analysis (TGA), while viscoelastic properties were determined by dynamic mechanical analysis (DMA). The morphological structure of the neat polymers and PLA/TPU blends was obtained by X-ray diffraction analysis. The resistance of the samples to the distilled water was determined by the swelling test.

Results of TGA measurements confirmed that the neat PLA is thermally more stable than the neat TPU because of the higher decomposition temperature. Thermal stability of PLA/TPU blends in the nitrogen atmosphere decreased with addition of TPU. According to DMA results the PLA/TPU blends are partially miscible. The swelling test revealed that PLA, TPU and PLA/TPU blends are hydrophobic materials and that slightly swell in distilled water. Results of XRD analysis showed that PLA has an amorphous structure, while TPU has amorphous and crystalline phases in the structure.

**Key words:** polylactide (PLA), thermoplastic polyurethane (TPU), polymer blends, thermal stability, viscoelastic properties, morphological structure

## Sadržaj

1.	UVOD.....	1
2.	TEORIJSKI DIO .....	2
2.1	POLIMERI.....	2
2.2	POLILAKTID (PLA) .....	3
2.2.1	Dobivanje PLA .....	5
2.2.2	Svojstva PLA .....	7
2.2.3	Primjena PLA.....	10
2.3	POLIURETAN (PU) .....	13
2.3.1	Termoplastični poliuretan (TPU) .....	16
2.4	POLIMERNE MJEŠAVINE .....	20
2.4.1	Priprava polimernih mješavina .....	21
2.4.2	Podjela polimernih mješavina.....	22
2.5	POLIMERNE MJEŠAVINE POLILAKTIDA (PLA) .....	24
2.5.1	PLA/TPU mješavine.....	26
2.6	TEHNIKE KARAKTERIZACIJE .....	27
2.6.1	Termogravimetrijska analiza (TGA) .....	27
2.6.2	Dinamičko mehanička analiza (DMA).....	28
2.6.3	Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) .....	29
3.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	31
3.1	MATERIJALI .....	31
3.2	PRIPREMA POLIMERNIH MJEŠAVINA .....	31
3.3	KARAKTERIZACIJA UZORAKA.....	32
3.3.1	Termogravimerijska analiza (TGA) .....	32
3.3.2	Dinamičko mehanička analiza (DMA).....	33
3.3.3	Bubrenje.....	33
3.3.4	Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) .....	34

4.	REZULTATI I RASPRAVA .....	35
4.1	TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA).....	35
4.2	DINAMIČKO MEHANIČKA ANALIZA (DMA) .....	37
4.3	TEST BUBRENJA.....	41
4.4	RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA .....	43
5.	ZAKLJUČCI .....	45
6.	LITERATURA .....	46



# 1. UVOD

Razvojem znanosti i tehnologije porasla je proizvodnja i upotreba sintetskih polimera. Prema podacima proizvodnja plastike u svijetu je 1950. godine iznosila 1,5 milijuna tona, a do 2018. godine narasla je na 359 milijuna tona. Sukladno s time raste i količina otpada. Recikliranje takvog otpada nije ekonomski povoljno, pa često završava na odlagalištima otpada. Različitost polimernih materijala također komplicira postupak recikliranja te ga čini skupljim jer je jednostavnije reciklirati otpad istih svojstava. Sintetski polimerni materijali su često korišteni kao jednokratna ambalaža što ih čini velikim zagađivačima okoliša. Također, miješanjem polimera u mješavine moguće je dobiti materijale raznolikih svojstava koji se lako podešavaju promjenom sastava mješavine što još više doprinosi njihovoj širokoj primjeni. Upravo zbog velike potrošnje polimera i njihovih mješavina dolazi do stvaranja velikih količina otpada koja uzrokuju nastajanje velikih odlagališta sintetskih polimera koji nisu biorazgradivi. Stoga se takvi nerazgradivi polimeri nastoje zamijeniti upotrebom biorazgradivih polimernih materijala, osobito u ambalaži koja čini veliki dio polimernog otpada. [1]

Pojam biorazgradnje podrazumijeva proces kemijske razgradnje nekog materijala pod utjecajem mikroorganizama poput gljivica i bakterija. To je proces razgradnje koji uključuje biološku aktivnost. Enzimi mikroorganizama izazivaju postupno cijepanje polimera na manje molekule, nakon čega ih mikroorganizmi razlažu na biomasu, ugljikov dioksid, vodu ili metan ovisno o uvjetima razlaganja. Temperatura je jedan od najbitnijih parametara kod biorazgradnje jer utječe na rast mikroorganizama. Uz nju na proces mogu utjecati i pH vrijednost, prisutnost kisika i kemijska struktura polimera. Polimer se smatra biorazgradljivim ukoliko se razgradi barem 60% unutar 180 dana. [2]

U novije vrijeme sve se više istražuje PLA kao biorazgradiv i biokompatibilan polimer s velikim mogućnostima primjene u medicini i proizvodnji ambalažnih proizvoda. Zbog svoje krutosti smanjena mu je mogućnost primjene te mu se nastoji poboljšati žilavost miješanjem s fleksibilnim polimerima poput TPU-a.

Cilj ovog rada je pripremiti polimerne mješavine na bazi PLA s različitim udjelima TPU-a te ispitati kako dodatak TPU-a utječe na toplinsku stabilnost i viskoelastična svojstva polimernih mješavina.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1 POLIMERI

Polimeri su makromolekule nastale međusobnim povezivanjem ponavljajućih osnovnih građevnih jedinica kemijskim vezama. To su spojevi velike molekulske mase u rasponu od 1000 do nekoliko 1000000. Naziv polimer potječe iz grčkog jezika, gdje poli znači mnogo, a meros znači dio. Osnovna ponavljajuća jedinica polimera naziva se monomer i definira se kao svaka molekula koja se može pretvoriti u polimer reakcijom s istovrsnim ili različitim molekulama. Postoji mnogo kriterija prema kojima se polimeri mogu klasificirati, a najvažnije podjele su: [3,4]

- prema podrijetlu; prirodni i sintetski polimeri,
- prema strukturi polimera; linearni, razgranati i umreženi
- prema nadmolekulnoj strukturi; kristalni, kristalasti i amorfni
- prema broju vrsta monomera; homopolimeri i kopolimeri
- prema mehaničkim svojstvima; plastomeri, duromeri i elastomeri

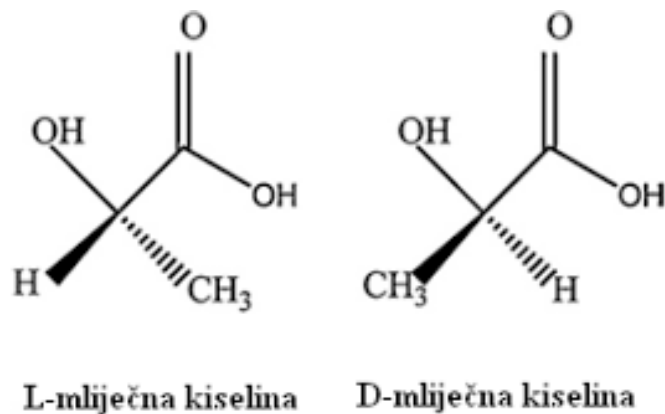
Osnovna podjela polimera je prema podrijetlu te se razlikuju prirodni i sintetski polimeri. Prirodni polimeri ili biopolimeri su polimeri nastali u prirodi te se izoliraju direktno iz biomase. Dobivaju se od biljaka, morskih i domaćih životinja. U tu skupinu spadaju polisaharidi, celuloza, škrob, hitin, kazein, kolagen, svila i vuna. Također i mnogi spojevi koji se nalaze u ljudskom tijelu, poput enzima, nukleinske kiseline i proteina, spadaju u biopolimere. Biopolimerima se nazivaju i polimeri dobiveni kemijskom sintezom biomonomera, poput polilaktida, PLA. [3]

Sintetski polimeri dobivaju se polimerizacijom monomera i njihova veličina, a time i relativna molekulska masa, ovisi o stupnju polimerizacije koji se definira kao broj monomernih jedinica u polimernim molekulama. Polimeri s malim stupnjem polimerizacije nazivaju se oligomeri. Neki od najpoznatijih sintetskih polimera su npr. polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), polivinil-klorid (PVC)... Navedeni sintetski polimeri su organskog podrijetla (ugljikovodici) čije se polazne sirovine dobivaju iz nafte, stoga se nazivaju i petrokemijskim polimerima. Njihova primjena je najraširenija zbog relativno niske cijene i dobrih svojstava koji odgovaraju njihovoj namjeni. [3,4]

S obzirom na broj različitih vrsta ponavljajućih jedinica, razlikuju se homopolimeri i kopolimeri. Polimeri koji su građeni od jedne vrste monomera nazivaju se homopolimeri, dok se polimeri građeni od dvije vrste ponavljajućih jedinica nazivaju kopolimeri. Prema rasporedu ponavljajućih jedinica unutar kopolimera razlikuju se statistički, alternirajući, blok i cijepljeni kopolimeri. [4]

## **2.2 POLILAKTID (PLA)**

Polilaktid je alifatski poliestar izgrađen od monomera mliječne kiseline. Mliječna kiselina je organska kiselina otkrivena 1781. godine, a s vremenom se njezina upotreba proširila na prehrambenu, kemijsku i farmaceutsku industriju. Također, u novije vrijeme raste potražnja za mliječnom kiselinom kao sirovinom za proizvodnju biorazgradivih polimera. To je nehlapiva organska tvar bez mirisa. Klasificirana je kao aditiv koji je siguran za dodavanje hrani (GRAS) od strane Agencije za hranu i lijekove (FDA). Homopolimer mliječne kiseline na sobnoj temperaturi je bijeli prah sa staklištem od oko 55°C i talištem od oko 175°C. Mliječna kiselina (2-hidroksipropionska kiselina) je najjednostavnija 2-hidroksikarboksilna kiselina koju u prirodi proizvode životinje, biljke i mikroorganizmi, a može se proizvesti fermentacijom prirodnih tvari koje sadrže ugljikohidrate, poput kukuruza, krumpira i riže ili kemijskom sintezom kemikalija dobivenih petrokemijskim putem ili iz ugljena. Mliječna kiselina jedna je od najjednostavnijih kiralnih molekula koja se u prirodi javlja u obliku dva optički aktivna stereoizomera; L- i D-mliječne kiseline (slika 1.). Optički neaktivna smjesa L- i D-mliječne kiseline nastaje proizvodnjom mliječne kiseline iz petrokemijskih sirovina, dok fermentirana mliječna kiselina gotovo u cijelosti sadrži L-stereoizomere. Fermentacija se odvija uz prisutnost bakterija, gljivica ili kvasaca u kontroliranim uvjetima pri kojima se prati: pH-vrijednost, koja se održava konstantnom dodavanjem neutralizirajućih sredstava; temperatura i atmosfera.[5-8]

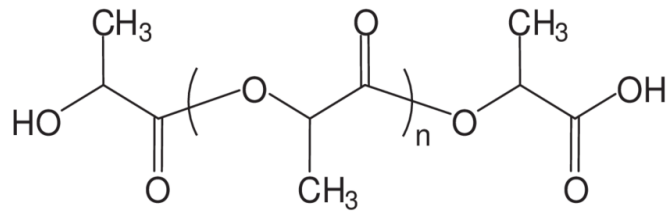


*Slika 1.* L- i D- stereoizomeri mliječne kiseline

U kemijskoj industriji, većina mliječne kiseline (~ 90%) proizvedena je fermentacijskim putem. Razni ugljikohidrati, poput celuloze i škroba, mogu se fermentirati s ciljem dobivanja mliječne kiseline. Odabir sirovine, odnosno ugljikohidratnog materijala za fermentaciju može se temeljiti na brzini fermentacijskog procesa, iskorištenju procesa, količini nastalih nusprodukata prilikom fermentacije, troškovima procesa i dostupnosti sirovina, odnosno željenog ugljikohidrata. [5]

Kemijska sinteza mliječne kiseline provodi se tako da se na acetaldehid djeluje cijanovodikom uz prisutnost katalizatora čime nastaje laktonitril. Hidrolizom nastalog laktonitrila sa sumpornom kiselinom nastaje mliječna kiselina kao glavni produkt, zajedno s amonijevim solima kao nusproduktima reakcije. Nedostaci ovakve kemijske sinteze mliječne kiseline su stvaranje racemične smjese mliječne kiseline, te korištenje opasnih i korozivnih kemikalije, poput cijanovodika, zbog čega je biološka sinteza, odnosno fermentacija zastupljenija u industrijskoj proizvodnji mliječne kiseline. [5]

Povezivanjem monomera mliječne kiseline tvori se polilaktid, PLA. Ovisno o stereoizomerima koji se povezuju, monomeri mliječne kiseline mogu tvoriti četiri različita polilaktida: PDLA, PLLA, PDLLA i mezo-PLA. PDLA, kristalni polilaktid, nastaje povezivanjem D-mlječne kiseline u pravilne lančane strukture, dok PLLA nastaje vezanjem L-mlječne kiseline tvoreći semikristalan polilaktid. PDLLA je amorfni polilaktid koji nastaje povezivanje L- i D-mlječne kiseline, dok mezo-PLA nastaje polimerizacijom D,L-laktida (mezo-laktida). [9]



*Slika 2.* Struktura polilaktida

### 2.2.1 Dobivanje PLA

Postoje tri načina dobivanja PLA visoke molekulske mase, a ona su polikondenzacija, polimerizacija otvaranjem prstena (ROP) i azeotropna dehidracijska kondenzacija. U industrijskoj proizvodnji najčešće se koriste polimerizacija otvaranjem prstena i izravna polikondenzacija.

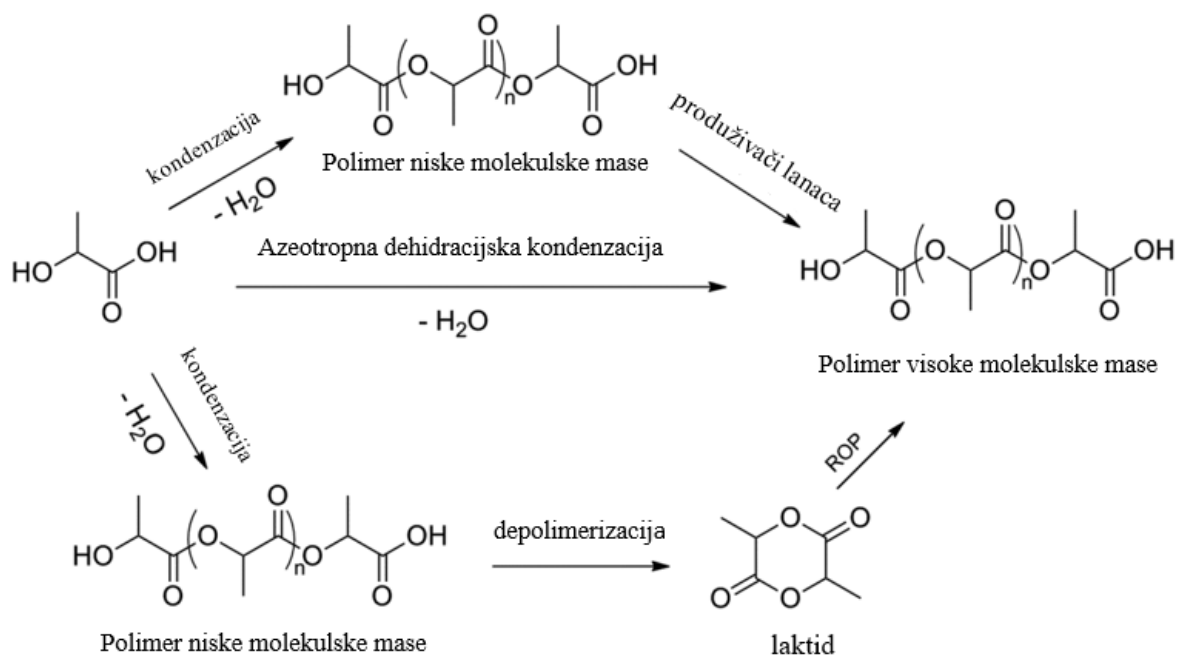
Jedan od načina sinteze PLA je polikondenzacija kojom polimerni lanac postupno raste uz oslobađanje manjih molekula, poput vode. Monomer mliječne kiseline sadrži obje funkcionalne skupine, hidroksilnu (-OH) i karboksilnu (-COOH), potrebne za polimerizaciju polilaktida. Hidroksilna i karboksilna skupina se povezuju otpuštajući vodu te se tako dobivaju polimeri manje molekulske mase. Da bi se povećala masa polimera potrebno je dodati sredstva za spajanje kojima se polimeri manje molekulske mase spajaju povećavajući molekulsku masu polimera. Ovisno o prisutnosti otapala, razlikuju se polikondenzacija u otopini i u talini. Obje polimerizacije su izravne metode sinteze zbog čega su relativno ekonomične i lake za provođenje. Međutim niz čimbenika poput tlaka, temperature, katalizatora i vremena reakcije utječu na nastali produkt i njegovu molekulsku masu. Da bi se dobio PLA visoke molekulske mase potrebno je spriječiti razgradnju nastalog produkta, odvoditi nastalu vodu iz procesa te kontrolirati kinetiku same reakcije polimerizacije. [9]

Kod sinteze PLA polikondenzacijom u otopini, u reaktor se osim monomera mliječne kiseline, dodaje i otapalo pogodno za otapanje nastalog PLA. Polikondenzacijom nastaje PLA i voda kao nusprodukt te se odvođenjem vode iz reaktora može ubrzati sam proces. Ovakvom polimerizacijom se sintetizira PLA srednjih molekulskih masa većih od 200 000. Pošto se prilikom polimerizacije potroše velike količine organskih otapala, ona nije najpogodnija za okoliš. Isto tako prilikom polimerizacije može doći do vezanja nečistoća iz otapala na produkt te do sekundarnih, nepoželjnih reakcija poput racemizacije, što nije poželjno za PLA koji je namijenjen korištenju u medicini. [9]

Polikondenzacija monomera mliječne kiseline u talini se provodi na temperaturama višim od tališta polimera, bez prisutnosti organskog otapala čime se snižava cijena i vrijeme sinteze PLA. Takva sinteza je iznimno osjetljiva na reakcijske uvjete te se ne primjenjuje u industrijskoj proizvodnji PLA. [9]

PLA visoke molekulske mase najčešće se sintetizira polimerizacijom otvaranjem prstena (ROP), gdje se kao monomer koristi laktid velike čistoće. Laktid je ciklički ester nastao dimerizacijom monomera mliječne kiseline. Kako je mliječna kiselina kiralna molekula te u prirodi postoji u obliku dva optički aktivna stereoizomera; L- i D-mliječne kiseline, tako i postoje tri različita enantiomera laktida: L,L-laktid, D,D-laktid i D,L-laktid (mezo-laktid). Polimerizacija otvaranjem prstena je katalitički proces kojim se iz cikličkih monomera laktida sintetizira aciklički produkt, PLA u vakuumu ili inertnoj atmosferi. Regulacijom uvjeta procesa, poput temperature, vrste i koncentracije katalizatora moguća je kontrolirati omjer i redoslijed vezanja L- i D-mliječne kiseline u polilaktidu. Kao katalizator u polimerizaciji s otvaranjem laktidnih prstena najčešće se koristi kositrov okteat. [9,10]

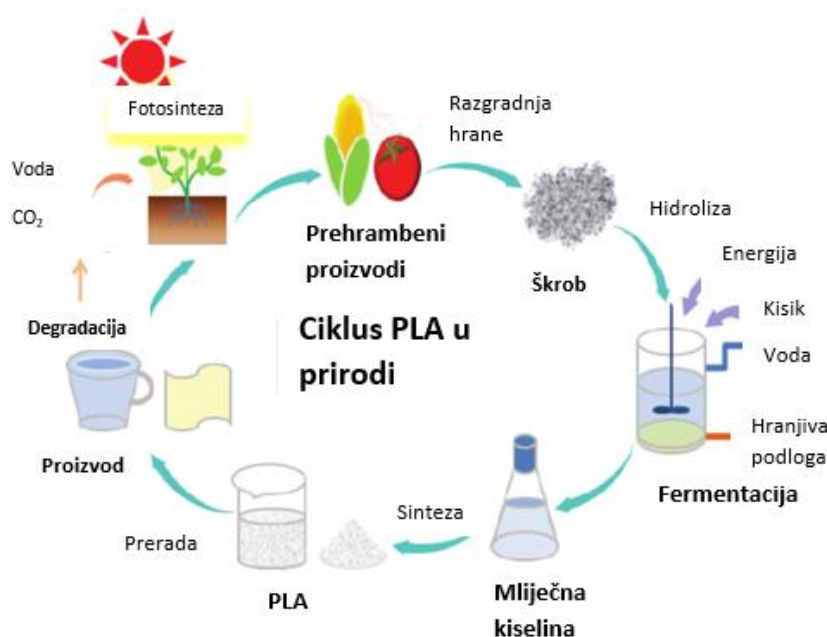
Sintezom PLA izravnom polikondenzacijom kao nusprodukt nastaje voda koja onemogućava nastanak PLA visoke molekulske mase, a njezino otklanjanje iz procesa je problematično. Taj problem je riješen postupkom azeotropne dehidracijske kondenzacije. U reaktoru reagiraju monomeri mliječne kiseline otopljeni u pogodnom otapalu uz prisutnost katalizatora. Za ovu metodu koriste se otapala s visokim vrelištem. Tijekom polikondenzacije monomera, nastala voda se uklanja takozvanom tehnikom azeotropne destilacije. Azeotropna dehidracijska kondenzacija omogućava sintezu PLA visoke molekulske mase iz mliječne kiseline, bez upotrebe produživača lanca. Prilikom azeotropne dehidracijske kondenzacije PLA koriste se organska otapala koja nisu ekološki prihvatljiva što čini ovaj proces problematičnim. [11]



*Slika 3.* Shematski prikaz sinteze PLA polikondenzacijom, azeotropnom dehidracijskom kondenzacijom i polymerizacijom otvaranjem prstena [12]

### 2.2.2 Svojstva PLA

PLA je biorazgradljiv i biološki održiv polimer (slika 4) čija svojstva variraju zbog postojanja L,D- i L,D- izomera PLA. Na njegovu razgradnju utječu mnogi čimbenici poput vremena, temperature, pH-vrijednosti (prisutnosti kiselina i lužina), oblika i veličine materijala, molekulske mase i kemijske strukture polimera, orijentacije polimernih lanaca, kristalnosti, niskomolekulskih nečistoća te prisutnosti katalizatora. Produkti razgradnje uglavnom su voda i ugljikov dioksid, odnosno ne nastaju otrovni niti kancerogeni spojevi. [13]



**Slika 4.** Prikaz životnog ciklusa PLA u prirodi [9]

Do razgradnje dolazi uglavnom u vlažnim uvjetima hidrolitičkim mehanizmom. Prisutnost vode potiče hidrolizu esterskih veza. U neutralnim uvjetima, razgradnja PLA je sporija, slična kao i kod PCL (polikaprolaktona), dok se promjenom pH vrijednosti okoline razgradnja ubrzava. Bazični uvjeti pogoduju razgradnji te je ona brža nego u kiselim uvjetima. Razgradnja PLA u alkalnim uvjetima može se objasniti intramolekulskom transesterifikacijom. Krajnja hidroksilna skupina elektrofilno napada karbonilnu skupinu, čime nastaje cikličan spoj; laktid. Polimerni lanac se skraćuje hidrolizom nastalog laktida te se slobodni laktid hidrolitički raspada na dvije molekule mliječne kiseline. U kiselim uvjetima dolazi do razgradnje PLA tako što protoniranjem krajnje hidroksilne skupine nastaje intramolekulska vodikova veza. Hidrolizom esterske veze se otpušta mliječna kiselina čime se smanjuje stupanj polimerizacije PLA. Pojam biorazgradnja podrazumijeva razgradnju materijala pod utjecajem mikroorganizama, pri čemu se materijal razlaže na biomasu, ugljikov dioksid ili metan i vodu. Biorazgradnja se može odvijati u aerobnim (uz prisutnost kisika) ili anaerobnim (bez prisutnosti kisika) uvjetima. Razgradnja PLA u životinjskim i ljudskim organizmima započinje hidrolizom kojom se smanjuje stupanj polimerizacije, nakon čega se nastali oligomeri metabolički razgrađuju u tijelu. To je vrlo bitno kod primjene PLA u medicini. Razgradnja PLA u prirodi nešto je kompliciranija jer je PLA većinom otporan na djelovanje mikroorganizama pri okolišnim uvjetima te je za početak razgradnje potrebna povišena temperatura (~58°C). Razgradnja PLA u okolišu se odvija u dva stupnja, za prvi



stupanj razgradnje nisu potrebni mikroorganizmi, već dolazi do razgradnje pod utjecajem vlage i temperature, dok u drugom stupnju razgradnje započinje biorazgradnja. Kada molekulska masa PLA dosegne otprilike 10 000, mikroorganizmi započinju razgradnju oligomera do vode i ugljikovog dioksida. Pri uvjetima visoke vlage i temperaturama od 55°C do 75°C razgradnja PLA će se odvijati velikom brzinom, dok će pri uvjetima nižih temperatura i vlage PLA biti stabilan što omogućava stabilnost pri skladištenju. [6,7,14]

Svojstva PLA variraju ovisno o sastavu enantiomera u polimeru. Enantiomerno čist PLA je kristaliničan polimer sa staklištem od oko 55°C i talištem od oko 180°C, dok su polimeri dobiveni od mezo-laktida ili racemične smjese laktida uglavnom amorfni spojevi. PLLA, uz visoki stupanj kristalnosti, ima i nešto veću gustoću u odnosu na racemičan PLA. Gustoća PLLA u rasponu je od 1,25 do 1,29 g cm<sup>-3</sup> u odnosu na amorfni PLA čija gustoća iznosi oko 1,24 g cm<sup>-3</sup>. Upotrebom stereoselektivnih katalizatora, iz mezo i racemične smjese laktida moguće je sintetizirati semikristalne polimere. PLA dobiven iz mezo-laktida pokazuje talište na temperaturi od 152°C, dok PLA pripremljen iz racemične smjese laktida, uz upotrebu katalizatora aluminijevog alkoksida, ima talište na 191°C. Tako visoko talište racemičnog PLA može biti posljedica kristalizacije enantiomerno čistih L- i D-polilaktida koji zajedno tvore stereokompleks. Upravo zbog svojstva stvaranja stereokompleksa, talište polimerne mješavine PDLA i PLLA više je za oko 50°C od tališta čistih polimera. Enantiomerno čisti polilaktidi, PDLA i PLLA dobro se otapaju u kloriranim i fluoriranim organskim otapalima, dioksanu, dioksolanu i furanu. Dobra otapala za polilaktide su i mnoga druga organska otapala poput acetona, piridina, etil-laktata, ksilana, tetrahidro-furana, etil-acetata, dimetil-sulfoksida i dimetil-ketona. S druge strane, polilaktidi se ne otapaju u vodi, alkoholima i nesupstituiranim ugljikovodicima, npr. heksan, heptan. Topljivost polilaktida ovisi o molarnoj masi, stupnju polimerizacije i kristalnosti. [5,8]

PLA je termoplastičan materijal koji ima dobra mehanička svojstva, posebno rasteznu čvrstoću, Young-ov modul i čvrstoću na savijanje u usporedbi s tradicionalnim sintetskim polimerima, poput polietilena (PE), polipropilena (PP) i polistirena (PS). Krutost i rastezna čvrstoća PLA su relativno dobre te se mogu usporediti s polietilen-tereftalatom (PET), međutim udarna čvrstoća i krtost niže su od PE, PP, PET i poliamida (PA). Niska žilavost PLA ograničava njegovu uporabu jer nije primjeren za upotrebu koja iziskuje velike deformacije pri većim opterećenjima. Fleksibilnost PLA može se povećati dodatkom omekšavala dobivenog iz obnovljivih izvora. Tako se kao omekšavala mogu koristiti esteri limunske kiseline. Njihovim dodatkom smanjuje se staklište PLA što ukazuje na rast

fleksibilnosti. Takvi materijali mogu se koristiti za proizvodnju jednokratnih proizvoda, pošto im je poboljšana fleksibilnost i mehanička svojstva, a zaostala su dobra svojstva PLA, poput biorazgradnje i kompostabilnosti.[6,7]

Barijerna svojstva definiraju koncentraciju tvari koja prolazi kroz membranu, odnosno polimerni film. Za ambalažne materijale bitna je permeacija jednostavnih plinova, poput H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> i zraka te organskih para i kapljevine. Permeabilnost (propusnost) polimernog ambalažnog materijala utječe na vijek trajanja proizvoda jer može doći do gubitka ili propuštanja tvari ili neželjenih kemijskih reakcija s propusnim tvarima. Barijerna svojstva PLA slična su svojstvima PS, bolja su od svojstava PE i PP, a nešto su slabija od PET. Permeacijski koeficijenti CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> i vodene pare više su od permeacijskih koeficijenata PET, a niži od PS. Što znači da PLA propušta veću količinu CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> i vodene pare u odnosu na PET, a manju količinu u odnosu na PS. Na barijerna svojstva utječe kristalnost PLA, općenito porastom kristalnosti PLA rastu i njegova barijerna svojstva. [7]

### **2.2.3 Primjena PLA**

PLA se koristi kao ambalažni materijal; za izradu posuda za pakiranje hrane, pića te u obliku filmova i folija. PLA je relativno skup materijal da bi se koristio kao ambalaža. Međutim zbog njegovih mnogih prednosti, poput biorazgradivosti, kompostabilnosti, dobivanja iz obnovljivih izvora i dobrih mehaničkih svojstava koja se mogu poboljšati modifikacijom polimera, njegova uporaba u ambalažnoj industriji raste. Uz to, u nekim se zemljama npr. Njemačkoj, korištenjem PLA ambalaže oslobađa plaćanje poreza (ekološki ili zeleni porez), čime se potiče korištenje ekološki održive ambalaže, a time sprječava gomilanje ambalažnog otpada. Također se razvijaju nove tehnologije proizvodnje koje smanjuju cijenu proizvodnje što omogućava širu upotrebu PLA kao ambalaže. Medicinske studije su pokazale da je količina mliječne kiseline koja migrira iz ambalaže u hranu manja od količine mliječne kiseline koja se uobičajeno upotrebljava kao prehrambeni sastojak, stoga je PLA siguran za pakiranje prehrambenih proizvoda. Od PLA se izrađuje ambalaža za pakiranje robe široke potrošnje, najčešće su to posude, čaše, posudice za sladoled i jogurt, posude za svježe voće i povrće. Među prvim tvrtkama koje su uvele PLA ambalažu u obliku čašica i pribora za jelo bile su McDonald's u Njemačkoj i tvrtka Dannon. Osim u obliku posudica, PLA se može koristiti za proizvodnju filmova i folija za omatanje. Takvi filmovi pokazuju bolja mehanička

svojstva od PS, a imaju svojstva usporediva s PET filmovima. Trenutno se PLA koristi i za izradu vreća za skupljanje otpada koje se mogu razgraditi te se tako potiče recikliranje. [11]



*Slika 5.* Ambalaža izrađena od PLA

PLA se može koristiti i u obliku vlakana, tkanine i premaza. Vlakna PLA su, kao i PLA, biorazgradljiva što ih čini ekološki prihvatljivim materijalom. Uz biorazgradljivost, imaju i visoku propusnost vodene pare u odnosu na aromatske poliestere i najlonska vlakna, zbog čega se mogu koristiti u izradi tkanina za proizvodnju odjeće i obuće te se mogu koristiti kao zamjena za sintetička vlakna. PLA je termoplastični materijal sa svojstvom dobre preradljivosti, što omogućuje proizvodnju različitih struktura PLA kao npr. filamenti, vlakna, kompozitni materijali. Različitim tehnikama ispređanja i mehaničke obrade moguće je dobiti niz različitih oblika PLA. Dobivena vlakna mogu se povezivati u tkanine. Raznolikost vlakana i filamenata omogućava njihovu široku primjenu; od proizvodnje odjeće, namještaja, poljoprivrednih proizvoda, sportske obuće, pa sve do izrade proteza i ortopedskih pomagala. [11]

PLA je biokompatibilan s ljudskim organizmom te se hidrolizom razgrađuje proizvodeći produkte koji su neotrovni i sigurni za ljudsko tijelo, stoga nalazi primjenu u medicini. PLA i njegovi kopolimeri su alifatski esteri koji se često koriste u tkivnom inženjerstvu kao nosači. Tkivno inženjerstvo je multidisciplinarno područje fokusirano na regeneraciju tkiva, rast stanica i stvaranje novog tkiva. Glavni izazov tkivnog inženjerstva je masovna proizvodnja trodimenzionalnih nosača, odnosno podloga na kojima će stanice i tkiva rasti. Ti nosači moraju biti izrazito porozni materijali s točno određenim površinskim svojstvima koja će poticati biološku aktivnost stanica. Nosači ili podloge se ponašaju kao izvantjelesna matrica na koju se stanice vežu i na njoj rastu, tvoreći novo funkcionalno tkivo. PLA se koristi kao podloga za rast krvnih žila i hrskavica te pospješuje regeneraciju kosti. Međutim, zbog visoke čvrstoće i krutosti, čisti PLA se može koristiti samo kao podloga za čvrsto tkivo u tkivnom

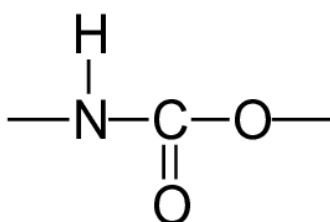
inženjerstvu. Zbog toga se sve češće razvijaju polimerne mješavine PLA s drugim polimerima poput, polikaprolaktona (PCL), kolagena, hidroksiapatita (HA) te poliuretana (PU) koje se mogu koristiti kao podloge i na taj način im se mogu prilagođavati kemijska i fizikalna svojstva tako da bolje odgovaraju određenom tkivu. Vlaknasti nosači su bolji u odnosu na filmove jer imaju veću poroznost i time mogu sadržati veću količinu stanica. PLA vlakna se također upotrebljavaju kao nosači u tkivnom inženjerstvu jer se mogu proizvesti različitih oblika ovisno o potrebama. Netkana PLA vlakna odlična su podloga za rast stanica zbog svoje definirane porozne strukture. Dok su za rekonstrukcije organa, poput mjehura prirodnije protkane podloge koje se mogu prilagoditi obliku organa prilikom transplantacije na njega. Protkane PLA podloge mogu se presvući slojem kolagena kako bi podloga što više sličila ljudskom organizmu. Takve PLA podloge presvučene kolagenom koriste se za rast stanica mokraćne cijevi. Razvijeni su i PLA filamenta za regeneraciju živaca kod paraliziranih pacijenata. Živce je moguće uzgojiti na filamentima te se tim izraslim živcima spajaju praznine između krajeva živaca, a filamenta se s vremenom razgrade. [11,15]

Zbog biorazgradnje, netoksičnosti i mogućnosti razgradnje PLA u tijelu, PLA se koristi i u saniranju ozljeda i rana. PLA filamenta se koriste kao kirurški šavovi koji sprječavaju pomicanje tkiva do prirodnog zacjeljivanja rane. Agencija za hranu i lijekove (FDA) je odobrila upotrebu PLA kao materijala za kirurške šavove. Osim za šavove, PLA se koristi u ortopediji za izradu biorazgradivih vijaka, igla i pločica. U klasičnoj kirurgiji se koriste titanovi vijci koje je naknadno potrebno ukloniti iz tijela operativnim putem. PLA vijci i pločice se razgrađuju u tijelu, čime se izbjegava postupak vađenja pribora, te se najčešće primjenjuju pri operacijama koljena, ramena, stopala ili gležnja gdje velika krutost i čvrstoća materijala nije potrebna. [7]

Biorazgradivi polimer (poput PLA i PCL) koriste se za kontrolu i ispuštanje lijekova gdje tijekom vremena, svojom razgradnjom, postupno otpuštaju aktivnu tvar. Korištenjem različitih polimera kao nosača lijekova može se kontrolirati vrijeme i način otpuštanja aktivnih tvar (npr. odgođeno, postupno ili trenutno otpuštanje). Do ispuštanja lijeka može doći erozijom ili difuzijom. Kod poliestera dolazi do otpuštanja lijekova erozijom, nakon prodiranja vode. Voda uzrokuje hidrolitičko cijepanje esterskih veza koje dovodi do homogene ili površinske erozije. Erozijski proces koji se odvija kroz određen vremenski period što omogućava postupno otpuštanje lijekova. PLA i njegovi kopolimeri korišteni za kapsuliranje različitih lijekova, poput psihotika, hormona i proteina. [7]

## 2.3 POLIURETAN (PU)

Poliuretani su polimeri građeni od linearnih, razgranatih i umreženih makromolekula koji u svom osnovnom polimernom lancu sadržavaju karakteristične uretanske skupine. Pored uretanskih skupina mogu sadržavati i alifatske i aromatske ugljikovodike te makromolekule s esterskim, eterskim, amidnim, izocijanatnim i sličnim skupinama. Prve poliuretane je sintetizirao dr. Otto Bayer 1937. godine.



*Slika 6.* Struktura uretanske skupine

Uretanska skupina općenito se opisuje kao amidni ester karboksilne kiseline i može sadržavati različite supstituente, a uz to se i vodik amidne skupine može supstituirati, što je razlog postojanja velikog broja različitih poliuretana. Uretanska skupina uobičajeno nastaje reakcijom izocijanata s alkoholom, prilikom čega se vodikov atom hidroksilne skupine alkohola veže na dušikov atom izocijanata. Izocijanati su iznimno reaktivna skupina koja lako prelazi u uretansku skupinu bez stvaranja nusprodukta. Dobivanje poliuretana temelji se na kondenzacijskoj polimerizaciji izocijanata i polimera s hidroksilnom skupinom, kao poliola. [16]

Polioli mogu uz hidroksilne skupina, sadržavati i esterske, eterske, amidne, akrilne i druge skupine. Polioli s esterskim skupina u glavnom polimernom lancu nazivaju se poliesterskim polioliima i najčešće se dobivaju kondenzacijom glikola i dikarboksilne kiseline ili anhidrida karboksilnih kiselina. Svojstva poliuretana ovise o vrsti i broju monomernih jedinica od kojih su građeni, te o razgranatosti i molekulskoj masi poliesterskih poliola. Polimerizacijom izocijanata s razgranatim poliesterskim polioliima dobiva se kruti poliuretan s dobrom toplinskom i kemijskom otpornošću. Dok polimerizacijom s linearnim i slabo razgranatim poliesterskim polioliima nastaje fleksibilan, ali kemijski neotporan poliuretan. Isto tako,

niskomolekulski polioli daju krute PU, a kondenzacijska polimerizacija izocijanata i visokomolekulskih poliola daje fleksibilne poliuretane. Prirodni izvor poliesterskih poliola je ricinusovo ulje, a mogu se dobiti i iz drugih prirodnih ulja kemijskom reakcijom. Zbog prisutnosti esterskih skupina podložni su hidrolizi kojom se pogoršavaju mehanička svojstva materijala. U reakciji s izocijanatima mogu se koristiti i polieterski polioli. Na taj način se dobivaju poliuretani niskog staklišta i visoke permeabilnosti na vlagu, što sužava njihovu upotrebu na boje i premaze. Polieterski polioli su jeftiniji u odnosu na poliesterske poliole, a proizvode se adicijom etilen ili propilen oksida na alkohole ili amine uz prisutnost katalizatora. Mogu se koristiti i akrilni polioli koji proizvode poliuretane s povećanom toplinskom stabilnosti s primjenom u premazima. Polioli se mogu modificirati pomoću metalnih soli da sadrže metale u svom glavnom lance čime se može postići antimikrobno djelovanje poliuretana koji se proizvode od takvih poliola. [17]

Polimerizacija izocijanata i poliola se provodi uz prisutnost katalizatora kako bi se reakcija odvijala brže i pri nižim temperaturama. Uz katalizator, dodaju se i drugi aditivi, poput produživača lanaca, umreživala, maziva, stabilizatora, sredstva za pjenjenje i bojila, kojima se kontrolira proizvodnja PU, mijenjaju uvjeti reakcije i modificiraju produkti reakcije, odnosno poliuretani. Glavna reakcija dobivanja poliuretana je stupnjevita polimerizacija izocijanata i poliola, ali se mogu dobiti i kondenzacijskom polimerizacijom diamina i biskloroformata. Taj postupak se rjeđe koristi zbog njegove kompleksnosti i skupih sirovina. Isto tako, stupnjevita ili kondenzacijska polimerizacija izocijanata i poliola je pogodnija za proizvodnju poliuretana jer prilikom reakcije ne nastaju nusprodukti niti manje molekule poput vode ili CO<sub>2</sub> koje uobičajeno nastaju prilikom ovakvih tipova polimerizacija. Reakcijom izocijanata i poliola nastaju makromolekule poliuretana građene od tvrdih i mekih segmenata tvoreći blok kopolimer. Meke segmente poliuretana obično tvore niskomolekularni makroglikoli, dok su tvrdi segmenti sačinjeni od diizocijanata i produživača lanaca. Mehanička svojstva poliuretana ovise o udjelu tvrdog, odnosno mekog segmenta.[17]

Poliuretani uglavnom imaju visoku udarnu čvrstoću na nižim temperaturama te su otporni na abraziju, djelovanje ozona, kisika, mikroorganizama (gljivica) i vlage. Uobičajeno se upotrebljavaju u :[18]

- automobilske industriji; za izradu sjedala, branika, karoserijskih panela, brtvi
- medicini; za izradu implantanata, katetera, vrećica za krv, membrana za dijalizu
- građevini; za izolaciju, izradu kotača, ležajeva, kao lijepila

- tekstilnoj industriji; za izradu tkanina, postava i punjenja za jastuke i madrace; obuće

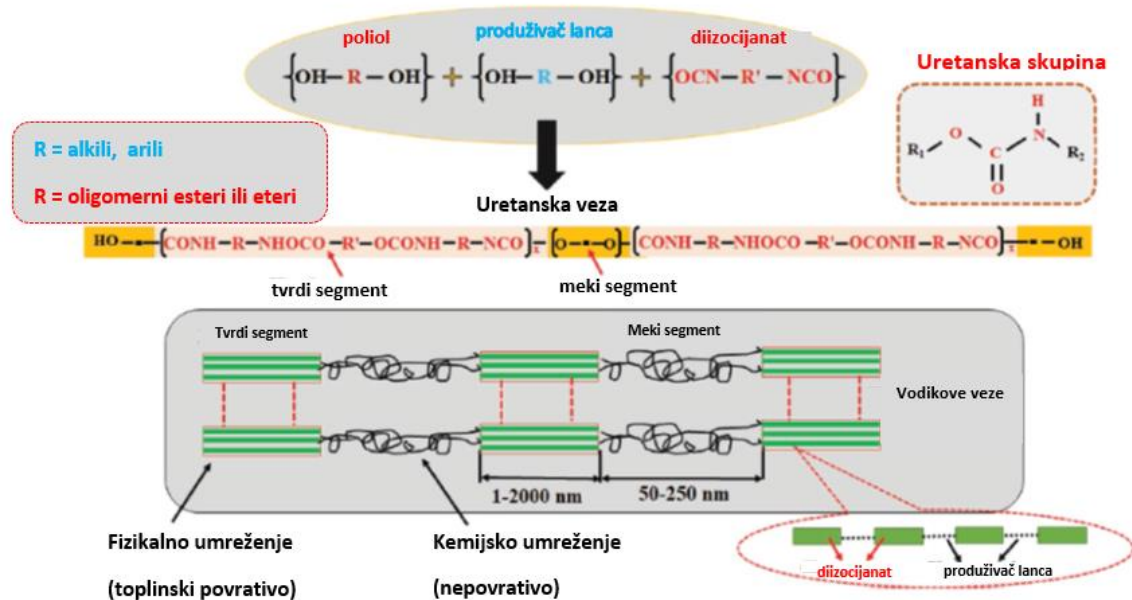
Moguće je proizvesti poliuretane velikog raspona svojstava i strukture; od vlakana, elastomera, premaza i lijepila do pjenastog materijala, što omogućava njihovu raznovrsnu primjenu. Poliuretanski premazi mogu imati zaštitnu i dekorativnu ulogu te se koriste na različitim površinama uključujući drvo, plastiku, metal, kožu i tekstil.

Poliuretanska pjena je najkorišteniji poliuretanski proizvod dostupan u dvjema različitim modifikacijama; elastičnoj i krutoj. Elastična poliuretanska pjena odličan je materijal za proizvodnju punjenja za jastuke i madrace zbog izvrsne izdržljivosti, neutralnog mirisa, lakog održavanja i manje specifične mase u odnosu na opruge ili lateks pjenu, koji se koriste u iste svrhe. Zbog dobre obradivosti te poboljšanjem tehnika obrade, povećala se njezina upotreba zbog mogućnosti izrade proizvoda različitih oblika. Uz to, ima antialergijska svojstva što ju čini dobrom alternativom za punjena za jastuke, napravljena od životinjske dlake ili perja. Jedna od prvih primjena elastične poliuretanske pjene bila je za sjedala u zrakoplovu upravo zbog male specifične mase i nezapaljivosti. Otada se raširila upotreba u automobilskoj industriji na izradu raznih predmeta poput sjedala, podmetača za podove i krovnih instalacija. U tekstilnoj industriji se primjenjuju kao lijepila za spajanje tkanina. [18]

Kruta poliuretanska pjena svoju primjenu nalazi kao materijal za izolaciju. Jedna od najvećih primjena je u hladnjacima, zamrzivačima i škrinjama, zbog dobrih izolacijskih svojstava. Isto tako koristi se za izolaciju kamiona sa hladnjačama koji prevoze npr. mliječne proizvode ili sladoled. Osim dobrih izolacijskih svojstava, krute poliuretanske pjene povećavaju čvrstoću konstrukcije kamiona te su postojane na temperaturama i do 100°C. Građevinska industrija je područje s velikom mogućnosti primjene krutih poliuretanskih pjena zbog njihovih dobrih izolacijskih i mehaničkih svojstava. Zidne i stropne instalacije te paneli se mogu izrađivati od krutih poliuretanskih pjena. One su energetski povoljan izolacijski materijal. Raste i njihovo korištenje u pomorstvu pri izradi uređaja za plutanja, čamaca za spašavanje te za popunjavanje praznina u konstrukcijama velikih brodova. [18]

### 2.3.1 Termoplastični poliuretan (TPU)

Termoplastični poliuretan je blok kopolimer sastavljen od međusobno nekompatibilnih mekih i tvrdih segmenata. (slika 7).



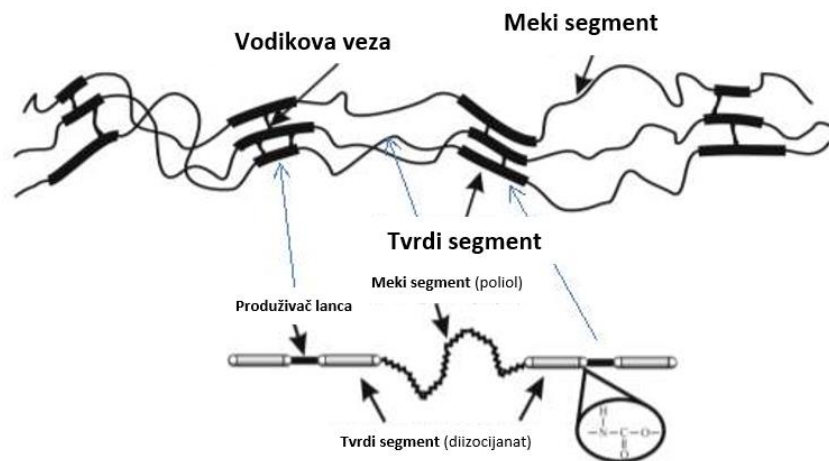
Slika 7. Struktura TPU-a

Tvrde segmente čine diizocijanati i dioli niske molekulske mase koji služe kao produživači lanca, dok meke segmente tvore fleksibilni poliolni lanci. Tvrđi i meki segmenti su međusobno povezani kovalentnim vezama tvoreći blok kopolimere. TPU spada u skupinu materijala koji se nazivaju termoplastični elastomeri jer posjeduje svojstvo elastičnosti poput umreženih elastomera, odnosno guma, a s druge strane mogu se oblikovati i taliti poput termoplastičnih materijala. Mehanička, toplinska i tribološka svojstva TPU ovise o vrsti, duljini i udjelu tvrdih segmenata, o duljini mekih segmenata te o omjeru tvrdih i mekih segmenata. Tvrđi segmenti se međusobno povezuju vodikovim vezama čime osiguravaju visok modul elastičnosti, tvrdoću i otpornost na kidanje materijala, a meki segmenti, sačinjeni od gibljivih, fleksibilnih molekula, omogućavaju fleksibilnost i elastičnost TPU. Tipični polioli od kojih su izgrađeni meki segmenti imaju nisko staklište. O njihovoj duljini i tipu ovise mehanička svojstva dobivenog materijala; tako se upotrebom polioličnih lanaca velike



molekulske mase dobivaju termoplastični poliuretani niskog modula elastičnosti, a korištenjem poliola male molekulske mase i kratkih lanaca nastaju kruti poliuretani. [17,19]

Termoplastični poliuretani posjeduju dvofaznu mikrostrukturu. Do razdvajanja faza dolazi zbog termodinamičke nekompatibilnosti tvrdih i mekih segmenata, vodikove veze između tvrdih segmenata te kristalizacije tvrdih segmenata. Tvrdi segmenti se međusobno povezuju vodikovim vezama, pošto su građeni od polarnih struktura, te tvore uređene i čvrste domene, dok meki segmenti tvore amorfne domene. Razdvajanje faza nije uvijek potpuno; npr. mogu zaostati izolirani tvrdi segmenti u amorfnim domenama. U mnogim termoplastičnim poliuretanim, meki segmenti se ponašaju kao elastomerna matica u koju su uronjeni tvrdi segmenti. [19,20]



*Slika 8.* Shematski prikaz tvrdih i mekih segmenata TPU-a

Prisutnost i udio tvrdih segmenata u segmentiranim poliuretanim bitni su za njihova mehanička svojstva jer se tvrdi segmenti ponašaju kao sredstva za fizičko umrežavanje, slično kao vulkanizacijska sredstva koja umrežuju kaučuk u gumu, i tako omogućuju elastično ponašanje. Meki segmenti imaju staklište niža od sobne temperature, što znači da se pri sobnoj temperaturi nalaze u viskoelastičnom (kaučukastom) stanju što doprinosi fleksibilnosti materijala. [20]

TPU se dobiva stupnjevatom ili kondenzacijskom polimerizacijom tvoreći blokove niskog staklišta povezane sa staklastim ili semikristalnim tvrdim blokovima. Sinteza TPU se odvija u dva koraka. U prvom koraku reagiraju polieterski ili poliesterski makrodiole s diizocijanatima

u suvišku pri čemu nastaje prepolimer. Da bi se povećala molekulska masa prepolimera, on reagira s produživačima lanca pri čemu nastaje linearni blok kopolimer. Moguća je i sinteza u jednom koraku pri čemu polioli, izocijanati i produživači lanca reagiraju u isto vrijeme, međutim sintezom u dva koraka nastaje TPU uređenije strukture i boljih svojstava. [17]

Prema vrsti poliola korištenih za dobivanje termoplastičnog poliuretana, mogu se podijeliti na polieterske i poliesterske TPU.

U sintezi TPU često se koriste polioli na bazi poliestera. To mogu biti aromatski ili alifatski poliesterski polioli. Sintezom termoplastičnog poliuretana s aromatskim poliesterskim poliolima dobivaju se materijali dobrih mehaničkih svojstava, visoke toplinske stabilnosti, dobre kemijske otpornosti i niske zapaljivosti. Upotrebom alifatskih poliestera kao mekih segmenata, poput polibutilen adipata, TPU ima dobru otpornost na abraziju i kemikalije, a troškovi proizvodnje su relativno niski. Mehanička svojstva TPU najviše ovise o udjelu tvrdih segmenata u materijalu, koji je povezan s količinom diizocijanata i produživača lanca u materijalu. Prosječni poliesterski termoplastični poliuretani sadržavaju od 30 do 60% masenih udjela tvrdog segmenta, a s povećanjem udjela tvrdog segmenta raste vlačna čvrstoća, modul elastičnosti i tvrdoća TPU, dok prekidna rastezljivost pada jer se smanjuje gibljivost makromolekula mekog segmenta. [21]

Polieterski TPU su hidrolitički stabilni poliuretani za razliku od poliesterskih TPU jer se esterske skupine, u mekim segmentima TPU, u prisutnosti vode razgrađuju hidrolitičkim mehanizmom. Međutim, polieterski TPU su podložniji oksidativnoj razgradnji kojom se kidaju polimerni lanci. Njihovo talište ovisi o molekularnoj masi polieterskog polioli; s porastom molekulske mase raste i talište polimera. Polieterski TPU obično sadrže od 40 do 50 masenih % tvrdog segmenta, a kao i kod poliesterskih TPU, mehanička svojstva se mijenjaju s količinom tvrdog segmenta. [21]

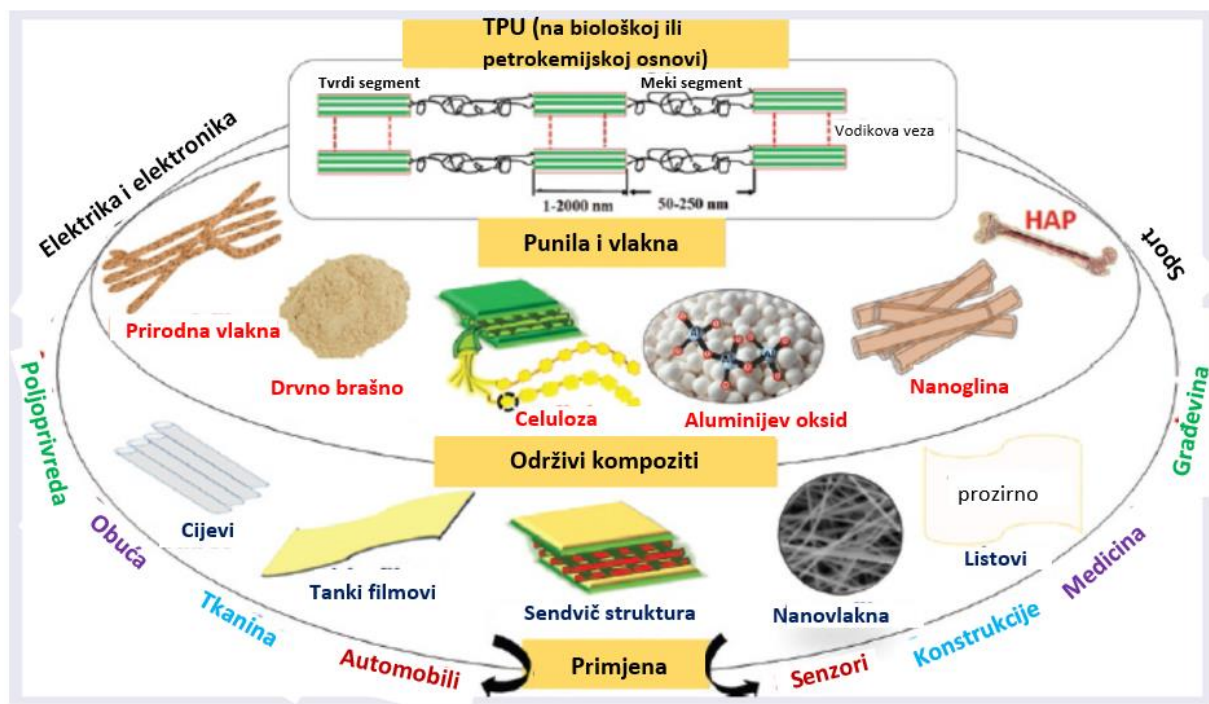
Termoplastični poliuretani su podložni toplinskoj razgradnji koja započinje kidanjem uretanske skupine i rezultira pogoršanjem svojstava materijala pri višim temperaturama. Razgradnja poliesterskih TPU započinje na otprilike 290°C, a poliesterskih TPU na nešto nižoj temperaturi od oko 260°C. TPU pripremljeni od poliola na biološkoj osnovi pokazuju sličnu toplinsku stabilnost kao TPU na petrokemijskoj osnovi. [21]

Najviša preporučena temperatura upotrebe termoplastičnog poliuretana je oko 104 °C što znači da nije primjeren za upotrebu na visokim temperaturama. Na niskim temperaturama zadržava dobra mehanička svojstva, otporan je na kidanje, abraziju što je ključ njegove

široke primjene. Općenito su otporni na atmosferske uvijete, djelovanje ozona, kisika i vlage, osim aromatskih TPU koji nisu primjereni za vanjsku upotrebu zbog slabije otpornosti prema UV zračenju. [18]

### 2.3.1.1 Primjena TPU

Termoplastični poliuretani su široka skupina polimera mnogobrojnih dobrih svojstava čija je primjena raširena u skoro svakoj grani industrije i potrebe tržišta za TPU konstantno rastu (slika 9.). Služi za izradu predmeta za svakodnevnu upotrebu; đonova za cipele, zaštitnih maski za mobilne uređaje, skijaške opreme. U industriji se od njega izrađuju razne cijevi, kotači, ležajevi i nosači. Bokobrani za brodove i obalu koji štite brodove od udaraca u obalu prilikom pristajanja isto mogu biti napravljeni od TPU. [18]



Slika 9. Primjena TPU-a

TPU je termoplastičan materijal koji se može taliti i oblikovati u filamente, stoga se koristi i kao filament za 3D printanje. Razvitkom tehnologije 3D printanja porasla je potražnja za njegovim korištenjem u biomedicini s razvitkom grana poput tkivnog inženjerstva i

regenerativne medicine. Istraživana je primjena termoplastičnog poliuretana kao materijala za 3D printanje organa koji se koriste kao modeli na kojima se vježbaju i planiraju kirurške operacije. TPU se pokazao kao dobar materijal za tu primjenu zbog svog fleksibilnog ponašanja koje omogućuje teksturu sličnu pravom organu i tako poboljšava funkciju modela za učenje. TPU je biokompatibilan materijal koji se koristi u medicini za izradu implantanata, membrana za dijalizu, protetike, umjetnih krvnih žila. Također se istražuje njegova primjena u tkivnom inženjerstvu kao bioaktivne podloge za tkiva i stanice te u liječenju rana zajedno s drugim biopolimerima. Zbog kompatibilnosti s krvi i mogućnosti kontrole razgradnje, uspješno se primjenjuje u kardiologiji za izradu aortnog stent-grafta i drugih uređaja koji se ugrađuju u srce. Imaju primjenu i u izradi medicinske opreme, poput vrećica za krvi i katetera. Izrađuju se i uređaji koji se koriste za dijagnostiku, anesteziju i umjetno disanje. Kabeli za medicinske instrumente te madraci se izrađuju od TPU. U ortopediji se koristi za izradu proteza i kompresivnih čarapa. [22,23,24]

## **2.4 POLIMERNE MJEŠAVINE**

Polimerne mješavine dobivaju se miješanjem dva ili više polimera ili kopolimera s ciljem nastanka novog materijala. Ovaj postupak jeftiniji je i kraći u odnosu na sintezu novih polimera, pa se često primjenjuje. Prvi je došao na tu ideju T. Hancock koji je 1846. godine objavio patent za polimernu mješavinu prirodne gume (cis-1,4-poliizopren) i gutaperke (trans-1,4- poliizopren), što je uzrokovalo nagli razvoj komercijalnih mješavina u 20. stoljeću. [25]

Neki od razloga razvoja polimernih mješavina su:

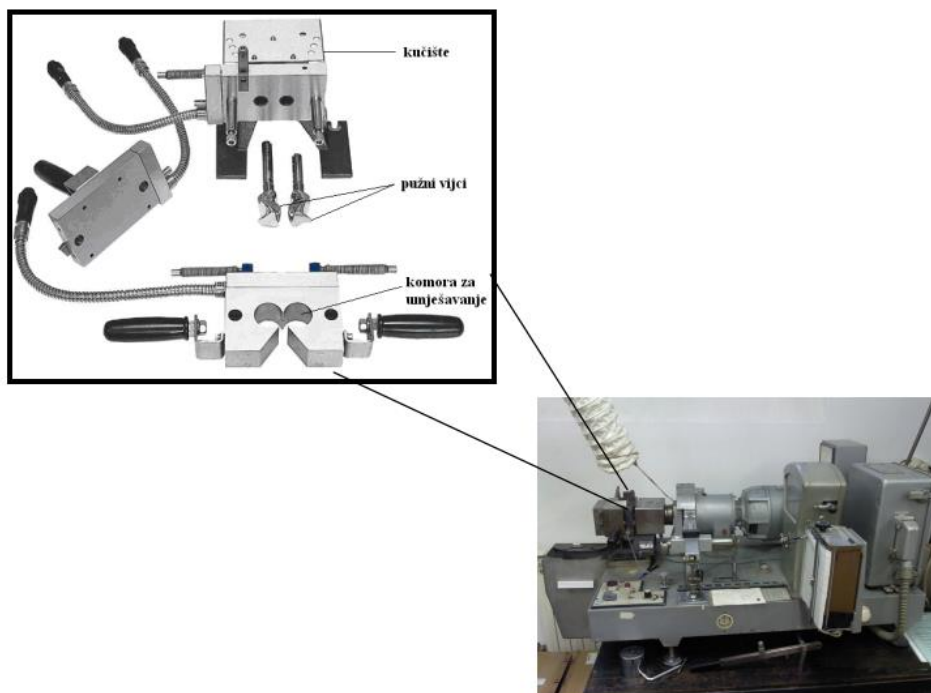
- poboljšanje fizikalnih i mehaničkih svojstava materijala
- poboljšanje svojstava dodatkom jeftinijeg polimera
- razvoj materijala željenih svojstava
- industrijsko recikliranje
- prilagodba svojstva mješavine željama kupaca

## 2.4.1 Priprava polimernih mješavina

Polimerne mješavine mogu se pripraviti mehaničkim miješanjem, polimerizacijom, otapanjem u pogodnom otapalu ili reaktivnim miješanjem. Od spomenutih metoda, najčešće korišteno je mehaničko miješanje polimernih mješavina radi ekonomske isplativosti. Kod postupka miješanja dolazi do prijenosa polimernih lanaca na međupovršini polimer-polimer, a cilj je dobivanje homogene mješavine. Razina homogenosti ovisi o komponentama i o načinu miješanja. [25]

### 2.4.1.1 Umiješavanje u Brabender gnjetilici

Brabender gnjetilica se sastoji od dvije povezane komore u kojima se rotiraju valjci u suprotnom smjeru s uskim međuprostorom uz stijenku. Stijenke i valjci se zagrijavaju na temperature više od tališta materijala, međutim ne smiju biti previsoke da ne dođe do toplinske razgradnje materijala. Nakon umiješavanja dobivena smjese se vadi iz komore i reže na manje komade koji se zatim skladište ili odlaze na daljnji postupak prerade. Prije umiješavanja u Brabender gnjetilici potrebno je podesiti temperaturu te brzinu i vrijeme umiješavanja,. Ti parametri ovise o sastavu materijala koji se umješava, a njihovim pravilnim podešavanjem mogu se dobiti vrlo homogene mješavine. [25]



Slika 10. Brabender gnjetilica [25]

## 2.4.2 Podjela polimernih mješavina

Prema mješljivosti polimera, razlikuju se:

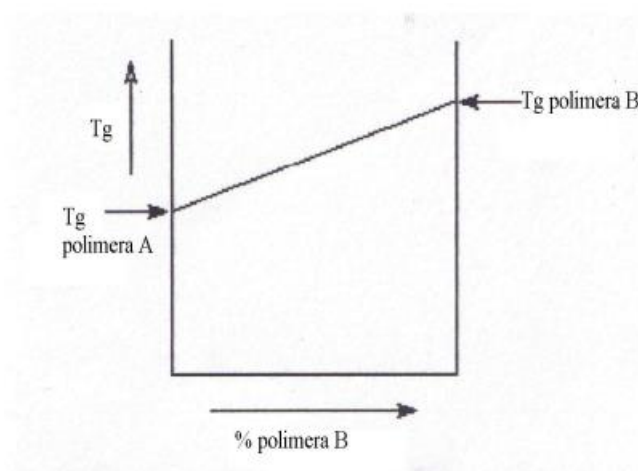
1. mješljive,
2. djelomično mješljive,
3. nemješljive polimerne mješavine.

Struktura mješavina određena je mješljivošću njezinih komponenata. Mješljivi parovi polimera tvore homogene mješavine, dok miješanjem nemješljivih polimera nastaju mješavine heterogene strukture i loših svojstava. Da bi mješavine bile mješljive moraju postojati interakcije između polimera u mješavini dovoljno jake da svladaju međumolekulske kohezijske sile pojedinog polimera. Privlačenje između dva različita polimera posljedica je interakcija između funkcionalnih skupina tih polimera. Nemješljivi polimerni sustavi se pri miješanju razdvajaju na dvije faze pri čemu polimer koji je prisutan u manjoj koncentraciji obično stvara diskontinuiranu fazu, a polimer prisutan u većoj koncentraciji stvara kontinuiranu fazu. Takve mješavine, općenito pokazuju lošija mehanička svojstva u odnosu na zasebne komponente sustava. Kod djelomično mješljivih polimernih mješavina prisutne su dvije faze, međutim dolazi do miješanja molekula na međupovršini faza. Djelomična mješljivost polimera može dovesti do poboljšanja svojstava mješavine. [25]



*Slika 11.* Prikaz struktura a) potpuno mješljivih mješavina b) nemješljivih i c) djelomično mješljivih mješavina [25]

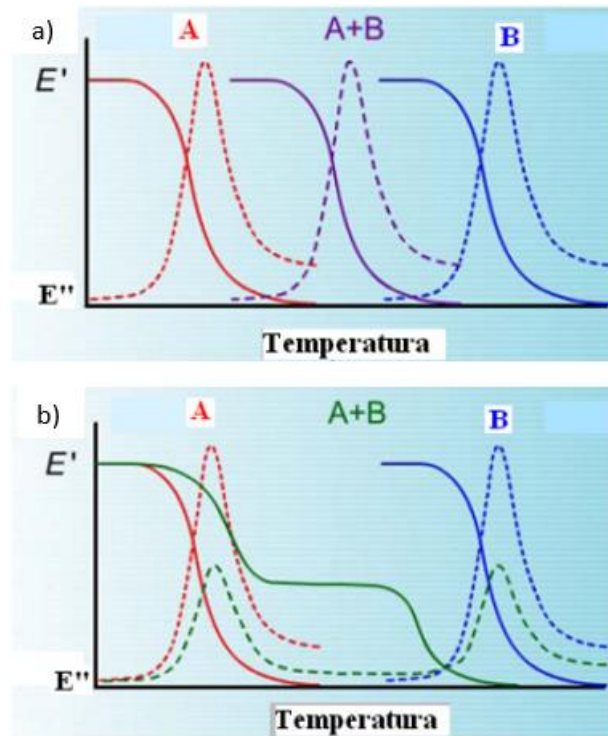
Jednostavan i pouzdan način određivanja mješljivosti mješavina je pomoću staklišta. Staklišta,  $T_g$ , predstavlja prijelaz iz staklastog (krutog) stanja u viskoelastično stanje. U staklastom stanju dominantno toplinsko kretanje predstavljaju vibracije malih amplituda, dok u viskoelastičnom stanju postoje odgovarajuće translacije, vibracije i unutarnje rotacije. Na osnovu broja i položaja staklišta, može se odrediti mješljivost. Kod mješljivih dvokomponentnih sustava prisutno je jedno staklišta čija se temperatura nalazi između staklišta čistih komponenta i mijenja se ovisno o sastavu (slika 12.).



**Slika 12.** Ovisnost staklišta o sastavu mješljive polimerne mješavine [25]

Staklišta čistih polimera i njihovih mješavina mogu se odrediti dinamičko mehaničkom analizom (DMA) čiji su rezultat krivulje modula pohrane ( $E'$ ) i modula gubitka ( $E''$ ) u ovisnosti s temperaturom.

Kod mješljivih polimernih mješavina vidljivo je jedno staklišta (slika 13. a)) na temperaturi koja se nalazi između staklišta čistih komponenata. Dok se kod nemješljivih sustava javljaju dva staklišta (slika 13. b)) s približnim vrijednostima kao i staklišta čistih komponenti. Djelomično mješljive mješavine imaju dva staklišta, kao i nemješljive mješavine, međutim vrijednosti tih staklišta se nalaze između onih od čistih polimera. [25]



**Slika 13.** Krivulje modula pohrane ( $E'$ ) i modula gubitka ( $E''$ ) u ovisnosti o temperaturi za a) mješljivu polimernu mješavinu polimera A i B i b) nemješljivu polimernu mješavinu polimera A i B [25]

## 2.5 POLIMERNE MJEŠAVINE POLILAKTIDA (PLA)

PLA je komercijalno dostupan polimer na biološkoj osnovi koji zbog svoje visoke čvrstoće, modula elastičnosti, biokompatibilnosti i biorazgradivosti pronalazi primjenu u raznim granama poput biomedicine i ambalaže. Unatoč svojim brojnim prednostima u širokom rasponu primjena, čisti PLA ograničen je svojom krtošću, niskom udarnom čvrstoćom i niskom maksimalnom temperaturom primjene. Uz to, PLA je hidrofoban materijal koji se sporo razgrađuje što može biti nepoželjno kod primjene u medicini. Zbog toga se različitim metodama nastoje poboljšati svojstva PLA te ga tako prilagoditi ciljanim upotrebama. Neke od najčešće korištenih metoda su: kopolimerizacija, umrežavanje te priprava kompozita ili polimernih mješavina. [26]

Priprava polimernih mješavina je prikladna metoda dobivanja materijala s poboljšanim svojstvima bez potrebe za razvijanjem i sintezom novih polimera. Razvijanjem polimernih mješavina PLA s različitim polimerima može se dobiti materijal poboljšanih svojstava u



odnosu na čisti PLA. Tako se, recimo miješanjem PLA sa hidrofilnim polimerima može smanjiti hidrofobnost PLA. Mogu se proizvesti i PLA mješavine s poboljšanim mehaničkim svojstvima, npr. žilavosti i prekidnog istezanja, te s prilagođenom hidrolitičkom razgradnjom. Često se PLA miješa s prirodnim polimerima, poput kitozana, kolagena i hijaluronske kiseline. U takvim mješavinama PLA poboljšava svojstva prirodnih polimerima. Prirodni polimeri su pogodni za medicinske primjene, pogotovo za primjenu u tkivnom inženjerstvu, jer simuliraju materijale koje se nalaze u ljudskom organizmu, ali se ne mogu samostalno koristiti zbog slabih mehaničkih svojstva. Zbog toga se ti prirodni polimeri često miješaju s PLA s ciljem stvaranja materijala optimalnih mehaničkih svojstava i toplinske stabilnosti koji se mogu prerađivati te zatim koristiti u medicini. Miješanjem PLA s drugim polimerima razvijena su i nova svojstva koja čisti polimeri ne posjeduju, pa takve mješavine mogu imati drugačiju morfologiju od čistih komponenata ili mogu imati sposobnost pamćenja oblika (eng. Shape Memory). PLA mješavine se mogu oblikovati u različite strukture: filmove, porozne nosače, vlakna ili čestice, ovisno o ciljanoj upotrebi. Dok se miješanjem polimera mogu pripremiti materijali željenih svojstava za određenu upotrebu, modifikacija tih svojstava je ograničena i primjena takvih mješavina ograničena je na područje za koje su namijenjene. U tablici 1. su prikazani neki polimeri s kojima se PLA miješa te na koja svojstva utječe stvaranje njihovih mješavina. [26]

**Tablica 1.** Primjeri polimera koji se miješaju s PLA tvoreći polimerne mješavine, njihova primjena te svojstva mješavina u odnosu na čiste polimere. [26]

<b>Polimer</b>	<b>Primjena mješavina</b>	<b>Promijenjena svojstva polimernih mješavina</b>
<b>Polihidroksibutirat (PHB)</b>	ambalaža	poboljšana barijerna svojstva, prekidno istezanje i duktilnost
<b>Polikaprolakton (PCL)</b>	tkivno inženjerstvo	povećana elastičnost, orijentacija vlakana, smanjena hidrofilitnost
	izrada umjetnih živčanih kanala	PLA smanjuje kristalnost i ubrzava razgradnju; porozna površina

<b>Poliglikolna kiselina (PGA)</b>	tkivno inženjerstvo, kao nosači za meka tkiva	mehanička svojstva slična mekim tkivima
<b>Polietilenglikol (PEG)</b>	sustavi za otpuštanje lijekova	povećana hidrofilnost, prilagođena razgradnja
	nosači u tkivnom inženjerstvu	povećana kristalnost i hidrofilnost; smanjena viskoelastičnost
<b>Hijaluronska kiselina (HA)</b>	tkivno inženjerstvo; zacjeljivanje rana; koštani presadak	PLA povećava mehaničku čvrstoću i prekidno istezanje
<b>Lignin</b>	pakiranje hrane	antioksidacijsko djelovanje, barijerna svojstva
<b>Termoplastični poliuretan (TPU)</b>	tkivno inženjerstvo; aktuatori	sposobnost pamćenja oblika; poboljšana vlačna čvrstoća i prekidno istezanje

### 2.5.1 PLA/TPU mješavine

Unatoč svojoj visokoj čvrstoći i modulu elastičnosti, PLA ima ograničenu primjenu zbog krutosti i malog prekidnog istezanja. Zbog toga se često miješa s elastičnim i žilavim polimerima kako bi se poboljšala mehanička svojstva. TPU je idealan kandidat za miješanje s PLA jer posjeduje visoku čvrstoću, elastičnost i žilavost. Također je biokompatibilan i biorazgradiv, kao i PLA tako da ne bi došlo do narušavanja tih svojstava. TPU bi trebao biti kompatibilan s PLA jer oboje sadržavaju esterske skupine u svom glavnom polimernom lancu, a i karbamati iz tvrdih segmenata TPU-a mogu tvoriti vodikove veze s PLA. [27]

Istraživanja su pokazala da se dodatkom TPU-a polimernoj matrici PLA može povećati duktilnost materijala. Dodatkom od 10 mas % TPU-a može se povećati udarna čvrstoća i do tri puta. Prekidno istezanje PLA, koje ukazuje na elastičnost materijala, dodatkom 20 mas % TPU-a sintetiziranog iz biomase može porasti s 7% na 350%, dok je dodatkom 30 mas % TPU-a prekidno istezanje naraslo na 602% te takve mješavine nisu mogle biti slomljene pri

ispitivanjima udarne čvrstoće na sobnoj temperaturi. PLA/TPU mješavine posjeduju i jedinstvenu sposobnost pamćenja oblika. U literaturi je zabilježeno da PLA/TPU mješavine nisu u potpunosti kompatibilne te zbog toga može doći do razdvajanja faza prilikom obrade. Stoga je potrebno povećati kompatibilnost PLA/TPU mješavina kako bi se postigla bolja svojstva i raširila njihova primjena. [27,28]

## **2.6 TEHNIKE KARAKTERIZACIJE**

### **2.6.1 Termogravimetrijska analiza (TGA)**

Termogravimetrijska analiza (TGA) je tehnika kojom se prati promjena mase uzorka u funkciji temperature ili vremena, tijekom programiranog zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere. Neizotermnom (dinamičkom) TGA uzorak se zagrijava zadanim temperaturnim programom, dok se izotermnom TGA prati promjena mase uzorka u ovisnosti o vremenu, pri konstantnoj temperaturi.

Osnovi dio termogravimetrijskog analizatora je termovaga koja mjeri promjenu mase uzorka. Mjerenje se može odvijati u inertoj (dušik, argon, helij) ili oksidirajućoj (zrak, kisik) atmosferi. Uz mjerenje promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu, uređaj prati i derivaciju mase po temperaturi ili vremenu.

Termogravimetrijska (TG) krivulja pokazuje seriju gubitaka mase međusobno odijeljenih platoima konstantne mase, a njihov oblik ovisi o uvjetima mjerenja. Iz krivulje se može kvantitativno odrediti gubitak mase nastao toplinskom obradom (prisutnost hlapljivih komponenata ili nesagorivog materijala), kao i raspon temperatura unutar kojih se događaju toplinske promjene. Diferencijalna termogravimetrijska (DTG) krivulja pokazuje seriju maksimuma koji odgovaraju pojedinim stupnjevima gubitaka mase uzorka te se mogu odrediti temperature pri kojima dolazi do maksimalne brzine razgradnje.

Termogravimetrijska analiza omogućava praćenje fizikalnih promjena, poput hlapljenja, sublimacije i sorpcije, kao i kemijskim promjena i reakcija koje se odvijaju uz gubitak mase. [29]

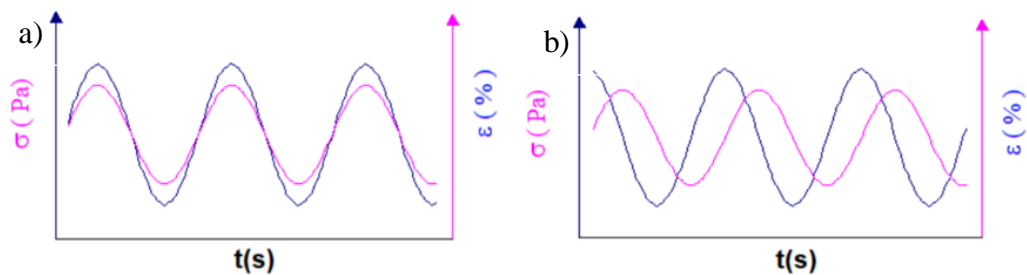
## 2.6.2 Dinamičko mehanička analiza (DMA)

Dinamičko mehanička analiza (DMA) je tehnika kojom se proučava viskoelastično ponašanje krutih polimernih materijala. Određivanje dinamičko mehaničkih svojstava temelji se na mjerenju deformacije materijala kao odgovora sustava na primijenjeno cikličko naprezanje. Deformacija materijala i naprezanje kojim se djeluje na materijal mijenjaju se sinusoidalno,

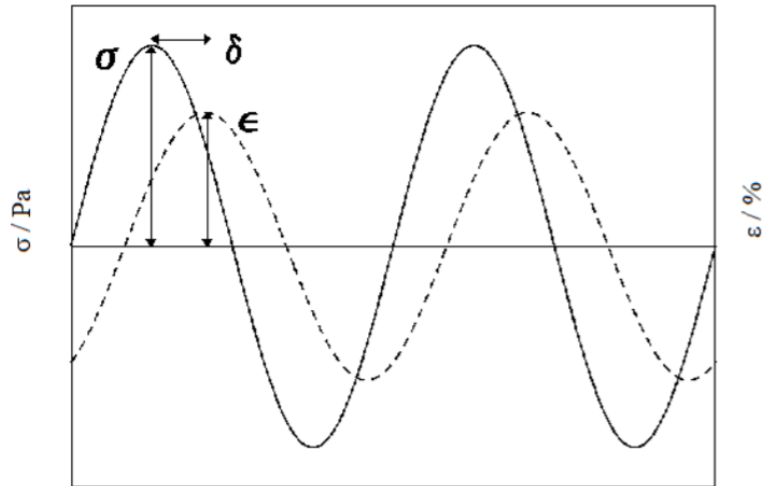
Polimeri su viskoelastični materijali, što znači da imaju viskoznu komponentu koja utječe na elastičnost i elastičnu komponentu koja daje krutost materijalu. Primjenom naprezanja na idealnu elastičnu krutinu dolazi do elastične deformacije prilikom koje se pohranjuje energija te se prestankom djelovanja naprezanja, krutina vraća u prvobitan položaj bez zaostalih deformacija. Pri cikličkom opterećenju idealno elastičnih krutina deformacija i naprezanje su u fazi te se mijenjaju sinusoidalno s vremenom.

Idealno viskozne tekućine, za razliku od idealno elastičnih krutina, se nakon prestanka primjene naprezanja, ne vraćaju u prvobitan položaj, nego dolazi do trajne deformacije. Pri cikličkom opterećenju idealno viskoznih tekućina deformacija zaostaje za naprezanjem za kut  $\pi/2$  (slika 14).

Kod polimernih materijala koji su podvrgnuti cikličkom opterećenju, deformacija zaostaje za naprezanjem za kut  $\delta$  koji je veći od 0, a manji od  $\pi/2$  (slika 15). [30]



**Slika 14.** Odnos sinusoidalnog naprezanja i deformacije a) idealno elastičnih krutina i b) idealno viskoznih tekućina [30]



**Slika 15.** Odnos sinusoidalnog naprezanja i deformacije viskoelastičnih materijala [30]

Dinamičko mehaničkom analizom mogu se odrediti primarne i sekundarne viskoelastične funkcije. Primarne viskoelastične funkcije su modul pohrane ( $E'$ ), modul gubitka ( $E''$ ) i kut faznog pomaka ( $\tan\delta$ ). Modul pohrane ( $E'$ ) je komponenta naprezanja koja je u fazi s deformacijom, a povezana je sa svojstvom elastične komponente u polimernom viskoelastičnom materijalu. Modul gubitka ( $E''$ ) je proporcionalan izgubljenju mehaničkoj energiji, odnosno energiji koja se pri deformaciji zbog unutrašnjeg trenja u materijalu pretvara u toplinu. Modul gubitka je vezan za viskoznu komponentu u polimernom materijalu. Kut faznog pomaka definiran je omjerom modula pohrane i modula gubitka: [30]

$$\tan \delta = \frac{E'}{E''}$$

### 2.6.3 Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenska difrakcijska analiza je nedestruktivna eksperimentalna tehnika koja se temelji na korištenju rendgenskih zraka i njihovoj difrakciji. Rendgenske zrake su otkrivene 1895. godine, a otkrio ih je Wilhelm Conrad Röntgen prilikom proučavanja katodnih zraka. To su elektromagnetski valovi valne duljine u rasponu od 0,01 do 10 nm. Rendgenske zrake, koje se još nazivaju i X-zrake, nastaju u rendgenskoj cijevi s užarenom katodom. Rendgenska cijev je staklena cijev sa prozorčićem od berilija kroz koje izlazi rendgensko zračenje. Unutar cijevi se nalazi volframsko vlakno, koje predstavlja katodu i nasuprot njega anoda. Namotano

volframsko vlakno se zagrijava i to uzrokuje emitiranje elektrona prema katodi. Elektroni se pod utjecajem visokog napona ubrzavaju te udaraju u anodu što dovodi do oslobođenja energije koja se pretvara u zračenje koje prolazi kroz prozorčić, i tako nastaju rendgenske zrake. Za rendgensku analizu potrebno je monokromatsko zračenje koje se dobiva uz pomoć monokromatora ili filtera koji se stavljaju ispred ili iza uzorka koji se analizira, ovisno o difraktometru.

Rendgenska difrakcijska analiza je vrlo bitna metoda za karakterizaciju i analizu kristalnih i polikristalnih materijala. Kristal se može definirati kao čvrsta tvar čije se građevne jedinice (atomi, ioni ili molekule) pravilno periodički ponavljaju u prostoru. Praškasti materijal koji se sastoji od više istovrsnih ili raznovrsnih sitnih kristala naziva se polikristalni materijal. Metodom rendgenske difrakcije praha mogu se karakterizirati polikristalni materijali te se mogu dobiti podaci o materijalu, poput faznog sastava, strukture i zastupljenosti prisutnih faza. Može se koristiti u analizi uzoraka različitih oblika, od praškastih i masivnih uzoraka do tankih filmova, što omogućuje njenu primjenu u analizi različitih materijala. Također, ova metoda je precizna i nedestruktivna te je dovoljna mala količina uzorka za analizu. Rendgenska difrakcijska analiza je pogodna metoda za određivanje strukturnog uređenja atoma ili molekula u materijalima, pošto valna duljina korištenog rendgenskog zračenja odgovara međuatomskim razmacima u kristalima.

Uređaj za rendgensku difrakciju analizu naziva se difraktometar i sastoji se od rendgenske cijevi (izvora rendgenskog zračenja), generatora (izvora visokog napona), goniometra i detektora. Rendgenske zrake, nastale u rendgenskoj cijevi, prolaze kroz divergentni prorez te padaju na uzorak koji se nalazi u osi goniometra. Difraktirane zrake ulaze u detektor koji se cijelo vrijeme kruži oko osi goniometra. Kao rezultat analize dobiva se difraktogram koji prikazuje ovisnost intenziteta zračenja o difrakcijskom kutu. Svaki difraktogram praha se sastoji od pikova, a svaki pik ima određeni intenzitet i širinu na poluvisini. Širina na polu visini se definira kao širina pika koja se mjeri na polovici visine pika. Iz položaja i intenziteta pikova mogu se identificirati kristalne faze te odrediti njihova zastupljenost. Dobivene eksperimentalne vrijednosti koje se nalaze na difraktogramu praha uspoređuju se sa podacima iz literature (JCPDS datoteka) da bi se identificirale kristalne faze u uzorku. Amorfni materijali imaju široke pikove, dok kristalne faze imaju uske, odnosno oštre pikove. [31]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1 MATERIJALI

Za pripremu polimernih mješavina korišteni su:

- termoplastični poliuretan (TPU) trgovačkog naziva Desmopan 588E s eter/ester tipom poliola , gustoće  $1,2 \text{ g/cm}^3$ , proizvođača Bayer (Leverkusen, Germany)
- polilaktid (PLA Luminy L 175) proizvođača Total Corbion, Tajland, MFR =  $3 \text{ g/10 min}$ , gustoće  $1,24 \text{ g cm}^{-3}$

#### 3.2 PRIPREMA POLIMERNIH MJEŠAVINA

Čisti TPU, čisti PLA te mješavine PLA/TPU (80/20, 60/40, 50/50, 40/60 i 20/80 mas. %) pripremljene su umješavanjem u laboratorijskoj Brabender gnjetilici prikazanoj na slici 16.



*Slika 16.* Brabender gnjetilica

Odvagane količine TPU i PLA umješane su na temperaturi od  $185 \text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju od 10-15 minuta, ovisno o homogenosti mješavine i pri brzini od 50 okretaja u minuti. Nakon toga pripremljeni uzorci čistih polimera i njihovih mješavina izvađeni su iz komore Brabender gnjetilice i izrezani na manje komade, iz kojih su dobiveni ispitni uzorci prešanjem u vremenu od 7 minuta u kalupu pri temperaturi od  $190^\circ\text{C}$  na hidrauličkoj preši Fontune, Holland (SRB 140, EC 320x320NB) (slika 17).



*Slika 17.* Hidraulična preša Fontune, Holland

### **3.3 KARAKTERIZACIJA UZORAKA**

#### **3.3.1 Termogravimetrijska analiza (TGA)**

Toplinska stabilnost uzoraka čistog TPU i PLA te PLA/TPU mješavina (80/20, 60/40, 50/50, 40/60 i 20/80 mas. %) ispitana je termogravimetrijskom analizom na TGA analizatoru Q500 tvrtke TA Instruments (slika 18). Oko 10 mg uzorka koji je vagan na analitičkoj vagi prenesen je u platinaste posudice koje su zatim stavljene u termogravimetrijski analizator. Mjerenja su provedena u temperaturnom području od 25°C do 600°C pri brzini zagrijavanja od 10°C/min u inertnoj atmosferi dušika protoka 60 cm<sup>3</sup>/min.



*Slika 18.* Termogravimetar Q500 tvrtke TA Instruments



### 3.3.2 Dinamičko mehanička analiza (DMA)

Primarne viskoelastične funkcije, modul pohrane  $E'$  i modul gubitka  $E''$  uzoraka čistog TPU i PLA te PLA/TPU mješavina (80/20, 60/40, 50/50, 40/60 i 20/80 mas. %) ispitana su dinamičko mehaničkom analizom. Mjerenja su provedena na dinamičko mehaničkom analizatoru DMA 983, proizvođača TA Instruments (slika 19) u mjernom području od  $-100^{\circ}\text{C}$  do  $150^{\circ}\text{C}$  brzinom zagrijavanja od  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Za hlađenje uzoraka na niske temperature korištena je struja tekućeg dušika. Mjerenja su provedena na konstantnoj frekvenciji od 1 Hz uz amplitudu od 0,3 mm. Dimenzije uzorka bile su 20,00 x 10,00 x 1,00 mm.



*Slika 19.* DMA analizator 983 tvrtke TA Instruments

### 3.3.3 Bubrenje

Test bubrenja uzoraka čistog PLA i TPU te PLA/TPU mješavina (80/20, 60/40, 50/50, 40/60 i 20/80 mas. %) proveden je prema normi ASTM-D-570-98 (2018) u destiliranoj vodi. Od svakog polimera i polimernih mješavina izrezana su po tri uzoraka veličine 20,00 x 10,00 mm. Uzorci su izvagani na analitičkoj vagi čime je dobivena njihova početna masa. Uzorci su potpuno uronjeni u čaše s destiliranom vodom pri sobnoj temperaturi od  $24^{\circ}\text{C}$  i ostavljeni tako 24 sata. Nakon 24 sata uzorci su ponovno izvagani na analitičkoj vagi, čime je dobivena masa uzoraka nakon bubrenja.

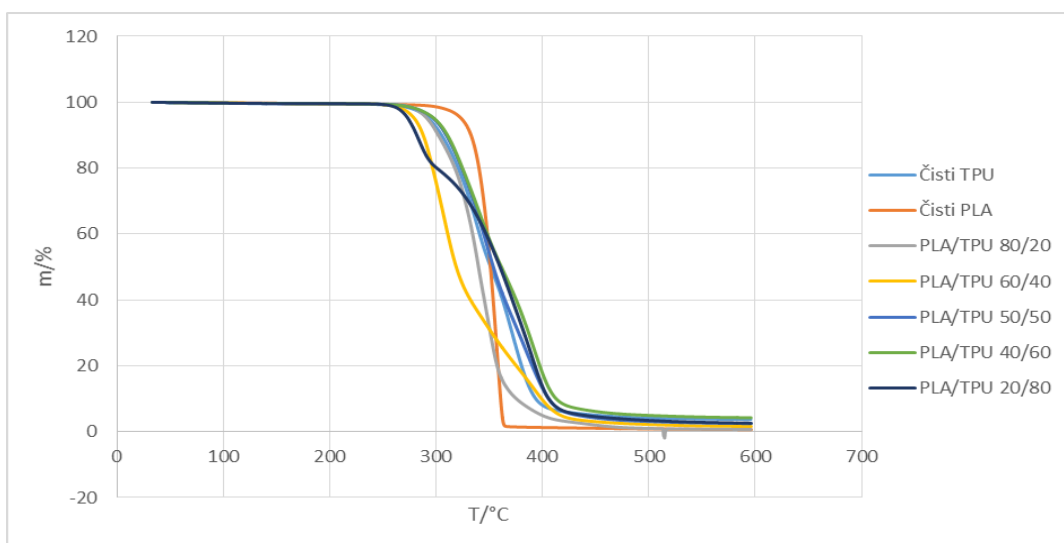
### 3.3.4 Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Difraktogrami za čisti TPU-a i PLA te TPU/PLA mješavine u različitim omjerima su dobiveni na instrumentu Philips PW1710, s monokromatskom  $\text{CuK}_\alpha$  radijacijom u području difrakcije  $2\theta = 5\text{-}40^\circ$ .

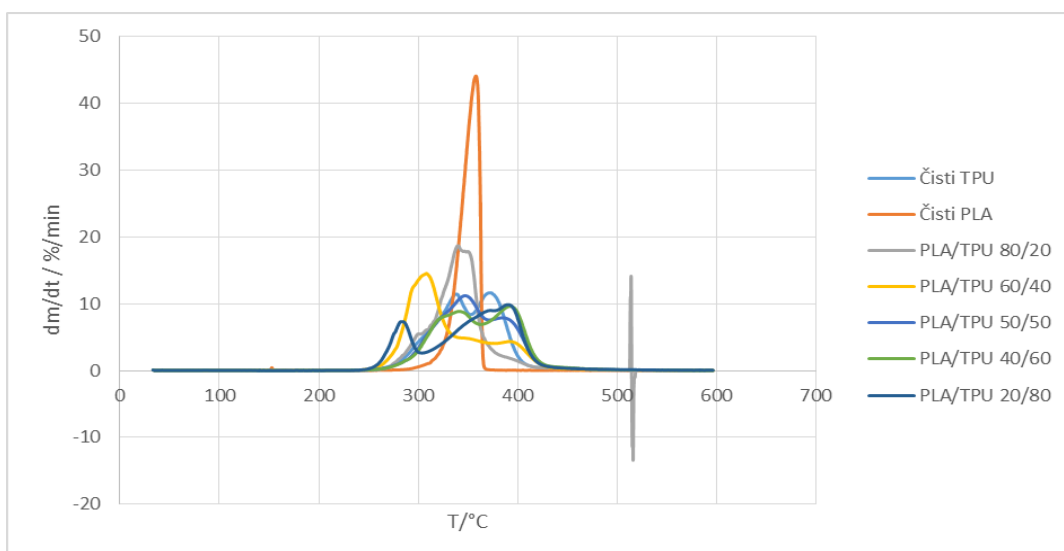
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1 TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

S ciljem određivanja toplinske stabilnosti i temperaturnih intervala razgradnje čistog PLA i TPU te PLA/TPU mješavina provedena je termogravimetrijska analiza (TGA). Mjerenjem promjene mase u ovisnosti o temperaturi dobivene su termogravimetrijske (TG) krivulje prikazane na slici 20, dok su derivacijske termogravimetrijske (DTG) krivulje prikazane na slici 21. Iz TG i DTG krivulja očitane su karakteristične vrijednosti prikazane u tablici 2.



*Slika 20.* TG krivulje čistog PLA i TPU te njihovih mješavina



*Slika 21.* DTG krivulje čistog PLA i TPU te njihovih mješavina

**Tablica 2.** Vrijednosti očitane iz TG i DTG krivulja dobivenih termogravimetrijskom analizom uzoraka čistog PLA i TPU te njihovih mješavina.

Uzorak	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{kon}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{1,\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{2,\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{3,\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	Ostatak na $600^{\circ}\text{C}/\%$
čisti PLA	323,84	362,55	358,38	-	-	0,684
čisti TPU	292,88	395,60	337,50	373,15	-	3,806
PLA/TPU 80/20	291,37	368,84	299,52	338,63	351,61	0,733
PLA/TPU 60/40	279,73	418,38	308,03	351,42	397,76	1,684
PLA/TPU 50/50	297,41	413,17	346,22	387,39	-	2,525
PLA/TPU 40/60	298,42	414,78	341,60	393,76	-	4,296
PLA/TPU 20/80	273,71	412,66	284,70	369,84	387,83	2,723

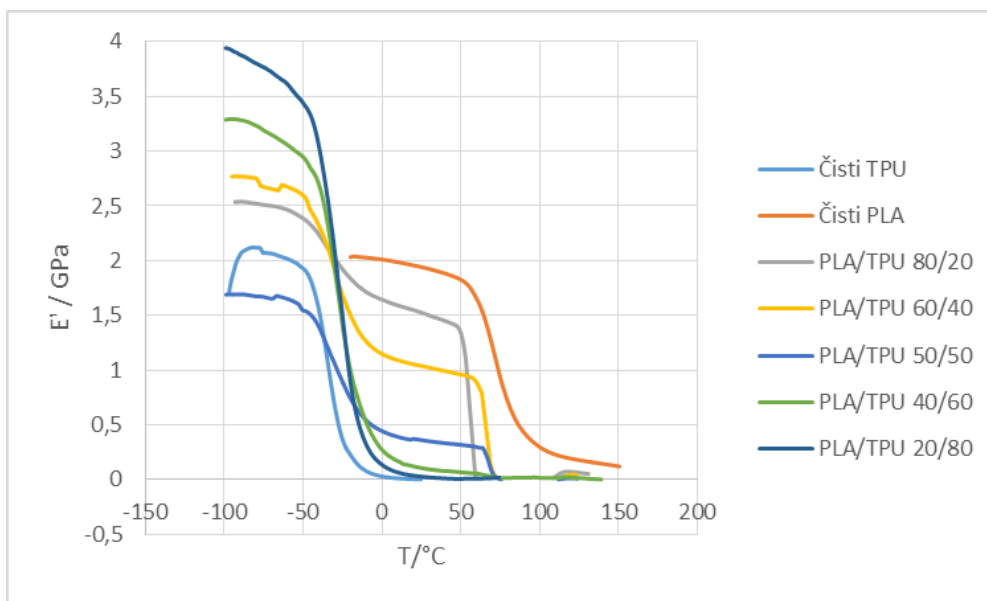
Čisti PLA razgrađuje se u jednom stupnju s najvećom brzinom razgradnje pri  $358,38^{\circ}\text{C}$  uz relativno mali maseni ostatak od 0,684 % koji se nije toplinski razgradio. Razgradnja čistog TPU započinje na nižoj temperaturi u odnosu na čisti PLA što ukazuje na veću toplinsku stabilnost PLA prema TPU. Na DTG krivulji čistog TPU-a vidljiva je prisutnost dva maksimuma pri temperaturama od  $337,50^{\circ}\text{C}$  i  $373,15^{\circ}\text{C}$ , na temelju čega se može zaključiti da se TPU razgrađuje u dva stupnja. Toplinska razgradnja TPU-a započinje kidanjem uretanskih skupina kojima nastaju izocijanati i alkoholi, nakon čega pucaju esterske veze u mekim segmentima. Dakle, u prvom stupnju razgradnje razgrađuje se tvrdi segment, dok se u drugom stupnju razgrađuje meki segmenat u strukturi TPU-a. Zbog toga je temperaturni interval ukupne razgradnje TPU širi od temperaturnog intervala PLA. Zbog prisutnih umreženja u strukturi, TPU ima veći maseni ostatak nakon toplinske razgradnje u vrijednosti od 3,806 %.

Dodatkom TPU polimernoj matrici PLA smanjuje se njegova toplinska stabilnost, odnosno razgradnja počinje na nižim temperaturama u odnosu na čisti PLA. Kod PLA/TPU mješavina masenih udjela 80/20, 50/50, 40/60 temperatura na kojoj je izgubljeno 5% mase uzorka

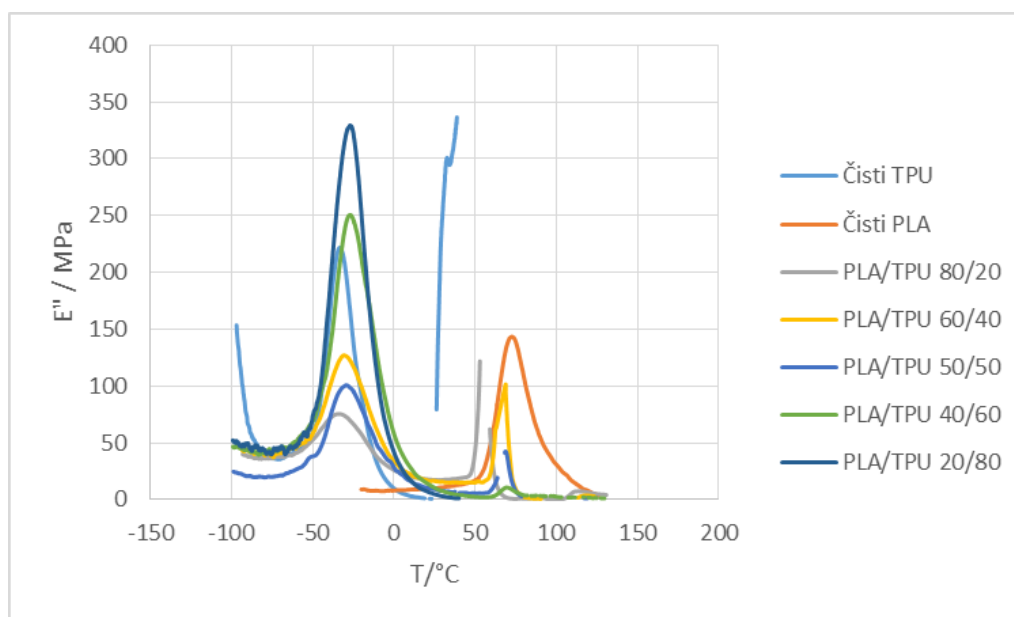
jednaka je temperaturi TPU-a, dok je kod mješavina PLA/TPU 60/40 i 20/80 ona čak i niža od temperature TPU-a. Dakle, može se zaključiti da toplinska stabilnost mješavina pada s dodatkom TPU-a, dok se temperaturni interval razgradnje povećava. Iz DTG krivulja je vidljivo da se polimerne mješavine PLA/TPU s 20, 40 i 80 mas % TPU-a razgrađuju u tri stupnja, od čega jedan stupanj pripada razgradnji PLA, a dva stupnja razgradnji mekog i tvrdog segmenta TPU-a. PLA/TPU mješavine s 50 i 60 mas % TPU-a razgrađuju se u dva stupnja. Temperatura prvog maksimuma razgradnje nalazi se između temperatura maksimuma razgradnje PLA i tvrdog segmenta TPU-a što može ukazivati na njihovu razgradnju u prvom stupnju, dok se u drugom stupnju razgrađuje meki segment TPU-a. Iz tablice 2. vidljivo je da porastom udjela TPU u PLA matrici raste i maseni udio ostatka čiji je uzrok povećanje udjela umreženog dijela TPU-a u mješavinama.

## **4.2 DINAMIČKO MEHANIČKA ANALIZA (DMA)**

Kao rezultat dinamičko mehaničke analize (DMA) dobiveni su dinamičko mehanički spektri primarnih viskoelastičnih funkcija čistog PLA i TPU te PLA/TPU mješavina. Na slici 22 prikazani su moduli pohrane uzoraka u ovisnosti o temperaturi, dok se na slici 23 nalaze moduli gubitka u ovisnosti o temperaturi. Iz modula pohrane i gubitka očitane su karakteristične vrijednosti staklišta i modula krutosti pri sobnoj temperaturi prikazanih u tablici 3.



**Slika 22.** Krivulje ovisnosti modula pohrane,  $E'$  o temperaturi čistih PLA i TPU te njihovih mješavina

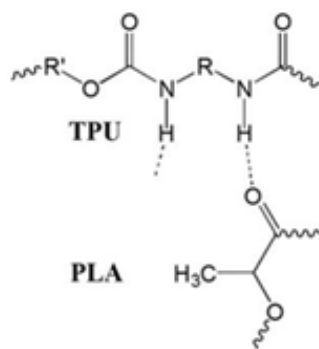


**Slika 23.** Krivulje ovisnosti modula gubitka,  $E''$  o temperaturi čistih PLA i TPU te njihovih mješavina

**Tablica 3.** Vrijednosti staklišta i modula krutosti pri 25°C očitane iz modula pohrane i modula gubitka dobivenih dinamičko mehaničkom analizom čistog PLA i TPU te njihovih mješavina.

Uzorak	T <sub>g, TPU</sub> /°C	T <sub>g, PLA</sub> /°C	E' <sub>25°C</sub> /GPa
čisti PLA	-	61,7	1,950
čisti TPU	-33,4	-	0,003
PLA/TPU 80/20	-35,1	55,0	1,527
PLA/TPU 60/40	-30,6	65,7	1,037
PLA/TPU 50/50	-29,3	69,1	0,362
PLA/TPU 40/60	-27,0	69,5	0,177
PLA/TPU 20/80	-27,0	-	0,029

Staklišta uzoraka očitana su iz modula gubitka, a pojavljuju se u obliku maksimuma na krivulji uzrokovanog relaksacijskim procesima kinetičkih jedinica u polimernom materijalu. Vidljivo je iz tablice 3. da TPU ima niže staklište (-33,4°C) u odnosu na PLA (61,7°C) koji se pri sobnoj temperaturi nalazi su staklastom stanju. Poznavanjem staklišta čistih polimera i staklišta njihovih mješavina može se zaključiti o mješljivosti polimera. Ako modul gubitka mješavine pokazuje jedno staklište čija je vrijednost između vrijednosti staklišta čistih polimera, znači da je su oni potpuno mješljivi. U slučaju nemješljivih polimera, modul gubitka njihove mješavine će pokazivati dva staklišta istih vrijednosti kao staklišta čistih polimera. U slučaju PLA/TPU mješavina prisutna su dva staklišta, jedna odgovara TPU, a drugi PLA. Staklišta oba polimera u mješavinama rastu s povećanjem udjela TPU što ukazuje na djelomičnu mješljivost PLA/TPU mješavina. Pretpostavlja se da dolazi do interakcija između uretanske skupine u TPU-u i esterske skupine u PLA što je prikazano na slici 24, ili reakcije između esterske skupine u TPU i esterske skupine u PLA.



**Slika 24.** Moguća vodikova veza u PLA/TPU mješavinama između PLA i TPU

Iz modula pohrane uzoraka očitane su vrijednosti modula pohrane, odnosno modula krutosti pri 25°C. Odabrana je temperatura od 25°C kao temperatura primjene. Čisti PLA pokazuje znatno veću krutost pri sobnoj temperaturi od čistog TPU-a. Za PLA/TPU mješavine dolazi do smanjenja krutosti s povećanjem udjela TPU-a. Ovaj rezultat ukazuje na porast elastičnosti PLA dodatkom TPU-a što ukazuje na postizanje cilja ovog rada.



### 4.3 TEST BUBRENJA

Kemijska otpornost uzoraka čistog PLA i TPU te PLA/TPU mješavina prema destiliranoj vodi ispitana je testom bubrenja. U tablici 4. prikazane su mase uzoraka prije uranjanja u destiliranu vodu,  $m_0$  i izvagane mase uzoraka nakon 24 sata u destiliranoj vodi.

**Tablica 4.** Mase uzoraka čistih PLA i TPU te njihovih mješavina prije ( $m_0$ ) i poslije ( $m$ ) bubrenja u vodi.

Uzorak	$m_0/\text{mg}$			$m/\text{mg}$		
	1. uzorak	2. uzorak	3. uzorak	1. uzorak	2. uzorak	3. uzorak
čisti PLA	271,3	302,8	216,7	272,1	303,8	217,5
čisti TPU	299,4	279,1	318,4	304,7	284,1	323,8
PLA/TPU 80/20	257,0	244,2	246,2	258,6	245,4	247,6
PLA/TPU 60/40	234,8	244,7	245,2	237	246,8	247,6
PLA/TPU 50/50	244,2	233,8	249,6	246,9	236,1	252,4
PLA/TPU 40/60	243,2	245,8	244,4	246,4	248,2	247,1
PLA/TPU 20/80	246,1	231,6	230,1	249,5	235,2	233,4

Pomoću podataka iz tablice 4. dobiveni su stupnjevi bubrenja uzoraka. Stupanj bubrenja,  $\alpha$ , je veličina definirana količinom apsorbiranog otapala po jedinici mase ili volumena polimera te je izračunat pomoću jednadžbe:

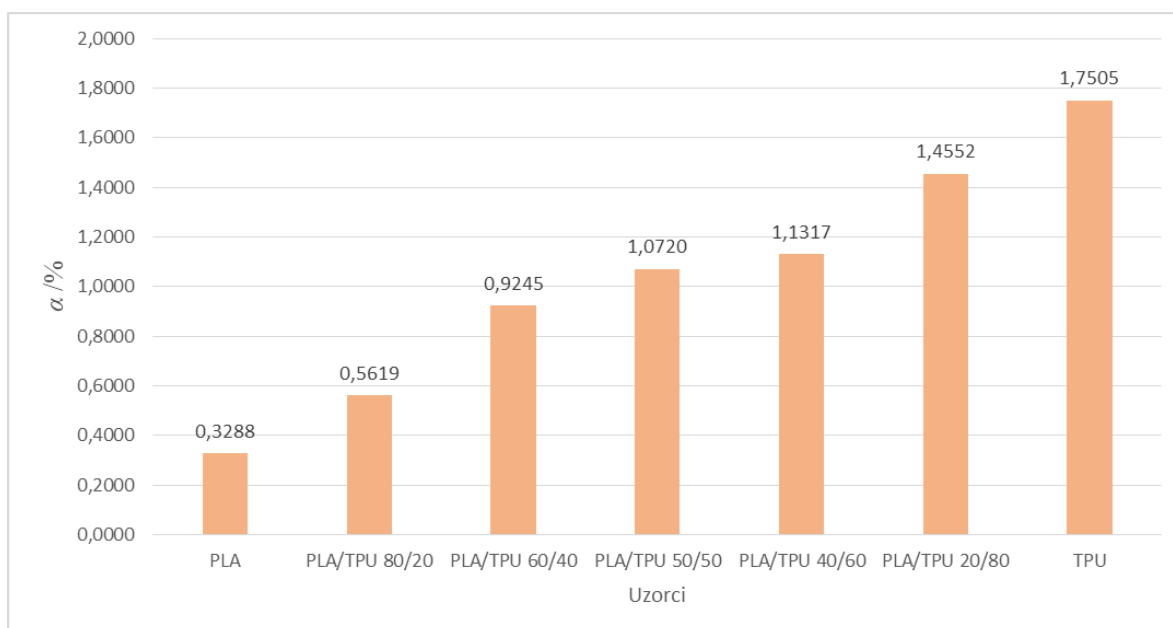
$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{m - m_0}{m_0}$$

gdje  $V_0$  predstavlja volumen, a  $m_0$  masu polimera prije bubrenja, dok je  $V$  volumen, a  $m$  masa polimera nakon bubrenja. [32]

U tablici 5. su prikazane srednje vrijednosti stupnjeva bubrenja uzoraka PLA, TPU te njihovih mješavina.

**Tablica 5.** Stupanj bubrenja ( $\alpha$ ) čistih PLA i TPU te njihovih mješavina u vodi kao otapalu.

Uzorak	$\alpha$ u vodi/%
čisti PLA	0,3288
čisti TPU	1,7505
PLA/TPU 80/20	0,5619
PLA/TPU 60/40	0,9245
PLA/TPU 50/50	1,0720
PLA/TPU 40/60	1,1317
PLA/TPU 20/80	1,4552



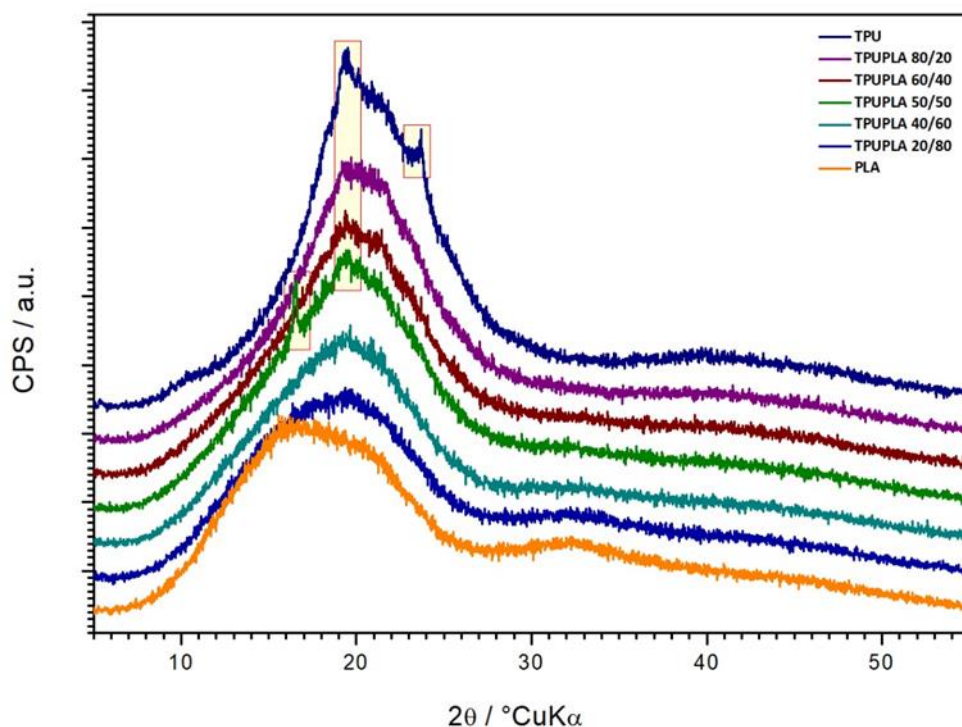
**Slika 25.** Grafički prikaz porasta stupnja bubrenja,  $\alpha$  s povećanjem udjela TPU-a u PLA/TPU mješavinama

Iz dobivenih stupnjeva bubrenja čistih uzoraka i njihovih mješavina, prikazanih u tablici 4. i na slici 25, vidljivo je da čisti PLA ima niži stupanj bubrenja u odnosu na čisti TPU. To

ukazuje na teže prodiranje molekula voda unutar PLA. Međutim oba polimera ne bubre značajno u destiliranoj vodi. Stupnjevi bubrenja PLA/TPU mješavina nalaze se između vrijednosti stupnja bubrenja čistih polimera te se s povećanjem udjela TPU-a u mješavini povećava i stupanj bubrenja. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da su PLA i TPU hidrofobni materijali koji slabo apsorbiraju molekule vode te su time i njihove mješavine hidrofobne.

#### 4.4 RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA

Morfološka struktura čistog TPU-a i PLA te TPU/PLA mješavina u različitim omjerima ispitana je XRD analizom a rezultati su prikazani na slici 26.



*Slika 26.* Difraktogrami čistog PLA i TPU-a te PLA/TPU mješavina različitih omjera

Za čisti PLA dobiven je široki difraktogram na kojem se javljaju tri amorfna haloa  $2\theta$  na  $17,0^\circ$ ,  $21,8^\circ$  i  $32,5^\circ$  [33], nisu dobiveni pikovi kristalizacije što ukazuje na amorfnu strukturu PLA, što nije za očekivati s obzirom da je PLA semikristalan polimer. Prema istraživanjima Stoclet G i suradnika amorfna struktura PLA može se objasniti sporom kristalizacijom PLA u ovim uvjetima pripreme. Dok je PLA potpuno amorfan XRD krivulja čistog TPU-a ima asimetričan oblik te je vidljiva pojava amornog haloa koji se pripisuje mekom segmentu u TPU te se uočava pojava pikova (uokvireni dijelovi na krivulji) koji su vezani za kristalnu fazu tvrdog segmenta. [34]

XRD analizom ispitana je i morfološka struktura PLA/TPU mješavina u različitim omjerima a rezultati su prikazani na slici 26. Kod mješavina s udjelom TPU-a od 80, 60 i 50 mas % javljaju se pikovi vezani za kristalnu fazu tvrdog segmenta dok je PLA također amorfan i u mješavinama.

## 5. ZAKLJUČCI

- ✓ Toplinska razgradnja čistog TPU-a započinje na nižoj temperaturi u odnosu na čisti PLA što ukazuje na veću toplinsku stabilnost PLA.
- ✓ Dodatkom TPU-a polimernoj matrici PLA smanjuje se toplinska stabilnost mješavina, a temperaturni interval razgradnje se povećava.
- ✓ PLA se razgrađuje u jednom stupnju, a TPU u dva stupnja pri čemu prvo dolazi do kidanja uretanskih skupina (tvrdi segmenti) nakon čega pucaju esterske veze (meki segmenti).
- ✓ PLA/TPU mješavine s 20, 40 i 80 mas % TPU-a razgrađuju se u tri stupnja, pri čemu jedan stupanj pripada razgradnji PLA, a dva stupnja razgradnji mekog i tvrdog segmenta TPU-a, dok se PLA/TPU mješavine s 50 i 60 mas % razgrađuju u dva stupnja.
- ✓ PLA/TPU mješavine su djelomično mješljive, dolazi do interakcija između uretanskih skupina TPU-a i karbonilne skupine PLA
- ✓ S porastom udjela TPU-a u PLA/TPU mješavinama pada krutost materijala pri 25°C što ukazuje na porast elastičnosti
- ✓ Čisti PLA i TPU te njihove mješavine su hidrofobni materijali koji neznatno bubre u vodi.
- ✓ Na difraktogramima PLA/TPU mješavina s 80, 60 i 50 mas % TPU-a javljaju se pikovi vezani za kristalnu fazu tvrdog segmenta, dok je PLA amorfan.

## 6. LITERATURA

1. <https://www.europarl.europa.eu/news/hr/headlines/society/20181212STO21610/plasticni-otpad-i-reciklaza-u-eu-u-cinjenice-i-brojke> (pristup 20. kolovoza 2022.)
2. Leja, K., Lewandowicz, G., Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review, *Polish J. of Environ. Stud.* **19** (2) (2010) 255-266.
3. Ebevele R. O., Polymer Science and Technology, CRC Press, New York, 1996.
4. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49180> (pristup 10. kolovoza 2022.)
5. Karande, R. D. et al., Preparation of Polylactide from Synthesized Lactid Acid and Effect of Reaction Parameters on Conversion, *Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology* **12** (1-2) (2015) 1-37.
6. Lunt, J. „Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers.“ *Polymer degradation and stability* **59** (1-3) (1998) 145-152.
7. Hamad, K., et al. „Properties and medical applications of polylactic acid: A review.“ *Express Polymer Letters* **9** (5) (2015) 435-455
8. Sodergard A, Stolt M. „Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition.“ *Progress in polymer science.* **27** (6) (2002): 1123-1163.
9. Lin Xiao, L., Wang, B., Yang, G., Gauthier, M. „Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications“ *Biomedical Science, Engineering and Technology* (2012) 248-282
10. Vrsaljko D. Pregled tehničke literature i dokumentacije. *Kemija u industriji.* **64** (7-8) (2015) 445-447.
11. Ren, J. Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications, Springer, Beijing, 2010.
12. Corneillie, S., Smet, M., PLA architectures: the role of branching, *Polym. Chem.*, **6** (2015) 850.
13. Sangeetha, V. H., et al. „State of the art and future perspectives of poly (lactic acid) based blends and composites.“ *Polymer composites* **39** (1) (2018) 81-101.
14. Lucas, N. et al., Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques, *Chemosphere* **73** (2008) 429-442.
15. Mi Hao-Yang, et al., Characterization of thermoplastic polyurethane/polylactic acid (TPU/PLA) tissue engineering scaffolds fabricated by microcellular injection molding, *Materials Science and Engineering C* **33** (2013) 4767–4776.

16. Howard, G. T., Biodegradation of polyurethane: a review, *International Biodeterioration & Biodegradation* **49** (2002) 245–252.
17. Cooper, S. L., Guan, J., *Advances in Polyurethane Biomaterials*, Woodhead Publishing, 2016.
18. Szycher, M., *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC Press, 2013.
19. Bonab, V. S., Manas-Zloczower, I., Revisiting Thermoplastic Polyurethane, from Composition to Morphology and Properties, *Journal of Polymer Science, Part 8: Polymer physics* (2017)
20. Qi, H. J., Boyce, M. C., Stress–strain behavior of thermoplastic polyurethanes, *Mechanics of Materials* **37** (2005) 817–839.
21. Datta, J., Kasprzyk, P., Thermoplastic Polyurethanes Derived From Petrochemical or Renewable Resources: A Comprehensive Review, *Polymer Engineering and Science* (2017)
22. Ferretti, P. et al., Application of TPU – Sourced 3D Printed FDM Organs for Improving the Realism in Surgical Planning and Training, *Proceedings of the 11th Annual International Conference on Industrial Engineering and Operations Management*, Singapore, 2021.
23. Haryńska, A., et al., Fabrication and Characterization of Flexible Medical-Grade TPU Filament for Fused Deposition Modeling 3DP Technology, *Polymers* **10** (2018)
24. <https://www.medicaldesignbriefs.com/component/content/article/mdb/features/articles/16537>> (pristup 22. kolovoza 2022.)
25. Govorčin Bajsić, E., *Polimerne mješavine*, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2012.
26. Saini, P., Arora, M., Ravi Kumar, M. N. V., Poly(lactic acid) Blends in Biomedical Applications, *Advanced Drug Delivery Reviews* (2016)
27. Jaso, V., et al., Bio-Plastics and Elastomers from Polylactic Acid/Thermoplastic Polyurethane Blends, *Journal of Applied Polymer Science* (2014)
28. Mo, Xian-Zhong, et al., The compatibilization of PLA-g-TPU graft copolymer on polylactide/thermoplastic polyurethane blends, *Journal of Polymer Research* (2020) 27-33.
29. Kovačić, T., Andričić, B. *Struktura i svojstva polimera*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, (2007) 202-214.
30. Govorčin Bajsić E. *Karakterizacija materijala*, interna skripta. FKIT, Zagreb
31. Pavkov, V. D., et al., Rendgenska difraktometrija praha – XRPD, *Sinteza* (2019) 341.348.
32. [https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/FKP\\_5.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/FKP_5.pdf) (pristup 24. kolovoza 2022.)

33. Srithep Y., Nealey P., Turng L.S., Effects of Annealing Time and Temperature on the Crystallinity and Heat Resistance Behavior of Injection-Molded Poly(lactic acid), *Polym. Eng. Sci.*, **53** (2013) 580–588.
34. Stoclet, G., et al., Strain-Induced Molecular Ordering in Polylactide upon Uniaxial Stretching Macromolecules 43 (2010) 1488-1489.