

# Reološko ponašanje polikaprolakton (PCL)/termoplastični škrob (TPS) mješavina

---

Pracaić, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:800262>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-23**



Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

**ANA PRACAIĆ**

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2024.

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

Kandidatkinja **Ana Pracać**

Predala je izraden završni rad dana: 2. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Elvira Vidović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Jozefina Katić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 5. rujna 2024.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

**ANA PRACAIĆ**

**REOLOŠKO PONAŠANJE POLIKAPROLAKTON (PCL)/  
TERMOPLASTIČNI ŠKROB (TPS) MJEŠAVINA**

**ZAVRŠNI RAD**

Mentor: prof. dr. sc. Elvira Vidović

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Elvira Vidović

izv. prof. dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2024.

## SAŽETAK

U današnje vrijeme, sve veća pažnja usmjerava se prema očuvanju okoliša i biorazgradivosti materijala. Zbog toga se sve više primjenjuju biorazgradivi polimeri poput škroba. Škrob je prah kojeg je potrebno plastificirati da bi se dobro iskoristila njegova svojstva: mekoća, niska cijena i visoki postotak biorazgradivosti. On prelazi u termoplastični škrob (TPS) djelovanjem mehaničke i toplinske energije u prisustvu plastifikatora. Pripravom TPS-a dolazi do potpunog narušavanja kristalne strukture te se dobije potpuno amorfni polimer. Umješavanjem TPS-a s drugim polimerima pokušava se dobiti ekološki prihvatljivije polimere zbog njihove biorazgradivosti. Miješanje TPS-a sa polikaprolaktonom (PCL) daje sustav TPS/PCL poboljšanih nekih svojstava i moguće šire primjene. Primjer upotrebe TPS/PCL sustava je za proizvodnju vrećica za pakiranje hrane, čija primjena raste zahvaljujući porastu ekološke osviještenosti, a sve u cilju povećanja uporabe biorazgradivih polimera. Dodatno, sve se više rabi u medicinske svrhe. Kod priređenih TPS/PCL mješavina ispitano je njihovo reološko ponašanje te su uz pomoć dinamičko-mehaničke (toplinske) analize (DMTA) istražena mehanička svojstva. Mjerenja na oscilacijskom reometru provedena su ispitivanjem u frekvencijskom području od 0,1 do 100 rad/s pri amplitudi deformacije 0,5% te pri stalnoj temperaturi od 120 °C. Određeno je područje linearne viskoelastičnosti s obzirom na ovisnost modula pohrane o amplitudi deformacije koja je mjerena na 120 °C pri frekvenciji od 1 Hz. Kod DMTA metode se torzijski djelovalo na uzorke u temperaturnom rasponu od -80 °C do 160 °C. Djelovanjem torzije dolazilo je do deformacije ili loma uzorka ovisno o omjeru TPS-a i PCL-a u mješavini. Analiza uzoraka pokazala je da porastom udjela PCL-a dolazi do smanjenja viskoznosti sustava. Najveća viskoznost zabilježena je u sustavu TPS/PCL (80/20). Zbog toga se sustavi udjela TPS-a većeg od 30 mas.% ponašaju kao gelovi te imaju veću otpornost na deformacije, a sustavi manjeg udjela ponašaju se poput tekućina. Dodatkom punila titanijeva dioksida TiO<sub>2</sub> mijenjaju se morfološka svojstva i kristalnost mješavina što otvara dodatnu mogućnost kontrole svojstava i utjecaja na njih.

Ključne riječi: termoplastični škrob, polikaprolakton, titanijev dioksid, DMTA, reologija

## SUMMARY

In today's world, increasing attention is being directed towards environmental preservation and biodegradability of materials. As a result, biodegradable polymers such as starch are being increasingly applied. Starch is a powder that needs to be plasticized to fully utilize its properties: softness, low cost, and high biodegradability. It transforms into thermoplastic starch (TPS) under the influence of mechanical and thermal energy in the presence of a plasticizer. The preparation of TPS completely disrupts the crystalline structure, resulting in a fully amorphous polymer. By blending TPS with other polymers, efforts are being made to create more environmentally friendly polymers due to their biodegradability. Mixing TPS with polycaprolactone (PCL) produces a TPS/PCL system with improved properties and potentially broader applications. An example of the use of the TPS/PCL system is in the production of food packaging bags, whose application is growing thanks to the rise in environmental awareness, all aimed at increasing the use of biodegradable polymers. Additionally, it is increasingly used for medical purposes. The rheological behavior of prepared TPS/PCL mixtures was examined, and mechanical properties were investigated using dynamic mechanical (thermal) analysis (DMTA). Measurements on an oscillatory rheometer were conducted by testing in a frequency range from 0.1 to 100 rad/s at a deformation amplitude of 0.5% and a constant temperature of 120 °C. The linear viscoelastic region was determined based on the dependence of the storage modulus on the deformation amplitude measured at 120 °C at a frequency of 1 Hz. In the DMTA method, the samples were subjected to torsion in the temperature range from -80 °C to 160 °C. The torsional action caused deformation or fracture of the sample depending on the ratio of TPS to PCL in the mixture. Analysis of the samples showed that increasing the PCL content decreases the viscosity of the system. The highest viscosity was recorded in the TPS/PCL (80/20) system. Therefore, systems with a TPS content greater than 30 wt.% behave like gels and have greater resistance to deformation, while systems with lower content behave like liquids. The addition of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) filler alters the morphological properties and crystallinity of the mixtures, offering an additional possibility to control and influence their properties.

Keywords: thermoplastic starch, polycaprolactone, titanium dioxide, DMTA, rheology,

## SADRŽAJ

SAŽETAK.....	
SUMMARY .....	
1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO .....	3
2.1. BIORAZGRADIVI POLIMERI .....	3
2.1.1. Polikaprolakton (PCL) i njegova upotreba .....	3
2.1.2. Biorazgradivi polimerni kompoziti.....	4
2.2. TERMOPLASTIČNI ŠKROB (TPS).....	5
2.2.1. Modificiranje svojstva škroba .....	6
2.3 REOLOGIJA .....	7
2.3.1 Važnosti reoloških mjerenja u dijagnostici .....	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	12
3.1 PRIPREMA MATERIJALA .....	12
4. REZULTATI.....	14
5. RASPRAVA .....	32
6. ZAKLJUČAK .....	34
8. LITERATURA .....	36

## 1. UVOD

Održivost i briga za stanje okoliša dovode do sve većeg zanimanja za primjenu biorazgradivih polimera kao što je termoplastični škrob (TPS). On u svojem prirodnom stanju dolazi u obliku bijelog praha te da bi se mogao plastificirati mora doći do miješanja praha sa nekim spojem niske molekulske mase. Tako on iz neplastičnog prelazi u termoplastični škrob. Nakon plastifikacije, škrob se može preraditi u razne proizvode, kao što su ambalaža za hranu, premazi i sredstva za lijepljenje tekstila. Ti proizvodi mogu se razgraditi do ugljikovog dioksida i vode pomoću mikroorganizama ili enzima u prirodi, bez da zagađuju okoliš. Stoga se prednost daje škrobu umjesto polimernim materijalima na bazi nafte kao učinkovit način rješavanja onečišćenja okoliša uzrokovanog tradicionalnim plastičnim proizvodima. Termoplastični škrob (TPS) ima izvrsna svojstva gdje se ističe njegova mogućnost biološke razgradnje, zbog čega se povećava njegova primjena. Osim biološke razgradivosti karakterizira ga mekoća pa se u većini slučajeva priprema kao mješavina sa nekim drugim biorazgradivim polimerima poput polikaprolaktona (PCL). PCL je biorazgradivi poliester koji se polimerizira otvaranjem prstena  $\epsilon$ -kaprolaktona uz djelovanje katalizatora. Zbog mogućnosti razgradnje njegovih esterskih veza hidrolizom u fiziološkim uvjetima (npr. u ljudskom tijelu), privukao je pozornost kao biomaterijal za medicinsku primjenu. Često se lijekovi inkapsuliraju unutar PCL sfera u svrhu kontroliranog oslobađanja i ciljane isporuke pojedinog lijeka. Osim u medicinske uporabe, polikaprolakton niske molekularne mase može se dodati drugim polimerima kao primjerice kod izrade vreća za smeće ili za izradu ambalaže za pakiranje proizvoda koji ga štite od vanjskih uvjeta. U kombinaciji sa škrobom dobiva se vrlo dobar biorazgradiv materijal po niskoj cijeni. Takvu mješavinu TPS/PCL ispituje se različitim metodama da bismo došli do zaključka o njihovom ponašanju. Ispitujemo dinamička svojstva mjerenjima na reometru. Elastično ponašanje materijala promatra se u linearnom području ovisnosti naprezanja o deformaciji. Nakon tog područja dolazi se do granica naprezanja, ako ona postoji, odnosno do loma materijala. Reologija proučava odnos između sile naprezanja i deformacije inženjerskih materijala pod djelovanjem opterećenja. Kao i kod drugih materijala, karakteristike biorazgradivih materijala, njihovo viskoelastično ponašanje, prate se proučavanjem reologije, opisuju se složenim modulom i faznim kutom.



Modul gubitka (viskozna komponenta) i modul pohrane (elastična komponenta) govore o ovisnosti djelovanja naprezanja na materijal i njegovoj deformaciji. Fazni kut ( $\tan \delta$ ) predstavlja omjer modula gubitka i modula pohrane. Njegova viša vrijednost ( $\tan \delta > 1$ ) ukazuje na izraženije viskozno (plastično) ponašanje, dok niža vrijednost ( $\tan \delta < 1$ ) ukazuje na pretežito elastično ponašanje. Promjenom udjela u TPS/PCL sustavu i djelovanjem nekih vanjskih uvjeta (promjena temperature) dobivamo uvid u način ponašanja sustava te odabiremo onaj koji nam je najpogodniji za određenu namjenu.

## 2. OPĆI DIO

Održiva, obnovljiva plastika poželjna je s ekološkog stajališta jer se proizvodi iz biljnih vrsta, prvenstveno kukuruza ali i drugih poput zobi, drva i slično, zbog čega dolazi do manjih emisija štetnih plinova, a time se ujedno smanjuje zagađenje okoliša.

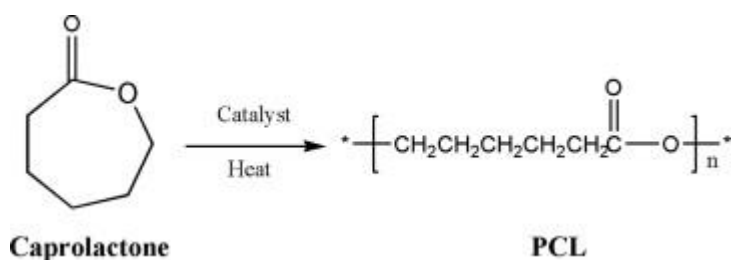
### 2.1. BIORAZGRADIVI POLIMERI

U skupinu biorazgradivih polimera ubrajaju se materijali koji su stvarno razgradivi u biološkim uvjetima ili ih se može kompostirati. Ovo područje je novo, u razvoju je zbog relativno malog broja polimera koji se komercijalno koriste, pretežito za izradu materijala za pakiranje i različitu ambalažu. Biorazgradiva plastika napravljena je od tvari koji se mogu metabolizirati prirodnim putem pomoću mikroorganizama u okolišu. Primjer plastike koja se dobiva iz obnovljivih izvora, a koja se i biološki razgrađuje je polimljična odnosno polilaktidna kiselina (PLA). Za nju se može reći da je gotovo ugljično neutralna. PLA je najrasprostranjenija vrsta biorazgradive plastike koja se koristi za izradu ambalaže, a dobiva se od škroba iz kukuruza. Celofan je folija dobivena iz prirodnog polimera, celuloze iz drveta, pamuka, konoplja ili drugih izvora. Modifikacijom celuloze nastaju različiti produkti, esteri celuloze, primjerice celulozni acetat, nitroceluloza, karboksimetil celuloza (CMC), etil celuloza i slično. Polihidroksialkanoati (PHA) dobivaju se prirodnim putem, a uključuju poli-3-hidroksibutirat (PHB ili PH3B), polihidroksivalerat (PHV) i polihidroksiheksanoat (PHH); PHA kopolimer tzv. poli(3-hidroksibutirat-*ko*-3-hidroksivalerat) (PHBV) koji je manje krt i žilav te se može koristiti kao ambalažni materijal. Polianhidridi se trenutno koriste uglavnom kod medicinskih uređaja i u farmaceutskoj industriji. [1]

#### 2.1.1. Polikaprolakton (PCL) i njegova upotreba

PCL je linearni polimer dobiven iz naftne frakcije, jedan od malobrojnih sintetskih polimera koji se odlikuje biorazgradivošću i biokompatibilnošću.

PCL je biorazgradivi polimer s temperaturom tališta oko 60 °C, a temperaturom staklišta od -60 °C. PCL se priprema polimerizacijom otvaranja prstena iz  $\epsilon$ -kaprolaktona upotrebom katalizatora kao što je kositreni oktanoat (slika 1). [2] Otporan je na tekućine, otapala i benzin.



Slika 1. prikazuje sintezu i strukturu PCL-a.

PCL se razgrađuje hidrolizom esterskih skupina u fiziološkim uvjetima (ljudsko tijelo) što je rezultiralo istraživanjima o mogućnosti njegove primjene kao biomaterijala za implantate. Primjerice, različiti lijekovi su inkapsulirani u PCL matrici za kontrolirano oslobađanje i ciljanu isporuku lijeka. PCL-ova izuzetna mehanička, kemijska i izvanredna bioresorptivna svojstva dovela su i do njegove primjene u biomedicini. U usporedbi s drugim polimerima poput PLA, PGA i PLGA, PCL karakterizira spora razgradnja od nekoliko mjeseci tako da se PCL uglavnom koristi za kontrolirano otpuštanje različitih biomedicinskih i drugih terapijskih sredstva, primjerice za liječenje raka. Upravo vezano za liječenje raka provode se brojna istraživanja kako bi se istražile nove mogućnosti primjene PCL-a. [3] Polikaprolakton niske molekularne mase može se dodati drugim polimerima kao primjerice kod izrade vreća za smeće ili za izradu ambalaže za pakiranje proizvoda koji ga štite od vanjskih uvjeta. [4] Na tom tragu, raste interes za mješavine PCL-a i škroba u cilju razvoja biorazgradivih materijala niske cijene.

### 2.1.2. Biorazgradivi polimerni kompoziti

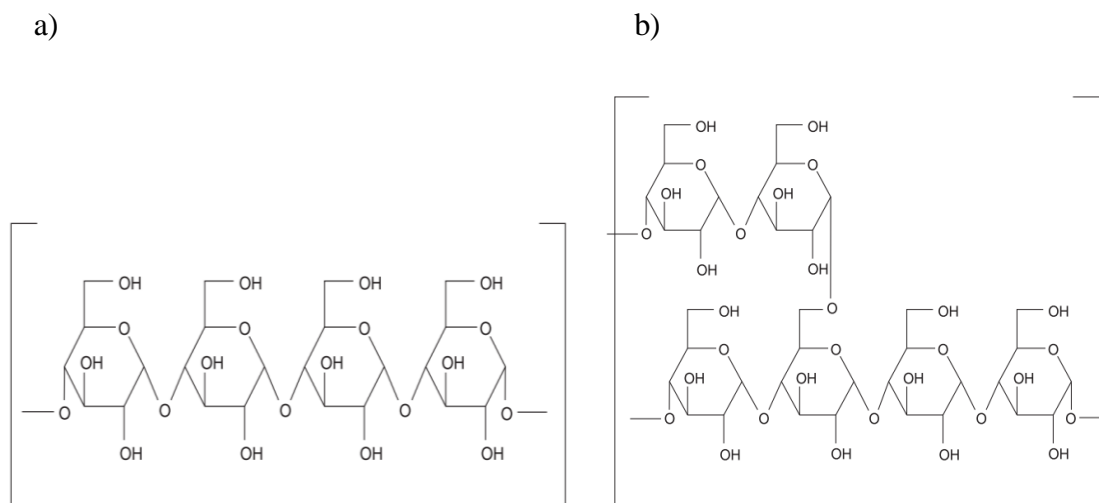
Kompoziti su materijali koji sadrže dvije ili više različitih konstitutivnih faza, u mjerilu većem od atomskog. Sa strukturnog gledišta, kompoziti su anizotropne prirode: njihova mehanička svojstva su različita u različitim smjerovima. Većina živih tkiva, kao što su kost, dentin, kolagen, hrskavica i koža, u suštini su kompoziti. Biokompozit je održiv kompozitni materijal koji se može koristiti u biomedicinskom uređaju namijenjenom za interakciju s biološkim sustavima domaćina. [5] S rastućom potražnjom za održivim i ekološki prihvatljivim materijalima, izrada biokompozita privukla je značajnu pozornost diljem svijeta. Istraživanjem biokompozita dolazi do napretka u tehnikama poput elektropredenja, namatanje filamena, injekcijskog prešanja, ekstruzije, nanotehnologije, 3D/4D/5D ispisa i mikrofluidike. Elektropredenje je pokazalo obećavajuće rezultate u proizvodnji biokompozita na bazi nanovlakana s poboljšanim mehaničkim i biološkim svojstvima. [6] Tehnologije za pripremu nanokompozita i njihovo modificiranje utječu na razvoj novih materijala, što je ujedno odgovor

na povećane pritiske i potražnju za biorazgradivim visokoučinkovitim materijalima, posebno u sektoru pakiranja, biomedicini i automobilske industriji. PCL se široko istražuje za pripremu biorazgradivih nanokompozita. PCL se često koristi i u biorazgradivim polimernim mješavinama kao što su PCL/PHB, PCL/škrob i PCL/PLA. [2]

## 2.2. TERMOPLASTIČNI ŠKROB (TPS)

Povećano iscrpljivanje fosilnih goriva i klimatske promjene naglašavaju potrebu uvođenja zamjenskih materijala koji se dobivaju iz biosirovina. Proizvodnja plastike započela je početkom 20. stoljeća i uglavnom se koristila u vojne svrhe. Nakon Drugog svjetskog rata upotreba sintetičke plastike proširila se na proizvode široke primjene, a proizvodnja u 1950.-ima porasla je na 2 milijuna tona godišnje, da bi, u međuvremenu, dosegla 348 milijuna tona (MT) u 2017., odnosno 359 MT u 2018. Kina je najveći svjetski proizvođač plastike (29,4%), a zatim Europa (18,5%) i Sjedinjene Države sa 17,7%. Najveća primjena plastike je u industriji ambalaže, odnosno do 40% svjetske proizvodnje plastike je u industriji pakiranja. [7] Ekspanzivan rast primjene plastike za pakiranje uzrokovan je svjetskim prelaskom s višekratne ambalaže na jednokratnu ambalažu, što je uzrokovalo velika nakupljanja na odlagalištima. Razgradnja plastike dovodi do nastanka manjih plastičnih čestica u rasponu veličine: mezoplastika, mikroplastika i nanoplastika. Iako su razvijene mnoge tehnike pirolize i spaljivanja kako bi se riješio ovaj problem, bilo koji proces toplinske razgradnje imao bi posljedice na zdravlje i emisiju ugljičnog dioksida. Potrebno je pronaći rješenja kako bi ta plastika na odlagalištima ili koja je na drugi način dospjela u okoliš imala manje štetan utjecaj. Stoga postaje sve veća potražnja za materijalima koji imaju sposobnost biološke razgradnje. Škrob, celuloza, proteini i hitin uglavnom se nalaze u prirodi kao obnovljivi polimeri. Škrob se uz višak vode i plastifikatora pretvara u termoplastični škrob (TPS). Bioplastika će u budućnosti imati sve veću primjenu budući da je alternativa konvencionalnoj plastici i ovisit će o razini biorazgradivosti. Na taj način rastu izgledi veće primjene materijala na bazi TPS-a u raznim područjima, npr. pakiranje hrane, poljoprivreda i hortikultura, bez stvaranja toksina. Opsežna uporaba materijala dobivenih iz fosilnih goriva prouzročila je ozbiljnu štetu okolišu koja je pokazala potrebu za njihovom zamjenom ekološki prihvatljivim materijalima na biološkoj osnovi. Škrob je obećavajuća alternativa u području biomaterijala jer ga ima u izobilju i dostupan je, relativno je jeftin i visoko biorazgradiv. Međutim, postoje neki izazovi koje treba prevladati za njegovu upotrebu kao zamjene za polimere nastale iz fosilnih goriva, kao što su

loša mehanička svojstva i visoka paropropusnost zbog njegove hidrofilne prirode. Poboljšanje materijala na bazi škroba može se postići fizičkim, kemijskim i biološkim modifikacijama. Tehničko ograničenje bioplastike, posebno TPS-a u pakiranju hrane, posljedica je mehaničkih svojstava same bioplastike. Kada dođe u dodir s vlagom, na primjer kada se koristi kao omot ili ambalaža za hranu s visokim sadržajem vlage i čuva na niskoj temperaturi, a zatim se premjesti na sobnu temperaturu, njegova se mehanička svojstva mijenjaju. Trenutno se provode istraživanja o modifikaciji glavnih biopolimernih materijala kao što su modifikacija strukture prirodnog škroba amiloza-amilopektin (slika 2), modifikacije umrežavanja ili ozonizacija prirodnog škroba radi poboljšanja njegovih mehaničkih svojstava. Ovim procesima utječe se na dostupnost i položaj karbonilnih i karboksilnih skupina, jačanje veza i ponašanje gela. [2]



Slika 2. Struktura sastavnica škroba: amiloza (a) i amilopektin (b) [2]

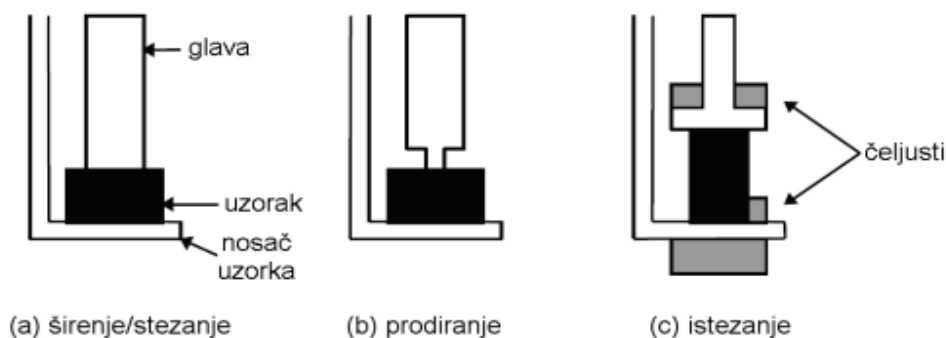
### 2.2.1. Modificiranje svojstva škroba

Proizvesti TPS koji bi imao svojstva usporediva sa svojstvima plastike fosilnog podrijetla je teško, zbog loših mehaničkih i toplinskih svojstva, visoke osjetljivosti na vodu, pogoršanja mehaničkih svojstava tijekom izlaganja vlažnom okruženju, loših barijernih svojstva i migracije plastifikatora. Trebalo bi se pozabaviti svim tim nedostacima jer su mehanička svojstva i upijanje vode potrebni da bi se ostvarila željena učinkovitost, posebno kao plastični proizvodi za kućanstvo, plastika za pakiranje, drugi plastični industrijski materijali, itd. Škrob u prirodnom i modificiranom obliku se koristi za mnoge različite primjene kao što je stvaranje

kompozitnog filma i farmaceutska primjena. [7] Materijali za pakiranje koji se u potpunosti sastoje od škroba nemaju čvrstoću i tvrdoću da izdrže mehanička opterećenja. Stoga je rješenje pomiješati škrob s nekim potpornim materijalom kako bi se proširilo područje njegove primjene. Miješanje TPS-a sa sintetičkim biorazgradivim polimerima moguće je rješenje za prevladavanje glavnih nedostataka TPS-a uz istovremeno postizanje specifičnih zahtjeva primjene. Termoplastika je plastika koja se zagrijavanjem deformira, a hlađenjem se vraća u prvobitni oblik zbog čega se može jednostavno oblikovati i reciklirati nekoliko puta, po potrebi. Zahvaljujući mehaničkim, termičkim, kemijskim, morfološkim osobinama te i biorazgradivosti, može se koristiti kao sirovina za razvoj ekološki prihvatljive plastike jer se u prirodi razgrađuje u kraćem vremenskom razdoblju u usporedbi s konvencionalnom plastikom. [8]

### 2.3 REOLOGIJA

Reologija je znanost koja se koristi za opisivanje i procjenu deformacije i tečenja materijala. Materijali pod djelovanjem sile se do određene mjere mogu deformirati. Ulje, med, šampon, krema za ruke, pasta za zube, slatki žele, plastični materijali, drvo i metali – ovisno o fizičkom ponašanju mogu se poredati: s jedne strane tekućine, s druge krutine, a između visoko viskozne, polučvrste tvari. Sve tekućine sastoje se od molekula; disperzije sadrže i neke znatno veće čestice. Kada se pokrenu, molekule i čestice su prisiljene kliziti jedna uz drugu. One razvijaju otpor protoku uzrokovan unutarnjim trenjem. Veće komponente prisutne u tekućini razlog su viših vrijednosti viskoznosti. Pomoću reometrije određujemo takva ponašanja materijala, odnosno reološka svojstva. [9] Termomehaničkom analizom uzorak je pod stalnim naprezanjem, koje može biti tlačno, vlačno ili torzijsko, te se tako mjeri nastala deformacija. Određuje se toplinska rastezljivost i fazni prijelazi poput temperature staklišta. Postoje različite vrste glava na reometru (slika 3) pomoću kojih se određuju i različita svojstva. Najčešći oblik glave (a) služi za određivanje promjene dimenzije uzorka s temperaturom pod stalnim tlačnim opterećenjem. Određuje se toplinska rastezljivost i staklišta. Glave koje imaju prošireno dno služe za ispitivanje mekih i nepravilnih uzoraka. Glava sa tankim vrhom (b) prodire u uzorak i određuje temperaturu staklišta i tališta. Glava koja je prilagođena za rad pod isteznim naprezanjem (c) služi za određivanje sile stezanja, staklišta i umreživanja.



Slika 3. Vrste mjernih glava

Takvi instrumenti rade u nekoliko standardnih načina, pri stalnoj brzini zagrijavanja uz stalnu silu ili pri stalnom istezanju da bi se odredila sila. Temperaturni raspon im je između  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a raspon sila  $0,001\text{--}2\text{ N}$ . Osim toga imaju mogućnost mjerenja s dinamičkom promjenom opterećenja u vlačnom, tlačnom i savojnom načinu mjerenja gdje govorimo o DMTA metodi. Dinamičko mehanička toplinska analiza (DMTA) određuje elastično i neelastično ponašanje materijala. Viskoelastična svojstva materijala određuju se dinamičkim oscilacijskim ispitivanjem gdje se promatra promjena naprezanja u vremenu u ovisnosti o temperaturi. Brzina deformacije definira je kutnom frekvencijom,  $\omega$ , a deformacija,  $\varepsilon$ , glasi:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (1)$$

gdje  $\varepsilon_0$  predstavlja maksimalnu deformaciju. Kada imamo idealno elastično ponašanje materijala, naprezanje,  $\sigma$ , je direktno ovisno o deformaciji:

$$\sigma = E \varepsilon \quad (2)$$

tj.

$$\sigma = E \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (3)$$

gdje je  $E$  Youngov modul elastičnosti. Vidljivo je da su idealno elastično naprezanje i deformacija u fazi. Mehanička energija koja se dovede idealnom elastičnom tijelu naprezanjem zadržava se u materijalu i daje povrativu deformaciju. Kod idealno viskoznih tijela naprezanje će u slučaju cikličkog deformiranja biti proporcionalno viskoznosti,  $\eta$ , te brzini deformacije,  $d\varepsilon/dt$ :

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (4)$$

Kod idealno viskoznih materijala, deformacija i naprezanje nisu u fazi, jer je potrebno savladati trenje i naprezanje „kasni“ za deformacijom. Deformacija se mijenja po:

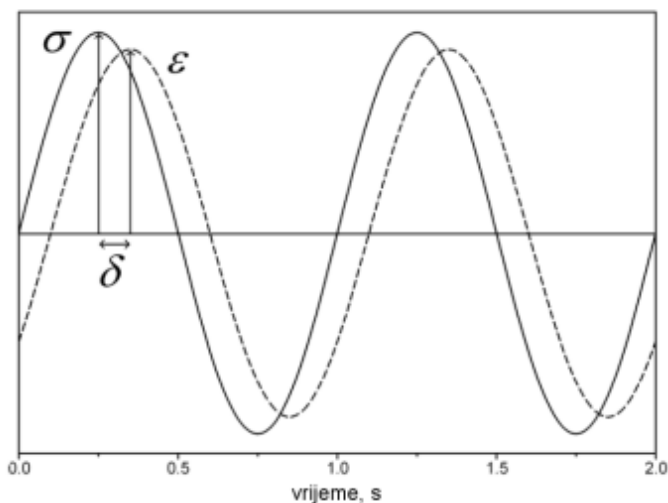
$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cos \omega t \quad (5)$$

a naprezanje:

$$\sigma = \eta \varepsilon_0 \cos \omega t \quad (6)$$

Kombinacija svojstava idealno viskoznih i elastičnih materijala opisuje realne materijale, odnosno viskoelastične materijale. Naprezanje se mijenja po sinusoidnoj funkciji, gdje se promatra fazni pomak, kut kašnjenja,  $\delta$ , od  $0^\circ$  do  $90^\circ$ , ovisno o doprinosu elastične i viskozne komponente (slika 4):

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (7)$$



Slika 4. Sinusoidna promjena naprezanja i deformacije kod idealnog i realnog materijala tijekom DMTA

Jednadžba glasi:

$$\sigma = \sigma_0 \cos \delta \sin \omega t + \sigma_0 \sin \delta \cos \omega t \quad (8)$$

Iz jednadžbe (8) vidimo da naprezanje čini elastična komponenta (naprezanje i deformacija su u fazi,  $\sigma_0 \cos \delta$ ) i viskozna komponenta (deformacija kasni za naprezanjem za  $90^\circ$ ,  $\sigma_0 \sin \delta$ ). Ako se jednadžba podijeli s deformacijom dolazimo do dviju komponenti: realna komponenta (modul pohrane),  $G'$ , i imaginarna komponenta (modul gubitka),  $G''$ . Dolazimo do izraza:



$$\sigma = \varepsilon_0 (G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t) \quad (9)$$

Odvaja se elastična i viskozna komponenta, modul pohrane i modul gubitka. Omjer modula gubitka i modula pohrane, predstavlja kut faznog pomaka,  $\tan \delta$ :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (10)$$

Kut faznog pomaka naziva se još i unutrašnjim trenjem te predstavlja omjer izgubljene energije zbog trenja i maksimalne potencijalne energije koja je očuvana u ispitivanom materijalu. Kod idealno elastičnih materijala je jednak 0, dok kod polimera, pogotovo pri prijelazu iz staklastog u viskoelastično stanje može dostići i do 30°. DMA služi za kvantitativno određivanje viskoelastičnog ponašanja i međumolekulskih interakcija. Određuju se toplinske i mehaničke granice upotrebljivosti materijala i otpornost na trošenje. Najosjetljivija je metoda koja nam omogućuje određivanje temperature staklišta iz maksimuma krivulja  $G''$  ili  $\tan \delta$  koja ovisi o eksperimentalnim uvjetima (frekvenciji, brzini zagrijavanja). Povišenjem frekvencije, kao i brzine zagrijavanja, dolazi do pomaka staklišta na više vrijednosti. Sjecište krivulja  $G'$  i  $G''$  predstavlja točku geliranja, prijelaz iz kapljevitog u čvrsto stanje. Općenito, DMTA metodom određujemo: molekularnu strukturu, naprezanje, istezanje, temperaturu, frekvenciju te svojstva proizvoda. [10]

### 2.3.1 Važnosti reoloških mjerenja u dijagnostici

Zbog svoje široke primjene, reologija se koristi u mnogim područjima biomedicine i srodne biotehnologije. Reološka mjerenja omogućuju brz i jednostavan uvid u zdravstveno stanje, od jednostavnih kliničkih testova do otkrivanja koagulacije krvi. Također primjena reologije u biomodeliranju važna je za razvoj protetičkih organa i optimizaciju proizvodnje skela. Uz neke od očitijih primjena u biotehnologiji, reologija se također može koristiti za provedbu diferencijacije matičnih stanica, poboljšanje primjene kontrastnih sredstava ili poboljšanje rezolucije slika. Najlakša primjena reologije u biotehnologiji i zdravstvu je izgradnja baze podataka gdje se pomoću reoloških mjerenja diferenciraju zdrava i bolesna tkiva, kako bi se naknadno, u slučaju potrebe, jednostavnim reološkim testom odredilo radi li se o zdravom ili bolesnom tkivu u pojedinom slučaju. Isto tako reologija krvi ima značajnu ulogu jer s mnogim studijama koje su provedene u korelaciji različitih aspekata reologije krvi i mikrostrukturne morfologije dolazimo do otkrića širokog raspona bolesti i zdravstvenih stanja. Mjerenje viskoznosti ili reologije krvi, ukazuje na propuste koji se javljaju od prikupljanja uzoraka do

viskozimetrijskih ili reometrijskih obrada, ali i djelovanje vanjskih uvjeta na izgled uzorka te utjecaj vremena čekanja uzorka do njegova uzorkovanja. Reologija krvi mjeri se pomoću dva reometra, gdje jedan reometar daje informacije o uzorku krvi prije pojave koagulacije, a drugi ne pokazuje nikakav odgovor sve dok krv ne koagulira u značajnom stupnju. Reološko ispitivanje nam daje uvid hoće li doći do tromboze i je li se početni ugrušak primio uz površinu ili će napustiti površinu i ući u krvotok. [11]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj ovog istraživanja je ispitati mehaničko i reološko ponašanje biorazgradivih mješavina termoplastičnog škroba i polikaprolaktona. Mjerenja na oscilacijskom reometru naziva TA Instruments Discovery HR 30 provedena su na materijalima u obliku kruga promjera 2,5 cm u frekvencijskom području od 0,1 do 100 rad/s pri amplitudi deformacije 0,5% te pri stalnoj temperaturi od 120 °C. Kod DMTA metode se smičnim naprezanjem djelovalo na pravokutne uzorke ( $40 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ ) pri konstantnoj frekvenciji od 1 Hz i brzini zagrijavanja od 3 °C/min. Smična deformacija je zadržana u rasponu od 0,01 do 4% tijekom mjerenja temperature. Kako bi vrijednost zakretnog momenta bila u željenom rasponu, temperatura je bila između -80 °C i 160 °C. [12]

#### 3.1 PRIPREMA MATERIJALA

Mjerenja su provedena na materijalima koje su prethodno priredili studenti na završnom i diplomskom radu. Priprava termoplastičnog škroba provedena je prema opisu koji slijedi.

Za pripremu termoplastičnog škroba uzet je krumpirov Sereno škrob, glicerol i voda. Omjer škroba i glicerola je 7:3, dok je potrebno 6 puta više vode od škroba. Sve se računa na ukupnu masu od 40 g. Za pripravu željenih mješavina prethodno izvagane odvage (tablica 1.), prenose se u Brabender gnjetilicu. Smjesa se homogenizira 8 minuta pri brzini od 60 okretaja na temperaturi 120 °C. Tako priređene smjese dalje su prešane pri 130 °C u trajanju od 2 minute na 50 kN, a zatim još 1 minuta na 100 kN. Zatim se u hladnoj preši sve zajedno hladi minutu na 60 °C pri 100 kN. Iz dobivenih otpresaka oblikovane (izrezane) su ispitne epruvete dimenzija: pločice  $4 \times 1 \text{ cm}^2$  za DMTA i krug promjera 2,5 cm za reometar.

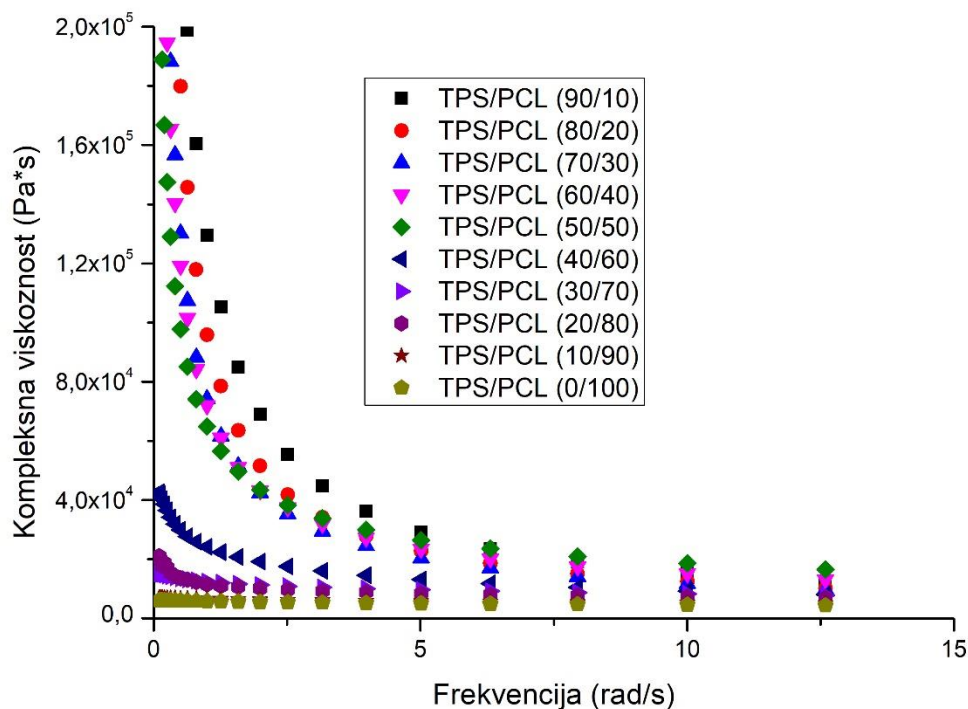
Tablica 1. Priprema TPS/PCL mješavina

TPS/PCL	Masa TPS-a/g	Masa PCL-a/g
100/0	40	0
90/10	36	4
80/20	32	8
70/30	28	12
60/40	24	16
50/50	20	20
40/60	16	24
30/70	12	28
20/80	8	32
10/90	4	36
0/100	0	40
Ukupno	220	220

## 4. REZULTATI

Rezultati dobiveni ispitivanjem TPS/PCL mješavina na oscilacijskom reometru prikazani su na slikama 5-14.

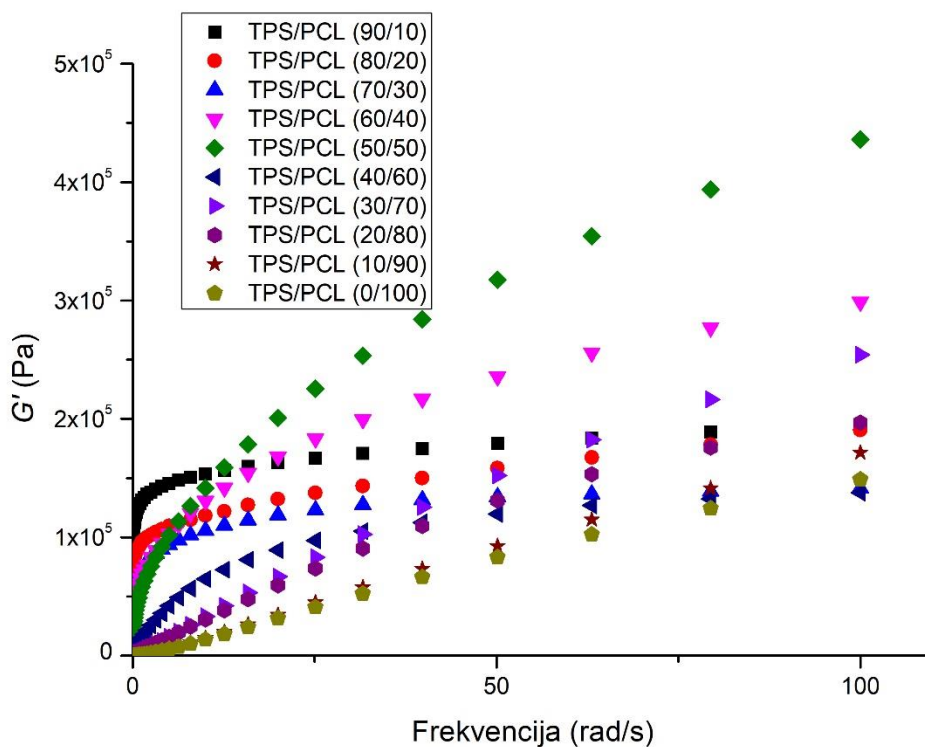
Na slici 5 prikazana je promjena kompleksne viskoznosti s promjenom frekvencije mjerenoj pri 120 °C u TPS/PCL mješavinama. U području niskih frekvencija uočava se mala viskoznost PCL-a, koja se povećava s porastom udjela TPS-a, a što je naročito naglašeno za udjele TPS-a iznad 50%. Međutim, s porastom frekvencije razlika u viskoznosti uzoraka se smanjuje.



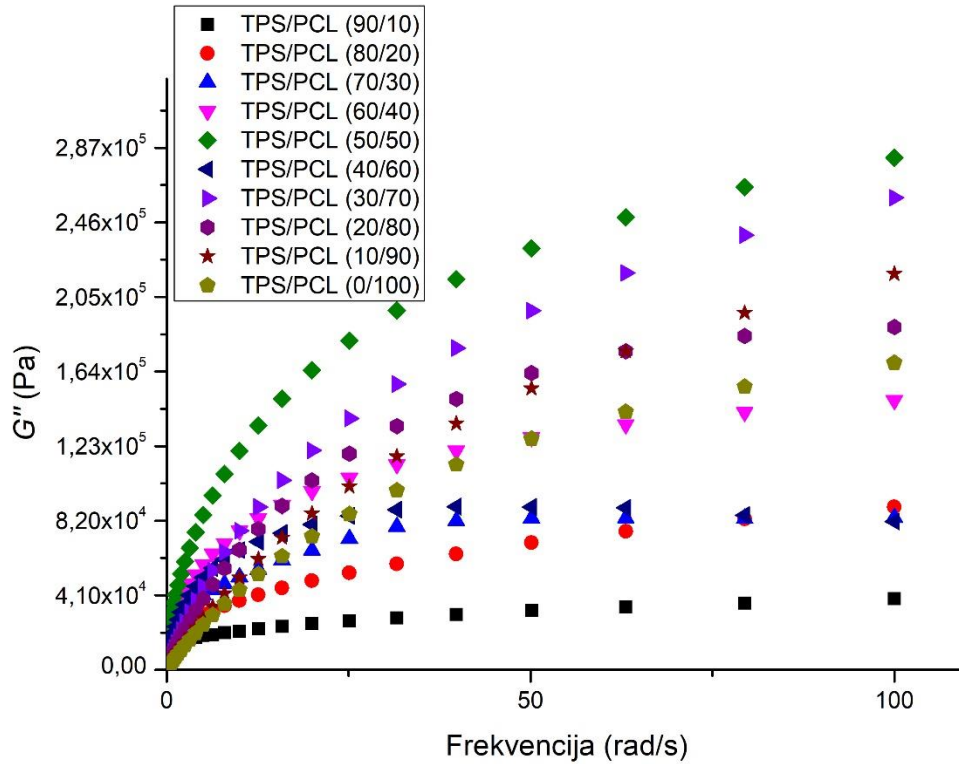
Slika 5. Ovisnost viskoznosti o frekvenciji kod sustava TPS/PCL pri 120 °C

Slike 6 i 7 pokazuju vrijednosti modula pohrane ( $G'$ ) i modula gubitka ( $G''$ ) u ovisnosti o frekvenciji kod priređenih mješavina. Modul pohrane raste s porastom udjela TPS-a što ukazuje da se povećava elastičnost materijala. Međutim, taj je porast elastičnosti nepravilan, pri čemu je najveća elastičnost, odnosno vrijednost modula pohrane s porastom frekvencije zabilježena u uzorku sastava TPS/PCL 50/50, a druga najveća u uzorku TPS/PCL 60/40. Promjena modula gubitka s porastom frekvencije (slika 7) pokazuje veće razlike u ponašanju u usporedbi s modulom pohrane. Ovdje se s porastom frekvencije modul gubitka malo mijenja u uzorcima

TPS/PCL 90/10 i TPS/PCL 70/30, a u uzorku TPS/PCL 40/60 čak se blago smanjuje s približavanjem frekvencije najvišim vrijednostima. Kod preostalih uzoraka modul pohrane se povećava, pri čemu je i ovdje najveća vrijednost zabilježena u uzorku TPS/PCL 50/50.



Slika 6. Ovisnost modula pohrane o frekvenciji kod sustava TPS/PCL

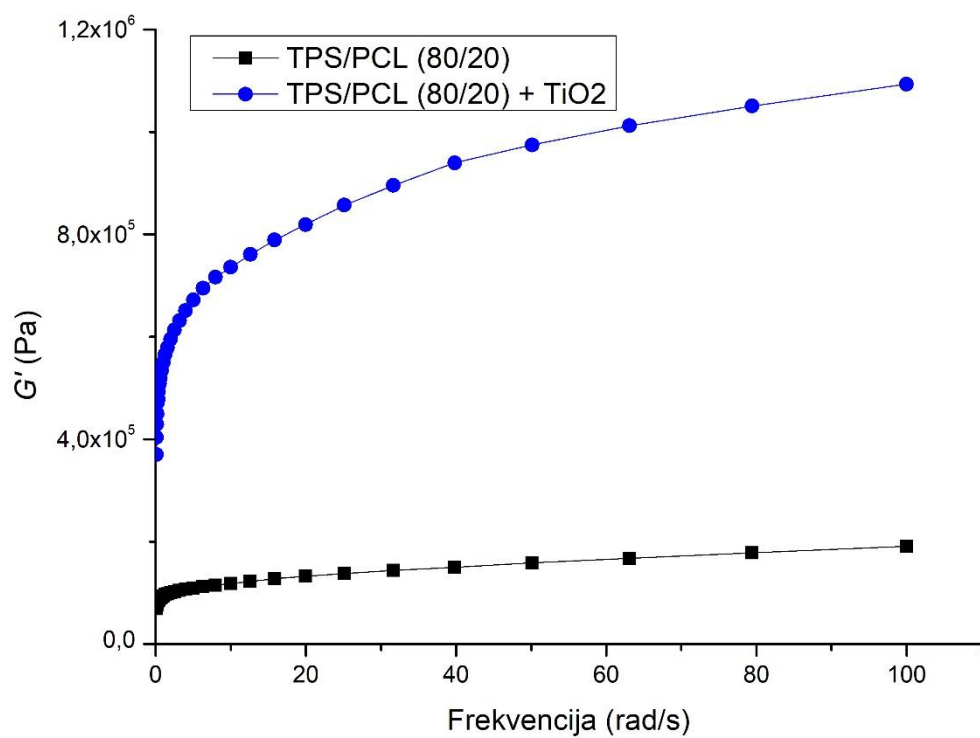


Slika 7. Ovisnost modula gubitka o frekvenciji kod sustava TPS/PCL

Slike 8 – 13 prikazuju rezultate dobivene ispitivanjem odabranih TPS/PCL mješavina (sastav TPS/PCL= 20/80, 50/50 i 80/20) i njihovih kompozita sa TiO<sub>2</sub> punilom na oscilacijskom reometru.

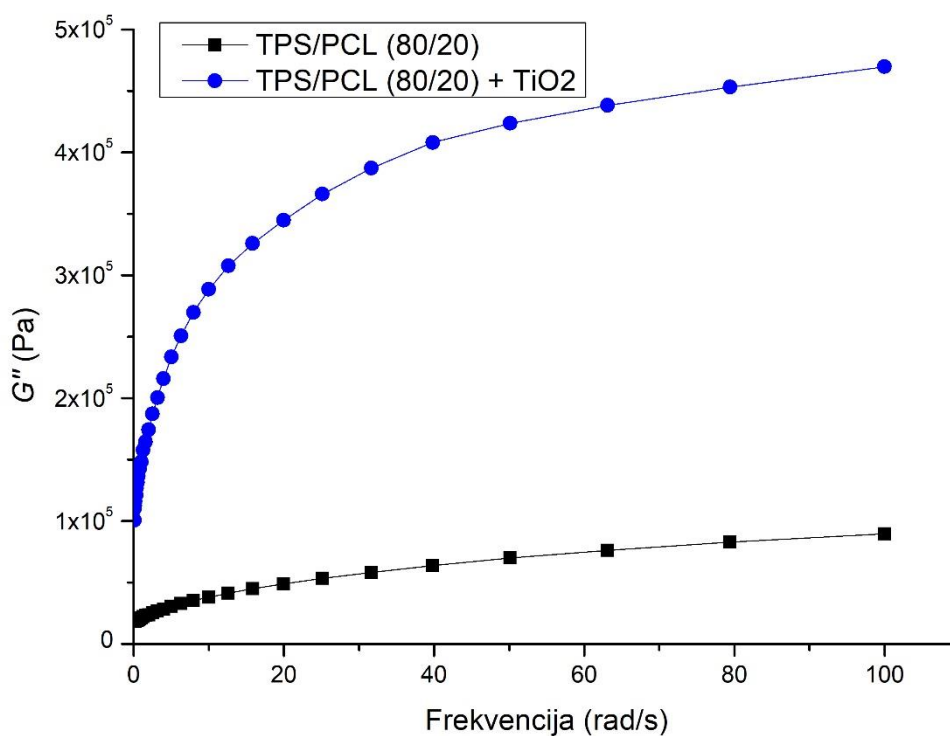
Slika 8 prikazuje modul pohrane ( $G'$ ), a slika 9 modul gubitka ( $G''$ ) u mješavini TPS/PCL= 80/20 i njenom kompozitu sa TiO<sub>2</sub> punilom.

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da dodatak punila uzrokuje povećanje obaju modula, pri čemu je porast  $G'$  relativno nešto veći. Također, u kompozitu je zabilježen veći porast modula ( $G'$  i  $G''$ ) s porastom frekvencije, naročito na početku intervala.



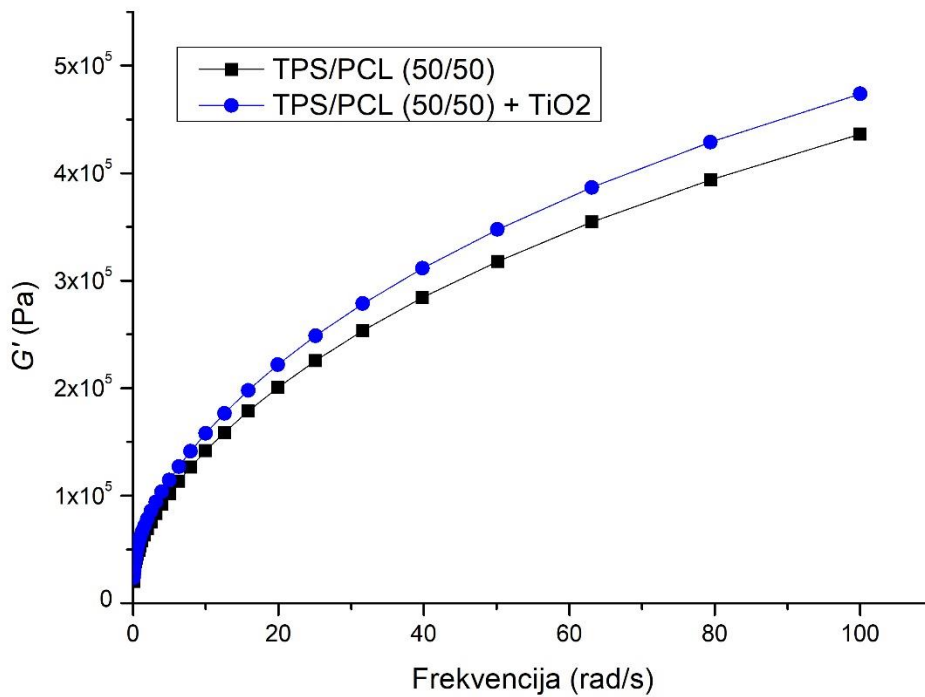
Slika 8. Ovisnost modula pohrane o frekvenciji za TPS/PCL 80/20 mješavinu i kompozit



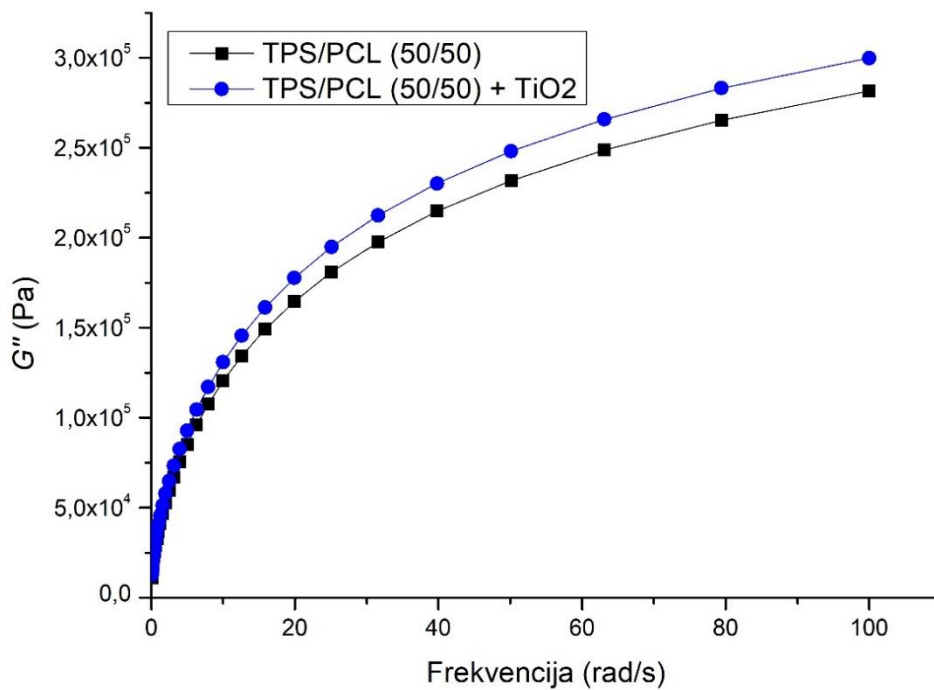


Slika 9. Ovisnost modula gubitka o frekvenciji za TPS/PCL 80/20 mješavinu i kompozit

Slika 10 prikazuje modul pohrane ( $G'$ ), a slika 11 modul gubitka ( $G''$ ) u mješavini TPS/PCL = 50/50 i njenom kompozitu sa TiO<sub>2</sub> punilom. U ovom sustavu, za razliku od sustava TPS/PCL= 80/20, vrijednosti obaju modula slične su u mješavini i kompozitu i to u cijelom području mjerenih frekvencija.

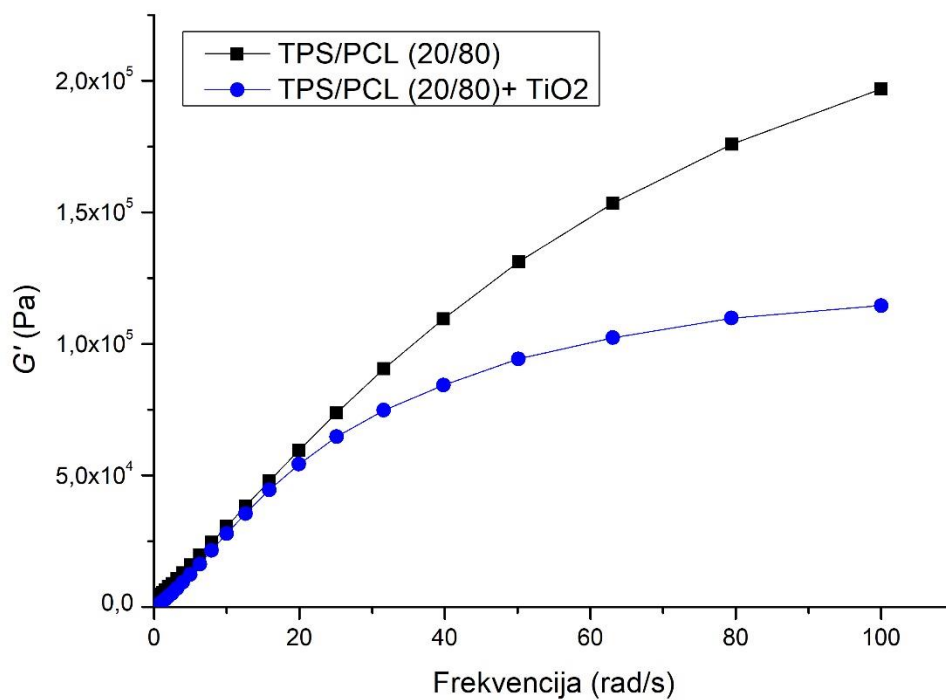


Slika 10. Ovisnost modula pohrane o frekvenciji za TPS/PCL 50/50 mješavinu i kompozit

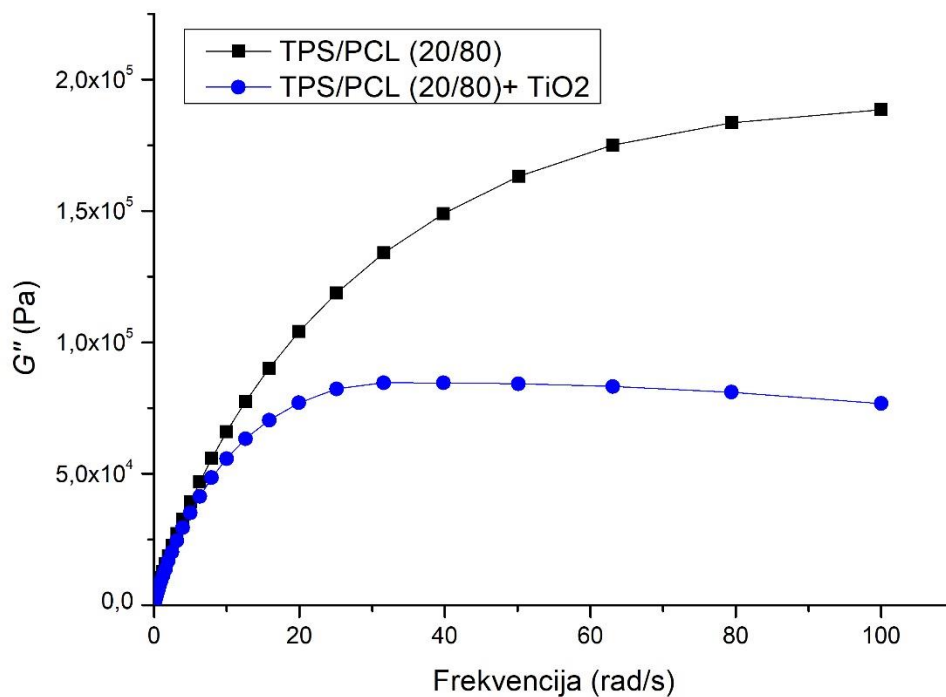


Slika 11. Ovisnost modula gubitka o frekvenciji za TPS/PCL 50/50 mješavinu i kompozit

Slike 12 i 13 prikazuju modul pohrane i modul gubitka u mješavini TPS/PCL= 20/80 i njenom kompozitu. U ovom sustavu vrijednosti obaju modula slične su u mješavini i kompozitu u području nižih frekvencija (do 10-20 1/s). Međutim, s porastom frekvencije ovdje je zabilježeno obrnuto ponašanje u usporedbi s prethodna dva sustava. Ovdje, naime, kompozit pokazuje značajno niže vrijednosti obaju modula. Dodatno, u slučaju modula gubitka dolazi do njegovog blagog smanjenja pri najvišim frekvencijama.

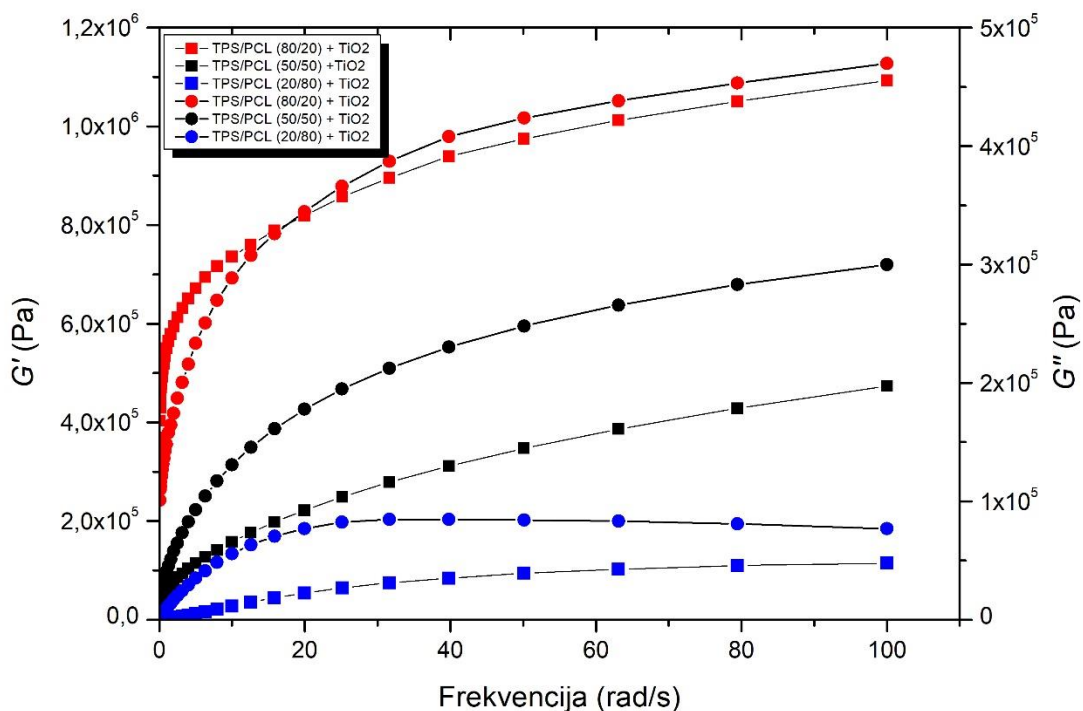


Slika 12. Ovisnost modula pohrane o frekvenciji za TPS/PCL 20/80 mješavinu i kompozit



Slika 13. Ovisnost modula gubitka o frekvenciji za TPS/PCL 20/80 mješavinu i kompozit

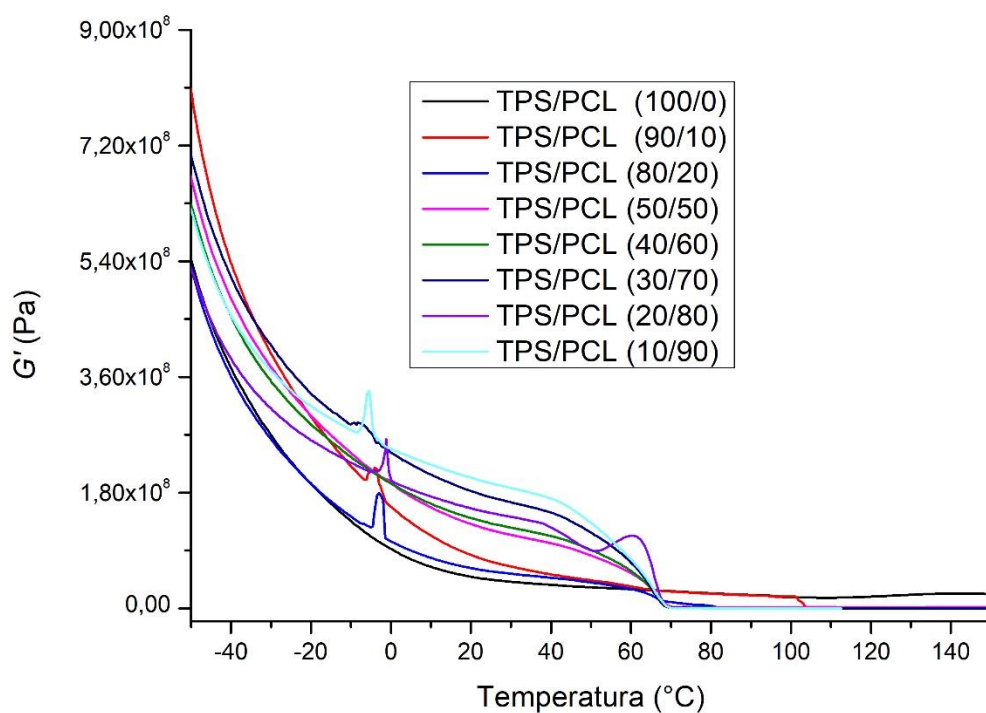
Slika 14 prikazuje promjenu modula pohrane i modula gubitka s promjenom frekvencije u TPS/PCL kompozitima s TiO<sub>2</sub> punilom, sastava TPS/PCL= 20/80, 50/50 i 80/20. Usporedbom vrijednosti modula, odnosno pripadajućih krivulja, vidljivo je da se kompoziti s manjim udjelima TPS-a u matrici (20 i 50 mas. %) ponašaju kao kapljevine, odnosno  $G'' > G'$ . U kompozitu s visokim udjelom TPS-a od 80 mas. % krivulje  $G''$  i  $G'$  se sijeku, što se naziva točkom geliranja. Ta točka predstavlja prelazak iz kapljevitog u čvrsto, odnosno materijal se ponaša kao fizikalni gel.



Slika 14. Ovisnost modula pohrane ( $G'$ , ■) i gubitka ( $G''$ , ●) o frekvenciji u TPS/PCL kompozitima različitog sastava

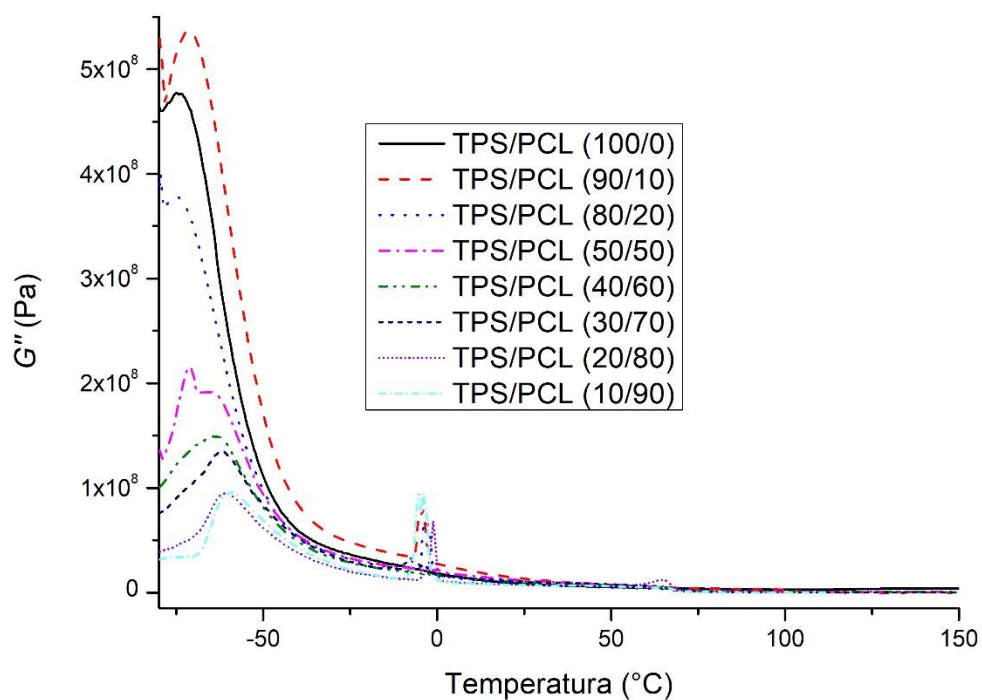
Rezultati dobiveni ispitivanjem dinamičko mehaničkih svojstava TPS/PCL mješavina prikazani su na slikama 15-23.

Na slici 15 prikazana je promjena modula pohrane s promjenom temperature mjerenim u temperaturnom rasponu od  $-80$  do  $160$  °C u TPS/PCL mješavinama. S porastom udjela PCL-a smanjuje se vrijednost modula pohrane uz porast temperature, gdje sustav 90/10 ima najveću vrijednost modula pohrane, a 30/70 najmanju. Dolazi do pojave maksimuma oko  $0$  °C zbog smetnji tijekom snimanja koje zanemarujemo, te oko  $60$  °C koja odgovara temperaturi taljenja PCL-a.



Slika 15. Ovisnost modula pohrane o temperaturi sustava TPS/PCL

Slika 16 prikazuje promjenu modula gubitka s promjenom temperature mjerenim u temperaturnom rasponu od -80 do 160 °C u TPS/PCL mješavinama. Isto kao i kod modula pohrane, porastom udjela PCL-a smanjuju se vrijednosti modula gubitka s porastom temperature (vrijednosti su dane u tablici 2). Najveću vrijednost  $G''$  ima sustav 90/10, a najmanju 10/90. Dolazi do pojava maksimuma u području -73 °C do -53 °C koja odgovara temperaturi staklišta TPS-a te pri 0 °C koje zanemarujemo.



Slika 16. Ovisnost modula gubitka o temperaturi sustava TPS/PCL

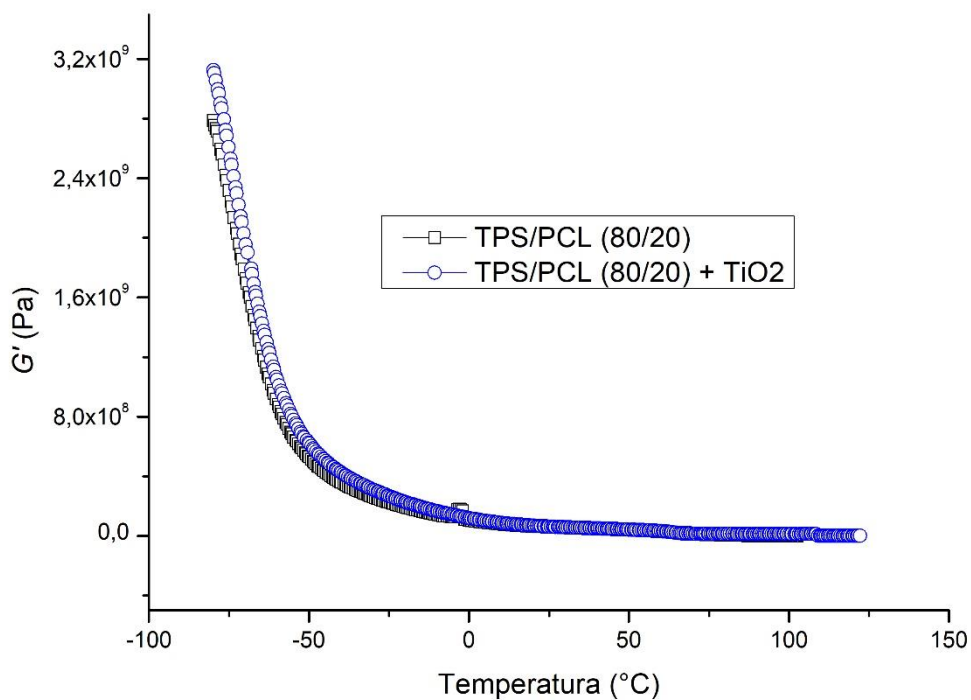
Tablica 2. Očitane vrijednosti  $G''$  iz maksimuma krivulja

Sastav TPS/PCL	Temperatura, °C	$G''$ , Pa
90/10	-63	$5,4 * 10^8$
100/0	-70	$4,7 * 10^8$
80/20	-73	$3,8 * 10^8$
50/50	-73	$2,2 * 10^8$
40/60	-58	$1,5 * 10^8$
30/70	-55	$1,4 * 10^8$
20/80	-55	$9,7 * 10^7$
10/90	-53	$9,7 * 10^7$

Slike 17 – 22 prikazuju rezultate dobivene ispitivanjem odabranih TPS/PCL mješavina (sastav TPS/PCL= 20/80, 50/50 i 80/20) i njihovih kompozita sa TiO<sub>2</sub> punilom DMTA metodom.

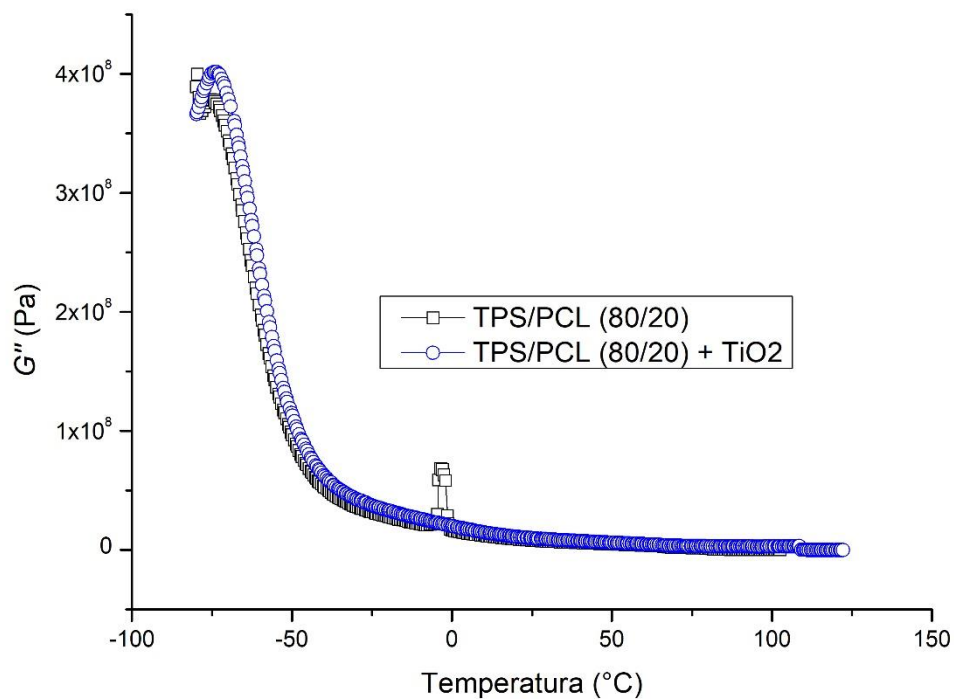
Slika 17 prikazuje modul pohrane ( $G'$ ), a slika 18 modul gubitka ( $G''$ ) u mješavini TPS/PCL= 80/20 i njenom kompozitu sa TiO<sub>2</sub> punilom.

Zaključujemo da dodatak punila zanemarivo utječe na vrijednosti  $G'$  i  $G''$  gdje dolazi do malog povećanja  $G'$  u kompozitu, dok se krivulje  $G''$  gotovo preklapaju.



Slika 17. Ovisnost modula pohrane o temperaturi za TPS/PCL 80/20 mješavinu i kompozit

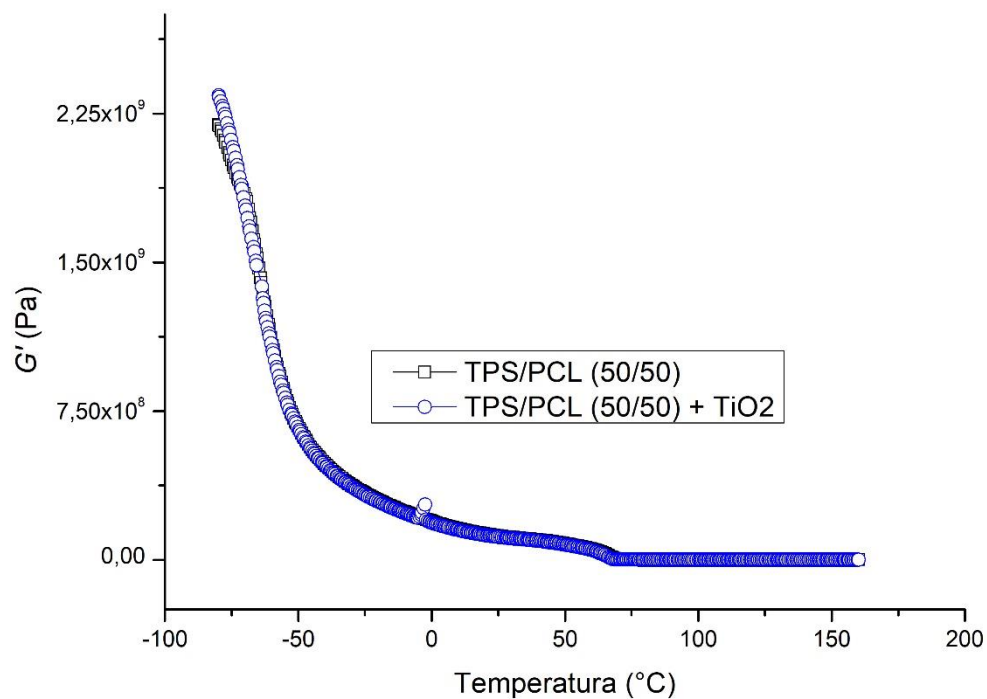




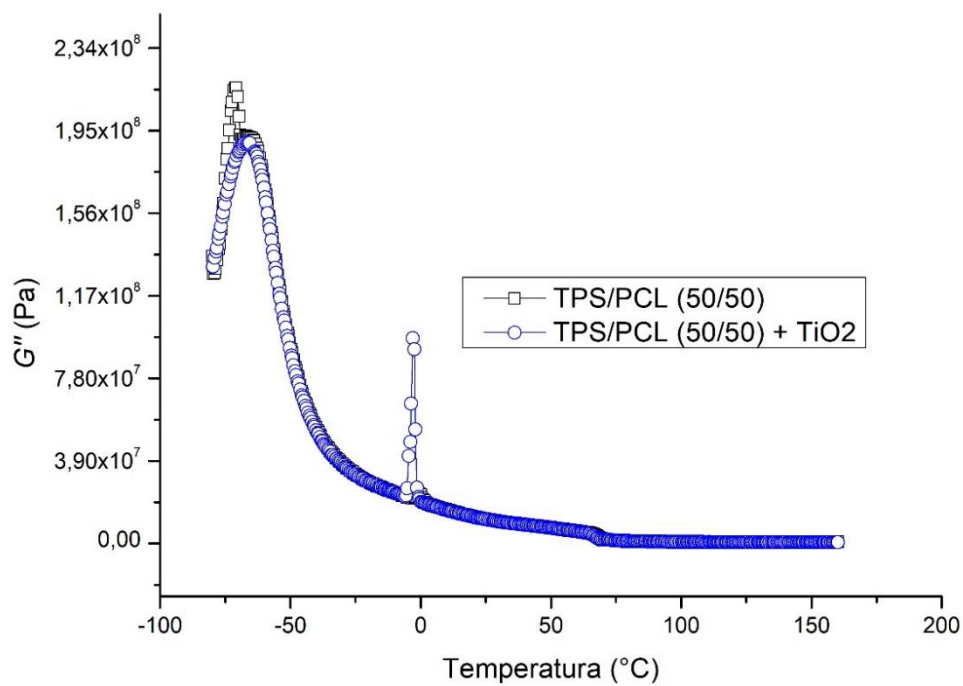
Slika 18. Ovisnost modula gubitka o temperaturi za TPS/PCL 80/20 mješavinu i kompozit

Slika 19 prikazuje modul pohrane ( $G'$ ), a slika 20 modul gubitka ( $G''$ ) u mješavini TPS/PCL= 50/50 i njenom kompozitu sa  $\text{TiO}_2$  punilom.

Uočavamo da isto kao i u prethodnom slučaju dolazi do zanemarivog porasta vrijednosti  $G'$  u kompozitu. U ovom sustavu se  $G''$  krivulje gotovo u cijelosti preklapaju uz odstupanje zabilježeno pri  $-80$  °C gdje mješavina pokazuje veće vrijednosti modula gubitka.

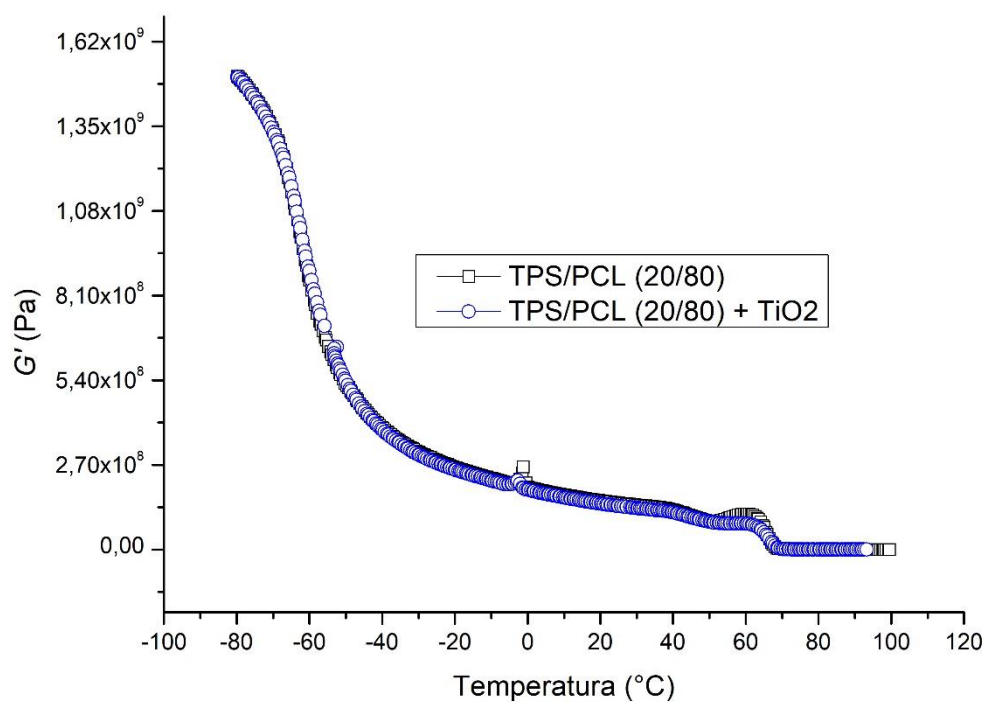


Slika 19. Ovisnost modula pohrane o temperaturi za TPS/PCL 50/50 mješavinu i kompozit

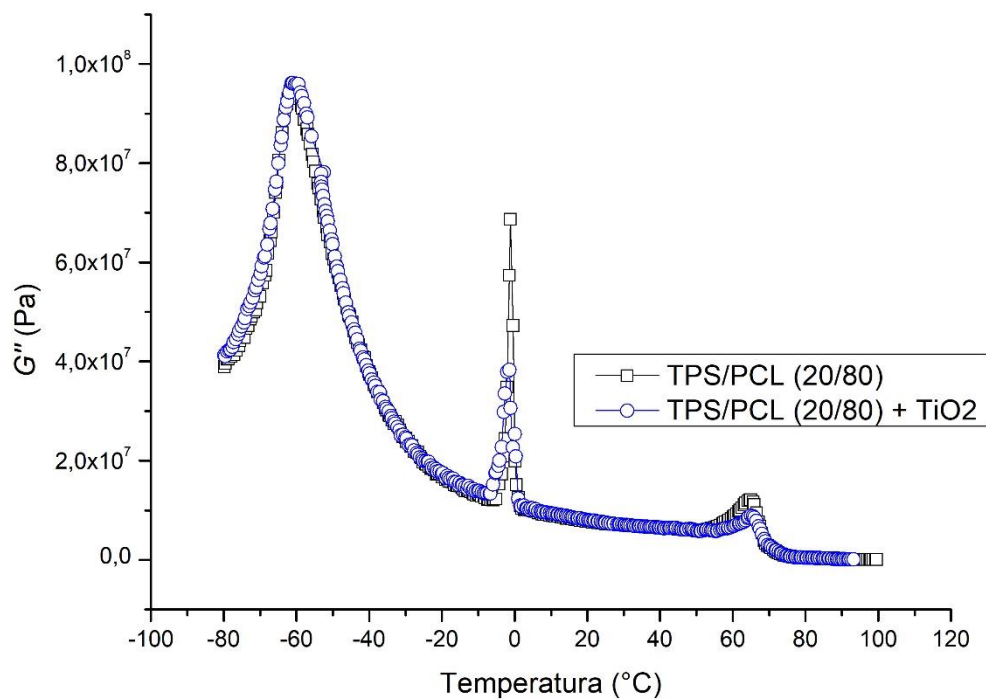


Slika 20. Ovisnost modula gubitka o temperaturi za TPS/PCL 50/50 mješavinu i kompozit

Na slici 21 imamo prikaz modula pohrane ( $G'$ ), a na slici 22 modula gubitka ( $G''$ ) u mješavini TPS/PCL= 20/80 i njenom kompozitu sa  $\text{TiO}_2$  punilom. Kod ovog sustava zabilježeno je veliko podudaranje obaju modula u mješavini i kompozitu. U odnosu na prethodna dva sustava, ovdje se uz glavni maksimum kod  $G''$  javlja i drugi, ali znatno slabije izražen, pri  $60^\circ\text{C}$ . Također, kod ovog sustava zabilježen je oštar maksimum  $G''$  oko  $0^\circ\text{C}$  kako u mješavini tako i u pripadajućem kompozitu, dok je kod druga dva sustava pri toj temperaturi zabilježen samo kod TPS/PCL (80/20) mješavine puno manji maksimum, a nešto izraženiji samo kod TPS/PCL (50/50) kompozita.

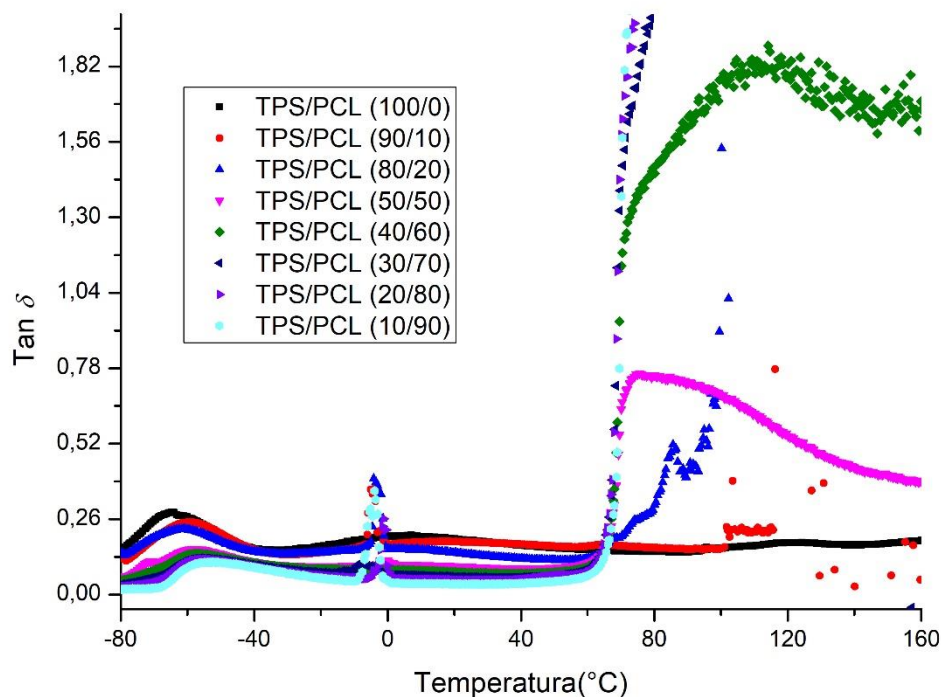


Slika 21. Ovisnost modula pohrane o temperaturi za TPS/PCL 20/80 mješavinu i kompozit



Slika 22. Ovisnost modula gubitka o temperaturi za TPS/PCL 20/80 mješavinu i kompozit

Slika 23 prikazuje ovisnost  $\tan \delta$  o temperaturi.  $\tan \delta$  predstavlja omjer modula gubitka  $G''$  i modula pohrane  $G'$ . Porastom udjela TPS-a dolazi do smanjenja vrijednosti  $\tan \delta$ . Najveću vrijednost imaju sustavi s udjelom TPS-a manjim od 50, a najmanju sustav s udjelom TPS-a većim od 50.



Slika 23. Ovisnost  $\tan \delta$  o temperaturi sustava TPS/PCL

U tablici 3 dane su vrijednosti  $\tan \delta$ , pri čemu neki uzorci pokazuju dva maksimuma. Prvi maksimum,  $T_{\tan \delta} (1)$ , javlja se u svim uzorcima, u temperaturnom rasponu od  $-65$  do  $-55$  °C, a vrijednosti  $\tan \delta (1)$  se smanjuju s porastom udjela PCL-a. Drugi maksimum,  $T_{\tan \delta} (2)$ , javlja se u temperaturnom rasponu od  $90$  do  $120$  °C, ali nije zabilježen u svim uzorcima. Sastavi 100/0 i 90/10 nisu postigli maksimume zbog puknuća uzorka. Sastavi 80/20, 50/50 i 40/60 pokazuju maksimume gdje također s porastom udjela PCL-a raste njihova vrijednost uz iznimku sastava 50/50 \* gdje se ne može jasno odrediti maksimum zbog pojave neke vrste platoa (roza linija). U slučaju sastava 30/70, 20/80 i 10/90 došlo je do taljenja DMTA pločica zbog čega imamo visoke vrijednosti  $\tan \delta (2)$ .

Tablica 3. Očitavanje vrijednosti  $\tan \delta$  iz maksimuma krivulja

Sastav TPS/PCL	$T_{\tan\delta} (1), ^\circ\text{C}$	$\tan \delta (1)$	$T_{\tan\delta} (2), ^\circ\text{C}$	$\tan \delta (2)$
100/0	-65	0,3	/	/
90/10	-60	0,26	/	/
80/20	-62	0,22	88	0,59
50/50 *	-58	0,17	75	0,78
40/60	-57	0,14	110	1,89
30/70	-56	0,13	/	$\geq 2,0$
20/80	-56	0,13	/	$\geq 2,0$
10/90	-55	0,11	/	$\geq 2,0$

\*iznimka

## 5. RASPRAVA

Na temelju rezultata provedenih mjerenja i grafičkih prikaza dobiven je uvid u ponašanje TPS/PCL mješavina u području sastava 0-100 mas.%. Ispitivanjem na oscilatornom reometru uočavamo malu viskoznost PCL-a u području niskih frekvencija, koja se povećava s porastom udjela TPS-a, a što je naročito naglašeno za udjele TPS-a iznad 50 mas.%. Međutim, s porastom frekvencije razlika u viskoznosti uzoraka se smanjuje. Modul pohrane  $G'$  raste s porastom udjela TPS-a što ukazuje da se povećava elastičnost materijala. Međutim, taj je porast elastičnosti nepravilan, pri čemu je najveća elastičnost, odnosno vrijednost modula pohrane s porastom frekvencije zabilježena u uzorku sastava TPS/PCL 50/50, a druga najveća u uzorku TPS/PCL 60/40. Promjena modula gubitka  $G''$  s porastom frekvencije pokazuje veće razlike u ponašanju u usporedbi s modulom pohrane. Ovdje se s porastom frekvencije modul gubitka malo mijenja u uzorcima TPS/PCL 90/10 i TPS/PCL 70/30, i oni pokazuju i najniže vrijednosti  $G''$  od svih uzoraka, a u uzorku TPS/PCL 40/60 se on smanjuje s porastom frekvencije. Kod preostalih uzoraka modul pohrane raste s porastom frekvencije, kao i s porastom udjela TPS-a ali ne sasvim pravilno jer je i ovdje najveća vrijednost zabilježena u uzorku TPS/PCL 50/50. Kada u priređene sustave TPS/PCL sastava 80/20, 50/50 i 20/80 dodamo punilo  $TiO_2$ , nastaju kompoziti kod kojih dolazi do različitog ponašanja. Sustav 80/20 +  $TiO_2$  pokazuje povećanje obaju modula s porastom frekvencije, pri čemu je porast  $G'$  relativno nešto veći. Usporedbom modula u mješavini i pripadajućem kompozitu kod tog sustava, uočavaju se značajno veće vrijednosti modula ( $G'$  i  $G''$ ) u kompozitu te njihov značajniji porast s porastom frekvencije, naročito na početku intervala. Sustav 50/50 prikazuje slične vrijednosti obaju modula u mješavini i kompozitu i to u cijelom području mjerenih frekvencija, dok sustav 20/80 ima vrijednosti obaju modula slične u mješavini i kompozitu u području nižih frekvencija (do 10-20 1/s). Međutim, s porastom frekvencije ovdje je zabilježeno obrnuto ponašanje u usporedbi s prethodna dva sustava. Ovdje, naime, kompozit pokazuje značajno niže vrijednosti obaju modula. Dodatno, u slučaju modula gubitka dolazi do njegovog blagog smanjenja pri najvišim frekvencijama. Zasebnom usporedbom promjene modula pohrane i modula gubitka s promjenom frekvencije u TPS/PCL kompozitima s  $TiO_2$  punilom, sastava TPS/PCL= 20/80, 50/50 i 80/20, vidljivo je da se kompoziti s manjim udjelima TPS-a u matrici (20 i 50 mas.%) ponašaju kao kapljevine, odnosno  $G'' > G'$ . U kompozitu s visokim udjelom TPS-a od 80 mas. % krivulje  $G''$  i  $G'$  se sijeku, što se naziva točkom geliranja. Ta točka predstavlja prelazak iz kapljevitog u čvrsto, odnosno materijal se ponaša kao fizikalni gel.

DMTA metodom praćena je promjena modula pohrane i gubitka ( $G'$  i  $G''$ ) s promjenom temperature u rasponu od  $-80$  do  $160$  °C u TPS/PCL mješavinama. S porastom udjela PCL-a smanjuje se vrijednost modula pohrane s porastom temperature, gdje sustav 90/10 ima najveću vrijednost modula pohrane, a sustav 30/70 najmanju. Dolazi do pojave maksimuma oko  $0$  °C zbog smetnji tijekom snimanja koje zanemarujemo te oko  $60$  °C koja odgovara temperaturi taljenja PCL-a. Vrijednost modula gubitka u mješavinama, kao i u slučaju modula pohrane, smanjuje se porastom udjela PCL-a. Najveću vrijednost  $G''$  ima sustav 90/10, a najmanju 10/90. Maksimum se javlja u području od  $-73$ °C do  $-53$  °C što približno odgovara temperaturi staklišta TPS-a. S porastom temperature prema pozitivnim vrijednostima, razlika modula gubitka u mješavinama nestaje.  $\tan \delta$  predstavlja omjer modula gubitka  $G''$  i modula pohrane  $G'$  (viskozne i elastične komponente sustava). Porastom udjela TPS-a dolazi do smanjenja vrijednosti  $\tan \delta$ . Najveću vrijednost  $\tan \delta$  imaju sustavi s udjelom TPS-a manjim od 50 mas.%. Dolazi do pojave dva maksimuma  $\tan \delta$  u grafu u temperaturnom rasponu od  $-65$  °C do  $-55$  °C gdje vrijednosti  $\tan \delta$  (1) opadaju s porastom udjela PCL-a, dok se drugi maksimum javlja u temperaturnom rasponu od  $90$  do  $120$  °C. U sustavima 100/0 i 90/10 nisu zabilježeni maksimumi zbog puknuća uzorka. Sastavi 80/20, 50/50 i 40/60 pokazuju maksimume gdje također s porastom udjela PCL-a raste njihova vrijednost uz iznimku sastava 50/50\* gdje se ne može jasno odrediti maksimum zbog pojave neke vrste platoa. U slučaju sastava 30/70, 20/80 i 10/90 došlo je do taljenja DMTA ploćica, a uređaj je zabilježio visoke vrijednosti  $\tan \delta$  (2), što ukazuje na smanjenu elastičnost sustava. Ispitivanjem dinamićko mehanićkih svojstava kompozita TPS/PCL sa dodatkom  $\text{TiO}_2$  punila sastav (20/80, 50/50 i 80/20) uočavamo zanemariv utjecaj na vrijednosti  $G'$  i  $G''$  gdje dolazi do malog povećanja  $G'$  u kompozitu sastava 20/80 dok se krivulje  $G''$  gotovo preklapaju u usporedbi sa mješavinama bez kompozita. Kod sastava 50/50 isto kao i u prethodnom slučaju dolazi do zanemarivog porasta vrijednosti  $G'$  u kompozitu. U ovom sustavu se  $G''$  krivulje gotovo u cijelosti preklapaju uz odstupanje zabilježeno pri  $-80$  °C gdje mješavina pokazuje veće vrijednosti modula gubitka. Kod sustava 80/20 zabilježeno je veliko podudaranje obaju modula u mješavini i kompozitu. U odnosu na prethodna dva sustava, ovdje se uz glavni maksimum kod  $G''$  javlja i drugi, ali znatno slabije izražen, pri  $60$  °C. Također, kod ovog sustava zabilježen je oštar maksimum  $G''$  oko  $0$  °C kako u mješavini tako i u pripadajućem kompozitu, dok je kod druga dva sustava pri toj temperaturi zabilježen samo kod TPS/PCL (80/20) mješavine puno manji maksimum, a nešto izraženiji samo kod TPS/PCL (50/50) kompozita.



## 6. ZAKLJUČAK

U ovom radu priređene su mješavine TPS/PCL u području sastava 0-100 mas.%, kao i kompoziti sastava TPS/PCL= 20/80, 50/50 i 80/20 sa  $\text{TiO}_2$  punilom ( 3 mas.%) na Brabender gnjetilici. U radu je korišten TPS dobiven iz krumpirova Sereno škrob. Nakon homogenizacije mješavina i kompozita dobiveni materijali prešani su u ploče dimenzija  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  iz kojih su izrezani oblici za reološka mjerenja i dinamičko mehaničku toplinsku analizu. Promjena vrijednosti kompleksne viskoznosti s promjenom frekvencije praćenjem na oscilacijskom reometru pokazuje značajnu i pravilnu promjenu s promjenom sastava mješavine TPS/PCL. PCL ima najnižu vrijednost viskoznosti, a vrijednosti za mješavine rastu s porastom udjela TPS-a. Prilikom mjerenja opaženo je da su sustavi s većim udjelom TPS-a manje podložni deformacijama i taljenju materijala. Promjene modula pohrane i gubitka ( $G'$  i  $G''$ ) pokazuju različitu ovisnost o mjerenoj frekvenciji za različite sastave mješavina. Također, promjena modula nepravilno je povezana s promjenom sastava mješavine, tako da su najveće vrijednosti obaju modula zabilježene u mješavini sastava TPS/PCL 50/50. Promjene modula pohrane i gubitka ( $G'$  i  $G''$ ) kod priređenih kompozita (TPS/PCL 80/20, 50/50 i 20/80 sa  $\text{TiO}_2$ ) pokazuju značajnu razliku u ovisnosti o sastavu. Sustav TPS/PCL 80/20 +  $\text{TiO}_2$  pokazuje najveće vrijednosti i porast obaju modula u cijelom području frekvencija. S porastom udjela PCL-a u kompozitima vrijednosti modula su niže u usporedbi s prethodnim sustavom, pri čemu u uzorku TPS/PCL 50/50 +  $\text{TiO}_2$  rastu u cijelom području dok u uzorku TPS/PCL 20/80 +  $\text{TiO}_2$  nakon početnog porasta stagniraju. Dodatno, u uzorku TPS/PCL 80/20 +  $\text{TiO}_2$  krivulje  $G''$  i  $G'$  se sijeku, te se materijal ponaša kao fizikalni gel, dok se u druga dva sustava radi o tekućinama. Rezultati dobiveni ispitivanjem dinamičko mehaničkih svojstava TPS/PCL mješavina pokazuju trend smanjenja vrijednosti modula pohrane i gubitka s porastom udjela PCL-a, ali uz određena odstupanja. Maksimumi modula gubitka pojavljuju se u području od  $-73 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $-53 \text{ }^\circ\text{C}$ . Rezultati usporednih mjerenja mješavina i pripadajućih kompozita pomoću DMTA pokazali su slaganje u izgledu krivulja modula pohrane, naročito s porastom temperature, za sve sustave. S druge strane, krivulje modula gubitka pokazale su značajnu promjenu u izgledu s promjenom sastava tako da se u sustavu TPS/PCL 80/20 +  $\text{TiO}_2$  opaža jedan maksimum (pri  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) za razliku od dva maksimuma zabilježena u sustavu TPS/PCL 20/80 +  $\text{TiO}_2$ . Puno slabije izražen, drugi maksimum potječe od taljenja PCL-a, koji je u ovom uzorku prisutan u najvećem iznosu.

## 7. POPIS SIMBOLA

$\sigma$ - naprezanje

$\varepsilon$ - deformacija

$E$ - Youngov modul

$\eta$  - viskoznost

$\frac{d\varepsilon}{dt}$ - brzina deformacije

$G'$ -modul pohrane

$G''$ - modul gubitka

$\tan \delta$  - kut faznog pomaka

## 8. LITERATURA

- [1] McKeen L. W., Environmentally Friendly Polymers, In *Plastics Design Library, Permeability Properties of Plastics and Elastomers (Third Edition)*, William Andrew Publishing, 2012., str. 287-304
- [2] McIauchlin A. R., Thomas N. L., Biodegradable polymer nanocomposites, *Advances in Polymer Nanocomposites*, 2012, str. 398-430, doi: 10.1533/9780857096241.2.398
- [3] Shukla R., Handa M., Lokesh S. B., Ruwali M., Kohli K., Kesharwani P., Conclusion and Future Prospective of Polymeric Nanoparticles for Cancer Therapy, 2019., str. 389-408, doi: 10.1016/B978-0-12-816963-6.00018-2
- [4] McKeen L. W., Introduction to Use of Plastics in Food Packaging, In *Plastics Design Library, Plastic Films in Food Packaging*, William Andrew Publishing, 2013., str. 1-15, doi: 10.1016/B978-1-4557-3112-1.00001-6
- [5] Ramakrishna S., Huang Z. M., Biocomposites, *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2016., doi: 10.1016/b978-0-12-803581-8.00965-6
- [6] Tanvir Md. S., Alshybani I., Payel S. B., Shahadat M. R. B., Rahman Md. Z., Advances in biocomposite fabrication: Emerging technologies and their potential applications, *Comprehensive Materials Processing (Second Edition)* **12**, 2024, str. 648-671, doi: 10.1016/B978-0-323-96020-5.00076-5
- [7] Rahardiyana D., Mauren Moko E., Shun Tan J., Keong Lee C., Thermoplastic starch (TPS) bioplastic, the green solution for single-use petroleum plastic food packaging, *Enzyme and Microbial Technology*, **168**, 2023, 110260, doi: 10.1016/j.enzmictec.2023.110260
- [8] Dewi R., Sylvia N., Zulnazri, Riza M., Melt flow Index (MFI) analysis of sago based thermoplastic starch blend with polypropylene and polyethylene, *Materials Today: Proceedings*, **87**, 2023, str. 396-400, doi: 10.1016/j.matpr.2023.04.173
- [9] Darvell B.W., Chapter 4 - Rheology, In *Woodhead Publishing Series in Biomaterials, Materials Science for Dentistry (Tenth Edition)*, Woodhead Publishing, 2018, str. 92-120, doi: 10.1016/B978-0-08-101035-8.50004-3

- [10] Macan J., Metode toplinske analize, 2017, str. 56-61
- [11] Lubansky A.S, Rheology and Its Applications in Biotechnology, Comprehensive Biotechnology (Second Edition), Academic Press, 2011, str. 189-201, doi: 10.1016/B978-0-08-088504-9.00528-6
- [12] Gajdosova, V., Strachota B., Strachota A.; Michalkova D., Krejcikova S., Fulin P., Nyc O., Brinek A., Zemek M., Slouf M., Biodegradable Thermoplastic Starch/Polycaprolactone Blends with Co-Continuous Morphology Suitable for Local Release of Antibiotics, **15**, 2022, str. 1101; doi: 10.3390/ma15031101